

文章编号:1007-6492(1999)01-0024-02

# 非晶高聚物玻璃化转变过程的动态力学特征

王亚明<sup>1</sup>, 石 军<sup>2</sup>, 申长雨<sup>1</sup>, 陈静波<sup>1</sup>

(1. 郑州工业大学橡塑模具国家工程研究中心, 河南 郑州 450002; 2. 郑州大学材料科学与工程系, 河南 郑州 450052)

**摘 要:**通过对非晶高聚物动态力学方法和前人的静态法(如膨胀计法或量热法)实验结果的比较,指出:用静态法测得的玻璃化转变温度  $T_g$  和用动态力学法测得的  $\alpha$  内耗峰的峰温  $T_\alpha$  虽然在温度上很接近,但物理本质不同,并对引起这种不同的微观物理机制作了一定的探讨。

**关键词:** 非晶高聚物; 玻璃化转变;  $\alpha$  内耗峰

**中图分类号:** O 631.21

**文献标识码:** A

## 0 引言

玻璃化转变是非晶高聚物的一个重要现象,但其本质尚未完全清楚.主要有静态方法如膨胀计法、示差扫描量热法(DSC)和动态方法如动态力学法.对于静态法得到的玻璃化转变温度  $T_g$ ,一个经典的实验事实是: $T_g$  具有很强的变温速率依赖性,用动态力学方法测量的结果表明,在 DSC(或膨胀计)法测得的  $T_g$  附近,在内耗-温度曲线上会出现一个峰(简称  $\alpha$  峰),同时, $\alpha$  峰的峰温  $T_\alpha$  随着测量频率的增大而升高<sup>[1,2]</sup>.因此,人们很容易把变温速率对  $\alpha$  峰的影响与外力作用的频率对  $\alpha$  峰的影响混淆起来,认为在同一温度下,作用力速度很快时,由于外力作用在高聚物上的时间很短,以致链段来不及运动,只有在更高温度下,链段才开始运动,故作用力速度快时  $T_\alpha$  高;同样,加热速度快,高聚物在一定温度停留的时间减少了,只有在更高温度下,链段才开始运动,故加热速度快,  $T_\alpha$  高.然而,需要特别指出的一点是:关于变温速率对非晶高聚物  $\alpha$  峰的影响,尚少见报道,而这方面的实验探索对于研究非晶高聚物玻璃化转变的本质无疑非常重要.本工作分别研究了变温速率和测量频率对非晶高聚物  $\alpha$  峰的影响,并通过动态力学法与静态法所得结果之间的比较,对实验表观所隐含的可能的微观物理机制作了一定的探讨。

## 1 实验部分

以典型的线型非晶 PVC 为实验材料,在纯 PVC 粒料中加 2% 的硬脂酸盐,于 150 °C 混合 12 min,充分搅拌,在 175 °C 压成板状,降温成型.

样品有效尺寸为 2 mm × 9 mm × 12.5 mm. 所有样品均在 100 °C 经过 2 h 的热处理,再根据需要作不同条件下的测量.采用 DYNASTAT 动态粘弹谱仪,用强迫振动次共振法测量不同频率下内耗的温度谱,测量频率范围 0.1~10 Hz.

## 2 结果和讨论

### 2.1 变温速率和测量频率对非晶高聚物 $\alpha$ 峰的影响

图 1 为恒定频率下,以不同速率降温的同时测量得到的温度-内耗曲线.从图 1 中可见,以 1 °C/h 和 23 °C/h 不同的速率降温测量,并未造成  $\alpha$  峰峰温的移动.从图 2 的测量结果可以看出,测量频率越高,  $T_\alpha$  越高.测量频率提高 10 倍,  $T_\alpha$  约上移 6 °C.由此可见,变温速率和测量频率对  $\alpha$  峰的影响是不同的,在图 1 的实验条件下,变温速率对  $T_\alpha$  并没有影响.

### 2.2 与静态法(DSC 法)实验结果的比较

实验测定玻璃化转变温度的经典方法是膨胀计法.从 A. J. Kovacs<sup>[3]</sup> 的实验结果可以看出,用膨胀计法测得的玻璃化转变温度  $T_g$  是与降温速率密切相关的,降温速率越快,  $T_g$  越高.

收稿日期:1998-11-11;修订日期:1998-12-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(19632004)

作者简介:王亚明(1970-),男,甘肃省天水市人,郑州工业大学讲师,博士,主要从事塑料改性及成型加工的研究.

