

研究高聚物機械性能的熱-機械方法

徐紀平 錢保功

(中國科學院應用化學研究所)

非晶態綫型聚合物,共有三個物理-機械狀態:玻璃態、高彈態和粘流態^[1]。從玻璃態轉變到高彈態的溫度稱為玻璃化溫度(以 T_g 表示),從高彈態轉變到粘流態的溫度稱為流動溫度(以 T_f 表示)。

從 1949 年開始,蘇聯 В. А. Каргин 院士研究了綫型聚合物在寬廣溫度範圍內的機械行為,在不同溫度下以定應力作用一定時間後的形變對相應的溫度作圖,得到熱-機械曲線。典型的熱機械曲線如圖 1。

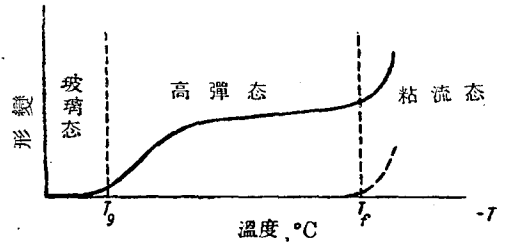


圖 1. 典型熱機械曲線
實綫——全形變, 虛綫——殘餘形變。

利用熱-機械方法,可由少量樣品確定高聚物的 T_g 及 T_f ,從而大致了解其工藝性質和適用範圍——適合於做橡膠、塑料、纖維或其他。隨着合成高聚物工業的發展和對新型合成材料要求的增加,系統地合成了許多種新聚合物、共聚物,近年來各種接枝聚合物的製備,更大大地豐富了合成材料的種類。要從這許多種合成材料中,篩選出比較有價值的,來更深入地研究其性質,熱-機械方法是常被應用的。

除了實用的目的外,熱-機械方法在科學研究中也有愈來愈多的應用。隨着這方面研究工作的進展,它將成為研究高聚物物理-機械性質的重要工具之一。現將熱-機械方法在各方面的應用,分別概述如下:

1. 分子量的測定

按照近代關於鏈形大分子的分子運動概念,在到達玻璃化溫度時,鏈形分子可以鏈段為單位自由轉動,故 T_g 實際上與聚合物的分子量無關;到達流動溫度時,整個分子開始運動,故 T_f 隨分子量增加而上升。

Каргин 及 Слонимский^[2,3] 從鏈形聚合物的模型,理論上推導了高彈區域寬度 ($T_f - T_g$) 與分子量之間的定量關係。他們略去普彈變形並假定分子鏈能完全自由旋轉,從而將綫型聚合物的典型彈簧-活塞模型簡化如圖 2 的模型:

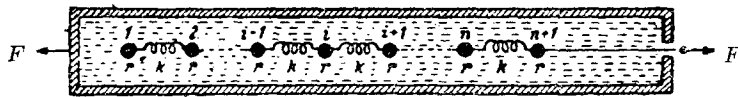


圖 2. 綫形聚合物的簡化模型

圖中 r 表示粘度, k 表示高彈性。

由圖可得如下聯立微分方程組:

$$\begin{cases} r \frac{du_1}{dt} + k(u_1 - u_2) = 0 \\ r \frac{du_i}{dt} + k(2u_i - u_{i-1} - u_{i+1}) = 0 \quad (i = 2, 3, \dots, n) \\ r \frac{du_{n+1}}{dt} + k(u_{n+1} - u_n) = 0 \end{cases} \quad (1)$$

式中 u_1, \dots, u_{n+1} 為相應原子的位移。

解之,得:

$$u_{(n+1)}(t) = \frac{F}{(n+1)r} t + \frac{F}{2(n+1)k} \sum_{i=1}^n \text{ctg}^2 \left(\frac{l}{n+1} \cdot \frac{\pi}{2} \right) (1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}) \quad (2)$$

式中

$$\tau_i = \frac{l}{4 \sin^2 \left(\frac{l}{n+1} \cdot \frac{\pi}{2} \right)} \frac{r}{k}$$

