

均聚物玻璃化转变的非平衡统计理论^{*}

——I 玻璃化转变的统计动力学理论

宋名实 陈建全 卢 颖

(北京化工大学, 高分子材料研究所, 北京 100029)

摘要 提出了非晶态和半晶态均聚物的网络结构模型, 认为高聚物是由玻璃化微区-高分子链组网、微晶-高分子链组网、交联-高分子链组网和缠结链组网构成。以链组作为形变和统计单元, 用统计力学和动力学相结合的方法计算出 4 种网络的链组数、链组末端距的几率分布函数, 建立了均聚物玻璃化转变的统计动力学理论, 得到了等温和非等温玻璃化动力学方程及其 DSC 曲线的理论表征式; 计算出了 4 种网络玻璃化转变粘弹性形变自由能和微区的玻璃化自由能以及均聚物网络玻璃化转变的总自由能; 求得了均聚物玻璃化转变的静态模量、记忆函数、松弛谱和动态力学性能(动态粘度、动态模量和损耗角正切)等表征式。

关键词 聚合物网络 玻璃化转变 玻璃化动力学 非线性粘弹性 玻璃化自由能 静态模量 松弛谱

均聚物常以橡胶态、玻璃态和结晶态 3 种状态存在。它们的玻璃化转变是指半晶聚合物中的无定形区和非晶高聚物从玻璃态到橡胶态的转变, 其转变温度为玻璃化温度 T_g 。最近 Frick 和 Richter^[1] 的聚丁二烯、聚异丁烯和聚二甲基硅氧烷中子散射实验证明, 它们在 T_g 附近常伴有三重松弛过程, 分别为快 β 松弛、慢 α 松弛和慢 β 松弛; 按 Yeh^[2] 和 Geil^[3] 两相球粒模型来看, 它们应分别属于远程无序的缠结微区相、近程有序的向列或层列微区相和向列或层列微区-缠结微区间相界区的 3 种不同链段运动响应。此处慢 α 松弛就是通常定义的玻璃化转变和松弛。它被视为不同高聚物的某些物理性质可相互对比的特征状态, 其转变温度 T_g 又是区分高聚物使用性能的临界温度。当前玻璃化转变与松弛理论主要有: 自由体积理论、Gibbs 和 Dimaio^[4] 的统计热力学理论及动力学理论, 最近又提出了 MCT^[5] (Model Coupling Theory) 理论。上述各种理论均有成功和不足之处。

为了建立一个更为完善的玻璃化转变的非平衡统计理论, 首先回顾一下玻璃态高聚物相态结构及其广为流行的结构模型及玻璃化转变特征。Yeh 和 Geil 的两相球粒模型认为非晶态高聚物是由近程有序排列的球粒相和远程无序排列的粒间相所组成, 在球粒相内有 2.0~4.0 nm 大小的有序区和 1.0~2.0 nm 的粒界区, 而玻璃化转变的本质可概括为以下 5 个基本特征: (1) 链段微 Brown 运动的协同性: 理想玻璃化转变是指主链上长约为 $C_{20\sim50}$ 链段的微

Brown 运动被冻结和解冻的效应, 它又是该链段的振动和内旋转运动的总效应. 由于玻璃态下链段具有链内和链间的多重拓扑(multiple topology)限制作用, 从而使微 Brown 运动具有协同性. (2) 转变过程非可逆性: 该转变是一个动力学过程, 它除了具有温度和时间依赖性外, 还同转变过程中粘弹性力学状态有关, 故它们的时温效应不符合 Arrhenius 方程, 而遵守 WLF 方程. (3) 物理力学影响的非线性: 转变过程中静态物理力学行为除同温度和频率谱有关外, 还强烈地依赖于球粒微区界面上平均连接维数(α)和界面上链组中链段存在的反式构象分数($1-f$). 其综合效果使其松弛函数具有强制性 β 指数形式(stretching exponent)的 K W W 函数^[6], 而且 $\beta = \alpha(1-f)$, ($0 < \beta \leq 1$), 当 $\beta = 1$ 时, 它的物理力学行为呈现为线性粘弹性松弛; 当 $0 < \beta < 1$ 时, 则其呈现为非线性粘弹性松弛特征. (4) 结构多重性和其松弛(或推迟)多分散性: 玻璃化松弛和 T_g 强烈地依赖于链段组成和结构(均聚、嵌段、接枝共聚和支化)及相态网络结构中的结晶度、交联度和增塑程度等, 从而使其松弛和推迟时间呈现为松弛谱和推迟谱. 在慢 α 松弛(即 T_g 转变)附近常伴有快慢 β 松弛, 即常称之为 Sub- T_g 转变. (5) 历史的记忆性: 其动静态粘弹性、 T_g 和其松弛谱等均对制备和处理过程的热和非热(形变)历史具有一定依赖性, 从而使处理过程的松弛效应具有非线性的加和性, 故其松弛过程的时温效应遵守 V T F^[7] 方程. 当前的几种玻璃化转变理论在解释这 5 个特征时均有不足之处. 为此我们力图在 Yeh 的相态结构模型基础上用统计力学和动力学相结合方法来建立一种更为全面和完善的玻璃化转变非平衡统计理论, 它应包括统计动力学理论和非平衡统计热力学理论两个组成部分, 本文将首先提出一种新的玻璃化转变统计动力学理论, 下文将介绍玻璃化转变统计热力学理论.

