

---

DSC- 光量热系统

---

HP DSC- 化学发光系统

---

HP DSC- 显微镜系统

---

热台 - 显微镜系统

---



# 梅特勒 - 托利多 **STAR<sup>e</sup>** 热分析 DSC 扩展系统

METTLER TOLEDO

A graphic element consisting of several parallel green lines of varying lengths, creating a sense of motion or a stylized arrow pointing to the right, located below the company name.

# DSC - 光量热系统

## 前言

制造商不断面对着需要更具有竞争力以及发现新市场的挑战。这些挑战能够增加产量、降低成本，从而提高效率与效益。挑战之一就是探索新方法改进现有过程。例如在光固化的过程中就有以下几个方面需要优化：

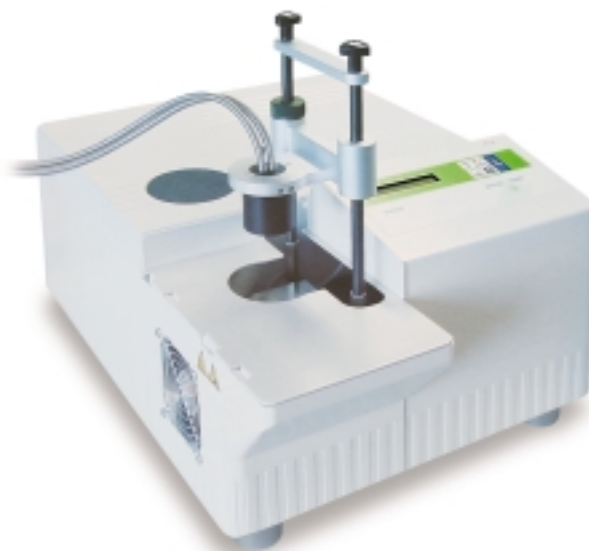
- **时间** - 减少光固化时间以降低成本
- **温度** - 同热固化相比，光固化是在较低的温度下进行，所以可以涂上一层温度敏感性的材料
- **环境** - 只有非常少的挥发性有机物(VOC)被排放到空气中。

光量热仪系统让你在实验室中就可以研究上述工艺的优化。

## 光量热仪

光量热组件与梅特勒-托利多的 DSC82x<sup>e</sup> 组合使用，可以使 DSC 的使用范围扩展到光固化领域，总的说来就是研究光引发的反应。DSC-光量热仪可以测定材料在不同的温度下用一定的波长照射不同的时间段时发生的焓变以及照射后所发生的焓变。

这就意味着我们可以研究用于塑料、电子、保健、化学、食品和制药行业的光敏材料行为的光效应。经常研究的课题有：光活性固化过程、光引发反应以及紫外线稳定剂影响、加速测试或老化研究中聚合物稳定性的光强度效应。



## 功能和特点

1. **多种试验参数** - 可方便的研究波长、光强度、温度以及时间对光引发反应的影响。
2. **模拟生产条件** - 可在实验室研究固化时间从而较大程度地降低成本。
3. **产品开发优化** - 可以快速检测材料稳定性及老化效应。
4. **模块化** - DSC82x<sup>e</sup> 可以很容易地升级到 DSC-光量热系统。

## 典型应用领域

### 行业

塑料(弹性体, 热固性塑料, 热塑性塑料)

电子行业

涂料/油漆/粘合剂

卫生保健

化学品(有机和无机材料, 医药品)和食品

### 应用

UV 稳定剂对材料稳定性的影响。化学反应 - 聚合

树脂及粘合剂的固化, 例如在光电设备中。

固化, 建立最佳反应条件(温度、光强度和光照时间)。

光固化牙科用材料

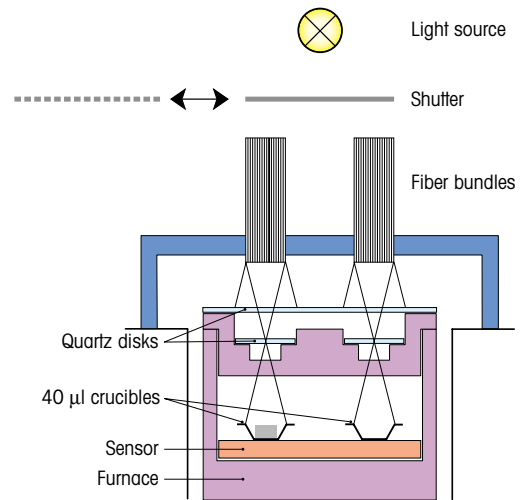
光照对于稳定性的影响; 老化效应; 脂肪和油类物质研究

## DSC- 光量热系统的光学设计

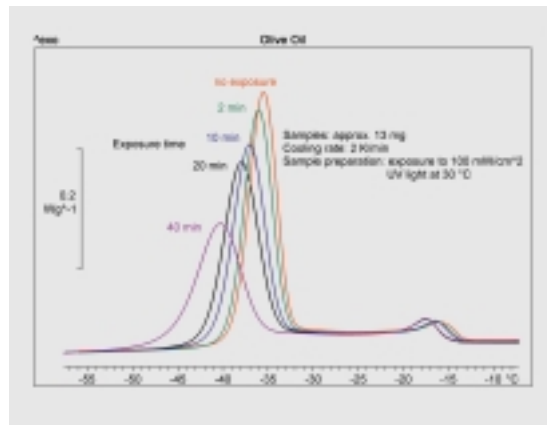
(可互换)光源的光学设计可以使样品处于以下环境中:

- 设定的光照强度
- 一定的波长范围
- 不同的光照时间
- 不同的温度。

DSC 传感器测定样品反应过程中的温度以及焓变。



## 应用实例



### 紫外线照射时间对橄榄油的影响

紫外线照射食品会使之降解或解聚，同时也会影响食品的香味和味道。

本例试验中，在不同的时间段内用紫外线(约 100mW/cm<sup>2</sup>)照射橄榄油。照射后研究样品的结晶行为。结果发现，紫外线照射对食品有着明显的影响。增加照射时间，样品会在较低温度下开始结晶。此外，结晶焓降低。

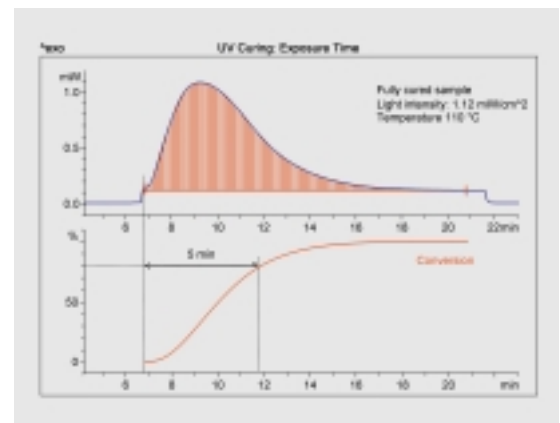
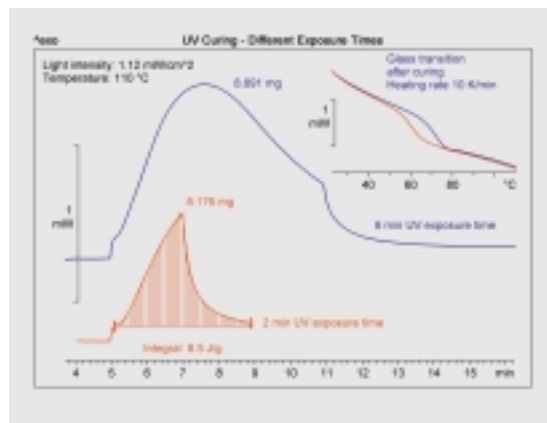
## 粉末涂料

如今粉末涂料用于多种材料，如木材、塑料、金属等。粉末涂料除了具有优良的机械和化学性能外还具有很重要的生态优势。例如，与溶剂型涂料不同，粉末涂料只会释放极少量的挥发性有机物(VOC)到环境中。

通常是将粉末涂料喷涂到材料上，然后通过热固化(基本上在 180°C 进行)或是低温紫外光固化。紫外光固化具有较大优势，因为它可以喷涂温度敏感材料。

实际上，最主要的问题是材料照射紫

外线多长时间才能达到足够的固化或交联效果。这一点我们可以通过粉末涂料系统的实例来说明。先进行几个实验来测量不同照射时间下的固化度。这样就可以很简单地从固化度实验组中确定所需照射时间。在本例中，80% 固化度需要照射 5 分钟。

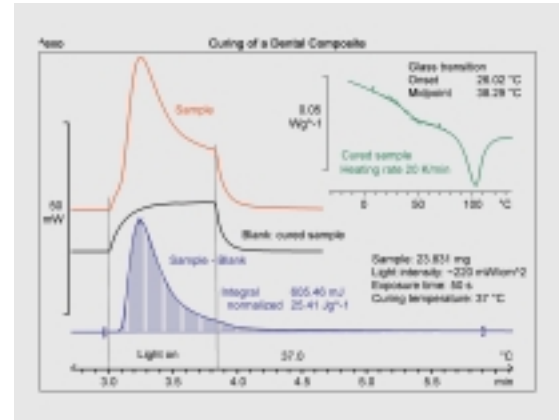


# DSC - 热量系统

## 牙科材料的固化

如今光固化材料广泛用于牙科中填补蛀牙。DSC - 热量测量法可用于跟踪补牙的固化过程。

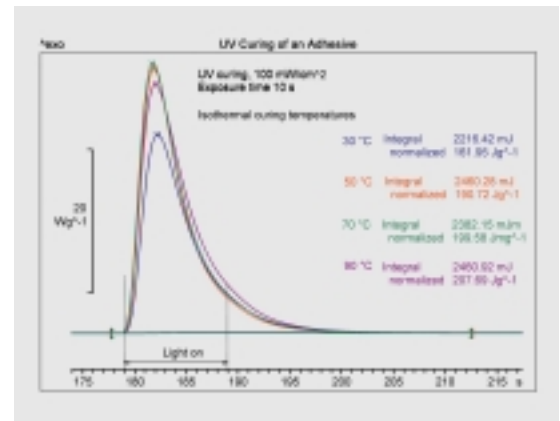
本例显示的是在光照下补牙材料的光固化。在本实验中使用 400~500nm 范围内的高照射率白色光源。固化的补牙材料在 38°C 时开始玻璃化转变，转变范围相对较宽。玻璃化转变后的吸热峰是由于材料中的某一组分熔融产生的。



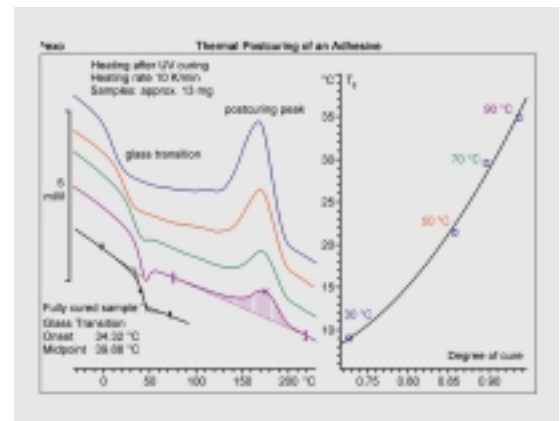
## 粘结剂的紫外线固化

紫外线固化粘结剂广泛用于电子行业。电子原件可以在短短几秒内被永久固定在适当位置。

本例显示的是某种材料在不同温度下的固化行为。照射时间为 10 秒。交联过程很明显，表现为一个较强的放热峰。随着温度增加，峰面积变大，这说明固化程度随着温度的增加而增加。



