ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 55134— 2012 (ИСО 11357-1:2009)

ПЛАСТМАССЫ

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Часть 1

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ

ISO 11357-1:2009
Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC) — Part 1: General principles (MOD)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Открытым акционерным обществом «Институт пластических масс имени Г.С. Петрова» (ОАО «Институт пластмасс») на основе аутентичного перевода на русский язык указанного в пункте 4 стандарта, который выполнен ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 230 «Пластмассы, полимерные материалы, методы их испытаний»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 16 ноября 2012 г. № 923-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 11357-1:2009 «Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Часть 1. Общие принципы» (ISO 11357-1:2009 «Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC) — Part 1: General principles»). При этом дополнительные слова, фразы, показатели, включенные в текст настоящего стандарта для учета потребностей национальной экономики Российской Федерации, выделены курсивом

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0 — 2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (gost.ru)

© Стандартинформ, 2014

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Сущность метода 6
5 Аппаратура и материалы 7
6 Образцы для испытания 8
7 Условия проведения испытания и кондиционирования образцов для испытания 8
8 Калибровка 9
9 Проведение испытания 13
10 Протокол испытания 16
Приложение А (обязательное) Расширенная высокоточная калибровка по температуре [2] 17
Приложение В (обязательное) Расширенная высокоточная калибровка по теплоте 19
Приложение С (справочное) Рекомендуемые эталонные материалы 20
Приложение D (справочное) Взаимодействиие эталонных материалов с материалами тигля 22
Приложение Е (справочное) Общие рекомендации 23
Библиография 24

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПЛАСТМАССЫ

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Часть 1

Общие принципы

Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 1. General principles

Дата введения — 2014—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает общие требования к ряду методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для термического анализа полимеров и смесей полимеров, таких как:

- термопласты (полимеры; формовочные массы и другие формовочные материалы, содержащие или не содержащие наполнители; волокнистые материалы, армированные или неармированные);
- термореактивные материалы (неотвержденные или отвержденные материалы, содержащие или не содержащие наполнители; волокнистые материалы, армированные или неармированные);
- эластомеры (материалы, содержащие или не содержащие наполнители, волокнистые материалы, армированные или неармированные).

ДСК применяют для исследования разных явлений и определения различных свойств, связанных с указанными материалами, а именно:

- физических превращений [стеклование, фазовые переходы (например, плавление и кристаллизация), полиморфные превращения и т. д.];
- химических реакций (полимеризация, сшивка и отверждение эластомеров и термореактивных материалов и т. д.);
- термоокислительной стабильности;
- теплоемкости (*применяют конкретные стандарты, устанавливающие методы соответствующих испытаний).*

Настоящий стандарт устанавливает общие принципы дифференциальной сканирующей калориметрии — сущность метода, применяемую аппаратуру, отбор проб, калибровку, требования к протоколу испытаний.

Требования к конкретным методам испытаний приведены в соответствующих стандартах на эти методы.

Предупреждение — Применение настоящего стандарта может быть связано с использованием опасных материалов, операций и оборудования. В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его применением. При применении стандарта следует соблюдать *инструкции по технике безопасности, утвержденные в установленном порядке.*

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использована нормативная ссылка на следующий стандарт:

ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435—73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам

Издание официальное

ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **дифференциальная сканирующая калориметрия;** ДСК: Метод, в котором разность тепловых потоков, подведенных к тиглю с испытуемым образцом и эталонному тиглю, измеряется как функция температуры и/или времени в процессе воздействия на испытуемый и эталонный образцы управляемой температурной программы в установленной атмосфере и при использовании симметричной измерительной системы.

Примечания

1 Обычно для каждого измерения регистрируют кривую с температурой или временем по оси абсцисс и разностью тепловых потоков по оси ординат. Направление эндотермического и/или экзотермического эффекта обозначают на кривой ДСК.

2 Согласно принципам термодинамики, поглощенную системой энергию считают положительной, а выделяемую энергию — отрицательной. При этом эндотермический эффект отмечают стрелкой вверх по оси ординат, а экзотермический эффект — стрелкой вниз (см. рисунки 1 и 2). Преимущество такого отображения тепловых эффектов на графиках заключается в том, что оно согласуется с удельной теплоемкостью.

3 В зависимости от программного обеспечения прибора ДСК поглощенную системой энергию можно считать отрицательной, а выделяемую — положительной, эндотермический эффект при этом отмечают стрелкой вниз по оси ординат, а экзотермический эффект — стрелкой вверх.

3.2 **эталонный материал:** *Инертный* материал, имеющий одну или несколько достаточно стабильных и хорошо известных теплофизических характеристик, что позволяет использовать его для калибровки прибора ДСК или оценки метода измерения.

Примечание — Эталонный материал, подготовленный для измерений и помещенный в тигель, является эталонным образцом.

3.3 **эталонный тигель:** Тигель, используемый в симметричном держателе тиглей в качестве эталонного.

Примечания

1 Обычно используют пустой эталонный тигель.

2 В некоторых случаях, например при анализе высоконаполненных или армированных полимеров или образцов, имеющих теплоемкость, сопоставимую с теплоемкостью тигля, в эталонный тигель может быть помещен подходящий эталонный материал. Этот материал должен быть термически инертным в рассматриваемых температурном и временном интервалах, а его теплоемкость должна быть близка к теплоемкости испытуемого материала. В случае наполненных или армированных материалов может быть использован чистый наполнитель или армирующий материал.

3.4 **тепловой поток $\Delta Q/\Delta t$, Вт или мВт:** Количество теплоты, переданное образцу в единицу времени ($\Delta Q/\Delta t$), Вт или мВт.

Примечание — Суммарное количество переданной теплоты Q соответствует интегралу теплового потока по времени

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dQ}{dt} dt. \quad (1)$$

3.5 **изменение количества теплоты ΔQ:** Количество теплоты, поглощенное (эндотермический процесс — ΔQ положительно) или выделенное (экзотермический процесс — ΔQ отрицательно) испытуемым образцом в результате его химического или физического превращения и/или изменения температуры в течение установленного интервала времени t или температуры T

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

или

$$\Delta Q = \frac{60}{\beta}\int_{t_1}^{t_2}\frac{dQ}{dt}dT, \quad (3)$$

где ΔQ — изменение количества теплоты, Дж, или как удельная величина (Δq), Дж·г$^{-1}$ (Дж Моль$^{-1}$);

β — постоянная скорость нагревания или охлаждения dT/dt, К·мин$^{-1}$;

t — *время, с.*

Примечание — Если измерения проводились при постоянном давлении, ΔQ соответствует изменению энтальпии ΔH.

3.6 **удельная теплоемкость при постоянном давлении c_p:** Количество теплоты, необходимое для того, чтобы увеличить температуру единицы массы материала на 1 К при постоянном давлении

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

или

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

где dQ — количество теплоты, необходимое для увеличения температуры материала массой m, г, на dT, К, при постоянном давлении, Дж;

β — скорость нагрева, К·мин$^{-1}$;

c_p — удельная теплоемкость, Дж·г$^{-1}$·К$^{-1}$.

t — *время, с.*

Примечания

1 Если количество материала m выражено в молях, c_p может быть выражена в Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$.

2 При анализе полимеров необходимо быть уверенным в том, что измеренная теплоемкость не включает изменение теплоты за счет химической реакции или физического превращения.

3.7 **базовая линия:** Часть зарегистрированной кривой, в пределах которой не происходит никаких реакций или превращений.

Примечания

1 Это может быть изотермическая базовая линия, если температура постоянная, или динамическая базовая линия, если температура изменяется в соответствии с заданной программой.

2 Базовые линии, определяемые по 3.7.1 — 3.7.3, относятся только к квазистационарному режиму, т. е. когда прибор работает в стационарном режиме непродолжительное время после начала и перед окончанием ДСК-измерения (рисунок 1).

3.7.1 **базовая линия прибора:** Кривая ДСК, полученная при заданных условиях при использовании двух пустых тиглей одинаковой массы, изготовленных из одного и того же материала.

Примечание — Базовая линия прибора необходима при измерении теплоемкости.

3.7.2 **базовая линия образца:** Кривая ДСК образца вне зоны какой-либо реакции или перехода.

Примечания

1 В этой части кривой различие тепловых потоков тигля для образца и эталонного тигля зависит исключительно от теплоемкости образца и базовой линии прибора.

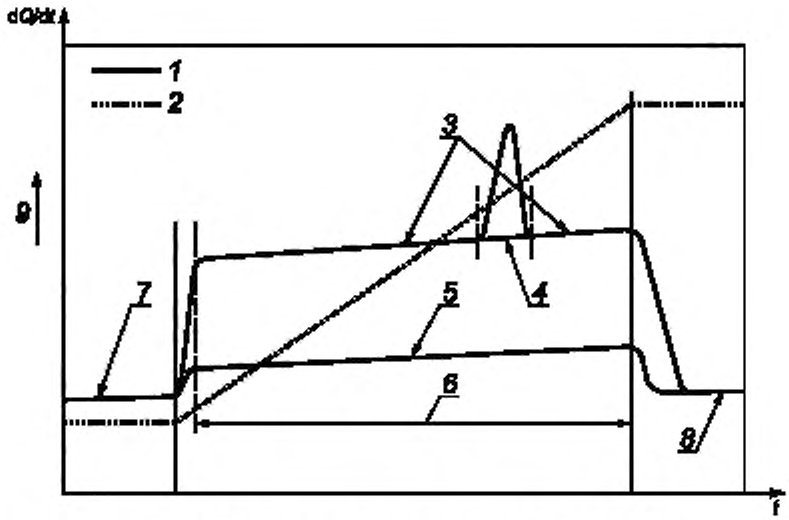
2 Базовая линия образца практически горизонтальна, так как отражает незначительную зависимость теплоемкости от температуры.

