

# 材料研究方法

任课教师 徐彬彬

binbinxu@ecust.edu.cn

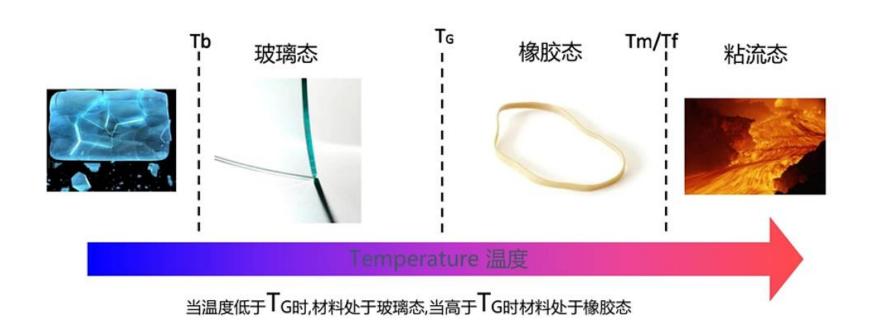


## 第五章 热分析 (Thermal analysis)

- 5.1 概述
- 5.2 差热分析 DTA (差示热分析方法)
- 5.3 差示扫描量热 DSC (Differential Scanning Calorimetry)
- 5.4 热重分析 TG
- 5.5 热膨胀和热机械分析 TMA, DMA

### 高分子结构组成与热分析结果的关系

高分子是由长链组成。因此,高分子链的运动方式也有很多种。在外力的作用下,高分子链运动方向也表现为多种不同的形式,有链长,键角的变化,链段的运动以及链与链间的运动。



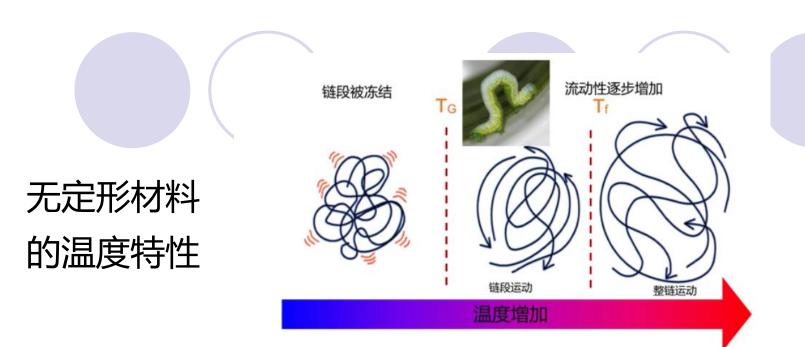
## 高分子结构组成与热分析结果的关系

- $T < T_g$ : 主链和链段均被冻结,外力作用只能引起侧基、链长链角的变化;
- $T>T_g$ : 形变剧增,部分链段冻结,链段运动是可逆的;
- $T>T_f$ : 主链受力的作用发生了不可逆的主链的 形变;
- 玻璃化温度 $T_g$ 是塑料应用的最高温度,是橡胶 材料使用最低温度;
- 流动温度工塑料成型加工的温度。

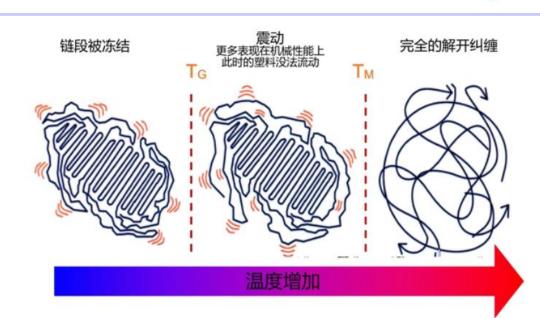
## 高分子结构组成与热分析结果的关系

### 结晶高分子

- $T < T_m$  高分子因受晶格束缚,链段和分子链都不能运动
- $T>T_m$  结晶熔化,晶格突然崩溃,分子链立即在外力作用较快移动,仅只存在熔化温度
- 熔化温度 $T_m$  可定为高分子的熔点
- 但对于一般可聚物是两种类型的结合。



结晶性材料 的温度特性



### 热固性高分子

热固性高分子是体型结构,分子链间受化学键的连接,但其局部链节当温度足够时(*T>T<sub>g</sub>*),在外力作用下仍能做一定运动。当温度再升高时,因热固性高分子的分子链相互连接,不可能发生整个分子链的移动,所以没有粘流态。相反如进一步交联则曲线状态反而斜率下降。

# 热分析技术分类

物理性质	技术名称	简称	物理性质	技术名称	简称
质量	<b>热重法</b> 逸出气检测法	<b>TG</b> EGD	机械特性	机械热分析 静态热 动态热	TMA DMA
	逸出气分析法	EGA	声学特性	热发声法 热传声法	
温度	差热分析	DTA	光学特性	热光学法	
焓	差示扫描量热法	DSC	电学特性	热电学法	
尺度	热膨胀法	TD	磁学特性	热磁学法	

## 四大支柱热分析技术

差热分析DTA、热重分析TG、

## 差示扫描量热分析DSC、热机械分析T/DMA

- 用于研究物质的晶型转变、融化、升华、吸附等物理现象以及脱水、分解、氧化、还原等化学现象。
- 快速提供被研究物质的热稳定性、热分解产物、热变化过程的焓变、各种类型的相变点、玻璃化温度、软化点、 比热、纯度、爆破温度和高聚物的表征及结构性能等。

## 不同样品采取的不同的热分析技术

差示扫描量热 分析DSC



热机械分析 T/DMA



针对不同样品几何形状

### 不同样品采取的不同的热分析技术





### 动态热机械分析DMA

## 热分析仪器的发展历史

#### DTA:

1899年英国学者Robrts-Austen,用差示热电偶测量温度,提出差示法。1940年末商业化电子管式差热分析仪问世

#### DSC:

1964年美国的Waston和O'Neill在DTA技术的基础上发明了差示扫描量热法,使热分析技术从定性到定量。

#### TG:

热分析技术,1915年日本东北大学本多光太郎教授设计第一台热天平。

## 5.1.2 热分析的定义:

热分析是在程序控制温度下,测量物质的物理性质与温度关系的一类技术。

数学表达式: P = f(T或t)

P-物理性质 T-温度 t-时间

## 程序控制温度:

线性升温或线性降温,恒温、循环或非线性升温、降温。也就是把温度看作是时间的函数:

$$T = \varphi(t)$$

其中t是时间。

## 物理性质:

包括质量,温度,热焓,尺寸,机械特性,声学特性,光学特性,电学特性及磁学特件等。

## 5.1.3 热分析仪器的主要组成部分:

程序温度控制:加热器,制冷器,控温元件,程序温度控制器等。

程序温度控制器通常由程序温度毫伏电压 发生器、偏差放大器、PID放大器和可控硅控 制器等所组成。

- 气氛控制
- 物性测量单元
- 显示记录

## 热分析仪器测试满足条件

(1) 有足够的均温区。即使样品所放置的位置略有不同的,仍能使整个样品处在均温区内。

如果炉膛的均温区不够或温度分布不均都会造成基线的偏移,影响检测精度。

- (2) 炉子的热容量要小,升降温要快。
- (3) 炉温控制精度要高,以保证样品线性升温或降温。



- (1) 具有可测的物性。
- (2) 所测的量必须直接或间接的与温度 有关。
  - (3) 必须在控制温度下进行测量。

## 5.2 差热分析 (差示热分析方法, DTA)

## 5.2.1 差热分析的原理

差热分析 (Differential Thermal Analysis

DTA):是在程序温度控制(升温或降温)

下,测量试样与参比物(热惰性物质)之间的温度差与温度关系的一种技术。



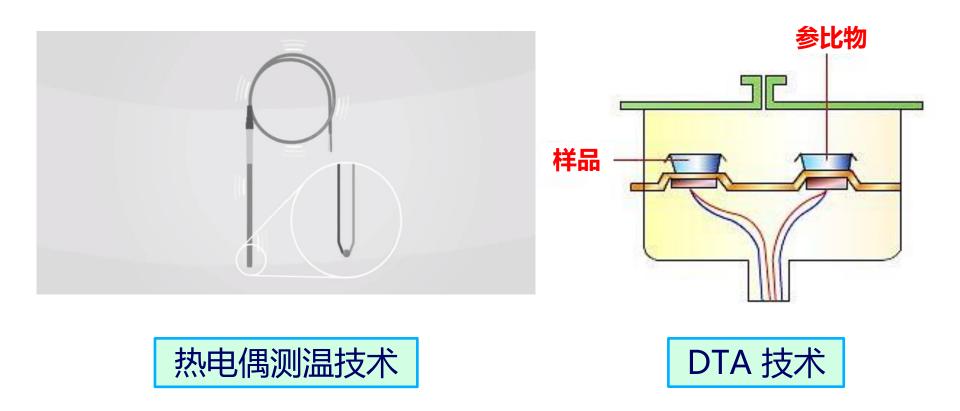
## 热电偶测温技术

具有不同自由电子束和逸出功的两种金属相接触时会产生接触电动势。

- ◆ 当金属丝相互焊接后组成闭合回路,如果焊点的温度不同就会产生接触热电势,闭合回路有电流流动,检流计指偏转。接触电动势的大小与温差成正比。
- ◆ 把两根不同的金属丝A和B以一端相焊接(称为热端),置于需测温部位; 另一端(称为冷端)处于冰水环境中,并以导线与检流计相连,此时所得 热电势近似与热端温度成正比,构成了用于测温的热电偶。
- ◆ 将两个反极性的热电偶串联起来,就构成了可用于测定两个热源之间温度差的温差热电偶。将温差热电偶的一个热端插在被测试样中,另一个热端接在待测温度区间内不发生热效应的参比物中,试样和参比物同时升温,测定升温过程中两者温度差。

