

DSC 原理与测试方法

DSC 与 DTA

讲 DSC，就不得不先聊聊 DTA(Differential Thermal Analysis, 差热分析法)。DSC 和 DTA 都可定性研究试样的热变化，但 DTA 对热效应测量的灵敏度和精确度都不理想。为了克服 DTA 的缺点，DSC 应运而生

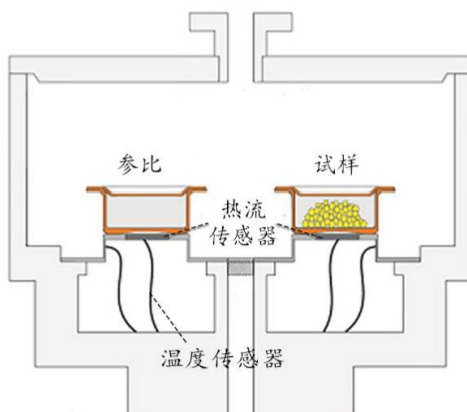
一、基本原理

差示扫描量热 (Differential scanning calorimetry, 简称 DSC) 是在程序控温过程中，通过检测器定量测出试样吸收或放出的热量，研究试样的热变化 (熔化, 分解, 交联等)。

典型应用：

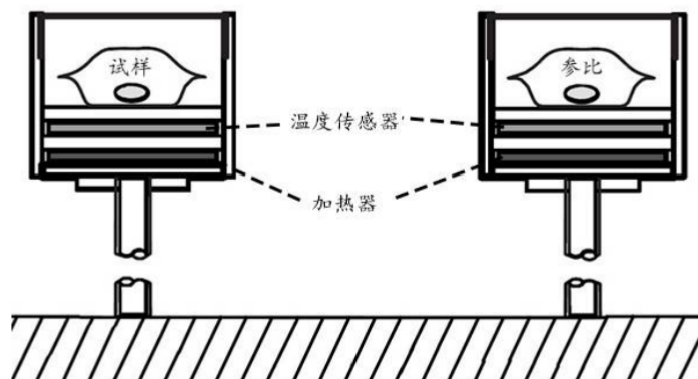
- 玻璃化转变
- 熔融、结晶
- 熔融热、结晶热
- 共熔温度、纯度
- 物质鉴别
- 多晶型
- 相容性
- 热稳定性、氧化稳定性
- 反应动力学
- 热力学函数
- 液相、固相比例
- 比热

根据测量方法的不同，DSC 可分为热流型 DSC 和功率补偿型 DSC。



图一：热流型 DSC 的仪器构造简图

热流型 DSC，通常也被认为是定量的 DTA，它的仪器构造如图一。试样和参比都在一个加热板上加热，通过热流检测器（一种热阻）可以测出参比和试样之间的热流差，从而准确定量，这也是 DSC 较之 DTA 的高级之处。



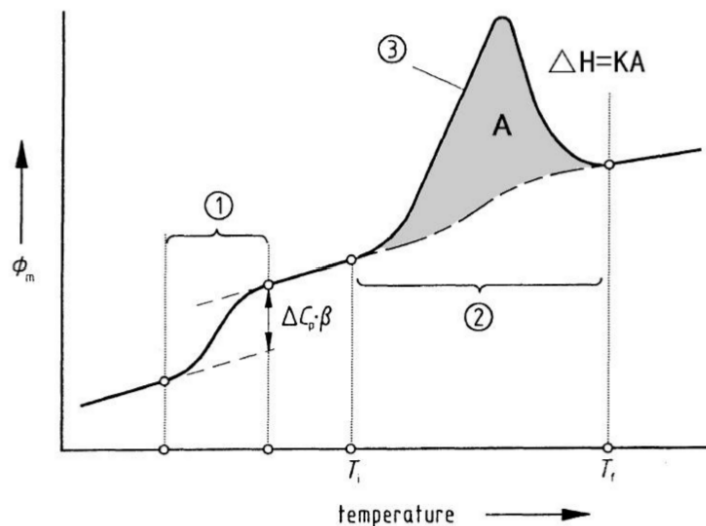
图二：功率补偿型 DSC 仪器构造简图

功率补偿型 DSC 的仪器构造如图二，其要求试样与参比的温度不论试样吸热或放热都要相同。为此，在试样和参比下面除设有测温元件外，还设有加热器，借助加热器随时保持试样和参比物之间温差为零，同时记录加热器的热输出，即可测得热流差。

