



用 TMS-2 型热机分析仪测 量热释蠕变

孙福明 蔡维真 漆宗能

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘要 对已经商品化的 Perkin-Elmer TMS-2 型热机分析仪进行改进, 用来测量聚合物材料的热释蠕变行为。按照 TSCr 分步加载的程序, 用弯曲法测量了 $-83 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 温度范围内低密度聚乙烯的玻璃化转变松弛过程, 并从 TSCr 谱上计算其相应的分子参数, 实验结果与用扭转的 TSCr 方法所得结果相等, 因此这是一种研究聚合物材料松弛行为的方便可行的技术。

关键词 热释蠕变、热机分析、低密度聚乙烯

前 言

热激松弛 TSR (Thermally Stimulated Relaxation) 技术, 作为研究聚合物分子运动的新手段, 近年来受到关注。前人对热释电流法进行了较多的研究^[1~3], 如 Van Turnhout^[4]对热释电流法在研究聚合物驻极体方面的应用做了系统的论述。Lacabanne 等人^[5~7]则发展了热释电流法的力学对应技术——热释蠕变 TSCr (Thermally Stimulated Creep) 方法, 并且运用分步载荷的实验程序把聚合物复杂的松弛过程解析为各个“基元过程”, 从而对分子运动的松弛时间(推迟时间)分布有比较清楚的图象。作者^[8]曾用热释电流与热释蠕变技术研究了交联环氧树脂的松弛行为, 两种技术所揭示的聚合物松弛过程的特征十分相符。

与热释电流法相比较, 热释蠕变实验且有抗干扰能力较强, 反映松弛本质更直接等优点, 是一种很有用的研究手段, 但由于 Lacabanne 等人采用的扭转形变方式的热释蠕变仪器尚未商品化, 妨碍了该技术的应用和发展。

我们将热机分析 (TMS-2 型, 美国 Perkin-Elmer 公司制造) 加以适当地改造, 以弯曲形变方式进行热释蠕变实验, 研究了低密度聚乙烯 (LDPE) 的玻璃化转变松弛行为。所得的数据与 Lacabanne 等人用扭转形变的结果相比较, 表明这种方法是可行的。由于国内许多单位都有此类热机分析仪, 因此本文的工作对于扩大热机分析仪的应用范围有实际意义。

原理与方法

热激松弛技术 TSR 的原理如图 1 所示, 它包括以下几个步骤:

1. 在某温度 (T_{on}) 下对样品施加一外场 E , 并持续一段时间 Δt_p , 使样品能够通过分子运动对外场产生响应。
2. 在外场作用下, 样品降温至 T_{off} ($T_{off} \ll T_{on}$), 以便响应状态冻结下来。
3. 在 $T = T_{off}$ 处去掉外场, 并保持一定时间 Δt_p , 使 $T < T_{off}$ 条件下可能的响应释放。
4. 以一恒定的速率 R_H 升温, 随着分子运动的激发, 冻结的响应释放出来, 记录这种释放信号随温度的变化, 即得 TSR 谱。

