

聚氯乙烯接近玻璃化转变 温度时的蠕变行为研究*

周志红^{1,4}, 贺耀龙^{2,3}, 胡宏玖^{2,3}, 赵峰^{2,3}, 张晓龙^{2,3}

- (1. 东南大学 力学系,南京 210096;
2. 上海大学 上海市应用数学和力学研究所,上海 200072;
3. 上海市力学在能源工程中的应用重点实验室,上海 200072;
4. 江苏省工程力学分析重点实验室,南京 210096)

摘要: 利用动态力学分析仪,详细研究了小应力作用下聚氯乙烯(PVC)接近玻璃化转变温度(63℃)时的短期蠕变性能.根据 Struik-Kohlrausch (SK)方程及 Struik 移位方法,分析了物理老化对 PVC 瞬时蠕变柔量的影响,并提出了基于多松弛机制的新模型定量描述初始蠕变柔量、松弛时间和形状因子.结果表明:SK 方程虽可表征不同老化时间下 PVC 的蠕变性能,但通过 Struik 移位方法却无法获得理想的主曲线,且初始蠕变柔量、松弛时间、形状因子和蠕变率均受物理老化显著影响,并在双对数坐标下随老化时间呈明显的非线性变化;新模型不仅揭示了物理老化控制参数的演化规律,而且极好地预测了 PVC 在物理老化进程中的高温蠕变行为.

关键词: 物理老化; 聚氯乙烯; 玻璃化转变温度; 蠕变

中图分类号: TQ323.41 **文献标志码:** A

DOI: 10.3879/j.issn.1000-0887.2012.09.003

引言

虽然聚氯乙烯(PVC)是世界三大塑料产品之一,且具有较好的机械性能、耐腐蚀、阻燃和应用广泛等特点^[1],但其弹性模量、断裂韧性和屈服强度等将随服役时间发生明显变化,其中聚合物不稳定结构从非平衡态向平衡态过渡的弛豫过程(物理老化)是影响 PVC 力学性能的重要因素.因此,物理老化对 PVC 粘弹行为的影响受到了持续关注^[2-11].其中 Struik^[2]、Tomlins^[4-6]及其他学者^[8-9]通过一系列蠕变测试分析物理老化进程中的蠕变柔量,并给出了各种经验公式及移位方法来描述 PVC 的短期和长期蠕变性能.然而,这些试验大多是在远离玻璃化转变温度(T_g)的较低温度进行的,此时,Struik-Kohlrausch (SK)方程^[2]、Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)模型及其简化函数均能很好地描述聚合物的短期蠕变柔量^[10],且随着物理老化的进程,PVC 的初始蠕变柔量不断减小、松弛时间迅速增加但松弛谱的宽度几乎不变^[4];将各

* 收稿日期: 2012-03-16; 修订日期: 2012-05-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10672095;11072137);上海市重点学科建设项目(S30106)

作者简介: 周志红(1955—),女,江苏人,副教授,学士(E-mail: zhouzhihongemail@yahoo.com.cn);
胡宏玖(1969—),男,江西人,研究员,博士,博士生导师(联系人. Tel/Fax: +86-21-56338345; E-mail: huhongjiu@shu.edu.cn).

蠕变曲线通过水平移位或者水平与竖直联合移位可以获得理想的蠕变主曲线,进而依据该主曲线及等效时间理论能够较好地预测聚合物的长期蠕变行为。

近年来,PVC材料越来越多地应用于高温环境,例如,PVC挂板经常在受阳光曝晒的室外环境($>70^{\circ}\text{C}$)中长期服役(一般超过30年),电子器件的PVC外壳工作温度也经常超过 65°C ^[11],因此准确地预测PVC在高温下的蠕变行为已日益重要。虽然Struik研究表明: $0\sim 40^{\circ}\text{C}$ 时,不同物理老化时间下的PVC蠕变曲线具有相同的形状,且可通过水平和竖直平移获得主曲线^[2]。其原因在于老化温度远低于 T_g 时,PVC结构弛豫导致的分子重排速度与老化时间的对数呈线性关系。然而,当温度升至 T_g 附近时,物理老化易诱发非结晶区的分子链段向低能量构象快速重排^[12],导致玻璃态聚合物呈现非线性收缩^[13],这使得靠近 T_g 时的物理老化对PVC物理与力学行为的影响显得更为复杂。

