

Application Handbook Thermal Analysis

热分析应用手册系列丛书

Matthias Wagner →

著

..... 陆立明 →

译

热分析应用基础

Thermal Analysis in Practice

東華大學出版社

热分析应用手册

热分析应用基础

Thermal Analysis in Practice

Matthias Wagner 著

陆立明 编译

本手册汇集的信息是基于作者的现有知识和经验。本书展示的大量应用实例是经过精心挑选,实验按所示的仪器进行,并对实验结果进行细心的数据处理,但这并不意味着读者无需用适合所试样品的方法和仪器进行亲自测试。由于对实例的效仿和应用是无法控制的,所以我们无法承担任何责任。使用化学品、溶剂和气体时,必须遵循常规安全规范和制造商或供应商提出的使用指南。

图书在版编目(CIP)数据

热分析应用基础/陆立明编译. —上海: 东华大学出版社, 2010. 10

(热分析应用手册系列丛书)

ISBN 978-7-81111-778-3

I. ①热… II. ①陆… III. ①热分析 IV. ①0657.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 195470 号

责任编辑 竺海娟

热分析应用基础

Matthias Wagner 著 陆立明 编译

东华大学出版社出版

上海市延安西路 1882 号

邮政编码:200051 电话:(021)62193056

新华书店上海发行所发行 常熟大宏印刷有限公司

开本:889×1194 1/16 印张:16.5 字数:528 千字

2011 年 1 月第 1 版 2011 年 1 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-81111-778-3/O · 005

定价:65.00 元

序

热分析是仪器分析的一个重要分支,它对物质的表征发挥着不可替代的作用。热分析历经百年的悠悠岁月,从矿物、金属的热分析兴起,近几十年在分子科学和药物分析等方面唤起了勃勃生机。

为适应广大热分析工作者及相关专业的科技人员对热分析基础和应用方面知识的需求,由梅特勒-托利多公司瑞士总部和梅特勒-托利多(中国)公司技术人员精心设计和编著了《热分析应用手册系列丛书》,《热分析应用基础》是这套丛书的一个重要分册,系统全面介绍了各种热分析方法的基本原理和测量方法,诸如 DSC、TGA、TMA、DMA、热光分析、TGA/MS 和 TGA/FTIR 联用技术的定义、原理和应用,以及样品制备、数据处理与表达,并着重阐述了玻璃化、二元相图、纯度测定、多晶型、吸附分析;还从热分析实验方法、条件(参数)选择到评价体系、实施方案制订了若干步骤。最后附有 ISO、ICTAC 等国际组织制订的各项热分析标准。

梅特勒-托利多(Mettler-Toledo)公司是全球著名的精密仪器制造和销售商。在天平和热分析仪器方面享有盛誉,特别值得一提的是梅特勒-托利多研发的配置有三层排列的高灵敏度星形热电偶传感器的 DSC 仪器荣获 2006 年 R&D100 奖;该公司最近又推出了闪速 DSC (Flash DSC),可实现快速降温(4000 K/s)和升温(40,000 K/s),样品量仅需几十纳克,非常适合研究材料的结晶过程、结构形成和重组过程、在极短时间内发生的转变与反应,可从新的视角从事材料科学研究。

该书有以下两点须稍加解释和说明:有的常用语(诸如样品(sample)、试样(specimen, test specimen),测量(measurement)、测定(determination)、测试(test)等),并未严加区分;关于吸放热方向的表达,按热力学要求吸热向上,而本书按通常习惯以放热向上表达。

该书原作者 Matthias Wagner 博士,1995 年获德国汉堡大学化学硕士学位,1999 年获瑞士苏黎世大学化学博士学位,然后在该校作为博士后工作 2 年。2001 年加入梅特勒-托利多至今,一直在该公司瑞士总部的热分析实验室从事热分析应用工作。

译者陆立明先生 1985 年在华东理工大学获聚合物材料工学硕士,后在上海市合成树脂研究所从事聚合物研究开发工作 12 年(其中 3 年在德国柏林技术大学进修高分子物理)。1997 年加入梅特勒-托利多(中国)公司以来一直从事热分析的技术应用和管理工作。

