



DSC 曲线的三次样条拟合与 Matlab 实现

崔家峰, 张晨曦

(天津科技大学理学院, 天津 300457)

摘要: 将差示扫描量热仪 (DSC) 实验数据进行三次样条插值, 得到 DSC 光滑的分段三次多项式曲线. 在此基础上, 利用 Matlab 软件求得 DSC 放热峰 (或吸热峰) 在任意温度处的面积 (相当于反应物在某一时刻的反应热), 进而求出任意温度时的转化率 α . 最后以 Crane-Ellerstein 对单一 DSC 曲线的研究方法为例, 计算出环氧树脂 E251/二氨基二苯基甲烷 (DDM) 的反应级数 $n=0.8913$ 和反应活化能 $E=55.0453$ kJ/mol.

关键词: DSC; 动力学参数; 反应级数; 三次样条插值; Matlab

中图分类号: O241; O643.1 文献标识码: A 文章编号: 1672-6510 (2008) 01-0076-04

Cubic Spline Interpolation on a Single DSC Curve and Its Implementation in Matlab

CUI Jia-feng, ZHANG Chen-xi

(College of Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Differential scanning calorimeter (DSC) data were organized to smooth piecewise-cubic polynomial by the method of cubic spline interpolation. On this basis, the area of exothermic peak (or endothermic peak) at any temperature was calculated by Matlab and then the conversion rate α at anytime was obtained. According to the method of single DSC curve suggested by Crane-Ellerstein, kinetic parameters of diglycidyl ether of bisphenol A with diamino diphenyl methane (DDM) were evaluated which the kinetic order is 0.8913 and the activation energy is 55.0453 kJ/mol.

Keywords: DSC; kinetic parameters; kinetic order; cubic spline interpolation; Matlab

差示扫描量热仪 (DSC) 作为一种多用途高效、快速、灵敏的热分析测试手段已广泛用于研究物质的物理变化 (如玻璃化相变、熔融、结晶、晶型转变、升华、汽化、吸附等) 和化学变化 (如分解、降解、聚合、交联、氧化还原等). 这些变化是物质在加热或冷却过程中发生的, 它在 DSC 曲线上表现为吸热或放热的峰或基线的不连续偏移. 由于热处理对聚合物的形成具有较大的影响, 同一原始材料, 加工成型条件不同往往 DSC 曲线也不相同, 这就给 DSC 曲线的解析带来较大困难. 通过数值方法对 DSC 曲线进行插值拟合, 为热反应参数的确定提供了强有力的分析基础. 文献[1][2]通过数值方法对 DSC 数据进行了模拟, 但是都仅仅针对某一种特殊情况, 缺乏系统性和一般可操作性.

本文通过三次样条插值方法模拟 DSC 曲线, 利用数值方法积分求得任意时刻的转化率 α . 该模拟曲线由于具有连续的一阶和二阶导数等良好的分析性质, 因此结合各种已有的动力学方程可以很容易求得所需的动力学参数. 利用 Matlab 数学软件进行数值计算, 使得该方法具有良好的一般性和精度保证.

1 三次样条插值算法

样条函数是为满足工程实践中对于型值线光滑性要求而提出的, 它不但结构简单, 而且拥有连续的二阶导数, 这就为研究其分析性质提供了良好的理论基础. 一般而言, 样条插值要求数据分布相对均匀, 这样的插值效果是最理想的, 而实际中测得的数据一

收稿日期: 2007-10-08; 修回日期: 2007-12-08

基金项目: 天津科技大学科学研究基金资助项目 (20060224)

作者简介: 崔家峰 (1975—), 男, 天津人, 讲师, 硕士.

般也满足此要求. 样条插值不但适用于内插, 而且适用于外插, 可以自动延展插值范围, 得到未来短期的预测趋势.

定义 若函数 $S(x) \in C^2[a, b]$, 且在每个小区间 $[x_j, x_{j+1}]$ 上是三次多项式, 其中 $a = x_0 < x_1 < \dots < x_n = b$ 是给定节点, 则称 $S(x)$ 是节点 x_1, x_2, \dots, x_n 上的三次样条函数. 若在节点 x_j 上给定函数值 $y_j = f(x_j) = S(x_j) (j = 0, 1, \dots, n)$ 成立, 则称 $S(x)$ 为三次样条插值函数.

