

热分析的基础与应用

株式会社 日立高新技术科学
分析应用技术部 大久保信明



上海浦东新区张江高科技园区碧波路690号2号楼102室(201-203)

TEL: (86)-21-5027-3533 FAX: (86)-21-5027-3733

<http://www.hitachi-hightech.com/hig/>

本书所载之内容如有变更，恕不预先通知，敬请谅解。无论是否由于使用本书所产生的连带损失（经营利益的损失、经营的中断），日立仪器（上海）有限公司均不承担任何责任。本书著作权属于日立仪器（上海）有限公司，未经本公司许可，禁止复印/复制本书的部分或者全部内容。

Copyright © Hitachi Instruments (Shanghai) Co., Ltd. 2016

目 录

1. 前言	1
2. 热分析的概要	1
2-1 热分析的定义	1
2-2 典型的热分析技术	2
2-3 热分析曲线的概念	2
3. 热分析的原理	3
3-1 差热分析 DTA 的原理	3
3-2 差示扫描量热分析 DSC 的原理	4
3-3 热重分析 TG 的原理	5
3-4 热机械分析 TMA 的原理	6
4. 应用示例	7
4-1 DSC 的应用示例	7
4-1-1 聚苯乙烯的玻璃化转变的测量	7
4-1-2 聚乙烯的熔融测量	8
4-1-3 比热容测量	9
4-2 TG/DTA 的应用示例	10
4-2-1 聚合物的热分解	10
4-2-2 橡胶成分的定量分析	10
4-2-3 动力学分析	11
4-3 TMA 的应用示例	12
4-3-1 聚氯乙烯的玻璃化转变测量	12
4-3-2 软化温度的测定	12
4-3-3 热膨胀, 热收缩的异向性	13
5. 结束语	14
参考文献	14

1. 前言

与其它分析方法相比，热分析方法研究的历史较为久远，1887年，勒夏特利埃(Le Chatelier)就着手研究差热分析，1915年，日本的本多光太郎开创了热重分析(热天平)。之后，随着电气、电子技术、机械技术的发展，热分析仪器迅速地得到了普及，加之，由于最近该仪器的自动化，计算机化程度的不断提高，热分析技术已作为通用的分析技术之一已被广泛的应用。

热分析技术涉及众多领域，以化学领域为首，热分析技术已广泛应用于物理学、地球科学、生物化学和药学等领域。起初，在这些领域中，热分析主要用于基础性研究。随着研究成果的不断积累，扩大，现已被用于应用开发，材料设计，以及制造工序中的各种条件的研究等生产技术方面。近年来，ISO/JIS及ASTM等的试验标准，药典等的法定分析法中有些也采用了热分析技术。同时，在产品的出厂检验、产品的验收检查等质量管理和工艺管理领域，热分析也已成为最重要的分析方法之一。作为热分析技术的最常用的方法，本章主要介绍差热分析(DTA)，差示扫描量热分析(DSC)，热重分析(TG)及热机械分析(TMA)的基本原理以及各种测量技术的典型应用示例。

2. 热分析的概要

2-1 热分析的定义

根据国际热分析协会(International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry:ICTAC)的定义，热分析为：

热分析技术是在控制程序温度下，测量物质(或其反应生成物)的物理性质与温度(或时间)的关系的一类技术总称。

图1为根据该定义制作的热分析仪器的结构图。所谓热分析是指，如图1所示将样品放入加热炉中，检测温度发生变化时所发生的各种性能变化的方法。根据要检测不同的物质性能的变化，热分析技术可以分为几种不同的热分析方法。

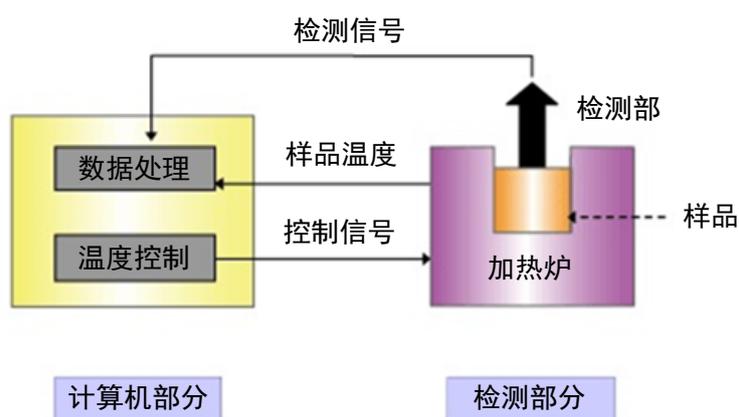


图1 热分析仪器的结构图

2-2 典型的热分析技术

表 1 中列出了各种典型的热分析方法所对应的测量对象(被检测的物理量)及其单位。

表 1 典型的热分析方法

名称	名称	测量对象	测量单位
差热分析	Differential Thermal Analysis : DTA	温差	°C、 μV^*
差示扫描量热分析	Differential Scanning Calorimetry : DSC	热流	W (=J/sec)
热重分析	Thermogravimetry : TG	质量	mg
热机械分析	Thermo Mechanical Analysis : TMA	长度	μm
动态热机械分析	Dynamic Mechanical Analysis : DMA	粘弹性	Pa(=N/m ²)

* 照原始输出对热电的电动势的场合

2-3 热分析曲线的概念

图 2 中以高分子样品为例，表示了利用各种典型的热分析方法获得的曲线。

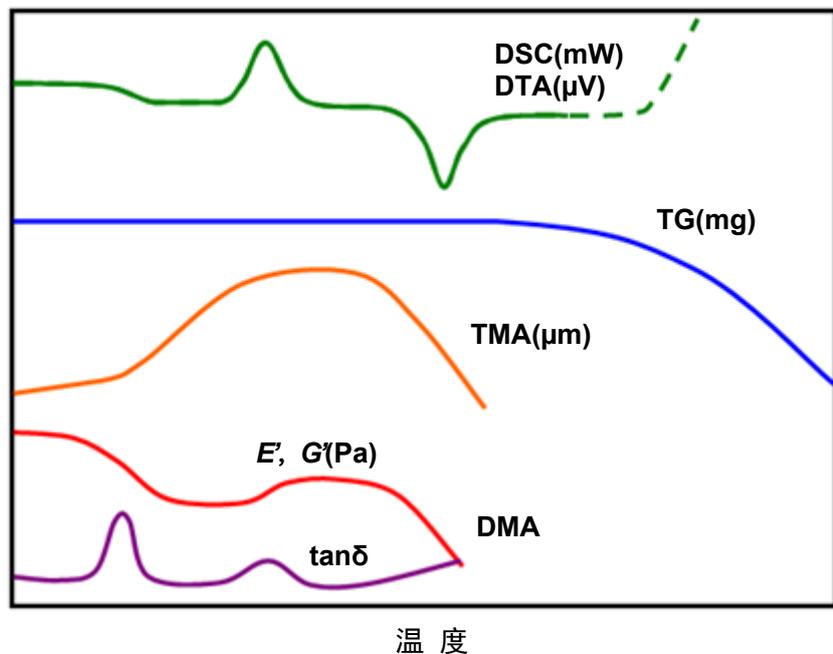
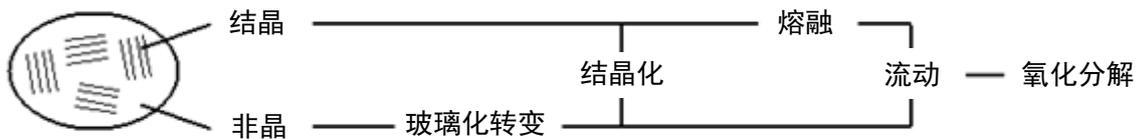


