



## Differential Scanning Calorimetry

## 作者

Wunpen Chonkaew<sup>a,b</sup>, Peyman Dehkordi<sup>c</sup>  
Kevin P. Menard<sup>d</sup>, Witold Brostow<sup>b</sup>, Noah Menard<sup>b</sup>  
Osman Gencel<sup>b,e</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science,  
King Mongkut's University of Technology Thonburi,  
Bangkok, Thailand

<sup>b</sup> Laboratory of Advanced Polymers & Optimized  
Materials (LAPOM), Department of Materials Science  
and Engineering and Center for Advanced Research  
and Technology (CART), University of North Texas,  
Denton TX, USA

<sup>c</sup> Digital Light Labs, Knoxville, TN, USA

<sup>d</sup> PerkinElmer, Inc., Shelton, CT USA

<sup>e</sup> Department of Civil Engineering, Faculty of  
Engineering, Bartin University, Turkey

## 光固化丙烯酸树脂的 光照差示扫描量热、 紫外-热机械分析和 紫外-动态热机械分析

扫描量热 (UV-DSC) 和紫外-动态热机械分析 (UV-DMA)。DMA 中静态探针的位移被用于测量形变的程度。研究结果以时间-强度-转变 (TIT) 图形以及强度、温度和时间的三维图形表示。采用高强度光线使样品经过凝胶点进行固化时，形变程度达到最大。采用低强度光线对样品进行固化直到样品凝胶化，然后用高强度光线完成固化过程，形变程度最小。

### 摘要

在固化过程中，紫外 (UV) 光固化  
的高分子和复合材料表现出与热固  
化材料相似的收缩性质，随之出现  
产品变形的现象。本文，我们报道  
了关于光强度和温度对固化材料性  
质造成影响的研究结果。研究过程  
中使用的测试方法包括紫外-差示

## 引言

网络聚合物的应用非常广泛。<sup>1</sup>网络的形成被称为“交联”或者“固化”，对于天然橡胶来说也可以称为“硫化”。本文将使用“固化”一词。环氧树脂<sup>2,3,4,5,6,7</sup>、其他热固性聚合物以及基于热固性聚合物的复合材料<sup>8,9,10,11</sup>的固化过程需要外界提供热量，这一过程称为热固化。另外一种固化方式是光固化，或者被称为光线固化或者光学固化，共同之处是都需要使用辐射。紫外(UV)光是光固化过程中经常用的，有时候也可以使用电子束或者伽马射线<sup>12</sup>作为替代。无论是热固化还是光固化，体相材料、薄膜和涂层都可以进行固化。光引发聚合反应的优势在于：固化时间较短，挥发性有机物(VOC)含量较低，操作简单。<sup>13</sup>

光固化和热固化材料的一个共同问题是固化过程中样品的收缩。<sup>14</sup>对于航空复合材料来说，体积收缩率可以达到6%之多。收缩现象可能会显著地增加光固化材料的剩余应力和畸形部分，从而导致废品率的提高。解决这一问题需要涉及到很多因素。固化过程是时间和温度的函数，对于两种因素的影响可以用方程进行描述。<sup>15</sup>在更基本的层面上说，固化过程决定于材料的分子官能团。<sup>16</sup>凝胶化与玻璃化是固化过程中发生的两个明显现象。<sup>17,18,19</sup>对这两种现象可以分别进行测试，但是需要使用两种不同的分析技术<sup>19</sup>，即温度调制差示扫描量热(TMDSC)和动态热机械分析(DMA)。

本文的主要研究目的是考察光固化过程中的样品收缩程度是否可以降低。研究对象是牙科中使用的一种填塞树脂材料。如前所述，DSC和DMA是表征高分子材料固化过程的常用分析技术<sup>14,19,20,21,22</sup>，因此本研究使用的也是这两种方法。测试方法的细节可以参考Lucas及其合作者<sup>23</sup>、Gedde<sup>24</sup>、本文作者之一<sup>25,26</sup>和Saiter及其合作者<sup>27</sup>的文献。

