

关于高分子材料在应力松弛过程中 应力-时间关系的研究*

金日光¹⁾ 黄惠金²⁾ 周淑梅¹⁾

(北京化工大学 1)高分子系; 2)应用化学系, 北京, 100029)

摘 要: 指出了 Maxwell 型应力松弛方程的局限性, 并分别从高分子材料应力松弛过程的活化能及高分子链间物理交联结构对应力松弛的影响出发, 首次推导了高分子科技界及工程界广为公认的形式上带有 t^n 因子的应力松弛经验方程, 并对其有关参数的物理意义作了分析。在此基础上处理了硬聚氯乙烯在不同介质条件下的应力松弛实验数据, 获得了一系列应力松弛参数, 证明了对这一体系而言 t^n 中的 n 值为 $0 \leq n \leq 1$, 证明聚氯乙烯高分子链间极性相互作用及部分化学交联对材料的应力松弛有明显的影响。

关键词: 高聚物; 应力松弛; 应力-时间关系; 硬聚氯乙烯

分类号: O631.12; O631.21

引 言

材料的应力松弛问题是材料科学及工程应用中重要研究课题, 其中大形变量高分子材料的应力松弛对评价高分子材料长期使用尤为重要, 所以有关应力松弛的理论及其方程式的研究也受到人们的特别关注。目前大家常用的方程为 Maxwell 模型的应力松弛方程为:

$$\sigma(t) = \sigma(0)e^{-Kt} = \sigma(0)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1)$$

但是大量的实验事实表明上述方程适应性很差, 难以在实际中应用。对此, 科技界和工程界推出一种经验方程:

$$\sigma(t) = \sigma(0)e^{-K(t)^n} = \sigma(0)e^{-Kt^n} \quad (2a)$$

或:

$$\log\left[\ln\frac{\sigma(0)}{\sigma(t)}\right] = \log K + n \log t \quad (2b)$$

这一方程可以用来拟合大量的实验数据, 并在计算精度上远远超过了 (1) 式, 所以上述方程被认为是最好的应力松弛经验方程。但遗憾的是, 尚未见到有人试图了解这一方程的理论依据。本文的目的在于弄清为什么在应力松弛方程中存在 t^n 次, 为此本研究从两方面入手。

收稿日期: 1996-05-06

* 国家自然科学基金及国家教委重点学科点基金资助项目

1 应力松弛过程的模型

根据 Maxwell 应力松弛方程已知^{〔1~3〕}：

$$\sigma(t) = \sigma(0)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3)$$

事实上高分子链间所存在的相互作用，随时间而变化，而反映相互作用及转变过程的表现活化能也在变化。故松弛时间（ τ ）随相互作用能的变化而变化，所以：

$$\tau(t) = \tau_0 e^{\frac{\Delta E(t)}{RT}} \quad (4)$$

那么 $\Delta E(t)$ 与时间究竟有什么关系呢？为此，考察一个恒温条件下同一材料的等应力松弛过程^{〔4, 5〕}：

$$\frac{\sigma_1(t)}{\sigma_1(0)} = e^{-\frac{t_1}{\tau_1}}, \quad \frac{\sigma_2(t)}{\sigma_2(0)} = e^{-\frac{t_2}{\tau_2}}, \quad \dots, \quad \frac{\sigma_i(t)}{\sigma_i(0)} = e^{-\frac{t_i}{\tau_i}} \quad (5)$$

在等应力松弛条件下： $\frac{t_1}{\tau_1} = \frac{t_2}{\tau_2} = \dots = \frac{t_i}{\tau_i}$

因此可得：

$$\Delta E_1 - RT \ln t_1 = \Delta E_2 - RT \ln t_2 = \dots = \Delta E_i - RT \ln t_i = \overline{\Delta E} \quad (6)$$

从这一结果可以看出，对同一材料和同一力学状态下而言 $\overline{\Delta E}$ 是不变值，即具有本征性质。但当材料处于完全不同的力学状态或者材料本身的极性、结晶状况等不同时，表现活化能不再是上述简单的关系了，此时有下列比列关系：

$$\Delta E(t) \propto \Delta E - RT \ln t$$

即

$$\Delta E(t) = \Delta E_0 - RT \ln t^l \quad (7)$$

其中 $\Delta E_0 = l \Delta E$

$$K(t) = K_0 e^{-\frac{\Delta E_0 - RT \ln t^l}{RT}} \quad (8)$$

$$-\frac{d\sigma}{dt} = K' \sigma t^l, \quad K' = K_0 e^{-\frac{\Delta E_0}{RT}} \quad (9)$$

