

差示扫描量热法及其发展趋势

池海涛¹, 刘伟丽^{1,2}, 高 峡^{1,2}, 周明强^{1,2*}, 赵 婷¹

- (1. 北京市理化分析测试中心, 有机材料检测技术与质量评价北京市重点实验室, 北京 100089;
2. 北京市科学技术研究院分析测试技术重点实验室, 北京 100089)

摘 要: 差示扫描量热仪可以测定多种热力学和动力学参数, 如比热容、反应热、转变热、相图、反应速率、结晶速率、高聚物结晶度及样品纯度等。该仪器具有使用温度范围宽(-175~500 °C)、分辨率高和试样用量少的优点。本文论述了差示扫描量热仪的特点、目前我国与差示扫描量热法相关的标准以及方法的未来发展趋势。未来在聚合物的结晶性研究和相变材料的热焓变化测量方面, 差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)会有更广泛的应用。在物质的鉴别方面, 熔点的精确测量也会起到很重要的辅助作用。未来期待温度范围更宽的 DSC 仪器的出现, 同时, 红外-气相-差式扫描联用技术及热重-差式扫描量热联用仪器的更进一步发展会使得联用技术在未来得到更多的重视。

关键词: 差示扫描量热法; 熔融; 结晶; 焓值

Differential scanning calorimetry and its development trend

CHI Hai-Tao¹, LIU Wei-Li^{1,2}, GAO Xia^{1,2}, ZHOU Ming-Qiang^{1,2*}, ZHAO Ting¹

- (1. *Beijing Centre for Physical and Chemical Analysis, Beijing Key Laboratory of Organic Materials Testing Technology & Quality Evaluation, Beijing 100089, China*; 2. *Beijing Academy of Science and Technology Key Laboratory of Analysis and Testing Technology, Beijing 100089, China*)

ABSTRACT: Differential scanning calorimeter can determine various thermodynamic and kinetic parameters, such as specific heat, heat of reaction, heat of transformation, phase diagram, reaction rate, crystallization rate, crystallinity of polymers, and sample purity, etc. The instrument has the advantages of wide temperature range (-175~500 °C), high resolution, and small amount of sample. This paper discussed the characteristics of differential scanning calorimeter, related standards in China, and the future trend of this method. The differential scanning calorimetry (DSC) will be more widely used in the study of the crystalline properties of polymers and the measurement of the thermal enthalpy of phase change materials in the future. In the identification of substances, the precise measurement of melting point will also play a very important auxiliary role. The emergence of DSC instruments with a wider range of temperatures in the future is expected. At the same time, the development of infrared spectroscopy-gas chromatography-differential scanning calorimetry (IR-GC-DSC) and thermogravimetric analysis-differential scanning calorimetry (TA-DSC) will make the combined techniques to get more attention in the future.

KEY WORDS: differential scanning calorimetry; melting; crystallization; enthalpy

基金项目: 北京市科学技术研究院创新工程 -1 (2015-178305)、北京市科学技术研究院青年骨干计划(201526)

Fund: Supported by the Innovative Program -1 (2015-178305) and Young Backbone Project (201526) of Beijing Academy of Science and Technology

*通讯作者: 周明强, 助理研究员, 主要研究方向为药物材料分析。E-mail: 111-aaaddd@163.com

*Corresponding author: ZHOU Ming-Qiang, Research Assistant, Beijing Centre for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China. E-mail: 111-aaaddd@163.com

1 引言

差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)是一种热分析方法,它能够在程序控制温度下,测量输入到试样和参比物的功率差(如以热的形式)与温度的关系。DSC 主要应用于测量材料内部与热转变相关的温度、热流及他们之间的关系,特别是应用于材料的研发、性能检测与质量控制方面。DSC 能够应用于材料的特性研究,如材料的玻璃化转变温度、冷结晶、相转变、熔融、结晶、产品稳定性、固化/交联及氧化诱导期等^[1-3]。DSC 还适用于药物分析及其他无机物、有机化合物的热分析^[4-7]。

