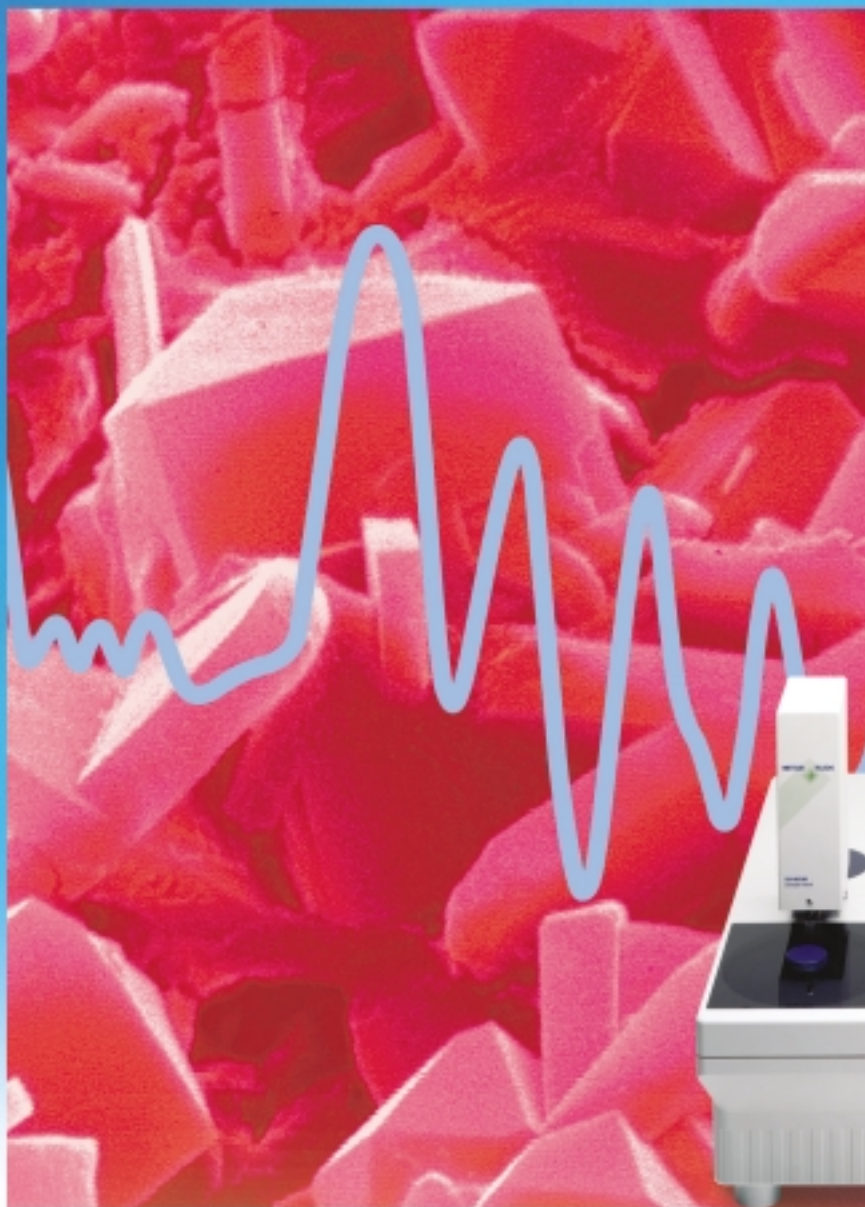


差示扫描量热仪



TOPEM®

多频

调制

快速

准确

全球热分析领航技术  
多频温度调制 - TOPEM® DSC

METTLER TOLEDO

# 最新技术、全球领先

- **PEM**: 扩展的 PEM 技术首次应用于热分析
- **多频**: 宽频率范围的调制 DSC 曲线一次测定
- **C<sub>p</sub>**: 同时测定准稳态和不同频率的比热
- **动态**: 热效应频率依赖性研究的新方法
- **判据**: 区分频率依赖和非依赖效应的可靠手段

