

DTA, DSC 在 高 分 子 方 面 的 应 用 特 别 广 泛, 试 样 在 受 热 或 冷 却 过 程 中, 由 于 发 生 物 理 变 化 或 化 学 变 化 而 产 生 热 效 应, 在 差 热 曲 线 上 就 会 出 现 吸 热 或 放 热 峰。试 样 发 生 力 学 状 态 变 化 时 (例 如 由 玻 璃 态 转 变 为 高 弹 态), 虽 无 吸 热 或 放 热 现 象, 但 比 热 有 突 变, 表 现 在 差 热 曲 线 上 是 基 线 的 突 然 变 动。试 样 内 部 这 些 热 效 应 均 可 用 DTA, DSC 进 行 检 测, 发 生 的 热 效 应 大 致 可 归 纳 为:

(2)放热反应。如气体吸附、氧化降解、气态氧化(燃烧)、爆炸、再结晶等。

DTA、DSC 在 高 分 子 方 面 的 主 要 用 途 是：(1)研究聚合物的相转变过程，测定结晶温度 T_c 、熔点 T_m 、结晶度 X_c 、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。

1. 了解 DSC 的基本原理通过 DSC 测定聚合物的加热及冷却谱图。

二. 实验原理

DTA 通常由温度程序控制、变换放大、气氛控制、显示记录等部分组成，此外还有数据处理部分。参比物应选择那些在实验温度范围内不发生热效应的物质，如 Al_2O_3 、石英、硅油等。把参比物和试样同置于加热炉中的托架上等递升温时，若试样不发生热效应，在理想情况下，试样温度和参比物温度相等， $\Delta T = 0$ ，差示热电偶无信号输出，记录仪上记录温差的笔仅划一条直线，称为基线。另一支笔记参比物温度变化。而当试样温度上升到某温度发生热效应时，试样温度与参比物温度不再相等， $\Delta T \neq 0$ ，差示热电偶有信号输出，这时就偏离基线而划出曲线。由记录仪记录的 ΔT 随温度变化的曲线称为差热曲线。在 DTA 曲线上，由峰的位置可确定发生热效应的温度，由峰的面积可确定热效应的大小，峰的形状可了解有关过程的动力学特性。。由于热电偶的不对称性，试样和参比物(包括它们的盛器)的热容、热导系数不同，同时热容、热导系数随温度变化，在不同的升温速度下，基线会发生不同程度的漂移。由于热电偶对试样热效应的响应也较慢，热滞后增大，峰的分辨率差，人们为了改正这些缺陷，后来发展了一种新技术——差示扫描量热法。

1. DSC

DSC 又分为功率补偿式 DSC 和热流式 DSC，热通量式 DSC。后两种在原理上和 DTA 相同，只是在仪器结构上作了很大改进，以改正其缺陷。图 19-1 是功率补偿式 DSC 示意图。差示扫描量热法(DSC)与差热分析(DTA)在仪器结构上的主要不同是仪器中增加了一个差动补偿放大器，以及在盛放样品和参比物的坩埚下面装置了补偿加热丝，其它部分均和 DTA 相同。

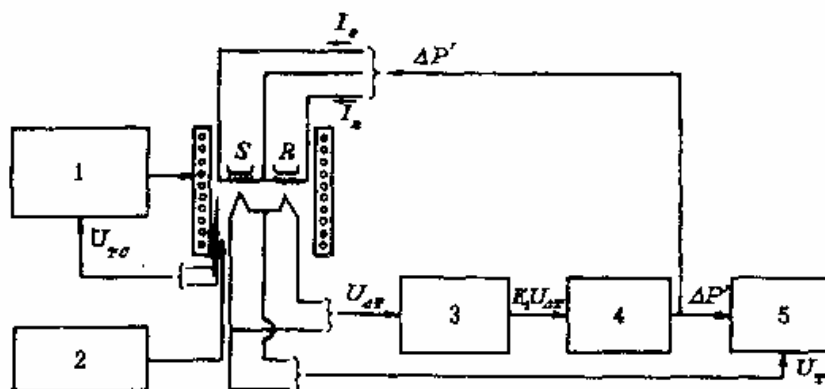


图 19-1 功率补偿式 DSC 示意图

1) 温度程序控制器 2) 气氛控制 3) 差热放大器 4) 功率补偿放大器 5) 记录仪

当试样发生热效应时，如放热，试样温度高于参比物温度，放置在它们下面的一组差示热电偶产生温差电势，经差热放大器放大后送入功率补偿放大器，功率补偿放大器自动调节补偿加热丝的电流，使试样下面的电流减小，参比物下面的电流增大。降低试样的温度，增高参比物的温度，使试样与参比物之间的温差 ΔT 趋与零。上述热量补偿能及时、迅速完成，使试样和参比物的温度始终维持相同。

