

文章编号 :1671-683X(2002)04-0033-03

# 组分玻璃化温度对共混高聚物 $\alpha$ 内耗峰的影响

石 军<sup>1</sup>,王亚明<sup>2</sup>

(1. 郑州大学材料工程学院,河南 郑州 450052 2. 郑州大学橡塑模具国家工程研究中心,河南 郑州 450002)

摘 要:选择两组分玻璃化温度较远的 PEO/PMMA 以及玻璃化温度相近的 SAN/PMMA 两个均相共混体系为研究对象,考察了组分组成对共混物  $\alpha$  内耗峰峰高、峰宽以及温频关系的影响。结果表明,共混物  $\alpha$  内耗峰峰高及温频关系介于纯组分之间,随组分组成有规律地变化;PEO/PMMA 体系的弛豫谱明显地比纯组分的宽,而 SAN/PMMA 体系的弛豫谱宽度跟纯组分的相差不多。认为由于 PEO/PMMA 两组分的玻璃化温度相差甚远,组成涨落造成玻璃化温度及弛豫时间的分布变宽,因而弛豫谱也很宽。

关键词:PEO/PMMA;SAN/PMMA; $\alpha$  内耗峰;玻璃化温度

中图分类号:O 631. 2 文献标识码:A

动态力学方法在决定相结构方面灵敏度较高,被广泛用来研究共混高聚物的相容性<sup>[1,2]</sup>。

除了作为相容性的判据外,动态力学测量还可以得到共混高聚物  $\alpha$  内耗峰的峰高、峰宽以及峰温与频率的关系等重要数据,这些表现上的变化可为阻尼材料的研制提供理论依据,也可为研究玻璃化转变过程的弛豫动力学提供有价值的信息。最近,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分子间协同作用对相容性共混高聚物链段松弛行为的影响<sup>[1,3]</sup>。

本文着重考察了组分玻璃化温度的差异对均相共混高聚物  $\alpha$  内耗峰的峰高、峰宽及峰温与频率关系等的影响。选择聚氧化乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯(PEO/PMMA)以及丙烯腈-苯乙烯共聚物/聚甲基丙烯酸甲酯(SAN/PMMA)两个相容性共混体系作为研究对象,其中 PEO 的玻璃化转变温度  $T_g$  远低于 PMMA 的, SAN 的  $T_g$  和 PMMA 的接近。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

PEO:平均分子量为 18000~20000,日本进口分装,上海化学试剂厂。甲基丙烯酸甲酯(A. R. 级,旭东化工厂,使用前经 NaOH 水溶液洗脱阻聚剂对苯二酚,再用蒸馏水洗至中性,无水硫酸钠干燥 3 h 后减压蒸馏。SAN:台湾奇美实业生产,商品名 Kibisan,牌号 PN-127H,  $\bar{M}_\eta = 1.3 \times 10^5$ ,  $n =$

1.57。重结晶的偶氮二异丁腈(AIBN)。

### 1.2 样品制备

将 PEO(或 SAN)溶于甲基丙烯酸甲酯单体,加入质量分数为 0.1% 的 AIBN,搅拌均匀,加热到 70℃,预聚合至适当粘度,倒入玻璃模板中,在 40℃ 下恒温 30 h,升温至 80℃,停留 2 h,再升温至 100℃,停留 2 h,缓慢退火,取出板材。

### 1.3 分子量测定

用乌氏粘度计测得纯 PMMA 的粘均分子量  $\bar{M}_\eta = 1.613 \times 10^6$ ,从共混物中抽提的 PMMA 的  $\bar{M}_\eta$  约为  $2.458 \times 10^6 \sim 2.576 \times 10^6$ 。测试所用的溶剂为氯仿,温度 25℃。

### 1.4 $T_g$ 的测定

用 Perkin-Elmer 公司产 DSC-2C 型功率补偿式差示热分析仪进行  $T_g$  的测定。升温速率为 20℃/min。 $T_g$  取玻璃化转变的中点。测得 PMMA, SAN, PEO 的  $T_g$  分别约为 121℃, 103℃, -40℃。