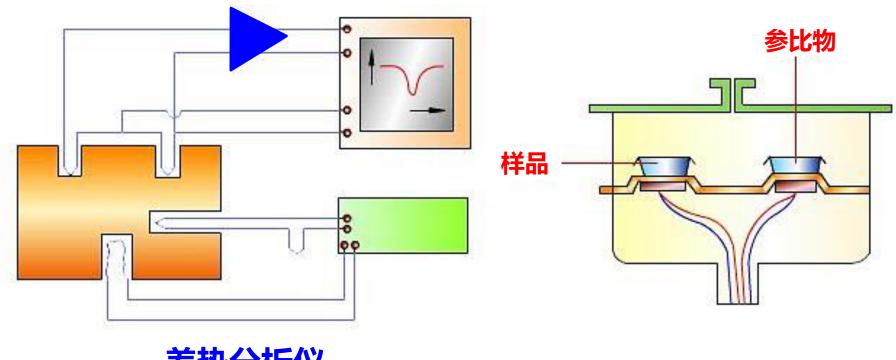
## 差热分析的原理

#### 利用热电偶技术测量在升温过程中样品和参比物的温差变化



### 差热分析的原理

#### 利用热电偶技术测量在升温过程中样品和参比物的温差变化

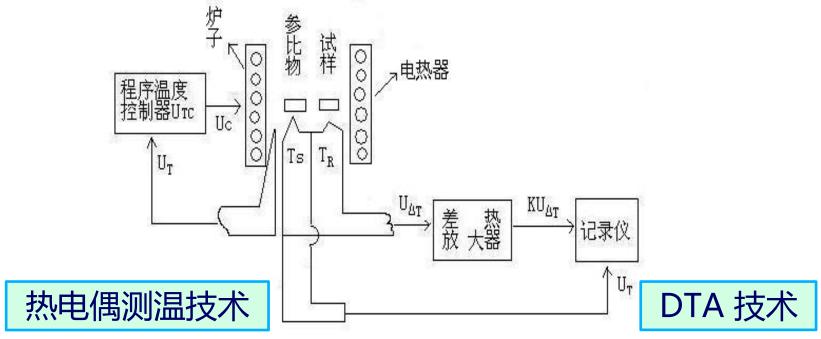


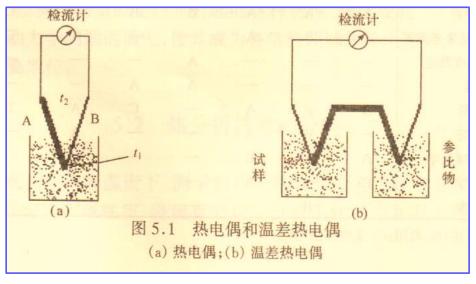
差热分析仪

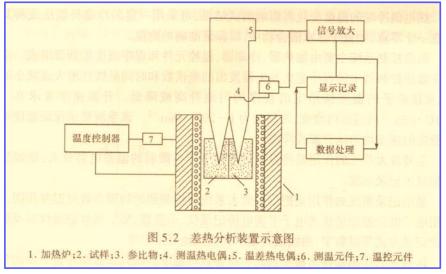
热电偶测温技术

DTA 技术

## 差热分析的原理







### 5.2.2 差热分析仪的组成

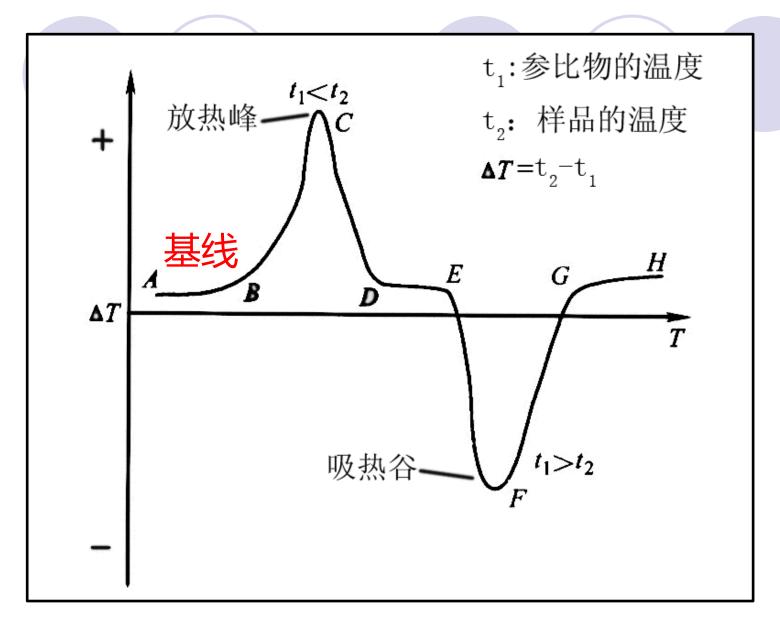
加热炉、温度控制器、信号放大系统、气氛控制设备、差热系统及记录系统。

加热炉 加热试样的装置,种类繁多。低温炉、高温炉、超高温炉;立式、卧式炉;加热炉中炉芯管和发热体材料根据使用温度及条件而不同。

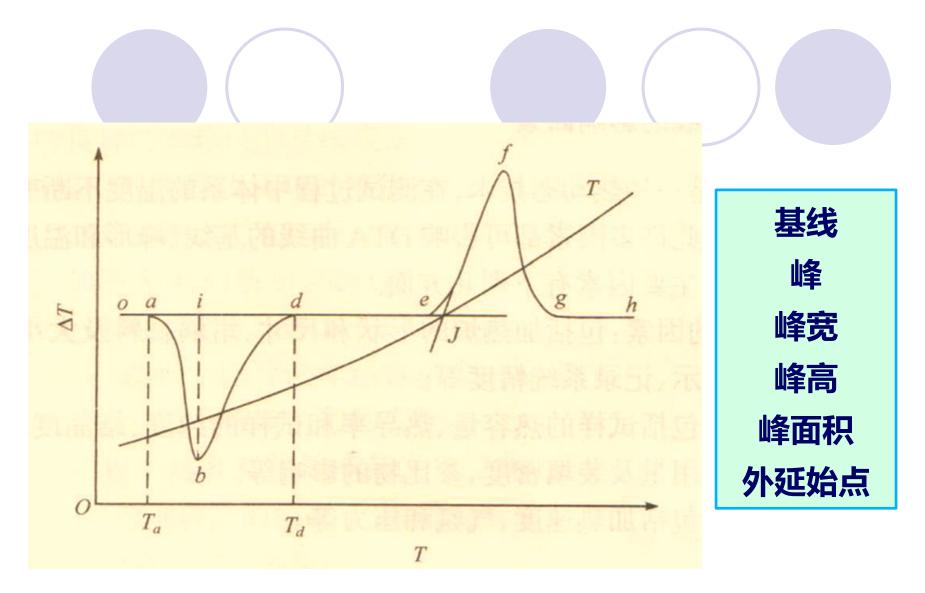
温度控制系统 保证炉内温度按给定的的速率均匀稳定地升温或降温,常用的速率为1-20°C/min。

信号放大系统 通过直流放大器将差热电偶产生的微弱温差电动势放大、增幅、输出。

记录系统 采用双笔记录仪自动记录。



差热曲线形成示意图



差热曲线的参数

## 5.2.3 DTA测试中三条假设:

把试样(S)和参比物(r)分别放在加热均温块(W)中,使其处于相同热条件的位置上,假定:

- (1) 试样和参比物内部不存在温度分布, 试样和参比物与各自的容器温度都相等, 因而热电偶测温点在试样中的任何位置或接触容器外侧, 其效果都一样。
  - (2) 试样的热容C<sub>s</sub>,参比物热容C<sub>r</sub>,均不随温度变化。
- (3) 两容器和热源的热传导与温度差成正比,比例系数(即传热系数)均为k,而且k不随温度变化。

### 5.2.4 存在的缺陷

- (1) DTA测量的温差△T 除与试样热量变化有关外,尚与体系的热阻有关。热阻本身不是一个确定量,与热传导系数和热容系数有关。因而也就依赖试验条件(如温度范围,坩埚材质)试样性质等。
- (2) <u>差热分析难以定量</u>:但对试样的盛器,材料在升温过程中热阻都是变的,因而当等速升温时,试样的热效应和仪器上显示图形面积之比往往不是常数,难以定量。
- (3) 在发生热效应时, 试样与参比物及试样周围的环境有较大的温差时, 他们之间会进行热传递, 降低热效应测量的灵敏度和精确度。

## 仪器影响因素

• 炉子尺寸

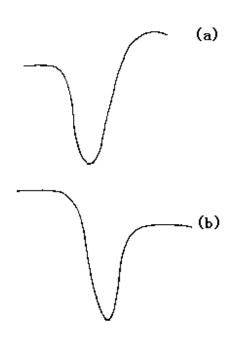
均温区与温度梯度的控制

- 坩埚材料和形状 热传导性控制
- 差热电偶性能材质、尺寸、形状、灵敏度选择
- 热电偶与试样相对位置热电偶热端应置于试样中心
- 记录系统精度

## 试样影响因素

### (1) 热容量和热导率的变化

#### 应选择热容量及热导率和试样相近的作为参比物



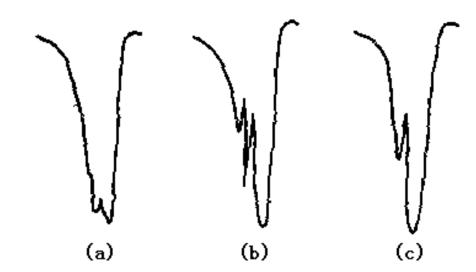
a.反应后试样热容减小,反应前基线低于 反应后基线。

b.反应后试样热容增大,反应前基线高于 反应后基线。

## 试样影响因素

### 试样的颗粒度

- 试样颗粒越大,峰形趋于扁而宽。反之,颗粒越小, 热效应温度偏低,峰形变小。
- 颗粒度要求: 较细, 紧密装填



CuSO<sub>4</sub> ■ 5H<sub>2</sub>O的DTA曲线

a. 14-18目

b. 52-72目

c. 72-100目

## 试样影响因素

### 试样的用量与装填

- 试样用量多,热效应大,峰顶温度滞后,容易掩盖邻近小峰谷。
- 以少为原则。
- 硅酸盐试样用量: 0.2 0.3克

- 装填要求: 薄而均匀
- 试样和参比物的装填情况一致

## 参比物的影响

- 整个测温范围无热反应。
- 比热与导热性与试样相近
- 粒度与试样相近 (100 300目筛)

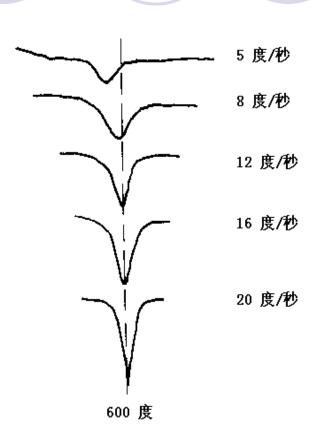
常用的参比物:  $α - Al_2O_3$ 

## 影响DTA曲线的操作因素

## (1) 加热速度

加热速度快,峰尖而窄,形状拉长,甚至相邻峰重叠。

加热速度慢,峰宽而矮,形 状扁平,热效应起始温度超前。



## 影响DTA曲线的操作因素

### (2) 压力和气氛

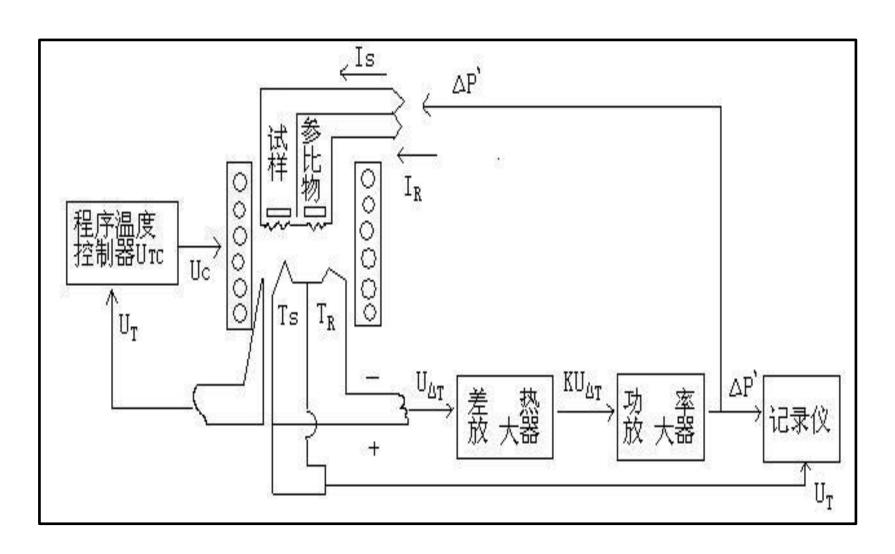
- 对体积变化大试样,外界压力增大,热反应温度向高温方向移动。
- 气氛会影响差热曲线形态,一般采用动态气氛。

## 5.3 差示扫描量热DSC

### 5.3.1 DSC的原理

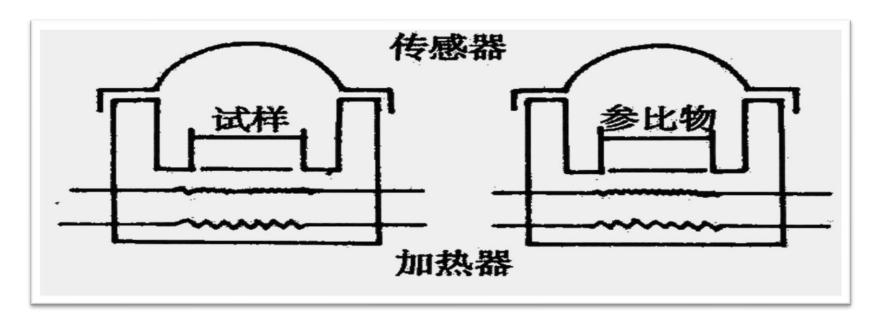
差示扫描量热 (Differential Scanning Calorimetry DSC):是在程序温度控制下,测量输入到物质和参比物之间的功率差与温度的关系的一种技术。