將(1)中各式相加,得

$$r \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{n+1} u_i = F \quad (3)$$

設聚合物鏈重心的位移為 ξ , 則

$$\sum_{i=1}^{n+1} u_i = (n+1)\xi$$

代入(3),得

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{F}{(n+1)r}, \quad \xi = \frac{F}{(n+1)r} t \quad (4)$$

比較(2)及(4),可知 u_{n+1} 可分為兩部分

$$u_{n+1} = \xi + u_{\text{彈}}$$

$$\xi = \frac{F}{(n+1)r} t, \text{ 是鏈重心的位移,是不可逆部分,} \quad (5)$$

$$u_{\text{彈}} = \frac{F}{2(n+1)k} \sum_{i=1}^n \text{ctg}^2 \left(\frac{l}{n+1} \cdot \frac{\pi}{2} \right) (1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}), \text{ 是鏈末端對重心的位移,是可逆的.} \quad (6)$$

一般液體的粘度與溫度的關係是 $\eta = \eta_0 e^{\frac{A}{T-T_0}}$, 故此處可寫作

$$r = r_0 e^{\frac{A}{T-T_0}},$$

代入(5),並把(5)(6)表示成 T 的函數,得

$$\xi(T) = \frac{F t_0}{(n+1)r_0} e^{-\frac{A}{T-T_0}} \quad (7)$$

$$u_{\text{彈}}(T) = \frac{F}{2(n+1)k} \sum_{i=1}^n \text{ctg}^2 \left(\frac{l}{n+1} \cdot \frac{\pi}{2} \right) (1 - e^{-\frac{t_0}{\tau_i(T)}}) \quad (8)$$

在數值很小時,(8)式可簡化為

$$\begin{aligned} u_{\text{彈}}(T) &= \frac{F}{2(n+1)k} \sum_{i=1}^n \text{ctg}^2 \left(\frac{l}{n+1} \cdot \frac{\pi}{2} \right) \frac{t_0}{\tau_i(T)} \quad (\text{以 } \tau_i \text{ 代入}) \\ &= \frac{F t_0}{r} \cdot \frac{n}{n+1} = \frac{F t_0}{r_0} \cdot \frac{n}{n+1} \cdot e^{-\frac{A}{T-T_0}} \end{aligned} \quad (9)$$

在 T_f 時,形變主要決定於流動,故總形變

$$V = \xi(T_f) = \frac{Ft_0}{(n+1)r_0} e^{-\frac{A}{T_f-T_0}} = \frac{Ft_0}{(n+1)r(T_f)} \quad (10)$$

在 T_g 時,總形變主要決定於彈性形變,且其值甚小

$$V = u_{\text{彈}}(T_g) = \frac{Ft_0}{r_0} \frac{n}{n+1} e^{-\frac{A}{T_g-T_0}} = \frac{Ft_0}{r(T_g)} \frac{n}{n+1} \quad (11)$$

由(10)(11)式得:

$$T_f = T_0 + \frac{A}{\ln\left(\frac{Ft_0}{r_0 v} \frac{1}{n+1}\right)} \quad (12)$$

$$T_g = T_0 + \frac{A}{\ln\left(\frac{Ft_0}{r_0 v} \frac{n}{n+1}\right)} \quad (13)$$

式(12)減去式(13)並簡化(n 值較大時 $\frac{n}{n+1} \doteq 1$),得

$$\log n = \frac{B(T_f - T_g)}{C + (T_f - T_g)} \quad (14)$$

式中 $B = \log \frac{Ft_0}{r_0 v} = \log \frac{r(T_g)}{r_0}$; $C = \log_{10} e \frac{A}{B} = 0.434 \frac{A}{B}$.