### 1.5 动态力学测量

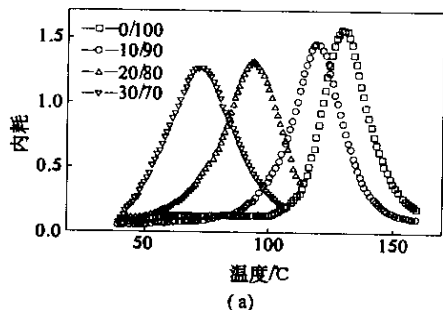
动态力学测量是在 IMASS 公司生产的 DYNASTAT 上进行的,采用拉压模式,样品尺寸约为 2 mm × 10 mm × 15 mm。在测试前,样品先在  $T_g$  以上约 15℃ 退火 2 h,炉冷至室温。实验分两组进行:一组是在 1 Hz 下,以 2.3℃/min 的速率升温测量。另一组是在  $T_g$  附近升温测量,在每个测量温度点,频率的扫描范围为 0.01~100 Hz,以等对数间隔,取 5 个频率点,升温速率约为 10℃/h。

收稿日期 2002-07-28,修订日期 2002-09-10

作者简介:石 军(1971-)女,河南省郑州市人,郑州大学讲师,博士研究生,主要从事高分子化学及物理方面的研究。

## 2 结果及讨论

从图 1 和图 2 可见,不同组分的 PEO/PMMA



及 SAN/PMMA 均只出现一个玻璃化转变,转变温度  $T_g$  介于纯组分之间,随低  $T_g$  组分含量的增大而移向低温。

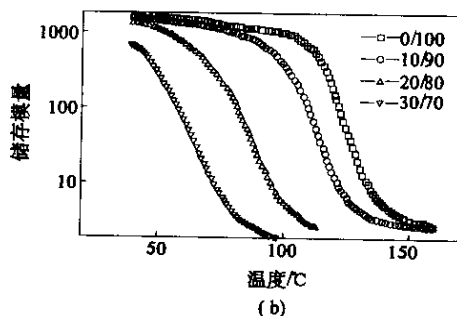


图 1 PEO/PMMA 在 1 Hz 升温测量时的内耗及模量对温度谱

Fig. 1 Internal friction and modulus vs. temperature for PEO/PMMA during heating process at 1 Hz

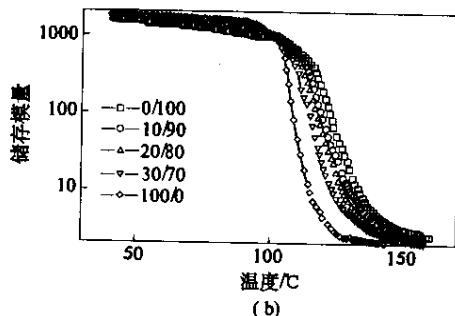
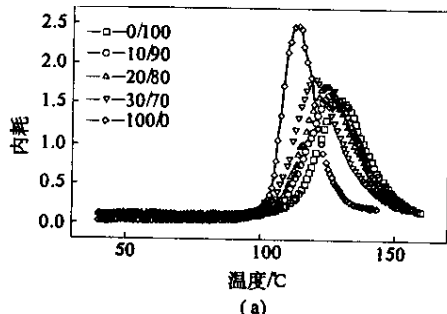


图 2 SAN/PMMA 在 1 Hz 升温测量时的内耗及模量对温度谱

Fig. 2 Internal friction and modulus vs. temperature for SAN/PMMA during heating process at 1 Hz

内耗峰峰值与组成的关系见图 3。对于 PEO/PMMA 及 SAN/PMMA 体系,峰高与组分组成均近似呈线性变化。内耗峰半高宽与组成的关系见图 4。SAN/PMMA 体系共混物的玻璃化转变区跟纯组分 PMMA 及 SAN 的相差不大。PEO/PMMA 体系共混物的玻璃化转变区比纯组分 PMMA 的窄。因 PEO 力学强度很低,没有得到纯 PEO 的动态力学结果,但 Ngai<sup>[4]</sup>用介电谱的研究结果表明,PEO 的玻璃化转变比纯 PMMA 窄。

