

高聚物力学弛豫谱及应用

张立德 李健

(中国科学院固体物理研究所,合肥 230031)

系统地总结了高分子聚合物多重转变过程中出现的力学弛豫,着重对玻璃化转变过程出现的 α 内耗峰进行考察,首次指出 α 峰不是典型弛豫型内耗峰,而是存在着强烈的非线性。它与测量频率有强烈的依赖关系。根据 α 峰的基本参数(如峰高、峰位、峰宽、激活能分布、松弛时间分布),可以研究非晶高聚物链结构单元变化。此外,还对力学弛豫谱在评价高聚物复相体系的应用方面提出一些看法。

一、高聚物力学弛豫谱研究的意义

1947年,葛庭燧用自己设计的低频扭摆在多晶纯铝中首次发现晶界峰,奠定了滞弹性的实验基础。以后,内耗作为一种研究手段广泛地应用到凝聚态物理和材料科学各个领域。60年代,内耗测量技术在高聚物研究领域得到了广泛应用。

在高分子聚合物结构与力学性能的关系的研究方面,分子运动状态是桥梁。分子运动状态的改变,高聚物结构就会发生转变,随之而来的高聚物的性能也会发生变化。从这个意义上讲,研究高聚物转变松弛过程中分子运动行为是研究高聚物结构和性能关系的中心问题。高聚物分子运动包括不同的结构单元(如基团、链节、链段及大分子链)的运动,运动方式可分为振动、转动和移动,运动的幅度有长程和短程两种。无论那种结构单元以那种方式运动,都必然发生能量耗散。因此,高分子聚合物在不同条件下(温度、频率、外力)的转变和松弛,必然与力学弛豫谱密切相关,其内耗的大小直接与参与松弛过程运动单元的大小和数量有关。由于高聚物中结构单元的大小、运动方式及本征频率有差别,对外力作用频率响应明显不同,内耗峰出现的温度范围(频率范围)也有差别,峰的形状和高度也不一样,这就使我们有可能根据高聚物多重转变所出现的一系列内耗峰的位置、形状和高度来分析高聚物中各种结构单元运动的状态。由此可见,高聚物力学弛豫谱对评价高聚物的结构与力学性能是十分重

要的。

二、非晶高聚物的多重转变和松弛

1. 非晶高聚物的内耗峰

多年来对非晶高聚物如聚氯乙烯(PVC)、聚碳酸酯(PC)、有机玻璃(PMMA)、聚苯乙烯(PS)等内耗测量基础上,观察到几种松弛内耗峰,按峰位由低温到高温顺序排列分别为 $\epsilon, \delta, \gamma, \beta, \alpha$ 和 T_{11} 等内耗峰(如图1所示)。其中 α 峰与 T_g 转变关系密切,称为主转变内耗峰,它是由较小的基团阻尼运动引起的^[1]。 $T < T_g$ 时发生次级转变(β 峰),它对应小链段,侧基或极性官能团的转动。当 $T \ll T_g$ 时,有 ϵ, δ, γ 转变发生。这些内耗峰多半出现在较低温度范围,一般是由更小的结构单元(如侧基转动)引起的,目前实验尚无大量证据。由于光学仪器分辨率的限制,关于 ϵ, δ, γ 的机制尚无成熟的看法。 T_{11} 转变是位于橡胶态和流动态之间,是 $T > T_g$ 出现的很高的能量耗散现象。总的来说,目前对高聚物出现的多重转变内耗峰的机制认识还很肤浅,对峰的参数随频率变化与高聚物中结构单元运动状态的关系尚无详细报道。对 T_g 主转变及次转变峰的性质和行为研究不多,虽然对 α 峰作了一些唯象描述,但因对其峰的行为研究不透,对 α 峰参数处理方法与实际偏差很大,这就影响了高聚物内耗谱在评价聚合物中的进一步应用。

