

实验七 差动热分析(DSC)

一、实验目的

1. 了解差动热分析(DSC)的原理。
2. 学会用DSC测定聚丙烯熔融温度(T_m)并计算其结晶度。

二、实验原理

DSC 是把试样和参比物置于同一速度可调的加热或冷却环境中，将使两者间的温度差保持为零所必须的能量对时间或温度作记录的方法。

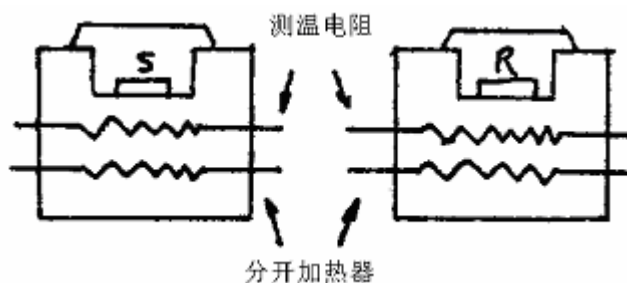


图1 DSC 加热装置

实际测量是在恒定升温速度下通过对装在试样和参比物的托架下面两只电流器的热功率之差的测量来实现的，如果测量结果随时间作记录，就得到($\frac{dQ}{dt} \sim t$)图谱，如果是热功率差随温度作记录就得到($\frac{dQ}{dt} \sim T$)图谱，图中面积就是试样的热效应(如图2所示)。

$$\Delta Q = \int \frac{dQ}{dt} dt$$

在 DSC 中电流转变为热量的关系明确，易于作定量分析。

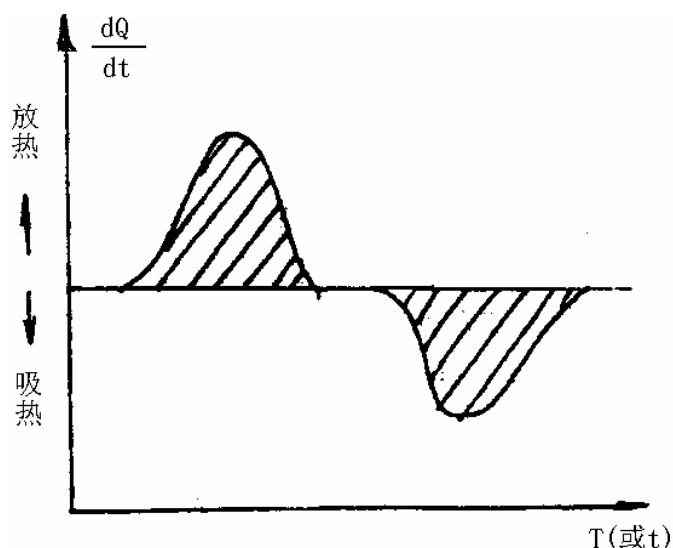


图2 DSC 图谱

三、DSC 的应用范围

DSC在 高分子方面的应用特别广泛，主要用途有①研究聚合物的相转变、测定结晶温度 T_C 、熔点 T_m 、结晶度 X_D 、等温结晶动力学参数②测定玻璃化转变温度 T_g ③研究聚合、固化、交联、氧化、分解等反应，测定反应温度或反应温区、反应热、反应动力学参数。