本文首先针对临近 T_g 时的PVC实施物理老化进程中的短期拉伸蠕变试验,并根据SK方程加以分析,再利用Struik移位方法研究PVC蠕变主曲线;其次,探讨初始蠕变柔量、松弛时间、形状因子以及蠕变率随物理老化进程的演化规律;最后,提出基于无定形聚合物多松弛机制的现象学模型,并预测聚氯乙烯接近 T_g 时的蠕变行为。

1 材料及测试方法

PVC材料购自上海艾特有限责任公司,试样尺寸为 $35\text{ mm}\times 4.5\text{ mm}\times 0.8\text{ mm}$,试验前经 50°C 的恒温烘箱干燥24 h。利用动态力学分析仪(DMA,TA-Q800),通过拉伸模式、升温速率为 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、测试频率为1 Hz以及正切法($\tan\delta$)测定 T_g 为 85°C 。在蠕变测试前先将试样置于DMA环境腔中,升温至 T_g 以上 15°C ($T_0 = 100^{\circ}\text{C}$)并保持30 min,以消除生产和存贮热史效应对试样的影响;然后在2 min内迅速降温至 63°C ,并保持该温度进行不同时间(t_a)的物理老化。图1给出了PVC物理老化时间分别为30, 60, 120, 240, 480, 960, 1 920和3 840 min时的拉伸蠕变试验曲线,其中拉伸应力为1 MPa,老化温度控制为(63 ± 0.1) $^{\circ}\text{C}$ (靠近 T_g)。各蠕变曲线的测试都遵循了Struik^[2]提出的瞬态蠕变测试方法,即蠕变时间为前期老化时间的十分之一,以确保每次蠕变结束后试样有足够的时间进行恢复。

2 试验结果与讨论

图2给出了 63°C 时PVC拉伸蠕变柔量随蠕变时间的变化情况,其中物理老化时间分别为30, 60, 120, 240, 480, 960, 1 920和3 840 min。由图2可见,对于给定的蠕变时间,瞬态蠕变柔量 $J(t)$ 随老化时间的增加而减小;而相同老化时间下, $J(t)$ 则随蠕变时间的增加而增加。由于该现象与PVC在远低于 T_g 时的老化具有相似的规律,因而其瞬态蠕变柔量 $J(t)$ 尝试采用SK模型^[2]进行分析:

$$J(t) = J_0 e^{(t/\tau)^\beta}, \quad (1)$$

式中, t, τ 分别为蠕变时间和特征松弛时间, J_0, β 分别为初始蠕变柔量和形状因子。

不同物理老化时间下PVC瞬态蠕变曲线的SK参量(J_0, τ 和 β)可根据1stOpt[®]非线性优

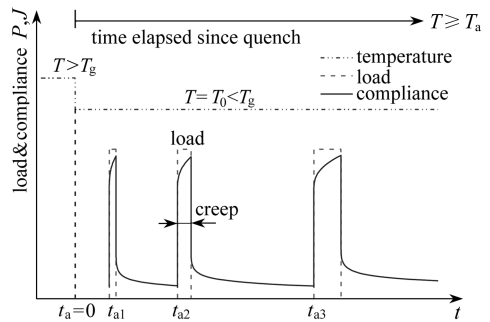


图1 瞬态蠕变测试方法^[2]

Fig. 1 Sequence of creep tests^[2]

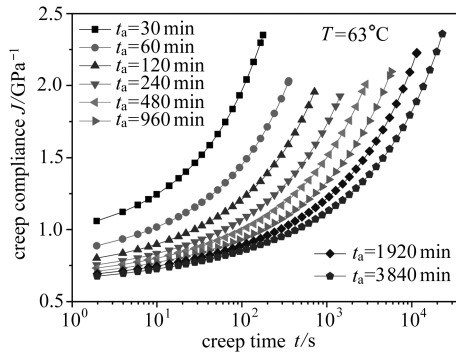


图2 PVC 不同老化时间下的小应变拉伸蠕变曲线(63°C)

