

TOPEM[®] – nová, moderní multifrekvenční TMDSC technika

TMDSC metody umožňují separaci teplotně závislých a časově závislých procesů.

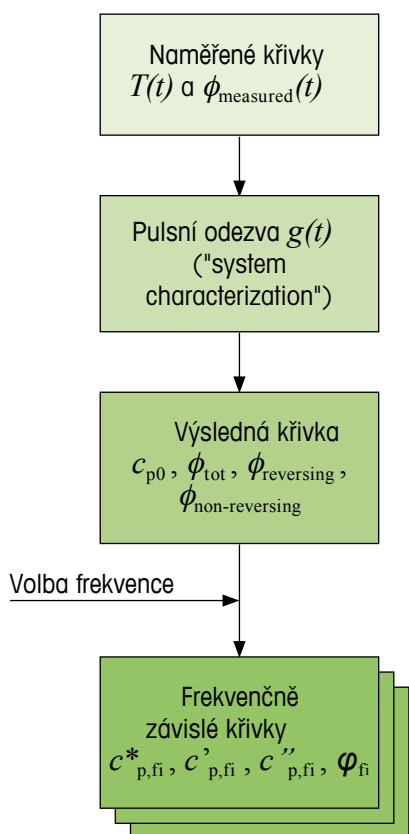
Základní myšlenka TOPEM[®] je překrytí izotermní nebo rostoucí teploty časovou sérií stochastických (náhodných) teplotních pulzů různé délky trvání.

Doposud používané metody překrývaly izotermní nebo rostoucí teploty (většinou) sinusoidální teplotní modulací pouze s jednou frekvencí. Naproti tomu TOPEM[®], nová pokročilá multifrekvenční teplotně modulační technika, používá velké množství různých frekvencí.

Výsledkem je, že základní rychlost ohřevu je modulována širokým pásmem frekvencí. Modulace je relativně rychle se menící signál. Vlastnosti vzorku tak mohou být stanoveny jako funkce teploty a času v širokém pásmu frekvencí pomocí PEM, moderní matematické metody.

Díky informacím o frekvenci mohou být snadno rozlišeny efekty, které se s frekvencí posouvají od frekvenčně nezávislých efektů. To značně zjednodušuje interpretaci vzorků, které vykazují překrývající se efekty.

Současně s tím TOPEM[®] umožňuje měření kvazi statické frekvenčně nezávislé tepelné kapacity.



Vývojový diagram TOPEM[®] vyhodnocení

TOPEM[®] výhody

- **Simultánní měření vlastností vzorku jako funkce času a funkce teploty** v mimořádně širokém frekvenčním rozsahu
- **c_p stanovení z pulzní odezvy** – velmi přesné stanovení kvazi statické tepelné kapacity
- **Simultánně vysoká citlivost a vysoké rozlišení** – umožňuje měření nízkoenergetických přechodů a/nebo blízko sebe ležících teplotně závislých efektů
- **Separace reverzních a nereverzních procesů** – tepelné kapacity mohou být stanoveny s mimořádnou přesností i u překrývajících se efektů
- **Zjednodušená interpretace** – frekvenčně závislé efekty (např. skelné přechody) mohou být velmi snadno odlišeny od frekvenčně nezávislých efektů (např. ztráta vlhkosti)
- **Rozšířená PEM technika** – eliminuje vlivy přístroje a rozšiřuje měřitelný rozsah frekvencí
- **Automatické justování c_p** – poskytuje přesné frekvenčně závislé hodnoty tepelné kapacity v jednom jednoduchém měření

Applikační využití

Pro tuto novou techniku se nabízí celá řada zajímavých aplikací:

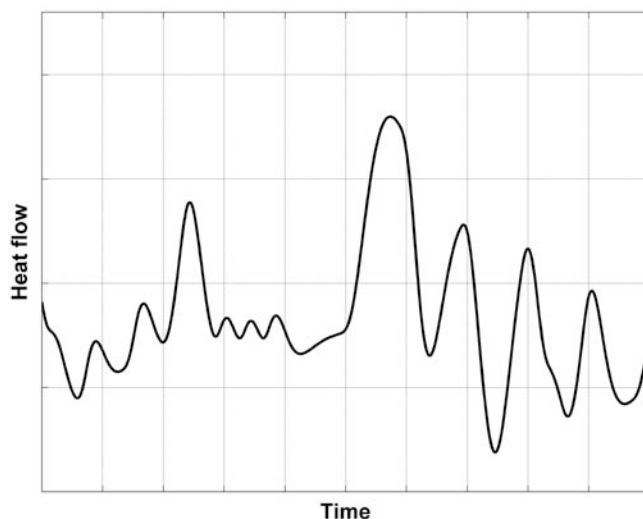
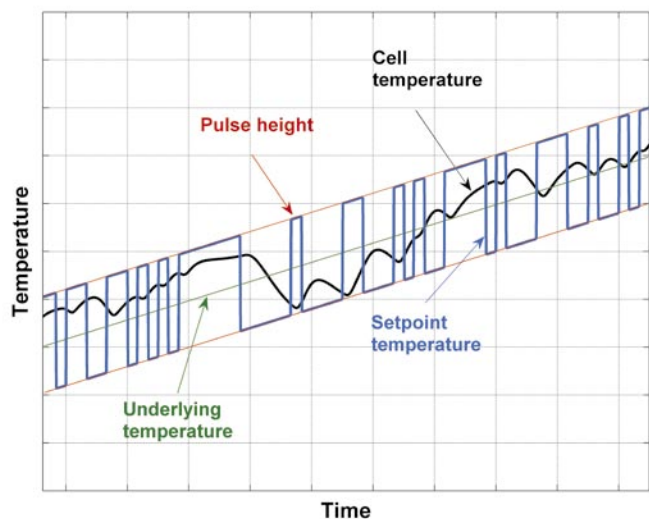
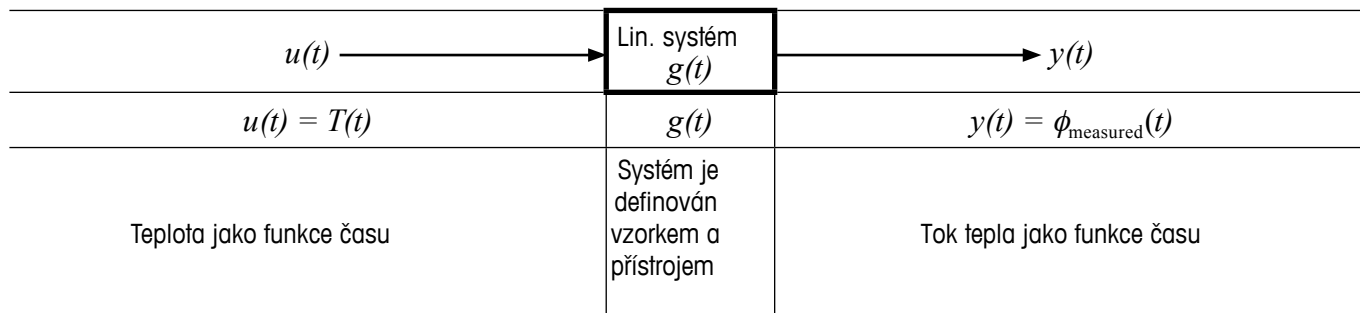
Průmysl	Efekty, které mohou být analyzovány s TOPEM®
Automotive a leteckví	Vytvrzovací reakce, vliv vlhkosti, skelný přechod, vitrifikace
Chemie	Exotermní reakce (výzkum bezpečnosti), skelný přechod, kinetika, krystalizační chování, polymorfismus, sušení, tepelné kapacity
Elektronika	Vytvrzovací reakce, skelný přechod, vitrifikace
Barviva	Vytvrzovací reakce, vliv vlhkosti, sušení, skelný přechod, vitrifikace
Pryže (elastomery)	Skelný přechod, separace fází, tání, vulkanizace
Plasty (termoplasty, termosety, vlákna, fólie, textil, lepidla, obaly a kabely)	Vytvrzovací reakce, vliv vlhkosti, entaplická relaxace, skelný přechod, krystalizace za studena, separace fází, tání, tání a krystalizace, vitrifikace, tepelná kapacita
Potraviny	Vliv vlhkosti, gelace, skelný přechod, lepivost, polymorfismus, sušení
Farmacie	Vliv vlhkosti, skelný přechod, tání, (izotermní krokový bod tání), krystalizační chování, polymorfismus, sušení, tepelná kapacita, rozkladné chování, stabilita
Výzkum a vývoj	Všechno výše uvedené plus fyzikální povaha přechodů

TeorY

Lineární systém

Pokud je teplotní modulace dostatečně malá, dá se předpokládat, že aktuální stav vzorku je téměř neovlivněn a že je v rovnováze.

Vzorek se tedy dá v omezeném teplotním rozsahu popsat jako lineární systém.