1 玻璃化转变的理论分析

1.1 均聚物的相态网络模型

基于 Yeh 和 Geil 的模型, 我们认为非晶态均聚物是由玻璃化微区-高分子链组网络和缠结链组网络两种网络组成; 对于交联高聚物, 还有交联网络; 对于半结晶均聚物, 还有微晶-高分子链组网络; 其中玻璃化微区-链组网络和微晶-链组网络又均可细分为由伸直链和折叠链所形成的 2 种链组. 对可交联的半晶态均聚物由 4 种网络组成(玻璃化微区和微晶 4 种链组、缠结链组和交联链组). 在这些相态网络中存有玻璃化微区和微晶的尺寸大小不同和链不等长度的多分散性. 不等长度的链数分别用 $\xi_{nk(j)}$, ξ_r , $\xi_{ck(j)}$ 和 ξ_{ej} 表示, 其下标 n, r, c 和 e 分别代表微区、交联、微晶和缠结; 每单个链组上连接的链数分别以官能度 f_n, f_r, f_c 和 f_e 表示, k 和 j 分别代表由伸直链和折叠链所形成的玻璃化微区和微晶微区. 这样非晶、交联和半晶均聚物中玻璃化微区-高分子链组数、交联-高分子链组数、微晶微区-高分子链组数和缠结链组数就分别为 $\mu_{nk(j)} = \sum \xi_{nk(j)} / f_n$, $\mu_r = \sum \xi_r / f_r$, $\mu_{ck(j)} = \sum \xi_{ck(j)} / f_c$ 和 $\mu_{ej} = \sum \xi_{ej} / f_e$, 其中每个链组就是进行协同微 Brown 运动的统计单元.

1.2 链组的结构模型

链组网络结构模型如图 1 所示, 图中 P 点代表中心连接点(玻璃化微区、微晶、交联点和缠结点), 四面体的 4 个顶点 A, B, C, D 分别代表相邻连接点, O 点是最可几位置, 波纹线代表与 P 点相连接的链段. 各链组的质心可通过热涨落和伸张从最可几态下的 O 点自由地移动到四面体内任意位置, 对于玻璃化微区和微晶聚集体链组, P 点为大小不等半径为 $\bar{a}_k$ 或 $\bar{a}_j$ 的

小球, 对缠结和交联中心点, 可当作半径为零的小球处理. 令 $\overline{OA} = \Lambda'_{k(j)} = \bar{a}_{k(j)} + \bar{\Lambda}_{k(j)}$, $\bar{AP} = r' = r + \bar{a}_{k(j)}$.

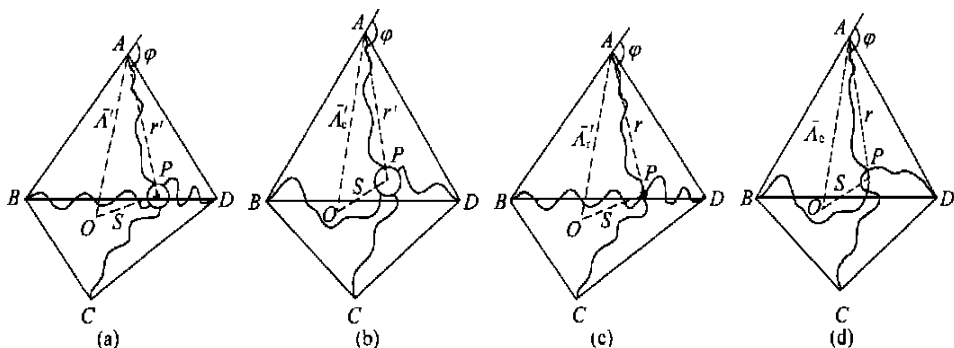


图 1 高分子链组结构模型

(a) 玻璃化微区链组; (b) 微晶聚集体的链组; (c) 交联链组; (d) 缠结链组

1.3 多种链组的末端距几率和几率密度分布函数

根据相态连接方式不同, 6 种不同结构链组可形成以下 3 种连接类型. 假定链组中每个链段从质心到末端的末端距 (r) 均符合 Nagai 分布函数^[8]

$$W_0(r) = (\beta_0^2/\pi)^{3/2} e^{-\beta_0^2 r^2} \left[1 + \delta \left\{ 5 - \frac{10\langle r^2 \rangle_0}{\langle r^2 \rangle_0^2} + \frac{3r^2}{\langle r^2 \rangle_0^2} + \dots \right\} \right], \quad (1)$$

式中 $\beta_0^2 = \frac{3}{2\langle r^2 \rangle_0}$, $\delta = \frac{3\langle r^2 \rangle_0 - 5\langle r^2 \rangle_0^2}{40\langle r^2 \rangle_0^2}$. 实际聚合物网络中 4 种连接类型 6 种不同链组末端距几率分布函数就可按文献[9~11]中的方法计算出来.

1) 化学连接(或伸直链形成)的微区、微晶和交联-高分子链组的末端距几率分布函数:

根据这类链组中微区、交联和微晶运动特征, 它们只能通过涨落和伸张, 随同链段一起从最可几态下 O 点自由移动到多面体内任意位置的特征, 再按文献[9~11]中的计算方法进行计算, 得到了尺寸大小为 $(\bar{\Lambda}_k)$ 的化学连接玻璃化微区-高分子链链组中心出现在 $r-r+dr$ 球壳间的几率为

$$\begin{aligned} W_{nk} = & F_{nk}(r, \bar{\Lambda}_{nk}) d\bar{\Lambda}_{nkx} d\bar{\Lambda}_{nky} d\bar{\Lambda}_{nky} dr = \\ & -2 \frac{f_{nk}^3 \beta_{nk}^3 \beta_{\bar{\Lambda}_{nk}}^3}{\pi^2} \exp[-f_{nk} \beta_{0nk}^2 (2\bar{\Lambda}_{nk}^2 + r^2)] \cdot r^2 \cdot \left\{ \frac{1}{\beta_{0nk}^2 \bar{\Lambda}_{nk} r} \cdot \right. \\ & \left[\frac{1}{f_{nk}} + \delta \left\{ 5 - \frac{10(2\bar{\Lambda}_{nk}^2 + r^2)}{\langle r^2 \rangle_0} + \frac{16\bar{\Lambda}_{nk}^4 + 16\bar{\Lambda}_{nk}^2 r^2 + 3r^4}{\langle r^2 \rangle_0^2} + \right. \right. \\ & \left. \frac{2(8\bar{\Lambda}_{nk}^2 + 3r^2)}{f_{nk} \beta_{0nk}^2 \langle r^2 \rangle_0^2} - \frac{10}{f_{nk} \beta_{0nk}^2 \langle r^2 \rangle_0} + \frac{12\bar{\Lambda}_{nk}^2 r^2}{\langle r^2 \rangle_0^2} + \frac{6}{f_{nk}^2 \beta_{0nk}^4 \langle r^2 \rangle_0^2} \right] \sinh(2f_{nk} \beta_{0nk}^2 \bar{\Lambda}_{nk} r) + \\ & \left. \frac{\delta}{\beta_{0nk}^2 \langle r^2 \rangle_0} \left[20 - \frac{32\bar{\Lambda}_{nk}^2 + 12r^2}{\langle r^2 \rangle_0} - \frac{12}{f_{nk} \beta_{0nk}^2 \langle r^2 \rangle_0} \right] \cdot \cosh(2f_{nk} \beta_{0nk}^2 \bar{\Lambda}_{nk} r) \right\} \cdot \end{aligned}$$