Fig.2 Small-strain tensile creep curves of PVC aged at 63°C for different aging times

化软件获得,如表 1 所示。

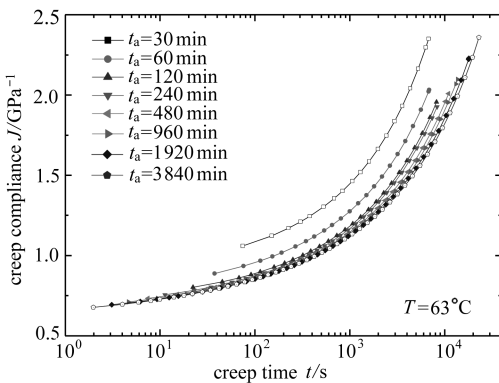
表 1 SK 参量 (J_0 , τ 和 β) 及其拟合相关系数 (R^2)

Table 1 SK parameters (J_0 , τ and β) and the regression correlation coefficients (R^2)

t_a /min	30	60	120	240	480	960	1 920	3 840
J_0 /GPa $^{-1}$	0.843	0.726	0.665	0.637	0.626	0.614	0.602	0.594
τ /s	165	327	550	1 008	1 643	2 645	4 020	6 299
β	0.335	0.312	0.299	0.285	0.274	0.264	0.255	0.246
R^2	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99

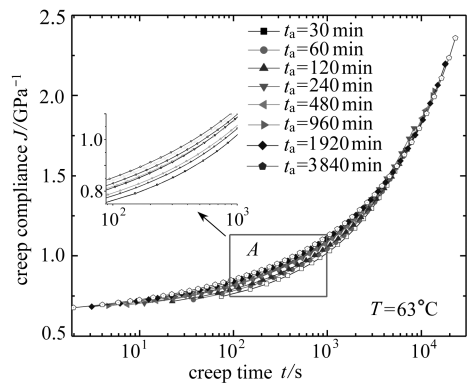
由表 1 可见,各蠕变曲线的拟合相关系数非常接近 1,这说明老化时间相同时,SK 模型可以很好地表征 PVC 在 63°C 时的瞬态蠕变行为。

瞬态蠕变测试旨在获取足够的信息来预测长期蠕变行为,通常是借助 Struik^[2] 移位方法将各瞬态蠕变曲线移位至参考老化时间下获得主曲线。图 3 所示为 63°C 下 PVC 经此蠕变时间-老化时间等效方法所确定的主曲线。



(a) 水平移位

(a) Horizontal shifting alone



(b) 水平和竖直联合移位

(b) Both horizontal and vertical shifting

图 3 Struik 移位方法所获得的主曲线(参考老化时间为 3 840 min,插图 A 为局部放大图)

Fig.3 Plots of the master curve which gives the result of a superposition by Struik shifting methods

(reference aging time 3 840 min, the inset shows the details of this figure around the symbol A)

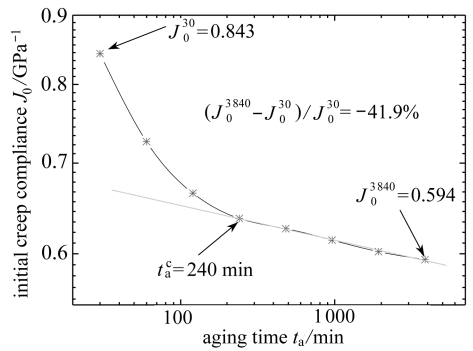
由图 3(a) 可见, 仅由水平移位方法很难获得完整的主曲线。图 3(b) 表明, 水平和竖直联合移位所获得的结果也并不理想, 移位给出的预测值与实际测量值的误差超过 12%。由于高精度瞬态蠕变主曲线是准确预测材料长期老化性能的基础, 主曲线的很小差异 (1% 左右) 往往会给长期蠕变预测带来很大误差 (10% ~ 100%)^[14]。可见, Struik 蠕变时间-老化时间等效方法并不适用于 PVC 临近其 T_g 时的情形。这是因为, 由表 1 可以看出, 老化时间对 J_0 和 τ 甚至 β 影响均较为显著, 这使得 PVC 在上述物理老化温度时并不满足 Struik 等效原理的适应条件。

为揭示 PVC 在物理老化过程中粘弹力学行为, 以下将对 SK 参量及蠕变率随老化时间的变化进行详细讨论。

2.1 老化时间对 SK 参量及蠕变率的影响

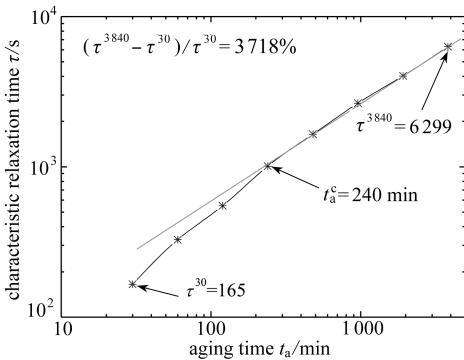
图 4(a) 至图 4(c) 分别给出了 PVC 在 63℃ 时的初始蠕变柔量、松弛时间以及形状因子随老化时间在双对数坐标下的变化情况。

由图 4 可见, 由于物理老化温度较高, 尽管 PVC 的蠕变测试时间仅为前期老化时间的十分之一 ($0.1t_a$), 但蠕变过程中结构的弛豫仍较大, 此时老化对 SK 参量具有显著影响。其中 J_0 和 β 在老化 3 840 min 的值较 30 min 时分别减小了 41.9% 和 26.6%, 而松弛时间则增大了 3 718%。值得注意的是, 这些 SK 参量随老化时间的演化过程中存在特征老化时间 (t_a^c), 当 $t_a \leq t_a^c$ 时, $\lg J_0 - \lg t_a$, $\lg \tau - \lg t_a$, $\lg \beta - \lg t_a$ 曲线呈现显著的非线性; 相反则为线性变化。无论是根据 J_0 , τ 或 β 的变化均可确定该特征老化时间为 240 min, 即表明该时间反映着材料的老化进程。在老化初始阶



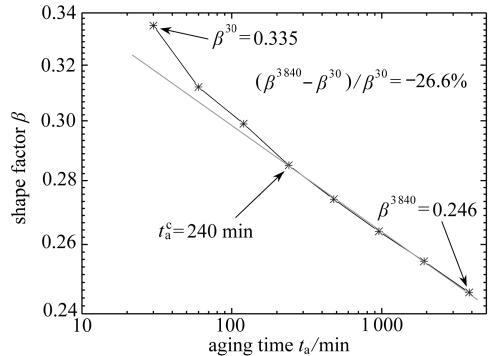
(a) 初始蠕变柔量 J_0

(a) Initial creep compliance J_0



(b) 松弛时间 τ

(b) Characteristic retardation time τ



(c) 形状因子 β

(c) Shape factor β

图 4 物理老化时间对聚氯乙烯 SK 参量的影响 (63℃)

Fig. 4 Effect of aging time on SK parameters for the creep curves of PVC at 63℃

段, 无定形的 PVC 处于高度的非平衡态, 多种分子构象被激活, 导致物理老化参量呈现非线性变化。Tomlins 等^[5] 和 Read^[6] 曾发现在双对数坐标下, PVC 材料的 J_0 和 τ 随老化时间 t_a 均为线性变化, 与本文老化时间大于特征老化时间时的现象一致。应该指出的是, Tomlins 和 Read 并

