

聚芳醚酮高温长时间下的断裂行为

2. 物理老化的影响*

杨宇明 何天白 余赋生

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理联合开放实验室, 长春, 130022)

摘 要

研究了聚芳醚酮在 200 °C 下长时间放置过程中的密度、热焓、屈服及应力松弛行为随时间的变化规律。结果表明, 随放置时间的增长, 材料的结构形态与物性随时间的变化速率在 10 小时后急剧减慢。文中对物性变化的时间依赖性进行了讨论。在应力松弛过程中出现银纹的现象可归结为物理老化过程中分子链间排列逐渐紧密的结果。

关键词 聚芳醚酮、密度、热焓松弛、屈服强度、应力松弛、银纹

早在 1931 年, Simon^[1] 就指出, 非晶固体在其玻璃化温度以下并非处于热力学平衡态, 而是一种过冷的液体, 其体积、焓、熵等值都远大于其处于平衡态时的值。这种平衡态可以通过极缓慢的降温或在材料的玻璃化温度以下附近存放很长时间达到^[2]。通常我们得到的玻璃态高聚物都处于热力学非平衡态。因此, 随时间的推移, 玻璃态高聚物(或半晶高聚物中非晶相)分子链段的松弛运动使得其分子链构象、体积、焓等逐渐向其平衡态趋近。材料的结构形态与物性因此随时间而发生变化, 即产生所谓物理老化效应^[2]。一般地说, 随物理老化时间的增长, 高聚物材料的强度和密度增大、反常比热峰增高并移向高温、韧性下降、力学松弛速率降低。如果物理老化过程中伴随有热氧化、光降解等化学变化, 则亦同时发生化学老化。

酚酞型聚芳醚酮(PEK-C)是长春应用化学研究所于 1985 年获专利技术的高性能热塑性树脂。本工作作为 PEK-C 高温断裂韧性^[3] 研究工作的继续, 研究其在 200 °C 下放置过程中, 物理老化所产生的结构形态的变化对玻璃化转变、屈服行为及力学松弛行为的影响, 以期了解材料的结构形态与物性间的关系, 为合理使用材料提供科学依据。

实 验 部 分

1. 试样制备

PEK-C 原料在 300 °C 下模压制得长 170mm、宽 120mm、厚 4mm 的板材及厚 0.6mm 的薄片。按不同的实验要求裁成所需尺寸的试样。将试样放入鼓风干燥箱中, 在

* 1991 年 12 月 2 日收到; 中国科学院高分子物理联合开放实验室基金资助课题

$T_g + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($230\text{ }^{\circ}\text{C}$) 的温度下保持 20 分钟后, 迅速取出在空气中进行淬火处理^[2]. 然后将试样放入鼓风干燥箱内进行老化实验, 温度控制在 $200 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2. 密度测试

采用 PI-A-5 型比重天平(上海第二天平厂)在四氯化碳和庚烷的混合液中, 于 $20 \pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下测得.

3. 热分析实验

采用 DSC-7 (Perkin-Elmer) 以升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 进行. 样品在氮气气氛下升温至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后快速降温至室温, 随即再升温至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. 剩余热焓损失(Loss of Excess Enthalpy) 以两次升温曲线叠加, 面积相减, 采用剪纸称重法测得.

4. 力学实验

本工作中所有力学实验均在 INSTRON¹¹²¹型试验机上进行. 应力-应变、弯曲实验的样品在 $199\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下恒温 20 分钟; 应力松弛实验的样品恒温 10 分钟后进行测试.

(1) 应力-应变实验

试样尺寸同国标 GB 1040-79 中的 II 型, 厚 4mm.

拉速为 $5\text{ mm}/\text{min}$.

(2) 弯曲实验

试样尺寸按国标 GB 1042-79, 长 50mm、宽 14mm、厚 4mm. 跨距为 40mm, 压头半径为 2mm, 压速为 $1\text{ mm}/\text{min}$.

(3) 应力松弛实验

试样的有效工作区尺寸为长 60mm, 宽 5mm、厚 0.6mm. 拉伸比为 1.01.