相信这套丛书的出版,将会对我国热分析技术的普及与提高起到重要的推动作用。

刘格海

2010 年 11 月 11 日于北京

出版前言

《热分析应用手册系列丛书》是由梅特勒-托利多热分析专家撰写的系列手册,包括《热分析应用基础》、《热塑性聚合物》、《热固性树脂》、《弹性体》、《食品》、《药物》、《无机物》、《化学品》、《逸出气体分析》和《热分析认证》等分册。其中《热塑性聚合物》、《热固性树脂》、《弹性体》和《逸出气体分析》已经出版。

这套书既注重实用性,又注重学术性。手册中的所有应用实例都经过认真挑选,实验方法经精心设计,测试曲线重复可靠,数据处理严格谨慎、结果解释和结论推导科学合理。

这套手册面向所有用到热分析和对热分析感兴趣的教授、科学家、工程师和研究生等,适合所有热分析仪器的直接使用者。

本书是《热分析应用手册系列丛书》之《热分析应用基础》分册。本书阐述了热分析技术的基本原理和基本测量方法,分章节详细讨论了差示扫描量热法(DSC)、热重分析法(TGA)、热机械分析法(TMA)、动态热机械分析法(DMA)以及其它相关分析方法的试样制备、测量程序设定、分析数据计算等;为了使读者易于入门和掌握热分析应用的关键,专门介绍了聚合物、玻璃化转变、二元相图、多晶体等基本知识;最后讨论了测试方法开发和确认的步骤。

与已出版的《热塑性聚合物》、《热固性树脂》、《弹性体》和《逸出气体分析》有所不同,本书不再以中英文对照方式,而是用中文出版,一方面译者对原书内容略有取舍增删,另一方面可以大大减小篇幅。本书的出版,希望对热分析工作者和热分析学习者都有帮助和裨益。

感谢刘振海教授审阅了本手册全部书稿,亲自进行了修改,使本书的质量得到很大提高。

同时感谢东华大学出版社的编辑对本书的出版付出的辛勤劳动。

陆立明

2010年12月,上海

目 录

| | |
|----------------------------|-----------|
| 1 热分析概述 | 1 |
| 1.1 定义 | 1 |
| 1.2 重要热分析技术简述 | 1 |
| 1.3 应用一览表 | 3 |
| 1.4 温度程序 | 3 |
| 参考文献 | 5 |
| 2 热分析简史 | 6 |
| 2.1 热分析简史 | 6 |
| 2.2 梅特勒-托利多热分析简史 | 6 |
| 参考文献 | 7 |
| 3 聚合物 | 8 |
| 3.1 导言 | 8 |
| 3.2 聚合物的合成 | 9 |
| 3.3 热塑性聚合物 | 10 |
| 3.4 热固性树脂 | 12 |
| 3.5 弹性体 | 12 |
| 3.6 聚合物添加剂 | 13 |
| 3.7 聚合物的热分析表征 | 13 |
| 参考文献 | 14 |
| 4 热分析数据的质量标志与基础测量技术 | 15 |
| 4.1 定义 | 15 |
| 4.2 灵敏度 | 15 |
| 4.3 噪声 | 15 |
| 4.4 检测极限 | 16 |
| 4.5 漂移 | 16 |
| 4.6 时间常数、极限频率 | 16 |
| 4.7 数字分辨率和数据采集速率 | 17 |
| 4.8 传感器的校准与调整 | 18 |
| 4.9 最重要的电温度传感器 | 19 |
| 4.10 热分析的几项温度 | 20 |
| 5 热分析曲线一般的表示方法 | 21 |
| 5.1 最优坐标系 | 21 |
| 5.2 图谱编辑 | 21 |
| 5.3 数据库信息的显示 | 21 |

