

动态力学温度谱分析的新方法及其应用

IV. 从动态力学温度谱求两相聚合物的双活化能和应力松弛*

黄建华

(上海交通大学复合材料研究所, 上海, 邮政编码: 200030)

孙桐

(中国纺织大学化纤系, 上海, 邮政编码: 200031)

摘 要

提出用两个热流变简单粘弹体的并联体系作为两相聚合物的粘弹模型, 将先前的动态力学温度谱分析方法推广到两相聚合物中去。运用这种新方法从动态力学数据求出了 PET/70PHB 共聚物的双活化能, 其中 150°C 左右的转变活化能为 71.9kcal/mol, 70°C 左右的转变活化能为 117.5kcal/mol, 这一数值与文献上 PET/60PHB 这个转变的活化能 120kcal/mol 相接近。文中还计算了共聚物在不同温度下的 10s 应力松弛模量, 所得结果与实测值相吻合。

关键词 动态力学性质、应力松弛、两相聚合物、活化能、粘弹性

在已报道的本系列工作中^[1,2], 曾提出了从动态力学温度谱求移动因子 $g_T(T)$ 和其它粘弹函数的新方法。从原理上讲, 这个方法对服从时-温迭加原理的粘弹体, 或所谓“热流变简单材料”在线性粘弹范围内都是适用的。对于不服从时-温迭加原理的粘弹体, 或所谓“热流变复杂材料”, 上述方法当然不适用。象众多的两相或多相共聚物、共混物体系, 都属于后一种^[3]。本文试图将先前提出的方法作进一步的推广, 使之能够从两相聚合物的动态力学温度谱求出时-温关系及其它粘弹函数。

理 论 分 析

为方便介绍, 先用较为简洁的方式对原先方法的理论框架作一说明。在固定角频率 ω_0 下线性粘弹体的动态模量与温度的依赖关系可表示如下:

$$E'(\omega_0, T) = E_0 + \sum_{i=1}^N \frac{\omega_0^2 \tau_i(T)^2}{1 + \omega_0^2 \tau_i(T)^2} E_i \quad (1)$$

$$E''(\omega_0, T) = \sum_{i=1}^N \frac{\omega_0 \tau_i(T)}{1 + \omega_0^2 \tau_i(T)^2} E_i \quad (2)$$

我们将移动因子表示为:

* 1991年4月3日收到;得到霍英东教育基金会的资助

$$a_{T'}(T) = \tau_i(T)/\tau_i(T') \quad (3)$$

式中 T' 指某参考温度。熟知对热流变简单材料, $a_{T'}(T)$ 的值取决于 T 和 T' , 而与 i 无关。

考察式(1、2)中的 $\omega_0 \tau_i(T)$, 它是温度 T 的函数。若将使得 $\omega_0 \tau_i(T) = 1$ 所对应的温度记为 T_i , 即 $\omega_0 \tau_i(T_i) = 1$, 则

$$\omega_0 \tau_i(T) = \omega_0 \tau_i(T_i) a_{T_i}(T) = a_{T_i}(T) \quad (4)$$

将上式代入式(1)和(2), 得:

$$E'(\omega_0, T) = E_0 + \sum_{i=1}^N \frac{a_{T_i}(T)^2}{1 + a_{T_i}(T)^2} E_i \quad (5)$$

$$E''(\omega_0, T) = \sum_{i=1}^N \frac{a_{T_i}(T)}{1 + a_{T_i}(T)^2} E_i \quad (6)$$

如所周知, 一定温度下的 τ_i - E_i 关系构成了离散松弛时间谱。仿照这种说法, 这里把一定频率下的 T_i - E_i 关系称为离散松弛温度谱, 而 T_i 和 τ_i 的关系由式(4)给出。若将式(6)中的变量 T 取 T_1, T_2, \dots, T_N 值, 则可得到如下 N 个方程组成的方程组:

$$E''(\omega_0, T_j) = \sum_{i=1}^N \frac{a_{T_i}(T_j)}{1 + a_{T_i}(T_j)^2} E_i, \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (7)$$

若材料的 $a_T(T)$ 和 $T_i (i = 1, \dots, N)$ 已知, $E''(\omega_0, T_j)$ 可从动态力学温度谱上获得, 则式(7)成为含 N 个未知数 ($E_i, i = 1, \dots, N$) 的 N 元线性方程组。求得这个方程组的解就得到了松弛谱^[1]。由此还可计算其它的粘弹函数。若 $a_T(T)$ 未知, 则可选取 $a_T(T)$ 的逼近函数 $\tilde{a}_T(T)$, 代入式(7)解出 E_i 的逼近值 \tilde{E}_i , 再代入式(5)的右端算出 $E'(\omega_0, T)$ 的逼近函数 $\tilde{E}'(\omega_0, T)$ 。以 \tilde{E}' 与 E' 的距离为目标函数, 便可用最优化方法确定 $a_T(T)$ ^[2] 至于 T_i 的确定, 可将松弛温度分布作均匀分布处理, 并选取适当的 N 值。这样的近似一般都是可以接受的。

