

差示扫描量热法在分子物理实验教学中的应用

乔从德*, 杨文轲, 刘钦泽, 姚金水

(齐鲁工业大学(山东省科学院)材料科学与工程学院, 济南 250353)

摘要:差示扫描量热法(DSC)是高分子物理实验课程中的一个经典项目。传统的 DSC 教学实验通常只是孤立地测试聚合物样品的熔点或玻璃化转变温度, 实验内容单一, 缺乏系统性。本文通过对该实验原有内容的整合扩充, 围绕该技术在分子物理研究中的应用, 设计了多套综合性实验项目包括热转变, 物理老化, 结晶度测定以及相容性表征的实验。该实验的设置可以使学生充分了解 DSC 分析的原理方法, 学会使用该方法系统研究聚合物的分子运动与转变, 激发学生的学习热情, 培养学生综合利用高分子物理知识进行分析问题和解决问题的能力。

关键词:差示扫描量热法; 分子运动与相转变; 高分子物理实验

高分子物理的核心任务是阐明高分子的结构和性能之间的关系^[1,2]。这种关系包含三个层次: 聚合物化学结构与材料性能之间的关系, 聚合物的凝聚态结构与产品性能之间的关系以及聚合物的电子态结构与材料功能之间的关系^[3]。其中化学结构与材料性能之间的关系是第一层次关系, 也是目前本科高分子物理教学的主要内容。聚合物结构是材料性能的物质基础, 结构决定性能, 不同化学结构的聚合物具有不同的物理性能。此外, 即使是化学结构相同的聚合物, 在不同的“状态”下也呈现不同的物理性能, 这个“状态”就取决于分子运动的方式。它是联系聚合物的微观结构与其宏观性能的桥梁。

聚合物分子中存在着不同尺度的运动单元, 如侧基、支链、链节、链段、分子链等, 结构单元运动的激活称作转变。对于非晶聚合物而言, 链段运动的激活称为玻璃化转变, 它是非晶聚合物的主转变, 而对于结晶聚合物而言, 分子运动的方式比较复杂。其中结晶熔融转变是其主转变, 属于一级热力学相变。聚合物的结构是决定分子运动的内在条件, 而材料的性能则是分子运动的宏观体现, 因此, 了解分子运动的规律对于深入理解聚合物多尺度结构与其性能多样化之间的关系具有重要意义^[4]。

差示扫描量热法(DSC)是一种热分析技术。它是表征聚合物热学性能的基本手段之一, 具有操作简单、灵敏程度高、重复性好等特点, 能够提供聚合物物理化学变化过程中的吸热、放热、热容变化等信息, 跟踪聚合物的结晶-熔融以及玻璃化转变等过程^[5,6]。其中, 结晶-熔融与玻璃化转变分别是结晶聚合物与非晶聚合物最基本的转变。这些转变过程分别对应着相应聚合物分子运动状态的变化, 此外, DSC 还可以研究与小尺度运动单元运动有关的聚合物物理老化过程。因此 DSC 是研究聚合物分子运动有效的手段。

在目前的高分子物理实验教学实践中, DSC 往往仅被用于孤立地测试聚合物样品的熔点或玻璃化转变温度, 实验内容单一, 缺乏系统性。我们围绕该技术在聚合物分子运动中的应用, 设计了多套可供学生选做的综合性实验项目, 弥补了这方面的不足。通过该实验项目的开展, 使学生在掌握 DSC 实验方法基础上, 学会利用该方法系统研究不同尺度上的聚合物的分子运动与转变, 加深对高分子结构与性能之间关系的理解。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.09.011

收稿: 2021-09-04; 修回: 2021-11-28;

基金项目: 高分子材料与工程专业产学研融合育人机制的研究(2019yb04), 涂料化学课程线上线下混合式教学研究(kczx202038);

* 通讯联系人: 乔从德(1975-), 男, 博士, 副教授, 主要从事高分子物理的研究与教学, 研究领域为天然高分子结构与性能。
E-mail: cdqiao@qlu.edu.cn.