| | | |
|----------|-----------------------------|-----------|
| 5.4 | 图谱表示的优化 | 22 |
| 5.5 | 对试样质量归一化的测量曲线 | 22 |
| 5.6 | 用时间、参比温度或试样温度表示的曲线 | 22 |
| 5.7 | 试样温度与时间的关系 | 24 |
| 5.8 | 曲线的基线修正 | 25 |
| 5.9 | 数学计算 | 25 |
| 5.10 | 曲线比较 | 27 |
| 5.10.1 | 单个坐标系中的多条曲线 | 27 |
| 5.10.2 | 多坐标系 | 29 |
| 5.11 | 数值计算 | 30 |
| 5.11.1 | 起始点 | 30 |
| 5.11.2 | 终止点 | 31 |
| 5.11.3 | 起始和终止点 | 31 |
| 5.11.4 | 对数起始点、终止点、峰及水平/切线对数台阶 | 32 |
| 5.11.5 | 峰 | 32 |
| 5.11.6 | 表格 | 32 |
| 5.11.7 | 最小-最大值 | 33 |
| 5.11.8 | 信号值 | 33 |
| 6 | 热分析的一般测量方法 | 34 |
| 6.1 | 常用的图谱坐标系 | 34 |
| 6.1.1 | 横坐标 | 34 |
| 6.1.2 | 纵坐标 | 34 |
| 6.2 | 测量池气氛 | 35 |
| 6.2.1 | 流速和气体纯度 | 36 |
| 6.2.2 | 低氧条件的获得 | 36 |
| 6.2.3 | 通常使用的吹扫气体 | 37 |
| 6.2.4 | 减压和加压 | 38 |
| 6.3 | 热分析用坩埚 | 38 |
| 6.3.1 | 试品与测量池气氛的接触 | 38 |
| 6.4 | 热效应概述 | 39 |
| 6.5 | 校准与调整 | 41 |
| 6.5.1 | 有关定义 | 41 |
| 6.5.2 | 校准目的 | 41 |
| 6.5.3 | 参比物质 | 42 |
| 6.5.4 | 需要校准的性能 | 42 |
| 6.5.5 | 校准步骤 | 42 |
| 6.5.6 | 全方位校准 | 43 |

| | |
|-------------------------------|-----------|
| 参考文献 | 44 |
| 7 差示扫描量热法 | 45 |
| 7.1 导言 | 45 |
| 7.2 DSC 设计与测量原理 | 46 |
| 7.2.1 热流的测量 | 47 |
| 7.2.2 试样温度的测量 | 47 |
| 7.2.3 熔融峰和结晶峰的形状 | 49 |
| 7.3 样品制备 | 50 |
| 7.4 DSC 的测量 | 52 |
| 7.4.1 DSC 测量中的吹扫气体 | 52 |
| 7.4.2 DSC 测量的坍塌 | 52 |
| 7.4.3 未知样品的测量步骤 | 53 |
| 7.5 DSC 曲线的解释 | 53 |
| 7.5.1 动态 DSC 曲线的解释 | 53 |
| 7.5.1.1 不呈现热效应的 DSC 曲线 | 54 |
| 7.5.1.2 呈现热效应的 DSC 曲线 | 54 |
| 7.5.1.3 物理转变 | 54 |
| 7.5.1.4 化学反应 | 58 |
| 7.5.1.5 假象的识别 | 59 |
| 7.5.2 等温 DSC 曲线的解释 | 60 |
| 7.5.2.1 物理转变 | 61 |
| 7.5.2.2 化学反应 | 62 |
| 7.5.3 关于 DSC 曲线解释的注解 | 63 |
| 7.6 DSC 数据处理 | 63 |
| 7.6.1 特征温度 | 64 |
| 7.6.1.1 起始点 | 64 |
| 7.6.1.2 根据阈值计算的起始点 | 64 |
| 7.6.1.3 玻璃化转变 | 66 |
| 7.6.2 通过 DSC 曲线积分计算焓变 | 68 |
| 7.6.2.1 基线 | 68 |
| 7.6.2.2 含量测定 | 72 |
| 7.6.2.3 结晶度测定 | 72 |
| 7.6.3 转化率 | 73 |
| 7.6.4 焓 | 74 |
| 7.6.5 比热容 | 75 |
| 7.6.5.1 蓝宝石法测量 c_p | 77 |
| 7.6.6 DSC 纯度测定 | 78 |

