

使用 HyperDSC 测定聚合物中的微弱玻璃化转变 (T_g)

简介

许多聚合物都属于半结晶材料。结晶度的百分比取决于许多因素，包括：化学结构、聚合物分子链间的相互作用以及处理条件。将聚合物加热后，非晶质部分将会在玻璃化转变温度 (T_g) 下由玻璃态转化为橡胶态。由于只有非晶质部分才会发生玻璃化转变，所以对于高度结晶化的聚合物来说，玻璃化转变 (T_g) 可能会非常微弱。高密度聚乙烯 (HDPE) 就是一个典型的例子，它是一种高结晶性的工程热塑塑料。它通常用于需要化学惰性材料的应用中，它不吸水；可适应的温度范围很广并且表现出很高的拉伸模数。

可接受的 HDPE 样品中的非晶质部分的计算结果通常约为 5% 或更低。由于在传统的扫描速率下无法观测到加热材料进行玻璃化转变时的热流信号中的阶跃变化，因此，以前使用差示扫描量热仪无法测定高结晶化材料（如 HDPE）的玻璃化转变。

快速扫描差示扫描量热仪技术的发展为检测如上例所示的微弱 T_g 提供了可能。玻璃化转变过程中热流信号中的阶跃变化与加热速率成正比。加快扫描速率可提高灵敏度。

HyperDSC[®] 可在双炉设计差示扫描量热仪（如 PerkinElmer[®] DSC 8500）上运行。与大多数单炉设计差示扫描量热仪相比，双炉设计差示扫描量热仪使用超轻型白金合金炉，热惰性极低，可以实现差示扫描量热仪所能达到的最快响应时间。它可实现非常快速的受控线性加热与冷却扫描（最快为 750 °C/分钟）。在本研究中，使用了一个 HDPE 样品来演示 HyperDSC 的高灵敏度以及检测微弱玻璃化转变的能力。

作者

David Norman
和 Peng Ye

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

结果

在本研究中使用了以液氮进行冷却的 DSC 8500。在本研究中使用 HyperDSC 处理生成的数据，使用最高扫描速率为 300 °C/分钟的 DSC 8000，该仪器也可用于传统的以及 StepScan 差示扫描量热仪研究（调制式温度差示扫描量热仪技术之一）。

图 1 中的数据表明，HDPE 样品的 T_g 约为 -111 °C。为了进行对比，又将相同的样品在常规差示扫描量热仪条件下以 10 °C/分钟的速率运行了一次。如图 1 所示，在此温度范围内没有检测到转变，即使将传统的 10 °C/分钟的扫描速率下的曲线放大之后也观察不到任何转变。上述结果明确地证明了 HyperDSC 具有较高的检测灵敏度。

还有值得注意的就是，实验的起始温度为 150 °C，只比预期的以 100 °C/分钟的速率进行玻璃化转变的温度低 40 °C。这一点只有双石墨炉差示扫描量热仪才能做到，因为超轻型双炉设计可以获得极快的响应时间。所以使差示扫描量热仪的曲线达到稳定并进行有效测量所需的时间不到 10 秒。由于起始转变温度仅仅为 150 °C。所以，对于

本实验，比预期转变温度低 40 °C 的温度范围就已足够。由于热流型差示扫描量热仪配有既大又笨重的加热炉，因此其无法实现这种快速响应。如图 2 所示，单炉设计热流型差示扫描量热仪的起始转变时间要比双炉设计功率补偿型差示扫描量热仪长得多。在本例的 HDPE 实验中，如果热流型差示扫描量热仪的起始转变需时 1 分钟，那么实验将只能从比预期玻璃化转变温度低至少 100 °C 的温度下以 100 °C/分钟的加热速率开始。这意味着实验需要在低至 -211 °C 的温度下开始，而在液氮冷却附件上无法满足这一要求。

结论

由于在差示扫描量热仪数据中的纵坐标轴表示的是功率（或每单位时间内的能量）的单位，因此快速扫描速率可增强差示扫描量热仪测量的信号并可提高灵敏度。由于 HyperDSC 的加热速率可比传统的差示扫描量热仪快大约一个数量级，因此可使用它检测某些极具挑战的微弱玻璃化转变（如 HDPE 的玻璃化转变）。利用响应非常快速的双炉设计功率补偿型差示扫描量热仪，可以在使用液氮冷却附件的情况下完成本实验。

