

酞侧基聚芳醚酮的应力松弛 与屈服行为的模型解析*

韩艳春 杨宇明 李滨耀

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 根据不同温度下酞侧基聚芳醚酮 (PEK-C) 的应力松弛曲线及时-温等效原理, 得到了 PEK-C 在任意参考温度下的总曲线. 应用 Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 模型定量解释了应力松弛现象的温度依赖性, 并通过 KWW 模型建立了应力松弛现象与屈服行为间的相关性.

关键词 酞侧基聚芳醚酮, 应力松弛, 总曲线, 时-温等效原理, 屈服行为, KWW 模型

应力松弛现象是高聚物粘弹性的表现^[1,2]. 描述应力松弛现象的模型有多种^[3], 我们用 Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 模型^[4-6]对酞侧基聚芳醚酮的应力松弛现象进行解析. KWW 模型不仅可以很好地描述应力松弛现象, 而且还可以描述象介电、体积及热焓等其它宏观松弛现象^[7-9], 并可扩展到非线性粘弹性理论及屈服行为等. 从而可通过 KWW 模型分析各种性质之间的相关性.

KWW 模型认为, 在短时间内, 原始松弛部分与其复杂环境的相互作用可以忽略不计, 松弛速率 $W_0 = 1/\tau_0$ 是不依赖于时间并对所有松弛部分是相同的. 然而时间长时情形就不同了, 原始松弛部分可通过分子的、离子的、电子的及其它相互作用与其复杂的环境发生作用, 通过协同等运动来响应其复杂的环境. 在时间足够长时, 即 $t_c \gg W_c^{-1}$ (复杂体系协同反应的特征频率) 时, 松弛速率 $W(t)$ 将随时间而变小. 通过对一些复杂体系的研究^[10], $W(t)$ 可表述为下列形式:

$$W(t) = \begin{cases} W_0 & W_c t \ll 1 \\ W_0 (W_c t)^{-n} & W_c t \gg 1 \quad 0 < n < 1 \end{cases} \quad (1)$$

其中 n 是原始松弛部分与其复杂环境相互作用的强度.

根据依赖于时间的松弛速率, 松弛量 Q 可以用下述方程描述:

$$\frac{dQ}{dt} = -W(t)Q \quad (3)$$

$$\text{积分得: } \frac{Q(t)}{Q(0)} = \Phi(t) = \exp(-t/\tau_0) \quad W_c t \ll 1 \quad (4)$$

$$\Phi(t) = \exp[-(t/\tau_p)^{1-n}] \quad W_c t \gg 1 \quad (5)$$

有效松弛时间 τ_p 与原始松弛时间 τ_0 的关系可由下述表达式表达:

$$\tau_p = [(1-n) W_c^n \tau_0]^{1/(1-n)} \quad (6)$$

有效松弛时间与温度的关系可由 Vogel-Fulcher-Tamann-Hesse (VFTH) 方程来表述^[7]:

$$\tau_p \propto \exp[B/(T-T_0)] \quad (7)$$

B 由 Cohen-Turnbull 表达式给出:

$$B = r v^* / \alpha v_m \quad (8)$$

其中 r 是常数 ($0.5 < r < 1$), v^* 是最小的空隙体积, α 是热膨胀系数, v_m 是聚合物松弛链段的平均体积.

Yee 等人通过研究聚碳酸酯 (PC) 在不同温度及不同形变下的应力松弛行为, 发现屈服点附近的松弛行为与玻璃化转变温度 T_g 附近小形变的松弛行为相近^[11]. 这说明屈服行为与应力松弛行为间是相关的. 本文试图通过 KWW 模型建立起两者之间的定量关系.

1 实验部分

本实验用酞侧基聚芳醚酮 (PEK-C) 是由徐州工程塑料厂根据中国科学院长春应用化学研究所专利技术^[12] 生产的比浓粘度为 0.47 dl/g 的中试产品. 所用样条由约 0.2 mm 厚的模压片裁制, 是有效区为 $30 \times 4 \times 0.2 (\text{mm})^3$ 的哑铃形样条.

应力松弛试验在 1121 型 Instron 材料测试机上完成. 每条试样在测试前均需在实验温度下恒温 10 min, 以达到热平衡. 为保证测试在线性范围内进行, 选应变为 1%, 达此应变的拉速为 20 mm/min. 用秒表精确计时, 按下列公式计算模量:

$$E(t) = \frac{p(t)}{A_0 \varepsilon} \quad (9)$$

其中 $E(t)$ —— t 时应力松弛模量

$p(t)$ —— t 时载荷

A_0 ——样品原始横截面积

ε ——应变

2 结果与讨论

图 1 示出了 PEK-C 在不同温度下的应力松弛曲线. 根据时-温等效原理, 用水平移法, 得到任意参考温度的总曲线 (图 2). 从图可以看出 PEK-C 在实验温度范围内存在两种转变: α 转变及 β 转变 (动态力学实验也证实了这一实验结果). 这里我们主要对 α 转变进行模型解析.