依照外场的性质 (光、声、电场或力场

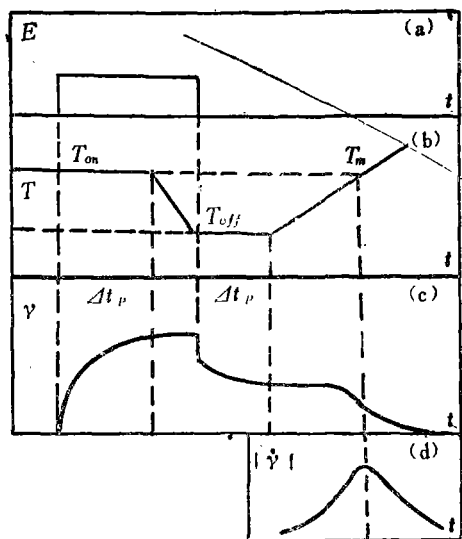


图 1 TSR原理示意图

(a) 施加外场 E ; (b) 样品的温度 T ; (c) 响应 γ ; (d) 响应速率 $|\dot{\gamma}|$

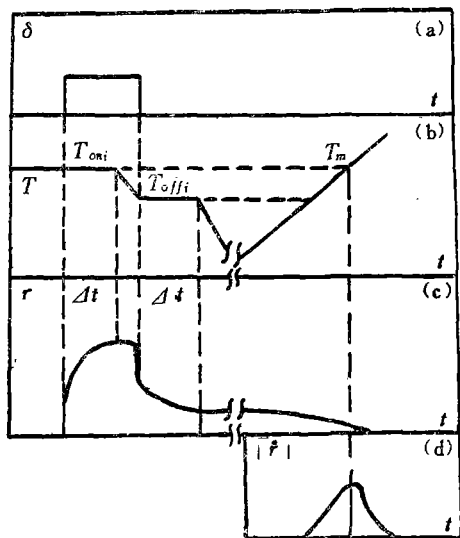


图 2 分步加载的TSR过程示意图

(a) 施加应力 δ ; (b) 温度 T ; (c) 响应 γ ; (d) 响应速率 $|\dot{\gamma}|$

等),测得相应的响应(光波、声波、电流极化强度或形变等),即得不同的TSR方法(热释光、热释声、热释电或热释蠕变),我们选

用热释蠕变 TSCr 的方法进行研究,即所加外场 E 为一应力 δ ,记录应变 γ 以及应变速率 $\dot{\gamma}$ 随温度(或时间)的变化,依照实验程序所得的 TSCr 谱反映了 $T_{off} < T < T_{on}$ 温度范围内所有可运动单元的响应。

为了进一步研究聚合物复杂的分子运动机理,可以采用分步加载的 TSCr 程序,如图 2 所示,它是把 TSCr 的温度区间 $T_{off} < T < T_{on}$ 划分为若干个小区间 ($\Delta T = T_{oni} - T_{offi}$),适当选取 ΔT 值,并顺序取 T_{oni} 就得到每一个小温度区间的分子运动单元的响应,即“基元过程”的 TSCr 谱,实验表明^[6]只要 ΔT 选择合适,分步加载得到“基元过程”不是具有任意性的,Zrillinsh^[9]发现 ΔT 的 $5 \sim 10^\circ\text{C}$ 为宜,上述技术为分析研究材料复杂的松弛过程提供了有效的方法。

对于用 TSCr 技术得到的基元松弛过程,可以按照具有单一松弛时间的速率过程来对待,并用以下方法求得其力学分子参数^[5]。

假定所研究的高分子材料服从 Kelvin-Voigt 模型,则当样品在温度 T_{on} 受到一个常应力 δ 作用时,样品的应变 γ 与时间 t 具有以下关系:

$$\gamma = \gamma_0 (1 - e^{-t/\tau}) \quad (1)$$

τ 为力学松弛时间, γ_0 为 $\Delta t_{on} \gg \tau$ 的应变值,样品在加有载荷 δ 的情况下快速降温至 T_{off} , $T_{off} \ll T_{on}$,则样品的应变恢复 $\gamma(t)$ 与时间 t 有以下关系:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \exp \left\{ - \int_0^t \frac{dt'}{\tau[T(t')]} \right\} \quad (2)$$

应变速率为:

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{d\gamma(t)}{dt} = - \frac{\gamma(t)}{\tau[T(t)]} \quad (3)$$

$$\text{即:} \quad \tau(t) = \frac{\gamma(t)}{|\dot{\gamma}(t)|} \quad (4)$$

(4) 式又可写成:

$$\tau(T) = \frac{\gamma(T)}{|\dot{\gamma}(T)| \cdot \frac{dT}{dt}} = \frac{\gamma(T)}{|\dot{\gamma}(T)| \cdot R_H} \quad (5)$$