- DSC通过对试样因热效应而发生的能量变化及时进行补偿,保持试样与参比物之间温度始终保持相同
- 无温差、无热传递,热损失小,检测信号大。灵敏度和 精度大有提高,可进行定量分析。



功率补偿式DSC的原理图

1964年,美国的Waston和O`Neill在分析化学杂志上提出了差示扫描量热法(DSC)的概念,并自制了DSC仪器。不久,美国Perkin-Elmer公司生产了DSC商品仪器。目前DSC堪称热分析三大技术中的主要技术之一。



# 5.3.2 DSC的仪器分类

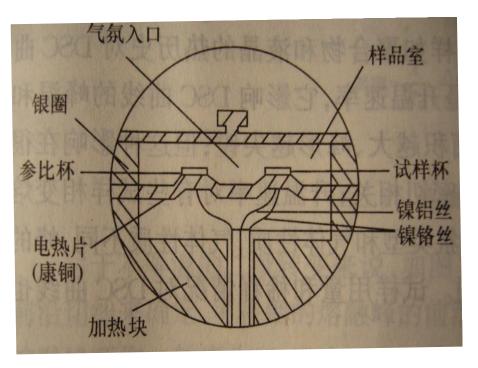
少工學

差示扫描量热法

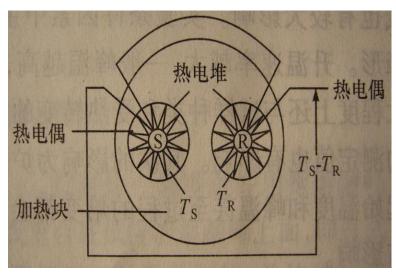
功率补偿型差示扫描量热法是通过功率补偿使 试样与参比物温度始终处于动态零位平衡状态, 即使△T→0。

在程序控制温度情况下,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为纵坐标所 得的扫描曲线。

热流型差示扫描量热法主要通过测 量加热过程中试样吸收或放出的热量的流 量达到热分析的目的,有热反应时试样与 参**比物仍存在温差**。该法包括**热流式**和热 通量式,两者都是采用差热分析的原理。



热流式差示扫描量热仪示意图



热通量式差示扫描量热仪示意图

## 5.3.3 DTA及DSC的仪器组成及要求

DTA: 定性分析、测温范围大(1650°C), 灵敏度精度较差

DSC: 定量分析、测温范围800℃以下

DSC的温度、能量和量程校正

- 利用标准物质的熔融转变温度进行温度校正
- 利用高纯金属铟 (In) 标准熔融热容进行能量校正
- 利用铟进行量程校正

## 5.3.3 DTA及DSC的仪器组成及要求

(1)

电炉要求

- ① 炉内应有均匀的温度区,以使试样受热均匀。
- ② 能一定速率的均匀升(降)温,控温精度要高。
- ③ 电炉的电容量要小,以便于调节升降温速度。
- ④ 炉子线圈应无感应现象,以防对电热偶产生电流干扰。
- ⑤ 炉子体积要小,质量要轻,以便于操作和维修。

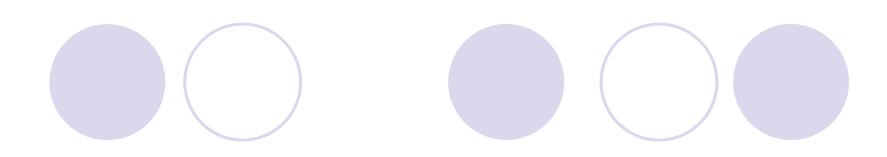
电炉的分类:按发热体

电热丝炉 红外加热炉 高频感应加热炉

炉膛形式{球形炉

箱式炉 球形炉 管状炉

炉子使用温度从900℃~2000℃,常用炉管和发热体材料:镍铬丝、鏮钛丝、铂丝、铂铑处、钼丝、硅碳棒、钨丝。



(2) 坩埚 { 陶瓷质 (2) 坩埚 { 石英玻璃 刚玉质和钼、铂、钨

# 加热炉常用发热体及炉管材料

发热体材料	常用温度范围 (°C)	最高使用温 度 (°C)	炉芯管材料 及使用条件	
镍铬丝	900-1000	1100	耐火黏土管材	
糠铜丝	1200	1300	耐火黏土管材	
铂丝	1350-1400	1500	刚玉质材料	
铂铑丝	1400-1500	1600(1750)	刚玉质材料	
钼丝	>1500	1700(2000)	需保护气体	
硅碳棒	>1300	1400	碳硅棒管材	
碳粒石墨	<2000	2200	石墨管材或坩埚	
钨丝	<2000	2800	<b>钨管</b>	

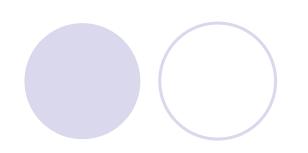
热电偶要求

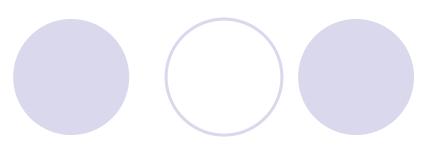
(3)

热电偶材料能产生较高的温差电动势, 并与温度呈线性系,测温范围大。

- 在高温下不受氧化及腐蚀。
- 电阻温度变化要小,导电率高,
- 物理稳定性好,能长期使用。
- 便于制造,机械强度高,价格宜。

热电偶材料有:铜-鏮铜,铁-鏮铜,镍铬-镍铝(500°C~1000°C),铂-铂铑和铱-铱铑(>1000°C)等。





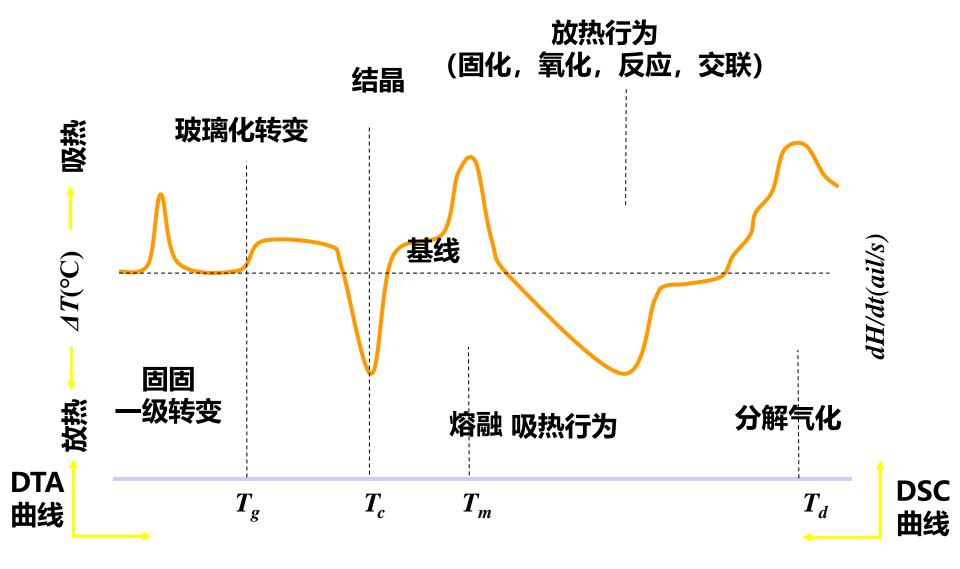
(4) 温度控制系统

加热器 冷却器 温控元件 程序温度控制器

- (5) 信号放大系统的作用是:将温差热电偶 所产生的微弱温差电势放大,增幅后输送到 显示记录系统。
- (6) 显示记录系统的作用是: 把信号放大系统所检测到的物理参数对温度作图。

电子电位差记录仪 电子平衡电桥记录仪 示波器 X-Y函数记录仪

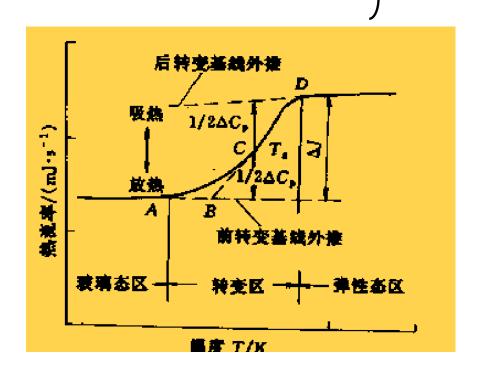
#### 5.3.4 DTA, DSC曲线图谱的物理意义



#### 图谱分析曲线

纵:温度差/热焓

横: 时间或温度



基线

峰

峰宽峰面积

外延起始点温度

(ICTA推荐的反应起始)

#### 5.3.5 差示扫描量热分析的影响因素

- 1. 仪器方面
  - (1) 炉子的结构和尺寸: 炉膛直径↓长度↑ 均温区↑, 均温区温度梯度↓
  - (2) 坩埚材料和形状:

★ 金属热导性能好,基线偏离小,但灵敏度材料 √ 较低,峰谷较小。

非金属热导性能差,容易引起基线偏离。

但灵敏度高,少样品大峰谷。

形状: 坩埚直径大, 高度小, 试样容易反应, 灵 敏度高, 峰形也尖锐。

- (3) 热电偶性能与位置:置于物料中心点,插入试样和参比物应具有相同深度。
- 2. 试样方面
  - (1) 热容量和热导率变化:
    - ① 在反应前后,试样的热容量和热导率变化
  - ② 在加热时,两者也会变。加速速率↑,灵敏度↑,差热曲线随温度升高偏↑。

#### (2) 试样的颗粒度,用量及装填密度

颗粒度↓反应速度↑峰温↓

样品量多:两个峰易重叠,分辨率降低,

用量

灵敏度上升

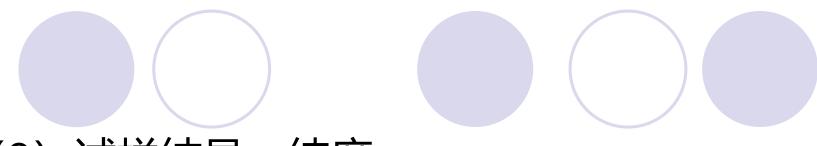
样品量少:两个峰分开,分辨率升高,

灵敏度下降

样品量 3-5 mg

装填疏密: 影响产物扩散速度和试样传热快慢, 田西影响曲线形态。田西亚田竖家装博方式

因而影响曲线形态,因而采用紧密装填方式。



(3) 试样结晶,纯度:

结晶度↑峰形更尖锐

~ 高岭土高结晶600℃脱结晶水,低结晶560℃

(4) 参比物:选择与试样导热系数尽可能相近的参比物。

#### 3. 实验条件

(1) 升温速度

升温速度↑更多反应将发生在相同的时间内, 峰高↑峰温↑峰形状尖锐, 灵敏度↑分辨率↓

升温速度↓使相邻峰易于分开 高分子材料高分子材料的松弛过程 5~20°C/min

## (2) 炉内压力和气氛

外界压力↑热反应温度↑

炉内气体与试样的热分解产物一致时,

分解反应温度↑

静态气氛和动态气氛

#### 5.3.6 DSC DTA在高聚物研究中的应用

- 1、鉴定高聚物的组成(共聚物,共混物,交联,加入物等)
- 2、测定高聚物的玻璃化温度,熔点等转变温度及其转变潜热,从而测算分子的结构参数。
- 3、化学动力学的研究

研究物质的化学反应速度,反应活化能等。为研究聚合物的热降解热老化,聚合物反应的动力学。

- 4、高聚物超分子结构的研究:如序态、取向、粘弹性。
- 5、评定材料耐热性及探索热稳定性与结构的关系。
- 6、与其它分析仪器联用,研究物质结构和反应机理等。