2 仪器介绍

北京市理化分析测试中心材料化学部使用的是美国 TA 公司生产的型号为 Q2000 的差示扫描量热仪,它具有高压 DSC 配件和光量热计附件(PCA)。高压 DSC 炉子是一个封装于钢质圆柱体内的 DSC 炉子,其可承受 7 MPa(1000 psig)的压力。除执行与 DSC 炉子同样的测量外,仪器其还可在高压或真空下运行。这一随压力和温度而变化的能力提供了仪器的如下性能:确定重叠峰的分辨率、蒸发热量、蒸汽压力、受控环境下的反应速率及对压力的敏感反应。PCA 使放置在 DSC 炉子内的样品可以受到紫外光或可见光的照射,当样品(通常为光敏聚合物)对光线作出反应时,就会释放热量(即发生了放热反应)。通过测量释放出的热量可以研究样品的相对反应性和/或反应动力学。所研究反应的发生通常比较迅速,因此在 15 min 内即

可获得结果。

DSC 实验中起冷却作用的机械制冷系统(RCS)由一个以级联方式运转的两阶段式蒸汽压缩制冷系统与附加的制冷机头构成,在-90~550 °C 的操作温度范围内进行温度的控制实验,制冷的最大速率取决于实验的温度范围。DSC 自动采样装置是一台四轴自动机械设备,它可以自动加载样品和参考坩埚至差示扫描量热仪的测量炉子,或从其中载出样品和参比坩埚,仪器可以实现预编译无人值守过程至多运行 50 次实验。

3 主要标准

目前,我国与差示扫描量热法相关的标准主要有:GB-T 13464-2008《物质热稳定性的热分析试验方法》;中华人民共和国药典(2015 年版)四部 0661 热分析法;GB/T 19466.1-2004《塑料 差示扫描量热法(DSC)第 1 部分:通则》;GB/T 19466.2-2004《塑料差示扫描量热法(DSC)第 2 部分:玻璃化转变温度的测定》;GB/T 19466.3-2004《塑料差示扫描量热法(DSC)第 3 部分:熔融和结晶温度及热焓的测定》;GB/T 19466.6-2009《塑料差示扫描量热法(DSC)第 6 部分:氧化诱导时间(等温 OIT)和氧化诱导温度(动态 OIT)的测定》。

