

随机温度调制 DSC 技术 TOPEM 的理论和应用

陆立明 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司

摘要: 本文介绍一种称作 TOPEM 的温度调制差示扫描量热技术[1], 由瑞士梅特勒-托利多公司开发。该技术基于随机温度调制, 是一般温度调制 DSC 理论的结果。无需进一步校准, 在单次实验中就能测定准稳态比热和宽频范围的频率依赖的复合比热。而且, 从测试的数据可直接测定可逆和不可逆热流, 并可从热力学上将这两个热流分别与显热流和潜热流相关联。应用实例显示了 TOPEM 实验的线性行为测试和稳态测试(一致性检查)、玻璃化转变的频率依赖性、热固性树脂的等温固化、固-固转变、可逆熔融和不可逆熔融等。

关键词: 温度调制 DSC; 随机温度调制; 比热; TOPEM

1. 引言

进入样品的热流 Φ 通常被描述为两个分量, 显热流和潜热流:

$$\Phi(T,t) = mc_p\beta + m\Delta h_r \frac{d\alpha}{dt} \quad (1)$$

式中 m 是样品质量, c_p 是比热, β 是样品的加热速率, Δh_r 是热效应的比焓(例如反应焓), α 是反应程度(或更一般地为结构变化程度)。方程(1)中的第一项 $mc_p\beta$ 为显热流 Φ_{sens} , 它直接取决于加热速率。方程(1)中的第二项 $m\Delta h_r \frac{d\alpha}{dt}$ 是潜热流

Φ_{lat} , 它决定于样品中的物理化学过程, 依赖于远离平衡态的内部变量的变化。因此, Φ_{lat} 主要并不是由加热速率驱动的。

由于从快速的外部到缓慢的内部自由度热传递滞后会产生热松弛等原因, 样品的比热 c_p 可有频率依赖性。例如玻璃化转变过程中协同重排产生的熵波动, 导致比热是时间即频率依赖的。类似于介电常数或机械柔量, 比热可用一个复合方程描述:

$$c_p^*(T, \omega) = c_f(T) + c_s^*(T, \omega) = c_f(T) + c'_s(T, \omega) - jc''_s(T, \omega) \quad (2)$$

式中 c_f 是由快速的内部自由度产生的比热部分, 主要是振动模式, 取决于温度 T 改变, 而与频率(角频率 $\omega = 2\pi f$, f 为频率)无关。 c_s 是由缓慢的内部自由度产生的, 它导致比热的频率依赖性。此比热的贡献与所有接近于(亚稳态)平衡发生的各种结构松弛有关。因为加热速率和热流之间的相位移, 频率依赖的比热是包含实部 c'_s 和虚部 c''_s 的复合函数。 j 是虚数单位。从频率依赖的比热得到的知识提供了关于分子过程动力学的信息[2-4]。

不变加热速率下的常规差示扫描量热法(DSC)只能测定总热流 $\Phi(T,t)$, 不能分离两个热流分量 Φ_{sens} 和 Φ_{lat} 。

为了分离热流分量, 已经开发了各种温度调制 DSC(简称 TMDSC)技术。与常规 DSC 不同, TMDSC 的加热速率是连续变化的。典型的温度程序有: 连续重复的含等温段的小温度台阶[5]和不变的基础加热速率 β_u 上叠加小的周期性(例如正弦)温度微扰[6]。用这样的温度调制方法可测定热效应中的比热变化, 将热流分成两个部分。

例如正弦温度调制 DSC 技术, 各公司对它的名称虽然不同, 如 ADSC(梅特勒-托利多)、MDSC(TAI)、DDSC(Perkin Elmer)、ODSC(精工)、TM-DSC(耐驰),

但实验程序和数据算法是相同的。说明如下。

温度程序可用图 1 示意性表示。实验测得的热流曲线如图 2 所示。计算步骤如下：

(i) 对图 2 曲线计算平均值，得到总热流 $\Phi_{\text{tot}}(t)$ ：

$$\Phi_{\text{tot}}(t) = \frac{1}{t_p} \int_{t-t_p/2}^{t+t_p/2} \Phi(t') dt' \quad (3)$$

式中 p 为周期， t 为时间， t_p 为周期时间， $\Phi(t')$ 为 t' 时热流函数。

总热流 $\Phi_{\text{tot}}(t)$ 曲线如图 3 所示，它与对应的常规 DSC 曲线是相等的。

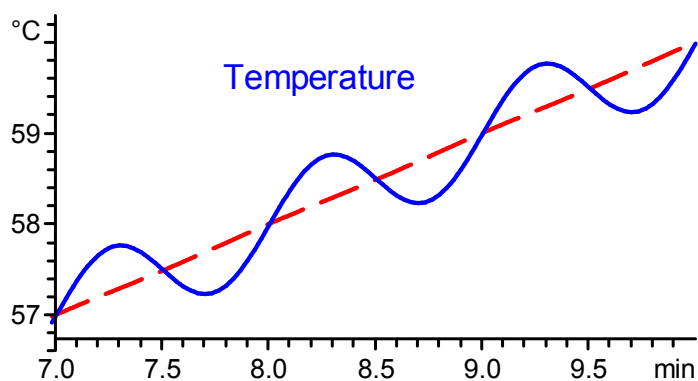


图 1. 正弦温度调制 DSC 温度程序：在基础加热速率上叠加周期性正弦温度微扰

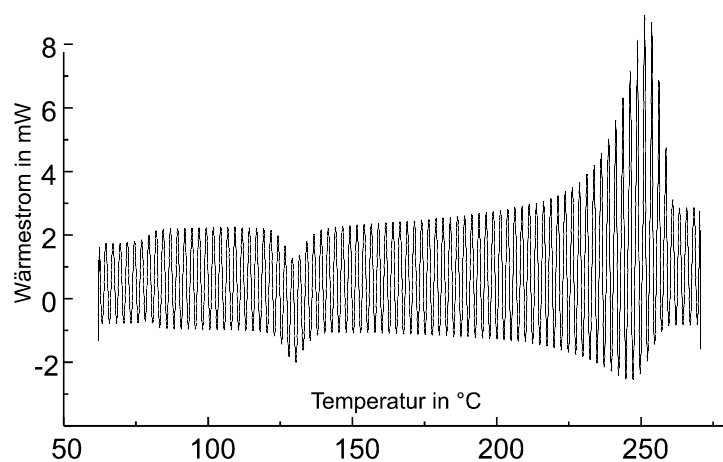


图 2. 正弦温度调制 DSC 曲线

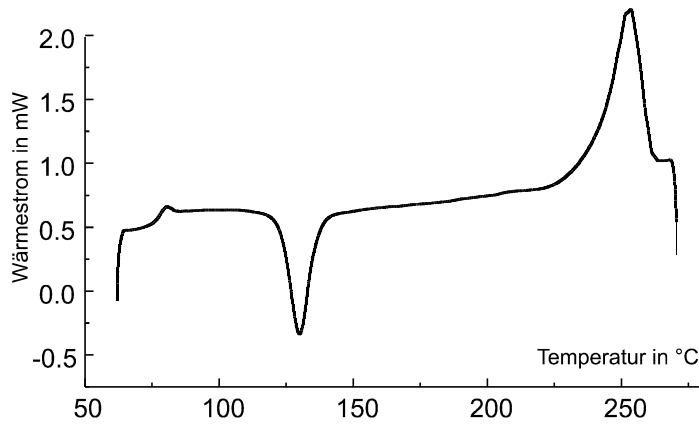


图 3. 正弦温度调制 DSC 曲线的总热流

(ii) 对图 2 曲线作 Fourier 分析:

$$\Phi_c(t) = \frac{2}{t_p} \int_{t-t_p/2}^{t+t_p/2} \Phi(t) \cos \omega t dt \quad (4)$$

$$\Phi_s(t) = \frac{2}{t_p} \int_{t-t_p/2}^{t+t_p/2} \Phi(t) \sin \omega t dt \quad (5)$$