二、DSC 曲线

测量最终得到的是以样品吸热或放热的速率（ dH/dt 或 Φ ）为纵坐标，以温度（ T ）或时间（ t ）为横坐标的 DSC 曲线。

下面以一个简单的例子介绍 DSC 曲线（图三）：



图三：出现热容变化与放热峰的 DSC 曲线

图三中①这里出现的基线台阶所代表的是试样在加热过程中出现了热容变换（一般是玻璃化转变过程），而热容改变量的计算公式为：

$$\Delta \Phi = \Delta C \cdot \beta$$

其中， $\Delta \Phi$ 是指变化前后的热流量 Φ 的变化量， ΔC 是指热容变化， β 是指常数，可通过实验测得。

②处虚线指的是基线。基线及峰面积的确定见下文详解。这里的基线同样是以台阶的形式出现，可以认为出现了热容的变化。

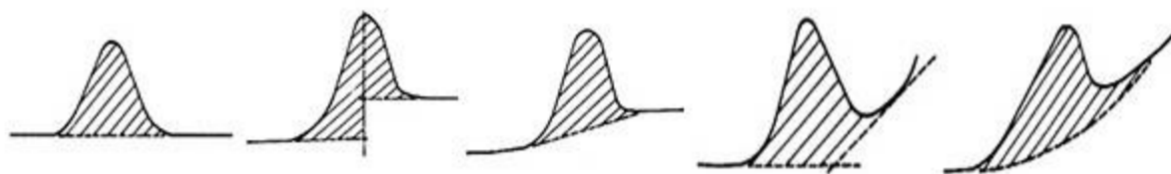
③处的峰是指放热峰（不同仪器测得的 DSC 曲线放热方向可能不同，需注意）。由扣除基线之后所得到的峰面积 A 可得到热变化焓 ΔH ：

$$\Delta H = K \cdot A$$

其中 K 是量热参数，可以通过实验测定。

三、基线和峰面积的确定

DSC 峰面积的确定首先涉及到基线的确定，而不同峰形的基线的确定方法往往不同，此过程往往需要考虑热变化过程中的热容变化。可以用一张示意图来说明常用的峰面积和基线的确定方法：



图四：一些常见的确定基线与峰面积的方法

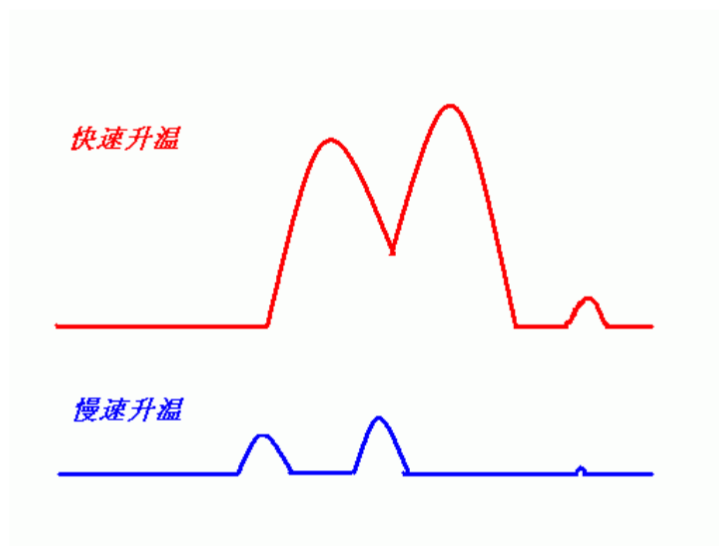
需要注意的是，一些复杂的峰基线确定方法并不是绝对的，文献上并没有对基线的确定有明确规定，这也是 DSC 在定性分析上的争议所在。而令人高兴的是，DSC 测试软件都可以很简单地确定基线和峰面积

四、DSC 实验小技巧

主要有如下几点：升温速率、样品用量、制样方式、实验气氛、坩埚的选取、样品温度控制（STC）、DSC 基线。

升温速率有哪些影响，有没有标准的升温速率？

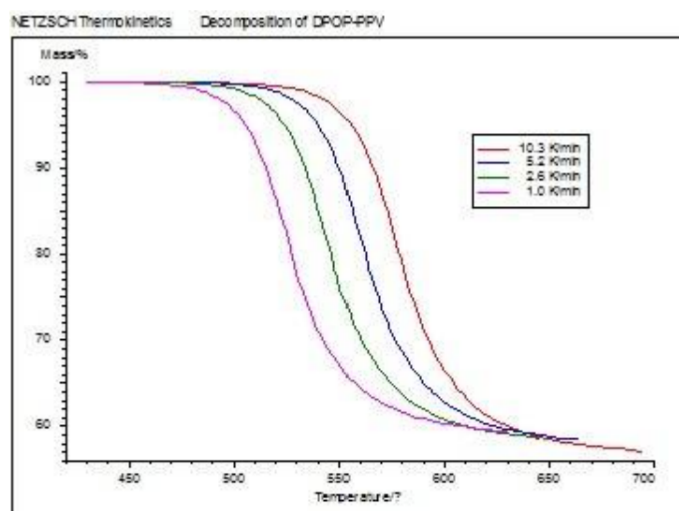
快速升温	慢速升温
使 DSC 峰形变大	有利于相邻峰或相邻失重平台的分离
特征温度向高温漂移	DSC/DTA 峰形较小
相邻峰或失重台阶的分离能力下降	_____



