

NETZSCH



差示扫描量热仪 DSC 214 Polyma

方法，技术，应用

Leading Thermal Analysis ■

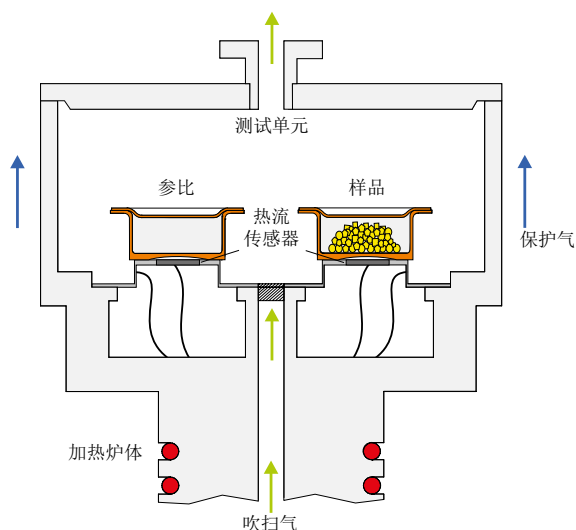
DSC 214 Polyma 差示扫描量热仪

特别适用于聚合物热分析的智能系统

对于DSC（差示扫描量热仪）的操作者来说，想要得到比较理想的结果，不仅仅是使用仪器进行测试，还包括对样品的前处理、数据计算以及测试曲线的分析。耐驰公司全面考虑到以上所提的各个方面，提供全方位解决方案，尽最大可能精简全部流程。

针对以上理念，耐驰公司推出了全新的DSC 214 polyma，该款仪器具有多种新特色，尤其为高分子领域的用户提供了及其便捷、强大的方案。

按照ISO11357-1标准，DSC是一种测量样品坩埚和参比坩埚的热流差异随温度和/或时间的变化关系的技术。测试过程中，样品和参比置于同一炉腔内，温度程序和气氛均相同。



DSC 214 Polyma的热流单元

DSC典型应用

- 熔融温度及热焓（熔融热）
- 结晶温度及热焓
- 玻璃化转变温度
- 氧化诱导时间（OIT）及氧化起始点温度（OOT）
- 结晶度
- 反应温度及热焓
- 固化度
- 比热容
- 分子量分布（峰值形状）等等

技术参数

DSC 214 Polyma 技术参数	
温度范围	-170°C ... 600°C
温度精度	± 0.01°C (标准金属)
升/降温速率	0.001 K/min ... 500 K/min*
In响应比率	> 100 mW/K
DSC量程	± 750mW
热焓灵敏度	0.1 µW
热焓精度	± 0.05% (标准金属)
温度/热焓校正	多点标样, 非线性校正技术
基线漂移	± 10µW (-50 ... 300°C)
比热测量	可选
可选冷却设备	压缩空气、机械、液氮 (可以单独或同时连接多种冷却装置, 通过软件切换)
气氛	静态及动态, 惰性、氧化、还原
气体控制	3路独立的气流控制装置, 软件自动切换
自动进样器	可选, 可容纳20位, 样品和参比位任意指定
温度调制DSC	可选, 配备专利FRC校正技术
软件	Proteus®标配 <ul style="list-style-type: none">● Smart Mode (智能模式)● Expert Mode (专家模式)● AutoCalibration (自动校正)● AutoEvaluation (自动分析)● Identify (自动识别)● Tau-R (高级DSC校正)● 氧化诱导期 (O.I.T.)
操作系统	软件可在Windows XP、Windows7和Windows8.1操作系统下运行 支持PC和平板电脑等移动设备
高级软件	选件, 包括热动力学、峰分离、纯度、热模拟等

*最大速率取决于温度范围

DSC 214 Polyma

业界首台“跨界型” DSC

智能化、专家化DSC系统



Arena® 炉体质量小，可实现快速加热与冷却，更好地模拟聚合物加工工艺

配备有Arena® 炉体的DSC 214 Polyma是目前市场上第一台“跨界型”DSC，它跨越了传统热流型DSC和功率补偿型DSC的鸿沟。它具有比肩功率补偿型DSC的极高升降温速率，同时又兼顾热流型DSC的优势，例如基线稳定、耐腐蚀、维护简易、使用成本低等等。可以在较宽的温度范围内实现500K/min加热速率和200K/min冷却速率，特别适用于需要尽快在某一温度下达到平衡状态（如等温结晶和等温固化）的动力学研究，也可以利用它来模拟实际加工工艺。此外，快速的升降温速率能够加速试验，节省工作时间。

独特的传感器设计理念可以获得优异的再现性

Corona®传感器和Concavus®坩埚相结合可得到固定的环形接触区域。坩埚底部的凹型设计可以避免坩埚装样压制后的变形凸起，进而避免坩埚底部变形对传热的影响，可以得到优异的再现性。优质Concavus®坩埚，可选配独特的“3in1”样品盒。样品盒中每个坩埚都有独立编号的位置，有效避免坩埚变形的同时，极有利于样品复检。



节省实验室的空间

实验室的空间通常是有限的，DSC214 Polyma包括冷却附件（如机械制冷）在内占地面积小，非常适合空间有限的场合，可以轻松灵活地安装在QA/QC生产环境中。

Proteus® 软件—实用性和智能化的典范

智能操作模式、自动分析和自动识别功能是使实验室的工作比以前更加轻松的关键因素。它们分别是：简化而又直观的用户设计界面；自动分析评估程序，分析未知物质时可以作为参考；识别和检验材料的数据库系统。这些功能随时都在您的身边。