由对样条插值函数的本质要求, 除了在节点处要求插值函数与原函数值相等之外, 还要求在节点 $x_j (j = 1, 2, \dots, n-1)$ 处满足连续性条件

$$S(x_j - 0) = S(x_j + 0)$$

$$S'(x_j - 0) = S'(x_j + 0)$$

$$S''(x_j - 0) = S''(x_j + 0)$$

这样还不能确定样条插值函数, 还需要两个边界条件. 根据实际问题要求, 常见的三种边界条件:

(1) 端点处一阶导数值已知, 即

$$\begin{cases} S'(x_0) = f'_0 \\ S'(x_n) = f'_n \end{cases}$$

(2) 端点处二阶导数值已知, 即

$$\begin{cases} S''(x_0) = f''_0 \\ S''(x_n) = f''_n \end{cases}$$

特殊情况下的边界条件 $S''(x_0) = S''(x_n) = 0$ 称为自然边界条件.

(3) 若 $f(x)$ 以 $x_n - x_0$ 为周期的周期函数, 则此时的边界条件为

$$\begin{cases} S(x_0 + 0) = S(x_n - 0) \\ S'(x_0 + 0) = S'(x_n - 0) \\ S''(x_0 + 0) = S''(x_n - 0) \end{cases}$$

这样确定的函数 $S(x)$ 称为周期样条函数.

求解以上带有边界条件的样条插值函数 $S(x)$ 有许多方法, 比如通过将上述条件化为三转角方程或者三弯矩方程, 利用追赶法求得满足上述条件的样条插值函数 $S(x)$. 详细解法可以参阅文献[3].

2 三次样条插值函数相关算法的 Matlab 实现

由于本文中的研究目的是想通过数值方法模拟 DSC 曲线, 而一般热反应过程的开始和结束处比较平缓, 所以在计算三次样条插值函数时, 应用的是自

然边界条件. 同样, 在 Matlab 里面使用的样条插值函数也是基于此条件.

2.1 三次样条插值函数的 Matlab 实现

三次样条插值在 Matlab 中可以直接调用现有的函数实现. 常见的有两种方法:

(1) INTERP1

INTERP1 适用于一维插值, 使用方法较多, 这里只针对三次样条插值介绍, 更多使用方法可以参阅 Matlab 帮助或文献[4].

$YI = \text{INTERP1}(X, Y, XI, 'spline')$ 表示利用向量 X, Y (已知数据对) 进行三次样条插值, 并返回对应于向量 XI 的函数值 YI (也是向量).

$YI = \text{INTERP1}(X, Y, XI, 'spline', 'extrap')$ 含义同上, 只不过它适用于外插 (即当 XI 范围超出 X 时此方法也是有效的).

$PP = \text{INTERP1}(X, Y, 'spline', 'pp')$ 表示利用向量 X, Y 进行三次样条插值, 并返回插值多项式 PP . 参数 'pp' 表示形成分段多项式 (piecewise polynomial form), 而分段多项式 PP 实质上是一结构 (struct), 其有六个字段: form (多项式名称, 一般为 'pp'), breaks (插值点 x_0, x_1, \dots, x_n), coefs (多项式系数矩阵), pieces (分段多项式的段数 n), order (多项式最高幂数, 对于三次样条插值此值为 3), dim (插值函数维数, 即自变量个数, 此处为 1).

$YI = \text{PPVAL}(PP, XI)$ 同来计算已经生成的分段多项式 PP 对应于向量 XI 的函数值 YI , 效果与 $\text{INTERP1}(X, Y, XI, 'spline', 'extrap')$ 一样.

(2) SPLINE

$PP = \text{SPLINE}(X, Y)$ 表示利用向量 X, Y 进行三次样条插值, 并返回插值多项式 PP , 其结构同前所述.

$YY = \text{SPLINE}(X, Y, XX)$ 表示利用向量 X, Y 进行三次样条插值, 并返回对应于向量 XX 的函数值 YY .