由方程(4)得到对加热速率无滞后的热流部分 $\Phi_c(t)$, 曲线如图 4 所示。由 $\Phi_c(t)$ 可计算复合比热。可逆热流 $\Phi_{rev}(t, \omega)$ 计算式为:

$$\Phi_{rev}(t, \omega) = \frac{\Phi_c(t, \omega)}{T_a \omega} \beta_u \quad (6)$$

式中 T_a 是温度振幅, β_u 是基础升温速率。

可逆热流与加热速率有关, 并且是频率依赖的。

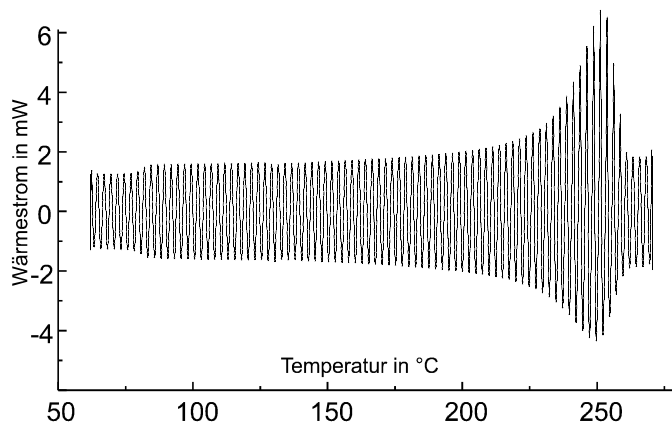


图 4. 正弦温度调制 DSC 曲线的 Φ_c 热流部分

(iii) 不可逆热流 $\Phi_{non}(t, \omega)$ 通过总热流减去可逆热流计算得到:

$$\Phi_{non}(t, \omega) = \Phi_{tot}(t) - \Phi_{rev}(t, \omega) \quad (7)$$

因为这是代数运算得到的, 所以不可逆热流也是频率依赖的, 这里用 $\Phi_{non}(t, \omega)$ 表示。

可逆热流和不可逆热流分量对应的应该是显热流和潜热流，潜热流与频率无关。然而，由于包括正弦温度调制 DSC 在内的单频常规 TMDSC[7]受实验条件限制，测定的数据可能显著偏离显热流和潜热流这两个热流分量。特别是因为不可逆热流的频率依赖性，所以用相关计算程序得到的可逆热流 Φ_{rev} 和不可逆热流 Φ_{non} 分量不能按照热力学来分析。这也是将被分离的热流成分称为可逆和不可逆热流(而不是直接称为显热流和潜热流)的原因。更详细的讨论可阅读参考文献[8]。因此，温度调制 DSC 的发展应该能够在宽频范围内测量频率依赖的比热，能够理想地分离显热流和潜热流。

现代 TMDSC 技术的要求可总结如下：

- (i) 能测定准稳态比热($c_{p,0}=c_p^*(\omega \rightarrow 0)=c_p(t \rightarrow \infty)$)。这是测定显热流的基础。
- (ii) 能测定不依赖频率的不可逆热流。这是测定潜热流的基础。
- (iii) 能完全分离潜热流和显热流。
- (iv) 在宽频范围内同步测定比热的频率依赖性。

用随机温度调制[9]就能在一次测试中满足这些要求。

2. 温度调制 DSC(TMDSC)的一般理论

TMDSC 的温度程序是在一个不变的基础加热速率 β_u 上叠加一个小的温度微扰 $\delta T(t)$ ：

$$\delta T(t) = \delta T_0 f_{mod}(t) \quad (8)$$

式中 δT_0 为最大温度微扰(=周期性调制温度振幅)， f_{mod} 是调制函数(对正弦调制， $f_{mod} = \sin(\omega_0 t)$ ， ω_0 是角频率)。调制速率 $\beta_{mod}(t)$ 是方程(8)的时间微分。 $\delta T(t)$ 和 $\beta_{mod}(t)$ 的 Fourier 变换分别是 $\delta T(\omega)$ 和 $\beta_{mod}(\omega) = j\omega \delta T(\omega)$ 。在时间域，总加热速率是：

$$\beta(t) = \beta_u + d(\delta T(t))/dt = \beta_u + \beta_{mod}(t) \quad (9)$$

在频率域：

$$\beta(\omega) = \beta_u \delta(\omega) + \beta_{mod}(\omega) \quad (10)$$

式中 ω 是角频率($\omega = 2\pi f$ ， f 是频率)， $\delta(\omega)$ 是 Dirac 函数。由方程(1)、(2)和(10)得到频率域的热流：

$$\Phi(\omega) = mc_p^*(\omega)\beta(\omega) + m\Delta h_f j\omega\alpha \quad (11)$$

方程(11)仅对于样品的显热流分量显示为线性行为的测试才是有效的。在线性条件下，测定的比热不因温度微扰 δT 的变化而变化，换言之，如果 δT 的改变不影响比热的测定值，则满足线性行为的条件[10,11]。要满足线性条件，温度微扰 δT 必须足够小。

频率依赖的比热和时间依赖的比热之间的关系为[12]：

$$c_p^*(\omega) = c_f + \int_0^\infty \dot{c}_s(t) e^{-j\omega t} dt \quad (12a)$$

$$\dot{c}_s(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty (c_p^*(\omega) - c_f) e^{j\omega t} dt \quad (12b)$$

方程(11)的 Fourier 逆变换得到时间域的热流。这将方程(11)的第一项中简单的代数积转换为卷积：

$$\Phi(t) = m(c_f \delta(t) + \dot{c}_s(t)) \otimes \beta(t) + m\Delta h_f \dot{\alpha} \quad (13)$$

式中卷积由 $A(t) \otimes \beta(t) = \int_0^\infty A(t')\beta(t-t')dt'$ 定义。这样，方程(13)第一项为：

$$(c_f \delta(t) + \dot{c}_s(t)) \otimes \beta(t) = c_f \beta(t) + \int_0^\infty \dot{c}_s(t') \beta(t-t') dt' \quad (14)$$

