

调制差示扫描量热法在高分子材料中的应用

王艳色,魏志勇,申凯华,李 杨*

(大连理工大学化工与环境生命学部高分子材料系,精细化工国家重点实验室,辽宁省高分子科学与工程重点实验室,辽宁省先进高分子材料工程实验室,大连 116024)

摘要:调制差示扫描量热法(MDSC)是在传统线性变温基础上叠加一个正弦震荡温度程序,将总热流量分解为可逆热流(热容成分)和不可逆热流(动力学成分),同时具有较高的灵敏度和分辨率,在研究高分子材料复杂相变时具有独特的优势。近年来,MDSC 在研究高分子材料的玻璃化转变、结晶-熔融、热容变化等领域得到了较为广泛的应用。本文对 MDSC 近年来在高分子材料中的最新研究应用做了详细介绍。

关键词:MDSC; 玻璃化转变; 半结晶聚合物; 比热; RAF

引言

差示扫描量热法(Differential scanning calorimetry,简称 DSC)是表征聚合物性能的一种非常快速有效的分析方法,在 高分子、化学品、食品和药物等领域有非常广泛的应用。调制差示扫描量热法(Modulated differential scanning calorimetry,简称 MDSC)是在上世纪 90 年代基于传统 DSC 发展起来的一种分析技术,与传统 DSC 不同在于,MDSC 同时使用两个升温速率:其一是线性升温速率,提供与传统 DSC 相类似的信息;另一是正弦或调制升温速率,可同时进行试样热容测量,利用傅里叶变换可将产生的热流量即时分解成热容成分和动力学成分(如公式 1 所示)。对 MDSC 而言,热容成分是可逆热流量(包括玻璃化转变、大部分的熔融等),而动力学成分是不可逆热流量(包括结晶、固化、挥发、分解、分子松弛和化学反应等)。MDSC 总热流信号是所有热转变的总和,与传统 DSC 相同。与传统 DSC 相比,MDSC 有以下几个优点^[1~9]:(1)能够通过温度调制将总热流拆分为可逆热流和不可逆热流,从而可以分离相互覆盖的转变;(2)同时具有较高的灵敏度和分辨率,因而在检测较弱转变时更具优势;(3)准确测定聚合物的初始结晶度;(4)能够直接测量比热容;(5)能够实现在反应或动力学过程热容变化的准等温测量。

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (1)$$

式中: $\frac{dH}{dt}$ 为因线性升温速率而产生的总热流量,等于在相同平均升温速率下的传统 DSC 的总热流量; C_p 为总热流量的热容成分,正是由反映调制升温速率的热流量计算的; $\frac{dT}{dt}$ 为测得的升温速率,同时具有线性和调制成分; $f(T, t)$ 为总热流量的动力学成分,由总的信号与热容成分之差计算所得; $C_p \frac{dT}{dt}$ 为总热流量的可逆热流成分。

近年来,MDSC 备受高分子界科研人员的青睐,在研究高分子材料的玻璃化转变、结晶-熔融、热容变化等领域得到了较为广泛的应用,得到了大量传统 DSC 所难以检测的数据,使一些难以理解的现象得到

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.03.003

收稿:2015-08-05;修回:2015-10-29;

基金项目:中央高校基本科研业务费(DUT13RC208),国家自然科学基金(21174021);

作者简介:王艳色(1985—),女,博士研究生,研究方向为高分子材料热性能表征与研究;

* 通讯联系人,E-mail: liyang@dlut.edu.cn.

了解释说明。下文将对 MDSC 近年来在 高分子材料中的最新研究应用做详细介绍。

1 玻璃化转变及热焓松弛的精确测量

测量玻璃化转变和玻璃化转变温度(T_g)是 DSC 技术中最常见的应用,对于无定形高分子来说,其物理性质随着时间会发生变化,样品向平衡态松弛(热焓松弛),热焓松弛伴随着玻璃化转变过程在传统 DSC 热流曲线上形成叠加。为了得到准确的 T_g ,一般先要将样品加热至 T_g 以上去除热历史,降温后再次升温测试,取第二次升温曲线来标定 T_g 。然而,并非所有的样品都能去除热历史后二次升温测试,例如热固性聚合物等。MDSC 能够通过温度调制将总热流拆分为可逆热流和不可逆热流,热焓松弛属于不可逆过程,出现在不可逆热流中,而玻璃化转变属于可逆过程,出现在可逆热流中,从而得到准确的 T_g 。

