
**Пластмассы. Дифференциальная
сканирующая калориметрия.**

**Часть 1.
Общие принципы**

*Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC) –
Part 1: General principles*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 11357-1:2009

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a191b71b-90cb-4658-990a-1b9997ee81e1/iso-11357-1-2009>

Ответственность за подготовку русской версии несёт GOST R
(Российская Федерация) в соответствии со статьёй 18.1 Устава ISO



Ссылочный номер
ISO 11357-1:2009(R)

Отказ от ответственности при работе в PDF

Настоящий файл PDF может содержать интегрированные шрифты. В соответствии с условиями лицензирования, принятыми фирмой Adobe, этот файл можно распечатать или смотреть на экране, но его нельзя изменить, пока не будет получена лицензия на интегрированные шрифты и они не будут установлены на компьютере, на котором ведется редактирование. В случае загрузки настоящего файла заинтересованные стороны принимают на себя ответственность за соблюдение лицензионных условий фирмы Adobe. Центральный секретариат ISO не несет никакой ответственности в этом отношении.

Adobe - торговый знак фирмы Adobe Systems Incorporated.

Подробности, относящиеся к программным продуктам, использованные для создания настоящего файла PDF, можно найти в рубрике General Info файла; параметры создания PDF были оптимизированы для печати. Были приняты во внимание все меры предосторожности с тем, чтобы обеспечить пригодность настоящего файла для использования комитетами-членами ISO. В редких случаях возникновения проблемы, связанной со сказанным выше, просьба проинформировать Центральный секретариат по адресу, приведенному ниже.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 11357-1:2009

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a191b71b-90cb-4658-990a-1b9997ee81e1/iso-11357-1-2009>



ДОКУМЕНТ ЗАЩИЩЕН АВТОРСКИМ ПРАВОМ

© ISO 2009

Все права сохраняются. Если не указано иное, никакую часть настоящей публикации нельзя копировать или использовать в какой-либо форме или каким-либо электронным или механическим способом, включая фотокопии и микрофильмы, без предварительного письменного согласия ISO, которое должно быть получено после запроса о разрешении, направленного по адресу, приведенному ниже, или в комитет-член ISO в стране запрашивающей стороны.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright @ iso.org

Web www.iso.org

Опубликовано в Швейцарии

Содержание

Страница

Предисловие	iv
Введение	v
1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Термины и определения	2
4 Основные принципы	8
4.1 Общие положения	8
4.2 DSC теплового потока	8
4.3 DSC с компенсацией мощности	8
5 Аппаратура и материалы	9
6 Образец для испытания	10
7 Условия испытания и кондиционирования образца	11
7.1 Условия испытания	11
7.2 Кондиционирование образцов	11
8 Калибровка	11
8.1 Общие положения	11
8.2 Калибровочные материалы	12
8.3 Температура калибровки	12
8.4 Калибровка теплоты	14
8.5 Калибровка скорости теплового потока	15
9 Проведение испытания	17
9.1 Установка прибора	17
9.2 Загрузка образца в тигель	17
9.3 Помещение тиглей в прибор	18
9.4 Выполнение измерений	18
9.5 Проверки после проведения испытания	20
10 Протокол испытания	21
Приложение А (нормативное) Расширенная калибровка температуры высокой прецизионности [11]	22
Приложение В (нормативное) Расширенная калибровка теплоты высокой прецизионности	24
Приложение С (информативное) Рекомендуемые калибровочные материалы	26
Приложение D (информативное) Взаимодействие калибровочных материалов с различными материалами тиглей	29
Приложение E (информативное) Общие рекомендации	30
Библиография	31

Предисловие

Международная организация по стандартизации (ISO) представляет собой всемирную федерацию, состоящую из национальных органов по стандартизации (комитеты-члены ISO). Работа по разработке международных стандартов обычно ведется Техническими комитетами ISO. Каждый комитет-член, заинтересованный в теме, для решения которой образован данный технический комитет, имеет право быть представленным в этом комитете. Международные организации, правительственные и неправительственные, поддерживающие связь с ISO, также принимают участие в работе. ISO тесно сотрудничает с Международной электротехнической комиссией (IEC) по всем вопросам стандартизации в области электротехники.

Международные стандарты разрабатываются в соответствии с правилами, установленными в Части 2 Директив ISO/IEC.

