

高分子近代测试分析技术

主 编 曾幸荣

副主编 吴振耀 侯有军 刘 岚

华南理工大学出版社

·广州·

前 言

高分子近代测试分析技术发展非常迅速,目前已成为高分子材料科研、技术开发和实际生产中各个环节必不可少的手段,在高分子材料组成测定、结构表征及结构-性能关系的研究、产品质量检测分析、确定加工工艺条件以及开发新材料新产品等领域都发挥着越来越重要的作用。因此,作为高分子材料与工程专业的学生及从事与高分子相关工作的科技人员,有必要了解常用近代测试分析技术的基本原理及其在高分子研究中的适用范围,掌握应用常用近代测试分析技术研究高分子时的样品制备技术及谱图解析的一般方法,以便在进行高分子材料科学研究及工业生产中能正确选择和使用有关的近代测试分析技术,或阅读有关文献时能更好地理解文献中的内容。

目前,高分子近代测试分析技术种类很多,而且还在不断发展,要把这些技术在一本教科书里都加以叙述是不现实的,目前国内外也没有一本包罗所有高分子近代测试分析技术的参考书。1991年,本人和吴振耀老师合作编写了一本教学讲义《高分子现代分析方法》,经华南理工大学高分子材料与工程专业学生试用,并与部分兄弟院校有关老师进行了交流,根据学生及有关老师提出的意见和建议,对讲义进行过多次修改和补充,至今已使用了15年,取得了良好的教学效果。本书就是在《高分子现代分析方法》的基础上,再参考国内外近期出版的有关高分子近代测试分析技术的专著、教材及发表的论文,结合我们多年来讲授这门课程取得的一些经验和体会,经过较大的修改扩充后编写而成的。本书选择了高分子研究中最常用的几种近代测试分析技术,就它们的基本原理、仪器的简单构成、样品的准备及相关实验技术等作了简明阐述,并通过一些典型实例及结果分析,着重介绍了各种测试分析技术在高分子研究中的应用。同时,在每章后均附有思考题,以帮助读者更好地理解和应用学过的各种测试分析技术。通过对这几种分析技术的学习,可以较容易地扩展到对其他分析技术的理解和学习。

本书共分七章:第一章热分析方法由吴振耀和曾幸荣编写;第二章红外光谱法由吴振耀、刘岚和曾幸荣编写;第三章核磁共振波谱法由刘岚、吴振耀和曾幸荣编写;第四章裂解气相色谱法由曾幸荣和侯有军编写;第五章电子显微镜法及第六章表面分析能谱法由曾幸荣编写;第七章其他常用的近代测试分析技术简介由侯有军编写。

本书可作为高等院校高分子材料相关专业本科生教材使用,也可供研究生

以及从事有关高分子研究与生产方面的科技人员参考。

本书的出版得到华南理工大学出版基金的资助,在此表示衷心的感谢。本书的编写引用及参考了大量的文献,在此一并对相关文献作者表示诚挚的谢意。限于编者水平和经验,书中错误和不妥之处敬请读者不吝赐教。

曾幸荣
2007年1月

目 录

第一章 热分析方法	(1)
第一节 热分析方法的概述	(1)
第二节 热重法、微商热重法及其应用	(5)
一、TG 及 DTG 的测试原理	(5)
二、TG 及 DTG 在高分子材料研究中的应用	(8)
第三节 热差分析法及差示扫描量热法及其应用	(18)
一、热差分析法(DTA)	(18)
二、差示扫描量热法(DSC)	(21)
三、DTA,DSC 在高分子材料分析中的应用	(21)
第四节 热分析仪器装置	(38)
思考题	(40)
参考文献	(40)
第二章 红外光谱法	(41)
第一节 分子光谱	(41)
第二节 分子振动与红外辐射的吸收	(42)
一、分子的振动模式	(42)
二、分子吸收红外辐射的条件及吸收强度	(44)
三、振动的频率与质量和键能的关系	(45)
四、分子振动的红外吸收谱带	(46)
第三节 基团频率及聚合物红外光谱	(47)
一、基团频率	(47)
二、影响谱带位移的因素	(60)
三、聚合物的红外光谱	(63)
第四节 仪器和实验技术	(70)
一、红外光谱仪的结构与原理	(70)
二、样品的制备	(75)
三、多重衰减内反射红外光谱法(MIR)	(77)
第五节 红外光谱法在聚合物材料研究中的应用	(81)
一、未知聚合物的鉴定	(81)
二、聚合物链结构的研究	(83)
三、聚合物结晶度的测定	(87)

