

研究简报

简易示差扫描量热计的研制*

唐锦魁 沈全敖 方爱美 黄伟
许茂桦 綦玉臣 宋永贤 陈东霖

(中国科学院长春应用化学研究所)

示差扫描量热计(DSC)是在示差热分析仪(DTA)基础上发展起来的新型热分析仪^[1],它在高分子方面已取得广泛应用。我们自1975年起研制了适合有机、高分子应用的DSC,取得一些经验,简介如后。

图1是DSC的结构示意图。DSC独有的单元是量热部^[1]。它由一对小加热器组成的试料部(量热部I)和由热量补偿回路等组成的热量补偿部(量热部II)构成。我们研制以此单元为主,其它部分均以商品仪器配备。

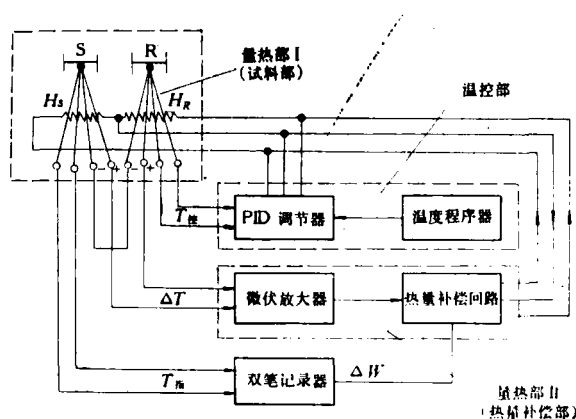


图1 DSC 的结构示意图

试料部的两个小加热炉上,其一(S)放试样杯,另一(R)放作为参考物的空杯,在R侧的两对热电偶中,一对按温度程序器的要求,控制电阻丝 H_R 和 H_S 的电流,使二者升温或降温。当试样产生热效应时,S侧的一对热电偶与R侧的另一对热电偶并接而产生的与 ΔT 相应的微伏讯号输入热量补偿部,经放大后,输入补偿回路,以改变 H_R 和 H_S 的电流,使 ΔT 趋于零。使 ΔT 趋于零的二者功率差 ΔW 输入双笔记录器中的一支,S侧的另一对热电偶产生的温度讯号输入另一支笔。记录器所示的结果,经适当处理后,即得DSC图谱。

参照有关文献^[2]和研制中的经验,目前我们采用的补偿回路如图2。此回路由加热环和补偿环组成。二者各利用50周电源的一个半波,即一个半波(经可控硅供给)负责加热,另一半波(由 V_0 经 BG_3 供给)负责补偿,各不相扰。当 ΔT 产生时,在补偿环中利用次

