

## 温度调制式 DSC 评价高分子材料的物理性质

高分子材料的物理性质包括玻璃化转变温度、熔点和热分解温度等，通常使用 DSC（差示扫描量热仪）进行上述物理性质评价。但是，在常规的 DSC 测定中，如果多种热现象在相同温度区域产生，峰和位移会重叠，因此可能难以分析单个现象。

温度调制式 DSC 是通过将调制值叠加在恒定速率的升温中控制温度，获得常规 DSC 测量无法获得的信息的方法。本文中，通过 DSC-60Plus 的温度调制功能，对具有代表性的高分子材料的热特性进行评价。

A. Kawaguchi

### ■ 聚对苯二甲酸乙二醇酯的热流分离

在温度调制式 DSC 中，将一个小幅度调制加在恒温升温中来控制温度，如图 1 所示。可以得到图 2 所示的数据。通过使用 LabSolutions™ TA 的温度调制 DSC 分析程序，对该数据进行处理，在常规 DSC 获得的总热流的基础上，还可以得到与比热相对应的可逆热流和与吸放热相对应的不可逆热流。作为在相同温度范围发生比热变化和吸放热的典型案例，图 3 所示为聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）的温度调制式 DSC 测定分析结果。测定在升温速度 2°C/min、调制周期 40s、调制振幅 0.2°C 的条件下进行。

在总热流（与常规 DSC 曲线相当）下，玻璃化转变和焓松弛在 75°C 左右重叠。在温度调制式 DSC 测定中，璃化转变引起的基线偏移出现在逆向热流，吸热峰由于焓松弛出现在不可逆热流中。这两种现象可以通过温度调制式 DSC 分离开。

另外，由于结晶产生的 117°C 附近放热峰在不可逆热流中出现，而在 231°C 附近的放热峰表明在熔化过程中发生了重结晶。

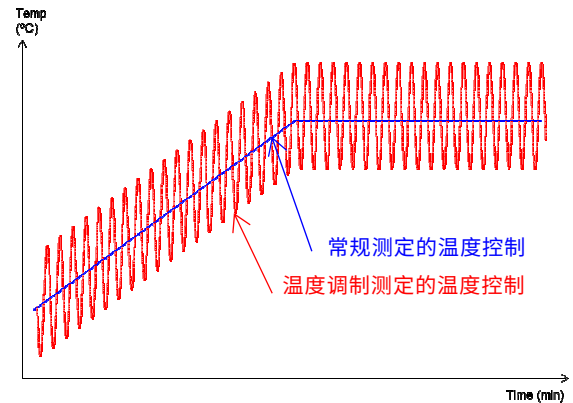


图 1 温度调制 DSC 的温度控制

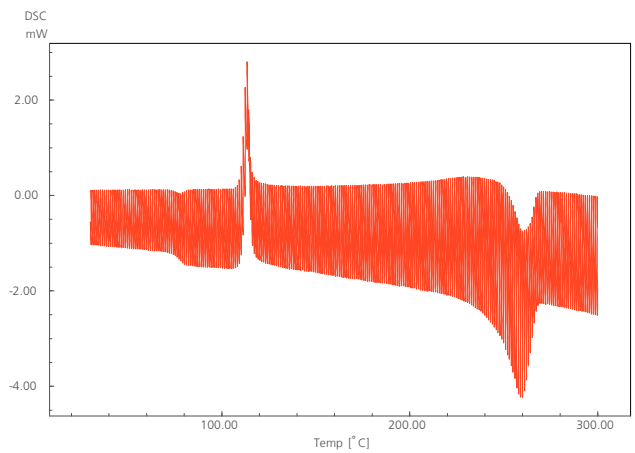


图 2 PET 的温度调制 DSC 曲线

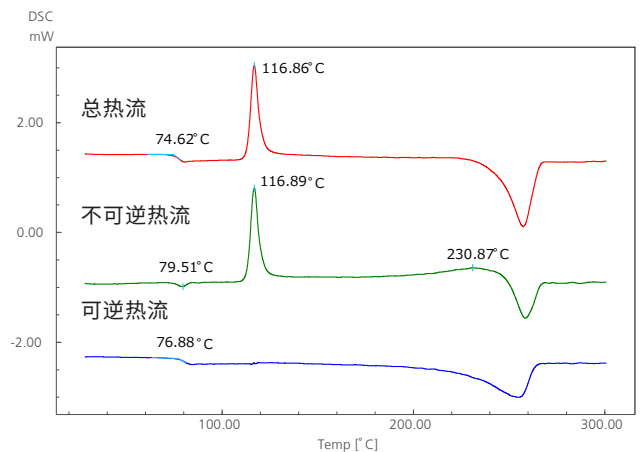


图 3 PET 的温度调制 DSC 测定分析结果

## ■ 尼龙 6 的熔融行为

尼龙 6 熔融后以 30°C/min 的冷却速率进行热处理，以 2°C/min 的升温速度加热、80s 的调制周期和 0.5°C 的调制幅度进行了温度调制 DSC 测定。分析结果如图 4 所示。尼龙 6 是结晶高分子，但在热力学上是亚稳态的，因此，如果低速升温，熔融导致的放热峰（约 193°C）的重叠，会由于融化在吸热峰之前出现。总热流 222°C 附近的熔融而形成的吸热峰出现在为可逆热流，由于结晶产生的放热峰出现在不可逆热流中。温度调制式 DSC 测定，可以分开重叠的吸热峰与放热峰。

