

TOPEM 技术应用案例集锦

本文介绍了温度调制差示扫描量热技术 (TOPEM) 在材料分析中的应用案例。TOPEM 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。

文 / 陆立明

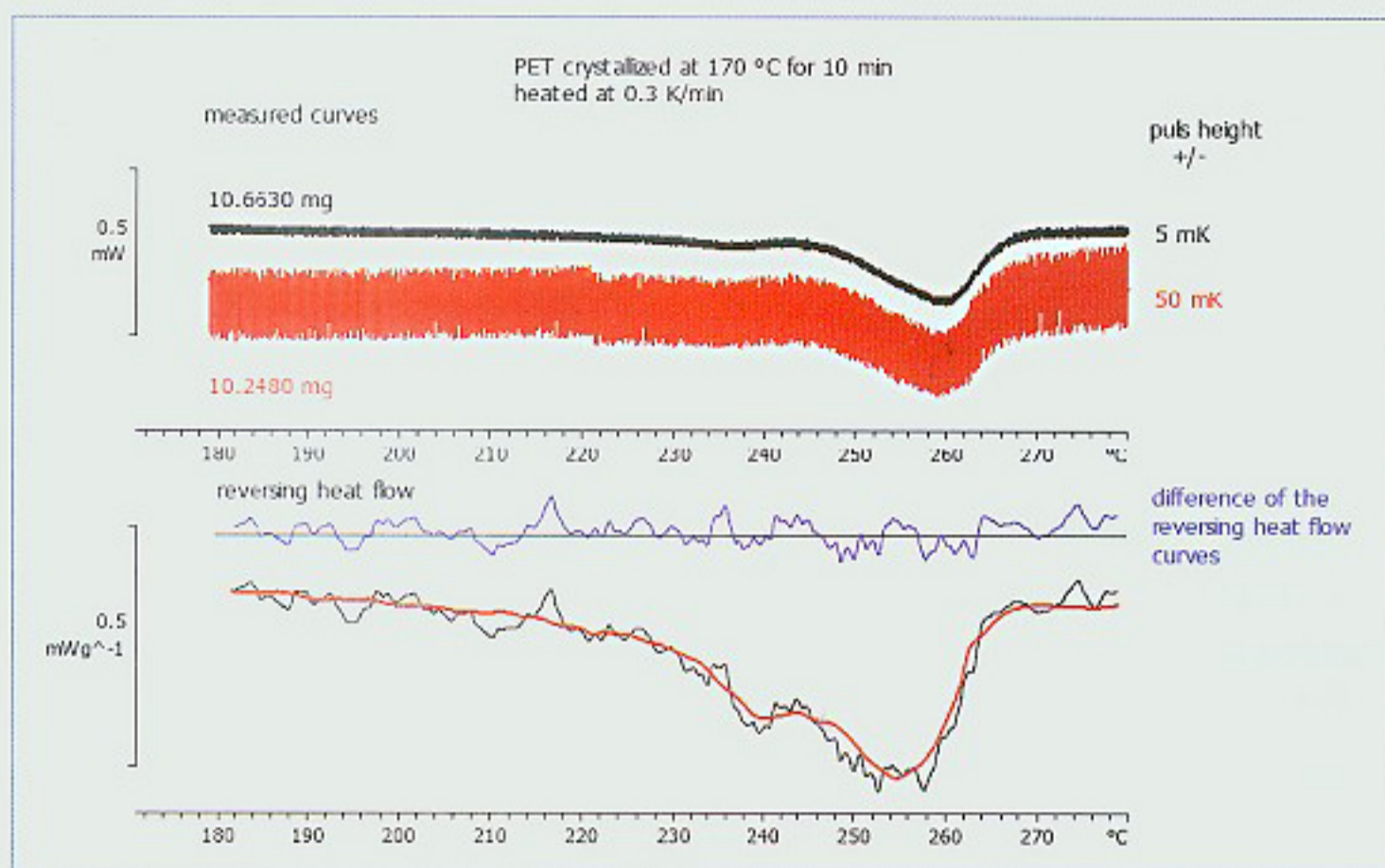


图 1. 用在 170°C 下等温结晶的 PET 进行的线性测试, 上图为测试曲线, 下图为可逆热流曲线 (红色和黑色) 及其相减曲线 (蓝色)。

文章列举了 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应用案例。

聚合物熔融过程线性条件测试

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 1 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 5mK 和 50mK 进行测试。

