

革命性新产品 闪速 DSC 1: 亚稳态材料研究的最佳工具

Jürgen Schawe 博士

本文介绍的是全新闪速 **DSC 1**。这种超快速扫描 **DSC** 是建立在芯片式传感器的基础之上，该传感器包含了一套完整的小型化的 **DSC** 系统。闪速 **DSC 1** 能够提供高达数千 **K/s**(高于 **100,000K/min**)的升温及降温速率。该仪器可用于分析亚稳态材料微观结构的改变，优化材料组分，模拟工艺流程，以及对极微量样品进行热分析。

简介

十九世纪六十年代的 **DSC** 技术商品化使得这项技术被广泛应用于物质及材料的热表征。**DSC** 的最大优点是能够简单快捷地获得关于物理转变，材料结构，化学反应动力学和组分，以及其它过程的复杂信息。常规 **DSC** 因此发展成为了一项被广泛使用的标准方法。现代常规 **DSC** 有大约 1 秒的信号时间常数。升温速率介于 **0.1K/min** 和 **300K/min** 之间，大约 3.5 个数量级。

诸如半结晶聚合物，多晶型物质，复合材料以及合金等许多材料都是亚稳态材料。它们的结构，热性能，机械性能，电性能和磁性能都依赖于它们的热历史。尤其是当这些材料从熔融状态进行冷却时，不同的冷却速率会导致不同的亚稳态结构。当材料被再次加热时，这些结构通常在熔融前会发生改变。其中涉及到的重组过程具有时间依赖性，因此 **DSC** 升温测试的结果依赖于升温速率。重组过程通常无法被 **DSC** 测量到，因为该过程由同时发生的吸热和放热效应构成。

在材料的生产过程中经常使用高达数百 **K/s** 的降温速率。遗憾的是，诸如 **DSC 1** 的常规 **DSC** 仪器的升温及降温速率太低，以至于无法研究这些条件下的材料行为。所需要的 **DSC** 仪器需要达到大约 **1000K/s** (**60000K/min**)的降温速率。事实上，升温及降温速率范围必须尽可能宽(大约 6 个数量级)以便于进行结构形成及重组等多方面的研究。

研发闪速 **DSC 1** 的主要原因是使升温及降温速率范围适用于实际应用。该仪器是基于全新科技的商用 **DSC**，升温及降温速率高达数千 **K/s**。

本文介绍了闪速 **DSC 1** 并描述了许多令人感兴趣的实验。

闪速 DSC 1

闪速 **DSC 1**(图 1)是一款全新的商用 **DSC**，拥有小于 1 毫秒的信号时间常数。这样能达到极高的升温及降温速率。尽管时间常数如此之短，闪速 **DSC 1** 依然拥有卓越的灵

敏度，因此也能够使用相对较低的升温速率进行测量。升温速率范围为 1K/s 至 40000K/s(60K/min 至 2400000K/min)。



图 1 闪速 DSC 1。

闪速 DSC 1 的较低升温及降温速率与常规 DSC 的较高升温及降温速率有一定的重叠范围。因此，闪速 DSC 1 是常规 DSC 理想的互补仪器。将两者结合起来可达到超过 7 个数量级的升温及降温速率范围，这样便能够获得关于亚稳态材料的结构形成及重组方面的新信息。

闪速 DSC 1 能够配置内置机械制冷装置，可达到大约 -100°C 的低温。最高温度由传感器决定，UFS 1 传感器的额定上限为 450°C。可选配的显微镜系统便于在传感器附近进行样品制备。传感器可以简单方便地进行更换。

MultiSTAR UFS 1 DSC 传感器

UFS 1 MultiSTAR 传感器(图 2，左)是嵌于陶瓷基体之上的微型芯片式传感器。该传感器基于 MEMS 技术(MEMS: 微电子机械系统)并且像常规 DSC 一样拥有两个独立的量热组件(样品池及参比池)。