$$n = \frac{M}{M_c} = \frac{N}{N_c} \quad (15)$$

式中 M_c 及 N_c 各為鏈段的分子量及聚合度

$$\log M = \log M_c + \frac{B(T_f - T_g)}{C + (T_f - T_g)} \quad (16)$$

$$\log N = \log N_c + \frac{B(T_f - T_g)}{C + (T_f - T_g)} \quad (17)$$

因此對每一種給定的聚合物,如測定三個不同分子量的試樣的 T_g 及 T_f ,並用粘度法或滲透壓、光散射等絕對方法測定其分子量,即可由而計算 $\log M_c$ 及 B, C 三常數之值。從而獲得由 T_f 及 T_g 計算試樣的分子量的公式,並由 $\log M_c$ 可計算鏈段中所含鏈節數,作為對分子鏈的柔軟性的估計。

Каргин 及 Соколова^[1] 對聚異丁烯進行了測定,求得分子量的表示式為:

$$\log N = 1.35 + \frac{6.68(T_f - T_g)}{263 + (T_f - T_g)}$$

不同聚合度的聚異丁烯的熱機械曲綫,見圖 3。

Каргин 及 Малинский 研究了聚氯乙稀^[4]及聚苯乙烯^[5]的 T_g , T_f 與分子量之間的關係。不同分子量的聚氯乙稀的熱機械曲綫見圖 4 (分子量的數值未予表示^[4, 5])。

Tarep 等^[7] 測定了經機械裂斷的不同分子量的天然橡膠(煙片)及橡膠草橡膠的 T_f 和 T_g , 但其數據不十分可靠。

這種測定分子量的方法雖然是經驗式的,但因方法簡便,不必將聚合物溶解,測定時間短,故仍有其價值,尤其在加工過程中用作控制的工具更為方便。

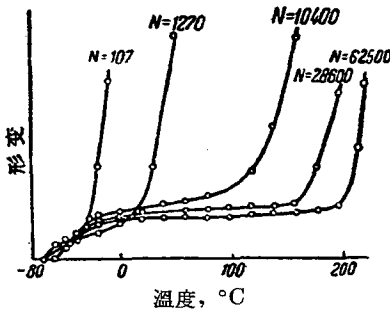


圖 3. 不同聚合度的聚異丁烯的熱機械曲綫(N 表示聚合度)

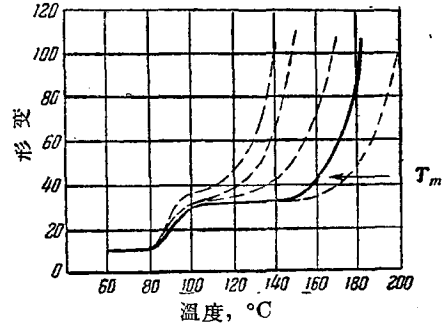


圖 4. 不同分子量的聚氯乙炔的熱機械曲綫

2. 由熱機械曲綫的形狀定性地推測高聚物的本質

Каргин 及 Штединг^[6] 對高聚物熱機械曲綫上高彈區域的形狀進行了比較深入的研究，得出了一系列由曲綫形狀推測高聚物本質的定性規律。

圖 5 中表示的，是常見的幾種聚合物的熱機械曲綫，I, II 表示典型的非晶態聚合物，有明顯的高彈區域，而結晶聚合物(IV, V)則因各分子鏈間的作用力很大，鏈段無法自由轉動，故不呈現高彈狀態，而至接近熔點時，整個分子運動而直接由玻璃態轉變到粘流態。

