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

Часть 5.

**Определение по кривым ДСК
характеристической температуры и
времени реакции, энтальпии реакции и
степени превращения**

Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC) –

*Part 5: Determination of characteristic reaction-curve temperatures and
times, enthalpy of reaction and degree of conversion*

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a4c82f55-d868-4397-8bc7-b906a487f6ec/iso-11357-5-2013>

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



Ссылочный номер
ISO 11357-5:2013(R)

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 11357-5:2013

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a4c82f55-d868-4397-8bc7-b906a487f6ec/iso-11357-5-2013>



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 Общие положения	2
9.2 Метод сканирования температуры	3
9.3 Изотермический метод	3
10 Обработка результатов	4
10.1 Определение характеристических температур и энтальпии реакции (метод температурного сканирования)	4
10.2 Определение характеристического времени и энтальпии реакции (изотермический метод)	5
10.3 Определение степени превращения	6
11 Прецизионность	9
12 Протокол испытания	9
Библиография	10

11357-5-2013

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

Настоящее второе издание отменяет и заменяет первое издание (ISO 11357-5:1999) после технического пересмотра. Наиболее важные изменения следующие:

- принятие определения характеристических температур и эндо-/экзотермическое направление в соответствии с ISO 11357-1;
- пересмотр определения результатов;
- пересмотр протокола испытания.

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

- *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 по кривым ДСК характеристической температуры и времени реакции, энтальпии реакции и степени превращения*
- *Часть 6. Определение периода индукции окисления (изотермическое ОИТ) и температуры индукции окисления (динамическое ОИТ)*
- *Часть 7. Определение кинетики кристаллизации*

Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

Часть 5.

Определение по кривым ДСК характеристической температуры и времени реакции, энтальпии реакции и степени превращения

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Следует соблюдать осторожность при работе с материалами, которые могут давать неконтролируемую реакцию или проявлять другие опасные качества.

1 Область применения

Настоящая часть ISO 11357 устанавливает метод определения температур и времени реакций, энтальпий реакций, и степени превращения с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии.

Этот метод применяется к мономерам, форполимерам и полимерам в твердом или жидком состоянии. Материал может содержать наполнители и/или инициаторы твердого или жидкого состояния.

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

полимеризация

polimerization

процесс превращения мономера или смеси мономеров в полимер

3.2

сшивание

crosslinking

процесс образования множественных межмолекулярных ковалентных или ионных связей между цепочками полимеров

3.3
степень превращения
degree of conversion
количество прореагировавшего продукта, полученного во время реакции по сравнению с максимально возможным количеством этого продукта

ПРИМЕЧАНИЕ 1 к статье Степень превращения будет зависеть от времени и от температуры.

4 Сущность метода

Сущность метода установлена в ISO 11357-1.

Описанный метод испытания указывает различные стадии реакции с помощью кривых ДСК.

5 Аппаратура и материалы

Аппаратура и материалы должны соответствовать ISO 11357-1.

6 Образцы для испытания

Образцы для испытания должны соответствовать ISO 11357-1.

Если нет иных указаний, используют массу от 5 мг до 10 мг и регулируют массу образца, если влияние температуры слишком велико или слишком мало.

7 Условия испытания и кондиционирование образца

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a4c82f55-d868-4397-8bc7-b906a487f6ec/iso-11357-5>
Условия испытания и кондиционирование образцов полимеров должны соответствовать ISO 11357-1.

Для образцов, выделяющих летучие вещества, может потребоваться проведение кондиционирования и испытания таких образцов в газонепроницаемом тигле, стойком в отношении высоких температур и давлений.

Подходящие процедуры кондиционирования должны быть согласованы между сторонами-участниками и включены в протокол испытания.

8 Калибровка

Калибровка должна осуществляться в соответствии с ISO 11357-1.

9 Проведение испытания

9.1 Общие положения

При испытании можно пользоваться одним из двух различных методов в зависимости от того, какая информация требуется:

- метод сканирования температуры;
- изотермический метод.

9.2 Метод сканирования температуры

Этот метод установлен в ISO 11357-1.