$$\left[1 + \left\{ 5f_{nk} - \frac{15}{\beta_{nk}^2 \langle r^2 \rangle_0} + \frac{45}{4f_{nk} \beta_{nk}^4 \langle r^2 \rangle_0^2} - \frac{15}{\beta_{nk}^2 \langle r^2 \rangle_0} + \frac{45}{4f_{nk} \beta_{nk}^2 \langle r^2 \rangle_0^2} + \frac{45}{4f_{nk} \beta_{nk}^2 \langle r^2 \rangle_0^2} \right\} \right]^{-1} d\bar{\Lambda}_{nkx} d\bar{\Lambda}_{nky} d\bar{\Lambda}_{n kz} dr, \quad (2)$$

(2)式除以 $dv = 4\pi r^2 dr$ 和 $d\bar{\Lambda}_{nkx} d\bar{\Lambda}_{nky} d\bar{\Lambda}_{n kz}$ 双重归一化因子, 就得到了尺寸大小为 $(\bar{\Lambda}_{nk})$ 的化学连接的玻璃化微区高分子链链组的几率密度分布函数为 $F_{nk}(r, \bar{\Lambda}_{nk})$. 同理可得到化学连接形成的微晶和交联-高分子链链组中心出现在 $r-r+dr$ 球壳间的几率和几率密度分布函数分别为: W_{ck} , W_r , $F_{ck}(r, \bar{\Lambda}_{ck})$ 和 $F_r(r, \bar{\Lambda}_r)$.

2) 物理吸附(或折叠链形成)的玻璃化微区和微晶-高分子链链组及缠结链链组的末端距几率分布函数. 这类链组的中心点可以沿着分子链滑移并进行热涨落, 此时对同一链组, r 和 $(\bar{\Lambda})$ 两者均为具有对称性的自变量, 故可将(2)式中 r 用 $\bar{\Lambda}$ 代替, 当取官能度 $f_e = 4$, 便得到不同尺寸大小 $(\bar{\Lambda})$ 链组的中心出现在小体积元 $dV = dr_x dr_y dr_z$ 中的几率 W_{nj} , W_{ej} , W_{ej} 和几率密度分布函数 $F_{nj}(r, \bar{\Lambda}_{nj})$, $F_{nj}(r, \bar{\Lambda}_{nj})$ 和 $F_{ej}(r, \bar{\Lambda}_{ej})$.

1.4 玻璃化过程中的多重链组数

部分交联的可结晶均聚物至少有 4 种链组(缠结链组、交联链组、微晶聚集体链组和玻璃化玻璃化微区链组). 其中只有玻璃化玻璃化微区链组在玻璃化过程中是随着观察时间而改变, 它可表示为(5)式. 而其他 3 种链组在玻璃化以前已经存在, 故同观察时间无关.

1.4.1 缠结链组数 对非晶、交联和半晶均聚物除了微区链组和交联链组外, 应还有缠结链组, 在温度为 T 时, 具有末端距为 r 且尺寸大小为 $(\bar{\Lambda}_{ej})$ 的缠结-高分子链链组数应为

$$\mu_{ej}(r, \bar{\Lambda}_{ej}) = \mu_{ejT}^0 \cdot F_{ej}(r, \bar{\Lambda}_{ej}). \quad (3)$$

体系中总的缠结链组数为

$$\sum_{\substack{r=0 \\ \bar{\Lambda}_{ej}=0}}^{\infty} \mu_{ej}(r, \bar{\Lambda}_{ej}) = \mu_{ejT}^0 \cdot \sum_{\substack{r=0 \\ \bar{\Lambda}_{ej}=0}}^{\infty} F_{ej}(r, \bar{\Lambda}_{ej}) = \mu_{ejT}^0. \quad (4)$$

1.4.2 微晶和交联-高分子链链组数 用相同的方法可得到, 在温度为 T 时, 末端距为 r 且尺寸大小为 $\bar{\Lambda}$ 的微晶和交联-高分子链链组数 $\mu_{ck(j)}(r, \bar{\Lambda}_{ck(j)})$, $\mu_r(r, \bar{\Lambda}_r)$ 及体系中 2 种链组各自的总数 $\mu_{ck(j)T}^0$ 和 μ_{rT}^0 .

1.5 玻璃化动力学和动态玻璃化微区链组数

1.5.1 动态下微区高分子链组数 因为玻璃态不易成核, 则玻璃化过程除因链组数 $\mu_{nk(j)}(r, \bar{\Lambda}_{nk(j)}, (t-t'))$ 和热历史 (t') 和时间而改变外, 还强烈地依赖于微区界面上平均连接维数 (α) 和同其相连接链组中具有反式构象分数 $(1-f)$ 的链数 $(m_{nk(j)})$, 而该链数又同它们所承受的粘性和弹性形变量比(即同 Deborah 倒数)有关 $[1/De = (t-t')/\tau_{nk(j)}]$, 故其尺寸大小为 $(\bar{\Lambda}_{nk(j)})$ 的微区-高分子链链组数在观察时间 $(t-t')$ 内的减少(或增长)的动力学可表示为

$$\frac{-d\mu_{nk(j)}(r, \bar{\Lambda}_{nk(j)}, (t-t'))}{d(t-t')} = k_{nk(j)} \cdot \mu_{nk(j)} \left[r, \bar{\Lambda}_{nk(j)} \right] \cdot \left(\frac{t-t'}{\tau_n} \right)^{\alpha(1-f)-1}, \quad (5)$$

式中 $k_{nk(j)} = \frac{1}{\tau_{nk(j)}} = \exp\{-\Delta F_n/kT\}$, $\tau_{nk(j)}$ 为平均松弛时间, ΔF_n 为微区生长自由能.