## 实验

本文的研究对象是用于填补龋齿的市售牙科树脂材料，由科罗拉多大学牙科学院免费提供。该材料包含甲基丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯两种成分，二者质量分数分别为60%和40%。该材料中不含硅酸盐填料。本文所用的研究对象基本代表了牙科填塞树脂材料的标准成分。

使用的差示扫描量热仪是PerkinElmer Diamond DSC，氮气吹扫，循环冷却(-20 °C)。功率补偿式DSC的优

势之一是能够很好地控制温度同时检测能量。通过适当调整冷却参数，功率补偿式DSC可以准确控制样品温度，而热(流)式DSC中有时会看到的温度突变在此处不会发生。改装过的DSC具有一个特殊的顶盖，使光线可以照射到所测试的样品上。DSC中使用的紫外光的能量通过石墨靶进行测量和校正。<sup>20</sup>在DSC测试前后分别称量样品的质量，结果表明测试过程中样品质量基本无变化。对于本研究中使用的光固化体系来说，样品最大失重约为0.05%。DSC测试结果用于计算固化能、固化反应的活化能、固化样品的玻璃化转变温度Tg。细节内容可以参考Gabbott的文章。<sup>28</sup>

样品的机械性质测量和形变跟踪采用PerkinElmer DMA 8000，液氮冷却。如图1所示，DMA对样品形变的测量是通过跟踪探针的静态位置进行的。玻璃化转变温度Tg与样品固化进程亦用DMA进行评价。紫外光会产生热量，因此在DMA测试过程中进行冷却是必要的，以保持温度基本恒定。如果不能进行有效的冷却，温度突变会导致DMA测试结果看起来像是样品模量发生了改变。我们经过研究发现用液氮冷却可以对温度进行有效的控制，避免在DMA测试样品中出现之前提到的异常数据，也不会产生温度漂移。液氮冷却部件由DMA的固件进行控制，通过调整液氮流速来保持样品温度。在DMA测试中，施加的正弦应力σ是时间t的函数：

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(2\pi\nu t) \quad (1)$$

上式中ν是频率，单位为赫兹(Hz=s<sup>-1</sup>)。正弦载荷的作用使应变ε产生如下行为：

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \sin(2\pi\nu t - \delta) \quad (2)$$

上述结果可以提供关于储能模量E'(代表了固体形式的弹性行为)和损耗模量E''(代表了液体形式的粘性行为)的信息。<sup>23,24,25,26</sup>有时也可使用损耗角正切tan δ = E''/E'。

样品被涂刷在纸基体上，以单悬臂模式进行测量。使用波长为365 nm的LED光源(Digital Light Labs, Knoxville, TN)进行固化反应。光线照射的样品温度分别为25、37.5和50 °C，时间从10分钟到30分钟不等，光线强度为40~110 W/cm<sup>2</sup>。DMA内部的光线强度使用辐射计进行测量，以便对实际光线强度进行校正。关于DMA中光引发材料固化过程的更多信息可以参考相应的文献。<sup>26</sup>