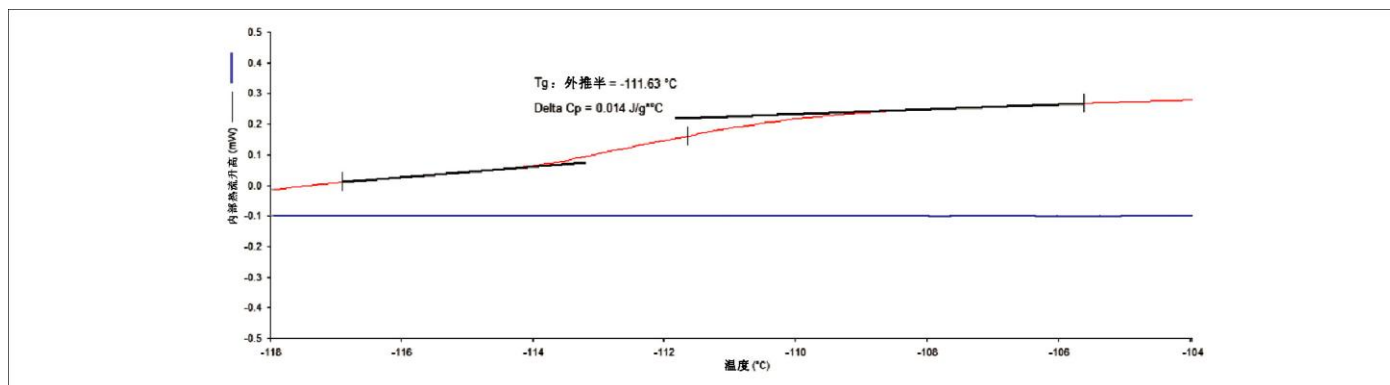


图 1. HDPE 加热曲线，红线所表示的加热速率为 100 °C/分钟；蓝线所表示的加热速率为 10 °C/分钟。

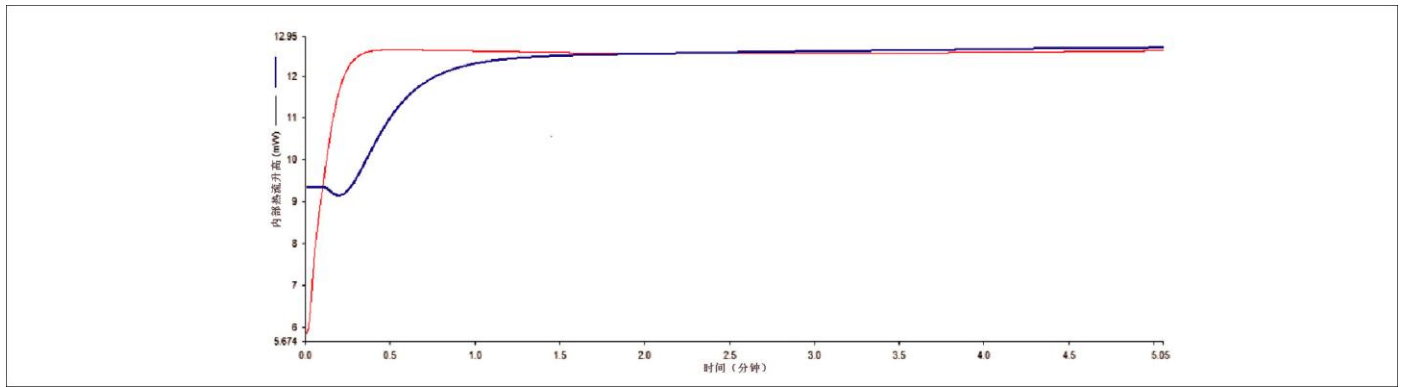


图 2. 在相同实验条件下的起始转变示例，红线表示双石墨炉差示扫描量热仪；蓝线表示单石墨炉热流型差示扫描量热仪。

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 的注册商标。HyperDSC 和 PerkinElmer 是 PerkinElmer 及其子公司在美国或其它国家和地区的注册商标。文中提及的其它非 PerkinElmer 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。

008504_01