对(5)式积分后就得到尺寸大小为 $\bar{\Lambda}_{nk(j)}$ 在 $(t-t')$ 时间内的微区-高分子链组数:

$$\mu_{nk(j)}(r, \bar{\Lambda}_{nk(j)}, (t-t')) = \mu_{nk(j)T}^0 \cdot \exp\left\{-\frac{1}{\alpha(1-f)}\left[\frac{t-t'}{\tau_{nk(j)}}\right]^{\alpha(1-f)}\right\}, \quad (6)$$

上式再乘以相应微区-高分子链组的末端距几率分布密度, 就得到在 $(t-t')$ 时间内末端距为 r 和尺寸大小为 $\bar{\Lambda}_{nk(j)}$ 的微区-高分子链组数为

$$\mu_{nk(j)} = \mu_{nk(j)T}^0 \cdot \exp\left\{-\frac{1}{\alpha(1-f)}\left[\frac{t-t'}{\tau_{nk(j)}}\right]^{\alpha(1-f)}\right\} \cdot F_{nk(j)}(r, \bar{\Lambda}_{nk(j)}). \quad (7)$$

当 $\alpha(1-f)=1$ 时, 则上两式分别还原为线性粘弹性的相应链组数.

1.5.2 玻璃化转变程度 W_T 和等温玻璃化动力学方程 为了表征玻璃化转变程度, 我们定义一个玻璃化度 W_T , 它为体系内总的可玻璃化微区-高分子链组数减去在 $(t-t')$ 时间内还尚存在的微区-高分子链组数再除以总的可玻璃化微区-高分子链组数的值, 亦即:

$$\begin{aligned} W_T &= \left[\mu_{nk(j)T}^0 - \sum_{\substack{r=0 \\ \bar{\Lambda}_{nk(j)}=0}}^{\infty} \mu_{nk(j)} \right] / \mu_{nk(j)T}^0 = \\ &= \left\{ \mu_{nk(j)T}^0 - \mu_{nk(j)T}^0 \cdot \exp\left[-\frac{1}{\alpha(1-f)}\left[\frac{t-t'}{\tau_{nk(j)}}\right]^{\alpha(1-f)}\right] \cdot \sum_{\substack{r=0 \\ \bar{\Lambda}_{nk(j)}=0}}^{\infty} F_{nk(j)}(r, \bar{\Lambda}_{nk(j)}) \right\} / \mu_{nk(j)T}^0 = \\ &= 1 - \exp\left\{-\left[\frac{1}{\alpha(1-f)}\left[\frac{t-t'}{\tau}\right]^{\alpha(1-f)}\right]\right\} \cdot \sum_{\substack{r=0 \\ \bar{\Lambda}_{nk(j)}=0}}^{\infty} F_{nk(j)}(r, \bar{\Lambda}_{nk(j)}), \end{aligned} \quad (8)$$

式中 τ 是 2 种链组的平均松弛时间(假设 $\tau = \tau_{nk} = \tau_{nj}$). 对不同尺寸大小链组的末端距几率密度求和 $\sum_{\substack{r=0 \\ \bar{\Lambda}_{nk(j)}=0}}^{\infty} F_{nk(j)}(r, \bar{\Lambda}_{nk(j)}) = 1$, 所以等温玻璃化动力学方程可写为

$$1 - W_T = \exp\left[-\frac{1}{\alpha(1-f)}\left[\frac{t-t'}{\tau}\right]^{\alpha(1-f)}\right], \quad (9)$$

(9)式同 Avrami 宏观结晶动力学方程具有相同形式.

1.5.3 非等温玻璃化动力学 假定起始温度为 T_0 , 升温速率常数为 K_t , 从 t' 时刻开始观察, 则有 $t-t' = (T-T_0)/K_t$, 将此关系代入(9)式, 得到

$$W_T = 1 - \exp\left[-\frac{1}{\alpha(1-f)}\left(\frac{T-T_0}{K_t \tau}\right)^{\alpha(1-f)}\right]. \quad (10)$$

1.5.4 等速升(降)温下玻璃化转变过程中 DSC 表征 将(10)式对 T 微分得到

$$\frac{\partial W_T}{\partial T} = \frac{1}{K_t} \cdot \left(\frac{1}{\tau}\right)^{\alpha(1-f)} \left[\frac{T-T_0}{K_t}\right]^{\alpha(1-f)-1} \cdot \exp\left[-\frac{1}{\alpha(1-f)}\left(\frac{T-T_0}{K_t \tau}\right)^{\alpha(1-f)}\right], \quad (11)$$

(11)式表明非等温玻璃化动力学方程是 Weibull 分布函数. 玻璃化转变过程中伴有能量变化 ΔH 和二级热力学函数(如热容 C_p)的不连续, 所以玻璃化程度 W_T 随温度的改变同体系的热焓值有关. 得到

$$\partial W_T / \partial T = \Delta H / T = C_p, \quad (12)$$

(11)式是 3 个参数并规一化的 Weibull 分布函数, $\alpha(1-f)$ 为分布形状参数, 它是分布曲线对称性的表征, 当 $\alpha(1-f)=1$ 时分布曲线为对称的; $K_t \tau$ 为尺寸参数, 它起到放大和缩小的作用;

T_0 为位移参数, 它表征着可位移性的大小. (11)式表明了玻璃化转变过程对升(降)温速率的依赖性, 升温速率愈高, 分布曲线中热流量、曲线面积和玻璃化温度就愈高, 反之它们就愈低,

这是因为 (11) 式中 $\frac{1}{K_t} \cdot \left(\frac{1}{\tau}\right)^{\alpha(1-f)} \left[\frac{T-T_0}{K_t}\right]^{\alpha(1-f)-1} \ll \exp\left[\frac{1}{\alpha(1-f)}\right] \cdot \left[\frac{T-T_0}{K_t\tau}\right]^{\alpha(1-f)}$ 所致. 图 2 是很慢速度冷却后的聚苯乙烯以不同升温速度升温时的差示热曲线, 则升温速度愈高, 分布曲线中热流量、面积和玻璃化温度就愈高, 说明实验结果同理论预测相符.