四、聚合物结构变化的分析	(88)
五、红外二向色性和聚合物取向的研究	(91)
六、差谱技术的应用	(94)
第六节 红外光声光谱	(102)
一、红外光声光谱的基本原理	(102)
二、傅立叶变换红外光声光谱法在高聚物研究中的应用	(103)
思考题	(106)
参考文献	(107)
第三章 核磁共振波谱法	(108)
第一节 核磁共振波谱的基本知识	(108)
一、原子核产生核磁共振吸收的条件	(108)
二、饱和与弛豫	(110)
三、化学位移	(111)
四、自旋-自旋偶合	(115)
五、NMR 谱	(120)
六、 ^{13}C -NMR 技术	(122)
第二节 仪器及实验技术	(127)
一、仪器	(127)
二、仪器的主要性能指标	(129)
三、实验技术	(129)
第三节 核磁共振波谱法在聚合物研究中的应用	(132)
一、高分子的定性鉴别	(132)
二、共聚物组成比例的测定	(141)
三、端基的分析	(141)
四、聚合物立构规整性研究	(142)
五、聚合物链的序列结构分析	(146)
六、高分辨固体 NMR 的应用	(156)
第四节 核磁共振技术新进展	(162)
一、二维 NMR 谱	(162)
二、聚合物材料的 NMR 成像技术	(163)
思考题	(165)
参考文献	(165)
第四章 裂解气相色谱法	(167)
第一节 概述	(167)
第二节 气相色谱的基本知识	(168)
一、气相色谱分离原理	(168)
二、气相色谱仪	(169)

三、色谱图及有关术语	(171)
四、气相色谱的特点	(174)
五、气相色谱柱操作条件的选择	(175)
六、定性分析和定量分析	(176)
七、气相色谱与其他分析仪器的联用	(182)
第三节 裂解气相色谱的原理及仪器	(184)
一、裂解气相色谱概述	(184)
二、裂解气相色谱的基本原理	(184)
三、裂解气相色谱仪	(186)
四、高聚物的热裂解机理及影响裂解反应的主要因素	(189)
第四节 裂解气相色谱在高聚物研究中的应用	(193)
一、裂解气相色谱实验条件的选择	(193)
二、裂解气相色谱在高聚物研究中的应用介绍	(194)
思考题	(204)
参考文献	(205)
第五章 电子显微镜法	(206)
第一节 概述	(206)
第二节 电子显微镜的电子光学基础	(206)
一、电子的波动性及电子波的波长	(207)
二、静电透镜	(207)
三、磁透镜	(209)
四、电子透镜的像差	(214)
第三节 透射电子显微镜	(215)
一、透射电子显微镜的构造	(215)
二、透射电子显微镜的主要性能指标	(218)
三、透射电子显微镜的衬度形成原理	(219)
第四节 透射电子显微镜在分子研究中的应用	(221)
一、用于透射电镜研究的高分子样品的制备方法	(221)
二、透射电子显微镜在分子研究中的应用介绍	(225)
第五节 扫描电子显微镜	(231)
一、扫描电镜的成像原理	(232)
二、扫描电镜的仪器结构	(235)
三、扫描电镜的主要性能指标及其影响因素	(237)
第六节 扫描电子显微镜在分子研究中的应用	(239)
一、用于扫描电镜研究的高分子样品的制备方法	(239)
二、扫描电子显微镜在分子研究中的应用介绍	(239)
思考题	(244)
参考文献	(245)

第六章 表面分析能谱法	(246)
第一节 概述	(246)
第二节 表面分析能谱的基础知识	(246)
一、X 射线光电子能谱的基础知识	(246)
二、俄歇电子能谱	(253)
三、二次离子质谱	(254)
第三节 表面能谱仪的构造	(254)
第四节 表面分析能谱在分子研究中的应用	(255)
一、XPS 分析用聚合物样品的制备方法	(256)
二、XPS 在分子研究中的应用介绍	(256)
思考题	(265)
参考文献	(265)
第七章 其他常用的近代测试分析技术简介	(266)
第一节 紫外吸收光谱法	(266)
一、紫外吸收光谱法的基本原理	(266)
二、紫外吸收光谱在分子材料研究中的应用	(270)
第二节 凝胶渗透色谱法	(275)
一、GPC 的基本原理	(276)
二、GPC 的仪器和实验技术	(276)
三、GPC 谱图的数据处理	(279)
四、GPC 在分子材料研究中的应用	(282)
第三节 广角 X 射线衍射法及小角 X 射线散射法	(286)
一、WAXD 的基本原理	(287)
二、WAXD 在分子材料研究中的应用	(295)
三、SAXS 的基本原理	(299)
四、SAXS 在分子研究中的应用	(300)
第四节 有机质谱法	(303)
一、有机质谱法的基本原理	(303)
二、未知化合物的谱图解析	(306)
三、有机质谱法在分子材料研究中的应用	(310)
第五节 荧光光谱法	(317)
一、荧光光谱的基本原理与方法	(317)
二、荧光光谱仪与谱图	(319)
三、荧光光谱法在分子材料研究中的应用	(320)
思考题	(324)
参考文献	(324)

第一章 热分析方法

第一节 热分析方法的概述

热分析是测量物质的物理或化学参数对温度的依赖关系的一种分析技术。由于物质的物性参数大都与温度有关,所以热分析技术的广泛应用便可想而知了。

热分析技术的发明和应用已有很长的历史,1780年,英国人 Higgins 在研究石灰粘结剂和生石灰的热变化过程中第一次用天平测量试样受热时所产生的质量变化。1786年,英国的 Wedgwood 在研究粘土时测得第一条热重曲线,他观察到将粘土加热到暗红色时出现了明显的失重。日本的本多光太郎于 1915 年设计出“热天平”,成为世界第一台热天平。法国人 Guichard 于 1923 年也设计出一台热天平。一直到 20 世纪 50 年代初期才有了商业热天平供用户使用,我国第一台商业热天平是 20 世纪 60 年代由北京光学仪器厂制造的。

