

改进型高速 DSC 方法在测定纳米复合材料的比热及其高温反玻璃化作用探索中的应用

作者:

布鲁斯 卡塞尔¹, 安德鲁 萨拉蒙¹, E 萨勒 德梅西², 艾米 赵², 尼古拉斯 加利亚尔迪³

1. 珀金埃尔默公司 谢尔顿, 康涅狄格, 美国
2. 美国环保署 辛辛那提市, 俄亥俄, 美国
3. 代顿大学研究院, 代顿, 俄亥俄, 美国

简介

近年来在纳米复合材料方面引起了大家极大的兴趣-采用小尺寸微粒填料-来改善热塑性和热固性材料的特性。例如, 使用这些小尺寸填料颗粒的作用可以提高塑料的韧性, 减少挥发组分的传输, 提高透明度。一个快速量化描述颗粒填料作用的途径是测量它对基体材料在玻璃化转变过程中比热改变的影响。在本文的分析中, 我们引用了克里斯多佛 希克¹讨论过的, 非晶纳米复合材料的比热可以有效地归结于三个部分: (1) 没有受到纳米粒子影响的非晶态聚合物, 它们的特性与纯非晶聚合物的相同, 称为可移动非晶部分; (2) 填料自身的比热; 和 (3) 由于粘附于纳米粒子上面而不能移动的聚合物的比热, 也就是刚性非晶部分 (RAF)。复合材料的特性与这些部分的组成的范围关系密切。纳米材料填料的刚性非晶部分化学键的强弱, 可能反映纳米复合材料的性能, 同样, 它也许可以表现在环境中如何逐步分解的。一个次级玻璃化转变-刚性非晶部分 (RAF) 的反玻璃化作用-将显示刚性非晶部分 (RAF) 与纳米材料填料之间相对弱的键合作用。

背景

克里斯多佛·希克证明可以利用高速 DSC (Hyper DSC) 技术来测试刚性非晶部分, 探寻刚性非晶部分在玻璃化转变与速率抑制分解起始温度之间的温度区间内, 刚性非晶部分反玻璃化作用的证据。他证实利用步进扫描方法 (StepScan) 提供的支持来使测得的比热数据更为准确, 这个比热 C_p 又是如何能与作为一个从纯聚合物到进一步评估纳米复合材料中填料的聚集程度的函数的 C_p 进行比较¹。

他的文章中量化复合材料中刚性非晶部分的主要关系是:

$$RAF = 1 - FillerContent - \frac{\Delta C_p}{\Delta C_p pure}$$

这里 ΔC_p 和 $\Delta C_p pure$ 分别是玻璃化转变温度区域内复合材料和未填充聚合物的比热变化量。

本工作提供了一种确定比热 C_p 的有选择性的方法, 在更高的温度区间利用快速升温 and 降温来得到量化的比热 C_p 值, 而避免了较长时间停留于那个高温区域以建立一个高温等温状态。

传统的测试比热 C_p 的方法 (ASTM® E1269), 样品在低温达到平衡, 然后以一个速度加热到一个高的温度, 在那个温度再次保温直到完全平衡。与用温度调制的方法一样, 用传统测试比热方法存在的问题是当在高温处等温时, 样品似乎会分解, 这种分解损害了测试的准确性。

这里推荐的方法, 样品 (和基线) 的温度程序是以非常快的速率 (400度/分钟) 加热到高温, 然后马上以相同快的速率降到足够低的温度, 使得样品没有或只有少量分解。

