

热分析技术在聚合物领域的应用案例

| | |
|---------------------------|----|
| 1. 不同弹性体的玻璃化转变..... | 2 |
| 2. DSC 法分析聚合物的玻璃化转变 | 3 |
| 3. DSC 法分析聚合物 PEN | 4 |
| 4. 聚氨酯薄膜的玻璃化转变温度 Tg | 6 |
| 5. DSC 法分析聚合物聚酰亚胺..... | 7 |
| 6. 聚碳酸酯机械性能变化..... | 8 |
| 7. PET 的 DSC 分析 | 9 |
| 8. P.E.T.的热机械分析 TMA..... | 10 |
| 9. 丁二烯-苯乙烯共聚物的玻璃化转变 | 11 |
| 10. 环氧树脂的玻璃化转变和热膨胀系数..... | 12 |

1. 不同弹性体的玻璃化转变

弹性体常用于低温条件。为了确定弹性体的最低使用温度，必须精确地确定其脆性或玻璃化转变点。弹性体的玻璃化转变可以通过热容的变化来表征，热分析是检测这一现象的常用方法。

实验过程：

样品：氯丁橡胶，60.7 mg

顺丁橡胶，68.6 mg

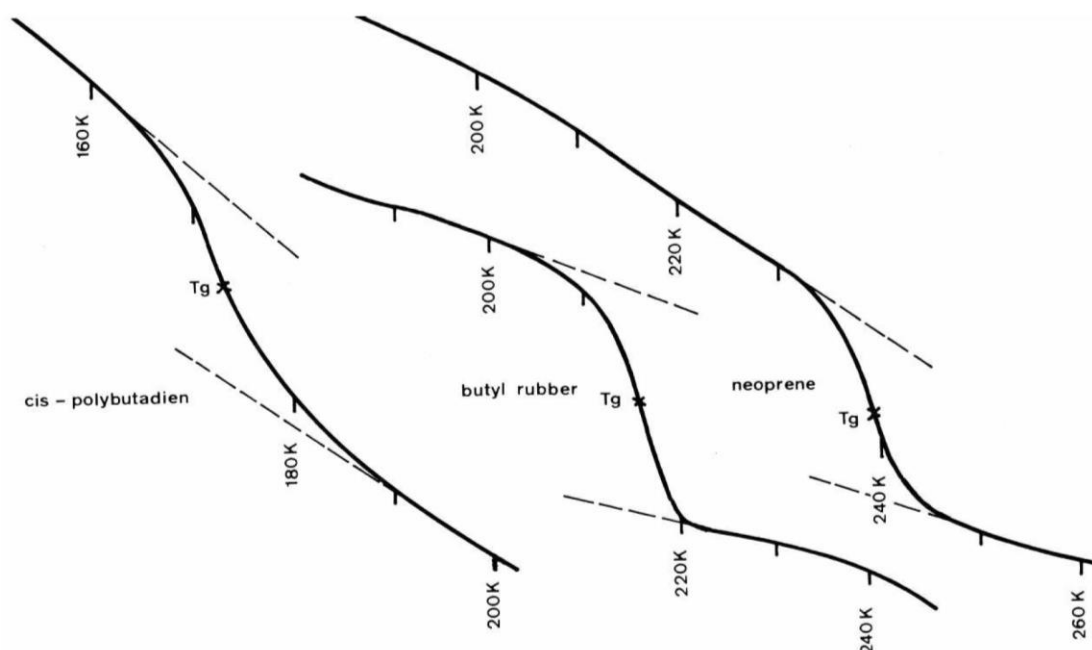
异丁橡胶，76.3 mg

坩埚：铝

温度程序：扫描升温速率 5k/min，低温控制使用液氮制冷系统

仪器：

Setline DSC
(-170 to 700 °C)



实验结果：

三种弹性体的玻璃化转变温度分别为：

-氯丁橡胶， -37°C

-顺丁橡胶， -104°C

-异丁橡胶， -61°C

2. DSC 法分析聚合物的玻璃化转变

玻璃化转变是固态或液体聚合物转变为玻璃态的现象。这一过程可以利用聚合物的物理性质改变来表征，如粘度、热膨胀、热容。玻璃化转变温度(T_g)可通过DSC技术轻松获得。标准ISO1135762描述了聚合物的T_g测试方法。

实验过程:

样品: PVC、聚氯乙烯(PS)、聚苯乙烯/丙烯腈(SAN)

聚醚醚酮(PEEK)、聚醚砜(PES)