在观察样品的热后固化时也发现这一情况。后固化表现为经紫外线照射固化后的样品在玻璃化转变后出现一个放热峰。可以从固化和后固化的焓变来计算经紫外线固化样品的固化度。插图显示了玻璃化转变温度和固化度的关系。为了达到 90% 的固化度，必须在 70°C 时进行固化。实际上这也是制造厂商推荐的固化温度。



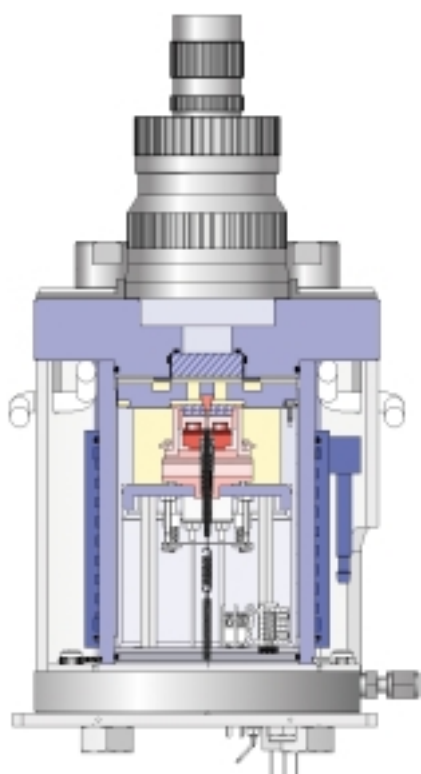
可向梅特勒 - 托利多获取来自日本滨松的完整 HPK-MT 光源包。

# HP DSC - 化学发光系统

## 前言

化学发光(CL)指由于化学反应而直接产生的发光现象。有关 CL 的最早报导是在 20 世纪 60 年代的聚合物氧化降解中出现。随着技术的进步 CL 成为预筛分检测中一个灵敏度高且很容易确定的技术。聚合物添加剂的测试就是一个很好的例子, 例如研究稳定剂对聚合物氧化降解的影响。

在食品和制药业中, CL 主要用来获取诸如脂肪、油脂等各种产品的稳定性信息。这些研究对于食品和药品的保存非常重要。



高压 DSC 单元的剖面图

## 功能和特点

1. **CL 具有选择性** - CL 只在样品发生氧化降解时才产生。
2. **CL 非常灵敏** - 测试在较低的温度下进行, 更具可行性。
3. **多样品 CL 分析** - 几个样品可以在相同的条件下同时进行比较。
4. **高压 CL** - 高压能够大大的加快氧化降解同时抑制蒸发。
5. **独一无二的成像技术** - 可以研究氧化降解的开始、生长和发展。
6. **同步 CL 与 DSC 测量** - DSC 为热效应提供了诸如玻璃化转变和熔融等补充信息。
7. **模块化设计** - 一台 HP DSC827<sup>®</sup> 能够非常容易的升级为具有 CL 功能的仪器。

可以使用(非成像)光电倍增器或是具有样品成像功能的高灵敏度 CCD 照相机进行 CL 测量。当使用高灵敏度 CCD 照相机检测 CL 时, 可以得到

整个样品的发光图像。举例来说, 这些图象可以用来观察或定量分析材料中稳定剂的不均匀分散, 从而改进材料的生产过程。

## 高压测量

高压 DSC-CL 组合有望替代在新奇聚合物配方筛选阶段所进行的传统耗时的炉内老化测试。使用 HPDSC 进行 CL 测量的最大好处是可以通过温度和压力加速氧化降解。在样品周围精确受控气氛的影响下, 挥发物的蒸发受到了抑制。压力 CL 使得研究聚合物的氧化分解更具灵活性。另一个很好的例子是测定石化行业中常用的氧化诱导时间(OIT)或氧化起始温度(OOT)。精确控制气氛组成、压力和温度, 就能够进行准确的研究。

# HP DSC - 化学发光系统

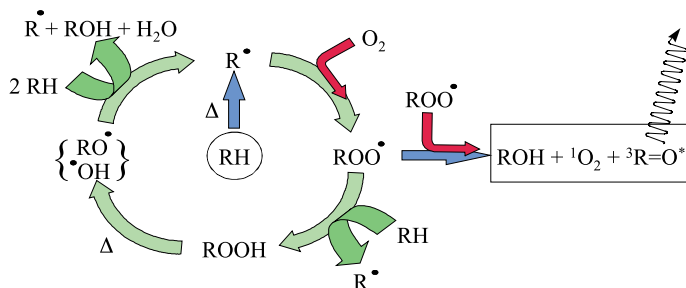
## 典型的应用领域

行业	应用
塑料(弹性体、热固性塑料、热塑性塑料)	OIT 与 OOT, 添加剂对热稳定性的影响
食品	油脂的稳定性。食品的保存处理
油漆 / 粘合剂 / 涂料	稳定性、凝胶点的测定
无机材料	沉积物时间测定(热发光分析)
石化	稳定性(OIT、OTT)
制药	稳定性

## 背景和原理

下图给出了羟基聚合物自氧化的过程。羟基聚合物的氧化降解是通过有氧情况下自由基链反应产生的。反应的主要介质是过氧化氢物,它总是在加工过程中氧化产生,或是在材料受到热、光照或机