* 1979年8月1日收到。

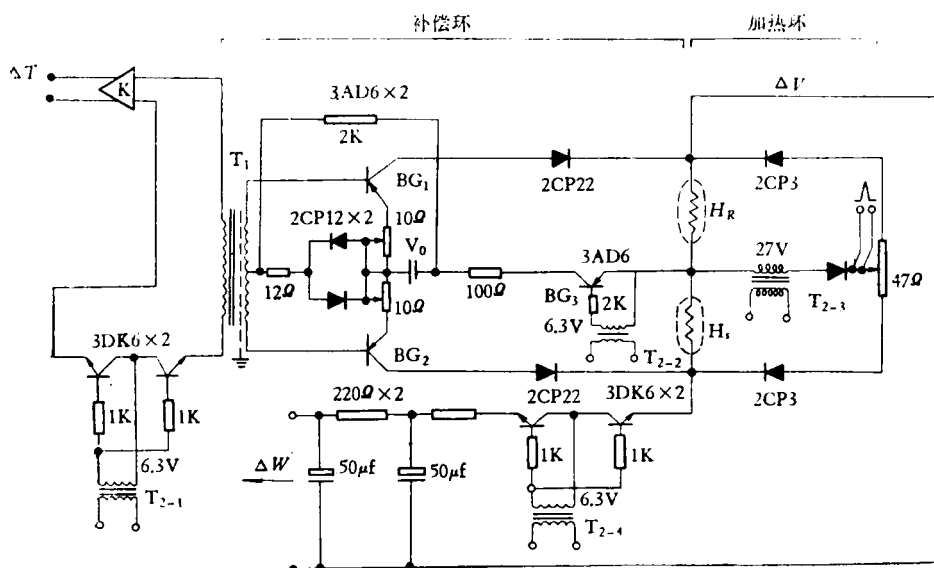


图2 热量补偿回路

级中心抽头的输入变压器,按 ΔT 的正负在次级产生两个电压,改变 BG_1 和 BG_2 的发射结偏置电压,使其一增加一压降 δV , 另一则相应减少 δV , 从而使一个小加热器的工作电流增加 ΔI , 而另一减少 ΔI , 以达到消除 ΔT 的目的。

无热效应时,补偿环中两个小加热器各有相同的工作电流 I_0 。设 H_R 和 H_S 的阻值均等于 R , 而补偿回路在半波下工作,故二者的功率均为

$$W_R = W_S = \frac{1}{2} I_0^2 R$$

功率差 $\Delta W = W_R - W_S = 0$ 。此时基线与记录器零点相符。设试样有热效应发生,则

$$W_S = \frac{1}{2} (I_0 - \Delta I)^2 R \quad W_R = \frac{1}{2} (I_0 + \Delta I)^2 R$$

$$\therefore \Delta W = \frac{1}{2} [(I_0 + \Delta I)^2 - (I_0 - \Delta I)^2] R = 2 I_0 \cdot \Delta I R = I_0 \cdot \Delta V$$

其中 $\Delta V = 2 \Delta I R$, 等于 H_R 与 H_S 压降之差。因 I_0 是常数,故 ΔW 与 ΔV 成正比。故从两个加热器的两端取出 ΔV 经解调、滤波后,可作为 ΔW 讯号输入记录器。

上列推导假定 I_0 是常数,实际上电子元件的一些特性,尤其是镍铬丝的阻值随温度均有一些变化,从而使 ΔW 对温度有一定的依赖性,但数值较小,在一般条件下,小于定量时其它一些因素可产生的误差。如要求较高,仍以采用乘法线路为宜。

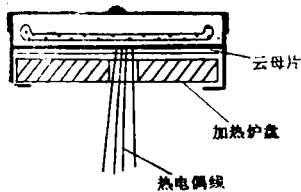


图3 小加热器剖视图

小加热器是 DSC 的心脏部分,它必须灵敏、对称。我们采用的小加热器由焊有热电偶的金属壳体和加热炉盘构成(图3)。壳体应由铂、黄金或不锈钢制成,直径 8 毫米,壳体要求薄(0.18—0.20 毫米)、均匀(± 0.01 毫米)、表面平整光泽,保证与试样杯有良好接触。热电偶为镍铬-镍硅型,其灵敏度较高,且热电势与温度基本呈线性关系,可简化温度程序器的制作。

炉盘用粘土制坯高温烧结制成。盘内沟中嵌入绕成螺线状的 $\phi 0.1$ 毫米镍铬丝二圈，阻值约 30Ω ，最大功率约 1 瓦。此结构传热迅速，但盘心需有通过热电偶的孔，炉丝稍偏向外圈。

- 试料部按温度范围分为三种不同结构：
- (a) 内加热：升温凭小加热器本身功率，为室温至 400°C 。此结构热容量小，升、降及恒温迅速，较少滞后，操作方便，适用于研究高聚物的结晶、固化等动力学过程。
 - (b) 外加热：升温靠外加热炉提供，与 DTA 相同，因只在补偿热量时起作用，对小加热器要求稍低，但存在滞后问题，我们采用内外同时加热造成固定高温环境或环境温度跟随的方法使温度可达 500°C 以上，无温度滞后现象。
 - (c) 低温：用液氮冷却造成低温环境，然后通过内加热方法，使仪器在 $-100^{\circ}\text{C}-+200^{\circ}\text{C}$ 范围内工作。但须防湿，以免结霜。

