

示差扫描量热法

(Differential Scanning Calorimeter, DSC)

国际原则ISO 11357-1:

DSC是测量输入到试样和参比物的热流量差或功率差与温度或时间的关系

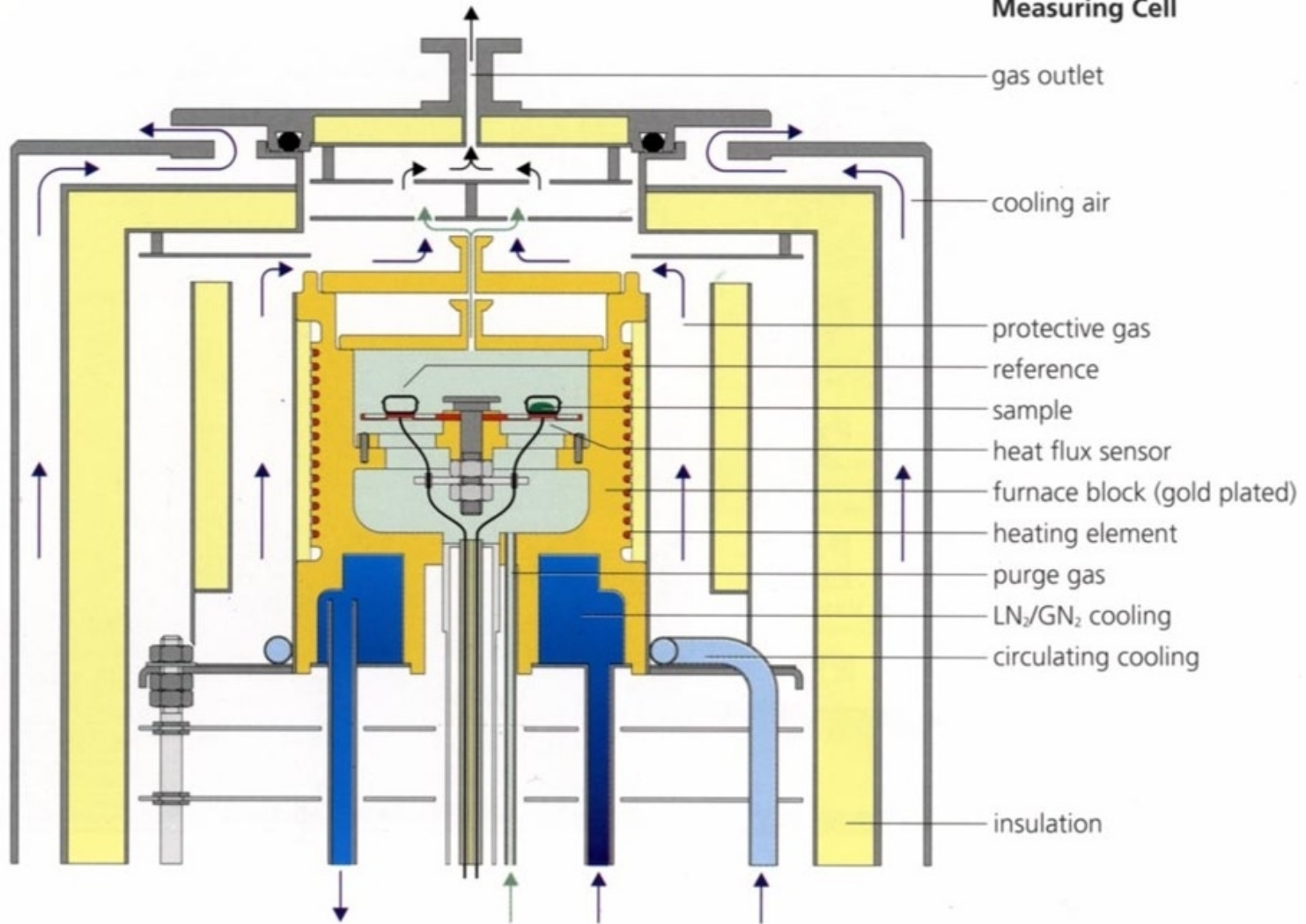
DSC与DTA测定原理的不同

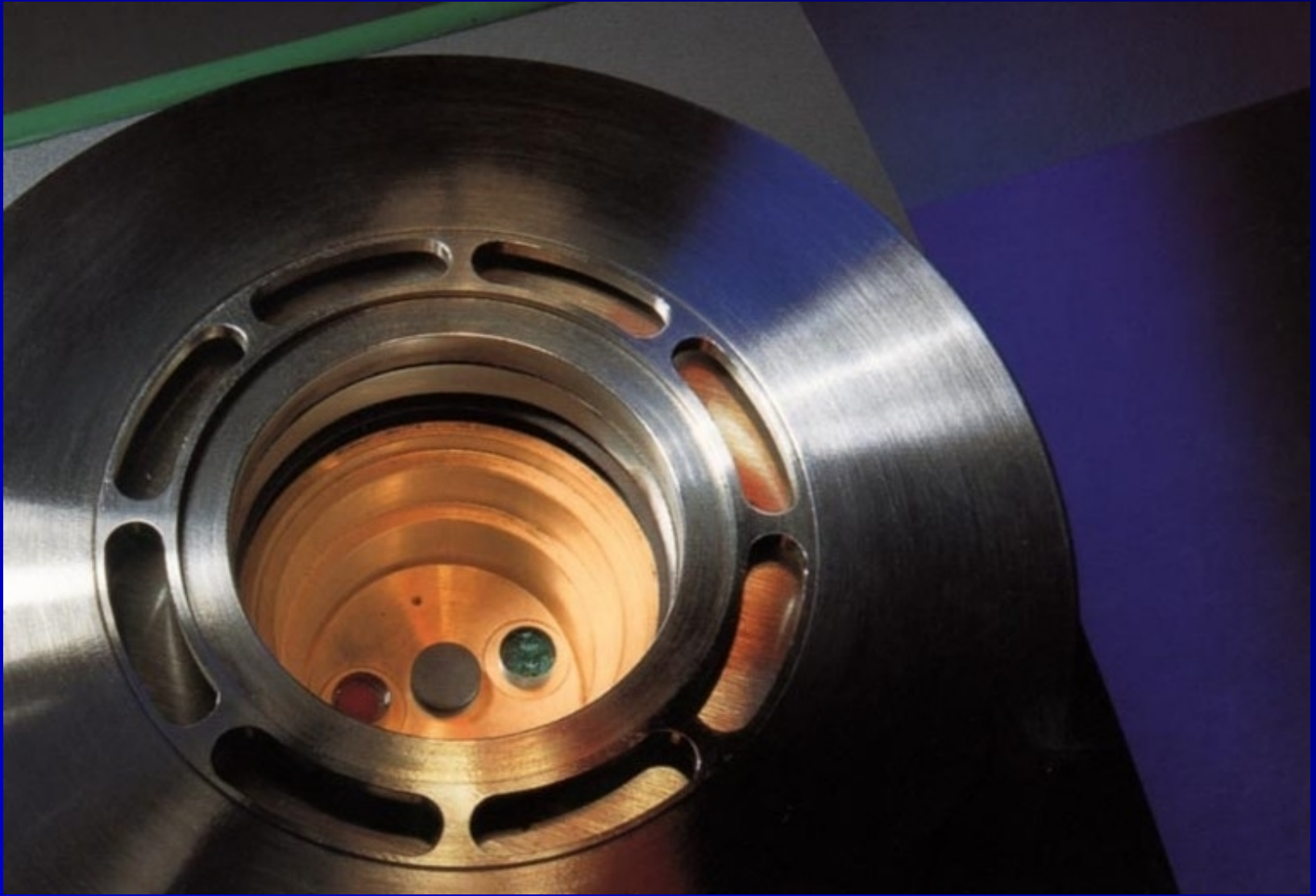
DSC是在控制温度变化情况下，以温度（或时间）为横坐标，以样品与参比物间温差为零所需供给的热量作为纵坐标所得的扫描曲线。

DTA是测量 $\Delta T-T$ 的关系，而DSC是保持 $\Delta T = 0$ ，测定 $\Delta H-T$ 的关系。两者最大的差别是DTA只能定性或半定量，而DSC的成果可用于定量分析。