| | | |
|----------|------------------------------|------------|
| 7.6.7 | n级动力学 | 80 |
| 7.6.7.1 | 基线和计算范围的选择 | 82 |
| 7.6.7.2 | 重要的计算设置 | 83 |
| 7.6.7.3 | 动力学数据的应用 | 83 |
| 7.6.7.4 | 转化率与反应时间关系的预测 | 83 |
| 7.6.7.5 | 等转化率曲线(达到特定转化率时反应时间与温度关系)的预测 | 84 |
| 7.6.7.6 | DSC 曲线模拟 | 85 |
| 7.6.7.7 | 等温测量 | 87 |
| 7.6.8 | 依照 ASTM E698 的动力学 | 87 |
| 7.6.9 | 依照 ASTM E1641 的动力学 | 88 |
| 7.6.10 | 非模型动力学 | 89 |
| 7.6.10.1 | 非模型动力学的应用 | 91 |
| 7.6.10.2 | 对转化率与时间关系的预测 | 91 |
| 7.6.10.3 | 对一定转化率下反应时间与反应温度关系的预测 | 91 |
| 7.6.10.4 | DSC 曲线的模拟 | 91 |
| 7.6.11 | 高级非模型动力学 | 92 |
| 7.6.12 | 去卷积 | 92 |
| 7.7 | 某些特殊的 DSC 测量 | 94 |
| 7.7.1 | 氧化诱导期的测定 | 94 |
| 7.7.2 | 压力下的 DSC 测量 | 95 |
| 7.7.3 | 安全性研究 | 95 |
| 7.8 | DSC 应用一览表 | 97 |
| 7.9 | 校准与调整 | 98 |
| 7.9.1 | 单点校准与多点校准 | 98 |
| 7.9.2 | 单点校准和调整 | 99 |
| 7.9.2.1 | 用钢校准 | 99 |
| 7.9.3 | 多点校准和调整 | 99 |
| 7.9.3.1 | 其它测量组合 | 100 |
| 7.9.3.2 | 单独校准 | 100 |
| 7.9.3.3 | 多点温度校准 | 100 |
| 7.10 | 附录:用单一测量评价 DSC 测量池的性能 | 100 |
| 7.10.1 | 由钢熔融峰测定的重要参数 | 100 |
| 7.10.2 | DSC 的分辨率 | 101 |
| 7.10.3 | DSC 的灵敏度 | 103 |
| | 参考文献 | 104 |
| 8 | 热重分析 | 106 |
| 8.1 | 导言 | 106 |

| | | |
|----------|-----------------------|------------|
| 8.2 | 设计与测量原理 | 106 |
| 8.2.1 | 浮力修正 | 107 |
| 8.2.2 | 同步 TGA/DSC 和 TGA/SDTA | 109 |
| 8.3 | 样品制备 | 109 |
| 8.4 | 测量 | 110 |
| 8.4.1 | 升温速率的影响 | 110 |
| 8.4.2 | 坩埚的影响 | 111 |
| 8.4.3 | 炉体气氛 | 112 |
| 8.4.3.1 | 惰性气氛中的残留氧 | 112 |
| 8.4.3.2 | 过压 | 113 |
| 8.4.3.3 | 减压 | 113 |
| 8.4.4 | 自动进样器进样 | 114 |
| 8.4.5 | 非均匀样品和质量变化很小的样品 | 114 |
| 8.5 | TGA 曲线的解释 | 114 |
| 8.5.1 | 化学反应 | 115 |
| 8.5.2 | 熔融时的失重效应 | 115 |
| 8.5.3 | 其它失重效应 | 117 |
| 8.5.4 | 鉴别假象 | 119 |
| 8.6 | TGA 计算 | 119 |
| 8.6.1 | 水平或切线台阶计算 | 119 |
| 8.6.2 | 含量测定 | 121 |
| 8.6.3 | 经验含量 | 123 |
| 8.6.4 | 反应转化率 | 123 |
| 8.7 | 典型应用:橡胶分析 | 124 |
| 8.8 | TGA 应用一览表 | 125 |
| 8.9 | 化学计量需要考虑的事项 | 126 |
| 8.10 | 校准与调整 | 126 |
| | 参考文献 | 127 |
| 9 | 热机械分析 | 128 |
| 9.1 | 导言 | 128 |
| 9.2 | TMA 的设计与测量原理 | 128 |
| 9.2.1 | 测量模式 | 129 |
| 9.2.2 | 膨胀法与针入法 | 130 |
| 9.2.3 | 动态负载热机械分析(DLTMA) | 130 |
| 9.3 | 样品制备 | 132 |
| 9.4 | 温度程序 | 132 |
| 9.5 | TMA 曲线的解释 | 133 |