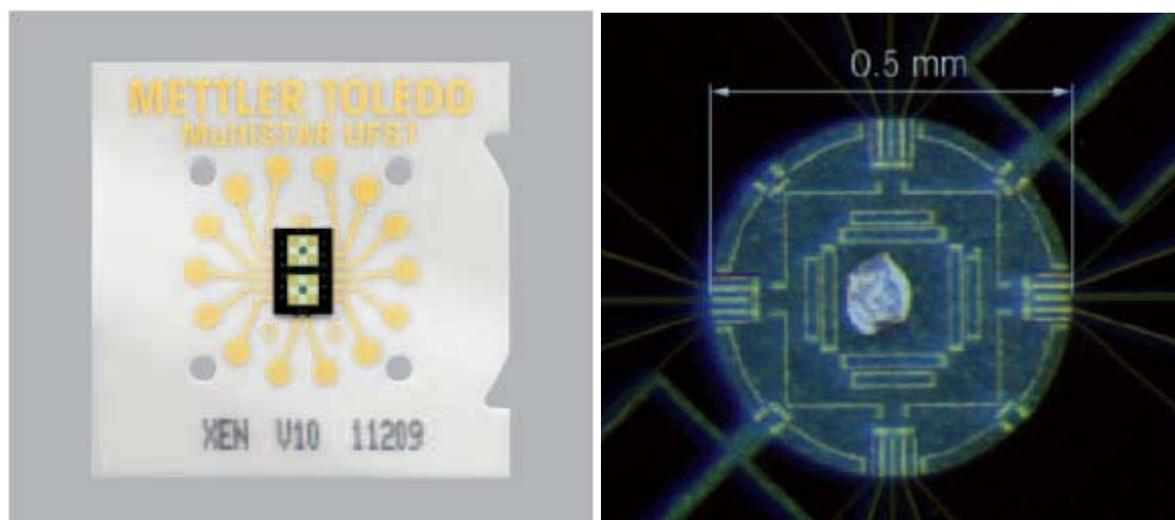


图 2 左：UFS 1 MultiSTAR 传感器。右：置于 UFS 1 传感器样品端的典型样品。

两个量热组件所在的传感器主体由两个相同的正方形氮化硅薄膜构成。薄膜边长为 1.6mm，厚度为 2 μ m，嵌于 300 μ m 厚的硅框架内。

如图 2 (右) 所示，薄膜中心处直径 0.5mm 的圆形区域是样品区域。该区域表面镀铝以确保温度均匀一致。样品区域的温度由八对热电偶测量得出。样品区域实际上就是量热仪的“炉体”，处于周围的冷环境之中。由于“炉体”非常低的热容以及与周围冷环境的温差，因此能达到数千 K/s 的升温及降温速率。

样品

闪速 DSC 1 的典型样品(聚合物)厚 10 到 50 μm 。有机材料的典型质量在 10ng 到 10 μg 之间。通常，首先从基体材料上切下一些小圆片。然后在显微镜下用刀片在传感器的附件将小圆片切成更小的小片。利用尖端带有一根细毛的专用毛笔将制备成的样品直接放置于传感器上(图 2)。

相比于传统 DSC 的样品和炉体，闪速 DSC 1 的样品相对于它的炉体来说已经是很大的了。这意味着测量系统的许多性能，例如时间常数 T_{lag} ，主要由样品以及样品与传感器之间的接触所决定。

配置 UFS 1 传感器的闪速 DSC 1 的性能

升温及降温速率

图 3 说明了配置 UFS 1 传感器的闪速 DSC 1 的升温及降温行为。图中的黑色曲线(无样品)说明：对于冷却到 -100 $^{\circ}\text{C}$ 的系统，最大升温及降温速率是温度的函数。图 3 中的彩色曲线由不同质量(25ng, 100ng 及 1.1 μg)的聚丙烯(PP)测试得到。测试的最高温度设定在 170 $^{\circ}\text{C}$ 。实验显示在 0 $^{\circ}\text{C}$ 到 140 $^{\circ}\text{C}$ 之间的相关温度范围内，最大升温速率为 40000K/s，最大降温速率为 4000K/s。可见升温曲线不依赖于样品的质量变化。

