

差示扫描量热仪

作者

Y W Lau

BC Tan

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT 06484 USA

使用快速扫描 DSC检测未干鱼胶 的玻璃化转变 过程

引言

未经干燥的生物高分子的玻璃化转变过程测试对于传统的DSC技术来说是非常困难的，因为其玻璃化转变过程经常被水分蒸发过程所遮掩。对于玻璃化转变温度在100 °C到0 °C之间的生物材料来说，这种令人烦恼的现象更为常见。HyperDSC®技术可以根据两种重叠过程所具有的不同动力学性质对其进行区分，所以在快速扫描DSC (HyperDSC) 的基础上可以实现传统DSC技术所无法进行的分析测试。功率补偿式双炉体DSC仪器具有卓越的性能，例如极短的热平衡时间、高灵敏度与高分辨

率等，这些都为HyperDSC技术的实现提供了足够的支持。HyperDSC技术可以通过动力学性质的差异分辨重叠在一起的热变化过程，放大微弱的热变化信号，从而实现传统慢扫描DSC所不能达到的测试分析能力。在这篇文章里，我们通过未干鱼胶玻璃化转变温度测试过程来展示在很短的测试循环时间中HyperDSC所能实现的卓越分析检测能力。择最佳类型的DSC以满足他们的特殊需求。一个更普遍的问题是进行一个标准测试时，如何做仪器数据比较？要回答这个问题，可以采用传统的加热-冷却-再加热方法，对一个标准的聚苯乙烯 (PS) 和低密度聚乙烯 (PE) 样品进行测试。

实验方法

仪器配置: PerkinElmer®功率补偿式双炉体DSC 8000, 使用Intercooler 2P冷却元件

样品: 1) 纯鱼胶;
2) 混合鱼胶 (标注为25 Sorb-3、25 Sorb-4和25 Sorb-5), 其中含有未知量的山梨醇、淀粉和一些增塑剂等添加剂。

样品预处理: 将纯鱼胶和混合鱼胶粉碎或者用刀切成形状相似的小块儿薄片, 然后放入铝坩埚, 不密封。每个样品重量约为8毫克。

测试方法参数: 以每分钟10 °C的速率从-50 °C扫描到200 °C (慢扫描);

以每分钟100 °C的速率从-60 °C扫描到200 °C (HyperDSC快扫描)。

结果与讨论

在以每分钟10 °C的速率进行传统DSC慢扫描测试时, 所有鱼胶样品在约40 °C到190 °C范围内都会出现一个较宽的吸热峰 (如图1所示)。该吸收峰的产生主要是因为汽化挥发过程, 掩盖了鱼胶成分玻璃化转变过程所产生的相对较弱的热信号。由于上述两种过程的重叠, 传统DSC技术很难测定鱼胶成分玻璃化转变温度。有些研究者在传统DSC仪器上使用密封的挥发坩埚进行类似的实验。¹在他们的研究中, 抑制汽化挥发过程可以帮助测定鱼胶的玻璃化转变温度。然而这种测试方法的缺点在于需要对鱼胶样品施加很大的压强, 可能导致样品成分发生变化。DMA等其他技术也可以用来测定玻璃化转变温度, 但

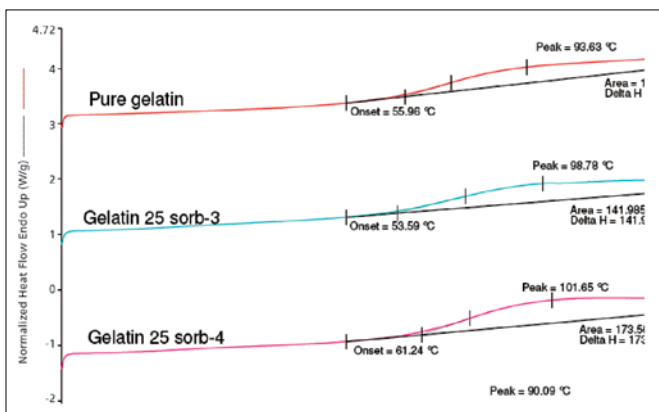


图1 每分钟10 °C加热速率下的纯鱼胶和混合鱼胶样品DSC热谱。水汽化挥发过程产生很宽的吸热峰, 掩盖了玻璃化转变过程。除了该吸热峰以外, 没有其他热变化过程的信号。

