

调制式 DSC 在高聚物研究中的应用

解云川, 范晓东^{*}

(西北工业大学化学工程系, 西安 710072)

摘要:综述了一种新的热分析技术——调制式差示扫描量热法 (Modulated Differential Scanning Calorimetry)。对其工作原理、优点及在高聚物研究中的应用作了简介。

关键词:调制式 DSC (MDSC); 可逆热流; 不可逆热流; 高聚物的热表征

前言

差式扫描量热法 (DSC) 是一种将与物质内部相转变有关的热流作为时间和温度的函数进行测量的热分析技术。这些测量能提供大量物质的关于物理和化学的变化, 包括吸/放热、热容变化过程, 以及物质相转变的定量或定性的信息。它分析速度快, 样品用量少, 且制作简便, 对固液体皆适用, 有宽广的测温范围及优良的定量能力, 是最为广泛应用的热分析技术。但是, 传统 DSC 还存在有某些局限性, 如无法测量过程中的可逆和不可逆热流, 无法探测玻璃化转变和熔弛豫的重叠过程, 及熔融和结晶过程中的一些复杂吸热、放热现象等。

近来发展起来的一种新的热分析技术——调制式 DSC^[1], 不仅能提供与传统 DSC 相同的信息 (如相转变温度、熔融结晶焓、热容等), 而且能提供传统 DSC 所不能提供的很多独特信息^[2~4]。下面对调制式 DSC 的原则、优点以及在高聚物研究中的应用作一些介绍。

1 MDSC 的原理

在调制式 DSC 里, 使用与传统 DSC 相同的热流 DSC 传感装置, 但是其升温方式却不同。它是在传统的线性升温速率基础上叠加了一个正弦调制 (振荡) 温度波形以产生一个随时间连续增加但不是线性的升温模式 (见图 1)。把这个复杂的升温模式加到样品上的净影响等于在被测样品上同时进行两个测试——一个实施传统的线性速率 (基础的) 升温, 另一个则使用交变的正弦速率 (瞬间的) 升温^[2,3]。

这两个同时进行的测试的正确性依赖于三个由操作者选择的参数: (1) 基础升温速率 ($0 \sim 100^\circ\text{C}/\text{min}$); (2) 调制周期 ($10 \sim 100\text{s}$); (3) 调制的温度幅度 ($\pm 0.01 \sim 10^\circ\text{C}$)。

表 1 是 DSC/MDSC 主要信号的对比公式。

2 MDSC 的优点

2.1 解决了高分辨率与高灵敏度之间的矛盾

传统 DSC 要得到高的分辨率, 必须要用较多的试样和低的升温速率, 这就是说, 要得到高的分

作者简介:解云川 (1976—), 男, 现为西北工业大学化学工程系博士研究生, 师从范晓东教授, 主要进行聚烯烃的结晶性研究;

^{*} 通讯联系人

分辨率必须以降低灵敏度为代价,反之亦然。故传统 DSC 实际上是灵敏度和分辨率的一个折衷。

表 1 DSC/MDSC 主要信号对比

内容	DSC	MDSC
温度变化	$T(t)=T_0+\beta t$	$T(t)=T_0+\beta t+A_T\sin(\omega t)$
	其中: $T(t)$ =程序温度	A_T =温度调制幅度($\pm^{\circ}\text{C}$)
	T_0 =开始温度	$\omega=2\pi/P$, 调制频率(sec^{-1})
	β =线性升温速率($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	P =周期(sec)
瞬间热流	t =时间(min)	
	$dQ/dt=C_p(\beta)+f(t,T)$	$dQ/dt=C_p(\beta+A_T\omega\cos\omega t)+f(t,T)+A_K(\sin\omega t)$
	dQ/dt =进入试样的总热流	$(\beta+A_T\omega\cos\omega t)$ =测量得到的加温速率(dT/dt)
	C_p =可逆热容	$f(t,T)$ =没有温度调制的动力学响应
	T =绝对温度	A_K =对于温度调制的动力学响应幅度
	$C_p(\beta)$ =热容分量	
	$f(t,T)$ =动力学分量	