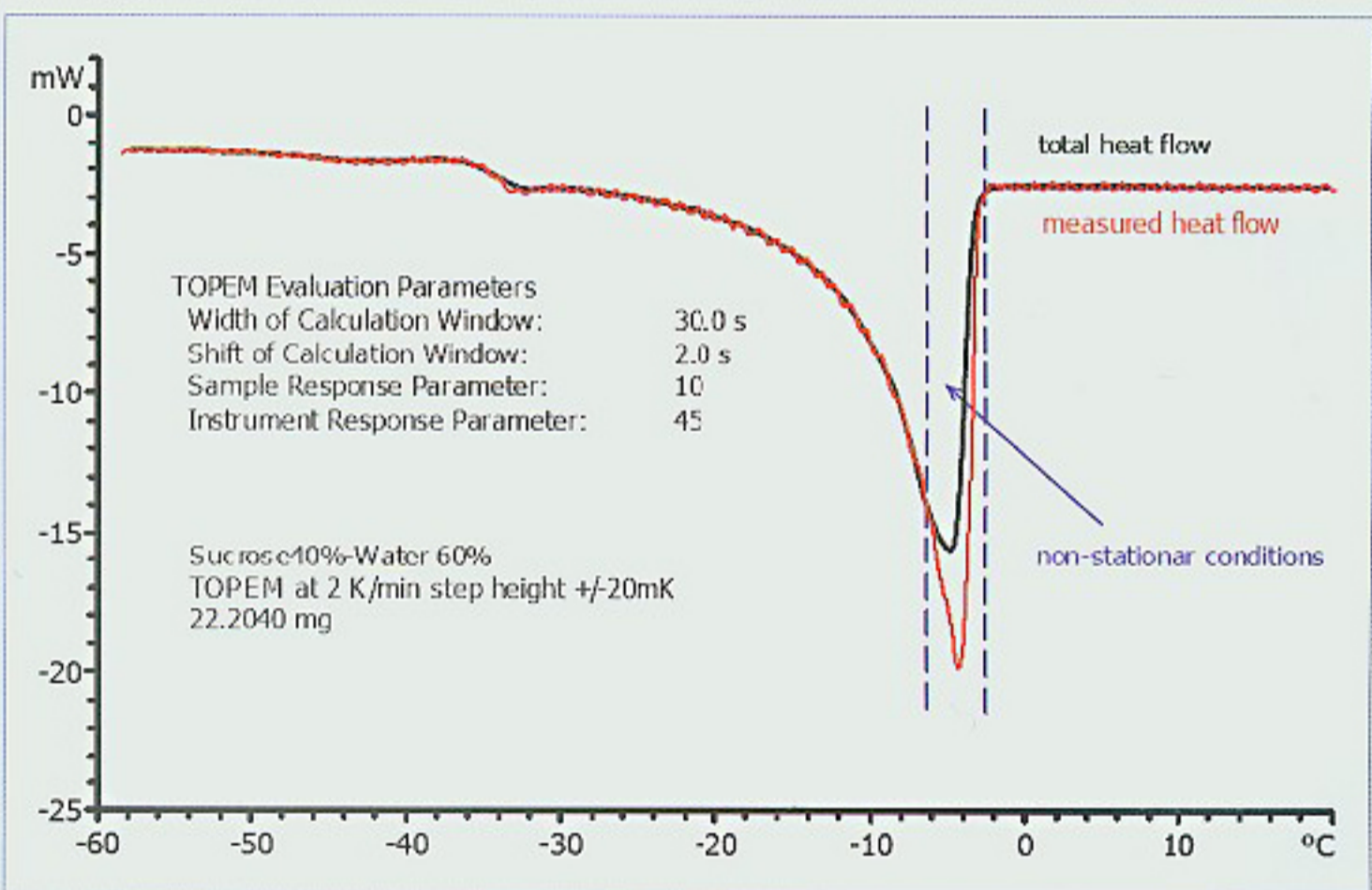


图 2. 蔗糖水溶液熔融区域 TOPEM 测试的一致性检查。以 2K/min 的加热速率, 发现在峰温和峰高温一侧不满足稳态条件。要达到稳态条件, 必须降低加热速率。

