

DSC 法测定 PS 玻璃化温度的再研究^{*}

刘国栋^{**} 张福强 张丽娇 王艳丽 范留彬

(河北工业大学高分子科学与工程系 天津 300130)

摘要 对 Fevotte 提出的由 DSC 曲线构建玻璃化温度谱图的方法进行了改进,将橡胶态含量为 0.5 时的温度定义为聚合物的 T_{ghr} . 采用改进 Fevotte 方法重新研究了 PS 的玻璃-橡胶态转变,PS 的 T_{ghr} 值比半比热外推法结果 T_{ghc} 高约 4 K,当考察热处理时间和降温速率对聚合物玻璃-橡胶态转变的影响规律时,改进方法得到的结果与理论分析更为一致. 聚合物的 T_{ghr} 受热历史影响,随热处理条件改变,通过对不同降温速率冷却后样品滞后焓数据的拟合,推测 PS 样品的 T_{ghr} 在 377.5 ~ 390.9 K 范围内变化.

关键词 玻璃化温度, DSC, 物理老化, 聚苯乙烯

玻璃化温度 (T_g) 是聚合物的重要特征参数,直接决定着聚合物的使用性能. 聚合物在玻璃化转变时许多性质发生很大变化,可以用来测定聚合物的 T_g ^[1],其中示差扫描量热法 (DSC) 和动态力学分析法 (DMA) 比较常用,而 DSC 法由于制样方便而且样品用量少而应用最广.

一般认为只有在降温过程中才能正确地测得聚合物的 T_g ,但是由于降温过程中温度校准困难,而且降温速率也不易控制,所以在用 DSC 研究材料的玻璃化行为时人们仍通常采用升温的方法^[2]. Simon 比较了降温过程 T_g 与随后升温过程的假想温度 T_f ,发现 T_g 略高于 T_f ,认为可以用 T_f 代替降温过程测定的 T_g ^[3]. 但是 T_f 反映着物理老化导致材料结构变化信息^[4],降温过程中测定的 T_g 只与降温速率有关,并不包含任何物理老化信息,而且 T_f 也不直接对应升温过程中的玻璃-橡胶态转变,因此当研究物理老化对材料性能的影响时这种比较并无理论上的意义.

DSC 法测定 T_g 的原理是样品的比热在玻璃-橡胶态转变时发生阶梯式变化,但是转变过程往往发生在一个较宽的温度范围,而且受热历史影响在转变后期 DSC 曲线常常会出现一个或大或小的吸热峰,吸热峰的大小与样品热历史、升温速率有关,因此聚合物的 T_g 测定值通常会随测定条件而变. 不仅如此,对于同一条 DSC 曲线,如果取值方法不同,得到的 T_g 也不同^[5]. 假想温度 T_f 被认为最适合描述聚合物结构与平衡态的偏差^[6],

其随样品的热历史而变,例如降温速率越慢,结构离平衡态越近,样品的 T_f 越低^[7],结构离平衡态越近,但是此时相同温度下分子运动的弛豫时间变长,若以某一固定升温速率加热,聚合物则要在更高的温度下才能发生玻璃-橡胶态转变,即 T_g 升高^[8~11]. 也就是说,假想温度 T_f 虽然适于描述样品与平衡态的结构差距,但是对于同一样品,热处理条件变化后, T_f 与 T_g 的变化规律是相反的.

Fevotte 提出了一种由 DSC 曲线分析聚合物 T_g 分布的方法^[12],其中包含动力学 T_g 分布和组成 T_g 分布两部分,并采用 T_{g16} 、 T_{g50} 和 T_{g84} 等参数描述了高转化率 St-BA 共聚物的 T_g 分布. 本文对 Fevotte 的方法进行适当修正,并将橡胶态含量为 50% 时的温度定义为 PS 的 T_g ,重新研究了 DSC 法测定 PS 玻璃-橡胶转变以及热处理对其 T_g 的影响规律.