2.2 三次样条插值函数一阶导数的 Matlab 实现

由于三次样条插值函数是分段多项式, 因此需要逐段求导, 而且在节点处的导数也是连续的. 现在已经通过 $\text{SPLINE}(X, Y)$ 求得分段多项式 pp , 而 pp .coefs 的结构形如

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & a_{n4} \end{bmatrix}$$

从第一列到第四列分别表示每一段多项式的降幂排列时的系数. 对于第 i 段多项式有

$$[a_{i1} \ a_{i2} \ a_{i3} \ a_{i4}]' = [3a_{i1} \ 2a_{i2} \ a_{i3} \ 0].$$

利用 Matlab 中的 POLYDER 对多项式求导, 再将多项式次数减一即可. 主要实现代码:

```
function pd=ppder1 (pp)
co=pp.coefs;
L=pp.pieces;
for i=1:L
cod (i,:) =polyder (co (i,:));
end
pd.coefs=cod;
pd.order=pp.order-1;
.....
```

2.3 三次样条插值函数积分的 Matlab 实现

由于 Matlab 中没有关于多项式的直接积分公式, 因此需要自己实现. 多项式系数

$$[a_{i1} \ a_{i2} \ a_{i3} \ a_{i4}]$$

经过一次积分系数成为

$$[a_{i1}/4 \ a_{i2}/3 \ a_{i3}/2 \ a_{i4} \ 0]$$

多项式的次数增加 1. 具体实现多项式积分的主要代码如下:

```
function ip=intpp (pp)
co=pp.coefs;
L=pp.pieces;
order=pp.order+1;
cod=zeros (L, order);
for i=1:L
for j=1:order-1
cod (i,j) =co (i,j) / (order-j);
end
end
ip.coefs=cod;
ip.order=order;
.....
```

具体到求解任意两点间的定积分时, 因为积分上下限可能跨越分段节点 (即不在同一个分段区间, 此时的表达式就不一样了), 所以在实现分段多项式积分的同时要加以考虑. 主要实现方法如下:

```
function iv=intppab (pp, a, b)
.....
%pp 表示三次样条多项式函数
%lb 表示积分下限 a 所在的上一区间位置
%ub 表示积分下限 b 所在的下一区间位置
%eps 是实现指定的相对位移微量, 如 0.000 001
if lb>ub
```

```
iv=ppval (ip, b-eps) -ppval (ip, a);
else
if lb==ub
iv=ppval (ip, b-eps) -
ppval (ip, ip.breaks (1, lb)) +
ppval (ip, ip.breaks (1, lb) -eps) -
ppval (ip, a);
else
iv=ppval (ip, ip.breaks (1, lb) -eps) -
ppval (ip, a);
for j=lb:ub-1
iv=iv+ppval (ip, ip.breaks (1, j+1) -eps) -
ppval (ip, ip.breaks (1, j));
end
iv=iv+ppval (ip, b-eps) -
ppval (ip, ip.breaks (1, ub));
end
```

这样对于热反应中出现的 DSC 曲线的吸热峰 (放热峰) 任意处的面积都可以求出来, 进而可以得到任意时刻的转化率

$$\alpha = \text{intppab} (pp, Ts, T) / \text{intppab} (pp, Ts, Te)$$

其中: pp 表示由 DSC 数据得出的三次样条插值多项式; T_s 表示反应起始温度; T_e 表示反应的终止温度; T 表示反应中介于 T_s 和 T_e 之间的任意温度.

3 应用举例

3.1 Crane-Ellerstein 公式

Crane-Ellerstein 公式作为最基本的热分析动力学方程之一被广泛地应用于 DSC 数据分析中, 其特点就是可以分析由单一升温速率所得到的 DSC 实验数据. 该公式最早由 Ellerstein 提出, 其前提就是物质热反应速率满足 Arrhenius 速率方程

$$k = A(1-\alpha)^n \exp(-E/RT)$$

其中: T 是温度; k 表示反应速率; A 是指前因子 (为一常数); α 为 T 时刻的反应转化率; E 是反应活化能; R 是气体常数 (其值为 $8.3145 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$), n 是反应级数.

在 DSC 曲线图中, 横坐标表示温度, 纵坐标表示瞬时焓变 $\frac{dH}{dt}$, 其中 H 表示物质的焓, t 表示时间. 在单一升温速率实验中, 因为 $dT = \beta dt$, 故有

$$h = \frac{dH}{dT} = \frac{1}{\beta} \frac{dH}{dt}$$

其中 β 表示升温速率.

