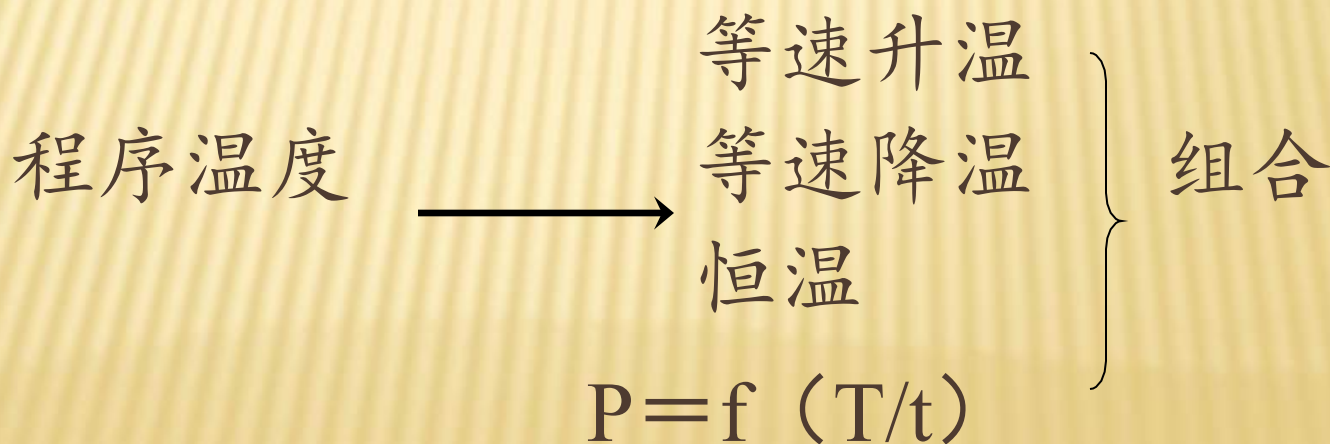


什么是热分析

在受控程序温度条件下和规定的气氛测量物质的物理性质随温度或时间变化的技术。

数学表达式： $P=f(T)$



可测量的物理性质

- 热焓的变化
- 质量的变化
- 比容、比热、热膨胀率变化
- 模量、形变等力学性质变化
- 光学性能变化
- 电磁性能变化

主要的热分析方法

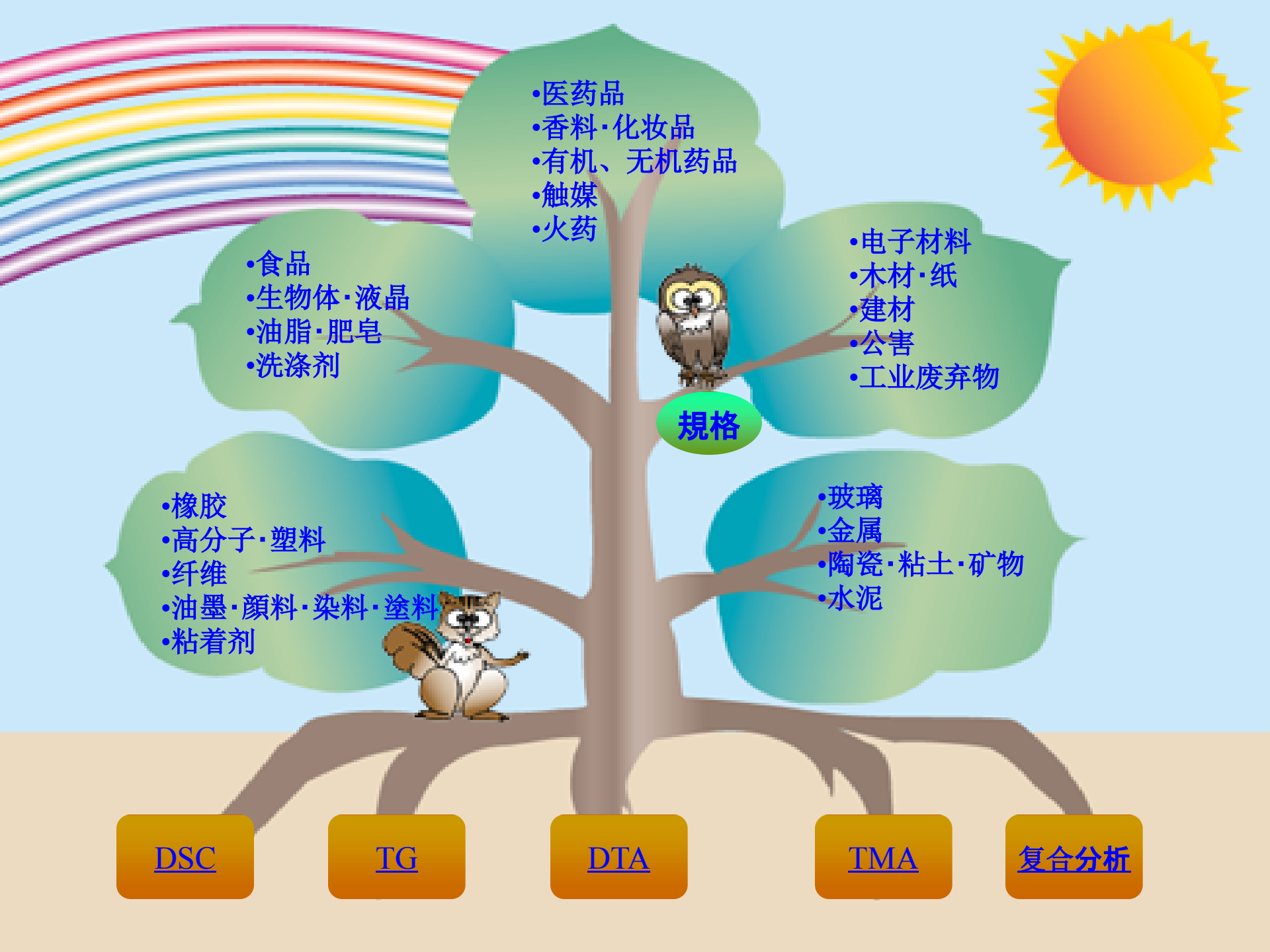
性质	热分析技术	缩写
质量	热重分析	TG或TGA
温度	差示热分析	DTA
热量	示差扫描量热	DSC
尺寸	热膨胀法	TD
力学性质（模量、形变等）	热机械分析	TMA
	动态力学分析	DMA
电学性质	热释电法	DEA或DETA
光学性质	热光谱法	TPA

