

用于质量保证的等温结晶研究



简介

了解有关聚合树脂的结晶行为是很重要的。对于聚合物的生产者而言，了解上述行为会帮助优化生产条件（如注塑温度）及控制时间。差示扫描量热仪是一种用于研究聚合物热物理属性的传统仪器。等温结晶实验对于测定结晶动力学参数非常有用。在等温结晶实验中，聚合物样品首先被加热到超过其熔化温度，并持续一段时间以完全熔化所有存在的晶体。接下来，将样品淬灭冷却至所需的等温温度，该温度通常介于聚合物的熔化温度和玻璃化转变温度之间。样品将在此温度下保持结晶状态，差示扫描量热仪会记录在此结晶过程中所产生的热量。该实验将在结晶结束且热流信号达到基线时停止。等温结晶实验可在一系列不同的温度下进行，软件将处理结果曲线来获取动力学参数（如反应级数和活化能）。

作者

Tiffany Kang
PerkinElmer, Inc.
8F, 1091, Yuu-Cheng Rd.
Kaohsiung, Taiwan, R.O.C.

Peng Ye
PerkinElmer, Inc.
710 Bridgeport Avenue
Shelton, CT 06484 USA

等温结晶的结果对于样品属性非常灵敏。该结果会受到很多因素的影响，如平均分子量、分子量分布、成核剂的类型及浓度、增塑剂或是否存在再次研磨等。因此，该实验是一种高灵敏度的测试，可用于显示不同批次材料之间的差异，而在常规热实验中几乎无法显示出这些差异。各批次具有不同结晶行为的材料将对最终制成品的质量起着决定性的作用。对于聚合树脂的生产，该实验可用于质量保证、树脂配方的优化或者对竞争对手的树脂进行估价。

功率补偿型差示扫描量热仪是此项应用的首选设备。实际上，也只能在功率补偿型差示扫描量热仪上进行等温结晶实验，因为它采用零位原理并具有功率补偿方案。

使用热流型差示扫描量热仪时，样品的温度在等温结晶实验期间实际上会升高，这是由于在结晶过程中存在放热反应。快速冷却对于准确地测定动力学数据也是非常关键的一步。快速的冷却速率可防止

树脂在达到等温温度前产生结晶，这对于那些具有快速结晶速率的聚合物来说尤为重要。传统的热流型差示扫描量热仪配有一个较大的炉体，但它达不到等温结晶实验所需的快速冷却速率。相反，功率补偿型差示扫描量热仪的炉体要小得多，而最高可将冷却速率控制到 500 °C/分钟。因此使用功率补偿型差示扫描量热仪获得的等温结晶数据要更为准确。

挑战

在本例中，一位聚丙烯树脂制造商生产了两批树脂成品。而他怀疑这两批产品的质量有差异。该制造商进行了传统的热实验，但未发现任何差异。之后又尝试了等温结晶测试，这次就明显地发现了两批产品之间的差异。