2. α 峰的性质

虽然文献对 α 峰的性质作了很多报道^[2-3],但大多数只强调峰的弛豫性,即随测量频率的

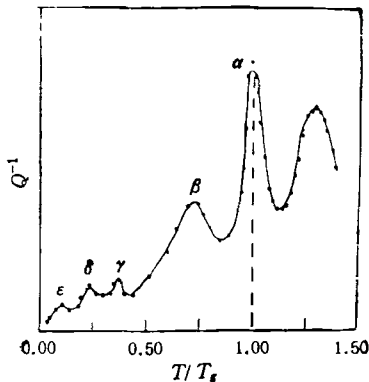


图1 典型非晶聚合物温度内耗谱

升高峰温移向高温侧，并用频率法测量 α 峰的活化能和松弛时间因子 τ_0 ，所得结果与实际偏差很大^[4]。如PVC用不同内耗方法测量活化能达40—120(kcal)，相差很大。出现这个差异的主要原因是许多人没有弄清 α 峰的性质，误把处理金属的线性滞弹性内耗的唯象处理方法不加分析地用来处理非晶高聚物的 α 峰^[5]。实际上非晶高聚物中所出现的 α 峰是一个复杂的能量耗散现象，不同的类型的高聚物内耗峰的频率响应差距很大，即使同一类型聚合物， α 峰的形状、高度、位置也有差别，并对测量频率十分敏感。最近我们对非晶高聚物PVC，PMMA，PS和环氧树脂的内耗变频谱进行测量，结果表明^[6,7]，PVC和PMMA的 α 峰随测量频率的升高移向高温，峰高降低，峰变宽，如图2所示。而环氧树脂的 α 峰频率响应则完全不同，随频率增加，峰高增加，峰变窄(如图3所示)。变频扫描的内耗实验对 α 峰的性质可归纳为如下几个结论：

(1) 非晶高聚物 T_g 转变的 α 峰都存在着 $\ln f - T_p^{-1}$ 非直线关系，其中 f 为测量频率， T_p 为峰温(见图4)。

(2) 升降温测量(同频率下)时的 α 内耗峰高度不同，升温测量高于降温测量。

(3) α 峰不满足正则高斯分布，不对称峰较宽，在内耗峰出现的温度范围出现大的“模量陡降”。

(4) 在 T_g 转变过程中，较长的分子链段活化能不是单一值。而是存在一个分布，松弛

物理

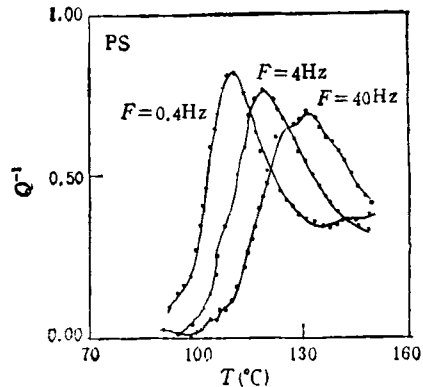


图2 线型聚苯乙烯 α 峰变频温度谱

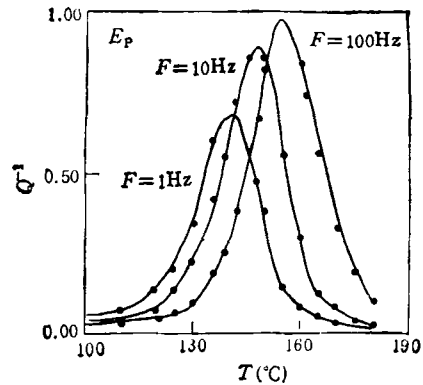


图3 环氧交联体 α 峰变频温度谱

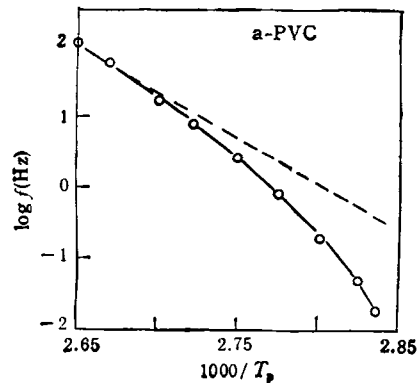


图4 α 峰峰温与测量频率的关系

时间也存在一个分布。

上述现象说明非晶高聚物 α 峰不是典型的弛豫型内耗峰，而是非线性伴随着高分子链构象和自由体积变化等结构变化的复杂能量耗散现象。因此，过去建立在线性非弹性基础上的唯象理论及求 T_g 转变活化能和时间因子 τ_0 的方法是不能用在 α 峰上的。

3. α 峰诸参数的物理意义

α 内耗峰主要有三个重要参数：一是峰高，二是峰宽，三是峰位。峰高与弛豫强度有关。它表示在 T_g 转变过程中，较长的链段不同结构单元弛豫强度的叠加。 T_g 转变有一个范围 ΔT ：一些活化能小的链段在较低的温度（靠近 T_g ）被解冻，这些链段运动幅度小，它们在整个参与 T_g 转变链段中的比例很小；随着 $T \rightarrow T_g$ ，被解冻的链段比例增大，弛豫强度也逐渐增高；当 T 达到某一值 T_g 时，被解冻的长链段占很大的数量，而运动的幅度也最大，这时对应的内耗是极大值 Q^{-1} ，而那些活化能大的长链段只能在 T 稍大于 T_g 时才解冻，而弛豫强度不高，这样在 T_g 转变的 ΔT 范围内出现一个 α 峰，一般来说，在低频高温侧参与的链段数量比低温高频侧少，这是 α 内耗峰峰形不对称的主要原因。