热分析的特点

- ④ 测量温度范围很宽；
- ④ 可使用不同的温度程序；
- ④ 对样品的物理形态无特殊要求；
- ④ 所需要的样品量极少；
- ④ 测量气氛可以控制；
- ④ 完成实验的时间范围很宽；
- ④ 获取的信息多样化；

热分析的应用领域

- ① 金属材料
- ② 地质、矿物、冶金；
- ③ 无机化合物、络合物；
- ④ 有机化合物
- ⑤ 聚合物材料
- ⑥ 生物材料



热分析在聚合物研究中的应用

- ① 玻璃化转变和各种次级转变；
- ② 结晶与熔融——结晶度和结晶动力学参数；
- ③ 聚合物热分解、裂解、热氧降解；
- ④ 聚合反应动力学和固化交联动力学；
- ⑤ 聚合物吸水性和脱水性研究；
- ⑥ 未知聚合物的鉴定；
- ⑦ 共聚物和共混物的组成；
- ⑧ 共混相容性、共混形态及相互作用；

热分析的起源及发展

1899年英国罗伯特—奥斯汀第一次使用差示热电偶和参比物，大大提高了测定的灵敏度。正式发明了差热分析（DTA）技术。

1915年日本东北大学本多光太郎，在分析天平的基础上研制了“热天平”即热重法（TG），后来法国人也研制了热天平技术。

1964年美国瓦特逊和奥尼尔在DTA技术的基础上发明了差示扫描量热法（DSC），美国P—E公司最先生产了差示扫描量热仪，为热分析热量的定量作出了贡献。

1965年英国麦肯才和瑞德弗等人发起，在苏格兰亚伯丁召开了第一次国际热分析大会，并成立了国际热分析协会。

热分析技术的缺陷

热分析只能给出试样的重量变化及吸热或放热情况，解释曲线常常比较困难，特别是对多组分试样的热分析曲线尤其困难。目前，解释曲线最现实的办法就是把热分析与其它仪器串接联用，使用气相色谱、质谱、红外光谱、X光衍射等分析仪器对逸出气体和固体残留物进行在线的或离线的分析，从而帮助推断机理或结构。

示差扫描量热法——DSC

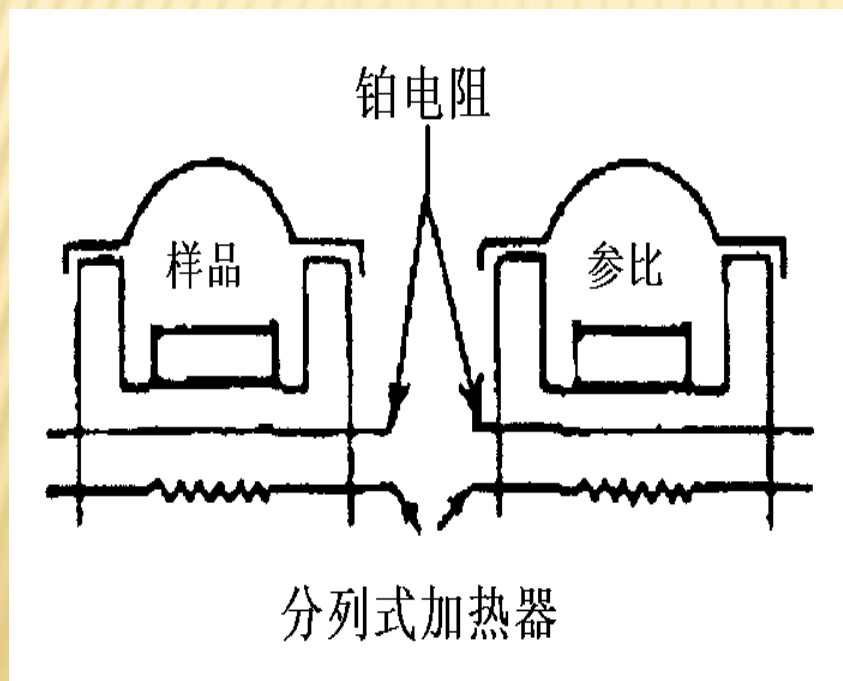
④ 在程序控温下测量输入试样与参比物之间的功率差变化，得到热流 $dH/dt \sim T(t)$ 曲线。

