

专 论

聚合物多相复合体系的结构和内耗行为特征

曾汉民 容敏智 章明秋

(中山大学材料科学研究所, 聚合物复合材料及功能材料国家教委开放研究实验室, 广州, 510275)

提要 描述了聚合物共混物及纤维增强聚合物基复合体系的内耗研究现状, 并着重分析了内耗行为与微观结构的相关性。指出内耗特征可在分子水平上反映共混物组份间和复合材料界面间的相互作用, 并因此而成为研究共混物超分子结构和复合材料亚微界面结构的敏感而有效的表征手段。目前迫切需要解决的问题包括对内耗微观机制的研究, 建立起适当的模型, 并赋予特征参数以明确的物理意义。

关键词 聚合物多相复合体系, 内耗特征, 结构相关性

前言

聚合物是一种具有粘弹性质的材料, 其内耗的大小与参加弛豫过程的分子链结构单元(如: 基因、链节、链段、分子链等)密切相关, 因此在一定温度和压力下, 聚合物的动力学响应时间谱分布较宽, 跨越几个数量级, 这一方面给聚合物粘弹性能的表征带来困难, 另一方面也为在分子水平揭示其微观机制提供了可能。对应于弛豫过程聚合物性质的变化特征, 现已发展了多种测量技术, 可以在不同的时标尺度上得到聚合物的内耗信息, 其中包括静态和动态力学方法、热学方法、介电方法、核磁共振方法、超声衰减方法等^[1]。

从分子运动的角度来看, 聚合物的弛豫是材料微观组成和结构的函数, 因此当某些微观结构单元的运动状态在一定外界条件作用下发生改变时, 许多物理性质相应变化, 在内耗温度谱或频率谱上表现为一系列能量吸收峰以及其它特征现象, 这一系列转变被称之为聚合物的多重转变, 它们构成了聚合物的“指纹”特征。以常见的动态力学方法为例, 在转变温度附近, 聚合物的模量发生变化, 相应出现的内耗峰一般用损耗模量 M'' 和储能模量 M' (M'' 和 M' 分别是复模量 M^* 的虚部和实部: $M^* = M' - iM''$) 的

比值 $\tan\delta$ 表示, 当采用强迫振动方式时, $\tan\delta$ 可表示为^[2,3]:

$$\tan\delta = \frac{(M_U - M_R)\omega\tau}{\sqrt{M_U M_R [1 + \omega^2(\tau_{\text{eff}})^2]}} \quad (1)$$

式中 ω 为所施加周期应力的角频率; τ 为弛豫时间; M_R 和 M_U 分别是弛豫平衡模量和未弛豫模量; τ_{eff} 为有效弛豫时间, $\tau_{\text{eff}} = (\tau_\sigma \tau_\epsilon)^{1/2}$, τ_σ 和 τ_ϵ 分别代表恒应力和恒应变条件下的弛豫时间。当 $\omega\tau = 1$ 时, $\tan\delta$ 达到最大值。对于聚合物固体材料而言, 研究较为集中在其内耗温度谱上玻璃化温度 T_g 附近出现的主转变(α 转变)以及 T_g 以下出现的次级转变(β, γ, δ 转变)。 α 转变伴随着强烈的力学弛豫特点, 聚合物动态模量在转变温度区域大幅下降, 随着测量频率的增加, α 转变峰温移向高温(通常频率提高一个



曾汉民 教授, 博士生导师, 中山大学材料科学研究所所长。曾任国家高技术新材料领域第一届专家委员会首席科学家, 目前兼任中国复合材料学会副理事长、国际材料研究联合会中国委员会委员、“高分子材料工程”国家重点实验室学委会副主任等职, 以及“高分子学报”等 12 种学术刊物的编委、顾问或副主任。有关的研究成果曾获国家自然科学基金 1 项, 部(委)、省级科技成果奖 15 项。

数量级,该峰温提升约 7°C)。 β 、 γ 、 δ 转变峰是具有滞弹性性质的弛豫峰,它们的峰温和测量频率遵从 Arrhenius 关系:

$$\tau_{\text{fr}} = \tau \exp(E_{\text{a}}/kT) \quad (2)$$

式中 E_{a} 为激活能; τ 为特征频率; k 为 Boltzmann 常数。利用这一特性可以将实验中棘手的宽频测量问题转化为较易实施的温度测量,大大拓展了测量范围。值得注意的是,由于弛豫性质的根本区别,公式(1)和(2)并不适用于描述 α 转变的内耗行为。为了解决这一问题,人们先后提出了一些时温转换关系,包括 WLF 方程, Vogel-Fulcher 方程, Souletie-Thoulenue 指数关系等^[4~6]。

有关聚合物内耗行为的研究已经深入到在分子水平上考察化学结构和分子间协同作用的影响,并利用偶合模型进行定量描述^[7]。研究表明在致密相中链段的松弛,由于与近邻非键合链段间存在某种程度上的偶合作用,而使某些构象转变不能发生。当平均到所有链段,这种效应可视做转变速度的减慢。用偶合参数可以定量地描述化学结构^[8]、结晶^[9]以及相容性共混中的浓度涨落^[10]对链段松弛行为的影响。这种在分子水平上探寻聚合物内耗微观机制的研究对于区分聚合物玻璃化转变粘弹行为的化学结构依赖性具有十分重要的意义。