1 Fevotte 方法及改进

一般认为当降温速率无穷慢时,非晶物质可以保留液态而不进入玻璃态^[9],但按照玻璃化转变的热力学理论^[13,14],在升温过程中,当温度低于 T_K 时,链段运动被冻结,其松弛时间 τ 为无穷大^[15],此时温度升高只有分子内的振动和旋转运动能量增加^[16],聚合物的比热较低,如图 1 所示;温度超过 T_K 但 τ 仍大于观察时间 t 时,链段的运动仍然不能实现,聚合物的比热不变,当温度高于

^{*} 2009-09-25 收稿,2009-11-25 修稿;国家自然科学基金(基金号 20804013)和河北省自然科学基金(基金号 B2007000019)资助项目;

^{**} 通讯联系人, E-mail: liugd@hebut.edu.cn

T_i 后,聚合物的热焓开始低于平衡态,并且差值逐渐增大,产生滞后焓 ΔH ;当 τ 与 t 相当时,链段开始运动,聚合物由玻璃态转变为橡胶态,即为玻璃-橡胶态转变(玻璃化转变),此时比热开始升高,同时聚合物的热焓向平衡态靠拢,滞后焓得以恢复;温度继续升高,链段充分运动,聚合物的比热增加,进入橡胶态。

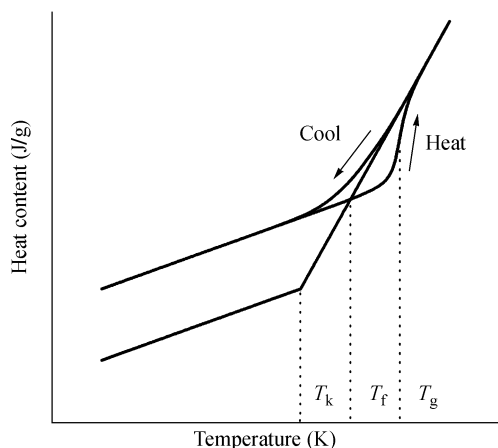


Fig. 1 Equilibrium and nonequilibrium enthalpy of polymer

因此,聚合物在 DSC 升温测试过程中的热流包括两部分,一部分由玻璃态与橡胶态比热变化引起,用 φ_T 表示,另一部分由玻璃化转变过程中滞后焓的恢复引起,用 φ_H 表示,分别为:

$$\varphi_T = (rC_{pr} + (1-r)C_{pg})\beta \quad (1)$$

$$\varphi_H = \frac{dr}{dt}\Delta H \quad (2)$$

式中 r 为温度 T 时样品中的橡胶态含量, C_{pr} 和 C_{pg} 分别为温度 T 时橡胶态和玻璃态的比热, β 为升温速率, ΔH 为滞后焓, C_{pr} 和 C_{pg} 可由样品橡胶态和玻璃态时的比热按照线性拟合外推得到^[12]. 总热流为:

$$\varphi = (rC_{pr} + (1-r)C_{pg})\beta + \frac{dr}{dt}\Delta H \quad (3)$$

温度 T 下橡胶态含量变化速率由不同温度下假定橡胶态含量求取, Fevotte 采用欧拉近似求取 r 值,可能引入较大误差,笔者改用中点近似法以提高其精度,设 r' 为 $T - \Delta T$ 时橡胶态含量, r'' 为 $T - \Delta T/2$ 时橡胶态含量,则有:

$$\frac{dr''}{dt} \approx \frac{r - r'}{\Delta T} \quad (4)$$

$$r'' \approx \frac{r + r'}{2} \quad (5)$$

带入方程(3)可以得到:

$$r =$$

$$\frac{2\Delta T\varphi'' - 2\beta\Delta TC''_{pg} - \beta(C''_{pr} - C''_{pg})\Delta Tr' + 2\beta\Delta Hr'}{\beta(C''_{pr} - C''_{pg})\Delta T + 2\beta\Delta H} \quad (6)$$

