

· 研究简报 ·

Arrhenius 关系对非晶聚苯乙烯 α 内耗峰的适用性*

李 健 张立德

(中国科学院固体物理研究所内耗与固体缺陷开放研究实验室, 合肥, 230031)

龚 蓬

(合肥工业大学化工系, 合肥, 230001)

关键词 内耗谱、激活能、自由体积

关于“ α 内耗峰是非晶聚合物伴随 T_g 转变而存在的主转变弛豫过程”这一现象已广为人们所接受^[1-3]。 α 峰除了与其它松弛峰有类似的性质, 如: 峰温与测量频率有强烈的依赖关系^[4], 也有其特有的表现行为, 如较高的弛豫强度、较大的模量变化, 特别值得注意的是在 T_g 以下的 β 、 γ 等弛豫内耗峰峰温对测量频率的响应所满足的 Arrhenius 线性关系, 但 α 峰不再满足^[5-6]。人们常用 WLF 方程来描述 α 峰的动态力学形为。

为了弄清非晶聚合物 α 峰偏离 Arrhenius 非线性移动的原因, 探求 Arrhenius 关系对非晶聚合物 α 峰的适用性, 用变频测量内耗温度谱的方法对聚合物的玻璃化转变过程中的 α 内耗峰做了研究。

样品: 选用兰化 PS B-1 型线型非晶聚合物聚苯乙烯 (PS) 作为实验样品, 这种无规 PS, 不易结晶, 可由纯净的树脂原料直接加工成型而无需其它助剂, 这样就可排除结晶、外界杂质等因素对 α 峰影响, 有助于实验结果的讨论。

将纯净的 PS 粒料挤压成板材, 再机械加工成型。为了消除热历史和冷加工留下的内应力的影响, 在实验前先将样品在 120 °C 左右经过 4—5h 热处理。样品形状及夹持方式有两种; 如图 1(a)、(b) 所示。

样品 A 为哑铃形, 规格为 $\phi = 7.9\text{mm}$, $X = 20\text{mm}$; 样品 B 为圆柱形, $\phi = 6.0\text{mm}$, $X = 6.0\text{mm}$ 。

1. 等温自由膨胀动态力学测量

鉴于玻璃化转变及 α 峰强烈地依赖于时间标尺, 我们在作变频温度谱测量 α 内耗峰的实验时, 在测量温度点使样品保温 30min 以上, 使之处于准热平衡状态, 然后再进行动态力学测试。采点方式是每隔 2 °C 测量一个温度点的升温测量, 每个温度点从 100Hz 到 0.04Hz 等对数间隔取值的 18 个频率点进行扫描测量。我们采用哑铃形的 A 样品, 用夹头紧固两端进行零静载、等载荷下变频拉压测量。最大动载为 0.4Kg, 温度范围为 80—130 °C。加载方式见图 1(a), 测量结果见图 2。另外, 取各个峰温的倒数与相应的测量频率的对数作图, 如图 3 所示。

* 1993 年 3 月 20 日收到

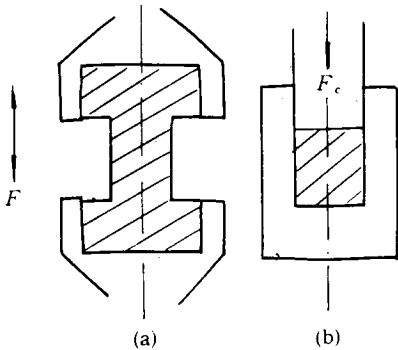


Fig.1 Schematic diagram about geometric shape of the specimens

- (a)The specimen (shadow part) is dumbbell-like, both ends is fixed by grips;
- (b) The specimen is a cylinder. The geometric scale of the grip's internal diameter equals roughly the diameter of specimen. ($\varphi=6\text{mm}$)

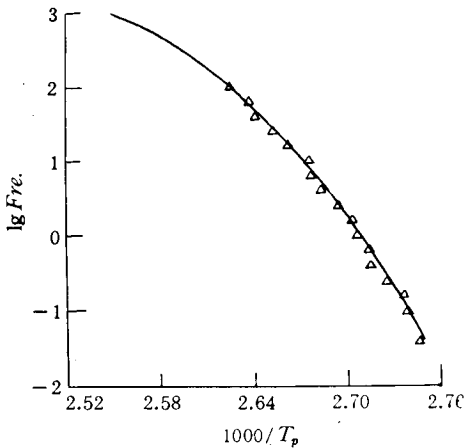


Fig.3 The value of $\lg$ frequency vs. the inverse of peak temperature ($1/\text{K}$) about the quasi-static experiment

