

T_g 以下温度退火对无规聚苯乙烯性能的影响*

宋 锐 陈 晶 高金贵 林 辛 范庆荣**

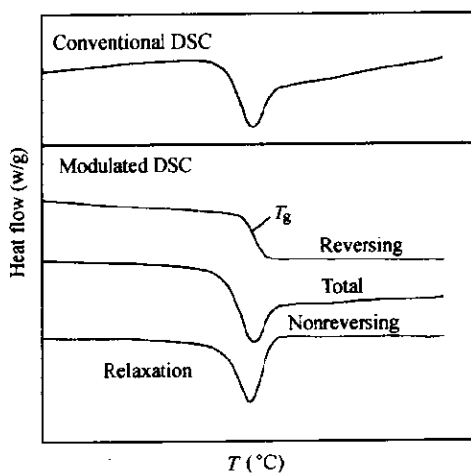
(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 用调幅式 DSC 等新技术研究了物理老化对无规聚苯乙烯多种性能的影响。随着老化时间的延长,试样的玻璃化转变温度、热焓松弛、峰温、峰高和热焓提高;老化使材料的初始模量,屈服应力和断裂强度都有不同程度的提高;使样品的溶剂扩散速率降低,但对样品的密度和声传播速度几乎没有影响。以上这些结果可从物理老化引起试样中凝聚缠结增加的观点来进行解释。

关键词 物理老化,热焓松弛,无规聚苯乙烯

在一般条件下获得的玻璃态聚合物通常处于热力学非平衡态,这一非平衡态在长期使用过程中或在低于 T_g 以下的温度退火,将逐步趋向平衡态,力学性能也会随之发生脆韧转变,这是高聚物的一种物理老化现象^[1]。研究表明,这些物理性能的转变与玻璃态聚合物的分子运动和结构变化有关,对于物理老化后的聚合物,其玻璃化转变的 DSC 谱图上往往会出现类似于一级转变的小峰,通常被称为反常比热峰,该峰的出现可用钱人元提出的凝聚缠结观点来解释^[2]。

物理老化对聚合物的物性影响和物理老化行为特征的研究近来十分活跃,通过研究玻璃态分子链的转变与松弛,有助于了解玻璃态聚合物的结构与性能的关系,特别是对无规聚苯乙烯这类通用聚合物材料,更具有较高的理论和实际意义。作为研究物理老化的主要手段,普通 DSC 有它很大的缺陷,即无法将 T_g 及其附近的热焓松弛分开,因而得到的数据属表现性的居多。针对这类问题,美国 TA 公司和英国 ICI 涂料公司合作开发了一种新的热分析技术,即调幅式 DSC (MDSC)。常规 DSC 和 MDSC 的测试结果参见示意图。



The conventional DSC and MDSC signals of physically aged polymer

MDSC是在线性升温的基础上,另外重叠一正弦波加热方式。当试样缓慢地线性加热时,可得到高的解析度,而正弦波振荡方式的加热,做成了瞬间的剧烈的温度变化,故同时具有较好的敏感度和解析度。再配合傅立叶转换可将总热流分解为可逆成分和不可逆成分。因为聚合物的玻璃化转变为可逆过程,而热焓松

* 1996-12-10 收稿, 1997-06-05 修稿; 本工作得到国家基础研究项目“高分子凝聚态的基本物理问题研究”的资助; ** 通讯联系人

弛现象为不可逆过程,故可将两者分离开来,而得到清晰的 T_g ,并可对热焓松弛定量,因而,MDSC 有望成为研究高聚物物理老化的有力工具.有关这一技术可参阅文献[3,4].

1 实验部分

1.1 样品

无规聚苯乙烯粒料由佳木斯合成材料厂提供.原始密度 1.0416 g cm^{-3} .粘均分子量 150,000.在 20mm 螺杆挤出机上纺丝,纺速 $400 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$,未加油剂和水.纺丝条件为泵供量 22 g/min ;孔径 3mm;纺丝温度为一区 65°C ;二区 235°C ;三区 265°C ;四区 275°C ;弯管 275°C ;法兰 275°C ;箱体 275°C ;喷丝板孔数 35.

无规聚苯乙烯热拉伸薄膜的制备:首先在热压机上制成厚片,然后裁成 $9 \times 9 \text{ mm}^2$ 的面积,在 130°C 条件下,用东洋精机单双轴拉伸机以 $400\% \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度拉伸至 $\lambda = 2.7$,室温下冷却.