根据测量方式不同，DSC可分为两类：

- 1) 功率补偿型DSC
- 2) 热流型DSC

功率补偿型DSC的工作原理

功率补偿型DSC测量的是维持样品与参比物处于相同的温度所需要的能量差，它反映了样品热焓的变化。



$$\Delta W = \frac{dQ_s}{dt} - \frac{dQ_r}{dt} = \frac{dH}{dt}$$

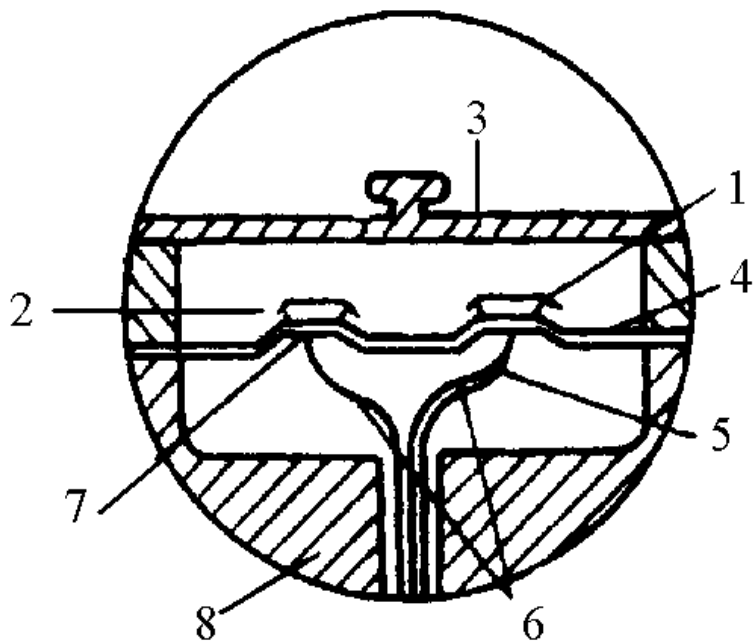
美国PE公司功率补偿型DSC



热流型DSC工作原理

热流型DSC测量的是样品与参比物之间的温差，但是通过下列关系，可以将其转换为能量差

$$\Delta T = R \frac{dQ_s}{dt}$$



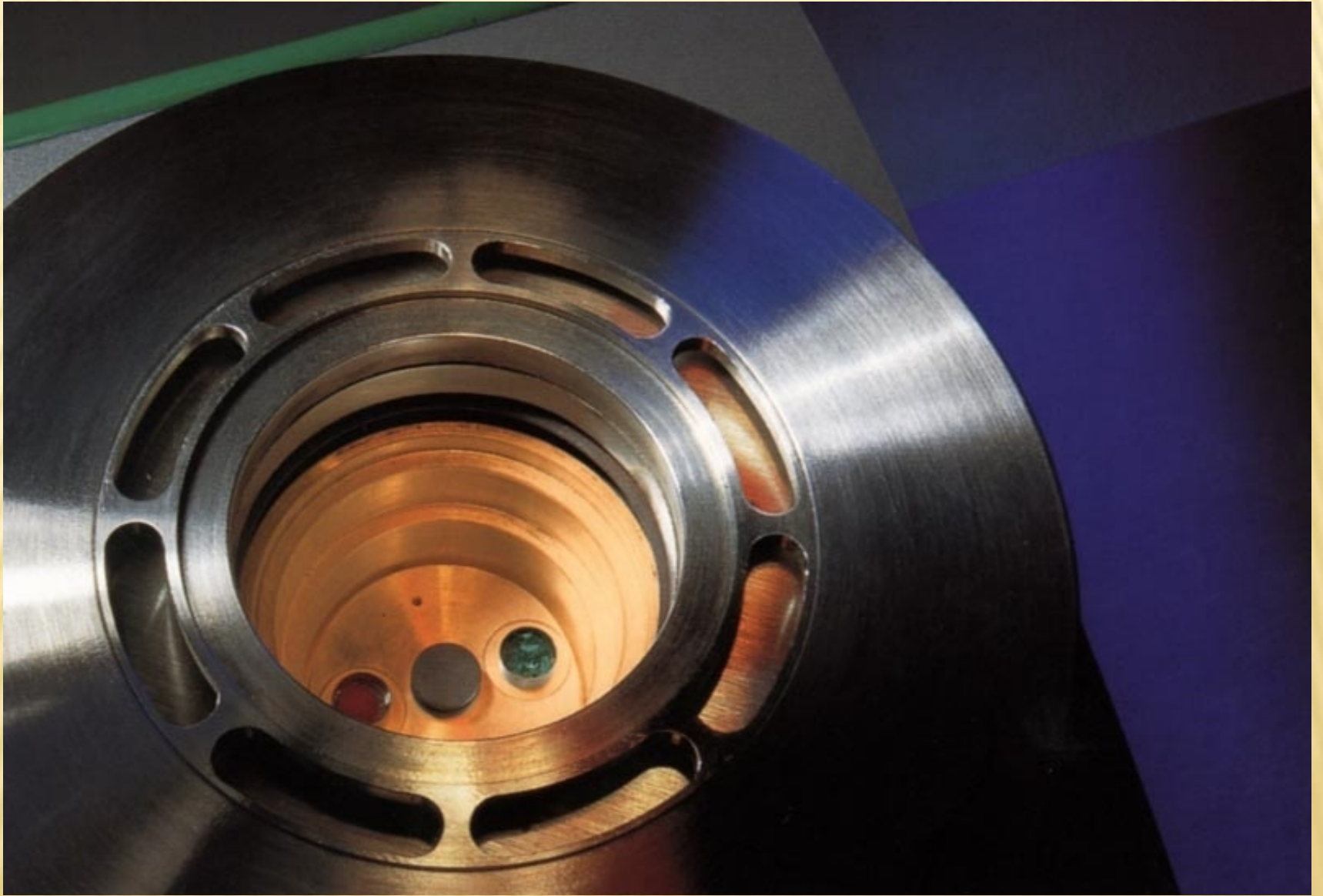
- | | |
|----------|--------|
| 1—试样杯; | 2—参比杯; |
| 3—加热炉盖; | 4—热电片; |
| 5—镍铝丝; | 6—镍铬丝; |
| 7—热电偶接点; | 8—均温块; |