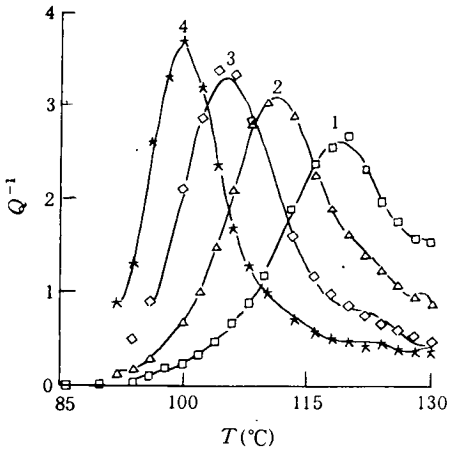


Fig.2 Internal friction spectra vs. temperature at different frequencies in quasi-static experiment (The peak is just α -peak)
($\square$) 63Hz; ($\triangle$) 6.3Hz;
($\diamond$) 0.63Hz; ($*$) 0.063Hz

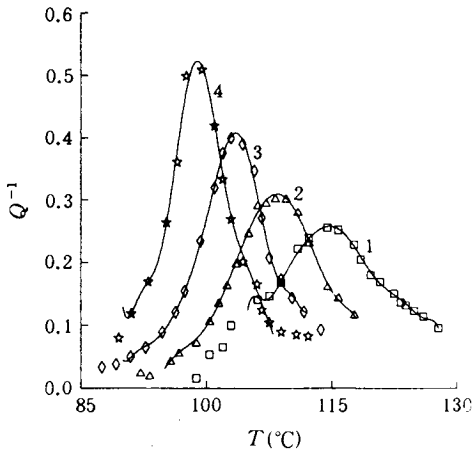


Fig.4 Internal friction spectra vs. temperature at different frequencies in constant free volume experiment
From left to right, frequencies of curves are separately 0.4, 2.51, 15.8 and 100Hz

由图 2 能得到：随着测量频率的增高， α 峰峰位 $1/T_p$ 移向高温，峰高降低，峰宽增大，峰面积大致不变，峰形不对称，表现为低温侧比高温侧陡峭，再由图 3 同样能够看出：当 α 峰的峰位向高温移动时， $\lg f$ 与 $1/T_p$ 的关系偏离了 Arrhenius 线性关系，即对于一定的 $\Delta \lg f$ ， $\Delta (1/T_p)$ 随 T_p 的增大而增大。这是非晶聚合物 α 峰的典型表现行为^[10]。

由于实验中样品是处于准热平衡状态,但还是造成了 α 峰的非线性移动,因此说明升温过程并非是造成 Arrhenius 关系不适用的原因,至少不只是由升温速率造成的。

由图 3 可以看出,随着 T_g 增大, $|\Delta \lg f / \Delta (1/T_p)|$ 变得越来越小。考虑到: α 峰的出现是一种类似于滞弹性行为的力学弛豫过程,它具有明显的时间依赖效应。 ΔH 是由一种近程相互作用引起的,这就必然与自由体积的大小相联系。因此,随着测量频率的增大, α 峰峰位移向高温。同时,由于温度升高,自由体积 (V_f) 增大,于是激活能 ΔH 降低,从而导致 α 峰偏离了 Arrhenius 线性关系。图 2 中峰形出现这种不对称性可作为这种考虑的一个旁证。

2. 等温等自由体积动力学测量

根据 Fox、Flory 等人的关于自由体积理论,设计了一种等温等自由体积的实验方案。取圆柱型 PS 样品 B, 放置在一个定容的腔型夹具中,如图1(b)所示。最初设置的静载为 0.4kg, 最大动载为 0.4 kg。从室温开始进行升温,测取 T_g 以下样品随温度的膨胀率值,并通过改变静载保持整个升温过程恒定的膨胀率。

