

DSC 测试中样品内部的温度分布及其对比热测试的影响*

赵冬梅 李丽霞 郑 扬 左 阳 刘国栋**

(河北工业大学化工学院 天津 300130)

摘 要 由傅里叶导热定律结合 Tools-Narayanaswamy-Moynihan (TNM) 松弛模型提出了一种计算聚合物样品内温度分布的方法. 对 PS 的计算结果表明温度梯度随样品厚度、升温速率增大而增大, 对于 1.0 mm 的 PS 以 1 K/min 降温后再以 10 K/min 升温时样品内部最大温差为 0.882 K. 在此基础上提出了不同样品厚度、不同热处理条件下聚合物测定比热的计算方法, 结果表明计算结果与实测数据基本一致.

关键词 DSC, 比热, 玻璃化转变, 焓松弛, 聚苯乙烯, 温度梯度

DSC 可以测试材料在程序温度下的热焓变化, 在与材料热性能相关的性质研究方面有着广泛应用, 比如相变、反应动力学等, 还可用于聚合物的焓松弛、玻璃化转变动力学及热力学等研究^[1, 2]. 但是聚合物是热的不良导体, 在较快的升温速率下样品内部温度会滞后从而产生温度分布, 这必然对 DSC 的测试结果, 尤其是比热数据, 产生影响. 在 20 世纪 80 年代初, Hodge 和 Huvard 就认为样品中的温度梯度可能是焓松弛研究中老化吸热峰的理论值与实验结果存在偏差的重要原因^[3].

有研究者通过测定放在聚合物样品中不同位置标准金属熔点的方法来估计样品内的温度分布^[4, 5], Mano 测定了放在不同厚度 PC 夹层中金属 In 的熔点, 发现在 20 K/min 的升温速率下, 当 In 离坩埚底部 0.3 mm 时与紧挨坩埚放置相比熔点升高约 2.5℃, 用此代表 0.3 mm 厚 PC 样品产生的温度梯度. 但是因为 In 在熔融时会吸收大量的热量, 这必然使得聚合物的温度梯度增大, 因此熔点变化可能并不能反映纯聚合物时的温度分布情况.

按照 Tools-Narayanaswamy-Moynihan (TNM) 和 Kovacs-Aklonis-Hutchinson-Ramos (KAHR) 松弛模型^[6, 7], 在 DSC 测试中, 当固定升降温速率比时吸热峰的形状随升温速率应保持不变, 但是测试表明聚合物的吸热峰随升温速率增大而变宽变矮, Hutchinson^[8]认为其原因在于温度梯度, 由

此提出了通过对峰宽进行校正而估算温度梯度的方法. 他还采用一种 thermal network 模型对样品内外的温差进行了计算, 对于 0.75 mm 厚的 PS, 当升温速率为 10 K/min 时, 其温差为 0.384 K. 但是 Hutchinson 在计算中未考虑样品中不同部分因焓松弛状态不同而具有不同的比热(C_p), 这必然对其计算结果产生影响, 而且并未得到温度分布的数据. Simon 将聚合物样品分层^[9], 假定层内温度相同但每层之间有温差, 计算得到聚合物内部的温度分布, 橡胶态时的样品温差约为玻璃态时温差的 2 倍, 1.0 mm 厚的 PEI 样品以 0.1 K/min 降温后再以 10 K/min 升温时内外温差最大为 1.2 K, 但是他假定 C_p 在玻璃态和橡胶态时不随温度变化, 而且没有考虑在玻璃化转变过程中 C_p 出现极大值的情况. 另外, 这些文献中虽然计算得到了温度分布的理论结果, 但是并没有实验数据对其进行验证.

如上所述, 不同研究者的结果相差较大, 计算方法也各有缺陷, 因此有必要对 DSC 测试中聚合物内部的温度分布重新进行考察.

1 实验部分

PS 购自天津阿法埃莎公司, M_w 为 5×10^4 , PDI 为 1.06, 未经处理. 将准确称量的 PS 放到铝质坩埚内, 使其表面尽可能平整, 再盖好铝质密封盖, 然后在 Linkam EC 600 热台上加热至 200℃,

* 2011-11-15 收稿, 2011-12-13 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20804013)、河北省自然科学基金(基金号 B2012202148)和教育部功能高分子材料重点实验室开放基金资助.