方程(13)描述了进入一个(无限薄)样品的热流。测得的热流 Φ_m 与线性函数 Φ 良好近似。 Φ_m 和 Φ 之间不同的原因是,样品、坩锅和DSC传感器中的热传递条件影响了信号形状,导致热流峰或台阶变宽。这个效应称作由热传递导致的DSC曲线的拖尾。如果DSC显示线性行为,则拖尾可用卷积积分由线性响应理论来描述[13,14]。于是测得的热流 $\Phi_m(t)$ 为:

$$\Phi_m(t) = \int_0^\infty G_s(t') \Phi(t-t') dt' = G_s(t) \otimes \Phi(t) \quad (15)$$

式中 G_s 是由测试曲线(拖尾)描述样品和仪器中所有动态热传递影响的Green函数即脉冲响应函数。这意味着 G_s 表征了进入无限薄样品的真实热流与测量曲线之间的关系。 $G_s(t)$ 的积分为1。

由方程(13)-(15),测得的热流可描述为:

$$\Phi_m(t) = [G_s(t) \otimes m(c_f \delta(t) + \dot{c}_s(t))] \otimes \beta_m(t) + [G_s(t) \otimes m \Delta h_f \dot{\alpha}] \quad (16)$$

式中 β_m 是温度传感器上的加热速率。如果潜热流的动态变化比DSC的时间常数慢,则可假定该分量是不拖尾的。对于TMDSC测试,由于基础加热速率相对低,通常这是满足的。方程(16)因而可简化为:

$$\Phi_m(t) = [G_s(t) \otimes m(c_f \delta(t) + \dot{c}_s(t))] \otimes \beta_m(t) + m \Delta h_f \dot{\alpha} \quad (17a)$$

或在频率域

$$\Phi_m(\omega) = [g_s^*(\omega) m(c_p^*(\omega))] \beta_m(\omega) + m \Delta h_f j \omega \alpha \quad (17b)$$

式中 $g_s^*(\omega)$ 是 $G_s(t)$ 的Fourier变换:

$$g_s^*(\omega) = \int_0^\infty G_s(t) e^{-j\omega t} dt \quad (18)$$

样品比热和热传递对显热流分量的影响可结合在广义脉冲响应函数 $G(t)$ 中:

$$G(t) = G_s(t) \otimes m(c_f \delta(t) + \dot{c}_s(t)) \quad (19)$$

测得的热流因而是含加热速率和潜热流的广义脉冲响应函数的卷积:

$$\Phi_m(t) = G(t) \otimes \beta_m(t) + m \Delta h_f \dot{\alpha} \quad (20a)$$

方程(20a)的Fourier变换给出测得的热流的频率依赖性:

$$\Phi_m(\omega) = g^*(\omega) \beta_m(\omega) + m \Delta h_f j \omega \alpha \quad (20b)$$

式中 $g^*(\omega)$ 是 $G(t)$ 的Fourier变换,

$$g^*(\omega) = g_s^*(\omega) m c_p^*(\omega) \quad (21)$$

现在,关键是如何用方程(20)在尽可能宽的频率范围内测定潜热流和函数 $g^*(\omega)$ 。如果热流信号在宽频范围内有谱分布,这个问题就能解决。用适当设计的随机温度微扰,就能获得满足这个要求的信号(详见下面的TOPEM介绍)。通过分析测量热流和加热速率之间的相关性可确定 $g^*(\omega)$ 。根据方程(21), $g^*(\omega)$ 为未被校准的表观复合比热,从 $g^*(\omega)$ 测定 $m c_p^*(\omega)$ 的复合校准函数为 $1/g_s^*(\omega)$ 。

稳态比热 $c_{p,0}$ 可用方程(19)通过 $G(t)$ 的积分得到:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty G(t) dt &= m(c_f \int_0^\infty G_s(t) dt + \int_0^\infty \int_0^\infty G_s(t') \dot{c}_s(t-t') dt' dt) \\ &= m(c_f + \int_0^\infty \dot{c}_s(t') dt') = m(c_f + c_s(t \rightarrow \infty)) \\ &= m c_{p,0} \end{aligned} \quad (22)$$

因为Fourier变换的特征行为, $G(t)$ 的积分与 $g^*(\omega)$ 有关:

$$\int_0^{\infty} G(t)dt = g^*(\omega \rightarrow 0) \quad (23)$$

特征脉冲响应函数 $g^*(\omega)$ 可直接用宽频范围的随机温度调制测量。该函数包含系统(样品和仪器)的动力学的所有信息。而且 $g^*(\omega)$ 是表观复合比热, 它可用如同从常规 TMDSC[15,16]所熟知的复合校准函数校准。根据方程(22)和(23), $G(t)$ 的积分即 $g^*(\omega \rightarrow 0)$ 的极限直接是准稳态比热 $c_{p,0}$ 。以此计算, 不需要对 $c_{p,0}$ 的专门校准程序。

根据方程(22), 加热速率(输入函数)的卷积结果和步阶响应函数是拖尾的显热流 $\Phi_{sens.s}$:

$$\Phi_{sens.s} = G(t) \otimes \beta(t) \quad (24)$$

潜热流:

$$\Phi_{lat} = m\Delta h_f \dot{\alpha} \quad (25)$$

是潜在的物理或化学过程的结果。

根据方程(20)测得的热流可用图 5 中的信号流图来描述。输入信号是测得的由恒定的基础加热速率 β_u 和随机温度调制加热速率 β_{mod} 给出的加热速率。系统包括坩锅和样品的 DSC 仪器。系统由步阶响应函数 $G(t)$ 来表征。与加热速率有关的热流分量是拖尾的显热流 $\Phi_{sens.s}$ 。该分量被潜热流 Φ_{lat} 重叠, 潜热流与温度微扰是几乎无关的。因为潜热流分量相对低的动态量和相对低的基础加热速率, 这个分量实际上不受由于热传递产生的拖尾的影响。测得的热流是潜热流和拖尾的显热流之和。随机温度调制和适当的数据处理能将潜热流和显热流分离, 无需专门的校准程序就能测定准稳态比热, 并能测量宽频范围的频率依赖的复合比热。这是随机温度调制 DSC 技术 TOPEM 的基础。

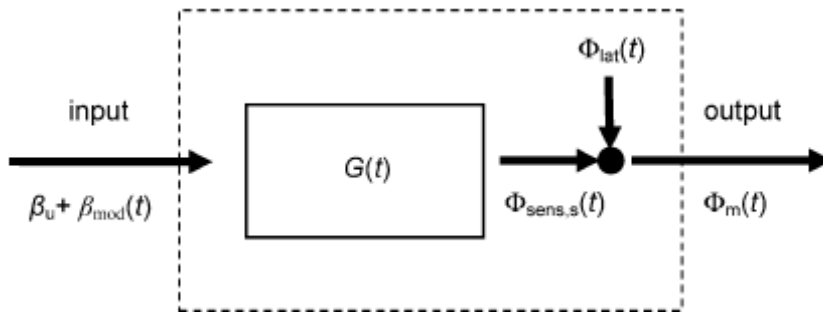


图 5. DSC 中信号流的示意图。 β_u 是基础升温速率, β_{mod} 是附加的调制升温速率。 $\Phi_{sens.s}$ 是拖尾的显热流, Φ_{lat} 是潜热流, Φ_m 是测得的热流。