Основное назначение технических комитетов заключается в разработке международных стандартов. Проекты международных стандартов, принятые Техническими комитетами, направляются комитетам-членам на голосование. Для их опубликования в качестве международных стандартов требуется одобрение не менее 75 % комитетов-членов, участвовавших в голосовании.

Внимание обращается на тот факт, что отдельные элементы данного документа могут составлять предмет патентных прав. ISO не несет ответственность за идентификацию каких-либо или всех подобных патентных прав.

ISO 11357-1 был подготовлен Техническим комитетом ISO/TC 61, *Пластмассы*, Подкомитетом SC 5, *Физические и химические свойства*.

Настоящее второе издание отменяет и заменяет первое издание (ISO 11357-1:1997), после технического пересмотра. Наиболее существенные изменения следующие:

- показана предпочтительное графическое представление диаграмм DSC в соответствии с требованиями термодинамики;
- включен дополнительный, более точный метод калибровки температуры, обеспечивающий точность $\pm 0,3$ К в широком интервале температур;
- включен дополнительный, более точный метод калибровки энтальпии, обеспечивающий точность $\pm 0,5$ %;
- включен метод калибровки скорости теплового потока;
- включена информация по взаимодействию между калибровочными материалами и тиглями.

ISO 11357 включает следующие части под общим названием *Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC)*:

- *Часть 1. Общие принципы*
- *Часть 2. Определение температуры перехода в стеклообразное состояние*
- *Часть 3. Определение температуры и энтальпии плавления и кристаллизации*
- *Часть 4. Определение удельной теплоемкости*
- *Часть 5. Определение характеристических температур и времени, энтальпии реакции и степени превращения по кривым реакции*
- *Часть 6. Определение времени индукционного окисления (изотермическое OIT) и температура индуктивного окисления (динамическая OIT)*
- *Часть 7. Определение кинетики кристаллизации*

Введение

ISO 11357 описывает методы термоэлектрической дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), которые можно использовать с целью обеспечения качества, в повседневных проверках сырья и готовой продукции или для определения сопоставимых данных, требующихся для таблиц или баз данных. Методы, представленные в ISO 11357, применяются в тех случаях, если в стандартах на продукцию или стандартах, описывающих специальные условия кондиционирования образцов, не задается иных требований.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 11357-1:2009](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a191b71b-90cb-4658-990a-1b9997ee81e1/iso-11357-1-2009)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a191b71b-90cb-4658-990a-1b9997ee81e1/iso-11357-1-2009>

Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия.

Часть 1.

Общие принципы

ПОЛОЖЕНИЕ ПО БЕЗОПАСНОСТИ — Лица, пользующиеся данным документом, должны быть знакомы с обычной лабораторной практикой. Данный документ не ставит цели рассмотреть все вопросы, связанные с безопасностью его использования. Пользователь сам несет ответственность за установление правил безопасности и охраны здоровья, соответствующих требованиям национальных регламентов.

1 Область применения

ISO 11357 устанавливает несколько методов дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) для теплового анализа полимеров и полимерных смесей, например

- термопласты (полимеры, формовочные массы и другие формовочные материалы, с наполнителями или без наполнителей, волокнами или армирующими материалами);
- термореактивные пластмассы (не вулканизованные или вулканизованные материалы, с наполнителями или без наполнителей, волокнами или армирующими материалами);
- эластомеры (с наполнителями или без наполнителей, волокнами или армирующими материалами).

ISO 11357 предназначен для наблюдения и измерения различных характеристик и связанных с ними явлений упомянутых выше материалов, например

- физические переходы (переход в стеклообразное состояние, фазовые переходы, такие как плавление и кристаллизация, полиморфные переходы, и т.д.);
- химические реакции (полимеризация, перекрестное сшивание и отверждение эластомеров и термореактивных пластмасс, и т.д.);
- устойчивость к окислению;
- теплоемкость.

Настоящая часть ISO 11357 устанавливает ряд общих аспектов дифференциальной сканирующей калориметрии, например, сущность метода и оборудование, отбор проб, калибровка и общие вопросы методики, а также протокол испытания, общий для всех следующих частей.

Подробности исполнения конкретных методов приведены в последующих частях международного стандарта ISO 11357 (см. Предисловие).