$\tau$  的温度依赖性介于两纯组分之间,并随组分组成有规律地变化(在峰温处  $2\pi f\tau \approx 1$ ,可以由  $f$  的温度依赖性来反映  $\tau$  的温度依赖性)。

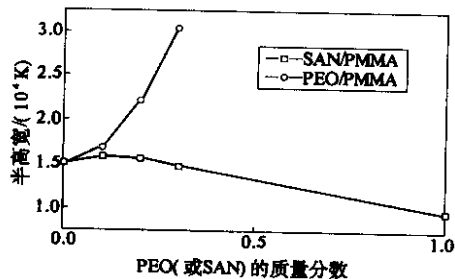
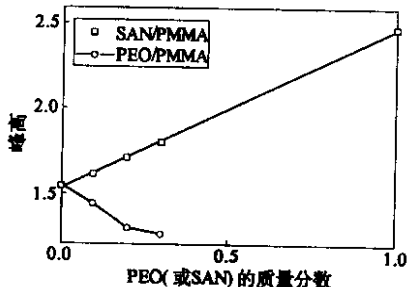


图 3  $\alpha$  峰峰高与质量分数的关系

图 4  $\alpha$  峰半高宽与质量分数的关系

Fig. 3  $\alpha$  peak height vs. weight content

Fig. 4 Half widths of  $\alpha$  peak vs. weight content

图 5 是不同组分 PEO/PMMA 体系的温频关系,图 6 是不同组分 SAN/PMMA 体系的温频关系。图中的  $T_g^{*[5]}$  是指频率  $f$  为 1 Hz 时的玻璃化转变温度。从图中可见,两个共混体系的弛豫时间

PEO/PMMA 体系及 SAN/PMMA 体系的内耗峰峰高及弛豫时间  $\tau$  的温度依赖性随组成的变化都可以认为是由于相容性共混物共享平均的自由体积引起的。值得注意的是,PEO/PMMA 体系的弛豫谱明显比纯组分的宽,而 SAN/PMMA 的弛豫谱宽度跟纯组分的相差不多。

浓度涨落理论已被用来解释相容性共混高聚物体系弛豫谱的变宽现象<sup>[6]</sup>。由于浓度涨落是共混体系所特有的,而大量的实验事实已经证明,共混物的宏观玻璃化转变温度  $T_g$  具有强烈的组成依赖性,因

此 浓度涨落会引起的  $T_g$  值的分布. 基于弛豫时间对  $T_g$  的依赖性,  $T_g$  的分布必然会引起弛豫时间的分布. 在这一前提下, 动态力学方法测得共混物弛豫谱的形状及宽度, 是由浓度涨落引起的玻璃化转变温度及弛豫时间的分布导致的.

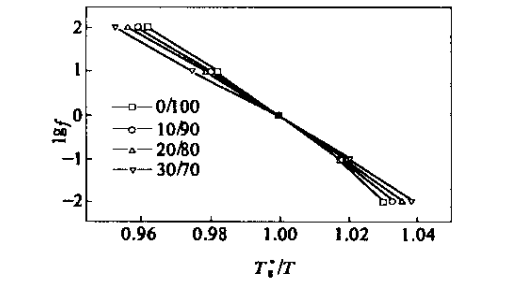


图 5 PEO/PMMA 频率对归一化温度的关系  
Fig. 5 Frequencies vs. normalized temperature of PEO/PMMA