对于冷却曲线，最大质量的样品无法达到很高的降温速率。对于这一样品，测试温度范围内的最大冷却速率为 2000K/s。

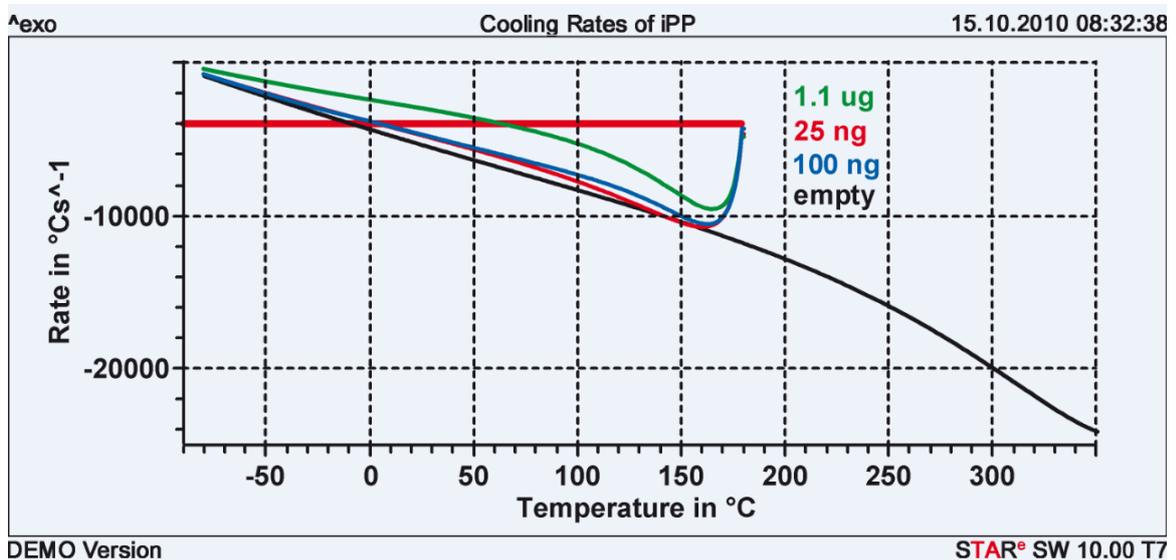
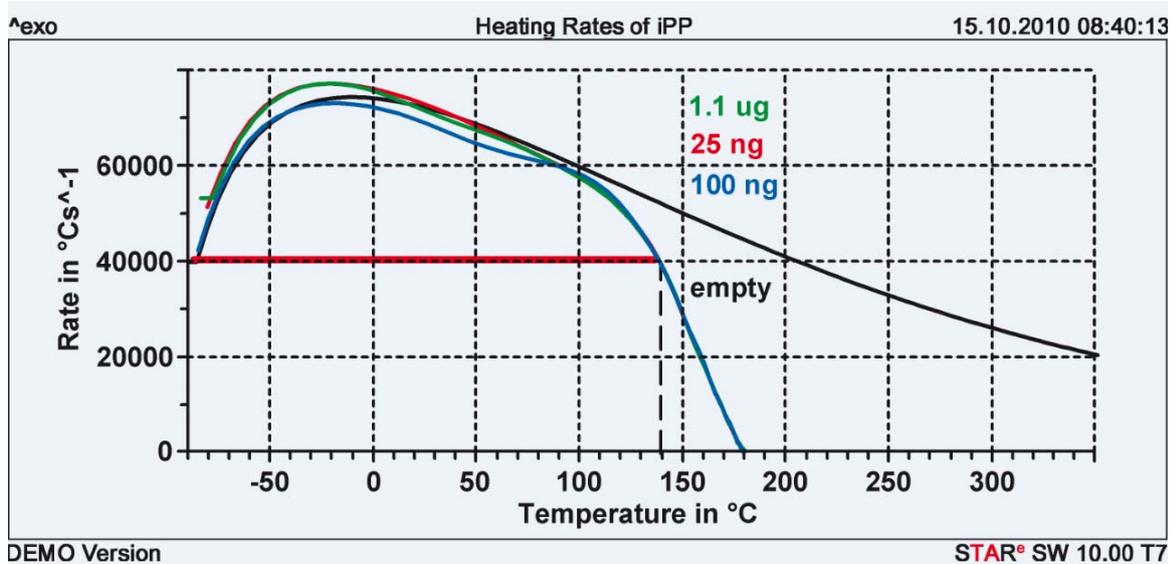


图 3 无样品的传感器(空的)以及放有不同质量聚丙烯样品的传感器的升温(上图)及降温曲线(下图)。

等温行为

为了测试等温过程，例如等温结晶，必须将样品从熔融状态迅速地进行冷却以抑制晶体结构的形成。一旦到达等温温度，温度就应该迅速稳定并且没有过冲现象。图 4 显示了冷却实验中的样品温度行为。样品(约 100ng 的聚合物)以 1000K/s 的冷却速率从 170°C 冷却到 50°C。约 5.5 毫秒后达到结晶温度并且样品温度的最大过冲量为 0.02K。因此可以测试峰值时间为几十毫秒的等温过程。