设两边的补偿加热丝的电阻值相同，即 $R_S = R_R = R$ ，补偿电热丝上的电功率为 $P_S = I_S^2 R$ 和 $P_R = I_R^2 R$ 。当样品无热效应时， $P_S = P_R$ 。当样品有热效应时， P_S 和 P_R 之差 ΔP 能反映样品放(吸)热的功率：

$$\Delta P = P_S - P_R = I_S^2 R - I_R^2 R = (I_S^2 - I_R^2) R = (I_S + I_R)(I_S - I_R) R = (I_S + I_R) \Delta V = I \Delta V \quad (1)$$

由于总电流 $(I_S + I_R)$ 为恒定值，所以样品放(吸)热的功率 ΔP 只与 ΔV 成正比。记录 ΔP 随温度 T (或 t) 的变化就是试样放热速度(或吸热速度)随 T (或 t) 的变化，这就是 DSC 曲线。在 DSC 中，峰的面积是维持试样与参比物温度相等所需要输入的电能的真实量度，它与仪器的热学常数或试样热性能的各种变化无关，可进行定量分析。

DSC 曲线的纵坐标代表试样放热或吸热的速度，即热流速度，单位是 mJ / s ，试样放热或吸热的热量为

$$\Delta Q = \int_{t_1}^{t_2} \Delta P' dt \quad (2)$$

式(2)右边的积分就是峰的面积，峰面积 A 是热量的直接度量，也就是 DSC 是直接测量热效应的热量。但试样和参比物与补偿加热丝之间总存在热阻，补偿的热量有些漏失，因此热效应的热量应是 $\Delta Q = KA$ 。 K 称为仪器常数，可由标准物质实验确定。这里的 K 不随温度、操作条件而变，这就是 DSC 比 DTA 定量性能好的原因。同时试样和参比物与热电偶之间的热阻可作得尽可能的小，这就使 DSC 对热效应的响应快、灵敏、峰的分辨率好。

2. DSC 曲线

图 19-2 是聚合物 DTA 曲线或 DSC 曲线的模式图。当温度升高，达到玻璃化转变温度 T_g 时，试样的热容由于局部链节移动而发生变化，一般为增大，所以相对于参比物，试样要维持与参比物相同温度就需要加大试样的加热电流。由

于玻璃化温度不是相变化，曲线只产生阶梯状位移，温度继续升高，试样发生结晶则会释放大量结晶热而出现吸热峰。再进一步升温，试样可能发生氧化、交联反应而放热，出现放热峰，最后试样则发生分解，吸热，出现吸热峰。并不是所有的聚合物试样都存在上述全部物理变化和化学变化。

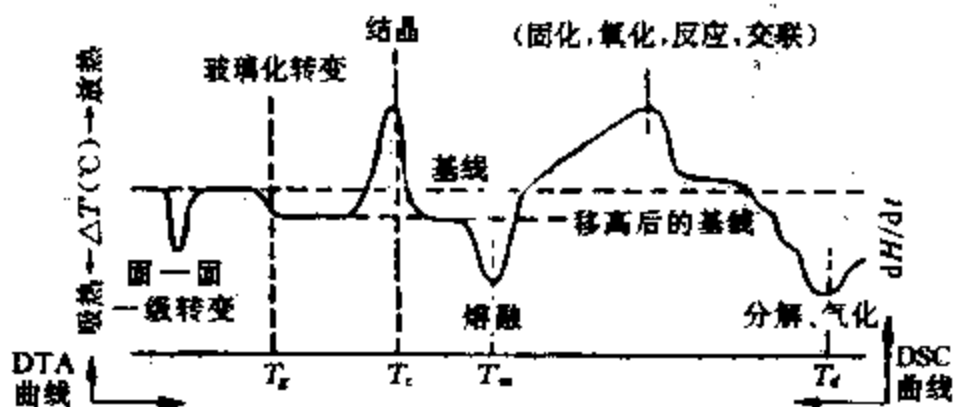


图 19-2 高聚物的 DTA 和 DSC 曲线示意图

确定 T_g 的方法是由玻璃化转变前后的直线部分取切线，再在实验曲线上取一点，如图 19-3(a)，使其平分两切线间的距离 A ，这一点所对应的温度即为 T_g 。 T_m 的确定，对低分子纯物质来说，像苯甲酸，如图 19-3(b)，由峰的前部斜率最大处作切线与基线延长线相交，此点所对应的温度取作为 T_m 。对聚合物来说，如图 19-3(c)所示，由峰的两边斜率最大处引切线，相交点所对应的温度取作为 T_m ，或取峰顶温度作为 T_m 。 T_c 通常也是取峰顶温度。峰面积的取法如图 19-3(d、e)所示。可用求积仪或数格法、剪纸称重法量出面积。如果峰前峰后基线基本水平，峰对称，其面积以峰高乘半宽度，即 $A = h \times \Delta t_{1/2}$ ，见图 19-3(f)。如果 100% 结晶试样的熔融热 ΔH_f^* 已知，则试样的结晶度可以用下式计算：

