

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.01.019

DSC 测定 PP 熔点过程中实验条件的优化

刘江,余双平,傅利玉,胡进伟,黄海涛

(中国质量认证中心华南实验室,广东中山 528427)

摘要: 为了优化出 DSC 测定聚丙烯 (PP) 熔点过程中的最佳实验条件,通过单因素试验研究了差示扫描量热 (DSC) 仪测试 PP 熔点过程中常见影响因素 (升温次数、吹扫气流速、升温速率、试样质量) 对实验结果的影响;采用正交试验分析了主要影响因素之间的主次大小并优化出最佳的测试条件。实验结果表明,测定 PP 的熔点只需第 2 次升温,继续增加升温次数对实验结果的影响不大。吹扫气流速、升温速率与试样质量 3 个主要因素对 PP 熔点的影响规律是一致的,吹扫气流速变大,升温速率变快,试样质量越大,测得的 PP 熔点均变大。正交试验发现,该 3 因素对实验结果的影响程度不同,升温速率对实验结果的影响最大,试样质量次之,吹扫气流速的影响相对较小。确定的最佳实验条件为:试样质量 5 mg,升温速率 5 K/min,吹扫气流速 60 mL/min。

关键词: 差示扫描量热法;聚丙烯;熔点;影响因素;实验条件

中图分类号: TQ322.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)01-0088-05

Optimizations on Experimental Conditions of DSC Measurement for Melting Point of PP

Liu Jiang, Yu Shuangping, Fu Liyu, Hu Jinwei, Huang Haitao

(South China Laboratory, China Quality Certification Centre, Zhongshan 528427, China)

Abstract: In order to get the optimal experimental conditions of differential scanning calorimetry (DSC) measurement for melting point of polypropylene (PP), the impact factors including heating times, gas flow rate, heating rate, sample mass on DSC measurement results for melting point of PP were investigated by one-factor experiment. Primary and secondary factors were distinguished and the optimal conditions were obtained by orthogonal experiments. The results show that the second heating is sufficient, because peak temperatures remain unchanged basically in spite of increasing heating times. Influences of gas flow rate, heating rate and sample mass on melting point of PP are similar, as increase of which all led the increase of melting point, but the influence degree is different. Among of them, heating rate has the biggest impact on testing results, sample mass being subordinate to it, and gas flow rate is the last. The best experimental results are obtained by using the second scan curve, 5 mg of sample mass, 5 K/min of heating rate and 60 mL/min of gas flow rate.

Keywords: differential scanning calorimetry; PP; melting point; influential factor; experimental condition

聚丙烯 (PP) 是一种通用塑料,是一种结晶型聚合物,其熔点是一个重要的物性参数。目前测定 PP 等熔点的方法较多,采用现代化的热分析仪器系统差示扫描量热 (DSC) 仪测试 PP 的熔点,操作快速、简便、可靠^[1]。但由于热分析是一种动态技术,所以在用 DSC 仪测试聚合物熔点过程中,很多因素会对实验结果造成很大的影响,例如升温速率、炉体气氛、吹扫气流速、样品量等等。探索这些因素对实验结果的影响对于规范测试操作,提高测试水平,提高检测质量有着重大的实际意义^[2]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: G220, 金发科技股份有限公司。

1.2 主要仪器与设备

DSC 仪: DSC 200 F3 型; 德国耐驰仪器制造有限公司。

1.3 实验条件

参 考 GB/T 19466.1-2004, GB/T 19466.3-2004 和 ASTM D3148-2008, 确定实验条件如下:

升温次数为 1, 2, 4, 6, 8 次;

吹扫气 (高纯 N₂) 流速为 20, 40, 60, 80 mL/min;

试样质量分别为 5, 10, 15, 20 mg;

升温速率分别为 5, 10, 20, 40 K/min;