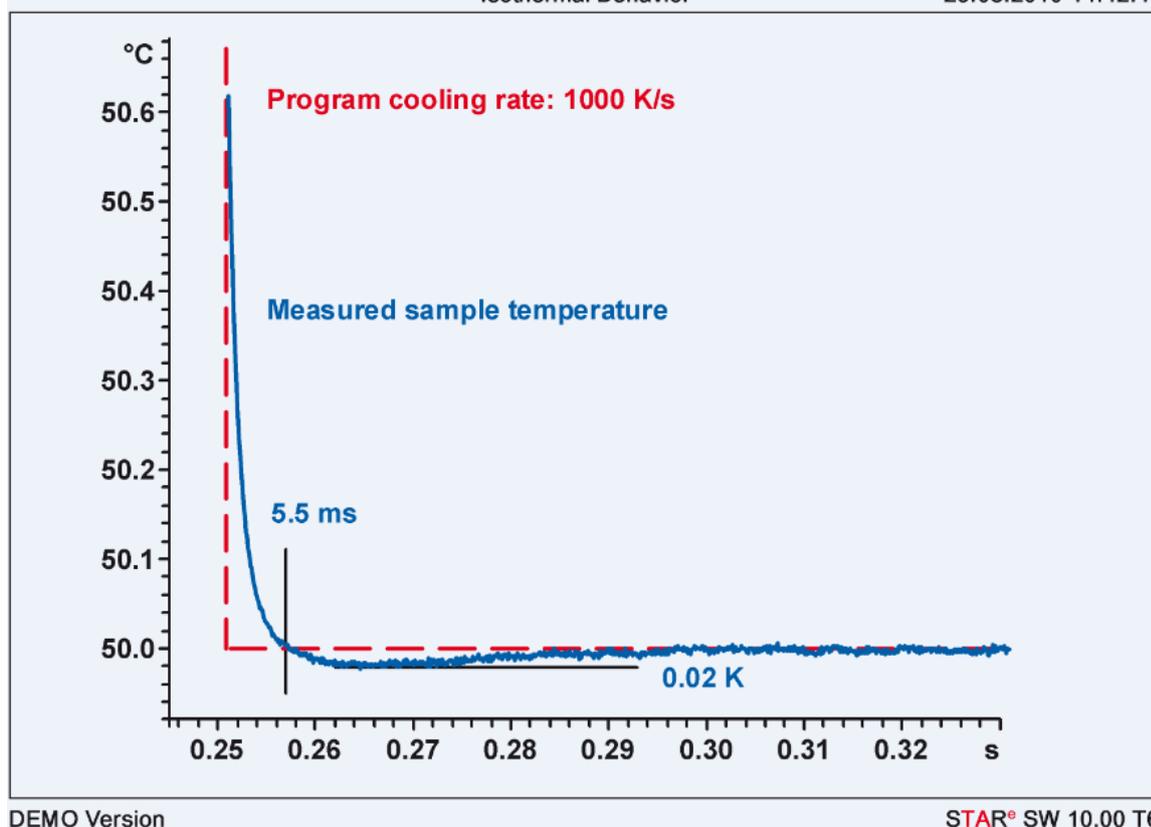


图 4 以 1000K/s 的降温速率降温到 50°C 之后的样品温度行为。

由于热传导引起的时间延迟(热滞后)

在 DSC 仪器中，由于加热体和样品间的热传导现象，使得温度程序和样品温度之间存在着热延迟(τ_{lag})或热滞后。正是由于这个热滞后效应，导致测量纯物质的熔融峰起始点温度似乎依赖于加热速率，除非对其进行修正。

在闪速 DSC 1 中，时间常数主要由样品以及样品与传感器的接触所决定。图 5 使用 1 μ g 的钢作为样品显示了时间常数的典型表现行为。在 0.05K/s(3K/min)到 10000K/s(600000K/min)之间以不同的升温速率测量样品的熔融峰值，并且确定起始点温度 T_{on} 。如图 5 中所示，测量得到的数值是加热速率 β 的函数。

起始点温度与升温速率如预期般地呈现出公式(1)的线性关系：

$$T_{on} = T_{on,0} + \tau_{lag}\beta \quad (1)$$

这里 $T_{on,0}$ 是外推到加热速率为 0K/min 的起始点温度。在图 5 中，横坐标用对数显示以便适应较大的升温速率范围。由于这个原因，线性拟合函数(公式 1)变成了一条曲线(蓝色曲线)。对测量数据进行计算得到的时间常数， τ_{lag} ，为 0.62 毫秒。 τ_{lag} 的典型值介于 0.8 毫秒到 0.4 毫秒之间。