式中 φ'' 为 $T - \Delta T/2$ 时的热流,由此式,从远低于 T_g 的某点 T_{in} (假定此时 $r' = 0$) 开始,以 ΔT 为步长,反复由式(6)即可计算得到不同温度下的橡胶态含量. 图 2 画出了 10 K/min 降温后的升温 DSC 实验记录数据和按照欧拉近似和中值近似法优化后反算热流数据的对比,可见采用中值近似法的反算值虽然与实验数据仍有偏差,但是误差明显小于欧拉近似的结果,说明改用中值近似法确实能够减小近似处理产生的误差。

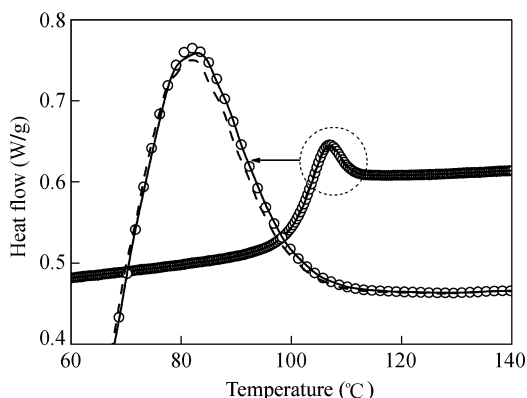


Fig. 2 Heat flow of PS recorded by DSC and back calculated from rubbery fraction optimized by using Euler's and mid-point approximation

Circle: DSC record data; Solid line: mid-point approximation; Dash line: Euler's approximation

式(6)中 ΔH 通过优化求取, Fevotte 的优化判据参数中包含两个部分,如式(7)所示:

$$\Delta H^{opt} = \text{Arg}[\text{Min}(J(\Delta H))] = \text{Arg}[\text{Min}(\sum_{T=T_g^*}^{T_{max}} \{\gamma \cdot [C_{pr}(T) - C_p^*(T, \Delta H)]^2 + \text{Min}[0, m_g(T, \Delta H)]^2\})] \quad (7)$$

第一项是实测比热与假想比热的差方和,第二项是假想玻璃态含量为负值的平方和, γ 为人为引入的权重因子. 如果 γ 取值太大,会使 ΔH^{opt} 减小,反之 ΔH^{opt} 增大,优化得到的滞后焓数据强烈地依赖于 γ 值,因此 γ 值必须审慎选取,但是又只能由经验给出^[12],这就使得数据处理结果受到人为因素的影响. 经测算,笔者发现仅取橡胶段橡胶态含量优化值与理论值 1 的差方和就可以作为滞后焓的优化判据,这样就减小了人为因素而有利于数

据的重复性,如式(8)所示.

$$\Delta H^{\text{opt}} = \text{Arg}[\text{Min}(J(\Delta H))] =$$
$$\text{Arg}[\text{Min}(\sum_{T=T_{\text{ri}}}^{T_{\text{re}}} (r-1)^2)] \quad (8)$$

式中 T_{ri} 和 T_{re} 为假定橡胶段的起点和终点温度.

图 3 为 PS 样品经 10 K/min 降温后的升温 DSC 热流数据,可以看到在玻璃-橡胶态转变后期由滞后焓恢复而产生明显的吸热峰,这说明以 10 K/min 降温后,PS 样品产生了物理老化.按照式(8)优化得到其滞后焓为 1.84 J/g,图 3 中同时画出了由此计算得到的玻璃-橡胶态转变热流 φ_T 和滞后焓恢复热流 φ_H .

得到不同温度下的橡胶态含量后,将橡胶态含量为 0.5 时的温度定义为 T_{ghr} ,即半橡胶态含量温度,其在物理意义上与半比热外推法相同.另外,定义扣除滞后焓后样品的热流曲线的拐点温度为 T_{gino} ,即优化后的拐点法温度,与仪器提供的拐点法温度物理意义相同.