$$\text{结晶度 } X_D = \Delta H_f / \Delta H_f^* \times 100\% \quad (3)$$

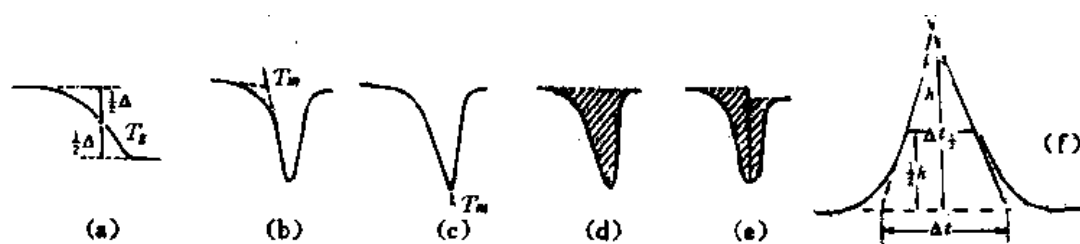


图 19-3 T_g 、 T_m 和峰面积的确定

4. 影响实验结果的因素

DSC 的原理和操作都比较简单，但取得精确的结果却很不容易，因为影响因素太多，这些因素有仪器因素、试样因素。仪器因素主要包括炉子大小和形状、热电偶的粗细和位置、加热速度、记录纸速度、测试时的气氛、盛放样品的坩埚材料和形状等。试样因素主要包括颗粒大小、热导性、比热、填充密度、数量等。在固定一台仪器时，仪器因素中的主要影响因素是加热速度，样品因素中主要是样品的数量，在仪器灵敏度许可的情况下，试样应尽可能的少。在测 T_g 时，热容变化小，样品的量应当适当多一些。试样的量和参比物的量要匹配，以免两者热容相差太大引起基线飘移。

三. 仪器和试剂

1. 差示扫描量热仪。
2. 苯甲酸、聚乙烯、涤纶等样品。

四. 准备工作

1. 开机：开启电脑和 DSC 测试仪，同时打开氮气阀，转动减压阀使其读数为 0.05MPa。
2. 制样：取适量样品并称量，将称好的样品用镊子放入坩埚中，用压片机压制。一般测量玻璃化转变样品可取多些，可在 15mg 左右；测试熔融温度时样品量应少，5mg 左右足够。用镊子夹取坩埚时要小心，防止坩埚的损坏，如在测试过程中有气体跑出，可在坩埚上盖扎一个小孔。
3. 打开测试软件，建立新的测试
4. 设定测量参数：测量类型：样品；操作者：xxx；材料：xxx；样品编号：xxx；样品名称：xxx；样品质量：xxx
5. 打开温度校正文件和灵敏度校正文件
6. 设定程序温度：
程序：初始设定→动态设定→结束设定。设定程序温度时，初始温度要比测试过程中出现的第一个特征温度至少低 50—60℃，一般选择升温步长为 10℃/min 或者 20℃/min。程序条件：选定 STC，吹扫气 2 和保护气
6. 定义测试文件名
7. 初始化工作条件

当温度高于室温时可以打开控制开关，选用压缩机冷却；若需从低温测起可开启液氮装置，但不宜开得太大，而且可以在高于设定温度时即可关闭，等其降至最低然后升至设定温度时开始进行测试。

五. 实验步骤

- 1、将样品坩埚和参比坩埚放入样品池。
- 2、在计算机中选择“开始”测试，仪器自动开始运行，运行结束后可以打印所得到的谱图。
- 3、用随机软件处理谱图，确定样品的玻璃化温度、结晶温度及熔融温度。
- 3、测试完毕关仪器时，顺序没有特别要求，退出程序即可。

六. 数据处理

1. 由 DSC 曲线确定样品的玻璃化温度、结晶温度及熔融温度。并求其熔融热 ΔH_f 。

1. 差动热分析(DSC)的基本原理是什么?在聚合物的研究中有哪些用途?