DSC 动态测试曲线上假象的辨认技巧

解释曲线的技术尚未编入市售计算机程序中,因此,DSC 测试曲线的解释仍然是测试者自己必须做的事情。这需要有热分析方面的很多经验以及了解所测样品可能发生的反应。

本文提供的技巧和信息将会帮助您系统化的解释 DSC 曲线。首先必需检查曲线是否有任何可能对结果导致错误解释的假象。假象是那些不由样品所引起的效应。图 1 是这些假象的示例。

假象常常可通过用同一物质的新样品的重复测试来鉴定,观察曲线上是否在同一处再次出现该效应。但假象 f 和 h 是例外,它们可以重复出现。对图 1 中所示假象的产生原因解释如下。

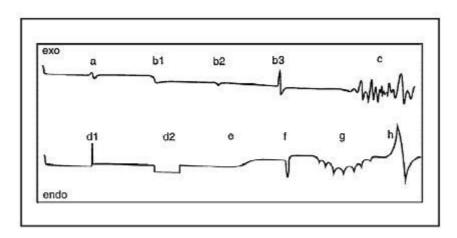


图 1 DSC 假象示例

- a. 在样品和坩埚之间热传递的突变。原因之一为不规则形状的样品可能在坩埚中翻转。原因之二为没有压紧在坩埚底部的聚合物薄膜在开始受热时先变形(不再平躺),而后在熔融时与坩埚有良好的接触(参看图 2 右上曲线)。
- b. 在样品和 DSC 传感器之间热传递的突变。
 - b1.由于样品的蒸汽压导致密封坩埚变形。
- b2.在升降温过程中,由于不同的膨胀系数(Al: 约 24ppm/K,DSC 传感器约 9ppm/K)导致铝坩埚的轻 微移动(参看图 2 左下曲线)。用 Pt 坩埚时不会产生此假象(Pt 的膨胀系数约 8ppm/K)。
 - b3.测试单元遭受外力冲击: 坩埚在传感器上跳起,如果无中心定位针,可能向旁边移动。
- c. 由于测试炉盖未盖实而让冷空气进入测试炉导致温度波动而产生较大的噪声信号。
- d. 电效应
 - d1.系统金属部件中稳态电的放电,或电源干扰(spikes)
 - d2.无线电发射器、手机及其他高频干扰
- e. 室温突然变化, 例如阳光。
- f. 样品的蒸汽压升高使坩埚盖爆开。这导致 0.1-100mW 大小的吸热峰(取决于气体或蒸汽量的大小)。
- g. 由于样品凝结产生小液滴或样品发泡而间隙性(常常为周期性)地堵住坩埚盖上的小孔。

h. 由以前测试的样品的残留物引起的对传感器的污染。此为该残留物的特征热效应,所以总是在同一温度 出现。通常在空气或氧气下高温加热测试系统便可解决问题。此假象的形状取决于污染物。

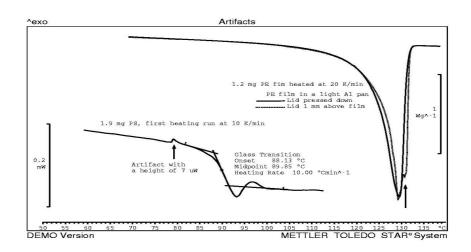


图 2

右上: PE 薄膜由于没有与坩埚底部压紧而产生的假象(虚线)。用轻的铝坩埚盖将薄膜样品与坩埚底部压紧得到"正确的"熔融曲线(实线)。

左下:聚苯乙烯(1.92mg)的 DSC 熔融曲线上由于铝坩埚热膨胀引起的在约 78°C 处的典型假象。该假象为 10uW 数量级,只当放大纵座标(<1mW) 时才可见。