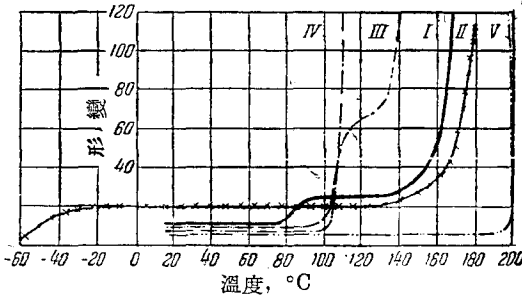


圖 5. 各種聚合物的熱機械曲綫：
I——聚氯乙炔， II——聚異丁烯， III——聚苯乙烯，
IV——聚乙烯， V——聚醃胺。

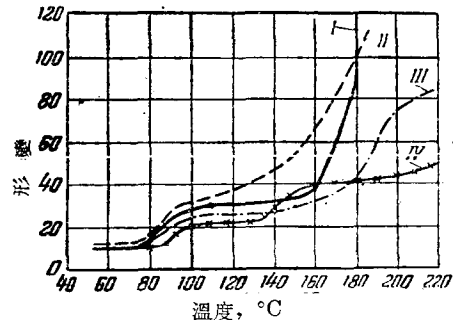


圖 6. 不同品種聚氯乙炔的熱機械曲綫

結晶聚合物中的非晶態部分逐漸增加時，在它的熱機械曲綫上也反映出一定的變化，先是 T_f 附近突然上升的陡削曲綫逐漸傾斜，然後出現狹窄的高彈區域，最後得到典型非晶態聚合物的曲綫，聚乙烯在高能輻射作用下的變化可作為這種變化的例子，見圖 12。

由以上觀點出發，聚苯乙烯(圖 5 曲綫 III)曾被誤認為是部分結晶的^[5]，以後的研究證明^[8]，聚苯乙烯是非晶態的，只是在苯核間存在的作用力，使鏈段的運動受到阻礙，因而到比較高的溫度(與 T_f 比較靠近)才顯現出高彈性質。

同一種聚合物，如其分子量比較均勻，即分散度較小，則在相應的熱機械曲綫上， T_f 附近的轉折比較陡；反之，如試樣的分散度較大，則從高彈態到粘流態的轉變比較平滑。圖 6 中曲綫 I 是分子量較均勻的聚氯乙炔的熱機械曲綫，而曲綫 II 則是分散度較大的聚氯乙炔樣品。

部分交聯的試樣，其 T_f 即不顯著，且多向高溫方向移動，交聯程度利害的試樣，可以完全失去流動的能力。圖 6 中曲綫 III 及 IV 即為交聯程度不同的聚氯乙炔樣品。

高聚物在製備或加工過程中，可能保留或獲得一部分具有反應性能的基團(或自由基)，他們在低溫下(高彈區域及以下)可以長時間保持不變。在溫度到達 T_f 並繼續上升時，熱-機械曲綫先出現明顯的流動，此時這些基團互相反應交聯，試樣即不再流動，隨着溫度繼續上升，又出現一

個小的高彈區域，最後再行流動，這種曲線的形狀，可見圖 10*g* 的左邊。

3. 外部及內部增塑劑對高聚物的影響

高聚物在加入增塑劑後，其 T_g 及 T_f 均向降低溫度的方向移動。Журков 提出的增塑理論認為 T_g 的降低與增塑劑的種類無關，而只決定於其克分子百分數。Каргин 及 Малинский^[9] 用熱機械方法研究了許多種增塑劑對聚氯乙烯的影響，發現加入某些增塑劑時， T_g 及 T_f 均隨增塑劑含量的增加而降低，但 $T_f - T_g$ 的高彈區域寬度却始終不變；用另一些增塑劑時則 T_g 及 T_f 下降程度不同。他們並得出結論 Журков 的等克分子量增塑理論僅適用於極性很大的聚合物，對極性較小及非極性聚合物，則 T_g 的下降程度與增塑劑的體積濃度百分數成比例。聚氯乙烯在加入不同量的增塑劑時，其熱機械曲線的變化見圖 7 及圖 8。

