

· 研究简报 ·

物理老化对聚甲基丙烯酸甲酯薄膜的玻璃化转变、银纹化特征及力学性能的影响^{*}

沈静姝 叶卫君

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

关键词 聚甲基丙烯酸甲酯, 玻璃化转变, 银纹化, 物理老化

银纹化是聚合物中特有的现象。在应力作用下, 许多非晶聚合物、一些半结晶性聚合物及某些交联聚合物中会产生垂直于正应力方向的银纹。银纹内部存在着高度塑性形变的物质, 称为银纹质。在多数情况下, 它是由沿拉伸应力方向取向而垂直于银纹平面的微纤及相间的空穴排列组成。一般认为银纹的生成是材料脆性断裂的先导, 银纹中的微纤在应力进一步作用下断裂, 导致银纹扩张直到材料的破坏。银纹的产生也受其它因素的影响。大量实验表明, 许多在非退火条件下观察不到银纹的聚合物, 经物理老化即在 T_g 以下热处理, 则很容易出现银纹化现象^[1~3]。物理老化对聚合物力学性能也产生很大影响, 材料可由延性转变为脆性, 而此时材料的化学结构并不发生变化^[6]。由于玻璃态聚合物大多处于一种热力学非平衡态, 其凝聚结构是不稳定的, 在物理老化时其凝聚结构逐步向该温度下的平衡态转化, 这种转化与物理老化的温度及时间有很大的关系。由于高分子链的缠结是聚合物凝聚结构的重要特征, 物理老化条件的差异, 应该对其产生影响。目前对高分子链缠结提出了新的看法, 除分子链不能横穿移动的拓扑缠结外, 又提出了凝聚缠结的概念^[7,8]。这种缠结主要指的是分子链间及链内由于范德华力的相互作用, 使得局部链段相互排列较为紧密, 可以看成是一个个物理缠结点。它与高分子中的拓扑缠结相比, 要弱得多, 但其密度要比拓扑缠结大, 且与热历史有密切关系, 较高温、较长时间的物理老化导致其数量上和强度上的增加^[9]。

本文利用同一浓度浇铸成膜的非晶聚合物聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜, 在相同的温度下物理老化不同时间, 得到凝聚结构不同的试样。然后对其玻璃化转变、银纹化现象及力学性能进行了观察和测定, 并对其相互关系提出了初步的看法。

1 实验

试样为两次分级后的聚甲基丙烯酸甲酯, GPC测得分子量为 $M_w = 1.2 \times 10^6$, 分子量分布为 $M_w / M_n = 1.28$ (分子量远远大于可产生稳定银纹的 PMMA 临界分子量 2.7×10^4)^[1]。在二氯甲烷(CH_2Cl_2)中配制浓度为 2wt% 的浓溶液, 成膜前将溶液搅拌 10 小时以上并立即浇铸成膜。在室温下待溶剂挥发后脱膜, 膜的厚度约 $8\mu\text{m}$ 左右。这些膜分别在 70°C 真空烘箱中物理老化不同的时间。物理老化后的试样用 Perkin Elmer DSC-7 测

^{*} 1995-03-10 收稿; 1995-11-07 修稿; 得到国家科委国家基础性研究重大关键项目——“高分子凝聚态基本物理问题”的资助

量 DSC 升温曲线, 升温速度为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 将膜裁成 $40\text{mm}\times 4\text{mm}$ 的长条试样, 在自制的微拉伸机上以应变速率 $0.18\%/ \text{min}$ 进行慢速拉伸. 同时在 Motic M-400 体视显微镜下观察试样出现银纹到试样断裂的全过程, 并随时测量其应变值. 对将要断裂的试样, 用日立 S-530 扫描电镜进行了观察. 另将试样裁成 $20\text{mm}\times 4\text{mm}$ 的长条试样, 两头贴在自制的纸框中, 在 Instron 1122 型拉力试验机上进行拉伸力学测试, 记录应力-应变曲线, 并计算它们的弹性模量、断裂强度和断裂伸长. 夹具间长度为 20mm , 拉伸速率为 $0.05\text{mm}/\text{min}$, 计算后应变速率为 $0.25\%/ \text{min}$.

2 薄膜的玻璃化转变

由于室温下成膜, 未经物理老化的试样中含有 CH_2Cl_2 溶剂, 故我们对在 70°C 下物理老化一周至十周的试样的 DSC 测量结果进行了比较. 如图 1 所示: 所有的试样在 130°C 都有一个阶跃式的突变, 它与物理老化的时间无关; 另外在 110°C 附近存在一个热焓吸收峰, 此峰与物理老化时间有关, 随老化时间增加, 峰面积增大, 并向高温区移动. 至老化十周时, 该峰已与 130° 的峰合并为一个大峰.