样品量: 25mg

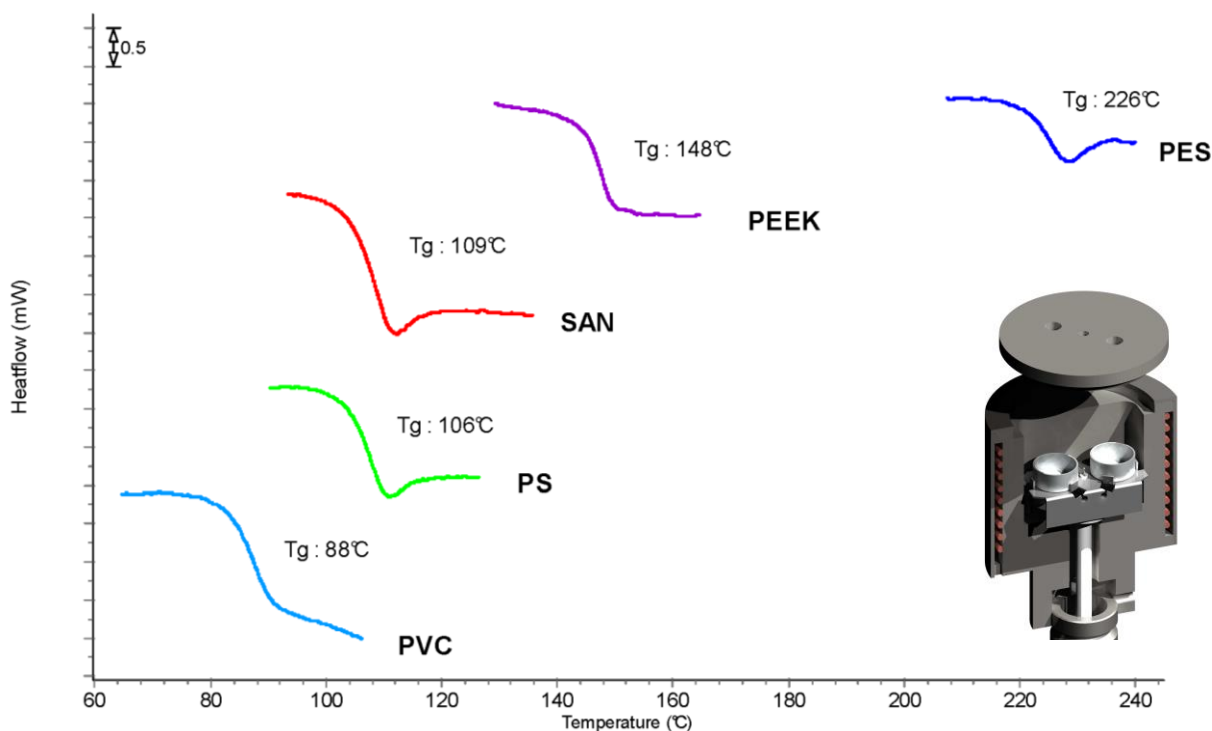
坩埚: 100ul 密封铝坩埚

温度程序: RT~300°C, 扫描升温速率 10k/min

气氛: N₂

仪器:

Setline DSC
(-170 to 700 °C)



实验结果:

玻璃化转变时热流曲线的基线发生偏离，偏离程度与比热的变化 (ΔC_p) 成正比。玻璃化转变温度和基线偏离程度取决于聚合物类型。

本案例中，PES的玻璃化转变温度最高，T_g=226°C，PVC的T_g最低，88°C

3. DSC 法分析聚合物 PEN

聚萘二甲酸乙二醇酯（PEN）属于聚酯，是一种优秀的隔氧材料。因此，PEN 非常适合用于保护易受氧化的化合物。工业上，为了获得 PEN 的最佳性能，热处理工艺要严格控制。DSC 是测试其热性能的有力工具。