Выполняют сканирование температуры, от температуры окружающей среды до температуры, достаточно высокой, чтобы зарегистрировать весь пик реакции, со скоростью сканирования в диапазоне от 5 К/мин до 20 К/мин. Используют во всех испытаниях, результаты которых подлежат сопоставлению, одну и ту же скорость сканирования.

Конечная температура должна быть ниже, чем температура, соответствующая началу разложения полимера.

Можно использовать предварительное испытание для определения температуры разложения.

9.3 Изотермический метод

9.3.1 Общие положения

Изотермический метод можно выполнять двумя различными способами после загрузки образца в тигель ДСК:

- при постоянной температуре;
- начать при температуре окружающей среды и максимально быстро нагреть до достижения постоянной температуры измерения;

ПРИМЕЧАНИЕ Выбор процедуры будет зависеть от модели калориметра, используемого для испытания. Температуру измерения выбирают на основе испытания, выполняемого в режиме сканирования температуры. Температура должна быть близка к температуре, при которой начинается пик, полученный в режиме сканирования.

9.3.2 Метод постоянной температуры

- a) Помещают в калориметр контрольный тигель.
- b) Устанавливают на приборе желаемую температуру измерения.
- c) Выдерживают калориметр для стабилизации при выбранной температуре в течение 5 мин.
- d) Помещают тигель с образцом в калориметр.
- e) Записывают кривую ДСК.
- f) Извлекают тигель с образцом и дают остыть до температуры окружающей среды.
- g) Помещают тигель с образцом обратно в калориметр.
- h) Записывают кривую ДСК снова (вторая кривая будет вычитаться из первой для коррекции отклонения прибора, вызванного введением тигля).

ПРИМЕЧАНИЕ При использовании данного метода трудно обеспечить выполнение вручную операции помещения тигля в калориметр с должной повторяемостью для определения холостого опыта. Кроме того, могут произойти изменения состояния образца в процессе реакции. Поэтому вычитание этих двух кривых может ввести погрешность.

9.3.3 Процедура начала с температуры окружающей среды

- a) Помещают оба тигля (контрольный и с образцом) в калориметр при температуре окружающей среды.
- b) Увеличивают температуру калориметра, с максимально возможно скоростью, до выбранной температуры измерения.

- c) Записывают кривую ДСК.
- d) Дают калориметру остыть до температуры окружающей среды.
- e) Повторяют процесс без извлечения тиглей и записывают кривую ДСК снова (вторую кривую будут вычитать из первой для коррекции отклонения прибора, вызванного процессом быстрого нагревания).

ПРИМЕЧАНИЕ При использовании этой процедуры могут произойти изменения состояния образца в процессе реакции. Поэтому вычитание этих двух кривых может ввести погрешность.