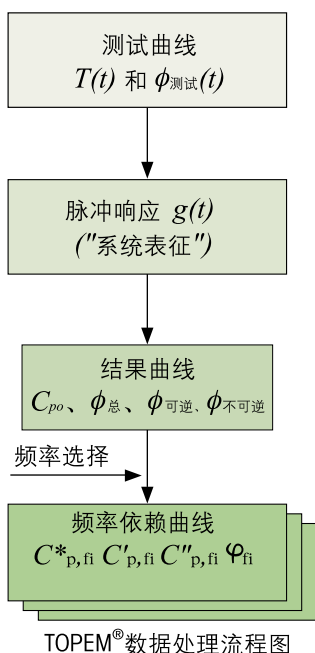
TMDSC(温度调制 DSC) 能将温度依赖和时间依赖的过程分开。

TOPEM® 的基本概念是在恒温或梯度温度上加上一系列不同持续长度的随机的温度脉冲。迄今为止的 TMDSC 方法是在恒温或梯度温度上加上只有一个频率的温度调制(通常是正弦)。而最先进的多频温度调制新技术 TOPEM®, 使用了大范围的不同频率(宽带)。

因此, 基本的升温速率为一个频率宽带所调制, 调制信号的变化相对更快。TOPEM®, 用一种艺术性的数学方法 PEM, 能测定样品在很宽频率范围内随时间和温度而变化的性能。

借助频率信息, 就能容易地将频率依赖的效应与非频率依赖的效应区分开来。这就极大地简化了对存在重叠效应的样品的解析。

同时, TOPEM® 能测量准稳态的非频率依赖的比热。



## 特点和优势

- **一次测试**: 在很宽频率范围内同时测试样品随温度或时间而变化的性能
- **由脉冲响应测定 C<sub>p</sub>**: 非常准确地测定准稳态比热
- **同时高灵敏度和高分辨率**: 能测量极小能量的效应和温度相邻很近的效应
- **分离可逆和不可逆过程**: 高质量测定比热, 即使效应重叠在一起
- **简化解析**: 能非常容易地将非频率依赖效应(如吸附水失去)和频率依赖效应(例玻璃化转变)区分开来
- **扩展的 PEM 技术**: 消除了仪器的影响并扩展了可测的频率范围
- **C<sub>p</sub> 自动校正**: 一次测试保证精确测定频率依赖的比热

## 应用领域

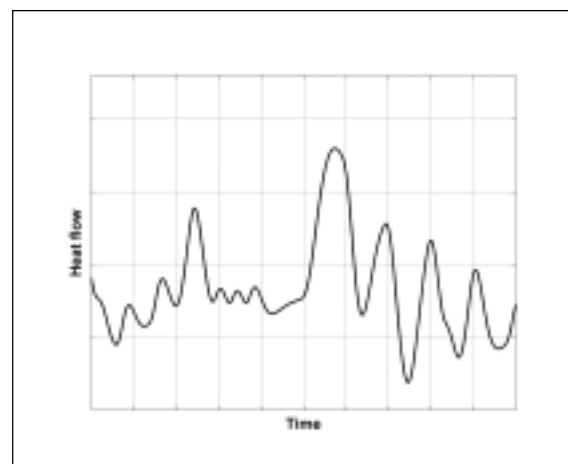
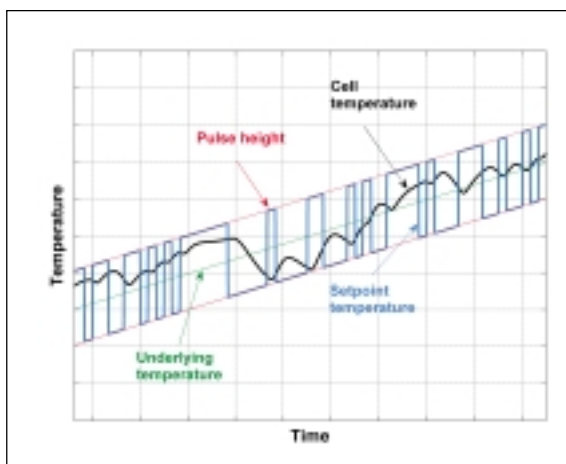
可以预见有许多应用将采用此技术

