

非晶聚氯乙烯玻璃化转变过程 弛豫时间的温度依赖性研究*

王亚明, 李健

(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)

摘 要 通过对非晶聚氯乙烯 α 内耗峰峰温与测量频率的实验结果的拟合, 提出了一种新的玻璃化转变附近弛豫时间的表达式, 不仅很好地拟合了实验结果, 给出调节参量合理的物理意义, 而且为 Kauzmann 疑题(paradox)提供了一个合理的解决。

关键词 非晶聚氯乙烯, 玻璃化转变, 弛豫时间, 温度依赖性

动态力学测量是研究非晶聚合物分子运动的重要手段, 关于“ α 内耗峰是伴随玻璃化转变而存在的主转变弛豫过程”这一现象已广泛为人们所接受^[1~3]。 α 峰是弛豫峰, 峰温与测量频率有强烈的依赖关系^[4]。值得注意的是非晶聚合物在玻璃化转变附近其 α 内耗峰峰温对测量频率的响应并不满足 Arrhenius 关系^[5~6]。内耗峰峰温与测量频率的定量表达一直是一个有待深入的问题。已有一些模型(或表达式)被提出来拟合实验结果^[7~9], 这些公式虽能对非晶材料玻璃化转变附近某一温区的实验结果给出较好的拟合, 而难以赋予调节参量合理的物理意义。在以前的工作中^[10], 我们用恒自由体积的动态力学实验证实了玻璃化转变过程的激活能是自由体积的函数, 在此基础上, 本文提出了一种新的弛豫时间表达式, 很好地拟合了非晶聚氯乙烯(PVC)动态力学的实验结果, 不仅给予调节参量合理的物理意义, 而且为 Kauzmann 疑题(paradox)提供了一个合理的解决。

1 实验部分

1.1 样品制备

选择典型的线型非晶 PVC 作为实验材料。在纯 PVC 粒料中加入 2% 的硬脂酸盐, 并于 150℃ 混合 12min, 充分搅拌, 再在 175℃ 压成板状, 降温成型。样品的有效尺寸为 15.3 × 9 × 1.9mm³。

1.2 动态力学测量

动态力学测量是在美国 IMASS 公司生产的 DYNASTAT 粘弹谱仪上进行的。实验采用阶梯降温测量, 温度范围为 125~60℃, 采点的温度间隔为 1℃, 每个温度点从 40~0.04Hz 等对数间隔扫描 7 个频率点。测量结果取每个 α 内耗峰峰温倒数与相应的测量频率的对数作图, 如图 1 所示。

* 1996-10-03 收稿, 1997-01-20 修稿

2 结果与讨论

在 α 内耗峰峰温外,测量频率和弛豫时间近似满足 $2\pi f\tau = 1$,如果我们假定 T_g 附近的弛豫时间 τ 可以描述为 Arrhenius 关系

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta H/RT) \quad (1)$$

τ_0 为弛豫时间常数, ΔH 为激活能, R 为气体常数,代入实验结果进行拟合,发现 $\tau_0 \sim 10^{-80}$ s,这对真实材料来说太小了.

为了探索合理的弛豫时间表达关系,我们进行了如下几种考虑:

(1)考虑构型熵对弛豫时间的影响

Arrhenius 关系更精确的表达应为

$$\tau = \tau'_0 \exp((\Delta H/RT) - (\Delta S/R)) \quad (2)$$

其中 ΔS 为结构熵变.对于金属等小分子材料,温度变化引起的熵变一般可以忽略,而对于长链结构的非晶聚合物来说,熵变的影响应该考虑. Bauwens 在解释 T_g 附近的物理老化现象时也给出了类似的定量关系^[11]

$$\tau = \tau'_0 \exp(\Delta H/RT - C'T) \quad (3)$$

但得出的 ΔH 及 τ'_0 都缺乏合理的物理意义.另一方面,当把 τ 表示为上式时,得到:

$$\ln f = C'T - \ln 2\pi\tau'_0 - \Delta H/(RT) \quad (4)$$

这样得出的理论曲线与实验曲线不符,见图 1.

