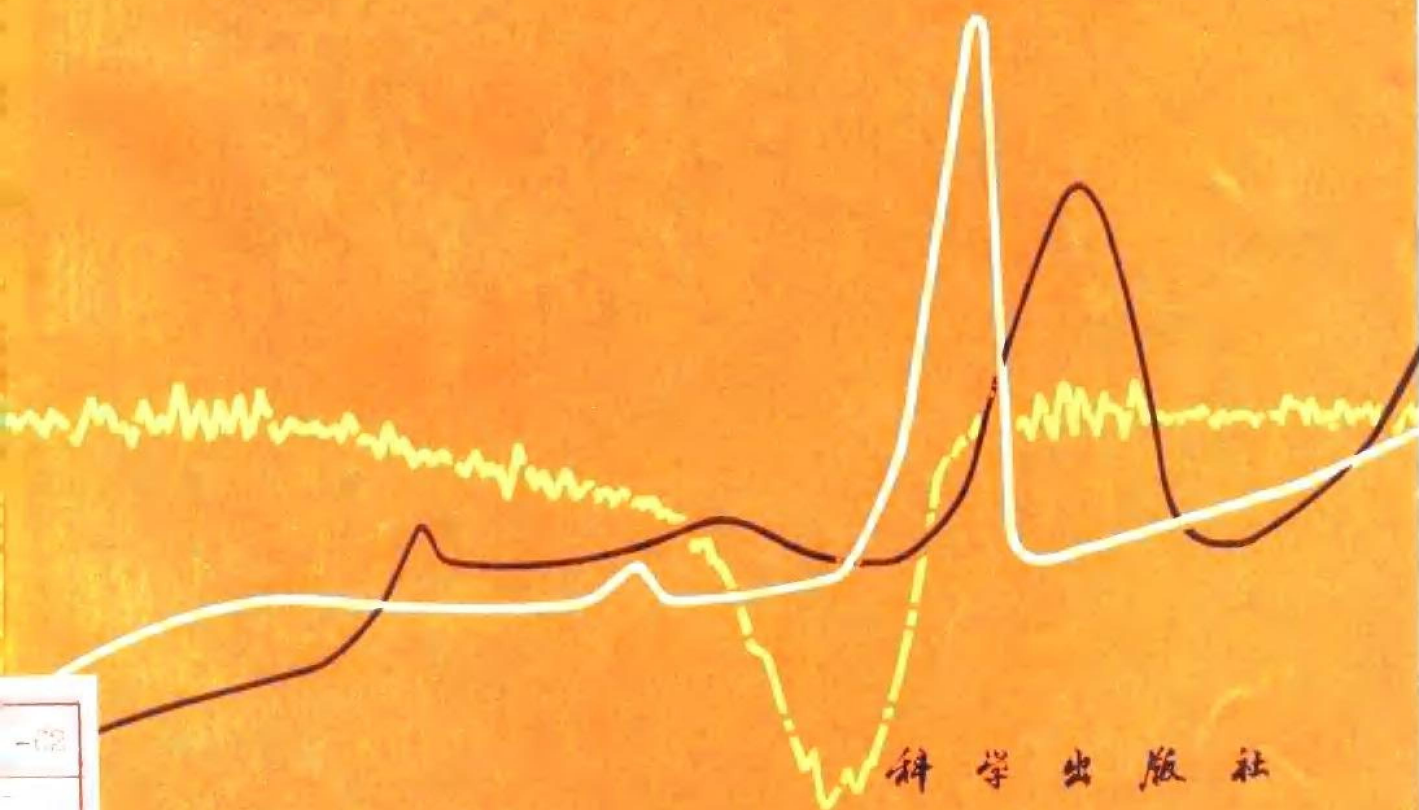


高分子材料热分析 曲线集

高家武 周福珍 杜灵玄 编著
刘士昕 过梅丽



科学出版社

高分子材料热分析曲线集

高家武 周福珍 杜灵玄 编著
刘士昕 过梅丽

科学出版社

1990

内 容 简 介

热分析是研究物质在程序控制温度下,其物理性质与温度之间关系的一类技术。本书在阐述热分析概念的基础上,选用 DSC, TG, DMA 等几种主要的热分析方法,分别作出航空工业及部分民用高分子材料的热分析曲线,并以此作为高分子材料选材的依据。本书集理论与实用范例为一体,图文并茂,具有较强的实用价值。

本书可供从事热分析等研究的科技人员及高等院校有关专业师生参考。

高分子材料热分析曲线集

高家武 周福珍 杜灵玄 编著
刘士昕 过梅丽

责任编辑 童安齐

科学出版社出版

北京东黄城根北街 15 号
邮政编码:100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1990 年 1 月 第 一 版 开本:787×1092 1/16
1990 年 1 月 第 一 次 印 刷 印张:17
印数:平 1—570- 插页:平 4 精 6
精 1—350- 字数:393 000

ISBN 7-03-001706-4/TQ·9 (平)

ISBN 7-03-001707-2/TQ·10 (精)

定 价: 平 装 17.80 元
布面精装 20.70 元

前 言

热分析方法自 1887 年由法国的 Henry Louis Le Chatelier 教授创立以来,迄今已有百年历史。随着科学技术的发展,它已成为一类多学科通用的分析测试技术,应用日益广泛。

为了交流和发展,苏格兰的 R. C. Mackenzie 教授和英格兰的 J. P. Redfern 博士,于 1956 年在苏格兰组织召开了第一届国际热分析大会,会上成立了国际热分析协会,协会规定每三年召开一次国际性学术会议。在此次分析大会上,还决定设立标准化委员会、命名委员会和出版委员会。此后,许多国家和地区相继成立了各自的热分析学会或协会。中国化学学会于 1979 年在昆明成立了溶液化学-热力学-热化学-热分析专业组,该专业组于 1980 年在西安召开了第一次全国性学术会议。与此同时,由于热分析仪器的不断更新,以及计算机辅助系统应用于温度程序控制、实验数据处理,热分析技术逐渐成为检测材料质量的快速、行之有效的方法。