行业	用 TOPEM® 可以分析的效应
汽车和航空	固化反应、水份影响、玻璃化转变、玻璃化
化学	放热反应(安全性测试)、玻璃化转变、动力学、结晶行为、多晶态、干燥、比热
电子	固化反应、玻璃化转变、玻璃化
涂料	固化反应、水份影响、玻璃化转变、干燥、玻璃化
橡胶(弹性体)	玻璃化转变、相分离、熔融、硫化
塑料(热塑性、热固性、纤维、薄膜、纺织品、粘合剂、包装材料、电缆等)	固化反应、水份影响、焓松弛、玻璃化转变、冷结晶、相分离、熔融、熔融和结晶、玻璃化、比热
食品	水份影响、凝胶化、玻璃化转变、粘性、多晶态、干燥
药物	水份影响、玻璃化转变、熔融、结晶行为、多晶态、干燥、比热、分解行为、稳定性
研究开发	上述一切加上变化的物理性质

## 理论

### 线性系统

如果温度调制足够小，可以假定样品的当前状态几乎不受影响而处于平衡。这样可在有限温度范围内把样品描述为一个线性系统。



从测量得到的热流  $\phi(t, T)$ , 可计算出可逆热流  $\phi_{\text{可逆}}(t, T)$  和不可逆热流  $\phi_{\text{不可逆}}(t, T)$ 。总热流是  $\phi_{\text{可逆}}(t, T)$  与  $\phi_{\text{不可逆}}(t, T)$  之和:

$$\phi_{\text{总}}(t, T) = \phi_{\text{可逆}}(t, T) + \phi_{\text{不可逆}}(t, T)$$

式中:

可逆部分:  $\phi_{\text{可逆}}(t, T) = mc_{p0}(t, T)\beta$

不可逆部分:  $\phi_{\text{不可逆}}(t, T)$

质量:  $m$

比热:  $c_{p0}(t, T)$

升温速率:  $\beta$

### 脉冲响应(时间域)

对于一个有输入信号  $u(t)$  和输出信号  $y(t)$  的时间不变的线性系统, 输出信号是输入信号和系统脉冲响应  $g(t)$  的积分:

$$y(t) = g(t) * u(t) = \int_0^{\infty} g(\tau)u(t-\tau) d\tau$$

脉冲响应函数表征了测量温度范围内的系统, 它可用带  $a_i$  和  $b_i$  参数设定的 PEM 方法来描述。

### 频率响应函数

对于 TOPEM® 用户来说, 关于频率的信息极具价值, 是其优势所在。频率图(图 1)直观地显示了这一点。实际上, 对每一个温度点都有这样一个频率图。

此例中, 直接可达到的测量范围为  $10^{-2}$  至  $10^{-1}$  Hz。用 PEM 方法可扩展频率范围。

$1/60$  Hz 处的值可用一次只测一个频率的经典的 TMDSC(例如 ADSC)测试。可以通过在不同频率下的大量的单个测试来测定类似的频率范围, 但这必然要花费大量的时间。