1 DSC 的原理

差示扫描量热法是在一定的气氛与程序控制温度下测量输入到样品与惰性参比的热流速率差或功率差与温度或时间之间关系的一种实验技术。它能够提供样品在程序控温过程中发生的物理、化学变化所引起的吸热、放热、热容变化等定性或定量的信息,可以分析聚合物的熔融、结晶以及玻璃化转变行为。

2 DSC 在 高 分 子 物 理 教 学 实 验 中 的 应 用

2.1 研究半结晶性聚合物的热转变

玻璃化转变、结晶与熔融是聚合物最基本的热转变,传统的 DSC 实验教学内容主要围绕非晶聚合物的玻璃化转变以及结晶聚合物的结晶与熔融分别进行测试,实验内容彼此孤立,缺乏联系。如果聚合物在实验中同时出现这些转变则会有助于学生正确理解这些转变之间的相互关系以及影响规律。半结晶聚合物同时具有结晶态和非晶态,可表现出这三种热转变。本实验选取半结晶性聚合物聚对苯二甲酸乙二酯(Poly(ethylene terephthalate), PET)为代表,考察了热处理对其热转变行为的影响(图 1)。从该图中可以看出,初始 PET 样品在第一次升温过程中,在 77℃ 左右基线偏移出现了一个台阶,该温度为 PET 的玻璃化转变温度。在 130℃ 附近出现的一个放热峰,该放热峰对应着 PET 的冷结晶^[7]。此外,在 254℃ 处的吸热峰为 PET 的熔融峰。因此在第一次升温实验中,可以依次观察到聚合物的玻璃化转变、结晶以及熔融转变现象。初始 PET 样品在其制备过程中由于降温速率较快,其分子链中含有苯环而刚性较强,大分子来不及进行充分规整排列,在随后的升温过程中,分子链段运动能够引起分子链的有序排列从而导致冷结晶现象的发生。发生冷结晶后,样品的结晶度提高,透明性变差。例如日常生活中常见的矿泉水瓶,如果加入热水,瓶子会变硬且不透明,这种现象就是由冷结晶引起的。如果样品从熔体缓慢降温(2℃/min),分子链有足够长的时间进行规整排列结晶,则在第二次升温过程中看不到冷结晶现象,只有玻璃化转变与熔融转变现象(图 1 中的二次升温曲线)。此外,在实验中可以设置不同降温速率进行对比。

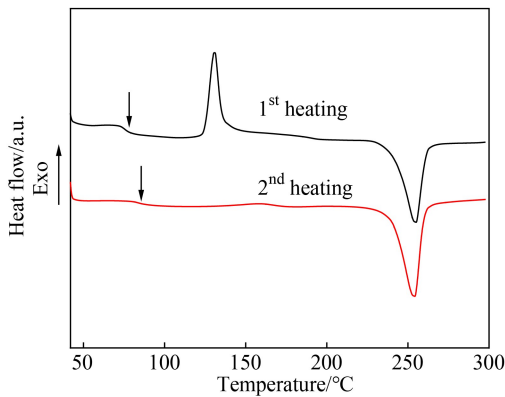


图 1 热处理对 PET 样品 DSC 谱图的影响

Figure 1 Effect of heat-treatment on the DSC thermograms of PET samples

通过该实验,可以使学生熟悉聚合物的玻璃化转变以及结晶熔融转变的 DSC 测试方法及其物理意义,了解这些热转变之间的相互关系及影响规律,加深对聚合物分子运动的理解,初步掌握调控聚合物凝聚态结构的方法。

2.2 表征聚合物的物理老化

在聚合物的分子运动中,除了玻璃化转变以及结晶熔融转变之外,还有一种常见的转变现象是物理老化。物理老化是非晶态聚合物在其玻璃化转变温度之下使用、存放过程中发生的一种小尺度分子链段

重排行为,会影响材料的热力学和机械性能。这是一种小尺度运动单元运动引起的次级松弛现象。通过研究物理老化现象,可以加深对玻璃态聚合物结构与性能之间关系的理解,为高分子材料的使用提供理论指导^[8]。图 2 为在 85℃ 老化不同时间的聚苯乙烯(Polystyrene, PS)的 DSC 谱图,由该图可知,未老化样品在 100℃ 左右基线偏移出现了一个台阶,该温度为 PS 的玻璃化转变温度;当老化时间达到 96h,样品开始出现吸热峰,且随着老化时间的增加,吸热峰增强,且峰值温度移向高温。这个吸热峰反映了聚合物在物理老化过程中由于链段的微布朗运动导致分子链排列的更加紧凑、有序而损失的热焓。需要指出的是,聚合物的物理老化现象随老化温度的升高而愈发显著。因此在实验中可以改变老化温度进行对比,通过提高老化温度缩短老化时间。