$R_H = \frac{dT}{dt}$ 为升温速率。

对于简支梁的三点弯曲实验, 当样品在中央受到一集中力 δ 的作用时, 其受力及变形情况如图 3 所示。

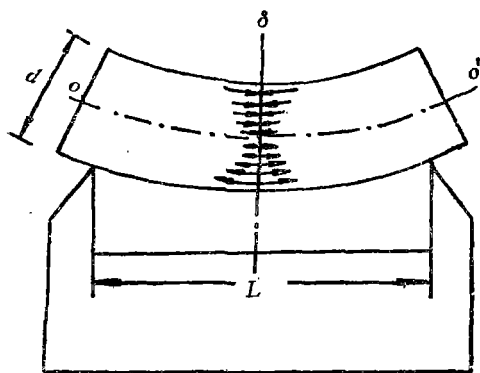


图 3 简支梁的三点弯曲样品受力及变形的侧视图

在中轴平面 oo' 以上, 样品受到向内的压力被压缩, 在 oo' 以下样品受到向外的拉力而被拉伸, oo' 不受任何力的作用, 材料力学证明当跨度 L 与样品的高度 d 的比值即跨高比 $L/d \geq 10$ 时, 可以忽略样品的压缩和拉伸形变, 而认为发生纯弯曲形变, 在这种情况下, 样品的应变 γ 与挠度具有以下关系: (见图 4)

$$\gamma = \frac{6D \cdot d}{L^2} \quad (6)$$

由于模具受热膨胀, 所以样品的实际挠度 D 与测量值 D_1 有如下关系:

$$D = D_1 + \alpha l_0 (T - T_0) \quad (7)$$

$$\gamma(t) = \frac{6 \cdot d \cdot (D_1 + \alpha l_0 \Delta T)}{L^2} \quad (8)$$

$$|\dot{\gamma}(t)| = \frac{6d}{L^2} \cdot \frac{dD}{dT} R_H \quad (9)$$

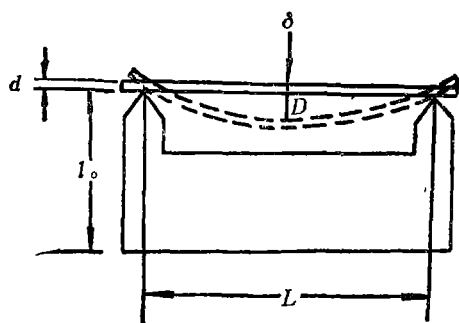


图 4 简支梁的三点弯曲样品的各长度示意图

(d) 样品厚度 (mm); (l) 模具跨度 (mm)
(D) 样品中央弯曲挠度 (mm); (l_0) 模具的高度; (δ) 对样品施加的荷载

α 为模具的热膨胀系数。

在以上的处理过程中假设 α 不随温度而变化, α 在整个测量温度范围为一常数。

把 (8) 式和 (9) 式代入 (4) 式或 (5) 式得:

$$\tau(T) = \frac{D_1 + \alpha l_0 \Delta T}{(dD/dT) \cdot R_H} \quad (10)$$

假设温度对 $\tau(T)$ 的影响符合 Arrhenius 方程:

$$\tau(T) = \tau_0 \cdot \exp(\Delta H_A / RT) \quad (11)$$

则以 $\ln \tau(T)$ 对 $10^3/T$ 作图即可得 ΔH_A 和 τ_0 , 并由 (11) 式求得 $\tau(T_m)$ 。

实 验

1. 样品及制备

选取的样品是燕山石化总公司前进化工厂生产的 112A-1 型低密度聚乙烯 (LDPE)。把 LDPE 做成 $0.52 \times 3.82 \times 7.0 \text{ cm}^3$ 的矩形薄片。