没有发现 $\lg J_0$ 及 $\lg \tau$ 随 $\lg t_a$ 的非线性变化,原因可能是其物理老化温度较低(58℃),所考察的老化时间范围(180 ~ 14 400 min)已大于特征时间 t_a^c 。此外, Tomlins 和 Read 认为在较高老化温度下 PVC 的形状因子 β 仍可保持恒定的结论也与本文的观察相悖(如图 4(c) 所示)。事实上,老化温度越高,所激活的链段运动形式也就越多,使其较快的速度趋近平衡状态,这是聚氯乙烯在 63℃ 产生物理老化时,其 β 的变化情况与 58℃ 所不同的内因。将图 2 中的蠕变柔量对蠕变时间求导并在双对数坐标下作图,即通过蠕变率可进一步分析上述非线性现象。

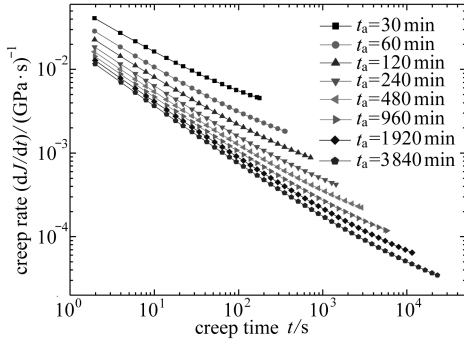


图 5 63℃ 时 PVC 蠕变率随蠕变时间的变化情况

Fig. 5 Dependence of creep rate on creep time at 63℃ for PVC

线性段的斜率随老化时间的增加而减小(见图 5),这是由于老化过程中的 β 随老化时间的增加而减小。第 3 项则反映了双对数坐标下蠕变率曲线的非线性特征,该项仅在老化温度远低于玻璃化转变温度 T_g 时才可以忽略,因为此时聚合物的松弛时间 τ 将显著增大,使得短期蠕变时满足 $t \ll \tau$ 。

2.2 SK 参数的表征

Kovacs 等的绝热体松弛理论^[15]可较好地解释物理老化过程中聚合物链段结构的非指数松弛行为,其本质是该过程在数学上可等效为松弛时间的改变。考虑到 J_0 , τ 和 β 在临近玻璃化转变温度时的演化规律与 PVC 体松弛的变化趋势一致,因而,上述 SK 参量 P_{SK} 随老化时间 t_a 的改变也可类似地表示如下:

$$\frac{dP_{SKi}}{dt_a} = -\frac{P_{SKi}}{\lambda_i P_{SKi}} \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n; i \text{ 不求和}), \quad (3)$$

其中, i 表征对应 SK 参数 P_{SK} 的第 i 种松弛构象, λ_i 表示相对应的松弛时间,可表示为

$$\lambda_i = \frac{1}{A_i} \cdot t_a^i \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n; i \text{ 不求和}). \quad (4)$$

其中, A_i 为材料常数。

不同老化时间下,各松弛机制对总松弛的作用通过权因子 q_j 来表征,即

$$P_{SK} = q_j \cdot P_{SKj} \quad (j = 1, 2, 3, \dots, N). \quad (5)$$

方程(3)有如下两组解:

情形(a), $i = 1$,

$$P_{SK1} = C_1 \cdot t_a^{-A_1}; \quad (6)$$

由图 5 可知,对于同一老化时间,蠕变率随蠕变时间在初始阶段也为线性变化随后逐渐呈现非线性,且其线性段的斜率 $d \lg \dot{J}(t) / (d \lg t)$ 随老化时间增加而减小。这是因为,对式(1)求导有:

$$\lg \dot{J}(t) = \lg \frac{J_0 \beta}{\tau^\beta} + (\beta - 1) \lg t + \ln \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta. \quad (2)$$

在式(2)中,蠕变率的对数可分为 3 项。第 1 项不含蠕变时间仅受老化时间控制,第 2 项与蠕变时间的对数呈线性关系且斜率为 $\beta - 1$,表明当各蠕变曲线的形状因子 β 相同时,蠕变率随蠕变时间在双对数坐标下的线性段将相互平行。事实上,在 63℃ 下该

情形(b), $i > 1$,

$$P_{SKi} = C_i \cdot e^{(A_i/(i-1))t_a^{1-i}} \quad (i = 2, 3, \dots, n; i \text{ 不求和}). \quad (7)$$

将式(6)和式(7)代入式(5)有

$$P_{SK}(t_a) = B_1 \cdot t_a^{-A_1} + \sum_{j=2}^N B_j \cdot e^{(A_j/(j-1))t_a^{1-j}}, \quad (8)$$

其中, $B_j = q_j \cdot C_j (j = 1, 2, 3, \dots, n; j \text{ 不求和})$.

