

Brillouin 散射研究聚苯乙烯的动态力学性质和弛豫过程*

何天敬

(中国科学技术大学, 合肥)

摘 要

用 Brillouin 散射研究了聚苯乙烯的动态力学性质和弛豫过程及交联对它们的影响。除了观察到它们的高温 ($T > T_g$) 无定形弛豫外, 还在交联的聚苯乙烯中发现了一种新的弛豫过程, 研究了不同交联结构对这种弛豫过程的影响, 求得其活化能为 12kcal/mol 左右。分析了它们所关联的分子运动机制。

关键词 Brillouin 散射、聚苯乙烯、交联、动态力学性质、弛豫

动态力学模量和内耗是高聚物最基本的力学量, 它们对玻璃化转变、结晶、交联和相分离都十分敏感。因此, 广泛用来研究高聚物的各种弛豫过程, 探索分子结构特性和动态力学行为之间的关系。为了研究高聚物中不同尺寸结构单元的运动, 近年来把所用频率扩展到 10^9 HZ (GHZ), 发现许多高聚物在这一频段的弛豫现象^[1,2]。而对聚苯乙烯却报道了互不一致的实验结果^[3,4]。

我们用 Brillouin 散射研究了具有不同交联度聚苯乙烯的动态力学性质, 避免了扭摆法中的脆断困难, 在 GHZ 频段观察到了它们的高温 ($T > T_g$) 无定形弛豫现象, 并在交联的聚苯乙烯中还发现了一种新的弛豫现象, 研究了不同交联结构对这种弛豫的影响, 求得了它们的活化能, 并分析了它们所关联的分子运动机制。

实 验 部 分

分析纯的苯乙烯和交联剂二甲基丙烯酸四甘醇酯 (TEGDM) 蒸馏后按交联剂分别为 0%、5%、7% 和 20% 的摩尔比配制, 然后用 1.0μ 的膜过滤除尘, 各样品在相同条件下, 用连续本体热引发聚合, 用醋酸乙酯除去可能的单体和可溶性高聚物, 再真空干燥几天。具体操作过程同 Tobolsky 的报道^[5]。

Brillouin 散射仪同 Li 的报道^[2]。所用激光波长为 5145Å 。散射角除说明外均用 90° 。自由光谱范围分别为 15.50、22.30 和 26.41 GHZ。锐度优于 60。峰宽和 Brillouin 频移 f_b 是直接通过 DAS-1 数据采集系统的通道数读得的。

结 果 与 讨 论

1. 交联对玻璃化转变温度的影响

* 1988年3月22日收到。

Brillouin 频率位移 f_b 和温度的关系如图 1 所示。图中 f_b 对温度的斜率在某一温度发生突变,该温度就是玻璃化转变温度 T_g ^[2]。交联剂含量为 0%、5%、7% 和 20% 的聚苯乙烯其 T_g 分别为 100、108、113 和 119°C。 T_g 随交联度的增加而增加。

2. 交联对内耗 ($\tan\delta$) 的影响

Brillouin 散射中 f_b 、线宽(半高半宽) γ 和内耗 $\tan\delta$ 有关系式^[4]

$$\tan\delta = \frac{M''(\omega)}{M'(\omega)} = \frac{2\gamma}{f_b} \left(1 + \frac{\gamma}{2f_b}\right) \quad (1)$$