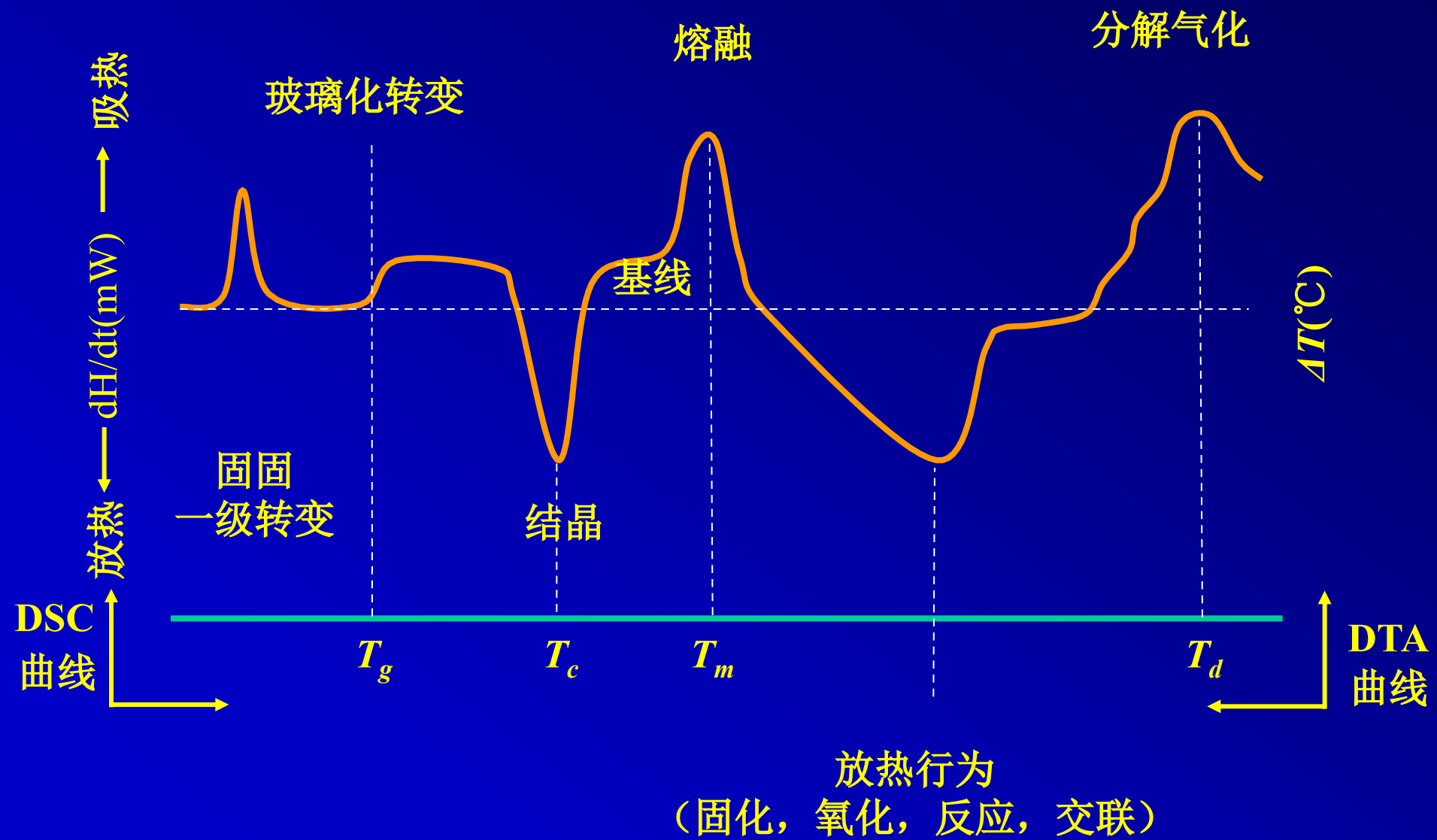
Measuring Cell



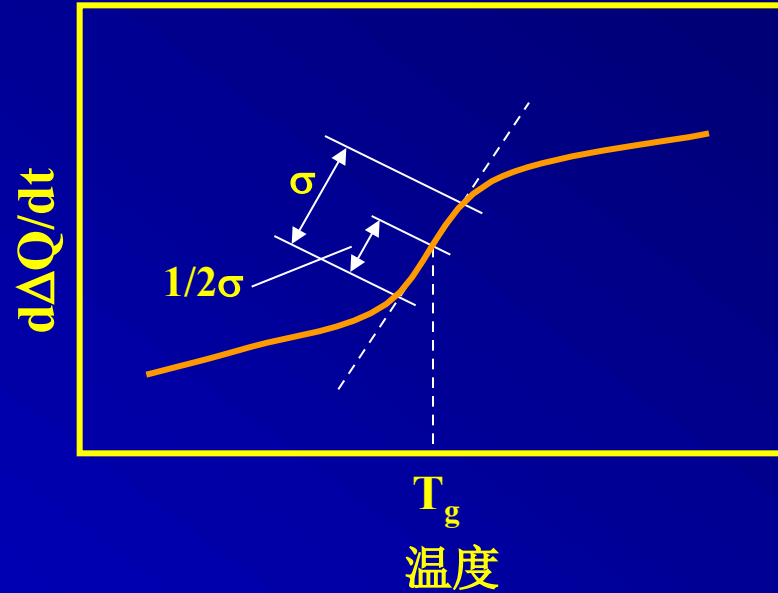
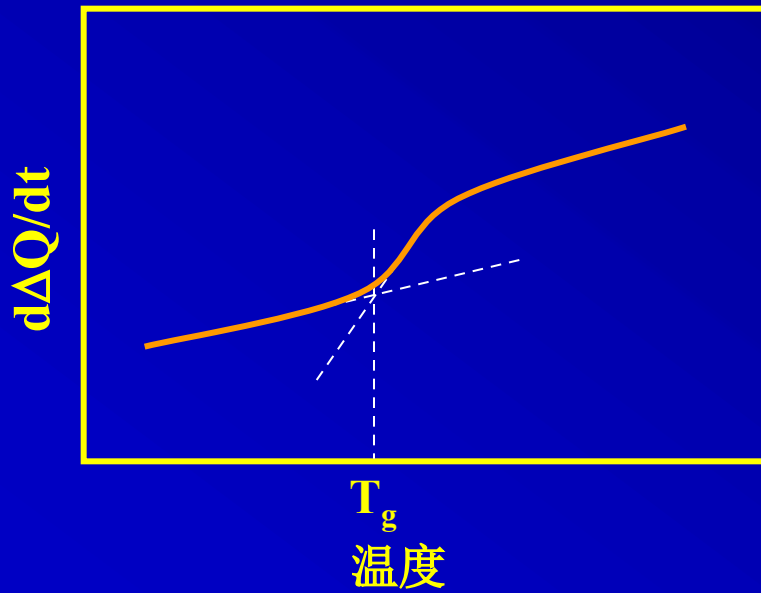




示差扫描量热测定时统计的热谱图称之为DSC曲线，其纵坐标是试样与参比物的功率差 dH/dt ，也称作热流率，单位为毫瓦（mW），横坐标为温度（T）或时间（t）。一般在DSC热谱图中，吸热(endothermic)效应用凸起的峰值来表征(热焓增长)，放热(exothermic)效应用反向的峰值表征(热焓降低)。

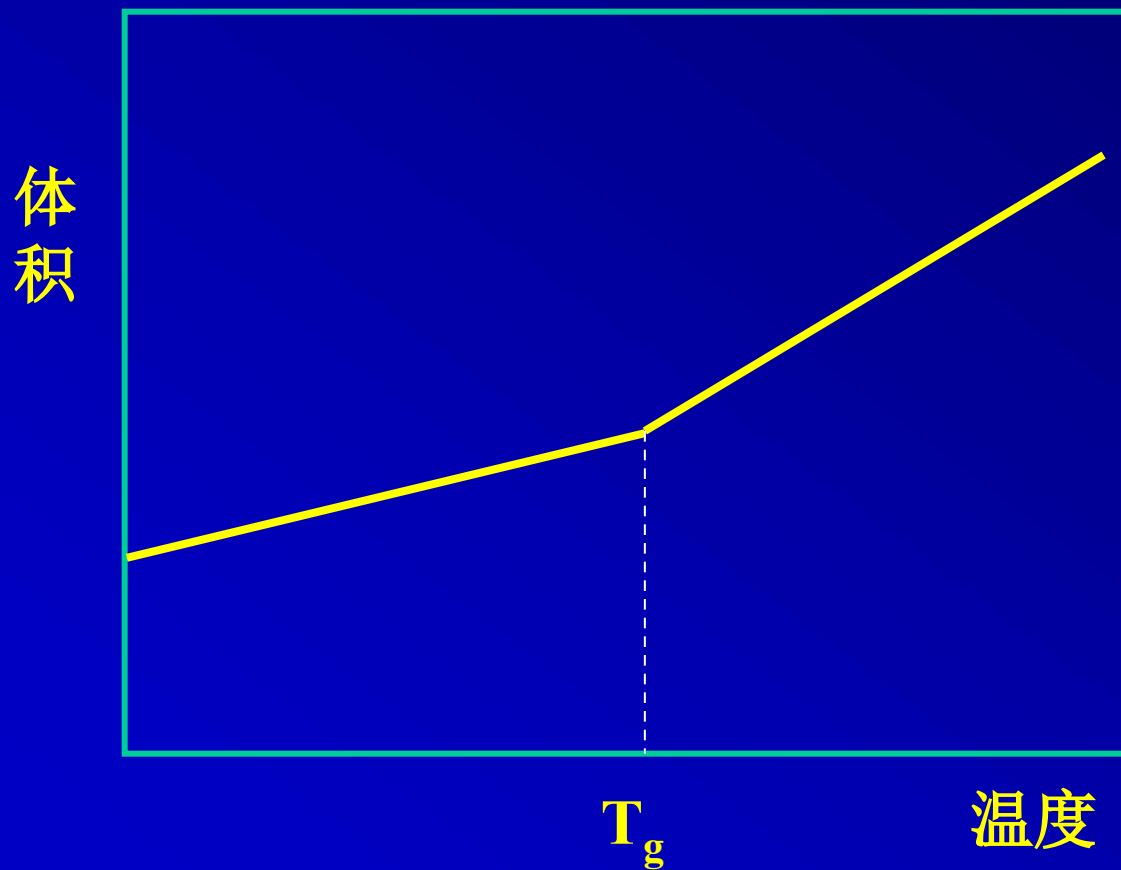


4.1 玻璃化转变温度的测定



从DSC曲线上拟定 T_g 的措施

玻璃化转变温度前后体积变化率不同



玻璃化转变的动力学本质

体积收缩过程是一级过程：

$$\frac{dV}{dt} = \left(-\frac{1}{\tau_v} \right) (V_t - V_\infty)$$

聚合物体内过剩的自由体积越多，收缩越快。

τ_v 为体积松弛时间，即过剩自由体积排出1/e的时间。

聚苯乙烯：100°C的松弛时间约为0.01秒，95°C时约为1秒，77°C时约为一年。以1°C/min的降温速度测定PS的玻璃化温度约为90°C，即松弛时间为1-5min的温度范围。