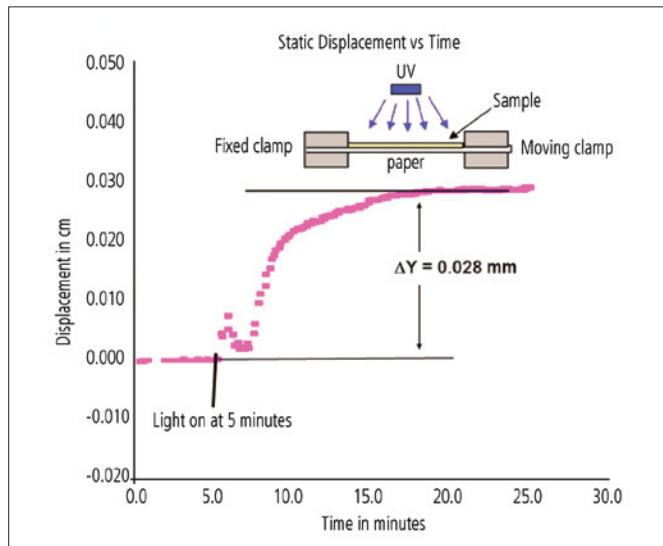


图1. 使用DMA测量紫外辐射下的样品形变，显示了通过DMA探针静态位置改变而检测到的样品尺寸变化。样品反应温度为25°C，紫外光波长为365 nm。

根据标准的实验设计规程，<sup>29</sup>我们使用因子设计法确定测试条件，以表征样品的固化程度与形变程度随光线强度、曝光时间和反应温度的变化。这种设计方法可以帮助我们将样品表征所需要的实验数量最小化。具体的实验条件如表1中前三列所示。图2以图形方式显示了实验条件点。测试结果采用商业软件Design-Ease (Stat-ease Software, Minneapolis, MN) 进行分析。

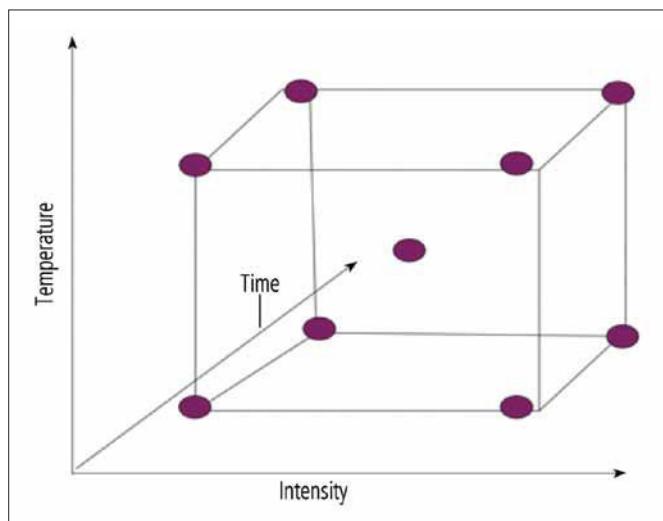


图2. 因子设计的图形表示。该设计方式为<sup>23</sup>中心化因子设计，实验条件的选择为感兴趣区域的边界点和中心点。<sup>29</sup>

## 结果与讨论

在对测试结果进行分析时，我们需要注意：绝大部分材料的固化程度不需要达到100%即可满足实现正常功能的机械强度要求。<sup>30</sup>在大多数情况下，高于临界玻璃化转变温度T<sub>gc</sub>（材料开始呈现出高分子性质）即可获得能够满足大部分使用需求的机械强度。然而，还需要强调的一点，材料的其他物理性质并不是完全随其机械强度而变化的。<sup>31</sup>因此，固化程度与某些特定性质的关系还需要进行实际的测量。

图3和图4分别显示了典型的DSC和DMA 测量数据。通过与完全固化过程的给定焓变值的比例关系，可以根据反应焓变计算样品的固化程度<sup>28</sup>，也就可知未固化材料的数量。

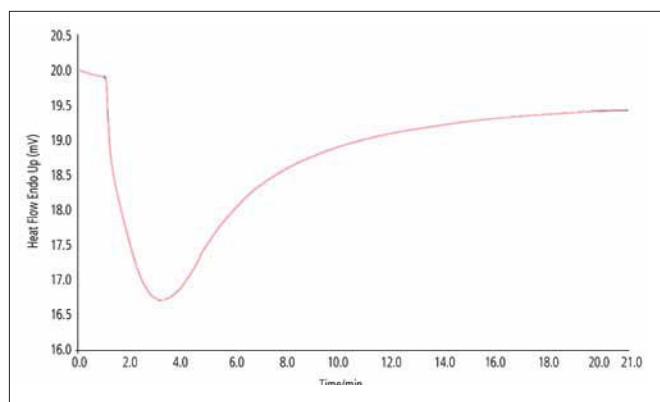


图3. 典型的光固化实验的DSC测量结果。通过放热反应焓变值与已知的完全固化反应的总焓变值的比较，可以计算出剩余的未固化材料的比例。在本实验中，样品反应温度为25°C，紫外光波长为365 nm。