图1显示的是原始数据, 包括有传感器温度和热流。

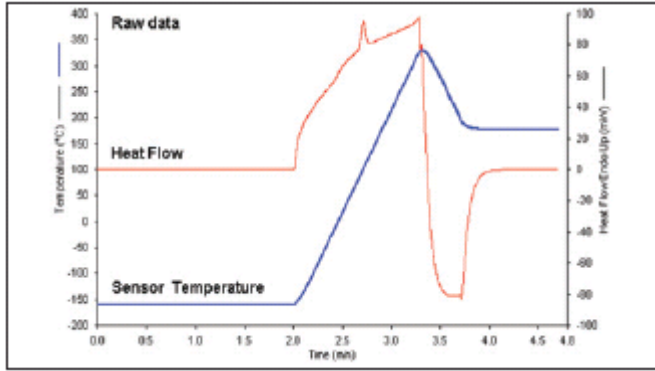


图1.用400度/分钟加热-冷却测定比热 C_p 方法测得的热塑性聚氨酯纳米复合材料的原始数据-分析时间: 5分钟

试验与数据处理

这个测试分析采用的仪器是珀金埃尔默公司的 DSC8500，一款能量控制、双炉体差示扫描量热仪 (DSC)，它能达到 750°C/分钟的扫描速率并迅速达到平衡，这满足快速扫描速率的要求。吹扫气为氦气。加热单元冷却块温度选择-180°C，冷却由 CLN2 液氮冷却附件提供。校准用铟和铅两种熔化标样标定。用铝质高速 DSC 盘封装样品，它具有轻质量和提供优化的温度耦合 (Part No. N5203115)。

当在珀金埃尔默 Pyris 软件的参数选择中选择了自动斜度调整功能，所有的扫描都自动移动并调整斜度到热流为零，采用的是最高和最低温度等温线的热流点。转变成比热单位，一条曲线先减去等温校准的基线，然后在“计算”菜单下的“比热”中选择“单曲线比热”。得到的结果是一条比热与测试温度关系的曲线，用它可以作图、进一步分析以及保存(图 2)。

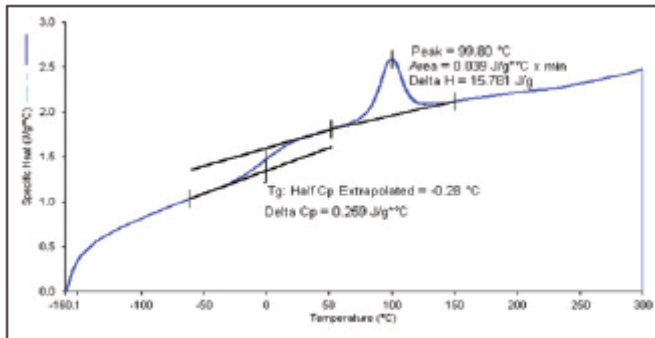


图2.用400度/分钟加热-冷却程序测定比热 C_p 方法测得的热塑性聚氨酯复合材料的比热数据，图中还使用了玻璃化转变和峰的计算。

这种方法使比热测定的温度可以高达300°C，且不会带来因分解导致的显著误差。数据可以通过Pyris软件创建的表格形式提供给纳米复合材料的提供者，还可以转换成电子数据表(图3)。

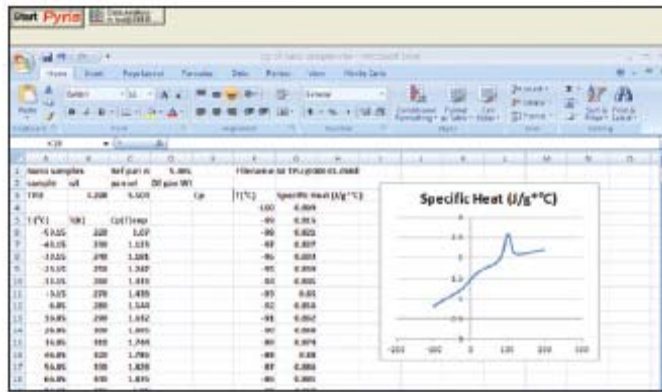


图3. 将一个Pyris软件表格转换成的微软的Excel电子数据表，可以进一步分析比热数据。

方法精确度的评估

本项目的目的是显示由高速扫描DSC (HyperDSC) 得到的比热数据足够精确-这样就不需要花费很多时间的步进扫描StepScan分析了。为了证明其精确度，产生上述数据的方法同样也用于分析珀金埃尔默公司比热组件包 (Part No. 02190136) 的两个小些尺寸的蓝宝石比热标样。测得的比热结果与组件包提供的数据表中的数据进行了比较。在-50 °C 到200 °C 的温度范围内，用400 °C/分钟测试得到的数据与文献值一致，误差为1%，到320 °C时，误差也才1.5%。由于一些外来因素影响（例如样品不均匀性、水分损失、样品移动、低于优化的温度耦合）这个精确度在测试塑料样品时也许要小些，蓝宝石测试证明这种新的方法如果样品制备恰当的话，具有很高的精确度。