| | | |
|-----------|---------------------------|------------|
| 9.5.1 | 相转变的 TMA 效应 | 133 |
| 9.5.2 | 玻璃化转变的 TMA | 133 |
| 9.5.3 | 化学反应 | 136 |
| 9.5.4 | 假象 | 136 |
| 9.6 | TMA 计算 | 136 |
| 9.6.1 | 玻璃化转变 | 136 |
| 9.6.2 | 热膨胀系数 | 138 |
| 9.6.3 | 转化率 | 142 |
| 9.6.4 | 杨氏模量 | 142 |
| 9.7 | TMA 应用一览表 | 143 |
| 9.8 | TMA/SDTA 的校准与调整 | 143 |
| 9.8.1 | TMA 的校准项目 | 144 |
| | 参考文献 | 145 |
| 10 | 动态热机械分析 | 146 |
| 10.1 | 导言 | 146 |
| 10.2 | DMA 的测量原理与设计 | 148 |
| 10.2.1 | 测量原理 | 148 |
| 10.2.2 | 刚度和模量 | 148 |
| 10.2.3 | 几何因子 | 149 |
| 10.2.4 | 贮能模量和损耗模量 | 149 |
| 10.2.5 | 温度-频率等效原理 | 150 |
| 10.2.6 | 动态热机械分析的重要应用 | 151 |
| 10.2.7 | DMA 仪器的设计 | 152 |
| 10.2.8 | 测量模式 | 152 |
| 10.3 | 样品制备 | 153 |
| 10.4 | DMA 测量 | 153 |
| 10.4.1 | 力或位移控制的测量 | 153 |
| 10.4.2 | 产生误差的一般原因 | 154 |
| 10.4.3 | 动态温度程序测量 | 154 |
| 10.4.4 | 不同频率下的等温测量 | 154 |
| 10.4.5 | 振幅渐增的等温测量 | 155 |
| 10.5 | DMA 曲线的解释 | 155 |
| 10.5.1 | DMA 曲线与温度关系的解释 | 155 |
| 10.5.1.1 | DMA 曲线的表示 | 155 |
| 10.5.1.2 | 动态温度程序测量的 DMA 曲线的解释 | 155 |
| 10.5.2 | DMA 曲线与频率关系的解释 | 159 |
| 10.5.2.1 | 复合模量和复合柔量 | 160 |

| | |
|--|------------|
| 10.5.2.2 模量和柔量与频率的关系 | 161 |
| 10.6 DMA 计算 | 165 |
| 10.6.1 主曲线方法 | 166 |
| 10.7 DMA 应用汇总 | 168 |
| 10.8 DMA/SDTA861° 的校准 | 168 |
| 10.8.1 DMA 需要校准的项目 | 168 |
| 参考文献 | 168 |
| 11 玻璃化转变 | 170 |
| 11.1 玻璃(态)与玻璃化转变 | 170 |
| 11.2 玻璃化转变的 DSC 测量 | 171 |
| 11.3 DSC 玻璃化转变温度的测定 | 174 |
| 11.4 物理老化与焓松弛 | 175 |
| 11.5 玻璃化转变对材料的表征 | 176 |
| 11.5.1 导言 | 176 |
| 11.5.2 半结晶物质 | 176 |
| 11.5.3 取向 | 178 |
| 11.5.4 热机械历史 | 178 |
| 11.5.5 交联 | 178 |
| 11.5.6 摩尔质量 | 180 |
| 11.5.7 增塑剂 | 181 |
| 11.5.8 聚合物共混物 | 182 |
| 11.5.9 共聚物 | 183 |
| 11.5.10 化学改性 | 183 |
| 11.5.11 填料 | 185 |
| 11.5.12 总结 | 185 |
| 11.5.13 玻璃化转变影响因素汇总 | 185 |
| 11.6 测量玻璃化转变的其他热分析技术 | 185 |
| 11.6.1 TMA | 185 |
| 11.6.2 调制技术 | 186 |
| 11.6.2.1 DMA、DLTMA | 186 |
| 11.6.2.2 温度调制 DSC | 187 |
| 11.6.3 DMA 测定的动态玻璃化转变 | 187 |
| 11.6.4 玻璃化转变温度热分析测量技术的比较 | 189 |
| 11.6.5 聚苯乙烯 T_g 不同热分析技术的测量结果汇总 | 189 |
| 参考文献 | 190 |
| 12 二元相图与纯度测定 | 191 |
| 12.1 导言 | 191 |