结 果 与 讨 论

1. 结构形态随时间的变化

许多研究结果表明^[2,4,5], 物理老化使非晶高聚物的密度有所增加. 对 PEK-C 来说, 在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下放置过程中, 其密度随时间的变化如图 1 所示. 密度随放置时间(t_c)的增长而增大. 但相对来说, 在前 10 小时内密度增加甚为显著, 而后密度增加的趋势明显减慢. 密度随时间的增长而增加说明材料经历了体积松弛过程.

非晶高聚物的热焓松弛是其在物理老化过程中, 焓逐渐趋向于平衡态的过程. 物理老化使高聚物在其 DSC 图谱上, 低于 T_g 的温度附近出现吸热峰即所谓热焓松弛峰. 当老化温度接近 T_g 时, 此峰出现在玻璃化转变过程中, 一般称其为反常比热峰^[6]. 本实验结果与文献报道^[2,4,5] 相一致. 即, 随 t_c 的增长, PEK-C 的反常比热峰面积增大, 峰位移向高温. 不论热历史如何, 各试样的第 2 次 DSC 升温曲线完全重合(由此测得 T_g 为 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$). 说明 PEK-C 在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下放置过程中产生的结构形态的变化可在其 T_g 以上短时间内得以回复. 这是物理老化的基本特性. 剩余热焓损失(ΔH)随 t_c 的增长而增大, 与密度随 t_c 的变化趋势相似, 如图 3 所示.

PEK-C 的重复结构单元含有酚酞侧基, 使其很难结晶而成为非晶态, 并具有优异的耐热性. 在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下放置时间超过 900 小时, 通过 X-光检测未发现生成结晶, 仍为

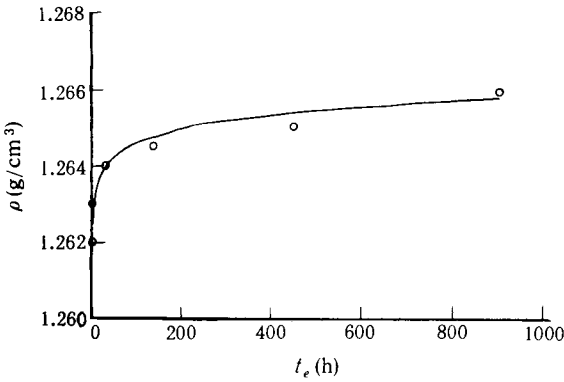


Fig. 1 Density of PEK-C as a function of retaining time at 200 °C Test temperature was 20 °C

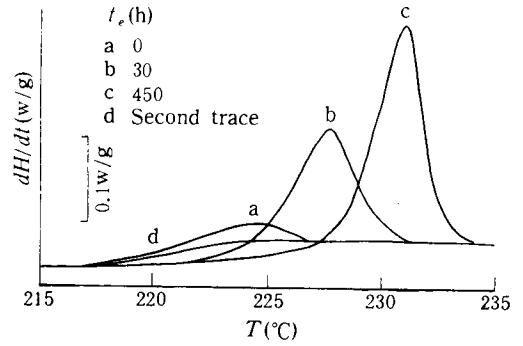


Fig. 2 DSC results of PEK-C with various retaining time at 200 °C

非晶态; 通过粘度法及 GPC 法均未发现其分子量和分子量分布随 t_e 发生变化. 因此, PEK-C 的结构形态的变化是由于其经历了物理老化的结果.

与其它高聚物材料一样, PEK-C 的物理老化现象可应用自由体积理论加以解释. 物理老化使 PEK-C 的自由体积随时间的增长而减少, 分子链间排列更加紧密, 表现为其密度增大. 在 DSC 升温过程中出现的反常比热峰反映了材料在物理老化过程中随时间的增长而减少的自由体积的回复过程. 因而随 t_e 的增长, 反常比热峰面积增大, 峰位移向高温.