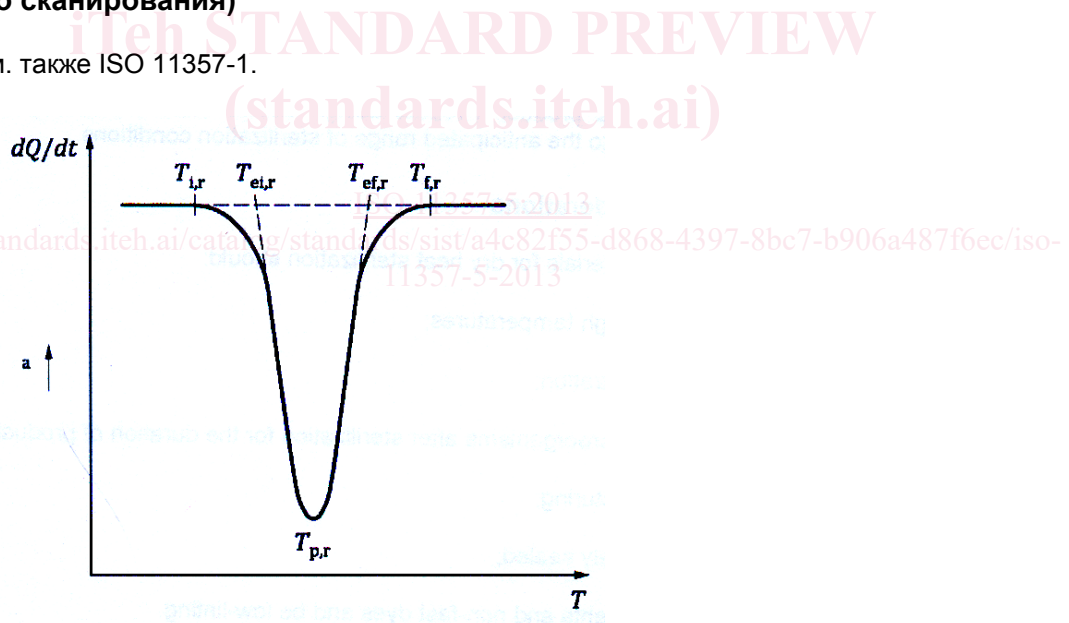
9.3.4 Остаточная энтальпия

В конце изотермического испытания, выполненного в соответствии с 9.3.2 или 9.3.3, охлаждают прибор до температуры окружающей среды, не вынимая образец из держателя. Затем нагревают образец до температуры ниже температуры разложения образца при той же скорости, как в режиме сканирования температуры, чтобы определить, имеется ли остаточная энтальпия (т.е. происходит ли дополнительная реакция). Прибавляют эту энтальпию к изотермическому значению, чтобы получить общую энтальпию реакции.

10 Обработка результатов

10.1 Определение характеристических температур и энтальпии реакции (метод температурного сканирования)

См. Рисунок 1. См. также ISO 11357-1.



Обозначение

dQ/dt скорость теплового потока

T температура

^a Эндотермическое направление.

Рисунок 1 – Кривая ДСК с экзотермическим пиком (метод сканирования температуры)

Температуры, показанные на Рисунке 1, следующие:

$T_{i,r}$ момент начала реакции, соответствующий точке, в которой кривая ДСК отходит от начальной экстраполированной базовой линии.

$T_{ei,r}$ экстраполированная температура начала реакции, соответствующая точке, в которой начальная экстраполированная базовая линия пересекается касательной к кривой в точке перегиба, обе линии лежат на низкотемпературной стороне кривой;

$T_{p,r}$ максимальная скорость реакции, соответствующая вершине пика;

$T_{ef,r}$ экстраполированная температура, соответствующая точке, в которой конечная экстраполированная базовая линия пересекается касательной к кривой в точке перегиба, обе линии лежат на высокотемпературной стороне кривой;

$T_{f,r}$ конец реакции, соответствующий возврату кривой ДСК к конечной экстраполированной базовой линии.

Энтальпию реакции ΔH_r в джоулях на грамм получают интегрированием площади, ограниченной пиком и базовой линией, интерполированной на отрезке от $T_{i,r}$ до $T_{f,r}$.

10.2 Определение характеристического времени и энтальпии реакции (изотермический метод)

Каждая процедура (9.3.2 и 9.3.3) может потребовать различного времени до начала реакции.

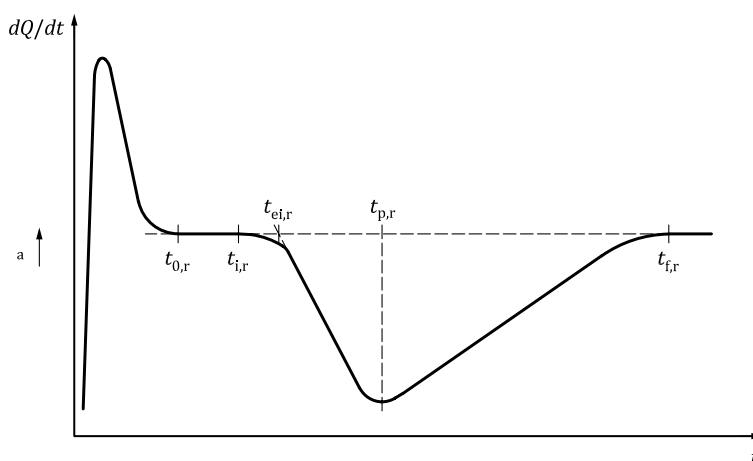
Отмечают время $t_{0,r}$, когда образец достигает температурного равновесия. Обычно $t_{0,r}$, это время, при котором кривая ДСК возвращается на изотермическую базовую линию, полученную соединением горизонтальных участков кривой ДСК до и после изотермического пика реакции. Измеряют следующее время из этой точки (см. Рисунок 2):

$t_{i,r}$ момент начала реакции, соответствующий точке, в которой кривая ДСК отходит от начальной интерполированной базовой линии.