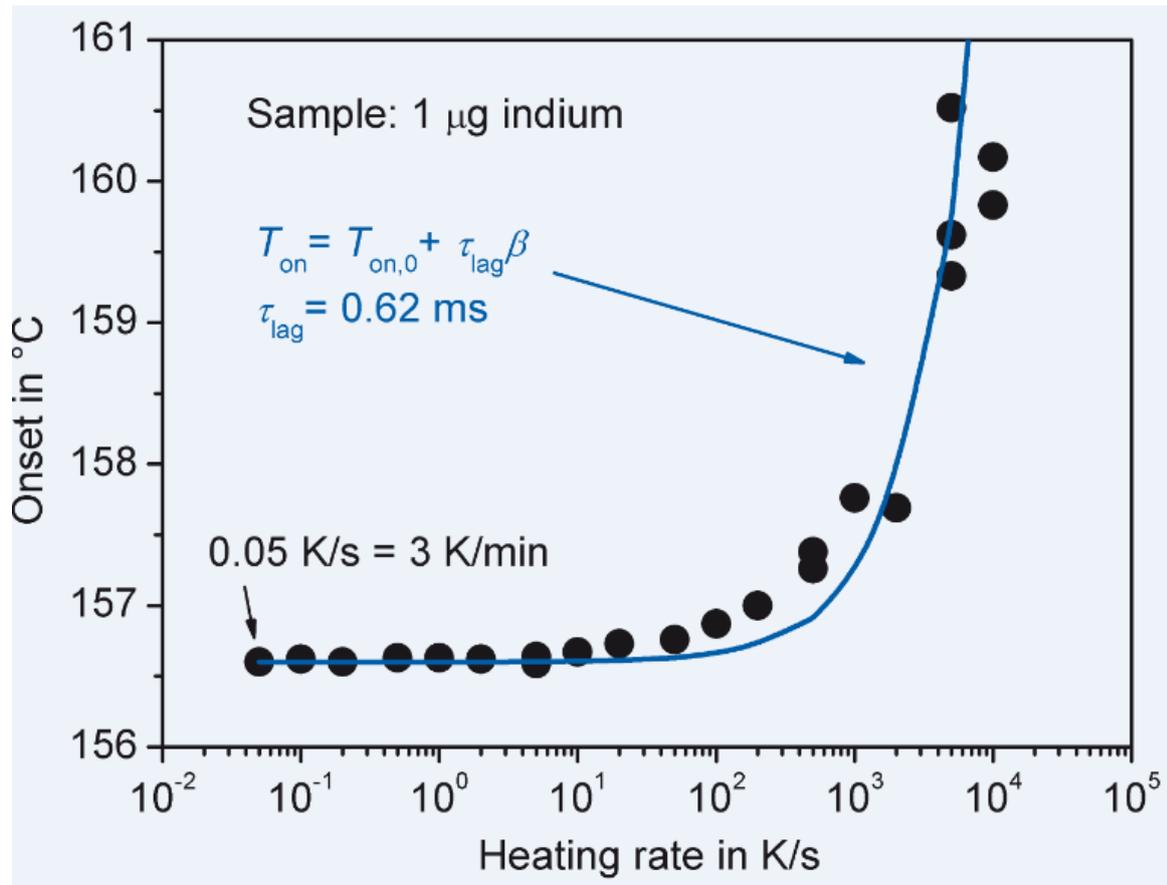


图 5 在不同的升温速率下铟的熔融峰起始点温度。黑色圆点是测量值。蓝色曲线是近似的线性拟合曲线。

样品测试实例

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的结构重组

以 2000K/s 的降温速率将聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)样品从熔融状态冷却到 170°C，使样品在这个温度下进行 5 分钟的等温结晶，再以相同的速率将样品进一步冷却到 20°C。随后以介于 0.2K/s 和 1000K/s 之间的升温速率对样品进行多次升温测试。这些测试曲线显示在图 6 中。从这些曲线中可以看出，玻璃化转变大约在 100°C 左右，之后伴随着两个熔融峰。其中第一个峰的温度随加热速率的升高而升高，然而第二个峰的温度随加热速率的升高而降低。