械应力影响下产生。化学发光被认为是通过羰基发出的荧光而产生的,该羰基是在双分子终止反应中产生或是由过氧化氢物直接分解产生。

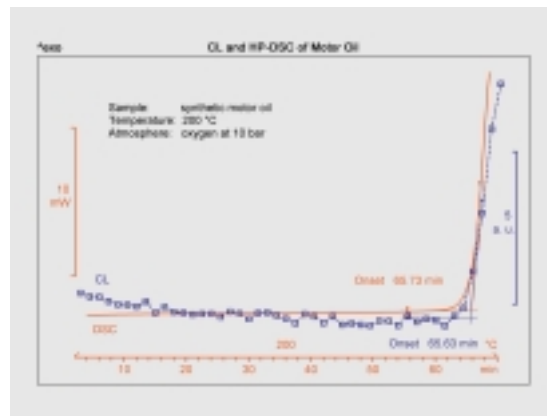
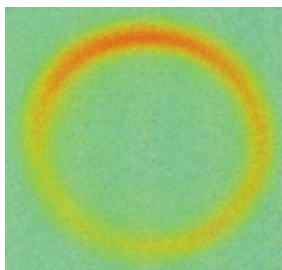


## 应用实例

### 化学发光法测定油类物质的等温 OIT

油类物质的氧化稳定性测试在石化工业中是一个很重要的检测。这种方法可以预测在实际使用环境下(如用于汽车发动机中)油类物质的行为。

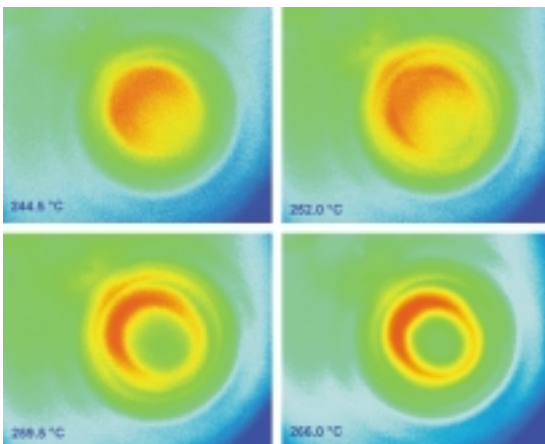
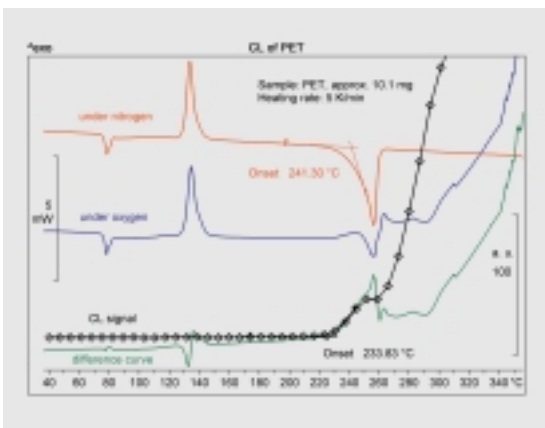
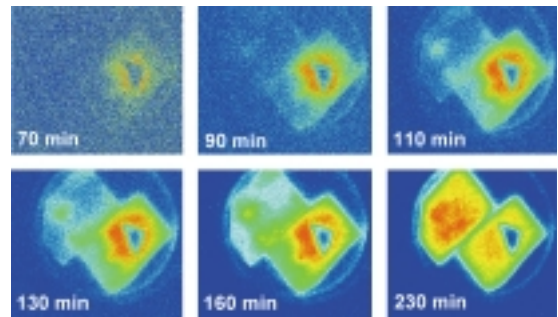
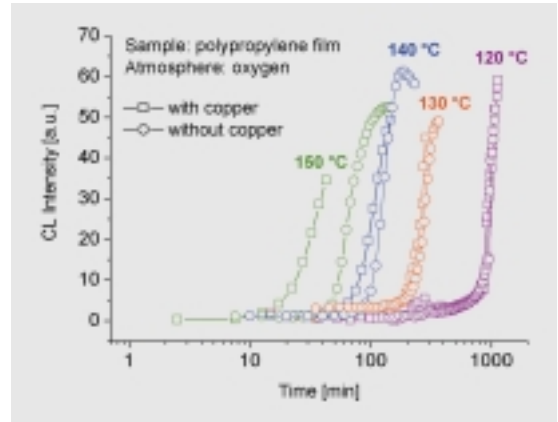
图中曲线显示了 200°C 和 10bar 压力下合成机油的 DSC 和 CL 测量,该测量抑制了蒸发。氧化发生在 66 分钟左右。由于表面张力的作用,油及其产生的化学发光汇集在坩锅外圈。



## 聚丙烯的化学发光成像

CCD照相机的成像性能可以让你在相同条件下同时测量几个不同样品的化学发光。这也表明，可以在相同的条件下同时对一种好的和另一种差的样品进行对比试验。

在本例中，研究了在140°C下有氧环境中(50 ml/min)铜对于聚丙烯(PP)薄膜的影响。样品坩锅中放置了相同材料的两片PP膜。将一小片三角形的铜片置于其中一片薄膜上。CL测量发现铜片的作用如同一个降解源：最初只在三角铜片周围观察到化学发光，110分钟后另一个没有放置铜片的PP膜开始降解并出现化学发光。定量分析图像，可以得到两种PP膜的化学发光强度随时间变化的规律。



## 化学发光法和 DSC 联用测量 PET 的动态 OIT

在氮气氛围下测量 PET 显示出玻璃化转变、冷结晶和最终熔融的过程。在氧气氛转下，还会发生样品氧化。由于 DSC 曲线是几种不同效应的总和，所以很难准确测定氧化起始点。而 CL 也只有在样品氧化时才能观察到。