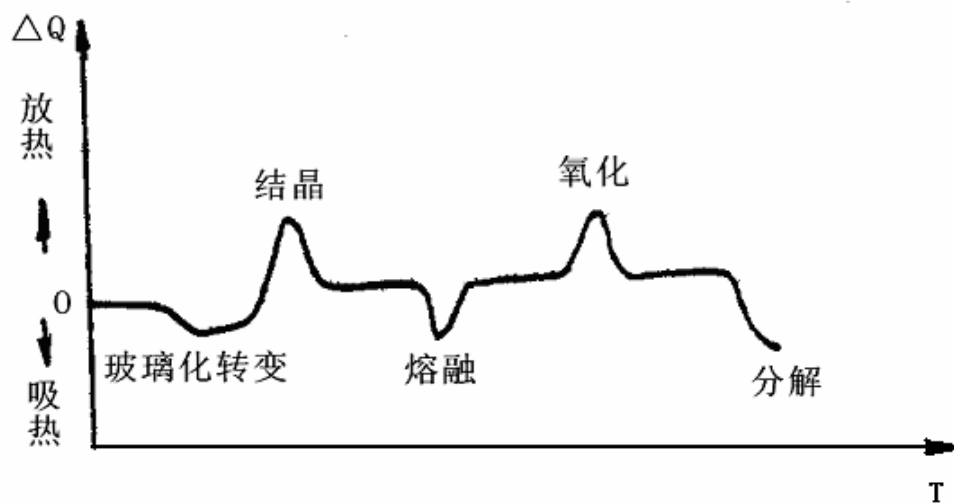


图3 DSC 曲线模式图

四、影响实验结果的因素

在 DSC 的测试中，因受多方因素的影响，需得到精确的结果很不容易，这些因素有仪器因素，试样因素，气氛，加热速度等。这些因素都可能影响峰的形态、位置，甚至出峰数目。应用中，一旦仪器已经选定，仪器因素也就基本固定了，这里对试样等因素略加叙述。

试样因素：试样量少，峰小而尖锐，峰的分辨率好。在仪器灵敏度许可的情况下，试样应尽可能少用。但在测 T_g 时，热容变化小，热效应不明显，故试样的量要适当多一些。试样

的量与参比物量要匹配，以免两者热容相差太大引起基线漂移。试样的粒度对那些表面反应或受扩散控制的反应影响较大，粒度小，使峰移向低温方向。另外，试样的装填方式也很重要。

气氛影响：气氛可以是静态的，也可以是动态的，就气体的性质而言，可以是惰性的，也可以是参加反应的，视实验要求而定。对聚合物的玻璃化转变和相变测定，气氛影响不大，但一般都采用氮气，流量 60 毫升/分左右。

升温速度：升温速度对 T_g 测定影响较大，因为玻璃化转变是一种松弛过程，升温速度太慢，转变不明显，甚至观察不到；升温快，转变明显，但 T_g 移向高温。升温速度对 T_m 影响不大。但有些聚合物在升温过程中会发生重组，晶体完善化，使 T_m 和结晶度都提高。升温速度对峰的形状也有影响，升温速度慢，峰尖锐。因而分辨率也好。升温速度太快，也会使基线漂移增大。

五、实验仪器设备及试样

实验仪器：CDR-34P 型差动热分析仪(上海精密科学仪器有限公司)

试样：聚丙烯(PP)

六、实验操作步骤

本次实验使用DSC测试PP熔融温度 T_m 。

称取PP试样 10~15 毫克，称取参比样 α - Al_2O_3 10~15 毫克，试样和参比物在称取时尽可能相等。分别将称量的试样和参比物放入铝坩锅。

开启差动热分析仪电源、电炉电源，使仪器预热三十分钟。在仪器预热期间，称量并记录PP试样及参比样 α - Al_2O_3 。开启加热炉，将试样和参比物置于各自的托架上，关闭电炉。接通气氛 N_2 ，流量 60 毫升/分。打开电脑，启动程序升温系统，调整好实验参数开始实验。实验结束后，在电脑上利用相关程序进行计算实验结果并打印图谱和结果。关闭电脑、差动热分析仪电源、电炉电源等。

七、数据处理

根据电脑相关程序计算结果得到 PP 的熔融热焓，结晶度 C 按以下公式计算得到：

$$C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \times 100\%$$

式中， ΔH_f 是PP试样的熔融热焓，J/g； ΔH_f^* 是iPP100%结晶的熔融热焓，209J/g。

八、分析讨论题

- 1、实验中参比样 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 起到什么作用？
- 2、实验结束后，PP 试样颜色一般会变深，请分析原因。

九、参考文献

- 1、复旦大学高分子科学系编著.高分子实验技术.上海：复旦大学出版社，1996
- 2、Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A. Polymer Handbook (Third Edition). New York: Wiley, 1999, V/29

(执笔人：项尚林)