

实验九 聚乙二醇的相变热分析

一、实验目的与要求：

1. 掌握 DSC 的基本原理及应用。
2. 学会用 DSC 测定聚合物的 T_g 、 T_c 、 T_m 以及熔融热、结晶热。
3. 学习用 Avrami 方程处理聚乙二醇的结晶动力学。
4. 初步理解高分子相对分子量对聚合物性质的影响。

二、预习要求：

三、实验原理：

差示扫描量热法(Differential Scanning Calorimetry, 简称 DSC)是在差热分析(Differential thermal analyzer, 简称 DTA)的基础上发展起来的一种分析技术。通过在温度程序控制下测量被测试样相对于参比物(在测量温度范围内没有任何热效应产生的物质)的热流速率随温度变化, 分析被测样品的各种热行为。DSC 不仅可以像 DTA 一样通过热分析曲线上峰的数目、位置、宽度和峰面积等分析样品的热效应过程, 而且可以获得热效应的定量数据, 使用方便快捷, 灵敏度高, 在很多领域得到广泛应用。尤其在高分子科学领域, DSC 常用来测定聚合物的玻璃化转变温度 T_g 、熔点 T_m 、结晶温度 T_c 、熔融热、结晶度以及结晶动力学参数等, 研究聚合物的聚合、交联、固化、氧化、分解等反应过程, 是高分子研究中不可或缺的重要手段之一。

依据工作方式的不同, DSC 分为热流型 DSC 和功率补偿型 DSC 两种类型。热流型 DSC 给予样品和参比相同的输入功率, 测定样品和参比两端的温度差 ΔT , 并将 ΔT 换算成热量差 ΔQ 。功率补偿型 DSC 始终保持样品和参比之间温度相同使 $\Delta T=0$, 测定输入到样品和参比两端的功率差。DSC 测试结果受升(降)温速率、样品颗粒度和用量等因素的影响明显。

聚乙二醇(PEG)是一种用途非常广泛的聚合物, 其化学式为 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 。随 n 值的不同, 其相对分子质量大小不同, 产品的物理性质(如熔点、黏度等)和应用场景也大不相同。如平均分子量 200-400 的 PEG 为液体, 可用作保湿剂、增溶剂、粘度调节剂等; 平均分子量 1000-2000 的 PEG 为固体, 可用作润滑剂、柔软剂、分散剂等; 平均分子量 4000-8000 的 PEG 为固体, 可用作片剂、胶囊剂、薄膜衣、栓剂等。

聚乙二醇分子链柔软规整易折叠形成结晶。聚合物结晶时通常只能部分结晶, 用结晶度表示其中晶态部分的比例。聚合物熔点高低及热焓大小与高分子链的长短(即分子量大小)密切相关。随着聚合度的增加, 分子链变长, 分子链间范德华力增大, 相变温度(熔点)也随之升高, 热焓变大。但聚合度过大时, 分子链过长会导致链间容易缠结, 阻碍形成规整结晶, 使结晶度下降, 相变焓降低。理论上来说, 其熔点与分子量的关系可用下式表示

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_m^0} + \frac{R}{\Delta H_f} \cdot \frac{2}{P} \quad (1)$$

其中 T_m 为聚合物熔点; P 为聚合度, 对应于聚合物的分子量。 ΔH_f 是链重复单元的热效应。聚合物的另一指标性转变温度——玻璃化转变温度(T_g)也与分子量大小密切相关, 但聚

乙二醇因分子链过于柔软, T_g 太低较难测量, 实验中可以通过经验公式 $\frac{T_g(\text{K})}{T_m(\text{K})} = 0.65$ 估算。

图 1 是聚合物 DSC 曲线的示意图。纵坐标为单位时间的热流, 即热流率 dH/dt ; 横坐标为温度 T 或时间 t 。在玻璃化转变温度 T_g 时, 基线向吸热方向发生平移; 如果试样是能够结晶的, 并且处于过冷的非晶状态, 那么在 T_g 以上可以进行结晶产生放热峰; 随温度上升结晶熔融出现吸热峰; 继续升温, 试样可能发生氧化、交联反应形成放热峰, 最后试样发生分解出现吸热峰。具体到某个特定聚合物, DSC 曲线上可能只出现部分以上变化过程。

