

· 研究简报 ·

聚苯基单醚喹啉薄膜的形变机理*

刘万军** 沈静姝 王 苗*** 卢凤才 徐 懋

(中国科学院化学研究所分子科学中心 高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100080)

关键词 聚苯基单醚喹啉, 形变机理, 银纹化, 剪切屈服

非晶聚合物塑性变形机理主要包括银纹化和剪切屈服^[1,2]. 银纹化是链段局部排列疏松区域或缺陷在膨胀应力作用下成为银纹核, 引发银纹, 银纹-本体界面应变软化, 银纹微纤拉伸的应变硬化过程, 使得聚合物银纹微纤沿拉伸方向取向, 伴随这一过程聚合物的体积增大^[3]. 剪切屈服是分子链沿拉伸方向的流动以及分子链间的滑移过程, 这一过程使聚合物形状改变而体积不变. 聚合物的形变机理与聚合物的内在性质如临界缠结分子量, 缠结密度或硬度等有关^[4]. 聚苯基单醚喹啉是一种高性能的芳杂环聚合物, 它的玻璃化转变温度是 298℃, 它具有耐高温高压水的特性. 它不仅用于潜水电机漆包线的涂料, 而且可以作为长期耐沸水的超滤膜, 还可以在高温高压水条件下作为电容液面计的敏感元件使用^[5]. 关于它的形变机理报道较少. 本文用动态力学方法和偏光显微镜研究聚苯基单醚喹啉的形变机理, 并用透射电子显微镜观察它的银纹形态.

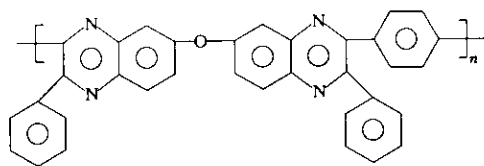


Fig. 1 The chemical structure of polyphenylquinoxaline

将实验室合成的聚苯基单醚喹啉(20℃下, 在三氯甲烷中的特性粘数为 110mL/g)浇铸成厚度为 50μm 的薄膜, 然后裁成长度为 35mm, 宽度为 1.8mm 的长方形样条.

试样的动态力学性能采用美国流变科学仪器公司的 IV 型动态机械热分析仪(DMTA)测量, 频

率 3Hz, 升温速度为 3℃/min, 直接得到储能模量 E' 以及力学损耗 $\tan\delta$ 随温度的变化曲线.

用手动拉伸仪以约为 $0.2\% \text{ min}^{-1}$ 的应变速率对试样进行拉伸, 同时在偏振场下, 用 OlympusBH-2 型偏光显微镜对形变过程中试样形态的变化进行在位观察.

将试样配成浓度为 0.3% 的三氯甲烷溶液, 按照文献[3]的方法, 将溶液滴在洁净的载波片上, 在空气中干燥成膜后, 经 90℃ 真空烘箱中干燥 12h 后, 再将膜取出在蒸馏水中漂洗 5~6 次, 然后将膜捞到铜网上, 在真空烘箱中干燥一周, 取出后真空喷碳. 在 H-800 透射电子显微镜下观察银纹的形态.

1 用缠结密度预测聚苯基单醚喹啉的形变机理

非晶态聚合物分子链, 在分子量达到临界值以上时, 就会产生分子间的缠结, 形成一种物理交联结构的网络. 这种缠结对聚合物的流体力学行为、固态力学性质和粘弹性质等^[6,7] 都有重要的影响. Donald 和 Kramer^[8] 认为, 聚合物链的缠结密度和形变机理有着重要的联系. 链缠结密度小的聚合物, 其缠结分子量大, 链的最大伸长比也大, 那么它的形变机理以银纹为主; 缠结密度大的聚合物, 其缠结分子量小, 链的最大伸长比就小, 那么它的形变机理以剪切屈服为主. 对于缠结密度在中间值的聚合物, 这两种形变机理都有可能出现. Wu^[9] 提出缠结密度是聚合物的特征参数, 是决定聚合物内在韧性和脆性的重要因素, 而韧性和脆性则分别由剪切屈服和银纹化机理控制.