当 $T > T_g$ 时,通过加静载的方式,使样品的膨胀值服从 T_g 以下外推线的关系,其它测量条件与等温自由膨胀实验相同。以此达到在此实验中始终维持自由体积基本保持在某一定值的目的。由实验结果得到的 α 峰变频温度谱如图 4、图 5 所示。

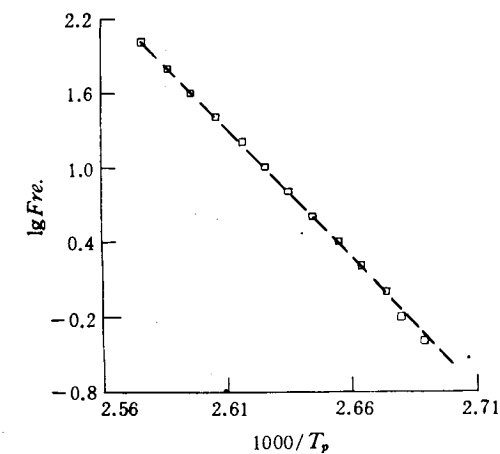


Fig.5 The value of lg frequency ν_g , the inverse of peak temperature ($1/K$) about the constant free volume experiment. Dash line is a straight line

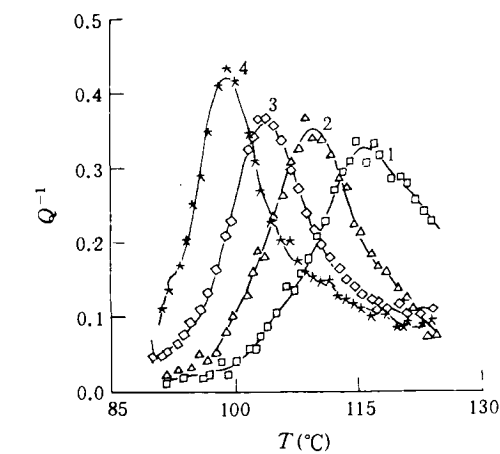


Fig.6 Internal friction spectra vs. temperature at different frequencies in the reference experiment From left to right, Frequencies of curves are separately 0.4, 2.51, 15.6 and 100Hz
(□) 100Hz; (△) 15.8Hz; (◇) 2.51Hz; (*) 0.4Hz

由图 4、图 5 可以看出,随测量频率增大, α 峰仍向高温移动,但与前面实验结果不同的是峰形比较对称。 $\lg f$ 对 $1/T_p$ 近似满足线性关系,证实了 V_f 的增加是造成 ΔH 减少,进而导致 α 峰偏离 Arrhenius 线性关系的主要原因。

3. 恒定静载实验

鉴于以上两个实验中样品的形状及夹持方式不同,又作了一个参考性的实

验. 在实验中还是使用圆柱形的 B 样品, 放置在腔型夹具中. 与等温等自由体积实验所不同的是静载始终恒定为 0.4 kg, 最大动载仍为 0.4 kg. 最后实验结果如图 6 所示.

可以看出, 这个结果与等温自由膨胀实验的结果相似, 只是因夹持方式不同造成内耗峰值降低了近一个数量级. 但这个参考性的实验说明, 在等温等自由体积实验中样品及夹持方式不是造成 α 峰符合 Arrhenius 线性关系的原因.

前人^[2, 5, 6, 11, 12]已经证明: 非晶聚合物在 T_g 温度以下的 β 、 γ 峰等次级弛豫过程以及粘流态的流变关系均满足 Arrhenius 关系式. 而且 Arrhenius 关系在许多领域中, 如金属的晶界弛豫过程、扩散过程也多为适用的^[13-14]. 但是在 T_g 转变过程中的 α 内耗峰从表观上看却不满足 Arrhenius 关系而满足 WLF 方程. 因此, 应该考虑到这种动态过程可能伴随着温度的改变而造成样品的状态或结构的变化, 引起激活能随温度的变化. 所以说, α 峰对于偏离 Arrhenius 线性关系不能说明这种关系偏离了普适性, 而是其中某些参量发生了变化, 成为温度的敏感函数. 这里就是指激活能随温度的变化. 在 T_g 以下, 由于玻璃态结构特有的性质, β 、 γ 等弛豫峰的激活能几乎不变.

详细的推导略, 如读者需要请向作者索取.