从图中的 CL 强度曲线可见，氧化起始点大概在 234°C，这个温度正好在样品开始熔融前。CL 曲线上 250°C 左右的肩峰是由于样品熔融“流动”而产生，这种流动影响了 CL 的散发。这一点可以从试验所拍摄的 CL 图像中清晰地看到。“流动”发生前，CL 主要从整个坩锅底部发出。熔融后，样品及其产生的化学发光则汇集在坩锅外围。

图象是用 analySYS® 软件从软件成像系统中获取。软件包内有 analySYS® 软件、放大光学装置以及照相机，可从梅特勒-托利多获取。

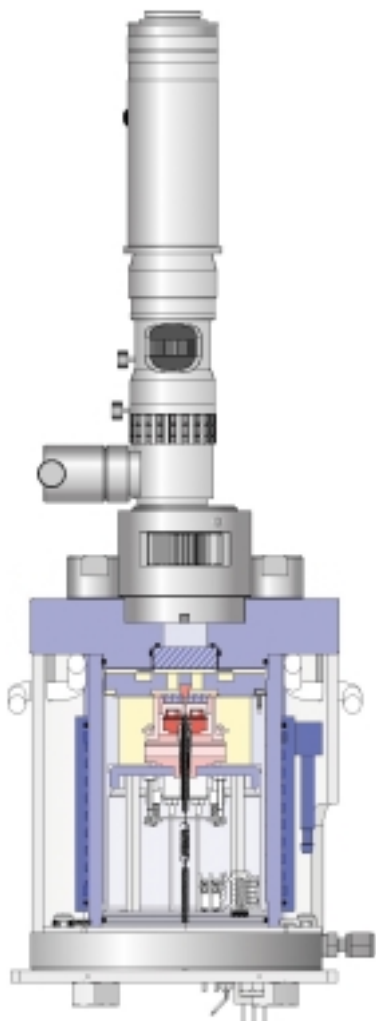
# HP DSC - 显微镜系统

## 前言

HP DSC827°与装配有视频图像捕获装置的显微镜联用就可以观察样品在DSC仪器中加热或冷却过程的光学信息。这些光学信息对于精确分析 DSC 曲线有很大的帮助。

此外，在一定的压力下进行 DSC 测量有助于：

- **减少测量时间** - 高压和高温会加速反应。
- **优化反应条件** - 模拟实际的反应条件。
- **更清楚的曲线分析** - 蒸发作用被抑制，较好的分离了重叠效应。



## 功能和特点

1. **成像技术** - 对于热效应小的或者没有热效应的过程，显微成像能够提供更多的信息，使得测量范围更广。
2. **高压** - 高压抑制了蒸发作用的影响
3. **MultiSTAR™ DSC 传感器** - 其高灵敏度和温度解析度能够探测非常微弱的效应。
4. **同步显微成像与DSC测量** - 提供了完整的热分析过程中样品的形态照片。
5. **模块化** - 一台 HP DSC827°能够很容易地升级到带有反射光显微测量功能的仪器。

## 典型应用领域

行业	应用
油漆 / 涂料 / 粘合剂	流动性，例如粉末涂料
包装 (薄膜)	直接观察收缩行为
化学品 (有机与无机物，医药产品)	观察溶液结晶、热变色性、蒸发、升华以及安全检验
食品	油脂的耐氧化稳定性，对反应气体的反应性

高压 DSC 测试单元截面图

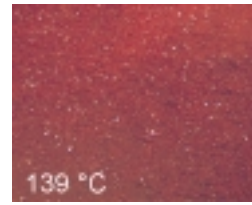


## 应用实例

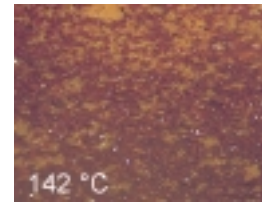
### HgI<sub>2</sub> 的热变色性

HgI<sub>2</sub> 在 140°C 左右有一个吸热的固-固相转变过程。这一多晶态的转变过程伴随有颜色从红到黄的变化，在 DSC 中是无法观察到的。DSC 技术能够精确的测量相变过程的焓变。如果 DSC 与显微系统联用，就可以观察到样品的颜色变化。

从粉末状 HgI<sub>2</sub> 样品受热过程的图象中可以看出各微粒的相变是分别发生的——这也就解释了为什么 DSC 的峰很宽的原因。图中的亮点是由于光从样品微粒表面直接反射而产生。



139 °C 下的图象



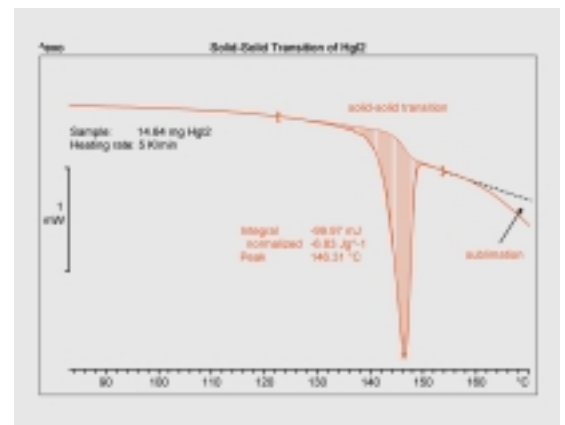
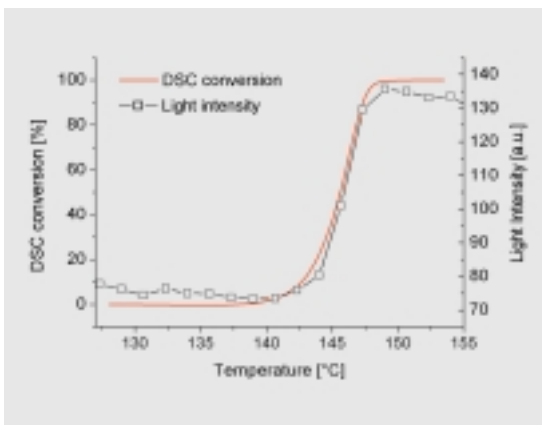
142 °C 下的图象