结果

树脂的不同结晶行为将影响注塑后最终产品的结晶度，进而影响注塑制品的

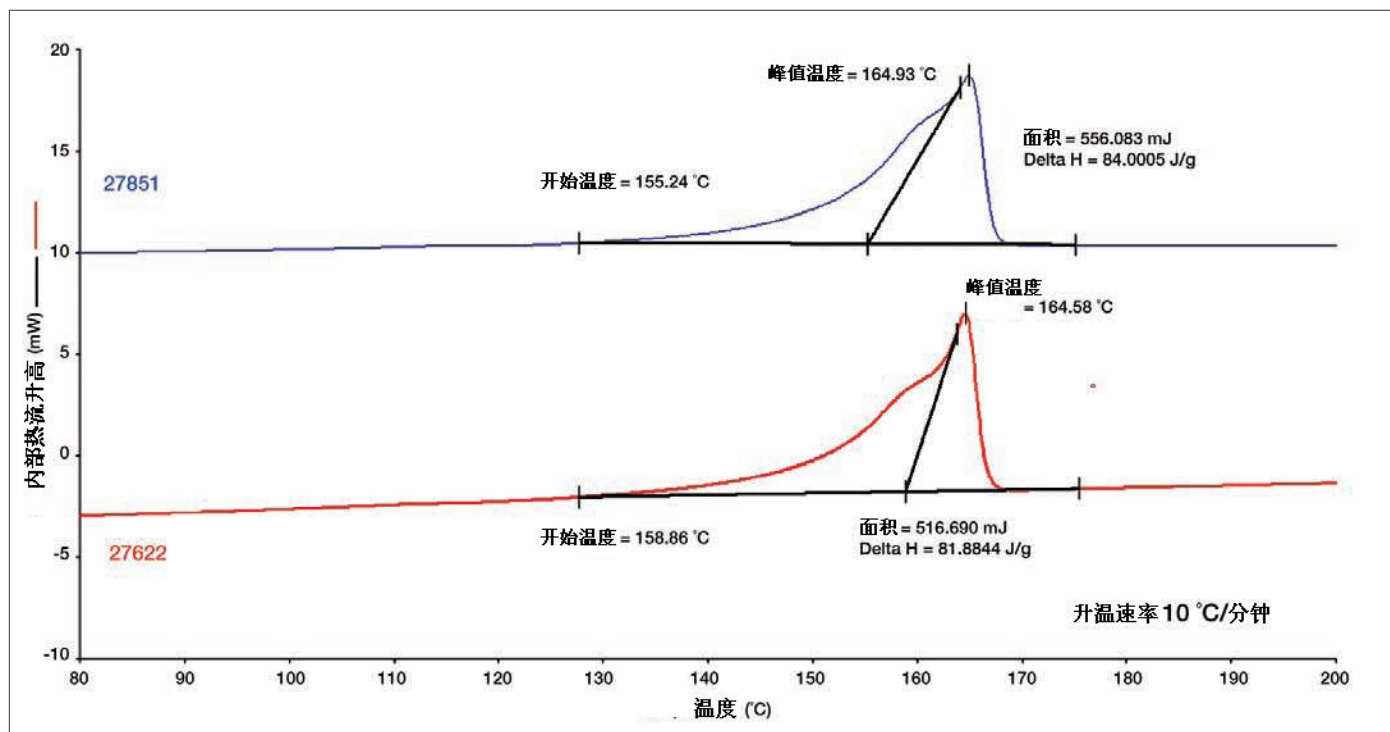


图 1. 对批次 A 和 B 的传统加热扫描谱线。

物理属性。因此，确保树脂结晶行为的稳定性以及对其任何变化的检测是很重要的。首先对这两个批次的产品进行了传统的加热和冷却实验，结果如图 1 和图 2 所示。

加热的速率为典型的 10 °C/分钟而冷却的速率为 20 °C/分钟。加热时的熔化曲线与熔化焓变略有不同。冷却过程的结晶峰几乎与加热过程的峰相同。显然，这种加热与冷却方法对于检测批次 A 和 B 之间的差异是没有效果的。

由于等温结晶测试对于树脂的属性非常灵敏，因此又对这两批次的产品尝试了这种检测方法。首先将树脂加热到 220 °C 使其超过熔化温度，持续 2 分钟使所有的晶体结构熔化。接下来，将其快速冷却到等温结晶温度（本例中为 140 °C）。使样品在 140 °C 下保持 5 分钟以完成结晶过程。等温结晶实验的成功与否取决于是否能快速冷却至等温温度，以使树脂在达到等温温度前不会产生大量的结晶。

功率补偿型差示扫描量热仪是已知冷却速度最快的差示扫描量热仪。在本例中，使用了 200 °C/分钟的冷却速率，样品温度与时间的曲线显示在图 3 中。如图 3 所示，在此温度范围内实现了受控冷却。请注意，在本实验的设置中，仅仅使用了水循环器作为冷却附件并用氦气吹扫。使用内置冷却器或液氮进行冷却甚至可达到更快的冷却速率。PerkinElmer® DSC 8000 最快可达到 500 °C/分钟的冷却速率。