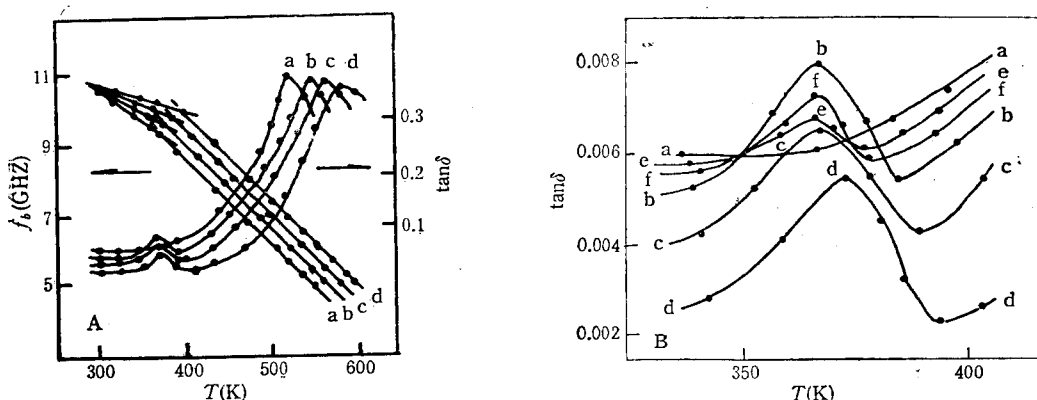


图 1A 频率位移 f_b , 内耗 ($\tan\delta$) 的温度关系曲线; B 为 360K 附近的内耗
交联剂含量(%): (a) 0; (b) 5; (c) 7; (d) 20; (e) 1; (f) 3.

式中 $M''(\omega)$ 和 $M'(\omega)$ 分别为损耗模量和储能模量。测得的内耗——温度关系如图 1 所示。在 570K 附近都出现一内耗峰。峰值处对应的温度和 f_b 分别为 $T_{\max}$ 和 f_b^* 。把线型聚苯乙烯的 (f_b^* , $T_{\max}$) 画到用力学弛豫, 介电弛豫和微波方法测得的转变图上^[4], 发现本实验结果位于其主链的主转变线的延长线上, 见图 2。结果还表明 f_b^* 随交联度的增加而减少, 而 $T_{\max}$ 则相反。内耗的最大值随交联度的增加略有下降。同一温度下内耗随交联度的增加而减少、交联度较高的聚苯乙烯(20%)具有较宽的内耗峰。除了 570K 附近的内耗峰外, 还在各交联的聚苯乙烯中 360K 附近发现了新的内耗峰。为讨论方便, 把前者记为 A 类弛豫过程, 后者记为 B 类弛豫过程。

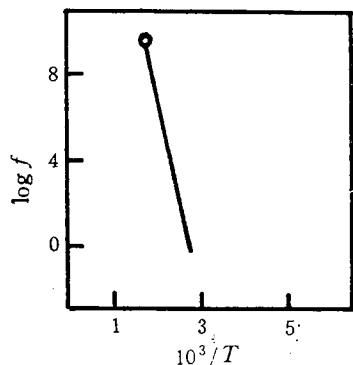


图 2 聚苯乙烯的转变图 0 为本实验结果。

3. 交联对实弹性模量的影响

在光散射过程中,应用能量守恒和动量守恒定律就可得到声速 V_s ^[6]

$$V_s = f_b \lambda_0 / \left(2n \sin \frac{\theta}{2}\right) \quad (2)$$

式中 f_b 为 Brillouin 频率位移, λ_0 为真空中入射光的波长, n 为散射物的折射率, θ 为

散射角。由声速 V_s 和散射物的密度可得散射物的实弹性模量 $M^{[7]}$

$$M = \rho V_s^2 = \rho f_b^2 \lambda_0^2 / \left(4n^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) \quad (3)$$

式中 ρ 为散射物的密度。由 Abbe 折射仪和密度仪测得的 n 和 ρ ，发现其值在测量误差范围内均位于两条直线上，其交点为 T_g 。因此，其值可由 293K 时的值和在玻璃化转变温度 T_g 前和后两条直线的斜率 dn/dT 和 $d\rho/dT$ 表示其测量值，结果见表 1。

表 1 样品的密度和折射率

样品(交联剂含量)	0(%)	5(%)	7(%)	20(%)
$\rho(293K)(g/cm^3)$	1.0520	1.0540	1.0551	1.0659
$\frac{d\rho}{dT} (T < T_g) \times 10^{-4}(g/cm^3 K)$	-2.65	-2.50	-2.48	-2.45
$\frac{d\rho}{dT} (T > T_g) \times 10^{-4}(g/cm^3 K)$	-6.05	-5.99	-5.93	-5.35
$n(293K)$	1.6000	1.6003	1.6005	1.6008
$\frac{dn}{dT} (T < T_g) \times 10^{-4} (K^{-1})$	-1.42	-1.43	-1.45	-1.47
$\frac{dn}{dT} (T > T_g) \times 10^{-4} (K^{-1})$	-3.51	-3.52	-3.54	-3.58