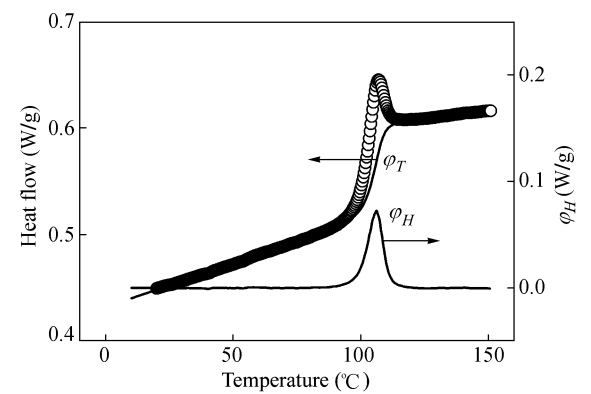


Fig. 3 DSC data and heat flow of PS in heating caused by glass-rubber transition and retardant enthalpy recovery

2 实验部分

PS 采取本体聚合方法制备,由 Polymer Lab GPC 220 测定其数均分子量为 5.26×10^4 ,多分散系数 (M_w/M_n) 为 1.43. DSC 测试采用 PE 公司 Diamond 型 DSC,固定升温速率为 20 K/min. 样品第一次加热后在 150°C 恒温 10 min 以消除热历史对测试结果的影响,然后按需要进行不同的降温处理,降温有两种方式,一是以 20 K/min 降温至 0°C,降温过程中在 90°C 时停留不同时间;二是以不同速率直接降温至 0°C. 数据记录间隔为 1 s,记录数据分别用 Diamond DSC 自带“Pyris Manager”软件提供的 4 种 T_g 读取方法(半比热外推法、半

宽法、拐点法和假想温度)和改进 Fevotte 方法进行处理.

3 结果与讨论

图 4 为 PS 样品不同扫描次数(升降温速率均为 20 K/min)按照不同数据处理方法得到的 T_g 值.可见,常用的半比热外推法和拐点法得到的 T_g 相差约 2 K,但是采用改进 Fevotte 方法优化后的 T_{ghr} 和 T_{gino} 却十分相近,而且随扫描次数波动很小,这说明采用改进 Fevotte 方法由 DSC 曲线读取 T_g 时不仅结果对读取方式的依赖性显著减小,而且有利于提高数据的重现性.

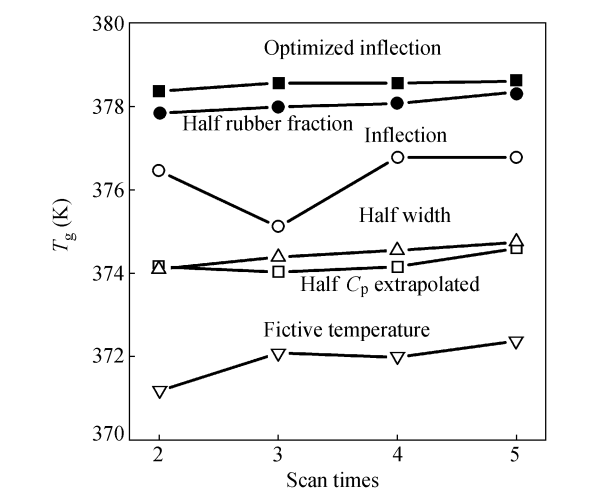


Fig. 4 T_g s of PS acquired from DSC curves recorded at heating rate of 20 K/min with different scan times by using various T_g acquiring methods

研究表明,随热处理时间延长,聚合物链段运动更加充分,结构更接近于平衡态,分子排列堆积更紧密,链段运动的弛豫时间变长,因此在升温过程中要在更高的温度下才能使弛豫时间降到与观察时间相当的尺度,所以 T_g 升高;而降温速率增加,聚合物内部结构及热焓值偏离平衡态越多,分子排列堆砌较为松散, T_g 降低. 图 5 为 PS 在 90°C 下恒温不同时间 20 K/min 降温后和不同降温速率直接降至 0°C 后样品的 T_g 数据. 可见,无论半比热外推法得到的 T_{ghc} 还是半橡胶态含量法得到的 T_{ghr} ,变化规律都与前面分析基本一致,但是当热处理时间超过 60 min 和降温速率高于 10 K/min 后, T_{ghc} 的变化趋势变得不太明显,甚至与前面的分析相矛盾,而 T_{ghr} 与理论分析结果完全一致,这说明相对于常用的 T_{ghc} , T_{ghr} 能更好地反映物理老化对聚合物玻璃-橡胶态转变的影响规律.