联系人: 余双平, 硕士, 工程师, 主要从事材料与测试研究

收稿日期: 2013-10-16

温度范围为 50 ~ 250℃。

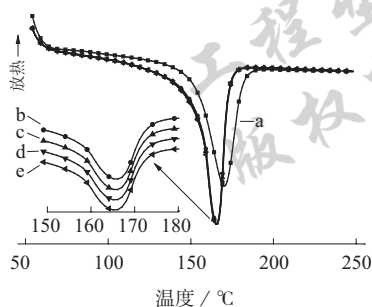
1.4 实验方法

在氮气氛围内,一定的吹扫气流速条件下,取一定质量的 PP 试样,从 50℃ 开始以一定的升温速率扫描至 250℃,记录该次升温的曲线即第 1 次升温曲线,恒温 5 min,再以相同的速率降温至 50℃,恒温 5 min,然后再从 50℃ 以同样的升温速率扫描至 250℃,记录第 2 次升温曲线,重复 3 次降温至 50℃,恒温 5 min,再升温至 250℃,分别记录第 4,6,8 次升温曲线。由于高聚物的熔融过程发生在一个较宽的温度范围,熔限较长,因此用 DSC 曲线的外推起始温度表示 PP 开始熔融的温度,外推终止温度表示 PP 熔融结束时的温度,峰温表示 PP 的熔点,最后以上述 3 个特征温度点表征实验结果。

2 结果与讨论

2.1 升温次数对 PP 熔点的影响

当试样质量为 10 mg、吹扫气流速为 60 mL/min、升温速率为 20 K/min 时,以相同的程序增加升温次数,得到不同扫描次数的 DSC 曲线与数据,如图 1 和表 1 所示。



升温次数: a—1; b—2; c—4; d—6; e—8

图 1 不同升温次数的 DSC 曲线

表 1 不同升温次数下的 DSC 数据

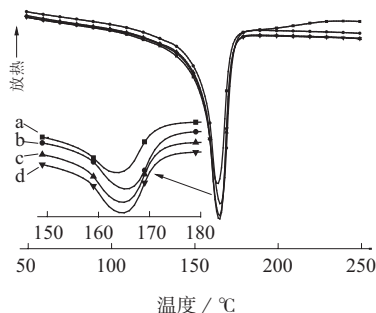
升温次数	外推起始温度/℃	峰温/℃	外推终止温度/℃
1	153.5	170.2	181.3
2	156.0	165.8	172.8
4	155.9	165.7	172.6
6	155.9	165.6	172.4
8	155.8	165.5	172.5

从图 1 和表 1 可以看出,第 2,4,6,8 次升温后的 DSC 曲线基本保持一致,而第 1 次升温后的 DSC 曲线与多次扫描的明显不同,第 1 次升温的外推起始温度低于多次升温的相应温度,而外推终止温度则高于多次升温的终止温度,终止温度与起始温度之间的温度差明显高于多次升温的温度差,熔点即峰温也高于多次升温的熔点,而第 2,4,6,8 次升温后的 3 个特征温度的变化较小,说明在其它条

件相同的情况下,第 1 次升温后再增加 1 次升温次数可以缩短 PP 的熔融过程,而第 1 次升温后再增加升温次数对 PP 熔融过程的长短影响较小。这是因为试样在第 1 次升温前由于生产工艺及条件的原因,存在一定的原始热历史,经历了 1 次加热过程后,能够消除试样的热历史,从第 1 次升温到 250℃ 后,PP 从完全熔融后的粘流态开始匀速降温到 50℃,由于降温速率较慢,PP 分子链有足够的时间运动调整,形成有序的排列。消除热历史前后两种晶体的结构是不同的,消除热历史前试样为初生态粉末晶体,该晶体的结构并不单一,含有 α , γ 等晶型,由于晶型较复杂,有些晶体开始熔融的起始温度较低,有些晶体熔融的终止温度较高,整个熔融过程的温度范围较大;消除热历史后变为熔融结晶的晶体,晶型结构较为单一,熔融的起始温度会向高温方向移动,终止温度会向低温方向移动,熔融过程的熔限缩短,DSC 曲线也会变得较为尖锐。这两次结晶的过程不同,所需的能量也不同,前者比后者有更高的结晶度与熔点,因此,第 2 次扫描的 DSC 曲线的峰位置向低温方向移动。从第 2 次升温后,PP 试样始终为熔融结晶的晶体,熔点与曲线的形状基本保持一致。尽管增加扫描次数可以消除热历史的影响,获得形状稳定的 DSC 曲线,而且将多次扫描的结果进行对比可以对 DSC 曲线进行更好的解析,但是多次重复的加热过程也破坏了试样的原始性质。综上所述,在实际测试过程中,第 2 次升温即可满足实验要求^[3]。