是需要特殊的样品预处理以使易碎的样品可以承受连续的机械操作, 并且往往需要较长的测试时间。

图2所示为未干纯鱼胶的TGA热重变化曲线。存在水分损失时的温度范围与图1所示汽化挥发吸热峰相一致, 也说明该吸热过程是水分汽化挥发。

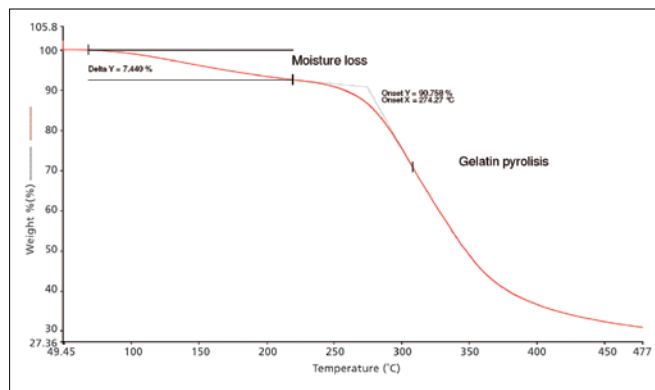


图2 纯鱼胶样品的TGA热谱显示了水汽化挥发过程所对应的质量损失

由于水汽化挥发是随时间而改变的动力学过程, 因此HyperDSC技术可以通过提高加热速率而使这一过程移向更高的温度范围, 从而使原本重叠在一起的汽化挥发过程与玻璃化转变过程相互分离。如图3所示, 在每分钟100 °C的扫描速率下, 所有鱼胶样品的玻璃化转变温度都可以清晰观察到。使用HyperDSC技术分离玻璃化转变与水汽化挥发过程的类似研究也被应用于其他样品体系, 例如小麦面筋、肝磷脂、蛋白质、聚酰胺^{2,3}等等。这种探测隐藏的微弱热变化过程的能力对于生物大分子的研究非常重要, 因为其玻璃化转变温度受水分含量的影响非常显著^{4,5}, 而这些材料的玻璃化转变过程又常常被其中所含水分的汽化挥发过程所遮蔽。

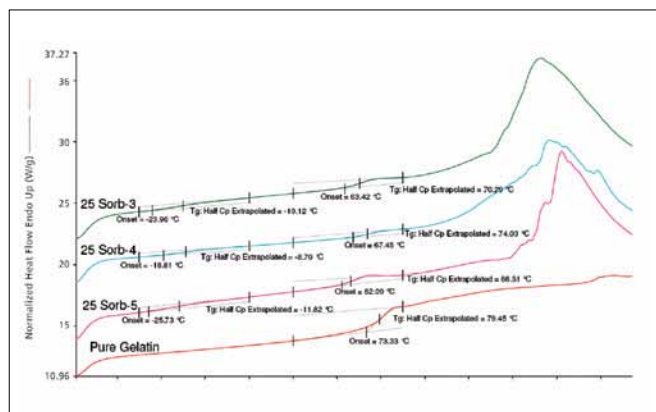


图3 每分钟100 °C加热速率下的纯鱼胶和混合鱼胶样品DSC热谱。在使水汽化挥发过程移向更高的温度范围之后, HyperDSC测试结果清晰显示了玻璃化转变过程。

在每分钟100°C的扫描速率下,除了鱼胶的玻璃化转变过程,HyperDSC技术还显示了所有混合鱼胶样品存在于-30°C到-10°C范围内的一个微弱的亚环境玻璃化转变过程,如图3所示。在以每分钟10°C的速率进行传统慢扫描测试时,并未发现这一玻璃化转变过程。上述测试结果说明HyperDSC可以显著地放大微弱热变化过程的信号,类似的研究也被应用于石墨、蔗糖和乳糖等。^{6,7,8}混合鱼胶中的这一亚环境玻璃化转变过程应该与其中所含山梨醇或增塑剂等成分有关。

结论

上述研究结果说明,快扫描DSC (HyperDSC) 可以用于检测被水分所掩盖的未干鱼胶生物高分子的玻璃化转变过程。另外,HyperDSC技术还显示了此前的传统DSC技术未能检测到的一个微弱的玻璃化转变过程。HyperDSC的测试过程在几分钟之内即可完成,是理想的快速分析和筛选测试方法。

参考文献

1. Thermal properties measurements of denatured gelatin using conventional and temperature modulated DSC. Chi-An Dai, Yi-Fan Chen, and Ming-Wei Liu. *Journal of Applied Polymer Science* 99 (2006) 1795-1801.
2. Thermal analysis of biodegradable material from Modulated Temperature DSC to Fast Scan DSC. Peng Ye and Krista Swanson Fiorini. *NATAS Conference* (2006).
3. Chapter 2, Principles and applications of thermal analysis. Fast scanning DSC Paul Gabbott. (2008).
4. Chapter 14, Handbook of engineering biopolymers: Homopolymers, blends and composites. S. Fakirov and D. Bhattacharyya. (2007).
5. Glass transition temperature of starch studied by highspeed DSC. Peng Liu et al. *Carbohydrate Polymers* 77: 2 (2009) 250-253.
6. A review on the development and advantages of Fast Scan DSC technique, Tan Boon-Chun and Peng Ye. (2007). *Australasia Polymer Symposium (APS)*.
7. Quantification of low levels of amorphous content in sucrose by HyperDSC. Mina Lappalainen et al. *International Journal of Pharmaceutics* 307 (2006) 150-155.
8. A high-sensitivity, high-speed DSC technique: measurement of amorphous lactose. Paul Gabbott et al. *American Laboratory*, (08/2003).

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器(上海)有限公司
地址: 上海张江高科园区李冰路67弄4号
邮编: 201203
电话: 800 820 5046 或 021-38769510
传真: 021-50791316
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 ©2012, 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。