2 Нормативные ссылки

Следующие ссылочные документы обязательны для применения данного документа. Для датированных ссылок применяется только указанное издание. Для недатированных ссылок

применяется самое последнее издание указанного документа (включая все изменения).

ISO 291, *Пластмассы. Стандартные атмосферы для кондиционирования и испытания*

ISO 472, *Пластмассы. Словарь*

ISO 80000-5, *Величины и единицы. Часть 5. Термодинамика*

3 Термины и определения

Применительно к данному документу используются термины и определения, приведенные в ISO 472 и ISO 80000-5, а также следующие.

3.1 дифференциальная сканирующая калориметрия differential scanning calorimetry DSC

способ выведения разности между скоростью теплового потока в тигель с образцом и к тиглю, используемому для сравнения как функции температуры и/или времени посредством нагревания испытуемого образца и контрольного образца по одной и той же программе изменения температуры в установленной атмосфере с помощью симметричной системы измерения

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Обычной практикой является регистрация каждого измерения, построение кривой температуры или времени, откладываемых по оси абсцисс, и разности скоростей теплового потока по оси ординат. На кривой DSC указывается экзотермическое или эндотермическое направление.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Согласно принципам термодинамики энергия, поглощаемая системой, считается положительной, а энергия, выделяемая системой, отрицательной. Такой подход предполагает, что эндотермическое направление указывает вверх по оси ординат, а экзотермическое - вниз (см. Рисунки 1 и 2). Имеется также преимущество, заключающееся в том, что направления тепловых воздействий на графиках скорости теплового потока и удельной теплоемкости согласуются.

3.2 калибровочный материал calibration material

материал, для которого одна или несколько тепловых характеристик достаточно однородны и точно установлены, что использовать их для калибровки прибора DSC или для оценки метода измерения

3.3 тигель для сравнения (контроля) reference crucible

тигель, используемый на контрольной стороне симметричного держателя тиглей в сборе

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Контрольный тигель обычно пустой.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 В особых случаях, таких как измерение высоконаполненных или армированных полимеров или образцов, имеющих теплоемкость, сопоставимую с теплоемкостью тигля, можно использовать подходящий материал в контрольном тигле. Такой контрольный материал должен оставаться термически неактивным в рассматриваемом диапазоне температуры и времени, а его теплоемкость должна быть аналогичной теплоемкости испытуемого образца. В случае наполненных и армированных продуктов можно использовать, например, наполнитель или армирующий материал в чистом виде.

3.4 скорость теплового потока heat flow rate

количество теплоты, переносимого в единицу времени (dQ/dt), выраженное в ваттах (Вт) или милливоаттах (мВт)

ПРИМЕЧАНИЕ Общее количество переносимого тепла, Q , соответствует интегралу скорости теплового потока по времени:

$$Q = \int \frac{dQ}{dt} dt \quad (1)$$

3.5 изменение теплоты change in heat

ΔQ

количество теплоты, поглощенное (эндотермический процесс, ΔQ положительная) или выделенное (экзотермический процесс, ΔQ отрицательная) в определенном интервале времени, t , или температуры, T , образцом, подвергающимся химическому или физическому изменению и/или температурному изменению:

$$\Delta Q = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dQ}{dt} dt \quad (2)$$

или

$$\Delta Q = \frac{60}{\beta} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{dt} dT \quad (3)$$

где

ΔQ выражается в джоулях (Дж) или как удельная величина, Δq , выражаемая в джоулях на количество материала в граммах ($\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$) или джоулях на количество материала в молях ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$);

β постоянная скорость нагревания или охлаждения, dT/dt , выраженная в Кельвинах в минуту ($\text{К}\cdot\text{мин}^{-1}$).

ПРИМЕЧАНИЕ Если измерения проводятся при постоянном давлении, ΔQ соответствует изменению энтальпии, ΔH .

3.6 удельная теплоемкость при постоянном давлении specific heat capacity at constant pressure

c_p

количество теплоты, необходимое для увеличения температуры единицы массы материала на 1 К при постоянном давлении:

$$c_p = \frac{1}{m} \times \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (4)$$

или

$$c_p = \frac{1}{m} \times \frac{60}{\beta} \times \left(\frac{dQ}{dt} \right)_p \quad (5)$$

где

dQ количество теплоты, выраженное в джоулях (Дж), для увеличения температуры количества материала массой m , выраженной в граммах (г), на dT кельвинов при постоянном давлении;

β скорость нагревания, выраженная в кельвинах в минуту ($\text{К}\cdot\text{мин}^{-1}$);

c_p выражается в джоулях на грамм на кельвин ($\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$)

ПРИМЕЧАНИЕ 1 c_p также можно выразить в джоулях на моль на кельвин ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$), если количество материала, m , выражено в молях.