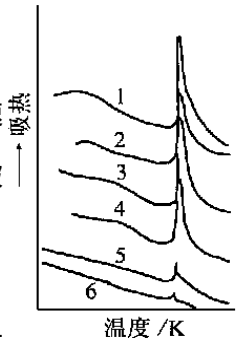


图2 从 220 K 开始, 以 1K/h 徐冷的聚苯乙烯用不同速度升温时的差示热曲线
1 为 4.6 K/min; 2 为 4.1 K/min; 3 为 3.5 K/min; 4 为 2.4 K/min; 5 为 0.7 K/min; 6 为 0.3 K/min.

2 高聚物在玻璃化转变过程中粘弹性形变行为

均聚物的玻璃化转变可通过应力和升(降)温诱导进行, 在这 2 种方式中, 均聚物的相态结构的改变会导致形变, 故需讨论其形变自由能.

2.1 处于形变状态下的 6 种链组末端距几率分布函数

非形变态下的各链组末端距几率分布函数及链组数已在上文得到. 根据大形变机理^[9~11], 认为链组进行仿射形变, 而链组中单个链段不符合仿射形变, 它们只能通过连接点进行协同性运动, 经计算^[9~11]就分别得到处于形变态下各链组的末端距几率分布函数

$$W_{nk(j)}^* = F_{nk(j)}^*(r, \lambda \bar{\lambda}_{nk(j)}) \lambda_x \lambda_y \lambda_z d\bar{\lambda}_{nk(j)x} d\bar{\lambda}_{nk(j)y} d\bar{\lambda}_{nk(j)z} dr, \quad (13)$$

式中 $W_{ck(j)}^*$, W_r^* 和 W_{ej}^* 可以同样表示出来.

2.2 高聚物在玻璃化转变过程中粘弹性形变自由能 ΔF_{TT}

高聚物在玻璃化转变过程中粘弹性形变自由能 ΔF_{TT} 等于四重网(微区-高分子链组网 ΔF_{nT} 、微晶-高分子链组网 ΔF_{cT} 、交联-高分子链组 ΔF_{rT} 和缠结链组网 ΔF_{eT})的形变自由能和微区玻璃化自由能 ΔF_g 之和, 即

$$\Delta F_{TT} = \Delta F_{nT} + \Delta F_{cT} + \Delta F_{rT} + \Delta F_{eT} + \Delta F_g. \quad (14)$$

2.2.1 4 种链组网络的粘弹形变自由能 在已计算出的链组数和链组末端距几率分布函数基础上, 高聚物网络的形变自由能(ΔF)可以按下式计算

$$\Delta F = -KT \ln \Omega \quad (15)$$

式中 Ω 为网络的总构象熵数目; T 为绝对温度; K 为 Boltzmann 常数. 具体计算过程参见相关文献^[9~11].

2.2.2 微区的玻璃化自由能 微区玻璃化自由能可表示为

$$\Delta F_{gT} = \xi_n N \Delta H (1 - T/T_2), \quad (16)$$

式中 ξ_n 为微区中总的弹性有效伸直链和折叠链的链数, N 是每条高分子链的平均链节数, ΔH 是每个链节玻璃化转变时内旋转所克服的旋转和振动能量, 即为内能; T_2 是热力学二级转变温度, 即绝对平衡下的玻璃化转变温度, 在 T_2 时高分子链段的构象熵为零.

2.2.3 形变态下均聚物玻璃化的总自由能 总的玻璃化转变自由能为

$$\Delta F_{TT} = \Delta F_{nT} + \Delta F_{cT} + \Delta F_{rT} + \Delta F_{eT} + \Delta F_g =$$

$$(C_{100n}^0 e^{-\frac{1}{\alpha(1-f)}(\frac{T-T_0}{\tau})^{\alpha(1-f)}} + C_{100c}^0 + C_{100r}^0 + C_{100e}^0)(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) +$$

$$\begin{aligned}
& (C_{200n}^0 e^{-\frac{1}{\alpha(1-f)}(\frac{t-t'}{\tau})^{\alpha(1-f)}} + C_{200c}^0 + C_{200r}^0 + C_{200e}^0)[(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2)^2 - 9] + \\
& (C_{001n}^0 e^{-\frac{1}{\alpha(1-f)}(\frac{t-t'}{\tau})^{\alpha(1-f)}} + C_{001c}^0 + C_{001r}^0) \ln(\lambda_x \lambda_y \lambda_z) + \\
& (C_{020e}^0 + C_{002n}^0 + C_{002c}^0) \ln[(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2)/3] + \xi_n N \Delta H \left[1 - \frac{T}{T_2} \right] = \\
& C_{100}(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) + C_{200}[(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2)^2 - 9] + \\
& C_{001} \ln(\lambda_x \lambda_y \lambda_z) + C_{020} \ln[(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2)/3] + \xi_n N \Delta H \left[1 - \frac{T}{T_2} \right]. \quad (17)
\end{aligned}$$

对不可压缩网, $\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$, 并令(17)式中, $I_1 = (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$, $I_2 = [(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2)^2 - 9]$, $I_3 = \ln[(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2)/3]$, 则有

$$\Delta F_{TT} = C_{100} I_1 + C_{200} I_2 + C_{020} I_3 + \xi_n N \Delta H (1 - T/T_2). \quad (18)$$