聚合物链的缠结密度一般由橡胶态平台模量

* 2000-04-03 收稿, 2000-07-28 修稿; 本课题得到国家科委基础性研究重大关键项目“高分子凝聚态基本物理问题研究”和高分子物理开放实验室基金资助; ** 现在中国科学院长春应用化学研究所, 邮编 130022; *** 吉林工业大学理学院应用化学系, 邮编 130023

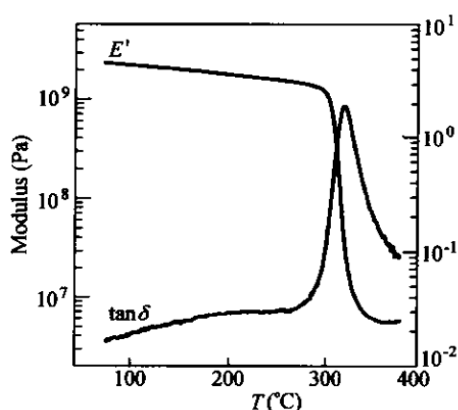


Fig. 2 The dynamic mechanical properties curves of polyphenylquinoxaline

测得^[6]. 聚苯基单醚喹噁啉薄膜的动态力学性能曲线如图 2 所示, 在储能模量对温度的曲线上, 对应于玻璃化温度以上的高弹态模量的平台值为橡胶态平台模量. 缠结密度按下式来估算:

$$V_e = \frac{NaG_0^*}{RT}$$

这里, V_e 是缠结密度, R 是普适气体常数, G_0^* 橡胶态平台剪切模量, Na 是阿伏加德罗常数. 由图 2 可得聚苯基单醚喹噁啉的平台杨氏模量 $E_0^* = 5.88 \times 10^6 \text{ Pa}$; 那么 $G_0^* = 5.88 \times 10^6 / 3 \text{ Pa}$, 由此估算它的缠结密度是 $2.37 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ 或 0.39 mmol/cm^3 , 可以用它来预测聚苯基单醚喹噁啉的形变机理. 该缠结密度处于银纹化形变机理的下限, 剪切屈服机理的上限, 即两种机理交汇的缠结密度区间, 既可以是银纹化机理也可以是剪切屈服机

理, 或两种机理兼有.

2 聚苯基单醚喹噁啉薄膜在拉伸状态下的形态观察

聚苯基单醚喹噁啉薄膜试样在拉伸应力作用下, 通过光学显微镜可以观察到首先在应力较为集中的部位如在试样的两端或表面划痕处, 在应变为 3% 左右时, 产生少量的细小的垂直于拉伸方向的银纹. 继续拉伸, 应变在 5.3% 左右时, 逐渐地银纹数量在增加, 产生银纹的区域增多, 如图 3(a) 所示. 随拉伸程度的增加, 发现在发展的银纹两端出现微剪切带, 剪切带的中心在银纹端部, 如图 3(b) 所示, 这时的应变为 9% 左右, 实际上这是典型的银纹被微剪切带终止. 再进一步拉伸, 应变为 10% 左右时, 观察到剪切屈服现象, 大约与拉伸方向成 45° 的剪切形变带出现. 如图 3(c) 所示, 随之细颈现象产生. 同时, 剪切带中银纹的方向也发生了改变. 这可能是由于剪切形变带内分子链的流动带动了银纹及其周围本体的分子运动所致. 当发展的剪切带遇到其它的缺陷时, 会导致试样断裂. 大量的实验观察发现, 剪切带有时在银纹较少的区域出现, 基本上距离银纹区域很近, 有时在银纹密集的区域出现剪切带. 剪切带发展遇到银纹区也没有很快断裂, 而是当遇到较明显的缺陷或已经长大的银纹时, 断裂才可能发生. 这一结果表明, 聚苯基单醚喹噁啉薄膜的形变机理为先出现银纹化机理, 然后出现剪切屈服. 该实验结果与用橡胶态平台模量的方法估算缠结密度而预测聚苯基单醚喹噁啉的形变机理是基本一致的.

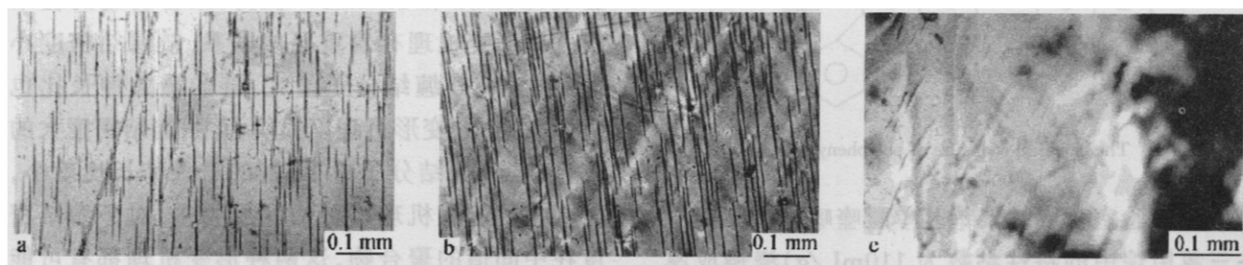


Fig. 3 The PLM micrographs of PPQ-E films during stretching

3 聚苯基单醚喹噁啉银纹的形态结构

聚苯基单醚喹噁啉薄膜的银纹形态为微纤与空穴相间排列的微纤银纹结构如图 4(a) 所示, 银纹微纤沿应力方向排列, 且银纹微纤在银纹中肋最细, 即具有最大拉伸比. 银纹与本体之间具有清晰的界面. 多重银纹形态也被发现, 如图 4(b) 所