热差分析技术一般认为起源于法国,1887 年,法国人 Chatelier 应用热电偶测量粘土受热的变化过程。严格来说,这只是热分析方法而已,算不上热差分析。两年后于 1889 年,英国人 Roberts 和 Austen 第一次应用温差电偶的方法来测量样品和参比样品之间的温差随时间的变化情况,这才算是应用了热差分析法。以后,热分析技术逐步发展起来,并广泛地应用于硅酸盐材料的分析。而热差分析方法比较广泛应用于高分子化合物方面的研究则是 1960 年以后的事了。1964 年, Wattson 和 O'Neill 等人发表了称之为“差示扫描量热法”的文章,提出了“差示扫描量热”的概念,后来被美国 Perkin-Elmer 公司采用,并研制出差示扫描量热仪(DSC 仪)。由于 DSC 仪能直接测量物质在程序控温下所发生的热量变化,而且定量性及重复性都很好,因此受到人们的普遍重视和应用,发展很快,从 1970 年至 1975 年的几年间,报道 DSC 仪的应用方面的文章就有 200 多篇。

随着技术的发展,特别是电子技术的迅速发展,以及科学实验的应用需要,热分析种类不断发展起来。例如,由热重量法发展出微商热重法;根据物质受热发生尺寸变化而导出的热机械法;由于受热物质分解而导出的逸出气体法;由于受热使物质的一些物理性质发生变化而导出的热光法、热磁法等。表 1-1 列出热分析方法的分类及一些代号。

热分析仪器方面发展也很快,初期的仪器体积大、价格也贵,样品用量大,准确度也不太高。20 世纪 60 年代,美国杜邦公司将该公司高分子部研制的热差分析仪器(Du Pont900)投入市场,使这一技术进入微量时代,试样仅需几毫克。热天平则由于提高电测的灵敏度,样品用量仅需几毫克,测定的精度可达 $1\mu\text{g}$ 。一机多用,一个试样同时作多种热分析,以及把热分析与其他测试方法联合起来进行更完整、更精密的测定也已发展了起来。

随着热分析技术的普遍应用及迅速发展,它在科学研究中越来越显示了重要性。现已成立了热分析方面的学术组织,它的名称叫“国际热分析协会”(International Confederation for Thermal Analysis, 简称 ICTA),它是 1965 年成立的。ICTA 下设四个工作委员会:标准

表 1-1 热分析方法的分类

分析物理性质	热分析方法	简 称
质量	(1)热重法	TG
	(2)等压质量变化测定法	IMCD
	(3)逸出气检测法	EGD
	(4)逸出气分析法	EGA
	(5)放射热分析法	ETA
	(6)热微粒分析法	TPA
温度	(7)升温曲线测定法	
	(8)差热分析法	DTA
热量	(9)差示扫描量热法	DSC ^①
尺寸	(10)热膨胀法	TD
力学特性	(11)热机械分析法	TMA
	(12)动态热机械法	DMA
声学特性	(13)热发声法	
	(14)热传声法	
光学特性	(15)热光学法	
电学特性	(16)热电学法	
磁学特性	(17)热磁学法	

①DSC 可分为:补偿式 DSC 和热流式 DSC。

化委员会(Committee on Standardization)、命名委员会(Committee on Nomenclature)、出版委员会(Committee on Publication)和授奖委员会(Committee on Award)。ICTA 的第一届年会曾规定,世界性分析学术会议将每隔三年举行一次,1980 年第六届年会上改为两年一次。世界许多国家及地区相继成立了热分析学术组织,例如,美国和加拿大成立了北美热分析学会(North American Thermal Analysis Society,简称 NATAS),瑞典、挪威、丹麦、芬兰联合成立了“北欧热分析学会”或称“斯堪的那维亚热分析学会”(Scandinavian Society for Thermal Analysis),日本、澳大利亚、前苏联、捷克、匈牙利、波兰、瑞士、德国、法国、荷兰及英国等均成立国家性的热分析学术组织。我国于 1979 年在昆明成立了溶液化学—热力学—热化学—热分析专业组,并于 1980 年 10 月召开了第一次全国性学术会议。上海、北京、昆明等地也分别成立了地区性热分析专业组。

热分析技术在聚合物领域中的应用现已很广泛,成为聚合物科学研究中不可缺少的一种分析技术,特别是从 20 世纪 60 年代开始,应用热分析技术来研究聚合物的物性变化,进行结构分析等方面发表的文章越来越多。根据 ICTA 的统计,1980 年的年会发表的文章中高聚物方面的数量占总论文数的 31.26%,可见热分析技术应用于聚合物研究方面已很普遍,同时也显示这种技术对聚合物的研究的重要性。

国际热分析协会(ICTA)已对热分析总的定义及各种热分析方法的定义作了规定。关于热分析(Thermal Analysis)的定义是:在程序控温下测量物质的物性与温度关系的一类技术统称“热分析”。根据热分析的这一定义可将各种热分析方法定义如下。