3 Для определения теплоемкости необходимо получение динамической кривой ДСК, а также базовой линии прибора и базовых изотермических линий начала и конца измерения (рисунок 1).

3.7.3 **условная базовая линия:** Условная линия, проведенная через зону реакции и/или перехода, если предположить, что теплота реакции и/или перехода равна нулю.

3.8 **ступень:** Резкое положительное или отрицательное изменение высоты кривой ДСК, происходящее в ограниченном температурном интервале.

Примечание — Ступень на кривой ДСК может быть связана, например, со стеклованием (рисунок 2).



dQ/dt — тепловой поток; T — температура; t — время; 1 — dQ/dt от t (или T); 2 — T от t; 3 — базовая линия образца; 4 — условная базовая линия, 5 — базовая линия прибора, 6 — область квазистационарного состояния, 7 — стартовая изотермическая базовая линия, 8 — конечная изотермическая базовая линия, 9 — направление эндотермического эффекта

Рисунок 1 — Схематическое изображение базовых линий

Примечания

1 Если допустить, что изменение теплоемкости линейно зависит от температуры, условную базовую линию проводят, интерполируя или экстраполируя базовую линию образца по прямой. Условную базовую линию обычно приводят на кривой ДСК для удобства (см. рисунки 1 и 2).

2 Условная базовая линия, проведенная от начала пика T_i до окончания пика T_f (базовая линия пика), позволяет определить площадь пика, по которой можно рассчитать теплоту перехода. Если в процессе реакции или перехода не происходит значительного изменения теплоемкости, базовую линию можно провести, соединив прямой линией начало и конец пика. При значительном изменении теплоемкости базовая линия может быть сигмоидальной.

3 Экстраполированная и интерполированная условные базовые линии не обязательно совпадают (рисунок 2).

3.8.1 **высота ступени:** Разность между высотами экстраполированных базовых линий до и после ступени, измеренная при времени или температуре, соответствующей точке на кривой ДСК, равноотстоящей от этих двух базовых линий.

3.9 **пик:** Часть кривой ДСК, которая отклоняется от базовой линии образца, достигает максимума и затем возвращается к базовой линии образца.

Примечание — Пик на кривой ДСК может означать химическую реакцию или переход первого порядка. Начало отклонения пика от условной базовой линии соответствует началу реакции или превращения.

3.9.1 **эндотермический пик:** Пик, отражающий уменьшение теплового потока, подведенного к тиглю с образцом, по сравнению с тепловым потоком, подведенным к эталонному тиглю.

Примечание — Такой пик соответствует превращению с поглощением теплоты.

3.9.2 **экзотермический пик:** Пик, отражающий увеличение теплового потока, подведенного к тиглю с образцом, по сравнению с тепловым потоком, подведенным к эталонному тиглю.

Примечание — Такой пик соответствует превращению с выделением теплоты.

3.9.3 **площадь пика:** Площадь, ограниченная пиком и интерполированной условной базовой линией.

3.9.4 **высота пика:** Наибольшее расстояние между интерполированной условной базовой линией и кривой ДСК в области пика.

Примечание — Высота пика (Вт или Вт/г) не обязательно пропорциональна массе образца.

3.9.5 **ширина пика:** Разность между начальной и конечной температурами (или временем), соответствующими пику.

3.10 **характеристические температуры *T* и времена *t*:** Эти термины определены на рисунке 2, где изображена типичная кривая ДСК.

Примечания

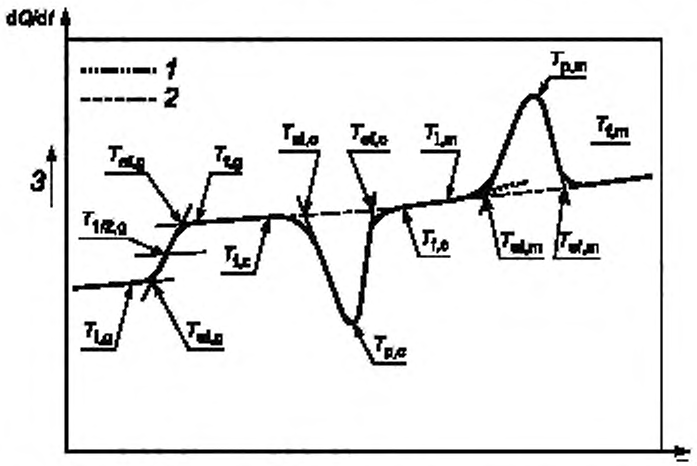
1 Для всех типов приборов ДСК следует различать два вида температуры:

- температуру вблизи эталонного тигля или эталонного образца;
- температуру вблизи испытуемого образца.

Температура вблизи эталонного тигля или эталонного образца — это температура, предпочтительная для построения термограммы. При использовании температуры вблизи испытуемого образца эта информация должна быть включена в протокол испытания.

2 Характеристические температуры выражают в градусах Цельсия, сравнительные температуры и разности температур — в градусах Кельвина, а характеристическое время — в секундах или минутах (рисунок 2).

3 Кривую ДСК можно также изобразить, указывая на оси абсцисс время *t* вместо температуры *T*.



dQ/dt — тепловой поток; *T* — температура (или *t* — время); *1* — экстраполированная базовая линия; *2* — интерполированная базовая линия; *3* — направление эндотермического эффекта

Характеристические температуры

Первый подстрочный индекс или два подстрочных индекса обозначают положение кривой ДСК по отношению к пику или ступени:

- начальная температура T_i:	первое видимое отклонение кривой от экстраполированной стартовой базовой линии;
- интерполированная или экстраполированная температура начала пика или ступени T_{ei}:	(для пика) точка пересечения интерполированной условной базовой линии и касательной, проведенной к точке отклонения восходящей стороны пика; (для ступени) точка пересечения экстраполированной стартовой базовой линии и касательной к точке отклонения ступени;
- средняя температура $T_{1/2}$:	соответствует температуре на половине высоты ступени;
- температура пика T_p:	температура, соответствующая наибольшему расстоянию между кривой и условной базовой линией;
- интерполированная или экстраполированная температура окончания пика или ступени T_{ef}:	(для пика) точка пересечения интерполированной условной базовой линии и касательной, проведенной к точке отклонения ниспадающей стороны пика; (для ступени) точка пересечения экстраполированной конечной базовой линии и касательной к точке отклонения ступени;
- конечная температура T_f:	последнее видимое отклонение кривой от экстраполированной конечной базовой линии.

Второй подстрочный индекс обозначает тип превращения:

g — стеклование;

c — кристаллизация;

m — плавление.

Рисунок 2 — Типичная кривая ДСК (схематический чертеж)

4 Сущность метода

4.1 Общие положения

Разность между тепловым потоком испытуемого образца и потоком эталонного тигля измеряют как функцию температуры и/или времени при нагревании испытуемого образца и эталонного материала по управляемой температурной программе в установленной атмосфере.

Используют два типа приборов ДСК: ДСК по тепловому потоку и ДСК с компенсацией мощности.

4.2 ДСК по тепловому потоку

Испытуемый образец и эталонный тигель или эталонный образец с помощью общего нагревателя подвергают воздействию одной и той же температурной программы. Разность температур между испытуемым образцом и эталонным тиглем или эталонным образцом ΔT возникает вследствие их разных теплоемкостей. Из этой разности температур определяют разницу тепловых потоков между испытуемым образцом и эталонным тиглем или эталонным образцом, которую регистрируют в зависимости от температуры эталонного тигля или эталонного образца T_{ref} или в зависимости от времени.

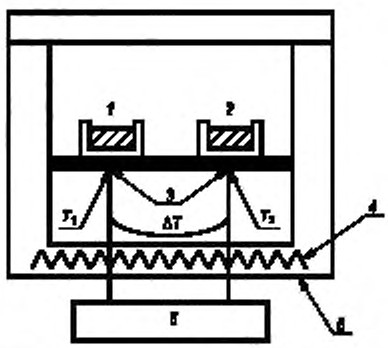
Схема прибора ДСК по тепловому потоку приведена на рисунке 3.

4.3 ДСК с компенсацией мощности

В ДСК с компенсацией мощности используют индивидуальные нагреватели для испытуемого образца и эталонного тигля или эталонного образца. Разность мощности, требуемую для поддержания одинаковой температуры испытуемого образца и эталонного тигля или эталонного образца, регистрируют в зависимости от времени, причем испытуемый образец и эталонный тигель или эталонный образец подвергают воздействию одной и той же температурной программы.