DSC 探测弱转变的能力取决于噪音的大小及基线的线性形状。噪音可以由取平均值得到有效的抑制,所以基线的线性优劣决定了 DSC 探测弱信号的能力。不同型号的 DSC 采用不同材料的加热炉,加上所通气体、实验材料的不同造成了基线保持线性的优劣。

调制式 DSC 采用两信号的比值来计算试样真实热容的变化,排除了这个问题。由于其特殊的升温模式,通过将样品同时处于两个不同的升温速率下——既有足够低的基础升温速率用以改善分辨率,又有较快的瞬间升温速率用以改善热流强度(提高灵敏度)。结果是在同一实验中实现了高分辨率和高灵敏度相结合。这是调制式 DSC 特有的优点之一。图 1 是调制热流、调制温度随时间变化的原始信号曲线。

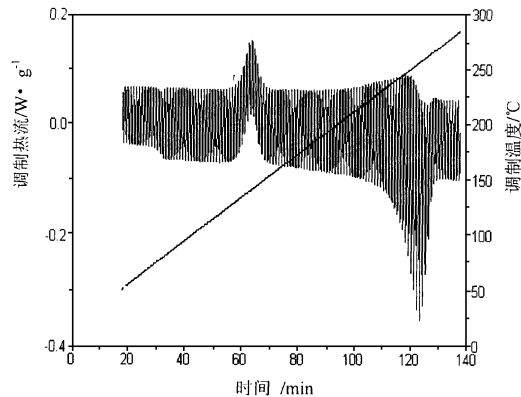


图 1 MDSC 的原始信号(骤冷 PET)

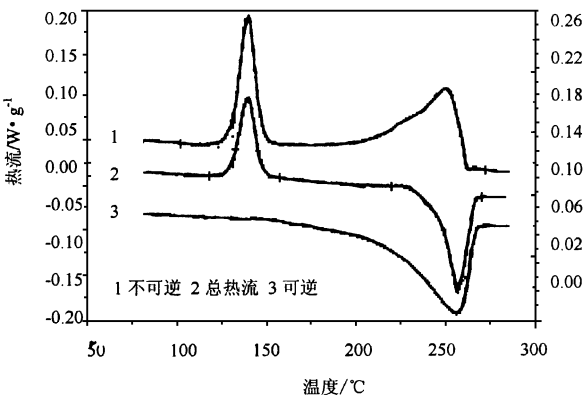


图 2 MDSC 总热流的分解曲线(骤冷 PET)

2.2 分离“总”热流中的可逆和不可逆热流信号

由调制式 DSC 得到的结果不仅提供了传统 DSC 可以提供的“总”热流,同时它把“总”热流分为与热容相关的(可逆的)和动力学相关的(不可逆的)分量。特别地,调制热流信号的傅立叶变换分析被用来连续计算一个等价于传统 DSC 中的“总”热流信号的热流平均值。热容是由调制的热流

幅度除以调制的升温速率的比值计算得到的。可逆的热流是由这个热容与平均升温速率的倍率决定的。最后,不可逆的热流是由“总”热流与可逆热流的差决定的。这个热流由样品中的动力学过程产生,有时被看作“潜热”。如图 2 所示,总热流(Total)可以被分解为可逆(Reversing)热流和不可逆(Non-reversing)热流,从而可以得到许多传统 DSC 所不能提供的信息。

3 MDSC 在高聚物中的应用

3.1 分离可逆和不可逆过程重叠的复杂热转变

3.1.1 研究复杂的玻璃化转变过程 许多高聚物(热固性、半结晶性)的相态转变由于包含复杂的热过程而难以分析,比如玻璃化转变中焓的弛豫、熔融前无定形部分的结晶或亚稳态晶体在熔融中的结晶。其中,玻璃化转变中焓的弛豫是一个与材料的热历史有关的吸热过程,在特定条件下,它使玻璃化转变象一个熔融过程。而调制式 DSC 通过其特有的技术,将热容相关的可逆热流与动力学相关的不可逆热流分离开来,从而解释了许多以前无法解释的现象^[4,5]。