实弹性模量 M 和温度的关系见图 3。结果表明在相同温度下 M 随交联度的增加而增加，较高交联度的聚苯乙烯在其玻璃化转变温度处 M 有较明显的变化，而且其高弹态平台的弹性模量也较大。

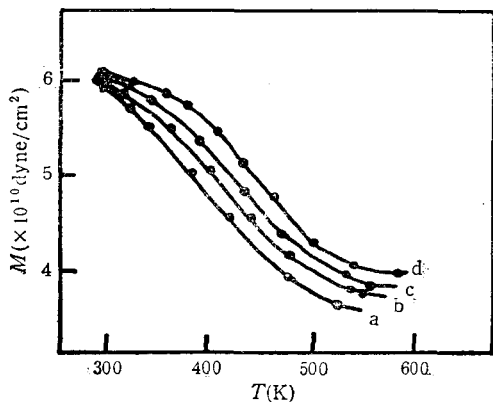


图 3 聚苯乙烯的实弹性模量~温度关系
交联剂含量(%): (a)0; (b)5; (c)7; (d)20.

4. 交联对活化能的影响

为了进一步弄清交联聚苯乙烯中出现的两类弛豫过程所关联的机制，我们把散射角改为 150° 和 120° ，观测到其 f_b^* 和 T_{max} 均发生变化。结果见表 2 和表 3。

对于 A 类弛豫过程，由于 T_{max} 都高于其 T_g 100K 以上，可用 Arrhenius 公式描写链段的弛豫过程^[8,9]。

$$f_b^* = f_0 \exp[-E_a/RT] \quad (4)$$

式中 f_b^* 为内耗峰值处的 Brillouin 频率位移， f_0 为指前因子， E_a 为活化能。利用表 3 给出的各 T_{max} 和 f_b^* ，用(4)式采用最小二乘方法，可得 0%、5%、7% 和 20% 交联剂含量的聚苯乙烯其活化能分别为 17.40、17.58、17.71 和 17.92 Kcal/mol。其差值为 0.5 Kcal/mol 左右，大于数据处理的系统误差，表明活化能随交联度的增加而略有增加。

表 2 改变散射角, A 类内耗峰的变化

样品(交联剂含量)	0(%)	5(%)	7(%)	20(%)
$\theta = 90^\circ$ $T_{\max}(\text{K})$	513	536	544	570
$f_g^*(\text{GHZ})$	5.61	5.55	5.37	5.35
$\theta = 150^\circ$ $T_{\max}(\text{K})$	519	542	550	575
$f_g^*(\text{GHZ})$	6.83	6.66	6.42	6.14
$\theta = 120^\circ$ $T_{\max}(\text{K})$	517	540	548	573
$f_g^*(\text{GHZ})$	6.40	6.27	6.05	5.81
E_a (Kcal/mol)	17.40	17.58	17.71	17.92

表 3 改变散射角, B 类内耗峰的变化

样品(交联剂含量)	5(%)	7(%)	20(%)
$\theta = 90^\circ$ $T_{\max}(\text{K})$	359	360	362
$f_g^*(\text{GHZ})$	9.85	9.93	10.22
$\theta = 150^\circ$ $T_{\max}(\text{K})$	365	366	368
$f_g^*(\text{GHZ})$	13.03	13.14	13.51
$\theta = 120^\circ$ $T_{\max}(\text{K})$	362	363	365
$f_g^*(\text{GHZ})$	11.34	11.43	11.76
E_a (Kcal/mol)	12.15	12.24	12.33

对 B 类弛豫过程,类似的处理结果是,交联剂含量为 5%、7%、20% 的聚苯乙烯其活化能分别为 12.15、12.24 和 12.33Kcal/mol, 其差值为 0.18Kcal/mol, 表明 E_a 基本保持不变。

5. 交联剂对 B 类弛豫过程的影响

分别以二甲基丙烯酸四甘醇酯 (TEGDM), 二甲基丙烯酸异丙基叉联苯酯 (IPDDM) 和二乙烯乙炔 (DA) 作为交联剂, 其摩尔含量均为 5%, 在相同的实验条件下, 测得其 B 类弛豫峰的 $T_{\max}$ 分别为: 367K、364K 和 359K; f_g^* 分别为: 9.68、9.75 和 9.85 GHZ; 而它们的 $\tan \delta_{\max}$ 分别为: 0.050、0.051 和 0.052。可见随交联剂分子长度增加, 其 B 类弛豫过程的 $T_{\max}$ 增加, 而 f_g^* 却减少, $\tan \delta_{\max}$ 近乎不变。