4 典型图谱

差示扫描量热仪测试的典型图谱如图 1~3 所示,分别为物质的熔点测定、玻璃化转变温度的测定及焓值的测定。

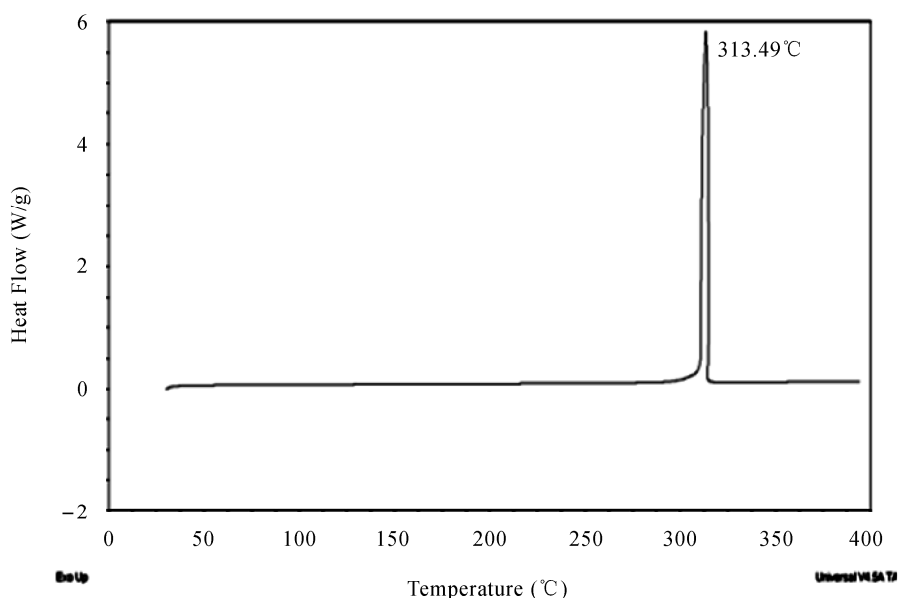


图 1 熔点测定

Fig. 1 Determination of melting point

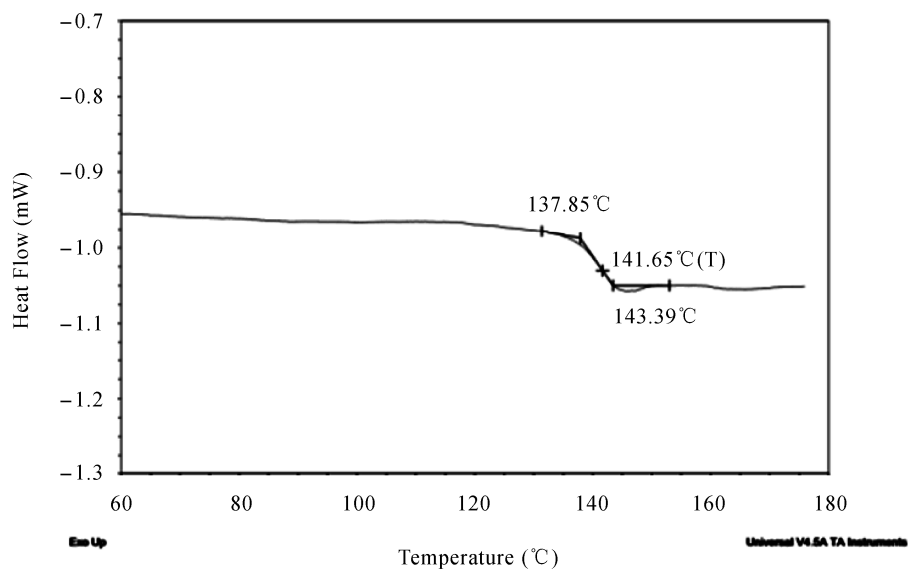


图2 玻璃化转变温度的测定
Fig.2 Determination of glass-transition temperature

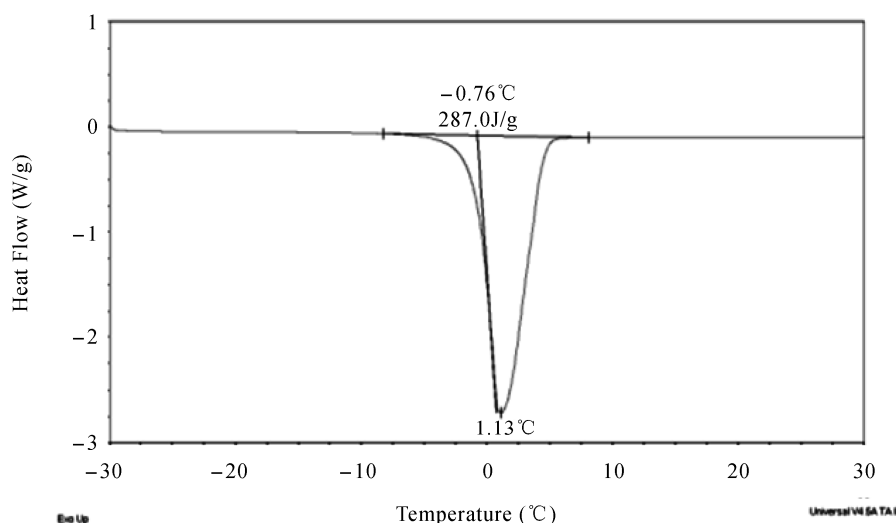


图3 焓值的测定
Fig.3 Determination of enthalpy

5 未来发展趋势

在仪器技术方面,目前发展较为迅速的是调制差示扫描量热法(modulated differential scanning calorimetry, MDSC),传统DSC只能给出总吸热或放热的热流信号,但不能区分重叠在一起的热学现象。MDSC是在传统的DSC升温程序上加叠正弦调温程序,其不仅能够得到总热流信号而且能够通过傅里叶变换,从总热流信号中分离出可逆部分和不可逆部分,能够更直观地看出待测物的热容等信

息,更全面地了解材料的性质^[8-15]。因此MDSC在近些年得到了很多业内专家的重视和推广。未来在聚合物的结晶性研究方面MDSC会有很多的应用前景。随着相变材料的研究不断深入,在相变材料的热焓变化测量方面,DSC也会有更广泛的应用。在物质的鉴别方面,熔点的精确测量也会起到很重要的辅助作用。综上,期待温度范围更宽的DSC仪器的出现,同时,红外-气相-差式扫描(infrared spectroscopy-gas chromatography-differential scanning calorimetry, IR-GC-DSC)联用技术及热重-差式扫描量热

(thermogravimetric analysis-differential scanning calorimetry, TA-DSC) 联用仪器的更进一步发展会使得联用技术在未来得到更多的重视, 更丰富的物质信息会通过联用技术得到^[16-21]。