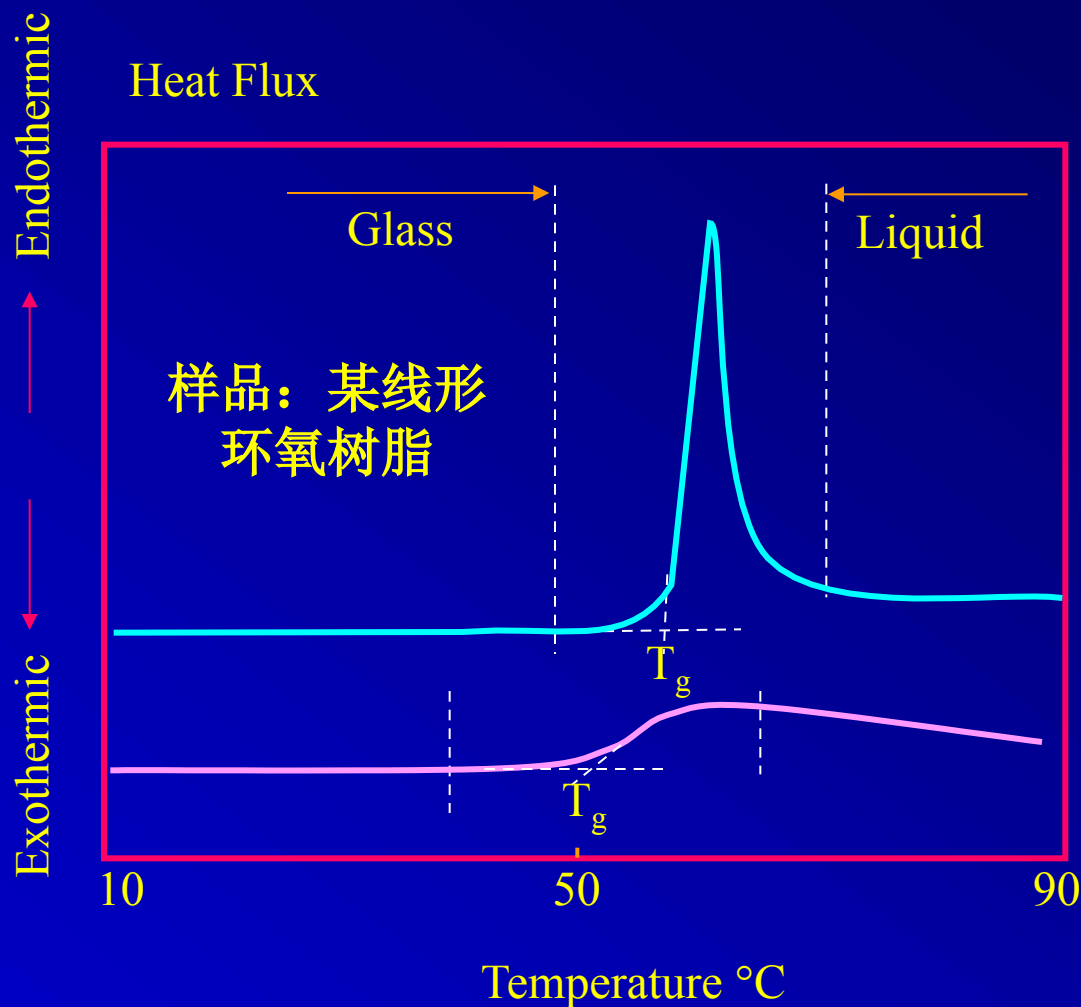
温度(°C)	τ_v
100	0.01秒
95	1秒
91	40秒
90	2分钟
89	5分钟
88	18分钟
85	5小时
79	60小时
77	1年

热焓松弛对 T_g 测定的影响

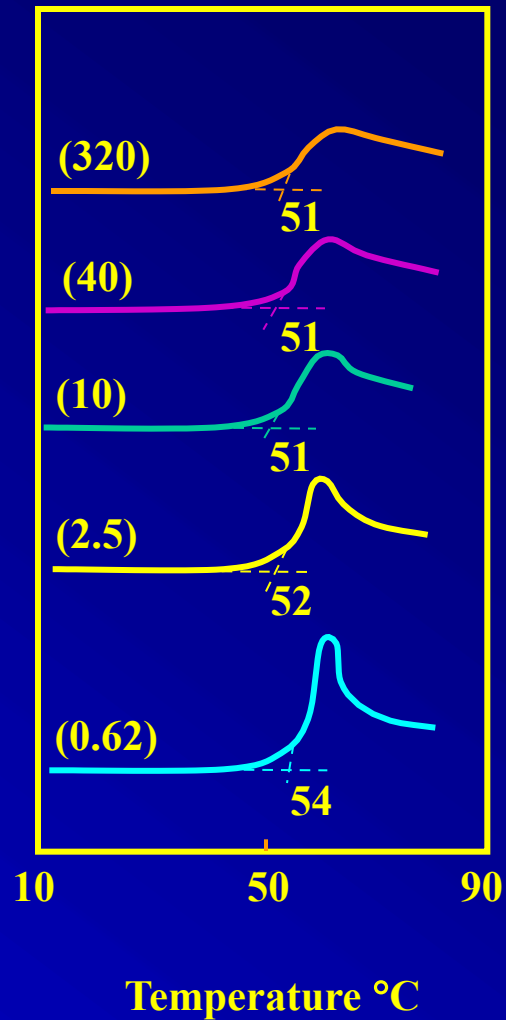
20°C/min

上曲线：无预处理

下曲线：
150°C保温
1min, 迅速冷却
至室温
(320°C/min)

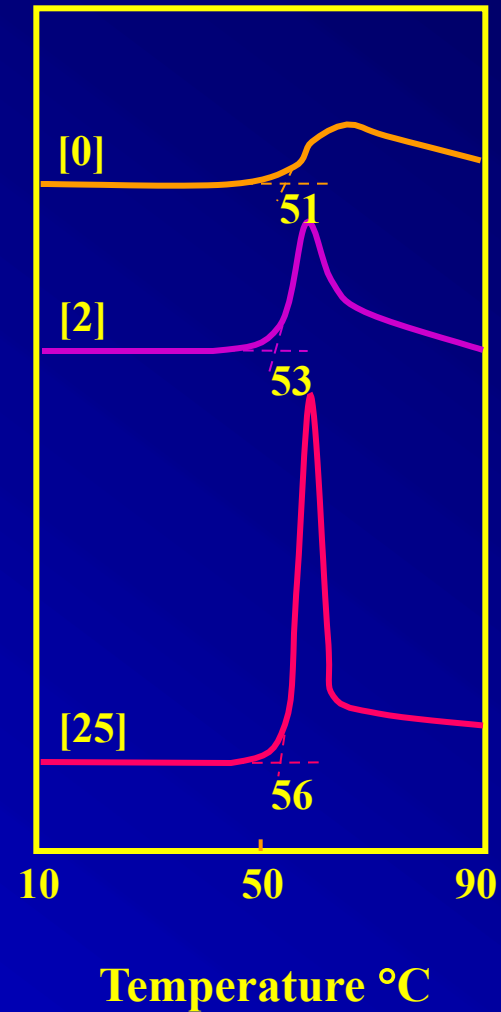


样品冷却速率对 T_g 测定的影响



150°C预热后以() °C/min冷却速率降到 T_g 下列再测定

样品放置时间对 T_g 时间的影响



从150°C以320°C/min降到室温后放置[]天再测定

T_g测定的推荐程序

- 样品用量10~15 mg
 - 以20°C/min加热至发生热焓松弛以上的温度
 - 以最快速率将温度降到预估T_g以下50°C
- 再以20°C/min加热测定T_g
- 对比测定前后样品重量，如发既有失重则重复以上过程

研究实例：轮胎橡胶 T_g 测定

轮胎橡胶 T_g 的主要性：

T_g 值高(约 -40°C)，抓着性高，但滚动阻力大，耐磨差，耐低温性差

T_g 低(约 -90°C)，滚动阻力小，耐磨高，耐低温性高，但抓着性差

所以轮胎橡胶都是不同胶的共混物

常用的轮胎胶

ESBR	}	丁苯橡胶	-100 ~
SSBR			
BR		丁二烯橡胶	-100 ~ -20°C
NR—		天然橡胶	
IR—		异戊二烯橡胶	

丁二烯橡胶是三种单元的共聚物，即顺式、反式、乙烯基。

BR 的 T_g 可由Gordon-Taylor公式计算：

$$\sum W_i \cdot A_i \cdot (T_g - T_{g,i}) = 0$$

其中 W_i 为单元 i 的重量分数， T_g 为共聚物的玻璃化温度， $T_{g,i}$ 为单元 i 均聚物的玻璃化温度

A_i 是一种常数，一般取体积膨胀系数

$$\sum W_i \cdot A_i \cdot (T_g - T_{g_i}) = 0$$

假定有三个组分：

$$W_1 \cdot A_1 \cdot (T_g - T_{g1}) + W_2 \cdot A_2 \cdot (T_g - T_{g2}) + W_3 \cdot A_3 \cdot (T_g - T_{g3}) = 0$$

$$\begin{aligned} T_g (W_1 \cdot A_1 + W_2 \cdot A_2 + W_3 \cdot A_3) \\ = W_1 \cdot A_1 \cdot T_{g1} + W_2 \cdot A_2 \cdot T_{g2} + W_3 \cdot A_3 \cdot T_{g3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_g &= \frac{W_1 \cdot A_1 \cdot T_{g1} + W_2 \cdot A_2 \cdot T_{g2} + W_3 \cdot A_3 \cdot T_{g3}}{W_1 \cdot A_1 + W_2 \cdot A_2 + W_3 \cdot A_3} \\ &= \frac{W_1 \cdot T_{g1} + W_2 \cdot K_1 \cdot T_{g2} + W_3 \cdot K_2 \cdot T_{g3}}{W_1 + W_2 \cdot K_1 + W_3 \cdot K_2} \end{aligned}$$

聚丁二烯的 T_g 可用下式计算

$$T_g(BR) = \frac{W_c \cdot T_{g,c} + W_t \cdot K_1 \cdot T_{g,t} + W_v \cdot K_2 \cdot T_{g,v}}{W_c + W_t \cdot K_1 + W_v \cdot K_2}$$