TeorLH

Z naměřeného toku tepla $\phi_{\text{measured}}(t, T)$ můžeme vypočítat jak reverzní tok tepla $\phi_{\text{reversing}}(t, T)$ tak nereverzní tok tepla $\phi_{\text{non-reversing}}(t, T)$. Celkový tok tepla je sumou reverzního toku tepla $\phi_{\text{reversing}}(t, T)$ a nereverzního toku tepla $\phi_{\text{non-reversing}}(t, T)$ podle rovnice

$$\phi_{\text{total}}(t, T) = \phi_{\text{reversing}}(t, T) + \phi_{\text{non-reversing}}(t, T)$$

kde

Tok tepla: $\phi(t, T)$

Reverzní složka: $\phi_{\text{reversing}}(t, T) = mc_{p0}(t, T) \beta$

Nereverzní složka: $\phi_{\text{non-reversing}}(t, T)$

Hmotnost: o

Specifická tepelná kapacita: $cp(t, T)$

Rychlost ohřevu: β

Pulsní odezva (časová doména)

Pro lineární, časově invariantní systém se vstupním signálem $u(t)$ a výstupním signálem $y(t)$, je výstupní signál dán jako integrál vstupního signálu s pulsní odezvou $g(t)$ systému:

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

Pulsní odezvy charakterizují systém v celém teplotním rozsahu a mohou být popsány pomocí PEM metody se sadou parametrů a_i a b_i .

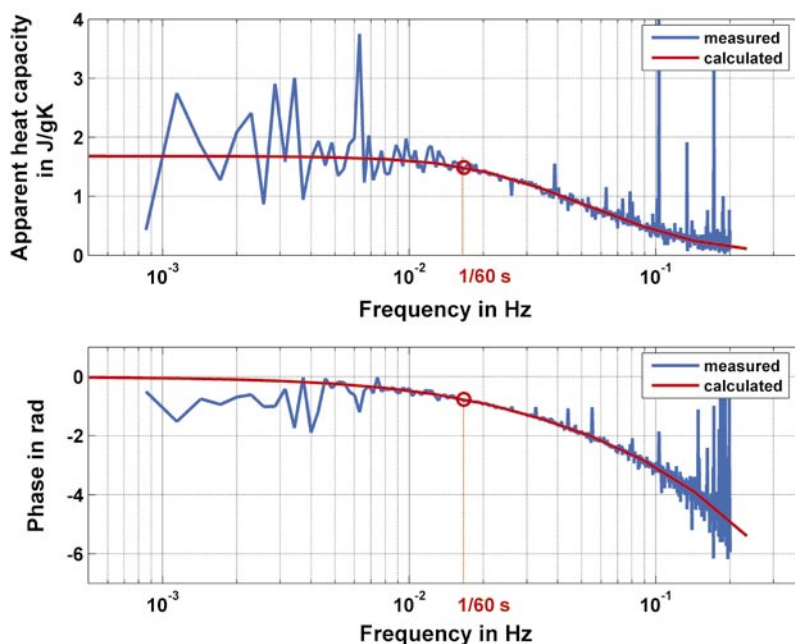
Funkce frekvenční odezvy

Informace týkající se frekvence bude mimořádně užitečná pro uživatele **TOPEM**[®]. Ta je zcela nejjednodušeji vizualizovaná ve frekvenčním diagramu (Obrázek 1). Ve skutečnosti by měl být takový frekvenční diagram pro každý teplotní bod.

Přímo dostupný rozsah měření je v tomto případě od 10^{-2} do 10^{-1} Hz. Tento rozsah může být rozšířen pomocí PEM metody.

bod vložený při 1/60 Hz je hodnota snaměřená při jedné frekvenci s konvenční TMDSC metodou jako ADSC.

Podobný měřicí rozsah by mohl být stanoven provedením velkého počtu jednotlivých měření při různých frekvencích, ale to by zabralo neúměrné množství času.



Obrázek 1. Zobrazení frekvenčního faktoru odezvy (odpovídá krokové odezvě na frekvenčním zobrazení) s amplitudou odezvy (nahore) a fázovou odezvou (dole) jako funkci frekvence, f , pro polystyrén při 100 °C.

Základní principy TOPEM® techniky

Pro digitálně vzorkované signály je běžné popisovat systém prostřednictvím diskrétní Laplaceovy transformace (nazývané z -transformace) v z -rovině.

U digitálně vzorkovaných systémů už signály nadále nejsou kontinuální, ale jedná se o datové body f_k určité vzorkovací periody P .

z -transformace:

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

s

$$f_k = f(kP)$$

Rovnice

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

může být napsána v z -rovině následovně:

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

Rovnice časové domény mohou být popsány a vyřešeny snadněji v z -rovině.

Často může být $H(z)$ popsána pomocí racionální funkce:

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

kde $B(z)$ a $A(z)$ jsou polynomické rozvoje stupně q nebo p proměnné z . V z -rovině pak dostaneme rovnici

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

nebo

$$A(z)y(z) = B(z)u(z)$$

Tato poslední rovnice v časové doméně se uvádí následovně:

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

respektivně

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

kde q je takzvaný operátor posunu:

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

Explicitně tato rovnice znamená:

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

Neznámé parametry a_i a b_i mohou být stanoveny použitím naměřených vstupních a výstupních veličin metodou nejmenších čtverců.

pokud jsou tyto parametry známy, hodnoty pulzní odezvy $g(t)$ pro určité frekvence mohou být snadno vypočteny.

