

差示扫描量热法 (DSC)

测定PET特性参数

什么是热分析 thermal analysis ?

热分析



程序温度下，测物质的物理性质与温度关系的一类技术

只要将总定义中的物理性质代换成诸如质量、温差等物理量，就很容易得到各种热分析方法的定义

热重法



程序温度下，测量物质的质量与温度关系的技术

差热分析



程序温度下，测物质和参比物的温度差与温度关系的技术

热分析分类

测定的物理量	方法名称	简称	测定的物理量	方法名称	简称
质量	热重法	TA	尺寸	热膨胀法	
	等压质量变化测定		力学量	热机械分析	TMA
	逸出气检测	EGD		动态热机械法	DMA
	逸出气分析	EGA	声学量	热发声法	
	放射热分析			热传声法	
温度	热微粒分析				
	升温曲线分析		光学量	热光学法	
热量	差热分析	DTA	电学量	热传声法	
	差示扫描量热法	DSC			
	调制式差示扫描量热法	MDSC	磁学量	热磁学法	

差热分析法DTA

Differential Thermal Analysis

- ❖ 定义：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关系的一种技术。
- ❖ 当试样发生任何物理（如相转变、熔化、结晶、升华等）或化学变化时，所释放或吸收的热量使试样温度高于或低于参比物的温度，从而相应地在DTA曲线上得到放热或吸收峰。

差热法 DTA



恒定加热速率时，测样品温度的变化速率



通常T稳速上升，熔化或吸/放热反应T平台



记录样品与参比物之间的温差



参比物：在所测范围内不发生任何热效应



差示扫描量热法

(Differential Scanning Calorimeter, DSC)

国际标准ISO 11357-1:

DSC是测量输入到试样和参比物的热流量差或功率差与温度或时间的关系

DSC与DTA测定原理的不同

DTA是测量 ΔT -T 的关系，而DSC是保持 $\Delta T = 0$ ，测定 ΔH -T 的关系。

- DTA:定性分析、测温范围大

DSC:定量分析、测温范围800℃以下(1650℃)

- 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。

DSC的基本原理

热流型 (Heat Flux)

在给予样品和参比品相同的功率下，测定样品和参比品两端的温差 ΔT ，然后根据热流方程，将 ΔT （温差）换算成 ΔQ （热量差）作为信号的输出。

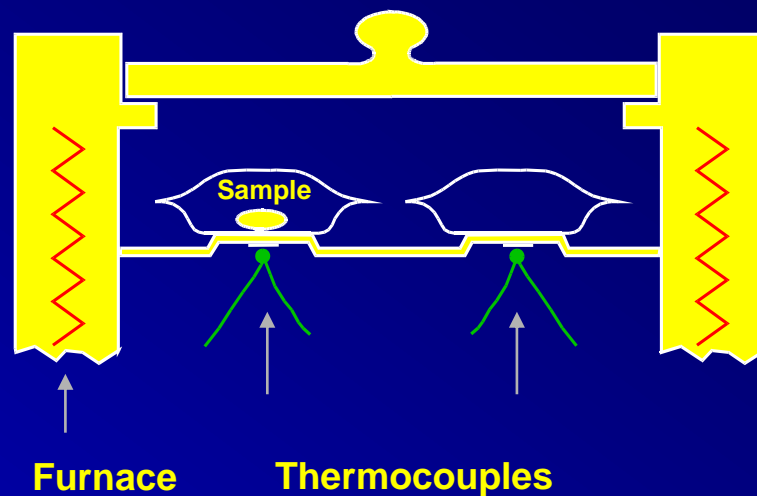
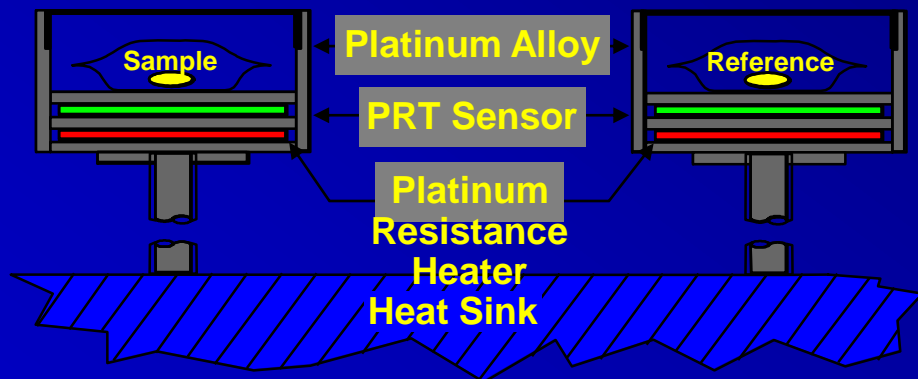
功率补偿型 (Power Compensation)

在样品和参比品始终保持相同温度的条件下，测定为满足此条件样品和参比品两端所需的能量差，并直接作为信号 ΔQ （热量差）输出。

调制热流型 (Modulated Heat Flux)

在传统热流型DSC线性变温基础上，叠加一个正弦震荡温度程序，最后效果是可随热容变化同时测量热流量，利用傅立叶变换将热流量即时分解成热容成分动力学成分。

传统量热仪内部示意图



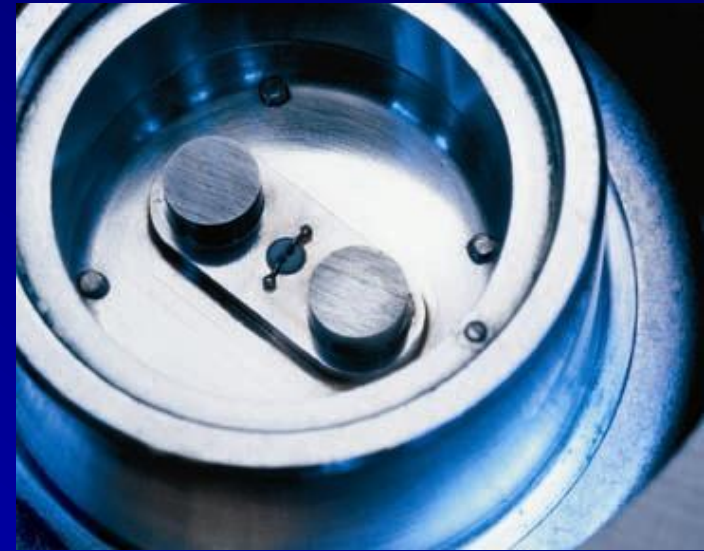
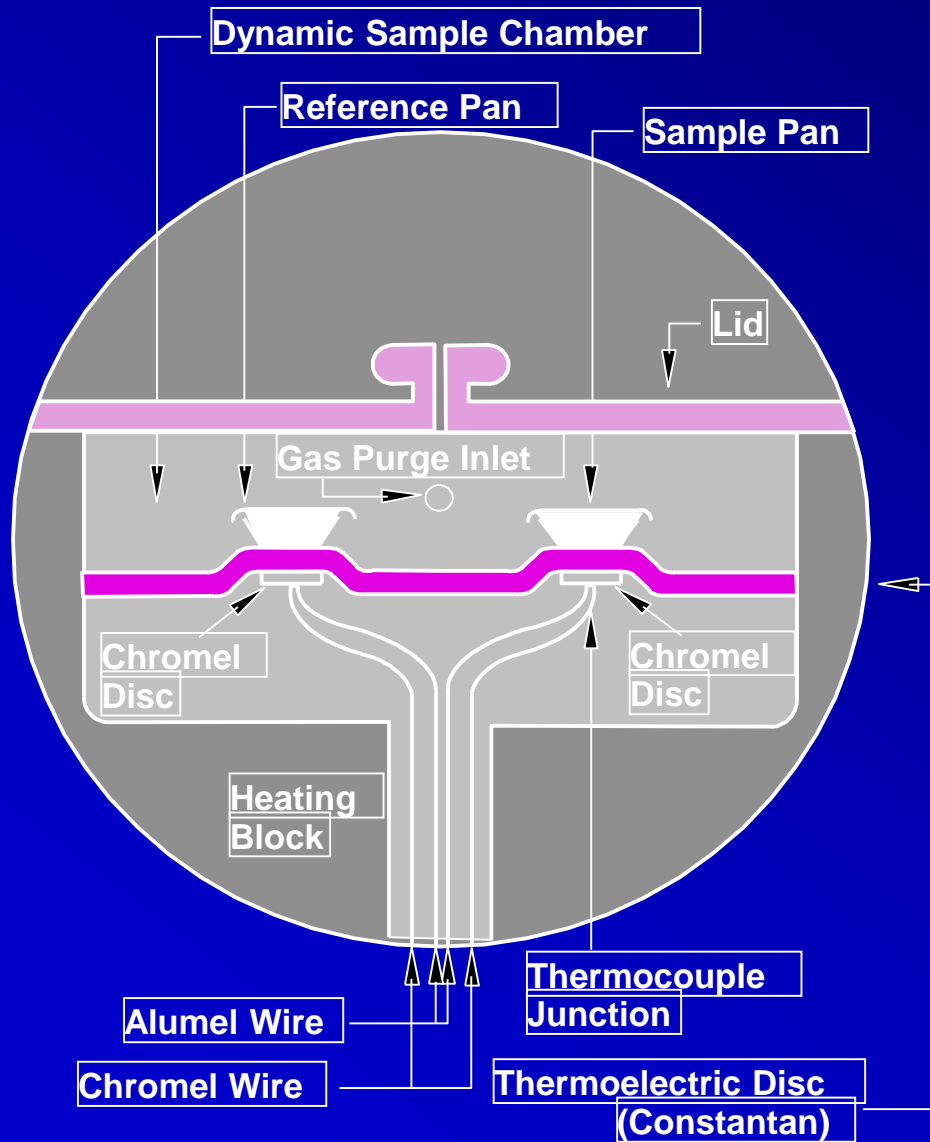
功率补偿型 DSC