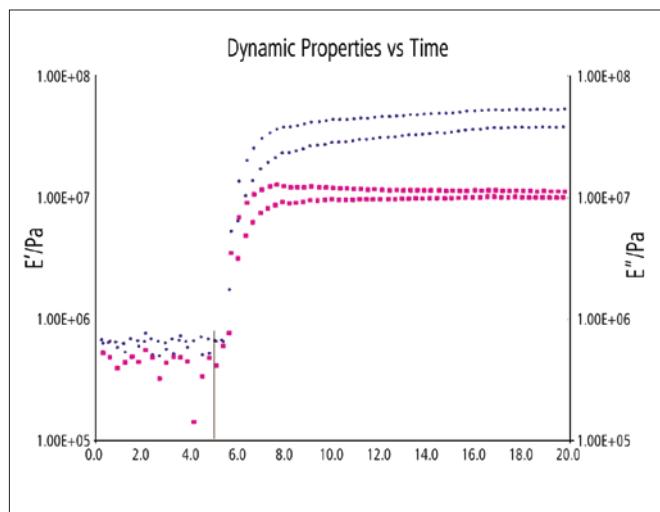


图4. 典型的光固化实验的DMA测量结果（样品反应温度为25°C，紫外光波长为365 nm）。5分钟处的标记显示了紫外光开始照射的时间。这些测量结果用于计算凝胶化温度t<sub>gel</sub>、玻璃化温度t<sub>vitr</sub>和样品形变。小圆点代表储能模量E'，实心方框代表损耗模量E''。

我们所采取的测试方法比热机械分析（TMA）中的体积法更加简单，可以在同一次实验中测量凝胶化温度与玻璃化温度。经过多次实验，我们发现样品的凝胶化过程随紫外光强度的不同而发生很大的变化。紫外光强度较高时，样品的形变非常明显；但是紫外光强度较低时，样品的收缩程度很小。样品的玻璃化过程也存在类似的现象，只是幅度变化更大。由于初始阶段高强度的紫外线会导致样品的迅速形变，我们认为在紫外光强度较高时凝胶化过程与玻璃化过程几乎是同时发生的。Gilham建立了一种时间-温度-转变（TTT）图像<sup>32</sup>来表示固化过程。<sup>33</sup>依照他的做法，我们根据自己的实验结果建立了一种时间-强度-转变（TIT）图像。理所当然，这里的强度是指固化过程中使用的紫外光的强度。

我们的最终研究目的是尽可能降低材料在固化过程中的形变，因此确定的最佳方法是：在实验初始阶段用低强度紫外光引发材料的光固化反应，然后显著提高紫外光的强度以完成材料的玻璃化过程。表1显示了相应的测量结果，所用的实验条件因子设计如图2所示。

**表1. 因子设计的实验条件和测试结果。(Digital Light Labs, Knoxville, TN)**

温度 (°C)	强度 (W/cm <sup>2</sup> )	时间 (min)	凝胶化 温度 (min)		玻璃化 (min)	形变 (mm)	固化程度 (%)
			温度	温度			
25	110	30	0.1	11	0.019	95.4	
50	110	30	0.1	10	0.016	96.3	
25	40	30	0.4	14	0.003	89.1	
50	40	30	0.4	13	0.004	90.3	
50	40	10	0.4	13	0.004	90.8	
25	40	10	0.5	15	0.003	90.1	
25	110	10	0.1	15	0.013	96.7	
50	110	10	0.1	10	0.015	97	
37.5	75	20	0.3	12	0.006	94.6	

首先，根据表1所示的测量结果可生成以紫外光强度表示的Gilhams-Enns图形或者TTT图形，如图5所示。该图显示了温度为25°C时紫外光强度对样品转变过程的影响。注意，在紫外光强度较高时，本研究所测试材料的凝胶化过程几乎是瞬间就发生的。