峰宽代表弛豫时间的分布，与活化能分布有关。 α 峰越宽，表示参与 T_g 转变的链段本征振动频率相差很大，活化能分布较宽。对于无交联的非晶高聚物（如PVC, PMMA），峰随频率增加而变宽，这表明在随频率增加，参与 T_g 转变的链段类型越多。对交联高聚物（如环氧树脂）， α 峰峰宽随测量频率增加而相对减少，这说明对于有交联点的聚合物在 T_g 转变时，由于较长链段交联的协同运动，使他们之间的本征振动差别下降。这很可能是有交联聚合物和无交联聚合物在 α 峰的频率响应出现较大的差异的主要原因。

α 峰的峰温代表被“冻结”的较长链段被激活能的难易程度。峰温 T_g 代表占相当大“权重”的链段被解冻的温度。活化能高， T_g 增大；活化能低， T_g 下降。

三、应用

1. 共混改性

高聚物的物理共混物，是将结构不同的均聚物、共聚物，甚至分子量不同的高聚物，按一定比例通过适当的方法掺混，可以获得材料的某些特定性能。 α 内耗峰是研究共混体系最常

用也是最简单的方法之一。两相高聚物相容性不好，则复合体系将出现两个 α 峰 (α_1, α_2)，分别对应于原两种高聚物的玻璃化转变峰。随着相容性增加， α_1 和 α_2 的峰温靠近，完全相容，两个 α 峰合并成一个玻璃化转变峰。用测量不同比例共混的 α_1 和 α_2 的峰位，可以确定共混的最佳比例。例如，PS 与丁苯橡胶共混，在两个 T_g 之间可获得模量高、冲击韧性好的改性的聚苯乙烯。我们用上述方法获得了 PVC 和橡胶共混的高分子合金具有良好的冲击韧性^[6]。

2. 互穿网络材料设计

相互贯穿的高聚物网络(INP)作为高阻尼材料有广泛应用前景。它要求有一个较宽的阻尼温区，利用玻璃化转变内耗峰可以实现 INP 的设计，并找出最佳贯穿条件。INP 是由一种高聚物单体在另一种交联高聚物中“原位”聚合而得到的具有连续性相结构的高聚物共混物。这种共混物相容性要适当，既不能太好，也不能太差。相容性不好的两组分 α 峰相距较远，出现两个互不交叠的独立阻尼温区。相容性太好，两个组分的 α 峰重合，出现一个较窄的阻尼温区。只有当两个 α 峰刚靠近又不完全重合时，并使 α 峰处于实用温度条件，才能真正满足 INP 的设计要求。当然，利用两组分大分子链的极性及链间氢键相互作用，也有助于加宽两个 α 峰的峰宽，扩充 INP 阻尼温区，而交联点的存在也有助于提高阻尼强度。

3. 接枝高聚物的评价

接枝高聚物是两种高聚物以化学键形式连接起来的高聚物共混体系。由于高分子链之间以及各个链段之间有新的相互作用，接枝高聚物将产生新的性能。如何评价接枝状态，聚合物 T_g 转变的力学弛豫谱可能给出可靠的信息。一般用次级转变峰 β 峰的峰参数来判断，因为 β 峰服从高斯分布。如果被接枝组元 β 峰 T_g 变化，激活能增大，弛豫时间变短，说明接枝数量增加。例如 PA1010/PC 体系，尼龙 PA 1010 在 170—190K 出现一个 β 弛豫峰，通常它是非晶区水分子通过氢键连接的碳基运动的反应。由于这是一种水-高聚物合成物的运动，涉

及一定方向和角度,故 PA1010 β 弛豫过程为一个有序过程。而 PC 在 155—175K 范围内也出现一个 β 峰,它归因于与苯环相连接的脂基运动的贡献。该柔性脂基内转动容易,故 PC 的 β 峰弛豫为一个无序过程。PA1010 与 PC 共混接枝,在 155—190K 出现一个 β 弛豫峰,随 PC 含量增加, β 峰宽和激活能都增加,有序度温度 T_g 则下降。当 PA1010/PC 为 30/70 时,激活能出现极大值,弛豫元过程由原来有序变为无序,这说明 PC 的加入,一方面是 PC 上的脂基运动数量加入,另一方面更重要的是 PC 主链上的碳基取代了部分 PA1010 主链上的羧基,并与水分子形成氢链:

(PA1010)C=C \cdots H—O—H \cdots O=C(PC)
因此, β 弛豫激活能增加,说明这种化学链反应数量增多^[9]。

4. 半晶高聚物结晶度的判断

半晶高聚物随着结晶增加,非晶和结晶之间界面数量增大。在 T_g 转变时,非晶基体和界面部分短链段的弛豫运动有差别,完全可能产生二个 β 峰,即 β_1 和 β_2 。其中 β_1 (位于低温侧)为非晶区的 C 链段的弛豫, β_2 (高温侧)为界面区的 C 链段的运动。根据 β_1 和 β_2 的峰高比及峰位,可以判断结晶的数量所占比例。我

们在半晶高聚物 PP 中就观察到类似现象。

5. 交联高聚物的判断

α 峰的频率响应强烈依赖于高聚物结构。均聚物和支联高聚物 α 峰的行为有明显区别。我们的大量实验指出,均聚物(PVC, PMMA 等)随测量频率增加,峰高下降($Q_{max} \sim f^{-1}$)^[6],而交联高聚物 $Q_{max} \propto f$,这很可能与交联点之间分子链在 T 大于 T_g 时,在外加应力下作阻尼运动有关。这种内耗峰属于阻尼共振型。利用 $Q_{max} \sim f$ 的规律,很容易通过测量 α 峰的频率响应来判断非晶高聚物交联情况。

- [1] 钱保功,高聚物的转变与松弛,科学出版社,(1986),第五章。
- [2] L. E. 尼尔生著,丁佳鼎译,高分子和复合材料的力学性能,轻工业出版社(1981),第四章。
- [3] L. M. 沃德著,徐懋等译,固体高聚物的力学性能(第三版),科学出版社,(1988),第五章。
- [4] 刘平、张立德, Proc. of ICIFUAS-9, ed. T. S. Ke, and Li-de Zhang Inter. Acde. Pub., Beijing, (1990), 285.
- [5] A. S. Nowick and B. S. Berry, Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, Academic Press, New York, (1972), Chapter 4.
- [6] 李健、张立德,第三届全国内耗会议论文集,王业宁等编,南京,(1992),71.
- [7] 李健、张立德,物理学报,41 (1992), 814.
- [8] 曾汉民,第三届全国内耗会议论文集,王业宁等编,南京,(1991),46.
- [9] 曾汉民等,第三届全国内耗会议论文集,王业宁等编,南京,(1992),70.

微波电磁兼容及超高频移动通信技术全国学术会议简讯

微波电磁兼容及超高频移动通信技术全国学术会议于 1992 年 10 月 13 日至 16 日在青岛市举行。会议由中国微波学会微波电磁兼容专业委员会主办,青岛市电子学会等单位承办。出席会议的有来自各军种研究机关、国防工业、大专院校、电子工业部门的正式代表约 60 人。

海湾战争后,中国科学院学部委员、中国微波学会主任林为干教授高瞻远瞩,呼吁重视微波兼容问题,为此,中国微波学会于 1991 年组建了本专业委员会,以加强该领域内的高、新技术研究,为国防现代化和国民经济建设服务。本次会议有两个主题:(1)微波电磁兼容性;(2)超高频移动通信。本次会议侧重点放在前者。

会议共收到论文约 50 篇,收入论文集的有 30 篇。在两天的交流中,共宣读论文 21 篇,其内容涉及电磁场理论、干扰与抗干扰理论、机载天线与机载电子系统、EMI 与 EMS 测量设备、计算机辐射、屏蔽技术与

屏蔽材料、接地技术、雷达抗干扰设计、微波电磁兼容概念和问题、海湾战争情况及启示、航空电子设备抗 EMP 问题、通信技术天线与电路等方面,内容十分广泛。会议安排了三个特邀报告,即:(1)林为干教授的《TEM Cell 在高能微波方面的应用及理论问题》;(2)北京大学王长清副教授的《时域有限差分法在 EMC 问题中的应用》;(3)清华大学龚克副教授的《无绳通信介绍》。这些报告受到了与会代表的欢迎。

会议期间,代表们参观了青岛电视机厂,举行了优秀论文评选。黄志洵的论文《论千兆赫横电磁室(GTEM)的理论与设计》,王长清、祝西里的论文《电磁波通过导电壁上孔和缝透入问题的研究》,分别获第一、二名。

会议期间,还举行了微波电磁兼容专业委员会会议。

(北京广播学院微波工程系 黄志洵)