精确的温度控制和测量
更快的响应时间和冷却速度
高分辨率

热流型 DSC

基线稳定
高灵敏度

热流DSC 炉子剖面图



功率补偿式差示扫描量热法



差示量热计代替加热炉



样品和参比物各自独立加热



产生温差用继电器启动功率补偿，保持同温



分析曲线与DTA相同，但更准确



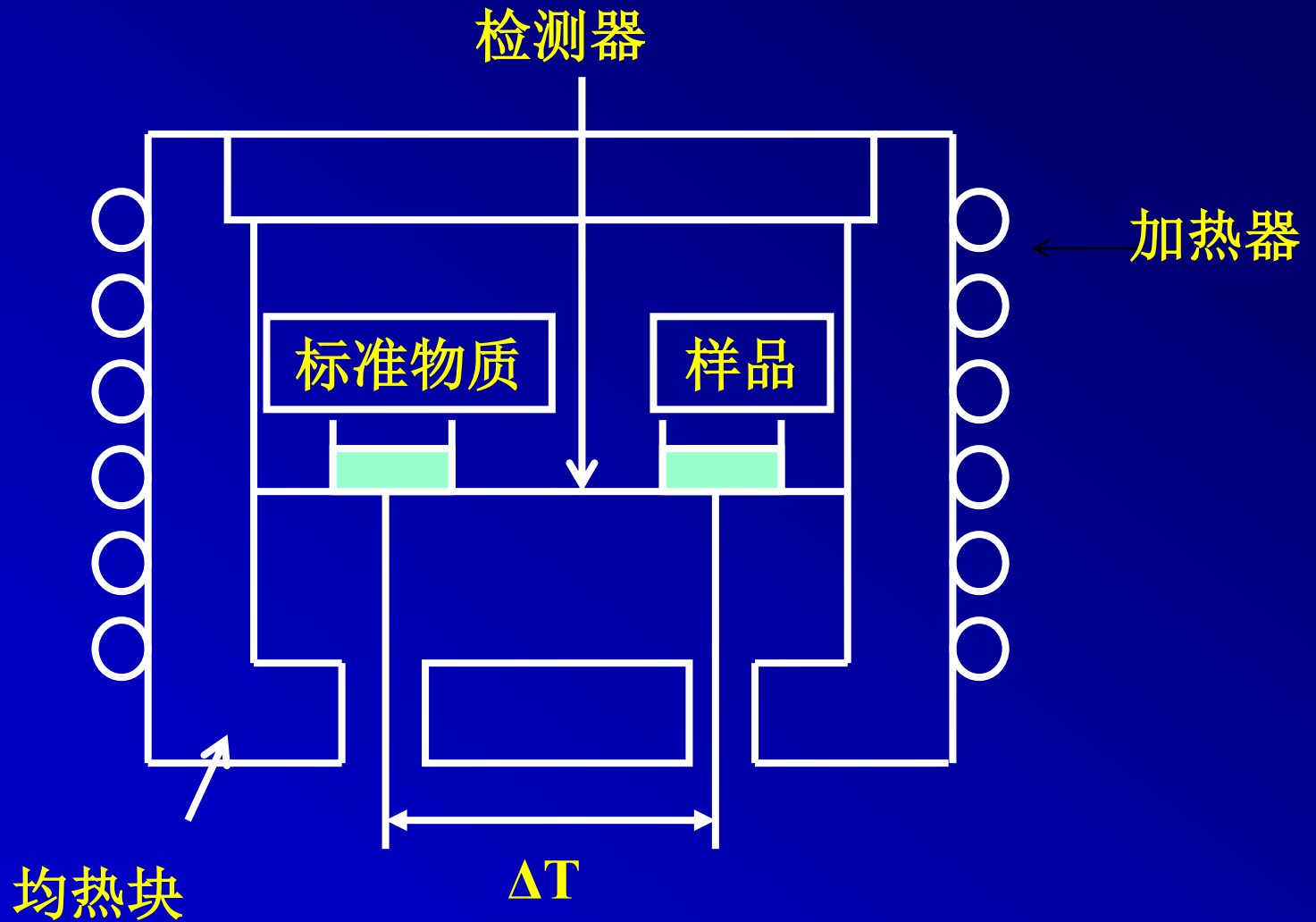
应用：测反应焓、比热