1.2 MDSC 的表征

所有样品在老化前均在 112°C 下处理 15min,然后迅速取出投入液态氮中,以消除样品中操作的热历史.老化样品均在 TA 公司 2910 型差扫描量热计上完成测试;金属铟作温度校正,氮气流量 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,升温速率为 5°C min^{-1} ,振荡参数为 $\pm 1^\circ\text{C}/60 \text{ s}$,从不可逆热流曲线峰积分计算物理老化的松弛焓(ΔH)和 $T_{\max}$,从可逆热流曲线读取 T_g .

1.3 力学性能测试

采用 Instron1122 型拉伸试验机,满量程为 2Kg,拉伸速率为 $40\% \cdot \text{min}^{-1}$,在室温(17.8°C)下完成测试.

1.4 声速及声模量的测定

将单丝挂在 SSY-1 型声速仪(其声波频率为 1.33 KHz)的声反射端和接收端之间.纤维下垂的一端悬挂一砝码使纤维拉紧.逐渐增加砝码的重量直至两个应力条件下所测得声速不变,即为对该样品适合的应力.分别读出接收端在 l_1 和 l_2 处的声传播时间 t_1 和 t_2 ,则此温度下纤维中的声速为 $v = (l_2 - l_1)/(t_2 - t_1)$,其声模量为: $E_s = \rho v^2$.

1.5 密度测试

采用异丙醇和二乙二醇混合配成的密度梯度管,把配好的密度梯度管放置于 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 的恒温水槽中,放入密度梯度小球,经 4h 以上平衡,标定密度梯度.将所测的样品放入其中,待稳定后($10 \sim 30 \text{ min}$),用测高仪测定高度,通过直线拟合,用小球来标定样品的密度.

1.6 溶剂扩散速率的测定

将一定的薄膜样品(W_1, g)用电子分析天平称重,精确度为 0.1 mg ,然后将试样放入乙醚-石油醚混合液中(其体积比为 8:100),浸泡相同时间,然后取出试样,用真空烘箱室温下抽 60min,再称重得重量(W_2, g),则样品的吸收溶剂的重量百分率为 X . $X(\%) = [(W_2 - W_1)/W_1] \times 100\%$,用此方法比较溶剂在不同老化程度样品中的扩散速度.

2 结果与讨论

2.1 物理老化对 PS 热性能的影响

MDSC 结果表明,固定退火温度,延长退火时间和固定退火时间,提高退火温度都会

使体系的玻璃化转变温度(T_g), 热焓松弛峰温(T_{max}), 峰高和峰面积(ΔH)增加。(高弹态淬火处理后, 未经老化处理样品的 T_g 为 99.64°C , 没有热焓松弛峰)。实验数据及有关谱图如表 1 和图 1 所示。

Table 1 Variation of T_g , T_{max} and ΔH for samples annealed under various conditions

No.	Condition($^\circ\text{C}/\text{h}$)	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H(\text{J/g})$
1	54/26	99.82	97.23	0.1768
2	54/52	100.01	98.35	1.996
3	54/102	101.34	100.83	2.387
4	74/26	100.00	98.26	0.2040
5	74/52	100.74	99.22	2.018
6	74/102	102.09	103.07	3.226
7	82/26	101.03	99.82	1.591
8	82/52	102.16	101.48	2.434
9	82/102	104.93	104.33	4.404