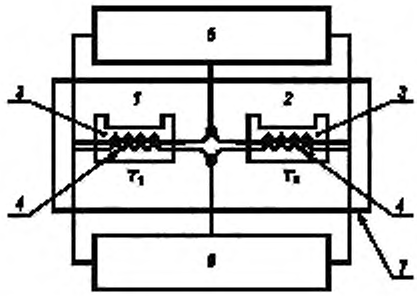
Схема прибора ДСК с компенсацией мощности приведена на рисунке 4.

Для изопериболических приборов ДСК с компенсацией мощности температуру, окружающую измерительную ячейку (например, температуру теплоотводящего устройства), поддерживают постоянной.



1 — испытуемый образец; *2* — эталонный тигель или эталонный образец; *3* — термопары:
4 — общий нагреватель; *5* — измерительный контур для $T_{specimen}$, T_{ref} и ΔT; *6* — печь.
T_1 — температура испытуемого образца ($T_{specimen}$); T_2 — температура эталонного тигля или эталонного образца (T_{ref});
ΔT — разница температур испытуемого образца и эталонного тигля или эталонного образца

Рисунок 3 — Схема прибора ДСК по тепловому потоку



1 — положение испытуемого образца; *2* — положение эталонного тигля или эталонного образца
3 — термометры, *4* — индивидуальные нагреватели, *5* — измерительный контур для $T_{\text{образец}}$ и $T_{\text{эт}}$,
6 — устройство для компенсации мощности; *7* — теплоотводящее устройство; T_1 — температура вблизи образца ($T_{\text{образец}}$);
T_2 — температура вблизи эталонного тигля или эталонного образца ($T_{\text{эт}}$)

Рисунок 4 — Схема прибора ДСК с компенсацией мощности

5 Аппаратура и материалы

5.1 Прибор ДСК, основными свойствами которого являются:

a) симметричное устройство держателя тиглей для испытуемого образца, эталонного тигля или эталонного образца;

b) обеспечение постоянных скоростей нагрева и охлаждения, пригодных для предполагаемых измерений;

c) поддержание постоянной температуры испытания с погрешностью не более ± 0,3 K в течение не менее 60 мин;

d) возможность ступенчатого нагрева и охлаждения.

Примечание — Обычно это достигается сочетанием линейного нагрева или охлаждения с режимом поддержания постоянной температуры;

e) поддержание постоянной скорости продувки газом, контролируемой с точностью ± 10 % (например, в интервале от 10 до 100 мл/мин).

Примечание — Фактическая скорость газа зависит от конструкции используемого прибора;

f) температурный интервал измерений, соответствующий требованиям эксперимента;

g) диапазон теплового потока не менее ± 100 мВт;

h) записывающее устройство, автоматически регистрирующее в виде кривой изменение теплового потока в зависимости от температуры и времени;

i) измерение температуры с разрешением не менее ± 0,1 K и точностью не менее ± 0,5 K;

j) измерение времени с разрешением не менее ± 0,5 с и точностью не менее ± 1 с;

k) измерение теплового потока с разрешением не менее ± 0,5 мкВт и точностью не менее ± 2 мкВт.

5.2 Тигли для испытуемых образцов и эталонного образца. Тигли должны быть одного и того же типа и размера, изготовлены из одного и того же материала и иметь близкие значения массы. В процессе измерений тигли должны быть физически и химически инертны к испытуемому образцу, эталонным материалам и газу для продувки (см. приложения C и D).

Примечание — Зная удельную теплоемкость материала тиглей, в случае необходимости можно арифметически корректировать небольшие различия в массе тиглей.

Предпочтительно использовать тигли из материала с высокой теплопроводностью, например, из алюминия. Чтобы избежать изменения давления во время измерений и обеспечить газообмен с окружающей средой, предпочтительно использовать вентилируемые тигли. Однако для специальных целей могут потребоваться тигли с крышками (герметично закрытые тигли), которые должны выдерживать избыточное давление, которое может возникнуть в процессе измерения.

При использовании таких тиглей высокого давления или стеклянных тиглей следует учитывать их относительно высокую массу и низкую теплоемкость. Может потребоваться повторная калибровка прибора.

Примечание — При использовании тиглей высокого давления или герметично закрытых тиглей измерения не всегда проводят при постоянном давлении. Следовательно, может не выполняться требование о постоянном давлении при измерении энтальпии или удельной теплоемкости.

5.3 Весы лабораторные с ценой деления 0,01 мг.

5.4 Эталонные материалы, охватывающие интересующий температурный интервал, предпочтительно из списка рекомендуемых материалов приложения С.

5.5 Газ для продувки — предпочтительно сухой инертный газ или азот чистотой не менее 99,99 %, используемый для того, чтобы не допустить окислительной или гидролитической деструкции образца в процессе испытания.

Для исследования химических реакций, включая окисление, может потребоваться специальный реакционноспособный газ.

Если вместо баллонного газа для продувки и контроля атмосферы в процессе испытания используют газ, полученный с помощью газового генератора, то рекомендуется установка соответствующей системы осушки и фильтрации.

Рекомендуется применять азот по ГОСТ 9293 повышенной чистоты, допускается применение технического азота по ГОСТ 9293 с применением осушителя, рекомендованного изготовителем прибора.

6 Образцы для испытания

Испытуемый образец может быть как в жидком, так и в твердом состоянии. Допускается любая форма твердого образца, которую можно поместить в тигель (например, порошок, таблетки, гранулы, волокна). Образцы также могут быть отрезаны от фрагментов пробы большего размера. *Отбор проб следует осуществлять в соответствии с нормативным или техническим документом на материал, или способом, согласованным между заинтересованными сторонами.* Испытуемый образец должен быть представительным для исследуемой пробы, готовить его и обращаться с ним следует с осторожностью. Особое внимание следует обратить на то, чтобы избежать загрязнения испытуемого образца. Если образец отрезают от фрагментов пробы большего размера, следует избегать его нагревания, ориентации полимера или других воздействий, которые могут изменить свойства образца. Следует избегать дробления, которое может вызвать нагревание или переориентацию, вследствие чего изменить термическую предысторию пробы. Способ отбора проб и подготовки образца приводят в протоколе испытания.

Если используют герметичные тигли или тигли с крышкой, испытуемый образец не должен вызывать деформацию дна тигля. Между испытуемым образцом и тиглем, как и между тиглем и держателем тигля, должен быть хороший тепловой контакт. Рекомендуемая масса образца для испытания — *от 2,00 до 40,00 мг.*

Примечание — Неправильная подготовка образца может повлиять на свойства испытуемого полимера. Дополнительная информация приведена в приложении Е.

7 Условия проведения испытания и кондиционирования образцов для испытания

7.1 Условия проведения испытания

В измерительной ячейке следует поддерживать атмосферу, соответствующую предстоящему испытанию.

При отсутствии специальных требований для некоторых видов испытаний для обеспечения воспроизводимости всех измерений и калибровочных процедур рекомендуется использовать закрытые вентилируемые тигли, изготовленные предпочтительно из алюминия.

Рекомендуется, чтобы оборудование было защищено от сквозняков, прямых солнечных лучей и резких изменений температуры, давления и напряжения.

7.2 Кондиционирование образцов для испытания

Перед измерениями испытуемые образцы кондиционируют в соответствии *с нормативным или техническим документом на материал* или способом, согласованным между заинтересованными сторонами.

Если нет других указаний, то до начала измерений образцы высушивают до постоянной массы. При этом условия сушки следует выбирать так, чтобы исключить старение или изменение степени кристалличности образцов.

Примечание — В зависимости от типа материала и его термической предыстории способы подготовки и кондиционирования пробы и испытуемых образцов могут значительно повлиять на результаты испытания.

8 Калибровка

8.1 Общие положения

Перед вводом в эксплуатацию нового прибора или после замены или модификации его основных частей, а также после очистки измерительной ячейки нагреванием при повышенной температуре прибор ДСК следует откалибровать хотя бы по температуре и теплоте. Для измерения теплоемкости может потребоваться дополнительная калибровка по тепловому потоку. Повторную калибровку прибора следует выполнять регулярно через определенные интервалы времени, например, если прибор применяют для контроля качества продукции.

Примечание — Часто процедура калибровки предусмотрена программным обеспечением прибора и таким образом частично автоматизирована.

Повторную калибровку прибора необходимо проводить каждый раз после существенного изменения условий испытания. При необходимости можно проводить более частую калибровку.

На калибровку влияют:

- тип используемого прибора ДСК и стабильность его параметров;
- скорость нагревания и охлаждения;
- тип используемой системы охлаждения;
- тип газа для продувки и его скорость;
- тип используемых тиглей, их размеры и положение в держателе тиглей;
- положение испытуемого образца в тигле;
- масса и размер частиц испытуемого образца;
- термический контакт между тиглем для образца и держателем тигля.

В связи с этим рекомендуется указывать фактические условия, при которых будут проводиться испытания, настолько точно, насколько это возможно, и выполнять калибровку при тех же условиях. Компьютеризированные приборы ДСК могут проводить автоматическую коррекцию некоторых факторов, приводящих к ошибкам.