图 2 是骤冷 PET 的 MDSC 曲线,在分离的不可逆热流曲线上,可以看到一个小的吸热峰,这是由于材料的热历史造成的焓的弛豫现象。但在总热流曲线上却看不到这一点,它是由于玻璃化转变与焓的弛豫过程相重叠造成,用传统 DSC 却无法探测。

一般来讲,物质内热时间变化效应,诸如焓的弛豫等,是通过在实验前对物质进行“热处理”来消除。然而,对于热固性物质,这类预处理却可以促进固化并影响结果。MDSC 避免了这个预处理过程,可以直接得到准确的信息。如图 3 所示 B 阶段环氧树脂的 MDSC 曲线,在 T_g 区域,由于体系吸热和玻璃化转变紧靠在一起造成分析困难。通过调制式 DSC 同时测量总热流和热容,并分离热流信号为可逆和不可逆两部分,可以把玻璃化转变(与热容相关的可逆现象)与焓的弛豫区别开来,为精确分析该转变过程提供了实验依据。

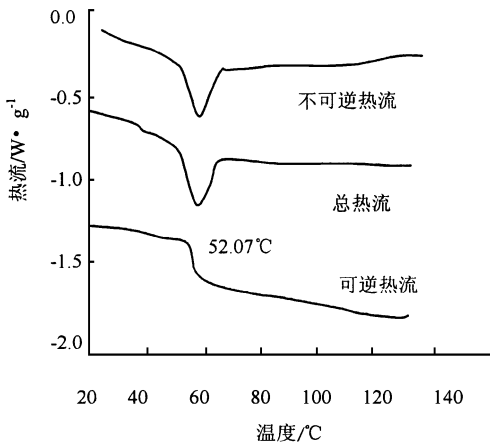


图 3 B 阶段环氧树脂的 MDSC 曲线

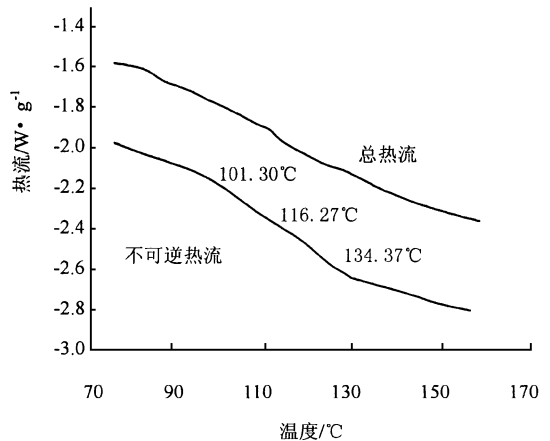


图 4 玻纤增强复合材料的 MDSC 曲线

众所周知,用传统 DSC 很难测定填充物或纤维增强的高聚物的 T_g ,因为它的测定是源于热容的变化,而填充物减弱了这个变化。但调制式 DSC 高的灵敏度允许它能检测到这些微弱的转变。图 4 是用 MDSC 测定玻纤增强复合材料 T_g 的结果。显然,从总热流上看不出玻璃化转变,而通过将总热流分解为可逆和不可逆部分后,在可逆曲线上出现了明显的玻璃化转变(116°C 附近)。图 5