3. TOPEM 的实验和数据计算

3.1 实验步骤

方程(20)–(23)是 TOPEM 技术实现的随机温度调制 DSC 的基本原理。这些基本概念包含四个步骤:

- (i) 宽频谱的调制函数的选择。这个即是随机温度微扰 $\delta T(t)$ 。
- (ii) 按照方程(22)将测得的热流分离成两个分量。一个分量与加热速率相关, 这个即是拖尾的显热。另一个分量与加热速率不相关, 即为潜热流分量; 依照 TMDSC 常用的术语, 这一分量为不可逆热流 Φ_{non} 。
- (iii) 通过拖尾显热流分量和加热速率之间的相关性分析得到步阶响应函数

$g^*(\omega)$ 。准稳态比热 $c_{p,0}$ 由方程(23)测定。通过乘以基础加热速率和样品质量可计算可逆热流 $\Phi_{rev} = mc_{p,0}\beta_u$ 。总热流是可逆和不可逆热流之和。

- (iv) 按照方程(21)对所选择的每个频率测定复合比热。对于校准函数的确定，可用与频率无关的 $c_{p,0}$ 曲线。

使用随机温度调制 DSC 技术 TOPEM，从单次测试得到的数据，就能在宽频范围分析样品的动态行为。基于准稳态比热的可逆热流信号和不可逆热流信号是相关性分析的直接结果。

3.2. 温度程序

温度微扰可由方程(8)描述，即 $\delta T(t) = \delta T_0 f_{mod}(t)$ ，调制函数 $f_{mod}(t)$ 生成温度脉冲的随机系列。最大温度微扰 δT_0 是满足线性条件的重要参数。 δT_0 的最大值依赖于热效应。例如，在玻璃化转变和冷结晶中，0.5K 的值是足够的。然而，在临界的相转变中， δT_0 应该在 1mK 数量级。对于熔融，通常小于 0.1K。

程序温度是通过基础温度和温度微扰产生的温度叠加测定的。典型温度信号示于图 6 中。为了说明最终得到的温度变化，这是一条测得的温度曲线。进一步的数据处理需要使用该曲线数据。

典型的部分热流曲线示于图 7 中。

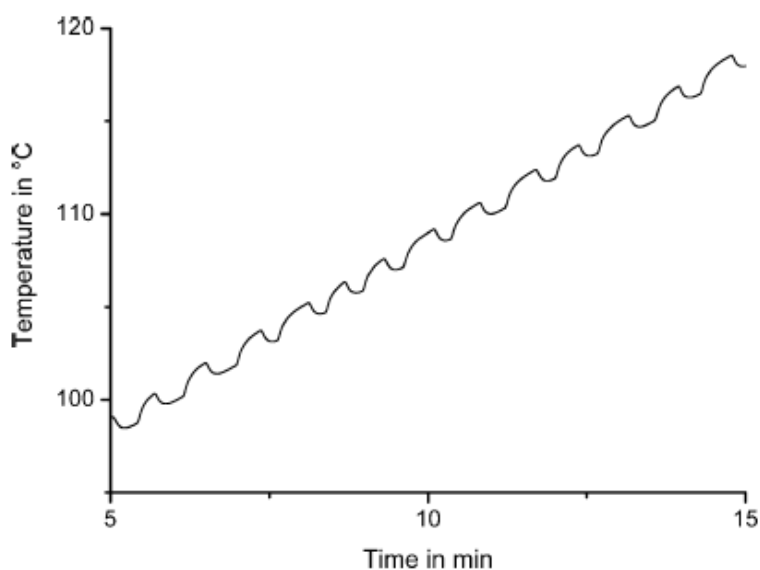


图 6. 实际测得的典型的 TOPEM 温度函数

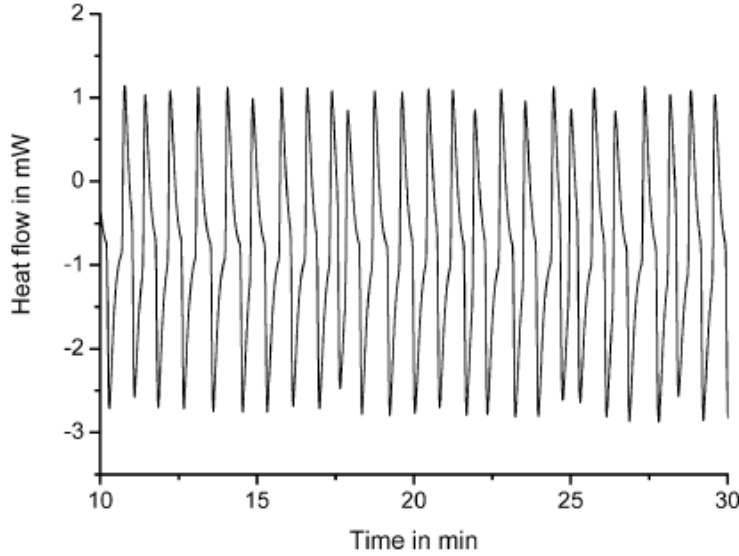


图 7. 测得的热流曲线段。

3.3. 数据计算步骤

热流 $\Phi_m(k\Delta t)$ 和温度 $T_m(k\Delta t)$ 数据用模-数转换器 ($k=1, 2, \dots$) 测量。 Δt 为采样间隔，应尽可能小，如选择 0.1s。对这种离散函数的普通变换是 Laplace z-变换：

$$\Phi_m(z) = \sum_{i=0}^{\infty} \Phi_m(i\Delta t) z^{-i} \quad (26)$$

要将 z-变换的函数转换为离散的 Fourier 变换函数，z 须用 $e^{-j\omega\Delta t}$ 替换。依照 Fourier 变换，卷积为一个 z-空间的简单代数积。结果 z-变换的测量热流为(方程(20))：

$$\Phi_m(z) = g(z)\beta(z) + \Phi_{lat}(z) = \Phi_{sens.s}(z) + \Phi_{lat}(z) \quad (27)$$

式中 $g(z)$ 和 $\beta(z)$ 分别是 $G(t)$ 和 $\beta(t)$ 的 z-变换。找到数表解答的一个方法是将脉冲响应函数 $g(z)$ 表述为有理数的多参数函数：

$$g(z) = \left(\sum_{i=0}^p b_i z^{-i} \right) / \left(\sum_{i=0}^p a_i z^{-i} \right) \quad (28)$$

式中 b_i 和 a_i 是参数。参数 a_0 通常设为 $a_0=1$ 。

方程(27)和(28)是数据计算程序的基础。结果不仅依赖于数字程序，而且依赖于实验数据的质量。这意味着实验参数必须是合适的(低基础速率、小温度微扰和大频率范围)。如果这些不满足，则数字算法无法得到在热力学框架内讨论的数据。如果在方程(27)中用可逆和不可逆热流代替术语显热流和潜热流[7]，于是方程(27)变为：

$$\Phi_m(z) = g(z)\beta(z) + \Phi_{non} = \Phi_{rev}(z) + \Phi_{non}(z) \quad (29)$$