W 为重量分数，下标 c, t, v 分别代表顺-1,4, 反-1,4 和乙烯基构造

$T_{g, c, t, v}$ 分别代表三种构造均聚物的 T_g

$K_n = \beta_{(n+1)}/\beta_1$ 为体积膨胀系数之比

$$T_{g,c} = 164 \text{ K } (-109^\circ\text{C})$$

$$T_{g,t} = 179 \text{ K } (-94^\circ\text{C}) \quad K_1 = 0.75$$

$$T_{g,v} = 257 \text{ K } (-16^\circ\text{C}) \quad K_2 = 0.50$$

$$T_g(BR) = \frac{164 \cdot W_c + 134 \cdot W_t + 129 \cdot W_v}{W_c + 0.75W_t + 0.50W_v}$$

$$W_c + W_t + W_v = 1.0$$

误差 $\leq 0.5^\circ\text{C}$

在此基础上可扩充为计算 SSBR 的公式

$$T_g(\text{SSBR}) = \frac{164 \cdot W_c + 134 \cdot W_t \cdot T_{g,t} + 129 \cdot W_v + K_3 \cdot W_s \cdot T_{g,s}}{W_c + 0.75W_t \cdot K_1 + 0.50W_v + K_3 \cdot W_s}$$

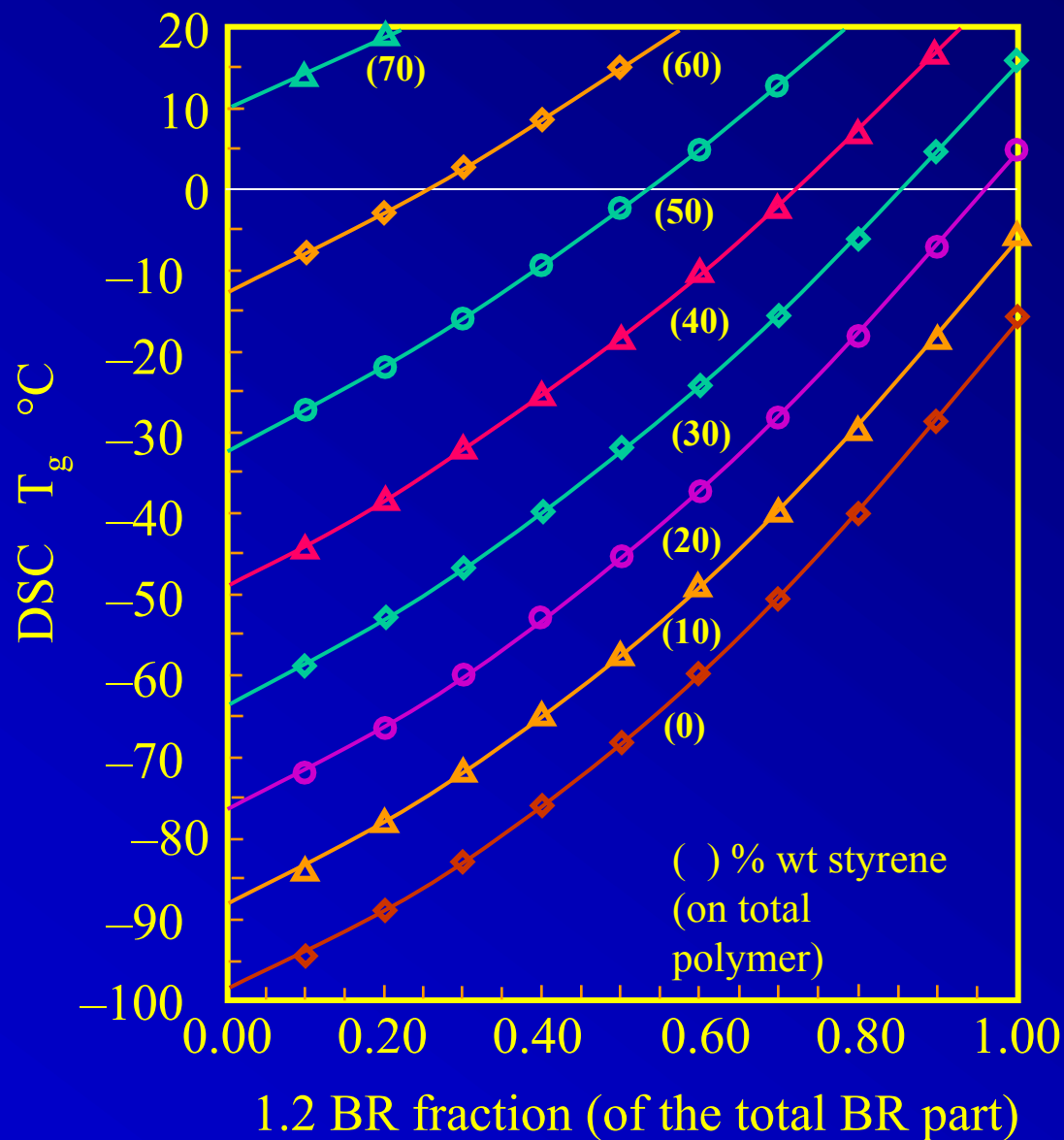
$T_{g,s}$ = 聚苯乙烯的 T_g , 378 K

W_s = 苯乙烯单元的重量分数

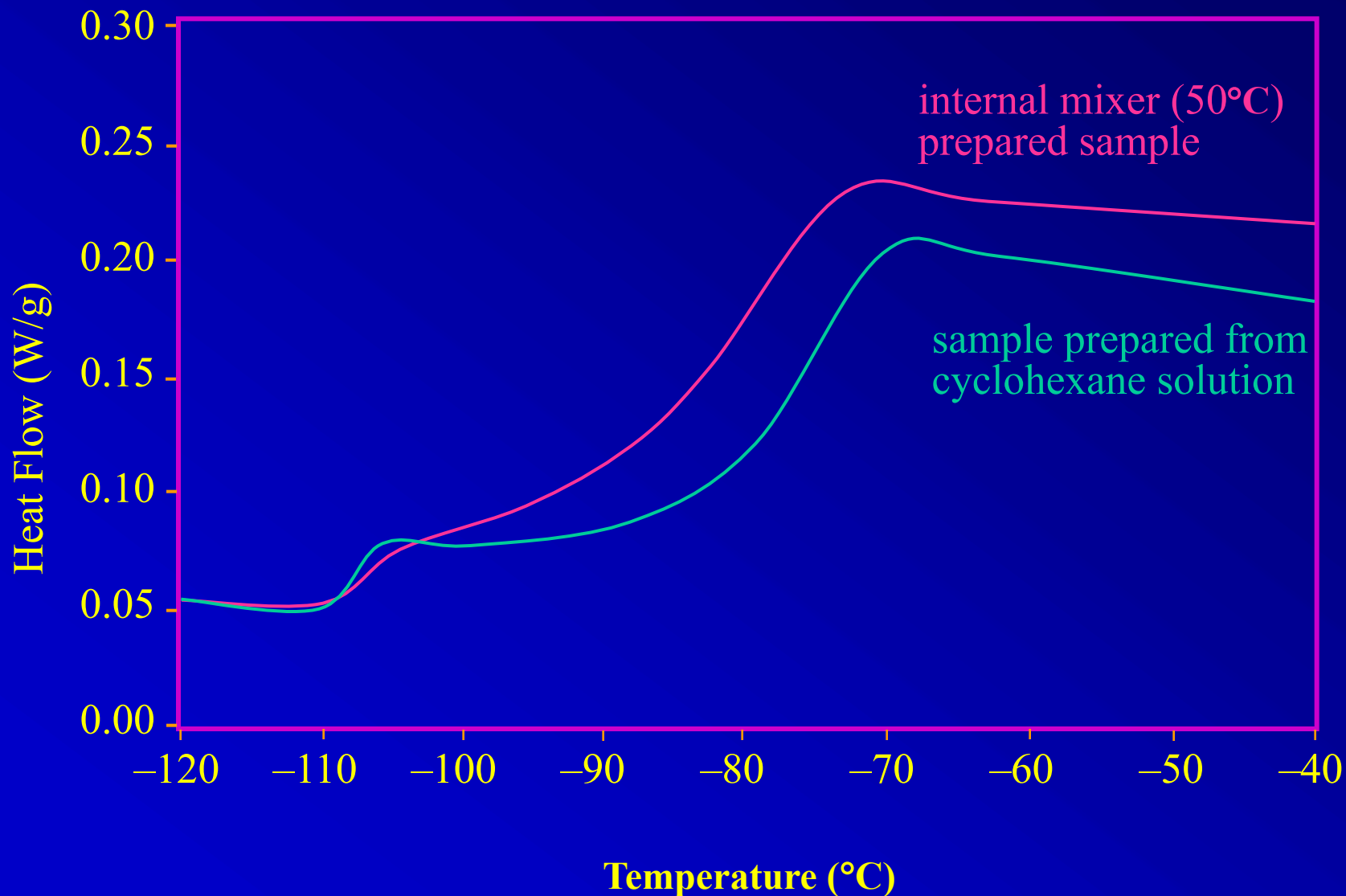
$K_3 = 0.6$

$$T_g(\text{SSBR}) = \frac{164 \cdot W_c + 134 \cdot W_t + 129 \cdot W_v + 227 \cdot W_s}{W_c + 0.75W_t + 0.50W_v + 0.60W_s}$$