经积分可得： $\sigma(t) = \sigma(0)e^{-K't^n}$

$$\log \left[\ln \frac{\sigma(0)}{\sigma(t)} \right] = \log K + n \log t \quad (10)$$

其中 K 为本征应力松弛速度常数； n 为应力松弛非线性指数。因此对高分子链间有极性相互作用、有明显物理交联（缠结等）变化及存在界面力化学裂解、化学交联过程的体系而言： $\Delta E(t)$ 随时间有明显的关系，致使应力松弛方程存在 t^n 项。

2 高分子链间物理交联的抗应力松弛模型

在理想情况下高分子材料的应力松弛过程，可以用下列模型来示意，见图 1 所示。

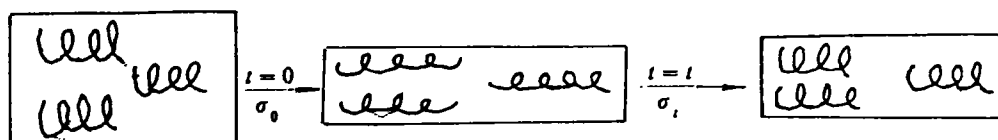


图1 理想应力松弛过程

在上述模型中只有高分子链自身构象的松弛过程, 而没有高分子链和链之间的化学交联, 也没有明显的物理交联(缠结等)对应力松弛的影响时, 应力松弛动力学方程为:

$$-\frac{d\sigma(t)}{dt} = K_0 \sigma(t) \quad (11)$$

经积分可得:

$$\sigma(t) = \sigma(0)e^{-K_0 t} = \sigma(0)e^{-\frac{t}{\tau_0}} \quad (12)$$

但当高分子链间有明显的物理交联点时, 影响着每根高分子链的应力松弛速度, 见图2所示。

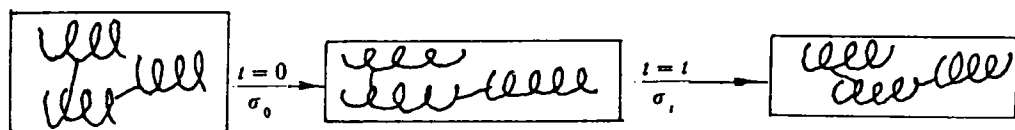


图2 非理想应力松弛过程

现设 $\sigma_i(t)$ 为在 t 时刻第 i 个高分子链承受的应力, 此时该高分子链的应力松弛速度为:

$$-\frac{d\sigma_i}{dt} \propto \sigma_i(t) \quad (13)$$

但是, 当第 i 个高分子链的许多链段与其他的高分子链的链段间存在着物理交联点时, 显然在那一时刻残留的交联点数目($N_i(t)$)越多, 使高分子链的应力松弛过程受到更大的阻碍, 故应力松弛速度与 $N_i(t)$ 成反比。

$$-\frac{d\sigma_i}{dt} \propto \frac{\sigma_i(t)}{N_i(t)} \quad (14)$$

其中 $N_i(t)$ 根据相似变化律原则, 具有下列性质:

$$-\frac{dN_i(t)}{N_i(t)} = -K \frac{dt}{t} \quad (15)$$

即某一时刻物理交联点数目微小的减少, 必然减少应力松弛过程所需要的时间进程, 经积分可得:

$$N(t) = Kt^{-1} \quad (16)$$

故对第 i 个高分子而言:

$$-\frac{d\sigma_i(t)}{dt} = K_0 \frac{\sigma_i(t)}{t^{-1}} \quad (17)$$

假设当每一个高分子链的应力松弛处于等价状态时,对整个高分子材料而言:

$$-\frac{d\sum_i \sigma_i(t)}{dt} = K_0 \frac{\sum_i \sigma_i(t)}{t^n} \quad (18a)$$