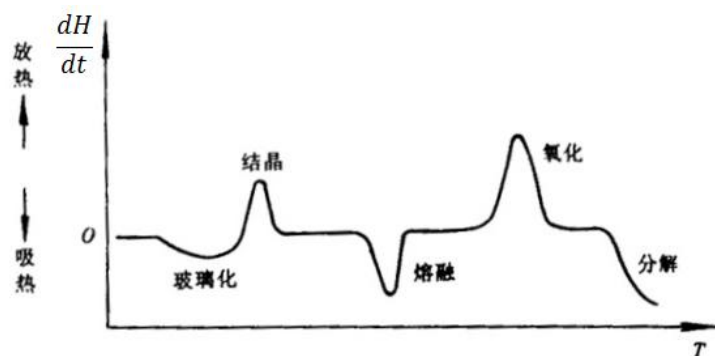


图 1 聚合物 DSC 曲线示意图

与小分子不同，结晶聚合物的熔点并不是固定一个点，而是边熔融边升温，整个熔融发生在一个较宽的温度区间，称为熔限或者熔程。习惯上，分别取峰的边沿最大斜率处的切线与基线延长线的交点作为外推起始温度 T_{ei} 和外推终止温度 T_{ef} （图 2），这样可以减小升温速率对测试结果的影响。结晶聚合物的熔点和熔限除了与聚合物的相对分子量和分子量分布有关外，还与形成结晶时的温度有关。结晶温度愈低，熔点愈低熔限愈宽，反之亦然。聚合物的 DSC 测试还易受到热历史的影响，必要时须进行两次升温以消除热历史。

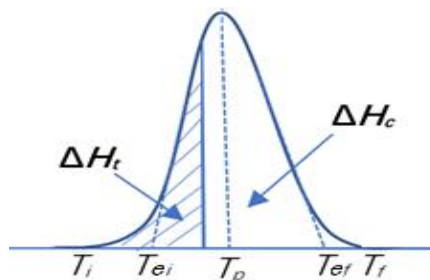


图 2 根据峰面积计算结晶度

聚合物的结晶性会显著影响其使用性能，利用 DSC 可以方便地对其结晶行为和结晶动力学进行研究。聚合物结晶时，热处理温度和降温方式对聚合物结晶行为有较大影响。结晶动力学处理有等温结晶和非等温结晶两种不同方法。

进行等温结晶动力学处理时，首先通过 DSC 曲线中 t 时刻结晶放热峰面积与聚合物 100% 结晶时的热效应之比求出 t 时刻的相对结晶程度 $X(t)$ ，

$$X(t) = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_c} = \frac{\int_0^t \frac{dH_c}{dt} dt}{\int_0^\infty \frac{dH_c}{dt} dt} \quad (2)$$

式中： $\frac{dH_c}{dt}$ 为 t 时刻结晶热流速率； $\int_0^\infty \frac{dH_c}{dt} dt$ 表示完全结晶时的热焓。参考文献，这里聚乙二醇完全结晶时的熔融热取 213 J/g。

由此可以把 PEG 的结晶过程转换为相对结晶度 $X(t)$ 随结晶时间 t 的变化曲线。聚合物的结晶过程可分为两个阶段：主期结晶阶段和次期结晶阶段。在初期结晶阶段，相对结晶度随着结晶时间快速增加，其结晶动力学关系可用 Avrami 方程进行分析：

$$X(t) = 1 - e^{-kt^n} \quad (3)$$

或

$$\ln\{-\ln[1 - X(t)]\} = \ln k + n \ln t \quad (4)$$

式中 n 为 Avrami 指数，可反映出晶体的生长机理； k 为与结晶温度有关的结晶速率常数。Avrami 方程的处理方法不仅适用于高分子的结晶动力学研究，在金属、陶瓷的结晶动力学研究中也适用。