根据文献[5] Crane-Ellerstein 公式为

$$\left(\frac{T^2S}{h}\right) = \frac{E}{R} - n\left(\frac{T^2h}{r}\right)$$

式中: $S = \frac{d^2H}{dT^2}$, 表示 DSC 曲线在 T 时的斜率; r 表示未反应物质的焓, 数值上为 $(1-\alpha) \cdot \Delta H$, 其中 ΔH 表示整个热反应所吸收或释放的热量, 其在数值上等于 DSC 曲线上放热峰或吸热峰的面积. 当选择不同温度时, 将得到一系列 $\frac{T^2h}{r} \sim \frac{T^2S}{h}$ 数据对, 由 Crane-Ellerstein 公式知, $\frac{T^2h}{r}$ 与 $\frac{T^2S}{h}$ 成线性关系, 其斜率绝对值即为反应级数 n , 截距的 R 倍即是反应活化能 E .

3.2 求解动力学参数

为了得到 DSC 实验数据, 采用德国耐驰仪器制造有限公司生产的差示扫描量热仪 NETZSCH DSC 204 F1, 样品为 4.572 mg 的环氧树脂 E251/DDM. 升温速率 $\beta = 10 \text{ K/min}$, 测试温度范围 25~200 °C. 图 1 所示的是经过基线调整后的放热峰 DSC 曲线图.

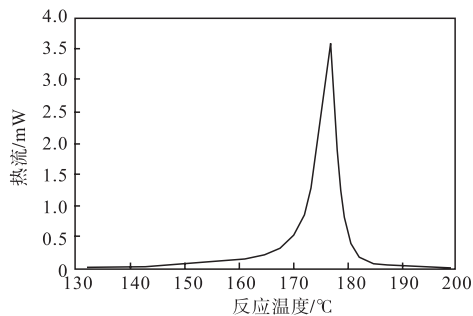


图 1 经过基线调整的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of modified baseline

在放热峰温度范围内适当选取一系列温度点, 经过基线选取^[6]并适当计算, 确定考查温度范围为 162.84~85.84 °C. 利用上文的三次样条插值函数的微分和积分公式, 得到一系列 $\frac{T^2h}{r} \sim \frac{T^2S}{h}$ 数据对如表 1 所示.

利用 Crane-Ellerstein 的结果, 对上述数据进行直线拟合 (利用 Matlab 提供的多项式拟合函数 Polyfit) 得到

$$y = -0.8913x + 6.6204$$

于是得到 $n = 0.8913$, $E = 6.6204 R = 55.0453 \text{ kJ/mol}$.

表 1 经过计算得到的数据对

Tab. 1 Calculated data based on Matlab

$x(T^2h/r)$	$y(T^2S/h)$
813.811 9	-718.684 5
1 227.810 0	-1 087.744 8
2 066.988 9	-1 835.680 4
4 901.056 9	-4 361.722 6
10 401.584 1	-9 264.318 7
12 346.460 2	-10 997.762 5
12 944.417 9	-11 530.740 9
14 058.796 7	-12 523.939 1

4 结 语

采用三次样条插值对 DSC 数据进行处理, 使得 DSC 模拟曲线具有非常好的分析性质, 便于应用在已有的热力学方程上求解动力学参数. 再结合比较成熟的数学软件 Matlab, 使整个计算过程严谨且具有一般性, 可以得到合理的精度保证. 当然限于篇幅本文仅就得到的经过适当基线调整的数据进行处理, 至于确定基线以及反应起始温度和终止温度, 也可以通过文中得到的三次样条函数以及关于三次样条函数的求导和积分运算加以确定.

参 考 文 献:

- [1] Olcese T, Spelta O, Vargiu S. Curing kinetics of epoxy resins [J]. Journal of Polymer Science: Polymer Symposia, 1975, 53 (1): 113—126.
- [2] 张志英. 高聚物的 DSC 相变曲线的模拟 [J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14 (2): 16—19.
- [3] Burden R L, Faires J D. Numerical Analysis [M]. 7th edition. Brooks/Cole: Thomson Learning, Inc., 2001: 141—152.
- [4] 王炳武, 胥 谓. MATLAB 5.3 实用教程 [M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2000.
- [5] Crane L W, Dynes P J, Kaelble D H. Analysis of curing kinetics in polymer composites [J]. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1973, 11 (8): 533—540.
- [6] 王培铭, 许乾慰. 材料研究方法 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.