不可逆热流在时间域可设为不变。将方程(28)代入方程(29)，应用 z-变换的平移操作 ($\Phi(z)z^{-i} = \Phi(n-i)\Delta t$) 和简单代数操作，对第 k 数据点得出结果为：

$$\Phi_m(k\Delta t) = \sum_{i=0}^p b_i \beta((k-i)\Delta t) - \sum_{i=0}^q a_i \Phi_m((k-i)\Delta t) + \Phi_{non} \sum_{i=0}^q a_i \quad (30)$$

在数字计算程序中，方程(30)对相关间隔中的每个数据点成立， Φ_{non} 和参数 a_i 和 b_i 由线性方程式的最终系统的解答来确定。这个程序与上面描述的 TOPEM 方法的步骤(ii)有关，因而不可逆热流 Φ_{non} 是计算程序的第一步直接结果。而最

终得到的参数 a_i 和 b_i 描述频率依赖的特征函数 $g^*(\omega)$ 。要实现 TOPEM 程序的步骤(iii)(测定准稳态比热 $c_{p,0}$ 和可逆热流 Φ_{rev})，必须测定 $g^*(\omega \rightarrow 0)$ 。可逆热流由下式给出：

$$\Phi_{rev}(\omega) = mc_{p,0}\beta\omega \quad (31)$$

总热流是两个独立测定的热流分量之和：

$$\Phi_{tot} = \Phi_{rev} + \Phi_{non} \quad (32)$$

如上面所述，由 TOPEM 方法测定的不可逆热流与选择的频率无关。它与准稳态条件有关。而且，不可逆热流是直接测定的。因此，这些性质可与热力学性质如显热流和潜热流相联系。如果测试在符合线性和稳态的条件下进行，则可逆热流 = 显热流，不可逆热流 = 潜热流。用足够低的基础加热速率和小的温度微扰就可获得这种条件。

对 TOPEM 程序的步骤(iv)，频率依赖的复合比热 $c_p^*(\omega)$ 可选择不同频率来确定。依照方程(21)，表观(未校准的)复合比热 $c_{p,a}^*(\omega)$ 可直接用参数设置来确定。确定校准函数 $g_s^*(\omega)$ 的一个方法是将在每个选择频率 ω_0 下的表观比热的绝对值与准稳态比热作比较。在热效应区域外，相位 $\varphi = 0$ ， $c_p^*(\omega_0) = c_{p,0}$ 。

4. 关于应用实例的实验结果和讨论

4.1. TOPEM 方法对聚合物熔融过程线性条件的测试

TMDSC 的计算方法基于线性系统的分析，即可逆热流与温度调制强度(TOPEM 中为随机调制温度的最大脉冲高度即振幅 δT_0) 无关。最大调制强度取决于样品和热效应。对于聚合物的熔融，线性极限是 δT_0 小于 0.1K。图 8 所示为对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)熔融的线性测试。对两个质量相近的 PET 样品，采用同样的基础升温速率 0.3K/min，但分别叠加不同的调制脉冲 $\pm 5\text{mK}$ 和 $\pm 50\text{mK}$ 进行测试。图 8 中的可逆热流不受脉冲大小影响。不过强度较小时噪声较大。蓝色曲线是两条 Φ_{rev} 曲线之差。结果表明样品可用调制脉冲 $\pm 5\text{mK}$ 进行 TOPEM 测试，因为它满足线性条件。

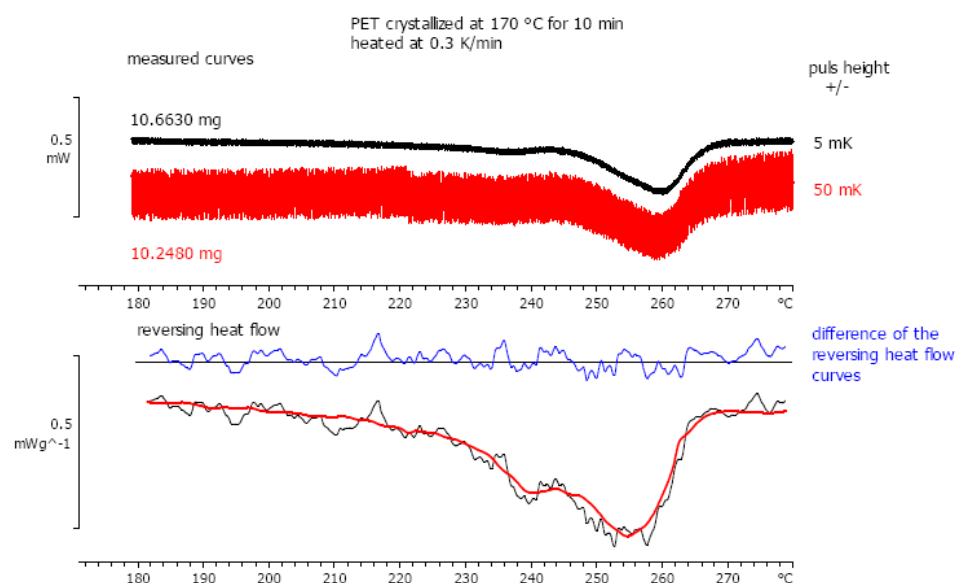


图 8. 用在 170°C 下等温结晶的 PET 进行的线性测试。上图：测试曲线；下图：可逆热流曲线(红色和黑色)及其相减曲线(蓝色)。

4.2. 稳态测试：一致性检查

TMDSC 测试的总热流应该在一个计算窗口即一个周期内不变(最多允许有些微的变化)，这即是稳态条件。在较快的热效应中，特别当加热速率较快时，不能始终满足稳态条件。常规温度调制 DSC 无法检查实验是否满足稳态条件。但 TOPEM 可以，这就是将测得的热流与总热流 Φ_{tot} 进行比较的一致性检查。

图9所示为TOPEM测试的40:60质量百分比的蔗糖-水溶液的熔融区域曲线。在较宽的范围内，总热流 Φ_{tot} 等于测试热流的平均值。在这个范围内，曲线在定量和定性上都可以分析。但是在峰值和峰的高温一侧区域，总热流太小。测试曲线主要决定于热传递，较少决定于熔融过程。要在这个区域内用TOPEM得到定量结果，必须降低加热速率。