Teor]Yy

Výpočet c_{p0}

Kvazi statická tepelná kapacita c_{p0} je vypočtena s velmi vysokou přesností i během tepelných efektů z pulzní odezvy $g(t)$.

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

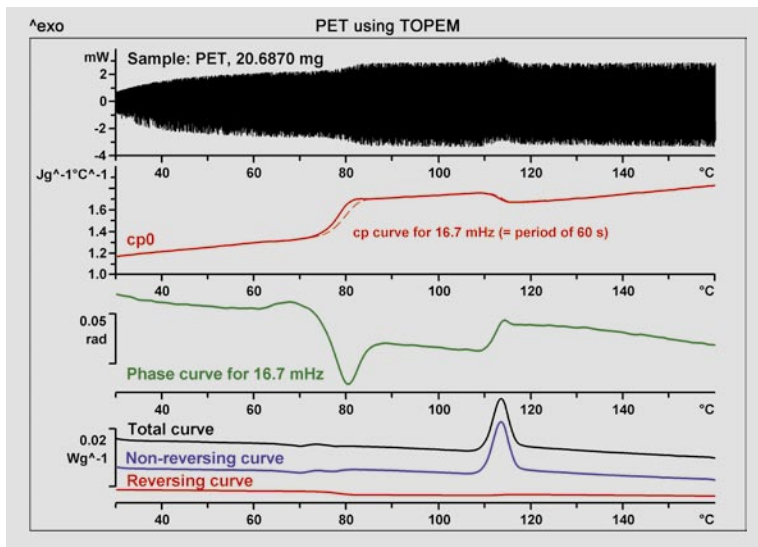
Tato tepelná kapacita je frekvenčně nezávislá a odpovídá velmi dobře známé tepelné kapacitě, která může být stanovena pomocí konvenčních metod, pokud neprobíhají další tepelné efekty.

Výpočet $c_{p,fi}$

Vložením $j\omega_i$ ($\omega_i = 2\pi f_i$) a parametrů a_i a b_i do funkce $H(z)$, získáme celkové množství pulzní odezvy, ze které pak mohou být jednoduše stanoveny fáze φ_{fi} a $c_{p,fi}$. Díky známé hodnotě kvazi statické tepelné kapacity c_{p0} mohou být přesně najustovány frekvenčně závislé tepelné kapacity $c_{p,fi}$.

Příklady

PET pomocí TOPEM®

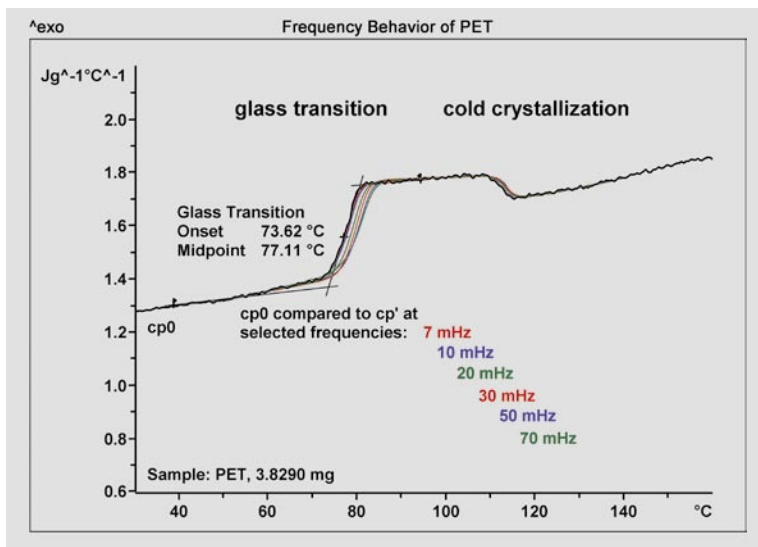


V **TOPEM®** vyhodnocení software nejprve určuje následující čtyři křivky:

- Celkový tok tepla
- Reverzní tok tepla
- Nereverzní tok tepla
- Kvazi statická tepelná kapacita, c_{p0}

Ve druhém kroku mohou být vypočteny další křivky uvedené níže při uživatelsky volitelných frekvencích:

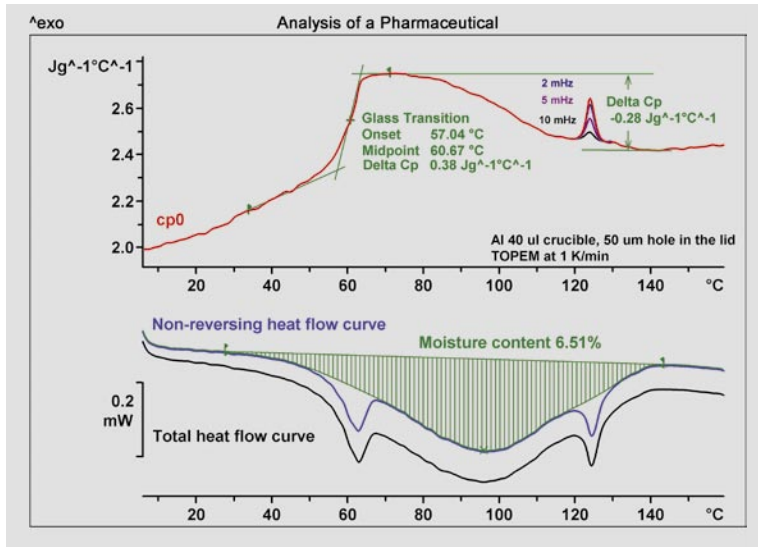
- In-phase tepelná kapacita, $c'_{p,fi}$
- Out-of-phase tepelná kapacita, $c''_{p,fi}$
- Komplexní tepelná kapacita, $c^*_{p,fi}$
- Fáze



Informace o frekvenční závislosti usnadňuje interpretaci neznámých jevů. Například skelný přechod se s vyššími frekvencemi posouvá k vyšším teplotám. To lze vidět na měření PET vzorku na obrázku vlevo. Na druhé straně u krystalizace za studena je změna tepelné kapacity evidentně nezávislá na frekvenci.

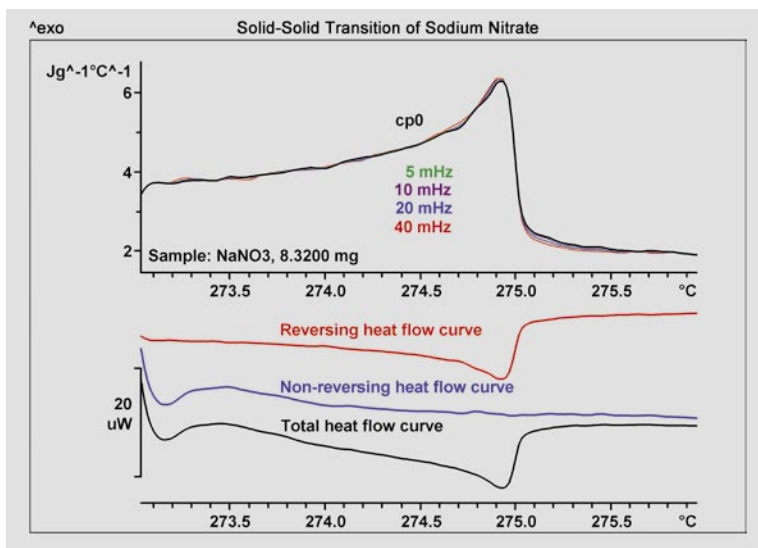
Aplikační příklady

Separace překrývajících se efektů ve farmaceutických substancích



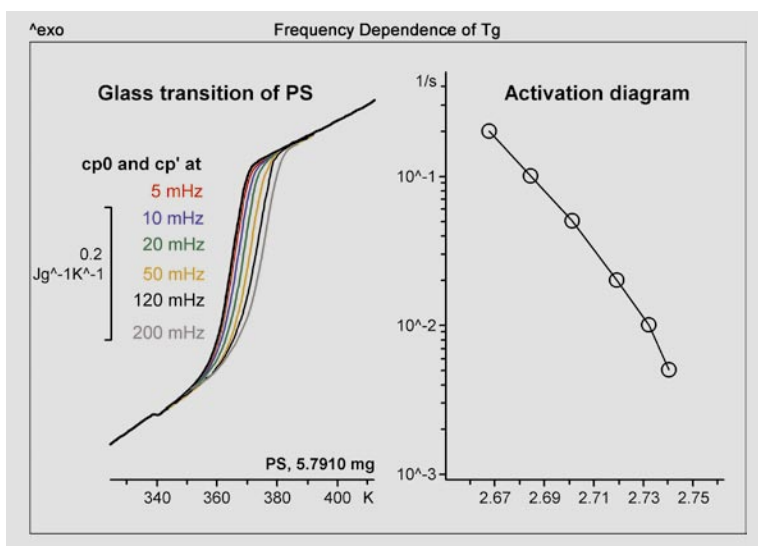
DSC křivky farmaceutických substancí velice často vykazují několik překrývajících se tepelných efektů. V tomto příkladu křivka celkového toku tepla (analogicky ke konvenční DSC křivce) vykazuje široký pík odpařování, který překrývá dva ostré píky při $60^{\circ}C$ a $125^{\circ}C$. Křivka kvazi statické tepelné kapacity ukazuje, že první pík při $61^{\circ}C$ je způsoben skelným přechodem. Pík je tedy výsledkem entalpické relaxace. Druhý efekt je fázový přechod, který se také objeví jako pík na c_{p0} křivce. Frekvenční vyhodnocení jasně ukazuje, že teplotní pík je nezávislý na frekvenci. Vyhodnocení křivky nereverzibilního toku tepla vykazuje ztrátu vlhkosti asi 6,5%, která je důvodem pro mírné snížení o 0,28 J/gK v tepelné kapacitě.