(1)热重法(Thermogravimetry, TG):在程序控制温度下,测量物质的质量与温度关系的一种技术。

所记录的热重曲线(或 TG 曲线)应以质量作纵坐标,由上向下减少,温度(T)或时间(t)作横坐标,自左向右增加。

(2)微商热重法(Derivative Thermogravimetry, DTG):给出热重曲线对时间或温度一级微商的方法称为微商热重法。

(3)热差分析法(Differential Thermal Analysis, DTA):在程序控制温度下,测量物质与参比物之间温度差与温度关系的一种技术。

所记录的热差曲线(或 DTA 曲线)应以温度差(ΔT)作纵坐标,吸热反应向下,温度或时间作横坐标,自左向右增加。

(4)定量热差分析(Quantitative Differential Thermal Analysis, Q - DTA):这个分析法是将 DTA 装置设计成既能直接测量能量变化又能测量任何其他物理参数的定量结果的一种技术。

(5)差示扫描量热法(Differential Scanning Calorimetry, DSC):在程序控制温度下,测量输给物质与参比物的功率差与温度关系的一种技术。所记录的曲线(DSC 曲线)纵坐标表示单位时间所加的能量,横坐标表示温度(T)或时间(t)。依照测量方法的不同,这种技术又可分为功率补偿差示扫描量热法(功率补偿 DSC)以及热流式差示扫描量热法(热流式 DSC)。

(6)热机械分析法(Thermomechanical Analysis, TMA):在程序控制温度下,测量物质在受非振荡性负荷下所产生的形变与温度关系的一种技术。

这种技术的各种形式由所加应力的种类(压力、张力、弯力或扭力)而定,必须加以说明。

(7)动态热机械法(Dynamic Thermomechanometry):在程序控制温度下,测量物质在受振荡性负荷下动态模数或阻尼与温度关系的一种技术。

(8)扭辫分析法(Torsional Braid Analysis, TAB):它是动态热机械法的一种特殊形式,实验时物料放在一条金属辫带上(有的辫带是用玻璃纤维编织的)。

(9)热膨胀法(Thermodilatometry):在程序控制温度下,测量物质在可忽略的负荷下尺度与温度关系的一种技术。

依照所测量的尺度,这种技术又可分为线性热膨胀法及体积热膨胀法。

(10)逸出气体分析法(Evolved Gas Analysis, EGA):在程序控制温度下,测量自物质放出的一种(或数种)挥发物的类别及分量与温度关系的一种技术。对于这种分析法,所用仪器和分析方法必须明确说明。

(11)热发声法(Thermosonimetry):在程序控温下,测量物质的声发射与温度关系的一种技术。

(12)热声学法(Thermoacoustimetry):在程序控温下,测量通过物质的声波的特性与温度关系的一种技术。

(13)热电学法(Thermoelectrometry):在程序控温下,测量物质的电学特性与温度关系的一种技术。这种技术通常所测量的是电阻、电导、电容等。

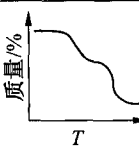
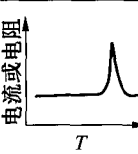
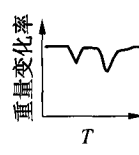
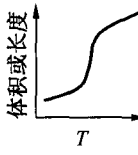
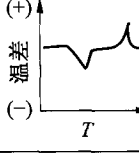
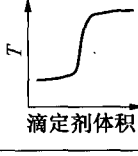
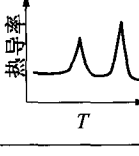
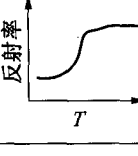
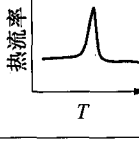
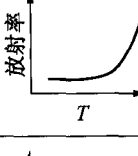
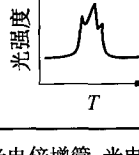
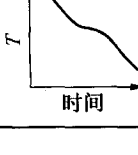
(14)热磁学法(Thermomagnetometry):在程序控温下,测量物质的磁化率与温度关系的一种技术。

(15)热光学法(Thermophotometry):在程序控温下,测量物质光学特性与温度关系的一种技术。物质的光学现象是多种多样的,如透射、折射、反射、散射等,测量这些性质与温度的关系都属于热光学法,还有氧化发光,加热时物质颜色的变化等也属于这一分析法范围。

按照 ICTA 关于热分析的定义,它所包含的范围是很广的,上述各种方法只是热分析的一部分,尚有许多还没有给出定义。橡胶科学方面的硫化仪方法、可塑度测定法、门尼粘度测定等按上述热分析的定义也应属于这一范围的。表 1-2 给出一些热分析方法所测定的物理量及其典型的曲线示意图。

上述热分析方法中应用于高分子科学方面最常用的是 DTA、DSC、TG、DTG 和 TMA 等。下面分别介绍几种在高分子科学研究中常用到的热分析方法的原理及其应用例子。

表 1-2 某些热分析方法的被测物理量与典型曲线

分析方法	被测参值	检测装置	典型曲线	分析方法	被测参值	检测装置	典型曲线
热重法 (TG)	质量	热天平		热电化学法 (EC)	电流或电阻	静电计或桥路	
微商 热重法 (DTG)	dm/dt	热天平		热机械分析 (TMA) (膨胀法)	体积或长度	膨胀计	
差热分析 (DTA)	$T_s - T_r = \Delta T$	热电偶		温度滴定	温度	量热计③	
差示扫描 量热法 (DSC)	热流 dH/dt	量热计		动态反射 分光法 (DRS)	反射	分光计	
逸出气 检测 (EGD)	热导性	热导池①		放射热分析 (ETA)	放射性	放射热装置	
热发光法 (TL)	光发射	光检测器②		热分析法	温度	量热计	

