

聚苯基单醚喹啉薄膜的性能与物理老化*

刘万军 沈静姝 卢凤才 徐 懋

(中国科学院化学研究所高分子物理开放实验室 北京 100080)

摘 要 研究了物理老化对聚苯基单醚喹啉薄膜的结构与力学性能的影响. 用差示扫描量热计(DSC)及正电子湮没寿命谱(PALS)方法表征了两种不同物理老化条件试样的凝聚结构以及自由体积的差别. 结果表明, 物理老化使聚苯基单醚喹啉薄膜玻璃化转变温度移向高温, 在其末端出现热焓吸收峰, 分子链堆砌紧密使自由体积减小, 分子可动性降低. 用动态力学分析(DMTA)以及静态拉伸性能测试等方法研究了两类试样的力学性能, 结果表明, 物理老化后, 试样的动态储能模量稍有增加, 力学损耗降低. 而静态拉伸实验的断裂应变降低, 屈服应力增加, 断裂能降低, 试样在宏观上由韧性断裂变为明显的脆性断裂.

关键词 物理老化, DSC, 正电子湮没, 拉伸性能, 动态力学性能, 聚苯基单醚喹啉

当非晶态聚合物从玻璃化温度以上淬火至玻璃化温度以下时, 由于经历玻璃化转变时粘度迅速增加, 分子链的运动能力下降, 运动位垒增加, 因而处于热力学非平衡态. 淬火后试样中存在过剩的自由体积, 密度较低. 在长期存放或玻璃化温度以下退火过程中, 其冲击强度和断裂伸长率大幅度降低, 材料由延性转变为脆性, 这就是聚合物的物理老化现象^[1]. 而在此过程中材料的化学结构、组成都没有发生变化^[2]. 物理老化实质上是聚合物材料凝聚态结构通过链段或更小运动单元的微布朗运动促使其由不稳定状态逐渐向稳定态转化, 从热力学非平衡态向平衡态过渡的一个结构弛豫过程^[3]. 在这一过程中, 聚合物的密度、自由体积、焓和熵等物理性质随温度和时间产生变化. 同时, 与结构弛豫相关的力学性质也产生相应的变化. 研究聚合物物理老化的报道很多^[4~6],

大多是有关通用型聚合物的.

聚苯基单醚喹啉是一种高性能的芳杂环聚合物, 它具有耐高温、高压水的特性. 用 DSC 方法测得它的玻璃化转变温度是 298℃, 它的化学结构式如图 1 所示. 它不仅用于潜水电机漆包线的涂料, 而且可以作为超滤膜, 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^[7~9]. 对于这类高性能的芳杂环聚合物的物理老化、结构与性能的研究很少报道. 研究这类聚合物的物理老化对其结构与性能的影响, 既具有重要的基础科学意义, 又具有广泛的实际应用价值. 因此, 本文选择聚苯基单醚喹啉为研究对象, 用 DSC、正电子湮没(PALS)以及动态力学性能和拉伸性能测试等手段来表征两种热处理条件的聚苯基单醚喹啉试样的结构与性能的变化.

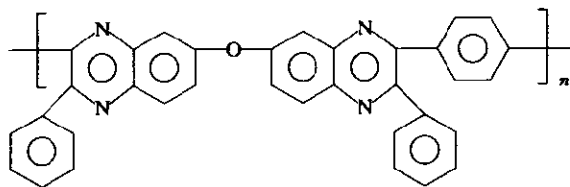


Fig. 1 The chemical structure of polyphenylquinoxaline

* 1999-03-30 收稿, 1999-04-28 修稿; 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

1 实验部分

1.1 试样

将实验室合成的聚苯基单醚喹噁啉(20℃下,在三氯甲烷中的特性粘数为 110mL/g)浇铸成厚度为 50 μ m 的薄膜,然后裁成长度为 35mm,宽度为 1.7mm 的长方形样条.将这些样条在 320℃退火 1.5h 以消除热历史和应力历史,再将试样淬火至室温.将淬火试样分成两组,其中一组命名为样品 1,将另外一组再在 280℃退火 1.5h,然后缓慢冷却至室温,将这一组命名为试样 2(见表 1).