Přechod v pevné fázi dusičnanu sodného



Během vlastního fázového přechodu dusičnanu sodného tepelná kapacita nejprve stoupá se stoupající teplotou a potom náhle klesá v rozsahu 100 mK ke kritické teplotě asi $275^{\circ}C$. pro získání informace o fyzikální povaze takových přechodů musí být měření provedeno při velice nízkých rychlostech ohřevů (20 mK/min) a velice malých výškách pulzu (5 mK). Na křivce nereverzibilního toku tepla je vidět, že přechod nastává bez uvolnění latentního tepla. Toto chování je očekáváno čistě pro přechody druhého řádu.

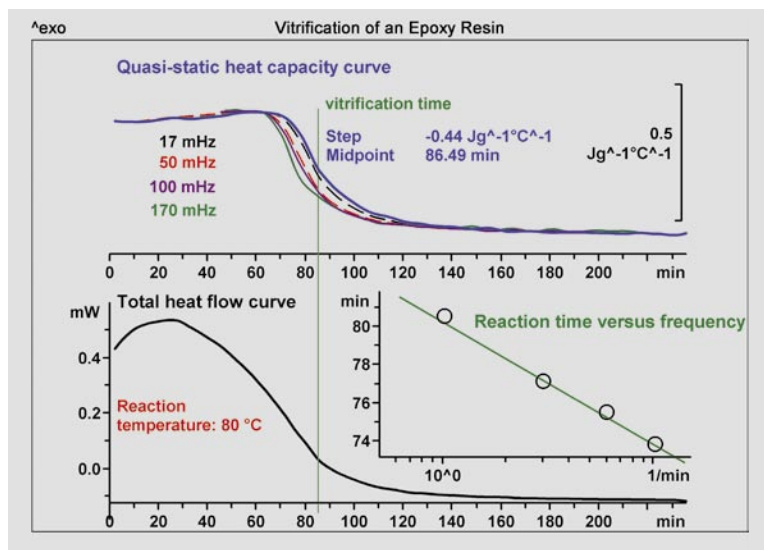
Frekvenční závislost pro skelný přechod



Skelný přechod je relaxační proces. Znalost jeho frekvenční závislosti umožňuje získat důležité informace o molekulové dynamice a dovoluje předvídat chování materiálu z hlediska stability materiálové struktury. Vzorek technického polystyrénu byl měřen při rychlosti chlazení 0,2 K/min. Frekvenčně závislá tepelná kapacita při šesti frekvencích mezi 200 mHz a 5 mHz pak byla vypočtena z jednoho měření. Jeden důležitý výsledek je závislost relaxační frekvence na teplotě, jak je zobrazeno na aktivačním diagramu (log f proti $1/T$). Frekvenční rozsah může být rozšířen na nízké frekvence zvýšením maximálního zapínacího času v TOPEM® teplotním programu.

Aplikační příklady

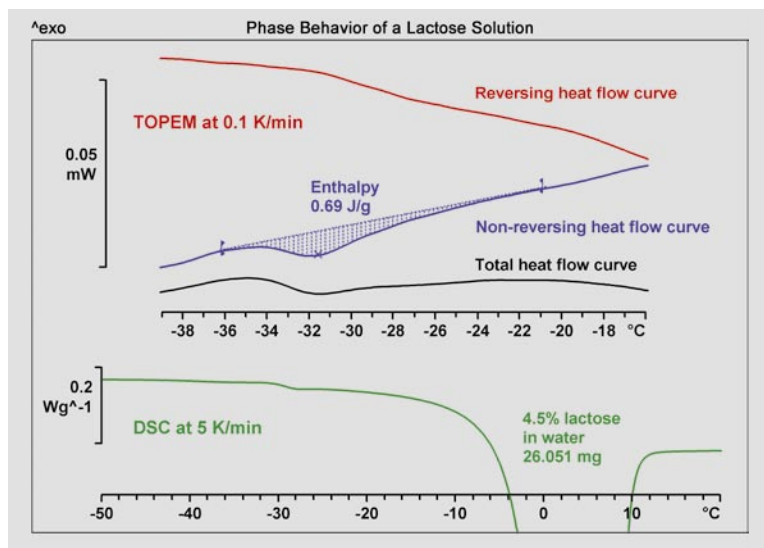
Vitrifikace izotermně zesílovaných epoxidových pryskyřic