146 °C 下的图象



148 °C 下的图象



### 硫酸铜水溶液的结晶

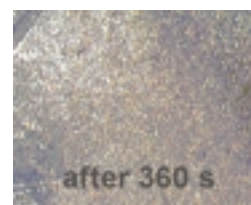
这一图象信息有助于解释一些重叠过程。在溶液结晶的过程中，DSC 曲线上的峰由于溶剂蒸发可能会部分或者完全地控制整个结晶过程的测量。这与溶剂蒸发焓以及结晶时的温度有关。在这种情况下，DSC 曲线仅仅显示因为溶剂蒸发而形成的一个宽峰。一旦 DSC 与显微系统联用，就可以观察结晶过程并以图象形式将其记录下来。

图象是用 analySYS® 软件从软件成像系统中获取。

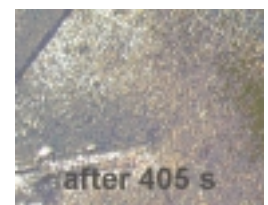
软件包内有 analySYS® 软件、放大光学装置以及照相机，可从梅特勒-托利多获取。



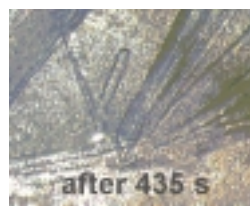
345 秒后



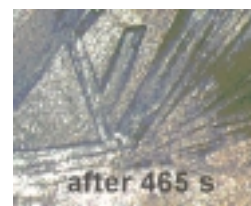
360 秒后



405 秒后



435 秒后



465 秒后



540 秒后

# 热台 - 显微镜系统

## 前言

热台显微系统是广泛用在图象表征各种热转变过程的强大工具。它能够直接观察样品在加热或冷却过程中的多晶态变化，这是非常有用的。还可以观察到结晶过程中形状、结构、颜色以及大小和数量的变化。该项技术可以表征相转变并且还提供有关收缩和膨胀行为的信息。

热台显微系统(FP82 和 FP84)产生了大量的信息，这是对 DSC、TGA、TMA 以及 DMA 所获数据的补充。它能够大大方便对结果，特别是 DSC 曲线的解释。

现在，计算机与视频技术的发展提供了许多显著优势，超越了传统图像捕获技术。这些优势包括快速存储、评估与分享数字格式信息。

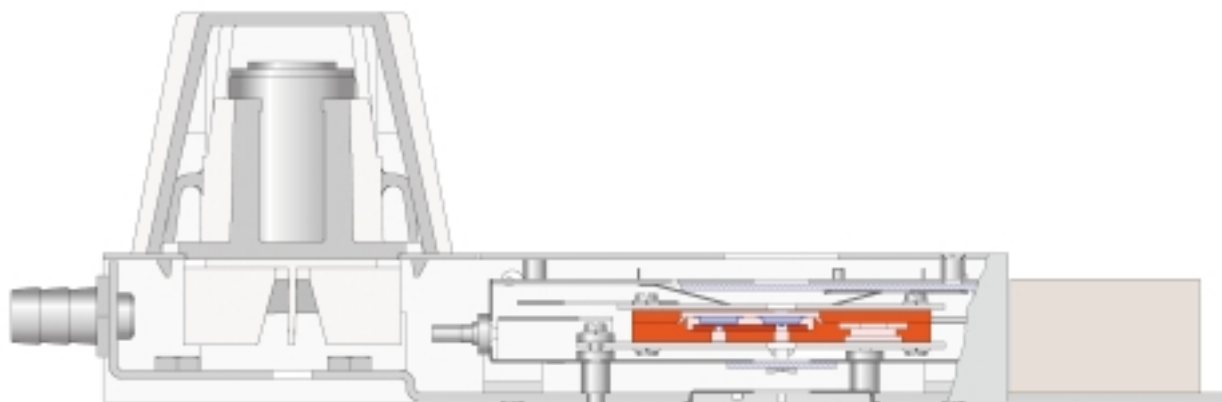


## 功能和特点

1. 成像技术 - 可以直观研究多晶态转变
2. 封闭的炉体设计 - 保证精确的温度控制
3. 高灵敏度 - 光学灵敏度不受加热或冷却速率的影响
4. 手持式交互控制 - 使用者可以控制温度程序
5. 同步显微成像与 DSC 测量 - 提供了样品完整的热分析照片
6. 模块化的 FP900 系统 - 可以扩展，与其它仪器联用可测量熔点、雾点、沸点

## 典型应用领域

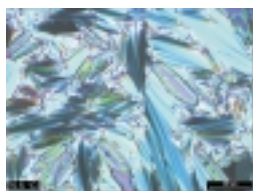
行业	应用
塑料(弹性体、热固性塑料、热塑性塑料)	成核与结晶
电子工业	液晶相转变
包装(薄膜)	多层的熔融
化学品(有机和无机材料、金属材料、医药产品)	多晶态、熔融
大学	许多研究领域
食品	淀粉分析、脂肪熔融\结晶
石化	蜡状物出现温度



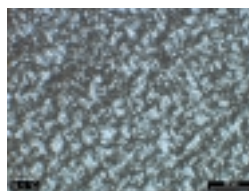
热台剖面图



49.0°C 下的照片(a)



75.5°C 下的照片(b)



79.1°C 下的照片(c)