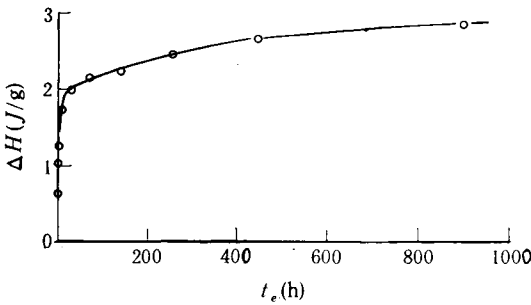


Fig. 3 Excess enthalpy loss of PEK-C as a function of retaining time at 200 °C

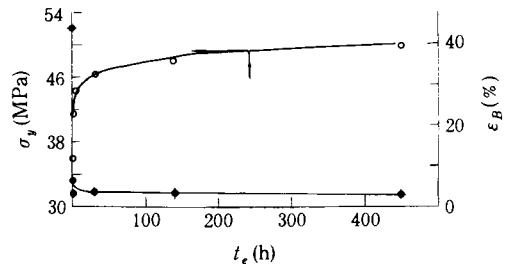


Fig. 4 Tensile yield strength and elongation at break of PEK-C as a function of retaining time at 200 °C. Test temperature was 199 °C

2. 力学性能随时间的变化

在 200 °C 下放置过程中, PEK-C 的屈服行为随时间的变化如图 4 所示. 淬火的试样(t_e 等于零)表现出较低的屈服强度及较大的断裂伸长率. 说明此时材料的韧性较大. 随 t_e 的增长, 断裂伸长率急速降至约 4%, 屈服强度在前 10 小时内明显递增, 其后增大的趋势明显减缓. 在本系列工作的前一篇报道中^[3], 我们讨论了 PEK-C 的屈

服行为与断裂行为间的关联. 在此我们将讨论屈服强度与密度及剩余热焓损失等物理量随 t_e 的变化趋势的一致性.

与本实验结果相似, Illers^[8] 研究了物理老化对 PVC 薄膜屈服行为的影响. 在前 8 小时内, 屈服强度随时间急剧增大, 断裂伸长率急剧下降. 随时间继续增长, 观察到的只是屈服强度上升及断裂伸长率下降的趋势. Chang^[4]、Flick^[5] 等人的结果与此相似. 而 Lee^[9]、Yue^[10] 等人的结果为, 物理老化使材料的屈服强度持续增大, 数小时内的变化并不很大.

上述实验结果间的差异是由材料的结构形态及实验条件决定的. 物理老化温度^[2] 及结果形态^[10] 等因素决定了高聚物的结构与物性随时间的变化速率. Struik^[2] 总结了许多实验结果后得出, 松弛时间 τ , 表征高聚物粘弹行为的时间尺度, 与物理老化时间(t_e) 及老化温度(T_a) 间具有如下关系:

$$\tau = k t_e (T_g - T_a) \tag{1}$$

k 为常数. 随 T_a 的增高, 材料的物性随时间的变化速率加快^[11]. 因此, 在低于 T_g 附近当 T_a 恒定进行物理老化时, 材料的结构形态与物性在短时间内即产生显著的变化. 而随 t_e 的增长, 材料的结构形态与物性随时间的变化速率急剧减慢. 这种现象是物理老化过程的自衰减性^[2] (Self-delaying) 的体现.

比较图 1、图 3 及图 4 可知, PEK-C 的密度、剩余热焓损失及屈服强度随 t_e 的变化趋势相同, 如图 5 所示. 随 t_e 的增长, 剩余热焓损失与屈服强度近似成线性关系, 这与文献 [5, 12] 的结果相近. 与 Chang^[4] 等人的结果不同的是, PEK-C 的密度与剩余热焓损失随 t_e 的变化趋势相同, 两者间存在着很好的线性关系. 这一结果说明, 屈服强度随时间的变化速率与体积松弛和热焓松弛速率相近. 因此, 在 200 °C 下放置过程中, PEK-C 的屈服强度、密度、剩余热焓损失等宏观性质随时间的变化是由同一种微观结构松弛机制所决定的, 其结构形态的变化仅是分子链间排列逐渐紧密的结果^[5]. 这也是其屈服强度对密度的变化极为敏感^[5] 的原因.