NETZSCH
ASC 204

NETZSCH
DSC 204
cell

Phoenix

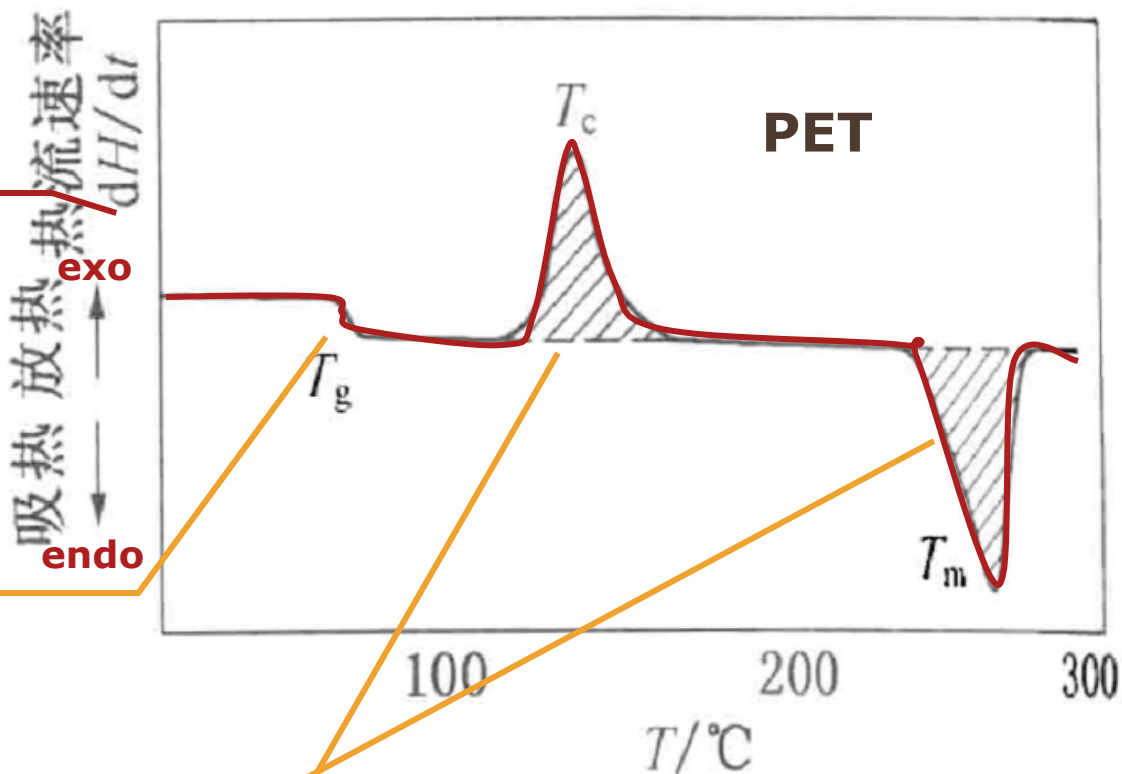


DSC曲线

$\frac{dH}{dt}$ 热焓变化率，
热流率(heat flowing)，单位为
毫瓦 (mW)