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 2 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。

作者供职于梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司。

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 $T_0=0.5\text{K}$ (图3)。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3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:

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

式中 A 是前指数因子, B 是曲率参数, T_v 是 Vogel 温度。图3中拟合的参数为 $A=2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, $B=500$, $T_v=334\text{K}$ 。

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4)。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。这个台阶是反应过程中发生玻璃化 (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。由于玻璃化事实上是化学诱导的玻璃化转变, 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。

硝酸钠的固-固转变

硝酸钠显示在约 275°C 有一个二级转变。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 ($20\text{mK}/\text{min}$) 和很小的温度调制 ($\delta T_0=5\text{mK}$) 进行测试。如图5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5中。

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6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。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。

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

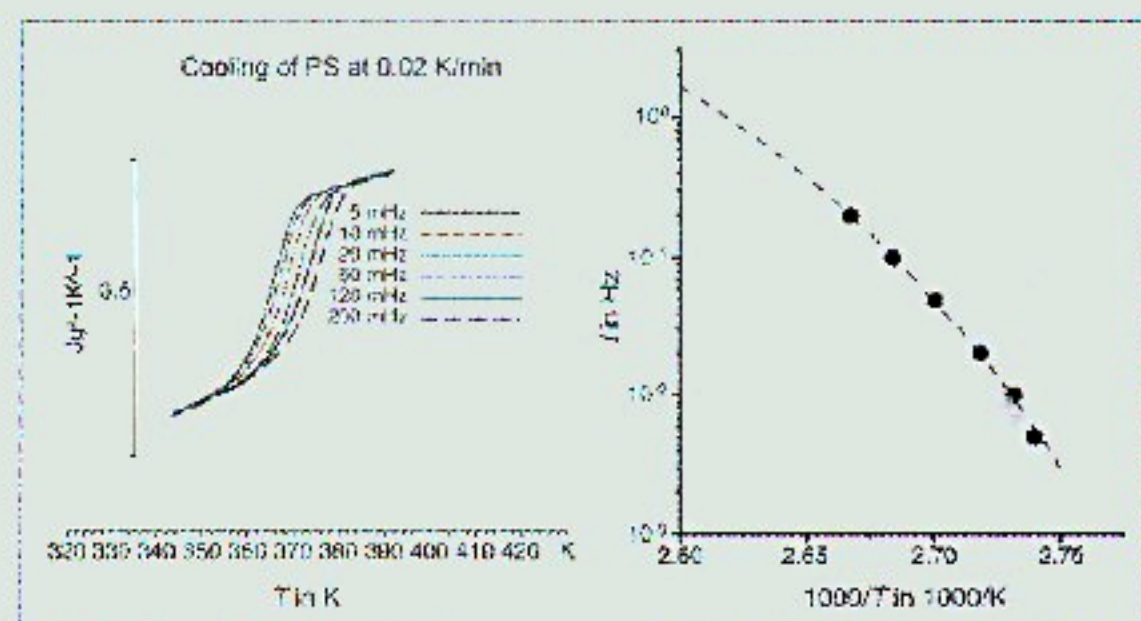


图3. 聚苯乙烯玻璃化转变区域不同频率下复合比热的实部 c_p (左边) 和最终得到的活化图 (右边)。虚线是用 Vogel-Fulcher 方程得到的拟合曲线。