2.2 吹扫气流速对 PP 熔点的影响

在试样质量为 10 mg、升温速率为 20 K/min 情况下,当吹扫气流速分别为 20,40,60,80 mL/min 时,PP 第二次升温的 DSC 曲线与数据如图 2 和表 2 所示。



升温速率: a—20 mL/min; b—40 mL/min;

c—60 mL/min; d—80 mL/min

图 2 不同吹扫气流速的 DSC 曲线

表2 不同吹扫气流速下的 DSC 数据

吹扫气流速 / (mL · min ⁻¹)	外推起始温度 / ℃	峰温 / ℃	外推终止温度 / ℃
20	155.6	164.7	171.7
40	155.9	165.4	172.5
60	156.1	166.6	173.0
80	156.3	167.5	173.6

从图2和表2可以看出,随着吹扫气流速的增大,外推起始温度、峰温和外推终止温度均增大。这是因为氮气为动态流动相,在吹扫试样的过程中会带走一部分热量,同时也带走试样加热过程中挥发出来的小分子物质、水分等,使试样表面的实际温度比仪器记录的理论温度低,从而造成温度的滞后效应,PP试样的整个熔融过程向高温方向移动,表征熔融过程的3个特征温度均增大。同时,吹扫气流速较大时,炉内气压也会相应增大,热力学转变温度与压力之间关系的 Clapeyron 方程为:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (1)$$

式中: P ——压强, kPa;

T ——相转变温度, K;

ΔH ——转变热, kJ/mol;

ΔV ——转变引起的系统体积的改变, dm³。

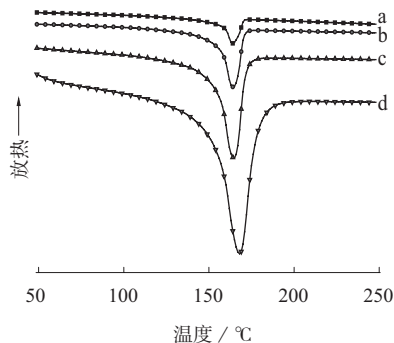
由(2)式可得:

$$T = \exp\left(\frac{\Delta V}{\Delta H} P\right) \quad (2)$$

由(2)式可知,压强 P 增大,吸热反应的温度 T 也会提高,所测得的熔点也随之提高^[4]。

2.3 升温速率对 PP 熔点的影响

在试样质量为 10 mg、吹扫气流速为 60 mL/min 情况下,当升温速率分别为 5, 10, 20, 40 K/min 时, PP 第 2 次升温的 DSC 曲线与数据如图 3 和表 3 所示。



升温速率: a—5 K/min; b—10 K/min;

c—20 K/min; d—40 K/min

图3 不同升温速率下的 DSC 曲线

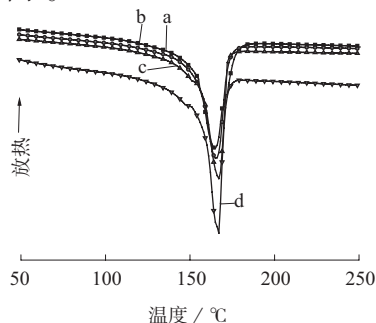
表3 不同升温速率下的 DSC 数据

升温速率 / (K · min ⁻¹)	外推起始温度 / ℃	峰温 / ℃	外推终止温度 / ℃
5	159.7	163.9	170.5
10	157.9	164.2	170.8
20	155.9	164.7	171.5
40	155.1	168.1	177.8