交联聚苯乙烯是在线型的聚苯乙烯的分子链间形成了交联键, 具有网络结构, 这阻碍了分子链段的运动。故随着交联度的增加, T_g 和 $T_{\max}$ 均增加。在同一温度, 交联聚苯乙烯由于分子链段运动的被阻碍, 有更多的链段被冻结而不能自由运动, 而被冻结的链段比能自由运动的链段能储存更多的能量, 故其内耗较小。

在不同频段研究高聚物的各个转变和具有不同弛豫时间的弛豫过程近年来多有报道, 但是有些转变和弛豫过程的分子运动性质还没有完全确定^[2,4,10,11]。

线型聚苯乙烯的 A 类弛豫过程发生在远高于 T_g (373K) 的 513K。它位于主链的主弛豫 (Primary main chain relaxations)^[2,4] 的延长线上 (图 2), 我们认为它是主链的主弛豫过程^[2,4], 即一种高温 ($T > T_g$) 无定形弛豫^[9]。

交联聚苯乙烯的 A 类弛豫如 (536K, 5.55GHZ) 十分靠近聚苯乙烯转变图中主链主弛豫延长线, 表明它们有相似的分子运动机制, 随着交联度的增加其 $T_{\max}$ 也增加, 但每一

交联样品的 $T_{\max}/T_g \approx 1.43 \pm 0.03$, 近似为一常数。(Boyer 用差热分析 (DTA) 方法测量了聚苯乙烯的一种高温无定形弛豫的 $T_u/T_g \sim 1.2$, 但他指出其值和测量使用的频率有关, 频率越高其比值越大^[9]。 $T_{\max}$ 和熔点 T_u 之间对不同的聚物尚无一定的关系^[12]。) T_g 是反映分子主链上 50—100 个碳原子单元的运动^[9]。 $T_{\max}$ 较高的弛豫一般关联着较长链段的运动, 由此看来交联聚苯乙烯中 A 类弛豫也是分子主链的主弛豫过程。由于交联分子间形成了交联键, 具有网络结构, 阻碍了分子链的运动, 因而使其 $T_{\max}$ 和 T_g 增加, 这和实验结果完全一致。

B 类弛豫发生在 10GHZ, 360K 左右, 考虑到: (1) 10GHZ, 360K 远离聚苯乙烯转变图的主链的主转变线的延长线, 因此, 它不是主链的主转变, 因而不是玻璃化转变; (2) A 类弛豫和 B 类弛豫有不同的特点, 前者的 E_a 为 17Kcal/mol 左右, f_g^* 随交联度的增加而减少, 内耗 $\tan \delta$ 较大为 0.32 左右, 而后者 E_a 为 12Kcal/mol 左右, f_g^* 随交联度的增加而略有增加, 内耗 $\tan \delta$ 较小, 为 0.06 左右。A 类弛豫是主链的主转变, 则 B 类弛豫不可能是主链的主转变, 因而不是玻璃化转变; (3) Yano 等指出, 对应于低频段用 DSC 方法测得的玻璃化转变温度的内耗峰不会出现在 GHZ 频段内^[6]。 Brillouin 散射实验还没有发现聚苯乙烯, 聚甲基丙烯酸甲酯等系列高聚物在玻璃化转变温度区的内耗峰^[1,2,4,12]。我们认为 B 类弛豫不是主链的主转变, 因而不是玻璃化转变。

把 B 类弛豫 (10GHZ, 360K) 画到聚苯乙烯的转变图上, 它也不在主链的次级转变线的延长线上。主链的次级转变线在很低的频率处与主转变线相交 (图中未画出次级转变线^[4])。这说明和次级转变相联系的 β 、 γ 和 δ 弛豫都不会出现在 GHZ 频段内。交联聚苯乙烯的密度比线型的大 (表 1), 其平均自由体积比线型的小。在玻璃态下从它的较低内耗 (图 1), 推知它有较多的分子链被冻结。在 GHZ 频段 β 、 γ 和 δ 弛豫没有出现在线型聚苯乙烯中, 这些弛豫也不可能出现在具有较小的平均自由体积, 且有较多的分子链被冻结的交联聚苯乙烯中 (GHZ 频率范围)。