Калибровку проводят с использованием таких же тиглей, из такого же материала, как и при последующих измерениях. Продувку осуществляют тем же газом и с той же скоростью.

Для предотвращения взаимодействия между эталонными материалами и тиглями эталонные материалы нагревают до температуры, превышающей температуру перехода на 10 °С — 15 °С.

Сразу после проведения измерения образцы желательно охладить ниже температуры перехода, чтобы вернуть их в первоначальное состояние.

Для обычных измерений достаточно использовать методы калибровки, установленные в 8.2 — 8.5. Для более точных измерений можно использовать методы калибровки, установленные в приложениях А и В.

8.2 Эталонные материалы

Для осуществления калибровок рекомендуется использовать сертифицированные эталонные материалы. Используемые при калибровках значения температуры T_{cal}, теплоты превращения ΔQ_{cal}, и удельной теплоемкости $c_{p,cal}$ должны совпадать со значениями, указанными в прилагаемом к эталонному материалу сертификате.

При отсутствии сертифицированных характеристик следует использовать значения, указанные в таблицах С.1 — С.3 (приложение С). Дополнительно для калибровки можно использовать материалы с известными теплофизическими свойствами. Эталонные материалы не должны взаимодействовать с материалом тиглей и газом для продувки (приложение D).

При проведении калибровки каждый раз используют новый эталонный образец. Оксидную пленку с поверхности эталонного материала удаляют, делая, например, свежий разрез. Для улучшения повторяемости результатов желательно, чтобы эталонный материал занимал в тигле одно и то же положение.

Во избежание недостоверных результатов или повреждения держателя тиглей следует использовать такое сочетание эталонного материала и материала тигля, которое не оказывает влияния на температуру плавления (приложение D). Не следует использовать сочетания, которые могут привести к растворению материала тигля.

8.3 Калибровка по температуре

8.3.1 Общие положения

Калибровка заключается в установлении связи между температурой, измеряемой прибором, T_{meas} и температурой перехода эталонного материала T_{cal}: $T_{cal} = T_{meas} + \Delta T_{corr}$, где ΔT_{corr} — температурная поправка.

Эталонные материалы, не указанные в приложении С, можно использовать с целью калибровки только для переходов первого порядка, например плавления чистых веществ.

Примечание — Информация о температурах переходов содержится в сертификатах, прилагаемых к эталонным материалам, а также в авторитетных литературных источниках.

С помощью эталонных материалов, перечисленных в приложении С, калибровка по температуре может быть выполнена только в режиме нагревания. Однако должным образом калиброванные приборы, дающие надежные результаты в режиме нагревания, могут не давать таких же результатов в режиме охлаждения из-за возникающего переохлаждения вещества во время рассматриваемого перехода. Совпадение температурной шкалы при нагревании и охлаждении может быть проверено с помощью веществ, которые не переохлаждаются, например жидких кристаллов.

8.3.2 Методика проведения калибровки

В данной методике описаны минимальные требования к проведению калибровки по температуре.

Выбирают не менее двух эталонных материалов, соответствующих требуемому диапазону температур, и взвешивают их в алюминиевых тиглях желательно с оксидированной поверхностью.

После плавления и рекристаллизации каждого эталонного образца проводят нагрев, регистрируя пик плавления. Охлаждение и нагрев проводят со скоростью, которая будет использована в последующих измерениях.

Для каждого измеренного пика плавления определяют экстраполированную температуру начала пика $T_{ei,m}$ (рисунок 2), используя интерполированную условную базовую линию, проведенную между началом и окончанием пика.

Вычитая экстраполированную температуру начала пика $T^{i}_{ei,m}$ из истинной температуры перехода T^{i}_{cal} для каждого эталонного материала i, получают температурную поправку ΔT^{i}_{corr}

$$\Delta T^{i}_{corr} = T^{i}_{cal} - T^{i}_{ei,m}. \quad (6)$$

Затем корректируют температурную шкалу прибора, используя линейную интерполяцию температурной поправки в пределах температурного диапазона, покрываемого эталонными материалами, в соответствии с формулой

$$\Delta T_{corr}(T) = \Delta T^{1}_{corr} + (\Delta T^{2}_{corr} - \Delta T^{1}_{corr}) \frac{T - T^{1}_{cal}}{T^{2}_{cal} - T^{1}_{cal}}, \quad (7)$$

где ΔT^{1}_{corr}, ΔT^{2}_{corr} — температурные поправки для двух эталонных материалов;

T^{1}_{cal}, T^{2}_{cal} — истинные значения температур перехода двух эталонных материалов.

Чтобы свести к минимуму ошибки, вызванные отклонением от линейной зависимости температурной поправки от температуры, рекомендуется уменьшить диапазон температур, покрываемый двумя эталонными материалами. Для больших диапазонов температуры следует использовать более двух эталонных материалов.

Примечания

1 При использовании более двух эталонных материалов может потребоваться полиноминальная интерполяция.

2 В некоторых приборах возможна автоматическая коррекция температуры.

Данный способ калибровки зависит от скорости нагревания и должен выполняться для каждой скорости нагревания.

8.3.3 Точность калибровки

Точность данной калибровки может быть лучше ± 0,8 К при условии, что разность температур плавления эталонных материалов не превышает 50 К и зависимость ΔT_{corr} от T линейна. При

большей разности температур и значительных отклонениях от линейности точность калибровки ухудшается [1], [2].

Более точный способ калибровки по температуре, учитывающий влияние скорости нагрева, приведен в приложении А.

8.4 Калибровка по теплоте

8.4.1 Общие положения

Данная калибровка устанавливает соотношение между измеренной прибором теплотой $\Delta Q_m \left(\Delta Q_m = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dQ}{dt} dt \right)$, пропорциональной площади, ограниченной ДСК-кривой и условной базовой линией, и истинной теплотой ΔQ_{tr}, поглощенной или выделенной образцом в результате какого-либо превращения, устанавливая равенство $\Delta Q_{tr} = K_Q(T) \cdot \Delta Q_m$, в котором $K_Q(T)$ — калибровочный коэффициент, зависящий от температуры.

Для эталонных материалов $\Delta Q_{tr} = \Delta Q_{cal}$.

8.4.2 Методика проведения калибровки

В данной методике описаны минимальные требования к процедуре проведения калибровки по теплоте.

При калибровке по теплоте проводят такие же измерения, как и при калибровке по температуре.

Нагревание проводят для одного материала, предпочтительно индия.

Проводят линейную условную базовую линию (см. рисунок 1) и по площади между кривой ДСК и условной базовой линией вычисляют удельную теплоту плавления по формуле

$$\Delta q_m = \frac{1}{m} \cdot \frac{60}{\beta} \int_{T_{i,m}}^{T_{f,m}} \frac{d(\Delta Q)}{dt} dT, \quad (8)$$

где Δq_m — удельное изменение теплоты плавления, $\Delta Q_m/m$;

m — масса эталонного образца;

β — скорость нагревания;

$\frac{d(\Delta Q)}{dt}$ — разница тепловых потоков между кривой ДСК и условной базовой линией;

T — температура эталонного образца.

Калибровочный коэффициент K_Q получают делением истинной удельной теплоты превращения эталонного материала Δq_{cal} на измеренную удельную теплоту превращения Δq_m

$$K_Q = \Delta q_{cal} / \Delta q_m. \quad (9)$$

8.4.3 Точность калибровки

Точность данного метода при использовании индия может быть не более ± 2,5 %. Калибровочный коэффициент зависит от массы и теплопроводности образца, от скорости нагрева, формы пика плавления и температуры, поэтому возможно ухудшение точности до ± 10 % и более [1], [2].

Более точный способ калибровки по теплоте приведен в приложении В.

8.5 Калибровка по тепловому потоку

8.5.1 Общие положения

Данная калибровка устанавливает соотношение между измеренным прибором тепловым потоком $(d\Delta Q/dt)_m$ и истинным тепловым потоком $(dQ/dt)_{tr}$, т. е. теплотой, поглощаемой образцом с теплоемкостью c_p при скорости нагрева β и массе образца m

$$(dQ/dt)_{tr} = \frac{c_p \beta m}{60}. \quad (10)$$

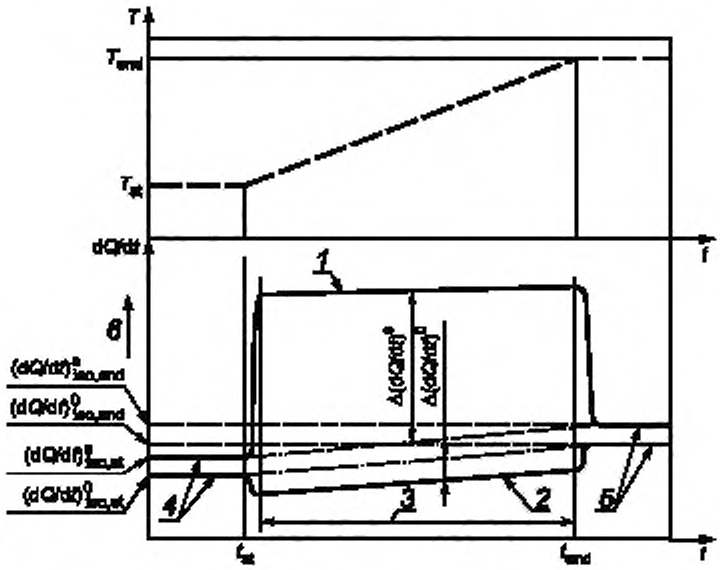
При калибровке устанавливается соотношение $(dQ/dt)_{tr} = K_{(dQ/dt)}(T) \cdot (dQ/dt)_m$, в котором $K_{(dQ/dt)}(T)$ — зависящий от температуры калибровочный коэффициент.