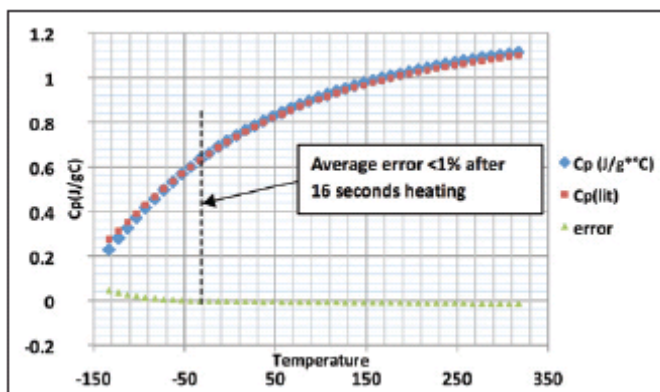


图4 用 400 度/分钟加热-冷却程序测定比热 C_p 方法测得的蓝宝石的比热数据，图中显示了Pyris 处理得到的数据、文献值和误差。

寻找反玻璃化作用的证据

希克等 (2007年) 的研究是找寻在较高温度下，动能可能释放刚性束缚的聚合物，表现为一个次级的、但是或高或低的玻璃化转变的证据。它可以归结为刚性非晶组分相的反玻璃化作用。这是使用高速扫描DSC技术以获得高温区域的比热数据，同时在动力学上延缓降解起始温度的原因。在他的研究表述 (甲基丙烯酸甲酯和二氧化硅) 中，他没有报道这种反玻璃化作用的任何证据，但我们想提供一个评估这种作用的其他表述的快捷方法。对于我们评估的纳米复合材料样品 (专门的)，我们观察到在高温区域比热 C_p 增加的一些证据，但还需要更深入的工作-包括分析未填充的塑料-来提出关于反玻璃化作用的任何明确的表述。

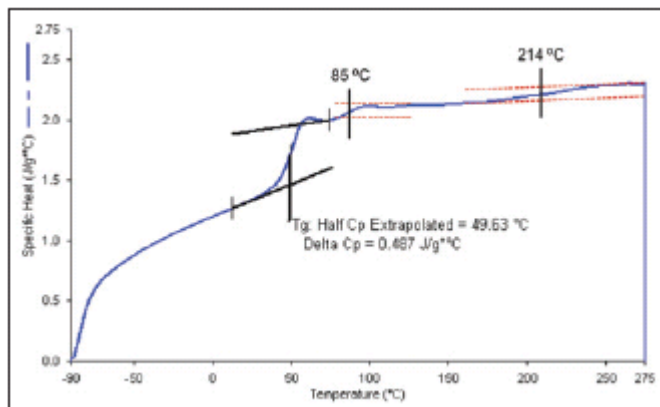


图5 用400度/分钟加热-冷却程序测定比热 C_p 方法测得的未固化环氧树脂的比热数据, 图中显示了可能的次级玻璃化转变 T_g 。这个数据的一个解释是, 多个玻璃化转变是由于刚性非晶组分的反玻璃化。并不是这个样品的所有部分都显示这种效应。用于分析的样品具有可观察到的不均匀。**注意:** 在常规DSC扫描速率, 或者采用调制技术, 200 °C 以上分解将会显示额外的热效应, 它会掩盖反玻璃化的证据。

结论

高速扫描DSC显示出描述纳米复合材料的能力。采用本文中证明的快速升-降温方法, 使得将精确的比热测定扩展到较高温度区间成为现实。这有助于鉴定非晶聚合物体系的反玻璃化作用-纳米复合材料键的松弛。这种方法进一步扩展了能量控制DSC在亚稳态聚合物体系中的用途。

参考文献

1. Sargsyan, A. Tonoyan, S. Davtyan, C. Schick 从量热数据中确定甲基丙烯酸甲酯/二氧化硅纳米复合材料中不可运动聚合物的量, 《欧洲聚合物杂志》43 (2007) 3113-3127.