

文章编号:1673-9981(2010)04-0646-05

PVC 长期黏弹性能的研究

黄泽彬, 章明秋, 容敏智, 阮文红

(中山大学聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275)

摘要:研究了不同温度下聚氯乙烯(PVC)的短期蠕变和应力松弛行为,应用时-温等效原理,将不同温度下的蠕变/应力松弛曲线平移得到参考温度 85 ℃下的黏弹性主曲线,获得 PVC 的长期黏弹性能。

关键词:蠕变; 应力松弛; 黏弹性; 时-温等效原理

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A

聚氯乙烯(PVC)在塑料行业中占有十分重要的地位,已被广泛地应用于工业、农业、建筑、电力、汽车、家电、包装及公用事业等行业,在市场上占有非常大的份额^[1]。

黏弹性,作为高聚物的一种时间依赖性的机械性能,为高分子材料的寿命和长期服役性能的预测提供了方向^[2]。时-温等效原理是连接黏弹性和性能预测之间的一座重要桥梁。自从 Ferry 的开创性工作^[3]以后,时-温等效原理被广泛运用于高聚物中^[4-8]。时-温等效指出,高聚物的同一个力学松弛现象,既可以在较高温度下较短时间内观察到,也可以在较低温度下较长时间内观察到^[9]。不同时间范围的黏弹性,可以通过温度的改变而等效。

本文研究不同温度下 PVC 的蠕变和应力松弛行为,利用时-温等效原理得到参考温度下的蠕变/应力松弛主曲线,即长期黏弹性能。这对 PVC 寿命和长期服役性能的预测具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 主要原料

悬浮法 PVC 树脂 SG5, 贵州金宏化工有限责任公司生产; 二甲基硫醇锡 MT181, 美国康普顿公司生产; 硬脂酸钙, 上海远航试剂厂生产; 聚乙烯蜡 H110, 临安雄达塑料助剂厂生产。

1.2 主要仪器设备

SHR-10A 型高速混合机, 张家港市轻工机械厂有限公司生产; XH-401A 型双滚筒开炼机, 锡华检测仪器有限公司生产; MY-8200-2 型手动加硫成型试验机, 东莞铭禹电子科技有限公司生产; YM-2 型金相试样预磨机, 上海金相机械设备有限公司生产; DMA2980 型动态热机械分析仪, TA Instruments 公司生产。

1.3 试样的制备

试样按照 $m(\text{PVC}) : m(\text{二甲基硫醇锡}) : m(\text{硬脂酸钙}) : m(\text{PE 蜡}) = 100 : 2 : 0.2 : 0.1$ 的比例配料。

原料先用高速混合机混合, 然后开炼得到初始片材, 再将片材模压成合适厚度的测试片材, 最后通过裁剪打磨成最终的测试样, 试样尺寸为: 35 mm × 10 mm × 2 mm。

1.4 黏弹性测试条件

采用 DMA2980 动态热机械分析仪进行黏弹性测试, 测试条件如下:

蠕变: 模式: 三点弯曲; 加载力: 0.1 MPa; 静态力: 0.005 N; 加载时间: 30 min; 恢复时间: 30 min。

应力松弛: 模式: 三点弯曲; 形变 0.5%; 静态力: 0.005 N; 加载时间: 30 min; 恢复时间: 0 min。

收稿日期: 2010-10-20

作者简介: 黄泽彬(1986—)男, 广东汕头人, 硕士研究生。

2 结果与讨论

2.1 温度对蠕变的影响

蠕变一般可分成3个阶段:第一阶段是衰减蠕变,应变率随时间增加而逐渐减小;第二阶段是定常蠕变,应变率近似为常值;第三阶段是加速蠕变,应变率随时间逐渐增加,最后导致蠕变断裂^[10].由于本实验为短期蠕变实验,故只能观察到蠕变的第一和第二阶段.