自动校正功能可以自动执行校正程序，解放您的双手去完成更重要的工作。Proteus®软件具有强大的灵活性，在专家模式下所有的软件功能操作也都非常便捷。

HIGH SAMPLE
THROUGHPUT

SMALL FOOTPRINT

AUTOCALIBRATION

CONCAVUS PANS

FAST FURNACE

EASY SAMPLE
PREPARATION

AUTOEVALUATION

SAMPLECUTTER

SMARTMODE

AUTOMATIC SAMPLE
CHANGER

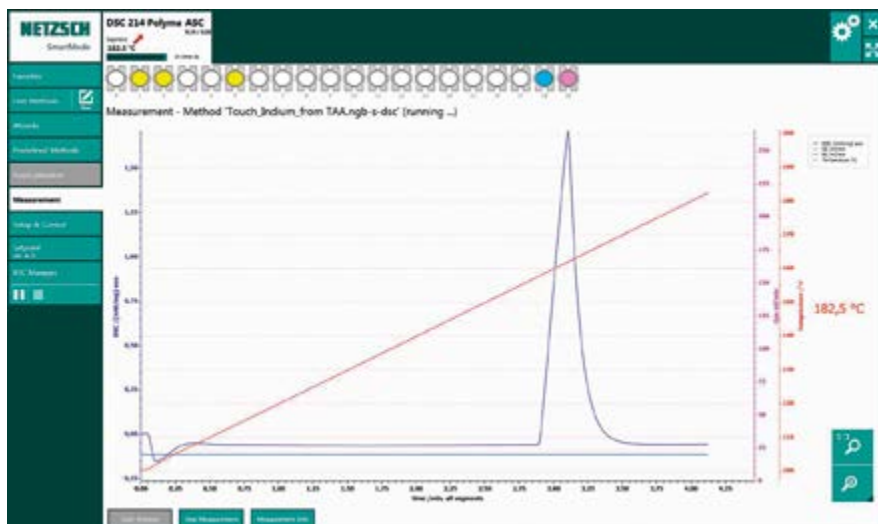
HIGH-PERFORMANCE
SENSOR

EXPERTMODE

IDENTIFY

EPIC VERSATILITY

Proteus® 软件 始终领先一步



自动进样测试的智能模式界面

用户优先

耐驰Proteus® 软件不仅仅提供常规DSC测试与分析功能，还有其他更多功能，它的许多支持功能能够极大地协助用户的日常工作。用户可以随意切换操作模式：传统模式，智能模式或两者相结合的模式。

软件特性

- 智能模式
- 专家模式
- 自动校正
- 自动冷却
- 高级DSC-Beflat®基线校正
- 自动分析评估（见下页）
- 自动识别（见下页）
- TM-DSC（温度调制DSC）
- ASC（自动进样器）
- 比热（Cp）测试
- 生成报告
- 纯度
- 峰分离
- 动力学

■ 标配 □ 选配

智能模式与专家模式 — 多样的灵活性满足您的需求

由于电子产品的快速发展，各类嵌入式显示设备的更新换代非常迅速。通过使用智能模式，用户可以选择在平板电脑、触摸屏、或常规PC电脑屏幕上获得相同的直观用户界面。

对于那些倾向于传统用户界面或者想要获得所有Proteus® 软件功能的用户，可以选择专家模式。

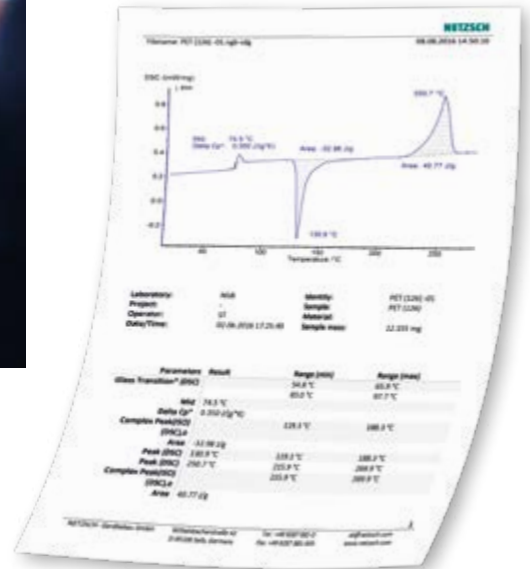
在两种模式下，软件都可以实时显示测试曲线，如果需要，也可以在测量结束后立刻呈现分析结果。用户可以从向导（智能模式下的快速开始程序），预定义方法（如智能模式下与聚合物种类相关的方法）或者用户自定义的方法（智能与专家模式都可）开始测试。



报告生成 — 满足您的各种需求



基于Microsoft Word插件程序，用户可以轻松创建专属的报告模板——包含标识、表格、描述部分和谱图。为了方便用户了解此功能，Proteus®软件自带了一些报告实例可供参考。



高级Beflat®校正



由于材料和技术的限制，每个DSC传感器都会存在一些影响DSC基线形状的因素。高级Beflat®校正技术可以补偿所有这些影响因素，只需在DSC 214 Polyma上执行两次测试（一次是参比端放空坩埚测试，另一次是参比端和样品端都放空坩埚测试），即可得到波动极小的水平DSC基线。

温度调制DSC — TM-DSC



调制DSC，在线性升温的基础上叠加正弦波形式的温度变化，这种方式的好处在于通过计算可逆和不可逆信号，可以对重叠的DSC热效应进行分离。可逆热流与比热容变化有关（如玻璃化），而不可逆热流对应与温度相关的现象（如固化、脱水、松弛等）。