注:①其他检测器也可用;②也可用光电倍增管、光电池等;③也可用 DTA 或 DSC。

第二节 热重法、微商热重法及其应用

一、TG 及 DTG 的测试原理

根据 ICTA 的定义,热重法(TG)是在程序控温下测量物质的质量与温度(或时间)关系的一种方法。从它又派生出微商热重法(DTG),它是将所得到的 TG 曲线再取其一阶导数的方法。凡是物质加热(或冷却)过程中有重量变化的,例如聚合物的热裂解以及配合剂的挥发等都可以用这两种方法进行测量。相反的,如果没有重量变化的过程则不能使用这两种方法来测量。例如,聚合物的玻璃化转变过程就没有重量的变化,所以不能用它们来测试。

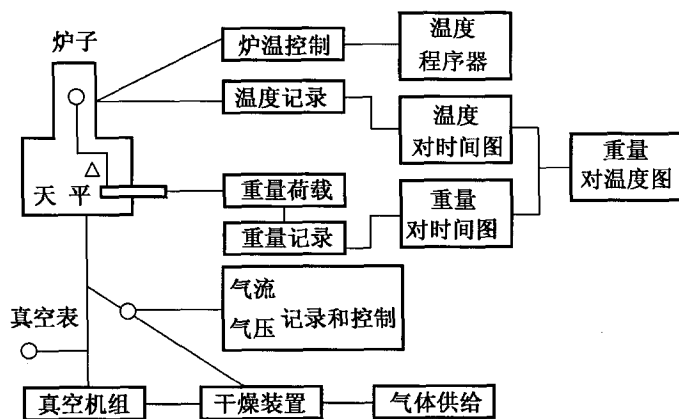


图 1-1 近代热天平原理图

热重分析仪器实际上是一台热天平。图 1-1 是近代热天平的原理图。其主要组成部分是:①记录天平;②炉子;③程序控温系统;④记录仪。加热的炉子温度最高可达 2400℃ 或更高。对特定要求的测试,热天平还可在真空、空气、惰性气体、氢气、氮气或其他气氛的环境下测试。天平的感量可以从 0.02mg 到 100g 得到实验结果。

一台普通化学天平的试样盘下方装上加热炉子,把样品吊于炉子中,这就成了一台很原始的热天平,样品的重量变化通过加减砝码测得。除了这种天平式测量外,还有用弹簧秤形式来测量重量变化的。现在一般使用的都是天平形式的,它的测量重量变化方式有两种,一种叫做零位法,一种叫做变位法。所谓零位法就是将天平梁的倾斜采用差动变压器法、光学方法或电触点法来检出并用螺线管线圈对安装在天平系统中的永久磁铁施加一个力使天平梁的倾斜复原。由于对永久磁铁所施加的力与重量变化成正比,这个力又与流过螺线管线圈的电流成正比,因此只要测量并记录电流便可得到重量变化的记录。所谓变位法,就是天平梁的倾斜与重量变化成比例,把这个倾斜度用差动变压器、照相方法、力学方法或应变仪方法等自动记录下来,就得到样品重量变化的记录。

在热重分析中,虽然测定的基本原理与常温下天平的测重是一样的,但是 TG 分析常常是在不同温度下测重的,而常规的天平测重是在常温下得到的,所以影响 TG 的测重就与常

规天平的测重有不同之处。下面简述各种因素对 TG 测重的影响,只有了解这些因素才能正确地分析 TG 得到的结果。

1. 浮力的影响

浮力的变化是由于升温使试样周围气体膨胀从而产生密度变化而引起的。在 300℃ 时的浮力降低到常温浮力的 1/2 左右,900℃ 时减少到 1/4 左右。因此测得的结果是表观重量在增加。处于加热部分的试样盘和其他支承杆等的体积越大,这种效应就越显著。

2. 对流的影响

由于整个热天平系统是置于常温中而试样的周围受热,这就不可避免地要产生热的对流现象。热对流的结果相当于对试样产生了一个向上(或向下)的力,从而在测重时表现出比没有对流情况的同一温度下的同样样品有不同的重量。为了解决这一问题,有的采用设置热屏板,或在天平部分和试样之间设置冷却水加以避免。有的采用改变天平的梁、试样盘、炉子三者的相对位置来减少这种影响。如图 1-2 所示,图中梁、试样盘和炉子的三种不同相对位置有不同的对流效果,图 1-2a 情况一般较好,不过这几种相对位置的好坏也不能绝对而论,要看其综合的效果。