基于利用不同组分某些优良特性以及组分间协同效应而构成的多组份聚合物多相复合体系,虽然仍为粘弹物质,但其结构的复杂性及其组份间的物理和化学相互作用导致其内耗行为非常复杂^[11]。从相结构和相间相互作用的角度,复合体系的内耗包含了连续相内部、分散相内部、连续相与分散相之间、分散相与分散相之间、界面相等消耗能量的贡献,此外,两相共连续、分散相的分布状态和复合体系热应变特征也对其内耗特征有一定的影响,因此内耗测量技术无疑是表征这类多组份聚合物多相复合体系的有力工具。从分子水平上分析,运动单元将因分子链结构,分子间相互作用,超分子结构的变化而表现出协同弛豫行为。即使未达到分子

水平混合,在相界面和复合材料界面处的分子结构的变化对复合体系的内耗行为也有重要影响。对于纳米复合材料,即当填料以纳米水平分散于基体中时,由于填料界面原子与其本体原子数目相当,两相界面作用对材料行为的影响甚至超过填料本身,这在内耗行为上将表现出完全不同于两个组份的行为。因此,内耗技术也是探索分子和超分子结构及分子水平相互作用的敏感探针。本文将着重讨论聚合物共混体系、聚合物基纤维复合材料及纳米复合材料等多组份多相复合体系内耗行为特征。

1 聚合物共混体系的相容性及性能研究

不同聚合物组成的多相复合体系内不同大分子之间的作用特性导致呈现不同的内耗行为特征^[12,13]。聚合物共混体系的相容性不仅可以由玻璃化转变所引起的内耗峰峰位、峰形以及动态模量的变化予以表征,还可以从其次级转变的特征进行研究,从而可在整体上了解共混物分子水平的相互作用^[14]。

杨晨等人研究 PPS(聚苯硫醚)/PES(聚醚砜)共混物内耗温度谱的结果发现^[15],PPS 的 α 转变峰温随 PES 含量的增加逐渐向高温移动,同时在高温侧的峰形拖尾越来越明显,说明 PPS 与 PES 之间存在一定的链段相容性,峰形的不对称来源于 PPS 和 PES 链段偶缠形成的新界面相。这个分析从 PES 的 β 转变内耗峰参数得到支持(图 1),PPS/PES = 20/80 时,PES 的 β 转变峰温和激活能均有所提高,但当 PPS 的含量增至 80%时,PES 的 β 转变峰温和激活能与纯 PES 的相近,表明两相的作用程度取决于共混组份比,这与 PPS/PES = 20/80 时共混物形成共连续结构的显微观察结果一致;此外,PES 的 β 转变的弛豫时间具有较宽的连续分布,其分布宽度在混入 20%的 PPS 时达到最大值,进一步说明 PPS 某些链结构单元参与了 PES 的 β 转变。由此可见,聚合物共混物相态分布特征与其分子水平上的相互作用密切相

关。

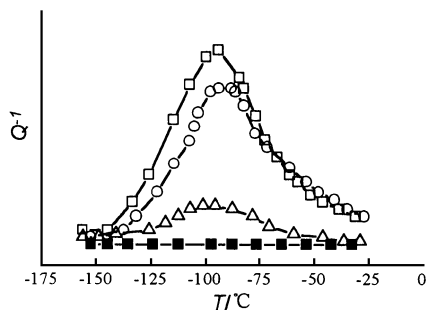


图1 PPS/PES 共混物的内耗(Q^{-1}) 温度(T) 谱(频率:5Hz)
PES 含量 (wt) %: $\square$, 100%; $\circ$, 80%; $\triangle$, 20%; $\blacksquare$, 0%

曾汉民等关于 PA 1010(尼龙 1010)/PC(聚碳酸酯)共混体系的动态力学研究也反映了类似的问题^[16]。PA 1010 的 β 转变峰出现在 $-80 \sim -100^\circ\text{C}$, 它源自非晶区中与水分子通过氢键连接的羰基运动, 由于这是一种水-聚合物络合物的运动, 涉及一定的方向和角度, 因此 PA 1010 的 β 弛豫元过程表现为有序过程特征; PC 在 $-80 \sim -120^\circ\text{C}$ 范围也有一个 β 弛豫过程, 归因于与苯环相连酯基运动的贡献, 其内旋转较易, 故为一无序过程。PA 1010/PC 共混物在 $-80 \sim -120^\circ\text{C}$ 范围仅出现一个 β 转变峰, 弛豫时间和激活能随 PC 含量的增加而增加, PA 1010/PC = 30/70 时, 激活能达最大值, 弛豫元过程也转为无序。这表明 PC 的加入, 一方面使 PC 链上酯基运动的贡献权重加大, 另一方面 PC 主链上的羰基部分代替 PA 1010 主链上的羰基而与水分子形成氢键, 当共混比为 30/70 时, PC 为连续相, PA 1010 的 β 弛豫作用影响退居次位。

表征共混物体系相结构与性能关系的另一个重要参数是 α 转变的弛豫强度, 它可由损耗模量下面包围的面积来表示, 或者通过储能模量的变化计算得到^[17]:

$$S_1 = (M_U/M_R) - 1 \quad (3)$$

式中 S_1 为弛豫强度; M_R 和 M_U 分别是弛豫平衡模量和未弛豫模量。Kolarik 等人发现

EPDM 增韧 PP(聚丙烯)的冲击强度与 S_1 在较宽的范围内具有线性关系(图 2), 这是由于共混物弛豫强度实际上反映了相之间的相互作用程度, S_1 越高意味着共混物中能够引发银纹的 EPDM 组分的有效浓度越大^[18]。