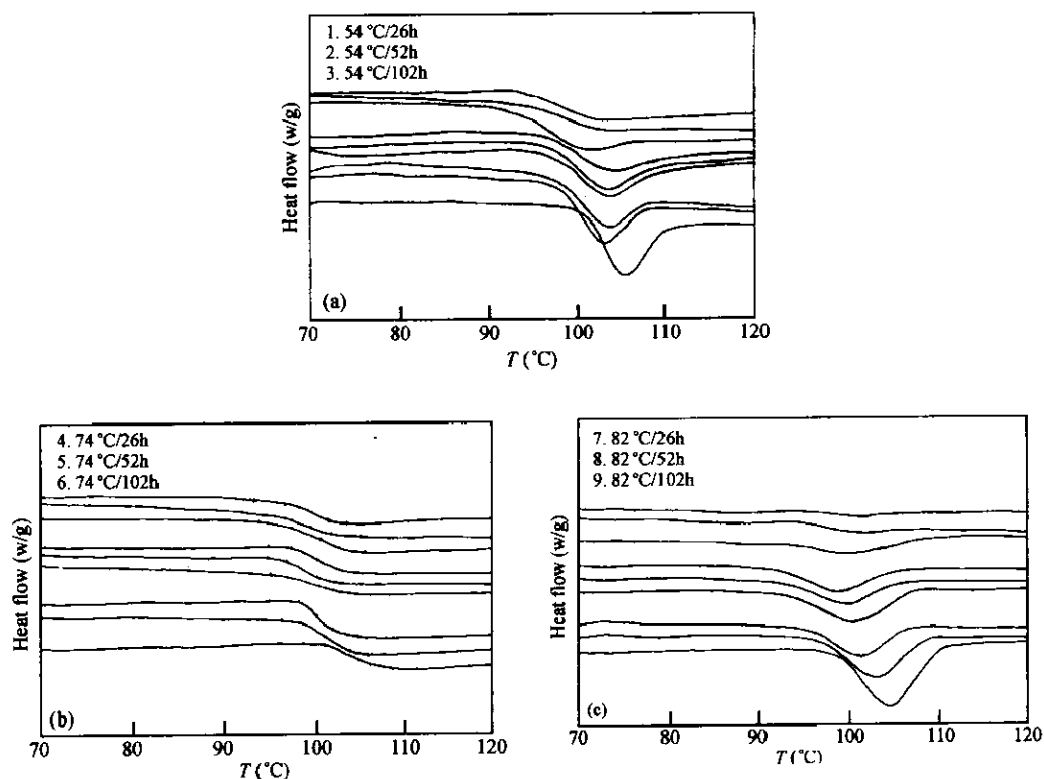


Fig. 1 Variation of heat flows with temperature for samples aged on different conditions. (a) The total heat flow curves as conventional DSC curves, (b) Reversing heat flow curves obtained by deconvoluting the total heat flows and (c) Non-reversing heat flow curves obtained by deconvoluting the total heat flows. The text followed the numbers in the figures represents the aging conditions. The number 1~9 in the legend is corresponding to the curves from top to bottom

对于这些实验事实,可借用凝聚缠结观点作一解释^[2],当非晶态 PS 在 T_g 以下温度退火,被冻结了的分子链段获得了一定的活性而向平衡态作构象调整,同时由于范德华力的作用,某些区域的链段相互靠近,就形成了缠结点.随着退火时间的延长和退火温度的提高,缠结点的密度和强度增大,高分子体系从而达到比较稳定的低能态.所以当用 DSC 作升温曲线时,缠结点的增加限制了链段的运动,体系需要更多的能量才能实现由玻璃态向橡胶态的转变,所以表现为吸热峰面积增加,玻璃化转变温度也有所提高.

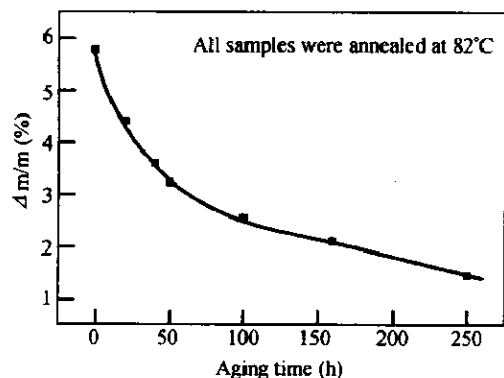


Fig. 2 Effects of aging time on the solution diffusing speed of a-PS films

2.2 物理老化对 a-PS 溶剂扩散速率的影响

比较了原始样品和老化后的样品在同一溶剂中,相同时间内的扩散速率,结果表明,老化后溶剂的扩散速率降低,实验结果参见图 2.

对于这一现象,我们试图从凝聚态物理的角度给予解释,可能是由于物理老化使体系产生了凝聚缠结,缠结点的增加,抑制了溶剂的扩散.老化时间延长,产生的凝聚缠结点的密度加大,从而使溶剂扩散速率表现出随时间降低.这一结果和非晶态 PET 的结果一致,但是确切的解释尚需深入研究.

2.3 物理老化对 a-PS 力学性能的影响

对原始样品和老化后的纤维样品作拉伸实验,进行应力-应变测量,实验结果如图 3 所示.

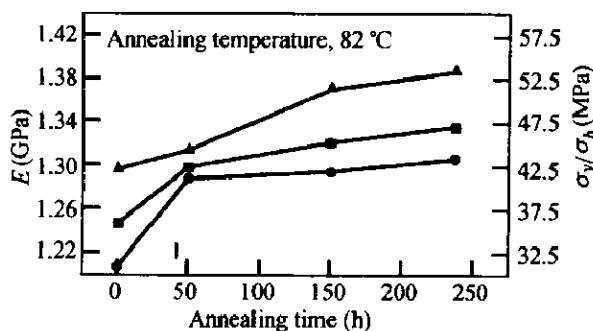


Fig. 3 Effect of aging time on the mechanical properties of a-PS fibres

▲: E initial modulus; ■: σ_y yield strength;
●: σ_b strength at break

表明老化后的样品,初始模量,屈服应力及断裂强度均有上升.三石幸夫,清水二郎等人认为^[5,6],导致老化后非晶态 PET 的初始模量,屈服应力及断裂强度上升的原因是退火过程中自由体积的减少和分子间作用力的增加.我们则认为主要是由于物理老化使体系中产生了较多的分子链缠结,这些缠结点起到较弱的交联点的作用.因此老化后的高分子体系更似一个交联网络,只是这种交联不如化学交联或结晶作用力更强而已.最近已有实验证明^[7],高分子材料屈服过程的本质实际上是材料在外力作用下打开凝聚缠结的过程.所以可认为,正是由于这些交联网络的形成,使得物理老化后 PS 的初始模量,屈服应力及断裂强度提高.另外,从实验结果还发现,老化使样品变脆.

