



PerkinElmer Pyris 1 TGA

高分辨率 TGA 方法应用于 ABS 树脂分析

引言

ABS 作为一种工程上很重要的热塑性塑料，其特性主要由组成它的三种单体成份—丙烯腈、丁二烯和苯乙烯来决定，每种单体成份赋予最终树脂产品不同的重要特性。丙烯腈主要提供耐化学稳定性和耐热性，而苯乙烯为 ABS 树脂提供硬度、加工的流动性，丁二烯为 ABS 树脂提供延展性和抗冲击性。ABS 树脂是用于各种工程应用领域，包括汽车（车身板、控制台、格栅和外壳）、家电（门和冰箱里衬、保鲜盒、注塑模具外壳）、建筑（管道）、消费品（玩具、淋浴间、草坪和园艺产品、家具）和商业用品（计算机外壳和控制台）等。

ABS 树脂实际上是一个两相体系，以苯乙烯—丙烯腈共聚物（SAN）为主体连续相，以分散阶段的聚丁二烯作为分散相。ABS 常被认为是聚丁二烯与刚性的 SAN 成份通过接枝共聚得到的一种聚合物合金。刚性的 SAN 成份和聚丁二烯的比例是至关重要的，这将大大影响 ABS 树脂的流动性和冲击性二者之间的平衡。增加聚丁二烯的比例将会提高树脂的抗冲击性和韧性，但同时会降低流动性。树脂流动和冲击性能的平衡是区分 ABS 树脂产品级别高低的一个基本特征。对于某些应用来讲，可能为了得到更好流动性的树脂而牺牲耐冲击性，还有一些应用，则可能更看重的是树脂的冲击性能。

因此，我们需要一种技术来更好的研究 ABS 树脂中 SAN 和丁二烯成份的比例，而高分辨率热重分析(AS-TGA) 可以得到非常有价值的信息。

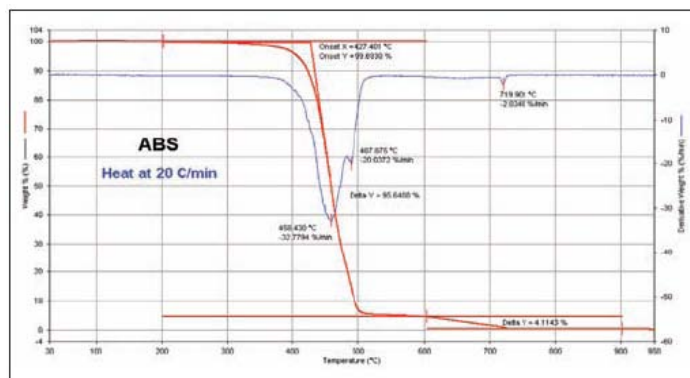


图 1. 升温速率为 20 °C/min 时 ABS 的 TGA 结果曲线

Pyris 1 TGA 以及高分辨率 (Autostepwise) 方法介绍

PerkinElmer公司的 Pyris 1TGA仪器可以提供非常高的灵敏度，可以实现高分辨率等温模式（AutoStepwise）的TGA实验。这种方法能够对一系列连续的分解事件有更好的分辨性，应用于分离成份复杂、多成分的物质，如烟草等样品。通过高分辨率方法，Pyris 1 型TGA将以恒定速率加热样品，直到仪器检测到由于挥发或者物质分解带来的一定量的质量损失。然后，TGA仪器自动使样品保持恒温使其继续分解，直到失重率可忽略不计或小于等温退出阈值。该仪器将自动恢复以恒定速率加热样品，直到仪器检测到由于挥发或者物质分解带来的一定量的质量损失。然后，TGA仪器自动使样品保持恒温使其继续分解，直到失重率可忽略不计或小于等温退出阈值。该仪器将自动恢复以恒定速率加热，直到检测到再次失重。使用这种方法可以将重叠的分解事件完全的分开。