四、仪器与药品：

Setline 热分析仪	1 套
聚乙二醇：	
PEG2000	1 瓶
PEG4000	1 瓶
PEG6000	1 瓶
PEG8000	1 瓶
PEG20000	1 瓶
α -Al ₂ O ₃	1 瓶

五、实验步骤：

1. 仪器准备：启动冷却水泵，打开氮气钢瓶气阀，将减压阀压力调制 1.0 bar。依次开启 Setline 热分析仪和电脑，点击 Data Acquisition 软件，将仪器预热 30 分钟。

2. 加载样品：升起热分析仪炉体。取少量聚乙二醇，用研钵碾碎。用坩埚分别称量 15~20 mg 聚乙二醇样品和 α -Al₂O₃ 参比样品，置于热分析仪测试杆端相应的“样品”、“参比”支架上。降下热分析仪炉体。

3. 设置温度程序：点击 Data Acquisition 软件上的 Experiment 按钮，依次填写“实验属性”、“方法概要”。在“方法概要”里设置温度程序：25℃（室温）恒温 5min；以 8℃/min 升温至 100℃，并恒温 5min；快速降温至 49℃，恒温结晶。

4. 开始实验：点击“开始实验”按钮开始实验。

5. 数据处理：点击“Processing”软件，点击“打开文件区间”，选择相应文件，对 DSC 曲线进行数据处理。

六、实验注意事项

七、数据记录及处理：

1. 在“Processing”软件中，打开文件，鼠标点中曲线，右键选择“基线积分”，分别对熔融峰和结晶峰进行积分，基线类型选择“直线”（图 2）。读取外推起始温度、外推终止温度、峰顶温度、热焓值等信息。

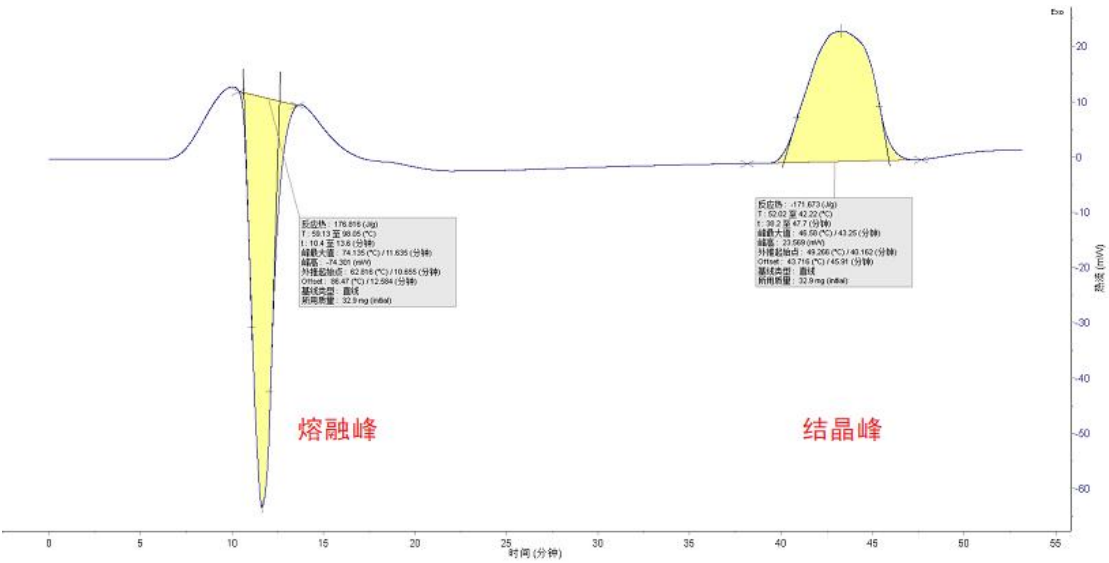


图 2 聚乙二醇的熔融峰和结晶峰

平均分子量	熔程(°C)	外推起点(°C)	熔融峰值(°C)	熔融热(J/g)
2000	36.37-111.89	57.17	68.8	172.17
4000	43.8-102.8	58.11	66.9	185.26
20000	37.6-124.4	60.0	73.1	191.5