所示含有不同量湿气的尼龙通过 MDSC 测量后都清楚地观察到了玻璃化转变温度区域。

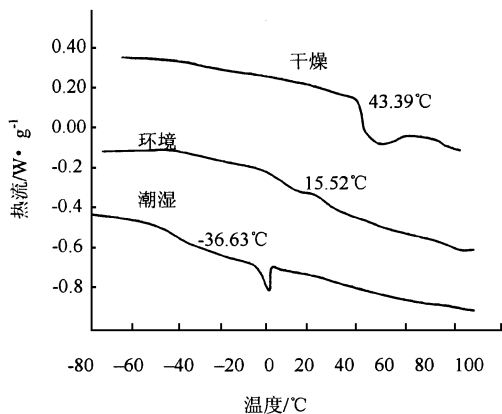


图 5 湿气对尼龙 T_g 影响的 MDSC 曲线

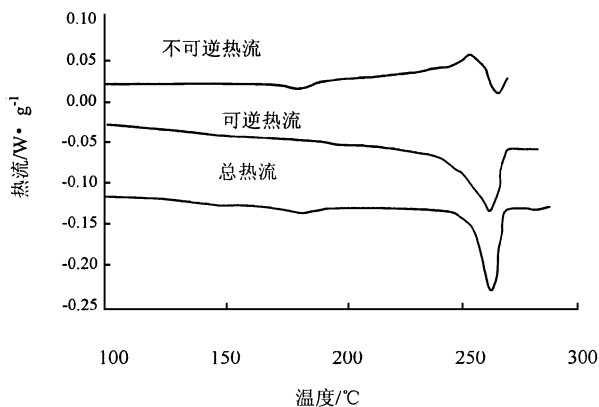


图 6 熔融过程中多重相转变的 MDSC 曲线

类似的采用 MDSC 进行关于复杂 T_g 转变研究的例子还有很多。如 Kotera^[6] 等采用调制式 DSC 研究了芳香族聚酰胺酸转变为聚酰亚胺的过程, 包括溶剂的挥发、样品的结晶等复杂重叠过程, 从可逆过程热流中得到了隐藏在总热流中的 T_g 。Karger-Kocsis^[7] 等人利用 MDSC 研究了无定形聚酯在冷拉成颈过程中的形态变化, 发现随着变形速率的增加, 隐藏的 T_g 向高温方向移动。

3.1.2 研究结晶-熔融过程 许多高聚物的结晶-熔融过程是一个很复杂的、包含多重相转变的过程(包括重结晶、与次晶有关的热转变等), MDSC 具有高的分辨率和灵敏度, 并且能把一些互为重叠的可逆、不可逆现象分离开来, 是研究这个过程的有力手段。

Zhenhua Yuan^[8] 等人用 MDSC 研究了间同立构 PS 的多重熔融过程, 发现在熔融区同时存在熔融、重结晶、再熔融现象, 这是由于 PS 的次晶结构存在所造成的, 通过 MDSC 可以将这些重叠的现象区分开来。如图 6 所示, Sauer^[9] 将 MDSC 应用于高聚物在熔融和结晶过程中的多重吸热峰研究, 发现熔融过程中的确存在多重相转变。

Chen^[10] 等用 MDSC 研究了一种聚酯-亚胺的结晶动力学, 结果表明, MDSC 提高了检测玻璃化转变的灵敏度, 对于测量热效应及分析隐藏的动力学和热力学是一种很有效的手段。Dickie^[11] 用 MDSC 研究了工程热塑 PU 的结晶熔融过程。

Okazaki^[12]、Pak^[13]、Cser^[14]、Wunderlich^[15] 用 MDSC 分别研究了高聚物中的可逆熔融过程, 而 Toda^[16~18] 将 MDSC 应用到高聚物的晶体生长上, 分析了 PE 结晶过程的转变热力学。

3.1.3 研究其它热转变过程 在研究高聚物固化动力学方面, DSC 本身就是一个有力的工具。MDSC 通过其分离可逆和不可逆热流的特殊能力, 能更深入地进行研究。如 Xiao Hu^[19] 等用 MDSC 研究了嵌段聚氨酯的固化, 发现在主放热峰之前有一隐藏的吸热峰, 这是由聚氨酯硬段次晶的有序-无序转变造成的, 它隐藏在主放热峰之下, 通过 MDSC 在可逆热流曲线上反映了出来。

MDSC 还被应用于研究高聚物的热老化过程。如 Hourston^[20] 采用 MDSC 研究了 PS 的物理老化过程, 发现退火温度与松弛焓之间存在一定的关系(如图 7 示)。而宋锐^[21] 则用 MDSC 研究了物理老化对无规 PS 的多种性能的影响。