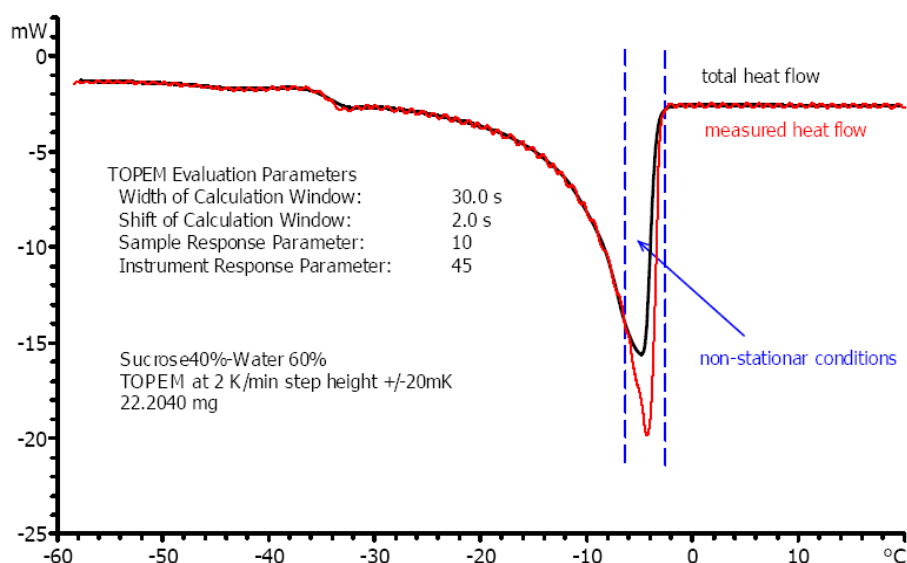


图 9. 蔗糖水溶液熔融区域 TOPEM 测试的一致性检查。以 2K/min 的加热速率，发现在峰温和峰高温一侧不满足稳态条件。要达到稳态条件，必须降低加热速率。

4.3. 玻璃化转变的频率依赖性

用基础加热速率 0.02K/min 测试了工业聚苯乙烯(PS)($M_w=350,000$, $M_n=170,000$) 的玻璃化转变。调制函数的最大温度微扰为 $\delta T_0=0.5K$ (图 10)。在频率 5mHz 与 200mHz 之间计算了玻璃化转变区域的比热变化。该频率范围是在单次测试中扫描的。每个频率的玻璃化转变温度 T_g 测定为半高台阶。 T_g 随着频率增大而增大。在图 10 的右边部分，数据用活化图绘制($\log f$ 对 $1/T$)。测量点用 Vogel-Fulcher 方程拟合：

$$f=A \exp\left(-\frac{B}{T-T_v}\right) \quad (29)$$

式中 A 是前指数因子，B 是曲率参数， T_v 是 Vogel 温度[17]。图 10 中拟合的参数为 $A=2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ， $B=500$ ， $T_v=334K$ 。

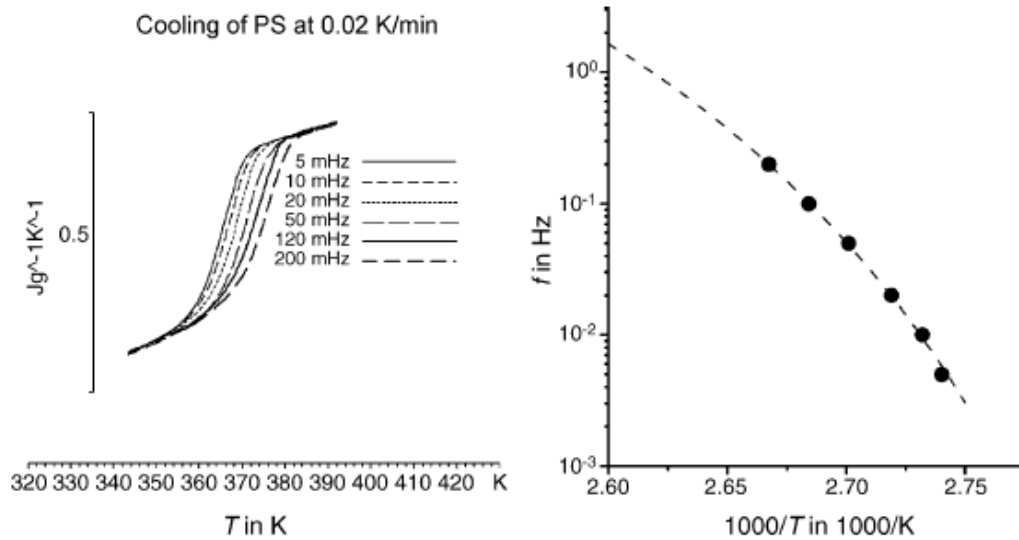


图 10. 聚苯乙烯玻璃化转变区域不同频率下复合比热的实部 c'_p (左边)和最终得到的活化图(右边)。虚线是用 Vogel-Fulcher 方程得到的拟合曲线。

4.4. 热固性树脂的等温固化

由化学当量的双酚 A 环氧树脂(DGEBA)和二氨基二苯甲烷(DDM)组成的热固性树脂在 80°C 下等温固化(图 11)。总热流曲线显示放热反应进程(图下面部分)。同时可测定准稳态比热曲线(图上面部分)。随着反应进行, $c_{p,0}$ 开始线性增加, 然后以台阶式下降。这个台阶是反应进程中发生玻璃化(Vitrification)的结果。玻璃化后, 扩散受阻, 这导致反应速率剧烈降下来, 从而反应几乎停止。玻璃化时间 86.5min(从 $c_{p,0}$ 测定)是表征固化反应的重要值。

由于玻璃化事实是化学诱导的玻璃化转变[18], 所以 c'_p 固化时间曲线也是频率依赖的。多频计算表明该步骤在较高频率下台阶向较短时间移动。这种计算的一个优势是不同频率的曲线可从样品的单次测试来测定, 不同样品的组成差异不会成为误差的来源。

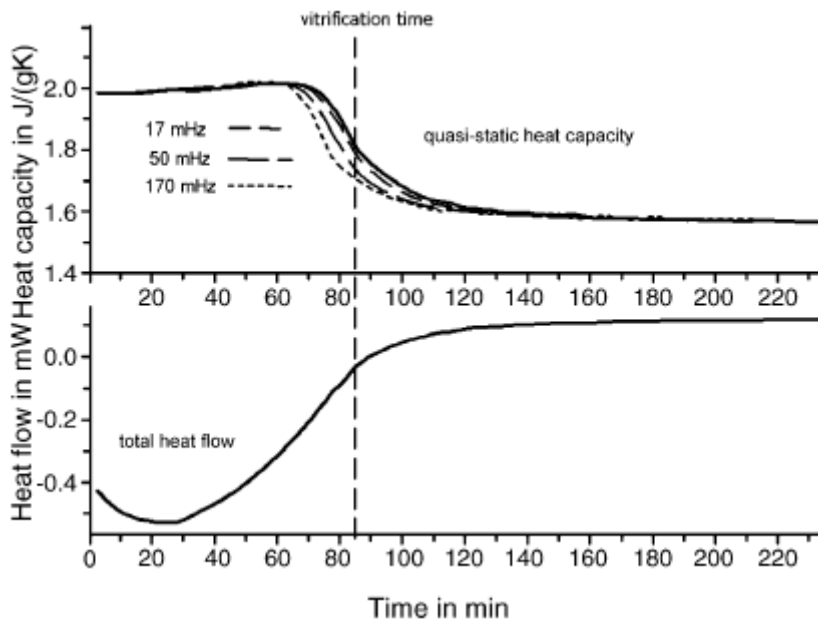


图 11. 80°C 下 DGEBA-DDM 体系等温固化中测试的比热曲线(上边)和总热流曲线(下边)。

4.5. 硝酸钠的固-固转变

硝酸钠显示在约 275°C 有一个二级转变[19]。在硝酸钠的这个相转变中，比热先随着温度增加而增加，然后于临界温度点在 100mK 内突然下降。要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)和很小的温度调制($\delta T_0 = 5\text{mK}$)进行测试。如图 12 所示，不可逆热流表明转变在没有额外热流释放的情况下发生。这种行为预期是二级相转变。对于这个测试，可逆热流是在基础加热速率下的显热流。不可逆热流与潜热流相同。潜热流与显热流之间的分离清楚地示于图 12 中。

