

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.07.017

玻璃化转变温度测试方法对测试结果的影响

张霞,王从科,郑素萍,凡丽梅,夏敏

(中国兵器工业集团公司第五三研究所,济南 250031)

摘要:以玻纤增强尼龙66、高密度聚乙烯为样品,分别采用差示扫描量热法和热膨胀法测试了样品的玻璃化转变温度(T_g)。结果表明,材料的 T_g 随测试方法、测试条件的不同而变化,采用不同的测试方法所得的 T_g 结果之间不具有可比性,在说明某种材料的 T_g 时,应注明所采用的测试方法和测试条件。

关键词:玻璃化转变温度;差示扫描量热法;热膨胀法

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)07-0068-03

Influence of Glass Transition Temperature Test Methods on Test Results

Zhang Xia, Wang Congke, Zheng Suping, Fan Limei, Xia Min

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

Abstract: The glass transition temperature of fiber glass reinforced nylon 66 and PE-HD was measured by means of differential scanning calorimetry (DSC) and dilatometry (DIL). The results showed that the glass transition temperature changed with the different measurement methods and conditions, the glass transition temperature obtained by means of different measurement methods wasn't comparable. The adopted measurement methods and conditions should be specified in the description of glass transition temperature.

Keywords: glass transition temperature; differential scanning calorimetry; dilatometry

玻璃化转变是非晶态聚合物材料固有的性质,是聚合物高分子运动形式转变的宏观体现,它直接影响到材料的使用性能和工艺性能,因此长期以来它都是高分子物理研究的主要内容。由于高分子结构要比低分子结构复杂,其分子运动也就更为复杂和多样化。根据高分子运动方式的不同,绝大多数聚合物材料通常可处于玻璃态、高弹态和黏流态等3种力学状态。通常把玻璃态与高弹态之间的转变称为玻璃化转变,它所对应的转变温度即是玻璃化转变温度(T_g)。 T_g 是非晶态聚合物的一个重要的技术参数。从分子结构来看, T_g 是聚合物无定形部分从冻结状态到解冻状态的一种松弛现象。当温度低于 T_g 时,聚合物处于玻璃态,分子链和链段不能运动,只是构成分子的原子或基团在其平衡位置作振动;当温度等于 T_g 时,聚合物分子链虽不能移动,但是其链段开始运动,表现出高弹性质;当温度高于 T_g 时,聚合物的整个分子链开始运动而表现出黏流特性。因此, T_g 对聚合物材料的研究有着重要意义。聚合物材料的许多特性如形变、模量、体积、膨胀系数、比热、导热系数、介电常数等均在 T_g 附近发生显著变化,因此,可基于不同测试原理来测试 T_g ,

如可通过测定体积变化的热膨胀法、测定热学性质的差示扫描量热(DSC)法、测定模量的动态热机械法以及介电测量法等不同测试方法来得到 T_g ^[1-3]。

为更好地了解不同测试方法对测试结果的影响,笔者选取玻纤增强尼龙66样品,分别采用常用的DSC法和热膨胀法测定其 T_g ,并对测试结果进行分析讨论。

1 实验部分

1.1 原材料

25%玻纤增强尼龙66:日本东丽公司;
高密度聚乙烯:2200J,中国石油大庆石化公司。

1.2 仪器、设备

DSC仪:DSC204型,德国耐驰公司;
热膨胀仪:DIL 402型,德国耐驰公司。

1.3 实验方法

(1) DSC法测试 T_g

DSC法测试 T_g 按GB/T 19466.2-2004进行。分别选取玻纤增强尼龙66, HDPE的颗粒样品,样品质量为13.419 mg;升温速率为20℃/min;氮

联系人:张霞

收稿日期:2012-04-28

气氛;降温介质为液氮。

(2) 热膨胀法测试 T_g

热膨胀法测试 T_g 按 GB/T 2572-2005 进行。分别将玻纤增强尼龙 66, 高密度聚乙烯制成直径为 5 mm, 长度为 50 mm 的试样, 采用热膨胀仪测量试样的热膨胀曲线, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$; 氮气气氛; 降温介质为液氮。

2 结果与讨论

2.1 DSC 法测试 T_g

DSC 技术是 1964 年美国的 Watson 和 O'Neill 发明的。DSC 法是一种比较普及的热分析技术, 具有分析速度快、制样简单等优点, 因此应用较为广泛。DSC 是在程序控温下, 测定输入到被测物质和参比物之间的能量差和温度的关系。参比物通常选择一种对热相对稳定的物质, 在温度变化的过程中, 该参比物不会发生任何物理化学的变化, 没有任何热效应。在一恒定升温速率下, DSC 仪记录样品盘与无任何热效应的参比盘因温差造成的热量流动方向, 而热流的产生与材料内部的相变有关, 从而可以通过吸热和放热过程定性定量研究材料的物理和化学转变。