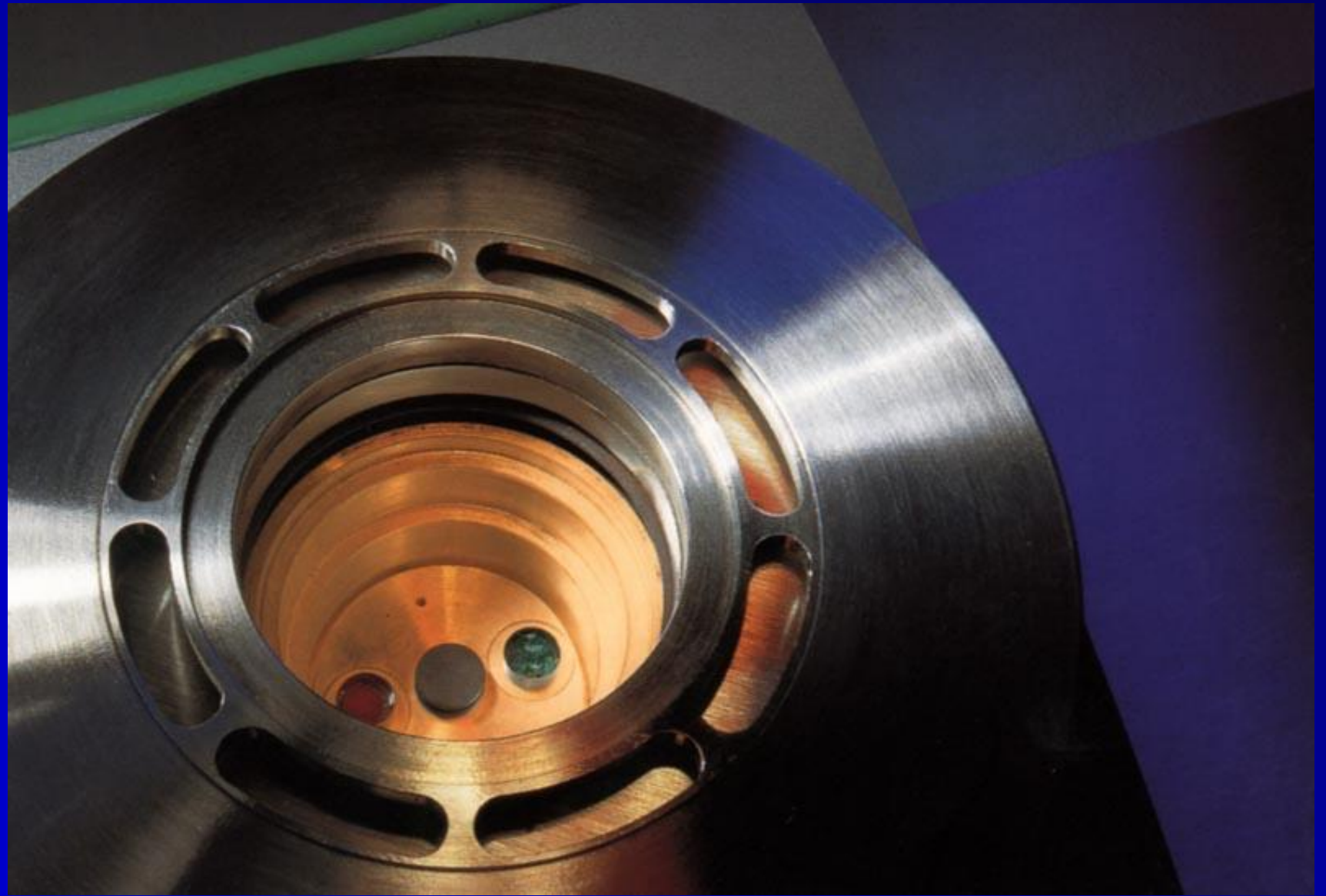


应用：观察熔点降低，测高纯有机物中杂质



DSC样品部







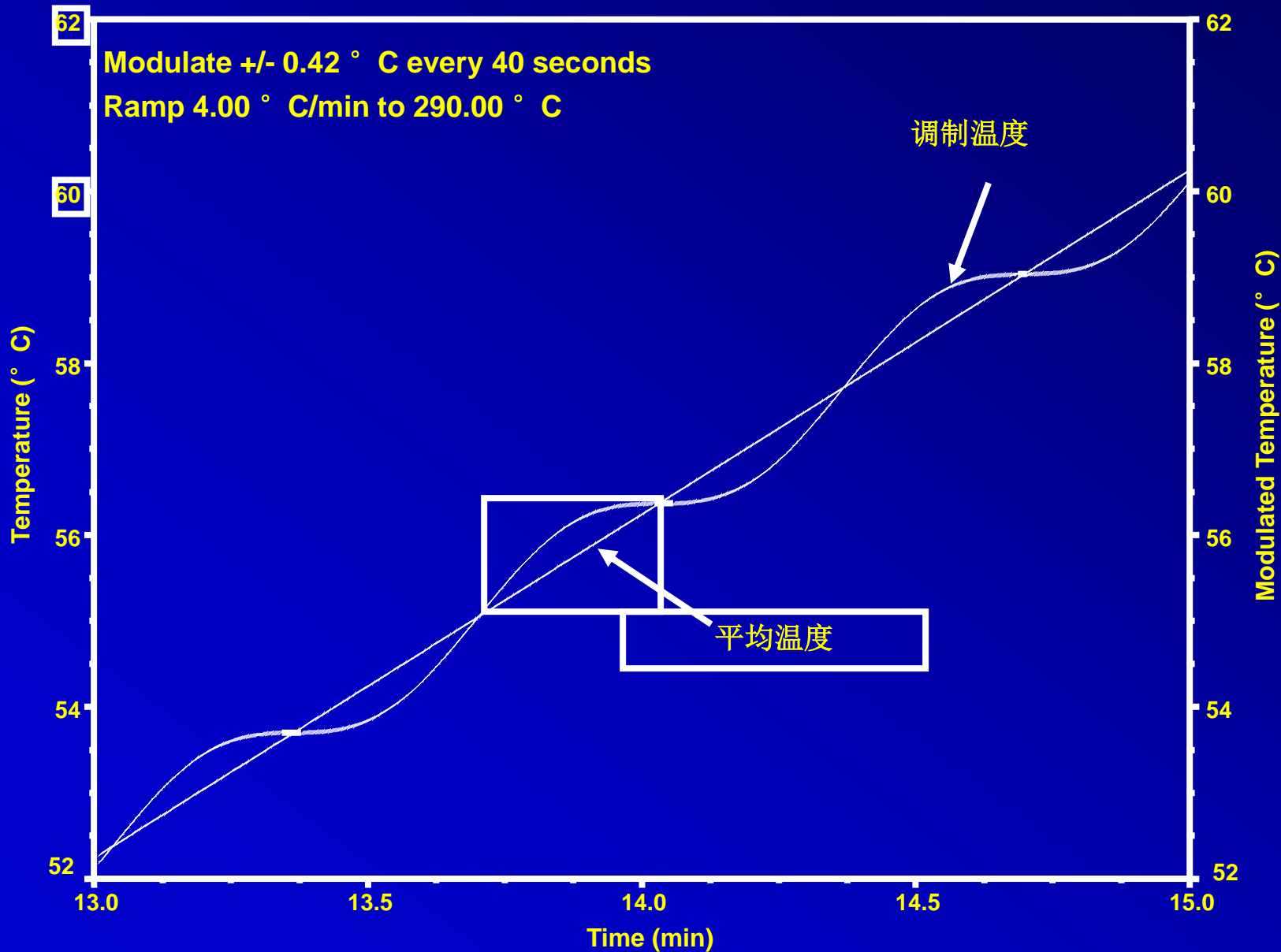
MDSC® 测量什么？

- MDSC 将热流分解成与变化的升温速率相关和不相关的两部分
- MDSC将变化的升温速率叠加在线性的升温速率上是为了测量与变化的升温速率相关的热流
- 一般来讲, 只有热容与熔融的变化与变化的升温速率相关.