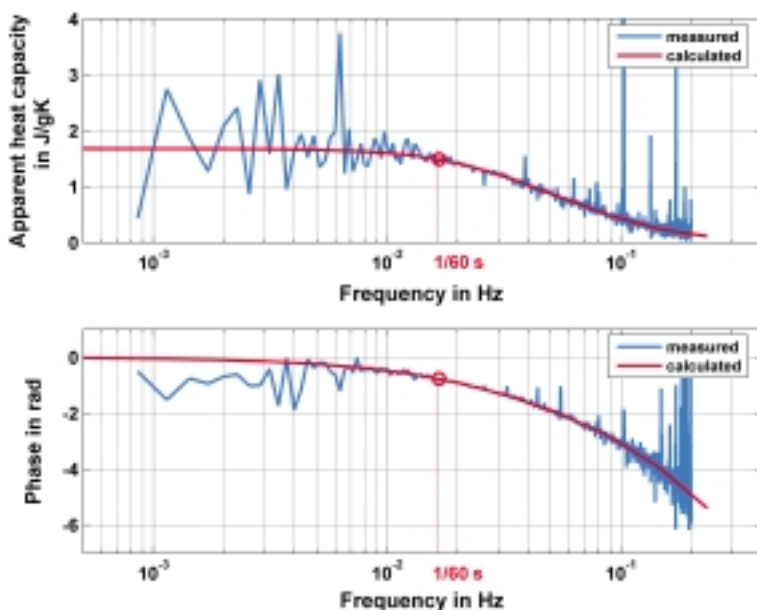


图 1. 聚苯乙烯在  $100^{\circ}\text{C}$  下的频率响应因子(对应于频率图示中的步阶响应)与频率  $f$  的函数关系图示(上图为振幅响应, 下图为相位响应)

## TOPEM® 技术的基本原理

对数字式采集的信号，通常用离散的拉普拉斯(Laplace) $z$ -平面变换(称作 $z$ -变换)来描述。在数字采样系统，信号不再是连续的而是一定采样周期 $P$ 的数据点 $f_k$ 。

$z$ -变换:

$$f(z) = \sum_{k=0}^{\infty} f_k \cdot z^{-k}$$

$$\text{用 } f_k = f(kP)$$

$$\text{方程式 } y(t) = g(t) * u(t) = \int_0^{\infty} g(\tau)u(t-\tau) d\tau$$

可用 $z$ -变换改写为:

$$y(z) = H(z)u(z)$$

时间域方程更容易在 $z$ -平面描述并得解。

用有理数函数通常能确切描述 $H(z)$ :

$$H(z) = \frac{B(z)}{A(z)}$$

式中 $B(z)$ 和 $A(z)$ 是变量 $z$ 中次数 $q$ 或 $p$ 的多项式。在 $z$ -平面中，于是可得到方程:

$$y(z) = \frac{B(z)}{A(z)}u(z) \text{ 或 } A(z)y(z) = B(z)u(z)$$

最后一个等式在时间域中可表示为:

$$y(t) = g(q)u(t)$$

或分别地为

$$A(q)y(t) = B(q)u(t)$$

式中 $q$ 称为位移算子:

$$q^k f(t) = f(t-k)$$

此式可明确表达为:

$$a_0 y(t) + a_1 y(t-1) + a_2 y(t-2) + \dots + a_p y(t-p) = b_0 u(t) + b_1 u(t-1) + \dots + b_q u(t-q)$$

未知参数 $a_i$ 和 $b_i$ 可用测得的输入输出值和最小二次方拟合法确定。

知道这些参数后，某一频率的脉冲响应 $g(t)$ 值就可容易地计算出来。

### $c_{p0}$ 的计算

准稳态比热 $c_{p0}$ 即使在热效应期间都可由脉冲响应 $g(t)$ 十分精确地算出。

$$m \cdot c_{p0} = \int_0^{\infty} g(t) dt$$

此比热与频率无关，等于在无热效应情况下可用常规方法测定的为人熟知的比热。

### $c_{p, fi}$ 的计算

将 $j\omega_i$ ( $\omega_i = 2\pi f_i$ )和参数 $a_i$ 、 $b_i$ 插入方程 $H(z)$ ，可得到脉冲响应的复合值并由此可确定相位 $\varphi_{fi}$ 和比热 $c_{p, fi}$ ，由于已知与频率无关的准稳态比热 $c_{p0}$ ，比热 $c_{p, fi}$ 能得到正确校正。