($m > 0$, m 为整数或者分数都不影响我们的讨论, $\Delta H'$ 为一激活能常数因子), 又由自由体积理论知: 在 $T \leq T_g$ 时, 自由体积恒为 V_f :

当 $T > T_g$ 时:

$V_f(T) = V_{f0} + (T - T_g)\Delta\alpha_f$, 其中 $\Delta\alpha_f$ 为自由体积膨胀系数, 考虑到我们所关心的是自由体积在 T_g 点以上可近似取为温度的线性函数, 则上式可以近似表达为 $V_f(T) \approx \beta T$, β 为一常数. 从而我们可以得到:

$$\Delta H \approx \Delta H'/(V_f)^m \approx \Delta H' / (\beta T)^m = (\Delta H' / \beta^m) \times (1/T)^m$$

令, $\Delta E = \Delta H' / \beta^m$, $n = m + 1$,

则有激活能 $\Delta H = \Delta E / T^{n-1}$

(n 为大于 1 的整数或分数, ΔE 为对应于 V_f 的临界激活能常数). 再代入 Arrhenius 关系式, 得

$$\tau = \tau_0 \exp[\Delta E / kT^n]$$

这样, 就可以解释 α 峰偏离 Arrhenius 线性关系而出现非线性移动的现象了. 这个结论也与 WLF 方程得到了统一. 同样可以解释在等温自由膨胀实验中, 曾经观察到的非晶聚合物的 α 峰具有明显的不对称性的原因: 在低温侧较陡峭, 说明激活能较大; 在高温侧较平缓, 说明激活能小. 这也就是说, 随着温度升高, 激活能在不断减小, 从而导致峰形不对称. 而在等温等自由体积实验中, 由于激活能基本保持不变, 此时 α 峰比较对称. 这些与所考虑的 $\Delta H = \Delta H(T) = \Delta H(V_f)$ 的观点相符合. 需要提出的是 Ferry^[2] 曾研究了不同水压载下 T_g 转变点的移动, 从另一个方面证实了本文的结论.

参 考 文 献

- [1] Word, I. M., "Mechanical Properties of Solid Polymers", Wiley-Interscience, 2nd. Ed., 1983. p.193
- [2] Ferry, John. D., "Viscoelastic Properties of Polymer" John Wiley & Sons. INC., New York, 1980, p. 321
- [3] 钱保功、许观藩、余赋生等, "高聚物的转变与松弛", 科学出版社, 1986. p.9

- [4] 穆腊亚马, T., “聚合物材料的动态力学分析”, 湛福特译, 轻工业出版社, 1988, p.21
- [5] Nielsen, L. E., “聚合物和复合材料的力学性质”, 丁佳鼎译, 轻工业出版社, 1981, 3, p.164
- [6] McCrum, N. G., “Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids”, John Wiley & Sons. INC., London, 1967
- [7] Ngai, K. L., *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1979, 24, 284
- [8] Gibbs, J. H., Di. Marzio, E. A., *J. Chem. Phys.*, 1958, 28, 373
- [9] Kaufman, H. S., Falcetta, J. J., “Introducture to Polymer Science and Technology”, John Wiley & Sons. 1977, pp.200—272
- [10] 李 健、张立德、王 静, 物理学报, 1992, 5, 41, 814
- [11] Williams, G., Watts, D. C., *Trans. Faraday Soc.*, 1971, 67
- [12] 许元泽, “高分子结构流变学”, 四川教育出版社, 1988, 6
- [13] Ke, T. S., *Phys. Rev.*, 1947a, 71, 533
- [14] Nowick, A. S., “Anelastic Relaxation in Crestalline Solids”, ACADEMIC PRESS, New York and London, 1972, Chap. 9

THE SUITABILITY OF ARRHENIUS RELATION TO α -RELAXATION IN AMORPHOUS POLYSTYRENE

LI Jian, ZHANG Lide

(Laboratory of the internal friction and defects in solid, Institute of solid state physics,
Academia Sinica, Hefei 230031)

GONG Peng

(Dept. of Chemical Industry, Hefei Univ. of Technology, Hefei, 230001)

ABSTRACT

By means of measurement of internal friction in amorphous polystyrene, it was demonstrated that the α relaxation peak had a derivation from the Arrhenius Relationship. It was proved that the varying of activation energy with temperature led to the derivation.

Key words Arrhenius relationship, Free volume, α -peak of internal friction, Active energy of relaxation