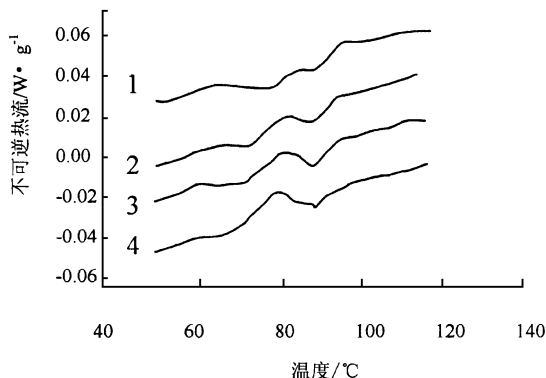


图7 不同温度下老化PS的不可逆热流

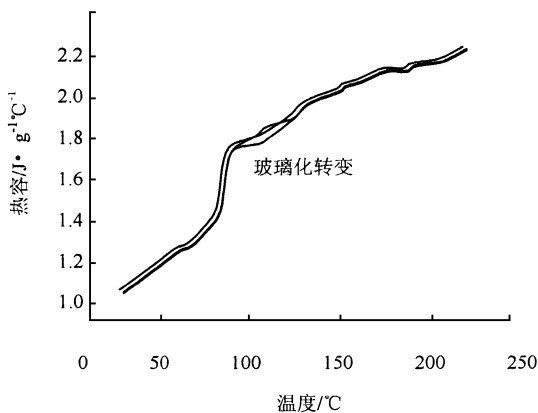


图8 MDSC 测量热容曲线

3.2 在单一的实验中直接测量热容和热流

用传统的 DSC 测量热容 (C_p) 是一个需要多次重复实验的过程并要考虑到操作者的专业技能, 因为实验条件的选择对结果有较大影响。MDSC 则提供了直接测量热容并且可以在很慢的升温速率下进行测量^[22, 23]。MDSC 还可以测量在特定转变中的热容变化, 其原理多有介绍^[22~24]。用蓝宝石 (Al_2O_3) 做热容校正时, MDSC 计算热容的公式为^[25]:

$$(C_s - C_r) = K_{cp} A_{HF} / (\omega A_{Ts})$$

式中, A_{HF} 是热流差值的幅度, K_{cp} 是热容测量校正常数。也就是说, 仅用一次实验, MDSC 就可以测定热容及热容的变化。

图8是用 MDSC 三次测定聚苯乙烯热容值的结果。实验表明, 与传统的 DSC 相比, 用调制式 DSC 测定热容不仅可以减少实验次数, 还可以得到更为精准的结果。Androsch^[26]、Toda^[27] 等用 MDSC 研究了热容的测定, 证实它是一种简单有效的测定热容的工具。

Swier^[28] 通过用 MDSC 监控环氧-胺体系固化过程中的热容变化, 得到了关于反应动力学的大量信息。

3.3 准确测定高聚物的初始结晶度

由于高聚物在受热时会发生聚集态的改变 (如重结晶、晶体结构的变化), 使传统 DSC 在测定初始结晶度中的适应性受到了怀疑, 因为它只能测量“总”热流而不能确定在升温过程中形成的结晶性的量。同时结晶和熔融使得传统 DSC 测量试样的初始结晶度变得不可能。而 MDSC 能够将不可逆的结晶热焓与可逆的融化热焓分离开来以提供应归结于初始结晶度的热焓。

图9和图10是分别由传统 DSC 和 MDSC 测定骤冷 PET 的初始结晶度。传统 DSC 的结果显示了3个转变, 67°C时的一个玻璃化转变, 126°C时的一个冷结晶和 239°C时的一个晶体熔融。比较图中冷结晶和熔融相关的热焓, 表明在骤冷后样品的初始结晶度为 $(50.77 - 36.59 = 14.187 \text{ J/g})$ 。然而, 这个结果与 X 射线衍射实验得到的结果不一致。且在理论上也是无法解释的 (骤冷的 PET 的初始结晶度应接近于 0)。