Калибровку по тепловому потоку выполняют для измерения удельной теплоемкости и изменения удельной теплоемкости при температуре стеклования T_g.

Для эталонных материалов $(dQ/dt)_{tr} = (dQ/dt)_{cal}$.

8.5.2 Методика проведения калибровки

Калибровку по тепловому потоку можно выполнять с помощью корунда (синтетического сапфира) или другого материала, для которого имеются надежные данные о теплоемкости в исследуемом температурном диапазоне. Теплоемкость сапфира приведена в приложении С.



1 — опыт с эталонным образцом; *2* — опыт с пустым тиглем, *3* — квазистационарная стадия; *4* — начальная изотермическая стадия; *5* — конечная изотермическая стадия; *T* — температура; *dQ/dt* — тепловой поток; *t* — время, *6* — *направление эндотермического эффекта*

Рисунок 5 — Кривые ДСК для калибровки по тепловому потоку

Массу эталонного образца следует выбирать таким образом, чтобы его теплоемкость была близка к теплоемкости испытуемого образца. Используют тигли такого же типа и такой же массы, как для измерений с пустыми тиглями и с эталонными образцами.

Проводить испытания эталонных образцов и пустых тиглей следует по одной и той же температурной программе, включающей три стадии (рисунок 5):

- начальную изотермическую стадию для испытания эталонного образца $(dQ/dt)^s_{iso,st}$, и опыта с пустыми тиглями $(dQ/dt)^0_{iso,st}$;
- стадию динамического нагревания (оптимальная скорость нагрева — 10 К/мин, продолжительность — 10 — 30 мин) для испытания эталонного образца $(dQ/dt)^s$ и опыта с пустыми тиглями $(dQ/dt)^0$;
- конечную изотермическую стадию для испытания эталонного образца $(dQ/dt)^s_{iso,end}$ и опыта с пустыми тиглями $(dQ/dt)^0_{iso,end}$.

Изотермические стадии должны быть достаточно продолжительными (от 2 до 5 мин), чтобы обеспечить достижение квазистационарного состояния.

В квазистационарном динамическом интервале соответствующие значения тепловых потоков, измеренные для эталонного образца и пустого тигля, оценивают в соответствии с формулой (11) и отслеживают в зависимости от температуры для получения калибровочной функции $K_{(dQ/dt)}(T)$

$$K_{(dQ/dt)}(T) = \frac{c_p^{cal}(T) \cdot \beta \cdot m_{cal} + c_p^{cr}(T) \cdot \beta \cdot (m_s - m_t)}{60 \left\langle \left[\left(\frac{dQ}{dt}\right)^s - \left[\left(\frac{dQ}{dt}\right)^s_{iso,st} + \frac{\left(\frac{dQ}{dt}\right)^s_{iso,end} - \left(\frac{dQ}{dt}\right)^s_{iso,st}}{t_{end} - t_{st}} (t - t_{st}) \right] \right] - \left[\left(\frac{dQ}{dt}\right)^0 - \left[\left(\frac{dQ}{dt}\right)^0_{iso,st} + \frac{\left(\frac{dQ}{dt}\right)^0_{iso,end} - \left(\frac{dQ}{dt}\right)^0_{iso,st}}{t_{end} - t_{st}} (t - t_{st}) \right] \right] \right\rangle} \quad (11)$$

где c_p^{cal}, c_p^{cr} — удельная теплоемкость эталонного материала и материала тигля соответственно;

β — скорость нагревания;

m_{cal}, m_s, m_r — масса эталонного образца, масса тигля для образца и масса эталонного тигля соответственно.

Из рисунка 5 следует, что формулу (11) можно упростить следующим образом:

$$K_{(dQ/dt)}(T) = \frac{c_p^{cal}(T)\beta m_{cal} + c_p^{cr}(T)\beta(m_s - m_r)}{60\left[\Delta(dQ/dt)^s - \Delta(dQ/dt)^0\right]}. \quad (12)$$

9 Проведение испытания

9.1 Установка параметров прибора

9.1.1 Включение

Для выхода прибора ДСК на режим его включают не менее чем за 1 ч до проведения калибровки или испытания.

9.1.2 Газ для продувки

Если нет других указаний, измерения выполняют с продувкой прибора инертным газом (гелием или аргоном) или азотом. Калибровку прибора проводят с использованием того же газа, что и при последующих измерениях.

9.1.3 Условия проведения испытаний

Условия проведения испытаний (например, скорость нагревания, масса испытуемого образца) зависят от типа исследуемого термического эффекта и описаны *в соответствующих нормативных документах на конкретные методы*. Могут быть использованы и другие условия испытаний, указанные *в соответствующих нормативных или технических документах на материал или согласованные заинтересованными сторонами*.

9.1.4 Построение базовой линии

Пустые тигли одинаковой номинальной массой помещают в держатели тиглей для испытуемого образца и эталонного тигля. Задают условия проведения испытаний, которые будут использованы при фактических испытаниях. Зарегистрированная кривая ДСК (например, базовая линия прибора) должна быть близка к прямой линии в заданном интервале температур. Если наблюдается значительная кривизна базовой линии, проверяют чистоту держателя тиглей.

Примечание — Для компьютеризированных приборов остаточная кривизна может быть исправлена вычитанием из кривой ДСК базовой линии прибора.

Если не удается получить достаточно прямую линию, регистрируют кривую ДСК, предварительно убедившись в ее воспроизводимости.

9.2 Загрузка испытуемых образцов в тигли

9.2.1 Общие положения

Образцы следует брать пинцетом или руками в перчатках.

9.2.2 Выбор тиглей

Используют только чистые тигли соответствующего объема из пригодного для предстоящих измерений материала.

Кроме некоторых особых испытаний для получения количественных данных, чаще всего используют закрытые вентилируемые тигли, обеспечивающие достаточный контакт с продуваемым газом. В процессе загрузки и закрытия следует исключить деформирование тиглей; следует также обеспечить хороший контакт между образцом и держателем тиглей.

Используют два тигля: один — для испытуемого образца и другой (обычно пустой) — в качестве эталонного.

9.2.3 Взвешивание тигля для образца

Тигель для испытуемого образца взвешивают с крышкой, результат взвешивания (мг) записывают с точностью до второго десятичного знака.

9.2.4 Загрузка испытуемого образца

Испытуемый образец помещают в тигель для образца. Масса образца зависит от того, какой тепловой эффект предполагается измерять, и установлена *в нормативных документах на конкретные методы испытания*.

Примечание — При исследовании превращений и реакций наполненных или армированных материалов за массу образца принимают массу полимерной фракции, приводящей к этим тепловым эффектам.

При необходимости для получения представительного испытуемого образца пробу материала гомогенизируют.

9.2.5 Определение массы испытуемого образца

Взвешивают тигель с образцом и по разности масс тигля с образцом и пустого тигля, определенной по 9.2.3, вычисляют массу образца.

Если испытуемый образец содержит летучие продукты, их следует удалить соответствующим кондиционированием, однако кондиционирование может изменить образец вследствие химических реакций, старения, изменения структуры или степени кристалличности. Если летучие продукты являются важной составной частью испытуемого образца, следует использовать газонепроницаемые, герметичные тигли или прибор ДСК высокого давления.

9.3 Установка тиглей

Для предотвращения конденсации влаги снаружи или внутри тиглей тигли устанавливают в измерительную ячейку при температуре окружающей среды или незначительно более высокой температуре, но не более 50 °С. Если тигли не загружают автоматически, то используют пинцет или другой подходящий инструмент, проверяя, имеется ли достаточный контакт между тиглями и держателями тиглей. Прикасаться к тиглям следует только руками в перчатках. После загрузки тиглей измерительную ячейку закрывают.

9.4 Выполнение измерений

9.4.1 Общие положения

При температурах и времени, близких к начальным, надежные данные не могут быть получены в связи с переходными процессами, которые происходят в начальный период испытаний. Влияние таких переходных процессов тем больше, чем выше скорость нагревания или охлаждения.

9.4.2 Режим сканирования

9.4.2.1 Подготовка прибора

Запускают программу прибора и устанавливают параметры для выполнения необходимого термического сканирования. Можно использовать два типа программ: непрерывное или ступенчатое нагревание или охлаждение.

9.4.2.2 Выполнение измерений

Запускают исполнение температурной программы и регистрируют тепловые изменения для их последующей оценки.