$t_{ei,r}$ экстраполированное время начала реакции, соответствующая точке, в которой интерполированная базовая линия пересекается касательной к кривой в точке перегиба, обе линии лежат на краткосрочной стороне кривой;

$t_{p,r}$ максимальная скорость реакции, соответствующая вершине пика;

$t_{f,r}$ конец реакции, соответствующий возврату кривой ДСК к интерполированной базовой линии.



Обозначение

dQ/dt скорость теплового потока

t время

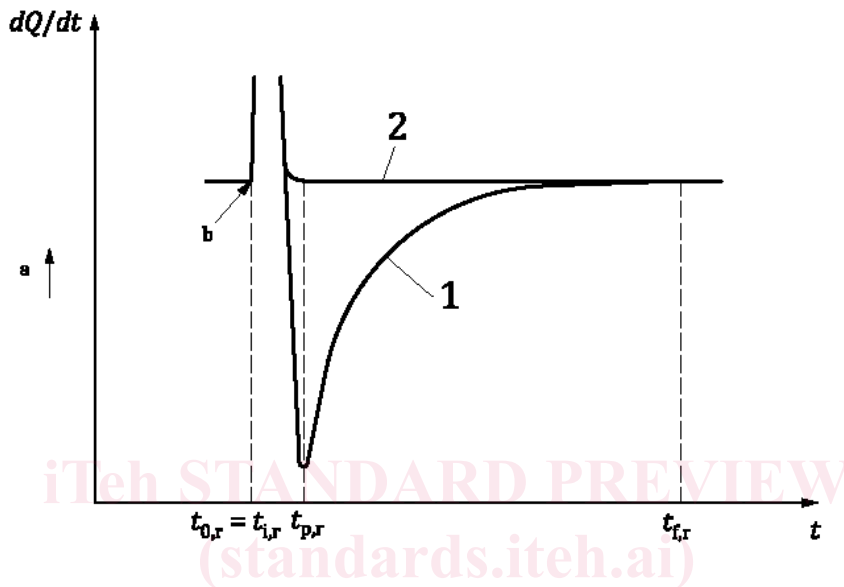
a Эндотермическое направление.

Рисунок 2 – Кривая ДСК с экзотермическим пиком (изотермический метод)

Энтальпию реакции на изотермической стадии получают интегрированием площади между пиком реакции и интерполированной базовой линией от $t_{i,r}$ до $t_{f,r}$.

ПРИМЕЧАНИЕ Необходимо выбрать температуру испытания, чтобы получить запись пика в соответствии с Рисунком 2. Если необходимо, можно снизить температуру испытания.

Если реакция начинается мгновенно, кривая будет выглядеть как на рисунке 3. В таких случаях $t_{i,r}$ и $t_{f,r}$ невозможно измерить. Время $t_{i,r}$ берется равным $t_{0,r}$.



Обозначение

dQ/dt скорость теплового потока

t время

1 кривая реакции

2 реагирующий образец

a Эндотермическое направление.

b Введение образца.

Рисунок 3 – Кривая ДСК с экзотермическим пиком (реакция начинается мгновенно)

10.3 Определение степени превращения

10.3.1 Общие положения

Степень превращения, α , которая зависит от температуры (в методе сканирования температуры) или от времени (изотермический метод) можно определить по кривой ДСК.

10.3.2 Расчет α по термограмме

Рассчитывают степень превращения, в процентах (%) по формуле (1) (см. рисунок.4):

$$\alpha_j = \frac{\Delta H_j}{\Delta H_{tot,T}} \times 100 \tag{1}$$

где

ΔH_j часть энтальпии реакции до температуры $T_{j,r}$, соответствующая части площади пика между начальной температурой $T_{i,r}$ и $T_{j,r}$;

$\Delta H_{tot,T}$ общая энтальпия реакции, измеренная по термограмме, соответствующая общей площади пика между начальной температурой $T_{i,r}$ и конечной температурой реакции $T_{f,r}$;