实验过程：

样品：PEN

样品量：30mg

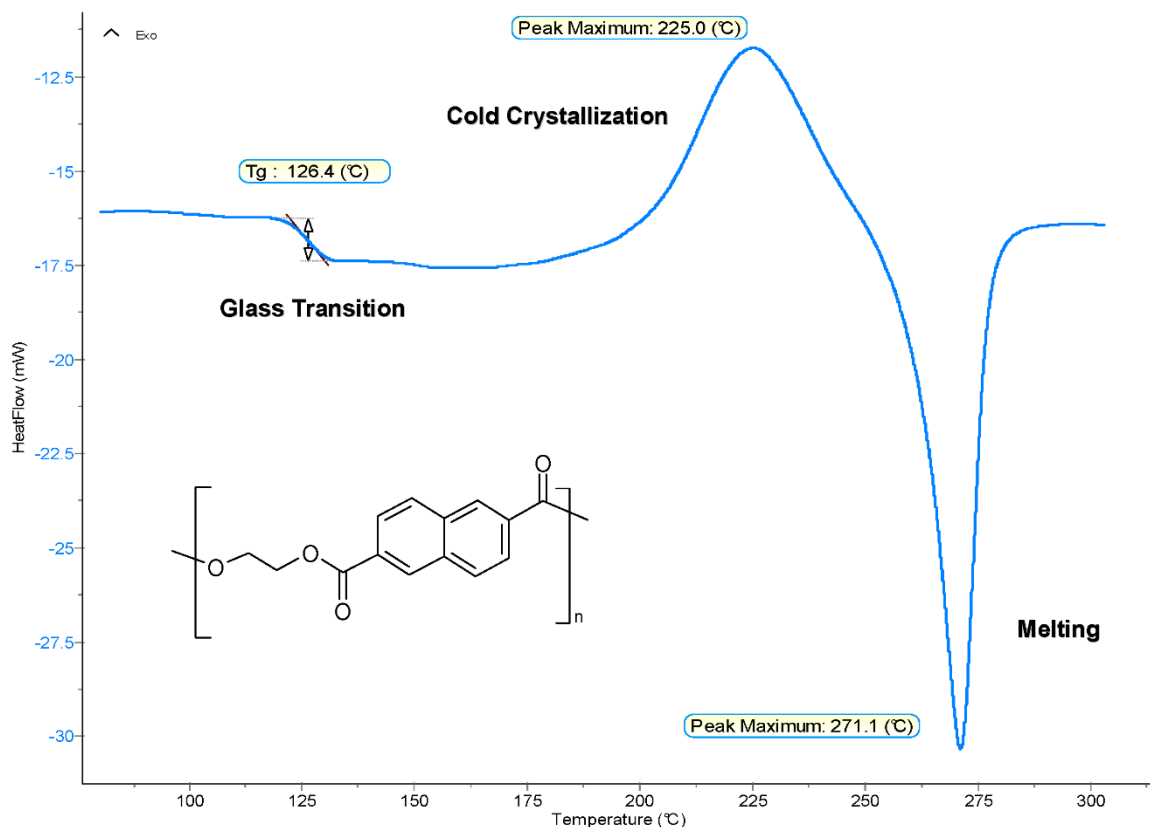
坩埚：100ul 密封铝坩埚

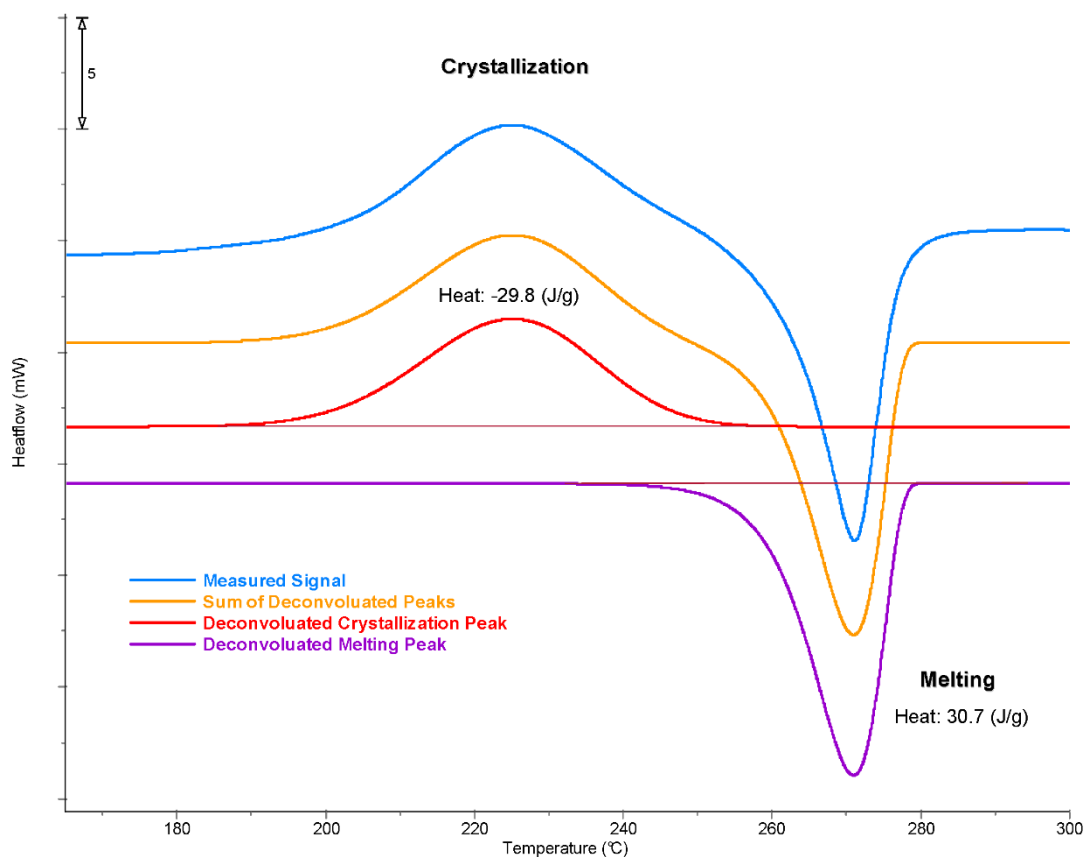
温度程序：RT~320℃，扫描升温速率 10k/min

气氛：N₂

仪器：

Setline DSC
(-170 to 700 °C)





实验结果:

在 126.4°C，注意到聚合物的非晶相因比热变化造成的玻璃化转变 T_g。接着非晶相冷结晶（放热）以及熔化，对应的转变温度分别为 225°C 和 271.1°C。

为了将重叠的冷结晶峰和熔融峰分离，Calisto 数据处理软件提供了去卷积积分峰功能。分峰处理后的结果与原始数据拟合的非常好。因此，可以用去卷积后得到的结果表示真实值的。

本案例中，结晶热和熔融热接近，因此可以得出结论，在原始样品基本上是无定形的。

4. 聚氨酯薄膜的玻璃化转变温度 Tg

实验过程:

样品: 聚氨酯薄膜+

厚度: 0.88 毫米, 压缩模式

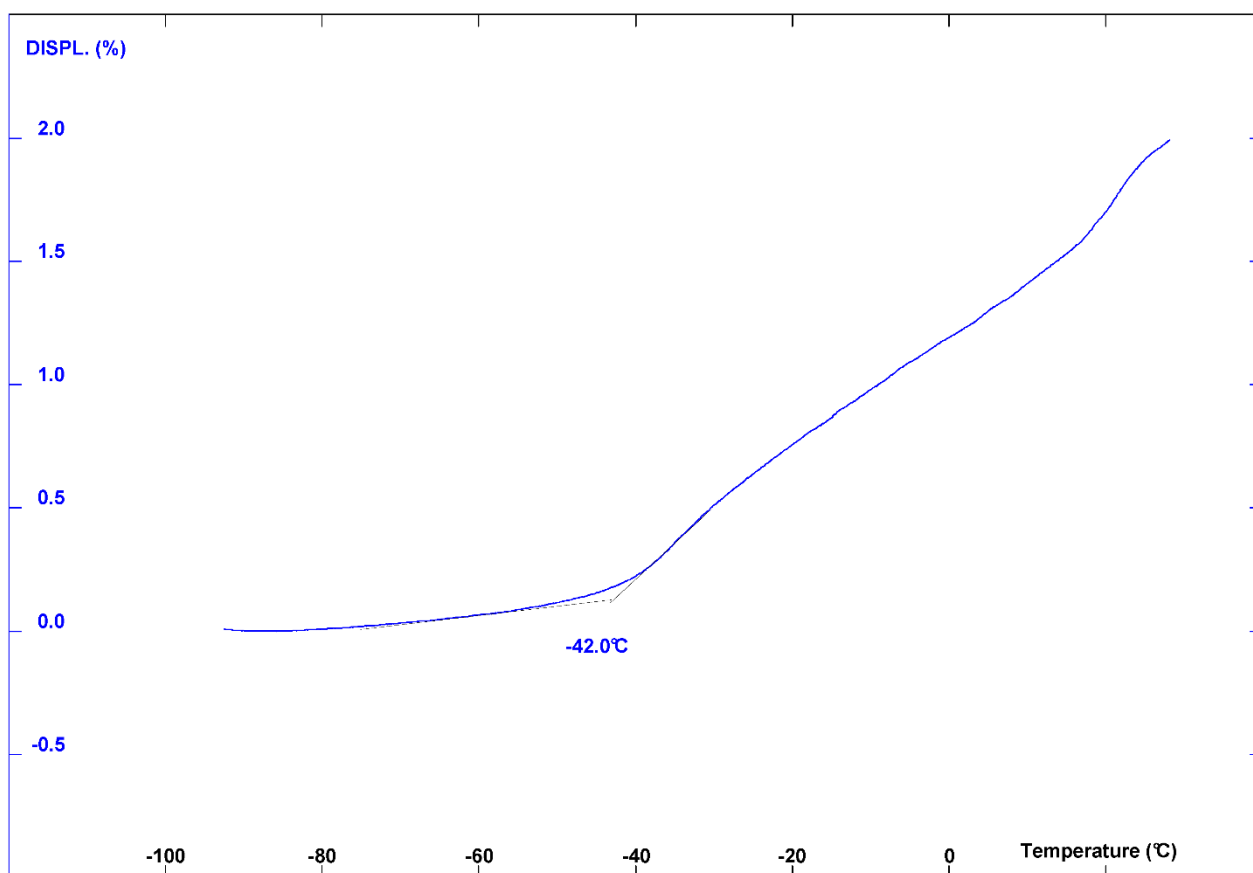
探头: 球形探头

温度程序: -100°C~50°C, 升温速率 5k/min

气体: 氦气

仪器:

Setsys Evolution TMA
(-150 to 2400 °C)



实验结果:

在玻璃化转变温度, 薄膜的膨胀发生明显的改变。

玻璃化转变温度 Tg= -42 °C。

5. DSC 法分析聚合物聚酰亚胺

聚酰亚胺具有优秀的热稳定性。事实上，它们能很好地适应航空航天、绝缘材料或防护服等非常恶劣的条件。工业上，可用 DSC 方法获取聚酰亚胺的耐热性。

实验过程：

样品：聚酰亚胺粉末，P84

样品量：40mg

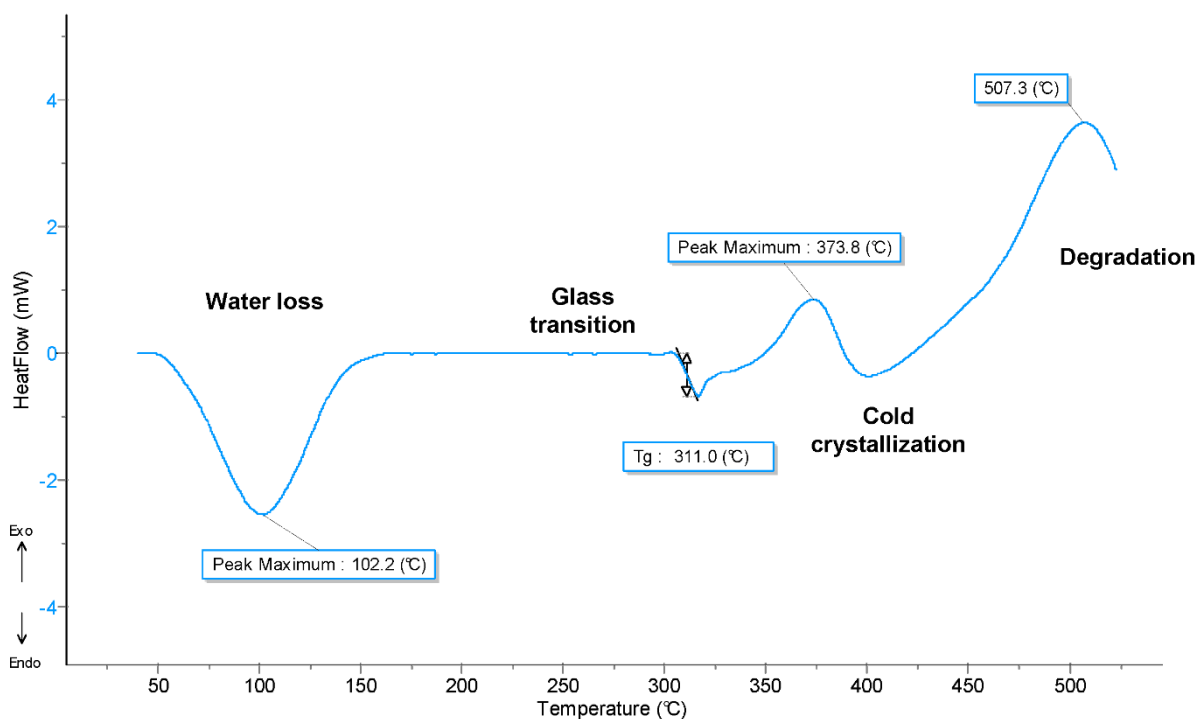
坩埚：100ul 开孔密封铝坩埚

温度程序：RT~530℃，扫描升温速率 10k/min

气氛：N₂

仪器：

Setline DSC
(-170 to 700 °C)



实验结果：

从DSC曲线看出，总共检测到4个热效应：

- 1、100℃的吸热对于样品的失水；
- 2、311℃为无定型相的玻璃化转变（文献值T_g=315℃）；
- 3、373.8℃的放热峰对应于无定型相的冷结晶；
- 4、400℃以上，放热峰对应于样品的分解，最高温度为507.3℃。

6. 聚碳酸酯机械性能变化

实验过程:

探头: 二氧化硅球形探头

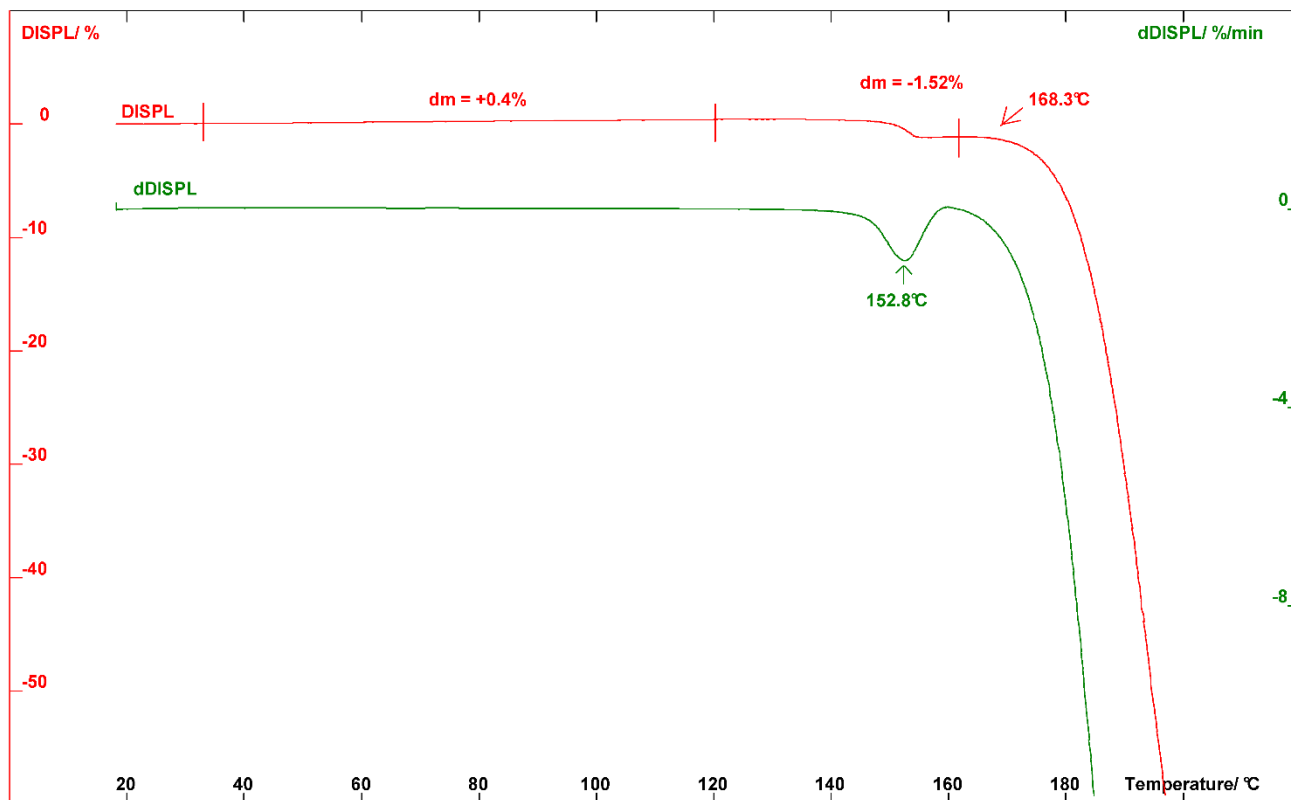
样品厚度: 2.96 毫米

温度程序: 20°C~200°C, 升温速率 5k/min

气体: 氦气

仪器:

Setsys Evolution TMA
(-150 to 2400 °C)



实验结果:

聚碳酸酯在 120°C 呈现出微弱的膨胀; 在 152.8°C 突然收缩 1.52%; 由于聚碳酸酯的软化, 在 168.3°C 处发生明显的收缩。

7. PET 的 DSC 分析

实验过程:

样品: PET

25.88mg

坩埚: 铝

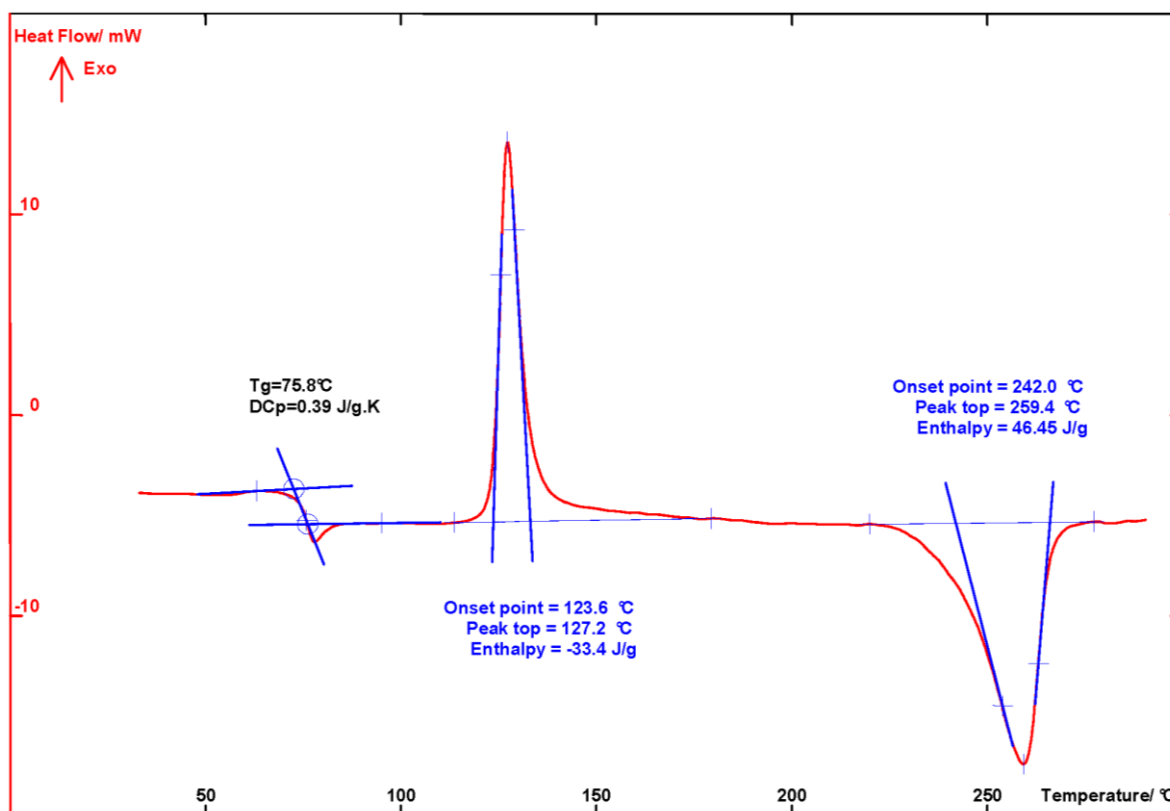
温度程序: 从室温以 10k/min 升温至 2130°C

气体: 空气 Air

仪器:

Setline DSC

(-170 to 700 °C)



实验结果:

从 DSC 曲线可以看出:

-玻璃化转变温度 T_g 为 75.8 °C(中点), ΔC_p=0.39 J/g.K

-放热峰对应非晶成分的再结晶, 再结晶温度为 123.6°C(外推起始点), 峰值温度为 127.2°C, 峰面积为-33.4 J/g

-吸热峰为 PET 的熔融, 熔点为 242.0 °C(外推起始点), 峰值温度为 259.4 °C, 熔融热为 46.4 J/g

-根据再结晶和熔融结果, 计算出结晶度=(46.4-33.4)/145*100=9%

8. P.E.T.的热机械分析 TMA

实验过程:

样品厚度: 1.8mm

探头: 二氧化硅球形探头

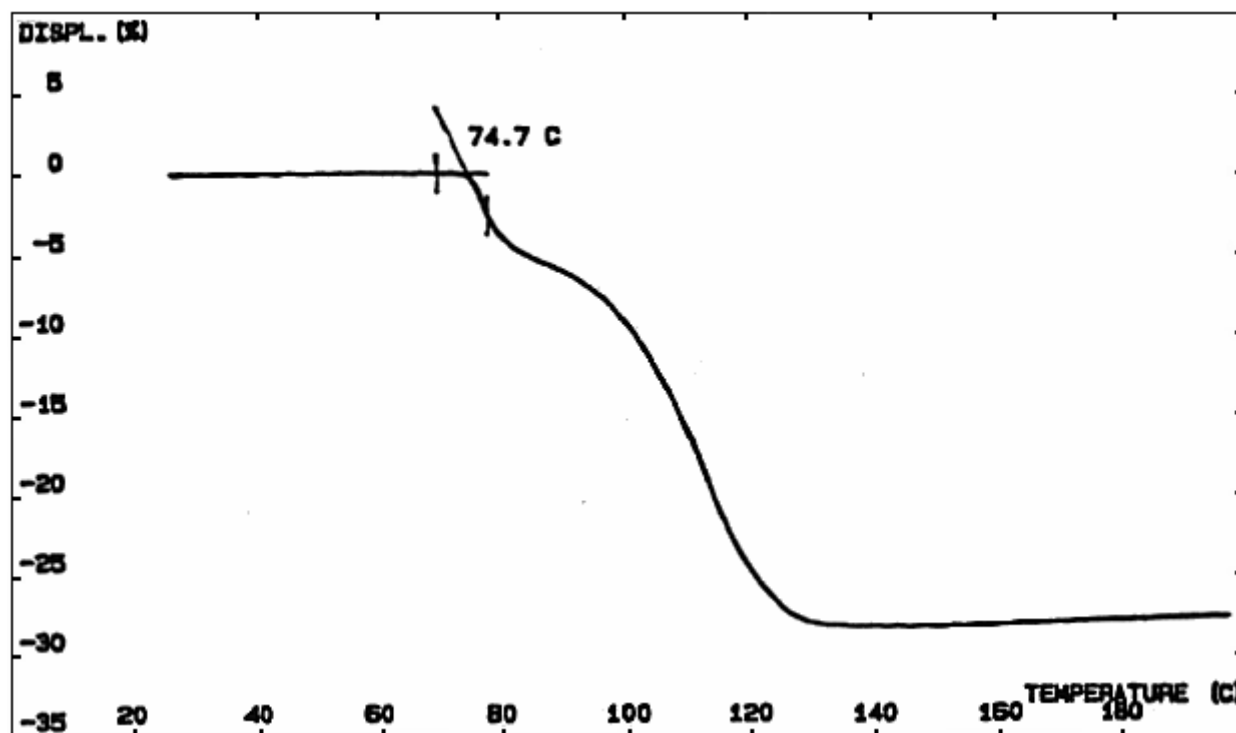
载荷: 80g

温度程序: RT~200°C, 升温速率 3k/min

气体: 氦气

仪器:

Setsys Evolution TMA
(-150 to 2400 °C)



实验结果:

第一个收缩对应于玻璃化转变, T_g 为 74.7 °C;

第一个收缩对应于样品的软化;

130°C 以上出现明显的膨胀。

9. 丁二烯-苯乙烯共聚物的玻璃化转变

配备有低温控制系统的 Setsys Evo TMA 允许在非常低的温度下(低至-150°C)进行热机械分析,如确定聚合物材料的玻璃化转变温度。玻璃化转变温度是材料由玻璃态转变为橡胶态的温度,并伴随着材料热膨胀系数的增加。

实验过程:

样品: 丁二烯-苯乙烯共聚物

长度: 1.59mm

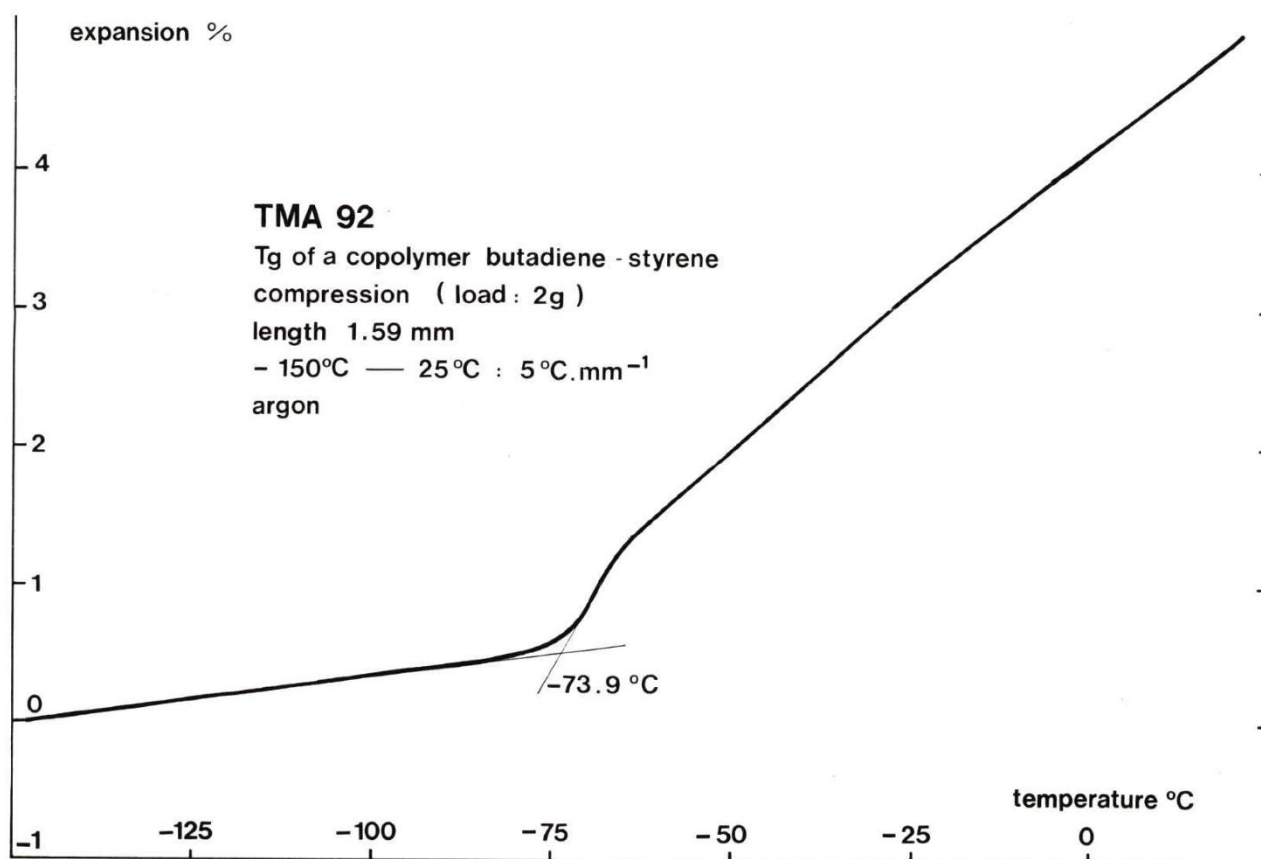
模式: 压缩模式, 载荷: 2g

气体: Ar

温度程序: -150°C~25°C, 5K/min

仪器:

Setsys Evolution TMA
(-150 to 2400 °C)



实验结果:

丁二烯-苯乙烯共聚物的玻璃化转变温度 $T_g = -73.9^\circ\text{C}$

10. 环氧树脂的玻璃化转变和热膨胀系数

环氧树脂是热固性聚合物，常用于航空工业。其复合材料具有良好的机械性能，可在 150°C 至 200°C 温度使用。

实验过程：

样品：环氧树脂

长度：1.05mm

工作模式：压缩模式，载荷 2g

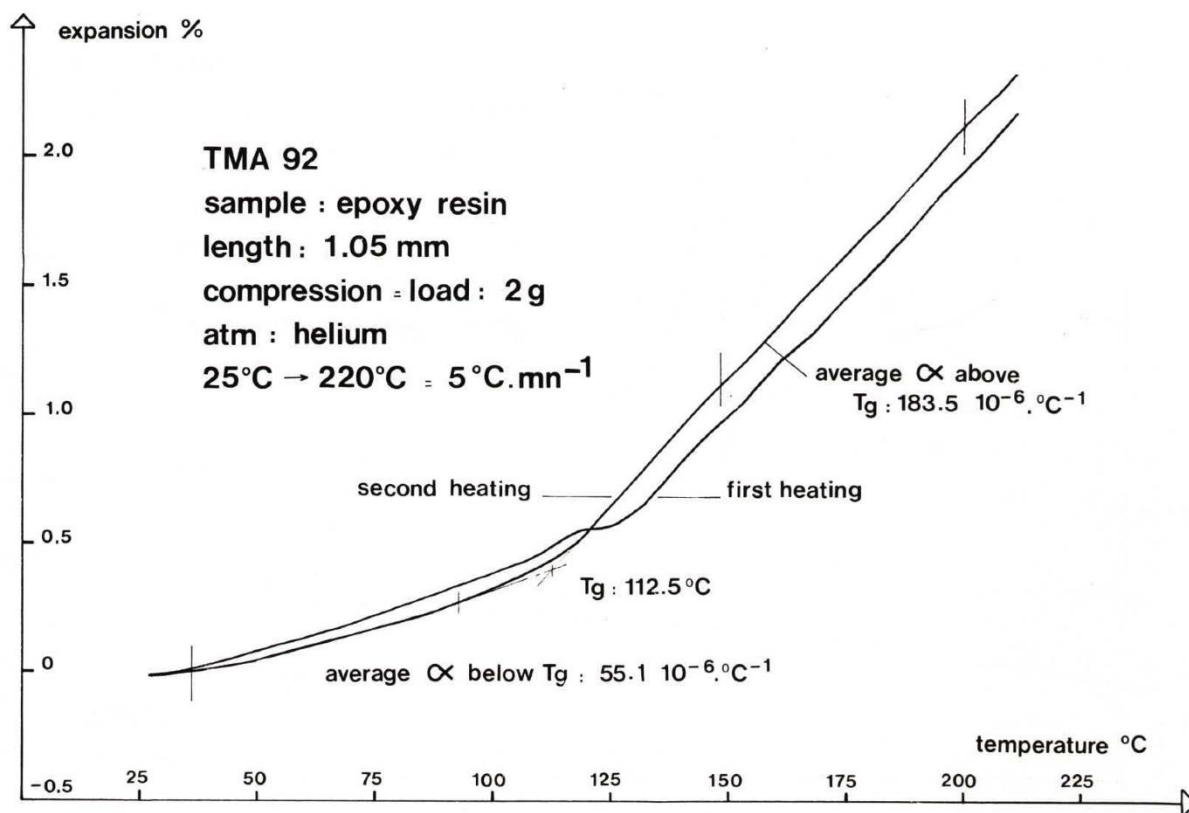
探头：二氧化硅探头

气氛：He

温度程序：25°C~220°C，5K/min

仪器：

Setsys Evolution TMA
(-150 to 2400 °C)



实验结果：

环氧树脂的玻璃化转变温度 T_g 为 112.5°C。玻璃化转变温度前后的平均热膨胀系数分别为 $55.1 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、 183.510^{-6}