2.3 均聚物玻璃化过程中静态热力学性能

2.3.1 静态松弛模量 (18)式表明 ΔF_{TT} 是变量 I_1 , I_2 , I_3 和时间 t 的函数, 并有全微分性质, 故它可表示为

$$\begin{aligned}
d\Delta F_{TT} = & \left(\frac{d\Delta F_{TT}}{dI_1} \right)_{I_2 I_3} dI_1 + \left(\frac{d\Delta F_{TT}}{dI_2} \right)_{I_1 I_3} dI_2 + \\
& \left(\frac{d\Delta F_{TT}}{dI_3} \right)_{I_1 I_2} dI_3 + \left(\frac{d\Delta F_{TT}}{dt} \right)_{I_1 I_2 I_3} dt.
\end{aligned}$$

对给定时间内, 则 $(d\Delta F_{TT}/dt)_{I_1 I_2 I_3} dt = 0$, 当静态松弛模量定义为 $\partial \Delta F_{TT} / \partial I_{1,2,3}$.

$$\begin{aligned}
G(t-t') = & G_n(0) e^{-\frac{1}{\alpha(1-f)}(\frac{t-t'}{\tau_n})^{\alpha(1-f)}} + G_c(0) + G_r(0) + G_e(0) = \\
& G_n(t-t') + G_c(0) + G_r(0) + G_e(0), \quad (19)
\end{aligned}$$

式中 $G_n(t-t')$, $G_c(0)$, $G_r(0)$ 和 $G_e(0)$ 分别代表微区链组、结晶链组、交联链组和缠结链组所贡献的模量, 它们的表达式可由(17)式中的各系数得到.

2.3.2 静态柔量 J

$$J(t-t') = J_n e^{\frac{1}{\alpha(1-f)}(\frac{t-t'}{\tau_n})^{\alpha(1-f)}} + J_c(0) + J_r(0) + J_e(0). \quad (20)$$

2.3.3 静态回忆函数

$$M(t-t') = \frac{dG_n(t-t')}{dt'} = C'_n e^{-\frac{1}{\alpha(1-f)}\frac{t-t'}{\tau_n} \alpha(1-f)} \left[\frac{t-t'}{\tau_n} \right]^{\alpha(1-f)-1}. \quad (21)$$

2.3.4 松弛时间分布函数 $H(\tau)$ 和数均松弛时间 $\langle \tau_n \rangle$ 真实的高聚物具有非单一松弛(或推迟)时间, 而是形成一定的分布, 成为松弛谱 $H(\tau)$, 松弛时间 τ 的分布与活化能的分布有关, α 峰越宽, 表示参与 T_g 转变的链段本征松弛频率相差很大.

根据定义^[1]

$$H(\tau) = \left[\frac{dG(t-t')}{d \ln \tau} \right]_{(t-t')=\tau_0}. \quad (22)$$

把(19)式代入(22)式, 经计算得到

$$H(\tau) = G(\tau_0) \left[\frac{\tau_0}{\tau} \right]^\beta e^{-\frac{1}{\beta} \left(\frac{\tau_0}{\tau} \right)^\beta}, \quad (23)$$

式中 $\beta = \alpha(1-f)$, τ_0 为松弛曲线拐点处的特征时间, $G(\tau_0)$ 为 τ_0 时的剪切模量. (23) 式同 Williams 所得近似松弛谱具有相似形式^[13]. 按平均松弛时间定义

$$\langle \tau_n \rangle = \int_0^\tau H(\tau) \tau d\tau = G(\tau_0) e^{-\frac{1}{\beta} (\frac{\tau}{\tau_0})^\beta}. \quad (24)$$

2.4 均聚物玻璃化过程中动态力学性能

2.4.1 动态粘度 $\eta^*(\omega)$ 高聚物的动态力学性能可通过从静态力学性能得到: (1) 将静态测量模量通过“Afrey 近似”转化为松弛谱, 然后再将松弛谱同阶近似地表示为复数模量的实部和虚部; (2) 通过选择合适的静态剪切模量和相应的 Cauch-Green 及 Finger 张量 $\dot{C}_t^{-1}$ 和 $\dot{C}_t$ 直接从 O-W-F 型的 Lodge 类橡胶弹性液体本构方程导出, 经计算得到复数粘度 $\eta^*(\omega)$, 具体计算过程参见相应文献[14].

2.4.2 动态剪切模量 $G^*(\omega)$ 和 $\tan \delta$ 一般定义非线性粘弹性模量 $G^*(\omega)$ 为 $G^*(\omega) = \eta^*(\omega)(i\omega) = G'_1(\omega) + G''_2(\omega)$, 所以有

$$\tan \delta = \frac{G''_2(\omega)}{G'_1(\omega)} = \frac{\text{ctg} \frac{1}{\beta} \{ \arctg [(\omega\tau)^\beta \beta] \}}{1 + \frac{G_n(0)}{\beta} \left[\frac{1}{\beta} - 1 \right] \left[G_c(0) + G_r(0) + G_e(0) \right] \left[1 + (\omega\tau)^2 \beta^2 \right]^{1/\beta} \left[\omega(\beta^2 \tau^{2\beta})^{1/\beta} \left[\frac{1}{\beta^2 \tau^{2\beta}} + \omega^2 \right]^{1/2\beta} \sin \frac{1}{\beta} \{ \arctg [(\omega\tau)^\beta \beta] \} \right]}, \quad (25)$$

式中模量可由各链组的密度 ρ 和等效链的数均分子量 M_i 得到

$$G_n(0) = \frac{\rho_n RT}{M_n}; G_c(0) = \frac{\rho_c RT}{M_c}; G_r(0) = \frac{\rho_r RT}{M_r}; G_e(0) = \frac{\rho_e RT}{M_e}.$$

令 $k = G_n(0) / [G_c(0) + G_r(0) + G_e(0)]$, 当 $\beta = 1$ 时, 高聚物呈线性粘弹性, 则有

$$\tan \delta = \frac{G''_2(\omega)}{G'_1(\omega)} = \frac{k\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2 (1+k)}, \quad (26)$$

对单分散松弛时间的高聚物, 只有一个松弛时间, (26) 式的 τ 为单一值; 对多分散松弛时间的高聚物, 存在一个松弛时间分布, (26) 式的 τ 应用 (24) 式中平均松弛时间 $\langle \tau_n \rangle$ 代替.