独立于仪器的测量定义

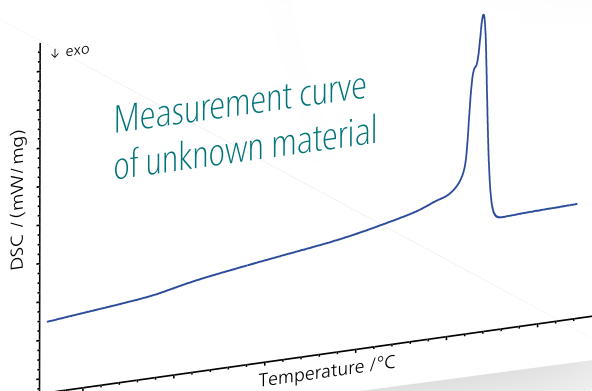
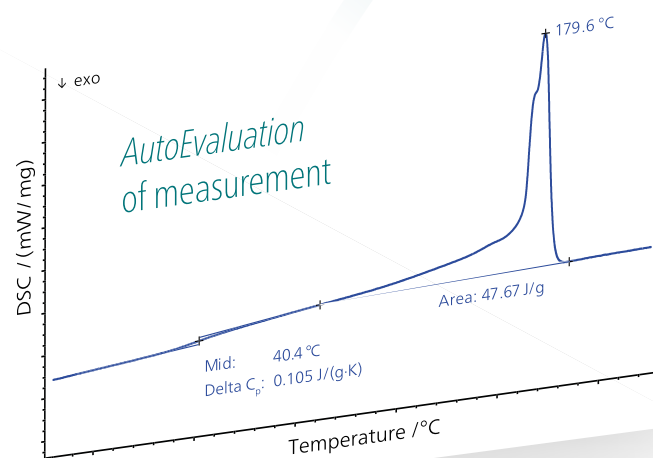


自动进样模式下，每个定义的测试程序都可以被分配到样品盘上特定的样品坩埚。测量向导和预定义方法可以保存在网络驱动器上，所有的耐驰DSC仪器都可以调用。

自动分析与自动鉴别

—— 使每一个用户都成为专家

自动分析技术是市场上首次推出的可以对DSC曲线进行自动分析评估的程序。无需用户介入，它能够对未知聚合物或纯金属材料进行自动地检测并分析玻璃化转变温度、熔融温度或熔融热焓等信息。对于有经验的用户来说，自动分析结果可以作为参考，如果需要也可以在此基础上进行重新计算结果。

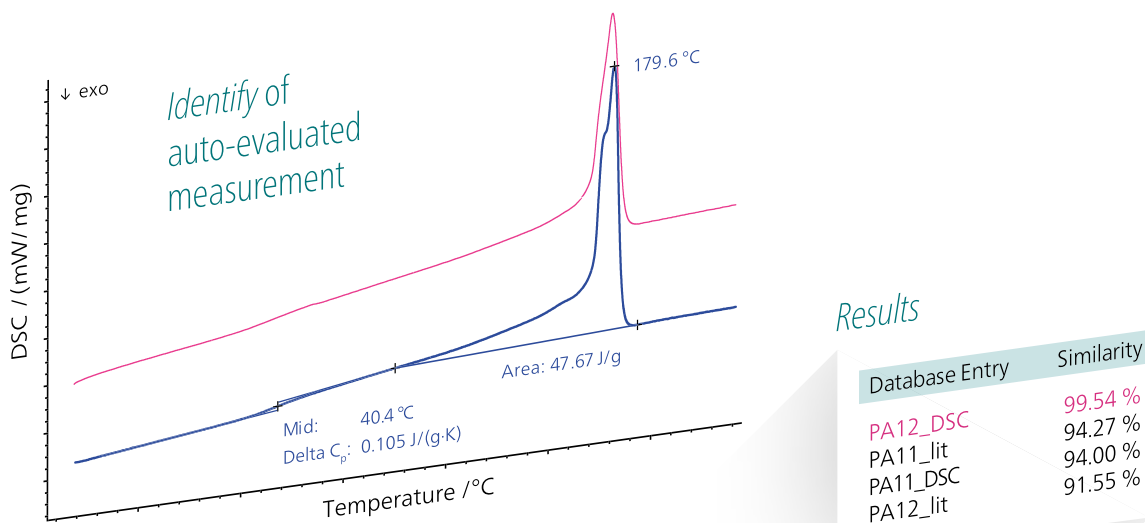


未知物质测量曲线的自动分析

无需用户介入！
无需分析宏程序！
无需设定分析范围或阈值！

自动识别功能

- 是一套独特的曲线认识与鉴别系统
- 数据库包括耐驰提供的谱库或用户自己创建的谱库
- 管理测试曲线、文献数据和分类



自动识别功能：前所未有的聚合物鉴别数据库系统

曲线识别技术是热分析领域一个独特的软件包，通过与数据库中的曲线进行比对，可以对测试曲线进行识别和分类。除了与单条曲线或文献数据进行一对一比较外，也可以对特定曲线是否属于某一类别进行判断，这些类别包括同一类型材料的曲线（用于材料识别），也包括用于判断通过或失败的参考曲线（用于质量控制）。

耐驰提供的谱库含有1100多个条目，适用于不同的应用领域，如聚合物、有机物、无机物、金属/合金、陶瓷。

图中显示的相似度匹配列表是利用识别技术对测试样品进行分析的结果。相似度最高的是PA12材料（尼龙12），其相似度高达99.5%，与参考曲线（粉色）具有高度一致性。

附件 制样新理念



制样钳 - 为聚合物材料量身打造

对于DSC测量而言，如果想得到好的重现性和准确性，首要条件就是样品和坩埚底部具有良好的热接触，而最理想的样品状态就是具有平面形状。使用耐驰最新研发的制样钳，可以很方便的切割出平整的样品底面，不管样品材质是软是硬，甚至是易碎的样品也没有问题。



制样套装

制样套装中，除了制样钳，还包括：砧板，剪刀，镊子，铲子等，这些工具最大程度地使样品制备变得更为简便。

DSC坩埚的新里程碑



Concavus® 坩埚

全新设计的坩埚，底部增加了特殊的加强环。此坩埚底面强度超越传统的DSC坩埚，不易变形，可保证坩埚底面和DSC传感器底面稳定、良好的热接触，保证测量重复性。

大量样品，应对自如

自动进样器（ASC）使测量大量样品变得容易。ASC一次容纳多达20个样品，这些样品可以是属于同一个系列或者是互不相干的，都可以自动完成测量。这些样品，可任意使用不同的测试条件，例如不同的温度程序、坩埚类型、测试气氛，甚至每个测试都可使用各自的校正曲线。