2. 实验方法及操作

把制备好的样品放在 TMA-2 热机分析仪的样品管中的模具上, 如图 5 所示。

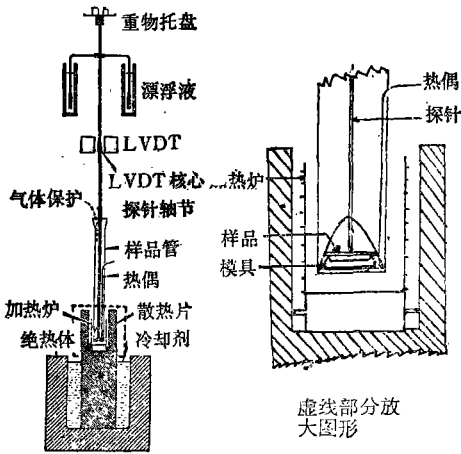


图 5 TMS-2型热机分析仪的测量装置示意图

此样品管连同样品一起可以插到加热炉中，可变化温度范围为 $-150 \sim 325^{\circ}\text{C}$ 。温度由紧靠样品的热偶测量，通过TMA-2 的系统4部分控制温度的变化，对样品施加的载荷由放入重物托盘中的砝码决定，样品的形变量即挠度的变化由传感器上的探针测得。通过LVDT把力学形变信号转换为电信号，在通有氮气保护的情况下，按照图 1 或图 2 的程序对样品施加荷载及变温，在XY-56型记录仪上记录样品去载后等速升温 ($R_H=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 过程中挠度 D 及挠度对温度一阶导数 dD/dT 随温度的变化，即可得到所研究材料的分子运动的松弛时间分布的图象，进而求得样品的分子参数。

3. 数据处理及结果讨论

对样品进行分步加载实验，(按照图2程序进行测量)。 $\Delta T = T_{\text{oni}} - T_{\text{offi}} \approx 10^{\circ}\text{C}$ ，加载温度范围为 $-83 \sim 30^{\circ}\text{C}$ ，各个基元峰的温度及形状如图 6 所示。

根据式 (10) 和 (11) 可以计算用分步加载的TSCr所测得的LDPE的各个基元过程的分子参数，结果如表 1 及图 7 所示，将此结果与 Lacabanne 等人用扭转变形的 TSCr 方法所求得的LDPE的分子参数 (见表2) 进

行比较，实验结果非常一致，而且在温度较高的区域，我们所得的结果要比 Lacabanne 等人的结果有规律，与前人^[10]所得的公认的结果完全相符。

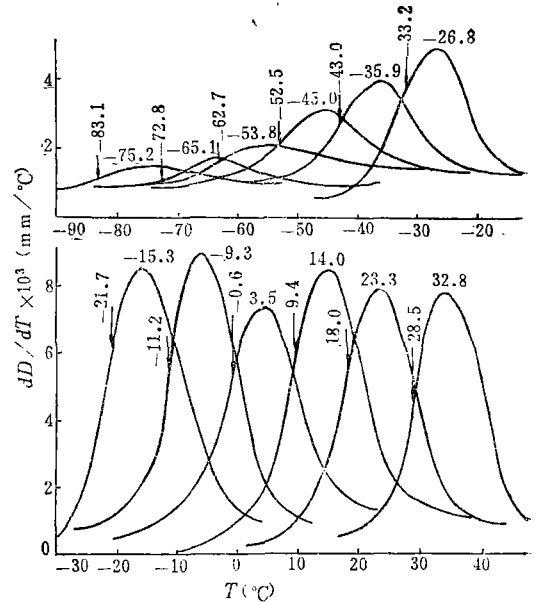


图 6 LDPE的TSCr基元过程 $\frac{dD}{dT} - T$ 的示意图
(箭头所指为各基元峰的加载温度)

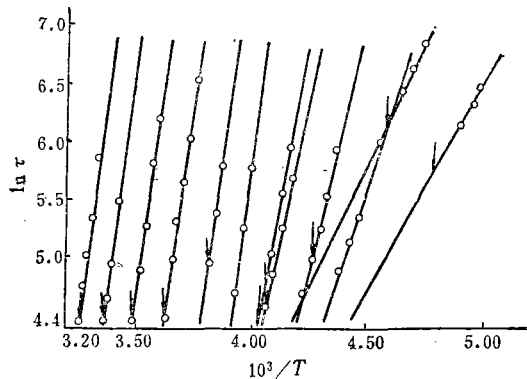


图 7 LDPE用TSCr方法测得的各基元过程的松弛时间 ($\ln \tau$) 与温度 (T) 的关系
(箭头所指为 $T_m(^{\circ}\text{C})$)