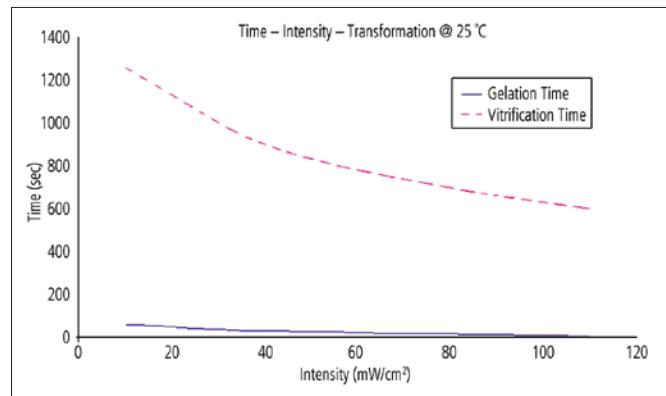


图5. 温度-强度-时间图像显示了紫外光强度与反应时间对材料凝胶化过程与玻璃化过程的影响。样品反应温度为25°C，紫外光波长为365 nm。

而后，我们提出了一种固化方式，以便在合理的反应时间内尽可能降低材料的形变。最后，绘制了样品形变与反应温度和紫外光强度的关系（如图6所示）。我们发现：反应温度的影响并不显著；而紫外光强度越高，可以观察到的材料形变程度就越大。基于上述实验结果，我们尝试在反应开始阶段使用低强度紫外光使样品凝胶化，然后提高紫外光强度以完成整个固化过程，发现这种方法可以将样品形状的改变降到最低。最后，绘制了样品形变与反应温度和紫外光强度的关系（如图6所示）。对于本研究所使用的样品材料来说，整个响应曲面是平滑且规则的。

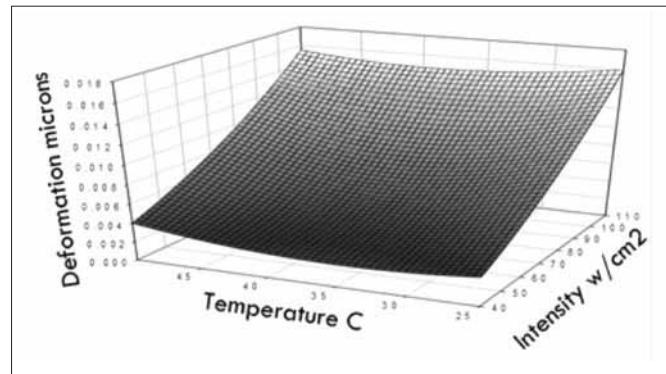


图6. 响应曲面图显示了样品形变（Z轴）随紫外光强度（X轴）与反应温度（Y轴）的变化关系。相同的阴影程度代表了相似的形变值，阴影程度最深的部分说明样品的形变程度最小。

图6所示的结果说明反应温度对固化过程中样品形变的影响非常小。紫外光强度越高，可以观察到的材料形变程度就越大。基于上述实验结果，我们尝试在反应开始阶段使用低强度紫外光使样品凝胶化，然后提高紫外光强度以完成整个固化过程；此种方法可将样品形状的改变降到最低。

## 结论

通过对光固化丙烯酸树脂的表征实验进行相应的因子设计，可以在同一系列的实验中完成对材料收缩程度、固化时间、凝胶化时间和玻璃化时间等性质的表征。有趣的是，样品形变的主要影响因素是紫外光的强度，说明聚合物网络形成的初始阶段对于样品形变的控制是至关重要的。通过形式变化的Gillham图形和响应曲面，可确定最佳的实验条件，使紫外光驱动的固化过程中产品的形变最小化。

采用包括光照差示扫描量热、紫外-热机械分析和紫外-动态热机械分析等技术的新的表征方法，可发现哪些因素对丙烯酸树脂的固化过程的影响最大。我们有理由相信，本研究所获得的结果亦可广泛用于其他光固化材料的表征分析和研究。

## 致谢

我们衷心感谢Digital Light Labs (Knoxville, TN) 提供的紫外LED光源，感谢PerkinElmer, Inc. (Shelton, CT) 提供的DSC和DMA测试仪器，感谢科罗拉多大学丹佛牙科学院的Jeffery Stansbury博士提供的树脂材料。