从图3和表3可以看出,随着升温速率的增大,外推起始温度减小,峰温和外推终止温度增大。这是因为在 DSC 测试中,热传递对时间具有依赖性,试样必须经过一定时间才能达到仪器设定的温度,升温速率越快,试样对加热温度的响应时间也越短,PP 大分子链段运动的速率滞后于升温速率,当仪器温度达到 PP 的理论熔点后,试样温度实际低于该理论温度,使得试样的分子链段得不到足够的能量来重组排列,从而无法熔融,当试样开始熔融时,仪器记录温度已经高于 PP 的熔点,正是这种温度滞后现象造成 PP 的测试熔融温度会向高温方向移动^[5],使峰温和外推终止温度增大。对于外推起始温度,一方面温度滞后会造成起始温度增大,另一方面虽然经过了第 1 次升温消除了热历史,但是微观上还是存在一些晶体缺陷,当升温速率较慢时,由于分子链有足够的时间运动,这些缺陷可以得到调整,调整过程需要消耗一部分能量,使熔融过程向高温方向移动,而升温速率增大后,调整过程来不及进行,试样中的结晶部分更快进入熔融过程,使得起始温度降低,这两方面的影响规律不一致,哪一个占优势取决于试样自身的性质和实验条件的选择,对于本实验,后一个原因占优势,所以外推起始温度随着升温速率的增大而减小。

2.4 试样质量对 PP 熔点的影响

在吹扫气流速为 60 mL/min、升温速率为 20 K/min 情况下,当试样质量分别为 5, 10, 15, 20 mg 时, PP 第 2 次升温的 DSC 曲线与数据如图 4 和表 4 所示。



试样质量: a—5 mg; b—10 mg; c—15 mg; d—20 mg

图4 试样质量不同时的 DSC 曲线

表 4 试样质量不同时的 DSC 数据

试样质量 / mg	外推起始温度 / °C	峰温 / °C	外推终止温度 / °C
5	155.8	165.0	170.6
10	155.9	165.4	172.5
15	156.2	166.7	175.6
20	156.4	168.2	175.9

从图 4 和表 4 可以看出,随着试样质量的增加,外推起始温度、峰温和外推终止温度均逐渐增大。试样质量的增加,不利于气体产物的扩散和试样内部温度的均衡,会增大温度梯度,增加试样温度与环境线性升温的偏差。在传热过程中,传热快慢和传热量的大小一方面与热源和试样之间的距离成反比,同时也与试样表面与试样中心之间的距离成反比,试样的质量越大,热量从试样表面传到内部也就越困难,表面与内部达到热力学平衡程度的差距越大,当外层试样已经发生熔融变化时,试样内部由于得不到足够的能量熔融过程会延迟^[6]。另外,同种试样,由于其质量不同,达到热力学平衡熔点时所吸收的总热量不同,在同样的传热条件下,试样的质量越大,整体达到热力学平衡也就越困难,平衡时间增加会延迟试样的熔融过程,熔融过程的延迟使得试样的热流曲线(DSC 曲线)向高温方向移动,与之对应的 3 个特征温度外推起始温度、峰温和外推终止温度也会朝着高温方向移动,所以随着试样质量的增加,外推起始温度、峰温和外推终止温度均逐渐增大^[7-8]。

3 实验条件优化

在分别讨论了 DSC 测试的实验条件之后,为了优化出最佳的实验条件,采取正交试验方法进一步研究。正交试验设计和分析方法是目前最常用的工艺优化试验设计和分析方法,是部分因子设计的主要方法^[9]。在上述讨论的 4 个变量中,由于升温次数在第 1 次升温消除热历史后的升温对实验结果的影响不大,故只选取吹扫气流速、升温速率、试样质量为试验变量,即正交试验中的因素,每次测量均取第二次升温的结果作为研究对象。取 DSC 曲线峰温值作为试验结果进行分析,正交试验设计为 3 因素 4 水平,选用 $L_{16}(4^3)$ 正交表,试验因素与水平见表 5^[10],正交试验及结果见表 6。

表 5 因素水平表

因素水平	吹扫气流速 (A) / (mL · min ⁻¹)	升温速率 (B) / (°C · min ⁻¹)	试样质量 (C) / mg
1	20	5	5
2	40	10	10
3	60	20	15
4	80	40	20