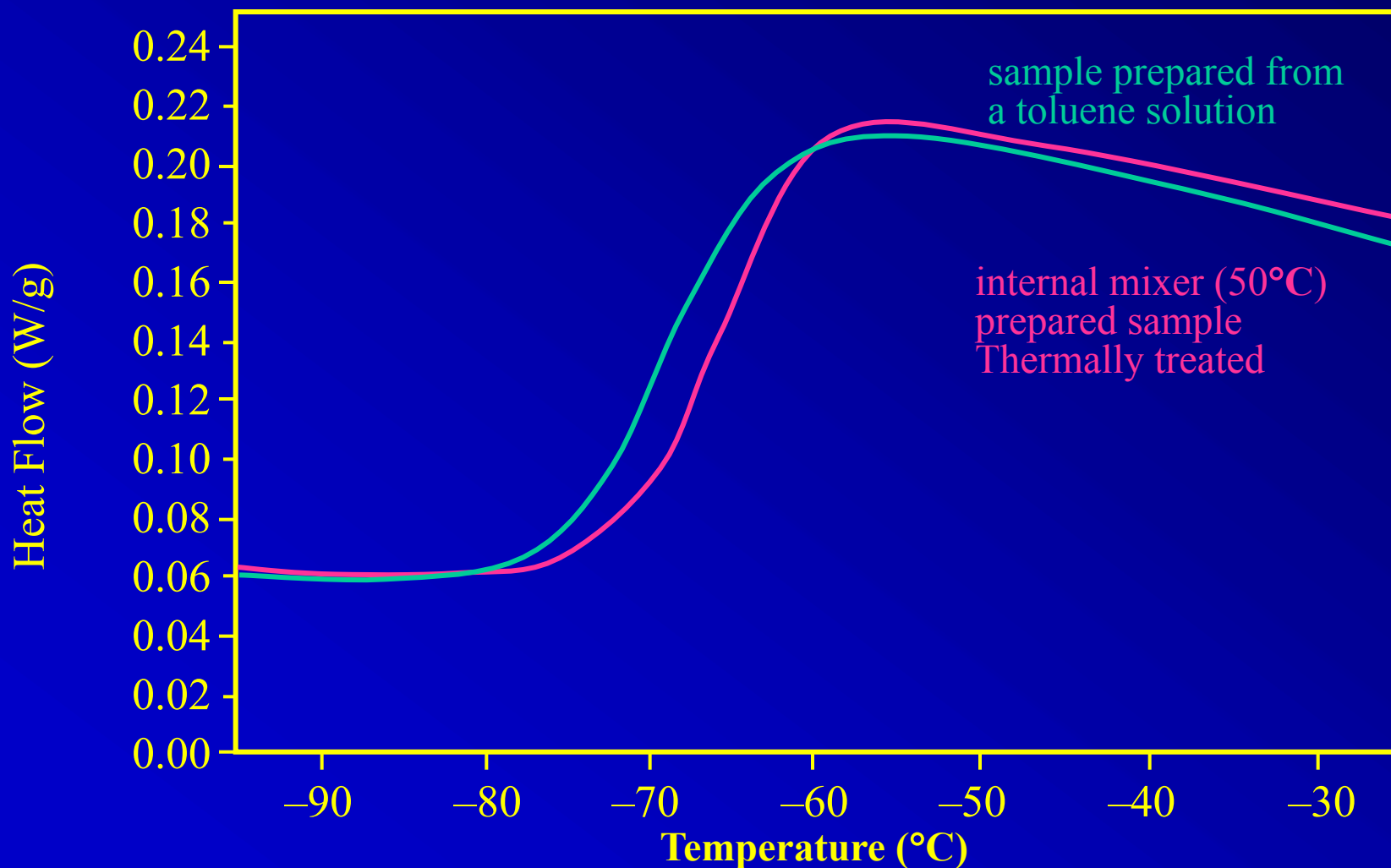
1,2构造与S单元对SSBR T_g 的影响



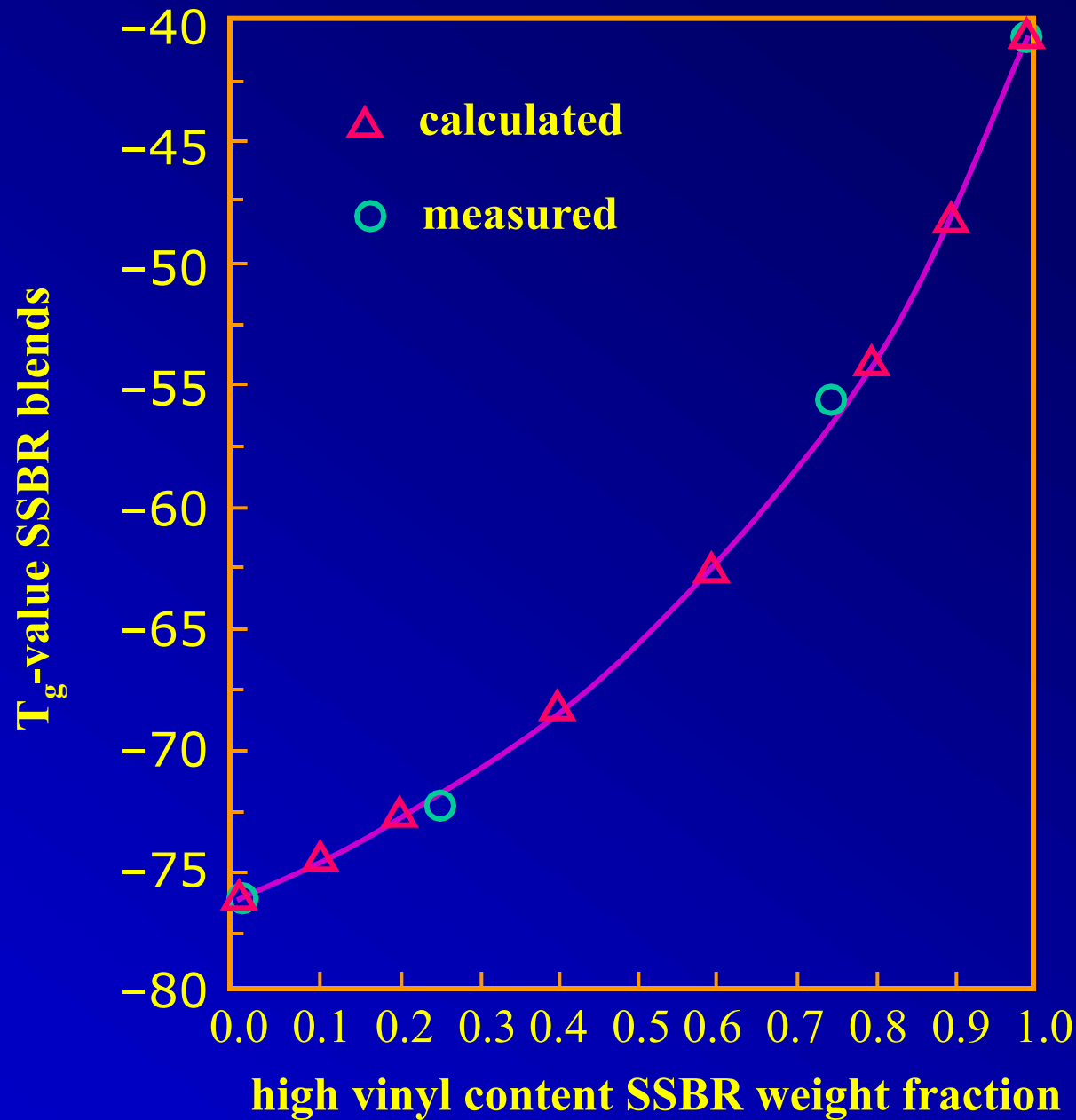
T_g effects of SSBR/BR (75/25) blends 两者不相容，两个 T_g