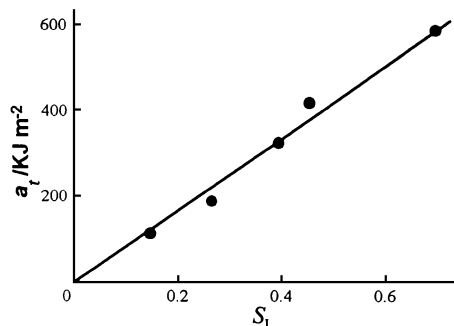


图2 PP/EPDM 共混物的拉伸冲击强度(a_t)与弛豫强度(S_1)的关系曲线

对于具有高相容性的聚合物共混体系, 其内耗频率谱上通常只出现一个向低频方向非对称宽化的 α 转变峰, 这种宽化现象是由于分子链结构单元的浓度涨落所引起的, 为了解释这类具有一定弛豫时间分布特征的大分子相互作用在 α 转变过程中的行为, Ngai 等人在 Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 方程的基础上, 提出了耦合模型^[19]:

$$M = (M_U - M_R) \exp \left[- \left(\frac{t}{\bar{\tau}^*(n)} \right)^{1-n} \right] + M_R \quad (4)$$

$$\bar{\tau}^*(n) = [(1-n)\omega_0^{-1}\tau]^{1/(1-n)} \quad (5)$$

式中 $\bar{\tau}^*(n)$ 为表现弛豫时间; n 为耦合参数(n 值越大, 分子链间相互作用越强); τ 为反映共混物分子相互作用水平的特征弛豫时间; ω_0^{-1} 为分子间相互作用开始出现时的特征时间(对分子链间作用以范德华力为主的单一聚合物材料的弛豫过程, ω_0^{-1} 基本上在 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 范围)。以 PIP(聚异戊二烯)/PVE(聚乙烯基醚)共混物为例^[20], 无论是纯聚合物, 还是在共混物中, PVE 的耦合参数 n 均高于 PIP, 因此当 PVE 含量居多时, 两相分子链的相互作用程度明显加强, 在内耗频谱上出现特别宽的峰形(图

3, 4)。这个结论与 NMR 实验相吻合^[21], 即虽然 PIP 和 PVE 构成了完全相容的共混物, 但它们在共混物中的弛豫过程并不是等同的。

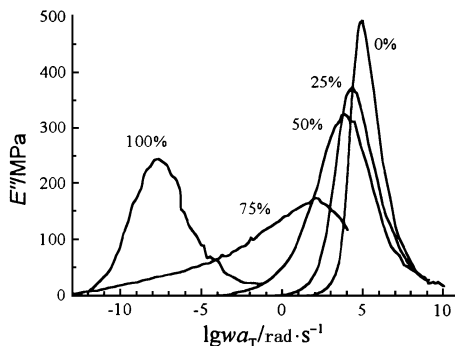


图 3 PIP/PVE 共混物在 -40°C 的损耗模量(E'')谱(图中数字为 PVE 含量)

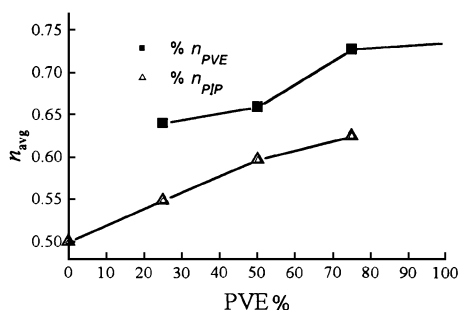


图 4 PIP 和 PVE 的平均耦合参数(n)与共混比的关系曲线

半互穿网络体系是紧密结合线性与网络聚合物的有效手段, 但对于分子链在分子水平的互穿和缠结缺乏直接证据, 动态力学分析则成为有效的表征手段^[22]。PC/Ep(环氧树脂)半互穿网络中, 在一定条件下, PC 链与 Ep 网链形成分子水平互穿, 使共混物的 α 转变峰温低于组份线性加合值近 20°C (图 5), 并使线性损耗面积(E'' - T 曲线下的面积)远高于组份线性加合值($>70\%$), 表明物理缠结的分子链具有协同弛豫特征, 同时也存在链段间的相对运动, 因分子链间的紧密缠结而增加了内摩擦。然而, 当 PC 链化学联接到 Ep 网络上时, 虽然 T_{α} 也降低, 但破坏了这种紧密缠结结构, 损耗面积低于组份线性加合值。

在 PC/Ep 共混物中, PC 链与环氧网链的物理缠结、氢键作用及化学连接, 将制约羟基醚的运动或改变局部主链的结构, 因而可明显地影响 β 转变过程。在非均相时, PC 链与 Ep 网链分子缠结的量不足, 所生产的氢键不足以影响 β 峰的位置, 但可使 β 峰变窄, 表明对短链段局部模式运动的抑制作用(图 6)。延长熔融共混时间, 部分 PC 的断链及其与环氧树脂的化学反应, 使 β 峰明显向低温方向移动, 归于碳酸酯基的贡献。在均相体系中, 强氢键作用使 β 峰向高温方向移动, 峰形最窄, 反映出羟基醚的运动被抑制^[24]。