3in1 Box - 运输，采样和归档解决方案

耐驰别出心裁地研发出一种样品盒：3in1 Box。这种防静电盒子能够容纳96个坩埚及盖子。这种精心的设计在方便取样的同时保证了坩埚不会因碰撞、挤压等变形。不仅如此，我们还提供功能齐全的归档系统，用于记录样品的名称，重量等信息，方便用户迅速定位盒内所含样品。这尤其适用于需要长期保存样品，定期复测的应用场合。

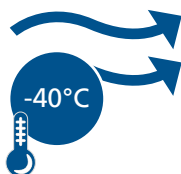


宽广的温度范围，多样的冷却设备

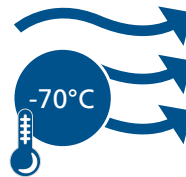
测试中经常需要快速冷却至室温，或者是有些测试需要从室温以下开始。这些都需要仪器具备相应的冷却设备。针对这一需求，耐驰提供多种选择，满足不同客户的各种需求。



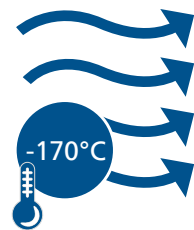
压缩空气制冷
(RT ... 600°C)



机械制冷 IC40
(-40°C ... 600°C)



机械制冷 IC70
(-70°C ... 600°C)

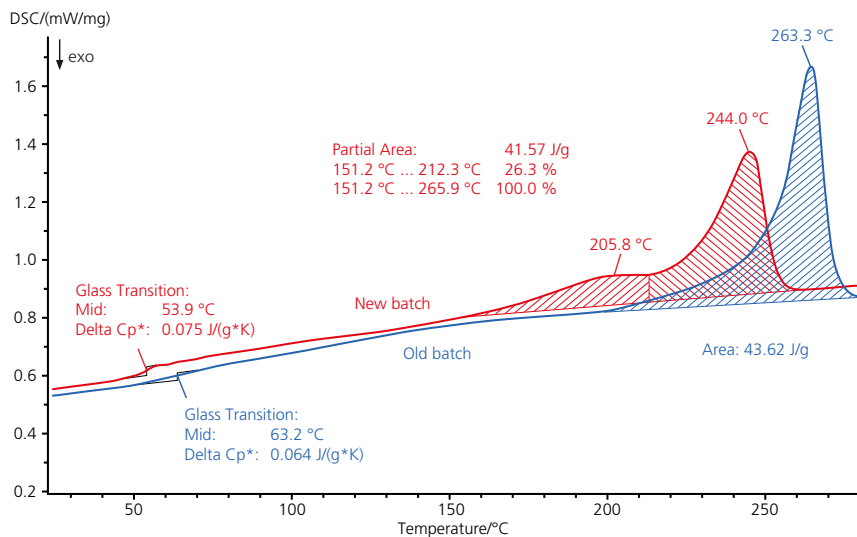


液氮制冷系统
(-170°C ... 600°C)

应用案例

原料检验 – 两批次PA66的比较

右图的DSC曲线分别来自两个不同进货批次的PA66。样品以20K/min的速率降温后二次升温。旧料（蓝色）在63°C出现玻璃化转变，263°C出现熔融峰，为PA66的典型表现。而在新料中（红色）则出现了双峰，峰值温度为206°C和244°C。这表明新料中可能存在与PA66共混的第二种聚合物。

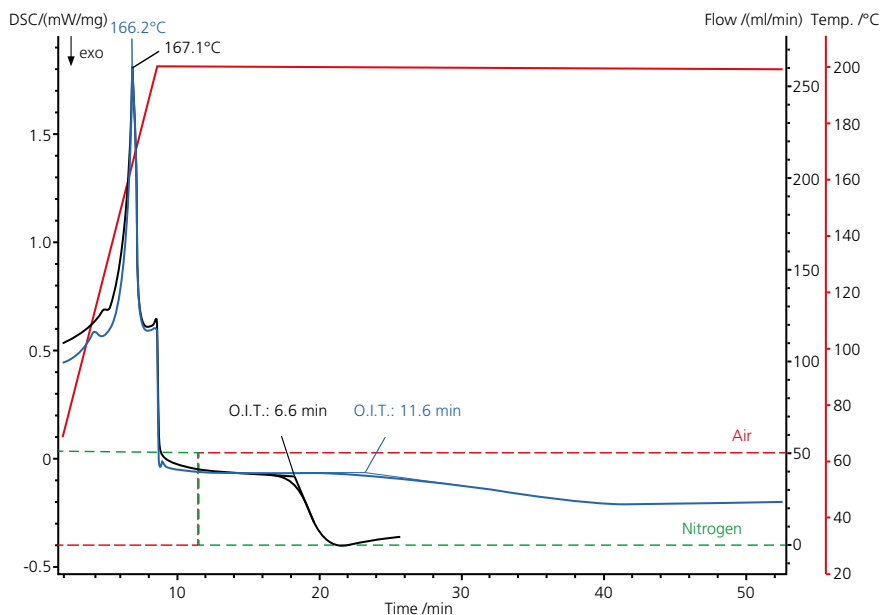


两个不同批次的PA66。称重量11.96 mg（蓝色），11.85 mg（红色）；以20 K/min速率降温，后二次升温，升温速率20 K/min...330°C；氮气气氛。

氧化稳定性

OIT测试（氧化诱导时间）是用于评价聚合物特别是聚烯烃耐氧化性的常用测试方法。

右图中，两个PP样品先在氮气气氛中加热至200°C。加热过程中检测到的吸热峰表明了PP的熔融。在200°C恒温3分钟后将气体切换至空气，然后保持恒温直至样品出现放热效应，表明聚合物发生氧化。出现放热效应的时间点即为氧化诱导时间。由图可知，样品A（黑色，OIT为6.6分钟）比样品B（蓝色，OIT为11.6分钟）更早发生氧化。



