

# 高聚合材料的质损实验中的某些现象的解释\*

郑 晓 枚

主题词：有机材料、真空试验、质量测量、重量分析、扩散理论

内容提要：高聚合材料的质损理论有的仅考虑了扩散而未考虑降解物的不断产生；有的仅考虑了降解规律而未考虑扩散的限制因素。这篇有一定的探索性的论文中，将降解、扩散两个过程统一在一个有源扩散模型中，给出了解的解析表达式。对已有的质损理论进行了适当的补充，导出了与平衡质损速率相对应的数学表达式。经过讨论认为：在不能定量地用物理方程去鉴别所出现的降解、扩散现象之前，一个有效的办法是借助于质谱分析。如果支配物是中途降解物，则是由有源扩散方程决定的一种降解慢衰减过程；否则则是由于迅速衰减区未到所引起的。最后还简要地分析了国内外学者所用的质损外推的方法。

## 一、有源扩散模型的提出

60年代初，为适应航天事业发展的需要，对有机高聚合材料在热真空环境下的质损规律作了大量的实验测定。也进行了一些理论研究。质损释放物有如下几种情况：1. 测试前材料吸附的大气污染物；2. 各种挥发性添加剂；3. 高聚合物中含有的少量未聚合的单体和低聚体；4. 测试前以及测试期间材料本体降解出的挥发性碎片。关于质损规律，由实验总结出体内挥发物向表面的扩散释放为质损控制过程，相应地建立了以费克（Fick）第一、第二扩散方程为基础的质损方程。本文准备补充和完善原有的质损理论体系，从有源扩散模型出发对质损实验中的一些现象提出了可能的重新解释。

## 二、有源扩散的基本方程

首先，考虑降解物的质损规律。一般情况下，聚合物本体降解下来的是各种类型的碎片，它们的浓度及扩散系数一般不同，不能一律对待。为说明问题起见，考虑一种降解物。总扩散为每种类型的迭加。扩散物浓度 $C(x, y, z, t)$ 、降解速率 $U(x, y, z, t)$ 满足由费克第一定律导出的基本扩散方程，即有源扩散方程<sup>(1, 2)</sup>。对于一般聚合物，可视为宏观均匀，因而 $U$ 与位置无关（如果不考虑外界影响降解的物理、化学作用不均匀的话）。一般来说，有源扩散方程中的扩散系数 $D$ 与浓度有关。但对于降解不严重的情形，可以认为扩散系数 $D$ 与浓度 $C$ 无关。这时 $U$ 也与浓度 $C$ 无关。在这种情况下，有源扩散方程简化成为仅有 $x$ 方向的浓度梯度的带边界条件和初始条件的一维扩散方程。边界条件是当 $x = 0, L$ 时， $C(x, t) = 0$ ，初始条件是当 $t = 0$ 时， $C = C_0$ 。这个一维扩散方程的解取决于一次项 $U$ 的函数形式。目前，已建立了多种降解理论。其中，能够得到实验证实的有随机降解理

\* 1987年3月5日收到，作者系兰州物理研究所的研究生

论、键中含有弱键的降解理论、逆聚合过程的降解理论等<sup>(3)</sup>。实际聚合物的降解往往是多种情况同时发生。为说明问题起见，这里只考虑一种简单情形。以聚氯乙烯为例，它的主要降解物为HCl<sup>(4)</sup>。根据弱键理论应有如下的基本假设<sup>(3)</sup>：

1. 所考虑的聚合物样品初始具有均一的分子量；
2. 分子键中所有的弱键等强度，所受到的影响机会均等，不计所处位置及键长效应；
3. 聚合物体系断键速率与当时的弱键数N成正比，即

$$\frac{dN}{dt} = -KN \quad (1)$$

其中K为降解速率常数。因而有

$$N = N_0 \exp(-Kt) \quad (2)$$

其中N<sub>0</sub>为降解初始聚合物体系的弱键总数。而降解速率U应当满足下式

$$U = -\frac{M}{2V} \frac{dN}{dt} = U_0 \exp(-Kt) \quad (3)$$

其中U<sub>0</sub> = MN<sub>0</sub>/2V，M为降解的分子量，V为试样体积。将(3)式代入关于C的一维扩散方程中，可以根据初始条件和边界条件求出C(t)，再根据费克第一定律可以求出F(t)，F(t)为一维扩散流量。这时，降解所致的质损速率

$$\begin{aligned} -\frac{dW}{dt} = F|_{x=L} = \frac{4DC_0}{L} \sum_0^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2\pi^2Dt}{L^2}\right) \\ + \frac{4DU_0\exp(-Kt)}{L} \sum_0^{\infty} \frac{L^2}{(2n+1)^2\pi^2D - KL^2} \\ \left[ 1 - \exp\left(\frac{KL^2 - (2n+1)^2\pi^2D}{L^2}t\right) \right] \quad (4) \end{aligned}$$

### 三、讨 论

(3)式右端第一项为初始浓度决定项。当U = 0时即为费克方程的解。第二项反映测试中途降解物的扩散释放。这一项说明由于扩散过程的限制，在一般情况下，质损速率并不等于降解速率。因而可以看出：过去用热质损曲线对降解规律进行研究时没有考虑到扩散因素，这会影响对真实降解规律的了解。尤其是对于热质损时间曲线的初期更是如此。

下面再从有源扩散模型出发，重新考虑实际的热真空环境质损实验中的一些现象。在资料<sup>(5)</sup>中，对热稳定性较差的苯酚及环氧树脂在400°F以内得到了平衡质损速率（即质损速率为常数）；而对热稳定性较高的聚四氟乙烯（直至400°F）和聚酯膜（直至300°F）都未能测到平衡质损速率。资料<sup>(6)</sup>的质损实验曲线也给出了类似的情况。如图1所示：聚酰亚胺、聚四氟乙烯等几种热稳定性高的材料的质损速率均会迅速衰减至零。而100℃下热稳定性差的聚氯乙烯（分解温度为130℃）在测试期间内质损速率无衰减趋势，资料<sup>(7)</sup>的作者曾定性猜测到质损曲线后段瞬时出气速率降到极低。质损主要是由于聚合材料本体降解所致；如果试样总重没有明显改变，质损速率将不随时间改变。而过去根据费克定律所作的理论分析只能

解释为质损速率呈现常数是由于迅速衰减阶段未到所造成的假像。从上述实验结果可以看到在特定的温度下存在与不存在平衡质损速率的两类材料明显地以热稳定性作为划分的标准。

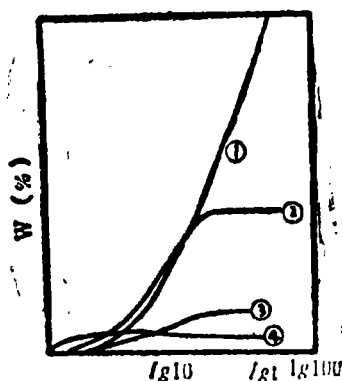


图1 1.聚氯乙烯, 100℃; 2.聚酰亚胺, 150℃; 3.聚四氟乙烯, 150℃; 4.聚碳酸酯, 150℃

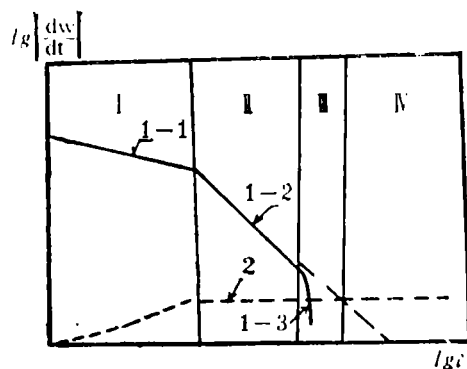


图2 (图中的曲线1为费克扩散, 曲线2为有源扩散, 曲线1—2为半对数(W—lg t)坐标上的线性外推)

从(4)式可知, 降解速率恒为常数的情形出现于扩散项迅速衰减至零的质损后期, 只有这时才存在平衡的质损速率。对应的数学条件是:

$$K \ll \pi^2 D / L^2, \quad Kt \ll 1 \quad (5)$$

降解速率U为常数仅仅是满足(5)式的近似。实际上, 降解速率是在缓慢衰减。所以, 严格地说, 平衡质损速率并不存在。但这里是由降解控制而不是由扩散控制。这两者有本质的不同。无源物的扩散速率衰减趋于零只意味着无源物已大量放出。而降解速率衰减趋于零意味着本体聚合物已大部分分解挥发或本体结构的大部分发生了变质。这两种情形的衰减规律也不相同。当 $Kt \ll 1$ 成立时,  $dw/dt$ 是一个衰减极其缓慢的过程, 本质上取决于降解活化能。