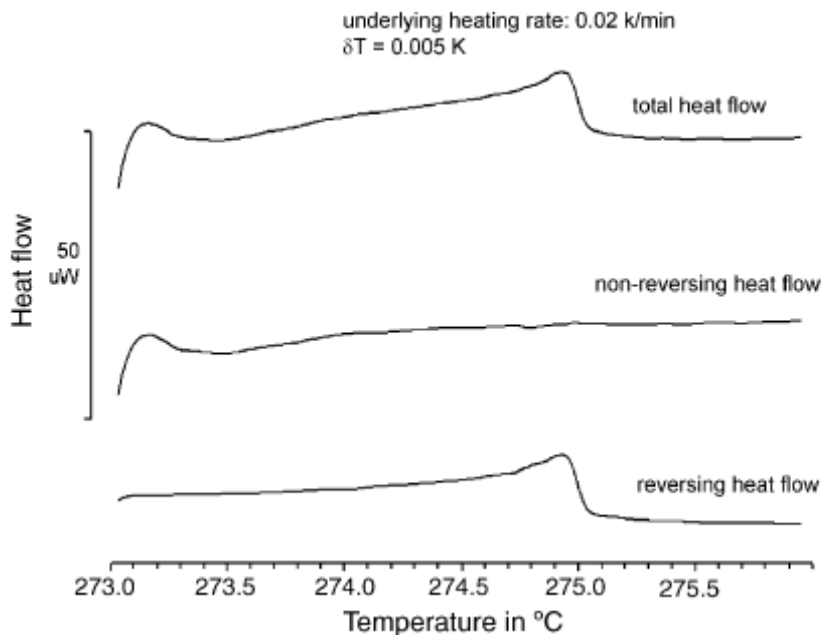


图 12. 硝酸钠固-固转变的准稳态比热和总热流、可逆热流、不可逆热流曲线。

4.6. 接近局部平衡的可逆熔融

纯物质(例如钢)在平衡的熔融温度下熔融，熔融过程中样品温度并不改变，因此不能跟随温度调制。TMDSC曲线主要源于热传递条件的改变，所以TMDSC方法并不适合这类锐利转变的测试。

对于具有宽熔程的混合物，发生晶体和熔体存在于局部平衡中的熔融过程。这在热力学上类似于玻璃化转变，体系处于亚稳态，主要贡献为可逆热流，不可逆热流是很小的。图13所示的40:60质量百分比的蔗糖-水溶液的TOPEM测试显示了这种情况。

图中左边为简化的蔗糖-水体系的相图[20]。加热路径用箭头标记。

随着非平衡的小晶体的熔化，熔融过程于约-36°C时开始。这个过程产生了约含80%蔗糖质量的临界浓度的熔体。不可逆热流显示了相应的峰。之后，熔融过程沿着液相线进行，其中晶体和熔体始终处于局部平衡；这部分的熔融过程几乎都对可逆热流作贡献，可逆热流信号非常接近于总热流曲线，而不可逆信号几乎不变。

生成可逆热流的熔融过程称为可逆熔融，其它的叫作不可逆熔融。

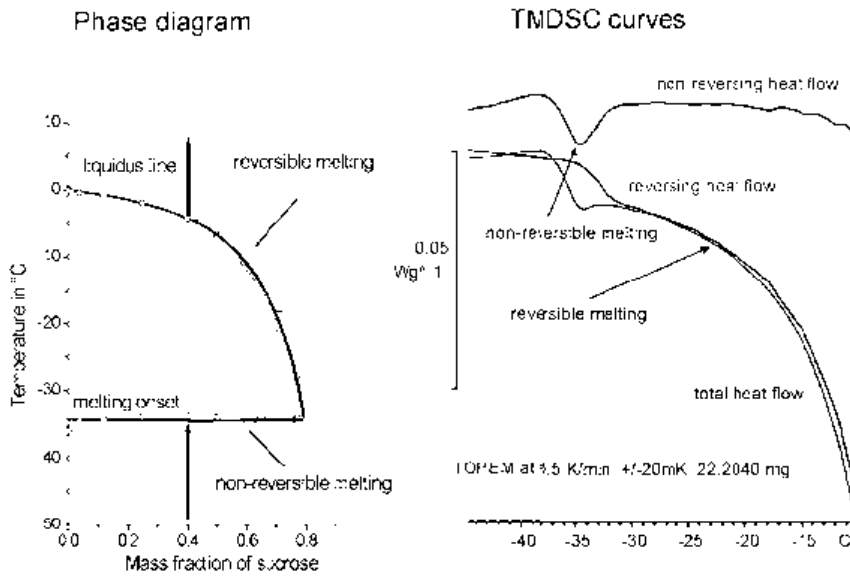


图 13. 左图：简化的蔗糖-水体系的相图，测试路径用箭头标记；右图：从 TOPEM 测试得到的热流曲线。

4.7. 非平衡熔融：聚合物的微晶的过热

对于许多半结晶的聚合物，相对稳定的微晶会发生过热，而在高于热力学熔融温度之上熔融。在这种情形下，熔体和微晶并不处于热力学平衡态。熔融过程是不可逆的。

图14所示为170°C下等温结晶了10min的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)样品主熔融峰区域的TOPEM测试热流曲线。测试条件为：最大脉冲高度±50mK，加热速率0.3K/min。由于合适的结晶条件，正如所预期的那样，不可逆热流 Φ_{non} 曲线的峰显著大于可逆热流 Φ_{rev} 曲线的。