对于两相聚合物, 由于式(3)不再成立, 上述方法自然不再适用。然而, 能否利用以上方法的基本思想, 从两相聚合物的动态力学温度谱求出时-温关系及其它粘弹函数呢? 鉴于一般认为两相聚合物应有两个 a_T , 我们设想用两个 a_T 不同的热流变简单粘弹体的并联或串联组合作为两相聚合物的粘弹模型, 并通过分析这种模型的动态模量与组份粘弹体 a_T 及松弛谱的关系, 找出求取双 a_T 及其它粘弹函数的方法。下面讨论的是两个 a_T 不同的热流变简单粘弹体并联的情况, 并假设 $\tan \delta - T$ 图上有双峰出现(如图1, 这在两相聚合物的动态谱上是经常出现的)。为便于叙述, 对符号作如下简写:

$$E'_j = E'(\omega_0, T_j), \quad E''_j = E''(\omega_0, T_j), \quad a_{ij} = a_{T_i}(T_j), \\ A_{ij} = a_{ij}/(1 + a_{ij}^2)$$

如此, 两个热流变简单粘弹体 I 和 II 的并联模型的虚数模量可表示为:

$$E''_j = (E''_j)_I + (E''_j)_{II} = \sum_{i=1}^N (A_{ij})_I (E_i)_I + \sum_{i=1}^N (A_{ij})_{II} (E_i)_{II} \\ = \sum_{i=1}^{M-1} (A_{ij})_I [(E_i)_I + (E_i)_{II}] + \sum_{i=M}^N (A_{ij})_{II} [(E_i)_I + (E_i)_{II}]$$

$$+ \sum_{i=1}^{M-1} (E_i)_{II} [(A_{ii})_{II} - (A_{ii})_{I}] + \sum_{i=M}^N (E_i)_{I} [(A_{ii})_{I} - (A_{ii})_{II}] \quad (8)$$

式中下标 I 和 II 分别表示粘弹体 I 和 II 的粘弹函数。 T_M 为 $\tan \delta - T$ 图双峰间的峰谷温度(如图 1 所示)。显然, 在 $T < T_M$ 和 $T > T_M$ 两个温度区域中, 体系分别以一种松弛过程为主。从唯象的角度看, 即分别以一种松弛谱为主。为确定起见, 不妨设:

$$T_i < T_M \text{ 时, } (E_i)_I > (E_i)_{II}$$

$$T_i \geq T_M \text{ 时, } (E_i)_{II} > (E_i)_I$$

如此易见式(8)的末尾两项为小量, 在此忽略不计。再利用下面的简写符号:

$$(E_i)_T = (E_i)_I + (E_i)_{II} \quad (9)$$

$$a_{ij}^* = \begin{cases} (a_{ij})_I, & \text{当 } 1 \leq i \leq M-1 \\ (a_{ij})_{II}, & \text{当 } M \leq i \leq N \end{cases} \quad (10)$$

从而式(8)简化为:

$$E''_j = \sum_{i=1}^N A_{ij}^* (E_i)_T \quad (11)$$

其中

$$A_{ij}^* = \frac{a_{ij}^{*2}}{1 + a_{ij}^{*2}}$$

同理, 可以推得体系的实数模量为:

$$E'_j = (E_0)_T + \sum_{i=1}^N \frac{a_{ij}^{*2}}{1 + a_{ij}^{*2}} (E_i)_T \quad (12)$$

式中, $(E_0)_T = (E_0)_I + (E_0)_{II}$ 。比较式(11)和式(6), 只须将 $E''_j (j = 1, 2, \dots, N)$ 和 a_{ij}^* 代入式(11)求解, 即得体系总的松弛谱 $(E_i)_T (i = 1, \dots, N)$ 。从而还可计算体系的其它粘弹函数, 如应力松弛模量(推导从略):

$$E(t, T) = (E_0)_T + \sum_{i=1}^N (E_i)_T \exp \left\{ -\frac{\omega_0 t}{a_{Tj}(T)^*} \right\} \quad (13)$$