相反, 在图10中比较 MDSC 的可逆和不可逆信号, 表明初始结晶度近似于 0 (134.3~134.6)。实际 X 射线衍射的研究证实, 在骤冷的试样中不存在结晶结构。

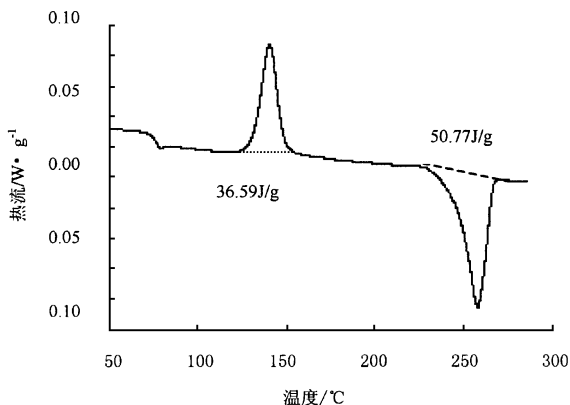


图 9 传统 DSC 测量初始结晶度

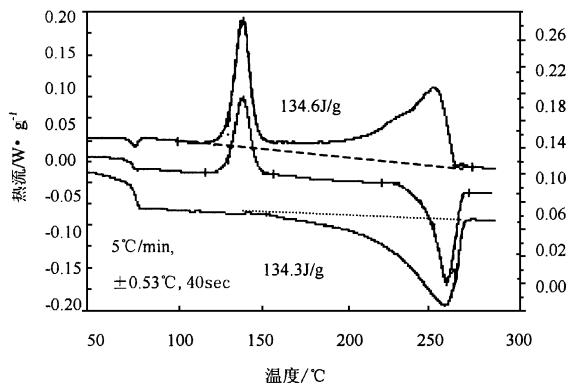


图 10 MDSC 测定初始结晶度

3.4 直接测量热传导系数

在某些特殊应用中评价高聚物的热传导性能很重要。如前所述,调制式 DSC 可以迅速地测量热容并可检测其随温度的变化,而热容和热传导系数是相关的性能。所以调制式 DSC 可以利用 algebraic 公式计算范围在 $0.1 \sim 1.5 \text{ W/}^\circ\text{C} \cdot \text{m}$ 的绝热物质(如高聚物、玻璃、陶瓷)的热传导系数。这个测量不需要 DSC 系统的任何变化,就可以得到与公认的 ASTM 程序等效的精确度和准确度。

4 MDSC 在其它领域中的应用

调制式 DSC 在其它领域中的应用也很多。在制药行业中,尽管 DSC 的应用很广^[29],而近年来发展起来的 MDSC,作为一种具有高分辨率和高灵敏度的热分析工具,应用更为广泛。如 Duncan 等人^[30]通过调制式 DSC 方便、准确地测定了热容, T_g 和松弛吸热峰,以评价无定形乳糖的松弛行为,得到了较好的结果(如图 11 所示)。