目前,国内外已出版了一些有关热分析技术方面的专著,但其内容或偏于专论,或偏于曲线集锦,尚无一本理论和实用兼备、图文并茂的书籍,希望通过本书的出版能弥补这一点。本书内容包括热分析方法的基本原理、应用及 DSC, TG, DMA 曲线等。特别值得一提的是,本书曲线均用目前国际最先进的热分析仪器所测得,具有精度高、准确性高的特点,可作为用同类普通仪器所测得曲线的参考标准。

本书由何冀主审,高家武主编。本书第一章由高家武编写,第二章由周福珍编写,第三章由刘士昕、过梅丽、杜灵玄编写,雷桂珍、吴选征、李建新、吕源津等参加了曲线图的整理工作。全书文稿由刘振海、漆宗能审阅。

在编写本书过程中,得到了航空航天工业部材料技术处、北京航空航天大学一系、北京航空材料研究所科技处,以及航空航天工业部的 601 所、611 所、621 所、112 厂、122 厂、132 厂、3367 厂及上海仪表塑料件厂、北京纺织器材厂等有关单位的支持,并得到了吴云书的热情指导和帮助。在此一并表示衷心的感谢。

限于编者水平,书中不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

目 录

第一章 差示扫描量热法	1
1.1 差示扫描量热法的发展简况	1
1.2 差示扫描量热法的测试原理	2
1.3 差示扫描量热仪的结构组成及能量和温度的校正	12
1.4 影响差示扫描量热曲线的因素	16
1.5 差示扫描量热法的应用	22
参考文献	45
第二章 热重法与微商热重法	48
2.1 热重法的测试原理	48
2.2 热重法的影响因素	50
2.3 热重法的应用	58
参考文献	90
第三章 动态力学分析技术及其应用	91
3.1 动态力学分析技术概述	91
3.2 动态力学分析技术的测试原理	91
3.3 动态力学分析仪器	94
3.4 动态力学分析技术的应用	108
参考文献	118
附录 1	119
附录 2	131

第一章 差示扫描量热法

差示扫描量热法 (Differential Scanning Calorimetry, 简称 DSC) 是在差热分析 (Differential Thermal Analysis, 简称 DTA) 的基础上发展起来的一种新型量热技术。差示扫描量热法是在程序控制温度下, 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。本章主要介绍差示扫描量热法的发展、测量原理、影响因素, 以及差示扫描量热仪器的结构组成及应用。

1.1 差示扫描量热法的发展简况

在有关热分析的专著^[1]中, 一般公认差热分析技术是法国的 Henry Louis Le Chatelier 于 1887 年创立的。随后于 1899 年, 英国的 W. C. Roberts-Austen 第一次采用差示热电偶和参比物, 进一步发展了差热分析技术。1955 年美国的 S. L. Boersma 改进了差热分析技术的测试方法, 形成了现代差热分析技术。

在差热分析技术发展的基础上, 1963 年 E. S. Watson 和 M. J. O'neill^[2] 等发表了一篇与差热分析关系密切的报道, 首次提出了差示扫描量热法的概念, 并自制了实验仪器。后来, 美国 Perkin-Elmer 公司生产了 DSC-1 型商品化仪器, 并申请了专利权。此后的 10 年中, 许多国家都相继生产出差示扫描量热仪, 统称 DSC 仪器。60 年代末, 热分析技术领域曾出现混乱, 原因是当时有两种完全不同类型的差示扫描量热仪器使用相同的名称, 而这两种仪器是建立在不同的设计基础上的, 其中之一实际上是差热分析技术装置。因此, 国际热分析协会 (International Confederation for Thermal Analysis, 简称 ICTA) 于 1977 年在日本京都召开的第五届国际热分析会议上对差示扫描量热仪器作了进一步说明, 即根据测量方法^[3], 将差示扫描量热仪器分为两种, 一种为功率补偿型差示扫描量热仪器, 它是记录热流率 $[(dH/dt)_{\Delta T \rightarrow 0}]$ 的仪器, 如美国 Perkin-Elmer 公司

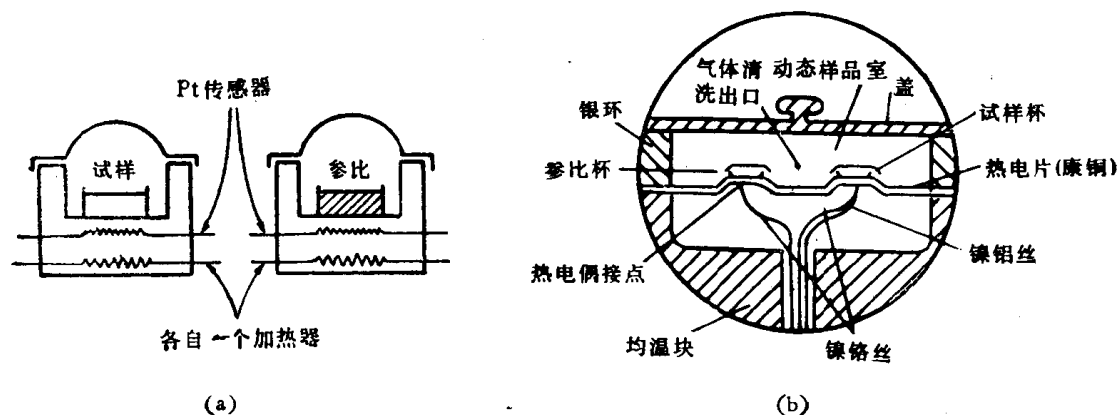


图 1.1 功率补偿型 DSC 仪和热流式 DSC 仪
(a) 功率补偿型 DSC 仪器; (b) 热流式 DSC 仪器

生产的 DSC 仪器;另一种为热流型差示扫描量热仪器,它是记录差示温度 ($\Delta T \neq 0$) 的仪器,如美国 Du Pont 公司生产的 DSC 仪器。