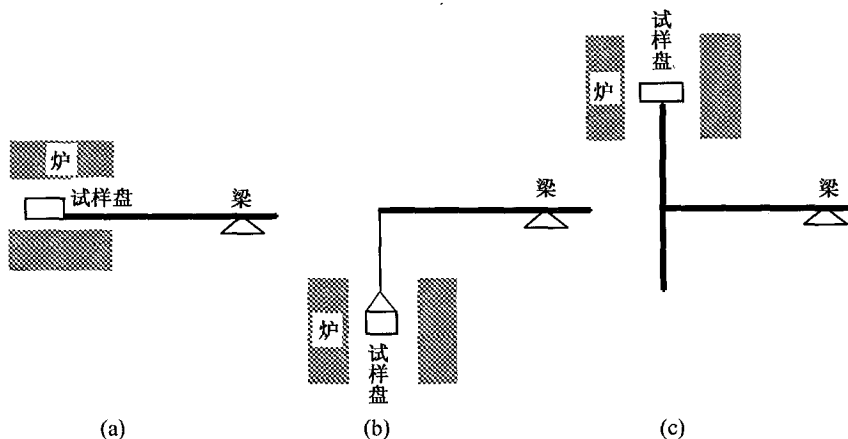


图 1-2 梁、试样盘、炉子相对位置的关系

关于浮力和对流的影响,有人做过实验进行了证明,图 1-3 是其实验结果。其中曲线 A 是在自然对流的情况下测得的结果,它包含了对流和浮力的共同影响;曲线 B 的操作条件与曲线 A 的条件一样,不过是除去了天平的样品盘和支承杆情况下测得的,它表示了除去浮力对样品盘和支承杆的影响,即只有对流的影响;曲线 C 是把天平在密封情况下用与 A 曲线条件相同的情况下测得的结果,它代表了除去对流的影响而只有浮力影响的情况下得到的结果;图中的虚线是用理论计算受热试样盘和支承杆由于体积变化浮力减少情

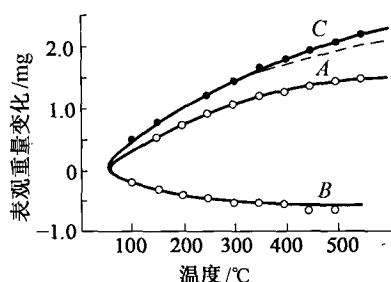


图 1-3 浮力和对流对表观重量的影响
A—自然对流的情况;B—在相同条件下去掉试样盘和支承杆的情况;C—密封的情况;---由于空气浮力减小而计算出来的重量增加值

况下应得到的重量变化情况,它与曲线 C 很接近,说明曲线 C 是较能代表浮力的影响的。如果把曲线 B 和 C 相加(即考虑浮力和对流的共同影响),其结果大致得到曲线 A,说明 A 曲线是两种因素影响的综合结果。

影响 TG 分析结果的因素还有试样盘的形状、试样量、气氛、升温速度以及被分析样品的挥发物的再凝缩、温度的测量等。甚至于同样的样品在不同厂家不同型号的仪器所得到的结果也会有不同。所以进行 TG 分析时为了得到最佳的可比性,应该尽可能稳定每次实验的条件,以便尽可能减少误差,使分析结果更能说明问题。考虑到高分子的 TG 分析大都是对比性的,所以保持每次实验的条件是极其重要的。

TG 曲线的形状如图 1-4 所示,纵坐标表示重量保持率,以未发生失重时的重量为 100%,经失重后保留百分数来表示,例如经失重后还有 25% 的重量,也即失重 75%。横坐标为温度(或时间)。图 1-4 的 A 为单阶段失重,也就是失重反应只有一次;B 是多阶段失重,也就是在不同温度下有多个失重过程。图 1-5 是 DTG(微商热重法)曲线,纵坐标以重量变化率(dW/dt)表示,前面已讲过,DTG 曲线是由 TG 曲线对温度或时间的一阶微商得到的,所以纵坐标表示的是重量变化率,横坐标是温度(或时间),它从原来 TG 曲线的阶梯形状变成峰的形状,单阶段失重过程是一个单峰,多阶段过程表现出多个峰,每个峰代表一个失重过程,如图 1-5 的 A 和 B 所示。

从一个样品的 TG 曲线中可得出:①开始失重的温度(从横坐标查出);②失重结束时的温度;③失重的量(从纵坐标表示出);④失重是单阶段还是多阶段及各阶段相对的温度和失重量;⑤失重的速率,它可从失重曲线的斜率了解到,曲线斜率大的失重速度快,反之则较缓慢,还可从曲线作反应速度、反应级数和反应活化能的推导。DTG 曲线也能得到上述结果,它是反映失重速率的,所以对反应速度就更容易看出了。