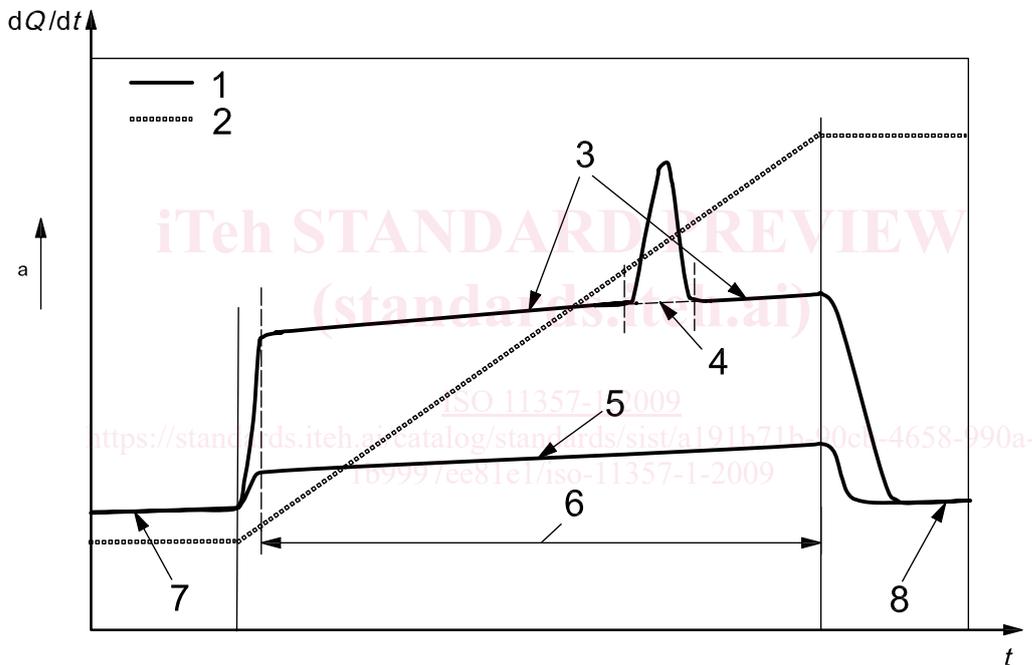
ПРИМЕЧАНИЕ 2 При анализе полимеров необходимо, чтобы измеренная удельная теплоемкость не включала изменений теплоты за счет химической реакции или физического перехода.

3.7
базисная линия
baseline

часть зарегистрированной кривой, в которой не происходит реакций или переходов

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Это может быть базисной линией изотермы, когда температура поддерживается постоянной, или динамической базисной линией, когда температура изменяется в соответствии с контролируемой программой изменения температуры.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Базисные линии, определенные в 3.7.1 - 3.7.3, относятся только к квазистационарному диапазону, т.е. когда прибор работает в стабильных условиях непосредственно после начала или непосредственно перед концом испытания DSC (см. Рисунок 1).



Обозначение

dQ/dt	скорость теплового потока	3	базисные линии образца
T	температура	4	виртуальная базисная линия
t	время	5	базисная линия прибора
1	dQ/dt от t (или T)	6	квазистационарный диапазон
2	T от t	7	изотермическая начальная базисная линия
		8	изотермическая конечная базисная линия

^a Эндотермическое направление.

Рисунок 1 — Схематическое изображение базисных линий

3.7.1
базисная линия прибора
instrument baseline

кривая, полученная с использованием только пустых тиглей идентичной массы и материала, помещенных в позиции измеряемого и контрольного образцов ячейки DSC

ПРИМЕЧАНИЕ Базисная линия прибора требуется для измерений теплоемкости.