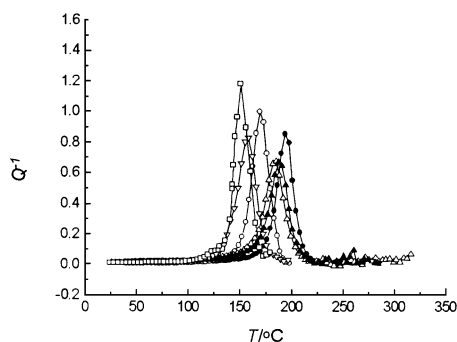


图 5 参比纯环氧树脂(●), PC(20phr)/Ep 半互穿网络(○, △, ▲)和混杂网络(▽, □)内耗温度谱
频率: 1 Hz , $M_{n\text{PC}}: 41, 300$ (○, ▽, □), $15, 000$ (△), $51, 000$ (▲)

利用半互穿网络中组份间的氢键作用及固化反应速度的差异, 可调整 PC/Ep 共混物的微观形态, 形成含有 PC 球晶分散于半互穿网络中的结构。对这种特定结构进行 DMA 研究的结构表明, 由于球晶量较少, 在 PC 球晶的 T_m 处(228°C)不呈现松弛特征(图 7, 第一次扫描曲线)。将 PC 晶区转变成无定形相后, DMA 谱低温侧相应于无定形 PC 转变温区出现一个小峰 T_{α}' (131°C), 同时 T_{α} 则略有升高(图 7, 第二次扫描曲线), 激活能也增加, 第三次测量不再改变。在聚合物中一般认为晶体对链段的运动有限制作用, PC 球晶转为无定形后, T_{α} 应下降而不应上升, 以上实验结果表明 PC 球晶实际

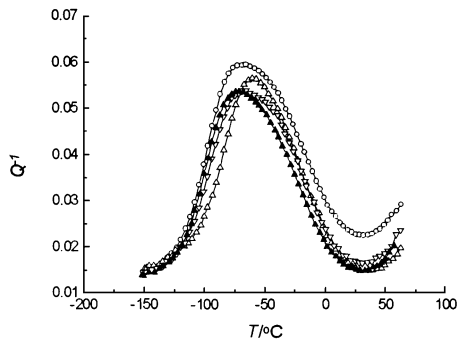


图6 参与纯环氧树脂(○)及PC(20phr)/Ep半互穿网络的 β 转变过程(频率:1Hz)
均相体系:△, $M_{nPC}=41,300$;非均相体系:
▽, ●, $M_{nPC}=15,000$

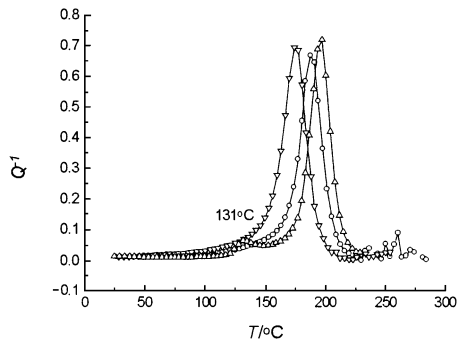


图7 非均相PC(20phr)/Ep半互穿网络的内耗温度谱
频率:1Hz, $M_{nPC}=51,000$;○:第一次扫描;
△:第二次扫描;▽:高温混合

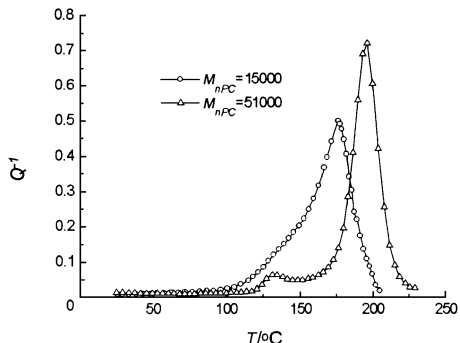


图8 非均相PC(20phr)/Ep半互穿网络内耗温度谱的第二次扫描曲线
频率:1Hz, $M_{nPC}=51,000$

上对网链运动能力的影响很小。若形成的PC晶不完善,转变成无定形相后,DMA谱呈现出一个宽 α 峰, T_α 反而有所降低,激活能也下降,表明PC分散相尺寸太小,不足以呈现其转变单峰,而界面处的溶混性使 T_α 下降并形成明显的肩峰(图8)^[25~29]。

2 纤维增强聚合物基复合材料的界面与性能研究

相位增强聚合物基复合材料界面不是异质材料表面的简单二维接触,而是具有纳米级厚度以上的三维界面相,其结构和物理、化学性质均随各组份特性及复合工艺条件不同而有所不同,目前已认识到界面相是控制复合材料力学性能及其它性能的一个重要因素(图9),界面相问题的研究也就成为复合材料领域的一项重要课题^[30]。Thomason通过研究界面相对复合材料内耗行为的影响,总结了界面相产生的4种情形^[31]:(1)因纤维/树脂之间的相互作用,限制了分子链运动,在纤维表面形成了刚性界面层;(2)因纤维对基体树脂某组分的择优吸附,在纤维表面形成了成分有别于基体树脂的界面层;(3)因纤维表面涂层在基体中的不完全溶解,在纤维表面形成了成分有别于基体树脂的界面层;(4)因残留应力的影响,在纤维表面形成了力学性能有别于基体树脂的界面层。这一归纳有助于人们区分和鉴别结构因素与内耗测量结果中的一些因实验条件而带来的假象。