图 2 各类热分析曲线

3. 热分析的原理

3-1 DTA (Differential Thermal Analysis) 的原理

图 3 为 DTA 装置的结构图。DTA 是指按照一定程序控制样品和参比物的温度变化,并将两种物质间的温度差作为温度的关系进行测量的方法。正如图 3 所示那样,DTA 所采用的测量方法是把样品和参比物放入炉内,检测其在升温(或降温)过程中两者间的温差。

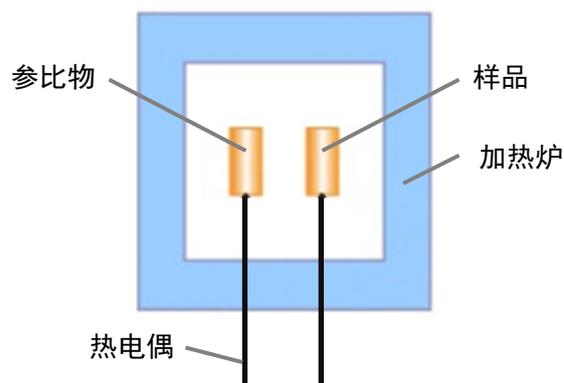


图 3 DTA 装置的结构图

图 4 是将升温过程中的加热炉,样品以及参比物的温度变化(图 4a)和样品与参比物的温差随时间的变化的模型如(图 4b)所示。当开始升温时,由于各自的热容量不同,样品和参比物的温度存在差异。但两者的温度变化均滞后于加热炉的温度上升(图 4a)。因为使用的参比物是在测量范围内几乎不发生热效应变化的物质,所以,将以与加热炉相同的斜率升温。升温过程中,样品在热稳定期间,与参比物之间的温差维持零或某个稳定值。当样品中发生某种热效应变化时,便产生温差变化,如果将此时的温差与时间的关系表示出来,便可按照各种热反应记录下吸热峰,放热峰或阶梯线(图 4b)。例如,当样品发生熔融时,在熔融过程中,样品停止升温,与参比物之间的温差加大,当熔融结束后,又回到原来的温差。在此过程中,记录下吸热峰值,就可以了解物质的熔点。发生其他的转变或分解等时,同样也可以进行检测,从而可以研究,掌握样品所特有的热效应变化。

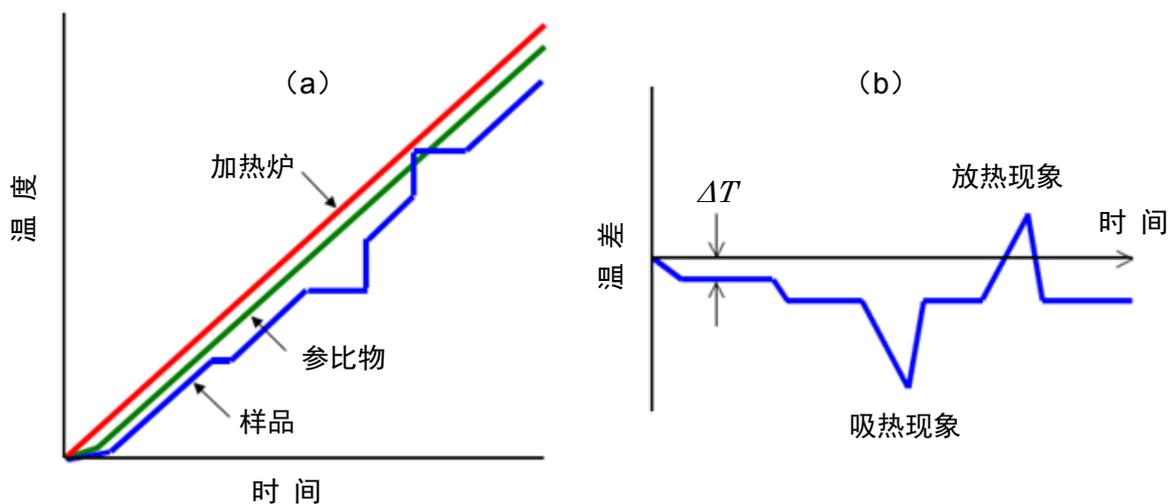


图 4 加热炉、样品及参比物的温度变化(a)和样品与参比物间的温差(b)

3-2 DSC (Differential Scanning Calorimetry) 的原理

图 5 为 DSC 装置的结构图。DSC 是指按照一定程序控制样品和参比物的温度变化，并将输入给两物质的热流差作为温度的关系进行测量的技术。

如图 5 所示，样品及参比物的支架部分经由热阻及均热块（热溜），与加热炉相结合的形式构成 DSC 装置。与加热(或冷却)速度相应的，将一定的热量从样品容器的底部通过热传导输给放在炉内的样品和参比物。这时，流入样品的热流与均热块和支架的温差成正比。与样品相比，均热块具有很大的热容量，因此，当样品发生热变化时，

可吸收(补偿)因该热变化引起的降温或升温，从而使样品与参比物之间的温差保持稳定。因此，单位时间输给样品与参比物的热量差与两个支架的温差成正比，用已知热量的物质，预先校正温差与热量之间的关系，就可以测出未知样品的热量。