或:

$$-\frac{d\sigma(t)}{dt} = K_0 \frac{\sigma(t)}{t^n} \quad (18b)$$

经积分可得:

$$\sigma(t) = \sigma(0)e^{-K_0 t^n} \quad (19a)$$

或

$$\log\left[\ln\frac{\sigma(0)}{\sigma(t)}\right] = \log K_0 + n \log t \quad (19b)$$

当有极限应力 $\sigma(\infty)$ 时, 上式可以写成为:

$$\log\left[\ln\frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma_t - \sigma_\infty}\right] = \log K_0 + n \log t \quad (19c)$$

大量的实验结果表明, $0 \leq n \leq 1$, 但如在测试过程中伴随应力的化学裂解过程, 那么, n 值也可能变为大于 1。

由以上讨论可知, 通过两种理论模型所得到的结果是一致的, 说明材料的物理或化学交联对应力松弛过程有明显的影响, 致使在应力松弛方程中有 t^n 项。

3 实验部分

3.1 实验材料及仪器

硬 PVC 材料, 由北京塑料二厂提供, 试片厚度为 2 mm。

采用 CSF-300 机械应力松弛仪。

3.2 实验条件

所用介质、温度、初始应力等条件列于表 1。

3.3 测试方法

实验时, 首先将试样打磨抛光, 然后固定在夹具上, 当介质预热到试验温度时, 迅速将试样浸入介质中, 立即开动电机, 给试样施加一个初始应力, 随即记下时间并开动平衡记录仪自动记录应力, 实验时间一般为 100 h, 将记录下来的电压经转换成为力的单位及工程应力, 即可求得某一时刻对应的应力值, 最后绘出 $\sigma(t)/\sigma_0 - \log t$ 曲线。

4 结果与讨论

4.1 实验结果的考察

4.1.1 介质浓度的影响^[6, 7] 在 50 ℃, 初始应力为 15.0 MPa 条件下考察不同浓度的硫酸介质对应力松弛的影响, 见图 3。

由图 3 可以看出, 介质 H_2SO_4 的浓度高于 76% 以上时应力可以松弛到 0, 说明硬聚氯乙烯材料在 50 ℃ 下超过某一 H_2SO_4 浓度后, 它对高浓度 H_2SO_4 不具有任何耐腐蚀

性, 而化学裂解过程变得非常显著, 以至使材料的应力松弛到消失。

表1 实验条件的设定

试样号	介 质	温度 / ℃	初始应力 / MPa
No.17	50% H ₂ SO ₄	30	15.1
No.19	50% H ₂ SO ₄	50	15.0
No.20	50% H ₂ SO ₄	60	15.0
No.24	50% H ₂ SO ₄	68	15.1
No.27	50% H ₂ SO ₄	50	25.0
No.28	蒸馏水	50	14.8
No.34	50% H ₂ SO ₄	50	34.5
No.36	70% H ₂ SO ₄	50	15.0
No.37	浓 H ₂ SO ₄	50	15.0
No.39	30% H ₂ SO ₄	50	14.9

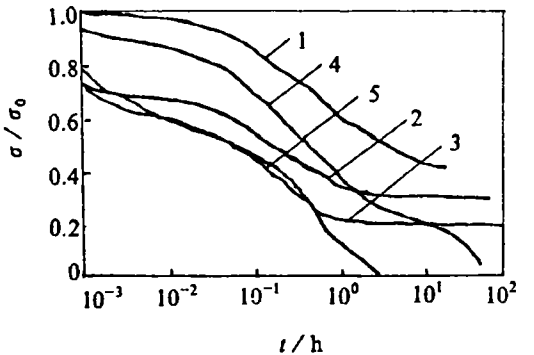


图3 在不同浓度的硫酸介质中硬聚氯乙烯的应力松弛曲线
H₂SO₄ 浓度: 1. 0%; 2. 30%; 3. 50%; 4. 76%; 5. 浓 H₂SO₄

4.1.2 温度的影响 在 50% H₂SO₄ 介质和初始应力为 15.0 MPa 的条件下,不同的应力松弛实验结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出, 实验温度高于 60℃ 时, 应力松弛过程变得特别快, 此时试样变色, 分解出 HCl。

4.1.3 初始应力的影响 在 50% H₂SO₄ 介质和 50℃ 的条件下,不同的初始应力对应力松弛的影响, 见图 5。

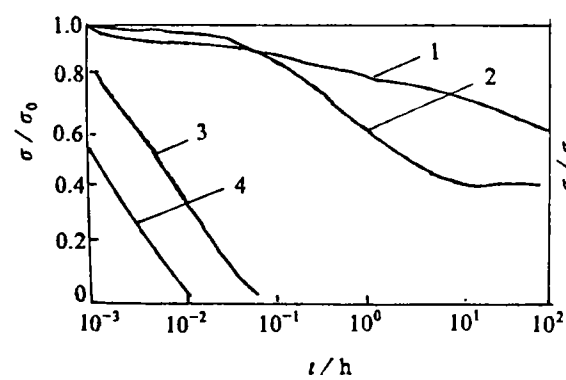


图4 不同温度对应力松弛的影响
1. 30℃; 2. 50℃; 3. 60℃; 4. 68℃

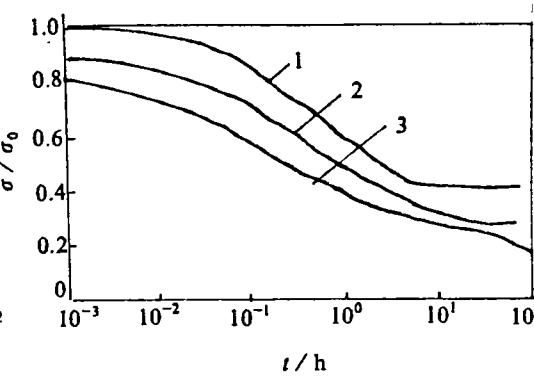


图5 不同初始应力对 PVC 应力松弛的影响
σ₀: 1. 15 MPa; 2. 25 MPa; 3. 34 MPa

由图 5 可以看出, 初始应力为 34.5 MPa 时, 应力松弛过程变得特别快, 材料的耐腐蚀性很差, 从试样的表面上能见到银纹开裂现象。

4.2 应力松弛方程参数的考察

由上述理论部分已知方程(19c)式中有K, n参数。现在用 (19c) 式分别处理前边的实验结果。

4.2.1 介质浓度的影响 计算表明, 所有实验数据能很好地满足 $\log[\ln \frac{\sigma(0)}{\sigma(t)}]$ 与 $\log t$ 之间

的直线关系，如图 6 所示。

由图 6 分别得到 K 值与 n 值，列于表 2。

表 2 K 值， n 值与 H_2SO_4 浓度关系

编 号	K 值	n 值
No.19	0.303 522	0.414 063
No.28	0.930 809	0.162 416
No.39	1.184 440	0.162 130
No.36	1.874 416	0.361 965
No.37	1.582 600	0.270 646

