
**Пластмассы. Дифференциальная
сканирующая калориметрия (ДСК).**

Часть 2.

**Определение температуры
стеклования и высоты ступени
стеклования**

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC) —

*Part 2: Determination of glass transition temperature and glass
transition step height*

ISO 11357-2:2013

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/12834985-1cbd-4b49-8c36-aa4ceeabc9d3/iso-11357-2-2013>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 11357-2:2013

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/12834985-1cbd-4b49-8c36-aa4ceeabc9d3/iso-11357-2-2013>



ДОКУМЕНТ ЗАЩИЩЕН АВТОРСКИМ ПРАВОМ

© ISO 2013

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 по адресу ниже или членом ISO в стране регистрации пребывания.

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
1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Термины и определения	1
4 Сущность метода	2
5 Аппаратура и материалы	2
6 Образцы для испытания	2
7 Условия испытания и кондиционирование образца	2
8 Калибровка	2
9 Проведение испытания	2
9.1 Установка параметров приборов	2
9.2 Загрузка образца в тигель	2
9.3 Установка тиглей	3
9.4 Сканирование температуры	3
10 Обработка результатов	4
10.1 Определение температур стеклования	4
10.2 Определение высоты ступени стеклования	5
11 Прецизионность	5
12 Протокол испытания	5
Библиография	6

ISO 11357-2:2013

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/12834985-1cbd-4b49-8c36-aa4ceeabc9d3/iso-11357-2-2013>

Предисловие

Международная организация по стандартизации (ISO) является всемирной федерацией национальных организаций по стандартизации (комитетов-членов ISO). Разработка международных стандартов обычно осуществляется техническими комитетами ISO. Каждый комитет-член, заинтересованный в деятельности, для которой был создан технический комитет, имеет право быть представленным в этом комитете. Международные правительственные и неправительственные организации, имеющие связи с ISO, также принимают участие в работах. Что касается стандартизации в области электротехники, то ISO работает в тесном сотрудничестве с Международной электротехнической комиссией (IEC).

Проекты международных стандартов разрабатываются в соответствии с правилами Директив ISO/IEC, Часть 2.

Основной задачей технических комитетов является подготовка международных стандартов. Проекты международных стандартов, принятые техническими комитетами, рассылаются комитетам-членам на голосование. Их опубликование в качестве международных стандартов требует одобрения не менее 75 % комитетов-членов, принимающих участие в голосовании.

Следует иметь в виду, что некоторые элементы настоящего международного стандарта могут быть объектом патентных прав. Международная организация по стандартизации не может нести ответственность за идентификацию какого-либо одного или всех патентных прав.

ISO 11357-2 был подготовлен Техническим комитетом ISO/TC 61, *Пластмассы*, Подкомитетом SC 5, *Физические и химические свойства*.

Настоящее второе издание отменяет и заменяет первое издание (ISO 11357-2:1999) после технического пересмотра. Наиболее важные изменения следующие:

- удален текст, дублирующий текст в ISO 11357-1;
- включено определение высоты ступени;
- описание характеристических температур стеклования перенесено из 3.3 в 10.1;
- включены дополнительные методы определения T_g на основе точки перегиба и расчета равных площадей.

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

- *Часть 1. Общие принципы*
- *Часть 2. Определение температуры стеклования и высоты ступени стеклования*
- *Часть 3. Определение температуры и энтальпии плавления и кристаллизации*
- *Часть 4. Определение удельной теплоемкости*
- *Часть 5. Определение по характеристическим кривым температуры и времени реакции, энтальпии реакции и степени превращения*
- *Часть 6. Определение периода индукции окисления (изотермическое OIT) и температуры индукции окисления (динамическое OIT)*
- *Часть 7. Определение кинетики кристаллизации*

Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

Часть 2.

Определение температуры стеклования и высоты ступени стеклования

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Применение данной части ISO 11357 может включать опасные материалы, операции и оборудование. Настоящая часть ISO 11357 не ставит целью описать все вопросы безопасности, связанные с ее использованием. Пользователь сам несет ответственность за установление соответствующих правил техники безопасности и охраны здоровья и определение применимости регламентных ограничений перед использованием положений настоящей части ISO 11357.

1 Область применения

Настоящая часть ISO 11357 устанавливает методы определения температуры стеклования и высоты ступени стеклования аморфных и частично кристаллических пластмасс.