吸收热量，样品热容增加，
基线发生位移

结晶，放出热量，放热峰；
晶体熔融，吸热，吸热峰

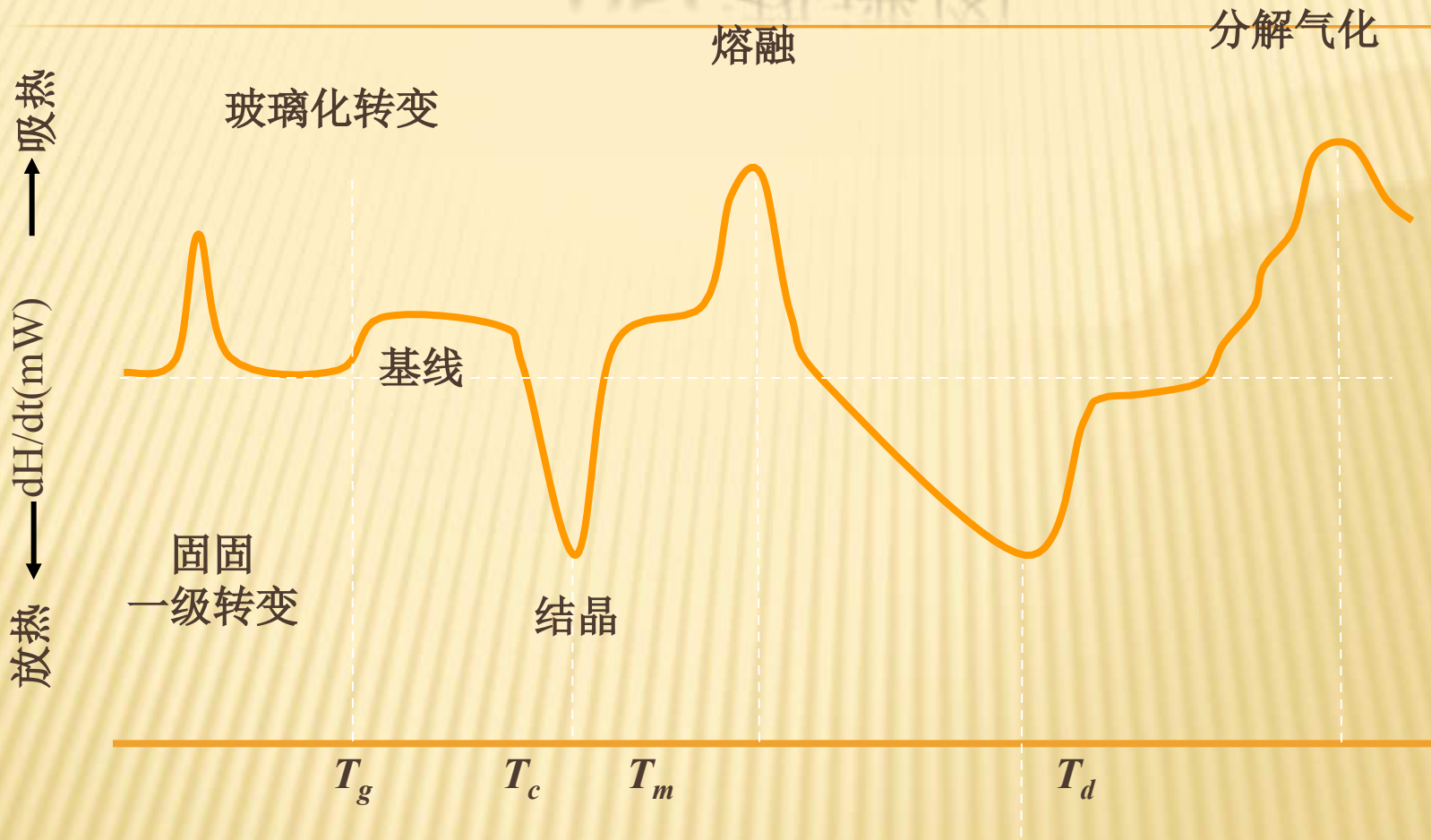


以

$\frac{dH}{dt}$ ——— T 分析

一般在DSC热谱图中，吸热(endothermic)效应用凸起的峰值来表征(热焓增加)，放热(exothermic)效应用反向的峰值表征(热焓减少)。

DSC热谱图



玻璃化转变

熔融

分解气化

吸热
↑

放热
↓
 $dH/dt(mW)$

基线

固固
一级转变

结晶

T_g