控温系统包括控温讯号发生器和温度控制器，前者可用步进电机或同步电机带动多圈电位器制成。对后者要求较高，宜采用如 DWT-702 型带 PID 调节的控制器。PID 数值要选择适当，以免出现振荡使基线紊乱。

试样杯用夹卷器密封，以增加试样在杯中的充填密度和保证与杯底有良好接触，从而提高实验的重复性。

我们在总机调试的基础上进行了温度和热量标定。温度标定采用纯铟、锡、铅及汞为标准试样，以不同升温速度及静态(在接近熔点时作阶梯升温，每次 0.25°C ，达平衡后再升 0.25°C 直至熔融)下使之熔融，测其熔点，结果见表 1。

表 1 以纯金属熔点为标准的温度标定

实验顺序	铟($^{\circ}\text{C}$)	锡($^{\circ}\text{C}$)	铅($^{\circ}\text{C}$)	汞($^{\circ}\text{C}$)	升温速度($^{\circ}\text{C}/\text{分}$)
1	155.8	231.0	327.3		阶梯升温
2	156.3	231.8	328.0	-38.7	1.3
3	156.0	231.5	328.3	-39.0	6.5
4	156.8	232.2	328.5	-39.2	11.5
文献值	156.6	231.9	327.4	-38.9	

由上表可见，在不同升温情况下，实验值与文献值相差一般不超过 1°C ，并稍有随升温速度而变的趋向，但不显著。

以纯铟为基准对其它金属进行热量标定的结果如表 2，由表可见，除铅的一个实验值略低，与文献值比较大于 5% 外，其余均小于 5%。

表 2 锡、铅、汞的熔融热

	铟(卡/克)	锡(卡/克)	铅(卡/克)	汞(卡/克)	升温速率($^{\circ}\text{C}/\text{分}$)
实验 1		14.4	5.42	2.68	5
实验 2		14.5	5.20		5
文献值	6.80	14.24	5.55	2.78	

- 仪器达到的指标为
- 灵敏度 最高达 1 毫卡/秒。
 - 温度范围 内加热：室温 -400°C ；外加热：室温 -500°C ；低温： $-100^{\circ}-+200^{\circ}\text{C}$

升降温速率 0.625° 、 1.25° 、 2.5° 、 5° 、 10° 、 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。

图 4 为用本仪器测定钢、低压聚乙烯和聚四氟乙烯的结晶熔融的原始记录图。图 5 为聚苯乙烯和丁戊橡胶的玻璃化转变图。该聚苯乙烯试样有明显的所谓反常比热峰^[3]，由图可知，在各试验条件下，仪器对热效应的反应是正常的，且基线比较稳定，噪音较小。