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 11357-1, *Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 1. Общие принципы*

3 Термины и определения

В данном документе используются термины и определения, приведенные в ISO 11357-1, а также следующие.

3.1

стеклование **glass transition**

обратимое изменение аморфного полимера или аморфных областей частично кристаллического полимера из (или в) вязкое или резиноподобное состояние в (или из) твердое или относительно хрупкое

3.2

температура стеклования **glass transition temperature**

T_g

Характеристическое значение интервала температур, в котором происходит стеклование

ПРИМЕЧАНИЕ 1 к статье: Приписываемое значение температуры стеклования (T_g) может меняться в зависимости от конкретного параметра и от метода и условий, выбранных для ее измерения.

3.3

высота ступени стеклования glass transition step height

$\Delta c_p(T_g)$

разность в удельной теплоемкости при температуре T_g

ПРИМЕЧАНИЕ 1 к статье: См. Рисунок 1 и Рисунок 2.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 к статье: Для частично кристаллических полимеров высота ступени стеклования пропорциональна содержанию аморфного вещества.

4 Сущность метода

Принцип измерения установлен в ISO 11357-1.

Изменение скорости теплового потока, как функцию температуры, измеряют и определяют температуру стеклования и высоту ступени стеклования по полученной таким образом кривой.

5 Аппаратура и материалы

Аппаратура и материалы должны соответствовать ISO 11357-1.

6 Образцы для испытания

Образцы для испытания должны соответствовать ISO 11357-1.

7 Условия испытания и кондиционирование образца

Условия испытания и кондиционирование образцов должны соответствовать ISO 11357-1.

8 Калибровка

Калибровка должна осуществляться в соответствии с ISO 11357-1.

9 Проведение испытания

9.1 Установка параметров приборов

Установка параметров приборов должна производиться в соответствии с ISO 11357-1.

9.2 Загрузка образца в тигель

Загрузка образца в тигель должна осуществляться в соответствии с ISO 11357-1.

Определяют массу испытуемого образца с точностью до 0,1 мг. Если нет иных указаний в стандарте на материал, используют массу образца от 5 мг до 20 мг. Для частично кристаллизованных материалов используют массу ближе к верхней границе интервала.

9.3 Установка тиглей

Установка тиглей должна производиться в соответствии с ISO 11357-1.

9.4 Сканирование температуры

9.4.1 До начала цикла нагревания продувают прибор в течение 5 мин азотом.

9.4.2 Выполняют и регистрируют предварительный цикл нагревания, при скорости сканирования температуры, нагревая камеру до температуры, достаточно высокой, чтобы разрушить термическую предысторию испытываемого материала.

На измерения полимеров методом ДСК в значительной степени влияет термическая предыстория и морфология пробы и анализируемого образца. Первое сканирование при нагревании должно выполняться на образце в состоянии поступления в лабораторию, и измерения должны выполняться предпочтительно при втором сканировании при нагревании (см. ISO 11357-1). В тех случаях, когда материал химически активен или там, где желательно оценить свойства образца, специально предварительно кондиционированного, можно собирать данные в ходе первого цикла нагревания. Такое отклонение от стандартной процедуры должно быть отмечено в протоколе испытания (см. Раздел 12).

9.4.3 Удерживают температуру в течение 5 мин, если разложение пробы не требует меньшего срока.

9.4.4 Охлаждают до температуры, которая приблизительно на 50 °C ниже температуры стеклования, используя скорость сканирования температуры 20 К/мин.

ПРИМЕЧАНИЕ В конкретных случаях, например, если необходимо измерить кристаллизацию в холодном состоянии, может потребоваться выполнение холодной закалки.

9.4.5 Удерживают эту температуру в течение 5 мин.

9.4.6 Выполняют и регистрируют второй цикл нагревания при скорости сканирования температуры 20 К/мин, нагревая до температуры, которая приблизительно на 30 °C выше экстраполированной температуры конца стеклования, $T_{ef,g}$.

ПРИМЕЧАНИЕ Можно использовать другие скорости нагревания и охлаждения по соглашению между заинтересованными сторонами. Предпочтительно использовать такие же скорости сканирования для циклов нагревания и охлаждения. В частности, высокие скорости сканирования дают большую чувствительность регистрируемого перехода. С другой стороны, низкие скорости сканирования дают лучшее разрешение. Правильный выбор скорости важен при наблюдении трудно уловимых переходов.

9.4.7 Доводят прибор до температуры окружающей среды и извлекают тигель, чтобы определить, не произошла ли деформация тигля или выплеск образца.