低vinyl (8.5 %wt) 与高vinyl (40.5 %wt) SSBR 完全相容，只有一种 T_g ，但能够从峰加宽与峰位移判断是共混物。



计算值与测定值的比较

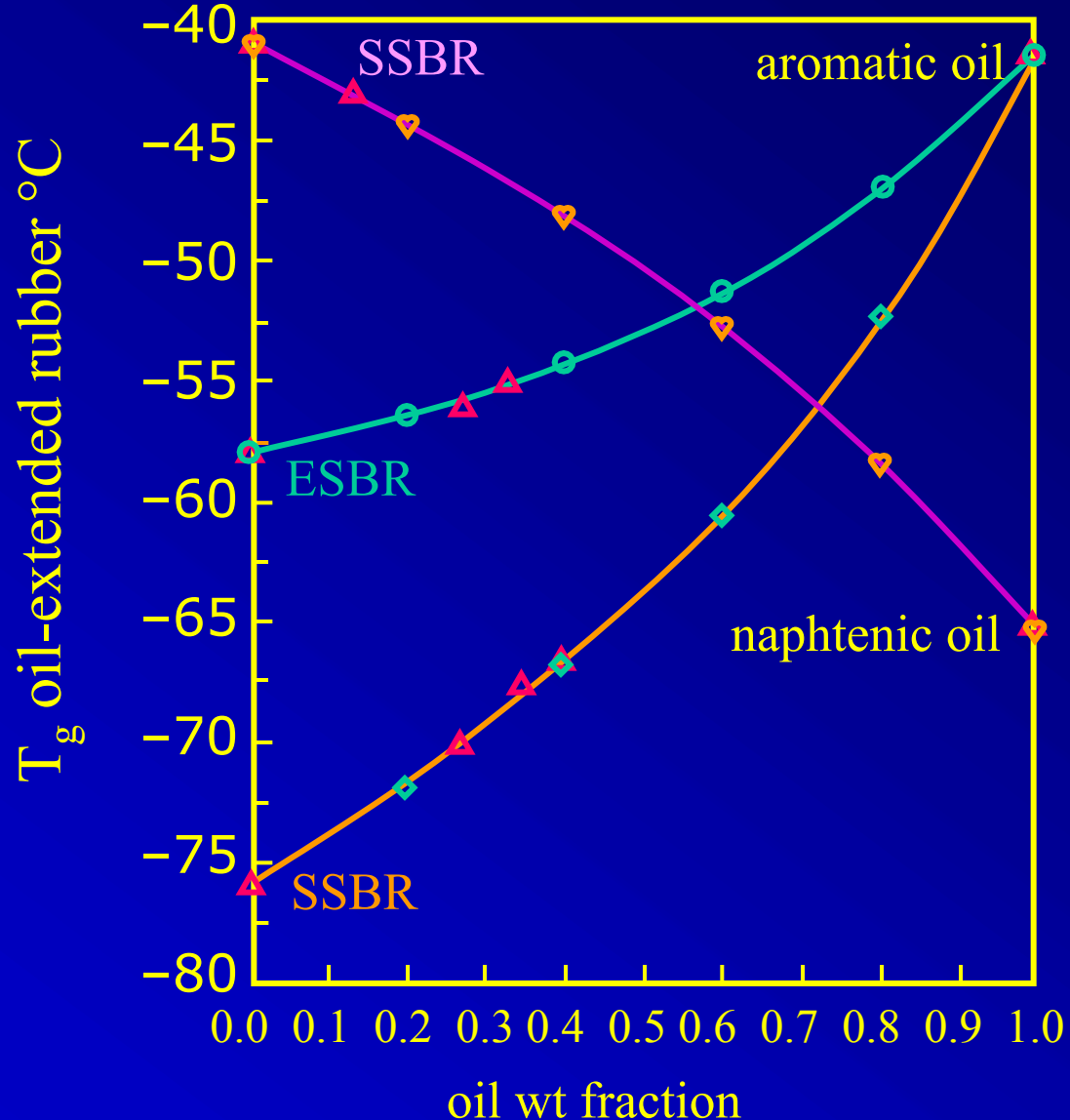


T_g of oil-extended SSBR and ESBR systems

▲ measured values

充油体系

常用芳香油T_g
232K (-
41°C) 或萘
油T_g 208 K。
芳香油T_g高于
SBR，使T_g升
高，萘油使T_g
降低。



4.2 熔融与结晶

表征熔融的三个参数:

T_m : 吸热峰峰值

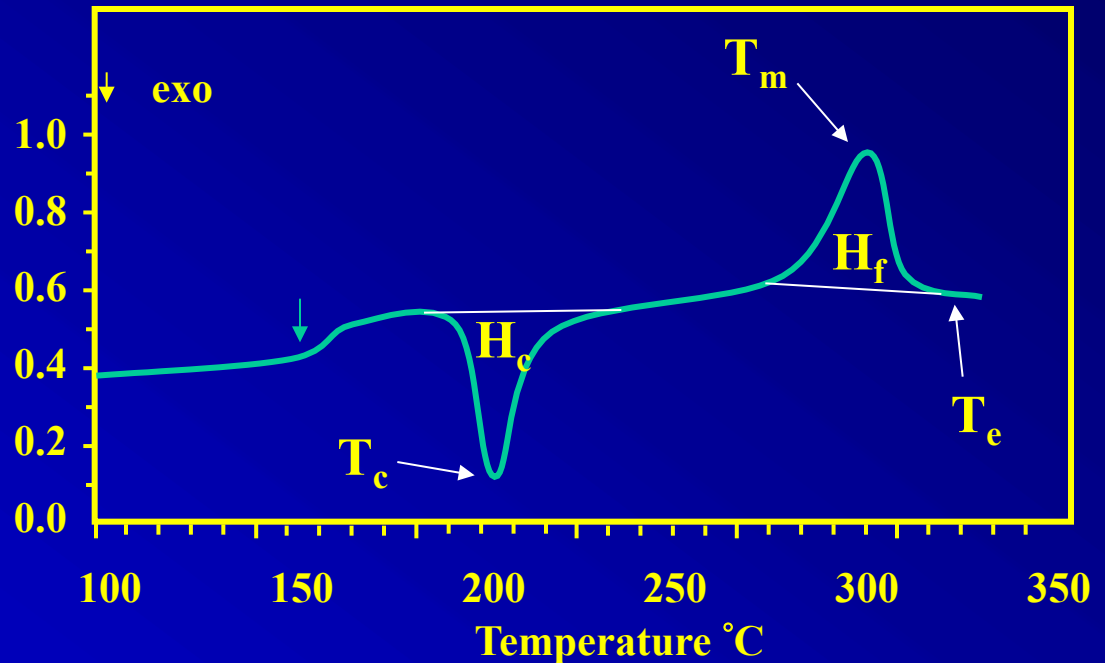
H_f : 吸热峰面积

T_e : 熔融完全温度

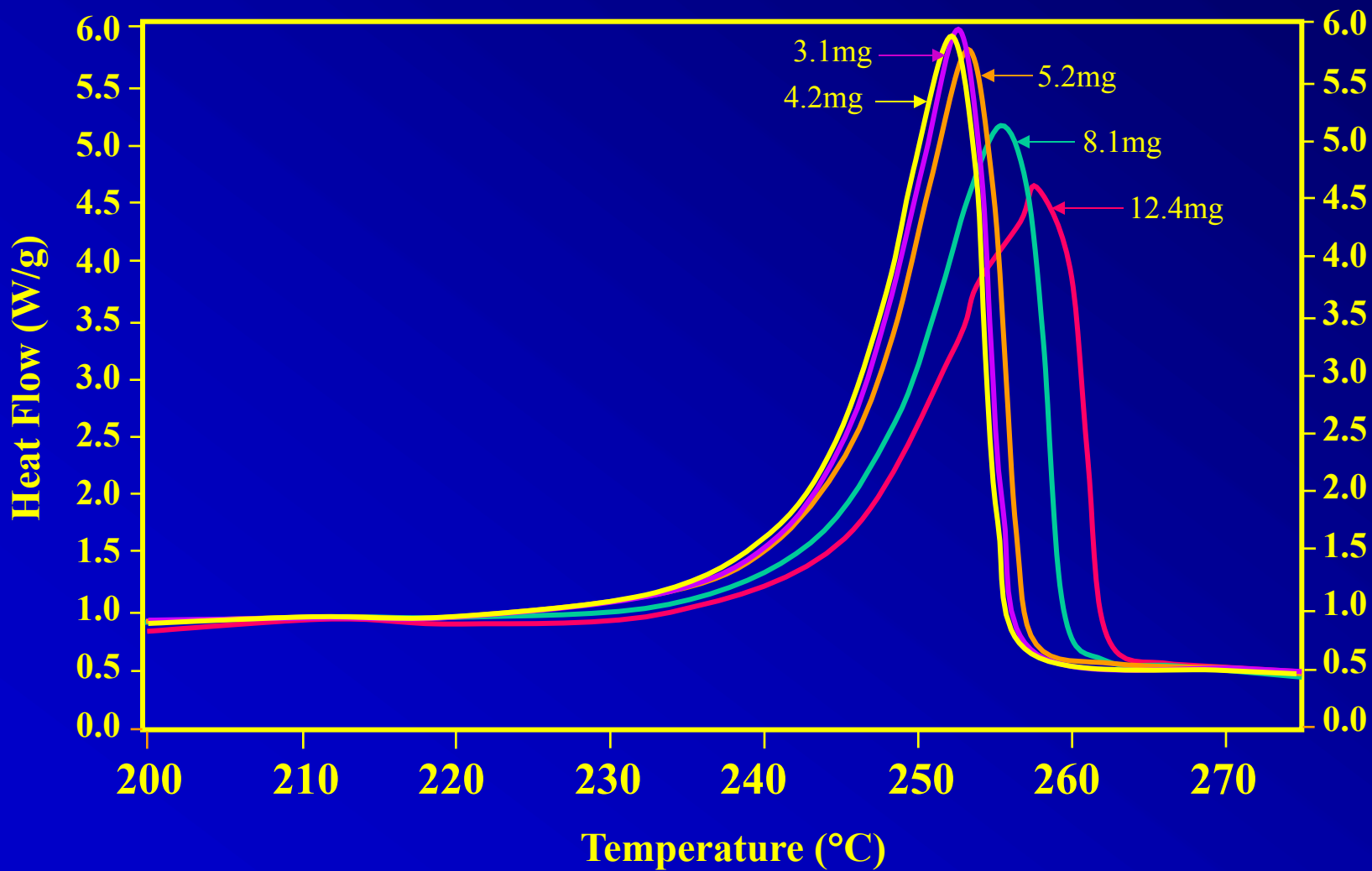
表征结晶的两个参数:

T_c : 放热峰峰值

H_c : 放热峰面积



样品量与 T_m 值的关系



假如熔融不完全，残余晶粒会造成“自成核”，使结晶温度升高。从表能够看出，PP样品至少应在210 °C熔融。

1. heating		T_{\max} , °C	2. cooling		3. heating	
T_{m1} , °C	H_{f1} , J/g		T_c , °C	H_c , J/g	T_{m2} , °C	H_{f2} , J/g
162.5	100	230	108.6	101	160.9	95
162.1	102	220	108.7	99	160.5	96
162.5	97	210	108.7	96	161.0	95
162.5	99	200	109.2	102	161.0	90
162.4	88	190	109.3	98	161.0	95
162.2	99	180	110.0	98	161.2	98

1. heating		T_{\max} , °C	2. cooling		3. heating	
T_{m1} , °C	H_{f1} , J/g		T_c , °C	H_c , J/g	T_{m2} , °C	H_{f2} , J/g
162.5	100	230	108.6	101	160.9	95
162.1	102	220	108.7	99	160.5	96
162.5	97	210	108.7	96	161.0	95
162.5	99	200	109.2	102	161.0	90
162.4	88	190	109.3	98	161.0	95
162.2	99	180	110.0	98	161.2	98

总结出： T_{m1} : $162.4^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ H_{f1} : $97 \text{ J/g} \pm 5 \text{ J/g}$

H_f 误差大是因为取基线造成的。

H_c : $99 \text{ J/g} \pm 2 \text{ J/g}$ T_{m2} : $160.9^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ H_{f2} : $95 \text{ J/g} \pm 3 \text{ J/g}$

后三个值反复性提升是因为样品熔融后与容器充分接触所致。

结晶与熔融点必须反复循环加热—冷却，才干得到可反复数据。

T_m 与 T_c 测定的反复性在 $\pm 3^\circ\text{C}$ 左右

这一误差比 T_g 测定要高

PP的结晶与熔融

无规 PP $T_g = -21^\circ\text{C}$

间规PP (结晶度~25 %wt.) $T_m = 133^\circ\text{C}$

等规PP (结晶度~50 %wt.) $T_m = 160^\circ\text{C}$

i-PP 中最常见的是 α 晶格, 单斜, $T_m = 160^\circ\text{C}$.