** 通讯联系人, E-mail: liugd@hebut.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11358

恒温 1 min 后压实,用测厚仪(分度为 0.01 mm)测定样品厚度为 0.1 ~ 0.6 mm,与由 PS 密度和 DSC 坩埚直径计算结果基本一致.然后在 DSC 中进行测试,测试仪器为 PE 公司的 Diamond 型 DSC,先以 10 K/min 加热到 200℃,恒温 5 min 以消除热历史,再以 1 K/min 降温到 -50℃,最后立即升温到 200℃,升温速率为 10 K/min 或 100 K/min, N₂ 保护.

2 样品内温度分布的计算

假设聚合物样品为圆柱体,将其平分成 n 层,每层内部温度相等.由于上表面和下表面与铝坩埚或铝盖接触,铝是热的良导体,可以认为其温度与程序温度 T_p 相同.聚合物样品热导率低,是热的不良导体,因此不同层之间存在温差.

在时刻 t_{k-1} 到 t_k 之间单位面积内由第 $i-1$ 层传入第 i 层的热量 Q_{i1} 、第 i 层传入第 $i+1$ 层的热量 Q_{i2} 及第 i 层吸收的热量 Q_i 有如下关系:

$$Q_{i1} = Q_{i2} + Q_i \quad (1)$$

由傅里叶导热定律:

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad (2)$$

式中 q 为热流密度, κ 为热导率, dT/dx 为温度梯度.假定时刻 t_{k-1} 时样品每层的温度 T 及时刻 t_k 时第 $i-1$ 层温度已知,则 Q_{i1} 、 Q_{i2} 分别为:

$$Q_{i1} \approx \kappa \frac{T_{i-1,k} - T_{i,k}}{d_i} (t_k - t_{k-1}) \quad (3)$$

$$Q_{i2} \approx \kappa \frac{T_{i,k-1} - T_{i+1,k-1}}{d_i} (t_k - t_{k-1}) \quad (4)$$

式中 d_i 为每层的厚度,吸收的热量 Q_i 为

$$Q_i = C_{p(i,k-1)} \rho d_i (T_{i,k} - T_{i,k-1}) \quad (5)$$

式中 ρ 为密度,将式(3)、(4)、(5)带入式(1)即可得到:

$$T_{i,k} = \frac{\kappa \frac{T_{i-1,k} - T_{i,k-1} + T_{i+1,k-1}}{d_i} (t_k - t_{k-1}) + C_{p(i,k-1)} \rho d_i T_{i,k-1}}{C_{p(i,k-1)} \rho d_i + \frac{\kappa}{d_i} (t_k - t_{k-1})} \quad (6)$$

式中每层样品的 $C_{p(i,k-1)}$ 随时间而变,由焓松弛过程决定,松弛过程用 Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 方程描述^[10]:

$$\phi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] \quad (7)$$

式中 τ 为松弛时间,参数 β 是介于 0 到 1 之间的

正数, τ 具有结构和温度依赖性,采用 TNM 模型描述^[7]:

$$\tau = A \exp\left[\frac{x\Delta h}{RT} + \frac{(1-x)\Delta h}{RT_f}\right] \quad (8)$$

式中 A 和 Δh 为模型常数,参数 x ($0 < x \leq 1$) 为非线性指数, R 为理想气体常数, T 为温度, T_f 为假想温度,其定义式如下^[11]:

$$\int_{T_0}^{T_i} (C_{pr} - C_{pg}) dT' = \int_{T_0}^T (C_p - C_{pg}) dT' \quad (9)$$

式中 T_0 为高于玻璃化温度 T_g 的某一温度, C_{pr} 、 C_{pg} 和 C_p 分别为橡胶、玻璃和实际材料的等压比热.由 T_f 的定义式,可求得第 i 层样品在时刻 t_{k-1} 时的比热为:

$$C_{p(i,k-1)} = C_{pg,T_{i,k-1}} + \frac{\Delta C_{p,T_{f(i,k-1)}} (T_{f(i,k-1)} - T_{f(i,k-2)})}{T_{i,k-1} - T_{i,k-2}} \quad (10)$$

式中 ΔC_p 为 C_{pr} 和 C_{pg} 的差值,带入式(6)即可求出任一层样品任一时刻的温度值.由式(7)、式(8)结合 Boltzmann 叠加原理可求取每层样品任一时刻的 $T_{f(i,k)}$:

$$T_{f(i,k)} = T_0 + \int_{T_0}^{T_{i,k}} \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\int_{T_0}^{T'} \frac{1}{\tau} dt\right)^\beta\right] \right\} dT' \quad (11)$$

由于样品内部温度分布不能直接测定,DSC 的测试结果为样品的比热数据,所以还要进一步求取样品的总比热(实测比热)数据.由每层样品的 T 和 T_f 可求取总的归一化比热 C_p^N 为:

$$C_{p,k-1}^N = \frac{C_{p,T_p} - C_{pg,T_p}}{\Delta C_{p,T_p}} = \frac{\sum [C_{pg,T_i} dT_i + \Delta C_{p,T_{f,i}} dT_{f,i}] \frac{d_i}{d}}{dT_p} - C_{pg,T_p} \quad (12)$$

式中 d 为样品的总厚度.