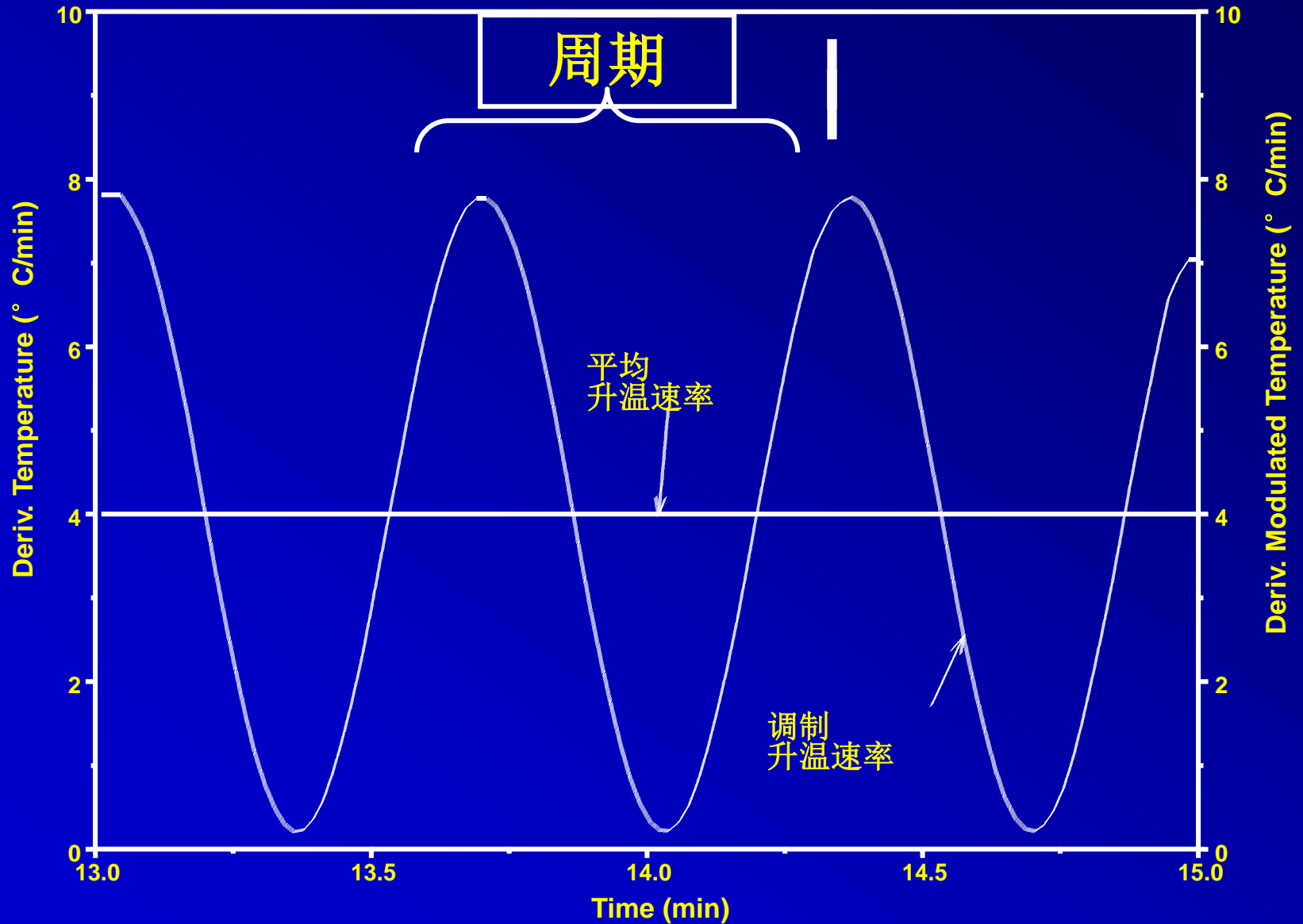
MDSC[®] 原理

- MDSC[®] 同时采用两种升温速率
 - 平均升温速率
 - 提供平均升温速率，它相当与普通标准 DSC @ 在同样升温速率下的信号
 - 调制升温速率
 - 目的是为了在得到热流信号的同时得到热容的信号

平均 & 调制温度信号



平均 & 调制升温速率



调制DSC[®] 不同成分的概念

- **MDSC[®] Data Signals**

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t)$$

总热流 = 可逆热流 + 不可逆热流

可逆热流
Reversing
Transition
s

- 热容Heat Capacity
- 玻璃化转变Glass Transition
- 大部分的熔融Most Melting

调制DSC® 不同成分的概念

- **MDSC® Data Signals**

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t)$$

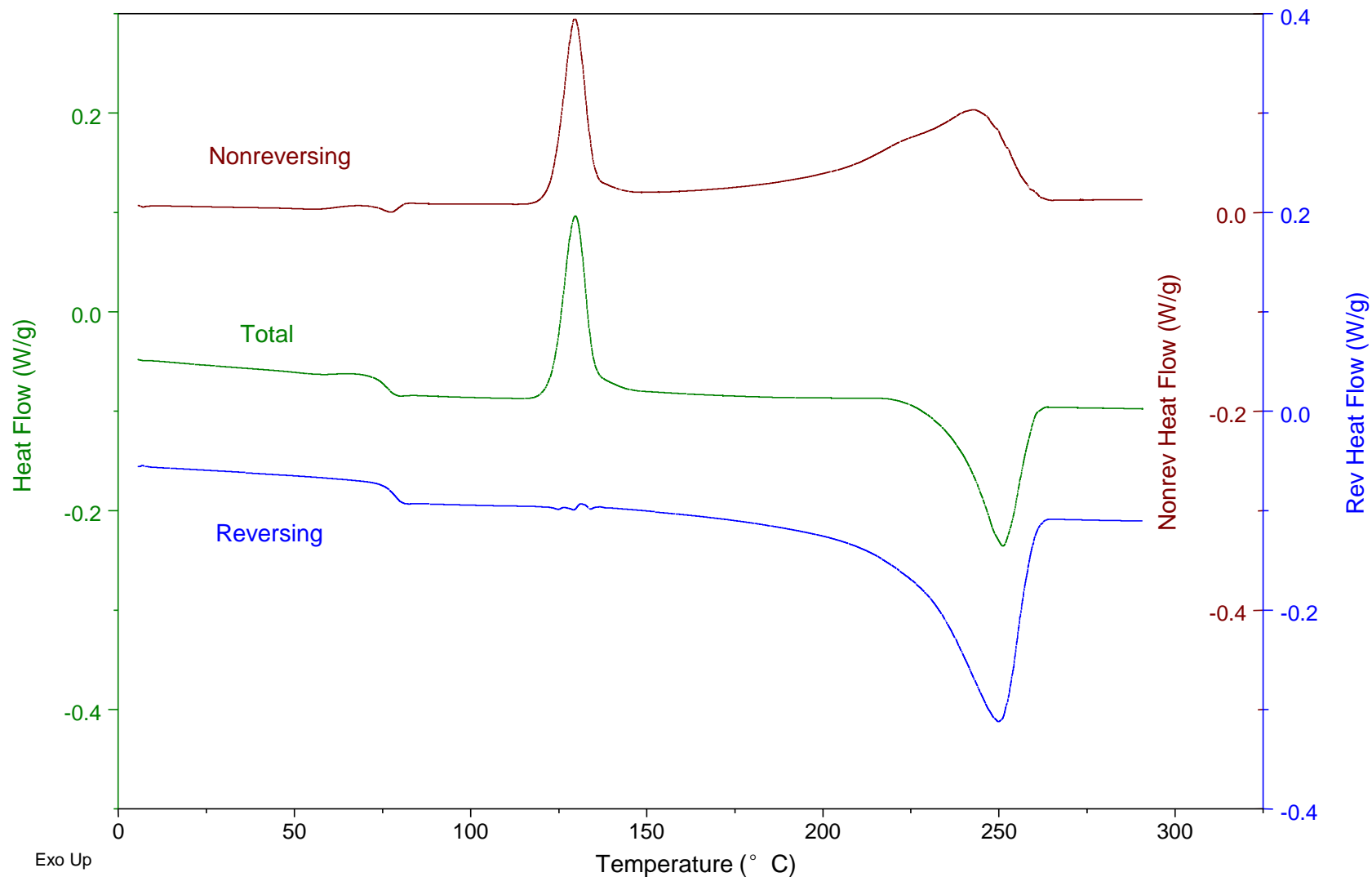
总热流 = 可逆热流 + 不可逆热流

不可逆转变



- 热焓松弛 **Enthalpic Recovery**
- 挥发 **Evaporation**
- 结晶 **Crystallization**
- 热固化 **Thermoset Cure**
- 蛋白质变性 **Protein Denaturation**
- 淀粉糊化 **Starch Gelatinization**
- 分解 **Decomposition**
- 部分熔融 **Some Melting**

MDSC® 无定形 PET



何时 & 为什么运行 MDSC®?

