

硅橡胶的比热测试

--- 多种比热计算方法比较

徐 梁

耐驰科学仪器商贸（上海）有限公司

前 言

硅橡胶是一种主链由硅氧原子交替组成、在硅原子上带有有机基团的合成橡胶。分子中的有机基团可以是—CH₃、—C₂H₅或—C₆H₅等，相应称作甲基、乙烯基或甲基苯基硅橡胶。硅橡胶是一种耐高低温（-60~250℃）、耐臭氧化并具有良好电绝缘性能的特种橡胶，按加工工艺分类有高温硫化型（硫化温度 150~200℃）、室温硫化型和加成型之分。高温硫化硅橡胶大量用作苛刻条件下的电线、电缆绝缘层，密封件，医疗器械中的导管、插管、人工关节等。双组分室温硫化硅橡胶用于精密铸造用弹性模具、牙科印模材料及航天器耐烧蚀涂料等，单组分室温硫化硅橡胶用于电子器件的密封保护等。而加成型硅橡胶主要用于电子器件灌注涂覆，作光纤纤维涂料，也是人体内软组织充填、颜面整形的理想材料。

本文使用 NETZSCH 差示扫描量热仪测量了未炭化硅橡胶与炭化硅橡胶在 RT. .. 600℃温度范围内的比热值。其中对未炭化硅橡胶在一次测试的基础上分别使用比热法与连续扫描法两种方法进行比热计算并作对比讨论；对炭化硅橡胶分别使用连续扫描方法与步进扫描法两种方法进行了测试，并作了数据比较与讨论。

测量原理

比较法比热测量原理：

比较法是 DSC 上较常规的比热测量方法。原理是根据方程 $Q = C_p * m * HR$ ，将已知 C_p 的标样（通常为蓝宝石 Sapphire）与未知 C_p 的样品进行对比性 DSC 测试，由于两者的质量 m 均为已知，升温速率 HR 相同可约除，因此对比扣除基线后的 DSC 信号 Q ，可计算得到样品的 C_p 值及其随温度的变化。

连续扫描法的比热测量原理：*

连续扫描法（ISO11357-4、ASTM E1269、DIN51007）在比较法的基础上进一步细化了测量设定，除了常规的基线扣除之外，还特别规定了在升温段前后均需加上一个恒温段，通过比较标样与样品两者在恒温段的基线差异，进一步修正了由基线重复性、高温热辐射效应差异等因素引起的标样与样品基线的不完全一致所带来的影响，提高了测量精度（特别是对 600℃以上的高温测试而言）。

步进扫描法比热测量原理：*

步进扫描法（ISO11357-4）比热测量的原理是将待测的温度段拆分成若干小的温度区间，以步进恒温的方式进行逐段扫描，为每一小段分别计算标样与样品的峰面积 ΔH ，利用 $\Delta H_1 / \Delta H_2 = (C_{p1} * m_1) / (C_{p2} * m_2)$ ，计算待测样品的比热值。