PP 样品的OIT测试。称重量9.48 mg（样品A），9.55 mg（样品B）；升温速率20 K/min...200°C；氮气气氛（50 ml/min）；氮气气氛下恒温3分钟，切换为空气（50 ml/min），直至氧化。

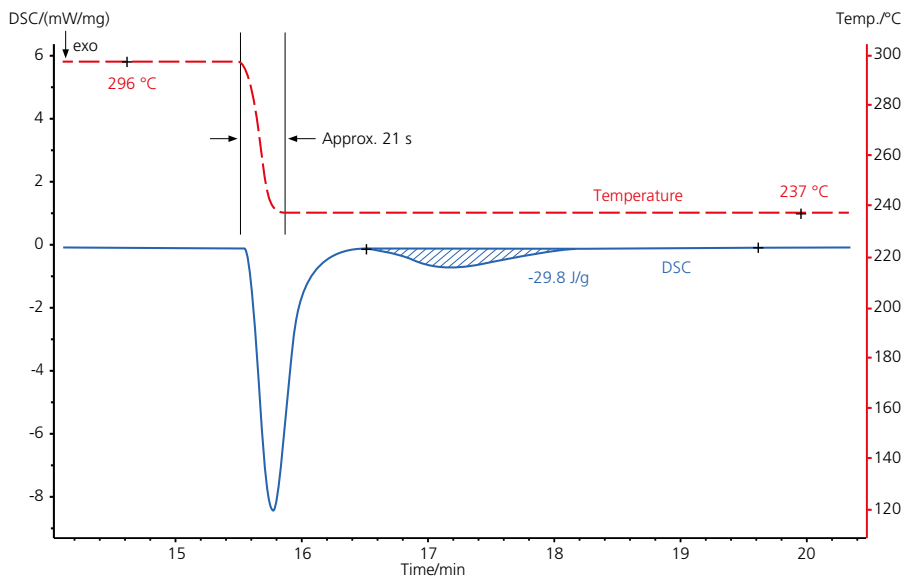


DSC 214 Polyma - 聚合物质量控制的理想选择

半结晶热塑性材料的等温结晶

等温结晶试验经常被用来模拟生产过程中聚合物部件的快速冷却（例如，注射成型）。

左图为DSC 214 Polyma配合IC70机械制冷，测试PA66 GF30（30%wt玻璃纤维）的等温结晶过程。较低的炉体热质量，使得炉腔内部可在几秒内实现60°C的降温。在这个前提下，才有可能将PA66的结晶过程（17min附近的结晶峰）和温度调整引起的曲线波动（15.4min至16min之间的曲线波动）分开。同时从温度曲线可见，在急速降温时温度过冲极小，说明DSC 214 Polyma具有杰出的冷却性能。



半结晶热塑性材料的等温结晶。称重量：11.4mg，PA66 GF30；动态氮气气氛；机械制冷；测量温度范围：-70°C...600°C。温度曲线（红色）；DSC曲线（蓝色）。237°C时，总结晶热焓约30J/g。等温结晶实验中重要的一点是避免降温至恒温段时发生温度过冲。

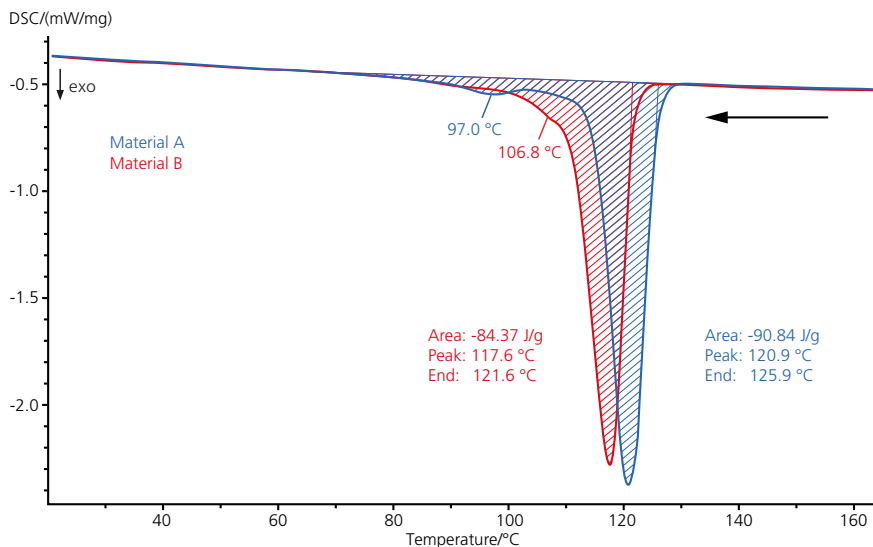
应用案例

失效分析-回收材料的影响

本例中研究的是两种用于注塑成型的聚丙烯回收料，材料A在注塑过程结束的时候已完全结晶，而材料B仍处于熔融状态，通过DSC测试，可以分析两种材料结晶行为存在差异的原因。