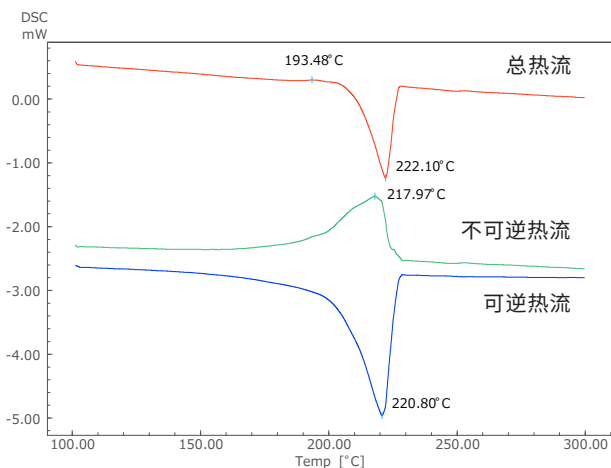


图 4 尼龙 6 的温度调制 DSC 测定分析结果

## ■ 环氧树脂类粘合剂的测定

温度调制 DSC 测试了两种成分混合后随着时间变化而固化的环氧树脂粘合剂。图 5 和图 6 所示为测试的两种在室温下固化的时间分别为 4.5 小时和 42 小时、以 3.5°C/min 的升温速度、60s 的调制周期和 0.5°C 的调制幅度进行测定。从总热流来看，在固化时间较短的图 5 中，玻璃化转变温度在 -19°C 左右，在固化时间较长的图 6 中，玻璃化转变温度在 32°C 左右。另外，从图 5 到图 6，固化引起的放热峰呈现逐渐变小的趋势。随着固化的进行，可以测试玻璃化转变向高温侧移动，以及通过 DSC 测试由于产生的热量减少的情况（总热流）。

另一方面，在总热流中，玻璃化转变温度和因固化产生的放热峰位置接近，识别较为困难，如图 6 所示。

但是，这两个温度在不可逆热流和可逆热流可以方便的分离出来，因为固化引起的放热峰被分离为非可逆曲线，而玻璃化转变导致的基线位移被分离为可逆曲线。另外，如图 5 和图 6 可知，虽然焓松弛形成的吸热峰和由于玻璃化转变而导致的基线位移重叠，他们可以分离为不可逆热流和可逆热流。特别是在图 5 中，焓松弛较小，在常规 DCS（总热流）中，存在遗漏的可能性。

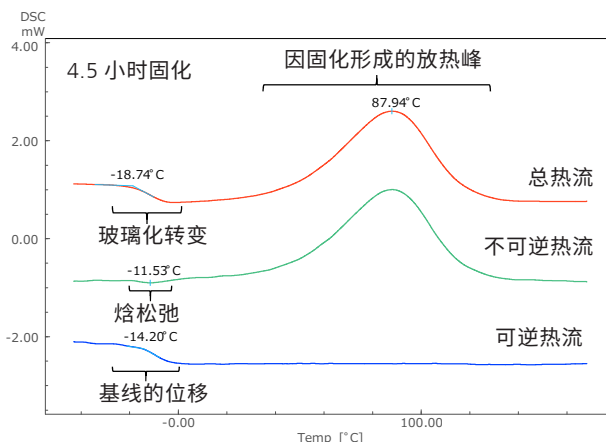


图 5 环氧树脂类粘合剂的温度调制 DSC 测定分析结果 (4.5 小时固化)

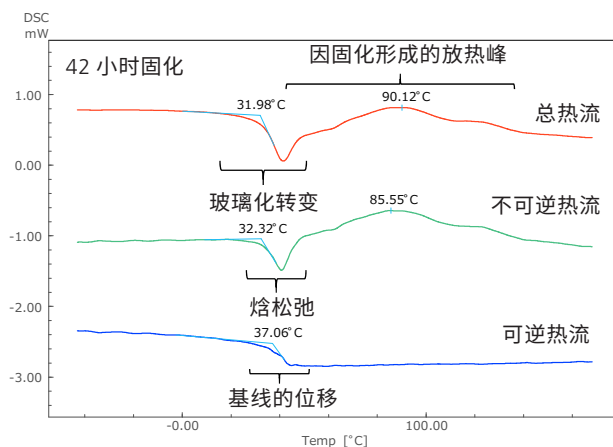


图 6 环氧树脂类粘合剂的温度调制 DSC 测定分析结果 (42 小时固化)

如本文的介绍所示，针对转换和反应同时发生的复杂样品变化，温度调制式 DSC 可以获得常规 DSC 测定无法得到的知识与信息。

LabSolutions 为岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标。

岛津应用云