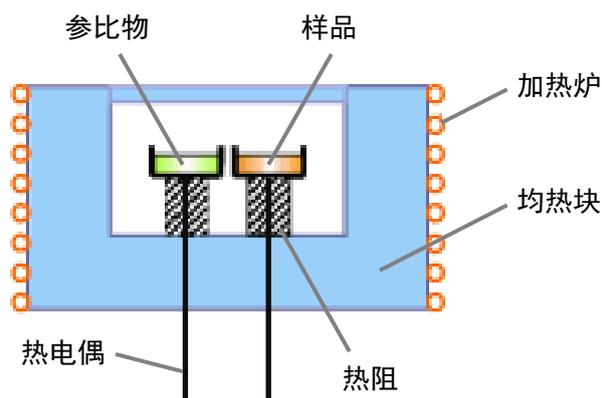


图 5 DSC 装置的结构图

作为参考，表 2 列出了利用 DSC 方法可检测的主要现象。

表 2 利用 DSC 方法可检测的主要现象

现象		可测内容
相转变等	熔融	熔融温度，熔融热
	结晶化	结晶温度，结晶热
	玻璃化转变	玻璃化转变温度 比热变化量
	晶型转变	转变温度，转移热
	蒸发，挥发，升华	蒸发、升华温度
	磁相转变	居里温度
化学反应	固化反应	反应温度，反应热
	氧化反应	氧化温度，反应热
	分解反应	分解温度，分解热
	化学吸附，脱附	吸/脱附温度，吸/脱附
其它	析出	析出温度，热量
	胶状形成	克拉夫特点，热量
	热变性	变性温度，反应热
	凝胶化，糊化	凝胶化/糊化温度
		比热容

3-3 TG (Thermogravimetry) 的原理

TG 是指按照一定程序控制样品的温度变化,并将该样品的质量作为温度的关系进行测量的技术。一般市售的 TG 仪器,较为普及的是与 DTA 进行联用(TG/DTA 同步测量的仪器)。

根据天平与加热炉的位置关系, TG 在结构上大致可分为上盘型,悬吊型及水平型三大类。图 6 为这三种类型 TG 的结构图。下面以水平型为例,介绍水平差动型 TG/DTA 联用测量装置的工作原理。

图 7 为水平差动型 TG/DTA 同步测量装置的结构图。放在样品支架上的样品由加热炉加热。在升温过程中,当样品的重量发生变化时,天平臂倾斜。检测部(光电传感器)检测出此时天平臂的运动,并反馈此信号,使驱动线圈运动,从而使得天平臂始终保持水平状态。而流过驱动线圈的电流与重量变化成正比,所以,如预先对重量与电流的关系进行校正,就可测出未知样品的重量变化。并且,通过安装在各支架上的热电偶,检测样品与参比物的温差,即可同时进行 DTA 测量。

表 3 列出了利用 TG/DTA 同步测量所能检测出的主要现象和 TG 曲线及 DTA 曲线的模型。

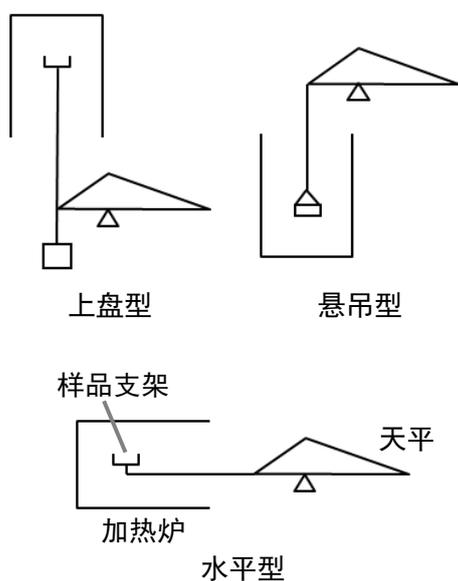


图 6 TG 的种类

表 3 主要现象和 TG 及 DTA 曲线模型

现象	TG	DTA
热分解		
氧化分解		
氧化		
脱水		
蒸发·升华		
玻璃化转变		
结晶化		
熔融		

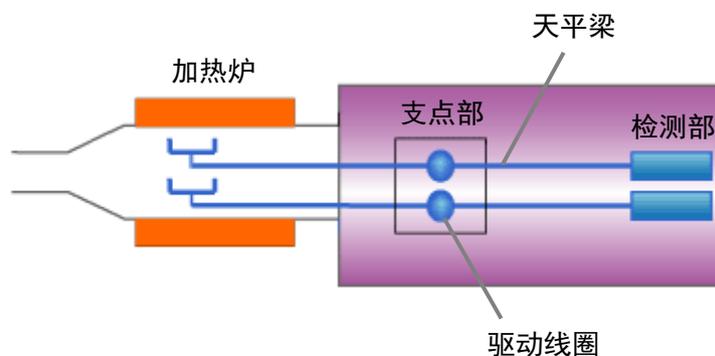


图 7 水平差动型 TG/DTA 同步测量装置的结构图

3-4 TMA (Thermo Mechanical Analysis) 的原理

TMA 是指按照一定程序控制样品的温度变化,并向样品施加非振动型载荷,将该物质的形变作为温度的关系进行测量的技术。即,在一定的静态负载作用下,边加热(或冷却)边检测样品所发生的膨胀,收缩,或针入等的形变及其形变量的方法。

TMA 装置的结构图如图 8 所示。样品放在样品管的底部,一个称作探针的检测棒直接放在样品上面。样品经由探针承受着加载部所施加的一定载荷,并被加热(或冷却)。当样品发生形变时,探针与样品一起移动,检测部(LVDT)检测此时的移动量,就可对热膨胀、热收缩等进行测量。不同的测量目的,所使用的探针形状,载荷大小各异,TMA 可分类为几种量方法。最常用的测量方法如表 4 所示。图 9 为这些测量中所使用的主要探针的示意图。

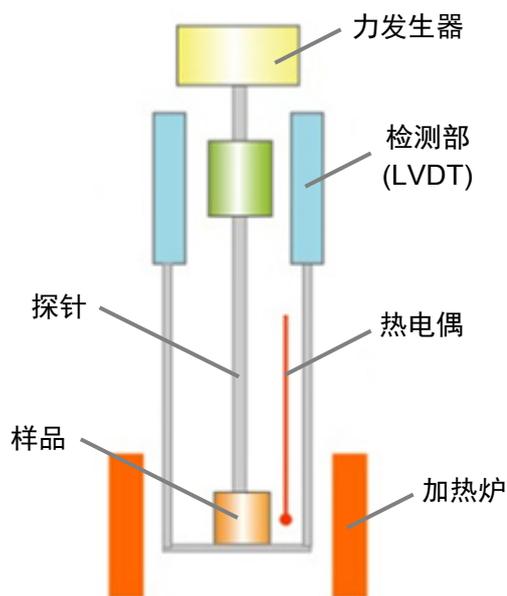


图 8 TMA 装置的结构图

表 4 TMA 中典型的测量方法

测量方法	使用的探针	测量的内容
膨胀, 压缩测量	膨胀, 压缩探针	膨胀率, 玻璃化转变温度
针入测量	针入探针	软化点(玻璃化转变温度, 熔融温度)
拉伸测量	拉伸探针	拉伸, 收缩, 膨胀率, 玻璃化转变温度
弯曲测量	弯曲探针	热变形温度