蒙根^[10]采用 MDSC 测定了 ABS 树脂(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂)及其共混物基体树脂的 T_g ,并研究了 ABS 树脂的升温过程与基础升温速率、调制振幅的相关性。MDSC 总热流曲线与传统 DSC 热流曲线相同,在可逆热流中检测到了 ABS 的玻璃化转变,在不可逆热流曲线 T_g 附近出现了热焓松弛的吸热峰,MDSC 将这两种转变进行了分离,更精确地测定了 ABS 树脂的 T_g 为 109.06℃,而不是总热流曲线得到的 106.09℃(如图 1 所示)。Li 等^[11]采用 MDSC 和红外光谱(FT-IR)探究了具有不同缠结度的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的玻璃化转变过程,研究发现:采用冷冻干燥法制备的 PMMA 的 MDSC 可逆热流曲线中出现了两个玻璃化转变,分别对应于柔性无定形区和刚性无定形区,这一发现与半结晶聚合物的特点相似。殷先泽^[12]、Liu^[13]、Christopher 等^[14]则分别采用 MDSC 精确测定了核/壳纳米复合粒子填充聚苯乙烯、聚醚砜/磺化聚醚砜膜和胶乳基纳米复合膜的 T_g ,有效避免了聚合物的热历史对 T_g 测试的影响。

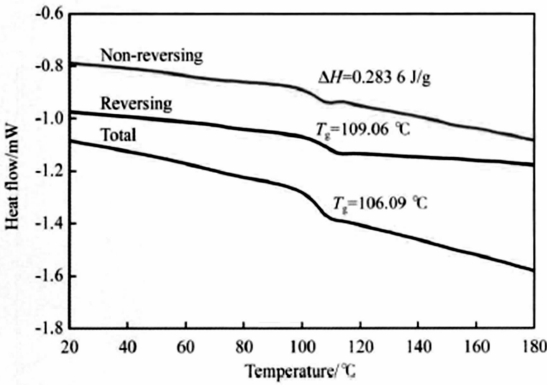


图 1 ABS 树脂的 MDSC 升温曲线
Figure 1 Modulated differential scanning calorimetry (MDSC) heating curves of ABS resin

2 半结晶聚合物的研究

DSC 应用于半结晶聚合物结晶-熔融的研究已有较长的历史,然而传统 DSC 有时会带给人们错误的结果,比如对初始结晶度的测试误差可高达 50%。为了得到准确的初始结晶度和结晶焓,需要将 DSC、XRD 和 NMR 等几种技术结合起来,费时费力。一般来说,结晶属于不可逆过程,出现在不可逆热流中,而大部分的熔融属于可逆过程,出现在可逆热流中。MDSC 是用于分析聚合物结晶-熔融过程非常有效和可靠的方法。

2.1 半结晶聚合物初始结晶度的测量

传统 DSC 只有一条总热流曲线,在判断半结晶聚合物初始结晶度上会出现较大的偏差(如图 2 所示)^[15],这主要是由于大多数的半结晶聚合物在升温过程中会经历“沉默结晶过程”,而传统 DSC 测量的

是聚合物在一定温度和时间出现的热流效应的总和,而聚合物晶体熔融和结晶可能会同时发生,因而会发生吸热峰和放热峰的叠加。MDSC 可以将熔融和结晶过程分离成可逆热流和不可逆热流的信号,从而得到准确的初始结晶度。