#### 温度

结晶转变温度 玻璃化转变温度 结晶温度 熔融温度 氧化、分解温度

热化学数据

比热容 结晶热 熔化热 分解热 蒸发热 溶解热 吸附与解吸附 反应热

## 侧基柔性对聚甲基丙烯酸酯类Tg的影响

n	1	2	3	4	5	12
T <sub>g</sub> /°C	105	65	35	20	-5	-65

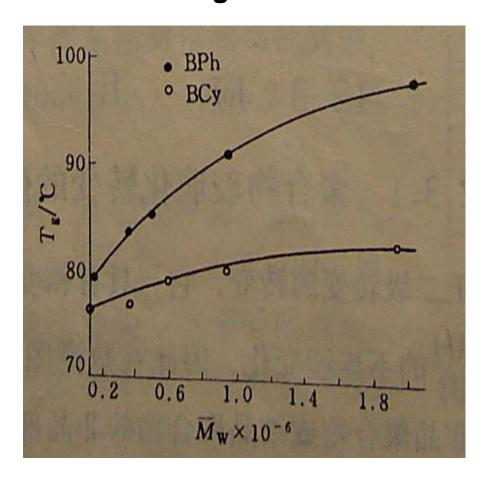
聚甲基丙烯酸酯类聚合物由于含有柔性酯侧基,随着侧基的增大,使分子间距加大,相互作用减弱,产生"内增塑"作用,所以T<sub>a</sub>下降。

$$+CH_2-C+_n$$

$$0$$

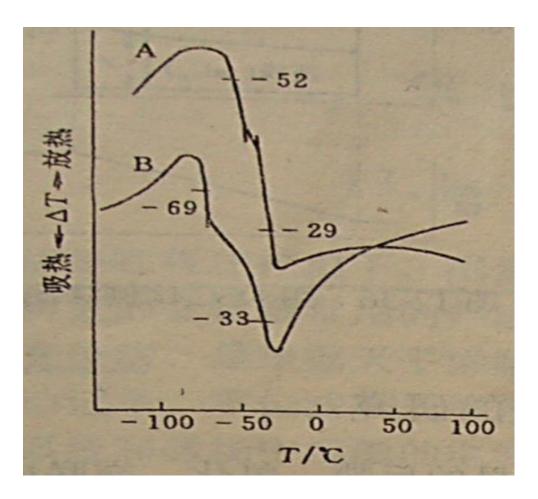
$$C_nH_{2n+1}$$

# ■ 相对分子质量对Tg的影响



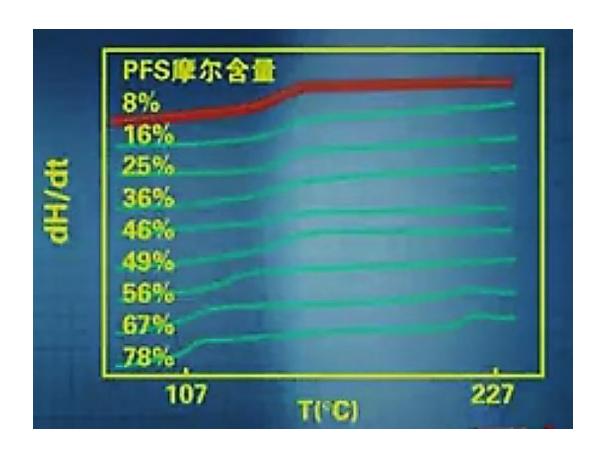
不同级分聚甲基丙烯酸对叔丁酯(BPh)和聚甲基丙烯酸 对丁基环己酯(BCy)的玻璃化转变温度与重均分子量的关系

## 两相聚合材料结构特征的研究



丁腈橡胶的DTA曲线 丙烯腈含量 A: 29.3%; B: 20.0%

## 两相聚合材料相容性的研究

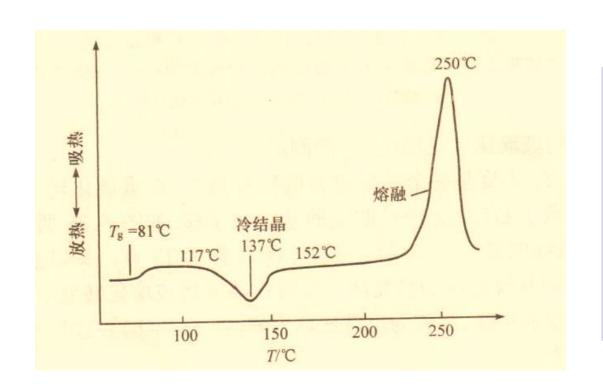


P(S-PFS): 苯乙烯-对氟苯乙烯的共聚物

PPO: 聚苯醚

PFS的摩尔含量大于56%后发生相分离

# 工艺和应用指导



拉伸温度: 高于 T<sub>g</sub>, 低于冷结晶开始温度 拉伸热定型温度: 高 于冷结晶结束温度, 不能太接近熔融的温度

#### 用DSC曲线确定聚酯薄膜的加工条件

# 本章作业:

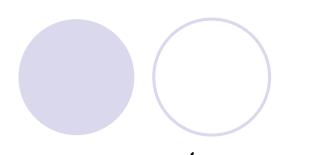
- 1、功率补偿型DSC和DTA的区别?
- 2、热流型DSC和DTA的异同点?
- 3、功率补偿型DSC和热流型DSC的异同点?
- 4、简述热分析的原理
- 5、影响热分析的仪器、试样、操作因素有哪些?
- 6、热分析仪器由哪四部分组成?

# 5.4 热重分析 (Thermogravimetry, TG)

#### 5.4.1 热重分析的定义及分类

对试样的质量随以恒定速度变化的温度或在等温条件下,随时间变化而发生的改变量进行测量的一种动态技术

热重分析:在程序控温下测量获得物质的 质量与温度关系的一种技术。



静态法:

等压质量变化测定(恒定挥发物分压)其特点减少氧气干扰等温质量变化测定

分类

动态法: (非等温) 积分热重分析: 失重累积量—温

度时间关系

微商热重分析:导数热重分析,

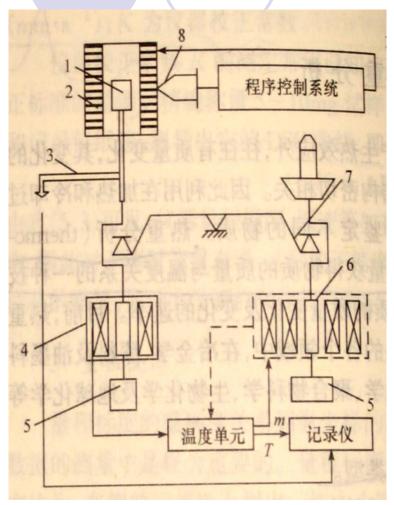
质量变化率—温度时间关系

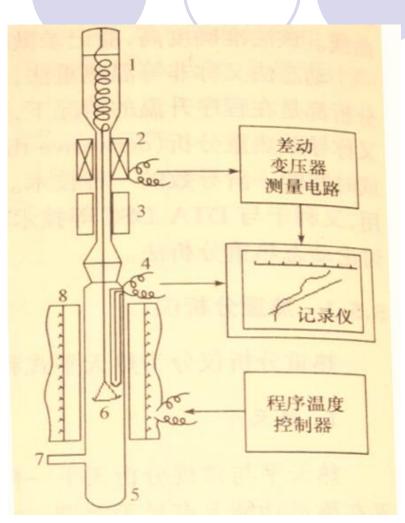
可以在静止流动着的活性或情性气体环境中进行

# 5.4.2 热重分析仪



# 热重分析仪





热天平

弹簧秤

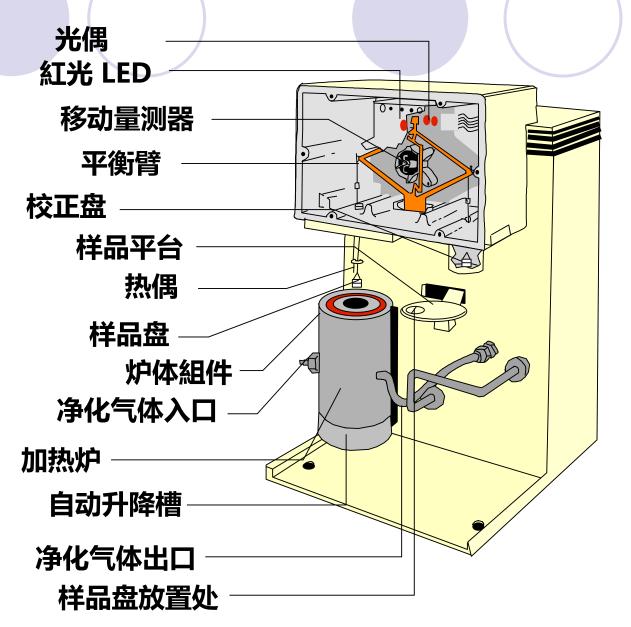
# 通 常 测 定重 量 变 化

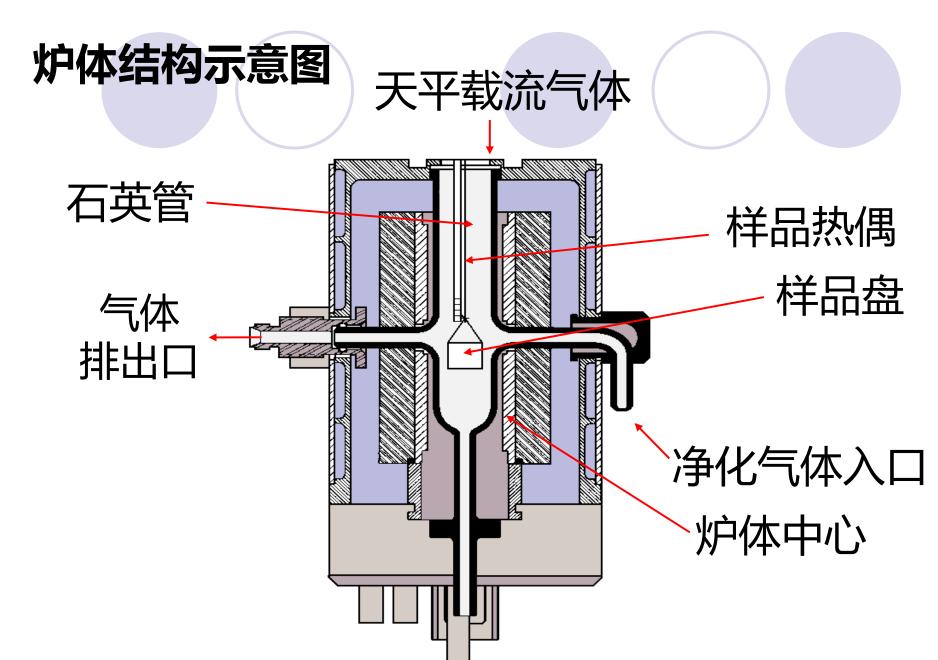
# 热天平由精密天平和线性程序控温加热炉组成。

- 变位法:主要利用质量变化与天平梁的倾斜成正比关系。当天平处于零位时位移检测器输出的电讯号为零,而当样品发生重量变化时,天平梁产生位移,此时检测器相应的输出电讯号,该讯号可通过放大后输入记录仪进行记录。
  - 零位法:由重量变化引起天平梁的倾斜, 靠电磁作用力使天平恢复到原来的平衡位置, 所施加的力与重量变化成正比。

当样品质量发生变化时,天平梁产生倾 斜,此时位移检测器所输出的讯号通过调 节器向磁力补偿器中的线圈输入一个相应 的电流,从而产生一个正比于质量变化的 力,使天平梁复位到零。输入线圈的电流 可转换成电压讯号输入记录仪进行记录。