(2)WLF 方程^[12]对于聚合物体系是一个很好的经验公式,它的等价形式是 Vogel^[13]方程

$$\tau = A \exp(B/(T - T_0')) \quad (5)$$

这里 A 、 B 和 T_0' 为材料常数,其中 T_0' 为实验测得的 T_g 以下 50K,这个关系虽然能对实验曲线进行较好的拟合,但式中的 T_0' 和 B 没有明确的物理意义,而且上式并没有考虑到 T_g 会随降温速率及其它因素的变化而变化.

(3)在以前的工作中,我们用恒自由体积的动态力学实验^[10]证实了激活能是自由体积 V_f 的函数,即 $\Delta H \approx \gamma'/(V_f)^m$,其中 γ' 为激活常数, $m > 0$. 根据 Fox 及 Flory 提出的自由体积模型^[14], $V_f \propto (T - T_g)$,在玻璃态下,由于聚合物链段的运动被冻结, V_f 保持一恒定值.然而,大量有关物理老化^[15]的实验事实表明,非晶聚合物在实验测得 T_g 时的 V_f 并不是完全不变的,而是存在着一个结构随时间明显变化的物理老化区, T_0 是老化区的下限温度 (PVC 的 T_0 约为 240K^[16]).在这个温度以下,与 T_g 转变过程有关的链段运动停止,材料

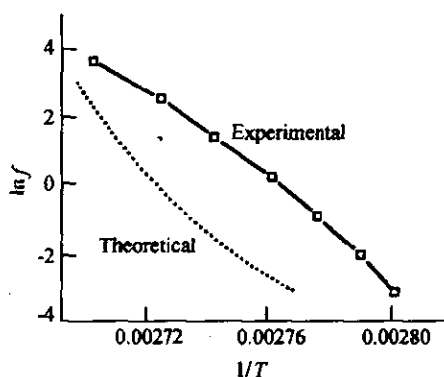


Fig. 1 Plots of experimental results of $\ln f$ against $1/T$ for α internal friction for amorphous PVC, in which (f) refers to experimental frequency and (T) refers to the temperature of maximum loss in constant experiments. Full line is experimental data. Dashed line shows an attempted fit by considering the effects of entropy on relaxation time (equation 4)

全不变的,而是存在着一个结构随时间明显变化的物理老化区, T_0 是老化区的下限温度 (PVC 的 T_0 约为 240K^[16]).在这个温度以下,与 T_g 转变过程有关的链段运动停止,材料

进入“真正的理想玻璃态”。“理想玻璃”这个概念是 Angell^[13]在假定 Kauzmann 疑题 (paradox)^[17]存在的基础上提出来的, Angell 认为 T_g 越接近 T_0 , 玻璃越理想, 因此玻璃的理想性是熵在 T_g 冻结的量度(当 T_g 为 T_0 时, 熵应为零), 这样, 我们把自由体积表示为 $V_f \propto (T - T_0)$, 由此激活能可表述为

$$\Delta H \approx \gamma' / (V_f)^m \approx \gamma' / (T - T_0)^m \quad (6)$$

代入 Arrhenius 关系, 可近似得到下式

$$\tau = \tau_0 \exp(\gamma' / (RT(T - T_0)^m)) \quad (7)$$

将 PVC 的实验数据代入上式, T_0 取 240K, 拟合结果为

$$m = 2.4 \quad \tau_0 = 1.13 \times 10^{-11} \text{ s}$$

$$\Delta H |_{356.8 \sim 370.4 \text{ K}} = 18.8 \sim 14.5 \text{ kcal/mol}$$

由 $\ln \tau$ 对 $1/(T(T - 240)^{2.4})$ 作图, 得到很好的线性, 见图 2。

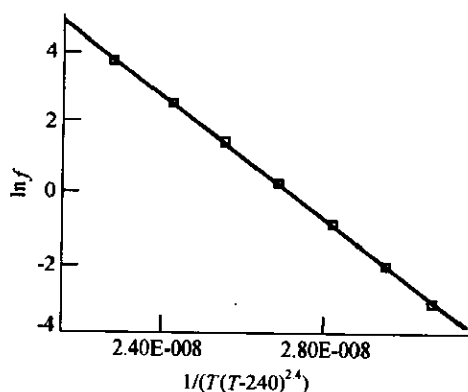


Fig. 2 Plot of an attempted fit to the data of fig. 1 by considering the effects of free volume on the activation energy of the glass transition for amorphous PVC