在 T_g 附近时, 聚合物的比热容、热膨胀系数、黏度、折光率、自由体积和弹性模量等都要发生突变, DSC 测定 T_g 就是基于聚合物在玻璃化转变时比热容增加这一性质进行的。在 DSC 谱图上, 表现为在温度经过 T_g 时, 基线向吸热方向移动, 如图 1 所示。

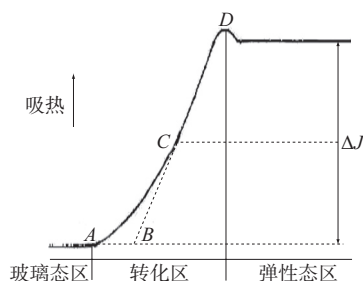


图 1 利用 DSC 曲线计算 T_g

在图 1 中, A 点是开始偏离基线的点, 将基线延长, 两个基线的垂直距离 ΔJ 为阶差, 在 ΔJ 的 $1/2$ 处可找到 C 点, 从 C 点作切线与前基线延长相交于 B 点, 热分析国际联合会建议用 B 点作为 T_g , 实际上 T_g 也有取 C 点的, 如 ASTM E1356 标准; 也有取 D 点的 (又叫松弛峰)。用 D 点的好处是该值明显, 易读准, ΔJ 除了与试样玻璃化转变前后的比定压热容差有关外, 还与升温速率有关, 与 DSC 的灵敏度也有一定关系。 T_g 除了取决于聚合物的结构之外,

还与聚合物中相邻分子之间的作用力、增塑剂的用量、共聚物或共混物组分比例和交联度的多少有关。

图 2 为玻纤增强尼龙 66 的 DSC 曲线。

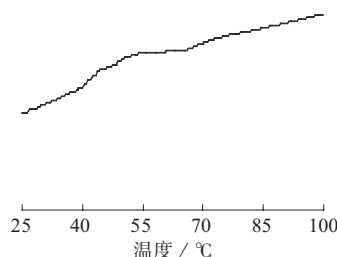


图 2 玻纤增强尼龙 66 的 DSC 曲线

由图 2 可知, 玻纤增强尼龙 66 的 T_g (取图 1 中的 C 点温度作为 T_g) 为 48.9°C 。

同样, 通过 DSC 法测得高密度聚乙烯的 T_g 为 -68.2°C 。

2.2 热膨胀法测试 T_g

热膨胀法是指在负载力接近于零的情况下, 测量样品的尺寸变化与温度或时间函数关系的方法。

物体由于温度改变而有胀缩现象。在一定压力下, 单位温度变化所导致的体积变化即为热膨胀系数。

对于可近似看做一维的物体, 长度就是衡量其体积的决定因素, 这时的热膨胀系数可简化定义为: 单位温度改变下长度的增加量与原长度的比值。

图 3 为玻纤增强尼龙 66 的热膨胀曲线。

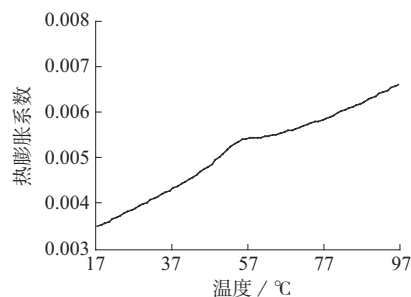


图 3 玻纤增强尼龙 66 的热膨胀曲线

由图 3 可知, 在 $40 \sim 70^\circ\text{C}$ 之间, 玻纤增强尼龙 66 试样的热膨胀系数发生了急剧的变化; 在玻璃化转变之前, 试样的热膨胀系数可认为是常数, 基本与温度无关, 但是在玻璃化转变之后, 试样的分子结构发生变化, 试样开始出现剧烈的膨胀, 直至试样发生软化, 然后又因试样的屈服而出现收缩, 因而从热膨胀曲线上看, 热膨胀系数在玻璃化转变之后又降低, 基本恢复至原值。热膨胀的发生虽然剧烈, 但是它还是一个转变过程, 没有明显的温度转折点, 通常对

热膨胀曲线转折前后的曲线部分作延长线,延长线的交点即为 T_g 。由图3可以得到,玻纤增强尼龙66的 T_g 为50.9℃。

同样,通过热膨胀法得到高密度聚乙烯的 T_g 为-65.0℃

2.3 测试结果分析

由以上测试结果可以看出,两种测试方法所测得的 T_g 存在一定的差别,究其原因,可能为:DSC法测定的是样品随温度变化的热效应,因此,升温速率、样品的粒度等都对测试结果有较大的影响;而膨胀法测试的是样品的尺寸与温度或时间的函数关系,采用的是长方体或圆柱体样品,测试结果往往受样品的长度、升温速率的影响。两种仪器的测试原理不同,对样品、试验条件的要求也不同。DSC法要求测试样品为粉末状,以使热反应充分,减少热量反应滞后;而热膨胀法则要求将样品加工成圆柱状或长方体,且尺寸要与校准仪器的标样尺寸接近,以减少试验中的误差干扰,另外样品表面应平整,受检的样品两端面应平行并与探头轴向相垂直。