2.4.3 恒温时 $\tan \delta \sim \omega$ 的关系 (a) 平均松弛时间 $\langle \tau_n \rangle$ 同频率 ω 间的关系. 对 $\tan \delta \sim \omega$ 的主转变峰峰顶点值有 $\tau = 1/\omega$, 当把该条件推广到整个峰分布时, 可假设更为一般化的条件为

$$\tau = (1/\omega)^t, \quad (27)$$

t 为同温度有关并接近于 1 的常数.

当将 (24) 式的 $(\tau_0/\tau)^\beta$ 改写为

$$(\tau_0/\tau)^\beta \simeq 1 + \ln(\tau_0/\tau) \cdot \beta, \quad (28)$$

由 (24), (27) 和 (28) 式得到

$$\langle \tau_n \rangle = G(\tau_0) e^{-N_0^{-2.303} t \lg \omega}, \quad (29)$$

其中 $N_0 = 1/\beta [1 + \beta \cdot \ln \tau_0]$ 和 t 都是与温度有关的常数. (b) 恒温时 $\tan \delta \sim \omega$ 的关系. 将 (29) 式代入 (25) 式, 得到 $\tan \delta \sim \omega$ 理论关系式.

2.4.4 频率恒定时 $\tan \delta \sim T$ 的关系 当测试频率 ω 一定时, 在窄的温度变化范围内, 松弛活化能 ΔE 近似为常数; 但在比较宽的温度变化范围内, 松弛活化能 ΔE 是温度的函数, 假设

$\Delta E \propto T^m$, 再代入 Arrhenius 关系式得

$$\tau = \tau_0 \exp[\Delta E/kT^n], \quad (30)$$

式中 m, n 是一个常数, 不同高聚物对应不同的值. 将式(30)代入(25)式, 即得到 $\tan \delta T$ 理论关系式.

2.5 理论同实验结果的对比

2.5.1 实验方法和实验结果 采用文献数据对理论进行验证, 各实验方法和结果分别参阅相关文献[6~8].

2.5.2 参数 $\beta, \tau_0, \Delta E, k, G(\tau_0), t, N_0, n$ 的确定 理论表达式中的各个参数均与高聚物本身结构和实验条件有关, 所以很难从文献上查到它们的值, 它们值的确定可采用以下两种方法:

(1) 由静态应力-应变曲线和应力松弛曲线实验值直测法, 部分参数可从实验直测, 它们可参阅本系列工作中的文献[15].

(2) 理论曲线同实验结果相拟合法. 我们在此是采用理论曲线与实验结果的拟合来确定各参数. β 值是 $\tan \delta \omega$ 谱图的对称性决定因子. 当 $\beta=1$ 时, 谱图完全对称; 当 $\beta < 1$ 时, 谱图呈现出不对称, 随着 β 值变小, 其不对称性逐渐加大. 故根据谱图对称性可以确定 β 参数值. k 值是调节峰高的参数, 故根据峰高来确定 k 值. τ_0 是调节 $\tan \delta T$ 峰在整个坐标平面的位移参数, 所以峰在坐标平面的某一位置确定后对应 τ_0 值就确定了. ΔE 是活化能, 它可从实验得到, 但在此是采用选定的 ΔE 值. $G(\tau_0)$ 的值是只与 N_0 相关联的常数, 为了处理数据的方便, 把它规一化为 1. N_0 是同 τ_0 有关的参数, 它可由已确定的 τ_0 和 β 值按定义计算得到. t 是调节 $\tan \delta \omega$ 谱图的峰宽的参数, 故根据该峰宽来确定 t 值. n 是调节 $\tan \delta T$ 谱图的峰宽的参数, 故根据该峰宽来确定 n 值.

(a) $\tan \delta \omega$ 的理论关系式同实验结果的对比.

图 3 和图 4 是分别采用聚氯乙烯^[16]和聚甲基丙烯酸甲酯^[17]动态力学 $\tan \delta$ 的实验数据同理论曲线的对比. 各参数值见各图说明. 结果表明, 理论同实验很好地符合.

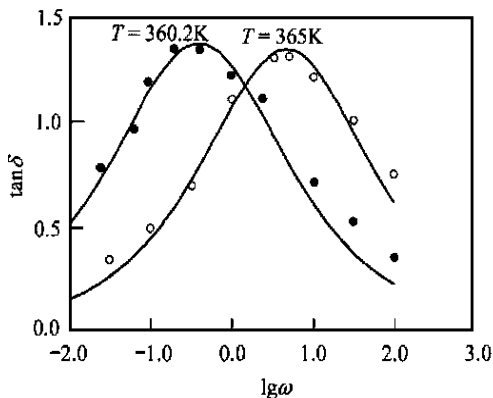


图 3 两个不同温度下, 聚氯乙烯玻璃化转变峰变频谱^[16]与理论计算曲线的比较

曲线为理论计算值, 点为实测值; 两个不同温度下理论曲线的参数取值为 $T=360.2 \text{ K}$, $N_0=0.7$, $k=0.12$, $t=0.54$, $\beta=1$; $T=365 \text{ K}$, $N_0=1.8$, $k=1.25$, $t=0.54$, $\beta=1$

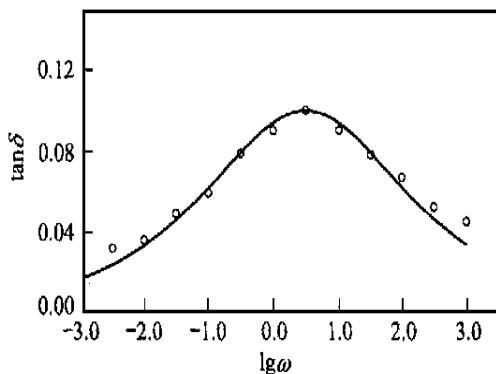


图 4 温度 $T=298 \text{ K}$ 时, 聚甲基丙烯酸甲酯玻璃化转变峰变频谱^[17]与理论计算曲线的比较

曲线为理论计算值, 点为实测值. 理论曲线的参数取值为 $T=298 \text{ K}$, $N_0=0.45$, $k=4.55$, $t=0.69$, $\beta=1$

(b) $\tan \delta$ 的理论关系式同实验结果的对比. 图 5 和图 6 分别为用顺丁橡胶和聚氯乙烯的 $\tan \delta$ 实验数据同理论曲线进行验证, 各参数的取值见各图说明.