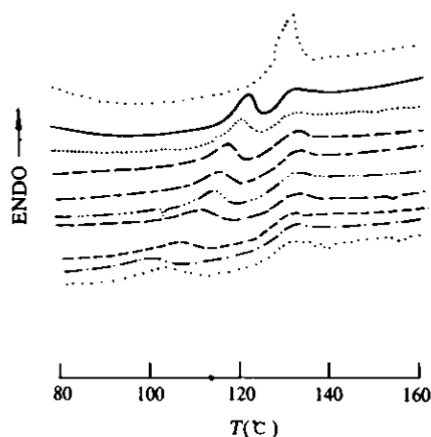


Fig.1 DSC curves of solution-cast films after physical annealing for PMMA Annealing temperature: 70°C ;

Annealing time: 1 week ~ 10 weeks

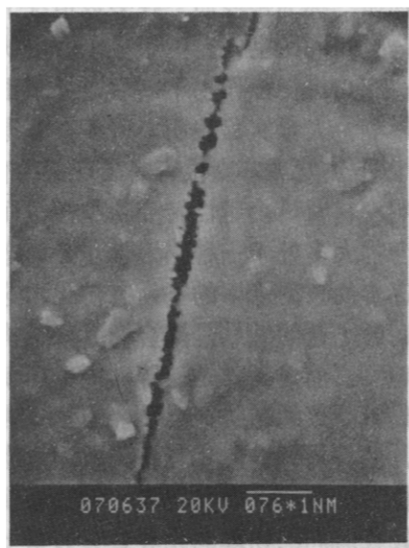


Fig.2 SEM graph of PMMA

3 银纹化特征

银纹化实验结果表明, 不论老化时间长短, 试样内均出现大量银纹. 首先在某些应力集中处(特别是试样边缘和夹头处)银纹开始产生, 然后随拉伸程度的增加, 逐渐大量地生成、聚集并扩大到整个视野. 开始产生的是细而小的银纹, 逐渐发展到试样断裂前的宽而长的银纹. 扫描电镜观察表明(见图 2), 试样断裂前, 其银纹微纤只有少许相联, 多数银纹已发展为微裂纹. 置于微拉伸机上的试样, 刚开始出现银纹时的应变值记为 ϵ_c , 试样发生断裂时的应变记为 ϵ_b , 以 $\epsilon_b - \epsilon_c$ 表征银纹微纤的稳定性. 把所观察的条状试样分成几十个区, 观察各个区内是否产生银纹. 随着拉伸应变的增加, 可以观察到出现银纹的区的数目随之增加. 计算出现银纹的区的数目占总区域数目的百分比, 记为 P . 我们用 P 和 $\epsilon_b - \epsilon_c$ 来表征银纹化特征. 从大量的实验结果可以发现, 随着老化时间的增加,

试样的银纹稳定性 $\varepsilon_b - \varepsilon_c$ 以及出现银纹的区域的百分比 P 逐渐降低, 如下表 1 所示。

Tab.1 Effect of annealing time on craze fibril stability of PMMA thin films cast from methylene chloride solution (annealing time: weeks)

Annealing time	1	4	7	10
$\varepsilon_b - \varepsilon_c$ (%)	1.34	1.28	1.21	1.05
P (%)	60	25	22	18

4 力学性能

在力学性能测试中, 以所得到的应力—应变曲线进行计算, 分别计算膜的弹性模量、位伸强度以及断裂伸长率(如下表 2)。从表中可见, 物理老化时间对试样的弹性模量影响不大, 而其断裂伸长率和拉伸强度却有一定的规律性, 即随老化时间的增加, 两值均呈下降的趋势。

Tab.2 Effect of annealing time on mechanical properties (Drawing rate 0.05mm/min)

Annealing time (weeks)	1	4	7	10
Elastic modulus ($10^9 \text{N}/\text{M}^2$)	2.25	2.72	2.14	2.24
Stress at break ($10^7 \text{N}/\text{M}^2$)	5.97	5.38	4.94	4.27
Extention ratio (%)	3.48	3.05	3.05	2.67

5 讨论

从以上结果可知, 在 70°C 下物理老化时间的长短, 对聚甲基丙烯酸甲酯薄膜的玻璃化转变、银纹稳定性及力学性能均产生影响。PMMA 在室温下浇铸成膜后, 膜中应残存部分未挥发溶剂。裂解色谱已证实未经处理的薄膜试样中, 确实存在重量百分比为 14 % 的 CH_2Cl_2 溶剂, 而在 70°C 真空老化一周后, 已无溶剂检测到, 裂解色谱检测精度为 10^{-9} 。我们的试样均老化一周以上, 可以排除残留溶剂的影响。在成膜过程中, 溶剂分子应参与到 PMMA 的凝聚结构中去。物理老化一周后, 溶剂分子逸出, 由于在固体状态下高分子有较长的松弛时间, 逸去的溶剂分子原来占有的体积不会马上消失。这样, 试样的凝聚结构不稳定, 处于一种热力学非平衡态。