从拟合的结果看, τ_0 比单个原子跳跃的频率要大, 温度对 ΔH 有很大的影响, 在实验的温度范围内, ΔH 为 18.8~14.5 kcal/mol, 这是因为非晶聚合物的玻璃化转变过程与分子链段间的协同运动相关联, 在玻璃化转变区, 由于温度较低, 自由体积的影响造成链段的弛豫不再是一般的活化过程, 而具有强烈的自由体积依赖性。

同时, (7) 式能给 Kauzmann 疑题提供一个合理的解决。Kauzmann 本人对负熵疑题的解释为在达到熵值为零之前, 玻璃态首先过渡到晶态^[14], 但对于非晶聚合物, 很难想象它会完全晶化。然而, 根据 (7) 式, 当 $T = T_0$ 时, τ 发散, 所以当 T 小于 T_0 时, 并不会出现负熵。

需要指出的是, 本文的计算方法虽然很好地描述了非晶 PVC 玻璃化转变附近的 τ 对 T 的依赖关系, 但有一个问题是作了近似处理的: 就是激活能的分布。对于聚合物来说, 上面得出的 ΔH 只是一个平均值。

REFERENCES

- 1 Word I M. Mechanical Properties of solid polymers. 2nd Ed, New York: Wiley, 1983. 193
- 2 Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymers. New York: Wiley, 1980. 321
- 3 Qian Baogong (钱保功), Xu Guanfan (许观藩), Yu Fusheng (余赋生), et al. Transition and Relaxation of Polymers (聚合物的转变与松弛). Beijing: Academic Press, 1986. 9~10
- 4 Murayama T. Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material. New York: Elsevier, 1978. 19~21
- 5 Nielsen L E. Mechanical Properties of Polymers and Composites. New York: Marcel Dekker Inc., 1974. 164
- 6 McCrum N G. Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solid. London: Wiley, 1967. 255
- 7 Moynihan C T, Easteal A J, Debolt M A, et al. J Am Ceram Soc, 1976, 59: 12

- 8 Hodge I M. *Macromolecules*, 1987, 20:2897~2908
- 9 Huang J, Gupta P K. *J Non-cryst. Solids*, 1992, 139:239
- 10 Li Jian (李 健), Zhang Lide(张立德), Gong Peng(龚 蓬), *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1994, 4:499~503
- 11 Bauwens-Crowet C, Bauwens J C. *Polymer*, 1987, 28:1863~1868
- 12 Williams M L, Landel R F, Ferry J D. *J Am Chem Soc*, 1955, 77:3701
- 13 Williams G. *J of Non-Cryst. Solids*, 1991, 131~133:1~12; Vogel H. *Physik Z*, 1921, 22:645~646
- 14 Fox T G, Flory P J. *J Polym Sci*, 1954, 14:315
- 15 Struik L C E. *Physical Aging in Amorphous Polymers and other Materials*. New York:Elsevier, 1978, 26
- 16 Angell C A. *J Am Ceram Soc*, 1968, 51:117
- 17 Kauzmann W, *Chem Rev*, 1948, 42:219

TEMPERATURE DEPENDENCE OF RELAXATION TIME IN PVC THROUGH THE RUBBER-GLASS TRANSITION

WANG Yaming, LI Jian

(*Laboratory of Internal Friction and Defects in Solids, Institute of Solid State Physics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031*)

Abstract A new relationship between relaxation time and temperature through the rubber-glass transition in amorphous polymers is proposed, by fitting the dynamic mechanical data of amorphous PVC. A satisfactory agreement between experimental data and theory is obtained, and clear physical meaning is given for each parameters. Especially, this relationship provides a reasonable resolution for Kauzmann paradox.

Key words Amorphous PVC, Glass transition, Relaxation time