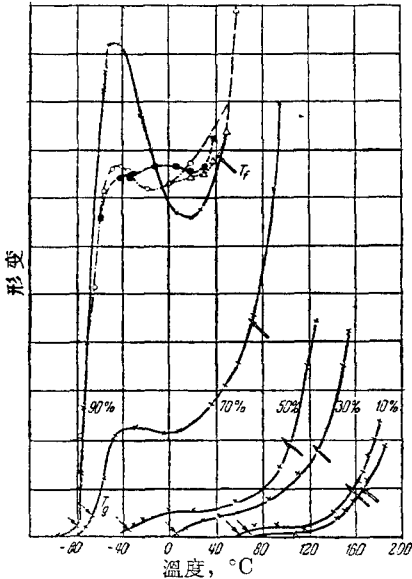


圖 7. 聚氯乙烯-甘油三丁酸酯混合物的熱機械曲線，曲線上的數字表示甘油三丁酸酯的含量

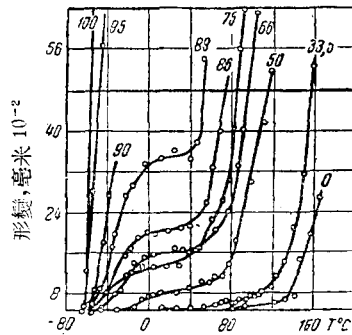


圖 8. 以苯二甲酸二丁酯增塑的聚氯乙烯的熱機械曲線，數字表示增塑劑含量，重量%

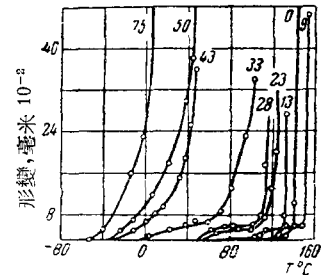


圖 9. 以 *m*-甲酚增塑的聚醯胺的熱機械曲線，數字表示增塑劑含量，重量%

結晶聚合物在加入增塑劑時，由於分子間力被破壞，故在熱機械曲線上也出現高彈區域，如圖 9 所示^[10]。

Малинский^[8] 用熱-機械方法研究了聚苯乙烯的共聚物中共聚組份含量對其性質的影響。由於在非極性鍵

中加入了少量的極性分子，如甲基丙烯酸或丙烯腈，共聚物分子間作用力增加，因而玻璃化溫度比聚苯乙烯略高，而原來坡度較大的曲線的高彈區域部分也變得較平坦，轉變到粘流態時的轉折也比較陡。

4. 高聚物變化過程之研究

聚合物在熱、光、氧、高能輻射等因素的單獨或合併作用下，其內部發生結構上的改變，這種老化過程能很靈敏地反映在機械性質的變化上，所以熱機械方法也被用作研究這些過程的工具。Каргин 及 Штединг 研究了聚氯乙烯在紫外輻射照射下的變化過程^[11]。普通聚氯乙烯（圖 10*a*）經照射後，其分散度增加，產生交聯，並有部分活性基團生成，低分子量的樣品（圖 10*b*），在照射過程中，裂解是主要的，雖有部分交聯，但在熱機械曲線上反映不出，分子量變小， T_f 降低。具未反應基團的低品質樣品（圖 10*c*）在照射後生成更多的活性基團，變化過程非常複雜。均勻的高分子量樣品（圖 10*d*）在照射後雖有部分交聯，但仍保持其流動能力。