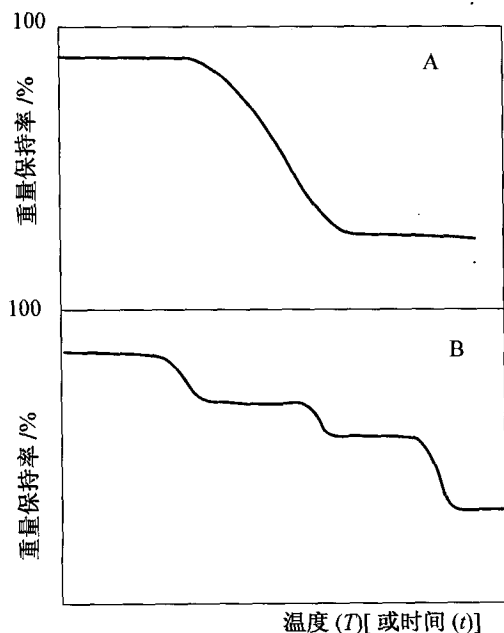


图 1-4 TG 曲线示意图

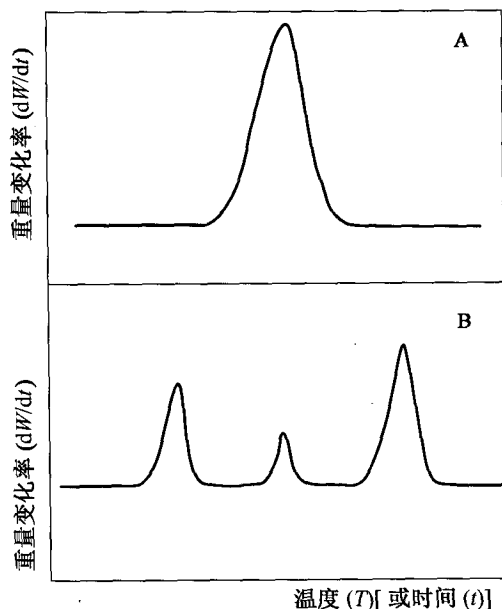


图 1-5 DTG 曲线示意图

二、TG 及 DTG 在 高分子材料研究中的应用

TG 分析的原理及得到的曲线是比较简单明了的,然而这一简单的分析方法却赋予它有多种分析高分子材料的能力,因为很多高分子材料在加热时有失重过程。这些过程包含着各种物理反应(如低分子组分的挥发等)以及复杂的化学反应(如聚合物的热分解、结构变化等),所以应用 TG 和 DTG 方法来分析高分子材料时能得到多方面的信息,例如配方的分析、聚合物的热稳定性的研究、聚合物热裂解机理的研究、聚合物并用及共聚物的研究、聚合物某些化学反应动力学的研究等。下面分别介绍 TG 和 DTG 在 高分子材料科学研究中的应用。

(一) 高分子材料热稳定性的评定

目前,用热重法来评定材料的热稳定性的方法有如下几种。

1. 简单的相同条件比较法

典型的例子是 Chiu 采用了同样实验条件,比较了 5 种高分子材料的相对热稳定性,如图 1-6 所示。其中 PVC 是聚氯乙烯,PMMA 是聚甲基丙烯酸甲酯,HDPE 是高压聚乙烯,PTFE 是聚四氟乙烯,PI 是芳香族聚酰亚胺(aromatic polypyromelitimide)。其热稳定性按 PVC→PMMA→HDPE→PTFE→PI 顺序递增。这种方法准确可靠,目前常被采用。如一种材料加入一系列热稳定剂后,判断哪个效果好、加入量多少的选择,都可用这种方法比较确定。

2. 关键温度(critical temperature)表示法

人们常习惯用一个特征温度来说明材料的热稳定性。如图 1-7 所示,找出一些关键点:点 A 叫起始分解温度,是 TG 曲线开始偏离基线的温度,点 B 叫外推起始温度,是 TG 曲线下降段的切线与基线的交点;点 C 叫外推终止温度;点 D 处是到达最大失重点的温度叫终止温度;E, F, G 分别是达到失重率为 5%、10% 和 50% 的温度,失重 50% 时的温度又称半寿温度。这些关键温度都与仪器及操作条件有关,其中点 B 外推起始温度重复性最好,所以常采用此点的温度来表示材料的热稳定性。

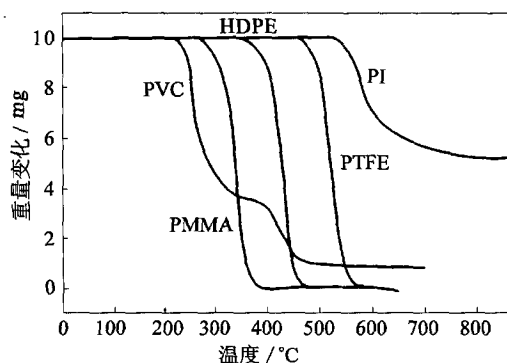


图 1-6 用 TG 确定聚合物相对热稳定性

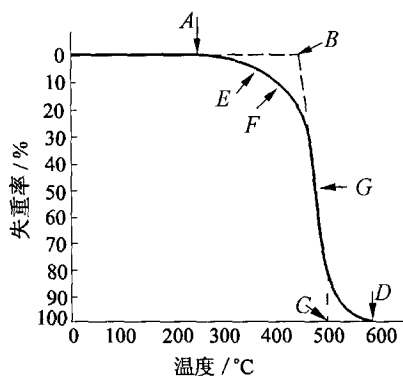


图 1-7 TG 曲线关键温度表示法

A—起始分解温度; B—外延起始温度;
C—外推终止温度; D—终止温度;
E—分解 5% 的温度; F—分解 10% 的温度;
G—分解 50% 的温度(半寿温度)