#### TGA仪器结构透视图





## 5.4.3 热重曲线

● 积分型热重曲线

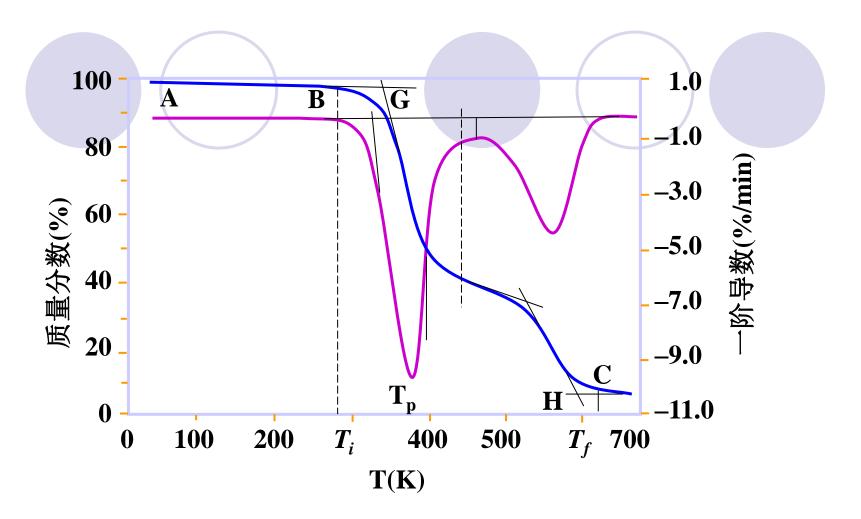
横坐标:温度或时间

纵坐标:质量失重累积量

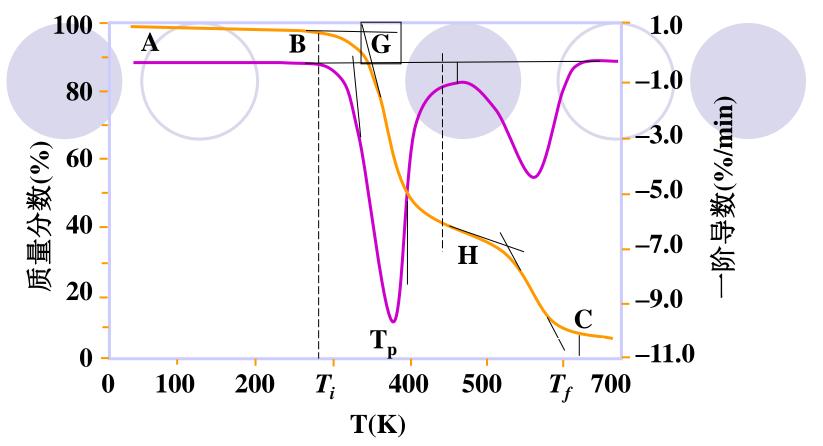
● 微熵热重曲线

横坐标:温度或时间

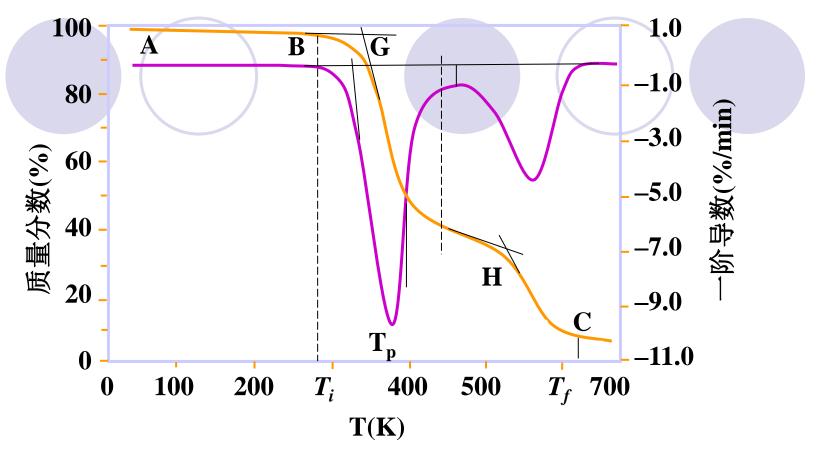
纵坐标:质量随时间的变化率dw/dt



DTG曲线上出现的峰指示质量发生变化,峰的面积与试样的质量变化成正比,峰顶与失重变化速率最大处相对应。



TG曲线上质量基本不变的部分称为平台,两平台之间的部分称为台阶。B点所对应的温度  $T_i$  是指累积质量变化达到能被热天平检测出的温度,称之为反应起始温度。C点所对应的温度  $T_i$  是指累积质量变化达到最大的温度(TG已检测不出质量的继续变化),称之为反应终了温度。



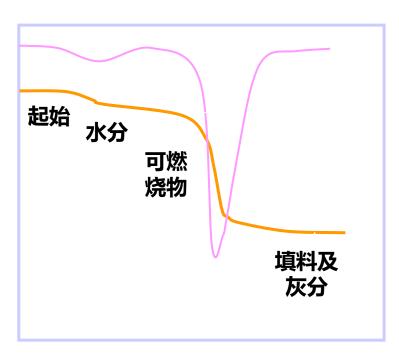
反应起始温度  $T_i$  和反应终了温度  $T_f$  之间的温度区间称反应区间。亦可将G点取作  $T_i$  或以失重达到某一预定值(5%、10%等)时的温度作为  $T_i$ ,将H点取作 $T_f$ 。  $T_p$ 表示最大失重速率温度,对应DTG曲线的峰顶温度。

## DTG曲线表明的是质量变化速率

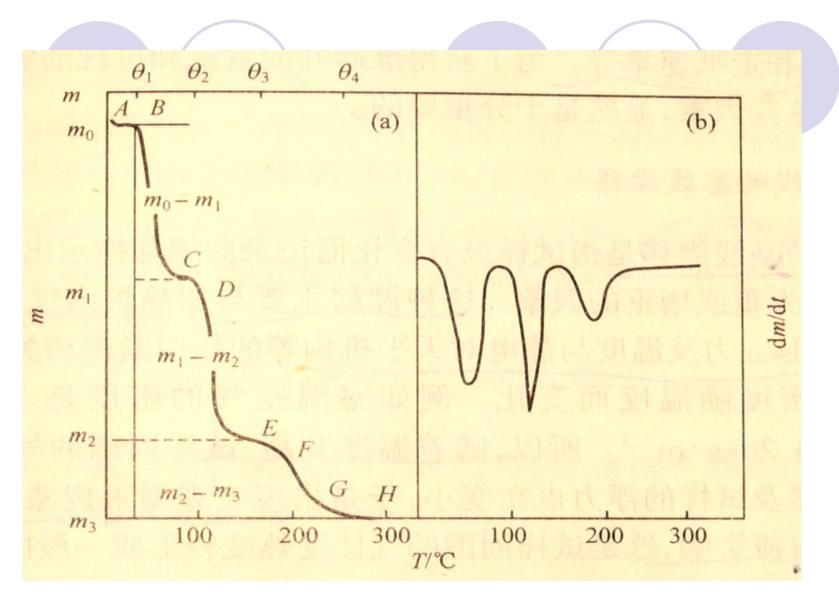
- 在TG曲线中形成的每一拐点,在DTG曲线 上都有对应的峰
- TG曲线台阶数与DTG曲线的峰数相等
- DTG曲线的峰面积与样品的失重量成正比

- 微商曲线:能清楚反映出①起始反应温度②最大反应速率的温度③反应终止温度; 提高了分辨两个或多个相继发生的质量变 化过程的能力
- 积分型热重曲线:可获得起始失重、失重 5%、失重10%、失重20%、失重50%,甚至完全失重的温度或在某一固定温度处的 失重百分数

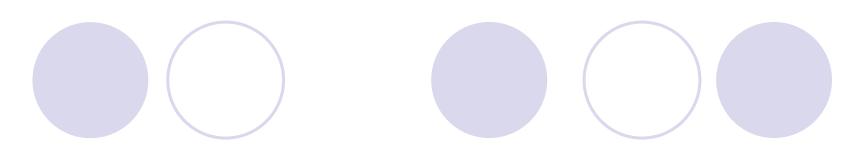
在热重试验中, 试样质量W作为 温度T或时间 t 的函数被连续地 记录下来,TG曲线表示加热过 程中样品失重累积量,为积分型 曲线: DTG曲线是TG曲线对温 度或时间的一阶导数,即质量变 化率, dW/dT 或 dW/dt。



填充尼龙的TG曲线



五水硫酸铜的热重(a)和微商热重(b)曲线



•  $CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O \uparrow$ 

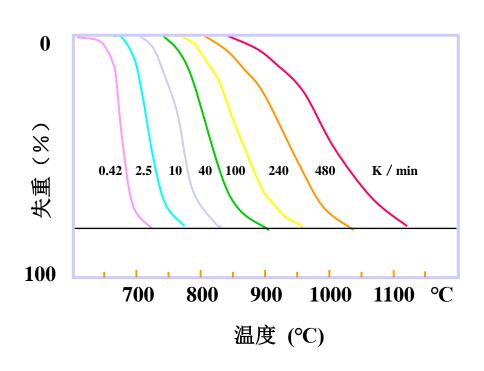
•  $CuSO_4 \cdot 3H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot H_2O + 2H_2O \uparrow$ 

•  $CuSO_4 \cdot H_2O \rightarrow CuSO_4 + H_2O \uparrow$ 

## 5.4.4 影响热重曲线的因素

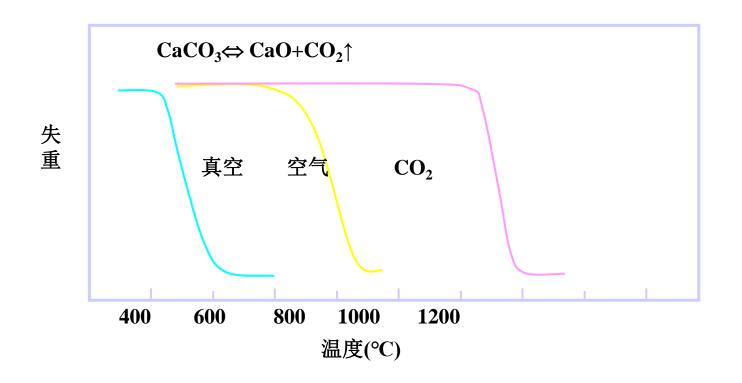
- 1. 实验条件
- 1)升温速率: V↑ 热滞后现象↑ 反应起始温度和终止温度↑

升温速度越快,温度滞后越大, T<sub>i</sub>及T<sub>i</sub>越高,反应温度区间也越宽。对于无机材料试样,建议采用的升温速度一般为10-20 K·min<sup>-1</sup>高分子材料一般为5-10 K·min<sup>-1</sup>。



#### 2) 气氛

常见的气氛有空气、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、He、H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>和水蒸气等。样品所处气氛的不同导致反应机理的不同。气氛与样品发生反应,则TG曲线形状受到影响。例如PP使用N<sub>2</sub>时,无氧化增重。气氛为空气时,在150-180°C出现氧化增重。



气氛影响:静态:可逆反应影响反应速率。

动态: N<sub>2</sub>控制气氛有助于深入了解反应过程

的本质, 易于识别反应类型和释放的气体

#### 浮力及对流的影响

- 浮力和对流引起热重曲线的基线漂移
- 浮力影响:573K时浮力约为常温的1/2,1173K时为 1/4左右。
- 热天平内外温差造成的对流会影响称量的精确度。
- 解决方案:空白曲线、热屏板、冷却水等。

## 2) 仪器

基线飘移: 试样重量没有变化而记录曲线却指示出有质量变化的现象。

减少热重曲线飘移的方法是:采取对称加热方式(采用水平式热天平,减小迎风面积、增加热屏蔽装置以及空白热重基线校正等。)

热电偶的位置:热电偶测量温度与试样的真实温度之间存在着差别,有热效应时,试样温度分布紊乱引起较大的温度测量误差。 采用标准物质来校核热重分析仪。 加热炉内气体的浮力效应:气体的密度随温度而变化。 室温空气的密度1.18 kg/m³, 1000℃为0.28 kg/m³, T↑表观G↑