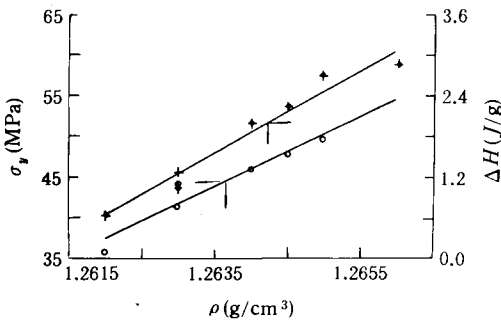


Fig. 5 Tensile yield strength and excess enthalpy loss versus density for PEK-C with various retaining time at 200 °C

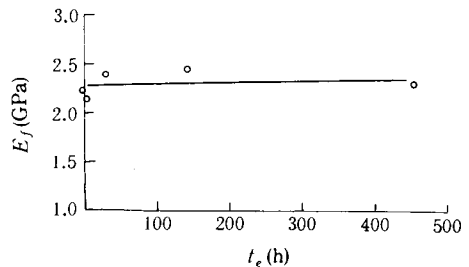


Fig. 6 Flexural Modulus of PEK-C as a function of retaining time at 200 °C. Test temperature was 199 °C

许多研究结果表明^[2,7],物理老化使高聚物材料的弹性模量增大,而对 PEK-C 来说,其在 199 ℃ 下的弯曲模量基本不随 t_r 变化,如图 6 所示。Flick^[19] 对双酚 A 聚碳酸酯的实验结果与此相似,认为这可能是由于预期密度增大而导致模量的增加在实验误差范围以内的缘故。

3. 应力松弛行为

本实验发现,PEK-C 在 199 ℃ 下的应力松弛行为随 t_r 的增长而发生很大变化,如

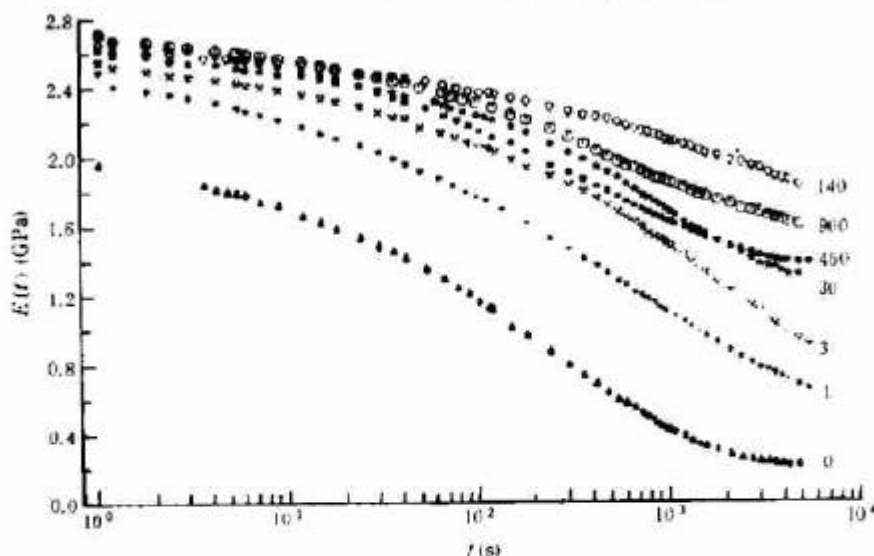


Fig. 7 Tensile stress relaxation curves of PEK-C with different retaining time at 200 ℃ as indicated. Test temperature was 199 ℃

图 7 所示,相对于淬火试样, t_r 为 1 小时的试样的起始拉伸应力松弛模量已明显增大,而 t_r 大于 1 小时的各试样的起始松弛模量虽略有增加但差别很小。随 t_r 的增长,应力松弛速率明显减慢,但 t_r 为 450 小时及 900 小时的试样的应力松弛速率又明显增大。

由图 7 可知,淬火试样的应力松弛速率较大,松弛时间在 10^2 秒数量级,说明 PEK-C 在 199 ℃ 下的分子链段的运动活性较大,因而在此温度下其体积、焓和熵等向平衡态趋近的速率较大,导致其宏观物性如密度、剩余热焓损失及屈服强度等在短时间内发生较大变化。随 t_r 的增长,物理老化过程的自衰减性使其应力松弛速率及宏观物性随时间的变化速率明显减慢。

在应力松弛实验过程中发现,淬火试样经 90 分钟的应力松弛实验后未产生银纹,而



Fig. 8 Photograph of crazes of PEK-C with 900 hours retaining time at 200 ℃ after tensile relaxation experiment. The magnification is about 160

其它试样在边缘及内部均有不同程度的银纹产生. 而且随 t_e 的增长, 银纹产生的数量增多, 尺寸增大, 银纹出现的时间缩短. 图 8 是利用普通光学显微镜拍摄的 t_e 为 900 小时试样内部的银纹的照片.