2.4 物理老化对 PS 纤维声传播速度及声模量的影响

用声速仪研究的结果表明,物理老化几乎对样品的声传播性能没有影响,参见表 2.

Table 2 Effect of aging on sound propagation velocity and sonic modulus of a-PS fibres

Time (h) *	0	8	50	100	150	237
V_s (Km/s)	1.882	1.852	1.852	1.842	1.872	1.852
G_s (GPa)	3.719	3.601	3.601	3.563	3.680	3.601

* All samples were annealed at 82°C

由于声速反映样品小区域取向程度的变化,且在取向弛豫过程中,小区域取向总是最先弛豫掉.实验结果表明,老化并没有带来样品声速的明显变化,所以可认为退火处理并不会引起小区域取向的弛豫,老化过程中结构的变化主要是构象的转变和缠结点的增加.

2.5 物理老化对 a-PS 密度的影响

将原始样品和退火 10h、30h、50h、100h、160h 和 250h 的样品放入密度梯度管中标定其相应的密度值,结果参见表 3.

Table 3 Effect of aging time on the density of a-PS films (Annealing temperature = 82°C)

Time(h)	0	10	30	50	100	160	250
Density(g/cm ³)	1.0465	1.0469	1.0466	1.0471	1.0486	1.0477	1.0481

从以上结果可见,老化后样品的密度增加值不超过千分之二,也就是说,在上述老化条件下,物理老化过程对试样的密度无明显影响.

总之,物理老化对非晶态 PS 的影响,可以归结为老化过程中形成的凝聚缠结的作用.物理老化前后试样的热行为,溶剂扩散速率和应力应变行为有显著的变化;但对样品的声传播速度和声模量,密度无多大影响.其原因可解释为物理老化过程中,试样内部凝聚缠结点的增加,打开这些缠结点需要吸收能量,因此导致试样的溶剂扩散速率减慢,屈服和断裂强度增加,玻璃化转变温度和热焓吸收峰提高.

REFERENCES

- 1 Struik L C E. Physical Aging in amorphous Polymers and other Materials, Amsterdam: Elsevier, 1978, 42~57
- 2 Qian Renyuan(钱人元). Preprint of National Universities Polymer Chemistry and Physics(全国高等学校高分子化学与物理学术讨论会论文集), Guangzhou, 1983
- 3 Gill P S, Sauerbrenn S R, Reading M. J Therm Anal, 1993, 40(3): 931~939
- 4 Reading M. Trends Polym Sci, 1993, 1(8): 248~267
- 5 Mitsubishi Y, Kuroda Y. J Text Cellu (Japan), 1968, 24(1): 11~17
- 6 Shimizu J, Toriumi K, Tamai K. J Text Cellu(Japan), 1977, 33(1): T208~214
- 7 Wang Yong(王勇), Li Fengkui(李凤奎), Shen Deyan(沈德言), et al. Acta Polymerica Sinia(高分子学报), 1996(5): 475~479

THE EFFECT OF PHYSICAL AGING ON THE PROPERTIES OF ATACTIC POLYSTYRENE

SONG Rui, CHEN Jing, GAO Jingui, LIN Xin, FAN Qingrong

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract Effects of physical aging on the structure, mechanical and other properties of atactic polystyrene (a-PS) films and fibers are studied by modulated differential scanning calorimetry (MDSC), density, solvent diffusing rate, stress-strain behavior and sonic velocity measurements, and the corresponding observations are tentatively explained from the viewpoint of cohesional entanglements. It is shown that the glass transition temperature (T_g), relaxation enthalpy (ΔH) and its peak value (T_{max}) in the MDSC curves, as well as the initial modulus (E), yield strength (σ_y) and strength at break (σ_b) all rise with the increase of physical aging time. On the other hand, the solvent diffusing rate slows down after being annealed below its T_g , while the sonic velocity and density nearly keep unchanged. The weak interaction (i.e. cohesional entanglements) introduced by the physical aging is similar to van der Waals' force from its physical characteristic. All experimental results are interpreted by the assumption that the number of cohesional entanglements increase during physical aging.

Key words Atactic polystyrene, Physical aging, Modulated differential scanning calorimetry, Relaxation enthalpy