不同温度下 PVC 的蠕变-恢复曲线如图 1 所示.从图 1 可以看出,随着温度的升高,PVC 的蠕变变得更加明显,表现为普弹形变的增加(表 1)和蠕变速率的加快(表 2).升高温度对分子运动具有增加了分子热运动的动能和增加分子间的自由体积双重作用^[11].普弹形变是由外力作用下分子链的键长和键角发生变化引起的,瞬间响应.在 DMA 蠕变模式测量中,第一个记录的形变值即为普弹形变.从表 1 中可以看出,随着温度的升高,普弹形变不断增大.这是由于升高温度使一些原来不能变化的键长、键角发生了变化,而原来能发生变化的键长、键角则变化的幅度会加大.试验中蠕变速率为单位时间的蠕变变形率,一般用来计算蠕变曲线的第二阶段.在本实验中,采用加载后 10~35 min 来计算蠕变速率.结果列于表 2,从表 2 中可以看出,随着温度的升高,蠕变速率增大.该阶段的蠕变形变由高弹形变

和黏流应变组成,高弹形变来源于链段运动造成的分子链伸展,黏流应变来源于分子间的相对滑移,这两种运动都随着温度的升高而变得更加明显.

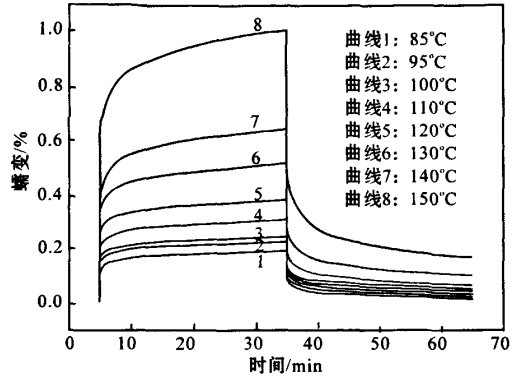


图 1 不同温度下 PVC 的蠕变-恢复曲线

恢复曲线为撤去应力后形变随时间的变化,从图 1 可以看出,形变先是急剧减小,然后减小的趋势变得缓慢.这是由于撤去外力的瞬间,普弹形变部分迅速变小至零,高弹形变部分则由于分子链的重新卷曲而逐渐变小,形变与时间成指数关系,而黏流应变是由于高分子整链的相对滑移,是不可回复的.通过不同温度恢复曲线的比较,可发现形变随着温度的升高而变大,这是由于在蠕变阶段,温度高的曲线高弹形变和黏流形变也相应较高.

表 1 不同温度下的普弹形变

温度/℃	85	95	100	110	120	130	140	150
普弹形变/%	0.07764	0.1239	0.1385	0.182	0.225	0.2857	0.3107	0.452

表 2 不同温度下的蠕变速率

温度/℃	85	95	100	110	120	130	140	150
蠕变速率×10 ³ /(%·min ⁻¹)	0.812	1.09	1.15	1.45	1.69	2.57	3.68	6.08

从图 2 中可以看出,蠕变柔量随着时间的增加和温度的升高而增大,这是由于延长蠕变时间和升高蠕变温度均能增加蠕变,从而使蠕变量度的蠕变柔量增加.延长时间和升高温度能达到相同的效果,同样的蠕变,既可以在较低温度下较长时间内观察到,也可以在较高温度下较短时间观察到,这正是时-温等效原理所体现的.在较低温度下蠕变柔量随

着时间变化不明显,表现为蠕变曲线的斜率较小;而在较高温度下,蠕变柔量随着时间的延长变化很明显.

按照时-温等效原理,以 85℃为参考温度,得到蠕变主曲线如图 3 所示.由于其他温度均比参考温度高,所以在得到主曲线时,85℃的蠕变曲线在对数时间坐标上没有移动,而其他温度下的蠕变曲线

则沿着对数时间坐标轴向右水平移动,各曲线彼此叠合连接而成光滑的曲线,得到 85 °C 的蠕变主曲线.从图 3 可以看出,曲线跨度超过了 10^{12} s,比原来

的曲线提高了约 9 个数量级,可得到参考温度 85 °C 下约 10^5 年的蠕变行为.