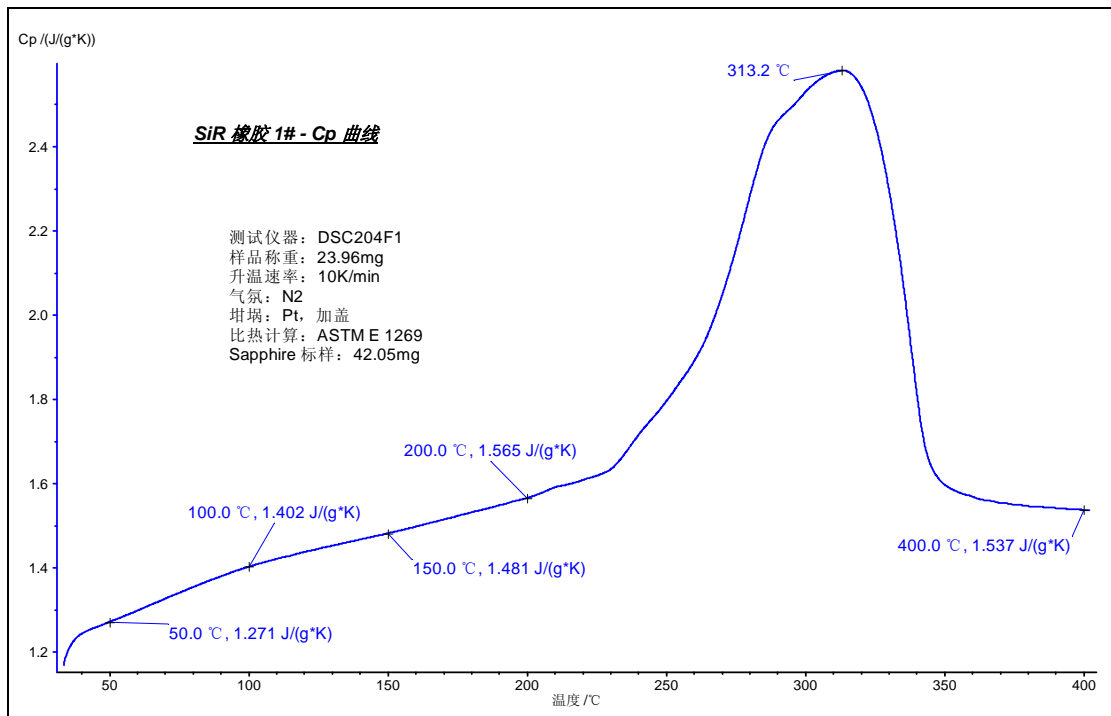
* 注：连续扫描法和步进扫描法的具体测量及计算方法请参见相应的国际标准（ISO11357-4、ASTM E1269、DIN51007）

实验部分

1. 未炭化的硅橡胶

- 样品称重: 15.05 mg
- 温度范围: RT ... 400°C
- 升温速率: 10 K/min
- 气氛: N₂
- 坩埚: Pt, 加盖
- Sapphire 标样: 20.28 mg

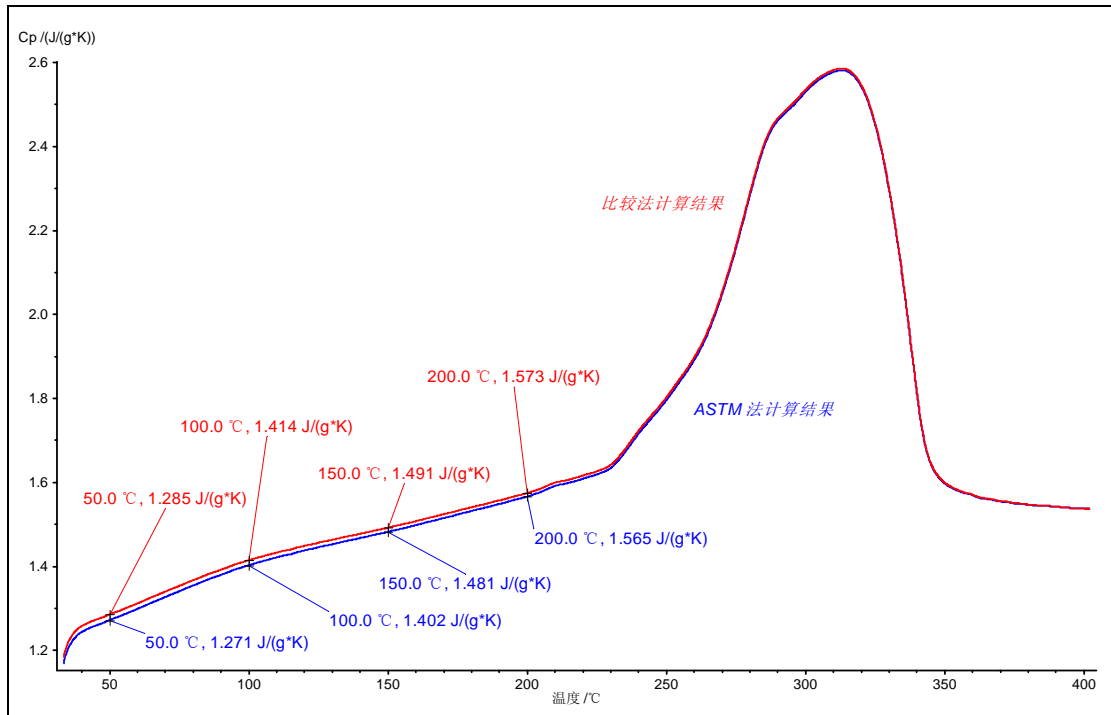
1.1 连续扫描法计算结果



样品在 50°C 下的比热为 1.271 J/g*K, 在 200°C 下的比热为 1.565 J/g*K。200°C 后样品发生一定程度的分解, 出现较大的吸热峰, 峰值温度 313.2°C。