1972年Zorowski和Murayama在研究PA和PET纤维增强橡胶体系时,提出了通过测量动态能量损耗以定量表征界面粘连状况的方法^[32]:

$$\tan \delta_{dh} = \tan \delta - \tan \delta_{xp} \quad (6)$$

$$\tan \delta = \left(\frac{E_f V_f \tan \delta_f + E_m V_m \tan \delta_m}{E_f V_f + E_m V_m} \right) \quad (7)$$

式中 $\tan \delta_{dh}$ 是由于界面不良粘结而导致的内耗; $\tan \delta$ 和 $\tan \delta_{xp}$ 分别是复合材料内耗的计算值和测量值; E 为弹性模量; V 为体积分数;下标f和m分别代表纤维和基体。他们的工作发

现界面粘结强度与 $\tan \delta_{\text{in}}$ 之间存在着反比关系。尽管后来的一些研究结果表明上述方法并

不具有普适性,但关系式(3)和(4)揭示了内耗技术在研究复合材料界面的潜力。

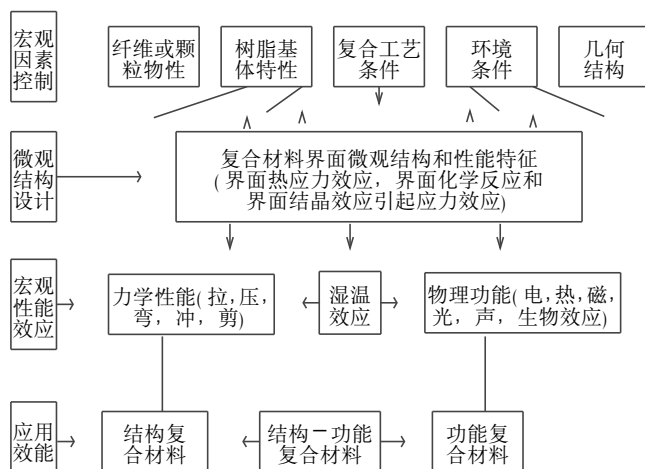


图9 复合材料界面工程

纤维/聚合物的界面相互作用同样在内耗峰温有所反映。如 Theocaris 和 Papanicolaou 的工作发现^[33],纯环氧树脂的 α 转变峰温显著高于玻璃纤维增强同种环氧树脂的 α 转变峰温 ($\sim 25^{\circ}\text{C}$),并且当纤维取向从 0° 改变为 90° 时,复合材料的 T_g 也下降近 20°C 。他们提出了一个同轴柱体几何模型,成功地解释了纤维排布方向对复合材料内耗行为的影响,然而对于环氧树脂增强前后 α 转变峰温的变化却未能作出合理的解释,只是定性地认为刚性纤维的引入和纤维表面浆料是影响基体树脂的主要因素。

Chua 研究了有机硅烷偶联剂处理玻璃纤维后与双酚 A 聚酯复合的效果^[34],结果表明复合材料 α 转变峰的峰高随界面剪切强度线形下降(图 10),玻璃纤维表面涂层厚度的增加对应于 α 转变峰的强度提高,此外,他还报道了分别在纤维轴向和垂直于轴向测得的单向复合材料的 α 转变峰高,与层间剪切强度和横向弯曲强度成反比^[35],这些均显示出内耗与复合材料界面性能间直接的联系。Chua 认为,含有未反应完全基团的硅烷偶联剂在树脂基体中所形成的界面相,交联密度较低,这一塑性界面区域的存

在提高了内耗,但降低了界面结合力。

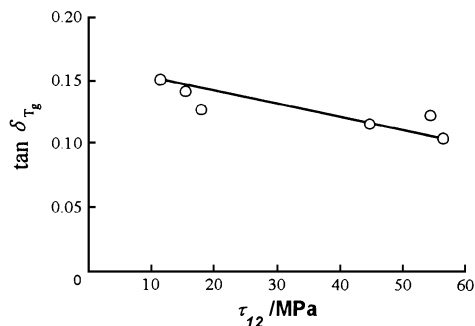


图 10 有机硅烷偶联剂处理玻璃纤维增强聚酯复合材料 α 转变损耗角正切 ($\tan \delta_g$) 与界面剪切强度(τ_{12})的关系曲线

Chabert 等人也进行了类似的研究^[36],他们发现对于单向玻璃纤维增强环氧树脂体系,经过各种上浆处理的玻璃纤维并未引起基体树脂 T_g 有较大的变化,内耗峰高不能敏感地反映纤维表面涂层性质的不同,但氨基硅烷偶联剂却使 α 转变峰的激活能及弛豫时间显著提高。与 Chua 的看法不同,他们把这些变化归因于偶联剂内部以及偶联剂与纤维之间形成共价

键,从而增加了界面区域刚度的结果。对于碳纤维/环氧树脂复合材料,他们证实纤维表面处理对树脂的 α 和 β 转变都有影响,认为未经表面处理的碳纤维容易导致形成交联密度较低、均匀性较高的界面相,使得内耗峰高降低、峰形变宽^[37]。这一结论与 Garton 等人的工作形成鲜明对照^[38],后者认为碳纤维表面与树脂的交联与动力学行为无关,并且氧化处理后在碳纤维表面形成的羧基、羰基和苯氧基等对 α 转变也没有影响,但涂覆了 DGEBA 环氧预聚物的 T 300 碳纤维却能形成交联度较高、均匀性较低的界面相,因而部分阻碍分子链单元的弛豫。稍后 Chabert 等人发表的另一篇更为系统的研究工作^[39],进一步推翻了 Garton 等人的结论。他们的结果表明,同样采用未经表面处理的碳纤维,复合材料中树脂 α 转变的峰温随着 AU 4 和 AS 4 纤维含量的增加而提高,但随着 T 300 纤维含量的增加而降低, α 转变的峰高则随着各种纤维含量的增加而呈非线性下降趋势。对于氧化处理过的碳纤维复合体系, α 转变的峰温升高,峰高降低,说明界面具有较强的相互作用,从而提高了界面相的刚性,这与 Chua 在研究玻璃纤维/环氧树脂体系时所得结论一致。Perret 等人认为氧化处理去除了碳纤维表面弱结合层,提高了含氧官能团的浓度,有助于增强纤维/树脂的结合,同时降低了界面区域分子链的活动能力;此外,虽然上浆后纤维的润湿性得到改善,但减少了纤维表面附近催化剂的浓度,亦即最终降低了交联密度,内耗峰的峰温相应降低,峰高增加。随纤维含量或纤维表面涂层厚度的增加,上述影响越来越显著。