参考文献

- [1] 宋菲, 王挥, 陈卫军, 等. 差示扫描量热法(DSC)在油脂分析中的应用[J]. 热带农业科学, 2014, (6): 85-93.
Song F, Wang H, Chen WJ, *et al.* Application of differential scanning calorimetry (DSC) in the analysis of oils and fats [J]. Trop Agric Sci, 2014, (6): 85-93.
- [2] 林锦明, 张东春, 魏红, 等. 热分析技术在药学领域中的应用[J]. 第二军医大学学报, 2001, (11): 1044-1045.
Lin JM, Zhang DC, Wei H, *et al.* Application of thermal analysis technology in pharmaceutical field [J]. J Second Mil Med Univ, (11): 1044-1045.
- [3] 檀亦兵. 用差示扫描量热法研究维生素 C 的热稳定性及热动力学[J]. 无锡轻工大学学报, 2003, (2): 102-105.
Tan YB. Study of vitamin C by differential scanning calorimetry thermal stability and thermodynamics of [J]. J Wuxi Univ Light Ind, 2003, (2): 102-105.
- [4] 曾春莲, 蔡涛, 张伟庆, 等. 用 α -Al₂O₃ 研究比热测试与 MDSC 条件的相关性[J]. 分析测试技术与仪器, 2008, 14(2): 100-104.
Ceng CL, Cai T, Zhang WQ, *et al.* Study on the correlation between specific heat test and MDSC condition by using α -Al₂O₃ [J]. Anal Test Technol Instrum, 2008, 14(2): 100-104.
- [5] 徐丽, 李若云, 郑娜, 等. 聚乳酸-聚乙二醇单甲醚共混体系的调制 DSC 分析[J]. 功能高分子学报, 2016, (1): 36-42.
Xu L, Li RY, Zheng N, *et al.* Modulation DSC analysis of poly lactic acid polyethylene glycol methyl ether blend system [J]. J Funct Polym, 2016, (1): 36-42.
- [6] 孙梦捷. 应用调制差示扫描量热法测量聚烯烃材料的氧化诱导温度[J]. 轻工科技, 2016, (2): 42-43.
Sun MJ. Application of modulated differential scanning calorimetry to measure the oxidation induced temperature of polyolefin materials [J]. Light Ind Sci Technol, 2016, (2): 42-43.
- [7] 赫丽娜. DSC 在石油化工领域的应用进展[J]. 化学工程与装备, 2015, (11): 179-181.
He LN. Application of DSC in the field of petroleum chemical engineering [J]. Chem Eng Equip, 2015, (11): 179-181.
- [8] Qiao FL, Yong L, Chi HT. Highly enhanced mesophase formation in glassy poly(L-lactide) at low temperature by low-pressure CO₂ that provide moderately increased molecular mobility [J]. Macromolecules, 2016, (49): 2262-2271.
- [9] 张玉梅, 王华平. MDSC 的原理和应用[J]. 中国纺织大学学报, 2000, 26(3): 118-122.
Zhang YM, Wang HP. MDSC's principle and application [J]. J China Textile Univ, 2000, 26(3): 118-122.
- [10] Qiu JS, Xing CY, Cao XJ, *et al.* Miscibility and double glass transition temperature depression of poly(L-lactic acid) (PLLA)/poly (oxymethylene) (POM) blends [J]. Macromolecules, 2013, 46, 5806-5814.
- [11] 曾春莲, 林志丹, 麦堪成. 聚丙烯熔融特性与 MDSC 条件的相关性[J]. 合成树脂及塑料, 2003, 20(5): 8-11.
Ceng CL, Lin ZD, Mai KC. The relationship between the melting characteristics of polypropylene and the MDSC conditions [J]. Synth Resin Plast, 2003, 20(5): 8-11.
- [12] 张芝, 程开良, 许家瑞. 调制式差示扫描量热法在聚合物研究中的应用[J]. 化学通报, 2004, (5): 341-348.
Zhang Y, Cheng KL, Xu JR. Application of chemical modulation type differential scanning calorimetry in polymer [J]. Chem Bull, 2004, (5): 341-348.
- [13] Wasanasuk K, Tashiro K. Theoretical and experimental evaluation of crystallite moduli of various crystalline forms of poly(L-lactic acid) [J]. Macromolecules, 2012, 45, 7019-7026.
- [14] Bai HW, Huang CM, Xiu H, *et al.* Enhancing mechanical performance of polylactide by tailoring crystal morphology and lamellae orientation with the aid of nucleating agent [J]. Polymer 2014, 55, 6924-6934.
- [15] Auras R, Harte B, Selke S. An overview of polylactides as packaging materials [J]. Macromol Biosci, 2004, 4, 835-864.
- [16] Lee JH, Park TG, Park HS, *et al.* Thermal and mechanical characteristics of poly(L-lactic acid) nanocomposite scaffold [J]. Biomaterials, 2003, 24, 2773-2778.
- [17] Eling B, Gogolewski S, Pennings AJ. Biodegradable materials of poly(L-lactic acid): 1. Melt-spun and solution-spun fibres [J]. Polymer, 1982, 23, 1587-1593.
- [18] Lasprilla AJR, Martinez GAR, Lunelli BH, *et al.* Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices-A review [J]. Biotechnol Adv, 2012, 30, 321-328.
- [19] Fambri L, Pegoretti A, Fenner R, *et al.* Biodegradable fibres of poly(L-lactic acid) produced by melt spinning [J]. Polymer, 1997, 38, 79-85.
- [20] Rhim JW, Park HM, Ha CS. Bio-nanocomposites for food packaging applications [J]. Prog Polym Sci, 2013, 38, 1629-1652.
- [21] Bai HW, Huang CM, Xiu H, *et al.* Significantly improving oxygen barrier properties of polylactide via constructing parallel-aligned shish-kebab-like crystals with well-interlocked boundaries [J]. Biomacromolecules, 2014, 15, 1507-1514.

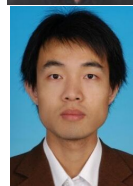
(责任编辑: 刘 丹)

作者简介



池海涛, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为差示扫描量热仪的热分析及食品包装材料的迁移性研究。

E-mail: cht9732@sohu.com



周明强, 助理研究员, 主要研究方向为药物材料分析。

E-mail: 111-aaadd@163.com