В связи с тем, что на результаты ДСК значительно влияет термическая предыстория и структура образца, рекомендуется выполнять два нагрева или охлаждения. Первый нагрев отражает состояние поставки материала, при этом нагрев проводят до температуры плавления или температуры стеклования, при которых материал достигает равновесного термического состояния. Второй нагрев проводят после охлаждения образца с определенной скоростью, при этом удаляется термическая предыстория материала, что позволяет сравнивать свойства материала. Промежуточное охлаждение дает информацию о зародышеобразовании и кристаллизации материала (см. приложение Е).

Для реакционноспособных систем в зависимости от степени отверждения последующие нагревы дают информацию об отвержденном или частично отвержденном материале.

9.4.2.3 Выгрузка тигля с образцом

После завершения измерений доводят температуру держателя тиглей до начальной и извлекают из него тигель с образцом.

9.4.2.4 Обработка результатов

Обработку результатов испытаний проводят в соответствии с инструкцией изготовителя прибора с учетом полученных тепловых эффектов.

9.4.3 Изотермический режим

9.4.3.1 Общие положения

В зависимости от типа используемого прибора возможны два варианта изотермических измерений — с загрузкой образца при температуре окружающей среды или при другой установленной температуре.

9.4.3.2 Загрузка образца при температуре окружающей среды

9.4.3.2.1 Загрузка тиглей

Установку тигля с испытуемым образцом и эталонного тигля в держатель тиглей проводят при температуре окружающей среды или незначительно более высокой, но не более 50 °С, после чего как можно быстрее доводят температуру прибора до заданной начальной температуры.

9.4.3.2.2 Выполнение измерений

Поддерживая заданную температуру, записывают кривую ДСК как функцию времени. Измерение продолжают в этих же условиях в течение не менее 5 мин после того, как завершится эндотермическая или экзотермическая реакция (переход) и базовая линия достигнет устойчивого состояния. Регистрируют данные о тепловых потоках для последующей обработки.

9.4.3.2.3 Выгрузка тигля с образцом

После завершения измерений доводят температуру держателя тиглей до начальной и извлекают из него тигель с образцом.

9.4.3.2.4 Обработка результатов

Обработку результатов испытаний проводят в соответствии с инструкцией изготовителя прибора с учетом полученных тепловых эффектов.

9.4.3.3 Загрузка испытуемого образца при температуре, отличной от температуры окружающей среды

9.4.3.3.1 Подготовка прибора

Задают необходимую температуру измерений и ожидают выхода прибора на режим.

9.4.3.3.2 Загрузка испытуемого образца и выполнение измерений

Тигель с испытуемым образцом и эталонный тигель помещают в держатель тиглей при установленной температуре и сразу же начинают запись кривой ДСК в зависимости от времени. Измерение продолжают в этих же условиях в течение не менее 5 мин после того, как завершится эндотермическая или экзотермическая реакция (переход) и базовая линия достигнет устойчивого состояния.

9.4.3.3. Выгрузка тигля с образцом

После завершения измерений температуру держателя тиглей доводят до начальной температуры и извлекают из него тигель с образцом.

9.4.3.3.4 Обработка результатов

Обработку результатов испытаний проводят в соответствии с инструкцией изготовителя прибора с учетом полученных тепловых эффектов.

9.5 Проверки после окончания испытания

9.5.1 Проверка потери массы

После испытания тигель с испытуемым образцом взвешивают повторно. Уменьшение массы могло создать дополнительный тепловой эффект или изменить положение базовой линии прибора.

9.5.2 Осмотр образцов для испытания

Если предполагают, что произошло какое-либо химическое изменение, тигель с образцом открывают и внимательно осматривают образец. Поврежденные тигли не используют для дальнейших измерений. Повторно использовать тигли не рекомендуется, однако в исключительных случаях, когда было однозначно установлено, что никакого взаимодействия между образцом и тиглем не произошло, никакого остаточного загрязнения после удаления образца не осталось и тигель не поврежден, допускается использовать его повторно. О повторном использовании тигля следует указать в протоколе испытаний.

9.5.3 Проверка тиглей и держателя тиглей

Тигель для образца осматривают, отмечая, имеется ли какое-либо изменение положения его в держателе тиглей, деформация или перелив образца через край. Если любое из таких изменений произошло, измерение повторяют.

Если держатель тиглей загрязнен образцом или конденсатом летучих продуктов, следует очистить его в соответствии с инструкциями изготовителя и повторно откалибровать.

10 Протокол испытания

В протоколе испытания указывают:

a) ссылку на *конкретный нормативный документ на метод испытания;*

b) информацию, необходимую для полной идентификации испытанного материала;

c) тип использованного ДСК прибора (по тепловому потоку или с компенсацией мощности), модель прибора и фирму-изготовителя;

d) тип и материал использованных тиглей, при необходимости, массу каждого тигля;

e) тип газа для продувки, степень его очистки и скорость продувки;

f) характеристику использованной калибровки (обычная или расширенная) и подробное описание эталонных материалов, включая источник, массу и другие свойства, важные для калибровки;

g) подробное описание отбора пробы, приготовления и кондиционирования испытуемого образца, если требуется;

h) форму и размер испытуемого образца;

i) массу испытуемого образца,

j) термическую предысторию материала и испытуемого образца;

k) температурные параметры программы, включая время и температуру изотермических стадий и скорость нагревания;

l) изменение массы испытуемого образца (если наблюдается);

m) результаты испытания, включая полученные кривые ДСК;

n) любую дополнительную информацию, включая детали любых отклонений от методики настоящего стандарта и любые не установленные *соответствующим нормативным документом на конкретный метод испытания* действия, которые могли повлиять на результаты;

o) дату проведения испытания.

Приложение А
(обязательное)

Расширенная высокоточная калибровка по температуре [2]

Расширенную калибровку по температуре следует использовать, если требуется хотя бы одно из нижеперечисленного:

- точность лучше чем ± 0,8 К в диапазоне температур 50 К;
- учет эффекта скорости нагрева при калибровке;
- учет влияния массы испытуемого образца при калибровке.

Используют не менее трех различных эталонных материалов, покрывающих требуемый диапазон температур. Взвешивают в тиглях по два образца каждого материала. Масса *m* эталонных образцов — примерно 3 и 10 мг. Рекомендуется использовать алюминиевые тигли с оксидированной поверхностью.

Образцы нагревают до плавления и охлаждают до кристаллизации, затем снова нагревают с той же скоростью, при нагреве регистрируют пик плавления. Эту процедуру повторяют для всех взвешенных образцов при скоростях нагрева и охлаждения (β) 1; 5; 10 и 20 К/мин.

Для каждого пика плавления определяют экстраполированную температуру начала пика $T_{ei,on}$ (рисунок 2), проводя интерполированную условную базовую линию между началом и окончанием пика.

Для каждого эталонного материала и каждого образца (3 и 10 мг) наносят на график экстраполированную температуру начала пика плавления в зависимости от скорости нагревания и экстраполируют полученную прямую линию к скорости нагревания β = 0 К/мин (рисунок А.1).

Вычитая экстраполированную температуру начала пика $T_{ei,on}$, (β = 0) из истинной температуры перехода T_{ei} (рисунок А.1), определяют температурную поправку $\Delta T_{corr}(T_{ei}, m)$

$$\Delta T_{corr}(T_{ei}, m) = T_{ei} - T_{ei,on}(\beta = 0). \quad (A.1)$$

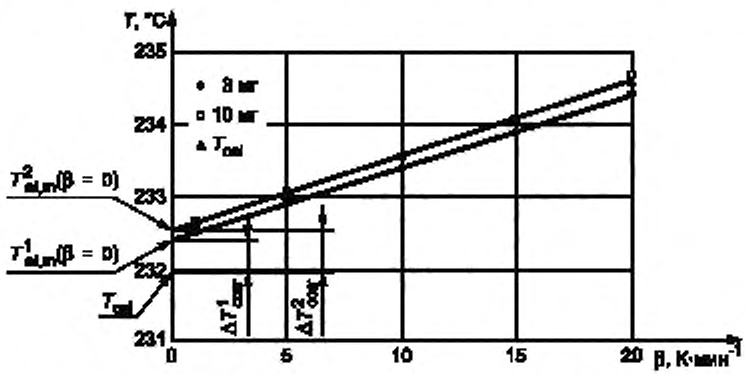
Строят график зависимости полученных температурных поправок от экстраполированных температур начала пика плавления $T_{ei,on}(\beta = 0)$. Получают зависимость температурной поправки от температуры (рисунок А.2)

$$\Delta T_{corr}(T,m) = f[T_{ei} - T_{ei,on}(T_{ei}, m, \beta = 0)]. \quad (A.2)$$

Примечание — В некоторых моделях приборов ДСК предусмотрена автоматическая коррекция температуры в зависимости от скорости нагрева и/или температуры.