热分析领域常用而标准的升温速率是 10K/min

利用多个不同升温速率下得到的一系列测试结果，可进行动力学分析

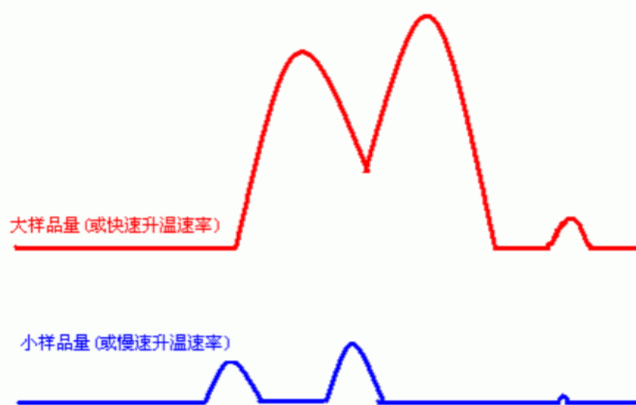
在存在竞争反应路径的情况下，不同的升温速率得到的终产物组成可能不同



一般 DSC 测试需要多少样品，样品量对 DSC 测试有哪些影响呢？

并不是说样品量多或者少就一定好，这个与目标分析结果有关

样品量小	样品量大
所测特征温度较低，更“真实”	峰值温度向高温漂移
有利于气体产物扩散	样品内温度梯度较大，气体产物扩散亦稍差
相邻峰（平台）分离能力增强	峰分离能力下降
DSC 峰形也较小	峰形加宽
—————	能增大 DSC 检测信号



- 一般情况下，以较小的样品量为宜。热分析常用的样品量为 5 ~ 15mg。
- 在样品存在不均匀性的情况下，可能需要使用较大的样品量才具有代表性。

在 DSC 测试表征过程中，如何同时选择合适的升温速率和样品量呢？

- (1) 提高对微弱的热效应的检测灵敏度：提高升温速率，加大样品量；
- (2) 提高微量成份的热失重检测灵敏度：加大样品量；
- (3) 提高相邻峰（失重平台）的分离度：慢速升温速率，小的样品量。

对于不同条件的 DSC 样品，如何选择合适的制样方式？

- (1) 块状样品：建议切成薄片或碎粒；
- (2) 粉末样品：使其在坩埚底部铺平成一薄层；
- (3) 堆积方式：一般建议堆积紧密，有利于样品内部的热传导；对于有大量气体产物生成的反应，可适当疏松堆积。

DSC 测试的气氛分哪些类，有何应用区别？

气氛主要是动态气氛、静态气氛和真空 3 类，可以从以下三点来分别

- (1) 从保护天平室与传感器、防止分解物污染的角度，一般推荐使用动态吹扫气氛；
- (2) 对于高分子 TG 测试，在某些场合使用真空气氛，能够降低小分子添加剂的沸点，达到分离失重台阶的目的；
- (3) 若需使用真空或静态气氛，须保证反应过程中的释出气体无危害性。