PMMA 是典型的柔性高分子, 又具有极性基团, 分子链成无规线团。其链与链之间、链节与链节之间由于范德华相互作用力, 局部链段会形成一个个凝聚缠结点^[7]。浇铸的 PMMA 薄膜老化一周后其凝聚结构处于非平衡态, 在 70°C 以下继续物理老化, 虽然此时分子大链段不可运动, 但小链段及侧基等运动单元仍可以发生运动。随着老化时间的增加, 试样中的凝聚结构向该温度下的平衡态转化。其结构中由于溶剂分子的逸出而留下的空穴体积就会越来越少, 分子排列愈加紧密, 形成的“凝聚缠结点”的数目和强度就应有所增加。

在 DSC 升温过程中, 这种在物理老化过程中所形成的凝聚缠结点限制了分子链的热运动, 需要吸收更多的能量才能打开缠结, 向高能态转化。因此在 DSC 曲线上产生一个吸热峰。随老化时间的增加, 试样中形成的凝聚缠结点的强度和数量也就越强、越多, 要打开它们需要更多的能量。其吸热峰面积则相应增加, 并逐步移向高温, 与 130°C 的

T_g 峰靠近。

试样在拉伸应力作用下发生银纹化现象,随着微纤银纹的产生,导致了分子链的解缠结和断裂^[1~13],而链的解缠和断裂必然要克服分子链段间相互作用力的影响,凝聚缠结作用强的分子,解缠时要吸收更多的能量。由于成膜条件特别是浓度相同,所有试样中的拓扑缠结应该是一致的,经受不同时间的物理老化后,试样的主要区别是处于不同的凝聚状态,即凝聚缠结的程度不同。短时间老化的试样,由于其凝聚缠结点相对较少也较弱。在相同的应力状态下分子只需克服较小的作用力即可解缠。因而同长时间老化的试样相比,银纹微纤更易形成,微纤稳定性较高, P 值较大。随老化时间增加,则两者呈下降的趋势。

另一方面,从宏观力学角度考虑,正由于银纹的产生吸收了大量的能量,提高了材料抵抗外力破坏的能力。因此,银纹稳定性好、 P 值大的短时间退火试样,其拉伸力学性能应较好,断裂伸长率也较高,即材料延展性较好,断裂应力也应较大。这与实验结果相一致。材料的弹性模量表征的是材料的变形性和刚性程度,物理老化时间对它的影响不大,这也与文献结果一致^[13]。实验所得弹性模量结果,可以看成是在实验误差范围内的波动。

本实验通过改变物理老化的时间来改变试样的凝聚结构,并探讨其对一些性能的影响,为高分子链局部凝聚缠结的存在提供了实验证据。但是要深入了解这种缠结的本质还需要进行大量的、深入的研究。

参 考 文 献

- [1] Michler G H. *Makromol Chem, Macromol Symp*, 1991, 41: 39
- [2] Donald A M, Kramer E J. *Polymer*, 1982, 23: 461
- [3] Berger L L. *Macromolecules*, 1990, 23: 2926
- [4] 沈静姝, 黄清勇. 高分子学报, 1993, (4): 506
- [5] 沈静姝, 崔珊玉, 任宏燕. 高分子学报, 1991, (4): 474
- [6] Cowie J W G, Ferguson R. *Polymer*, 1993, 34: 2135
- [7] 钱人元. “高分子化学与物理专论”, 林尚安等编. 广州: 中山大学出版社, 1984, 139
- [8] Qian R. China-UK Bilateral Conference on Polymer Science, Beijing, China, 1992, 2
- [9] 沈德言, 钱人元. 高分子通报, 1993, (4): 193
- [10] Plummer C J G, Donald A M. *Polymer*, 1991, 32: 409
- [11] Berger L L. *Macromolecules*, 1989, 22: 3162
- [12] Donald A M, Kramer E J. *J. Polym Sci*, 1982, 20: 899
- [13] 朱锡雄, 朱国瑞. 高分子材料强度学, 杭州: 浙江大学出版社, 1992, 228

EFFECT OF ANNEALING TIME ON THE GLASS TRANSITION, CRAZING AND MECHANICAL PROPERTIES FOR CAST FILMS OF POLY (METHYL METHACRYLATE)

SHEN Jingshu YE Weijun

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract Thin films of poly (methyl methacrylate) (PMMA) were prepared by casting 2wt% methylene chloride solution. These films were annealed at 70 °C for different times respectively. The glass transition, the polymer crazing and the mechanical properties of annealed PMMA films were studied. The results show that the craze fibril stability, stretching stress and extension ratio at break decrease and the enthalpy endo-peak on the DSC curve shift toward higher temperature as the annealing time increases. It means that the physical aging time strongly affects the condensed entanglement of macromolecular chains in PMMA films.

Key words Poly (methyl methacrylate), Glass transition, Crazing, Physical annealing