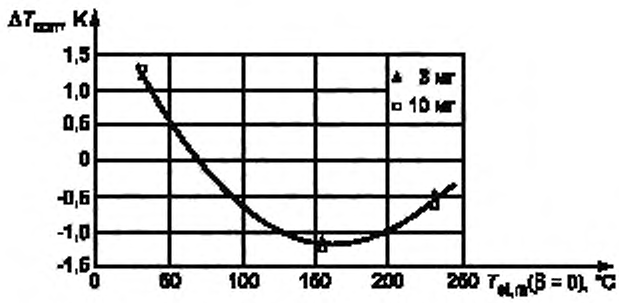
Если требуется более широкий температурный интервал, рекомендуется использовать более трех эталонных материалов.

Ожидаемая точность данной калибровки по температуре лучше чем ± 0,3 К в интервале температур от 25 °С до 330 °С по [3].



T — температура; β — скорость нагрева; T_{ei} — истинная температура перехода эталонного материала (олова); $T_{ei,on}(\beta = 0) > T^2_{ei,on}(\beta = 0)$ — температура начала пика плавления, экстраполированная к нулевой скорости нагрева для образцов массой 3 и 10 мг соответственно; ΔT^1_{corr}, ΔT^2_{corr} — температурная поправка для образцов массой 3 и 10 мг соответственно

Рисунок А.1 — Определение температурной поправки из графика зависимости экстраполированной температуры начала пика плавления от скорости нагрева при использовании для калибровки олова



ΔT_{corr} — температурная поправка; $T_{onset}(\beta = 0)$ — температура начала пика плавления эталонного материала, экстраполированная к нулевой скорости нагрева

Рисунок А.2 — Калибровочная кривая по температуре, полученная с использованием галлия, индия и олова

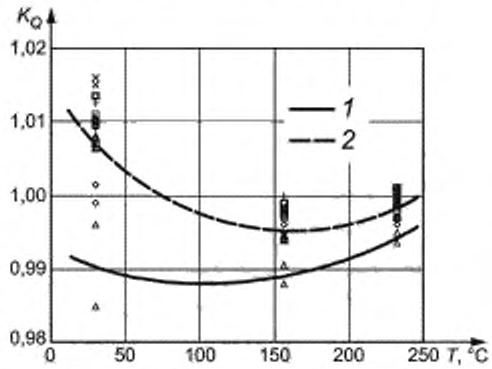
Приложение В
(обязательное)

Расширенная высокоточная калибровка по теплоте

Расширенную высокоточную калибровку по теплоте проводят, если требуется хотя бы одно из нижеперечисленного:

- точность лучше чем ± 2 %;
- учет эффекта скорости нагрева при калибровке;
- учет влияния массы испытуемого образца при калибровке.

Для каждого пика плавления, полученного, как указано в приложении А, чертят линейную условную базовую линию (рисунок 1 настоящего стандарта) и определяют удельную теплоту плавления по площади между кривой ДСК и условной базовой линией, используя формулу (8) (8.4.2 настоящего стандарта). На рисунке В.1 показаны калибровки по теплоте, полученные с использованием галлия, индия и олова.



▵ – 3 мг/1 К/мин; ◇ – 3 мг/5 К/мин; ▫ – 3 мг/10 К/мин; × – 3 мг/20 К/мин;
▲ – 10 мг/1 К/мин; ○ – 10 мг/5 К/мин; ■ – 10 мг/10 К/мин; + – 10 мг/20 К/мин

K_Q — калибровочный коэффициент для теплоты, зависящий от эталонного материала, массы образца и скорости нагрева; T — температура; *1* — калибровочная кривая для образца массой 3 мг при скорости нагрева 1 К/мин. *2* — калибровочная кривая для образца массой 10 мг при скорости нагрева 1 К/мин

Рисунок В.1 — Калибровочные кривые по теплоте, полученные с использованием галлия, индия и олова

Калибровочные коэффициенты K_c для каждого эталонного материала получают делением истинной удельной теплоты перехода Δq_{cal} на измеренное значение удельной теплоты перехода Δq_m соответствующего материала

$$K_Q(T_{cal},m,\beta) = \Delta q_{cal}/\Delta q_m(T_{cal},m,\beta), \quad (B.1)$$

где T_{cal} — истинная температура перехода эталонного материала.

Для получения калибровочной функции строят зависимость калибровочных коэффициентов от температуры (рисунок В.1):

$$K_Q(T,m,\beta) = f[\Delta q_{cal}/\Delta q_m(T_{cal},m,\beta)]. \quad (B.2)$$

Если влияние скорости нагрева и массы образца достаточно велико, эти зависимости определяют дополнительно. Ожидается, что точность данной методики будет лучше чем ± 0,5 % по [4].

Приложение С
(справочное)

Рекомендуемые эталонные материалы

Таблица С.1 — Температура, теплота и тип перехода различных материалов, рекомендуемых для калибровки по [4], [5]

Материал	Температура перехода, °С	Теплота перехода, Дж · г$^{-1}$	Тип перехода	Примечание
Циклопентан	– 155,77	69,60	Твердое — твердое	Измерения проводят только в герметично закрытых тиглях. Вводят в виде жидкости и повторно взвешивают для определения массы
Циклопентан	– 135,09	4,91	Твердое — твердое	
Циклопентан	– 93,43	8,63	Твердое — жидкое	
Вода	0,00	—	Твердое — жидкое	Не пригодна для калибровок по теплоте
Галлий	29,76	79,88	Твердое — жидкое	Расплав реагирует с алюминием. Следует учитывать сильное переохлаждение
Индий	156,60	28,62	Твердое — жидкое	—
Олово	231,93	60,40	Твердое — жидкое	Расплав реагирует с алюминием
Висмут	(271,40)	53,84	Твердое — жидкое	Расплав реагирует с алюминием. Не подходит для калибровки по температуре
Свинец	327,46	—	Твердое — жидкое	Не подходит для калибровки по теплоте
Цинк	419,53	—	Твердое — жидкое	Не подходит для калибровки по теплоте
Сульфат лития	578,28	228,1	Твердое — твердое	Безводная соль гигроскопична: берут навеску $Li_2SO_4 \cdot H_2O$. Дегидратация начинается при 110 °С с оживленным движением частиц в тигле. Высокая упругость паров воды (не использовать в герметично закрытых тиглях). Повторно взвешивают после измерения для определения массы
Алюминий	660,32	398,1	Твердое — жидкое	Расплав реагирует с платиной

О других эталонных материалах смотрите в рекомендациях ICTAC[1], GEFTA[2] и NIST[3].

Сертифицированные эталонные материалы можно приобрести в национальных институтах метрологии (например, LGC, PTB, NIST, LNE, NMIJ), у производителей оборудования, а также у надежных поставщиков.

Эталонные материалы, которые взаимодействуют или могут взаимодействовать с материалом тигля, повторно не используют.

[1] Международная конфедерация по термическому анализу и калориметрии (ICTAC) gost.e-ecolog.ru
[2] Ассоциация термического анализа (GEFTA) gost.e-ecolog.ru
[3] Национальный институт стандартов и технологии (NIST) gost.e-ecolog.ru

Таблица С.2 — Материалы, рекомендуемые для калибровки по тепловому потоку по [4], [6]

Материал	Температурный диапазон, К	Теплоемкость $c_p(T)$, Дж · г$^{-1}$ · К$^{-1}$	Относительная погрешность по [6], %	Примечание
Корунд (α - Al_2O_3) (синтетический сапфир)	70 – 300	$\sum_{i=0}^{7} a_i T^i$	0,4 – 0,1	Нет ограничений по материалам тигля для температур ниже температуры плавления
	290 – 2250	$\sum_{i=0}^{7} b_i T^i$	0,1 – 0,2	
Медь (Cu)	20,0 – 97,5	$\sum_{i=0}^{8} c_i T^i$	0,1	Не содержит кислород, высокая проводимость. Нет ограничений по материалам тигля для температур ниже температуры плавления
	97,5 – 320,0	$\sum_{i=0}^{4} d_i T^i$	0,1	
Примечание — T — температура, К; a, b, c, d — коэффициенты полиномиальной аппроксимации (см. таблицу С.3).				