圖 11 是聚氯乙烯經不同照射時間後的熱機械曲線，由曲線可知起初發生裂解和交聯，樣品分散度增加，然後進一步交聯，並存在具反應性能的基團（或自由基）。

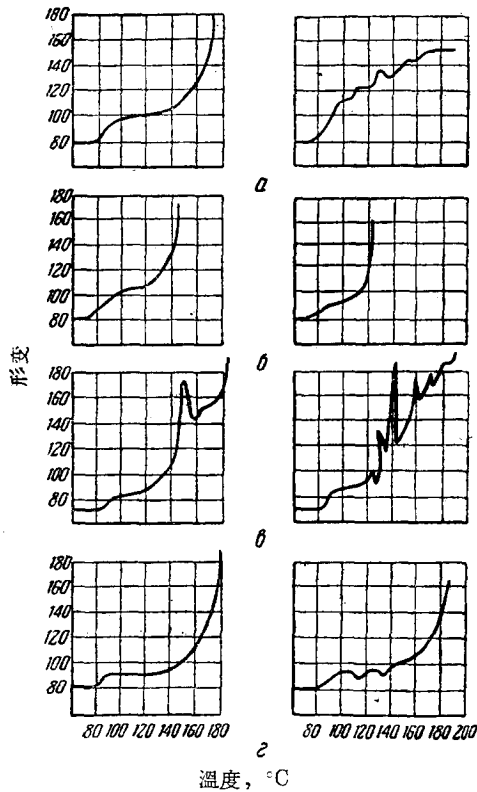


圖 10. 不同品種聚氯乙烯在紫外綫照射前 (左)後(右)的熱機械曲綫的比較

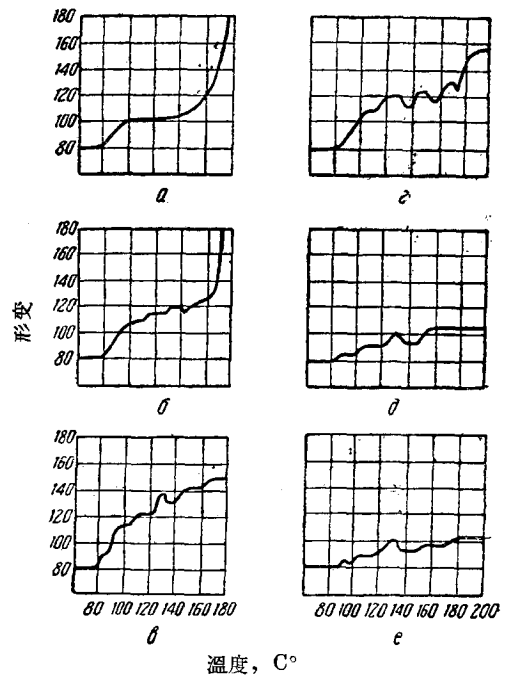


圖 11. 聚氯乙烯經紫外光照射不同時間後的熱機械曲綫的變化

a——照射前, b——照射 1 小時,
 e——2 小時, z——8 小時,
 d——12 小時, e——20 小時。

Каргин 等還對氧、紫外光及熱和紫外光的合併作用進行了研究，由而推測聚氯乙烯的光老化機構。

Карпов 等用熱機械方法研究了聚乙烯在高能輻射 ($Co^{60}-\gamma$ 綫) 作用下的變化過程^[12]。在 100—110° 間急劇轉變到粘流態的聚乙烯，經 $Co^{60}-\gamma$ 綫照射後，分子間產生交聯，試樣比較緩慢地轉變到高彈狀況不再流動，並且照射時間愈長高彈態的形變愈小，如圖 12 所示。

5. 其他應用

熱-機械方法近年來在縮聚樹脂如酚-醛、脲醛、環氧樹脂等的各個縮聚階級的性質及其硬化過程的研究方面也得到了應用^[13-17]。得到的結果主要有：甲階酚醛樹脂在小應力作用下其熱機械曲綫與綫型聚合物相似，而在大應力作用下則如低分子非晶態物質^[14]，故知甲階樹脂的分子間由不大的分子間力締合成綫型大分子。以六次甲基四胺硬化的不凝酚醛樹脂 (Новолак) 其結構是有少數化學鍵交聯的綫型聚合物^[15]。脲醛樹脂的硬化過程可分三階段：第一階段為低分子產物，無高彈區域；第二階段為綫型聚合物，高彈區寬度不大；