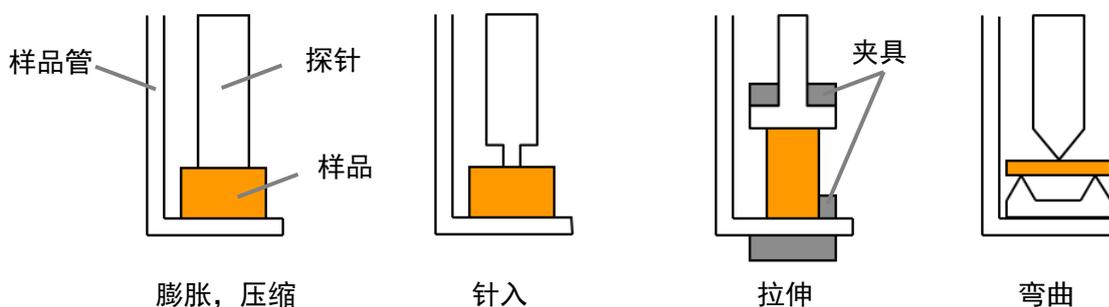


图 9 TMA 的主要探针种类

4. 应用示例

正如本文前言所述，热分析已在众多领域中得到应用。其有效性不仅在学术上，而且在工业实用性方面也可获取大量有用的信息。作为应用领域，金属，矿物，陶瓷，玻璃等无机材料与塑料，橡胶等高分子材料不言而喻，医药，食品，化妆品，生物等所有的物质都已成为热分析的对象。

下面从材料评价的层面出发，介绍一下典型的应用示例。

4-1 DSC 的应用示例

4-1-1 聚苯乙烯的玻璃化转变的测量

8 种分子量不同的单分散聚苯乙烯的 DSC 测量结果如图 10 所示。使用 DSC，可以观测到基线向吸热方向移动这一玻璃化转变现象。由所观测到的该基线移动时的温度，便可求出玻璃化转变温度(T_g)。从图 10 的结果可以看出，分子量越高，聚苯乙烯的玻璃化转变温度也越高。

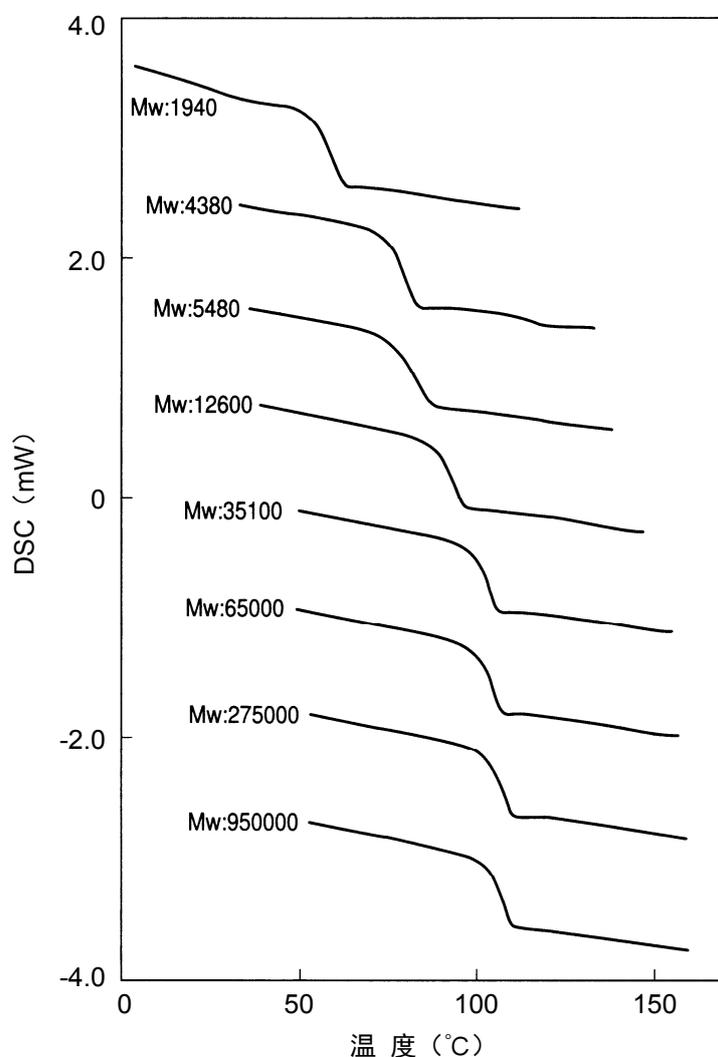


图 10 聚苯乙烯的 DSC 测量结果

4-1-2 聚乙烯的熔融测量

5种密度不同的聚乙烯的DSC测量结果如图11所示。在DSC方法中,由熔融时观测到峰值时的温度,便可以求出熔融温度(T_m),同时还可以由峰面积求出熔融热量焓(ΔH_m)。

根据图11的测量结果求出的峰顶温度和热焓与密度的关系曲线,如图12所示。从这些结果可以看出,密度不同,聚乙烯的熔融温度、熔融热焓也各不相同,密度越高,其熔融温度、熔融热焓也就随之增大。