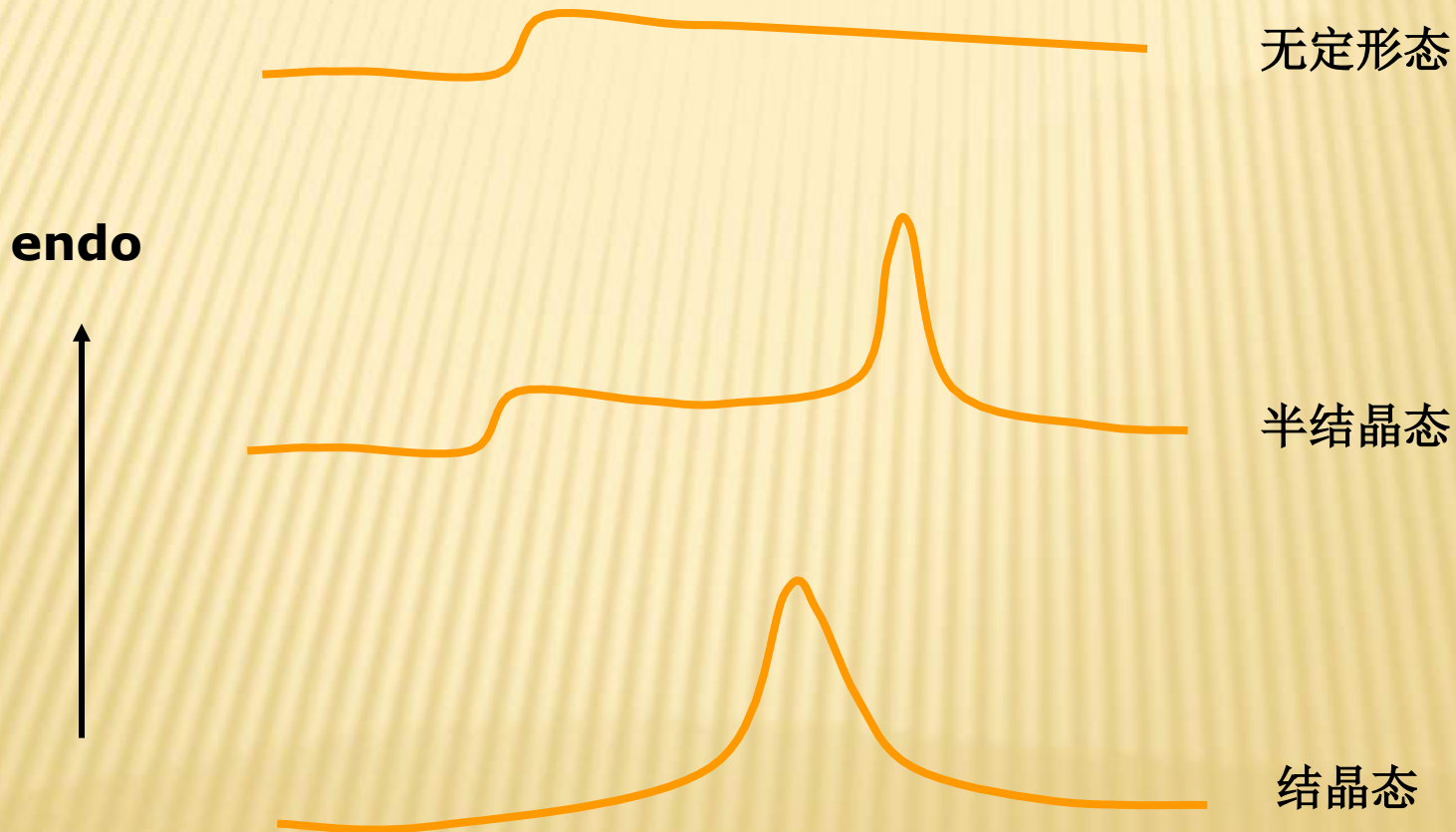
T_c

T_m

T_d

放热行为
(固化, 氧化, 反应, 交联)

三种聚集态高分子材料DSC典型图谱



实验技术

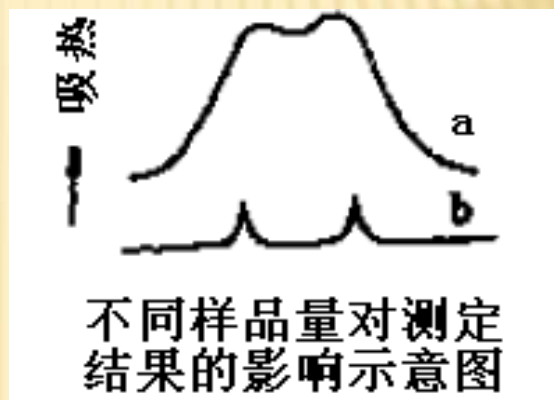
1. 试样的制备

- ① 固态、液态、粘稠样品都可以测定，气体除外。测定前需充分干燥
- ② 样品皿：铝皿（盖、皿）
- ③ 装样：样品均匀平铺皿底，加盖冲压而成
- ④ 测试温度： $<500^{\circ}\text{C}$
- ⑤ 参比：空铝皿，无需参比物