对流影响: 一股向上热气流作用在天平上 T↑ 表观G↓ 气体外逸受阻, 上升的气流将置换上部温度较低的气体, 下降的气流冲击试样支持器表观G↑

Knudsen力:由热分子流或热滑流形式的热气流造成的,与温度梯度、炉子位置、试样气体种类温度和压力范围有关。

温度:在高温下热天平臂的热膨胀效应而引起天平零点漂移,并影响传感器和复位器的零点与电气系统的性能,造成基线的偏移。

外界磁场:影响热天平复位器的复位力。

## 坩埚

## 材质

1) 对于碱性试样不能使用石英和陶瓷样长盘。

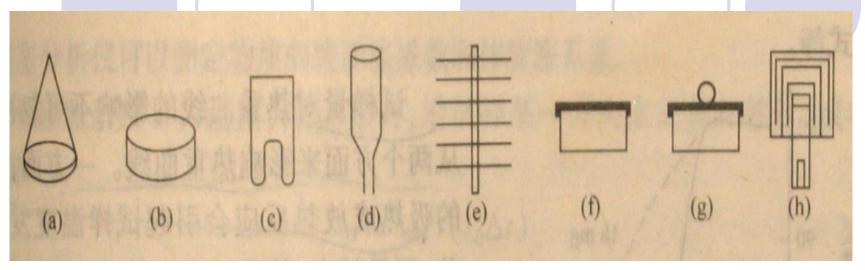
2) 铂对许多有机化合物和某些无机化合物有催化作用。

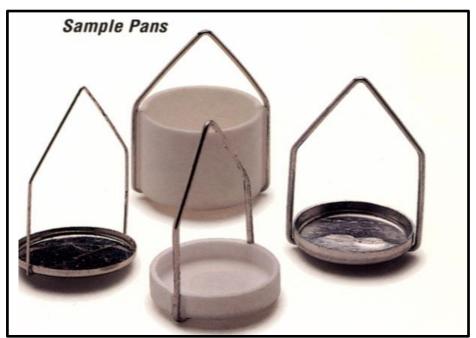
#### 形式

深而大坩埚(迷宫式):气体扩散困难,TG曲线向高温侧平移,主要加热发生爆裂或发泡外溢的的试样。

浅坩埚 多层板式坩埚: 受热试样均匀, 试样与气氛之间有较大触面积。热重分析比较准确。

# 热天平常用坩埚类型





(3)

试样量: 量↑ 热传导↓ 热效应引起温度偏差↑ 气体扩散↓ 温度梯度↑ 尽量在热重分析仪灵 敏度范围

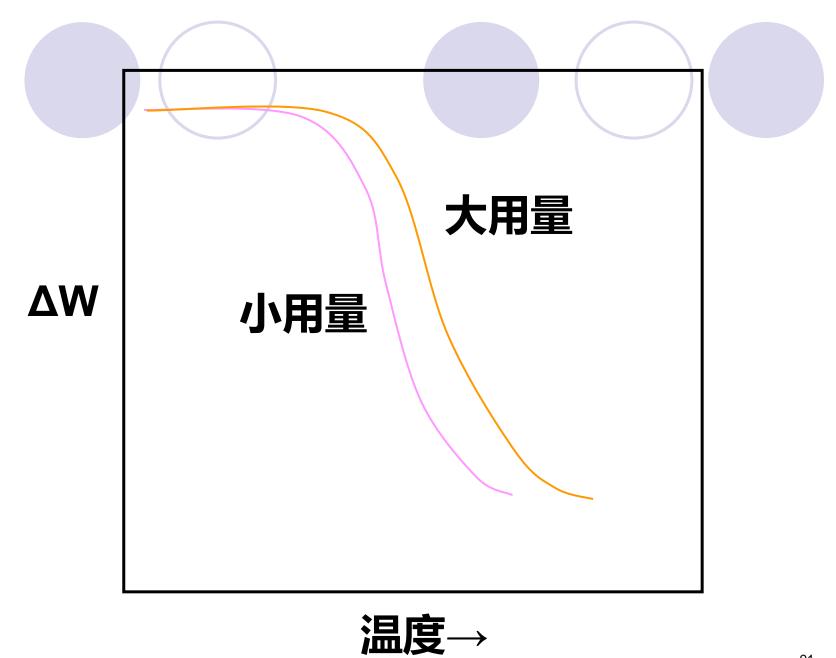
试样

粒度: 对热传导和气体扩散同样有着较大的

影响。

粒度↓反应速率↑T起T终↓反应空间变窄。

装填方式:紧密,利于热传导不利于气体的扩散逸出,薄而均匀。试样物化学性质:反应热、导热性、比热容影响。



## 5.4.5 TG的应用

(1) 化学变化 〈 热分解

热稳定 热分解 氧化降解

(2) 化学过程

测定水分、挥发物、残渣 吸附、吸收、解吸 气化速度和气化热 升华速度和升华热

# 3) 高分子材 料方面

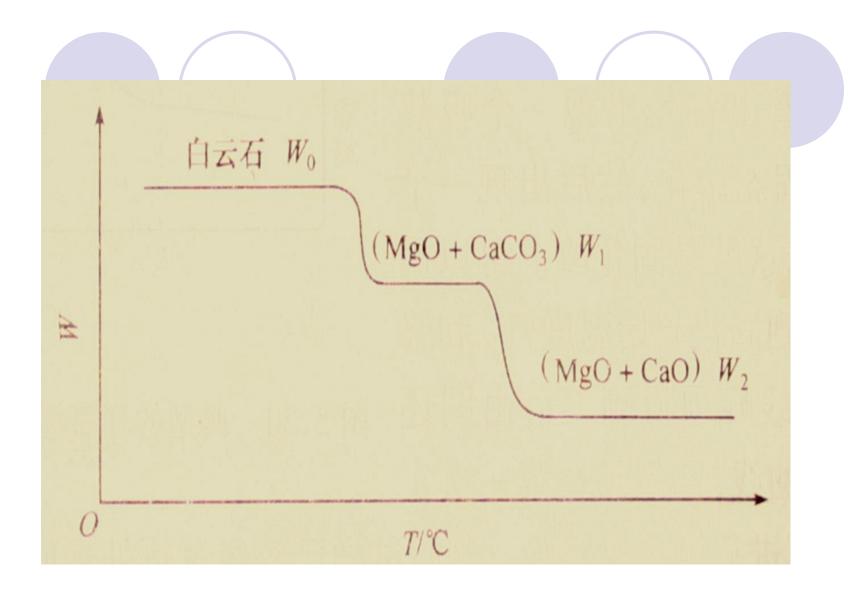
- 1) 聚合物的固化反应程度
- 2) 高聚物中添加剂含量和水分量
- 3) 鉴定和分析共混和共聚高聚物
- 4)研究高聚物裂解反应动力学测定 活化能
- 5) 估算高聚物热老化寿命及建立热 老化方程

## 4) 无机材料

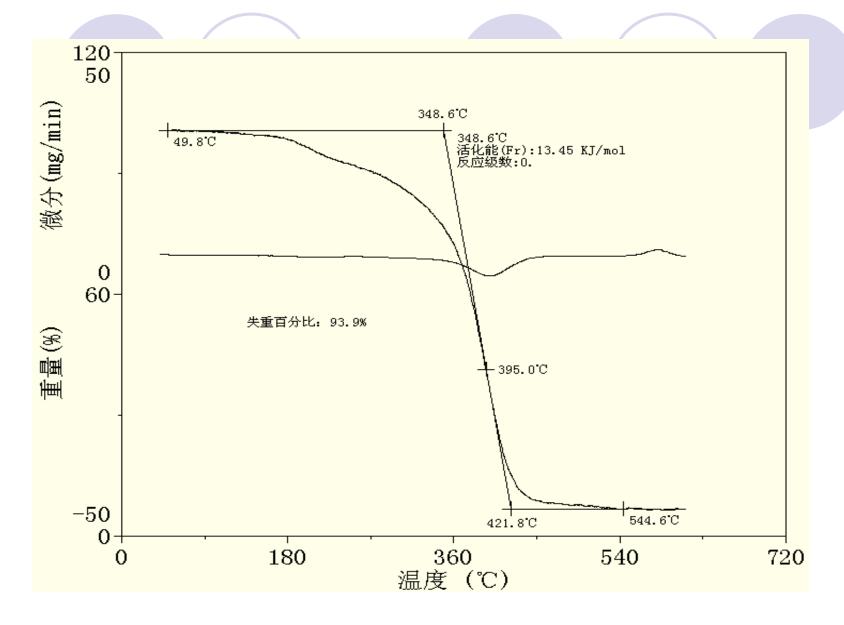
水矿物的结构及热反应过程测定强磁性物质的局里点温度测定计算热分解反应的反应级数和活化能。

# 常见物理化学变化的DTA (DSC) 、TG的表现

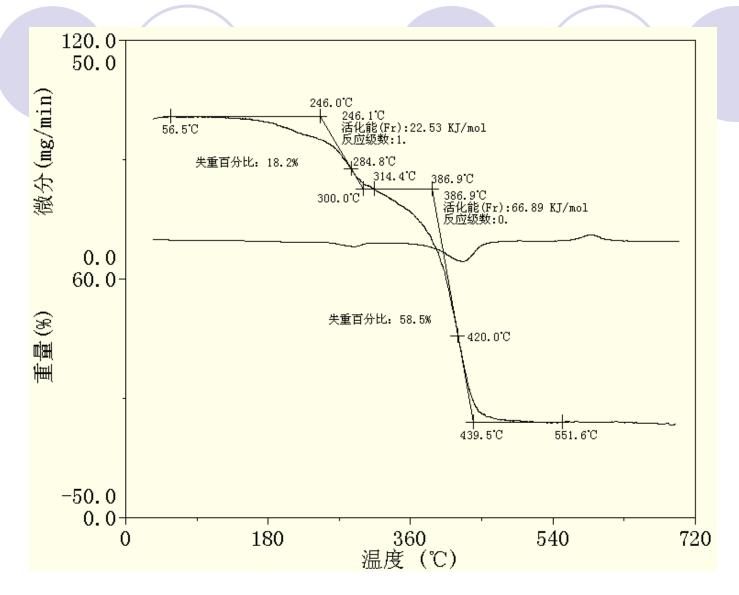
物理现象	峰谷面积		11、平面各	峰谷面积	
	吸热	放热	一 化学现象 -	吸热	放热
结晶转变	1	~	化学吸附		~
熔融	1		脱溶剂化	<b>√</b>	
蒸发	<b>V</b>		脱水	~	
升华	$\checkmark$		分解	<b>√</b>	~
吸附		~	氧化降解		~
脱附	✓		在气氛中氧化		~
吸收	~		在气氛中还原	✓	
固化点转变	~		氧化还原反应	✓	~
玻璃转变	基线改变	,无峰	固相反应	V	~
液晶转变	~		燃烧		~
热容转变	基线改变	,无峰	聚合		
			预固化(树脂)		~
			催化反应		~