我国上海天平仪器厂,于 1976 年生产的 CDR-1 型差动热分析仪,也属于功率补偿型 DSC 仪器。

图 1.1 示出两种 DSC 仪器的基本差别。

1.2 差示扫描量热法的测试原理

1.2.1 差热分析的测试原理

1. 差热分析的定义

差热分析是在程序控制温度下,测量物质和参比物之间的温度差与温度(或时间)的关系的一种技术。这种关系可用数学式表示为

$$\Delta T = T_S - T_R = f(T \text{ 或 } t) \quad (1.1)$$

式中 T_S 为试样温度, T_R 为参比物温度。

差热分析的测量原理,如图 1.2 虚线所示^[4]。

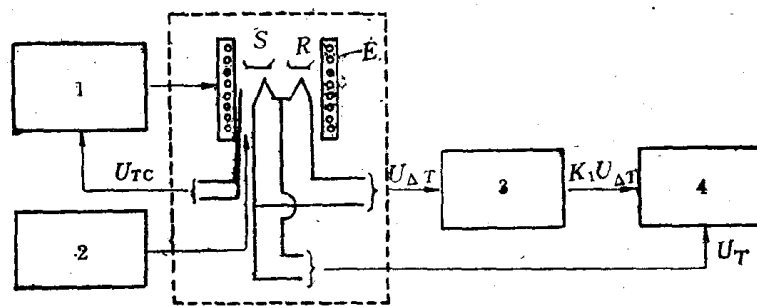


图 1.2 DTA 示意图

S 为试样; U_{TC} 为由控温热电偶送出的毫伏信号; R 为参比物; U_T 为由试样下的热电偶送出的毫伏信号; E 为电炉; $U_{\Delta T}$ 为由差示热电偶送出的微伏信号
1. 温度程序控制器; 2. 气氛控制; 3. 差热放大器; 4. 记录仪

测定时将试样 (S) 和参比物 (R) 分别放在两只坩埚里再置于加热炉中的支持器上, 然后进行等速升温。若试样不发生热效应, 则在理想情况下, 试样温度 (T_S) 和参比物温度 (T_R) 相等, 即 $\Delta T = 0$, 差示热电偶无信号输出(因为两对热电偶反向连接)。记录仪上记录温差 (ΔT) 的笔仅画出一条直线, 称为基线, 如图 1.3 (a, b) 中的 AE 线。另一只笔记录试样温度变化, 如图 1.3 (a)^[5] 中的 T_S 线。当试样温度上升到某一温度而发生热效应时, 试样温度与参比物温度不再相等, 即 $\Delta T \neq 0$, 差示热电偶便有信号输出, 这时记录温差的笔就偏离基线, 热效应极大时, 曲线上呈现峰形。由记录仪记录的温差 ΔT 随温度(或时间)变化的曲线称为差热分析曲线或 DTA 曲线。温差 ΔT 作纵坐标, 吸热峰向下, 放热峰向上; 温度 T (或时间 t) 作横坐标, 自左向右增加, 如图 1.3 (b) 所示。

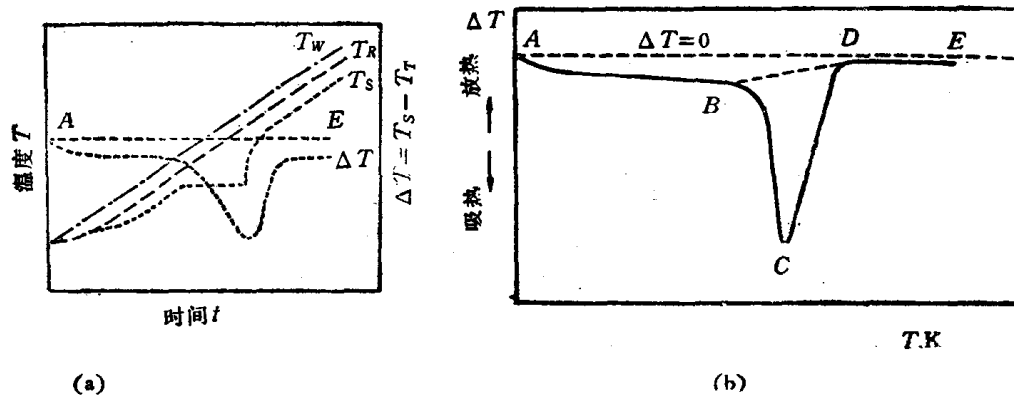


图 1.3
(a) DTA 的加热过程曲线; (b) DTA 记录曲线

由于热电偶的不对称性,试样和参比物(包括坩埚等)的热容、热导系数不同,在等速升温情况下画出的基线并非 $\Delta T = 0$ 的线,而仅是接近 $\Delta T = 0$ 的线,如 AB, DE 线段。并且由于上述原因以及热容、热导系数随温度发生变化,在不同的升温速率下,基线会发生不同程度的漂移。

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,由峰的形状可了解有关过程的动力学特性。但是对 DTA 曲线一直存在着许多不同的理论解释,60 年代就有人试图建立一个 DTA 曲线的理论模型,说明 DTA 曲线的峰面积与试样、仪器和操作条件等各种因素之间的关系。反映这些因素关系的方程是通过运用一般的热传递原理,并考虑仪器结构因素建立起来的。由于篇幅所限,这里仅提出 A. P. Gray 和 S. Speil 的理论表达式,用以说明 DTA 曲线的各种影响因素。

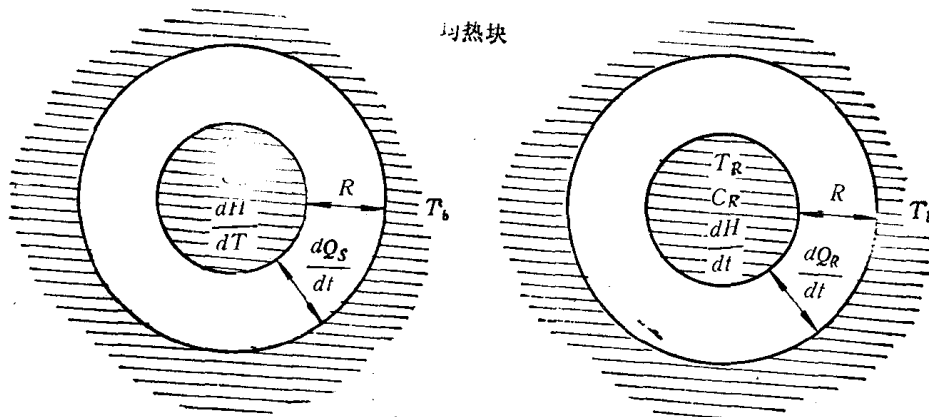


图 1.4 DSC (DTA) 曲线方程模型

C_S 为试样和试样支持器的热容; C_R 为参比物和参比物支持器的热容; T_S 为试样和试样支持器的温度; T_R 为参比物和参比物支持器的温度; T_b 为环境温度(热源温度); R 为支持器与环境之间的热阻; $\frac{dQ_S}{dt}$ 为单位时间传给试样的能量; $\frac{dQ_R}{dt}$ 为单位时间传给参比物的热量; $\frac{dH_S}{dt}$ 为试样的热效应; $\frac{dH_R}{dt} = 0$, 参比物没有热效应; $R = R_S = R_R$, 表示传热的热阻, 试样侧热阻和参比物侧热阻相等