Table 1 The heating condition of two sets of samples for PPQ-E

Sample	Heating conditions
1	Quenched to room temperature after annealed at 320℃ for 1.5h
2	Quenched to room temperature after annealed at 320℃ for 1.5h, annealed at 280℃ for 1.5h again, then slowly cooled to room temperature

1.2 DSC 测量

用 TA 2100 型调幅式差示扫描量热计(MDSC)测量两类试样的玻璃化温度及其末端的热焓吸收峰,升温速率为 10℃/min.

1.3 正电子湮没寿命实验

在室温条件下,用 ORTEC 公司的快-快符合正电子湮没寿命谱仪,系统时间分辨率为 275ps,强度为 60 μ Ci 的 Na²² 正电子源置于两片相同的试样中间,试样尺寸是边长为 12mm 的正方形,厚度为 0.7mm,测量两组试样的正电子素的寿命和强度,从而得到试样的平均自由体积及自由体积孔穴浓度.

1.4 拉伸力学性能测量

在室温下,用日本新兴工业株式会社生产的 TOM/500J 型拉伸机测量试样 1 和 2 的拉伸力学性能,应变速率为 3.3% min⁻¹. 在实验中,将夹具间的长度调整为 15mm,试样的载荷-伸长曲线被给出,每组试样测 5 个样品,在计算拉伸力学性能时取平均值.

1.5 动态力学性能测量

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,储能模量 E' ,损耗模量 E'' 以及力学损耗 $\tan\delta$ 将被给出.

2 结果与讨论

2.1 差热扫描量热分析(DSC)

两类试样的 DSC 曲线如图 2 所示. 试样 1 的

DSC 曲线上只有一个玻璃化转变,没有出现明显的热焓吸收峰,而经过物理老化的试样 2 不仅玻璃化温度转变略高于试样 1,而且在玻璃化转变区有一个明显的热焓吸收峰. 通常认为,出现热焓吸收峰这一现象是热焓弛豫^[1~4]的结果. 而且这与 Richardson 和 Savil^[10]提出的通过老化与未老化样品 DSC 差谱的峰面积来计算焓变是非常相近的. 最近,钱人元提出了一种不同于传统意义上的新的凝聚缠结观点^[11~13]. 这种理论认为除了聚合物链的拓扑缠结以外,还存在着一种凝聚缠结,这种缠结的本质是链内或相邻链间的几个单体单元的一种局部向列性相互作用. 由于这种凝聚缠结是链内或链间的一种弱相互作用,所以,凝聚缠结点的密度和强度强烈依赖于温度. 因此,凝聚缠结和试样的物理老化是有关系的. 按照这一观点,试样 1 和 2 的主要结构差别来源于链的凝聚态结构. 试样 1 的分子链被冻结在 T_g 以上的状态,分子链来不及重排,在淬火过程中没有机会形成新的凝聚缠结点,然而试样 2 在 T_g 以下退火以及随后的缓冷过程中都使分子链有足够的机会进行重排. 因此,试样 2 在物理老化的结构重排过程中得以形成新的更强的或更稳定的凝聚缠结点. 这样,在 DSC 升温曲线上,试样 2 为克服这些因物理老化而新增加的向列相互作用形成的凝聚缠结位垒将吸收较多的能量,然后进入高弹态,所以在玻璃化转变温度的末端出现明显的热焓吸收峰,并且玻璃化温度稍高. 而试样 1 是淬火试样,故仍保持高弹态的凝聚结构,在 DSC 升温曲线上,不需克服新的凝聚缠结位垒吸收能量而直接进入高弹态,所以在玻璃化转变区没有热焓吸收峰出现. 也就是说,在 DSC 玻璃