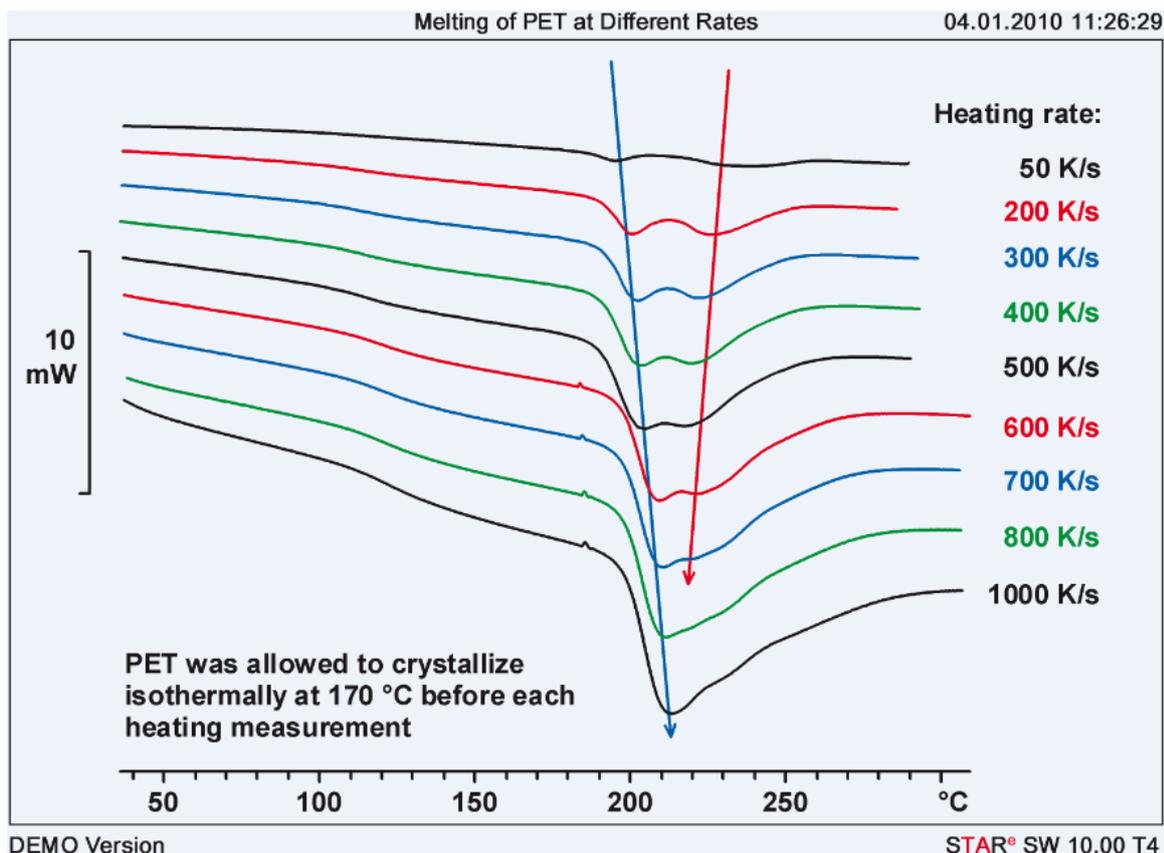


图 6 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)在 170°C 结晶 5 分钟后的 DSC 曲线。

峰温随升温速率的增大而升高是由于热传导所致，这个现象在稳定晶体的熔融研究中已经被大家所熟知[1,2]。图中的低温峰(蓝色箭头)是由于结晶过程中形成的晶体熔融所致。

高温峰(红色箭头)在较高的升温速率时向低温方向偏移。这个峰是由于在加热时通过重组过程所生成的微晶熔融所致。在低升温速率时，材料在熔融温度范围经历的时间更长。小的，相对稳定的微晶在相对低的温度熔融并且随后重结晶。升温速率越低，重结晶形成的微晶越稳定。因此，这些微晶在较高的温度熔融。这两个峰在升温速率为 1000K/s 时结合在一起。在更高的升温速率时，结构重组被极大程度的抑制了。

等规聚丙烯(iPP)的等温结晶

高降温速率以及迅速从冷却切换到等温条件(图 4)时，能够测量到快速结晶过程。

将等规聚丙烯(iPP)以 2000K/s 的降温速率从熔融状态冷却到不同的结晶温度后测量等规聚丙烯的结晶。这些曲线中的一些显示在图 7 中。结晶峰最大值的时间表征样品的结晶速率。在 100°C，材料相对缓慢地结晶；峰值时间约为 2.5 秒。这些曲线显示结晶速率首先随结晶温度的降低而升高。在 80°C，峰值时间达到最小值 0.4 秒。在更低