应力松弛行为与形变间有着密切的联系^[13,14]. 在应力松弛过程中, 材料内部的银纹孕育的时间强烈地依赖于拉伸比^[14]. 淬火试样在应力松弛过程中不产生银纹, 说明本实验所加应变(1%)是合适的. 因此, 银纹出现的现象与材料的结构形态的变化有关. 在低应力作用下产生银纹往往是材料脆性断裂的前奏. 随 t_e 的增长, 银纹产生的数量增多, 尺寸增大, 银纹出现的时间缩短以及前述的断裂伸长率急剧减小的现象都说明, 在 200℃ 下放置过程中, 物理老化使 PEK-C 在外力作用下分子链间相对滑移运动变得困难, 应力松弛时间变长, 在未达到松弛时间时试样内部就可能引发银纹^[15].

t_e 为 450 小时及 900 小时的试样在应力松弛过程中短时间内即产生大量垂直于应力方向的银纹. 这些银纹的扩展和跨越银纹两表面的原纤维承受应力而发生屈服^[16]以及新的银纹的产生使得应力松弛速率反而较 t_e 为 140 小时的试样为大.

参 考 文 献

- [1] Simon, F., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **1931**, 203, 219
- [2] Struik, L. C. E., "Physical aging in Amorphous Polymers and other Materials", Elsevier, Amsterdam, 1978
- [3] 杨宇明、何天白、余赋生, 高分子学报, 1994, (1), 34
- [4] Chang, T. -D., Brittain, J. O., *Polym. Eng. Sci.*, **1982**, 22, 1221
- [5] Flick, J. R., Petrie, S. E. B., in "Structure and Properties of Amorphous Polymers", Ed. Walton, A. G., Elsevier, Amsterdam, **1980**
- [6] 钱保功、许观潘、余赋生, "高聚物的转变与松弛", 科学出版社, **1986**
- [7] Arzak, A., Eguiazabal, J. I., Nazabal, J., *Polym. Eng. Sci.*, 1991, 31, 586
- [8] Illers, K. H., *Makromol. Chem.*, **1969**, 127, 1
- [9] Lee, H. H.D., Mc Garry, F. J., *J. Macromol. Sci. - Phys.*, **1990**, B29, 11
- [10] Yue, C. Y., Msuya, W. F., *J. Mater. Sci. Lett.*, **1990**, 9, 985
- [11] Golden, J. H., Hammant, B. L., Hazell, E. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1967**, 11, 1571
- [12] Aref-Azar, A., Biddlestone, F., Hay, J. N., Haward, R. N., *Polymer*, **1983**, 24, 1245
- [13] Nielsen, L. E., "Mechanical Properties of Polymers and composites", Marcel Dekker, New York, **1974**
- [14] Bruller, O. S., *Polymer*, **1978**, 19, 1195
- [15] 邬润德、王 薇、张九渊, 高分子材料科学与工程, **1988**, 1, 44
- [16] 李斌才, "高聚物的结构和物理性质", 科学出版社, **1989**

THE FRACTURE BEHAVIOR OF POLY (PHENYLENE ETHER KETONE) AT ELEVATED TEMPERATURE FOR LONG TERMS

2. EFFECT OF PHYSICAL AGING

YANG Yuming, HE Tianbai, YU Fusheng

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022)

ABSTRACT

The effect of physical aging on the properties of poly(phenylene ether ketone) has been studied. With increasing the aging time at 200 °C, the stress relaxation rate decreased pronouncedly, while the yield strength, the density, and the excess enthalpy loss increased markedly within the first ten hours. On further aging, only a slow asymptotic approach to equilibrium properties was observed. The time-dependence of the above physical properties was discussed. The occurrence of craze for aged samples during stress relaxation could be attributed to the densification of the glassy matrix in the course of physical aging.

Key words Poly (phenylene ether ketone), Density, Enthalpy relaxation, Yield strength, Stress relaxation, Craze