把 KWW 模型应用到依赖于时间的模量 $E(t)$ 上, 得:

$$\frac{dE(t)}{dt} = -W_0 (W_c t)^{-n} \quad (10)$$

一般来说, 参数 W_0 、 W_c 及 n 是材料的松弛结构的函数, 它们将随温度、物理老化及形变等外部条件的改变而变化. 但当材料的结构达到稳定状态时, (10) 式可积分; 其结果可用下面两个方程来表示:

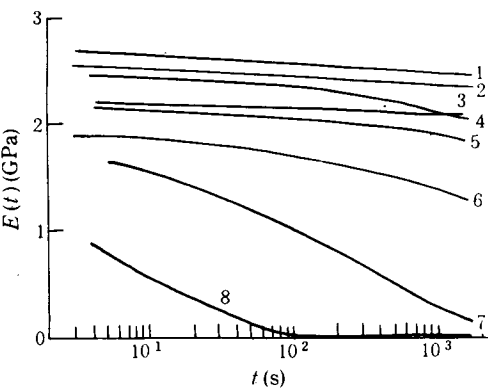


Fig.1 Tensile stress relaxation curves of PEK-C as a function of temperature
T (°C): 1, 20; 2, 40; 3, 70; 4, 100; 5, 120; 6, 160; 7, 180; 8, 190

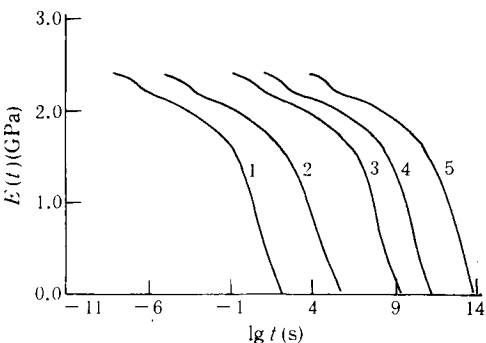


Fig.2 Master curves of PEK-C at different reference temperatures
T (°C): 1, 190; 2, 160; 3, 100; 4, 70; 5, 20

$$E(t)=E_r+\Delta E\exp[-(t/\tau_p)]^{1-n}$$
(11)

$$\tau_p=[(1-n)W_c^n\tau_0]^{1/(1-n)}$$
(12)

其中 E_r 为已松弛模量, ΔE 为松弛强度。
把不同温度下的松弛数据按公式 (11) 经计算机拟合就得到了参数 E_r 、 ΔE 、 τ_p 及 n 对温度的依赖性, 示于表 1。从表 1 可以看出, 计算所得的 ΔE 及 E_r 值基本上不随温度变化而变化, E_r 基本保持在 0.02 GPa, 而 ΔE 则在 2.05 GPa 左右, 拟合结果与实验数据基本一致。

Tab-1 Temperature dependence of E_r 、 ΔE 、 τ_p

温度 (°C)	190	180	160	120	100	70	40	20
E_r (GPa)	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.04	0.01	0.02
ΔE (GPa)	1.98	2.03	1.93	2.04	2.05	2.03	2.06	2.05
τ_p (s)	4.67	2.53×10^2	5.65×10^3	2.84×10^6	1.08×10^8	7.79×10^9	2.17×10^{11}	3.60×10^{12}

n 是 KWW 模型中原始松弛部分与其复杂环境相互作用强度的量度, 即松弛分布宽度。它是模型中最重要的参数。Yee 等发现在玻璃化转变温度附近的 n 值与屈服点附近的 n 值相等, 指出在屈服点附近的松弛与 T_g 附近小形变的松弛行为相近。可见 n 值对研究松弛过程与其它力学性质间的相关性是非常重要的。它一般随温度升高而降低 (图 3), 在未达到玻璃化转变温度之前, n 随温度变化较小, 但接近玻璃化转变温度时, n 随温度有较大变化。

有效松弛时间 τ_p 随温度升高而急剧降低 (图 4), 在接近玻璃化转变温度时, 只有几秒钟。 τ_p 对温度的依赖性在 100 °C 左右出现拐点, 被认为是次级转变存在的结果。从计算得到的有效松弛时间 τ_p 与从总曲线中得到的松弛时间 τ 基本一致, 见表 2。