降温过程中的放热峰为高聚物的结晶过程。回收料A（蓝色曲线，结晶起始点126°C）的结晶起始温度高于回收料B（红色曲线，结晶起始点122°C）。

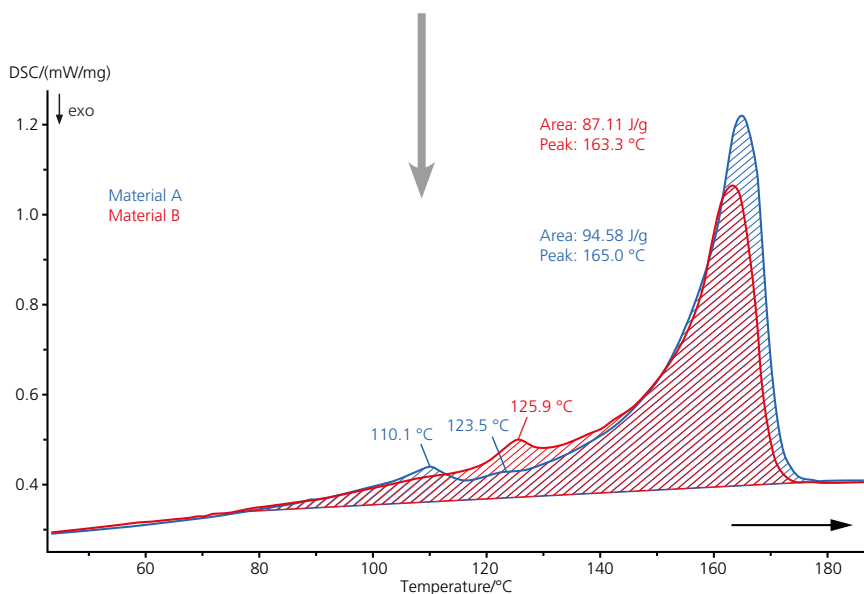
除了峰值为121°C（蓝色曲线）和118°C（红色曲线）的主峰外，还有97°C的峰（蓝色曲线）和107°C的肩峰（红色曲线），小的放热峰说明材料中还存在另外一种组分，材料A中的这一组分导致了较早的成核过程。



PP再生料的不同结晶行为

样品质量：约13mg，氮气气氛，升温至200°C后以10K/min速率冷却

二次升温曲线可做进一步验证，除了165°C和163°C的吸热峰（PP材料典型的熔融峰），蓝色曲线在110°C和124°C还有两个吸热峰，说明材料A中还含有LDPE、LLDPE或HDPE（熔融温度随密度增大而升高）等额外的组分。相反，材料B中仅在126°C有一个小的吸热峰。



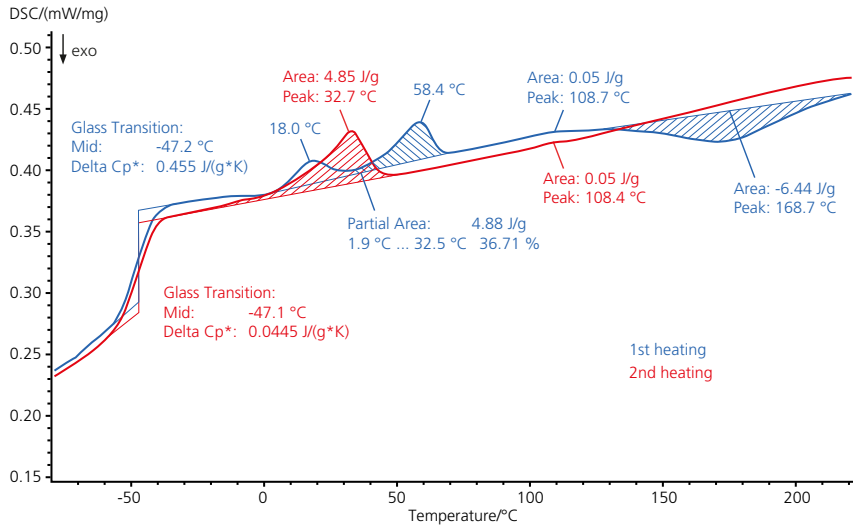
混入了不同PE杂质的PP再生料的熔融

样品质量：约13mg，氮气气氛，以10K/min速率冷却后再以10K/min升温至200°C

橡胶的低温性能测试

在橡胶轮胎行业中，玻璃化转变温度是一个重要的参数，它决定了橡胶轮胎的工作温度范围。

如图所示为SBR橡胶样品在-100°C到220°C间的两次升温曲线，两次升温过程中都测得-47°C（中点）的玻璃化转变，且0°C到70°C间有数个吸热峰，猜测为添加剂的熔融。仅在第一次升温过程中检测到峰值为169°C的放热峰，为弹性体后固化过程。