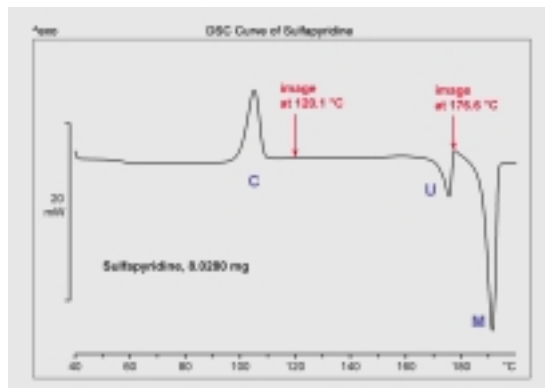


84.1°C 下的照片(d)

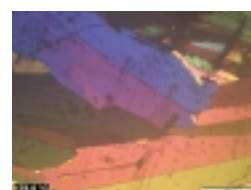
### 多晶态转变(磺胺嘧啶)

许多医药活性物质存在于不同的结晶形态中。这些不同的结晶形态表现出不同的溶解性、稳定性以及生物药效行为。

DSC 曲线显示了磺胺类药物之一的磺胺嘧啶的多晶态转变。样品首先被预熔融，然后从熔融态下骤冷。使用热显微技术的偏振光照射模式可以很好的观察到在加热过程中的相转变。实验所拍照片都取自样品同一部分。第一张照片显示了最初的无定形材料冷却结晶后产生的球粒(C)。这一亚稳态物质随后熔融(U)，并立刻在 176.6°C 结晶成稳定的菱形结晶变体，接着在大约 190°C 左右它再次熔融(M)。



120.1°C 下的照片



176.6°C 下的照片

### 等温结晶(氯磺丙脲)

结晶材料的溶解性与熔点主要取决于结晶的形态。晶体的结晶大小和数量取决于控制冷却的冷却速率，或是等温结晶的温度。可以使用热显微技术来检查所得到的晶体形态。

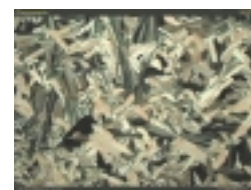
样品照片显示了分别在 100、90、80°C 下等温结晶所得晶体的不同结晶形态。在高温下，成核速率慢而晶体生长速度快，所以形成了少量大晶体。温度越低，成核速率就越



100°C 下的照片



90°C 下的照片



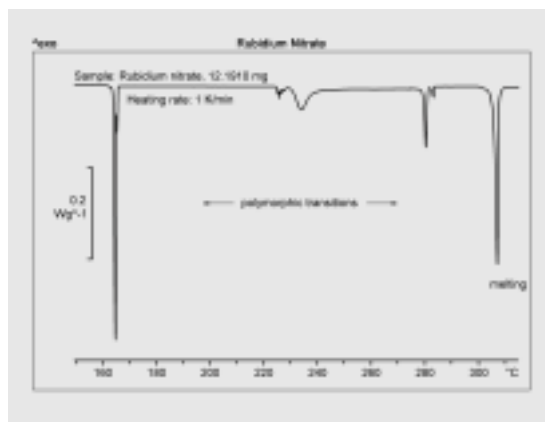
80°C 下的照片

快，结晶生长速度就越慢。从所拍图象中可以清晰的看到这一点，在低温下有大量的小晶体。

### 硝酸铷的热行为

硝酸铷在 DSC 仪器上加热时，会观察到几个吸热峰，这意味着可能存在多晶态的转变行为。

热显微技术能够很容易地解释单独的相转变。低于 300°C 的峰实际上是一个多晶态转变。照片中可以证明在偏振光的照射下它的变化与结构有关。最后一个在 307°C 的峰是熔融峰。如果这一系列的照片被拍摄下来的话，那么对 225°C 峰处的“噪声”解释就会非常清楚——材料内部应力的松弛导致样品在坩锅中发生移动。



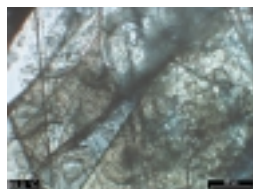
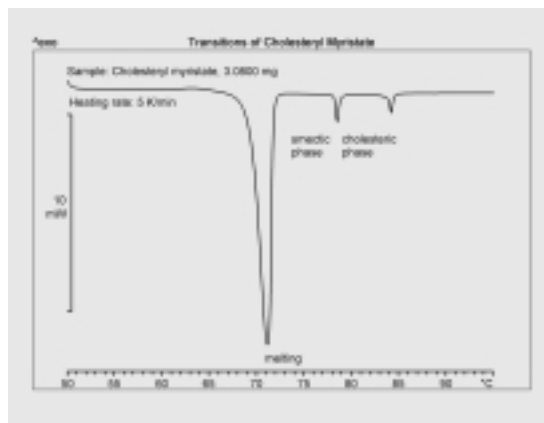
DSC 热流数据

## 应用实例

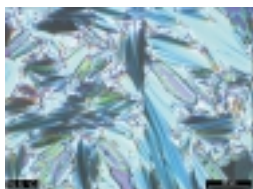
### 液晶相(胆甾醇肉豆蔻酸酯)

现在液晶已经被广泛的使用,例如用在各种LCD显示器中。这种类型的物质在特定的温度下施加一定电压或者是由于温度的变化都会发生可逆相变。因此,表征该类化合物的热性能变得很重要。

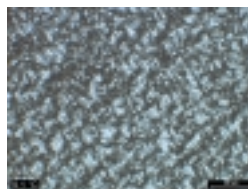
DSC 曲线显示了胆固醇肉豆蔻酸酯的相变行为,即在加热过程中有三个液-液相转变。在偏振光下观察,其溶液结晶形态表现为半透明的薄片(a)。在71°C时转变为近晶型,偏振光发生广泛的衍射(b)。在78°C,晶体转变成胆甾型结构并呈现出无定形的灰色图像(c)。这一相最终转变为不再透射偏振光的各向同性液体从而呈现为黑色(d)。



49.0°C 下的照片(a)