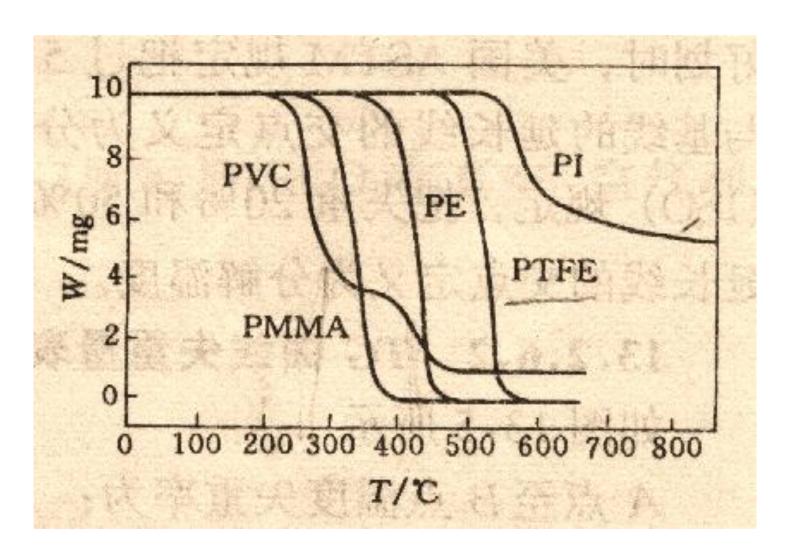
#### 白云石的热重曲线



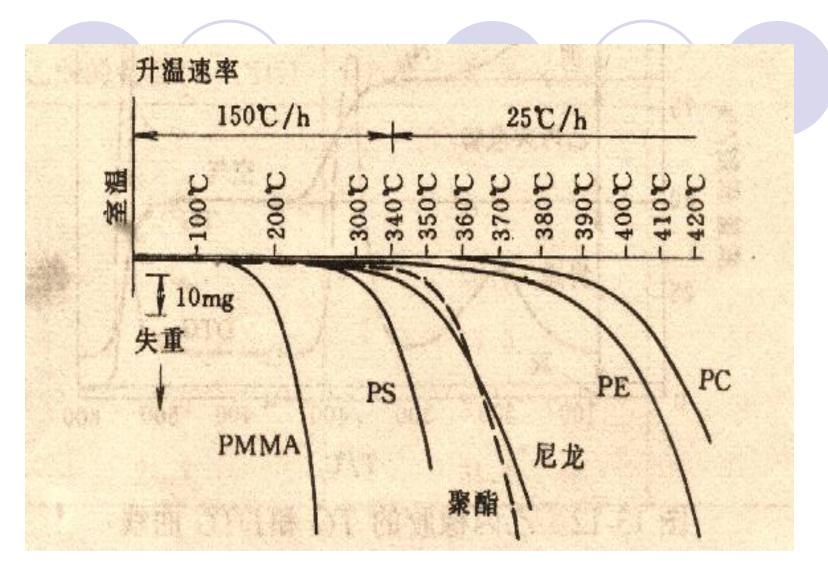
#### 纯UPR的热失重曲线



图UPR / AI(OH)<sub>3</sub> (1250目,填充量50%)共混体系的热失重 曲线



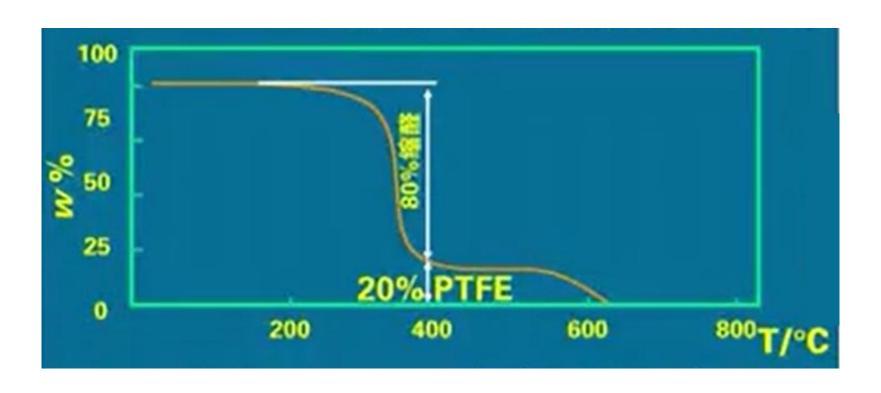
几种高分子材料的TG曲线



#### 各类高分子材料热稳定性的比较

PMMA < PS < 聚酯和尼龙 < PE < PC

# 由热稳定性进行共混物组分分析



聚四氟乙烯和缩醛共聚物的共混物

#### 2. 热老化性能的测定

- 对于不同结构的高分子有不同的长期使用 温度,这就是所谓的耐温等级。
- 一般耐热性需测量一个长期使用温度。长期的时间是指30,000小时。
- 快速法:通过热天平和一个较高温度下的 老化寿终数据来确定长期使用的温度。

# 5.5 热机械分析 (TMA, DMA)

#### 热机械分析技术

#### 热膨胀法

静态热机械分析

动态热机械分析

- 体热膨胀测试;
- 线热膨胀测试;
- 拉伸法;
- 压缩法;
- 针入度法;
- 弯曲法;
- 膨胀法;

• 动态热机械分析;

- ●零负荷下测定
- •静态负荷下测定
- •动态负荷下测定

# 线膨胀系数

线膨胀系数为温度升高1°C时,沿试样某一方向上的相对伸长(或收缩)量

$$\alpha = \Delta l/(l_0 \Delta t)$$

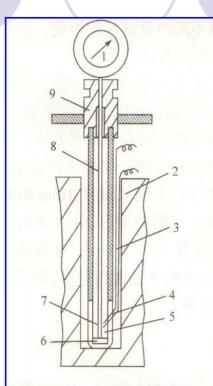


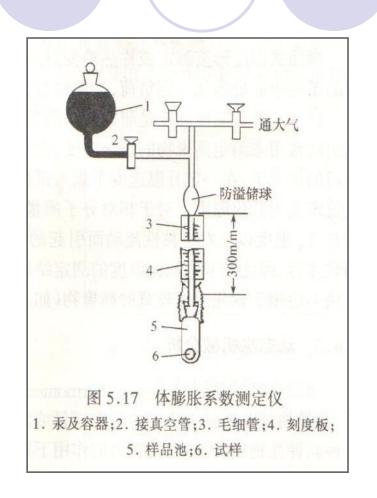
图 5.16 立式石英膨胀计

- 1. 千分表;2. 程序控制加热炉;
- 3. 石英外套管;4. 测温热电偶;
- 5. 窗口; 6. 石英底座; 7. 试样;
  - 8. 石英棒;9. 导向管

# 体膨胀系数

体膨胀系数为温度升高1°℃时,试样体积膨胀(或收缩)的相对量

$$\gamma = \Delta V / (V_0 \Delta t)$$



# 5.5.1 静态热机械分析 (TMA)

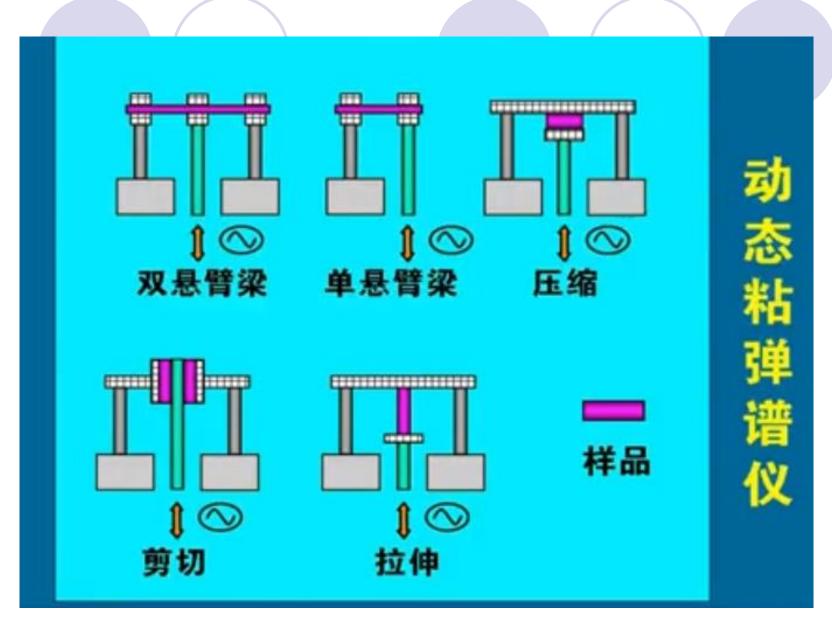
定义:温度-形变曲线也称为热机械曲线: 是指施加一定荷重于高分子材料(或树脂上),并在一定范围内改变温度,以观察 试样形变随温度的变化,以形变或相对形 变对温度作图所得曲线(TMA曲线)。

力: 拉, 压, 弯, 针入

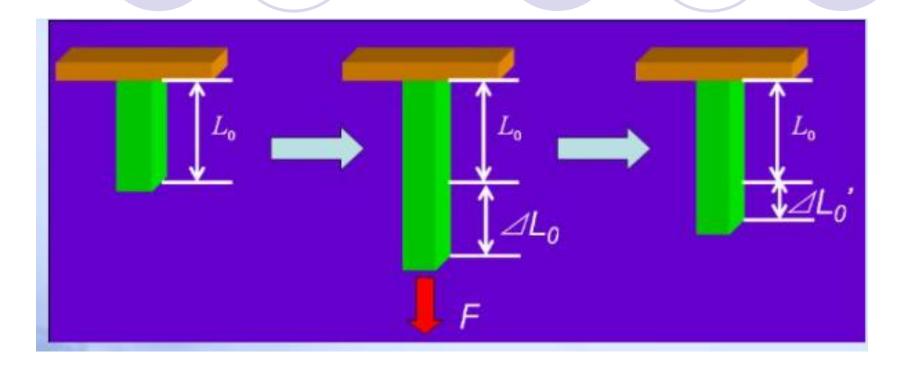
# 5.5.2 动态热机械分析 (Dynamic thermomechanic analysis, DMA)

1、定义:是在程序控制温度下,测量物质在振荡负荷下的动态模量或阻尼随温度变化的一种技术。

高聚物在交变力的作用下,弹性部分和黏性部分均有各自的反应



## 聚合物粘弹性变形示意图



同时兼具粘性和弹性体系特点,外力作用所产生的变形部分可恢复;外力所做的功部分以势能储存,另一部分以热能被损耗。

高聚物性质与温度、施加于材料上的外力 作用时间,与外力作用的频率有关。

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp(i\omega t)$$
 $\sigma = \sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta)]$ 
式中: $\varepsilon_0$ 、 $\sigma_0$ 分别为最大振幅的应变和应力;
 $\omega$  为交变力的角频率;
 $\delta$  为滞后相位角。

### 复数模量:

$$E = \sigma/\varepsilon = \sigma_0 (\cos \delta + i \sin \delta)/\varepsilon_0 = E' + i E''$$

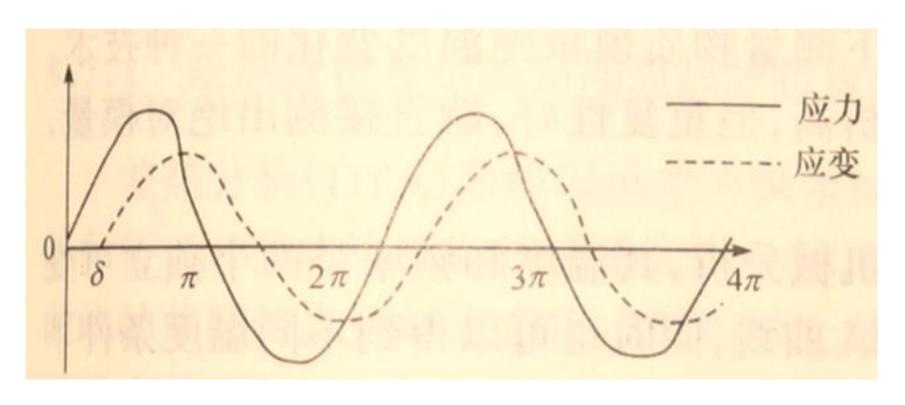
$$E' = \sigma_0 \cos \delta / \varepsilon_0$$
 实数模量,即模量储能部分  $E'' = \sigma_0 \sin \delta / \varepsilon_0$  虚数模量,即能量损耗部分