## 示范实例

### 用 TOPEM® 测试 PET

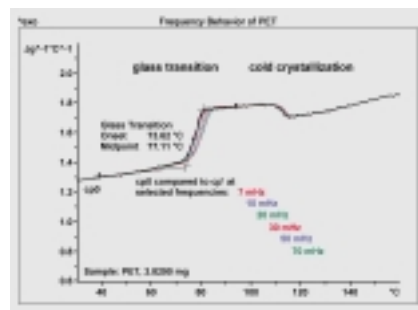
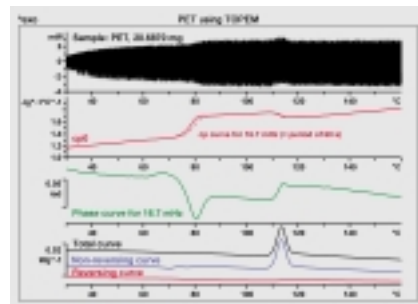
在 TOPEM® 数据处理时，软件首先确定下列 4 条曲线：

- 总热流
- 可逆热流
- 不可逆热流
- 准稳态比热  $c_{p0}$

第二步，按用户可选的频率计算下列曲线：

- 同相比热  $c'_{p, fi}$
- 异相比热  $c''_{p, fi}$
- 复合比热  $c^*_{p, fi}$
- 相位

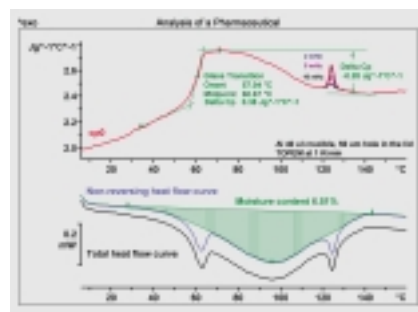
依赖频率的信息有助于对未知效应的解析。例如，玻璃化转变在较高频率下向较高温度移动，这从右图所示的 PET 测试曲线可见。与此相对照，冷结晶形成的比热的跃迁明显与频率无关。



### 药物配方中重叠效应的分离

药物配方的 DSC 曲线常常显示几个重叠的热效应。在本例中，总热流曲线(类似常规 DSC 曲线)显示一个宽泛的汽化峰覆盖了两个 60°C 和 125°C 处的尖锐峰。准稳态比热曲线显示 61°C 的峰是玻璃化转变，所以此峰是焓松弛的结果。

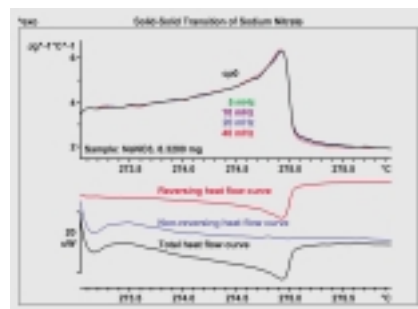
第二个效应是相转变，在  $c_{p0}$  曲线上也出现一个峰。频率计算表明该峰温与频率无关。



不可逆热流曲线的计算结果为失水约 6.5%，失水导致了比热 0.28J/gK 的轻微下降。

### 硝酸钠的固 - 固转变

在硝酸钠的固 - 固转变过程中，比热开始随温度升高而增加，然后在约 275°C 的临界温度点在 100mK 内突然下降。要想得到这种转变的物理性质的信息，必须以很低的升温速率 (20mK/min) 和很小的脉冲高度 (5mK) 进行测试。在不可逆热流曲线上，可见该转变的发生无潜热释放。这种行为可预计为纯粹的二级相转变。