Таблица С.3 — Коэффициенты полиномиальной аппроксимации в таблице С.2 для теплоемкости материалов, используемых для калибровки по тепловому потоку по [4], [6]

i	a	b	c	d
0	$3{,}63245 \cdot 10^{2}$	$-5{,}81126 \cdot 10^{1}$	$1{,}43745 \cdot 10^{2}$	$-1{,}63570 \cdot 10^{1}$
1	$-1{,}11472 \cdot 10^{-2}$	$8{,}25981 \cdot 10^{-2}$	$-1{,}21086 \cdot 10^{-3}$	$7{,}07745 \cdot 10^{-3}$
2	$-5{,}36683 \cdot 10^{-6}$	$-1{,}76767 \cdot 10^{-5}$	$-1{,}23305 \cdot 10^{-5}$	$-3{,}78932 \cdot 10^{-5}$
3	$5{,}96137 \cdot 10^{-7}$	$2{,}17663 \cdot 10^{-8}$	$4{,}20514 \cdot 10^{-8}$	$9{,}60753 \cdot 10^{-8}$
4	$-4{,}92923 \cdot 10^{-9}$	$-1{,}60541 \cdot 10^{-11}$	$-8{,}49738 \cdot 10^{-9}$	$-9{,}36151 \cdot 10^{-11}$
5	$1{,}83001 \cdot 10^{-11}$	$7{,}01732 \cdot 10^{-15}$	$6{,}71459 \cdot 10^{-13}$	
6	$-3{,}36754 \cdot 10^{-14}$	$-1{,}67621 \cdot 10^{-18}$	$-1{,}94071 \cdot 10^{-12}$	
7	$2{,}50251 \cdot 10^{-17}$	$1{,}68486 \cdot 10^{-22}$		

Таблица С.4 — Удельная теплоемкость корунда при температурах 290 К — 550 К (рассчитана с использованием данных таблиц С.2 и С.3)

Температура, К	Теплоемкость $c_p(T)$, Дж · г$^{-1}$ · К$^{-1}$
290	0,7583
300	0,7794
310	0,7995
320	0,8186
330	0,8368
340	0,8541
350	0,8706
360	0,8863
370	0,9012
380	0,9154
390	0,9290
400	0,9419
410	0,9541
420	0,9658
430	0,9769
440	0,9875
450	0,9976
460	1,0072
470	1,0164
480	1,0251
490	1,0335
500	1,0414
510	1,0490
520	1,0563
530	1,0632
540	1,0699
550	1,0762

Приложение D
(справочное)

Взаимодействие эталонных материалов с материалами тигля

Эталонные материалы, указанные в таблице С.1 (приложение С), могут образовывать смешанные фазы с некоторыми из материалов тиглей, применяемых в ДСК. В таких случаях расплавленный эталонный образец может растворять некоторые из материалов тигля, что может привести к непредсказуемому изменению точки плавления и/или разрушению тигля. В таблице D.1 представлены сочетания, для которых может наблюдаться взаимодействие, что следует из соответствующих фазовых диаграмм.

Таблица D.1 — Взаимодействие эталонных материалов с материалами тигля

Материал тигля	Эталонный материал								
	Циклопентан	Вода	Галлий	Индий	Олово	Свинец	Цинк	Сульфат лития	Алюминий
Корунд, Al_2O_3	◦	◦	+	+	+	+	+	+	+
Нитрид бора, BN	◦	◦	+	+	+	+	+	+	+
Графит, C	◦	◦	+	+	+	+	+	+	+
Силикатный	+	+	+	+	+	+	?	+	–
Кварц, SiO_2	+	+	+	+	+	+	+	+	–
Алюминий, Al	+	•	–	+	–	+	–	+	×
Алюминий окисленный	+	+	+	+	+	+	+	+	×
Серебро, Ag	+	+	–	–	–	–	–	?	–
Золото, Au	+	+	•	•	–	–	–	+	–
Никель, Ni	+	+	•	•	•	•	•	?	–
Железо, Fe	+	•	•	+	•	+	–	?	–
Нержавеющая сталь	+	+	•	+	•	+	–	?	–
Платина, Pt	+	+	•	•	–	–	–	+	–
Молибден, Mo	+	+	•	?	•	?	•	?	?
Тантал, Ta	+	+	?	+	?	?	?	+	–
Вольфрам, W	◦	◦	•	?	?	•	+	?	•

Примечание — В настоящей таблице приняты следующие сокращения:
+ — растворимости и влияния на температуру плавления не ожидается;
– — расплав растворяет материал тигля, что приводит к значительному изменению температуры плавления;
• — возможно частичное растворение и незначительное влияние на температуру плавления;
× — тигель плавится;
? — о взаимодействии неизвестно;
◦ — герметизация тигля может вызвать затруднения.

Не следует использовать сочетания, обозначенные в таблице D.1 как «–», поскольку растворение тигля может привести не только к ошибочной калибровке, но и повредить держатель тигля. Сочетание «+» предпочтительно. Обозначение «·» указывает на сочетания, для которых не ожидается значительного искажения температуры, однако следует обратить внимание на последствия частичного растворения материала тигля.

Как видно из таблицы D.1, существует минимум один материал тигля, совместимый со всеми рекомендованными эталонными материалами. При необходимости используемый для калибровок тигель может быть покрыт защитным слоем. Для этой цели идеально подходит оксид алюминия. На обычно используемые алюминиевые тигли этот защитный оксидный слой достаточной толщины можно нанести, нагревая тигли на воздухе при температуре примерно 570 °С.

Приложение Е
(справочное)

Общие рекомендации

Метод настоящего стандарта может быть применен для сравнительных испытаний полимерных материалов. Однако на полученные результаты часто влияют систематические ошибки, такие как неправильная калибровка, неправильная коррекция базовой линии или подготовка и кондиционирование образца. При анализе полимеров рекомендуется для сравнения анализировать также эталонные полимерные материалы (подобные обычно анализируемым). Это позволяет сравнивать данные, полученные в разных лабораториях, на разных приборах, в разное время испытаний, с разными способами подготовки, кондиционирования образцов и т. д.

Кроме тех случаев, когда исследуют разложение полимеров, не рекомендуется продолжать измерения при температурах выше температуры разложения полимера. Это разложение может вызвать загрязнение узла держателей образца при открытых или вентилируемых тиглях или привести к взрыву при использовании герметично уплотненных крышек тиглей.

В худшем случае узел держателей может быть разрушен. Кроме того, очень высокие температуры или протяженные интервалы сканирования могут вызвать изменение линейности калибровок, что приведет к ошибочным результатам.

Интерпретация кривой ДСК с несколькими пиками не вызывает затруднений, если эти пики не перекрываются. Гораздо чаще кривые ДСК имеют перекрывающиеся ступени и/или пики. Кривые такого типа являются следствием нескольких реакций и/или переходов, происходящих одновременно. В таких случаях единственным термическим свойством, которое может быть определено без использования сложных процедур разделения кривой, является суммарная теплота реакции и/или перехода, температура начала и экстраполированная температура начала первой реакции и/или перехода (хотя в случае полимеров с широким температурным интервалом плавления, достигающим 150 К, эти начальные температуры часто плохо определяются), экстраполированная конечная температура и температура окончания последней реакции или перехода, а также температура нескольких пиков. Идентифицировать каждую отдельную реакцию и/или переход только методом ДСК удается не всегда. В некоторых случаях для лучшего разделения этих превращений рекомендуется изменить скорость нагрева и/или охлаждения. Однако делать это надо с осторожностью, т. к. скорости нагрева и охлаждения могут существенно повлиять на характеристическую(ие) температуру(ы) при последующем шаге нагрева или охлаждения.

Для некоторых полимеров характерно наличие нескольких пиков на кривой ДСК при первом нагреве, а при втором нагреве — только одного. Обычно второму нагреву предшествует охлаждение, выполненное с той же скоростью, что и первый нагрев (например, 10 К/мин или 20 К/мин). Информация, полученная при первом нагреве, может указывать на термическую предысторию полимера (переработку, кондиционирование и приготовление образца для испытания). Поэтому при анализе полимеров желательно проводить три измерения ДСК: первый нагрев, затем охлаждение и окончательный второй нагрев, желательно с одной и той же скоростью. Применение такой методики в сочетании с регистрацией исходной массы образца и массы образца до и после второго нагрева может помочь в интерпретации наблюдаемых пиков. Для получения информации о термических свойствах материала без влияния термической предыстории материала следует использовать результаты второго нагрева. Для перехода твердая фаза — жидкость это означает, что на стадии охлаждения можно наблюдать процесс кристаллизации, а при втором нагреве — характерное для этого полимера плавление. Параметры стеклования можно оценить, также исключив термическую предысторию материала.

В случае выделения летучих продуктов в процессе нагрева испытуемого образца (разложение, испарение растворителя и т. д.) давление внутри герметично закрытого тигля может вызвать его деформацию, что приведет к нарушению теплообмена между образцом и измерительной системой. Во избежание подобных явлений следует использовать перфорированные крышки или специальные герметичные тигли.

Для исследования химических превращений, происходящих при облучении видимым или ультрафиолетовым светом, используют специальные фото-ДСК приборы.

Библиография

[1] CALLANAN, J.E, et al., NBS Spec. Publ. 260-99(1985)

[2] SCHUBNELL, M. T., Therm. Anal. Cal., 61 (2000), p. 91

[3] HÖHNE, G.W.H., et al., Thermochim. Acta, 160 (1990), p. 25

[4] SARGE, S.M., et al., J. Therm. Anal., 49 (1997), p. 1125

[5] CAMMENGA, H.K., et al., Temperature, heat and heat flow rate calibration of differential scanning calorimeters, Thermochim. Acta, 219 (1993), p. 333

[6] SARGE, S.M., et al., Thermochim. Acta, 247 (1994), p. 129

УДК 678.501.543:006.354 ОКС 83.080.01 ОКСТУ 2209

Ключевые слова: пластмассы, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термический анализ, прибор ДСК, эталонный материал, калибровка по тепловому потоку, калибровка по температуре, калибровка по теплоте, условия проведения испытаний, условия кондиционирования, калибровка прибора

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *Т.В. Серегиной*

Сдано в набор 05.05.2014. Подписано в печать 15.05.2014. Формат 60×84⅛ Гарнитура Ариал
Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2,80. Тираж 69 экз. Зак. 2052.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru