

梅特勒-托利多 Flash DSC 应用分享

Flash DSC 1 是表征新材料和优化生产过程的理想新工具。

聚合物、多晶型物质和许多复合材料及共混物具有亚稳结构，这些材料的结构与生产时采用的冷却条件有关。加热时，会发生不稳定微晶的熔融或再结晶或相的消除等结构改变过程。结构改变对升温曲线的影响可通过改变升温速率来分析。

Flash DSC 能模拟发生快速冷却的工艺过程，获得与接近工艺条件下的添加剂(例如成核剂)效应有关的信息。等温测量可获得关于几秒内发生的转变或反应的动力学的信息。

快速测量可节省分析和材料开发的时间。通过获得真实冷却条件下的结构信息可实现产品质量的改进。测试数据可用于模拟计算和优化生产条件。

Flash DSC 的应用包括：

- 材料的结构形成过程的详细分析。
- 直接测量快速结晶过程。
- 测定快速反应的反应动力学。
- 研究接近生产条件下的添加剂机理。
- 在很短时间内对材料进行全面的热分析。
- 很少量试样的分析。
- 模拟计算用数据的测定。

应用举例 1：聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)微晶结构变化与升温速率的关系

在升温测试前，PET 试样在 170°C 下等温结晶了 5 min。然后以 0.2 K/s 至 1000 K/s 间的升温速率进行测试。

由图 1.1 可见，较低温度的峰随着升温速率提高移至较高温度(蓝色箭头)；该峰是由初始微晶的熔融产生的。高温峰移至较低温度(红色箭头)；该峰是由在测量过程中结构改变产生的微晶的熔融造成的。在 1000 K/s 曲线上只观察到一个峰，即在此升温速率以上不再发生结构改变。

将熔融峰温与升温速率作图，所得关系曲线见图 1.2。

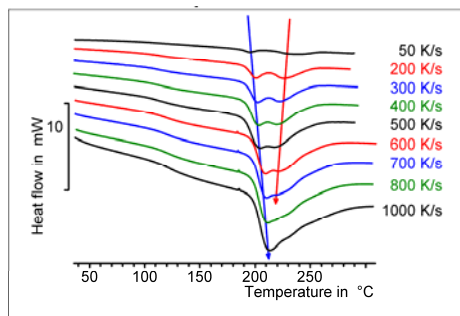


图 1.1 PET 试样不同升温速率的微晶熔融曲线

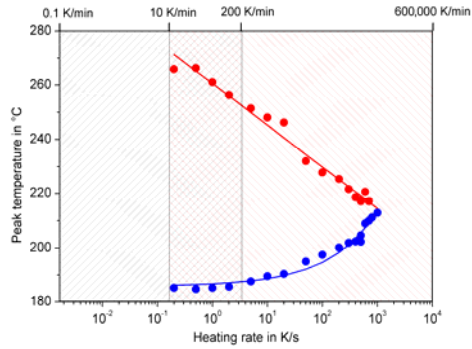


图 1.2 PET 试样熔融峰与升温速率的关系

应用举例 2：降温时全同立构聚丙烯(iPP)的结晶

在注射成型等工艺过程中，成型材料以几百 K/s 冷却。因此，了解高降温速率下的结晶行为对于优化产品性能非常重要。图 2.1 为全同立构聚丙烯(iPP)在不同降温速率下的结晶曲线。在较高降温速率下峰温移至较低温度。

iPP 的结晶峰温与降温速率的关系见图 2.2。0.1 K/min 至 60 K/min 间的降温速率用常规 DSC 1 测量得到，0.5 K/s 至 1000 K/s 间的降温速率用 Flash DSC 1 测量得到。在 50 K/s 以上，约 40°C 处观察到第二个结晶过程中的中间相的形成(蓝点)。在 1000 K/s 以上的降温速率，不发生结晶，材料保持为无定形，玻璃化温度约为-10°C。