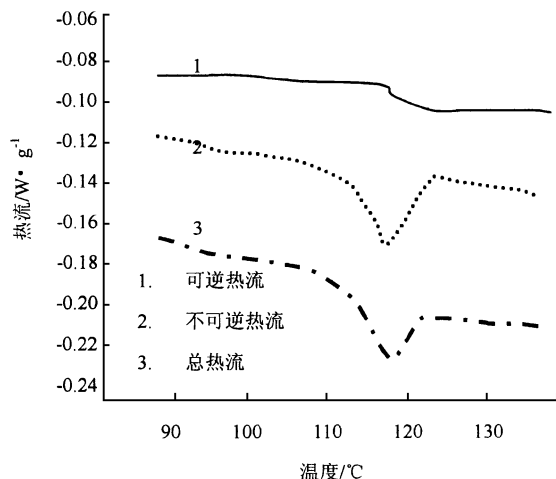


图 11 无定形乳糖的 MDSC 曲线

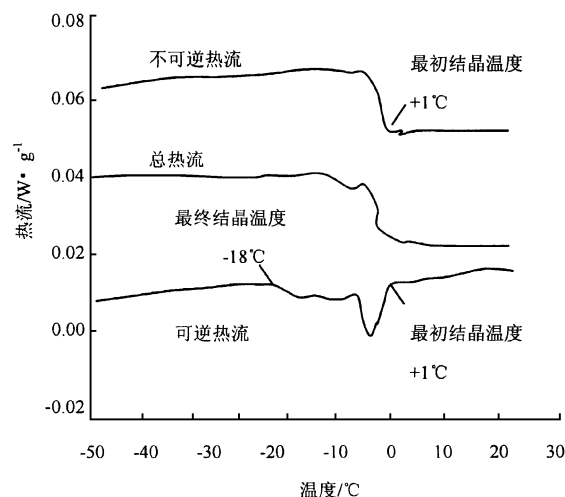


图 12 热油冷却行为的 MDSC 曲线

在石油化工行业,调制式 DSC 作为一种可靠性比较高的测定仪器,被用来控制石油及其相关产品的质量。石油是一个很复杂的体系,其分子量范围很广,造成其相关转变范围宽广,因此,迅速、精确地测定其转变温度范围,对其产品质量及深加工都极其重要。

图 12^[31]证实了 MDSC 确定热油最终结晶温度的能力。在冷却的过程中,由于燃油中不同分子量组分结晶的影响,导致传统 DSC(总热流)表现出一个宽广的转变区域,从而只能测出最初结晶温度(Cloud Point),而调制式 DSC 不仅检测出了最初结晶温度,还检测到了最终结晶温度(Pour Point)。

在食品工业中,研究人员对保持冷冻食品的长期稳定性非常感兴趣。理想情况下,食品应在 T_g 以下保持一定时间,使其物理和化学性质不变,因而,食品工业需测定冷冻,储存和构成对 T_g 的影响。但食品同时又是一种复杂的混合物,在 T_g 附近的比热变化小,易被其它大的转变所覆盖。MDSC 凭借其高的灵敏度和能分离重叠转变的能力可以检测这一微弱变化。

图 13^[32]是 40%(重量比)蔗糖水溶液快速从室温冷却到 -60°C 的 MDSC 谱图,MDSC 把放热结晶(不可逆热流)和 T_g (可逆热流)分离开来,从而得到更准确的 T_g 值。

然而,调制式 DSC 在使用过程中仍然存在着一一定的缺点,例如它对于实验参数的选择有一定的经验依赖性,不同的实验参数、数据处理可能得到不同的结果^[25],这样就要求实验者对于实验目的及过程有较全面的了解;另外,关于应用调制式 DSC 数据分析高分子问题现在还存在着一一定的争议^[24,33,34],这些都是应用过程中值得注意的。

总之,调制式 DSC 在许多行业,特别是高聚物行业中的应用已经很广泛,是一项值得深入研究并推广的新兴技术。

参考文献:

- [1] Reading M, Elliott D, Hill V L. J Therm Anal, 1993, 40: 949.
- [2] Gill P S, Sauerbrenn S R, Peadar M. J Therm Anal, 1993, 40: 931.
- [3] Reading M. Trends Polym Sci, 1993, 1(8): 248.
- [4] Xu S X, Li Y, Feng Y P. Thermochimica Acta, 2000, 360: 131.
- [5] Hutchinson J M. Thermochimica Acta, 1998, 324: 165.
- [6] Kotera M, Nishino T, Nakama K. Polymer, 2000, 41: 3615.
- [7] Karger-Kocsis J, Shang P P, Moskala E J. J Therm Anal Cal, 1999, 55: 21.
- [8] Yuan Zhenhua, Song Rui, Seyan Shen. Polym Int, 2000, 49: 1377.
- [9] Sauser B B, Kampert W G, Blanchard E N, et al. Polymer, 2000, 41: 1099.
- [10] Chen W, Moon I K, Wunderlich B. Polymer, 2000, 41: 4119.
- [11] Dickie B D. Thermochimica Acta, 1997, 304~305: 347.
- [12] Okazaki I, Wunderlich B. Macromolecules, 1997, 30: 1758.
- [13] Pak J, Boller A, Moon I, et al. Thermochimica Acta, 2000, 357~358: 259.
- [14] Cser F, Hopeall J L, Shanks R A. J Thermal Anal, 1998, 54: 707.
- [15] Wunderlich B, Okazaki I, Ishikiriyama K, et al. Thermochimica Acta, 1998, 324: 77.
- [16] Toda A, Oda T, Hikosaka. Polymer, 1997, 38(1): 231.