具体计算通过计算机程序实现,根据降温过程中归一化比热数据的大小,步长分别设定为 1/3℃、1/6℃ 和 1/12℃,升温过程中步长分别为 1/3℃、1/6℃、1/12℃、1/24℃、1/36℃、1/48℃、1/60℃ 和 1/72℃,以确保步长对计算结果没有明显影响,PS 的密度值取为 1030 kg/m³^[12],PS 的热导率 κ 由比热数据回归得到.

3 结果与讨论

3.1 PS 内的温度分布

TNM 模型参数采用对 6 个不同厚度(将 PS

样品平分为 10 层)样品的实验结果(以 1 K/min 降温至 -50°C 后以 10 K/min 升温)同时拟合得到的最优值: $\Delta h/R = 71.6 \text{ kK}$, $\alpha = 0.601$, $\ln A = -187.19 \text{ s}$, $\beta = 0.819$, 按照上文所述方法计算出不同厚度、不同升降温条件下 PS 内部的温度分布.

对于厚度为 1.0 mm 的 PS 样品, 1 K/min 降温后再以 10 K/min 加热时样品内部的温度分布如图 1 所示, 图中纵坐标为样品第 i 层温度 T_i 与表层温度(程序温度) T_p 的差值, 可见样品内温度呈对称分布, 中心层与表层的温差最大, 这是因为假设中上表面和下表面温度相同, 而且温度分布随程序温度升高而变化. 图 2 为样品不同层的升温速率, 可见表层的升温速率与程序设定一致, 为 10 K/min, 而样品内部在玻璃态和橡胶态时的升温速率均略低于 10 K/min, 在玻璃化转变过程中升温速率先降低后升高, 进入橡胶态后又变为略低于 10 K/min, 这是因为样品内温度分布随温度变化导致不同层的升温速率出现波动. 与表层距离越远升温速率的波动越大, 中心层的最低升温速率为 9.43 K/min, 最大为 10.49 K/min.

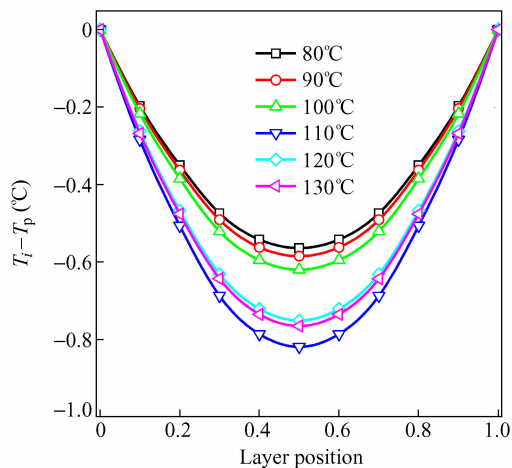


Fig. 1 The temperature profile of a 1.0 mm thick PS sample during heating at 10 K/min after cooling at 1 K/min
The x -axis is normalized distance from the bottom of the sample; 0 presents the sample bottom and 1 presents the sample top.

图 3 为不同程序温度下样品中心层与表层的温差, 橡胶态时温差大于玻璃态, 这与 Simon 的计算结果相同^[9], 但是样品的温差在玻璃态和橡胶态时也随温度变化, 在玻璃化转变过程中温差出现极大值, 在 107.8°C 时最大温差为 0.882 K, 小于 Simon 计算得到的橡胶态的 1.2 K (PEI, 1.0 mm, 升温速率 10 K/min) 和 Mano 测定的 2.5 K

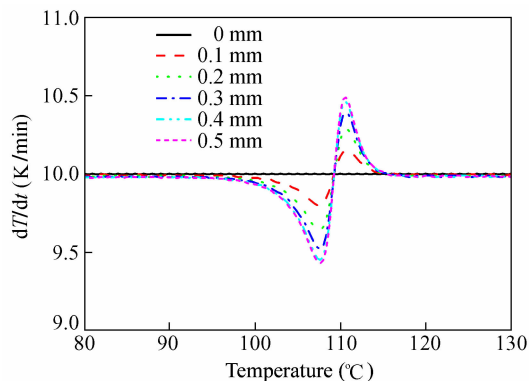


Fig. 2 The temperature rising rates at positions with different distances from the bottom of the sample