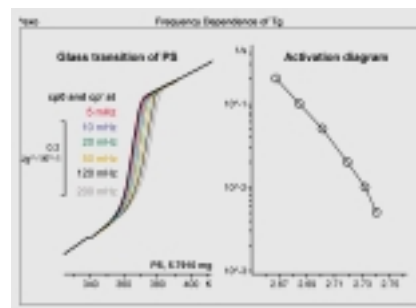


### 玻璃化转变的频率依赖性

玻璃化转变是一个松弛过程。了解其频率依赖性就能得到分子动力学信息，并可预测材料结构的稳定性。

一个聚苯乙烯样品以0.2K/min的升温速率进行了测试。对此测试计算了在200mHz至5mHz之间的6个频率的频率依赖比热。

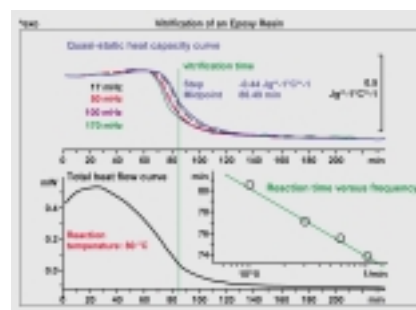
一个重要的结果是松弛频率对温度的依赖性，如活化图所示(log f 对 1/T)。在TOPEM®温度程序中，频率范围可以通过提高最大切换时间来扩展至低频率。



### 恒温交联环氧树脂的玻璃化

一种环氧树脂(DGEBA)用交联剂DDM在80°C下进行恒温固化。总热流曲线显示了放热反应峰，可同时测定准稳态比热  $c_{p0}$  曲线。随着反应进行， $c_{p0}$  开始增加，然后由于玻璃化而产生显著的下落台阶。在玻璃化了的材料中，扩散大大受阻，反应速率下降，直到反应几乎终止。玻璃化时间86.5min可表征固化反应。

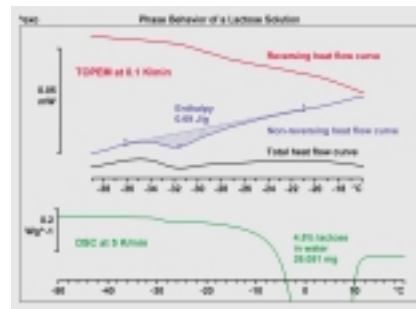
由于玻璃化事实上是化学诱导的玻璃化转变，所以该步骤也是频率依赖的。多频计算表明该步骤在高频下向较短时间移动。这类计算的一个重要优势是所有曲线产生于同一样品的一次测试。



### 乳糖的相行为研究

了解乳糖-水溶液的热行为对于开发冰冻-干燥工艺很重要。依赖于不同条件，会发生难以解释的相转变。本例显示4.5%乳糖溶液中一个很大的水的熔融峰和-30°C时的一个效应(DSC曲线)，它可以解释为熔融峰也可以是玻璃化转变。

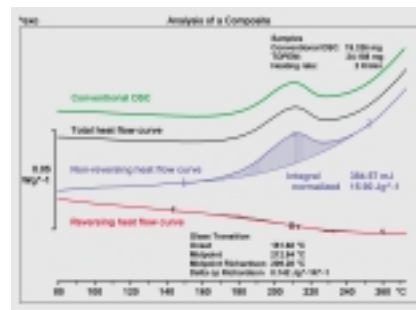
在准平衡条件下(升温速率0.1K/min，温度脉冲高度0.005K)进行的TOPEM®测试生成了含一个放热峰的不可逆热流曲线。这一信息表明-30°C时的效应是一个熔融过程，伴随着很小的比热变化，可见于可逆热流曲线。