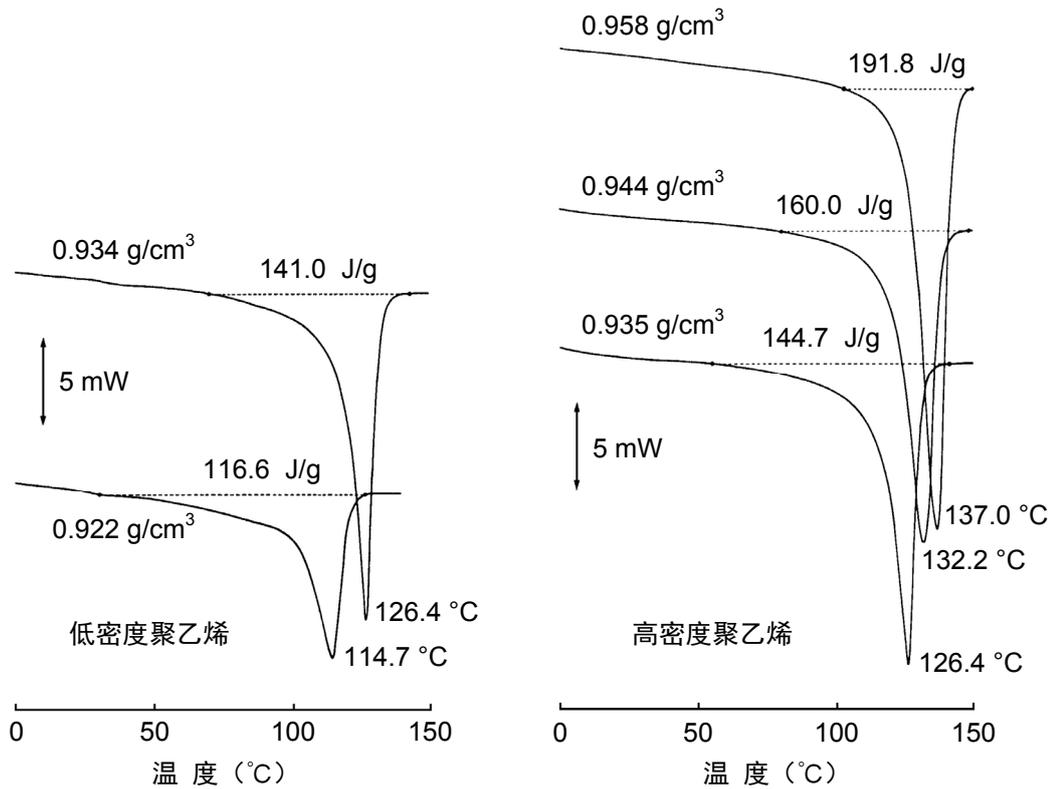


图 11 聚乙烯的 DSC 测量结果

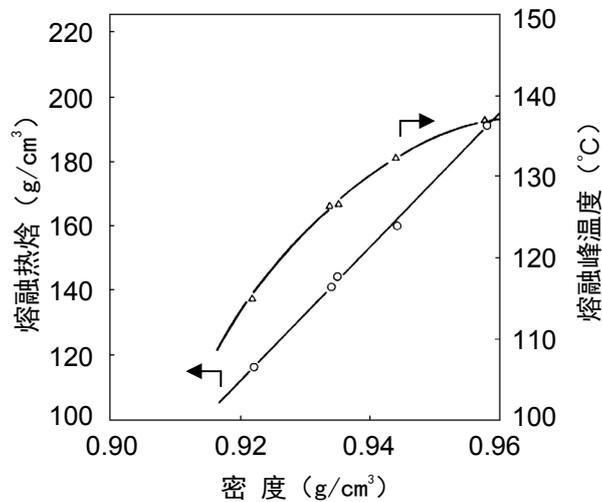


图 12 聚乙烯的熔融温度及熔融热焓与密度之间的关系

4-1-3 比热容测量

除了可以测量物质转变, 熔融和反应等的温度、热量之外, 还可以通过 DSC 测量, 求出比热容(C_p)。

图 13 表示了使用 DSC 求取比热容的原理。对空容器和未知样品, 以及已知热容量的参比物在相同条件下进行测量, 根据所得的 DSC 数据(图 13), 使用下面的公式, 即可求出未知样品的比热容量(C_p)。

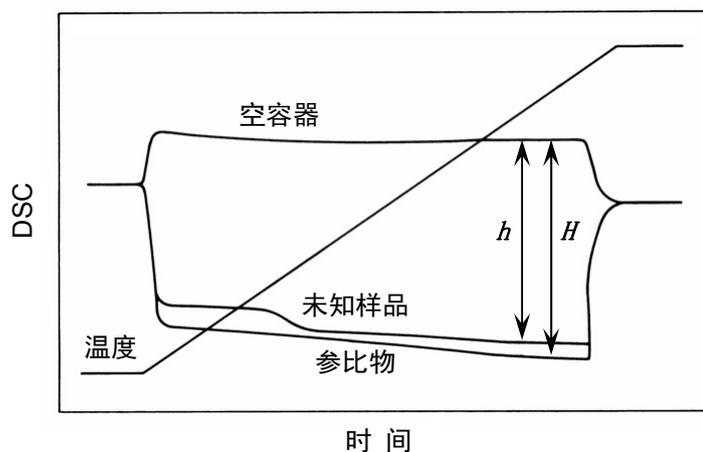


图 13 DSC 方法测量比热容量

$$C_p = \frac{h}{H} \cdot \frac{m'}{m} C'_p$$

- C_p : 未知样品的比热容量 ($J/g^{\circ}C$)
- C'_p : 参比物的比热容量 ($J/g^{\circ}C$)
- m : 未知样品的重量 (mg)
- m' : 参比物的重量 (mg)
- H : 未知样品与空容器的差
- h : 参比物与空容器的差

测试实例, 图 14 给出了聚苯乙烯的比热容的测试曲线。

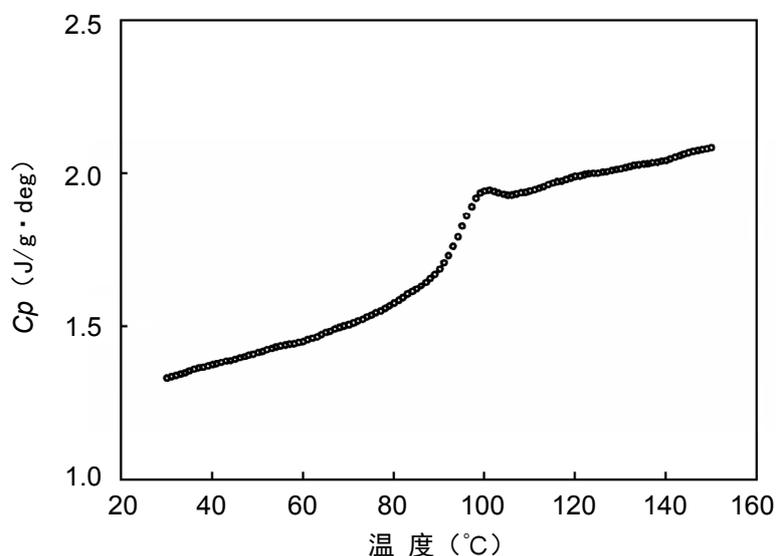


图 14 聚苯乙烯的比热容测试曲线

4-2 TG/DTA 的应用示例

4-2-1 聚合物的热分解

由于聚合物的分解伴随着重量变化，因此，对聚合物的耐热性能、热稳定性等进行评价时，一般多采用 TG 测量方法。

各种聚合物的 TG 测量结果如图 15 所示。样品有 7 种：聚氯乙烯(PVC)，聚缩醛(POM)，环氧树脂(EP)，聚苯乙烯(PS)，聚丙烯(PP)，低密度聚乙烯(LDPE)，聚四氟乙烯(PTFE)，从图中可以看出，不同种类聚合物的分解起始温度和分解行为都各不同。