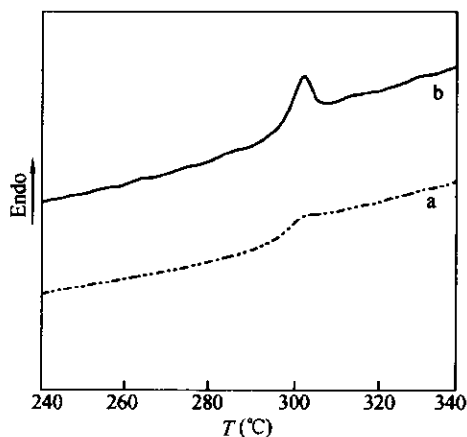


Fig. 2 The DSC curves for (a) sample 1 and (b) sample 2

化转变温度末端的热焓吸收峰的相对大小是衡量试样在物理老化过程中形成的凝聚缠结点相对强弱的一个量度.实际上,这一实验结果反映的是物理老化过程中试样凝聚缠结结构的变化.

2.2 正电子湮没

正电子湮没 (Positron annihilation life spectroscopy, PALS) 实验技术由于它的高灵敏度和无损伤等特点而得到广泛的应用^[14]. 它可以直接测量聚合物材料的自由体积和自由体积分布, 也用来研究聚合物的物理老化. 在正电子湮没实验中, 高分子材料的正电子寿命按三组分衰减, τ_1 (0.125ns), τ_2 (0.4~0.8ns) 和 τ_3 (1~10ns), 其中 τ_3 的大小和强度与高分子材料中自由体积的大小和浓度有关^[15]. 通常用 τ_3 和 I_3 表示聚合物中自由体积的大小与浓度. 采用 PALS 中的自由体积来表征聚合物分子链的可动性. 文献中已经得到的实验结果充分证实了物理老化导致分子可动性降低^[16,17]. 试样 1 和 2 的正电子湮没的结果见表 1. 由表 1 可见, 试样 2 的平均自由体积尺寸和平均自由体积孔穴浓度均比试样 1 低. 这一结果同样表明: 物理老化使试样中的平均自由体积尺寸及平均自由体积空穴浓度均减小, 物理老化使分子链可动性降低.

Table 2 The data of PALS for samples

Samples	1	2
τ_3 (ns)	2.5	2.4
I_3 (%)	18.04	16.48

我们认为, 自由体积降低是分子链可动性降低的结果, 反过来自由体积为分子链段运动提供必要的空间, 自由体积减小链段运动将受到限制. 淬火试样其分子链间的凝聚缠结状态被冻结在 T_g 以上的状态, 试样中存在较大的过剩自由体积. 造成试样 2 分子链可动性降低的原因是其在 T_g 以下的退火过程以及其后的缓慢冷却过程中, 分子链有机会重排, 体系更趋向于平衡态, 使分子链的有序性增加, 分子间和分子内的向列性相互作用增加, 同时一部分分子链间的凝聚缠结增强. 正是由于分子链可动性的降低, 导致自由体积尺寸和自由体积孔穴浓度下降, 这又会使分子运动受到更多的阻碍. 所以说, PALS 的结果提供了物理老化使分子链可动性降低的结构上的证据.

2.3 拉伸力学性能

两种试样的拉伸标称应力-应变曲线如图 2, 断裂应力 σ_b 、应变 ϵ_b 和拉伸断裂能 E_b (这里指拉伸应力-应变曲线下的面积, 它和断裂力学上测得的断裂能有一定的差距) 等见表 2. 聚合物抵抗形变的能力依赖于它的凝聚态结构, 反过来它又决定聚合物的力学性质. 两类试样的主要结构差别在于凝聚态结构, 它决定了两类试样的力学性质的差异. 从图 3 可以看出, 试样 2 在屈服点之前断裂, 试样 1 在屈服之后断裂, 试样 2 的屈服应力较高. 可见物理老化使聚苯基单醚喹啉这类聚合物产生脆韧转变. 同时, 试样 2 与试样 1 相比较, 具有较低的断裂应变, 较高的断裂应力以及较低的拉伸断裂能. 实际上, 拉伸断裂能在一定程度上反映了材料的韧性, 所以物理老化后, 韧性降低, 脆性增加. 如前所述, 物理老化使分子可动性降低. 因此在拉伸实验中, 试样 2 拉伸性能的变化与物理老化对结构的影响是直接相关的. 同时在拉伸过程中也观察到, 淬火试样兼有银纹化和屈服现象, 物理老化试样只有银纹化现象, 这说明试样的形变机理由于物理老化而发生了变化^[18]. 从而, 试样的拉伸性能和断裂模式产生变化.