3. ipdt(积分程序分解温度)法

ipdt(integral procedural decomposition temperature)是1961年Doyle提出测定高分子材料热稳定性的一种半定量方法,它是根据起始温度到终止温度之间整个一条TG曲线失重的积累值来描述试样的热稳定性而建立的准则。其确定方法如下:如图1-8所示,对于高分子材料一般取起始温度为25℃,终止温度为900℃。定义一个假想的热稳定性的温度指标 Q_A^* :

$$Q_A^* = 875A^* + 25 \quad (1-1)$$

式中: A^* 为标准化的总曲线面积分数,在图1-8中单斜线阴影区的面积 S_{OXECY} 与对应的矩形面积 S_{OXNY} 之比,

$$A^* = \frac{S_{OXECY}}{S_{OXNY}}$$

即

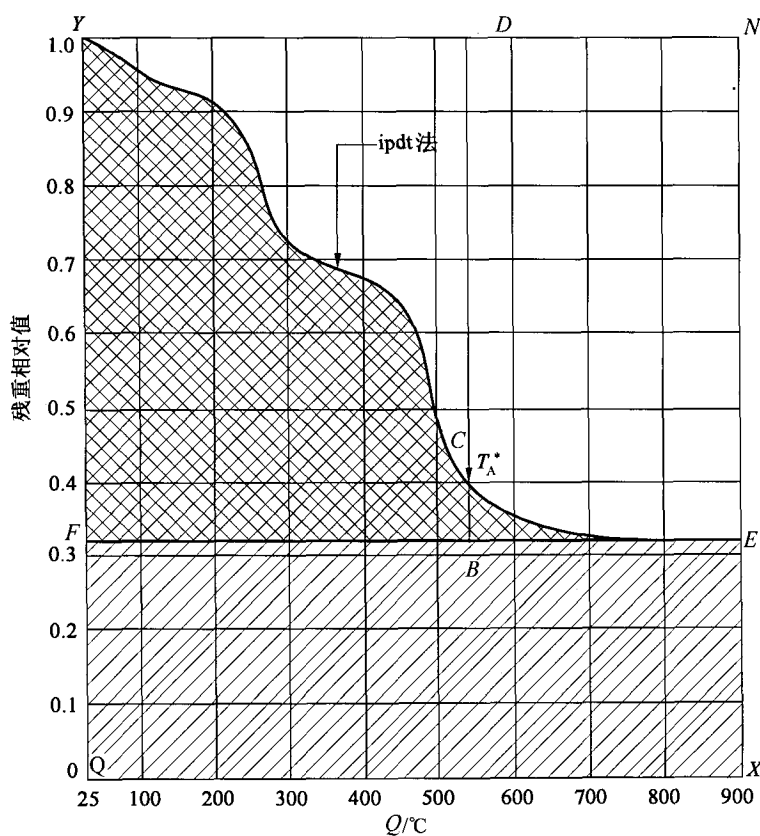


图 1-8 积分准则特征温度的确定示意图

由此指出,低温时就开始降解失重的高分子材料,其TG曲线阴影区面积较小, A^* 值也较小, Q_A^* 较低,说明热稳定性较差者 Q_A^* 较小。但 A^* 受高温不分解填料含量的影响很大,这对于在较低温度就发生降解而高温不分解残渣(填料)较多的高分子材料,求出的 A^* 值偏高,热稳定性指标 T_A^* 也偏高。因此,又定义第二个曲线面积分数 K^* ,实际是对 A^* 值作了修正,即图1-8中双斜线阴影区面积($FBCY$)与过 T_A^* 而平行于纵坐标的直线($\overline{BD}$)

和 900℃ 残重线($\overline{FE}$)所包围的矩形面积($FBDY$)之比。则 Q_{ipdt} 由下式求得,即

$$Q_{ipdt} = 875A^* K^* + 25 \quad (1-2)$$

Doyle 试验了 54 种不同类型的高分子材料,证明 A^* 与 K^* 的乘积代表了高分子材料热稳定性的综合指数。它具有半挥发温度的实际意义。半挥发温度是指挥发物挥发掉一半时的温度。 $ipdt$ 法不仅适合于一步分解过程,也适合于多步分解过程。

由于 Q_{ipdt} 是通过曲线面积导出的,再现性好,其值只受实验的系统误差和偶然误差的影响。即使升温速率有一定误差,其重现性仍然很好。表 1-3 列出一些常用高分子材料的积分程序分解温度数值。

4. 最大失重速度法

Doyle 在提出 $ipdt$ 法的同时还提出了 $dpdt$ (微商程序分解温度, differential procedural decomposition temperature)法。实际就是测定 TG 曲线下降段的转折点温度。后来热重分析发展了微商热重分析(DTG)法。因此, $dpdt$ 点即 DTG 曲线的峰顶温度,也就是最大失重速度点温度。图 1-9 示出了 T_p 温度。

表 1-3 一些材料的 $ipdt$ 值

试 样	起始分解温度 $Q_{ID}/^{\circ}\text{C}$	$Q_{ipdt}/^{\circ}\text{C}$
天然羊毛	205	373
天然棉花	210	322
棉织物	310	322
聚丙烯腈纤维	310	365
聚丙烯纤维	310	400
尼龙 6	352	431
尼龙 66	375	421
聚酯纤维	402	437
聚苯乙烯		395
某种环氧树脂		405
胶质玻璃		345
尼龙 66		419
聚四氟乙烯		555
聚三氟氯乙烯		410
氟化橡胶		460
硅树脂		505

Martin 和 Miller 用 DTG 峰顶温度 Q_p 比较法研究了聚酯-羊毛混纺材料的热稳定性,如图 1-10 表明纯聚酯的 DTG 峰顶温度为 450℃ 左右,随着羊毛含量的增加,聚酯分解温度向低温移动。

5. ISO 法和 ASTM 法

由于高分子材料的 TG 曲线有时不好求外推起始温度,因此,某些情况作了规定。