2. 主要影响因素

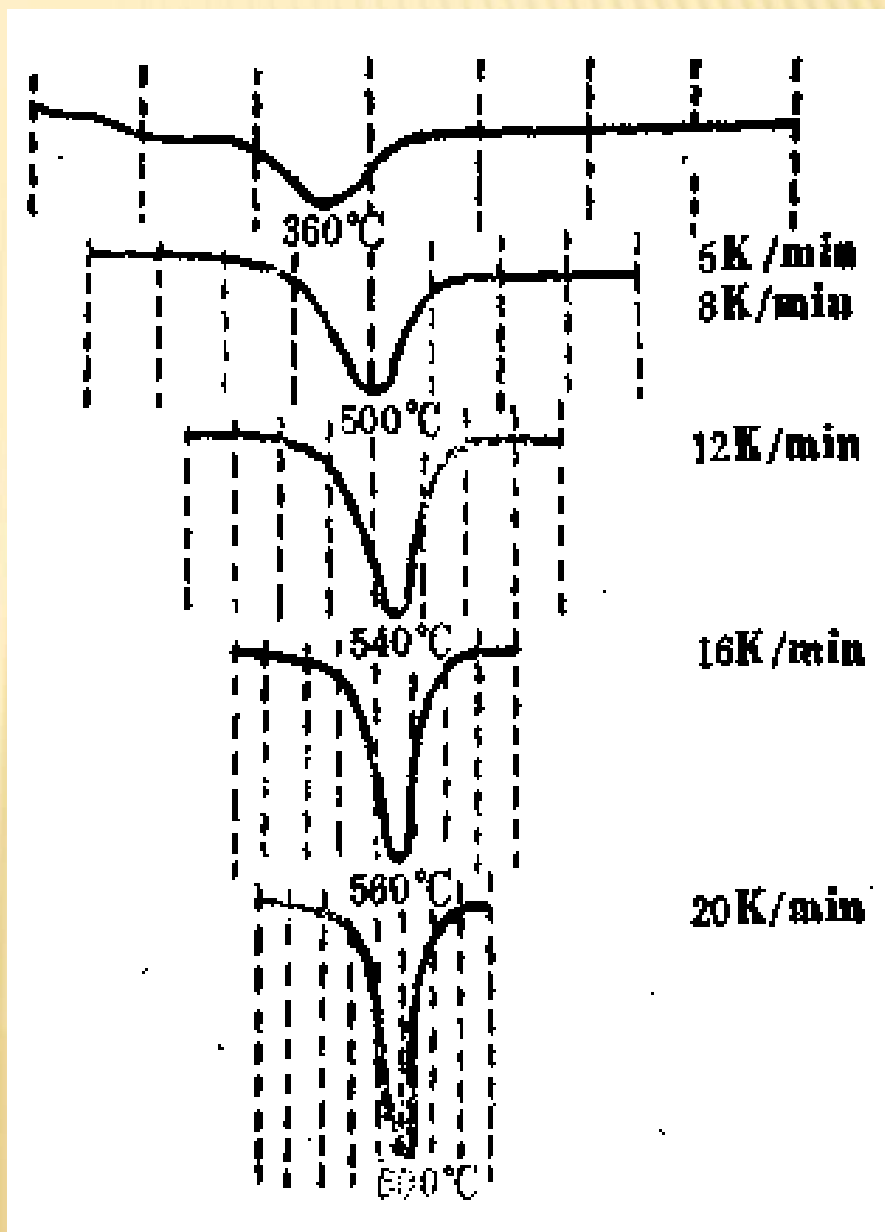
样品量: 5-10mg
升温速率: 5~20°C/min
气氛: N₂
气流: 20-50mL/min