Pyris 1 TGA仪器具有以下最先进的特性：

- 低质量，超轻天平带来超低仪器噪声和更出色的灵敏度
- 天平室温度控制和隔离技术，大大增加稳定性
- 快门装置保证天平和样品/炉体的隔离
- 自动离子流，消除静电效应
- 高性能加热炉
- 小体积炉体使得热分解过程中的气体净化和氧气影响消除都更为有效
- 自动进样装置可无人操作
- Accupik冷却附件可更好地处理挥发性样品，解决了样品等待运行中失重的不可控和不可测问题
- 环境自动进样装置，以避免成组样品暴露于空气和水分

实验目的

这一程序的目的是为了证明该热重分析仪及高分辨率（AutoStepwise）方法可以对 ABS 工程级树脂中 SAN 和聚丁二烯两部分进行分离的和量化。

实验方法

以下高分辨率方法的实验条件用来分析 ABS 树脂：

所用仪器	Pyris 1 TGA
实验模式	高分辨率等温模式（AutoStepwise isothermal）
加热速率	50 °C/min
高分辨率条件	当质量损失率超过 1.25%/min 时等温，当失重百分比小于 0.10%/min 时退出等温实验，等温时间设定为 10 分钟。
天平保护气	氮气保护从室温到 700 °C，然后从 700 °C 到 950 °C 切换成氧气
气体切换	热分析气体切换附件 TAGS (Thermal Analysis Gas Station)
样品质量	约为 13 mg

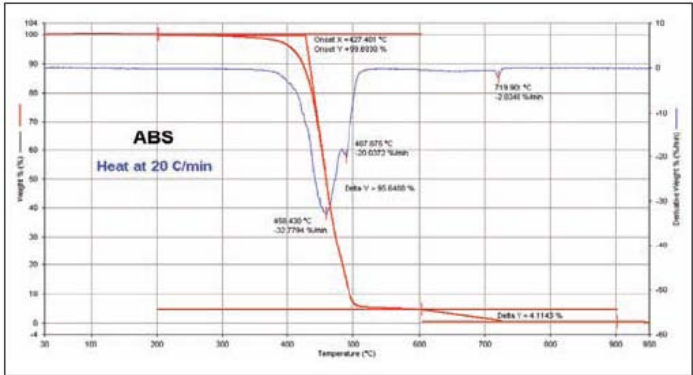


图 1. 升温速率为 20 °C/min 时 ABS 的 TGA 结果曲线

结果分析与讨论

图 1 表示 ABS 树脂在常规条件下，以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的恒定速率升温的热重曲线。由图可知，ABS 树脂在 427°C 开始降解，失重总量为 95.6%。虽然失重曲线上没有任何迹象表明 ABS 存在两相分离，但在失重微分曲线上可以看到在 468°C 和 487°C 分别存在两个峰，其中第一个峰对应于 SAN 的共聚物降解，而 487°C 的小峰则对应丁二烯橡胶相的分解。即便如此，由于失重转变峰离得太近，而且分辨率不高，将 SAN 相和丁二烯量化是不可能的事情。 700°C 下观察到的失重（4.1%）是反应气体由氮气自动切换为氧气条件下固碳的氧化所致。

我们可通过减慢加热速率来提高 TGA 实验的分辨率，但是这种方法无疑会增加实验时间。图 2 是 ABS 树脂在 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速度下的热重分析结果。