SBA橡胶的热行为。称重量：15.41mg；动态氮气气氛；升温速率10 K/min；测量温度范围：-100°C...220°C。测试2次。

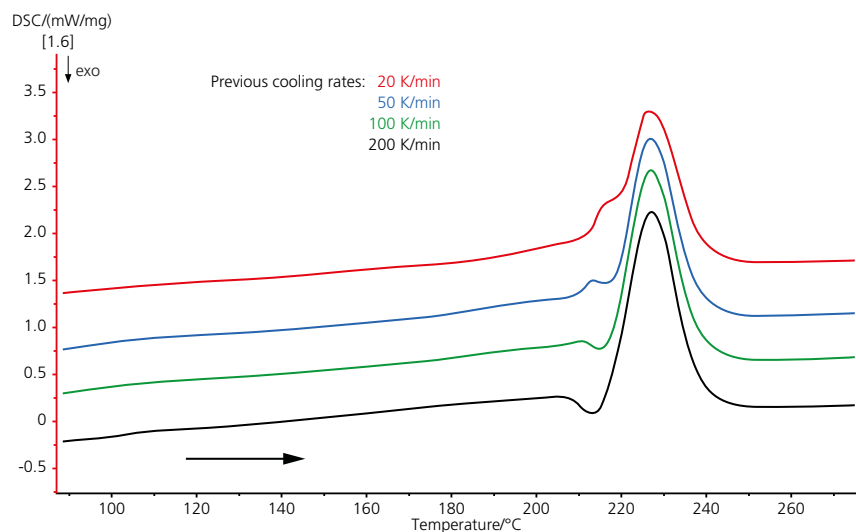


应用案例

注塑成型的工艺参数优化

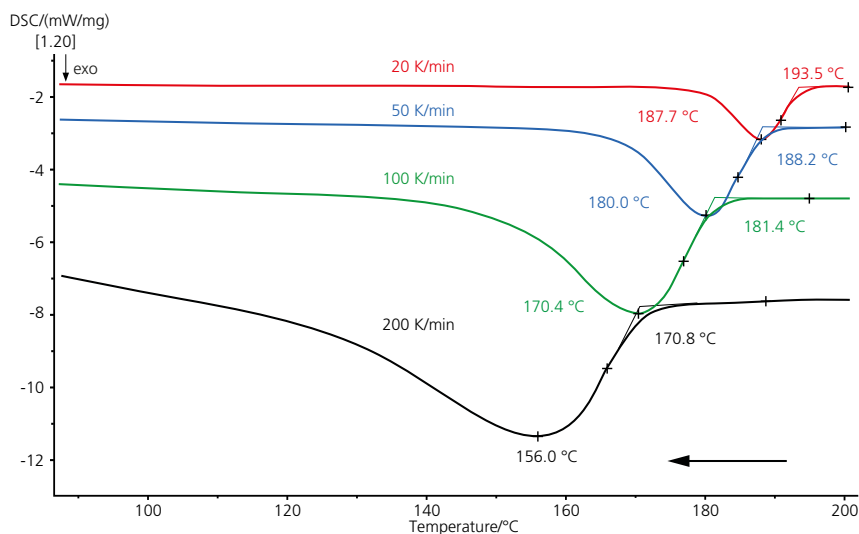
半晶态高聚物（如PBT）结晶行为随冷却历史不同而变化，这对于预估实际生产过程中的开模、取出成品部件的温度非常重要。图中显示的是含30%wt玻璃纤维的PBT材料，以多种不同的降温速率（20K/min到200K/min）冷却后的升温曲线。

升温过程统一采用50K/min的升温速率，以20K/min速率冷却后的升温曲线（红色）可以明显的看到PBT材料典型的 β 相肩峰；以50K/min速率冷却后的曲线（蓝色）上 β 相吸热峰的温度降低，与主峰分的更开；而以100K/min和200K/min速率冷却后的曲线（分别对应绿色和黑色）上只看到放热的冷结晶过程，没有 β 相的吸热峰。



以不同速率冷却后PBT GF30的升温曲线
样品质量：10.1mg，升温速率50K/min

同时，图中展示不同降温速率对PBT结晶行为的影响。以20K/min（红色）的速率降温时，PBT结晶起始于194°C，结晶峰值温度为188°C。以200K/min（黑色）的速率降温时，结晶起始温度为171°C，峰值温度为156°C，120°C时曲线出现转折，但此时结晶放热过程仍未完成。



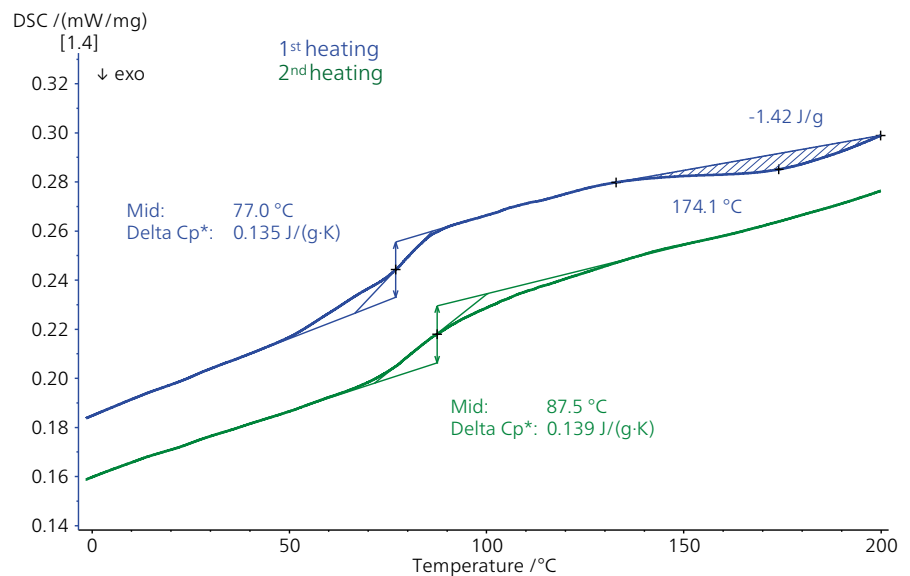
PBT在不同的冷却速率下的降温曲线
样品质量：10.1mg，氮气气氛，降温速率20K/min、50K/min、100K/min和200K/min



环氧树脂 (EP)

环氧树脂是一种非晶态聚合物，在第一次升温过程中（蓝色曲线）测得玻璃化转变温度为77°C（中点）；以及0.14J/(g·K)的放热峰（峰值温度174°C），为树脂的后固化。

这种后固化导致第二次升温过程中（绿色曲线）玻璃化转变温度向高温漂移。第二次升温过程中测得的玻璃化转变温度为88°C（中点）。台阶高度几乎不变。由于没有放热效应，可以认为样品已完全固化。