当 a_{ij}^* 未知, 可以设逼近函数 \tilde{a}_{ij}^* 代入式(11), 结合式(12), 用最优化方法确定 a_{ij}^* , 具体计算方法与前述热流变简单材料的情形相同^[2], 在此不再赘述。

实 验 部 分

1. 材料

PET/70PHB 共聚酯 ($\eta_{inh} = 0.77$) 系按文献[4]的方法合成。将聚合物在 300°C 下热压, 取出后迅速投入冷水骤冷, 得到厚度约 0.1mm 的薄膜。再在 250°C 下热处理 15 分钟, 最后制成长条状试样。

2. 方法

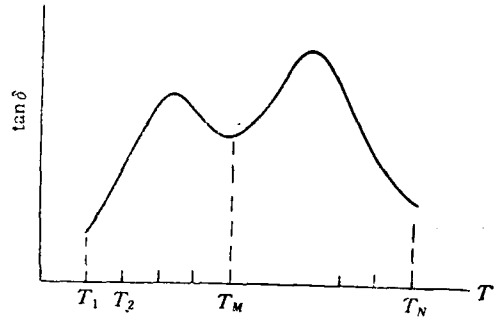


Fig. 1 The schematic diagram of mechanical loss for two-phase polymers considered in the present work

对数比浓粘度 (η_{inh}) 是在 50/50 (w/w) 苯酚/四氯化碳溶液中测定。溶液的浓度为 0.5g/100ml, 温度为 25℃。动态力学性能测试在日本产 TMI DDV-II-EA 型粘弹谱仪上进行。固定频率 110 Hz, 升温速度 2℃/min。10 秒应力松弛试验采用英国产 Instron-1122 型万能电子强力仪, 试样应变方式为 1% 定伸长。

结果与讨论

图 2 是 PET/70PHB 共聚物薄膜的动态力学温度谱。图中明显地出现了两个内耗峰, 其特征参数见表 1。

Tab. 1 The mechanical loss of relaxation-I and II for PET/70PHB copolymer and corresponding activation energies determined by dynamic data

| Relaxation-I | | | Relaxation-II | | | $T_M(^\circ\text{C})$ | R_1 |
|--------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------|-------|
| $\tan\delta_{max}$ | $T_{max}(^\circ\text{C})$ | ΔH (kcal/mol) | $\tan\delta_{max}$ | $T_{max}(^\circ\text{C})$ | ΔH (kcal/mol) | | |
| 0.142 | 70.7 | 117.5 | 0.174 | 150.7 | 71.9 | 98.6 | 0.055 |

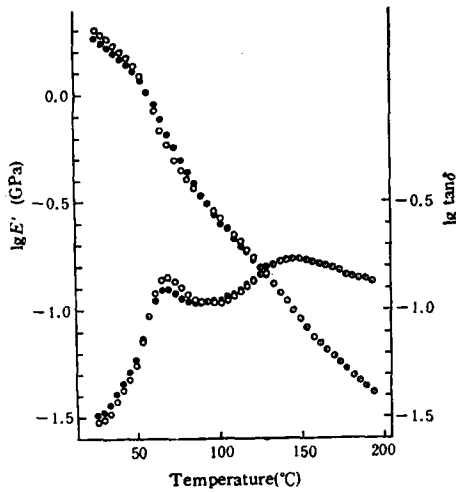


Fig. 2 The dynamic mechanical properties as a function of temperature at 110 Hz for PET/70PHB copolymer. Where open and closed circles represent measured and model values respectively, open circle with dot represents the two values are nearly coincident with each other

先确定 PET/70PHB 共聚物的双活化能, 采用的具体参数为:

$$T_1 = 26.6(^\circ\text{C}), T_N = 194.6(^\circ\text{C}), N = 43, T_M = 98.6^\circ\text{C}(M = 19),$$

$$T_i = T_1 + (i-1) \frac{T_N - T_1}{N-1}, \quad i = 1, 2, \dots, N$$

$a_{T_i}^*(T)$ 的逼近函数为

$$\tilde{a}_{T_i}^*(T) = \begin{cases} \exp\left\{\frac{(\Delta\tilde{H})_I}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i}\right)\right\}, & \text{当 } T_i < T_M \\ \exp\left\{\frac{(\Delta\tilde{H})_{II}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i}\right)\right\}, & \text{当 } T_i \geq T_M \end{cases}$$