当采用DSC来测试 T_g 时,升温速率应大一些,这样DSC曲线的变化才明显,容易找到 T_g 。通常DSC法测定 T_g 选用10℃/min的升温速率,而研究

发现,玻纤增强尼龙66及高密度聚乙烯在该升温速率下的DSC曲线变化不明显,因此,笔者在本次试验中将升温速率设为20℃/min,但升温速率又不宜过大,因为升温速率过大又会带来温度滞后的问题,使 T_g 向高温方向偏移,还会造成相邻转变峰的重叠,影响峰面积的测量。当采用热膨胀法来测试 T_g 时,升温速率也是影响测试结果的关键,一般选用不大于5℃/min的升温速率,升温速率过高,也会出现温度滞后现象。

3 结论

DSC法和热膨胀法测试 T_g 的原理不同,对测试样品的状态、测试条件要求也不尽相同,不同的方法得到的结果往往存在一定的差异。因此,采用不同的方法测得 T_g 结果之间不具有可比性,在说明某种材料的 T_g 时,需注明所采用的测试方法和测试条件。

参考文献

- [1] 李余增.热分析[M].北京:清华大学出版社,1987.
- [2] 周华平,许乾慰.热分析在高分子材料中的应用[J].上海塑料,2004(3):125-127.
- [3] 陈云仙,陆昌伟.顶杆法热膨胀仪在材料研究中的应用[J].分析测试技术与仪器,1999(6):111-114.

Hanwha Azdel 在韩国建复合材料工厂

隶属于韩国韩华综化有限公司的美国热塑性复合材料生产商 Hanwha Azdel 公司在近日宣布,该公司正斥资2000万美元在韩国新建一座工厂,生产用于交通运输和工业领域的塑料复合材料。

新厂将生产该公司的“Superlite”品牌轻型增强热塑性复合材料(LWRT),该厂位于韩国美江,定于2014年投产,该公司还在当地从事玻璃纤维板热塑性复合材料(GMT)的生产。

Hanwha Azdel 公司全球销售与市场总监 Bill Mills 表示:“随着全球对这种材料的需求日增,我们做出了这一战略投资决定,通过扩大产能能为我们在全球的客户支持,以便在亚洲地区保证轻型热塑性复合材料的持续供应。”

新 LWRT 厂和现有的 GMT 工厂主要将供应跨国汽车、重型卡车和休旅车制造商及工业企业在亚洲的生产厂。

该公司称,据预计,现在起到2020年,全球复合材料需求将以每年7%~10%的速度增长。据介绍,其生产的 LWRT 材料是 GMT 材料的低密度版本,相比传统的 GMT,这种新材料可降低质量和成本,同时改进声学阻尼。

这家公司还在扩大在美国的业务规模。其母公司韩华综化有限公司于2011年下半年在美国密歇根州 Fenton 新建了一座全球汽车业务中心。

这是韩华在韩国以外的第一座全球总部。除作为其汽车业务总部外,该中心还从事复合材料的研究与开发。

此外,该公司在美国阿拉巴马州 Opelika 也建有一座汽车注塑工厂,生产基于 GMT 和发泡聚丙烯泡沫的零部件。

Hanwha Azdel 业务部是该公司在2007年买下的,当时名为 Azdel 公司,原先为总部位于美国马萨诸塞州 Pittsfield 的沙特基础创新塑料部和匹兹堡的 PPG 工业公司共同所有。

韩华综化有限公司的母公司韩华集团是韩国的一家综合经营集团,在全球有3万名员工,2011年销售额为316亿美元。(慧聪塑料网)

法国公司研发航空用全集成复合材料结构件

法国航空结构件制造商 Latécoère 推出全集成无紧固件增压飞机复合材料结构件。该结构件包括装配大型和复杂非压实三维干态预成型体和结构缝合技术以及设计和制造大型预成型体缝合和注射用创新工装。其制造过程采用了模拟技术,包括模拟 RTM 和三维注射、固化、二维自增韧缝合预成型体工艺。

由于大规模自动化技术的应用,以及减少装配工具和紧固件,该结构件制造方法使装配时间减少了10%~15%,同时用料和成本与目前的复合材料舱门比也减少了10%~15%。此外,结构件腐蚀也减少,同时减少了维修工作量。(玻信网)