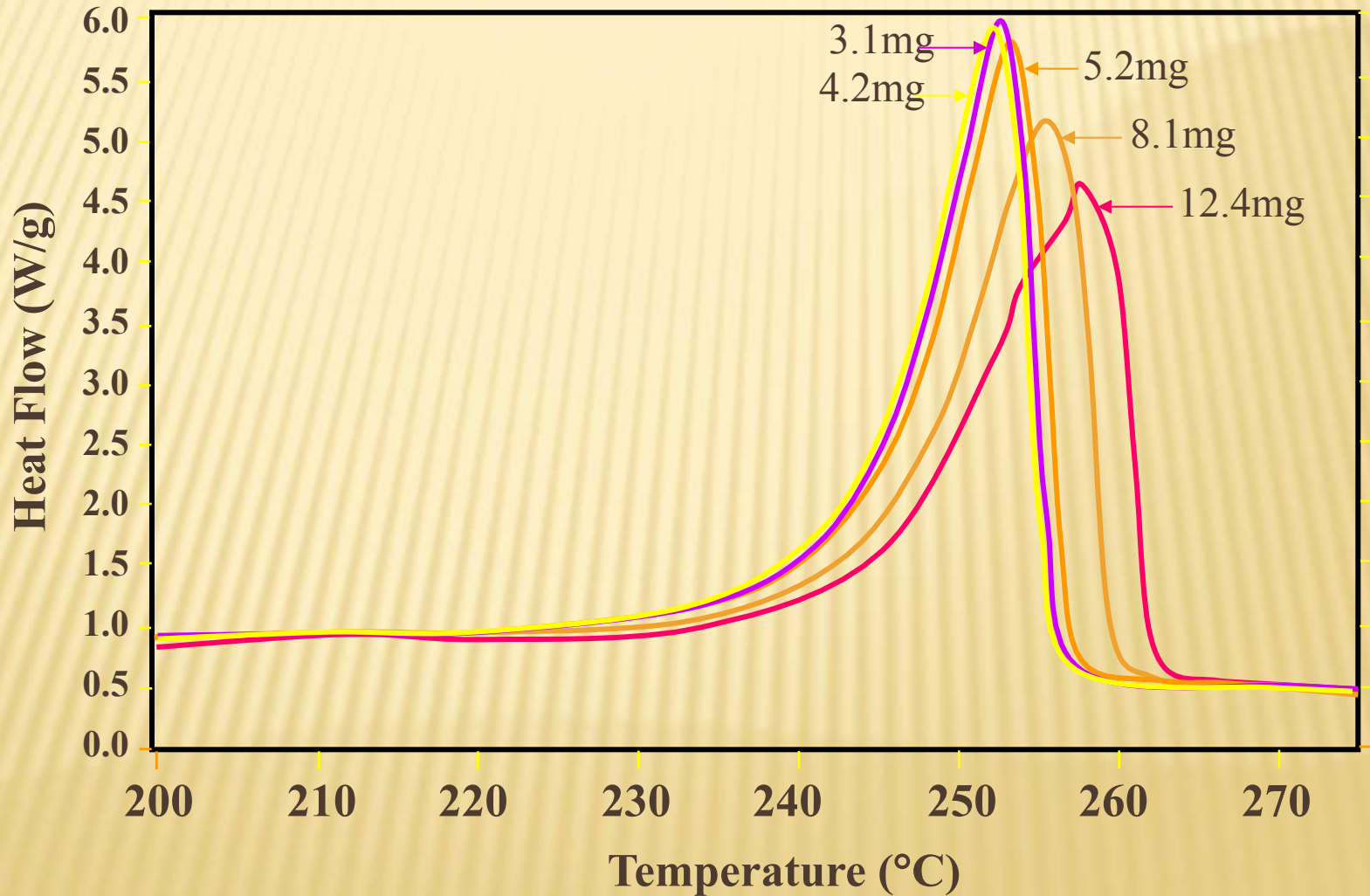
a: 样品较多 -----分辨率低
b: 样品较少 -----灵敏度低

升温速率的影响

升温速率增加，则 dH/dt 越大，即单位时间产生的热效应大，产生的温度差当然也越大，峰就越高；由于升温速率增大，热惯性也越大，峰顶温度也越高。另外，曲线形状也有很大变化。



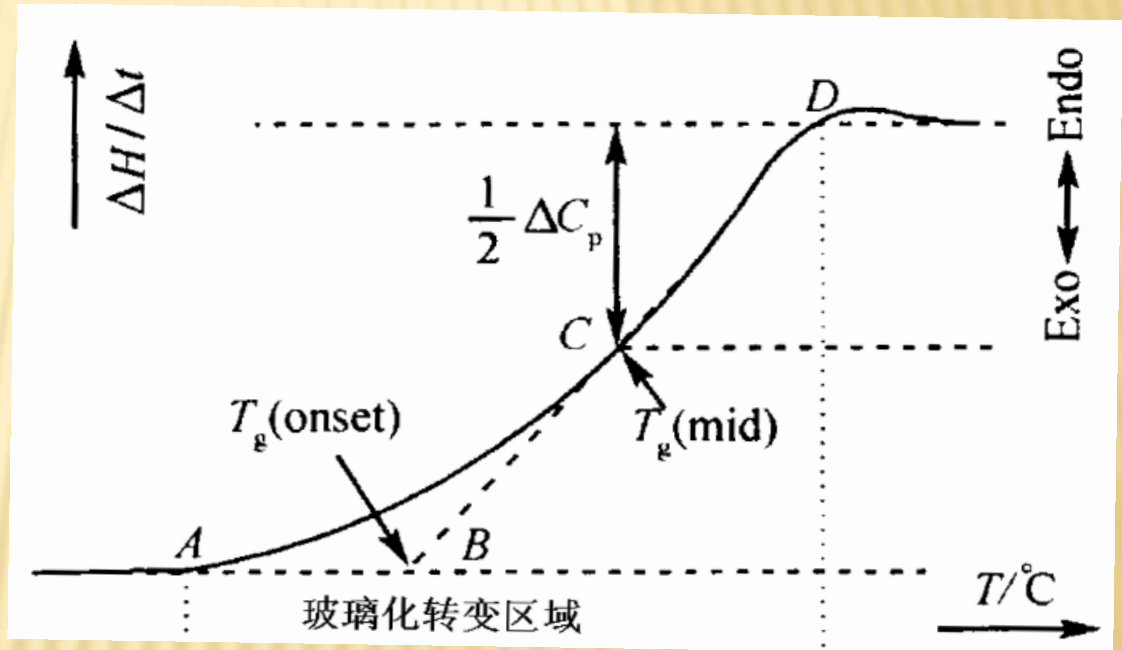
样品量与结晶熔融峰的关系



DSC的应用

1. 测定聚合物的玻璃化转变温度

- ⑧ 玻璃化转变温度是分子链运动活跃，热容量变大，DSC曲线上基线向吸热一侧偏移。出现一个台阶。一般用曲线前沿切线与基线的交点B或用中点C



。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/665322243222011220>