前面的讨论表明,人们多采用内耗峰的高度和峰温来比较实验结果,但事实上这两个参数往往不足以反映实验对象性质或内耗峰形的细微差异,并且过分依赖单个实验数据(特别在内耗峰附近的测量值分散性较大)给分析带来误差。恰当的做法应是在建立模型的基础上,用合适的函数模拟实验值,从而更全面地描述内耗行为,Harris 等人在这方面进行了尝试^[40]。

$$\tan \delta = \frac{A}{[\omega \tau (1 - T_0/T)^{-\alpha}]^{-m} + [\omega \tau (1 - T_0/T)^{-\alpha}]^{1-n}} \quad (8)$$

式中 T_0 是特征温度; A 是与材料模量有关的系数; α 是与相关长度有关的指数; m 和 n 是峰形参数。他们利用这个方法系统研究了碳纤维分别经过表面浸渍、电化学聚合、等离子体、表面氧化处理后,与环氧树脂构成的复合材料的 α 转变特征。结果表明, T_0 随纤维表面处理方式不同而呈现上升或下降, A 和 n 则与界面剪切强度有关(图 11)。

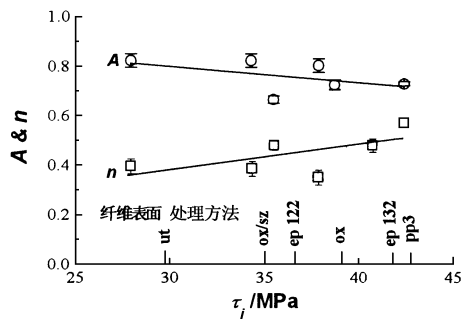


图 11(a) 指数规律系数 A 和 n 与界面剪切强度(τ_i)的关系曲线

曲线拟合时所用常数: $T_0 = 372.79\text{K}$, $\alpha = 9$, $\tau = 1.1 \times 10^{-11}$, 拟合误差置信度在 95% 以内

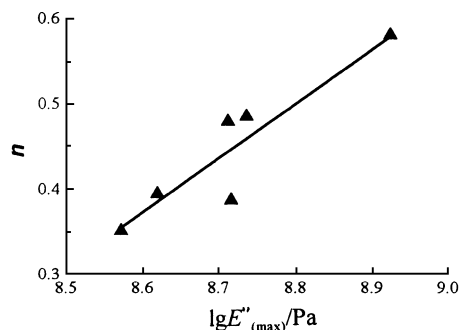


图 11(b) 指数规律中峰型参数(n)与损耗模量峰值(E'')的关系曲线

3 聚合物基纳米复合材料中的相互作用与性能

聚合物基纳米复合材料中,具有高表面能

的纳米相与基体间的强相互作用,有利于提高材料的力学性能,并对材料的内耗行为产生重要影响。当达到纳米水平分散后,界面效应成为材料最重要的影响因素,甚至造成完全不同于组份的内耗行为。

Landry 发现复合体系中纳米粒子的分散状态及其与基体间的相互作用在内耗行为上具有明显的反映^[41]。含 20% 纳米 SiO_2 (7~14nm)/PVAc(聚乙酸乙烯酯)溶液和熔融共混体系的 α 转变峰的峰形和峰位与纯 PVAc 相同。但采用溶胶-凝胶原位复合方法,相同比例的复合体系却表现出宽化 α 转变特征,而且 T_g 以上 E' 呈现橡胶平台(不出现粘性流动),反映出粒子-粒子间连续性的差异。 SiO_2 的含量增加到 30% 时,粒子与基体间先后作用的增强使以上 3 种方法的复合体系均呈现出橡胶平台。而且,原位复合体系只有移向高温的单一宽化

α 转变峰(图 12),表明界面效应已经成为控制材料行为的主要因素,而高聚物本身的 T_g 却表现不出来。溶液和熔融共混体系在原 α 转变的高温方向出现第二峰, Landry 认为此峰源于 SiO_2 粒子表面 PVAc 链的被抑制性运动。在 T_g 附近的介电频率谱表现出类似的行为,原位复合体系具有较宽的松弛时间分布,其介电数据的不对称性可以用 Schonhals 和 Schlosser 所提出的双参数模型来描述,从而提出硅酸盐网络极大地影响 PVAc 链的长程动态相关性。

Huang 等人进一步研究了溶胶-凝胶纳米 SiO_2 /PTMO(聚四氢呋喃)复合体系中二组份间化学反应对其内耗行为的影响^[42],证实增加高聚物主链上可与 SiO_2 起反应的功能基团导致 T_g 移向高温,因为链段的运动受到了无机相的限制作用。在相反转之前,随着 SiO_2 含量的增加, T_g 也增加(图 13)。Huang 也曾用内耗

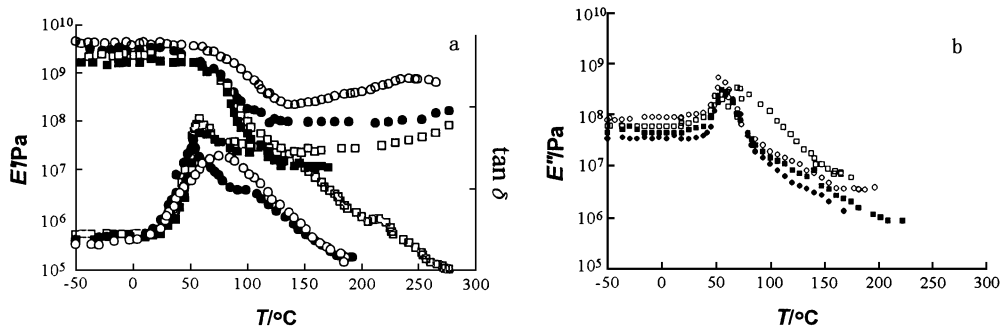


图 12 PVAc 复合材料 (a) 储能模量(E')及损耗角正切($\tan \delta$)及 (b) 损耗模量(E'')的温度谱 (○) 28(wt) % SiO_2 (由正硅酸乙酯制得); (●) 35(wt) % SiO_2 (由四氢呋喃浇铸制得); (□) 31(wt) % SiO_2 (由四氢呋喃浇铸制得); (■) 27(wt) % SiO_2 (由熔融共混制得)

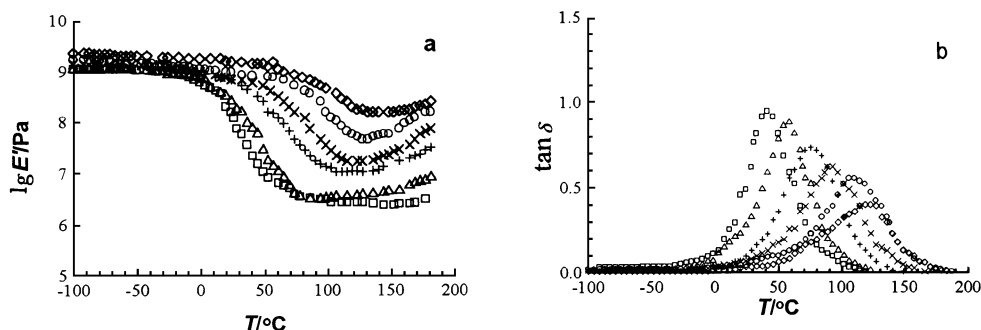


图 13 由正硅酸乙酯制得的纳米 SiO_2 与含 4 个三乙氧基硅烷的聚四氢呋喃复合材料的动态力学行为 (a) 储能模量(E'); (b) 损耗角正切($\tan \delta$), 其中 SiO_2 含量: □, 0; △, 20; +, 40; ×, 50; ○, 60; ◇, 70

行为表征 PDMS(二甲基硅氧烷预聚体)在溶胶-凝胶 SiO₂ 网络中的分散状态^[43],在酸性条件下,或 TEOS(正硅酸乙酯)的含量较高,或 PDMS 的分子量较小时,PDMS 分散得更均匀,链段受到 SiO₂ 网络的强烈作用,其 α 转变峰位从 -10℃ 猛升到 90℃ 或 140℃。

Carotenuto 等对 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)/Cu₂(OH)₂CO₃ 纳米复合体系的研究表明^[44],即使复合体系中纳米粒子与基体间不存在化学键,仅仅因为聚合物围绕粒子形成线团结构,复合体系的 T_g 也将升高 10℃ 左右,并与粒子的含量成比例。

总之,基于纳米复合体系中无机相与聚合物链段的尺寸相当,而且其高表面能和表面缺配位键易于与聚合物链段发生物理和化学作用,造成内耗行为的变化,这就为利用内耗技术明确表征复合体系中分散相的分散程度,探索聚合物内耗的分子机制等方面提供了有效手段。

4 参考文献

- 1 钱保功,许观藩,余赋生.高聚物的转变与松弛.北京:科学出版社,1986
- 2 McCrum N G, Read B E, Williams G. Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids, London: Wiley, 1967
- 3 Harris B, Braddell O G, Lefebvre C, Verbist J. Plastics, Rubber and Composites, Processing and Application, 1992, 18: 221
- 4 Williams M L, Landel R F, Ferry J D. J Amer Chem Soc, 1955, 77: 3701
- 5 Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymers, New York: Wiley, 1980
- 6 Souletie J, Thoulence J L. Phys Rev, 1985, B32: 516
- 7 Roland C M, Ngai K L. Polym Mater Sci & Eng, 1994, 70: 362
- 8 Ngai K L, Roland C M. Macromolecules, 1993, 26(25): 6824
- 9 Ngai K L, Roland C M. Macromolecules, 1993, 26(11): 2688
- 10 Roland C M, Ngai K L. Prog Coll & Polym Sci, 1993, 91: 75
- 11 Manson J A, Sperling L H. Polymer Blends and Composites, New York: Plenum Press, 1976