- 我需要比热信息吗?
- 转变是一个比热相关的现象吗?
- 有被其他效应掩盖的现象吗?
- 存在对于标准DSC来讲很微弱或很宽的转变吗?
- 是否需要更高的灵敏度或分辨率吗?
- 比热会在恒温条件下随着时间而变化吗（比如恒温固化）?

何时 & 为什么运行 MDSC®?

- 对于熔融和结晶 –
 - 如果熔融过程看起来正常 (单个吸热峰) 并且在加热时无明显的结晶, 就不必采用 MDSC
 - 然而, 如果熔融过程很复杂, 或很难确定样品是否在加热时存在结晶, 采用MDSC
- 如果想得到比热 (C_p) – 运行MDSC
 - 通过常规DSC得到比热 (Q1000 由于直接比热的测量是个例外)
 - 采用较高的升温速率, $>10^\circ \text{ C/min}$
 - 需要三个实验
 - 基线
 - 参考样 (蓝宝石)
 - 样品

普通 DSC 的局限性

1. 不可能在单个 DSC 的实验中同时提高灵敏度和分辨率
 - 升温速率快，灵敏度提高，分辨率下降
 - 升温速率慢，分辨率提高，灵敏度下降
 - MDSC® 可以解决这个问题是因为他有两个升温速率
2. 基线弯曲度和漂移限制了 DSC 检测弱转变的灵敏度
 - MDSC® 消除了基线弯曲度和漂移是在于热容信号的取得是采用如下等式：

$$C_p = \frac{\text{调制热流振幅}}{\text{调制升温速率振幅}} \times K$$

$$\text{可逆热流} = C_p \times \text{平均升温速率}$$

3. 图谱很难解释

- 因为DSC测量的是总热流
- MDSC® 不仅仅提供总热流，而且包括热容的信号和动力学组分

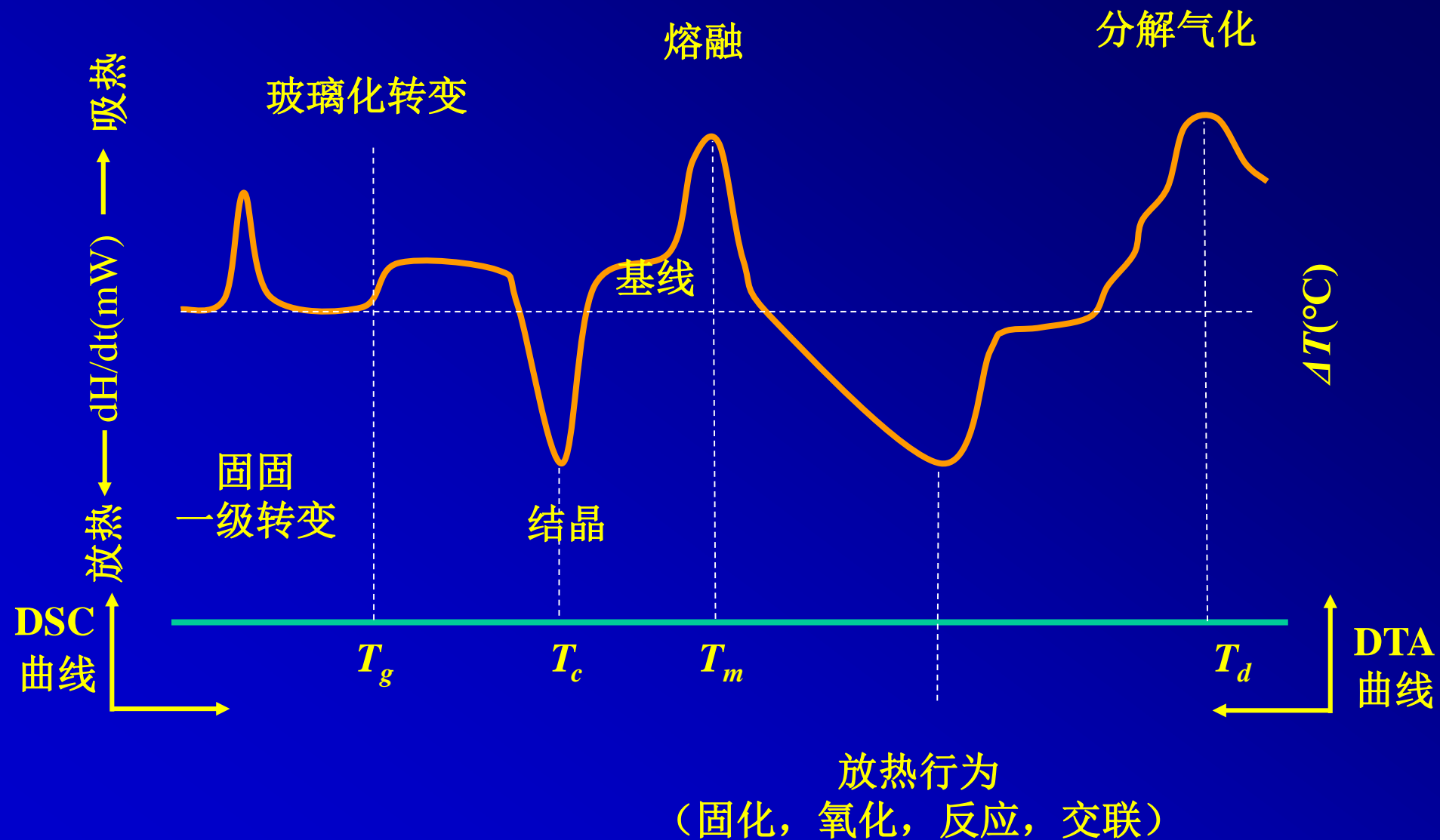
4. 很难通过普通DSC准确测量聚合物的结晶度.