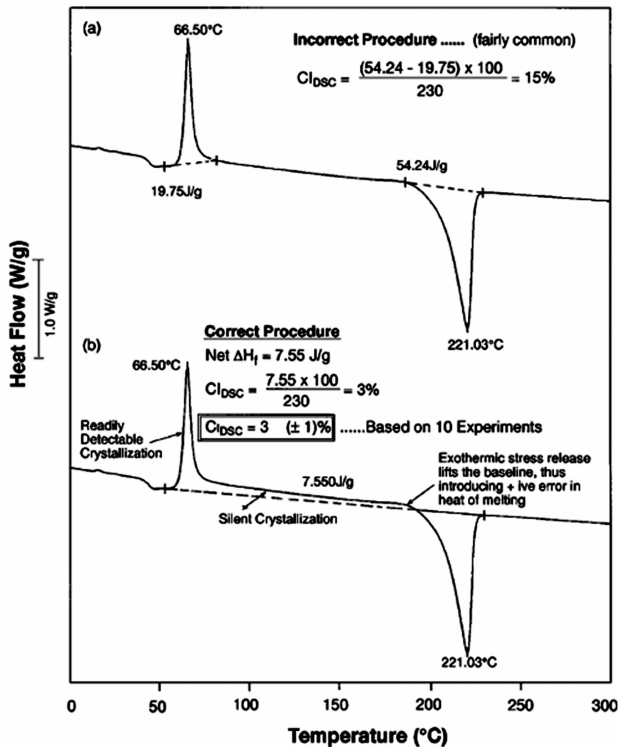


图 2 淬火尼龙 6 的结晶度测定

Figure 2 DSC crystallinity of an efficiently quenched nylon 6

程克梅等^[16]采用传统 DSC 和 MDSC 研究了氟橡胶 F₂₃₁₄ [偏氟乙烯 (VDF2) 和三氟氯乙烯 (CTFE) 单体的 1:4 共聚物] 的初始结晶度, MDSC 结果显示, F₂₃₁₄ 的固有结晶度很小, DSC 所测得的熔融吸热峰主要是由冷结晶和热熔松弛导致的。在塑料成型过程中, 结晶性高分子的结晶度是决定产品最终性能的重要因素, 王松杰等^[17]采用 MDSC 得到了聚丙烯注塑制品的初始结晶度, 分析了在熔融过程中可逆与不可逆热流所对应的大分子结构及运动特征, 结合注塑成型的特点对其工艺进行控制, 使材料性能得到优化。解云川等^[18]为探索和建立测量聚乙烯结晶度的标准方法, 采用 MDSC 对不同聚乙烯的固有结晶度进行了分析测定, 研究了聚乙烯在熔融过程中可逆和不可逆热流所对应的可能的大分子结构及运动特征, 准确测定了不同聚乙烯的固有结晶度。

2.2 半结晶聚合物结晶-熔融过程的研究

半结晶聚合物的结晶-熔融过程比较复杂, 可能包括冷结晶、重结晶、结晶完善、与次晶有关的热转变等。MDSC 能把一些重叠的转变分离开来, 常用来研究半结晶聚合物的结晶-熔融过程。

颜婧等^[19]研究了多壁碳纳米管 MWNT 在尼龙 6 基体中的异相成核作用, 如图 3 所示, MDSC 可逆升温曲线有两个熔融峰, 不可逆升温曲线呈现一个吸热峰和一个放热峰, 说明在低温处有结晶行为, 升温曲线中第一个熔融峰是低温结晶与熔融共同作用的结果, 在较低温度, 完善度较低的晶体先熔融, 熔融的同时发生了再结晶得到完善度较高的晶体, 这些完善度较高的晶体则在高温处与复合材料原本产生的完善度高的晶体一起熔融, 即复合材料在升温过程中出现了熔融-结晶-再熔融的过程。Wei 等^[20]采用 MDSC 考察了聚乳酸 PLA 经退火处理后退火峰的形成以及 PLA 微观结构的变化。孔杰等^[21]则采用 MDSC 研究了聚乙烯在溶液及熔体环境下的结晶行为、晶体可逆和不可逆热流的变化特点及其与结晶度

的关系。Wan 等^[22]采用 MDSC 表征了聚酰胺/粘土在不同退火条件下形成的结晶,通过对比升温曲线上可逆热流和不可逆热流吸热峰的大小和位置推断了粘土对结晶的影响。

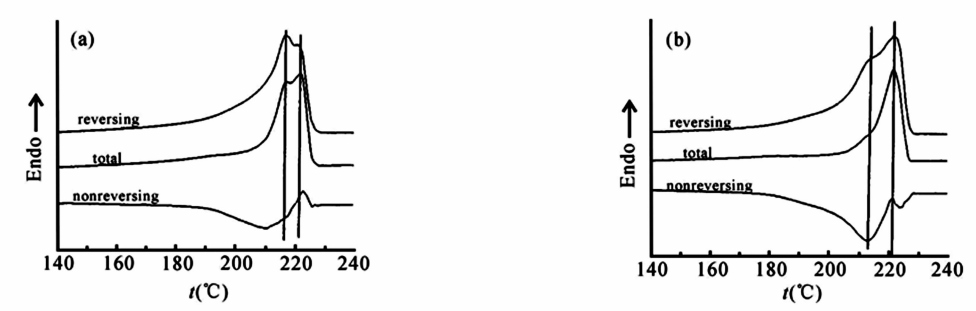


图 3 PA6/MWNT(0.07%)纳米复合材料(a)和纯 PA6(b)的 MDSC 熔融曲线

Figure 3 Melting curves of (a) PA6/MWNT (0.07%) nanocomposites and (b) pure PA6 by MDSC