2. Gray 理论表达式

A. P. Gray^[6] 发展了描述 DTA 曲线和 DSC 曲线的一般理论,这个理论采用了前人所述的假设和基本方程,提出样品池主要组成部分的 DTA(DSC) 曲线方程模型,如图 1.4 所示。

该理论的基本假设如下:

(1) 试样温度 T_s 和参比物温度 T_R 是均匀的,而且与其各自的容器温度都相等。因而热电偶测温点在样品中的任何位置或接触容器外侧,测量效果一样。

(2) 试样和参比物及其容器的热容和可控热阻,在所研究的温度范围内是常数。

(3) 加热源(炉子)向两个容器传导的热量与温度差成正比,比例系数都是 K ,而且 K 不随温度变化,试样放热时 dH/dt 为“+”号,吸热时为“-”号。

定量 DTA 的曲线方程推导如下:

试样(S)侧升高温度未发生反应时需要的热量为

$$Q_s = m \cdot C_s \left(\frac{dT_s}{dt} \right) \quad (1.2)$$

取单位质量,则 $Q_s = C_s(dT_s/dt)$ 。

当试样发生热效应(如放热反应)时,这个热量 Q 或升高的温度应分为两部分,即

$$C_s \left(\frac{dT_s}{dt} \right) = \frac{dQ_s}{dt} + \frac{dH_s}{dt} \quad (1.3)$$

将 Newton 定律

$$\frac{dQ_s}{dt} = \frac{T_b - T_s}{R}$$

代入(1.3)式,经整理得

$$\frac{dH_s}{dt} = C_s \left(\frac{dT_s}{dt} \right) - \frac{dQ_s}{dt} = C_s \left(\frac{dT_s}{dt} \right) - \frac{T_b - T_s}{R} \quad (1.4)$$

参比物(R)侧升高温度所需要的热量为

$$C_s \left(\frac{dT_s}{dt} \right) = \frac{dQ_R}{dt} + \frac{dH_R}{dt} \quad (1.5)$$

因为

$$\frac{dQ_R}{dt} = \frac{T_b - T_R}{R}$$

所以

$$\frac{dH_R}{dt} = C_R \left(\frac{dT_R}{dt} \right) - \frac{T_b - T_R}{R} \quad (1.6)$$

将(1.4)与(1.6)式相减,得

$$\begin{aligned} \frac{dH_s}{dt} - \frac{dH_R}{dt} &= C_s \left(\frac{dT_s}{dt} \right) - C_R \left(\frac{dT_R}{dt} \right) \\ &\quad - \frac{T_b - T_s}{R} + \frac{T_b - T_R}{R} \end{aligned} \quad (1.7)$$

因为 $\frac{dH_R}{dt} = 0$, 参比物没有热效应, 整理 (1.7) 式得到

$$\frac{dH}{dt} = C_s \left(\frac{dT_s}{dt} \right) - C_R \left(\frac{dT_R}{dt} \right) + \frac{T_s - T_R}{R} \quad (1.8)$$

因为

$$\frac{dT_s}{dt} = \frac{dT_R}{dt} + \frac{d(T_s - T_R)}{dt} \quad (1.9)$$

那么将 (1.9) 式代入 (1.8) 式中, 得

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= C_s \left[\frac{dT_R}{dt} + \frac{d(T_s - T_R)}{dt} \right] \\ &\quad - C_R \left(\frac{dT_R}{dt} \right) + \frac{T_s - T_R}{R} \end{aligned} \quad (1.10)$$

经整理得到下式

$$\frac{dH}{dt} = (C_s - C_R) \frac{dT_R}{dt} + \frac{T_s - T_R}{R} + C_s \frac{d(T_s - T_R)}{dt} \quad (1.11)$$

两边乘以 R , 即得

$$\begin{aligned} R \left(\frac{dH}{dt} \right) &= (T_s - T_R) + R(C_s - C_R) \left(\frac{dT_R}{dt} \right) \\ &\quad + RC_s \frac{d(T_s - T_R)}{dt} \end{aligned} \quad (1.12)$$

(1.12) 式就是定量 DTA (热通量 DSC) 曲线方程。从方程 (1.12) 可以看出, 任一时刻, RdH/dt 都可看作下述三项之和 (如图 1.5 所示):

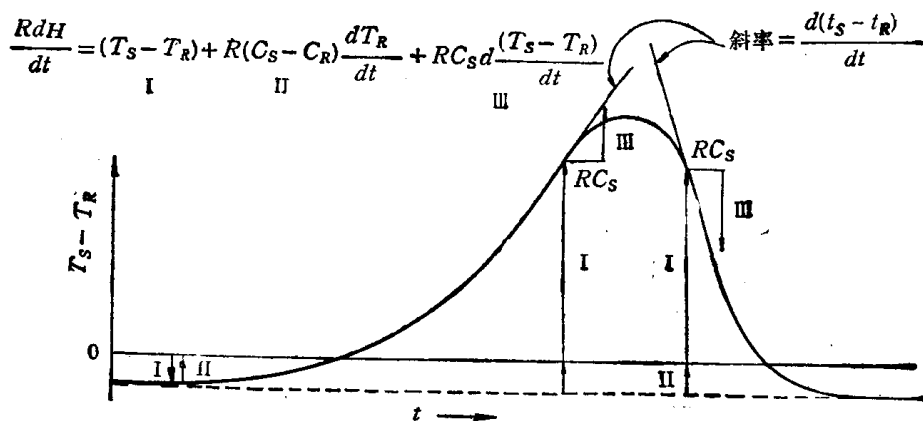


图 1.5 定量 DTA 曲线方程

第 I 项: $T_s - T_R$, 为记录 DTA 曲线的温差 ΔT 。

第 II 项:

$$R(C_s - C_R) \frac{dT_R}{dt}, \quad \frac{dT_R}{dt} = \beta$$

为升温速率; 因为 $(C_s - C_R) = \Delta C_p$,

$$R = \frac{1}{K}$$

所以,第 II 项可写成 $\frac{\Delta C_p}{K} \cdot \beta$, 相当于 DTA 曲线的基线方程¹⁾。

第 III 项: $RC_s \frac{d(T_s - T_R)}{dt}$, 为曲线在任一点的斜率乘以常数 $RC_s \cdot \frac{d(T_s - T_R)}{dt}$

为 ΔT 的一次微商,即曲线斜率, RC_s 称为系统的时间常数。

对曲线上任一点

$$R \left(\frac{dH}{dt} \right) = I + II + III \quad (1.13)$$

若斜率为负值,则

$$R \left(\frac{dH}{dt} \right) = I + II - III \quad (1.14)$$

因此,知道 RC_s 就可绘制出曲线,就可以直接反映试样的瞬间热行为。

3. Speil 公式^[5,7]

图 1.6 示出典型的 DTA 曲线吸热峰。

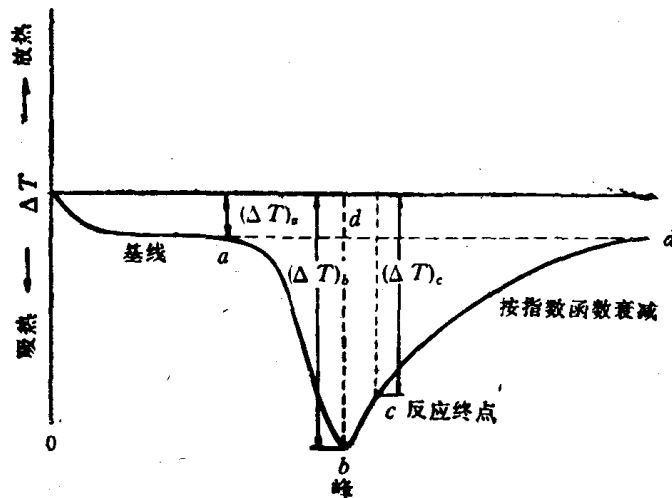


图 1.6 DTA 吸热转变曲线

将 (1.11) 式写成下式:

$$C_s \left[\frac{d(\Delta T)}{dt} \right] = \frac{dH}{dt} - (C_s - C_R) \frac{dT_R}{dt} - \frac{T_s - T_R}{R} \quad (1.15)$$

整理得

$$C_s \left[\frac{d(\Delta T)}{dt} \right] = \frac{dH}{dt} - K[\Delta T - (\Delta T)_a] \quad (1.16)$$

将 (1.16) 式从反应开始点 a (偏离基线的点) 到反应终点 c , 对时间作定积分, 则

$$\int_a^c C_s \left[\frac{d(\Delta T)}{dt} \right] dt = \int_a^c \frac{dH}{dt} dt - \int_a^c K[\Delta T - (\Delta T)_a] dt \quad (1.17)$$

1) $(\Delta T)_a = \frac{\Delta C_p}{K} \cdot \beta$, 其中 K 为热传导率。

$$C_s[(\Delta T)_c - (\Delta T)_a] = \Delta H - \int_a^c K[\Delta T - (\Delta T)_a] dt \quad (1.18)$$

$$C_s[(\Delta T)_c - (\Delta T)_a] + \int_a^c K[\Delta T - (\Delta T)_a] dt = \Delta H \quad (1.19)$$

因为

$$C_s[(\Delta T)_c - (\Delta T)_a] = K \int_c^a [(\Delta T) - (\Delta T)_a] dt \quad (1.20)$$

把(1.20)代入(1.18)式,得到

$$K \int_c^a [(\Delta T) - (\Delta T)_a] dt + K \int_a^c [(\Delta T) - (\Delta T)_a] dt = \Delta H \quad (1.21)$$

经合并整理,得

$$K \int_a^a [(\Delta T) - (\Delta T)_a] dt = KA = \Delta H \quad (1.22)$$

(1.22)式就是著名的 Speil 公式。从(1.22)式可以看出:

(1) DTA 曲线峰面积 A 与对应的反应热效 ΔH 成正比,比例系数 K 就是传热系数。当仪器操作条件确定之后, K 应是常数(也称仪器常数)。实际上 K 是随温度变化的,但在较窄的温度范围内,可认为它是常数。若温度范围过大,则必须在不同温度下分别测定 K 值。测定方法是用已知热效应 ΔH_0 的标准物质,测定其峰面积 A_0 ,从而求出该峰温下的仪器常数 K 值。

(2) 对于相同的反应热效应 ΔH 来说,传热系数 K 越大,则峰面积越小,即灵敏度越低。因此,在设计仪器,选用坩埚及炉内气氛时要考虑这个问题。

(3) 升温速率 β 没有出现在 Speil 公式中,因此,升温速率应不影响峰面积的大小。实际上增加升温速率,峰面积一般要增大一些。升温速率不同,峰形差别很大:升温速率越大,峰越尖而陡(这是对横轴为时间而言。如横轴为温度,则峰将变宽),反之峰低而宽。从减少作图误差的角度来看,升温速率不宜太低。至于选择多大的升温速率,则要看试样性质及测试要求。

4. 反应终点及指数衰减^[5]

在反应终点(图 1.6 中的 c 点),热效应结束,则

$$\frac{dH}{dt} = 0$$

这时(1.16)式可简化为

$$C_s \left[\frac{d(\Delta T)}{dt} \right] = -K[\Delta T - (\Delta T)_a] \quad (1.23)$$