2. 用不同分子量的熔融峰值温度 $T_p(K)$ 的倒数对名义分子量 M 的倒数作 $\frac{1}{T_p} - \frac{1}{M}$ 图(式 1), 考察 $T_p(K)$ 与 M 的关系; 用不同分子量的熔融峰值热焓值 ΔH_m 对名义分子量 M 作图, 考察 ΔH_m 与 M 的关系。

3. 聚乙二醇的等温结晶动力学处理 (示例)

以起始结晶时间 t_i 为起点, 以 30s 为间隔逐步递增, 对结晶峰进行分步基线积分, 积分时基线类型选择“以第一点做水平线”, 求取相应时间段的结晶峰面积 (表 1); 按式 2 求出不同时间间隔内的结晶程度 $X(t)$, 作出 $X(t) - t$ 关系图 (图 3); 按式 4 作 $\ln\{-\ln[1 - X(t)]\}$ 对 $\ln t$ 关系图, 对折线的前段直线部分进行线性拟合 (图 4), 求出 Avrami 指数 n 和结晶速率常数 k 。本例中, $n=2.85$, $k=1.13 \times 10^{-7}$ 。

表 1 聚乙二醇的等温结晶动力学数据处理示例

$t-t_i (m)$	time (s)	$\ln t$	ΔH	$X(t)$	$1-X(t)$	$\ln[1-X(t)]$	$\ln\{-\ln[1-X(t)]\}$
1	60	4.094345	-2.741	0.012868545	0.987131	-0.0129521	-4.346500307
1.5	90	4.49981	-8.899	0.041779343	0.958221	-0.0426772	-3.154090545
2	120	4.787492	-19.777	0.092849765	0.90715	-0.0974472	-2.328444551
2.5	150	5.010635	-35.265	0.16556338	0.834437	-0.1809985	-1.709266597
3	180	5.192957	-54.361	0.255215962	0.744784	-0.294661	-1.221929787
3.5	210	5.347108	-75.534	0.354619718	0.64538	-0.4379156	-0.825729191
4	240	5.480639	-97.215	0.456408451	0.543592	-0.6095571	-0.495022581
4.5	270	5.598422	-118.74	0.557464789	0.442535	-0.8152352	-0.204278564
5	300	5.703782	-138.615	0.650774648	0.349225	-1.0520379	0.0507291
5.5	330	5.799093	-156.076	0.732751174	0.267249	-1.3195751	0.277309807
6.2	372	5.918894	-170.108	0.798629108	0.201371	-1.6026068	0.471631577
7.6	456	6.122493	-175.202	0.822544601	0.177455	-1.729036	0.547564013

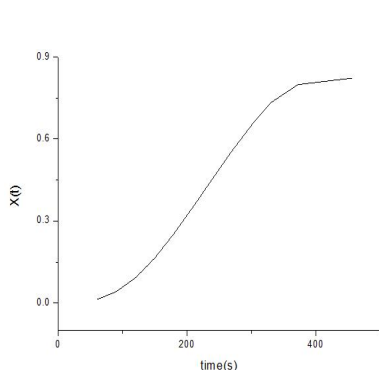


图 3 结晶程度 $X(t)-t$ 关系图

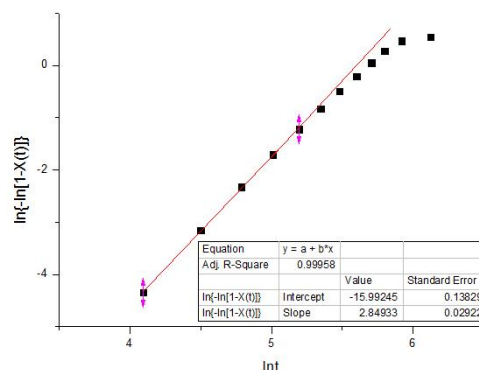


图 4 $\ln\{-\ln[1 - X(t)]\}$ 对 $\ln t$ 关系图

八、预习思考题:

- 1、DSC 的基本原理是什么? 在聚合物的研究有哪些用途?
- 2、DSC 实验中, 怎样求得过程热效应?
- 3、对结晶聚合物, 如何利用 DSC 测定其结晶度?