3.7.2

базисная линия образца specimen baseline

Кривая DSC, полученная вне зон(ы) каких-либо реакций или переходов, когда в прибор помещены тигель с испытуемым образцом и контрольный тигель

ПРИМЕЧАНИЕ 1 На этом участке кривой разность скоростей теплового потока в тигле с образцом и контрольным тиглем зависит только от теплоемкости образца и базисной линии прибора.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Базисная линия образца отражает относительно низкую температурную зависимость теплоемкости образца и, таким образом, является практически постоянной, т.е. базисная линия является практически гладкой.

ПРИМЕЧАНИЕ 3 Для определений теплоемкости требуется динамическая кривая DSC и, кроме того, базисные линии прибора и изотермические базисные линии начала и конца процесса (см. Рисунок 1).

3.7.3

виртуальная базисная линия virtual baseline

воображаемая линия, проведенная через зону реакции и/или перехода, предположив, что теплота реакции и/или перехода равна нулю

ПРИМЕЧАНИЕ 1 При допущении линейной зависимости изменения теплоемкости при изменении температуры, виртуальная базисная линия проводится методом экстраполяции или интерполяции базисной линии образца в прямую. Обычно она показывается на графике DSC для удобства (см. Рисунки 1 и 2).

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Виртуальная базисная линия, проведенная из начала пика, T_i , к концу пика, T_f , (базисная линия пика) позволяет осуществить определение площади пика, по которой можно получить теплоту перехода. Если не происходит значительного изменения теплоемкости при реакции или переходе, то базисную линию можно провести простым соединением начала пика с концом пика прямой линией. Если происходит значительное изменение теплоемкости, можно провести сигмоидальную базисную линию.

ПРИМЕЧАНИЕ 3 Экстраполированные и интерполированные виртуальные базисные линии не обязательно совпадают друг с другом (см. Рисунок 2).

3.8

скачок step

неожиданное положительное или отрицательное изменение высоты кривой DSC, происходящее на ограниченном температурном интервале

ПРИМЕЧАНИЕ Скачок кривой DSC может быть вызван, например, переходом в стеклообразное состояние (см. Рисунок 2).

3.8.1

высота скачка step height

разность между высотами экстраполированных базисных линий до и после скачка, измеренная на момент времени и температуры, соответствующей точке на кривой DSC, которая лежит на равных расстояниях от двух базисных линий

3.9

пик peak

часть кривой DSC, которая отходит от базисной линии испытуемого образца, достигает максимума или минимума и затем возвращается на базисную линию образца

ПРИМЕЧАНИЕ Пик на кривой DSC может указывать на химическую реакцию или переход первого порядка. Начала отхода пика от виртуальной базисной линии соответствует началу реакции или перехода.

3.9.1

эндотермический пик endothermic peak

пик, в котором скорость теплового потока в тигель с испытуемым образцом больше, чем в контрольный тигель

ПРИМЕЧАНИЕ Это соответствует переходу с поглощением теплоты.

3.9.2

экзотермический пик exothermic peak

пик, в котором скорость теплового потока в тигель с испытуемым образцом меньше, чем в контрольный тигель

ПРИМЕЧАНИЕ Это соответствует переходу с выделением теплоты.

3.9.3

площадь пика peak area

площадь, ограниченная пиком и интерполированной виртуальной базисной линией

3.9.4

высота пика peak height

максимальное расстояние в направлении оси ординат между интерполированной виртуальной базисной линией и кривой DSC на участке пика

ПРИМЕЧАНИЕ Высота пика, которая выражается в ваттах (Вт) или ваттах на грамм (Вт/г), не обязательно пропорциональна массе испытуемого образца.

3.9.5

ширина пика peak width

расстояние между температурами или моментами времени, соответствующими началу пика и концу пика

3.10

характеристические температура и время characteristic temperatures, T , and times, t

Эти параметры определены на Рисунке 2, на котором показана типичная кривая DSC.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Для всех типов приборов DSC необходимо различать две различные категории температуры:

- температура в положении контроля;
- и температура в положении испытуемого образца.

Температура в позиции контроля – это температура, предпочтительная для построения термограмм. Если используется температура позиции испытуемого образца, то это необходимо указать в протоколе испытания.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Характеристические температуры выражают в градусах Цельсия ($^{\circ}\text{C}$), относительные температуры и разности температур в кельвинах (K), а характеристическое время в секундах (с) или минутах (мин) (см. Рисунок 2).

ПРИМЕЧАНИЕ 3 Кривую DSC можно также построить, используя время, t , откладываемое по абсциссе вместо температуры, T .