Table 3 The farcture stress, fracture strain and fracture energy of samples

Samples	1	2
ϵ_b (%)	16.88	7.78
$\sigma_b 10^7$ (N/m ²)	10.43	11.10
$E_b 10^5$ (J/m ³)	147.82	53.89

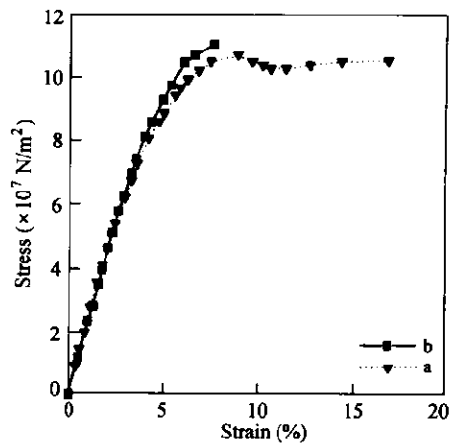


Fig. 3 The nominal stress-strain curves for (a) sample 1 and (b) sample 2

2.4 动态力学性能

试样 1 和 2 的动态力学性能如图 4 所示,从图上可以看出,玻璃化主转变位于 $300 \sim 330^\circ\text{C}$. 在损耗因子对温度的曲线上,在主转变峰之前有一个温度范围较宽的平缓的转变峰. 在 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 温度范围内,与试样 1 相比,试样 2 的储能模量稍高(见图 5,该图为储能模量对温度的局部放大,详细变化的差别能从图上表现出来),损耗模量稍低,损耗因子也降低. 从结构上分析,物理老化使试样的凝聚结构产生一定程度的变化,自由体积降低,导致试样 2 的动态储能模量增加. 这与拉伸力学性能实验中物理老化使脆性增加、韧性下降的结果是一致的. Ricardo 和 Tant^[19,20] 分别研究了 PMMA 以及 PS 动态力学性质随物理老化时间的变化,得到的结论都是随物理老化时间的增加,动态储能模量增加,刚性变大,力学损耗降低. 这和我们得到的结果

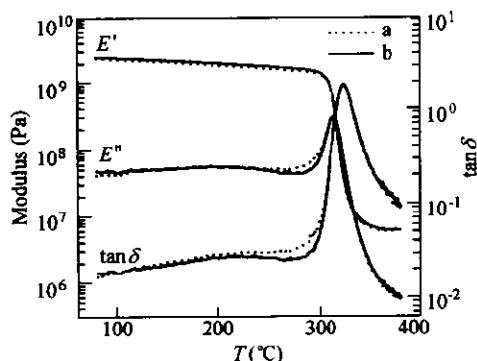


Fig. 4 The dynamic mechanical properties curves for (a) sample 1 and (b) sample 2

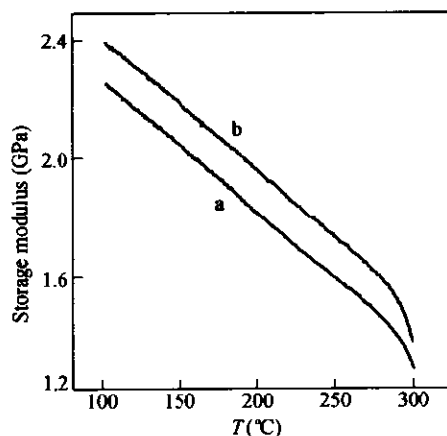


Fig. 5 The curves of storage modulus versus temperature, (a) sample 1 and (b) sample 2

是基本相同的. 一般认为物理老化引起聚合物次级松弛的力学损耗的降低^[19]. 聚苯基单醚喹啉有关这方面的研究很少,在主转变之前的平缓转变峰是何归属,目前还没有足够的实验证据. 我们认为,由于物理老化而引起的聚合物力学损耗的变化,一方面与聚合物链堆砌的紧密程度有关,另一方面的与试样中的内应力有关. 这两方面综合作用的结果,使得试样 2 的损耗模量低,损耗因子低.