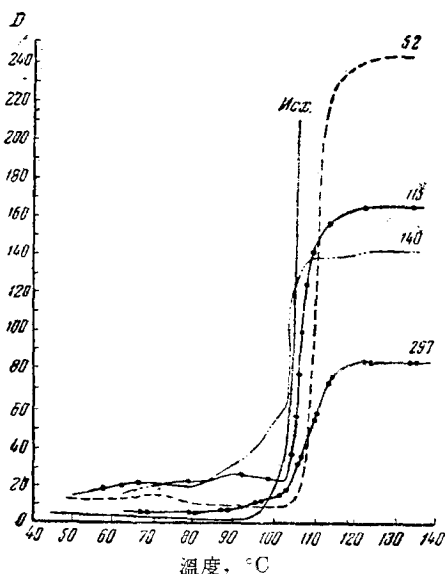


圖 12. 聚乙烯經 $Co^{60}-\gamma$ 綫照射後的熱機械曲綫，曲綫上數字表示照射小時數

第三階段為網型結構，不能流動^[16]。在各種硬化劑作用下的環氧樹脂是以少數長而柔韌的交聯鍵綴合的三向結構，有一定彈性，故比酚醛樹脂更適於用作塗料，膠及灌封劑^[17]。

6. 試驗方法和儀器

Каргин 最初用以畫熱機械曲線的儀器是測力天平^[1]，天平兩臂的比是 1:10，壓在試樣片（徑 3 毫米，厚 4 毫米）上的圓柱的重量由另一皿中的砝碼平衡。施加壓力時自皿中取去一定重量的砝碼，經 10 秒鐘後由測高計讀下形變數值（準確度 0.02 毫米），仍將砝碼加上釋去應力。測量溫度自 $-80^{\circ}\sim 220^{\circ}$ 。試樣及其外之黃銅套管放在恆溫槽中，在每一欲測溫度經 30 分鐘恆溫後再行測定。

Регирер 等^[19]詳細研究了畫熱機械曲線的技術，確定了影響曲線形狀的各種因素，如試樣表面平滑程度，試樣成型的溫度和時間，荷重的大小等。並為了更確切地確定 T_g 及 T_f 的位置，提出了兩種荷重法，即在試樣上加一恆定的小荷重以消去表面不平及其他干擾因素，而在每次測定的溫度間歇地加大荷重 10 秒鐘讀數後釋去，由兩種荷重的形變曲線得到微差曲線可以更方便地求得 T_g 及 T_f 。Регирер 等認為畫熱機械曲線可廣泛利用任何能在寬廣溫度範圍測量試樣的形變的儀器，並設計了一種自動記錄的“熱機械譜”儀器^[18]。

Цетлин 等^[19]認為如選擇適當的荷重，用恆荷重也能畫得良好的熱機械曲線，這就允許了用各種方法連續地記錄隨溫度的形變，他們還設計了等速升溫的裝置，調節加溫速度的綫路簡單如圖 14 所示。 R_1 為電阻箱，綫端 A 在粗電爐絲（電阻 = 28Ω ）上以等速滑動，A, B 兩端間的電位差即可由 0 變至一定數值，此數值可由改變 R_1 而調節。A, B 間的電位差與熱電偶所發生的電位差的差數，即表示在電子調節毫伏計上（ЭРМ-47 型），如將調節點固定後，則要求此差數不變，故 A, B 端間的電位差等速增加時，即要求熱電偶的電位差也等速增加，也即要求溫度等速上升。形變的測量利用光學槓桿，靈敏度可達 0.005 毫米。