的结晶温度，结晶速率随后会由于分子移动性的降低而降低。在 48℃，峰值时间大约为 0.5 秒。

在更低的温度下，结晶过程再次加快。这是由于从非均相成核转变为均相成核所致。

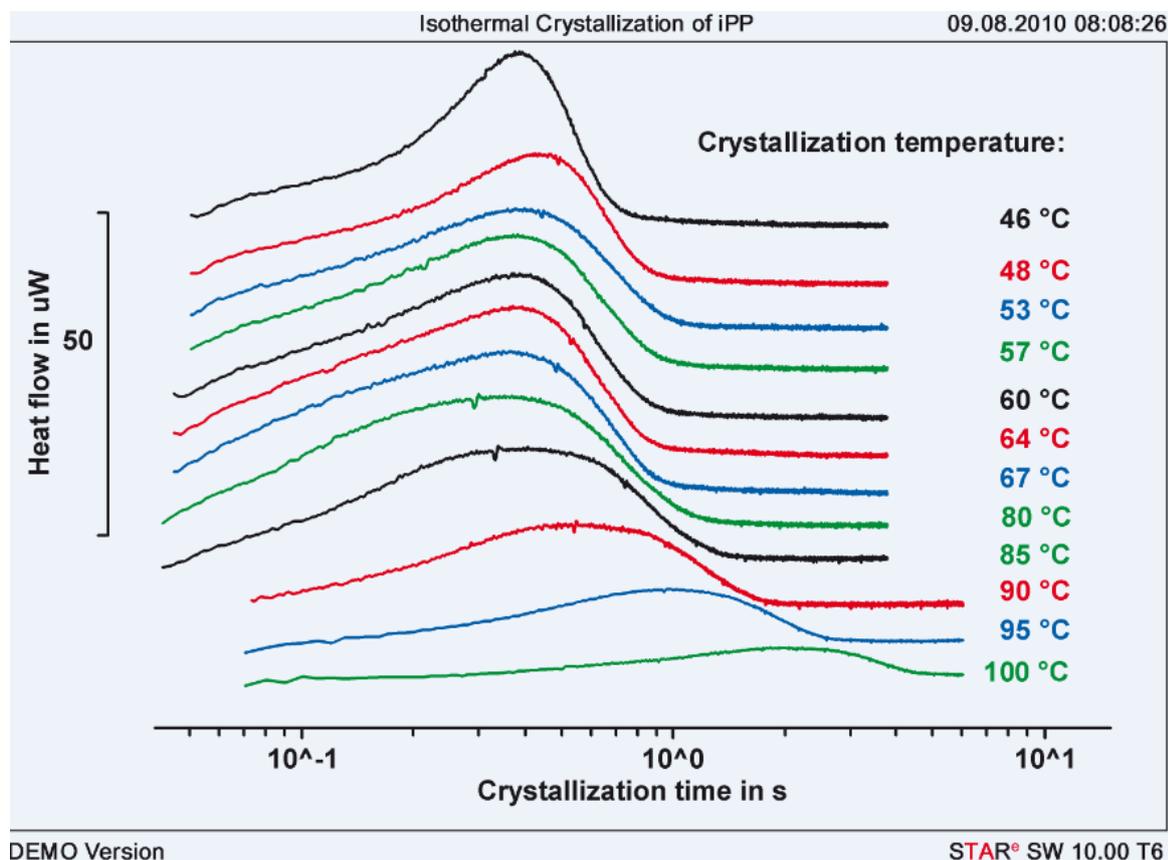


图 7 用闪速 DSC 1 测量等规聚丙烯(iPP)在 46℃到 100℃之间等温结晶的 DSC 曲线。

含填料的尼龙 11 的结晶

填料对聚合物结晶行为的影响的相关知识对于模塑组件的生产是至关重要的。通常我们使用常规 DSC 在相对较低的降温速率条件下(例如 10K/min)对这种材料的样品进行测试。然而，在生产中会出现更高的降温速率，通常介于 10K/s 和 200K/s (600K/min 和 12000K/min)之间。相对应的降温测试可使用闪速 DSC 1 来进行。

图 8 显示了不含填料以及含 5%(质量百分比)纳米粘土填料的尼龙 11(PA 11)的结晶曲线。在 10K/min 的降温速率下，不含填料的样品比含填料的样品在更高的温度下结晶。填料似乎阻碍了结晶过程。如果这种材料以 20K/s (1200K/min)的降温速率进行冷却，含填料的样品反而比不含填料的样品在更高的温度下结晶。在如此高的降温速率下，填料扮演了成核剂的角色。