| | | |
|-----------|----------------------------|------------|
| 12.2 | 最重要的二元相图 | 191 |
| 12.3 | 预测 DSC 曲线的连接线 | 194 |
| 12.4 | 由 DSC 测量曲线绘制相图 | 195 |
| 12.5 | DSC 纯度的测定 | 197 |
| 12.5.1 | 基本原理 | 197 |
| 12.5.2 | DSC 纯度分析的适用性 | 198 |
| 12.5.3 | 挥发性杂质 | 199 |
| 12.5.4 | 主组分的热稳定性 | 200 |
| 12.5.5 | 多晶型 | 200 |
| 12.5.6 | 样品制备和 DSC 测量参数 | 201 |
| | 参考文献 | 202 |
| 13 | 多晶型 | 203 |
| 13.1 | 导言及术语 | 203 |
| 13.2 | 多晶体的检测 | 204 |
| 13.3 | 磺胺嘧啶多晶体的 DSC 检测 | 204 |
| | 参考文献 | 205 |
| 14 | 温度调制 DSC | 206 |
| 14.1 | 导言 | 206 |
| 14.2 | 等温步阶扫描方法 (IsoStep) | 206 |
| 14.3 | 调制 DSC | 208 |
| 14.4 | 多频温度调制 DSC 技术 TOPEM™ | 211 |
| | 参考文献 | 214 |
| 15 | 逸出气体分析 | 215 |
| 15.1 | 质谱分析法简介 | 215 |
| 15.2 | 傅立叶转换红外光谱法简介 | 216 |
| 15.3 | TGA 与气体分析仪的连接 | 216 |
| 15.4 | 应用举例 | 216 |
| 15.4.1 | 一水草酸钙的分解 (TGA-MS) | 216 |
| 15.4.2 | PVC 的热解 (TGA-FTIR) | 217 |
| 15.4.3 | 药物中溶剂的检测 (TGA-MS) | 218 |
| | 参考文献 | 218 |
| 16 | TGA 吸附分析 | 219 |
| 16.1 | TGA 吸附分析简介 | 219 |
| 16.2 | 应用实例 | 220 |
| 16.2.1 | 二水盐酸阿米洛利的动态吸附曲线 | 220 |
| 16.2.2 | 糊精的吸附等温线 | 221 |
| 16.2.3 | 淀粉吸附焓的测定 | 221 |

| | | |
|-----------|-----------------------|------------|
| 16.3 | 校准 | 221 |
| 16.4 | 典型的应用领域 | 222 |
| | 参考文献 | 222 |
| 17 | 热光分析法 | 224 |
| 17.1 | 导言 | 224 |
| 17.2 | 热显微镜法 | 224 |
| 17.3 | 热分析中的化学发光 | 227 |
| 17.3.1 | 导言 | 227 |
| 17.3.2 | CL 仪器 | 227 |
| 17.3.3 | 应用实例 | 228 |
| 17.3.3.1 | 氧化诱导期 | 228 |
| 17.3.3.2 | 高压下的热分析 | 229 |
| 17.3.3.3 | 氢过氧化物的测定 | 230 |
| 17.3.3.4 | CL 成像 | 230 |
| 17.4 | 总结 | 230 |
| | 参考文献 | 231 |
| 18 | 测量方法的开发 | 232 |
| 18.1 | 导言 | 232 |
| 18.2 | 步骤 1:合适的测量技术的选择 | 232 |
| 18.2.1 | 分析任务 | 232 |
| 18.2.2 | “灵敏度” | 233 |
| 18.2.3 | 测量模式 | 233 |
| 18.3 | 步骤 2:取样与试样制备 | 234 |
| 18.4 | 步骤 3:坩埚的选择(DSC 和 TGA) | 235 |
| 18.5 | 步骤 4:温度程序的选择 | 236 |
| 18.6 | 步骤 5:气氛的选择 | 237 |
| 18.7 | 步骤 6:测量后试样的检查 | 238 |
| 18.8 | 步骤 7:计算 | 238 |
| 18.9 | 步骤 8:确认 | 238 |
| 18.10 | 总结 | 239 |
| | 参考文献 | 239 |
| 19 | 标准热分析方法汇总表 | 240 |
| 19.1 | 标准化组织 | 240 |
| 19.2 | 热分析标准 | 240 |

1 热分析概述

1.1 定义

国际热分析和量热协会 (ICTAC = International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) 较早提出的定义为:“热分析是在程控试样温度下监测试样性能与时间或温度关系的一组技术。试样保持在设定的气氛中。温度程序包括等速升(降)温、或恒温、或这些程序的任何组合。”

随后,各种异议不断,提出不同建议探讨其中的某些要点。例如:

热分析技术与热分析方法之间的区别,热分析意指热分析的全部,既包含热分析测量技术(试样性能变化的测量),又包含热分析测量方法(对测得值的评估和解释),因此分析的意义不仅仅是监测,在许多情况下,是监测试样性能的变化,而不是试样性能本身。多数情况下,程序控制的是环境温度而不是试样温度。气氛是一个操作参数,但不是必须设定的。因而 ICTAC 于 2004 年对热分析提出新的定义。

热分析被简单地定义为:“热分析是研究样品性质与温度间关系的一类技术。(Thermal Analysis is a group of techniques that study the relationship between a sample property and its temperature.)”