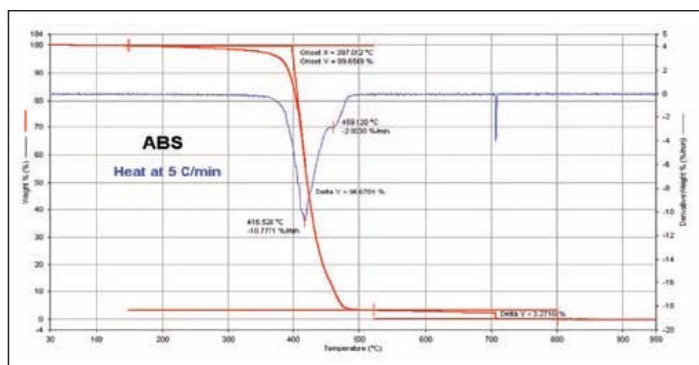


图 2. 升温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时 ABS 的热重曲线

由图 2 可知，热分解实验的分辨率有了明显提高，热重曲线 470°C 下有一个明显的转折。这说明不同的反应速率对实验有很大的影响。不过这仍然不足以将 SAN 和聚丁二烯两相进行量化，并且 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的扫描速率，所花费的实验时间是常规实验（ $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ）的 4 倍。

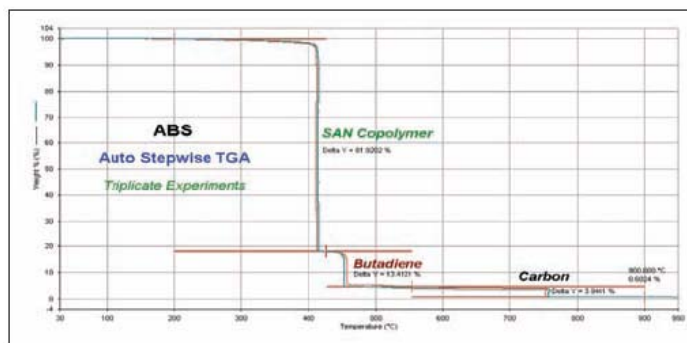


图 3.ABS 树脂高分辨率热重方法得到的曲线

图 3 是采用高分辨率方法得到的 ABS 树脂热重分析曲线。结果表明，高分辨率方法可以将 SAN 共聚物和聚丁二烯显著地分辨出来，并且可以得到二者各自的含量。对于这种特定的工程级 ABS 树脂，含有 81.9% 的 SAN 的共聚物和 13.4% 的聚丁二烯。固碳含量为 3.94%，在 950°C 依然有 0.60% 的残留。高分辨率方法可精确得出树脂中 SAN 和聚丁二烯的比例，这对保证树脂呈现出要求的流动性和冲击性指标十分关键。

同时，高分辨率方法也非常节省时间，Pyris 1 TGA 在连续失重实验中使用了 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率，当有热转变时，仪器自动减速，从而保证了较高的分辨率。图 4 表示使用 Pyris 1 TGA 热重分析仪的高分辨率模式对 ABS 树脂的三次实验结果，可看出结果曲线的重现性非常好。

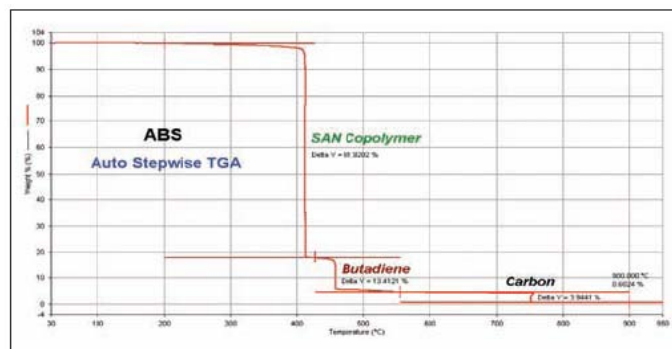


图 4.三个 ABS 树脂样品高分辨率热重方法得到的结果。

结 论

Pyris 1 热重分析仪具备高分辨率 (AutoStepwise) 等温实验模式, 对连续分解事件的分析有更好的分辨率, 尤其应用在鉴别一些复杂的、多组分材料 (如聚合物、橡胶、医药品、食品) 等方面。对于 ABS 工程级树脂来说, 高分辨率方法显得尤为重要。它能够完全将 SAN 共聚物和聚丁二烯分离并得到各自的含量, 而 ABS 树脂的最终性质 (流动和耐冲击性) 就是由两相的比例所决定的。

PerkinElmer, Inc.

大中华区总部
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。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。