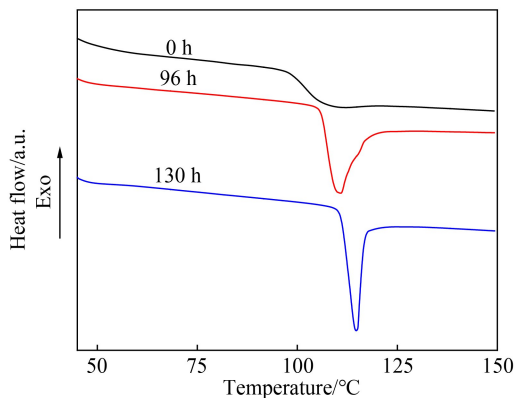


图 2 老化时间对 PET 样品 DSC 谱图的影响

Figure 2 Effect of aging time on the DSC thermograms of PS samples

通过这个实验,可以使学生了解 DSC 在表征聚合物物理老化方面的应用,加深对物理老化现象及其机理的认识,有助于深入地理解玻璃态聚合物的结构与性能之间的关系。

2.3 聚合物结晶度的测定

结晶度是表征结晶聚合物的重要参数之一,它与聚合物的许多性能特别是力学性能有着直接的关系。提高结晶度可以显著提高材料的强度与模量,同时也伴随着抗冲击性能降低。因此准确快速地测定聚合物的结晶度具有重要的意义。聚合物结晶度的测试方法主要有密度法、X-射线衍射法以及 DSC 法,其中 DSC 是最灵敏的一种方法^[9]。图 3 给出了聚乙二醇(Polyethylene glycol, PEG)的 DSC 曲线,其结晶度(X_c)可以根据下式计算得到:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (1)$$

其中, ΔH_m 样品的熔融热焓; ΔH_m^0 为完全结晶样品的熔融热焓,可由理论计算得到,或者在手册中查到。需要注意的是,本实验采用的是升温-降温-升温模式,因为在用 DSC 测定聚合物的结晶度时,样品的熔融热焓应该采用第二次升温过程的熔融热焓数据。这是因为初始样品的热历史以及应力史都会对随后升温过程有影响,需要升高到熔点以上消除这些影响。此外,DSC 还被用于聚对苯二甲酸乙二酯与聚乙烯结晶度的测定^[10,11]。

该实验可使学生掌握 DSC 测定聚合物结晶度的方法及原理,熟悉结晶度概念,有助于学生深入理解结晶聚合物的结构与其性能之间的关系。

2.4 壳聚糖/明胶共混薄膜相容性的表征

壳聚糖(Chitosan)是一种阳离子聚电解质,具有良好的生物可降解性,然而壳聚糖分子柔顺性差成膜性能不好且脆性大,极大限制了其在食品医药等领域的应用。通过物理共混可以有效地改善其成膜性及其力学性能。共混组分之间的相容性是共混改性的关键。研究表明,DSC 是表征高分子共混相容性的有效方法^[12]。图 4 给出了壳聚糖、明胶(Gelatin)以及质量比为 1:2 的壳聚糖/明胶共混薄膜的 DSC

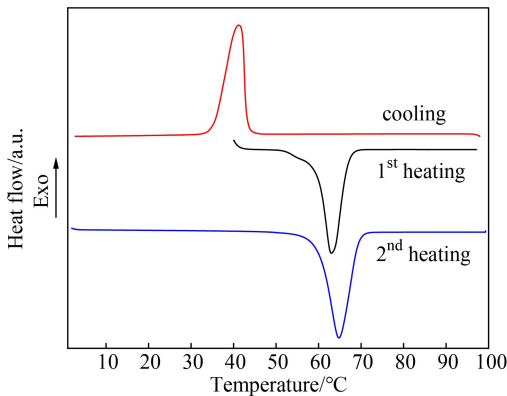


图 3 聚乙二醇的 DSC 谱图
Figure 3 DSC thermograms of PEG

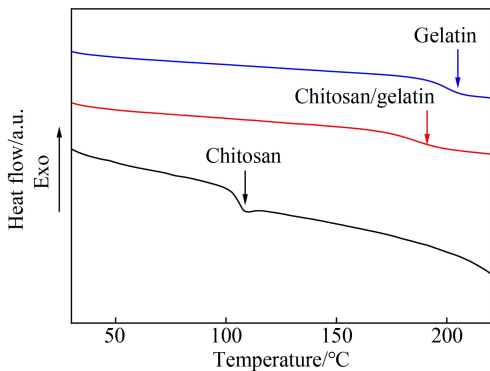


图 4 壳聚糖、明胶及壳聚糖/明胶共混薄膜的 DSC 谱图
Figure 4 DSC thermograms of chitosan, gelatin and chitosan/gelatin blend films