为了研究填料对结晶行为的影响，应该使用与实际应用中相似的降温速率。

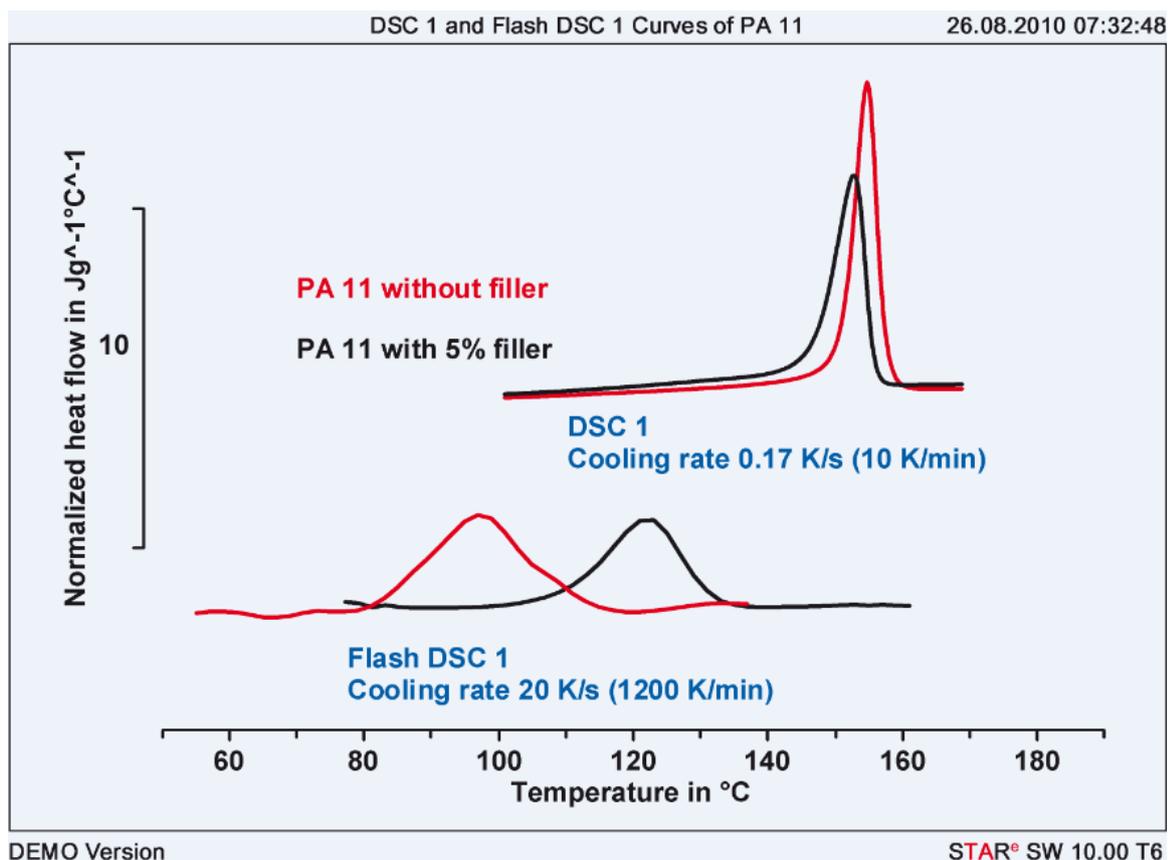


图 8 含或不含填料的尼龙 11(PA11)的降温测试。使用常规 DSC 进行 10K/min 的降温测试，使用闪速 DSC 1 进行 20K/s 的降温测试。

结论

闪速 DSC 1 是一种全新的 DSC 仪器。开发这种新仪器的目的是通过使用极高的升温及降温速率来获得关于材料亚稳态行为的更多信息。

测试仍然能够在较低的升温及降温速率条件下进行。由于闪速 DSC 1 较低的升温及降温速率与常规 DSC 较高的升温及降温速率有一定的重叠范围，这样使用闪速 DSC 1 进行的测试就可以直接与使用常规 DSC 进行的测试做比较。

就像一个完整的 DSC 一样，UFS 1 传感器包含两个带有温度传感器的小型化炉体。UFS 1 是一个基于 MEMS 技术的 DSC 芯片式传感器。闪速 DSC 1 用来测量快速等温结晶和快速反应过程。

极宽的升温及降温速率范围能够研究亚稳态材料的结构形成和重组过程。如果能够通过迅速升温来抑制重组过程，原始材料便能够在它原始的状态下进行测试。闪速 DSC 1 特殊的性能特点使得它能够帮助我们在其它的应用领域中进行研究，例如测量极其微量的样品。

因此，闪速 DSC 1 是常规 DSC 非常有价值的互补仪器。