3 准等温模式下高分子的结构变化研究

在研究聚合物动力学过程的反应速率和反应程度时,经常会选择等温模式。对于传统 DSC 来说,此时升温速率为零,即热容项为零。而 MDSC 对试样同时施加两个升温速率,平均升温速率设为零,则平均温度保持恒定,而振幅不为零,即调制升温速率不为零,此时便可测量热容和恒温过程、动力学过程(如结晶、化学反应)的热容变化,这种测试模式即为准等温模式(Quasi-isothermal),在研究高分子的结构变化方面有独特的优势。

3.1 热容值的准确测量

传统 DSC 测量材料的比热容需要在相同的条件下连续进行三次实验:(1)空样品皿的基线扫描;(2)校准扫描;(3)样品扫描。完成三次实验往往需要很长的时间,而且准确率较低($\pm 10\%$)。MDSC 测量热容的一个重要优点在于,为得到一个精确的热容值不需要一个稳定的基线,可逆热容的测量仅仅根据调制热流信号的振幅,而不是它的平均值^[23,24]。

Schick 等^[25,26]采用 MDSC 中的准等温模式研究了聚己内酯 PCL 的结晶过程,试样首先在 70°C 预熔,然后以 $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 降温至 55°C 进行准等温结晶,振幅为 0.5°C ,调制周期从 20s 到 1200s 不等。结晶过程结束后将试样以 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 70°C ,试样完全熔融,将熔融焓与 100% 结晶 PCL 熔融焓进行对比,得到了 PCL 的结晶度,绘制出了热容与时间和频率的关系曲线,如图 4 所示。

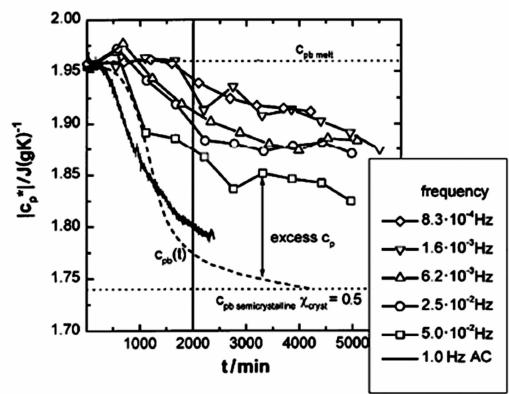


图 4 PCL 在 55°C 等温结晶时热容与时间和频率的关系曲线

Figure 4 Modulus of complex heat capacity during crystallization of PCL at 55°C

3.2 聚合物 RAF 的研究

半结晶聚合物一般常被描述为由结晶区(crystalline layer)和无定形区(non-crystalline layer)构成,即“two-phase model”。但是,人们在对半结晶聚合物进行 DSC 测试时常会发现:在玻璃化转变附近的热焓松弛强度明显低于无定形聚合物,这是“two-phase model”所不能解释的,研究发现这是由于在半结晶聚合物中存在一种刚性无定形组分(rigid amorphous fraction, RAF)。研究表明,RAF 是位于聚合物结晶区和无定形区界面处的具有纳米尺度的一种特殊结构,在 T_g 以上时 RAF 依旧是无定形结构且保持玻璃态存在,如图 5 所示^[26~31]。RAF 的形成和消失有非常强的时间和温度依赖性,因而可以通过改变 MDSC 的测试条件来检测 RAF 的变化。

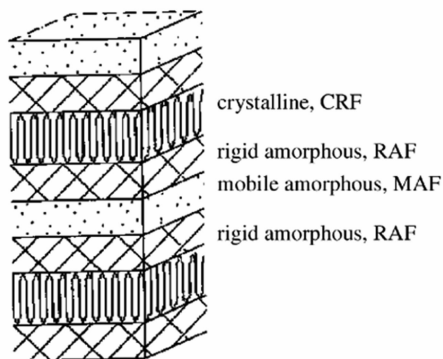


图 5 晶体、RAF 和 MAF 排列示意图

Figure 5 Schematic sketch of the arrangement of crystalline, rigid amorphous and mobile amorphous fractions in a lamellae stack