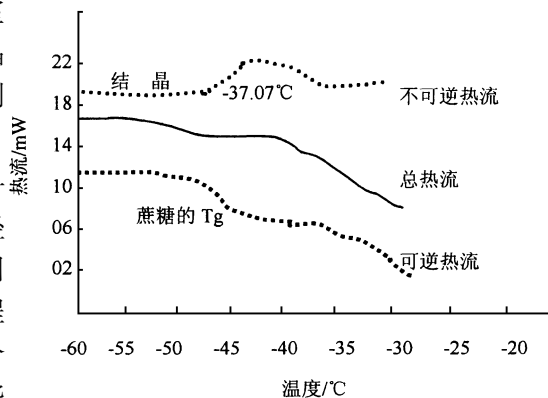


图 13 骤冷蔗糖玻璃化转变的 MDSC 曲线

- [17] Toda A, Arita T, Hikosaka M. J Materials Sci, 2000, 35, 5085.
- [18] Toda A, Tomita C, Hikosaka M, et al. Thermochimica Acta, 1998, 324, 95.
- [19] Xiao Hu, Breach C D, Young R T. Polymer, 1997, 38(4), 981.
- [20] Hourston D J, Song M, Hammiche A, et al. Polymer, 1996, 37(2), 243.
- [21] 宋锐, 陈晶, 高金贵, 等. 高分子学报, 1998, (1), 61.
- [22] Wunderlich B, Jin Y, Boller A. Thermochimica, 1994, 238, 295.
- [23] Hatta I, Minakov A A. Thermochimica Acta, 1999, 330, 39.
- [24] Clarke S, Folland P, Matison J. Thermochimica Acta, 2000, 351, 29.
- [25] Riberiro M, Grolier J P E. J Therm Anal Cal, 1999, 57, 253.
- [26] Androsch R. J Therm Anal Cal, 2000, 61, 75.
- [27] Toda A, Arita T, Tomita C, et al. Polymer, 2000, 41, 8941.
- [28] Swier S, Mele B V. Thermochimica Acta, 1999, 330, 175.
- [29] Thompson K C. Thermochimica Acta, 2000, 355, 83.
- [30] Duncan, Craig Q M, Barsnes M, et al. Pharmaceutical Research, 2000, 17(6), 696.
- [31] Zanier A. J Therm Anal, 1998, 54, 381.
- [32] 马跃敏, 郑大荣. 化学世界, 1998, (9), 470.
- [33] Jinan C. Thermochimica Acta, 1999, 325, 101.
- [34] Jinan C. Thermochimica Acta, 1999, 325, 89.

Applications of Modulated Differential Scanning Calorimetry in Polymer Research

XIE Yun-chuan, FAN Xiao-dong

(Chemical Engineering Department, Northwestern Polytechnic University, Xi'an 710072, China)

Abstract: A novel thermal analysis technology——Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) was introduced. The basic theory and advantages including its applications in polymer material science were all so discussed in detail.

Key words: Modulated DSC; Reversing heat flow; Non-reversing heat flow; Thermal analysis in polymers

更 正

本刊 2001 年第 1 期 76 页, 正文第 15 行“反应注射成型研究成果获得了国家自然科学基金二等奖”有误, 现改为“反应注射成型研究成果被国家自然科学基金委员会评为重点项目 A 级并获得上海市科学技术进步二等奖”。特此更正, 并向读者致歉。