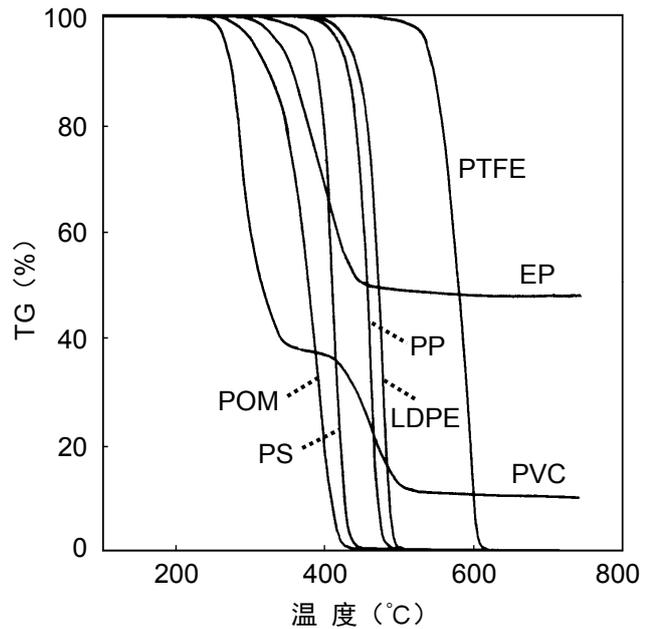


图 15 聚合物的 TG 测量结果

4-2-2 橡胶成分的定量分析

掺有碳黑的氯丁二烯橡胶的 TG/DTA 测量结果如图 16 所示。测量过程是，首先在氮气中，将温度升到 550 °C，然后降到 300 °C 后，将气体切换为空气，再次升温到 700 °C，其结果是：在氮气中，主要发生聚合物成分的热分解；在空气中，发生碳黑氧化分解。这样根据各种物质重量的减少及残渣(灰分)的含量，就可以进行各种成分分离的定量分析。

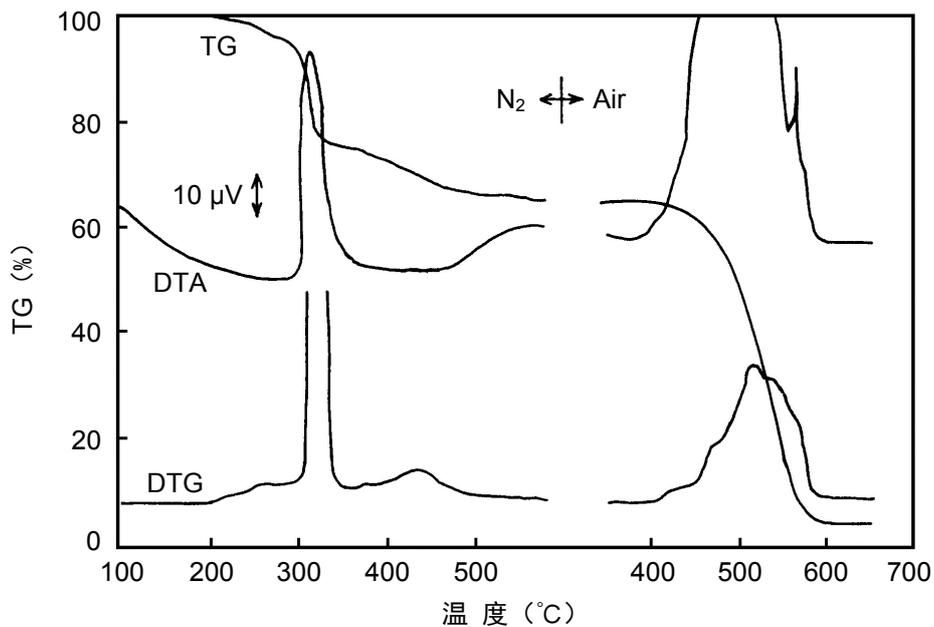


图 16 氯丁二烯橡胶的 TG/DTA 测量结果

4-2-3 动力学分析

应用反应活化能理论对测得的 TG 曲线进行理论推导，可在短时间内对高分子材料等进行耐热性评价，至今，已报道过几种分析方法。其中“Ozawa 法”是反应活化能理论中应用最为广泛的一种分析方法。采用“Ozawa 法”，由 3 种或 3 种以上不同升温速度下测得的 TG 数据可求出相应的活化能(ΔE_a)，以及在恒温条件下达到一定转化率所需的时间(恒温老化时间)。

以聚合物为主要成分的绝缘材料的 TG 测量结果如图 17 所示。这是 4 种升温速度条件下的测量结果，从该结果可以看出，升温速度不同，其分解温度也不同。对于这些 TG 数据的分解初期过程部分(重量减少 5 % 的部分)，应用“Ozawa 法”进行反应活化能理论分析，结果如图 18 所示。由结果可知，在转化率为 20 % 时，该反应的活化能为 113 kJ/mol。另外，假设使该绝缘材料保持 150 °C 的恒温，该反应完成 20 % 的转化率所需的时间是 0.54 天。