Schick 等^[26]采用准等温结晶模式和步阶熔融模式研究了聚碳酸酯(PC)、聚- β -羟丁酸(PHB)和间规聚丙烯(sPP)中 RAF 的形成和消失。结果表明:所有的 RAF 都是在等温结晶中形成的,同时,伴随着最小晶体熔融的开始,RAF 逐渐消失。Wunderlich 等^[32~34]采用传统 DSC 和 MDSC 准等温模式考察了半结晶聚合物脂肪族尼龙 66 的不可逆、可逆和可逆动力学相转变行为,研究清晰的展示了尼龙 66 从玻璃态加热至高弹态过程中所发生的转变,实验检测到了柔性无定形组分(mobile amorphous fraction, MAF)和刚性无定形组分 RAF 的玻璃化转变温度分别在 50°C 和 97°C ,并解释了 RAF 的存在对试样玻璃化转变过程和结晶熔融过程的影响,这是传统 DSC 所得不到的。Cebe 的研究团队也在这方面做了大量的工作^[35~38],先后采用 MDSC 准等温模式对对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等半结晶聚合物中 RAF 的形成和消失机理进行了研究。在准等温步阶降温模式下,聚合物首先发生了结晶行为,晶体的生成降低了晶体表面聚合物链的柔顺性,RAF 沿着晶体表面向外生长,表现为玻璃态,在可逆热流曲线中呈现一个对应的 T_g ,当随后升温至 T_g 以上时,RAF 又会由玻璃态转变为高弹态,在晶体熔融前 RAF 逐渐完全转化为 MAF,而此时晶体部分保持不变。PET 准等温降温之后准等温升温过程中 RAF 含量与温度的关系曲线如图 6 所示^[35]。Righetti 等^[39]采用 MDSC 准等温模式和非等温模式考察了聚乳酸 PLA 的三相结构:结晶相、RAF 和 MAF。研究表明,三相组分的相对含量取决于 PLA 的结晶条件,RAF 的形成依赖于聚合物链的柔顺性。可以说,MDSC 为研究半结晶聚合物在熔融和结晶过程中 RAF 的定量分析打开了一扇门。

4 小结

综上所述,近年来 MDSC 在研究高分子材料的玻璃化转变、结晶、熔融等复杂相变领域取得了较大的进步,对人们认识高分子材料的本质发挥了非常重要的作用。将 MDSC 与其它先进的检测手段联合应用于高分子研究将是未来的发展趋势。

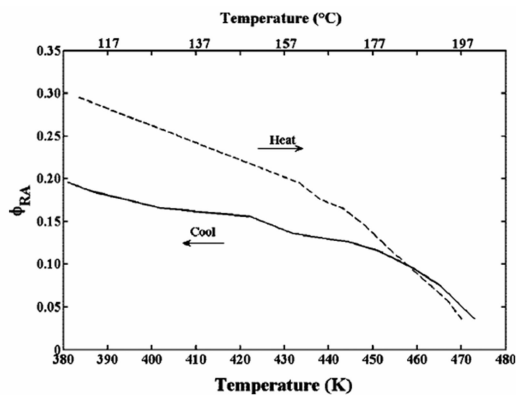


图 6 PET 准等温降温(实线)和之后准等温升温(虚线)过程中 RAF 含量与温度的关系曲线
Figure 6 RAF, φ_{RA} , vs temperature during quasi-isothermal cooling (solid line) and subsequent quasi-isothermal reheating (dashed line) of PET

虽然 MDSC 技术先进,但是,MDSC 测试效率较低(基础升温速率慢),不能完全替代传统 DSC,一般先进行传统 DSC 测试,当结果难以解释和分辨时才需进行 MDSC 测试。其次,MDSC 测试条件的选择要求较高,主要包括:升温速率、调制周期、调制振幅等,测试条件的选择直接影响结果的准确性,需要有丰富的经验积累才能得到有价值的数

参考文献:

- [1] 徐颖,张勇. 分析仪器, 2010, (3): 57~60.
- [2] Schick C. Anal Bioanal Chem, 2009, 395(6):1589~1611.
- [3] Reading M, Elliott D, Hill V. Proceedings of the 21st North American Thermal Analytical Society, 1992, 145~150.
- [4] Vyazovkin S. Anal. Chem., 2010, 82(12): 4936~4949.
- [5] 陆立明. 高分子通报, 2009, (3): 62~74.
- [6] 解云川, 范晓东. 高分子通报, 2004, (2): 67~74.
- [7] Pratap A, Sharma K. J Therm Anal Cal, 2012, 107(1): 171~182.
- [8] Danley R L. Thermochimica Acta, 2003, 402(1/2): 91~98.
- [9] 陈坚, 杨永进, 周庆华. 实验室科学, 2011, 14(6): 97~106.
- [10] 蒙根. 石油化工, 2009, 38(12): 1342~1345.
- [11] Li N, Yang Q, Huang Y, Zhang Q, Zhao W. J Polym Res, 2014, 21(4): 1~10.
- [12] 殷先泽, 谭业强, 林雷, 宋义虎, 郑强. 高分子学报, 2012, (11): 1335~1341.
- [13] Liu J, Liu S, Yang J. J Macromol Sci Part B: Polym Phys, 2013, 52(2): 373~382.
- [14] Plummer C, Ruggerone R, Negrete-Herrera N, Bourgeat-Lami E, Manson J. Macromol Symp, 2010, 294~1: 1~10.
- [15] Khanna Y P, Kuhn W P. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1997, 35(14): 2219~2231.
- [16] 程克梅, 舒远杰, 周建华, 郝莹, 左玉芬. 含能材料, 2005, 13(4): 232~237.
- [17] 王松杰, 韩健, 申长雨, 陈静波. 塑料科技, 2007, 35(1): 70~72.
- [18] 解云川, 张乾, 范晓东. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(3): 179~186.
- [19] 颜婧, 黄世琳, 刘正英, 尹朝露, 杨鸣波. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(2): 82~86.
- [20] Wei Z, Song P, Zhou C, Chen G, Chang Y, Li J. Polymer, 2013, 54(13): 3377~3384.
- [21] 孔杰, 范晓东, 解云川, 贾味. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(1): 240~243.
- [22] Wan T, Du Tao, Wang B, Zeng W, Clifford M. Polym Compos, 2012, 33(12): 2271~2276.
- [23] 胡玉华, 吐伟, 汪梅影. 润滑油与燃料, 2013, 23(116): 33~36.
- [24] 鲁红, 冯大春, 杨继佑. 分析仪器, 2011, (3): 70~74.
- [25] Schick C, Merzlyakov M, Minakov A. J Therm Anal Cal, 2000, 59(1/2): 279~288.
- [26] Schick C, Wurm A, Mohammed A. Thermochimica Acta, 2003, 396(1/2): 119~132.
- [27] Albrecht T, Strobl G. Macromolecules, 1996, 29(2): 783~785.

- [28] Sharma V, Desai P, Abhiraman A S. J Appl Polym Sci, 1997, 65(13): 2603~2612.
- [29] Gupta V B. J. Appl. Polym. Sci. , 2002, 83(3): 586~609.
- [30] Di Lorenzo ML, Righetti MC, Cocca M, Wunderlich B. Macromolecules, 2010, 43(18): 7689~7694.
- [31] Zhuravlev E, Schmelzer JWP, Wunderlich B, Schick C. Polymer, 2011, 52(9): 1983~1997.
- [32] Wunderlich B. J Therm Anal Cal, 2008, 93(1): 7~17.
- [33] Qiu W, Habenschuss A, Wunderlich B. Polymer, 2007, 48(6): 1641~1650.
- [34] Wunderlich B. Pure Appl Chem, 2009, 81(10): 1931~1952.
- [35] Chen H, Cebe P. Macromolecules, 2009, 42(1): 288~292.
- [36] Xu H, Cebe P. Macromolecules, 2004, 37(8): 2797~2806.
- [37] Ma Q, Georgiev G, Cebe P. Polymer, 2011, 52(20): 4562~4570.
- [38] Ma Q, Mao B, Cebe P. Polymer, 2011, 52(14): 3190~3200.
- [39] Righetti M C, Tombari E. Thermochimica Acta, 2011, 522(1/2): 118~127.

Application of Modulated Differential Scanning Calorimetry in Polymer Research

WANG Yan-shai, WEI Zhi-yong, SHEN Kai-hua, LI Yang*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Key Laboratory of Polymer Science and Engineering of Liaoning Province, Liaoning Engineering Laboratory of Advanced Polymer Materials, Department of Polymer Science and Engineering, Faculty of Chemical, Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Modulated differential scanning calorimetry, MDSC, by adding a periodic temperature oscillation to the conventional DSC thermal program and performing suitable mathematical manipulations of the measured heat flow rate, the resultant heat flow signal could be separated into time dependent and time independent components. With high sensitivity and resolution, MDSC has unique advantages in the study of polymer materials complex phase transition. In recent years, MDSC has been widely used during the study of glass transition, crystalline-melting, heat capacity etc. The latest applications in polymer science in recent years were discussed.

Key words: MDSC; Glass transition; Semicrystalline polymers; Heat capacity; RAF