环氧树脂 (EP) 的聚合交联反应。树脂的性能与其结构、交联度以及增强材料的种类和数量、加工工艺密切相关。

精密的测量和分析

应用案例

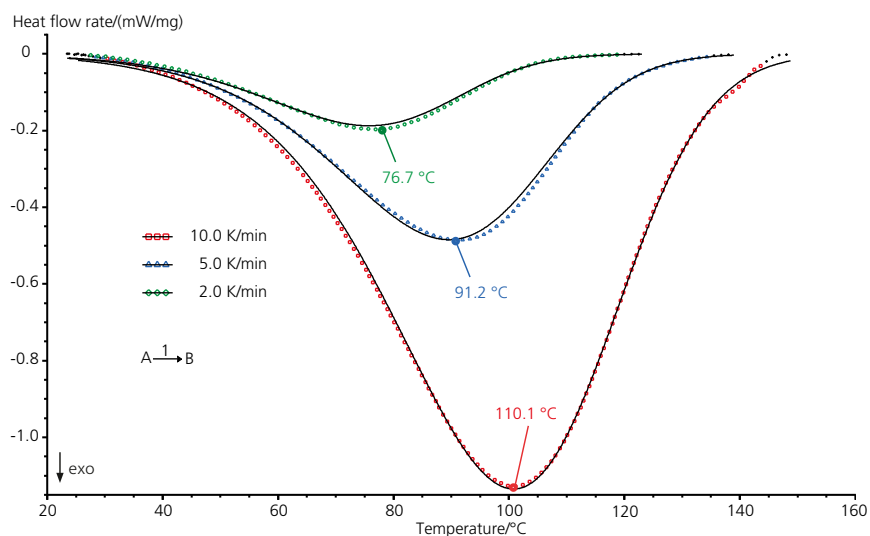
环氧粘合剂的动力学分析

利用耐驰动力学软件建立化学反应过程的动力学模型，可以在用户定义的温度条件下对化学反应体系的行为进行预测，以进行工艺优化。

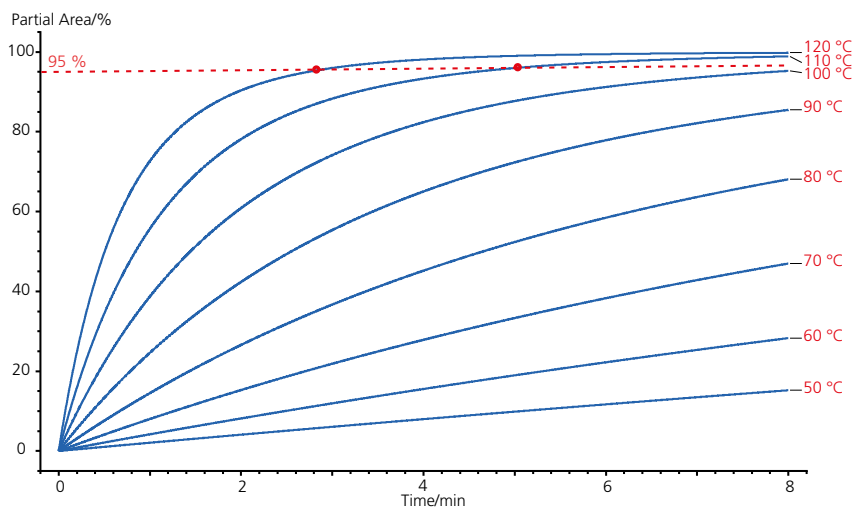
本例研究双组分环氧粘合剂的固化过程，将三个样品以不同速率（2K/min、5K/min和10K/min）升温至200°C，固化反应的峰值温度随升温速率提高而升高。

单步反应的动力学模型与试验曲线基本重合，相关系数高于0.999。因此，此模型可用于对等温和用户自定义的温度程序下的反应进行预测。

图中显示的是不同温度下恒温时样品的固化度随时间的变化。在120°C下恒温3min，样品的固化度即达95%，而在110°C下达到同等固化程度需要恒温5min以上。



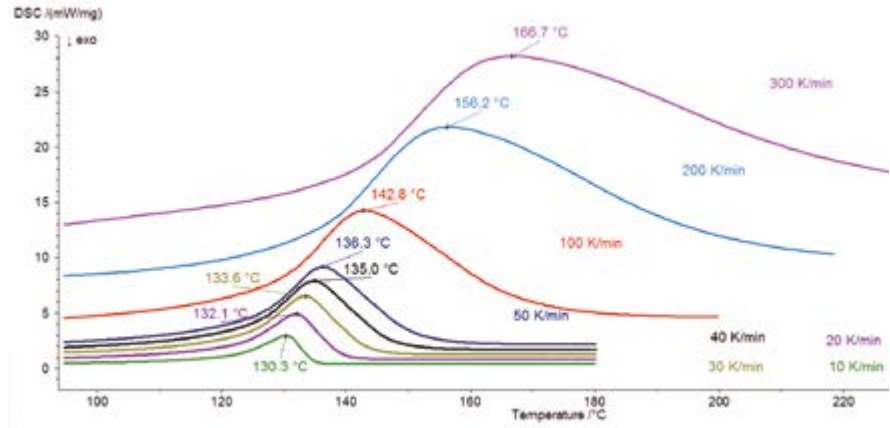
单步反应的实测曲线（虚线）与理论曲线（实线）对比



不同温度下等温的固化反应预测

升温速率对DSC测量结果的影响

右图展示不同升温速度下材料DSC测量结果。样品为HDPE (5.21mg)，升温速度分别为10、20、30、40、50、100、200、300K/min。升温速度越高，样品的熔融峰位置越向高温偏移，例如从130.3°C (10K/min) 偏移到166.7°C (300K/min)。此外熔融峰更高，更宽，例如10K/min升温时，熔融在150°C时已经结束，而300K/min升温时，熔融才刚开始。可见，升温速度对DSC测量结果有显著影响。



磺胺噻唑

大部分药物具有两种或两种以上的晶型，称为多晶型现象。可以用DSC测量药物晶型之间的转变温度。本案例采用的磺胺噻唑样品纯度为99.8% (mol)，主要为晶型III，含有微量的晶型II。加热过程中，晶型III在173.7°C熔融，此处叠加了晶型III转变为晶型I的过程（此变化可通过XRD等测量方法验证），然后在196.2°C可观察到晶型II的熔融，随之为晶型I的熔融（201.4°C）。根据测量得到的熔融温度（峰值）以及熔融热焓，可以计算晶型的吉布斯自由能函数，并由此推断药物晶型之间的转变温度，以及某工艺温度下稳定存在的晶型。