考虑到图4中PVC的初始蠕变柔量、松弛时间以及形状因子虽然随老化时间的增加变化显著,但是这些参数在双对数坐标下均可分为线性和非线性两部分,即这两部分可分别用幂函数和指数函数来描述.据此,式(8)所描述的SK参量(J_0, τ 和 β)可进一步简化为

$$P_{SK}(t_a) = B_1 \cdot (t_a)^{-A_1} + B_2 \cdot e^{A_2 \cdot t_a^{-1}} \quad (t_a > 0), \quad (9)$$

其中, A_1, A_2, B_1 和 B_2 为材料常数.

综合式(9)和SK模型可给出预测PVC物理老化过程中蠕变行为的新方法.其中包含4个待定常数,由老化时间30,60,120,240,480和960 min的试验数据获取式(9)中相应的参数.式(10)给出了1stOpt®的计算结果,其拟合相关系数近似为1.

$$\begin{cases} J_0(t_a) = 1\,000(t_a)^{-0.801} + 606.5e^{7.47t_a^{-1}} \\ \tau(t_a) = 14.2(t_a)^{0.742} + 405.8e^{-210.8t_a^{-1}} \\ \beta(t_a) = 1.62(t_a)^{-0.559} + 0.238e^{27.96t_a^{-1}} \end{cases} \quad (t_a > 0). \quad (10)$$

图6比较了老化时间分别为1 920 min和3 840 min时PVC蠕变性能的预测值和试验值.由图可见,式(9)的计算数据与试验结果非常接近.

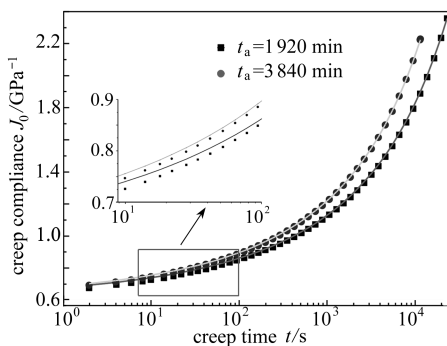


图6 PVC蠕变柔量预测值(实线)与实测值(离散点)的比较

Fig. 6 Comparison of the predicted creep compliance (solid line) with the experimental data (discrete points)

3 结 论

通过聚氯乙烯(PVC)临近玻璃化转变温度时的短期蠕变试验和理论分析,探讨了物理老化对玻璃态聚合物粘弹力学性能的影响,主要结论如下:

1) Struik-Kohlrausch方程能够表征PVC瞬态蠕变柔量曲线,然而其中初始蠕变柔量、松弛时间和形状因子均受物理老化时间显著影响,且存在特征老化时间(t_a^c),当 $t_a \leq t_a^c$ 时,物理老化控制参量的演化呈现显著的非线性,相反则为线性变化;

2) 无论是水平移位或水平-竖直联合移位方法均无法获得高精度瞬态蠕变主曲线,此时

Struik 蠕变时间-老化时间等效方法并不适用;

3) 基于无定形聚合物多松弛机制的新模型不仅揭示了物理老化控制参量的演化规律,且能够极好地预测 PVC 在物理老化进程中的高温蠕变行为。

参考文献(References):