压力下结晶会产生 β 晶格, 六方, $T_m = 152^\circ\text{C}$

PP的成核剂

i-PP 结晶温度为 110°C ，过冷度为 50°C 。模塑效率太低。

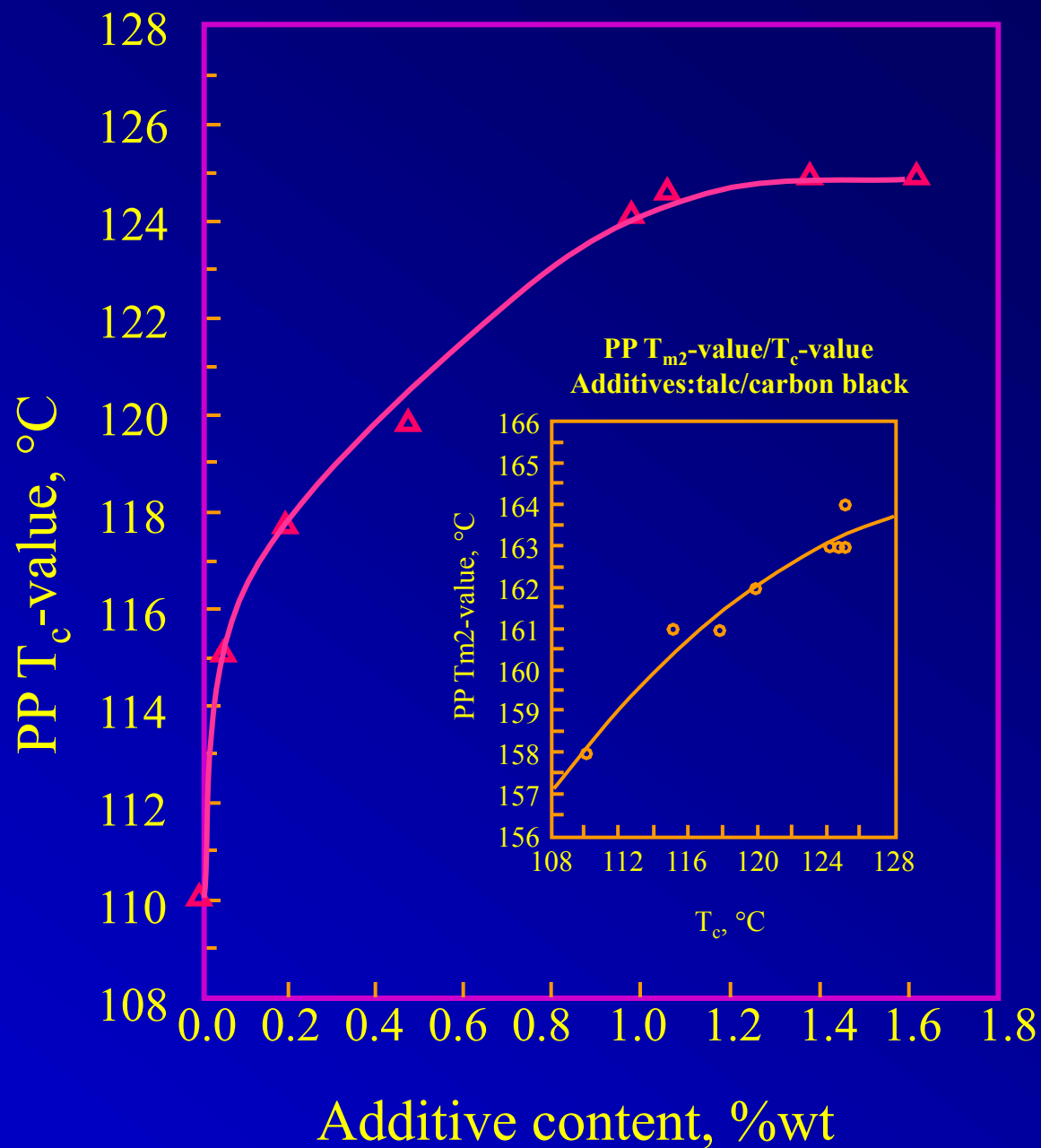
成核剂可缩短模塑时间，减小球晶尺寸，同步提升光学/力学性质

4-biphenyl carboxylic acid 与 2-naphtoic acid 可将 T_c 从 110°C 提升到 130°C 。

滑石粉和碳黑作成核剂的效果

Talc % wt.	Carbon black % wt.	Total add. % wt.	T_c °C	H_c J/g	T_{m2} °C
0.00	0.00	0.00	110	91	158
0.05	0.00	0.05	115	97	161
0.19	0.00	0.19	118	95	161
0.00	0.47	0.47	120	91	162
0.53	0.00	0.53	118	97	161
0.38	0.59	0.97	124	95	163
0.35	0.70	1.05	125	96	163
0.00	1.37	1.37	125	97	163
0.76	0.85	1.61	125	96	164
9.57	1.02	10.59	114	95	160

PP成核剂的效果图示



成核效率

$$\text{Nucleating Efficiency} = \frac{(T_{ca} - T_{c1})}{(T_{c2} - T_{c1})} \times 100\%$$

T_{ca} : 加成核剂后的结晶温度

T_{c1} : 未加成核剂的结晶温度

T_{c2} : 体系自成核的最高结晶温度

加滑石粉0.53wt%的PP: $T_c=118\text{ }^\circ\text{C}$

$$NE = \frac{(118-110)}{(141.4-110)} \times 100\% = 25\%$$

加炭黑0.70wt%, 滑石粉0.35wt%的PP: $T_c=125\text{ }^\circ\text{C}$

$$NE = \frac{(125-110)}{(141.4-110)} \times 100\% = 48\%$$

退火对熔点与焓值的影响

背景：PP的平衡熔点为185或208°C。结晶温度仅为110—130°C左右。这么大的差别表白结晶与热历史关系亲密。

样品：HH-SB-35

等规度：96%

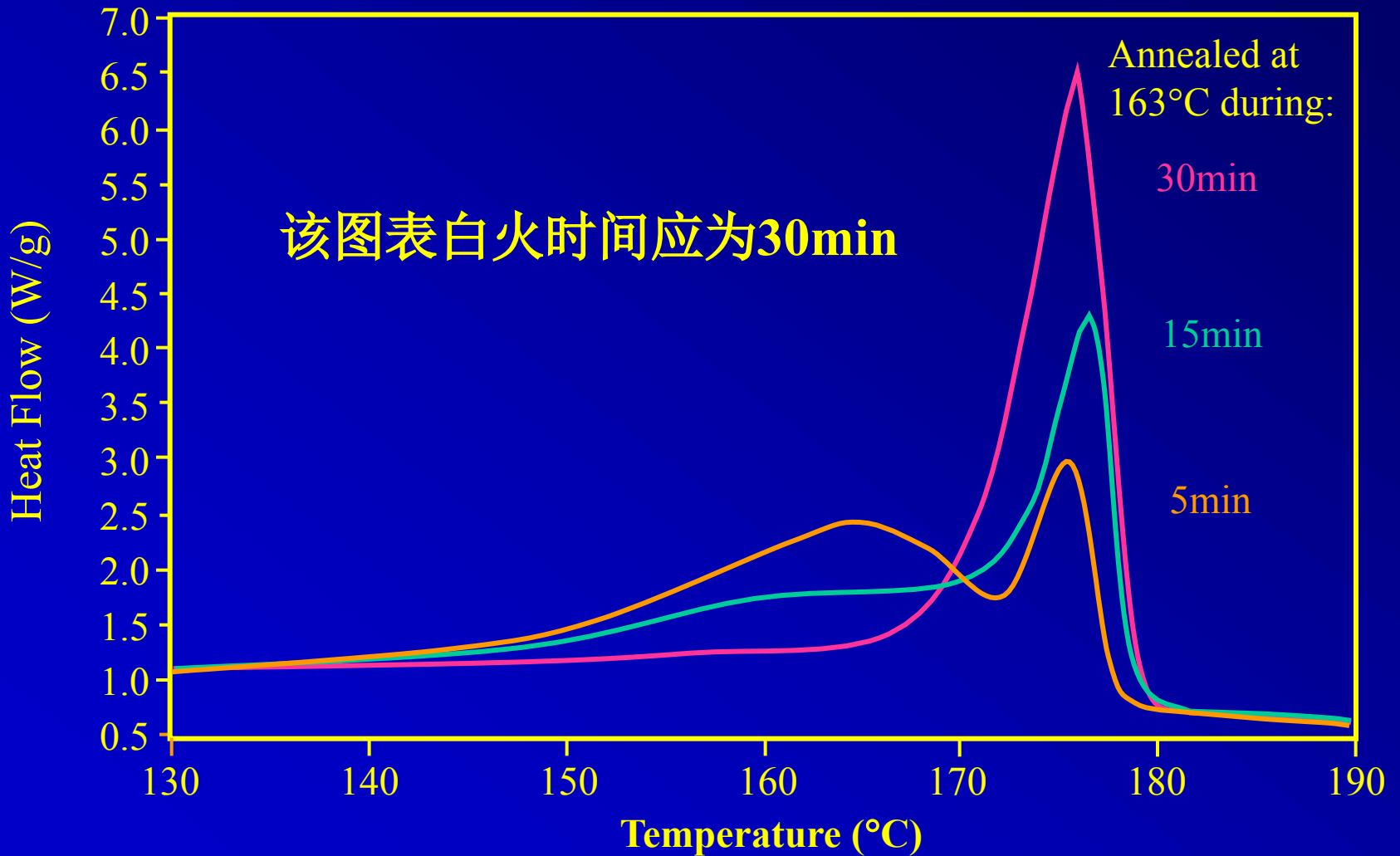
$M_w = 300,000$ $M_w/M_n = 5.0$

4mg样品加热到退火温度T(a)保持时间t(a)