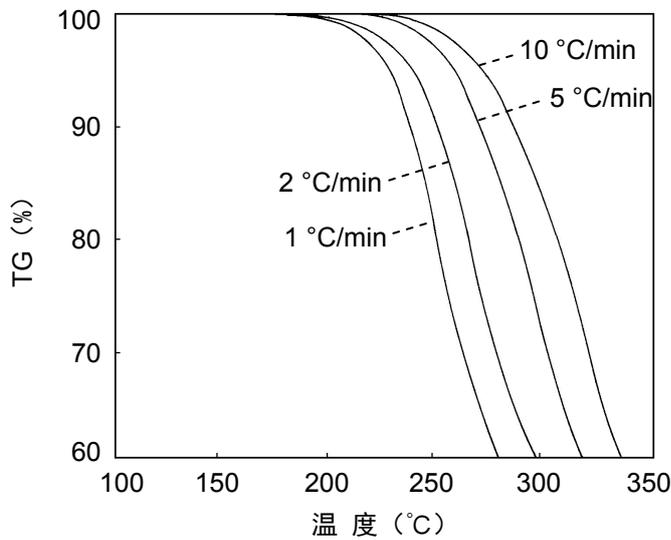


图 17 绝缘材料的 TG 测量结果

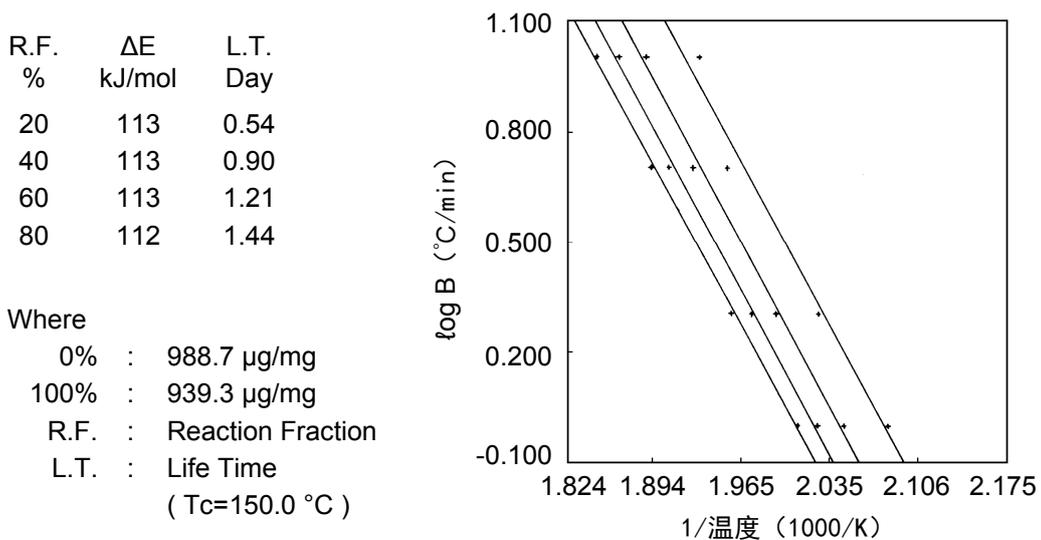


图 18 动力学分析结果

4-3 TMA 的应用示例

4-3-1 聚氯乙烯的玻璃化转变测量

应用 TMA 进行聚合物膨胀/压缩测量时，在测量膨胀率的同时还可以测定玻璃化转变温度。

3 种增塑剂(DOP)浓度各不相同的聚氯乙烯的 TMA 测量结果如图 19 所示。TMA 方法中，可将玻璃化转变现象作为膨胀率变化来观测。由其膨胀率变化时的温度，可求出玻璃化转变温度(T_g)。从图 19 的结果可以看出，随着增塑剂浓度的增加，玻璃化转变温度向低温侧移动。

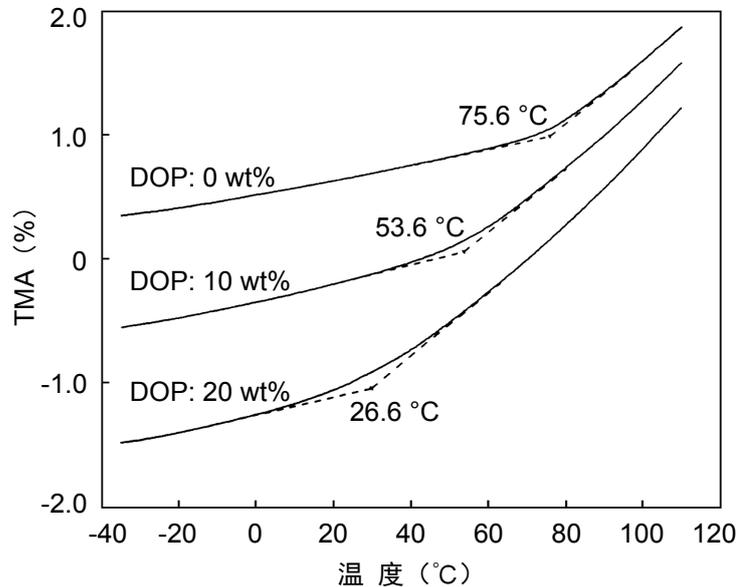


图 19 聚氯乙烯的 TMA 测量结果

4-3-2 软化温度的测定

使用针入探针，可以测定聚合物的软化温度。样品通过针入探针承受一定载荷，在升温过程中开始软化，可以观测到针入探针前端贯穿样品的过程。这时的位移开始温度即为软化温度。如果样品是涂层等时，还可根据位移量，求出涂层的厚度。聚乙烯(PE)，聚丙烯(PP)及尼龙(NY)的针入测量结果如图 20 所示。由该结果，可观察到聚合物的种类不同，软化温度也不同。

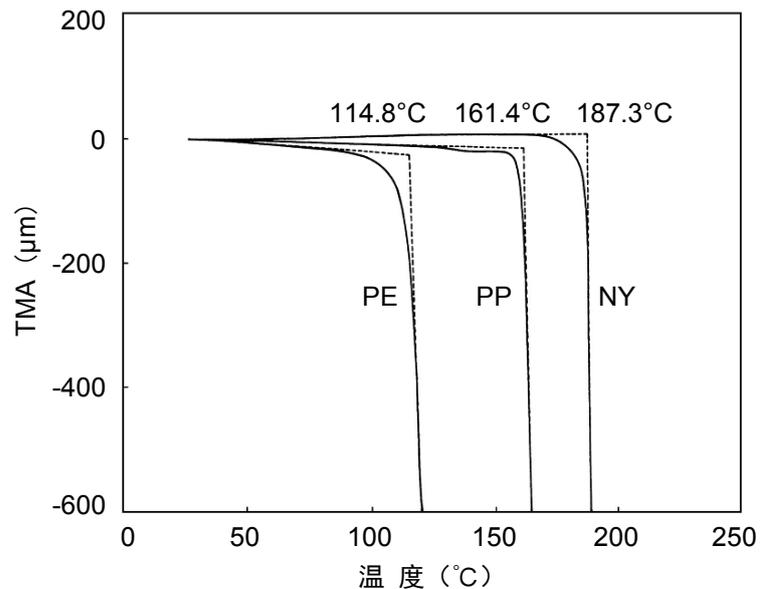


图 20 聚合物薄膜的针入测量结果

4-3-3 热膨胀，热收缩的异向性

TMA 方法基本上只测量单一方向上样品尺寸的变化。但是，由于样品的材质，成分，结构等不同，在不同的测量方向(加载的方向)，热膨胀，热收缩等行为及大小可能会有差异。方向不同物质特性也不同的这一特性称为异向性，通过 TMA 测量，可以了解物质异向性特性。印刷电路板(玻璃纤维增强环氧树脂基板) 3 个方向的膨胀，收缩的测量结果如图 21 所示。从该结果可知，测量方向不同，热膨胀行为也不同。从测量结果还可知 130 °C~150 °C附近的膨胀率变化是由印刷电路板的主要成分环氧树脂发生玻璃化转变所造成的。