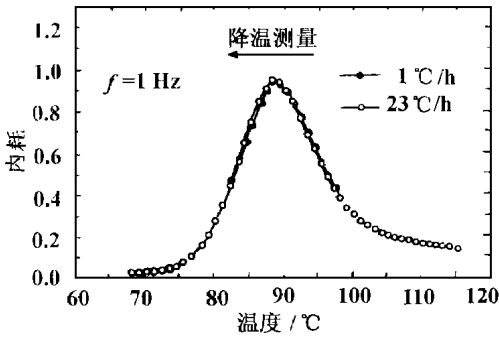


图 1 PVC 样品在降温测量时得到的内耗—温度曲线

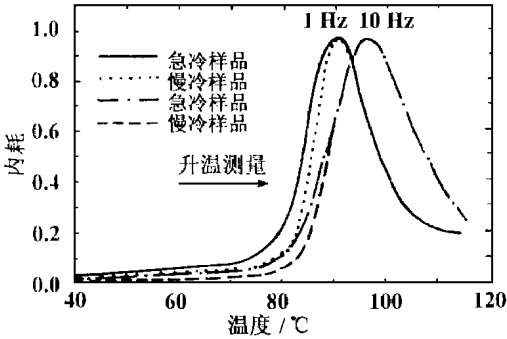


图 2 PVC 样品以 140 °C/h 的速度升温测得的内耗—温度曲线

除膨胀计之外,DSC 也被广泛用来测定非晶高聚物的  $T_g$ . 从 B. Wunderlich<sup>[1]</sup> 等人的实验结果可以看出,在以不同的速率降温,造成一定的热历史后,再以恒定速率升温的条件下,降温速率越慢的样品,升温测得的  $T_g$  越高,这表明  $T_g$  明显地依赖于热历史.从图 2 可见,不同的热历史并不影响峰温  $T_\alpha$ ,只是在  $\alpha$  峰的低温端,急冷的样品其内耗比缓慢降温的样品大.

### 2.3 微观物理机制的探讨

由以上的实验可知,即使在低频测量时,  $T_g$  和  $T_\alpha$  在大小上差别不大,但本质不同.  $T_g$  主要依赖于变温速率(和热历史),而  $T_\alpha$  则依赖于测量频率.

为了更深一层地理解上述实验现象,我们考虑从弛豫(或称之为松弛)的角度入手.在用静态的手段测量的时候,扰动的因素只有温度,高聚物会通过热松弛来与新的温度状态相适应;而在动态力学测量的过程中,一方面温度在变化,另一方面,还有一个交变的外力作用在样品上,因此,可能有两种松弛过程同时进行,一种是热松弛,以达到新的热平衡状态;另一种是力学松弛,以达到新的力学平衡状态.

从图 2 可见,样品急冷后升温测量的结果和缓慢降温后升温测量的结果相比,仅在  $\alpha$  峰的低温端有所不同,而在  $\alpha$  峰峰温以上便重叠到一起了,同时,在 10 Hz 和在 1 Hz 测得  $\alpha$  峰的峰高相同.这说明,在峰温  $T_\alpha$  处,样品已达热平衡态,急冷造成的热历史在升温至  $T_\alpha$  时已完全消除.因此,在图 2 的实验条件下,在  $T_\alpha$  处,交变的外力是作用在已处于热平衡态的样品上的,也就是说在这一温度下的力学松弛是在热平衡态下的力学松弛.

因此,图 1 的结果便可以理解为:在变温测量的过程中,由于在峰温处样品已达热平衡态,不同的变温速率并未引起  $\alpha$  峰峰位的移动.

### 参考文献

- [1] AKLONIS J J, MACKNIGHT W J. Introduction to Polymer Viscoelasticity. Second Edition [M]. New York: Wiley, 1983. 57—59.
- [2] 何曼君,陈维孝,董西侠.高分子物理(修订版)[M]. 上海:复旦大学出版社,1990. 224, 258.

## Dynamic Mechanical Characters of the Glass Transition Progress in Amorphous Polymer

WANG Ya-ming<sup>1</sup>, SHI Jun<sup>2</sup>, SHEN Chang-yu<sup>1</sup>, CHEN Jing-bo<sup>1</sup>

(1. NERC of Plastic and Rubber Mold & Die, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China; 2. Department of Polymer Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

**Abstract** : Comparison between the results by dynamic mechanical and static methods has been made. The results show clearly that the  $T_g$  determined by calorimetry or dilatometry and the peak temperature  $T_{\alpha}$  obtained by dynamic mechanical method have different physical origins, although  $T_\alpha$  is usually in the vicinity of  $T_g$ . It is suggested that during dynamic mechanical measurement, two different processes (thermal relaxation and mechanical relaxation) be involved in simultaneously.

**Key words** amorphous polymer; glass transition;  $\alpha$  internal friction peak