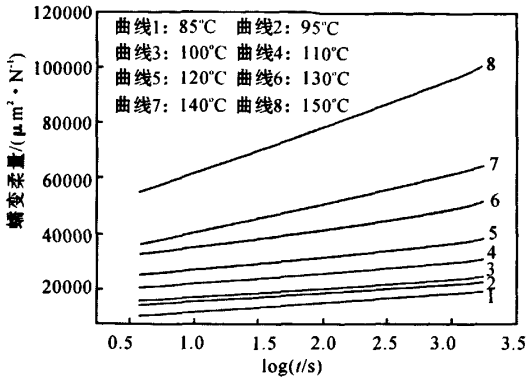


图 2 不同温度下蠕变柔量随时间的变化

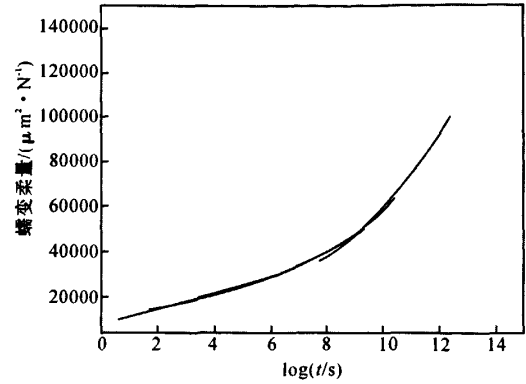


图 3 以 85 °C 为参考温度的蠕变主曲线

2.2 温度对应力松弛的影响

不同温度下的应力松弛曲线如图 4 所示.从图 4 可以看出,随着时间的延长,应力逐渐变小.这是由于在外力作用下,分子链沿着外力方向运动而形成较舒展的伸直链构象.在形变不变时,分子链的热运动会使其回缩到卷曲构象,此时分子链处于新的平衡状态,材料内应力逐渐减小.不同松弛曲线之间的比较,可以明显发现,温度高的松弛曲线其应力值比较低,且随时间变化幅度较小.这是由于随着温度

的升高,分子链运动受到的内摩擦力变小,运动变得更加容易,达到相同应变所需的应力降低,且达到平衡的时间减少.

从图 5 可以看出,松弛模量随着时间的增加而不断变小,说明松弛现象随着时间的延长而变得愈加明显,这是由于分子链热运动重新取向的结果.随着温度的升高,松弛模量降低,松弛模量随时间的下降幅度减小.这是由于温度的升高使得分子链的运动更加容易,与之前的分析是一样的.

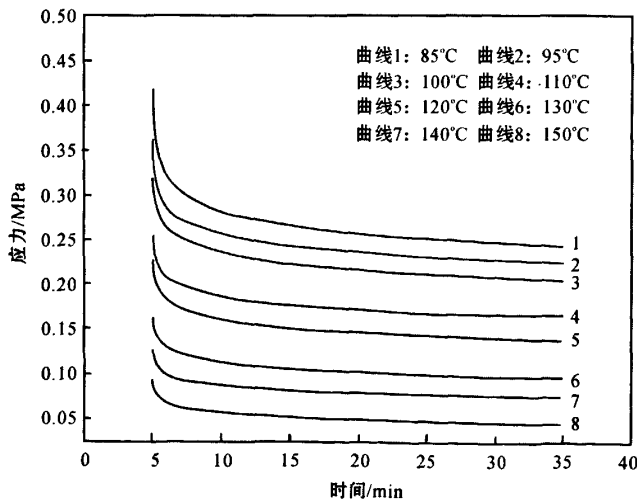


图 4 不同温度下的应力松弛曲线

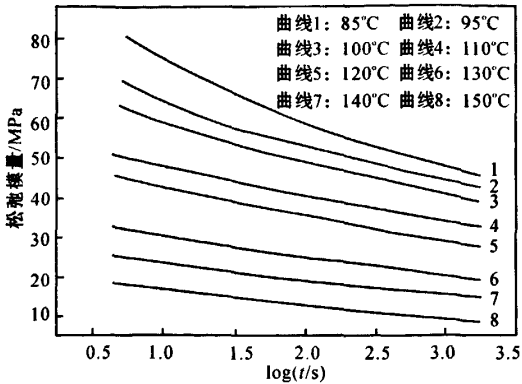


图5 不同温度下的松弛模量曲线

按照时-温等效原理,以 85 °C 为参考温度,将其他温度下的松弛模量曲线沿着对数时间坐标向右移动,直到各曲线彼此叠合连接而成光滑的曲线,即得到 85 °C 的应力松弛主曲线,如图 6 所示.从图 6 中可以看出,曲线的跨度超过了 10^{11} s,比原来的曲线的时间跨度增加了约 8 个数量级,可以得到 85 °C 下约 10^4 年的应力松弛行为.