75.5°C 下的照片(b)



79.1°C 下的照片(c)

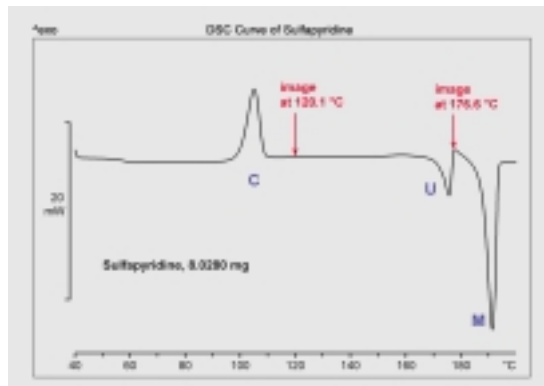


84.1°C 下的照片(d)

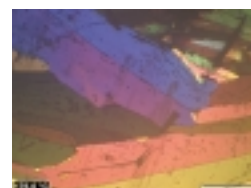
### 多晶态转变(磺胺嘧啶)

许多医药活性物质存在于不同的结晶形态中。这些不同的结晶形态表现出不同的溶解性、稳定性以及生物药效行为。

DSC 曲线显示了磺胺类药物之一的磺胺嘧啶的多晶态转变。样品首先被预熔融,然后从熔融态下骤冷。使用热显微技术的偏振光照射模式可以很好的观察到在加热过程中的相转变。实验所拍照片都取自样品同一部分。第一张照片显示了最初的无定形材料冷却结晶后产生的球粒(C)。这一亚稳态物质随后熔融(U),并立刻在176.6°C结晶成稳定的菱形结晶变体,接着在大约190°C左右它再次熔融(M)。



120.1°C 下的照片



176.6°C 下的照片

### 等温结晶(氯磺丙脲)

结晶材料的溶解性与熔点主要取决于结晶的形态。晶体的结晶大小和数量取决于控制冷却的冷却速率,或是等温结晶的温度。可以使用热显微技术来检查所得到的晶体形态。



100°C 下的照片



90°C 下的照片



80°C 下的照片

样品照片显示了分别在100、90、80°C下等温结晶所得晶体的不同结晶形态。在高温下,成核速率慢而晶体生长速度快,所以形成了少量大晶体。温度越低,成核速率就越快,结晶生长速度就越慢。从所拍图象中可以清晰的看到这一点,在低温下有大量的小晶体。

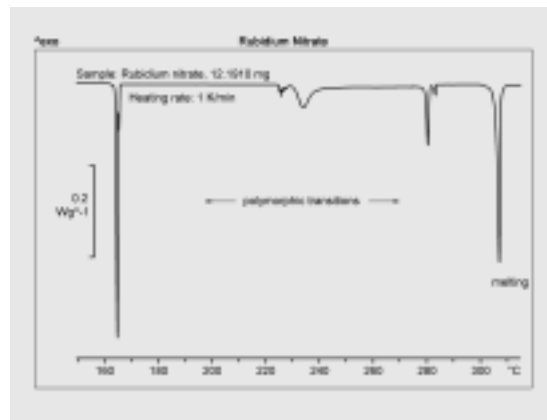
## 硝酸铷的热行为

硝酸铷在 DSC 仪器上加热时，会观察到几个吸热峰，这意味着可能存在多晶态的转变行为。

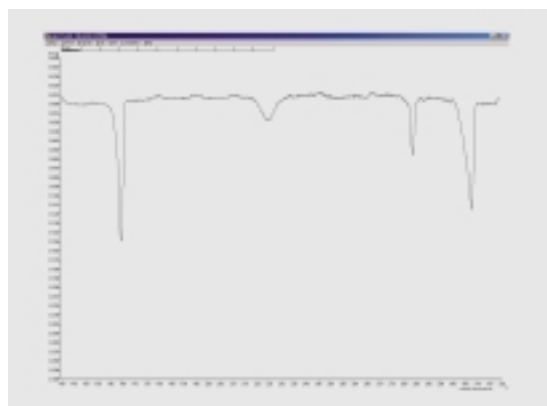
热显微技术能够很容易地解释单独的相转变。低于 300°C 的峰实际上是一个多晶态转变。照片中可以证明在偏振光的照射下它的变化与结构有关。最后一个在 307°C 的峰是熔融峰。如果这一系列的照片被拍摄下来的话，那么对 225°C 峰处的“噪声”解释就会非常清楚——材料内部应力的松弛导致样品在坩锅中发生移动。

所示的热流数据主要体现出 FP84 与 DSC82x 系统在解析度与分辨率上的差异。两个系统中与多晶态转变有关的主要峰均被识别出。

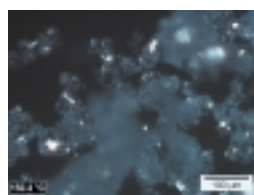
图象是用 analySYS® 软件从软件成像系统中获取。软件包内有 analySYS® 软件、放大光学装置以及照相机，可从梅特勒-托利多获取。



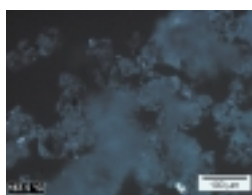
DSC 热流数据



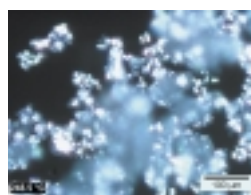
热流热流数据



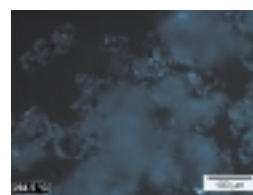
150.4°C 下的照片



167.5°C 下的照片



248.5°C 下的照片



284.5°C 下的照片

## 梅特勒-托利多 www.mtchina.com

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

### 热分析仪器其它销售 / 服务机构

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