把(1.23)式移项,积分得

$$\int \frac{d(\Delta T)}{\Delta T - (\Delta T)_a} = \int \frac{-K}{C_s} dt \quad (1.24)$$

$$\ln [\Delta T - (\Delta T)_a] = -\frac{K}{C_s} t \quad (1.25)$$

$$(\Delta T)_c - (\Delta T)_a = \exp \left(-\frac{K}{C_s} t \right) \quad (1.26)$$

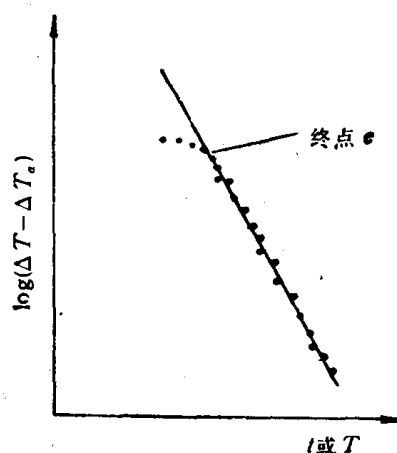


图 1.7 DTA 曲线反应终点 c 的确定示意图

反应终点 c 以后, ΔT 以指数函数的形式逐渐衰减回基线。

c 点的确定方法如下:把 DTA 曲线从尾部向峰顶逆向取点,作 $\log [(\Delta T) - (\Delta T)_c]$ - T (或 t) 图,如图 1.7 所示。

把图中开始偏离直线的点定为终点 c 。从横坐标可求出 c 点对应的温度(或时间)。

1.2.2 差示扫描量热法的测试原理

因为热流型差示扫描量热法基本上与差热分析 DTA 区别不大,所以下面重点介绍功率补偿型 DSC。

1. 热动态零位平衡原理

1963 年,美国的 E. S. Watson 和 J. O'Neill^[2] 在 DTA 技术的基础上提出了差示扫描量热仪的设计原理,即动态零位平衡原理。如前所述 DTA 曲线记录的是试样与参比物之间的温度差 ΔT ,其值可正可负,而差示扫描量热仪 (DSC),则要求试样与参比物温度,不论试样吸热或放热都要处于动态零位平衡状态,即使 $\Delta T \Rightarrow 0$ 。DSC 测定的是维持试样和参比物处于相同温度所需要的能量差 ΔW ,这是 DSC 与 DTA 最本质的不同。

$\Delta T \Rightarrow 0$ 的要求是通过功率补偿实现的。在功率补偿型 DSC 仪器中,试样支持器与参比物支持器,不论是分开的或是连成一体,都有一个独立的热源。图 1.1(a) 即是 DSC-2 型样品支持器的示意图。图中示出在试样皿和参比物皿底部除有测温元件外,还有用来补偿热量用的电阻加热装置。

目前功率补偿的方式有以下三种:

(1) 保持参比物 (R) 侧以给定的升温速率升温,通过变化试样 (S) 侧的加热量来达到补偿的作用。如试样放热,则试样 (S) 侧少加热;如试样吸热,则试样 (S) 侧多加热。此方案最合理,因为从理论上讲可以作到功率补偿而不破坏程序控温。

(2) 在程序控温过程中,同时变化试样 (S) 侧与参比物 (R) 侧的电流来达到 $\Delta T \Rightarrow 0$ 。试样放热时,试样 (S) 侧少通电流,而参比物 (R) 侧多通电流。此种方式多少破坏了一些程序控温。为此,需采用电子计算机控制程序温度。

(3) 当试样放热时,只对参比物 (R) 侧通电流,试样吸热时,只对试样 (S) 侧通电流,使 $\Delta T \Rightarrow 0$,此种方式对程序升温影响最大。

DSC 的加热方式可分为两种:

一种叫外加热式,另一种叫内加热式。所谓外加热式就是用一个炉子来加热,DTA 就是用外加热,热流式 DSC 也只能用外加热。上海天平仪器厂生产的 CDR-1 型差动热分析仪就是用外加热式。所谓内加热式,就是不用加热炉,而是靠支持器中的电阻丝(炉丝)进行加热。这组炉丝在交流电的一个半周内,用来作程序升温的热源;在另一个半周内,用来作功率补偿。这两个半周分别由两个电子线路控制,起两种作用,如图 1.8^[3] 所示。第一个回路的作用是控制平均温度,它保证试样和参比物的温度能按一定的速率增加;第二个回路的作用是:当试样和参比物之间产生温度差时(由于试样产生放热或吸热反应),它能及时输入功率以消除这一差别。这就是所谓“动态零位平衡原理”。图 1.9^[2] 给出了 DSC 的原理方块图。由于不用外加热电炉,因此热容小,升降温都快,也不存在象外加热方式中的位置问题。缺点是基线不如外加热式来得好。美国 Perkin-Elmer 公

司生产的 DSC 是内加热式的。外加热因为要用炉子, 升降温都较慢。有的仪器同时具有这两种加热方式, 可以根据试样要求任选, 如日本理学公司生产的 Thermoflex 系列。

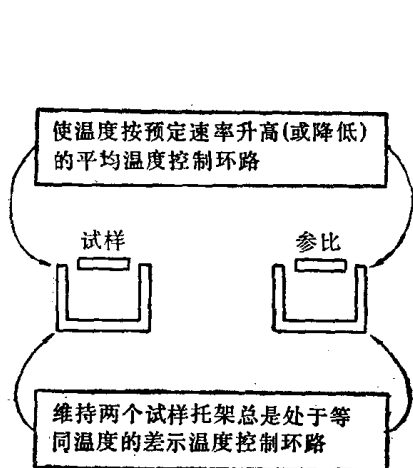


图 1.8 DSC 两个控制环路示意图

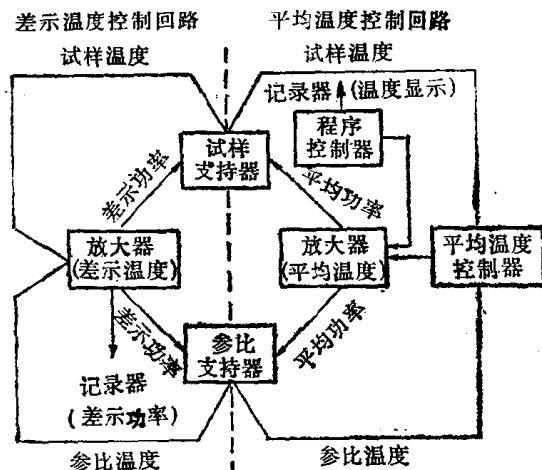


图 1.9 Perkin-Elmer DSC 仪器的原理图

2. 功率补偿与 DSC 曲线的纵坐标

功率差

$$\Delta W = \frac{dQ_S}{dt} - \frac{dQ_R}{dt} = \frac{dH}{dt} = f(T \text{ 或 } t) \quad (1.27)$$