聚乙烯薄膜的拉伸测量结果如图 22 所示。这是对薄膜的延伸方向和其垂直方向分别进行测量的结果。由于通常聚合物薄膜在制膜时，分子是顺着延伸方向排列的，所以，薄膜在延伸方向和其垂直方向的物性就不同。从图 22 中的结果可知延伸方向的伸长率要比其垂直方向大，而且在即将熔融时有收缩行为。

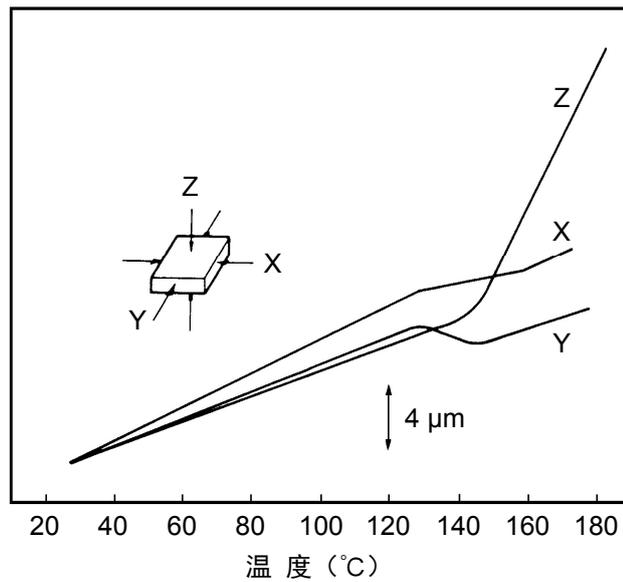


图 21 印刷电路板的膨胀，压缩测量结果

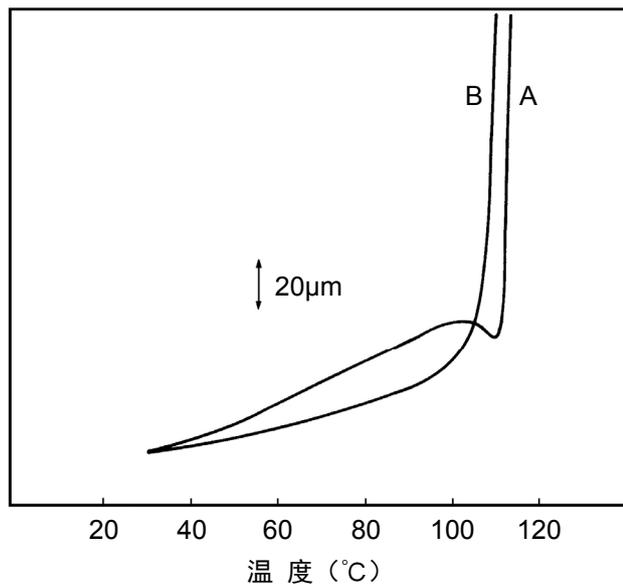


图 22 聚乙烯薄膜的拉伸测量结果
A: 延伸方向 B: 垂直方向

5. 结束语

本章在介绍热分析基本原理的同时，也介绍了一些最普通的应用示例。除此之外热分析还有很多应用方法，从中可以获得有关热物性方面的各种知识和奥秘。现在，正在尝试将新的测量方法应用于各种测量技术，可以预见应用技术还将得到不断发展。同时，随着包括计算机在内的各种技术的不断进步，热分析仪器的功能，性能和操作简便性也正在不断提高。展望未来，热分析领域预期可以获得更多，更新的知识与奥秘，可以预期在应用领域也将取得更长足的发展。最后，是撰写本文时所用的一些参考文献，主要有热分析方面的官方测试标准和市售的热分析教科书及其参考书。

参考文献

ISO (International Organization for Standardization)

- ISO 11357-1 Plastics - Differential Scanning Calorimetry (DSC)
Part 1: General Principles
- ISO 11357-2 Plastics - Differential Scanning Calorimetry (DSC)
Part 2: Determination of Glass Transition Temperature
- ISO 11357-3 Plastics - Differential Scanning Calorimetry (DSC)
Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization
- ISO 11357-4 Plastics - Differential Scanning Calorimetry (DSC)
Part 4: Determination of specific heat capacity
- ISO 11358-1 Plastics - Thermogravimetry (TG) of polymers
Part 1: General principles
- ISO 11358-2 Plastics - Thermogravimetry (TG) of polymers
Part 2: Determination of activation energy
- ISO 11358-3 Plastics - Thermogravimetry (TG) of polymers
Part 3: Determination of the activation energy using the Ozawa-Friedman plot
and analysis of the reaction kinetics
- ISO 11359-1 Plastics - Thermomechanical Analysis (TMA)
Part 1: General Principle
- ISO 11359-2 Plastics - Thermomechanical Analysis (TMA)
Part 2: Determination of Coefficient of Linear Thermal Expansion and Glass
Transition Temperature
- ISO 11359-2 Plastics - Thermomechanical Analysis (TMA)
Part 3: Determination of penetration temperature
- ISO 22768 Rubber, raw - Determination of the glass transition temperature by differential
scanning calorimetry (DSC)
- ISO 9924 Rubber and rubber products - Determination of the composition of vulcanizates
and uncured compounds by thermogravimetry -

JIS (Japanese Industrial Standards)

- JIS K 0129 热分析通则
- JIS K 7120 塑料的热重测量方法
- JIS K 7121 塑料转变温度的测量方法
- JIS K 7122 塑料转变热的测量方法
- JIS K 7123 塑料比热容量的测量方法
- JIS K 7196 利用热机械分析的热塑性塑料薄膜及薄板软化温度测试方法
- JIS K 7197 利用热机械分析的塑料线膨胀率测试方法
- JIS K 6226 利用橡胶热重测量求加硫橡胶及未加硫橡胶组份的方法(定量)
- JIS K 6240 利用差示扫描量热法 (DSC) 对原材料橡胶的玻璃化转变温度的测定
- JIS C 6481 印刷线路板覆铜层爆板的测试方法
- JIS R 1618 通过热机械分析法测定精细陶瓷的热膨胀
- JIS R 3102 玻璃的平均线膨胀系数的试验方法
- JIS Z 2285 金属材料的线膨胀系数的测定方法
- JIS Z 3198 无铅焊锡的试验方法 第一部: 熔融温度的测定方法

一般参考书

- 斋藤安俊著, “物质科学的热分析基础”, 共立出版 (1990)
- 神户博太郎, 小泽丈夫编, “新版, 热分析”, 讲谈社 (1992)
- 小泽丈夫, 吉田博久, “最新, 热分析”, 讲谈社 (2005)
- 日本热测定学会, “热量测量, 热分析手册”, 丸善 (2010)