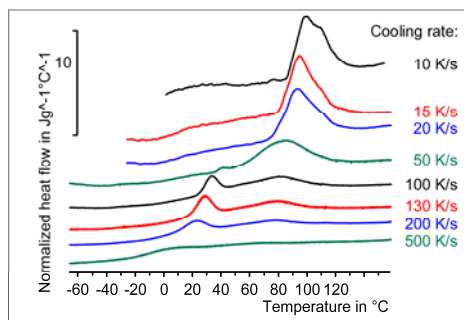


图 2.1 iPP 在不同降温速率下的结晶曲线

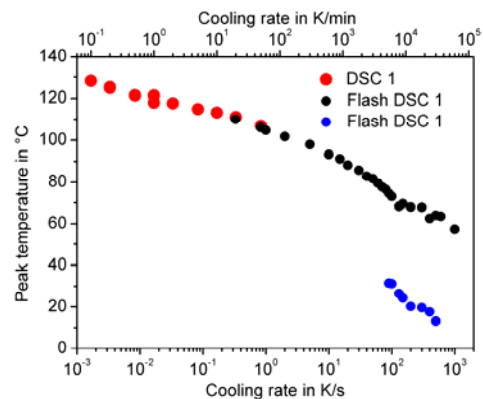


图 2.2 iPP 结晶峰温与降温速率的关系

应用举例 3：无定形全同立构聚丙烯(iPP)的结构变化

由熔体以 4000 K/s 降温可得到无定形全同立构聚丙烯(iPP)。然后以 5K/s 至 30000K/s 间的升温速率测量此材料，测试曲线见图 3.1。玻璃化温度发生在 0°C 以下，跟随着冷结晶

放热峰，在 100°C 以上微晶熔融。加快升温速率，冷结晶峰移至更高温度，而熔融峰移至较低温度。1000K/s 以上，峰面积显著变小，至 30000K/s 不再发生结构变化。

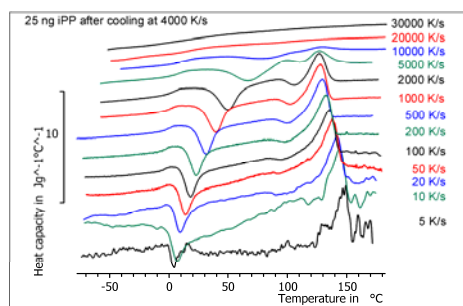


图 3.1 无定形 iPP 在不同升温速率下测试的 DSC 曲线

应用举例 4：无定形全同立构聚丙烯(iPP)的等温结晶

为了测量全同立构聚丙烯(iPP)的等温结晶行为，先以 2000 K/s 将熔体降至 100°C 至 -20°C 间的结晶温度。在这些条件下未发生结构成形。之后，等温测量不同温度时的结晶过程，测试曲线见图 4.1。放热结晶峰的峰最大值发生在 0.05 s 至 10 s 间。

峰值时间的倒数是结晶速率的度量，与结晶温度作图，所得曲线见图 4.2。曲线在 20°C 呈现最大值。在这些低温时，结晶发生很快。这与涉及均相成核的结晶有关。测试曲线也显示了结晶动力学随温度的变化。