(PC, 0.6 mm, 升温速率 20 K/min). 当厚度为 0.75 mm、升温速率为 10 K/min 时计算得到最大温差为 0.502 K, 大于 Hutchinson 的 0.384 K (PS, 0.75 mm, 升温速率 10 K/min). 在玻璃化转变过程中温差出现极大值是因为在此过程中样品的比热出现极大值(图 3 中同时画出了样品中心层不同温度下的比热)使得导热系数 k 出现极小值所致:

$$k = \frac{\kappa}{\rho C_p} \quad (13)$$

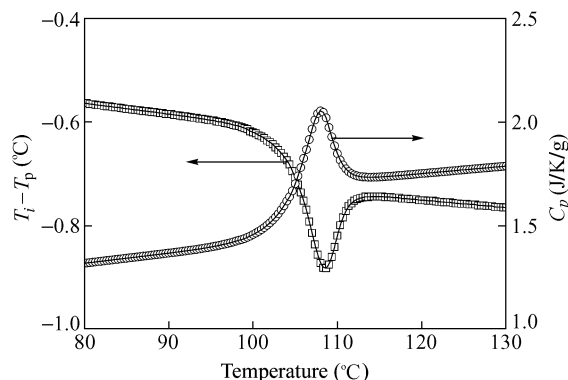


Fig. 3 The temperature lags and C_p of the middle layer of PS sample (heating at 10 K/min after cooled to -50°C at 1 K/min)

升温速率、样品厚度都会对样品内的温度分布产生影响, 图 4 为不同厚度 PS 样品以 1 K/min 降至 -50°C 后再以不同速率升温时的最大温差, 可见样品厚度和升温速率对最大温差影响显著. 对于 1.0 mm 厚的 PS, 当以 100 K/min 升温时, 其最大温差达 8.18 K. 一般 DSC 测试中聚合物的质量为 5 ~ 10 mg, 样品厚度约 0.17 ~ 0.33 mm, 当升温速率小于 20 K/min 时, 按如上计算得到最大温

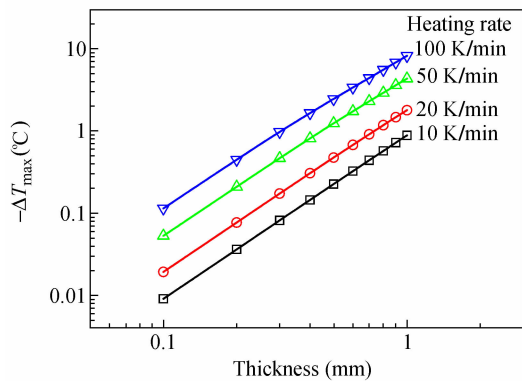


Fig. 4 The maximum temperature lags of the middle layer of PS sample with different thicknesses during heating at different rates after cooled to -50°C at 1 K/min

差约为 0.21°C . 对于其他聚合物,一般热导率与 PS 相差不大, C_p 数值也基本相当,所以其最大温差也相差不大. 这个结果说明对于一般特征温度(如 T_g)的测定,样品内部温度分布的影响是可以

忽略的.

3.2 比热数据

图 5 为不同厚度 PS 的 DSC 实测结果,可以看到,当升温速率为 10 K/min 时,样品厚度在 $0.1 \sim 0.6\text{ mm}$ 之间变化对结果没有明显影响,而升温速率提高到 100 K/min 后,由于其温度梯度迅速增大,不同厚度 PS 的 C_p^N 开始出现显著差别. 图中同时画出了不同厚度样品由式(12)计算得到的 C_p^N (以 100 K/min 升温时 TNM 模型参数采用 100 K/min 时的拟合值: $\Delta h/R = 54.4\text{ kK}$, $x = 0.816$, $\ln A = -139.60$, $\beta = 1.000$),可见不论是 10 K/min 还是 100 K/min 的升温速率,理论计算值与实测数据都基本一致,这说明本文对 DSC 测试中聚合物样品内温度分布的计算是可靠的,这对于聚合物的焓松弛及玻璃化转变的动力学研究具有重要意义.