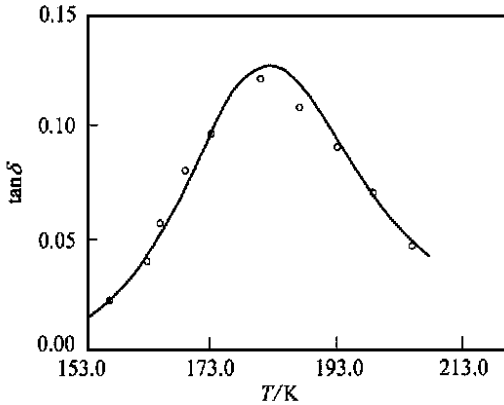


图 5 频率 $\omega = 1$ Hz 时, 顺丁橡胶玻璃化转变峰变温谱^[18] 与理论计算曲线的比较

曲线为理论计算值, 点为实测值. 理论曲线的参数取值为 $\omega = 1$ Hz, $n = 1.25$, $k = 3.5$, $\Delta E = 62716.4$ J, $\beta = 1$

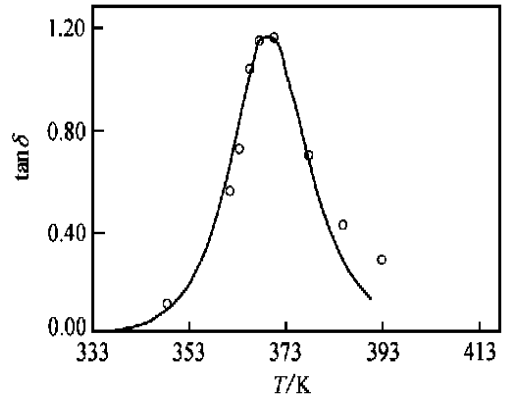


图 6 频率 $\omega = 10$ Hz 时, 聚氯乙烯玻璃化转变峰变温谱^[16] 与理论计算曲线的比较

曲线为理论计算值, 点为实测值, 理论曲线的参数取值为 $\omega = 10$ Hz, $n = 0.8$, $k = 0.158$, $\Delta E = 62395.6$ J, $\beta = 1$

4 结论

本文从聚合物的复合网络模型出发, 以链组作为形变和统计单元, 用统计力学和动力学相结合的方法, 计算出均聚物玻璃化转变过程中 4 种链组网络链组数、链组末端距的几率分布函数和玻璃化转变过程总自由能, 建立了均聚物玻璃化转变的统计动力学理论, 得到了: (1) 等温和非等温玻璃化动力学方程; (2) 非等温玻璃化 DSC 曲线的理论表征式; (3) 玻璃化转变过程的动态力学性能的理论表达式. 并用实验数据对理论表达式进行了验证, 得到较好的结果, 证实了理论的可信性. 为进一步建立均聚物玻璃化转变的统计热力学理论打下了基础.

参 考 文 献

- 1 Frick B, Richter D. The microscopic basis of the glass transition in polymers from neutron scattering studies. *Science*, 1995, 267: 1939
- 2 Yeh G. A structural model for the amorphous state of polymer: folded-chain fringed micellar grain model. *J Macromol Sci*, 1972 B6: 265
- 3 Geil P H. Morphology of amorphous polymers. *J Macromol Sci*, 1976, B12: 173
- 4 Gibbs J H, DiMarzio E A. Nature of the glass transition and glassy state. *J Chem Phys*, 1958, 28: 373
- 5 Gotze W, Sjogren L. Liquids, freezing and The Glass Transition. *Rep Prog Phys*, 1991, 55: 55
- 6 Lan M H. Physical aging in polymer glasses. *Science*, 1995, 267: 1946
- 7 Angell C A. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, 1995, 267: 1927
- 8 Nagai K. Non-Gaussian character of real polymer chains. *J Chem Phys*, 1963, 38(2): 924
- 9 宋名实. 聚合物网的网络结构同力学性能间相关性的研究. *中国科学技术大学学报*, 1985, 3: 286
- 10 Song Mingshi. Study on the relationships between the structure of networks and mechanical properties of rubber vulcanizates. *Polymer Bulletin*, 1987, 17: 55 ~ 62
- 11 Song Mingshi, Hu Guixian, Chen Han. Study on the relationship between the mechanical properties and processing for self-reinforced polymers. *Polymer Testing*, 1993, 12: 257 ~ 293

- 12 钱保功, 许观藩, 余赋生, 等. 高聚物的转变与松弛. 北京: 科学出版社, 1986. 256~75
- 13 Williams M E. Structural analysis of viscoelastic materials. AIAA J, 1964 2: 785
- 14 Song M S, Wu S Z. Rheological behavior for polymer melts and concentrated solutions Part II materials function with Nagai chain constraints and determination of their parameters from flow curves. J Mater Sci technol, 1995, 11: 141
- 15 Song M S, He Z R. The molecular theory of viscoelasticity for thermoplastic elastomer SBS(SIS) at large deformations. Rheol Acta, 1990 29: 31~45
- 16 李 健, 张立德, 王 静. 用高斯分布法计算非晶态聚合物聚氯乙烯主转变过程中的动态力学弛豫时间谱分布. 物理学报, 1992, 41: 5
- 17 Ferry L D. Viscoelastic Properties of Polymers, 2nd ed. New York: John Wiley and Sons INC, 1970. 474~477
- 18 李 健, 张立德, 姚克俭. 交联对非晶聚合物 α 峰的影响. 见: 第二届全国高分子形变损伤与破坏学术讨论会论文集, 宁波舟山, 中国机械工程学会、力学学会、化学学会, 1992, 115