式中 $\frac{dQ_S}{dt}$ 是单位时间内输给试样的热量, $\frac{dQ_R}{dt}$ 是单位时间内输给参比物的热量, $\frac{dH}{dt}$ 是单位时间内热焓的变化, 又称热流率。它就是 DSC 曲线的纵坐标。图 1.10^[8] 给出了一条理想的 DSC 曲线, 即差示热输入 dH/dt 随温度 T (或在同一轴上的时间 t) 的变化曲线。

为了尽量做到 $R_S = R_R = R$, 即试样侧与参比物侧的热阻相等 (如图 1.11^[8] 所示), 设计时总是使试样支持器和参比物支持器的热质量为最小, 并尽量减小热阻。由于试样量很小且与试样皿紧密接触, 因此试样和皿之间的热阻 (R_S) 与试样皿和试样支持器之间的热阻 (R_0) 比较起来也是非常小的。

因此, 在没有物理或化学变化时, 试样 (S) 侧和参比物 (R) 侧的功率供给相等^[9], 为

$$I_S^2 R_S = I_R^2 R_R \quad (1.28)$$

当有变化时, 两侧的功率差为

$$\Delta W = I_S^2 R_S - I_R^2 R_R = R(I_S + I_R)(I_S - I_R) \quad (1.29)$$

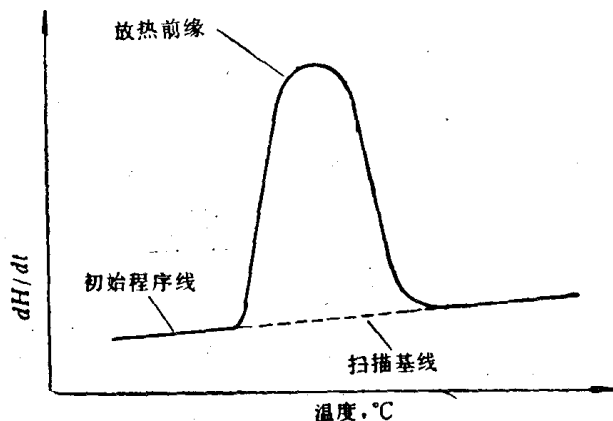


图 1.10 理想的差示扫描量热计的 DSC 曲线

因为 $I_S + I_R = I$, 且 I 是总电流, 是常数, 所以

$$\Delta W = RI(I_S - I_R) = I(RI_S - RI_R) = I(V_S - V_R) = I\Delta V \quad (1.30)$$

式中 V_S, V_R 分别代表加到试样侧与参比物侧电阻上的电压, ΔV 为两者之间的电压差。当 $I = \text{常数}$ 时, $\Delta W \propto \Delta V$ 。因此, 可用电位差计来记录 ΔV 以代表 ΔW , 即 dH/dt 。

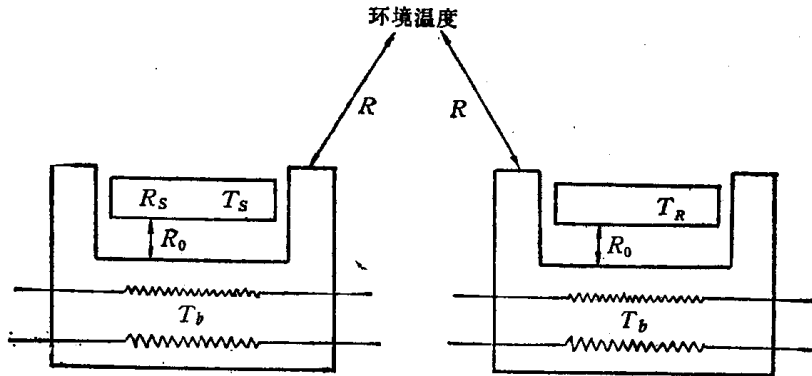


图 1.11 差示扫描量热系统的热阻

3. 功率补偿式 DSC 曲线方程^[6]

Gray 理论给出了 DTA 曲线方程, 同时也给出了 DSC 曲线方程。其推导如下:

DSC 曲线方程模型, 如图 1.4 所示。各符号意义如前所述。

试样 (S) 侧升高温度所需的热量

$$C_S \left(\frac{dT_S}{dt} \right) = \frac{dQ_S}{dt} + \frac{dH_S}{dt} \quad (1.31)$$

参比物 (R) 侧升高温度需要的热量为

$$C_R \left(\frac{dT_R}{dt} \right) = \frac{dQ_R}{dt} + \frac{dH_R}{dt} \quad (1.32)$$

将 (1.31) 式减 (1.32) 式, 得到

$$\frac{dH_S}{dt} - \frac{dH_R}{dt} = C_S \left(\frac{dT_S}{dt} \right) - C_R \left(\frac{dT_R}{dt} \right) - \frac{dQ_S}{dt} + \frac{dQ_R}{dt} \quad (1.33)$$

因为 $\Delta T \Rightarrow 0$ (零位平衡), 即 $T_S = T_R$,

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dH_S}{dt} - \frac{dH_R}{dt},$$

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dQ_S}{dt} - \frac{dQ_R}{dt},$$

则

$$\frac{dH}{dt} = - \frac{dQ}{dt} + C_S \left(\frac{dT_S}{dt} \right) - C_R \left(\frac{dT_R}{dt} \right) \quad (1.34)$$