1.2 比较法和连续扫描法计算结果

下图为比较法计算结果 (红色曲线) 及其与连续扫描法计算结果 (蓝色曲线) 的对比。



两种方法计算结果对比：

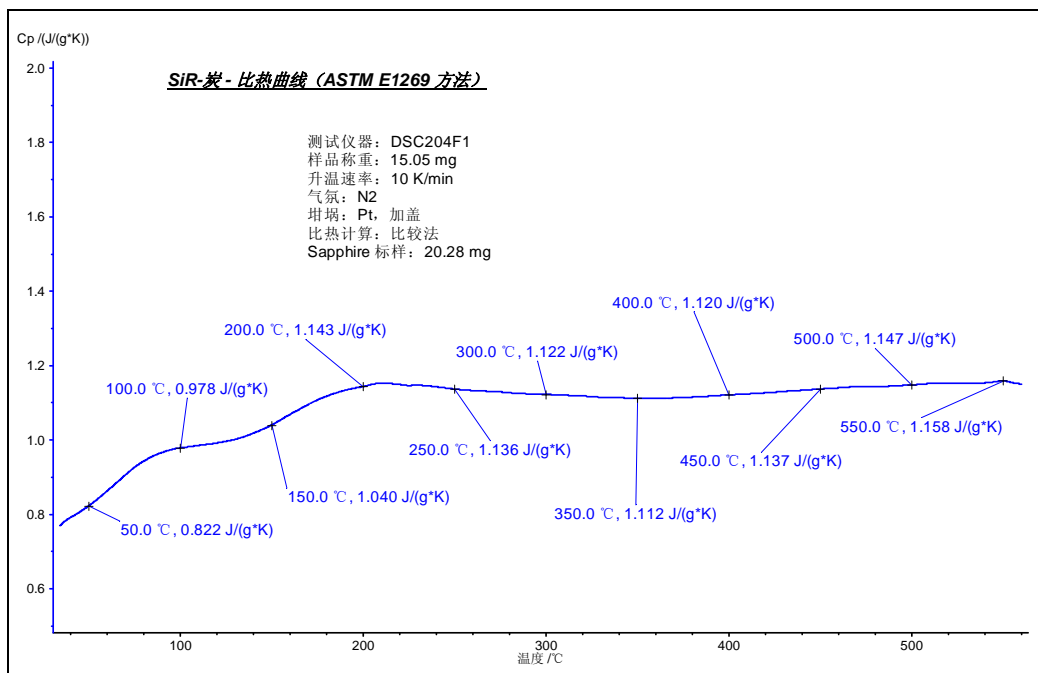
温度 / °C	比较法	连续扫描法	偏差 %
50	1.285	1.271	1.1
100	1.414	1.402	0.9
150	1.491	1.481	0.7
200	1.573	1.565	0.5