- [1] Visser H A, Bor T C, Wolters M, Warnet L L, Govaert L E. Influence of physical aging on impact embrittlement of uPVC pipes[J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 2011, **40**(5): 201-212.
- [2] Struik L C E. *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*[M]. Amsterdam: Elsevier, 1978: 34-39.
- [3] Read B E, Dean G D, Tomlins P E, Lesniarek-Hamid J L. Physical aging and creep in PVC [J]. *Polymer*, 1992, **33**(13): 2689-2698.
- [4] Tomlins P E, Read B E, Dean G D. The effect of temperature on creep and physical ageing of poly (vinyl chloride)[J]. *Polymer*, 1994, **35**(20): 4376-4381.
- [5] Dean G D, Tomlins P E, Read B E. A model for nonlinear creep and physical aging in poly (vinyl chloride)[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1995, **35**(16): 1282-1289.
- [6] Read B E, Dean G D, Tomlins P E. Creep and physical aging of PVC: dependence on stress and temperature[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994, **172-174**: 562-568.
- [7] Lee H H D, Mc Garry F J. A creep apparatus to explore the quenching and aging phenomena of PVC films[J]. *Journal of Materials Science*, 1991, **26**(1): 1-5.
- [8] Ever J B, Kevin J F. Equivalent time temperature model for physical aging and temperature effects on polymer creep and relaxation[J]. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 2004, **126**(4): 413-419.
- [9] Tomlins P E. Comparison of different functions for modeling the creep and physical aging effects in plastics[J]. *Polymer*, 1996, **37**(17): 3907-3913.
- [10] Zerafati S, Janine B. Effect of physical aging on the impact retention and heat distortion temperature of vinyl products[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 1998, **4**(4): 240-245.
- [11] Elvira B R, James W S. The effect of physical aging on properties of rigid polyvinyl chloride [J]. *Journal of Vinyl Technology*, 1992, **14**(3): 126-130.
- [12] Lee H H D, McGarry F J. Changes in free volume and mechanical properties of PVC films incurred by quenching and aging[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 1990, **29**(1): 11-29.
- [13] Odegard G M, Bandyopadhyay A. Physical aging of epoxy polymers and their composites[J]. *Journal of Polymer Science—Part B: Polymer Physics*, 2011, **49**(24): 1695-1716.
- [14] Bradshaw R D, Brinson L C. Physical aging in polymers and polymer composites: an analysis and method for time-aging time superposition[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1997, **37**(1): 31-44.
- [15] Kovacs A J, Aklonis J J, Hutchinson J M, Ramos A R. Isobaric volume and enthalpy recovery of glasses—II: a transparent multiparameter theory[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1979, **17**(7): 1097-1162.

Investigation on Creep Performance of PVC Aged at Relatively Near to Glass Transition Temperature

ZHOU Zhi-hong^{1,4}, HE Yao-long^{2,3}, HU Hong-jiu^{2,3},
ZHAO Feng^{2,3}, ZHANG Xiao-long^{2,3}

(1. *School of Civil Engineering, Southeast University,
Nanjing 210096, P. R. China;*

2. *Shanghai Institute of Applied Mathematics and Mechanics,
Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China;*

3. *Shanghai Key Laboratory of Mechanics in Energy Engineering,
Shanghai 200072, P. R. China;*

4. *Jiangsu Key Laboratory of Engineering Mechanics Analysis,
Nanjing 210096, P. R. China)*

Abstract: In order to predict mechanical performance of PVC at high operating temperature, a series of short-term tensile creep tests (one-tenth the physical aging time) of PVC were carried out at 63°C imposing a small constant stress using a dynamic mechanical analyzer (DMA). The Struik-Kohlrausch (SK) formula and Struik shift factor method were attempted to describe these creep data for various physical aging times. A new phenomenological model based on multiple relaxation mechanisms of amorphous polymer was developed to quantitatively describe the SK parameters (initial creep compliance, characteristic retardation time and shape factor) determined by aging times. It was shown that momentary creep compliance curve of PVC at 63°C could be very well fitted by SK formula for each aging time, respectively. However, the SK parameters for the creep curves are not constant during aging process at elevated temperatures, and the evolution of these parameters and creep rate versus aging time curves at double logarithmic coordinates have showed obvious nonlinear phenomenon. Moreover, the creep master curves obtained by the superposition with Struik shifting methods are unsatisfactory in such case. Finally, prediction results calculated from the present model incorporating SK formula are in excellent agreement with the creep experimental data for PVC isothermally aged at relatively near to glass transition temperature.

Key words: physical aging; PVC; glass transition temperature; creep