用水平移动法得到的总曲线与按 KWW 模型拟合得到的曲线基本一致 (图 5)。进

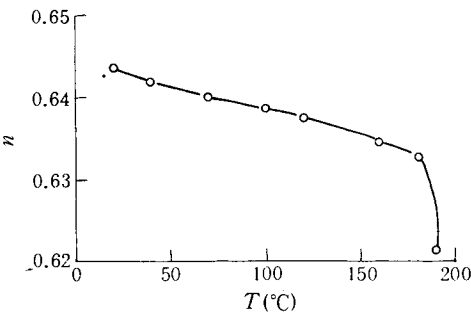


Fig.3 The coupling parameter n of PEK-C as a function of temperature

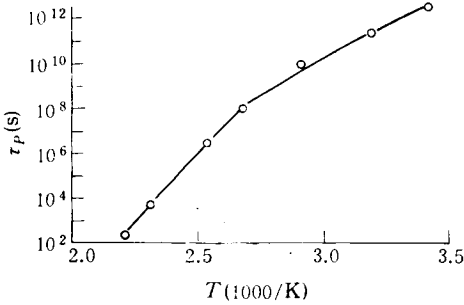


Fig.4 The effective relaxation time of PEK-C as a function of temperature

Tab.2 Comparison of τ and τ_p

$T(^{\circ}\text{C})$	190	180	160	120	100	70	40	20
$\tau(\text{s})$	3.1	170	7×10^3	2×10^6	7×10^7	5.5×10^9	1.5×10^{11}	2.5×10^{12}
$\tau_p(\text{s})$	4.67	2.53×10^2	5.65×10^3	2.84×10^6	1.08×10^8	7.79×10^9	2.17×10^{11}	3.60×10^{12}

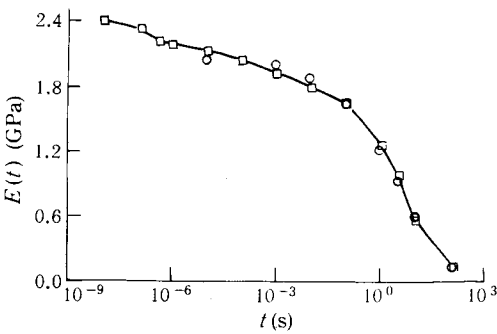


Fig.5 Master curve of PEK-C at reference temperature 190 °C

○, Data of calculation; □, Data of experiment

一步证明了所选择模型的合理性。KWW模型不仅可以很好地描述应力松弛现象，而且还可以扩展到非线性粘弹性理论及屈服行为。在体积回复或物理老化过程中，松弛结构随时间而变，从而改变 KWW 模型中的 n 及 W_c 等参数。Ngai 及 Rendell 等人认为，松弛结构的变化可用偏差 $\delta=(V-V_{\infty})/V_{\infty}$ 或由 $\delta=\Delta\alpha(T_f-T)$ 定义的假想温度 T_f (fictive temperature) 来测量，其中 $\Delta\alpha$ 是液态和玻璃态膨胀系数之差。这样， n 及 W_c 对松弛结构的依赖性可明了地表达为 $n(\delta)$ 或 $n(T_f)$ 。这种定义方法不仅适用于体积回复或物理老化过程，而

且对于热焓回复以及蠕变柔量等都适用^[13]。因此，我们也可以把它经过适当的修改应用到非线性粘弹区。在大形变下，平衡假想温度 $T_{f\infty}$ 不再是常数 T ，将也依赖于 ε ， $n(T_{f\infty}(\varepsilon))$ 将随 ε 而降低， T_f 将以速率 $\tau_0^{-1}[W_c(T_f(t))t]^{-n(T_f(t))}$ 从起始值向 $T_{f\infty}(\varepsilon)$ 松弛，这样 $\varphi(t)=\varphi_0\exp[-(t/\tau_p)^{1-n}]$ 可表示为一般的形式：

$$\varphi(t, t') = \varphi_0 \exp \left[- \int_{t'}^t dt'' \tau_0^{-1} [W_c(t'' - t')] \right]^{-n(T_f(t'))} \tag{13}$$

T_f 接近平衡值可用下式表示：

$$T_f(t) = T_{f\infty}(\varepsilon) - \int_0^t dt' \frac{dT_{f\infty}}{d\varepsilon} \dot{\varepsilon} \varphi(t, t') \quad (14)$$