示. 发展的银纹前端被钝化, 这可能是聚苯基单醚喹噁啉具有较好韧性的一个原因. 同时观察到均匀银纹 (Deformation zone) 存在, 如图 4(c) 所示, 均匀银纹内还有微纤银纹的结构. 这一结果从银纹形态结构上反映了缠结密度与形变机理的关系.

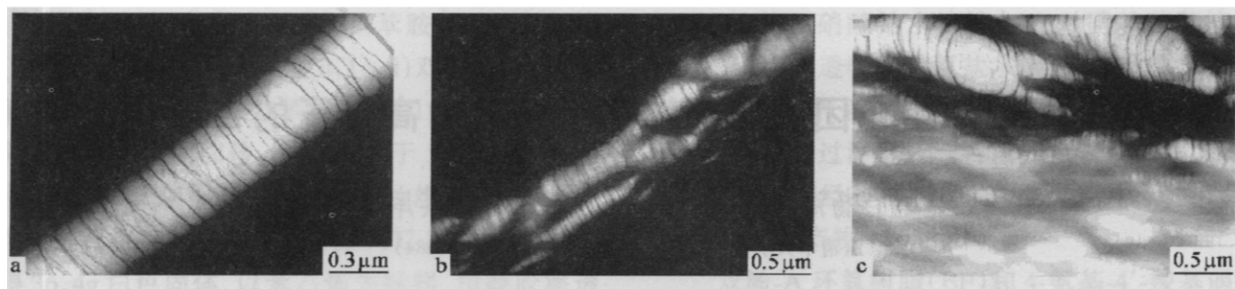


Fig. 4 The TEM micrographs of PPQ-E thin films

总之,聚苯基单醚喹啉薄膜的形变机理为银纹化和剪切屈服机理,这与理论预测的结果是一致的.银纹形态主要为微纤银纹,同时观察到均匀银纹.

REFERENCES

- 1 Donald A M, Krammer E J. *Polymer*, 1982, 23: 1183~1188
- 2 Wu S. *Polym Eng Sci*, 1992, 32: 823~830
- 3 Berger L L. *Macromolecules*, 1990, 23: 2926~2934
- 4 Plummer C J G, Gensler R, Kausch H-H. *Physica Scripta*, 1996, T66: 258~261
- 5 Lu Fengcai. *J Macromol Sci- Rev Macromol Chem Phys*, 1998, C38: 143~205
- 6 Ferry J D. *Viscoelastic Properties of Polymer*, 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1980. 366~395
- 7 Kausch H H. *Polymer Fracture*, 2nd. Berlin: Springer-Verlag, 1987. 409~432
- 8 Donald A M, Kramer E J. *J Mater Sci*, 1982, 17: 1871~1879
- 9 Wu S. *Polym Inter*, 1992, 29: 229~247

THE DEFORMATION MECHANISM OF POLYPHENYLQUINOXALINE FILMS

LIU Wanjun*, SHEN Jingshu, WANG Zhuo**, LU Fengcai, XU Mao

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Center of Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The plateau modulus of polyphenylquinoxaline (PPQ-E) films has been obtained by from their dynamic mechanical properties curves. Using these data, the entanglement density of PPQ-E films, $2.37 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ or 0.39 mmol/cm^3 , has been estimated. The deformation mechanism of polyphenylquinoxaline (crazing mechanism, or shear yielding mechanism, or both), can be predicted according to entanglement density values. The changes in morphology of PPQ-E films during tensile deformation have been observed by Polarized Light Microscope. The result shows that crazing first appears in the tensile process, then shear yielding appears. It needs to point out that the craze is terminated by micro-shear band and the direction of craze in shear band is also changed, which prevents the craze growth into crack and avoid the failure of material. This result is in accordance with the prediction on the basis of the entanglement density data. The morphology and structure of crazes in PPQ-E thin film have been determined by TEM. The craze morphology of PPQ-E is mainly fibril craze consisting of micro-fibrils and micro-voids, the interface between bulk and craze is distinct. Multiply crazes, blunting of craze tip and shear deformation zone are also observed. This result reflects the accordance of entanglement density and the morphology and structure of crazes.

Key words Polyphenylquinoxaline, Deformation mechanism, Crazing, Shear yielding

* Present address: Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130022

** Department of Applied Chemistry, Jilin University, Changchun, 130023