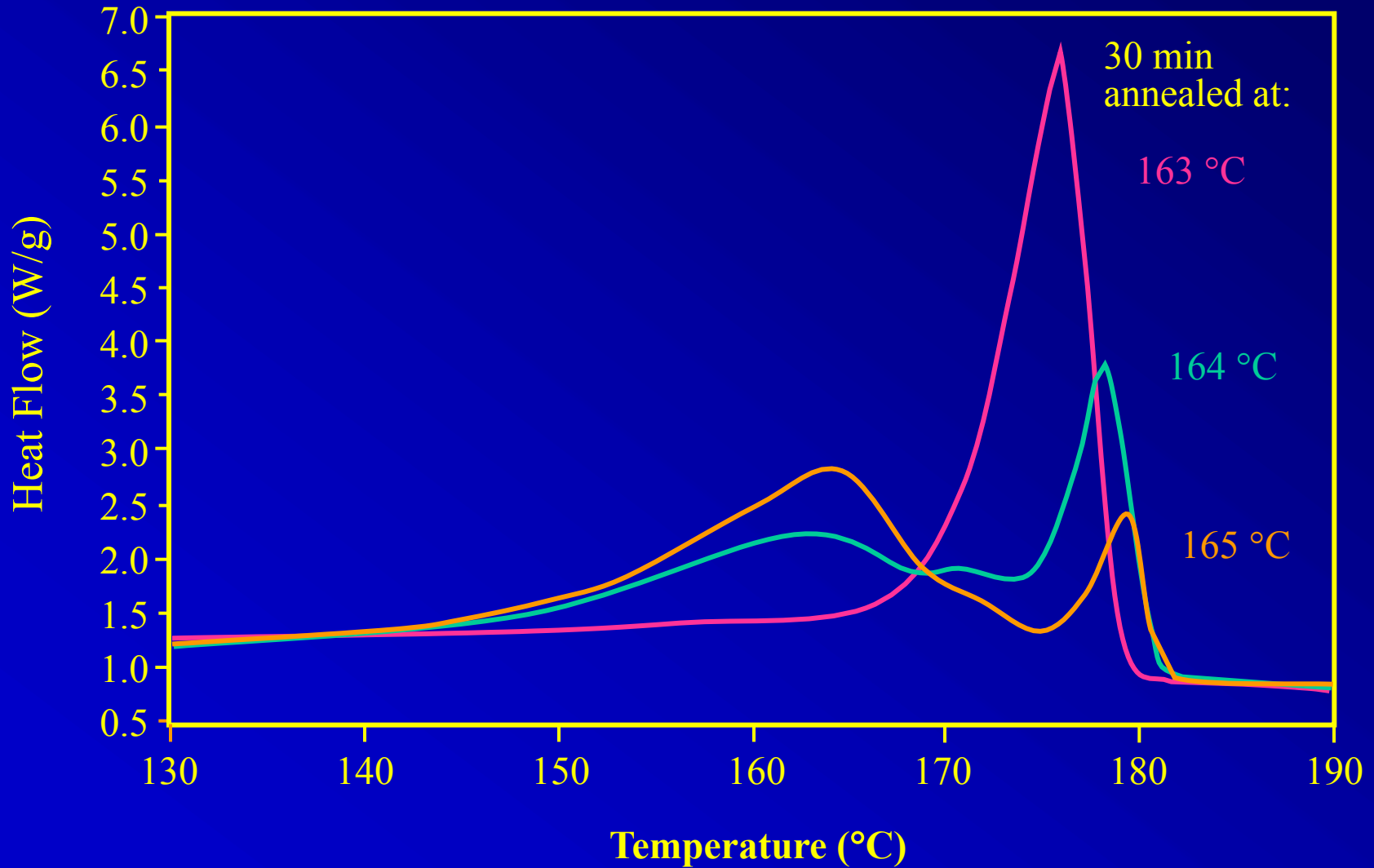
冷却到20°C，再加热到220°C

加热/冷却速率均为20°C/ min

退火时间的影响

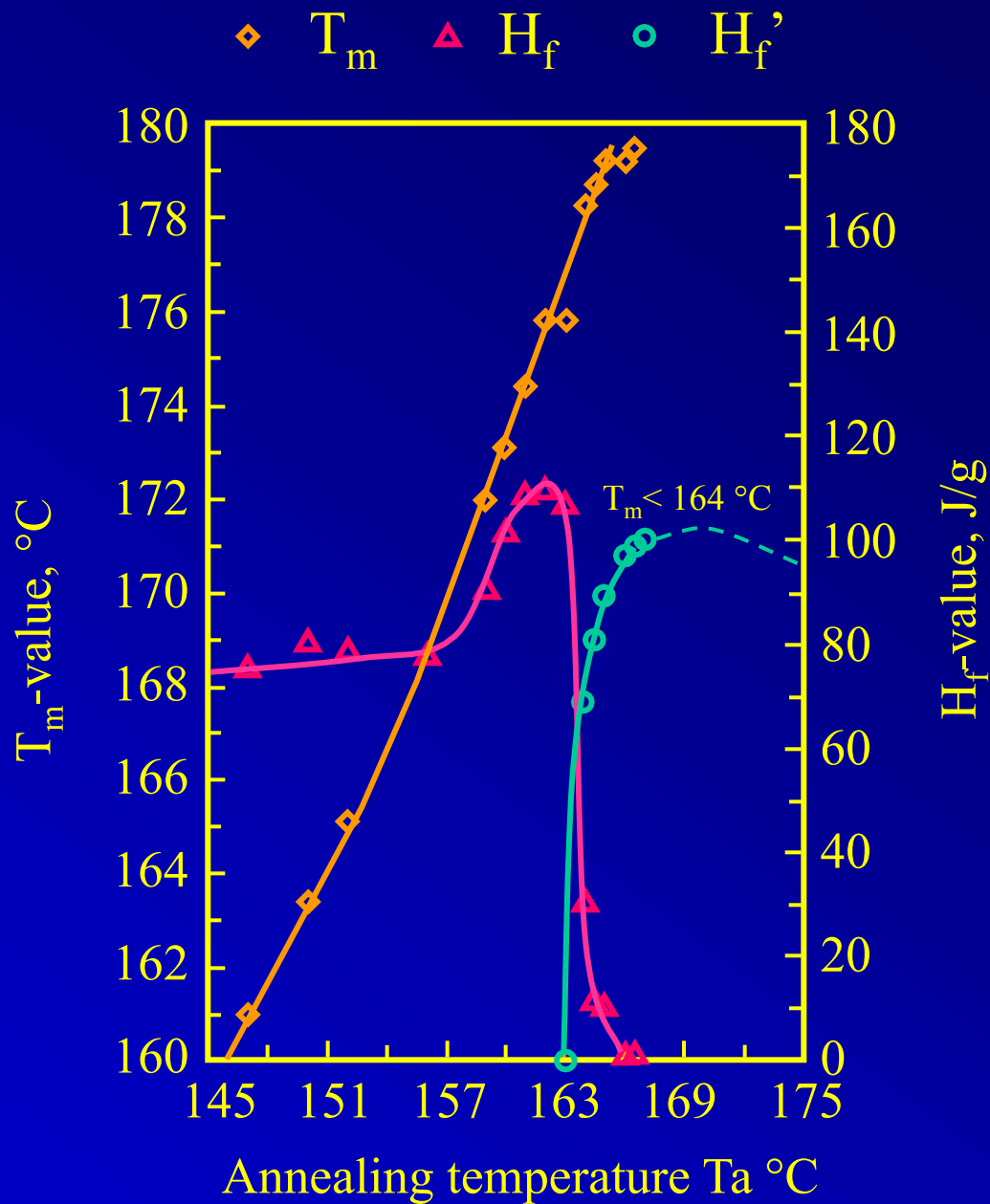


退火温度的影响



$T(a), ^\circ\text{C}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$H_f, \text{J/g}$	$T_m', ^\circ\text{C}$	$H_f', \text{J/g}$	
146		161.0	76			略有增长
150		163.4	81			T_m 随 $T(a)$ 增长 H_f 经历极 大值 表白结晶 最完善
152		165.1	79			
156		168.7	78			
159		172.0	91			
161		174.4	109			
162		175.8	110			
163		175.8	107			
164	141.4	178.3	31	161.3	69	曲线双峰 T_m 呈最大值 H_f 降为零, H_f' 上升, T_m' 恒定。
164.5	140.8	178.7	12	163.5	81	
165	140.9	179.2	11	164.2	89	
166	138.9	179.2	2	164.2	97	
166.5	138.3	179.5	1	164.6	99	
167	135.8			163.6	100	H_f', T_m' 下降

T_m -/ H_f 值随退火温度的变化



聚 α -烯烃的侧链结晶

线形聚合物的 T_m 与 T_c 随分子量增长或趋于恒定或出现一最大值。

T_m 与 T_c 值一般随侧链长度增长，侧链结晶影响主链结晶。

以一系聚 α -烯烃列研究侧链结晶与侧链长的关系

侧链长	system A. or s- C.	T_g -°C	T_c - °C	H_c - J/g	T_{m2} - °C
C6	A	-47			
C8	A	-73			
C10	A	-75	-67	15	22
C12	s-C		-22	38	35
C14	s-C		8	68	46
C16	s-C		24	79	58
C18	s-C		36	95	66

A:无定形 s-C:半结晶

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/298126013123006130>