$\dot{\varepsilon} = -d\varepsilon/dt$ 为形变速率。

如果松弛是几种不同模式组成的, 那么将是它们的加和。用上述扩展的 KWW 模型可解释屈服行为的一般特征, 从 Bankert 和 Yee 的工作中, 可以得出, 屈服现象是由下述两种模式共同作用的结果: (1) 次级模型: 描述低应变未达屈服应力之前应力-应变曲线对 Hooke 定律的偏离。(2) 初级模型: 描述屈服变软及屈服顶点的特征。每一部分模型的贡献都可用方程 (13) 的松弛函数来描述。而总的应力 $\sigma(t)$ 是由初始 σ_α 和次级 σ_β 组成的, 即:

$$\sigma(t) = \sigma_\alpha + \sigma_\beta \quad (15)$$

$$= E_0 \int_0^t dt' \dot{\varepsilon} (f_\alpha \varphi_\alpha + f_\beta \varphi_\beta) \quad (16)$$

f_α 是 σ_α 占总应力 (σ) 的分数, $f_\beta = 1 - f_\alpha$ 是 σ_β 占 σ 的分数。

依赖于松弛结构的松弛参数 n_α 、 $\tau_{0\alpha}$ 、 n_β 、 $\tau_{0\beta}$ 的值一般是不同的, 因为它们代表不同耦合强度的松弛模式。用假想温度 T_f 来描述 n 对结构的依赖性, 则 $n_\alpha = n_\alpha(T_f)$, $n_\beta = n_\beta(T_f)$, 方程 (14) 为:

$$T_f(t) = T_{f\infty}(t) - \int_0^t dt' \frac{dT_{f\infty}}{d\varepsilon} \dot{\varepsilon} (f_\alpha \varphi_\alpha + f_\beta \varphi_\beta) \quad (17)$$

一般 $\tau_{0\alpha}$ 、 $\tau_{0\beta}$ 依赖于 T_f , 而 $\tau_{0\alpha}$ 可简单地用下式表示:

$$\tau_{0\alpha} = \tau_\alpha \exp[(H_A - V\sigma)/RT] \quad (18)$$

这和描述屈服行为的 Eyring 形式 (式 (19)) 相似。

$$\dot{\varepsilon} = A \exp \left[-\frac{(\Delta V - \alpha\sigma)}{RT} \right] \quad (19)$$

实验已证实, Eyring 方程可以很好地描述高聚物的屈服行为。因此, KWW 模型经过扩展可以从理论上很好地描述屈服行为, 并把它与应力松弛间的关系定量地表达出来了。

参 考 文 献

- [1] 尼尔生 L E 著. 高聚物的力学性能, 冯之榴, 陈东霖, 余赋生译. 上海科学技术出版社, 1966
- [2] Ferry J D. "Viscoelastic Properties of Polymer", John Wiley & Sons, Inc., 1970
- [3] Scherer G W. *J Non-Cryst Solids* 1990, **123**: 75
- [4] Ngai K L, Plazek D J. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1986, **24**: 619
- [5] Ngai K L, Fytas G. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1986, **24**: 1683
- [6] Ngai K L, Yee A F. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1991, **29**: 1493
- [7] Ngai K L, Mashimo S, Fytas G. *Macromolecules*, 1988, **21**: 3030
- [8] Rendell R W, Ngai K L, Fong G R, et al. *Macromolecules*, 1987, **20**: 1070
- [9] Ngai K L, Plazek S S, Deo S S. *Macromolecules*, 1987, **20**: 3047
- [10] Rajagopal A K, Teitler S, Ngai K L. *J Phys C*, 1984, **17**: 6611

- [11] Yee A F, Bankert R J, Ngai K L, *et al.* *J Polym Sci Part B: Polym Phys.* 1988, **26**: 2463
[12] 张海春, 陈天禄, 袁雅桂. 中国专利 85108751, 1985
[13] Plazek D J, Ngai K L, Rendell R W. *Polym Eng Sci.* 1984, **24**: 1111

SIMPLE MODELS FOR STRESS RELAXATION AND YIELD BEHAVIOUR OF PHENOLPHTHALEIN POLYETHER KETONE

HAN Yanchun, YANG Yuming, LI Binyao

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract According to stress relaxation curves of phenolphthalein polyether ketone (PEK-C) at different temperatures and the principle of time-temperature equivalence, the master curve of PEK-C at arbitrary reference temperature is obtained. A coupling model (Kohlrausch-Williams-Watts(KWW)) is applied to explain quantitatively stress relaxation behaviour's different temperature dependence and the relationship between stress relaxation and yield behaviour is established through coupling model.

Key words Phenolphthalein polyether ketone, Stress relaxation, Master curve, Time-temperature equivalence, Coupling model, Yield behaviour