表 6 正交试验及结果

试验号	因素			方案	熔点 (峰温) / °C
	A	B	C		
1	1	1	1	$A_1B_1C_1$	162.7
2	1	2	2	$A_1B_2C_2$	163.9
3	1	3	3	$A_1B_3C_3$	167.5
4	1	4	4	$A_1B_4C_4$	175.2
5	2	1	2	$A_2B_1C_2$	163.5
6	2	2	1	$A_2B_2C_1$	163.0
7	2	3	4	$A_2B_3C_4$	170.4
8	2	4	3	$A_2B_4C_3$	170.6
9	3	1	3	$A_3B_1C_3$	163.9
10	3	2	4	$A_3B_2C_4$	166.9
11	3	3	1	$A_3B_3C_1$	164.0
12	3	4	2	$A_3B_4C_2$	166.9
13	4	1	4	$A_4B_1C_4$	165.4
14	4	2	3	$A_4B_2C_3$	165.2
15	4	3	2	$A_4B_3C_2$	165.6
16	4	4	1	$A_4B_4C_1$	167.7
K_1	167.33	163.90	164.35		
K_2	166.90	164.75	165.00		
K_3	165.43	166.88	166.80		
K_4	165.98	170.10	169.48		
极差 R	1.90	6.20	5.13		

由表 6 可以看出,升温速率的极差值最大,说明升温速率对 DSC 测试 PP 熔点的影响最大。试样质量的影响也较大。相比之下,吹扫气流速的极差只有 1.9,远小于其它两个因素,其影响相对较小。在上述分析中可以看出,吹扫气流速、升温速率、试样质量增大均会使试样的熔融过程向高温方向移动,从而造成误差。试样真实的熔点更加接近表 6 中较低的熔点值, K 值是同一水平下测定结果的平均值,因此选用 K 值最小的条件为最佳试验条件,对于吹扫气流速, K_3 最小,对于升温速率, K_1 最小,对于试样质量,同样也是 K_1 最小。综合上述,确定最佳参数为:试样质量为 5 mg,升温速率为 5 K/min,吹扫气流速为 60 mL/min。

4 结论

(1) 采用 DSC 测 PP 熔点需要消除热历史,可以采用多次升温的方法,对于 PP,一般以第 2 次升温结果即可,继续增加升温次数对实验结果的影响不大。

(2) 测得的 PP 熔点随着吹扫气流速变大而向高温方向移动,升温速率,试样质量对熔点的影响规律与吹扫气流速一致。

(3) 由正交试验发现,对测试结果影响最大的为升温速率,试样质量次之,吹扫气流速最小。通过比较 K 值大小,得出的最佳实验条件为:试样用量 5 mg,升温速率 5 K/min,气氛流速 60 mL/min。

min。

参考文献

- [1] 高家武,雷渭媛,张复盛,等.高分子材料近代测试技术[M].北京:北京航空航天大学出版社,1994.
- Gao Jiawu, Lei Weiyuan, Zhang Fusheng. Modern polymer testing techniques[M]. Beijing:Beihang University Press, 1994.
- [2] 杨始堃,陈玉军.差示扫描量热(DSC)在高聚物研究中的应用[J].广州化工,1991(1):33-40.
- Yang Shikun, Cheng Yujun. Application of differential scanning calorimetry on the polymer[J]. Guangzhou Chemical Industry, 1991(1):33-40.
- [3] 王日晖,张建民,石晶.热历史对UHMWPE结晶度和熔点的影响[J].合成树脂及塑料,2009,26(5):56-57.
- Wang Rihui, Zhang Jianming, Si Jing. Effects of thermal history on the crystallinity and the the melting points of UHMWPE[J]. China Synthetic Resin and Plastics 2009, 26(5):56-57.
- [4] Fevotte G, Mckenna T F. Reconstruction of histograms of the glass transition temperature of free radical copolymers from DSC thermograms[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76(3):357-367.
- [5] 韩春艳.聚合物DSC测试结果的影响因素探讨[J].合成纤维工业,2004,27(5):57-59.
- Han Chunyan. Discussion of influential factors on DSC measurement for polymer[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2004, 27(5):57-59.
- [6] 黄钰香,庞承焕,林木良.DSC检测过程影响因素的探讨研究[J].广州化工,2008,36(5):1-6.
- Huang Yuxiang, Pang Chenghuan, Lin Muliang. A study on factors influencing the result of differential scanning calorimeter[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2008, 36(5):1-6.
- [7] Mano J F, Gómez J L. Departure from the Vogel behaviour in the glass transition region-thermally stimulated recovery, creep and dynamic mechanical analysis studies [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 337(1):68-77.
- [8] 丁楠,李贵长,戚东涛,等.DSC实验条件对油田用玻璃钢管 T_g 测定的影响[J].热固性树脂,2012,27(1):41-42.
- Ding Nan, Li Guichang, Qi Dongtao, et al. Influence of DSC experimental conditions on the determination of T_g of FRP pipe for oil field [J]. Thermosetting Resin, 2012, 27(1):41-42.
- [9] 刘瑞江,张业旺,闻崇炜,等.正交试验设计和分析方法研究[J].实验技术与管理,2010,27(9):52-55.
- Liu Ruijiang, Zhang Yewang, Wen Chongwei, et al. Study on the design and analysis methods of orthogonal experiment[J]. Experimental Technology and Management, 2010, 27(9):52-55.
- [10] 王昉.药物熔点测定中的DSC实验影响因素研究[J].南京师范大学学报,2004,4(4):58-60.
- Wang Fang. Studies on the effect of DSC parameters on melting point of medication[J]. Journal of Nanjing Normal University(Engineer and Technology), 2004, 4(4):58-60.