如此得出转变-I (70°C 附近) 与转变-II (150°C 附近) 的平均活化能 $(\Delta H)_I$ 和 $(\Delta H)_{II}$, 结果列于表 1. 表 1 中还给出了目标函数值 R_1 , 它是式(12)计算出的实数模量曲线(即图 2 中的实心圆)与实测曲线(即图 2 中的空心圆)之间距离的一种度量, 具体定义见文献 [2]. R_1 值越小, 说明二者吻合得越好. 从图 2 及 $R_1 = 0.055$ 可见, 所用粘弹模型的动态力学性质与实际聚合物吻合得很好. 至于 70°C 左右转变的活化能 117.5 kcal/mol, 可与 Benson 等^[2]对 PET/60PHB 共聚物熔体压膜的活化能相比较. 他们从该转变的 $\tan \delta$ 峰温与频率的关系得到活化能为 120 kcal/mol, 与我们的结果很接近. 此外, 这一活化能数值与半结晶 PET 主转变的活化能相一致^[2], 这支持了 PET/PHB 共聚酯的这一转变与体系中富 PET 相的分子运动有关^[6].

根据式(13), 我们还计算出了共聚物在不同温度下的 10 秒应力松弛模量, 结果示于图 3 (空心三角). 图中的空心圆是实测数据, 所施应变为 1% 定伸长. 实验结果已表明^[7]在这个应变条件下, 结晶性聚合物仍服从线性粘弹规律. 比较图 3 中的两条曲线可见. 所用粘弹模型的应力松弛模量与实际聚合物也很吻合. 换言之, 可以用本文的方法从动态数据预测体系的应力松弛模量.

值得指出, 本文上述并联模型与高柳素夫并联模型^[7]的不同. 就两相聚合物而言, 高柳素夫模型的两个组份只能是两个均聚物, 而本文模型无此限制; 使用高柳模型需有三张动态力学谱, 两个组份(均聚物)与两相体系的动态力学谱, 而本文模型只须两相体系一个谱; 高柳模型仅适用于不互溶的两相体系, 而不适用部分互溶的两相体系, 而本文模型无此限制.

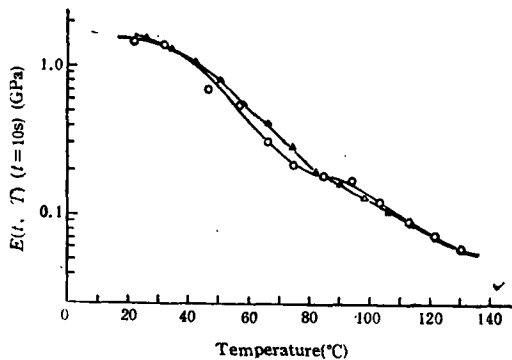


Fig. 3 The stress relaxation moduli at 10 sec. as a function of temperature for PET/70PHB copolymer. Where open circles for measured data, and open triangles for predicted values calculated from the dynamic data in Fig. 2

参 考 文 献

- [1] 孙桐、黄建华、关桂荷,中国纺织大学学报,1986,12(3),5
[2] 黄建华、关桂荷、孙桐,中国纺织大学学报,1987,13(3),1
[3] Fesko, D. G., Tschoegl, N. W., *J. Polym. Sci. Part C*, 1971, 35, 51
[4] Jackson, W. J., Kuhfuss, H. F., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1976, 14, 2043
[5] Benson, R. S., Lewis, D. N., *Polymer Communications*, 1987, 28, 289
[6] Menczel, J., Wunderlich, B., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1980, 18, 1433
[7] Murayama, T., *Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material*, New York, 1978

THEORETICAL ANALYSIS ON DYNAMIC MECHANICAL TEMPERATURE SPECTRA OF POLYMERS AND ITS APPLICATIONS

IV. DETERMINATION OF TWO ACTIVATION ENERGIES AND STRESS RELAXATION MODULUS FOR TWO-PHASE POLYMERS

HUANG Jianhua

(*Institute of Composite Materials, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, Post code: 200030*)

SUN Tong

(*Chemical Fiber Department, China Textile University, Shanghai, Post code: 200051*)

ABSTRACT

The analysis method previously proposed has been developed to determine two activation energies and stress relaxation modulus for two-phase polymers by using a parallel model of two thermorheologically simple materials as the viscoelastic model of two-phase polymers. By this method the activation energies of relaxation processes around 150°C and 70°C were found to be 71.9 and 117.5 kcal/mol respectively for PET/70 PHB copolymer. The latter value agrees with that reported in literature for PET/60 PHB copolymer for the same relaxation process. Additionally, the ten-second relaxation moduli at various temperatures for PET/70PHB have been calculated, the result is consistent with that measured by experiment.

Key words Dynamic mechanical property, Stress relaxation, Two-phase polymer, Activation energy, Viscoelasticity