究竟特定质损曲线上的平衡质损速率是根据费克第二定律决定的迅速衰减区未到, 还是由有源扩散方程决定的一种降解衰减过程, 我们认为需要可靠的实验作依据。在不能定量地用物理方程去鉴别现象以前, 一个有效的方法是借助于质谱分析。如果支配物是中途降解物, 则为后者; 否则为前者。

因此, 我们就航天材料的质损外推提出了探索性的意见。国外学者多按平衡质损速率外推<sup>(5,7)</sup>; 国内学者则用在半对数坐标上的线性外推<sup>(6)</sup> (相当于图2中曲线1—2的延长线)。根据有源扩散理论, 从总质损曲线还难以判断属于转折区未到还是确实由降解决定的。本文提出作为合理的外推应当结合质谱分析。如果确实测得降解物决定的平衡质损速率, 则可以由此作为外推依据。如果在测试期支配物为无源物, 那么按平衡质损速率外推会导致过于严重的结果; 而用半对数直线外推又可能作出乐观的判断。如图2所示, 中途降解所致质损, 在测试期可能因为量小而被其它量所掩盖。但在III区以后, 当无源物大量放出, 它则成为支配规律, 长期累积量不可忽略。

本文在写作和实验方案的设计中得到了范垂祯、薛大同等老师的帮助, 在此表示感谢。

(下转第71页)

1982年,出现了第二代仪器。第二代仪器样式新颖、设计合理、声学性能优异、结构紧凑。主要的改进是去掉了超导金属槽以及相应的低温系统。1984年,出现了第三代仪器。第三代仪器的横向分辨率已经下降到1埃;与样品表面相垂直的方向上的分辨率已经下降到0.1埃。由于采用了较大的石英架结构,仪器又趋于复杂化。1985年出现的第四代仪器体积很小,采用小型的压电晶体防振架代替了石英架。首次抛弃了真空条件,去掉了复杂的超高真空抽气系统。在常压下,以液氮或空气作为样品表面与探针之间的绝缘层。这时,与样品表面相垂直方向的分辨率已下降到0.1埃,横向分辨率为1埃。这是前所未有的最好结果。可以对样品表面的原子形貌进行清晰地分辨。这项新技术进入实用化阶段。

从1984年开始,美国独家垄断这项新技术的情况发生了变化。1985年7月,在澳大利亚召开了扫描隧道式显微镜国际会议。日本也宣布研制成功扫描隧道式显微镜并获得实际应用。意大利、澳大利亚等国也相继成立了研制组。

1985年,扫描隧道式显微镜的发明人宾尼又研制成功了新型的原子力场显微镜。克服了扫描隧道显微镜只能分析导体表面的不足。原子力场显微镜实际上是一种复合仪器。它像扫描隧道式显微镜一样,利用压电晶体架固定探针对表面进行扫描。这时不再会有隧道电流出现,而是测量探针和样品表面原子之间的相互作用力。由于这种作用的存在,将使专门设置的一个微悬臂偏斜。测定偏斜的大小便可以获得样品表面原子形貌的信息。目前,这种显微镜的横向分辨率约为30埃,纵向分辨率为1埃。可以测出小至 $10^{-18}$ 牛的微量作用力。要投入应用仍须进一步的改进。

扫描隧道式显微镜研制成功以后,已在研究Si、石墨等单晶表面、薄膜表面、超导材料表面、表面电子态、病毒、催化剂的检测中获得了许多应用。

1986年,当宾尼为此而获得诺贝尔物理学奖金的时候,曾经深有感触地说:“最初,我未曾预料到隧道电流效应可以应用于显微技术之中”。

光荣属于在科学的坎坷征途中勇于创新、敢于创新的人。

(本刊摘编自Phys.Today 39 8 (1986))

(下转第48页)

(上接第51页)

### 参 考 文 献

- (1) Liu C. K. et al, J. Vac. Sci. Technol., 15 5 (1978) 1761
- (2) Crank J. et al, "Diffusion in Polymers" (1968)
- (3) Jellinek H.H.G., "Degradation of Vinyl Polymers" (1955)
- (4) 林尚安等, "高分子化学", 科学出版社, (1982)
- (5) Podlaseck S. et al, Trans. 9th AVS Vac. Symp., (1962) 320
- (6) 高本辉等, 真空技术, 3 1 (1974) 20
- (7) Podlaseck S. et al, Institute of Environmental Science (1963)  
Annual Tech. Meeting Proc. (1963) 593