## 参考文献

1. J.E. Mark and B. Erman, in 'Performance of Plastics', (ed. W. Brostow), Chap. 17; Munich/Cincinnati, OH, Hanser (2000).
2. B. Bilyeu, W. Brostow and K.P. Menard, *J. Mater. Ed.* **21**, 281 (1999).
3. L. Bazylak, M. Bratychak and W. Brostow, *Mater. Res. Innovat.* **3**, 132 (1999).
4. B. Bilyeu, W. Brostow and K.P. Menard, *J. Mater. Ed.* **22**, 107 (2001).
5. B. Bilyeu, W. Brostow and K.P. Menard, *J. Mater. Ed.* **23**, 189 (2002).
6. I.M. Kalogeras, M. Roussos, I. Christakis, A. Spanoudaki, D. Pietkiewicz, W. Brostow and A. Vassilikou-Dova, *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 2728 (2005).
7. I.M. Kalogeras, A. Vassilikou-Dova, I. Christakis, D. Pietkiewicz and W. Brostow, *Macromol. Chem. & Phys.* **207**, 879 (2006).
8. E. Pisanova and S. Zhandarov, in 'Performance of plastics', (ed. W. Brostow), Chap. 19; Munich/Cincinnati, OH, Hanser (2000).
9. P. Punchaietch, V. Ambrogi, M. Giamberini, C. Carfagna, W. Brostow and N.A. D'Souza, *Polymer* **42**, 2067 (2001).
10. P. Punchaietch, A.E. Akinay, W. Brostow, N.A. D'Souza and J. Reed, *Polymer Composites*, **22**, 32 (2001).
11. K. Pingkarawat, C.H. Whang, R.J. Varley and A.P. Mouritz, *J. Mater. Sci.* **47**, 4449 (2012).
12. S. Alessi, A. Parlato, C. Dispenza, M. De Maria and G. Spadaro, *Radn. Phys. & Chem.* **76**, 1347 (2007).
13. J. Koleske, *Radiation Curing of Coatings*, Chap 1, West Conshohocken, PA, ASTM®, (2002).
14. B. Bilyeu, W. Brostow and K.P. Menard, *Polimery* **46**, 799 (2001).
15. W. Brostow and N.M. Glass, *Mater. Res. Innovat.* **7**, 125 (2003).
16. M. Bratychak, W. Brostow, V.M. Castaño, V. Donchak and H. Gargai, *Mater. Res. Innovat.* **6**, 153 (2002).
17. C. Schick, J. Dobberth, M. Potter, H. Dehne, A. Hensel, A. Wurm, A. M. Ghoneim and S. Weyer, *J. Thermal Analysis*, **49**, 499 (1997).
18. G. VanAssche, A. Van Hemelrijck, H. Rahler and B. Van Mele, *Thermochim. Acta* **317**, 041505 (1997).
19. B. Bilyeu, W. Brostow and K.P. Menard, *Polymer Composites* **23**, 1111 (2002).
20. PerkinElmer Service Bulletin ACCY-01-022A, PerkinElmer, Inc., Shelton, CT (2005).
21. B. Bilyeu, W. Brostow and K.P. Menard, *J. ASTM® Internat.* **2** (10), 1 (2005).
22. B. Bilyeu, W. Brostow and K.P. Menard, *Mater. Res. Innovat.* **10**, 110 (2006).
23. E.F. Lucas, B.G. Soares and E. Monteiro, *Caracterização de polímeros*, Rio de Janeiro, e-Papers (2001).
24. U.W. Gedde, *Polymer Physics*, Dordrecht-Boston, Springer – Kluwer (2001).
25. K.P. Menard, in 'Performance of plastics', (ed. W. Brostow), Chap. 8; Munich – Cincinnati, Hanser (2000).
26. K.P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis*, 2nd ed. Boca Raton, FL, CRC Press (2008).
27. J.-M. Saiter, M. Negahban, P. dos Santos Claro, P. Delabare and M.-R. Garda, *J. Mater. Ed.* **30**, 51 (2008).

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司

地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号

邮编：201203

电话：021-60645888

传真：021-60645999

[www.perkinelmer.com.cn](http://www.perkinelmer.com.cn)



要获取全球办事处的完整列表，请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs>ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2014, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。