— 准确测量结晶度，需要：

- 确定真正热容基线
- 定量测量在加热过程中有多少结晶在继续发展

示差扫描量热测定时记录的热谱图称之为DSC曲线，其纵坐标是试样与参比物的功率差 dH/dt ，也称作热流率，单位为毫瓦（mW），横坐标为温度（T）或时间（t）。

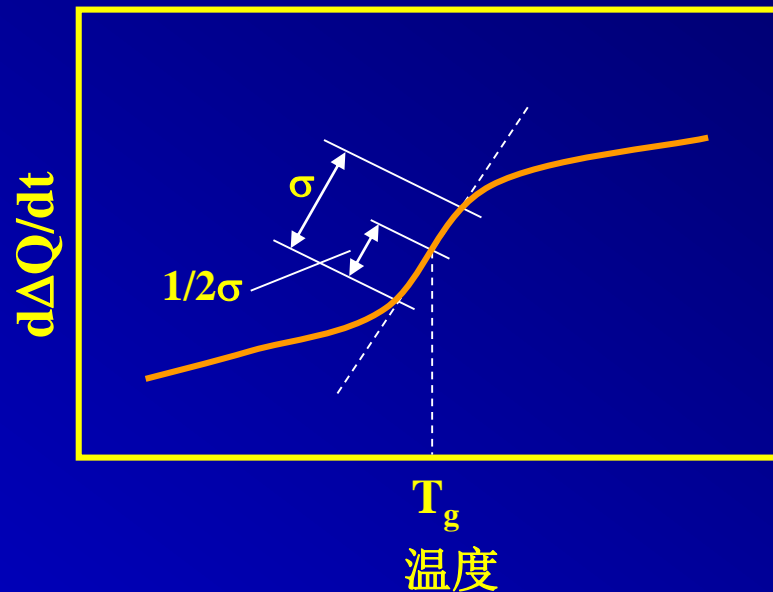
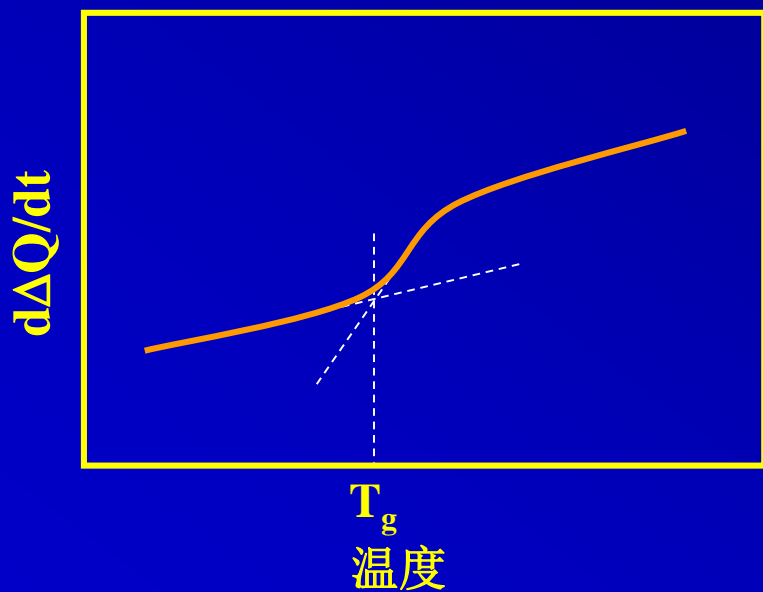
一般在DSC热谱图中，吸热(endothermic)效应用凸起的峰值来表征(热焓增加)，放热(exothermic)效应用反向的峰值表征(热焓减少)。



DSC: What DSC Can Tell You

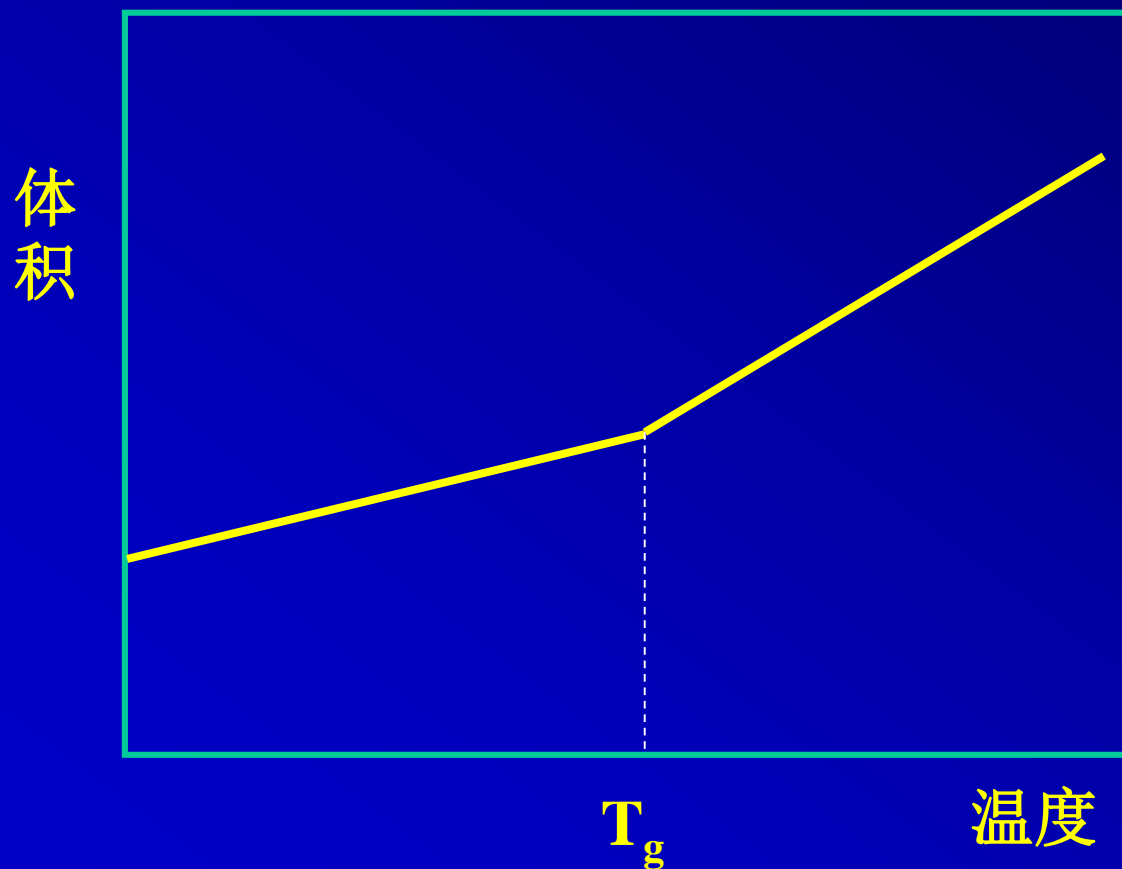
- **Glass Transitions** (玻璃化转变, T_g)
- **Melting and Boiling Points** (熔点和沸点)
- **Crystallization time and temperature** (结晶时间和温度)
- **Percent Crystallinity** (结晶度)
- **Polymorphism** (多种形态)
- **Heats of Fusion and Reactions** (熔化和反应热)
- **Specific Heat** (比热)
- **Oxidative/Thermal Stability** (氧化/热稳定性)
- **Rate and Degree of Cure** (固化速率和程度)
- **Reaction Kinetics** (反应动力学)
- **Purity** (纯度)