由于以上两种原因可以认为 B 类弛豫不是主链的次级弛豫, 即不是 β 、 γ 和 δ 弛豫。

Ferry 曾在交联的高聚物中, 看到一种具有低频特性 (10HZ) 的弛豫过程, 该弛豫的极大值随交联度的增加而迅速减小, Ferry 把它指定为交联缠结的滑动^[3]。而本实验 B 类弛豫过程发生在高频波段 (10^{10} Hz), 其内耗峰值随交联度的增加略有增加, 因此 B 类弛豫也不是 Ferry 弛豫。

聚苯乙烯作为模型分子, 其弛豫过程研究较为深入。既然 B 类弛豫过程不是玻璃化转变, 也不是 β 、 γ 和 δ 弛豫, 也不是 Ferry 交联缠结弛豫, 因此, 它是一种新的弛豫过程。

线型聚苯乙烯中没有 B 类弛豫, 它为交联聚苯乙烯所特有, 而且它敏感于所用交联剂。这说明 B 类弛豫和交联结构有关。我们认为这类弛豫很可能是关联到交联聚苯乙烯中交联键单元分子的运动。由于: (1) 不同交联剂含量的聚苯乙烯的交联密度不同, 但交联键单元的长度大致相同。而弛豫时间主要依赖于运动单元的长度; (2) B 类弛豫的内耗值都较小, 其值在 0.06 左右, 故 B 类弛豫有大致相同的位置 (即 $T_{\max}$ 和 f_g^* 变化不大)。随着交联剂含量的增加, 参与弛豫交联键的单元也越多, 故其内耗峰值随交联剂含量的增加而略有增加。但如前所述, 由于在玻璃态下其内耗基线随交联剂含量的增加而降低, 所

以内耗峰的 $\tan \delta_{\max}$ 在 0%—5% 呈上升趋势, 从 5%—20% 呈下降趋势。但由于本身值较小, 故内耗变化不大。

参 考 文 献

- [1] Lindsay, S. M., Adshead, A. and Shepherd, I. W., *Polymer*, **1977**, 18, 862.
- [2] Li, B. Y., Jiang, D. Z., Fytas, G. and Wang, C. H., *Macromolecules*, **1986**, 19, 778.
- [3] Smith, D. M. and Wiggins, T. A., *Applied Optics*, **1972**, 11, 2680.
- [4] Patterson, G. D., *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed.*, **1977**, 15, 579.
- [5] Tobolsky, A. V., Kats, D., Takailashi, M., and Schaffhauser, R., *J. Polym. Sci., A*, **1964**, 2, 2749.
- [6] Yano, S., Rahalkar, R. R., Hunter, S. P., Wang, C. H. and Boyd, R. H., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1976**, 14, 1877.
- [7] Wang, C. H. and Huang, Y. Y., *J. Chem. Phys.*, **1976**, 64, 4847.
- [8] Ferry, J. D., "Viscoelastic Properties of Polymers", 2nd. Ed., John Wiley & Sons, New York, **1971**.
- [9] Boyer, R. F., *J. Polym. Sci., C*, **1966**, 14, 267.
- [10] Tobolsky, A. V., in "Polymer Science and Materials" Tobolsky, A. V. and Mark, H. F. Ed., John Wiley & Sons, New York, **1971**, Ch. 10.
- [11] Murayama, T., "Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material" Elsevier Scientific Publishing Company, New York, **1978**.
- [12] Patterson, G. D., *Methods of Experimental Phys.*, **1980**, 16A, 170.

BRILLOUIN SCATTERING STUDIES OF THE DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES AND RELAXATIONS IN POLYSTYRENE

HE Tianjing

(University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

The Brillouin scattering was used to investigate the effect of crosslinking on the dynamic mechanical properties and the relaxations of polystyrene. It was found that there is a new relaxation in the cross-linked polystyrene besides the high temperature ($T > T_g$) amorphous relaxation. The effect of crosslinking on this relaxation was examined. The activation energy of this relaxation was determined to be about 12 kcal/mol. The molecular origins of this relaxation were proposed.

Key words Brillouin scattering, Polystyrene, Crosslinking, Dynamic mechanical property, Relaxation