- 12 曾汉民.高分子通讯,1965,7(5):355
- 13 曾汉民.科学通讯,1977,22(12):513
- 14 曾汉民,章明秋.高聚物多相复合体系的内耗特征.见:内耗与超声衰减(第三次全国固体内耗与超声衰减学术会议论文集,王业宁,沈惠敏,朱劲松等编著),北京:原子能出版社,1992,46
- 15 Yang C, Zhang M Q, Zeng H M, Zhang J X. Polym J, 1992, 24: 339
- 16 曾汉民,张进修,章明秋,张志毅,钟鑫.见:高聚物次级弛豫元过程的有序问题,内耗与超声衰减(第三次全国固体内耗与超声衰减学术会议论文集,王业宁,沈惠敏,朱劲松等编著),北京:原子能出版社,1992,70
- 17 Ward I M. Mechanical Properties of Polymers, London: Wiley, 1971
- 18 Kolarik J, Agrawal G L, Krulis Z, Kovar J. Polym Compos, 1986, 7: 463
- 19 Ngai K L, Rendell R W. J Non-Cryst Solids, 1991, 131~133: 942
- 20 Roland C M, Ngai K L. J Rheol, 1992, 36: 1691
- 21 Miller J B, McGrath K J, Roland C M, Trask C A, Garroway A N. Macromolecules, 1990, 23: 4543
- 22 Rong M Z, Zeng H M. Chin Phys Lett, 1996, 13(2): 157
- 23 容敏智,曾汉民.全国高分子学术论文报告会论文集,合肥,1997, f273
- 24 Rong M Z, Zeng H M. Fabrication and Characterization of Advanced Materials (Published by MRS-Korea), 1995, 475
- 25 Rong M Z, Zeng H M. Fabrication and Characterization of Advanced Materials (Published by MRS-Korea), 1995, 481
- 26 Rong M Z, Zeng H M. Polymer, 1996, 37(2): 2525
- 27 Rong M Z, Zeng H M. Polymer, 1997, 38(2): 269
- 28 容敏智,曾汉民. PC/EP 半互穿网络中链段缠结与内耗间的相关性研究.见:内耗与超声衰减(第四次全国固体内耗与超声衰减学术会议论文集,张进修,黄元士编著),广州:中山大学出版社,1996, 97
- 29 容敏智,曾汉民. PC/EP 半互穿网络的动态力学谱分析.见:内耗与超声衰减(第四次全国固体内耗与超声衰减学术会议论文集,张进修,黄元士编著),广州:中山大学出版社,1996, 100
- 30 曾汉民.复合材料界面.见:高技术新材料要览(曾汉民主编),北京:中国科学技术出版社,1993, 592
- 31 Thomason J L. Polym Compos. 1990, 11: 105
- 32 Zorowski C F, Murayama T. Proc 1st Int Conf on Mechanical Behaviour of Materials, Soc Mat Sci, Kyoto, Japan, 1972, 5: 28
- 33 Theocaris P S, Papanicolaou G C. Coll Polym Sci, 1980, 258: 1044

34

Chua P S·Polym Compos,1987,8;308

35

Chua P S·SAMPE Q,1987,8;18

36

Chauchard J, Chabert B, Jeanne P, Nemoz G· Angew Makromol Chem,1987,154;23

37

Perret P, Gerard J F, Chabert B·CR Acad So Paris, 1987, 304(Serie II) ;569

38

Garton A, Dally J H, Stevenson W T K, Wiles D M· Polym Eng Sci,1986,24;2383

39

Perret P, Gerard J F, Chabert B, Dartus A, Hognut J· Comptes-Rendus des Sixiemes Journnees Nationales sur les Composites, JNC6, Paris, 1988, 103

40

Harris B, Braddell O G, Almond D P, Lefebvre C, Verbist J· J Mater Sci, 1993, 28;3353

41

Landry G J T· Macromolecules, 1993, 26;3702

42

Huang H H, Wilkers G L, Carlson J G· Polymer, 1989, 30;2001

43

Huang H H, Orler B, Wilkers J G· Macromolecules, 1987, 20;1322

44

Carotenuto G, Nicolais L, Kuang X· Appl Comp Mater, 1996, 3;103

Analysis of Internal Friction Features and Structure for Polymer Blends and Composites

Zeng Hanmin, Rong Minzhi, Zhang Mingqiu
(*Materials Science Institutes, Zhongshan University, Laboratory of Polymer Composites and Functional Materials, The State Education Commission of China, Guangzhou 510275*)

Summary The paper represents the situation of internal friction researches for polymer blends and composites, and analyses specially the correlation between internal friction behavior and microstructure. It is found that both intermolecular interaction in polymer blends and composite interface interaction are reflected by internal friction features at molecular level, therefore, internal friction measurement is sensitive probe for characterizing supermolecular structure in polymer blend and composite interface microstructure. The intrival problem needed to be considered in the future includes the studying of internal friction mechanism, establishing appropriate model to describe the internal friction behavior and giving definite physical meaning for characteristic parameters.

Key words Polymer blends, Composites, Internal friction analysis, Structure features

(上接第 45 页)

Recent Progress in Study of Polysilane(2) Electronic Structure and Electronic Spectra of Polysilane

Cao Qing, Lu Yun, Xue Qi
(*Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093*)

Summary There is close relationship between unusual properties and the electron delocati- zation along backbone of polysilane. This review focuses on the recent studies of electron struc- ture and electronic Spectra of polysilane.

Key words Polysilane, Electronic structure, Electronic spectra, Thermochromism