可见在测试温度不太高的情况下，两种方法的计算结果相当接近。

2. 炭化的硅橡胶

2.1 连续扫描法比热测量

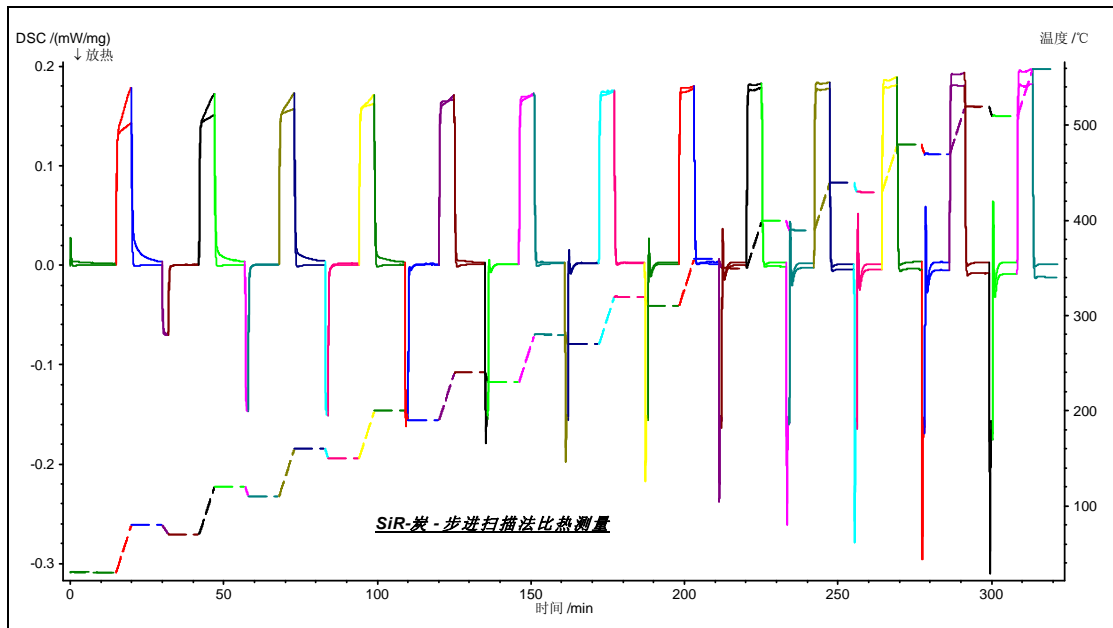
- 样品称重：15.05 mg
- 温度范围：RT ... 560°C
- 升温速率：10 K/min
- 气氛：N2
- 坩埚：Pt, 加盖
- 比热计算：比较法
- Sapphire 标样：20.28 mg



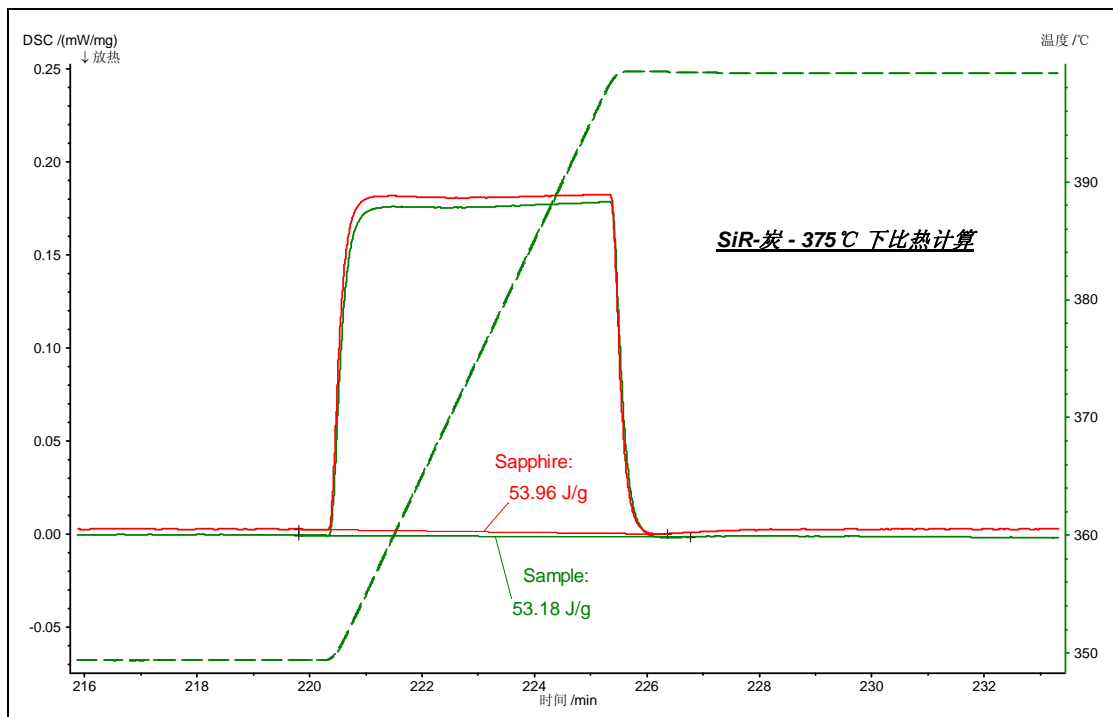
样品在 50°C 下的比热为 0.822 J/g*K, 200°C 下为 1.143 J/g*K, 500°C 下为 1.147 J/g*K。