此外，还进行了环氧树脂的固化过程和聚四氟乙烯分子量的测定等实验，所得结果与文献或在 DSC-2（美国制）上所得基本一致。

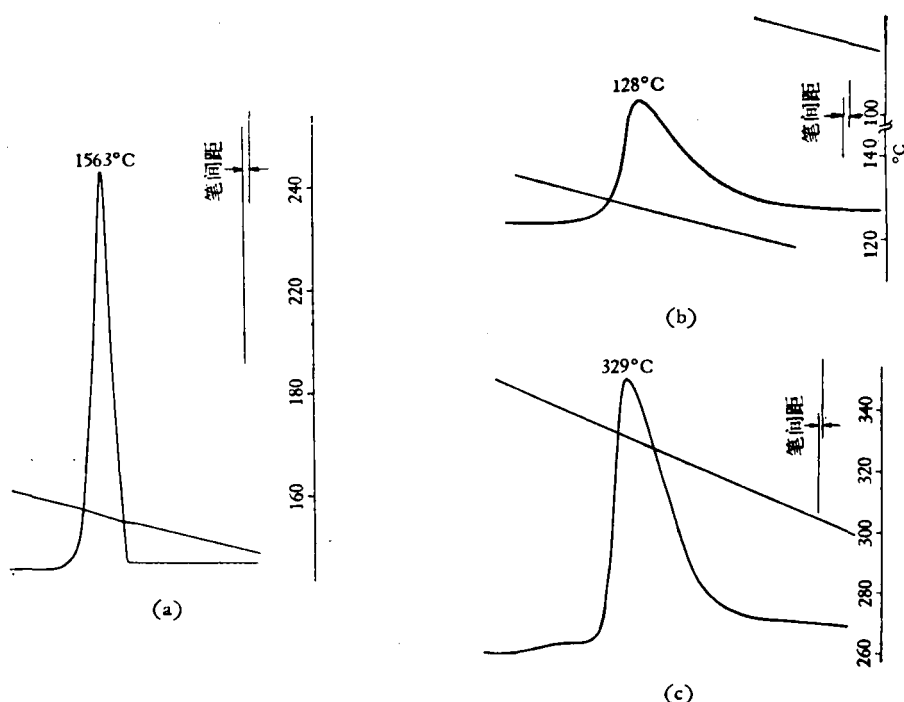


图 4 钢 (a)、低压聚乙烯 (b)、聚四氟乙烯 (c) 的结晶熔融图

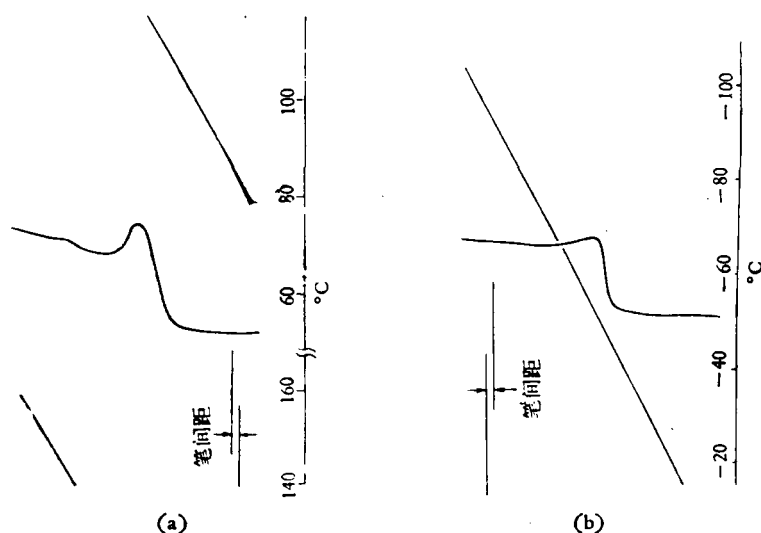


图 5 聚苯乙烯 (a) 和丁戊橡胶 (b) 的玻璃化转变图

上述实验表明, 该 DSC 仪基本可满足有机、高分子方面的试验要求。

参 考 文 献

- [1] 陈东霖, 化学通报, 1975 (2), 26.
- [2] U. S. Pat., 3, 263, 484 (1966).
- [3] 吉本敏雄, 宫城新, 工业化学 69, 1771 (1966).

A SIMPLE DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETER (DSC)

Tang Jinkui, Shen Quanao, Fang Aimei, Huang Wei,
Xu Maohua, Qi Yuchen, Song Yongxian and Chen Donglin
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

A simplified differential scanning calorimeter (DSC) is described. Only two parts which are specific for DSC, ie. heat compensating circuit and sample holder were made by ourselves. Other parts of the instrument are all commercially available units. A sensitivity of 1 mcal/sec, and the error in calorimetric determination of about $\pm 5\%$, were attainable by means of a specific sample chamber design. The working temperature range is from -100°C to 500°C . Typical diagrams which show the performance of the instrument are illustrated.