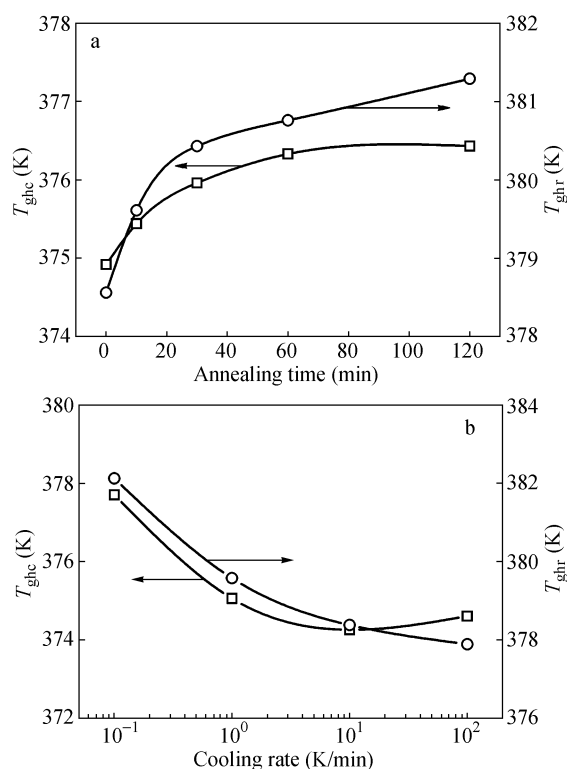


Fig. 5 T_g s of PS at heating rate of 20 K/min after cooled from 150°C to 0°C

a) Annealed at 90°C for different times; b) Different cooling rates

如前所述,对于同一样品,物理老化程度越高,在升温过程中滞后焓也越高, T_g 升高,换言之,聚合物的表观玻璃化温度与其滞后焓之间也必然存在联系.图 6 即样品 T_{ghr} 与滞后焓之间的关系,可以看到,对于不同扫描次数、不同热处理时间和不同降温速率处理的 PS 样品的 T_{ghr} 均随滞后焓增大而升高,而且 3 种情况的数据基本重合在一条曲线上,说明物理老化的具体过程对 T_{ghr} 与滞后焓的关系没有明显影响.对于在实验中不可获得的完全淬火样品,可以认为其滞后焓为

零,通过曲线拟合得到其 T_{ghr} 为 377.5 K,而完全老化的样品同样不能由实验制备,由不同降温速率样品滞后焓按照方程 $\Delta H = \frac{\Delta H_0}{1 + (b\beta)^a}$ 外推得到无穷慢降温(即完全老化)后 PS 样品的滞后焓为 7.05 J/g,由图 6 曲线可以推算此样品 T_{ghr} 为 390.9 K.也就是说,在 20 K/min 的升温速率下,PS 的 T_{ghr} 随物理老化程度不同在 377.5 K 到 390.9 K 之间变化.

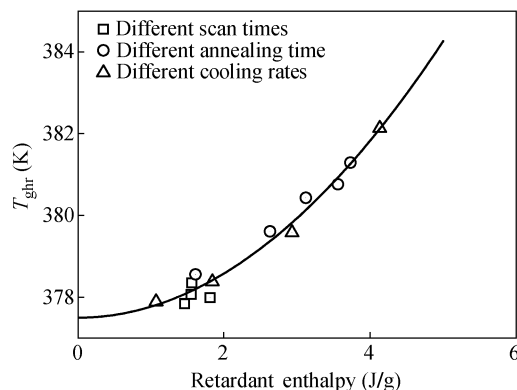


Fig. 6 The relationship between T_{ghr} and retardant enthalpy of PS

4 结论

对 Fevotte 的 DSC 曲线处理方法进行了改进,定义半橡胶态含量下的温度为聚合物的玻璃-橡胶态转变温度 T_{ghr} . 采用改进 Fevotte 方法研究了 PS 的 DSC 测试结果,相对于常用的半比热外推法和其它 T_g 读取方法,这种方法重现性好,而且对不同物理老化后 PS 样品 DSC 结果分析表明, T_{ghr} 能够更好地反应物理老化对聚合物玻璃-橡胶态转变行为的影响规律.