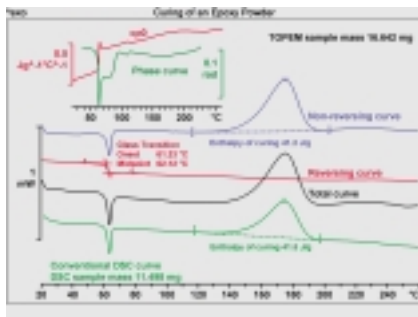
### 碳纤维和环氧树脂的复合材料

聚合物基料的玻璃化转变和固化度对复合材料是重要的质量标准。由于纤维含量高，玻璃化转变往往宽泛，伴随着很小的  $c_p$  变化。此外，它可能为后固化反应所覆盖。

本例中，后固化反应和分解开始掩盖了预期的玻璃化转变。因此，常规的DSC只显示后固化反应紧接着分解。采用TOPEM®，在可逆热流曲线上清楚地可见216°C的玻璃化转变。不可逆热流曲线显示了后固化反应和分解的开始。这样TOPEM®能清楚地将玻璃化转变与另两个过程分开。总热流曲线等于常规DSC实验的结果。



## 粉末涂料的固化

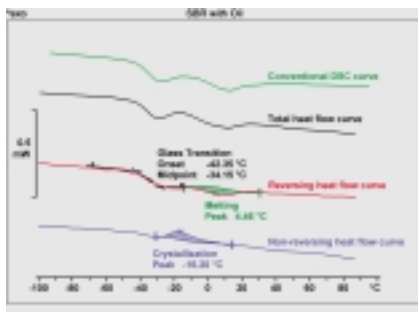


当粉末涂料应用于金属板材和其它表面时，颗粒先软化，然后接合，最后固化。

62°C 时的玻璃化转变伴随着一个大的松弛峰。在 DSC 测试中，该效应可能被解释为“熔融”而难以计算为玻璃化转变。而在可逆和不可逆热流曲线的 TOPEM® 分析中，明显

显示了两个效应的重叠。110°C 时的相位曲线显示了粉末颗粒的接合。这可由 DSC- 显微镜同步观察到。这一效应引起了样品中热传递的变化。总热流曲线实际上与 DSC 曲线相同。从常规 DSC 曲线获得的固化焓也与从 TOPEM® 测试得到的相同。

## 含低分子量油的 SBR 弹性体



含有一种低分子量油的 SBR 的常规 DSC 曲线显示难以鉴别的热效应。相反，以 2K/min 所进行的 TOPEM® 测试能快速而清晰地鉴定这些转变。

在可逆热流曲线上，可观察到约 -34°C 时的特征台阶为弹性体的玻璃化转变。此外还有约 5°C 时的吸热效应，是油

的熔融。不可逆热流曲线在约 -16°C 处显示一个放热效应，是由于低分子量成分的冷结晶。

[www.mtchina.com](http://www.mtchina.com)

访问网站，获得更多信息

**梅特勒 - 托利多**  
实验室 / 过程检测 / 包装检测设备  
地址：上海市桂平路 589 号  
邮编：200233  
电话：021-64850435  
传真：021-64853351  
E-mail: mtcs@public.sta.net.cn

**工业 / 商用衡器及系统**  
地址：江苏省常州市常锡路 111 号  
邮编：213001  
电话：0519-6642040  
传真：0519-6641991  
E-mail: ad@mt.com

**北京办事处**  
电话：010-68045557  
传真：010-68018022

**西安办事处**  
电话：029-87203500  
传真：029-87203501

**成都办事处**  
电话：028-87711295  
传真：028-87711294

**广州办事处**  
电话：020-87672621  
传真：020-87605243

**长春办事处**  
电话：0431-8963162  
传真：0431-8964307

**武汉办事处**  
电话：027-85712292  
传真：027-85712292-35



**天津办事处**  
电话：022-23268844  
传真：022-23268484

**厦门办事处**  
电话：0592-2070609  
传真：0592-2072086

梅特勒-托利多始终致力于其产品功能的改进工作。基于该原因，产品的技术规格亦会受到更改。如遇上述情况，恕不另行通知。  
12320382 Printed in P.R. China 2005/09