经常使用塑料食物盒加热食物将危害健康

通胀高起,外出用膳愈来愈贵,带饭盒上班或上学情况愈趋普遍,香港消费者委员会测试市面上的塑料食物盒,发现30%、共7款含微量塑化剂,售价较贵的日本牌子也“榜上有名”。消委会表示,测试样本所含塑化剂虽未超出标准,对人体未有大的影响,但建议消费者用微波炉适用的玻璃或陶瓷会较安全,若发现塑料盒变黄或不再透明,显示塑料老化,应尽快更换。

市面上的塑料食物盒形形色色,售价介于数元至数十元不等。消委会测试了市面上25款可放进微波炉的塑料食物盒,价钱介于1.5~30元,由于香港没有规范管理塑料容器标准的法例,此次测试参考欧洲标准检测容器的塑化剂情况。

消委会于2013年12月18日公布测试结果发现,25个样本中,7个样本验出DBP、DEHP、DINP及DIDP塑化剂,每千克含量介乎0.05~5 mg,当中5个样本更验出含2种塑化剂,包括产自日本的“unixware”食物盒,在各样本中位列第二高售价,每套30元,但所有样本的塑化剂含量均符合欧洲标准。

消委会宣传及小区关系小组委员许树源称,部分塑化剂可干扰内分泌系统,有动物研究显示,若长期大量摄入塑化剂,可能危害健康,包括损害肝脏、肾脏、生殖系统和影响发育生长。但强调,由于该次测试样本中,塑化剂量没有超出

欧洲标准,相信对人体没有大影响。不过他建议,消费者可改用微波炉适用的玻璃或陶瓷会较安全。

至于一个塑料食物盒“寿命”可有多久,许树源指出,需视个人使用和清洗方法,由于塑料会老化,而老化的塑料或会释出可能有害人体的物质,因此建议消费者如发现餐盒物料变硬、餐盒的颜色变得暗淡或出现雾化,或容器因遇热变形或刮花等情况,便应要更换。(慧聪网)

Reifenhuse 推出未来概念挤出机

去年K展上,Reifenhuser以“Rethinking”为主题,展出一款2020年的挤出机原型。

在这一未来概念的挤出机中,Reifenhuser挤出技术公司特别强调了能源、功率、可靠性、维护保养、操作以及设计与功能性的角色。

对未来研究之一是推出创新的塑化概念 Energizer,可以最小化能量输入,螺筒大部分无需冷却。利用Energizer,在同样的产量和熔体品质下,熔体温度可以降低20℃。通过与西门子合作,挤出技术公司并特别展示了可以自由选择电机形式的挤出驱动概念,无需额外的工程投资,客户就可以自由选择所需的电机防护等级与冷却方式。这一技术预期在2015年会进入市场。另一个展望的应用是Peltier元件在开槽套段的冷却和目标加热应用。把这些概念融合到一起,最终实现经济化的商业化生产,Reifenhuser认为需要6年的时间。(工程塑料网)