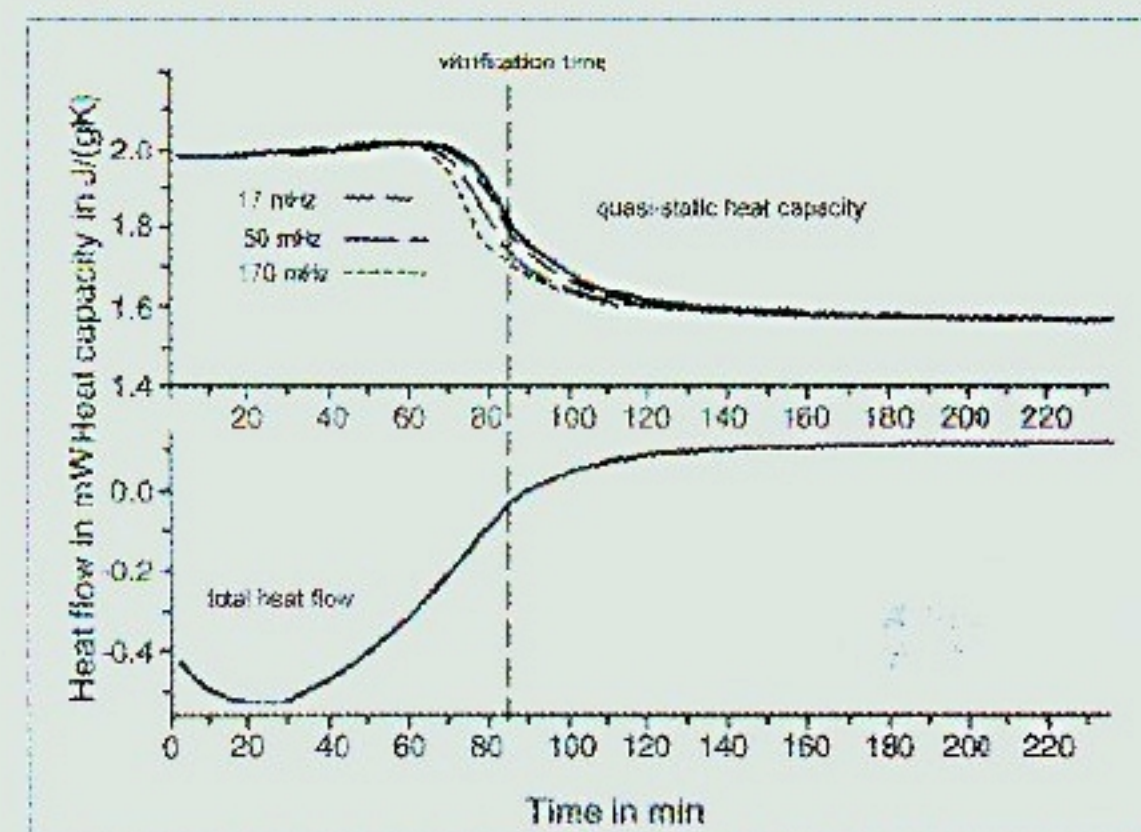


图4. 80°C 下 DGEBA-DDM 体系等温固化中测试的比热曲线 (上边) 和总热流曲线 (下边)。

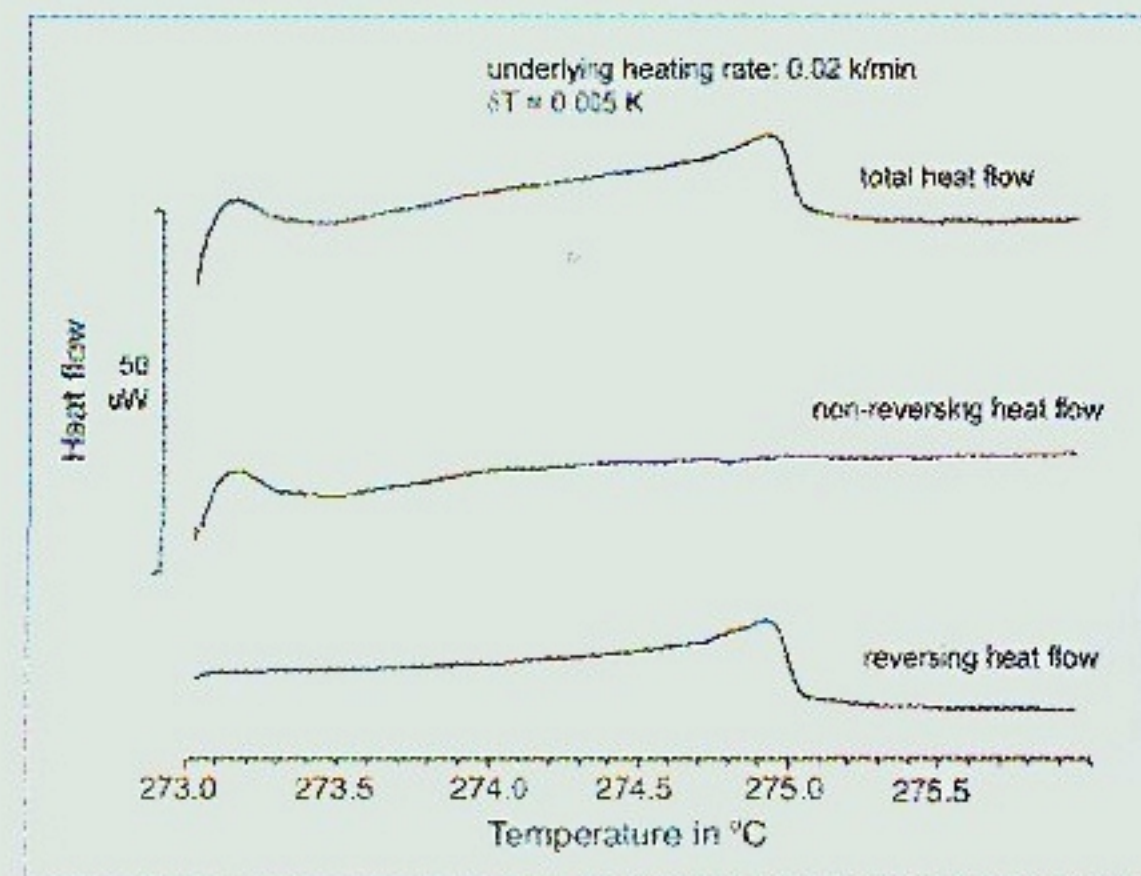


图5. 硝酸钠固-固转变的准稳态比热和总热流、可逆热流、不可逆热流曲线。

实验室领域的卓越媒体解决方案



专题报道

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7所示为170℃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。

同一样品中的可逆和不可逆熔融

以0.5K/min将PET样品从平衡熔体冷却结晶，接着以0.5℃/min的加热速率进行TOPEM测试，最大脉冲高度为+5mK。如图8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。

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。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 $c_p^*(\omega)$ 。