把 (1.9) 式代入 (1.34) 式中, 得

$$\frac{dH}{dt} = - \frac{dQ}{dt} + C_S \left[\frac{dT_R}{dt} + \frac{d(T_S - T_R)}{dt} \right] - C_R \left(\frac{dT_R}{dt} \right)$$

整理后得到

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{dQ}{dt} + (C_s - C_R) \frac{dT_R}{dt} + C_s \frac{d(T_s - T_R)}{dt} \quad (1.35)$$

因为

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dQ_s}{dt} - \frac{dQ_R}{dt} = \frac{T_b - T_s}{R} - \frac{T_b - T_R}{R} = -\left(\frac{T_s - T_R}{R}\right)$$

所以

$$T_s - T_R = -\frac{dQ}{dt} \cdot R$$

则

$$\frac{d(T_s - T_R)}{dt} = -\frac{d^2Q}{dt^2} \cdot R$$

将上式和 $\frac{dT_R}{dt} = \frac{dT_b}{dt} = \beta$ 代入 (1.35) 式, 则得

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{dQ}{dt} + (C_s - C_R) \frac{dT_b}{dt} - RC_s \left(\frac{d^2Q}{dt^2}\right) \quad (1.36)$$

(I) (II) (III)

(1.36) 式就是功率补偿式 DSC 曲线方程。

从方程 (1.36) 可以看到, 任一时刻, $\frac{dH}{dt}$ 可看作下述三项之和 [如图 (1.12) 所示]。

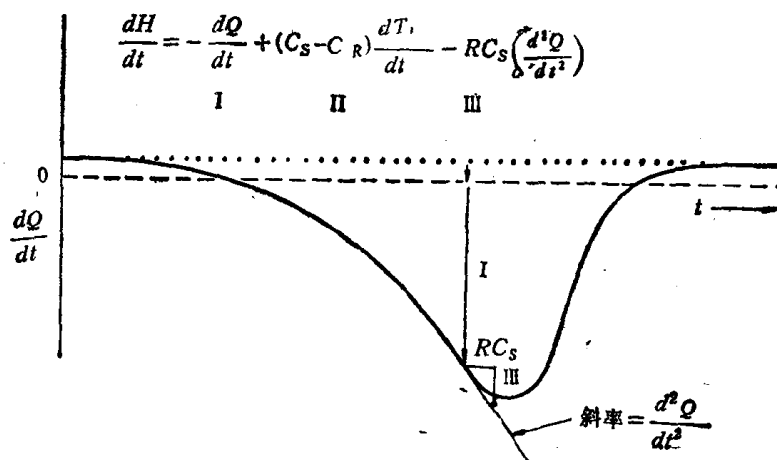


图 1.12 功率补偿 DSC 曲线方程

第 I 项 $\left(-\frac{dQ}{dt}\right)$ 是纵坐标值, 与热流量 $\frac{dH}{dt}$ 符号相反。

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dQ_s}{dt} - \frac{dQ_R}{dt}$$

为输给试样与参比物的功率差值, 它为正值时, 表示试样在吸热。

第 II 项 $(C_s - C_R) \frac{dT_b}{dt}$ 代表 DSC 曲线基线漂移。其决定于试样与参比物的热容差 $\Delta C_p = (C_s - C_R)$ 和升温速率 $dT_b/dt = \beta$, 但与热阻 R 无关。这一点与 DTA 不同, 也是功率补偿型 DSC 的一个优点。

第 III 项 $RC_s \left(\frac{d^2Q}{dt^2} \right)$ 代表 DSC 曲线的斜率, 它与 C_s , R 和一个二阶导数有关。

RC_s 称为系统的时间常数。

1.3 差示扫描量热仪的结构组成及能量和温度的校正

1.3.1 差示扫描量热仪的结构组成

图 1.13^[4] 示出的是外加热式的功率补偿型差示扫描量热仪的结构组成示意图。由于差示扫描量热法是在差热分析的基础上发展起来的, 因此, 差示扫描量热仪在仪器结构组成上与差热分析仪非常相似。热流型差示扫描量热法, 实际上就是定量差热分析。功率补偿型差示扫描量热仪, 与差热分析仪的主要区别是前者在试样侧和参比物侧下面分别增加一个补偿加热丝(或称加热器), 此外还增加一个功率补偿放大器(图 1.13 中的 4)。

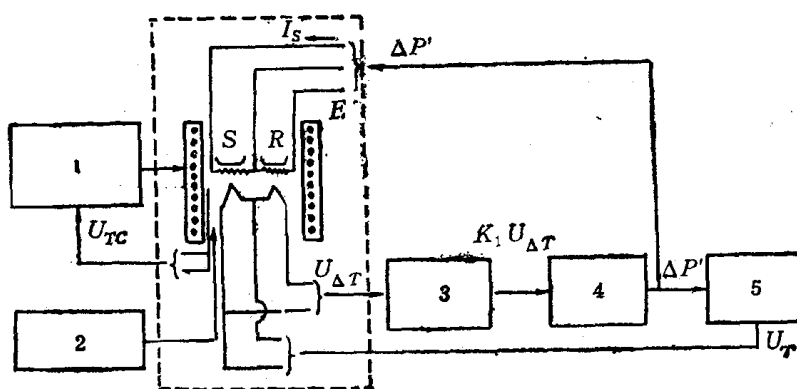


图 1.13 功率补偿式 DSC 示意图
1. 温度程序控制器; 2. 气氛控制; 3. 差热放大器; 4. 功率补偿放大器; 5. 记录仪

1.3.2 差示扫描量热仪的能量和温度校正

由差示扫描量热法的定义看出, 对差示扫描量热仪最重要的校正有能量(纵坐标)校正和温度(横坐标)校正两项。这里主要讨论对功率补偿型 DSC 的校正。

1. 能量(纵坐标)校正^[8]

DSC 测量的是试样的吸热或放热速率, 纵坐标为 $\frac{dH}{dt}$ (单位是 mJ/s)。在比热容测定(参见 1.5.2)中, DSC 直接测定纵坐标的位移, 因为热容

$$C_p = \frac{dH}{dT}$$

与吸热或放热的速率 $\frac{dH}{dt}$ 之间的关系可用下式表示:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dH}{dT} \cdot \frac{dT}{dt}$$