批次 A 和 B 的等温结晶实验结果显示在图 4 中。对于 A 批次树脂，在约 3 分钟的时间内于 140 °C 下完成结晶，峰在 1.333 分钟时出现。但是，对于批次 B，结晶在 2 分钟之内完成，结晶峰在 0.867 分钟时出现。它们之间的差异由此清晰可见。在此温度下，批次 B 的结晶过程要比批次 A 快。为了保证树脂的质量，应确定原料的差异。

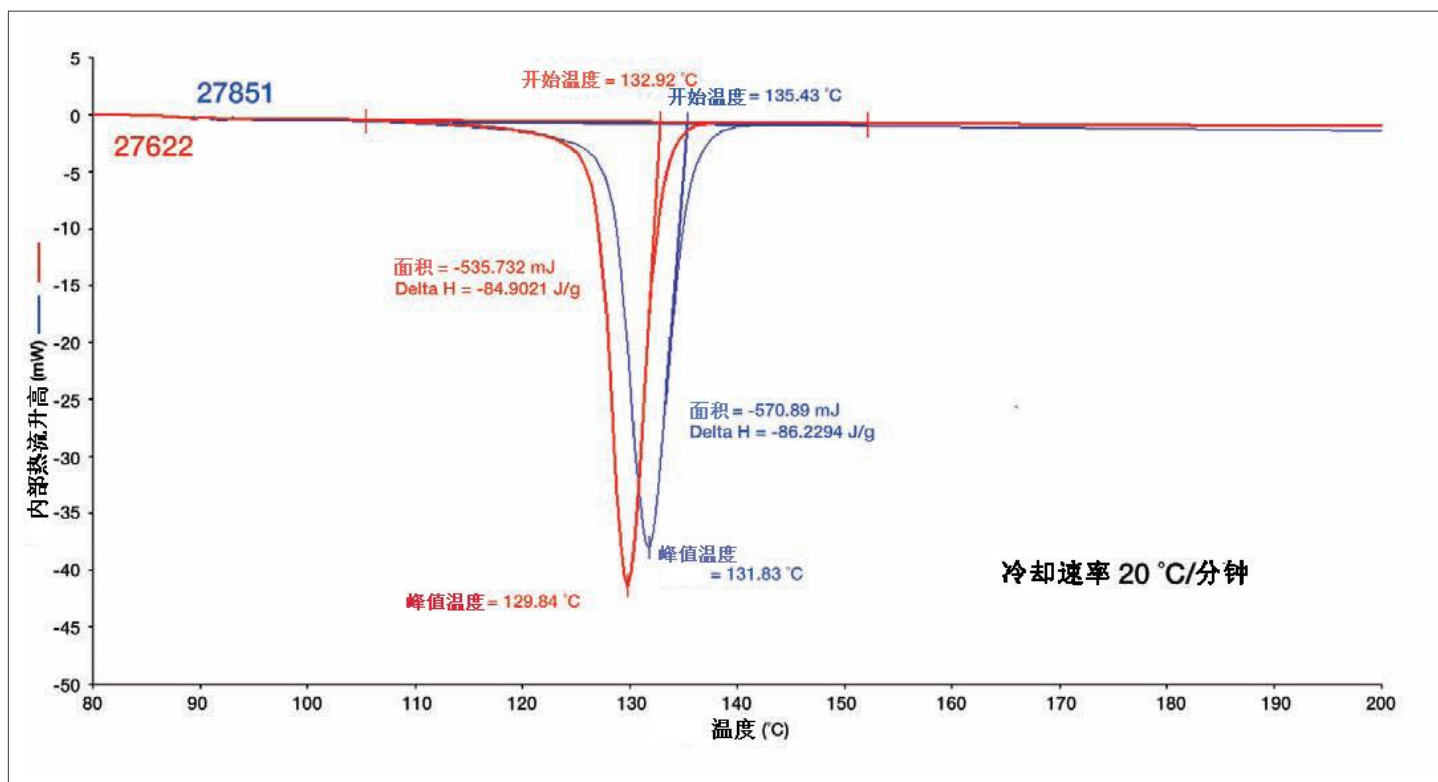


图 2. 对批次 A 和 B 的传统冷却扫描谱线。

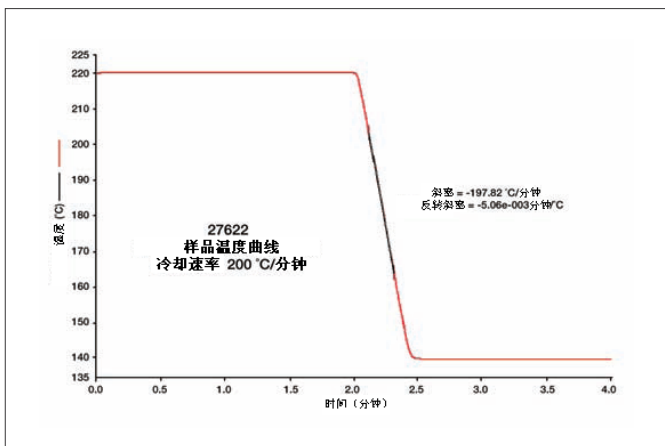


图 3. 等温结晶实验的样品温度与时间曲线。

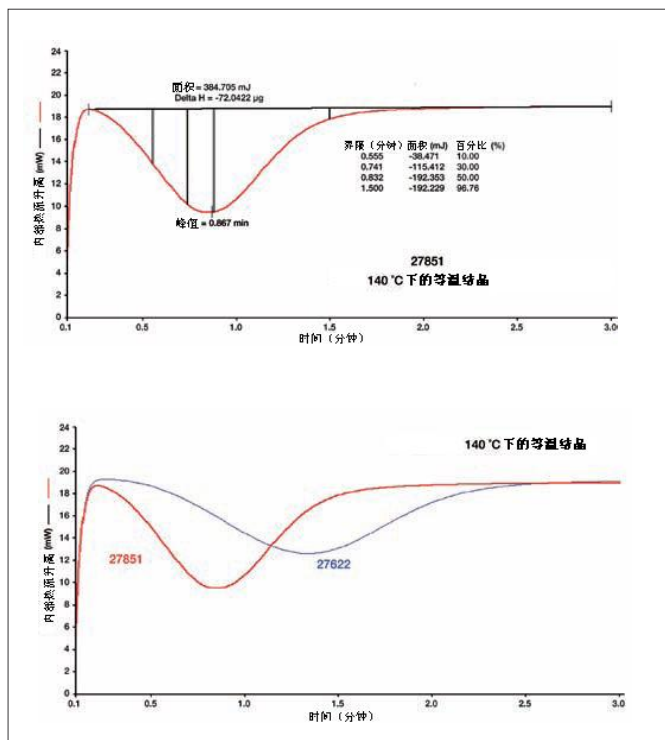


图 4. 批次 A 和 B 的等温结晶结果叠加曲线。

PerkinElmer, Inc.

地址：上海张江高科园区李冰路67弄4号

邮编：201203

电话：(021) 3876 9510

传真：(021) 387 91316

www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问 www.perkinelmer.com.cn/ContactUs

©2009 PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer 徽标和外观设计是PerkinElmer, Inc.的注册商标。文中提及的其它非PerkinElmer, Inc.及其子公司所有的其它商标均为其各自所有者的财产。PerkinElmer保留随时更改此文档的权利，恕不另行通知。对于编辑、图片或排版错误概不承担任何责任。

008497_01

结论

等温结晶测试已被证明可检测两批次聚丙烯树脂之间的差异，而传统的加热和冷却实验却无法做到这一点。上述信息有助于树脂制造商进行质量保证。带有功率补偿功能的 DSC 8000 是进行等温结晶实验的理想工具。快速的冷却速率和真正的等温操作可提供更为准确的结果。