根据表 2 的 K 值与 n 值，画出这些值与 H_2SO_4 浓度的关系，见图 7。

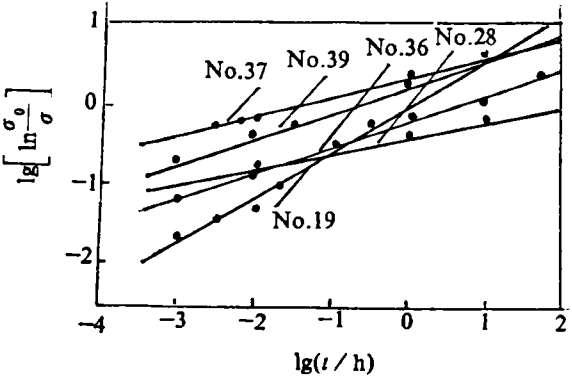


图 6 在不同浓度介质条件下 $\log[\ln \frac{\sigma(0)}{\sigma(t)}]$ 与 $\log t$ 关系

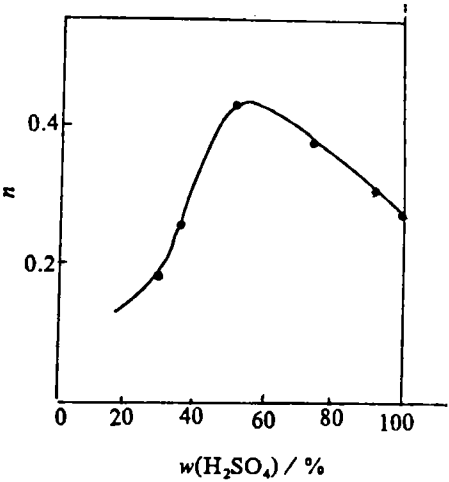
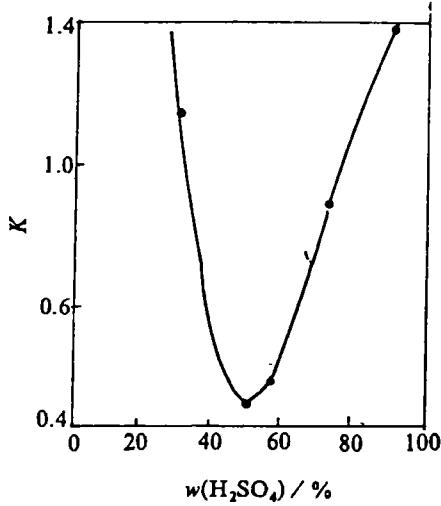


图 7 在不同浓度的介质中的 K 值和 n 值

由图 7 可以看出，在 50% H_2SO_4 附近有一个临界浓度；当超过这一临界浓度时，硬 PVC 的耐腐蚀性变得很差。

4.2.2 不同温度的影响 用(19c)式处理了介质浓度为 50%，初始应力为 15 MPa，在不同温度下的应力松弛实验数据，其结果示于图 8。

由图 8 得到不同温度下的 K ， n 值，列于表 3。

根据表 3 的 K 值与 n 值，画出这些值与温度的关系曲线，见图 9。

由图 9 可以看出， K ， n 值有极大值。可见有临界温度。在此温度下 PVC 链段受到应力腐蚀最显著，即 PVC 高分子链的链段刚刚开始进入运动时硫酸对链的化学裂解作用最明显。

4.2.3 初始应力的影响 在 50℃，介质 H_2SO_4 浓度均为 50% 的条件下，改变了应力松弛的初始应力，得到如图 10 所示的结果。

表3 不同温度下的K值和n值

编 号	温度/℃	K 值	n 值
No.17	30	0.218 756	0.221 202
No.19	50	0.303 522	0.414 063
No.20	60	1.908 550	0.486 509
No.24	68	2.130 160	0.068 772

由图 10 可以求得不同初始应力下的 K, n 值, 见表 4.