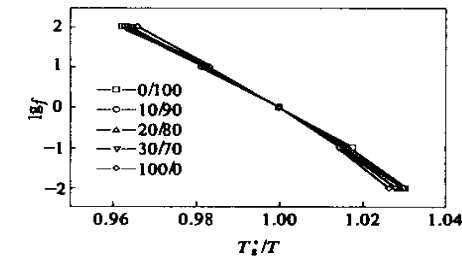


图 6 SAN/PMMA 频率对归一化温度的关系  
Fig. 6 Frequencies vs. normalized temperature of SAN/PMMA

PEO/PMMA 的弛豫谱比 SAN/PMMA 宽的现象可以用浓度涨落理论解释. 由于 PEO/PMMA 两组分的  $T_g$  相差甚远, 组成涨落造成的  $T_g$  及  $\tau$  的分布变宽, 因而弛豫谱很宽, 而 SAN/PMMA 体系

两组分的  $T_g$  相差不大, 组成涨落对  $T_g$  及  $\tau$  的分布影响不大, 因而弛豫谱很窄.

3 结束语

对 PEO/PMMA 以及 SAN/PMMA 两个均相共混体系动态力学行为的研究表明, PEO/PMMA 体系的弛豫谱明显地比纯组分的宽, 而 SAN/PMMA 体系的弛豫谱宽度跟纯组分的相差不多. 本文认为 PEO/PMMA 体系的弛豫谱明显地比纯组分宽的原因在于两组分的  $T_g$  相差甚远, 组成涨落造成的  $T_g$  及  $\tau$  的分布变宽, 因而弛豫谱很宽.

参考文献：

[ 1 ] 曾汉民, 容敏智, 章明秋. 聚合物多相复合体系的结构和内耗行为特征[ J ]. 高分子通报, 1998 ( 2 ): 1 - 10.

[ 2 ] WANG S, ZHUANG H, SHOBHA H K, et al. Miscibility of poly( arylene phosphine oxide ) systems and bisphenol poly( hydroxy ether ) [ J ]. Macromolecules, 2001, 34 ( 23 ): 8051 - 8063.

[ 3 ] NGAI K L, ROLAND C M. Component dynamics in polyisoprene/poly( vinylethylene ) blend [ J ]. Macromolecules, 1995, 28 ( 11 ): 4033 - 4035.

[ 4 ] NGAI K L, ROLAND C M. Chemical structure and intermolecular cooperativity: dielectric relaxation results [ J ]. Macromolecules, 1993, 26 ( 25 ): 6824 - 6830.

[ 5 ] ROLAND C M, NGAI K L. Normalization of the temperature dependence of segmental relaxation times [ J ]. Macromolecules, 1992, 25 ( 15 ): 5765 - 5768.

[ 6 ] KATANA G, FISCHER E W, HACK T, et al. Influence of concentration fluctuations on the dielectric  $\alpha$  - relaxation in homogeneous polymer mixtures [ J ]. Macromolecules, 1995, 28 ( 8 ): 4033 - 4035.

Influence of the Component 's Glass Transition Temperature in Miscible Polymer Blends on  $\alpha$  Internal Friction Peak

SHI Jun<sup>1</sup>, WANG Ya - ming<sup>2</sup>

( 1. College of Materials Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China; 2. NERC of Plastic and Rubber Mold & Die, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China )

**Abstract :** The dynamic mechanical studies for two miscible polymer systems PEO/PMMA and SAN/PMMA showed that, just as expected, the glass transition temperature  $T_g$  values, the height of  $\alpha$  internal friction peak, and the temperature dependence of relaxation time of all the blends were between the neat components, and had a strong component dependence. In particular, it was observed that the  $\alpha$  relaxation of PEO/PMMA blends was far broader than that found for the neat components, however, this phenomena was not found for SAN/PMMA blends. The difference between  $T_g$  of the blend components seemed to be the relevant feature giving rise to the anomalous broadening of polymer blend dynamics in the  $\alpha$  relaxation range, if we assumed that the fluctuations of concentration could give rise, through the  $T_g$  dependence on composition, to a distribution of relaxation processes.

**Key words :** PEO/PMMA; SAN/PMMA;  $\alpha$  internal friction peak; glass transition temperature