该定义阐明了用于定义中的关键词:

- 一类(Group)——热分析由不同的技术和实验类型共同组成,只要其测量符合定义便可包含其中。
- 技术(Techniques)——表征所试性质的某种技术。
- 研究(Study)——是指包含热分析等整个实验以及对测量数据的解释和讨论的全部过程。
- 关系(Relationship)——意指测量样品性质与温度(受控温度程序)的关系,测量温度与样品性质(样品控制升温)的关系。
- 样品(Sample)——包括整个实验的原始物质、中间体、最终产物和接触气氛的所试物质,等同于热力学体系。
- 性质(Property)——样品的任何物理或化学性质。
- 温度(Temperature)——可由使用者直接设定程序,或由样品的性质控制。程序可包含升温或降温、或周期性变化、或其任何组合。

以热分析曲线表示热分析实验获得的数据。常常以相同的时间来表示若干不同的测量信号(称为同步测量)。

通常热分析者感兴趣的是测量信号的某种,即产生突然变化所谓的热效应。除了热效应,比热容、膨胀系数或弹性模量等物理量也是测量的目的。

注意:术语“热谱(Thermogram)”已陈旧,不应使用。现在该术语还在物体表面温度分布的图示中保留应用。

现在使用的术语是热分析曲线或图谱(thermoanalytical curve or diagram)、测量曲线(measurement curve),例如 DSC 曲线、TMA 图谱等。

1.2 重要热分析技术简述

差热分析(DTA=Differential Thermal Analysis):

DTA 测量样品和惰性参比物间的温差与温度之间的关系。DTA 信号为 $^{\circ}\text{C}$ 或 K。先前只用热电偶的电压 mV 或 μV 表示。

单式 DTA(SDTA=Single DTA):梅特勒-托利多专利术语,是经典 DTA 的改进技术,主要用于热重分析和热机械分析等的同步测量。该测量信号为试样温度与预先测量并储存的空白试样温度间的温差。

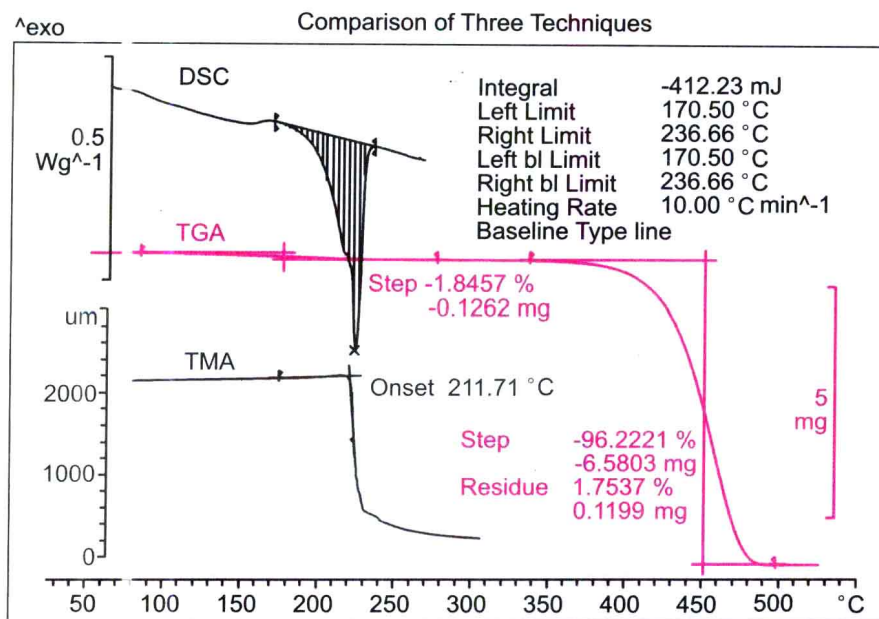


图 1.1 三种技术对聚酰胺 6 测量结果的比较

DSC: 结晶部分的熔融峰; TGA: 失水和分解台阶; TMA: 负载下软化。

DTA(和 SDTA)可检测吸热和放热效应,测定表征热效应的温度。

差示扫描量热法 (DSC=Differential Scanning Calorimetry):