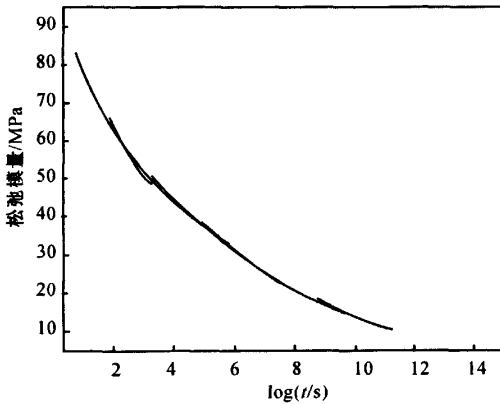


图6 以 85°C 为参考温度下的应力松弛主曲线

3 结论

通过 8 个温度下的短期黏弹性实验,得到 85 °C 下 PVC 的长期黏弹性,可预测 PVC 试件在此条件下约 10^5 年的蠕变行为和约 10^4 年的应力松弛行

为,为 PVC 寿命和长期服役性能的预测提供了有效的工具.

参考文献:

[1] 李明,李玉芳.我国 PVC 树脂的市场现状及 2009 年展望[J]. 江苏氯碱,2009(3):8-14.

[2] ALI E. AKINAY, WITOLD B. Long-term service performance of polymeric materials from short-term tests; prediction of the stress shift factor from a minimum of data[J]. Polymer, 2001, 42:4527-4532.

[3] WILLIAMS M L, LANDEL R F, FERRY J D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glassforming liquids[J]. J Am Chem Soc,1955,77(14):3701.

[4] HAN Y J, SEONG H K, HAN K Y. Assessment of long-term performances of polyester geogrids by accelerated creep test [J]. Polymer Testing, 2002, 21: 489-495.

[5] Witold Brostow. Reliability and prediction of long-term performance of polymer-based materials[J]. Pure Appl. Chem., 2009, 81 (3):417-432.

[6] YANG Jing-Lei, ZHANG Zhong, ALOIS K, et al. On the characterization of tensile creep resistance of polyamide 66 nanocomposites. Part II: Modeling and prediction of long-term performance[J]. Polymer, 2006, 47: 6745-6758.

[7] MORGAN R L, FARRAR D F, ROSE J, et al. Creep behavior of bone cement; a method for time extrapolation using time-temperature equivalence[J]. Journal of Materials Science; Materials in Medicine, 2003, 14:321-325.

[8] TRITALA K V, JAYALAKSHMI V, ZENA C. Extended creep behavior of dental composites using time-temperature superposition principle[J]. Dental Materials, 2003, 19:46-53.

[9] 焦剑,雷渭媛. 高聚物结构、性能与测试[M]. 北京:化学工业出版社,2003:404-405.

[10] GUO Yi-Chong, XIN Chun-Ling, SONG Ming-Shi, et al. Study on short- and long-term creep behavior of plastics geogrid [J]. Polymer Testing, 2005, 24: 793-798.

[11] 符若文,李谷,冯开才. 高分子物理[M]. 北京:化学工业出版社,2005:151.

Study on long-term viscoelasticity of PVC

HUANG Ze-bin, ZHANG Ming-qiu, RONG Ming-zhi, RUAN Wen-hong
(Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Short-term creep and stress relaxation of PVC under different temperatures were studied. The master curves of 85 °C were obtained using the time-temperature equivalence principle by shifting the creep & stress relaxation curves horizontally, and thus the long-term viscoelasticity of PVC were got.

Key words: creep; stress relaxation; viscoelasticity; time-temperature equivalence principle