Epoxidová pryskyřice (DGEBA) byla vytvrzena izotermně pomocí vytvrzovacího činidla (DDM) při $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Křivka celkového toku tepla vykazuje exotermní reakční pík. Křivka kvazi statické tepelné kapacity (c_{p0}) může být stanovena současně. Jak reakce postupuje, c_{p0} nejprve stoupá a potom klesá v určitých krocích díky vitrifikaci. Ve vitrifikovaných materiálech je značně ztížena difuze a rychlost reakce klesá, až se reakce téměř zastaví. Vitrifikační čas (86,5 min) charakterizuje vytvrzovací reakci.

Protože vitrifikace je ve skutečnosti chemicky indukovaný skelný přechod, změna je také frekvenčně závislá. Multifrekvenční vyhodnocení ukazuje, změna se posouvá při vyšších frekvencích ke kratším časům. Důležitou výhodou tohoto vyhodnocení je, že všechny křivky pocházejí z jednoho měření stejného vzorku.

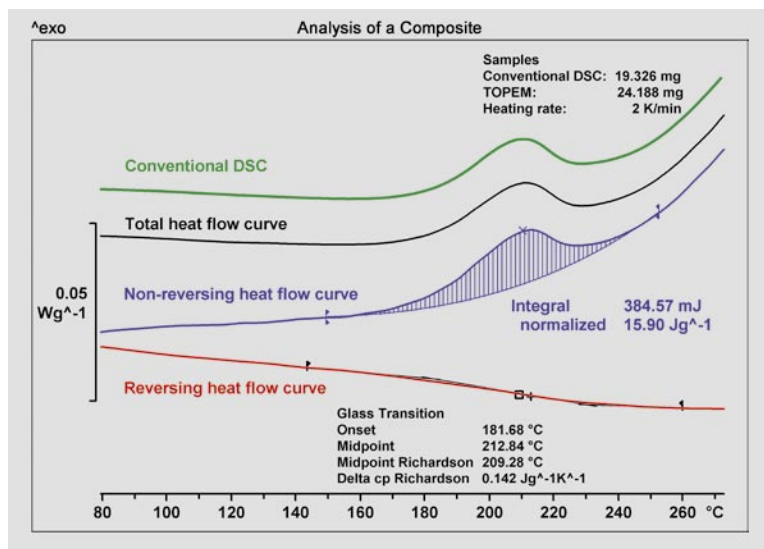
Výzkum fázového chování roztoku laktózy



Znalost tepelného chování vodného roztoků laktózy je důležité pro vývoj vymrazovacích procesů. V závislosti na podmínkách mohou fázové přechody způsobovat jejich mylnou interpretaci. Příklad zobrazuje velmi velký pík tání vody v 4,5% roztoku laktózy a efekt při $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ (DSC křivka). ten může být interpretován jako proces tání nebo jako skelný přechod.

TOPEM® měření při kvazi statických podmínkách (rychlost ohřevu $0,1 \text{ K/min}$ s výškou teplotního pulzu $0,005 \text{ K}$) vede ke křivce nereverzibilního toku tepla s endotermickým píkem. Tato informace indikuje, že efekt při $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ je proces tání, který je doprovázen malou změnou c_p , jak je vidět na křivce reverzního toku tepla.

Kompozit uhlíkových vláken a epoxidové pryskyřice

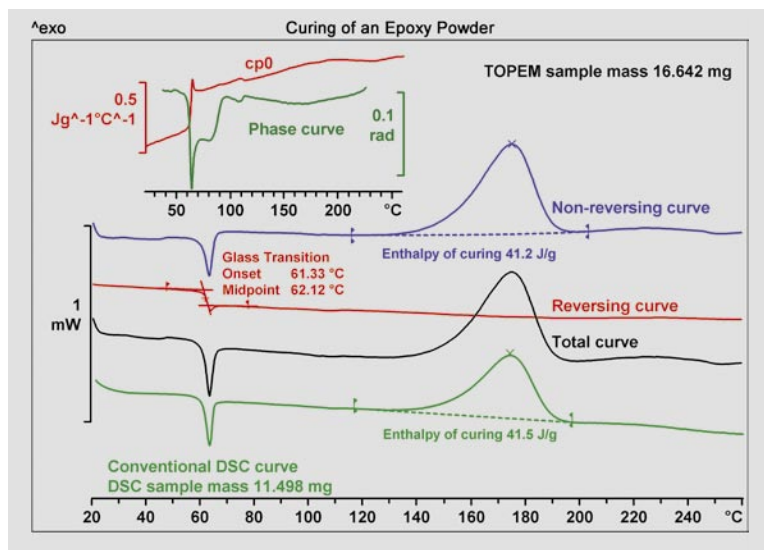


Skelný přechod a stupeň vytvrzení polymerní matrice jsou velice důležitými kvalitativními kritérii pro kompozitní materiály. Díky vysokému obsahu vláken je skelný přechod obvykle široký a je doprovázen pouze malou změnou c_p . Kromě toho může být překryt dotvrzovací reakcí.