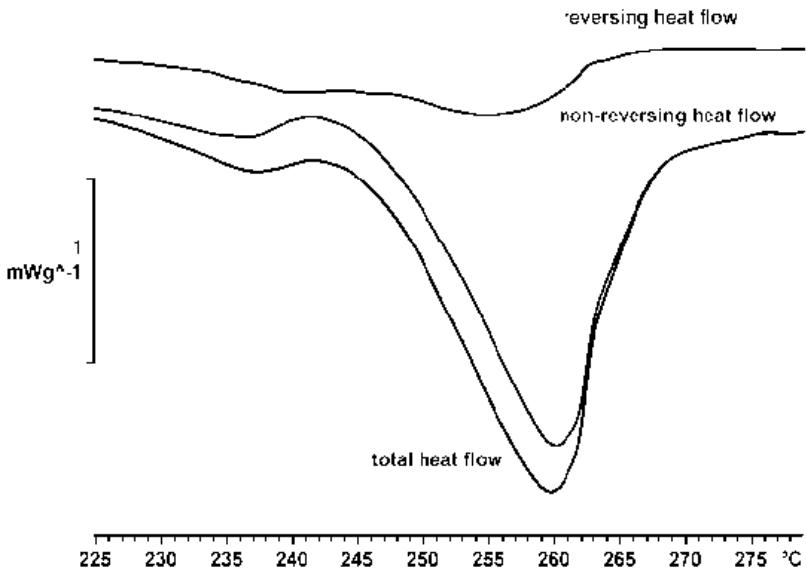


图 14. 在 170°C 下等温结晶了 10 分钟的 PET 样品的 TOPEM 测试热流曲线。加热速率 0.3K/min；脉冲高度±50mK。

4.8. 同一样品中的可逆和不可逆熔融：不同稳定性微晶的区别

以0.5K/min将PET样品从平衡熔体冷却结晶。接着以0.5°C/min的加热速率进行TOPEM测试，最大脉冲高度为±5mK。如图15所示，总热流曲线显示双峰。原因是样品中存在不同稳定性的微晶。在第一个峰中，可逆热流占优势，较小的微晶在它们的平衡熔融温度附近可逆熔融。在第二个峰中，微晶过热熔融，几乎完全是不可逆熔融，可见不可逆热流曲线出高峰而可逆热流曲线快速回归基线。此熔融过程与前一个峰(温度低10K)的熔融过程是根本不同的。

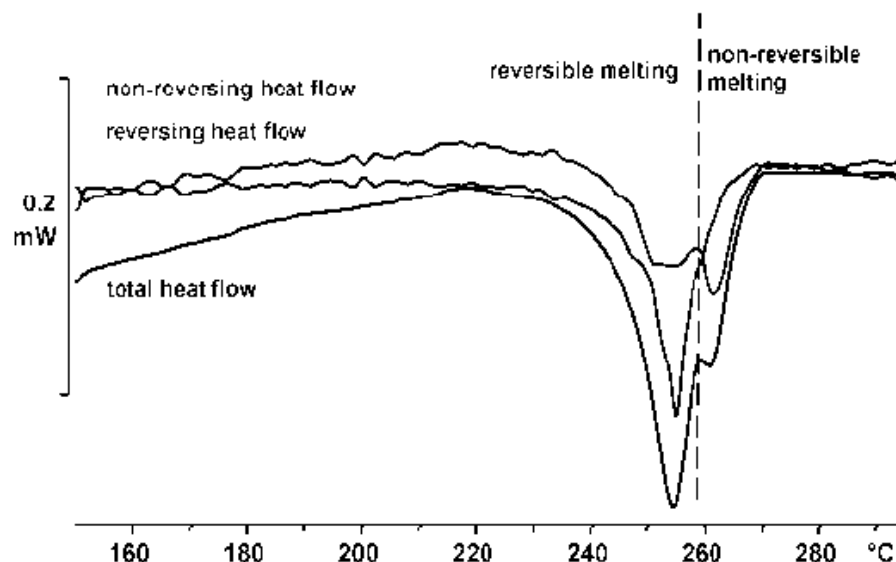


图 15. 以 0.5K/min 从平衡熔融态使 PET 冷却结晶。随后以加热速率 0.5K/min 作 TOPEM 测试，脉冲高度 ±5mK。

5. 结论

TOPEM 是梅特勒-托利多开发的随机温度调制 DSC 技术。从 TOPEM 可得到物质热松弛行为的信息。本文基于温度调制量热法的一般理论，描述了 TOPEM 的数据算法基础。通过分析加热速率与热流之间的相关性，可测定关于样品和仪器的动态行为的信息。这个分析得到准稳态比热 $c_{p,0}$ 和频率依赖的复合比热 $c_p^*(\omega)$ 。无需额外的校准方法，可在宽频范围内测定 $c_p^*(\omega)$ 。可逆热流 Φ_{rev} 可从准稳态比热计算得到。另一个直接得到的结果是不可逆热流 Φ_{non} ，这是个与加热速率不相关的热流分量。总热流 Φ_{tot} 为可逆热流与不可逆热流之和。所有这些物理量及其与频率的关系可在单次测试中测定。

在足够低的基础加热速率和小的温度微扰下，即满足线性和稳态的条件下，作为结果得到的可逆热流和不可逆热流与该基础加热速率下的显热流和潜热流分量相等，即 $\Phi_{rev} = \Phi_{sens.s}$ 和 $\Phi_{non} = \Phi_{lat}$ 。

参考文献

- [1] J.E.K. Schawe, T.Huetter, C. Heitz, I. Alig, D. Lellinger. Thermochim Acta 443 (2006) 230-238.

- [2] J.E.K. Schawe. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 36 (1998) 2165.
- [3] H. Huth, M. Beiner, S. Weyer, M. Merzlyakm, C. Schick, E. Donth. *Thermochim Acta* 377 (2001) 113.
- [4] J.E.K. Schawe, G.R. Strobl. *Polymer* 39 (1998) 3745.
- [5] P. Claudy, J.C. Commercon, J.M. Letoffe. *Thermochim Acta* 128 (1988) 251.
- [6] M. Reading, D. Elliott, V.L. Hill. *J. Therm. Anal.* 40 (1993) 949.
- [7] M. Reading. *Trends Polym. Sci.* 1 (1993) 248.
- [8] J.E.K. Schawe. *Thermochim Acta* 260 (1995) 1
- [9] J.E.K. Schawe, I. Alig, D. Lellinger, EP 1091208 (2001);
J.E.K. Schawe, I. Alig, D. Lellinger, US Patent 6,551,835 (2001).
- [10] J.E.K. Schawe, S. Thobald. *J. Non-Cryst. Solids* 235-237 (1998) 496.
- [11] C. Schick, M. Merzlyakov, A. Hensel. *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 2695.
- [12] J.E.K. Schawe, E. Bergmann. *Thermochim Acta* 304-305 (1997) 179.
- [13] G.W.H. Hoehne, J.E.K. Schawe. *Thermochim Acta* 229 (1993) 27.
- [14] J.E.K. Schawe, C. Schick, G.W.H. Hoehne. *Thermochim Acta* 244 (1994) 49.
- [15] J.E.K. Schawe, w. Winter. *Thermochim Acta* 298 (1997) 9.
- [16] I. Moon, R. Androsch, B. Wunderlich. *Thermochim Acta* 357-358 (2000) 239.
- [17] A. Hensel, J. Dobbertin, J.E.K. Schawe, A. Boller, C. Schick. *J. Therm. Anal.* 46 (1996) 935.
- [18] J.E.K. Schawe, I. Alig. *Colloid Polym. Sci.* 279 (2001) 1169.
- [19] G.L. Janz, F.J. Kelly, J.L. Perano. *J. Chem. Eng. Data* 9 (1964) 133.
- [20] J.E.K. Schawe. *Thermochim Acta* 451 (2006) 115