E''=
$$\sigma_0$$
 sin $\delta/arepsilon_0$  虚数模量,即能量损耗部分

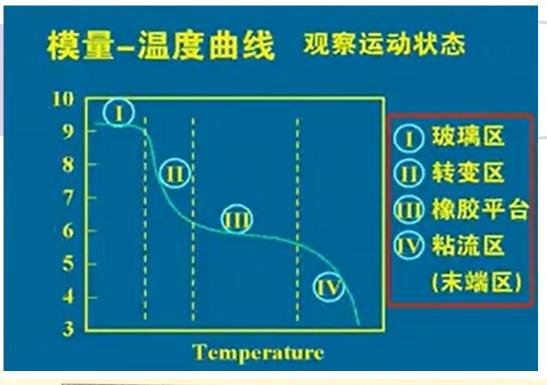
$$Q^{-1} = \tan \delta = E''/E'$$

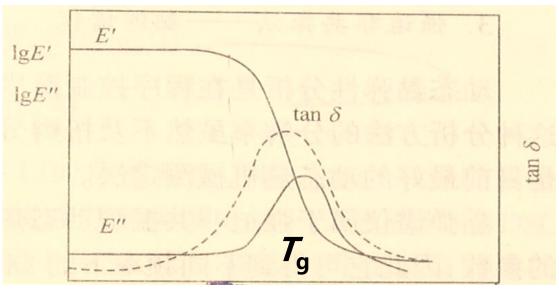
Q-1: 内耗因子;

• tanδ 损失角正切:表示损耗粘弹性物质在 正弦交变载荷下的应力应变的相应关系如



黏弹性物质在正弦交变载荷下的应力应变相关图

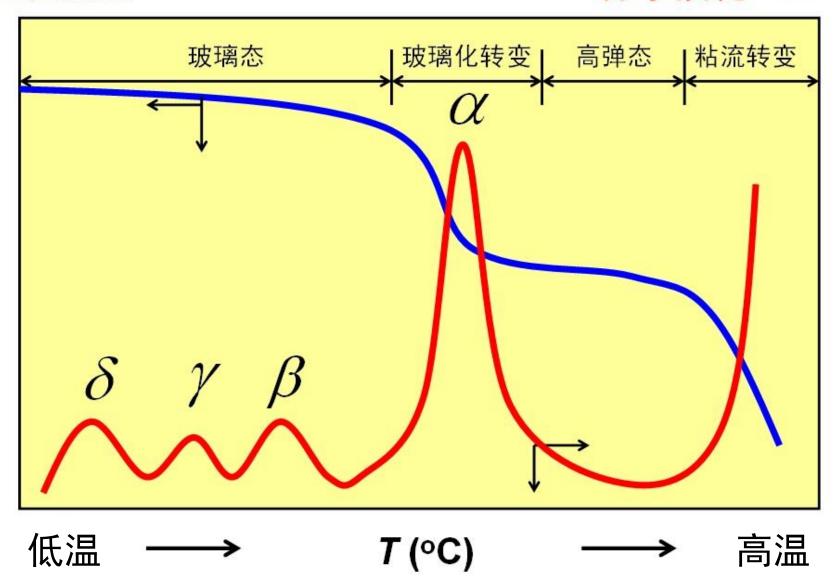




典型的高聚物动态力学—温度图谱

#### 贮能模量E'

### 力学损耗 $an \delta$





聚合物作为减震或隔音材料使用时,则主要利用它们的粘性,在一定的频率范围内有较高的损耗模量。

2、分类: 适用不同的聚合物材料、不同频率和宽广的温度范围。

自由振动法

强迫共振法

强迫非共振法

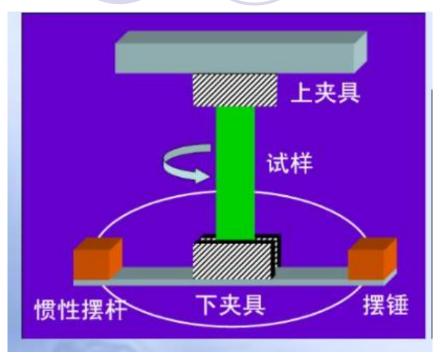
自由振动法: 系在一小的形变范围内研究试样自由振动时的振动周期相邻两振幅间对数减量以及他们与温度的关系。

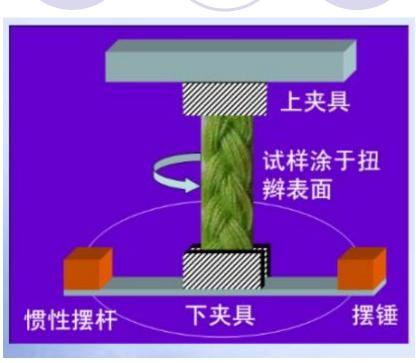
扭转分析:条状试样,试样一端被固定,另一端随惯性摆杆振动,记录衰减振幅及周期

自由振动法:

扭辫分析:被测样品要制成溶液或熔体,然后将其浸渍在多股(3000根以上)玻璃丝编成的鞭子上,在抽真空将溶剂除掉,得到被测材料与支撑物组成的复合样品。

# 自由振动法:





扭转分析

扭辫分析

**强迫共振法**: 是将一个周期变化的力或力矩施加到片状或杆状试样上监测试样所产生的振幅,试样振幅是驱动力频率的函数,当驱动力频率与试样的共振频率相等时,试样的振幅达到最大值。一旦测得试样的共振频率,即可以从已知经典公式算出试样模量以及试样阻尼。

固定—自由振动仪—振簧仪强迫共振法: { 自由—自由振动仪固定—固定振动仪

强迫非共振法: 即样品在电磁振动头的作用 下,做受迫拉—压振动,在振动器以一定频率工 作时,用检测器可以测出应变和应力的正弦信号, 由于应力的相位超前于应变,所以还要通过转换 器得到应力和应变的相位角 $\delta$ ,这些信号经过微处 理就可以得到实模量E'、虚模量E"以及  $tan\delta$  的温 度谱。它能使温度和频率成为两个独立变化量, 可以得到一定温度下频率—模量关系,即频谱, 又可以得到一定频率下的温度—模量关系,即温 度谱。

## 5.5.3 动态热机械分析应用

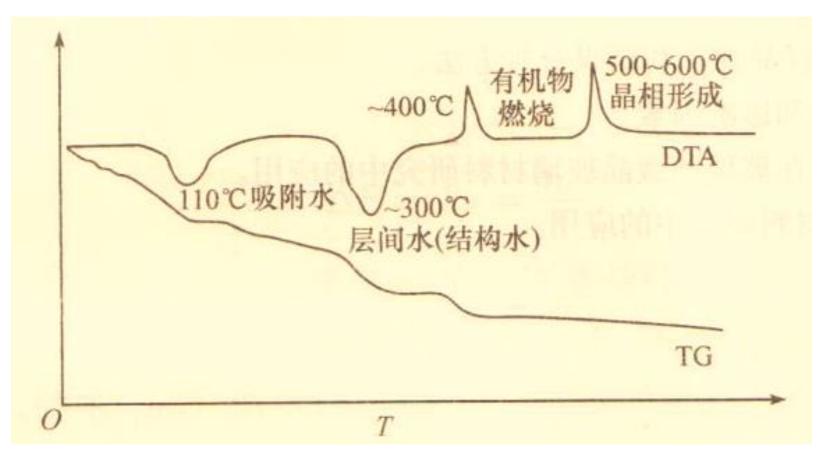
1、很小的样品即可在很宽的温度或频率范围测定材料的动态力学性能。2、简单高效地研究高分子结构变化一运动一性能三者间关系。3、非常适合于在动态载荷下工作的产品设计

研究聚合物的主转变和次级转变 研究均聚物、共聚物以及共混物的结构 研究聚合物的结晶和取向 研究聚合物的交联和固化 评价聚合物的抗冲性 研究聚合物的耐热性和老化性 研究聚合物的吸音或阳尼特性

# 5.6 热分析技术的发展趋势

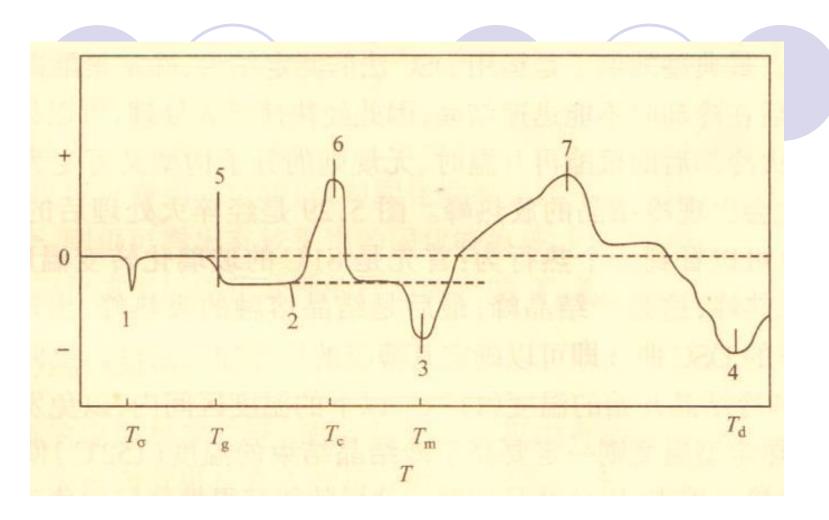
- 向小型化、范围广、测温精度高
- 与其它具有不同功能的仪器联用
- DTA (DSC) –TG, IR-DSC
- 自动化程度更高,数据处理更方便

# DTA-TG联用



# 热分析方法在材料研究中的应用

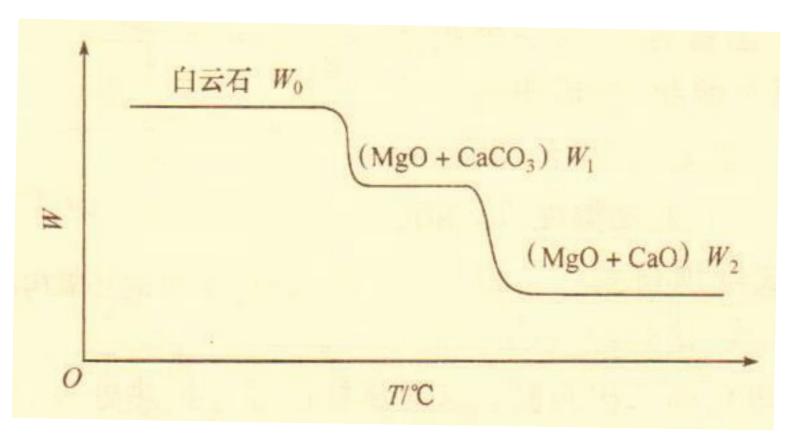
- 1、物质热性质的测定(物质在受热时发生变化过程)
- 2、热性能参数的测定(融化热、转变热、反应热、玻璃化转变温度、软化点、比热容、相变温度,线膨胀系数、体膨胀系数)
- 3、定量分析(含量、纯度、结构、组成)
- 4、材料制备与加工工艺
- 5、材料的应用条件
- 6、理论研究(动力学、相图、结构)



### 高分子材料的DTA和DSC模式曲线

- 1、固-固一级转变; 2、偏移的基线; 3、熔融转变; 4、降解或气化;
- 5、二级转变或玻璃化转变; 6、结晶; 7、固化、氧化、化学反应或交联

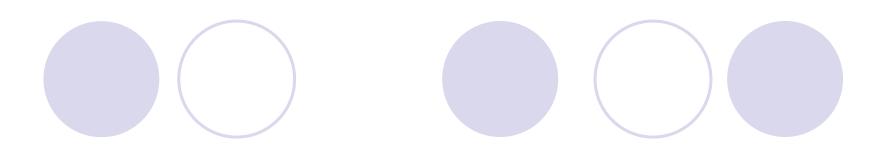
# 定量分析(组成、纯度)



白云石的热重曲线

# 本章作业:

- 1、热天平的主要组成?
- 2、热重分析的影响因素是什么?
- 3、积分型热重曲线和微分型热重曲线的 联系与区别是什么?
- 4、静态热机械分析与动态热机械分析
- 5、什么是基线偏移?影响因素有哪些? 如何解决?



### 徐彬彬

18201737626

E-mail: binbinxu@ecust.edu.cn