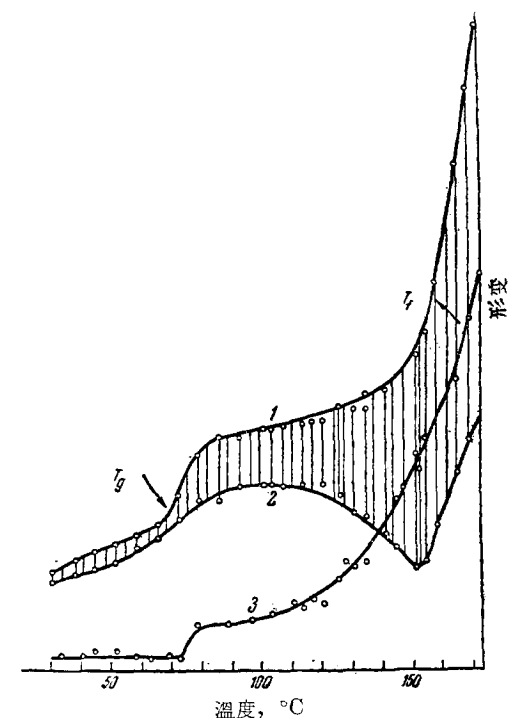


圖 13. 兩種荷重法畫出的聚氧乙烯熱機械曲線
1——大荷重，2——小荷重，3——微差曲線。

電位差與熱電偶所發生的電位差的差數，即表示在電子調節毫伏計上（ЭРМ-47 型），如將調節點固定後，則要求此差數不變，故 A, B 端間的電位差等速增加時，即要求熱電偶的電位差也等速增加，也即要求溫度等速上升。形變的測量利用光學槓桿，靈敏度可達 0.005 毫米。

Малинский 及 Слонимский^[20]設計了一種“萬能形變儀”，可以在 $-160\sim 180^{\circ}$ 的溫度範圍內測定各種應力（拉伸、壓縮、彎曲、切應力）作用下的形變。這種儀器也可畫出熱機械曲線。

參 考 文 獻

- [1] Каргин В. А. и Соголова Т. И., ЖФХ **23**, 530 (1949).
- [2] Каргин В. А. и Слонимский Г. Л., ЖФХ **23**, 563 (1949).
- [3] Каргин В. А. и Слонимский Г. Л., ДАН **62**, 239 (1948).

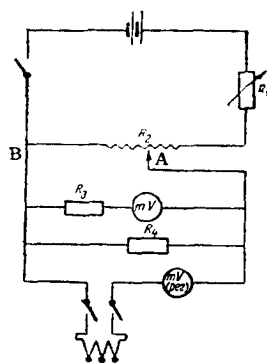


圖 14. 等速升溫控制系統綫路圖

- [4] Каргин В. А. и Малинский Ю. М., ДАН **72**, 725 (1950).
- [5] Каргин В. А. и Малинский Ю. М., ДАН **72**, 915 (1950).
- [6] Каргин В. А. и Штединг М. Н., Хим. пром. 1955, 74.
- [7] Тагер А., Повлева М., Кантор Т. и Мужева Л., ЖПХ **27**, 1227 (1954).
- [8] Малинский Ю. М., ЖФХ **30**, 934 (1956).
- [9] Каргин В. А. и Малинский Ю. М., Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1952, стр. 255.
- [10] Каргин В. А., Слонимский Г. Л., и Роговина Л. З., Колл. Ж. **19**, 142 (1957).
- [11] Каргин В. А. и Штединг М. Н., Хим. пром. 1955, 137.
- [12] Карпов В. Л., Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии заседания ОХН, 1955, стр. 3.
- [13] Слонимский Г. Л., Коварская Б. М. и Клав С. И., Колл. Ж. **16**, 390 (1954).
- [14] Слонимский Г. Л., Каргин В. А., и Голубеннова Л. И., ЖФХ **30**, 2435, 2656 (1956).
- [15] Игонин Л. А., Красулина Н. А. и Каргин В. А. Колл. Ж. **17**, 295 (1955); **18**, 34 (1956).
- [16] Коварская Б. М., Слонимский Г. Л. и Каргин В. А. Колл. Ж. **17**, 428 (1955).
- [17] Коварская Б. М., Голубенкова Л. И., Акутина М. С. и Слонимский Г. Л. Колл. Ж. **18**, 697 (1956).
- [18] Регирер Е. И. и Калантарова М. С. Колл. Ж. **17**, 439 (1955).
- [19] Цетлин Б. Л., Гаврилов В. И., Беликовская Н. А. и Кочкин В. В., Зав. Лаб. **22**, 352 (1956).
- [20] Малинский Ю. М. и Слонимский Г. Л., Зав. Лаб. **22**, 1247 (1956).