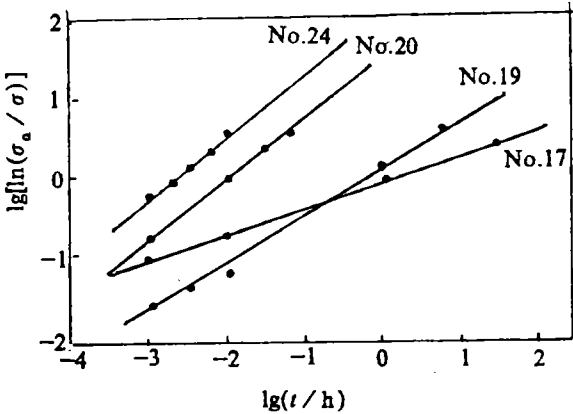


图 8 不同温度下的 $\lg[\ln \frac{\sigma(0)}{\sigma(t)}]$ 与 $\lg t$ 关系

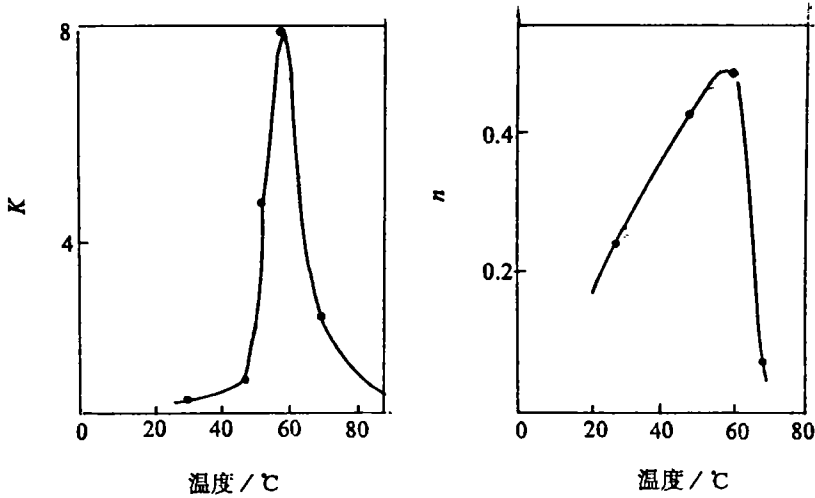


图 9 温度对 K, n 值的影响

表4 在不同初始应力条件下的 K, n 值

编 号	初始应力/MPa	K 值	n 值
No.19	15.0	0.303 522	0.414 063
No.27	25.0	0.592 002	0.243 427
No.34	34.5	0.820 959	0.179 771

由表 4 可以看出, 初始应力越大 K 值越大, n 值越小. 这一结果说明初始应力加速了物理交联点的解结和应力化学裂解过程, 使应力松弛过程变得越快.

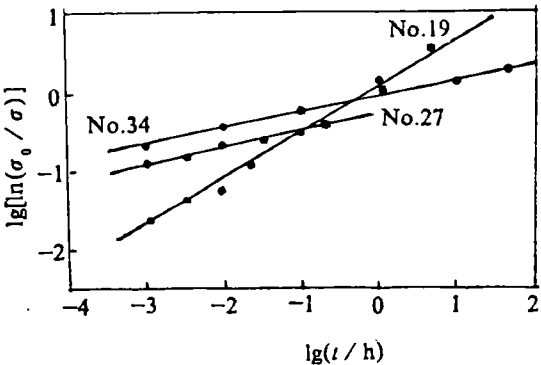


图 10 在不同初始应力下应力松弛曲线

5 结 论

本文从表观活化能和物理交联解缠模型出发,首次推导出带有 t^n 的应力松弛方程,并利用这一方程处理了硬PVC在各种介质、不同温度、不同初始应力下的一系列实验数据,验证了方程式并获得了参数 K 值和 n 值,本文对此作了解释。这项研究对衡量硬PVC的应力腐蚀有实际意义。

参 考 文 献

- 1 Okuda S. Nishina S. Evaluation of chemical resistance of plastics by stress relaxation curve. Proc 10th Japan Cong on Testing Materials, Tokyo: Iwanami Press, 1990. 157—167
- 2 尹敬机. 基础无机化学. 北京: 人民教育出版社, 1988
- 3 金日光, 华幼卿. 高分子物理. 北京: 化学工业出版社, 1990
- 4 Jin Riguang, Liu Wei. The activation energy of fracture, viscosity and relaxation. Proc of Second Joint of BICT-SUT. Beijing: Chem Ind Press, 1992. 112
- 5 Jin Riguang, Liu Wei. The activation energy of deformation W L F equation and the crystallization. Proc of Second Joint of BICT-SUT. Beijing: Chem Ind Press, 1992. 117
- 6 夏宏. 水处理化学方程与数据. 北京: 中国建筑工业出版社, 1992
- 7 右贺满男, 河口英树. 硬质盐化ビニル板に対する硫酸扩散と脱盐酸. 材料, 1990, 26(28): 128—129

Studies on Relationship Between Stress and Time of Polymer Materials During Process of Stress Relaxation

Jin Riguang¹⁾ Huang Huijin²⁾ Zhou Shumei¹⁾

(1)Department of Polymer Science; 2)Department of Applied Chemistry,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029)

Abstract: In this paper, the limitation of the relaxation equation of Maxwell mode was pointed out. From the point of view of both the activation energy of the stress relaxation process of polymer materials and the influence of physical entanglement structure between Polymer chains on stress relaxation, the stress relaxation equation with t^n was derived. Basing on this equation the parameters, such as K , n , etc, were obtained by the treatment of stress relaxation data of rigid PVC in different media. It shows that the values of n are in the range of $0 < n < 1$, the polarity and partially cross linking between macro-chains have a significant influence on the chemical stress relaxation.

Key words: polymer; stress relaxation; stress-time relation; rigid PVC