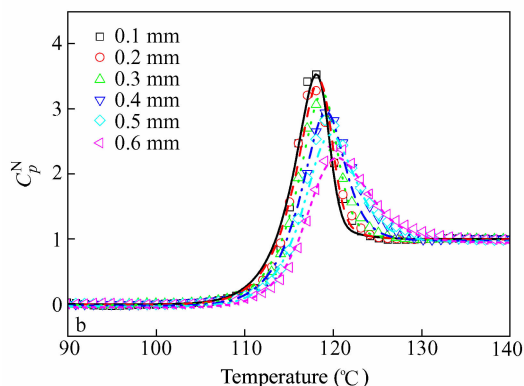
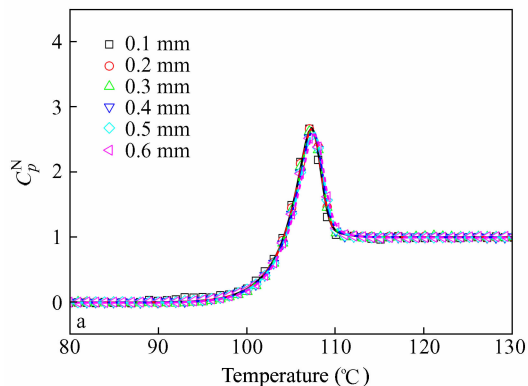


Fig. 5 The experimental and calculated normalized heat capacities of PS samples with different thicknesses (marked in the figure) during heating at (a) 10 K/min and (b) 100 K/min after cooled to -50°C at 1 K/min

Symbols: experimental data; Lines: predicted results

4 结论

本文提出了一种由傅里叶传热定律和 TNM 松弛模型计算 DSC 测试中聚合物样品内部温度分布的方法,对于 PS 的计算结果表明橡胶态时样品温差大于玻璃态,在玻璃化转变过程中温差出

现极大值,随样品厚度和升温速率增加温度梯度迅速增大. 对于一般的 DSC 测试,样品的最大温差小于 0.21 K ,对 T_g 等特征温度的测试结果影响不大. 在此基础上进一步提出了归一化比热的计算方法,计算结果与实测数据基本一致.

REFERENCES

- 1 Zhao J S, Ediger M D, Sun Y, Yu L. *Macromolecules*, 2009, 42(17): 6777 ~ 6783
- 2 Boucher V M, Cangialosi D, Alegría A, Colmenero J. *Macromolecules*, 2011, 44(20): 8333 ~ 8342
- 3 Hodge I M, Huvarud G S. *Macromolecules*, 1983, 16(3): 371 ~ 375
- 4 O'Reilly J M, Hodge I M. *J Non-Cryst Solids*, 1991, 131-134(1): 451 ~ 456

- 5 Mano J F, Gómez Ribelles J L. *J Non-Cryst Solids*, 2004, 337(1): 68 ~ 77
- 6 Kovacs A J, Aklonis J J, Hutchinson J M, Ramos A R. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1979, 17(7): 1097 ~ 1162
- 7 Moynihan C T, Easteal A J, DeBolt M, Tucker J. *J Am Ceram Soc*, 1976, 59(1-2): 12 ~ 16
- 8 Hutchinson J M, Ruddy M, Wilson M R. *Polymer*, 1988, 29(1): 152 ~ 159
- 9 Simon S L. *Macromolecules*, 1997, 30(14): 4056 ~ 4063
- 10 Williams G, Watts D. *Trans Faraday Soc*, 1970, 66: 80 ~ 85
- 11 Tool A Q. *J Am Ceram Soc*, 1946, 29(9): 240 ~ 253
- 12 Simon S L, Sobieski J W, Plazek D J. *Polymer*, 2001, 42(6): 2555 ~ 2567

TEMPERATURE DISTRIBUTION IN THE SAMPLE AND ITS EFFECT ON THE DETERMINATION OF HEAT CAPACITY IN DSC MEASUREMENTS

Dong-mei Zhao, Li-xia Li, Yang Zheng, Yang Zuo, Guo-dong Liu

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

Abstract A method for calculating the temperature distribution in the polymer sample during DSC measurements was proposed in this paper based on the one-dimensional heat conduction equation and Tools-Narayanaswamy-Moynihan (TNM) model. It was found that the temperature lag increased remarkably with increasing sample thickness and heating rate. A maximum temperature difference between the center and the surface of a PS sample with 1.0 mm thickness was calculated to be 0.882 K when it was heated at a rate of 10 K/min after cooling at 1 K/min. Meanwhile, a method for calculating the sensible heat capacity of the polymer with different thicknesses after different thermal treatments was proposed. The theoretical results were consistent with the experimental data.

Keywords Differential scanning calorimetry, Enthalpy relaxation, Glass transition, Heat capacity, Polystyrene, Temperature gradient