2.2. 步进恒温法比热测量

- 样品称重: 14.83 mg
- 温度范围: RT ... 560°C
- 升降段速率: 10 K/min
- 恒温段时间: ~ 10min
- 步进间隔: 每段 50°C
- 气氛: N2
- 坩埚: Pt, 加盖
- 比热计算: 步进扫描法
- Sapphire 标样: 20.28 mg



对每一小的升温段分别计算标样与样品的峰面积。以其中一个升温段（350...400℃）为例，示意如下：



该区间的平均温度为375℃。查 Sapphire 标样在375℃下的比热值为 1.126 J/g*K, 图中 Sapphire 峰面积 ($\Delta H/m$) 为 53.96 J/g, 样品峰面积 53.18 J/g, 根据方程: $(\Delta H/m)_1 / (\Delta H/m)_2 = Cp_1 / Cp_2$, 计算得到样品在 375℃ 下的比热为: $1.126 * 53.18 / 53.96 = 1.110 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ 。

各温度段下的步进法计算结果及其与连续扫描法的数据对比如下：

T °C	Cp (Sapphire) J/g*K	Q (Sapphire) J/g	Q (SiR 炭) J/g	Cp1 (步进) J/g*K	Cp2 (连续) J/g*K	偏差 % (Cp2-Cp1)*100/Cp1	备注
55	0.833	41.38	51.23	1.031	0.841	-18.5	有吸热峰干扰
95	0.899	44.23	48.76	0.991	0.973	-1.8	
135	0.952	46.59	49.07	1.003	1.008	0.5	
175	0.996	48.33	48.85	1.007	1.107	10.0	有吸热峰干扰
215	1.031	49.65	48.69	1.011	1.151	13.8	有吸热峰干扰
255	1.061	50.96	49.96	1.040	1.134	9.0	有吸热峰干扰
295	1.086	51.97	51.12	1.068	1.122	5.0	有吸热峰干扰
335	1.108	53.08	52.31	1.092	1.114	2.0	
375	1.126	53.96	53.18	1.110	1.113	0.3	
415	1.142	54.87	54.24	1.129	1.125	-0.3	
455	1.156	55.87	55.39	1.146	1.138	-0.7	
495	1.169	57.24	56.51	1.154	1.146	-0.7	
535	1.18	58.49	57.46	1.159	1.152	-0.6	

从对比表格可见，在大部分的温度下两种方法的计算结果吻合得较好。唯有 55°C 与 175~295°C 两个区间两种方法的数值相差较大，这是由于在该区间样品出现较明显的吸热峰所致。（在存在相变 / 热焓效应的情况下，不管是 DSC 信号 Q 还是热焓面积 ΔH 均不再与 Cp 呈比例关系。如需求取这类区间的比热值，应针对实测曲线根据峰两侧的基线进行内插。

结 论

1. 比较法与连续扫描法相比：

比较法由于温度程序与计算方法较为简易，在日常测试中使用最多。在温度不太高（如 < 600°C）、仪器基线稳定的情况下，其测量结果在大多数情况下与连续扫描法结果较为接近，可以代替。在更高的温度下，由于热辐射与基线重复性带来的影响越趋显著，在样品稳定无分解、高温下恒温无技术障碍的情况下，则建议使用连续扫描方法以获取更高的精度。

2. 连续扫描法与步进扫描法相比：

某些文献报导步进扫描法精度更高，但从本文的测试实例看两者结果较为接近，没有明显差异。由于步进扫描法步骤繁琐、不论测量还是分析均需付出多得多的时间与人力，因此在无特殊要求的情况下，一般使用连续扫描法已足够。

相比步进扫描法，连续扫描方法（包括其简化版比较法）的优势在于能够在一次扫描中得到连续的比热曲线。而步进扫描法使用的是逐段计算的方法，对于每一小的温度段，得到的只是这一温度段的比热平均值，因此最终得到的比热结果是一些离散的数据点。如果要通过步进法得到连续的比热曲线，又不希望借助数学拟合，那么只有将温度段区间尽量缩小（甚至理论上缩至无穷小），而所需测量时间将成倍地增长（甚至理论上趋于无穷大），这在实际操作上是很难付诸实施的。

另外，在样品发生热效应的区间，不管是连续扫描法还是步进法实测数据都不再可靠。此时连续扫描法可在所得的连续曲线上按照基线走势进行数学内插，而步进恒温法则无法处理，若使用数学内插，由于源数据为离散的数据点，用于内插的信息量较少，结果也未必可靠。