表 1 用P-E的TMS-2 型热机分析仪测量
LDPE的TSCr所得的分子参数(弯曲法)

T_m (°C)	ΔH (kcal/mol)	τ_0 (s)	τ_{Tm} (°C)
27	43.790	6.4×10^{-21}	53
16	29.501	5.9×10^{-23}	124
6	32.728	1.5×10^{-24}	67
-5	34.110	1.3×10^{-26}	88
-12	27.197	1.8×10^{-21}	110
-22	27.197	2.3×10^{-22}	113
-38	23.509	7.0×10^{-21}	52
-43	19.360	5.7×10^{-17}	145
-56	15.442	3.2×10^{-14}	116
-67	16.825	1.2×10^{-16}	87

表 2 Lacabanne等人测量LDPE的 TSCr
所得的分子参数(扭转法)

T_{on} (°C)	T_m (°C)	ΔH (kcal/mol)	τ_0 (s)	τ_{Tm} (°C)
28.5	32.8	36.610	5.5×10^{-25}	80
18.0	23.3	35.800	3.2×10^{-25}	82
9.4	14.0	31.782	4.9×10^{-23}	78
-0.6	3.5	27.086	3.5×10^{-20}	91
-11.2	-9.3	29.582	3.0×10^{-23}	99
-21.7	-15.3	29.376	6.5×10^{-24}	53
-32.6	-26.0	21.833	4.9×10^{-18}	102
-43.0	-35.9	16.458	7.1×10^{-15}	104
-52.5	-45.0	14.326	2.4×10^{-12}	128
-62.7	-53.8	7.925	5.6×10^{-8}	448
-72.8	-65.1	5.728	3.4×10^{-4}	605

结 论

用Perkin-Elmer公司的TMA-2 型热机分析仪进行 TSCr 方法的研究是可行的, 此方法主要用于研究高分子材料的玻璃化转变过程的松弛行为, 这对于揭示材料的结构与性能、高分子合金的相容性及复合材料的介面等有着参考价值。

参 考 文 献

- (1) Vanderschuren, J. & Linkens A., *Macromolecules*, 1978, 11(6), 1228.
- (2) Srivastava, R. K., et al., *J. Appl. Phys.*, 1978, 17(9), 1537.
- (3) Hino Taro., *IEEE Trans Electr. Insul.*, 1980, EI-15(3), 301.
- (4) Van Turnhout, J., "Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets", Elsevier Amsterdam, 1975.
- (5) Lacabanne, C., et al., *J. Macromol Sci. -phys.*, 1977, B. 13(4), 537.
- (6) Lacabanne, C., et al., *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, 1977, 15(5), 767.
- (7) Lacabanne, C., *Proc. -Int. Congr. Rheol* 7th, 1976, 244.
- (8) 蔡维真、漆宗能, 高分子材料科学与工程, 1987, 3(1), 20.
- (9) Zielinski M., et al., *Polym.*, 1978, 19, 883.
- (10) 钱保功等, 《高聚物的转变与松弛》, 科学出版社, 1986, 338.

Thermally Stimulated Creep Experiment by Using TMS-2 Thermomechanical Analyzer

Sun Fuming, Cai Weizhen and Qi Zongneng
(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Summary A commercial available Perkin-Elmer thermomechanical analyzer TMS-2 was modified in our laboratory in order to measure the Thermally Stimulated Creep(TSCr)behavior of polymer materials. The glass transition relaxation of low density polyethylene in the temperature range between -83 to +30°C was resolved by means of the fractional loading TSCr procedure in bending loading manner, and the molecular parameters were calculated from the TSCr spectra. The results were in good agreement with that obtained from the torsional loading TSCr experiment. Therefore this is a convenient technique to study the relaxation behavior of polymer materials.

Key words Thermally Stimulated Creep, thermomechanical analyzer, low density polyethylene