谱图。从该图中可以看到,壳聚糖薄膜的玻璃化转变温度在 105℃左右,明胶薄膜的玻璃化转变温度在 200℃左右,而共混薄膜只表现出一个玻璃化转变,大约在 180℃左右,介于两种本体聚合物的转变温度之间。共混薄膜只有一个玻璃化转变,说明共混体系中只存在一种链段,这表明壳聚糖与明胶在分子水平上具有良好的相容性。究其原因在于壳聚糖分子与明胶分子间存在着大量的氢键以及静电作用^[13]。

通过上述实验,可以使学生掌初步掌握 DSC 表征高分子共混相容性的方法及其原理,了解共混高分子之间的相互作用及其作用机理,增加对生物大分子复杂结构体系的认识。

3 结语

分子运动是联系聚合物结构与性能的桥梁,也是高分子物理课程的核心内容。聚合物具有复杂的多层次性结构,导致其分子运动的多重性和复杂性,而分子运动状态的改变则引起了聚合物的多重转变行为,相关的知识点多且抽象,学生难以理解和准确把握。DSC 是表征聚合物分子运动的有效手段。将 DSC 引入到高分子物理实验教学中,通过设置不同种类的实验项目,拓宽了 DSC 的应用范围,加深了学生对于聚合物分子运动与转变的理解,极大地调动了学生的学习兴趣,提高了学生实验技能,为培养学生运用高分子专业知识进行分析问题和解决问题的能力打下坚实基础。

参考文献:

- [1] 安立佳,陈尔强,崔树勋等. 高分子学报,2019,50(10):1047~1067.
- [2] 杨玉良,张红东. 高分子学报,2020,51(1):87~90.

[3] 何平笙,杨海洋,朱平平. 化学通报,2010,(1):88~92.

[4] 漆宗能. 化学通报,1979,(4):66~76.

[5] 赵成吉. 广东化工,2017,44(16):247~268.

[6] 陈咏萱,周东山,胡文兵. 高分子学报,2021,52(4):423~444.

[7] 曹开宇,高歌. 化学教育,2019,40(20):31~34.

[8] 刘耀,乔从德,高分子通报,2012,(3):116~126.

[9] 侯斌,刘文华,樊祥琳,郑莉,曹树东. 理化检验-物理分册,2007,43(9):452~457.

[10] 卢善真,魏京瑞,沈品金. 苏州丝绸工学院学报,1984,(2):55~61.

[11] 梁基照. 塑料通讯,1994,(3):23~25.

[12] 解孝林,吴大诚,谢新光,李瑞霞. 中国塑料,1995,9(4):36~39.

[13] Sionkowska A, Wisniewski M, Skopinska J, Kennedy C J, Wess T J. Biomaterials, 2004, 25(5):795~801.

Application of Differential Scanning Calorimetry in Polymer Physics Experiments Teaching

QIAO Cong-de^{*}, YANG Wen-ke, LIU Qin-ze, YAO Jin-shui

(School of Materials Science and Engineering, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, China)

Abstract: Differential scanning calorimetry (DSC) is a classical project in the course of polymer physics experiments. The traditional DSC teaching experiment is only to determine the melting point or glass transition temperature of polymer separately. The experiment content is single and lacks systematicness. In this paper, several sets of comprehensive experimental projects, including thermal transition, physical aging, crystallinity measurement and compatibility characterization experiments are designed through the design and expansion of the original experiment content based on the application of DSC in the polymer physics experiments. The setting of the experiments can help students to understand the principle and method of DSC analysis, learn to apply the method to systematically study the molecular movement and transition of polymer, stimulate their enthusiasm for learning, and develop the ability to use relevant knowledge to analyze and solve practical problems.

Key words: Differential scanning calorimetry method; Molecular movement and phase transition; Polymer physics experiments