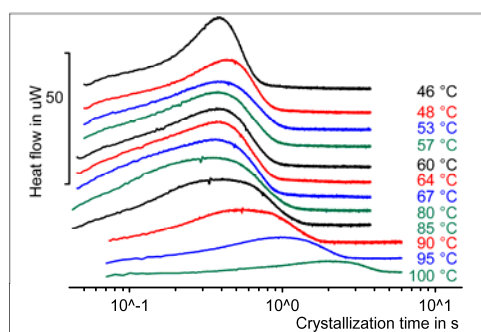


图 4.1 无定形 iPP 不同温度的等温结晶曲线

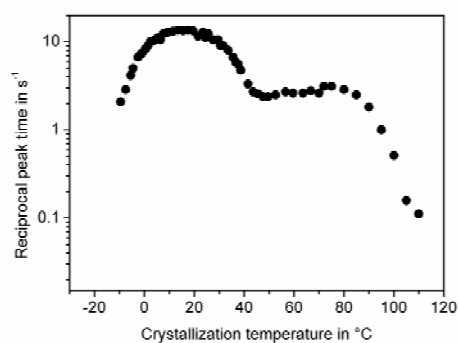


图 4.1 无定形 iPP 等温结晶峰时间倒数与结晶温度的关系

应用举例 5: 聚酰胺 11(PA11)中的纳米填料

聚酰胺 11(PA11)可通过添加纳米颗粒和使用合适的工艺条件(例如大齿轮注射成型)来优化。填料在实际降温速率下的效应可影响微晶的尺寸从而影响材料的力学性能。

用 Flash DSC 1 和常规 DSC 1 以不同的降温速率对纳米黏土含量分别为 0%、2.5%和 5%的三个 PA11 样品进行测试。图 5.1 为 5%纳米黏土含量的 PA11 样品以不同升温速率测试的 DSC 曲线。在 50 K/s 以下的降温速率下, 结晶焓为常数, 但在较高降温速率下变小。在-200 K/s 下, 试样不再结晶。当将峰温表示为降温速率的函数时, 降温速率对填料效应的影响就显而易见, 见图 5.2。在降温速率 0.3 K/s(20 K/min)以下, 未填充的 PA11 先结晶。在工艺上重要的高降温速率下, 情况改变, 纳米粒子起结晶促进剂的作用。

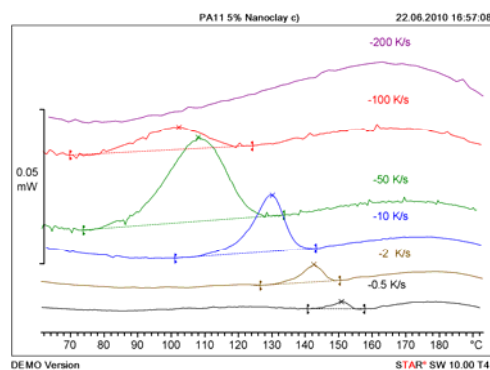


图 5.1 5%纳米黏土含量的 PA11 样品以不同升温速率测试的 DSC 曲线

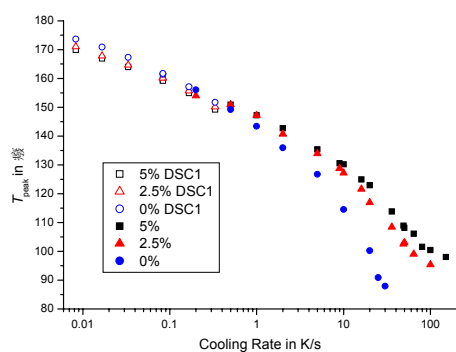


图 5.2 0%、2.5%和 5%纳米黏土含量的三个 PA11 样品的熔融峰温与降温速率的关系

应用举例 6: 闪速 DSC 测试糖精的熔融和分解

有机物经常在熔融范围内发生分解, 这会增加测定其熔融行为的难度。在高升温速率下, 分解反应移至较高温度, 从而有可能将两种效应分开。

图 6.1 为用 Flash DSC1 以不同升温速率测试的糖精的 DSC 曲线。在升温速率 50 K/s 至 100 K/s 之间, 熔融和分解重迭。在更高升温速率, 两种效应分开。

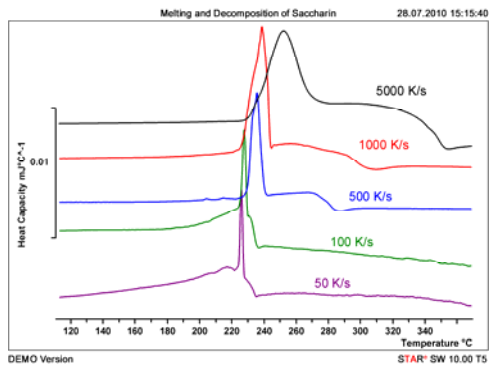


图 6.1 不同升温速率测试的糖精的 DSC 曲线

Flash DSC1 的主要技术数据:

温度范围: $-95\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$

降温速率: $6\text{ K/min (0.1 K/s)}\sim 240,000\text{ K/min (4,000 K/s)}$

升温速率: $30\text{ K/min (0.5 K/s)} \dots 2,400,000\text{ K/min (40,000 K/s)}$

典型试样量: $10\text{ ng} \dots 1\text{ }\mu\text{g}$

最大热流信号: 20 mW

采样速率: $10\text{ kHz (10,000 点/s)}$