DSC 测试的常用气氛和特殊气氛有哪些？

常用气氛：

N₂: 常用惰性气氛

Ar: 惰性气氛，多用于金属材料的高温测试。

He: 惰性气氛，因其导热性好，有时用于低温下的测试

Air: 氧化性气氛，可作反应气氛

O₂: 强氧化性气氛，一般用作反应气氛

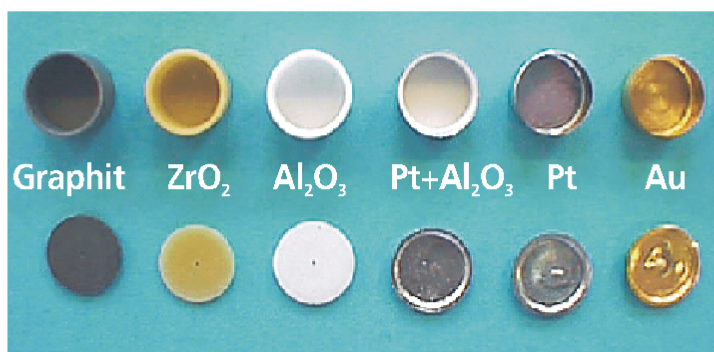
特殊气氛（如 H₂、CO、HCl 等）；

考虑气氛在测试所达到的最高温度下是否会与热电偶、坩埚等发生反应，注意防止爆炸和中毒。

通过改变测试气氛（如真空-氮气-空气），有助于深入剖析材料成分。

DSC 都有哪些坩埚，他们有什么区别？

为了适应千变万化的各种样品，避免样品与坩埚材料之间的不相兼容，设备配备了多种不同材质不同特点的坩埚，其中几种坩埚图示如下：



常用坩埚：Al, Al₂O₃, PtRh

其它坩埚：PtRh+Al₂O₃, Steel, Cu, Graphite, ZrO₂, Ag, Au, Quartz 等

压力坩埚：中压坩埚，高压坩埚

Al 坩埚	传热性好，灵敏度、峰分离能力、基线性能等均佳 温度范围较窄 (< 600℃) 用于中低温型 DSC 测试 可用于比热测试
PtRh 坩埚	传热性好，灵敏度高、峰分离能力、基线性能佳 温度范围宽广 适于精确测量比热 易与熔化的金属样品形成合金 清洗与回收：可使用氢氟酸浸泡清洗
Cu 坩埚	对塑料的氧化有催化作用，有时用于氧化诱导期 (O.I.T.) 测试
中压与高压坩埚	适用：挥发性液体样品，液相反应，需要维持气体分压的封闭体系反应 中压坩埚最高使用压力 20bar 高压坩埚为 100bar 温度较低、挥发物压力不太大时，可用密闭压制的 Al 坩埚代替

首先要知道坩埚加盖的优缺点以及坩埚盖扎孔的目的

优点	缺点	扎孔的目的
有利于体系内部温度均匀	减少了反应气氛与样品的接触	保证样品与气氛一定接触
减少辐射效应与样品颜色的影响	产物气体不易带走	允许一定程度的气固反应
防止微细样品粉末飞扬，或在抽取真空过程中被带走	导致反应体系压力较高	允许气体产物随动态气氛带走
有效防止传感器受到污染		保持坩埚内外压力平衡

- (1) 物理效应测试（熔融、结晶、相变等 DSC 测试），通常选择加盖坩埚；
- (2) 未知样品，出于安全性考虑，通常选择加盖坩埚；
- (3) 气固反应（如氧化诱导期测试或吸附反应），使用不加盖敞口坩埚；
- (4) 液相反应，易挥发样品，使用加盖压制 Al 坩埚、中压或高压坩埚；
- (5) 有气体生成的反应（包括多数分解反应）或偏重于 TG 的测试，在不污染损害样品支架的前提下，根据实验需要，进行加盖与否的选择。

如何测试一些较微弱的、在常规条件下不易测出的玻璃化转变？

按照一般的热分析规律，可考虑加大样品量与使用较快一些的升温速率。

对于半结晶性的高分子材料，咱们三步走：

- (1) 先升过熔点使样品充分熔融；
- (2) 随后淬冷至玻璃化温度以下；
- (3) 再次升温时玻璃化转变较为明显。

五、注意事项

DSC 在操作过程中有哪些要特别注意的地方？

- (1) 仪器可一直处于开机状态，尽量避免频繁开机关机
- (2) 仪器应至少提前 1 小时开机
- (3) 尽量避免在仪器极限温度附近进行恒温操作
- (4) 试验完成后，必须等炉温降到 200 °C 以下后才能打开炉体
- (5) 测试样品及其分解物不能对传感器、热电偶造成污染

具体措施：实验前应对样品的组成有大致了解，如有危害性气体产生，实验要加大吹扫气的用量

- (6) 测试样品及其分解物绝对不能与测量坩锅发生反应

具体为：铝坩锅测试，测试终止温度不能超过 600 °C；
绝对避免使用铂坩锅进行测试金属样品；
金属样品的测试需查蒸气压 ~ 温度表格。

炉体如果已发生污染，该如何处理？

- (1) 使用棉花棒蘸上酒精轻轻擦洗；
- (2) 使用大流量惰性吹扫气氛空烧至 600 °C；
- (3) 在日常使用温度范围内进行基线的验证测试，若基线正常无峰，传感器一般仍可继续使用；
- (4) 使用标样 In 与 Zn 进行温度与灵敏度的验证测试，若温度与热焓较理论值发生了较大偏差，需要重新进行校正。