总之,物理老化使芳杂环聚合物聚苯基单醚喹啉薄膜的分子链的堆砌结构产生了变化,局部链段间的向列性相互作用增强,分子可动性降低,在拉伸力学性能和动态力学性能上就有相应的反映.

REFERENCES

- 1 Struik L C E. Physical Aging of Amorphous Polymers and Other Materials. Amsterdam: Elsevier, 1987
- 2 Cowie J M G, Ferguson R. Polym, 1993, 34: 2135 ~ 2141
- 3 Hutchinson J M. Prog Polym Sci, 1995, 20: 703 ~ 760
- 4 Perez J, Cavaille J Y, Calleja R D, Ribbles L G, Pradas M M, Greus A R. Makromol Chem, 1991, 192: 2141 ~ 2161
- 5 Struik L C E. Polym, 1987, 28: 1869 ~ 1875
- 6 Hill A J, Heater K J, Arawal C M. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1990, 28: 387 ~ 405
- 7 Xing Lanmin (邢兰敏), Bai Luna (白路娜), Lu Fengcai (卢凤才). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1992, (4): 487 ~ 483
- 8 Lu Fengcai (卢凤才). Chinese Polymer Bulletin (高分子通报), 1993, (1): 1 ~ 7
- 9 Lu Fengai. J Macromol Sci-Rev Macromol Chem Phys, 1998, C38(2): 143 ~ 205
- 10 Richardson M J, Sevil N G. Polym, 1977, 18: 413 ~ 414
- 11 Qian R. China-UK Bilateral Conference on Polymer Science. Beijing, 1992. 2 ~ 3
- 12 Qian R, Wu L, Shen D, Donald H N, Richard A M, David F S. Macromolecules, 1993, 26: 2950 ~ 2953
- 13 Qian R. Macromol Symp, 1997, 124: 15 ~ 26
- 14 Pethrick R A. Prog Polym Sci, 1997, 22: 1 ~ 47
- 15 Jean Y C. Microchem J, 1990, 42: 72 ~ 102

- 16 Morgan R J, O'Neal J E. ACS Org Coat Plast Prepr, 1974, 3: 195~196
- 17 Crissman J M, McKenna G B. J Polym Sci Polym Phys, 1990, 28: 1463~1473
- 18 Ricardo D C, Amparo R G, Jose L G-R. Polym, 1989, 30: 1433~1438
- 19 Tant M R, Wilkes G L. Polym Eng Sci, 1981, 2: 874~895

THE RELATIONS BETWEEN PROPERTIES AND PHYSICAL AGING OF POLYPHENYLQUINOXALINE FILM

LIU Wanjun, SHEN Jingshu, LU Fengcai, XU Mao

(Polymer Physics Laboratory, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Polyphenylquinoxaline (PPQ-E) is an aromatic heterocyclic polymer with high performance and water resistance at high temperature. It was synthesized from aromatic tetraamine and aromatic tetraketone by condensation polymerization. The influence of physical aging on structure and mechanical properties of polyphenylquinoxaline has been studied. The free volume and conformational entanglement structure of samples prepared under two different thermal conditions were measured by positron annihilation life spectroscopy (PALS) and DSC. For samples which underwent physical aging an endothermic peak at the end of the glass transition was observed in a heating process. It means more conformational entanglement structure forms during physical aging. The results of PALS show that physical aging may reduce the free volume in samples. A little increase of storage modulus in the temperature range from 100℃ to 300℃ and a decrease of mechanical loss at 250~300℃ result from physical aging. The tensile mechanical tests manifest that physical aging may result in a decrease of fracture strain and energy, an increase of yield stress and a transition from ductile to brittle generate for PPQ-E samples.

Key words Physical aging, DSC, PALS, Tensile properties, Dynamic mechanical properties, Polyphenylquinoxaline