DSC 测量样品升、降温或保持恒温时进出样品和参比物的热流与温度的关系。测量信号为试样吸收或放出的能量变化,用毫瓦(mW)表示。

DSC 可检测吸热和放热效应,可测定峰面积(转变焓和反应焓)、测定表征峰或其他效应的温度和测量比热容。

热重分析 (TGA=Thermogravimetric Analysis):

TGA 测量样品重量即质量与温度的关系。以前使用缩写 TG,现在更多使用 TGA,以避免与玻璃化转变温度 T_g 混淆。

TGA 可检测样品质量的变化(增加或损失),测定质量变化的台阶(通常用起始样品质量的百分数表示),测定表征质量损失或质量增加曲线的温度。

逸出气体分析 (EGA=Evolved Gas Analysis):

EGA 是一组测量样品逸出的气体挥发性产物的性质和量与温度关系的技术。这类重要的分析技术是质谱分析法和红外光谱分析法。EGA 最常用于与 TGA 结合,因为每一个 TGA 效应(质量损失)都会逸出挥发性化合物。

热机械分析 (TMA=Thermomechanical Analysis):

TMA 是测量样品的形变(尺寸变化)与温度的关系。TMA 测量时,对样品施加一个恒定的、渐增的或调制的力,膨胀测量法采用尽可能小的负载测量尺寸变化。

依据测量模式,TMA 可检测发生热效应时相应变化(如膨胀或收缩、软化、膨胀系数的变化),测定表征热效应的温度,测定形变台阶高度、测定膨胀系数。

动态热机械分析仪 (DMA=Dynamic Mechanical Analysis):

DMA 测量时,对样品施加正弦机械应力,测量力的振幅、位移(形变)的振幅和相位移。

DMA 可检测基于模量或阻尼行为变化的热效应,最重要的结果有表征热效应的温度、损耗角(相位移)、力损耗因子(相位移的正切)、弹性模量或剪切模量及其分量储能模量和损耗模量。

热光分析 (TOA=Thermooptical Analysis):

TOA 是指对样品光学性质的观察,或对样品透光率的测量,例如在热台-显微镜中测量升温时样品偏光衍射图像的变化。典型的应用是研究结晶和熔融过程以及多晶型转变。

化学发光 (TCL=Thermochemiluminescence):

TCL 是观察和测量试样伴随化学反应发射弱光的一种技术。

1.3 应用一览表

表 1.1 可用于特定性质研究的热分析技术应用一览表

| 性能和应用 | DSC | DTA | TGA | TMA | DMA | TOA | TCL | EGA |
|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 比热容 | ... | . | | | | | | |
| 焓变、焓转化率 | ... | . | | | | | | |
| 熔融焓、结晶度 | ... | . | | | | | | |
| 熔点、熔融行为(液相分数) | ... | . | | . | | ... | | |
| 低分子晶体的纯度 | ... | | ... | | | | | |
| 结晶行为、过冷 | ... | . | | | | ... | | |
| 蒸发、升华、解吸附 | ... | . | ... | | | ... | | ... |
| 固-固转变、多晶型 | ... | ... | | . | | ... | | |
| 玻璃化转变、无定形软化 | ... | . | | ... | ... | . | | |
| 热分解、热解、解聚、降解 | | . | ... | . | | . | | ... |
| 温度稳定性 | | . | ... | . | | . | | ... |
| 化学反应(例如聚合) | ... | . | . | | | | . | |
| 反应动力学和应用动力学 (预测)研究 | ... | . | ... | | | | | . |
| 氧化降解、氧化稳定性 | ... | ... | ... | . | | | ... | |
| 组分分析 | ... | | ... | | | | | ... |
| 不同批次样品的比较 | ... | . | ... | . | . | ... | . | ... |
| 竞争性产品 | ... | | ... | | | ... | | ... |
| 线性膨胀系数 | | | | ... | | | | |
| 弹性模量 | | | | | ... | | | |
| 剪切模量 | | | | | ... | | | |
| 力学阻尼 | | | | | ... | | | |
| 黏弹行为 | | | | | ... | | | |

... 非常合适; . 不太合适

1.4 温度程序

为了测量过程或对样品设定热处理(例如退火、消除热历史或使样品经历专门的热历史),样品必须受温度程序控制。

按照 ICTAC 的定义,温度程序“可包含以固定的温度变化速率升温或降温,或保持在恒定温度,或其任何组合”。组成这样的组合的单元称为程序段。