V uvedeném příkladu dotvrzovací reakce a začátek rozkladu maskují očekávaný skelný přechod. Konvenční DSC křivka tedy ukazuje pouze exotermickou dotvrzovací reakci následovanou rozkladem vzorku. Pomocí **TOPEM**® lze skelný přechod materiálu zřetelně vidět na křivce reverzního toku tepla při $216 \text{ }^\circ\text{C}$. Křivka nereverzibilního toku tepla ukazuje na dotvrzovací reakci a počátek rozkladu. **TOPEM**® tak umožňuje jednoznačně separovat skelný přechod od dvou ostatních procesů. Celkový tok tepla odpovídá výsledku konvenčního DSC experimentu.

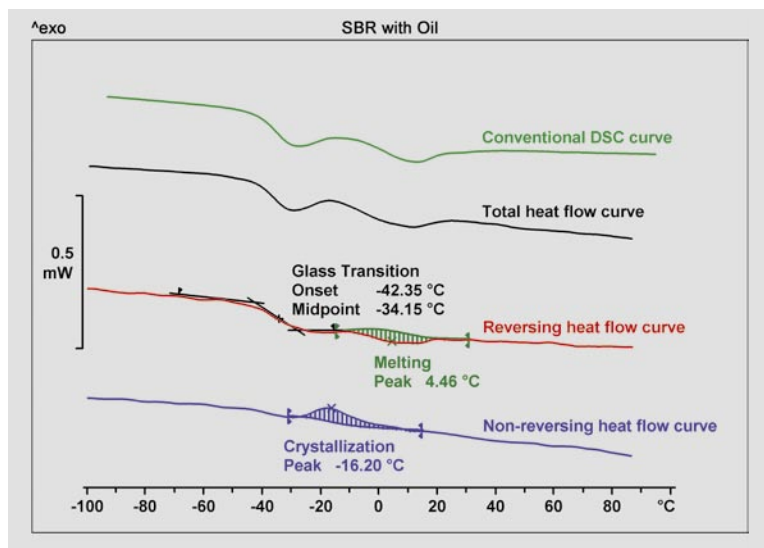
Aplikační příklady

Vytvrzování práškových laků



Když jsou práškové laky aplikovány na kovový plech nebo na jiné povrchy, jejich částice nejprve změkknou, pak se pojí a nakonec se vytvrdí. Skelný přechod při 62 °C je doprovázen velkým relaxačním píkem. Při DSC měření může být tento efekt interpretován jako "tání" a je těžké ho vyhodnotit jako skelný přechod. Křivky reverzního a nereverzního toku tepla v **TOPEM**® analýze však velmi jasně prokazují, že se jedná o dva překrývající se efekty. Fázová křivka při 110 °C indikuje koalescenci jednotlivých částic prášku. To lze souběžně sledovat pomocí DSC mikroskopie. Tento efekt způsobuje změny v přestupu tepla ve vzoeku. Křivka celkového toku tepla je prakticky totožná jako DSC křivka. Entalpie vytvrzování získaná z konvenční DSC křivky je také stejná, jako z **TOPEM**® měření.

SBR elastomer obsahující nízkomolekulární olej



Konvenční DSC křivka SBR obsahující nízkomolekulární olej vykazuje překrývající se tepelné efekty, které je těžké identifikovat a správně přiřadit. Naproti tomu **TOPEM**® měření provedené při 2 K/min umožňuje skelný přechod identifikovat rychle a jednoznačně.

Na křivce reverzního toku tepla je skelný přechod elastomeru sledován jako charakteristický skok při -34 °C. Kromě toho vykazuje křivka reverzního toku tepla endotermní efekt při 4 °C. Ten může být přiřazen tání oleje. Křivka nereverzního toku tepla vykazuje exotermní efekt při asi -16 °C. To je způsobeno krystalizací za studena nízkomolekulárních složek.

Mettler-Toledo GmbH, Analytical
Postfach, CH-8603 Schwerzenbach
Phone +41-44-806 77 11
Fax +41-44-806 73 50
Internet: www.mt.com/ta

Subject to technical changes
08/2005 © Mettler-Toledo GmbH
Printed in Switzerland
ME-51724435