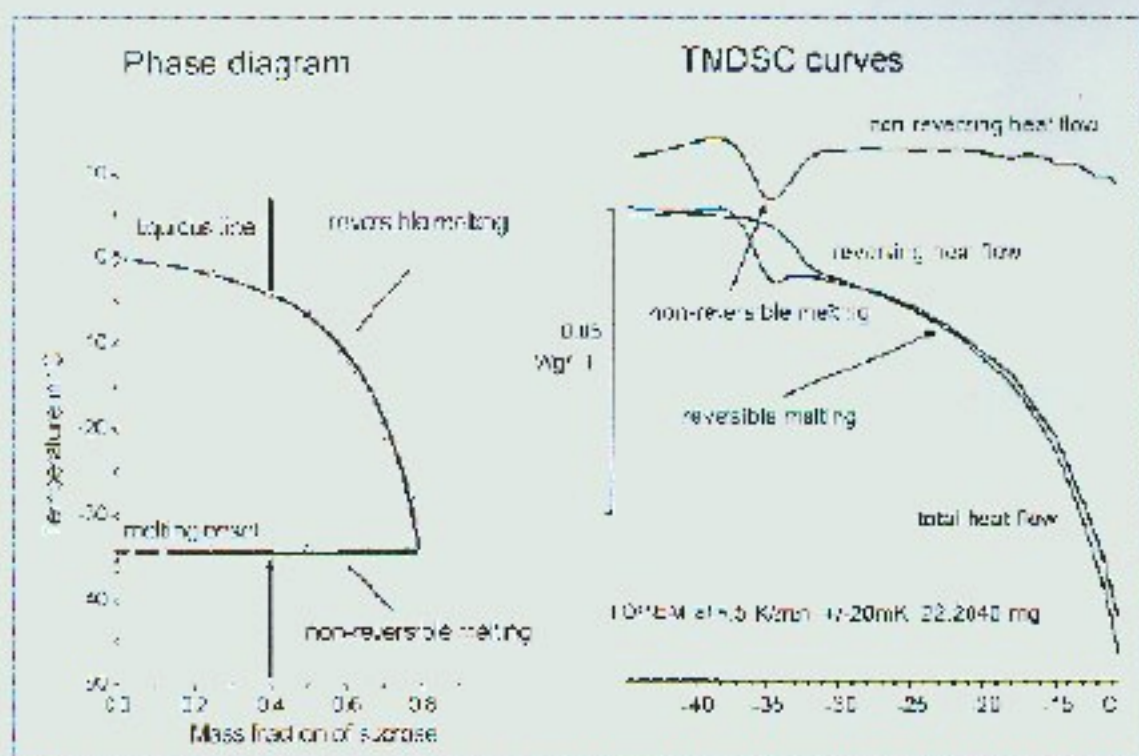


图6. 左图为简化的蔗糖-水体系的相图，测试路径用箭头标记；右图为从TOPEM测试得到的热流曲线。

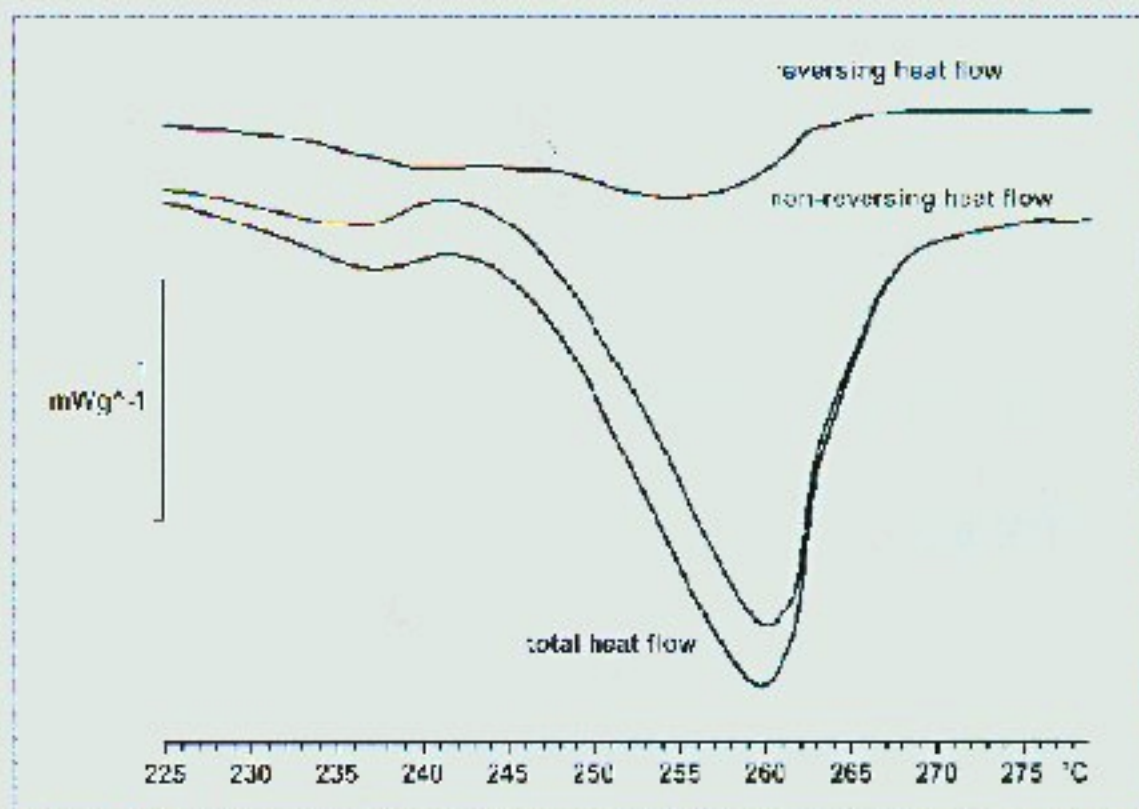


图7. 在170℃下等温结晶了10分钟的PET样品的TOPEM测试热流曲线。加热速率0.3K/min；脉冲高度50mK。