9.4.8 Снова взвешивают тигель с образцом с точностью в пределах $\pm 0,1$ мг.

9.4.9 Если происходит какая-либо убыль массы, следует подозревать химическое изменение. Открывают тигель и проверяют образец. Если образец разложился, результаты испытания бракуют и испытывают новый образец, выбрав более низкую максимальную температуру.

Нельзя для следующего измерения использовать тигли с признаками повреждения.

Если в ходе измерения образец выплескивается, чистят держатель образца в соответствии с инструкциями изготовителя и проверяют действительность калибровки.

9.4.10 Требования к повторному испытанию должны указываться в ссылочных стандартах или, если таковых не существует, согласуют между заинтересованными сторонами.

10 Обработка результатов

10.1 Определение температур стеклования

10.1.1 Общие положения

Определяют температуру стеклования одним из методов, описанных в 10.1.2 – 10.1.4.

Тип определения T_g должен быть включен в протокол испытания (см. Раздел 12).

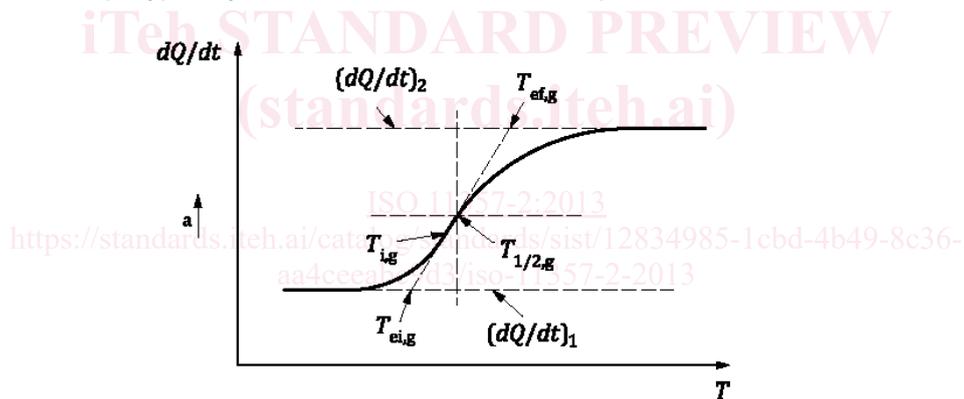
10.1.2 Метод определения половины высоты ступени

Приписывают стеклованию температуру $T_{1/2,g}$, при которой измеренная кривая ДСК пересекается линией, расположенной на равных расстояниях между двумя экстраполированными базовыми линиями (см. Рисунок 1).

10.1.3 Метод точки перегиба

Приписывают стеклованию температуру точки перегиба $T_{i,g}$, на измеренной кривой ДСК в области стеклования (см. Рисунок 1).

Точку перегиба $T_{i,g}$, получают либо путем определения температуры максимума в производном сигнале ДСК, либо температуры ступенчатого наклона в зоне перехода.



Обозначение

dQ/dt	скорость теплового потока	$T_{1/2,g}$	T_g , измеренная методом половины высоты ступени (10.1.2)
T	температура	$T_{i,g}$	T_g , измеренная методом точки перегиба (10.1.3)
$(dQ/dt)_1$	скорость теплового потока ниже T_g	$T_{ei,g}$	экстраполированная температура начала стеклования
$(dQ/dt)_2$	скорость теплового потока выше T_g	$T_{ef,g}$	экстраполированная температура конца стеклования

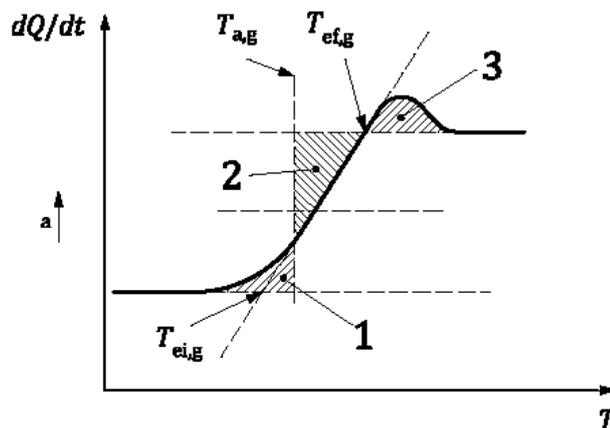
^a Эндотермическое направление.