REFERENCES

- 1 Jin Riguang(金日光), Hua Youqing(华幼卿). Polymer Physics(高分子物理), 3rd ed. (第三版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2007. 132 ~ 135
- 2 McKenna G B, Simon S L. The glass transition; its measurement and underlying physics. In: Cheng S Z D, ed. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Applications to Polymers and Plastics, Vol. 3. Amsterdam: Elsevier Science BV, 2002. 49 ~ 109
- 3 Badrinarayanan P, Zheng W, Li Q X, Simon S L. J Non-Crystalline Solids, 2007, 353(26): 2603 ~ 2612
- 4 Tool A Q. J Am Ceram Soc, 1946, 29(9): 240 ~ 253
- 5 Liu G D, Zhang L C, Yao Y M, Yang L T, Gao J G. J Appl Polym Sci, 2003, 88(13): 2891 ~ 2896
- 6 Hodge I M, Berens A R. Macromolecules, 1982, 15(3): 762 ~ 770
- 7 Moynihan C T, Easteal A J, DeBolt M, Tucker J. J Am Ceram Soc, 1976, 59(1-2): 12 ~ 16
- 8 Narayanaswamy O S. J Am Ceram Soc, 1971, 54(10): 491 ~ 498

9 Brunacci A,Cowie J M G,Ferguson R,McEwen I J. Polymer,1997,38(4):865 ~ 870

10 Wunderlich B. J Therm Anal,1973,5(1):117 ~ 136

11 Gaur U,Wunderlich B. Macromolecules,1980,13(6):1618 ~ 1625

12 Fevotte G,Mckenna T F. J Appl Polym Sci,2000,76(3):357 ~ 367

13 Kauzmann W. Chem Revs,1948,43(2):219 ~ 256

14 Gibbs J H,DiMarzio E A. J Chem Phys,1958,28(3):373 ~ 383

15 Williams M L,Landel R F,Ferry J D. J Am Chem Soc,1955,77(14):3701 ~ 3707

16 Loufakis K,Wunderlich B. J Phys Chem,1988,92(14):4205 ~ 4209

GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF POLYSTYRENE
DETERMINED BY DSC REVISITED

LIU Guodong, ZHANG Fuqiang, ZHANG Lijiao, WANG Yanli, FAN Liubin
(*Institute of Polymer Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130*)

Abstract The method of reconstruction histograms of glass transition temperature from differential scanning calorimetry (DSC) thermograms proposed by Fevotte was improved, and the temperature related with half rubbery content T_{ghr} was defined as an new parameter for glass transition. The rubbery fraction was obtained by deduction of the heat flow caused by retardant enthalpy recovery from the recorded DSC heat flow. The revisit of the glass transition behavior of polystyrene (PS) by using the modified Fevotte method was described in this paper. It was found that T_{ghr} of PS is about 4 K higher than that obtained by using the widely used half specific heat capacity (C_p) extrapolated method. The reproducibility of T_g acquired by the modified Fevotte method was improved compared with that using the methods provided by the general commercial software. When the effect of annealing time and cooling rate on glass-rubber transition behavior of PS was investigated, the modified Fevotte method shows its superiority. It was found that T_{ghr} of PS increases monotonously with increasing annealing time and decreasing cooling rate. Polymer with different thermal history usually shows different T_g . T_{ghr} of PS was predicted to be in the range of 377.5 K to 390.9 K depending on physical aging extent. Also it is indicated that the physical aging mode has little effect on polymer T_g .

Keywords Glass transition temperature, Differential scanning calorimetry, Physical aging, Polystyrene