玻璃化转变温度的测定



从DSC曲线上确定 T_g 的方法

玻璃化转变温度前后体积变化率不同

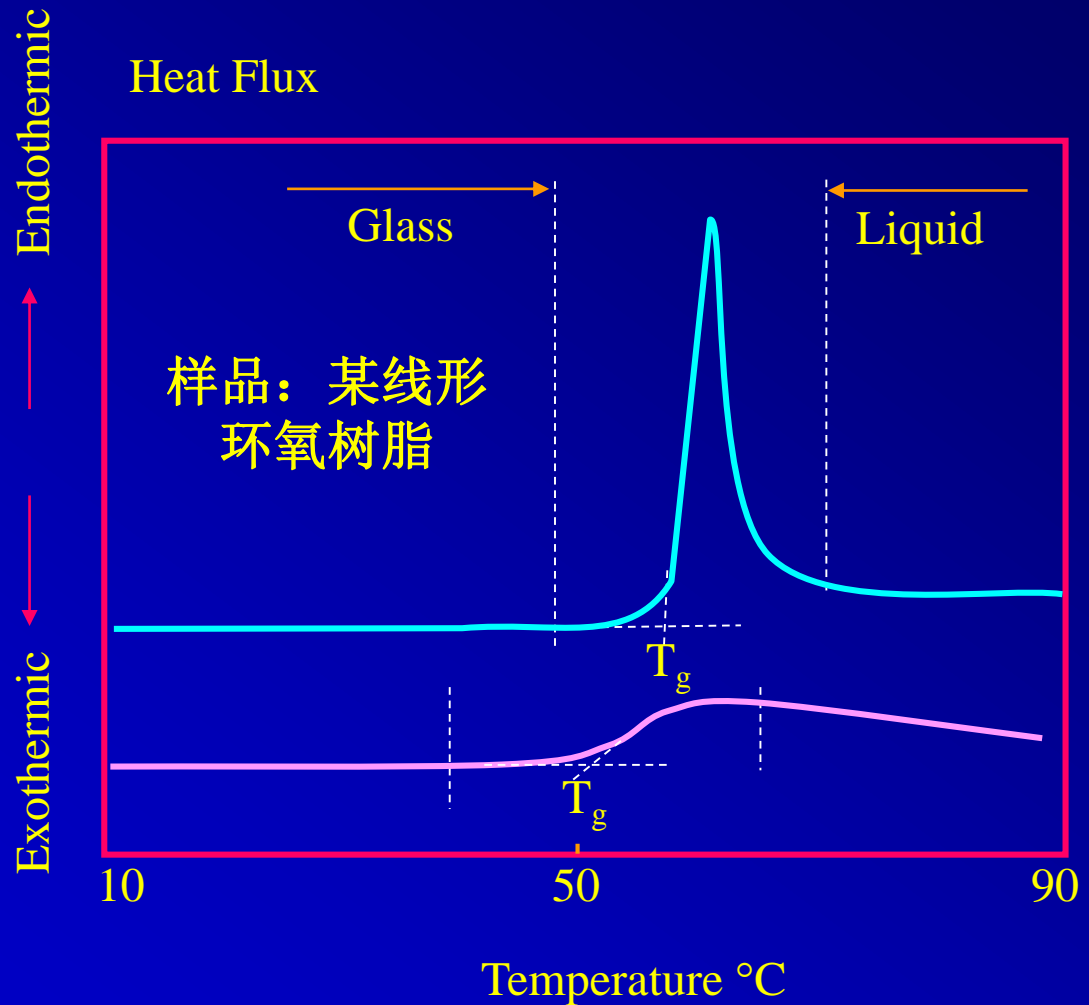


热焓松弛对 T_g 测定的影响

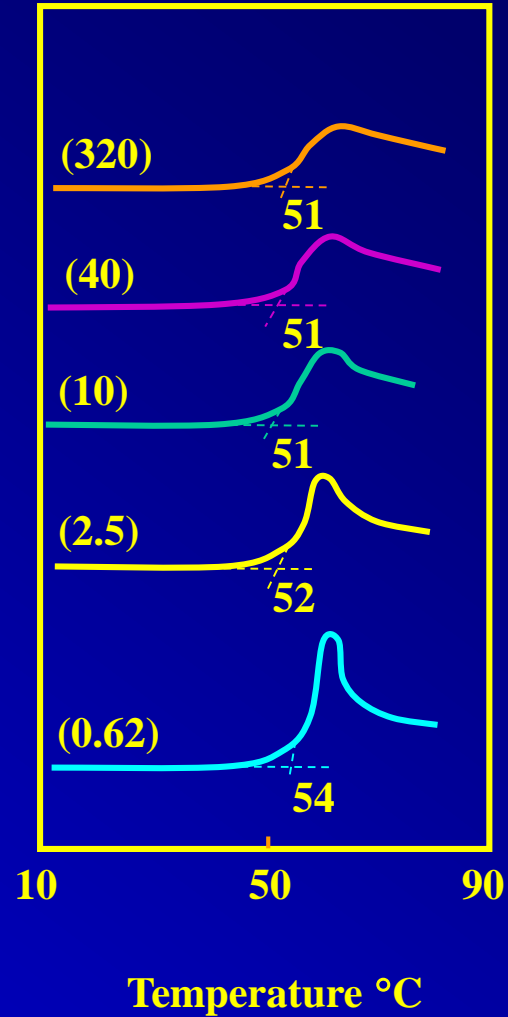
20°C/min

上曲线：无预处理

下曲线：
150°C保温
1min, 迅速冷却
至室温
(320°C/min)

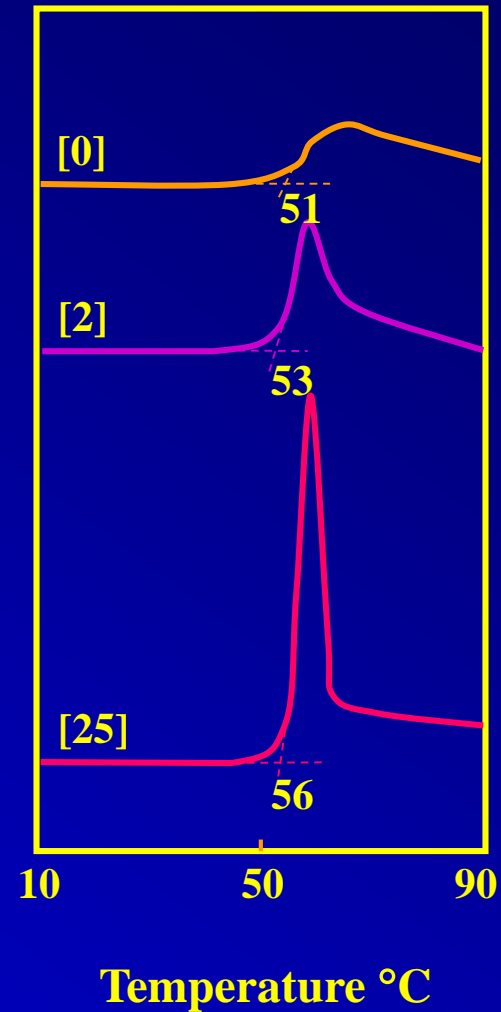


样品冷却速率对 T_g 测定的影响



150°C预热后以() °C/min冷却速率降到 T_g 以下再测定

样品放置时间对 T_g 时间的影响



从150°C以320°C/min降到室温后放置[]天再测定

T_g 测定的推荐程序

- 样品用量10~15 mg
- 以20°C/min加热至发生热焓松弛以上的温度
- 以最快速率将温度降到预估 T_g 以下50°C
- 再以20°C/min加热测定 T_g
- 对比测定前后样品重量，如发现有失重则重复以上过程

熔融与结晶

表征熔融的三个参数:

T_m : 吸热峰峰值

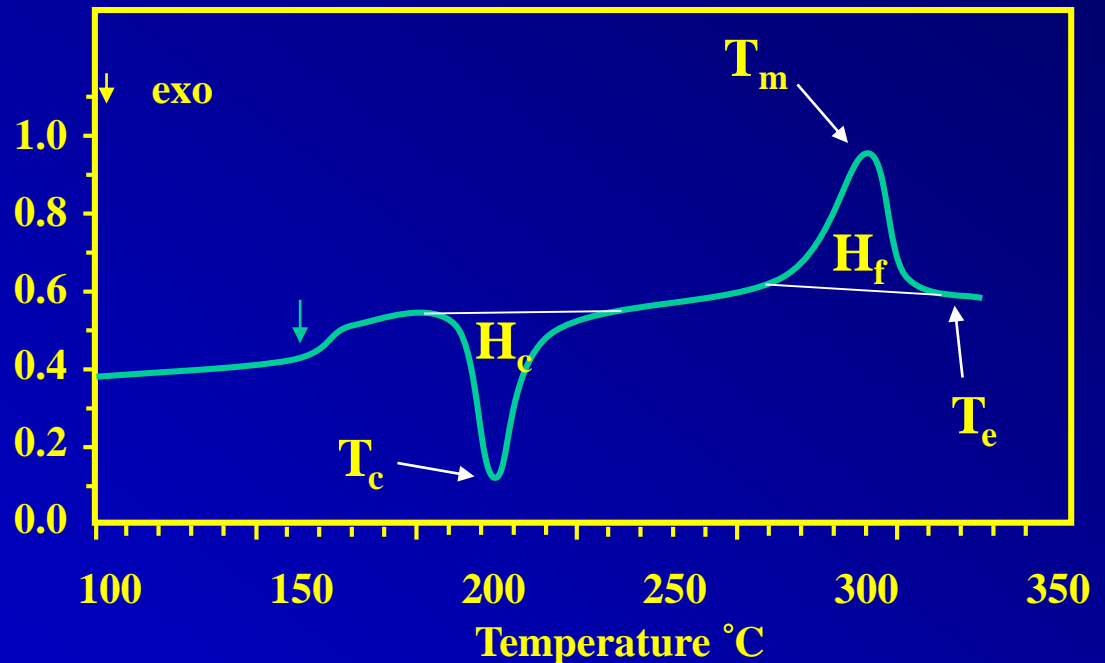
H_f : 吸热峰面积

T_e : 熔融完全温度

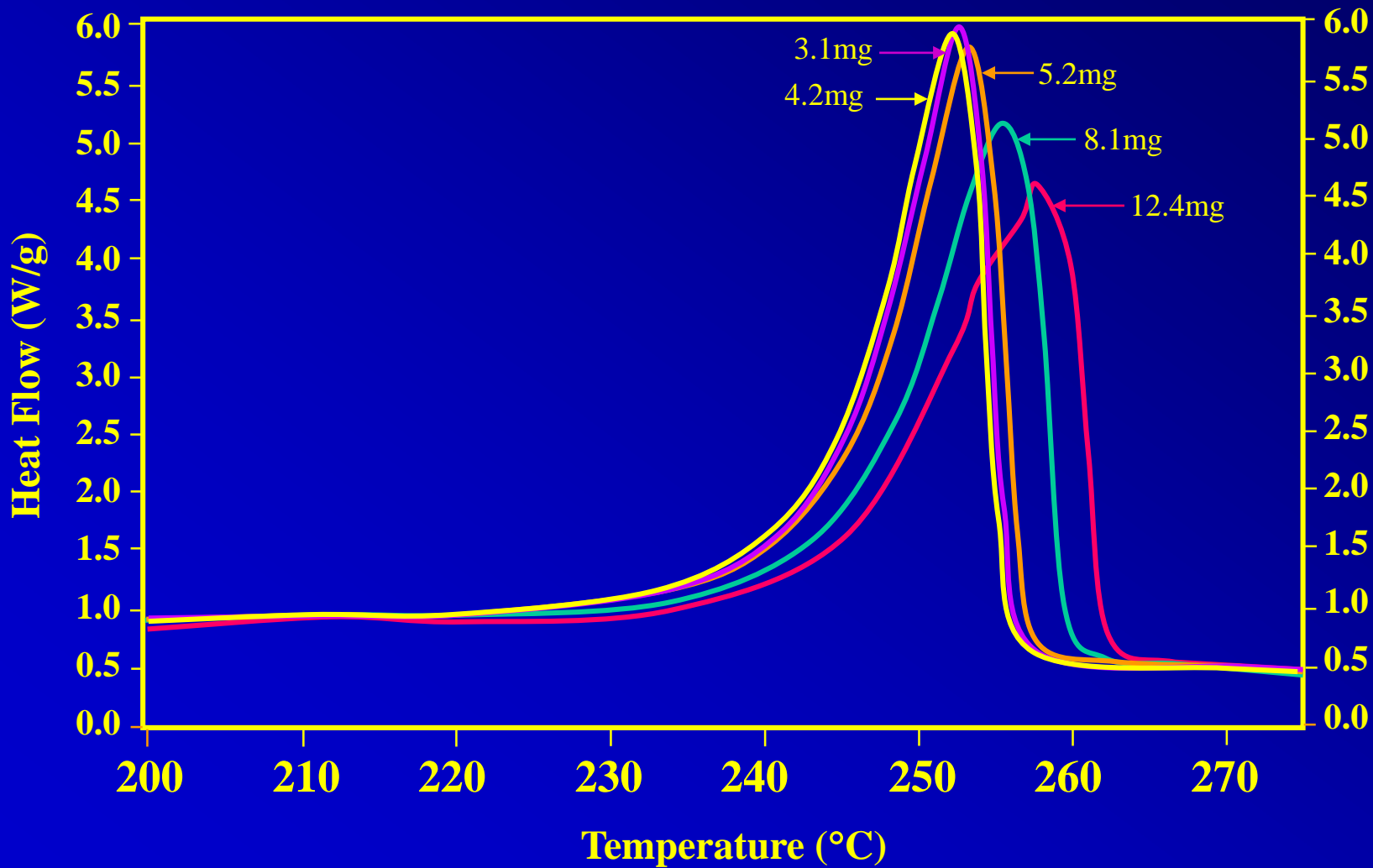
表征结晶的两个参数:

T_c : 放热峰峰值

H_c : 放热峰面积



样品量与 T_m 值的关系



结晶与熔融点必须反复循环加热—冷却，才能得到可重复数据。

T_m 与 T_c 测定的重复性在 $\pm 3^\circ\text{C}$ 左右

这一误差比 T_g 测定要高

DSC测试影响因素

1. 仪器因素:

炉子的形状结构与尺寸，坩埚材料与形状，热电偶位置与性能

2. 实验条件因素:

升温速率、气氛

3. 试样因素:

用量、粒度

一、仪器因素的影响

- 1) 仪器加热方式、炉子形状、尺寸等，会影响DSC曲线的基线稳定性。
- 2) 样品支持器的影响
- 3) 热电偶的影响
- 4) 仪器电路系统工作状态的影响

二、实验条件的影响

1. 升温速率 ϕ

- 影响峰的形状、位置和相邻峰的分辨率。
- 升温速率越大，峰位向高温方向迁移，峰变尖锐。使试样分解偏离平衡条件的程度也大，易使基线漂移，并导致相邻两个峰重叠，分辨力下降。
- 慢的升温速率，基线漂移小，使体系接近平衡条件，得到宽而浅的峰，也能使相邻两峰更好地分离，因而分辨力高。但测定时间长，需要仪器的灵敏度高。

2. 气氛的影响

- 不同性质的气氛如氧化性、还原性和惰性气氛对曲线影响很大的。
- ✓ 如：在空气和氢气的气氛下对镍催化剂进行热分析，所得到的结果截然不同。
- ✓ 在空气中镍催化剂被氧化而产生放热峰。

气氛—不能与试样反应，动态优于静态。

高传热系数气体（如 H_2 、 He ）分辨率高；
低传热系数气体（如真空）灵敏度高。

三、试样的影响

- ✓ 在DSC中试样的热传导性和热扩散性都会对DSC曲线产生较大的影响，若涉及气体参加或释放气体的反应，还和气体的扩散等因素有关，显然这些影响因素与试样的用量、粒度、装填的均匀性和密实程度以及稀释剂等密切相关。

样品皿的封压：底面平整、样品不外露
合适的样品量：灵敏度与分辨率的折中

1. 试样用量的影响

- ✓ 试样用量大，易使相邻两峰重叠，分辨力降低。
- ✓ 一般尽可能减少用量，过多会使样品内部传热慢、温度梯度大，导致峰形扩大和分辨率下降。
- ✓ 最大大至毫克。

2. 试样粒度的影响

- ✓ 粒度会影响峰形和峰位，尤其对有气相参与的反应。
- ✓ 通常采用小颗粒样品，样品应磨细过筛并在坩埚中装填均匀。
- ✓ 同一种试样应选应相同的粒度。