Рисунок 1 — Примеры определений характеристических температур стеклования согласно 10.1.2 и 10.1.3

10.1.4 Метод равных площадей

Приписывают стеклованию температуру, $T_{a,g}$, полученную при проведении вертикальной линии таким образом, чтобы площадь между кривой ДСК и базовыми линиями ниже и выше кривой были равными, т.е. $1 + 3 = 2$ (см. Рисунок 2).^[9]

ПРИМЕЧАНИЕ Поскольку стеклование является кинетическим явлением, температура стеклования зависит от фактической используемой скорости охлаждения и условий снятия напряжений ниже T_g . Неискаженные переходы в стеклообразное состояние получаются только, если охлаждение и последующее нагревание будут проводиться одинаково и не произойдет физического старения за счет терморелаксации ниже T_g . Если образец охлаждать значительно медленнее или снимать напряжения ниже T_g , может возникнуть релаксация энтальпии, приводящая в появлении эндотермических пиков выше T_g . Пики, возникшие за счет релаксации энтальпии, будут исчезать при экстраполяции к нулю скоростей нагревания. Метод равных площадей обеспечивает наилучший способ получения правильных температур стеклования в случае возникновения релаксаций энтальпии.



Обозначение

dQ/dt	скорость теплового потока	$T_{a,g}$	T_g , измеренная методом равных площадей (10.1.4)
T	температура	$T_{ei,g}$	экстраполированная температура начала стеклования
1,2,3	площади между кривой ДСК и базовыми линиями (см. 10.1.4)	$T_{ef,g}$	экстраполированная температура конца стеклования
^a	Эндотермическое направление.		

Рисунок 2 — Пример определений характеристической температуры стеклования согласно 10.1.4

10.2 Определение высоты ступени стеклования

После определения температуры стеклования одним из методов, описанных в 10.1.2 – 10.1.4, экстраполируют базовую линию ниже стеклования в направлении более высоких температур, а базовую линию выше стеклования в направлении более низких температур. По разности экстраполированных к T_g скоростей теплового потока выше и ниже стеклования, $(dQ/dt)_2 - (dQ/dt)_1$, должно получиться изменение удельной теплоемкости $\Delta c_p(T_g)$, соответствующее стеклованию.

11 Прецизионность

Прецизионность данного метода неизвестна, поскольку не имеется данных межлабораторных испытаний. Как только такие данные будут получены, предполагается ввести заявление о прецизионности при пересмотре данной части ISO 11357.

12 Протокол испытания

Протокол испытания должен соответствовать ISO 11357-1.

Включают результаты испытаний [в пункте m)]: метод, использованный для определения T_g , характеристические температуры $T_{ei,g}$, $T_{ef,g}$ и $T_{1/2,g}$, $T_{i,g}$ или $T_{a,g}$, в зависимости от рассматриваемого случая, в градусах Цельсия, округленные до целого числа и, если определялась, высота ступени стеклования $\Delta c_p(T_g)$ в ваттах или милливоаттах, округленная до двух значащих цифр.

Библиография

- [1] ISO 291, *Пластмассы. Стандартные атмосферы для кондиционирования и испытаний*
- [2] ISO 472, *Пластмассы. Словарь.*
- [3] TURI, E.A. *Thermal characterization of polymeric materials*. Academic Press, 2nd ed., 1996
- [4] WUNDERLICH, B. *Thermal analysis*. Academic Press, 1990
- [5] PEREZ, J. *Physique et mécanique des polymères amorphes*. Technique et Documentation, Edition Lavoisier, Paris, 1992
- [6] NAKAMURA, S. *et al.* Thermal analysis of polymer samples by a round robin method — I: Reproducibility of melting, crystallization and glass transition temperatures. *Thermochim. Acta*. 1988, **136** pp. 163–178
- [7] HATAKEYAMA, T., and QUINN, F.X. *Thermal analysis: Fundamentals and applications to polymer science*. John Wiley & Sons, 1994
- [8] Assignment of the glass transition, ASTM research report, 1994
- [9] RICHARDSON, M.J. Thermal analysis. In: *Comprehensive polymer science: The synthesis, characterization, reactions, & applications of polymers. Polymer properties*. Pergamon Press, New York, Vol. II, 1989, pp. 867–98

ISO 11357-2:2013

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/12834985-1cbd-4b49-8c36-aa4ceeabc9d3/iso-11357-2-2013>