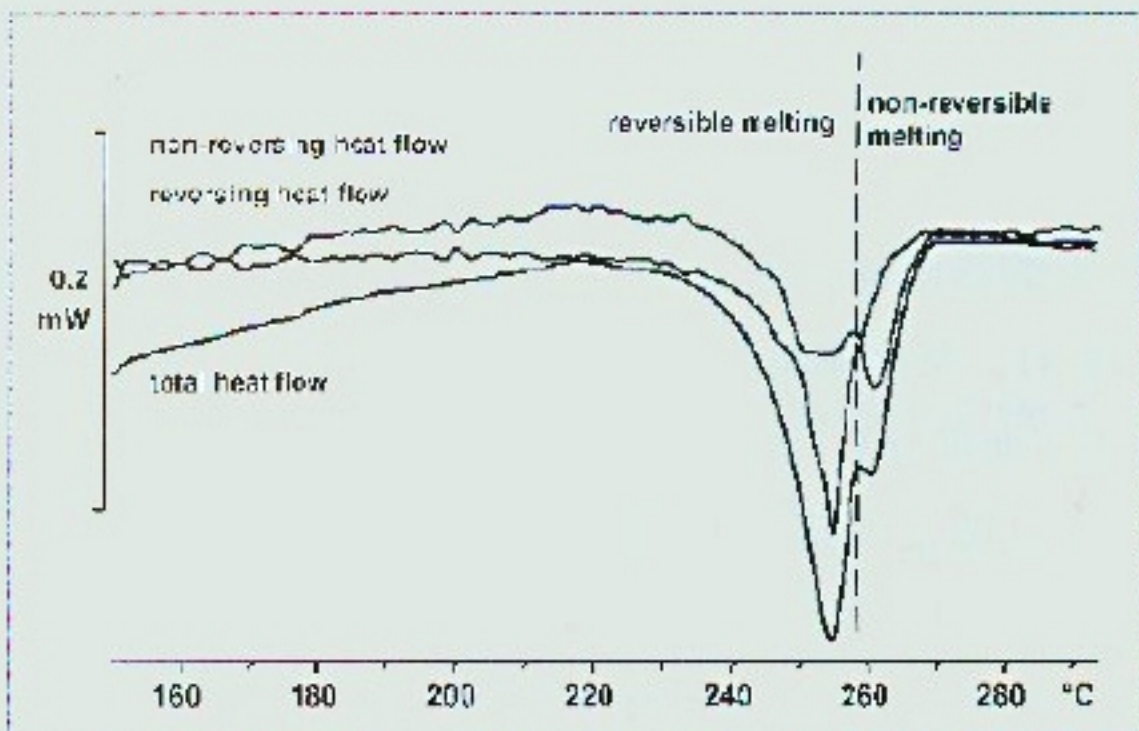


图8. 以0.5K/min从平衡熔融态使PET冷却结晶，随后以加热速率0.5K/min作TOPEM测试，脉冲高度5mK。

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 $\Phi_{non}=\Phi_{lat}$ 。

