ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 57687— 2017 (ИСО 14322:2012)

ПЛАСТМАССЫ. ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ

Определение степени отверждения эпоксидных смол с применением дифференциальной сканирующей калориметрии

(ISO 14322:2012, MOD)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2017

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Автономной некоммерческой организацией «Центр нормирования, стандартизации и классификации композитов (АНО «Стандарткомпозит») Объединением юридических лиц «Союз производителей композитов» (Союзкомпозит) и на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии межгосударственного стандарта, указанного в пункте 4

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 20 сентября 2017 г. № 1179-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 14322:2012 «Пластмассы. Эпоксидные смолы. Определение степени образования поперечных связей эпоксидных смол с применением дифференциальной сканирующей калориметрии» (ISO 14322:2012 «Plastics — Epoxy resins — Determination of degree of crosslinking of crosslinked epoxy resins by differential scanning calorimetry», MOD) путем внесения уточнений, обусловленных необходимостью учета требований национальной стандартизации. При этом дополнительные слова (фразы, показатели, ссылки), включенные в текст стандарта для учета особенностей российской национальной стандартизации, выделены в тексте курсивом.

Настоящий стандарт дополнен приложением ДА для пояснения процедуры определения общей теплоты реакции.

Сведения о соответствии ссылочного национального стандарта международному стандарту, использованному в качестве ссылочного в примененном международном стандарте, приведены в дополнительном приложении ДБ.

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой указанного международного стандарта приведено в дополнительном приложении ДВ

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». 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 (www.gost.ru)

© Стандартинформ, 2017

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

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Термины и определения . . . 2
4 Сущность метода . . . 2
5 Материалы . . . 3
6 Средства измерения, аппаратура . . . 3
7 Проведение испытания . . . 3
8 Обработка результатов . . . 4
9 Прецизионность . . . 4
10 Протокол испытания . . . 5
Приложение А (справочное) Пример процедуры и типичных условий предварительного испытания . . 6
Приложение ДА (обязательное) Определение общей теплоты реакции . . . 7
Приложение ДБ (справочное) Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте . . . 9
Приложение ДВ (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта . . . 10

Поправка к ГОСТ Р 57687—2017 (ИСО 14322:2012) Пластмассы. Эпоксидные смолы. Определение степени отверждения эпоксидных смол с применением дифференциальной сканирующей калориметрии

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Раздел 10. Перечисление b)	эпоксидной смолы:	эпоксидной композиции:

(ИУС № 12 2019 г.)

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПЛАСТМАССЫ. ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ

Определение степени отверждения эпоксидных смол с применением дифференциальной сканирующей калориметрии

Plastics. Epoxy resins. Determination of degree of crosslinking of crosslinked epoxy resins by differential scanning calorimetry

Дата введения —2018—02—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения степени отверждения эпоксидных смол *в составе эпоксидных композиций* путем измерения тепла, выделяющегося при реакции отверждения эпоксидных смол, с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Настоящий метод применим для эпоксидных смол с низкой или средней скоростью отверждения. Для смол с высокой скоростью отверждения при температуре окружающей среды метод может оказаться непригодным.

Наличие в эпоксидной композиции легколетучих компонентов (например, растворителей) может привести к искажению результатов.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р ИСО 5725-2 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

ГОСТ Р 55134—2012 (ИСО 11357-1:2009) Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 1. Общие принципы

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 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.

Издание официальное

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ Р 55134, а также следующие термины с соответствующими определениями:

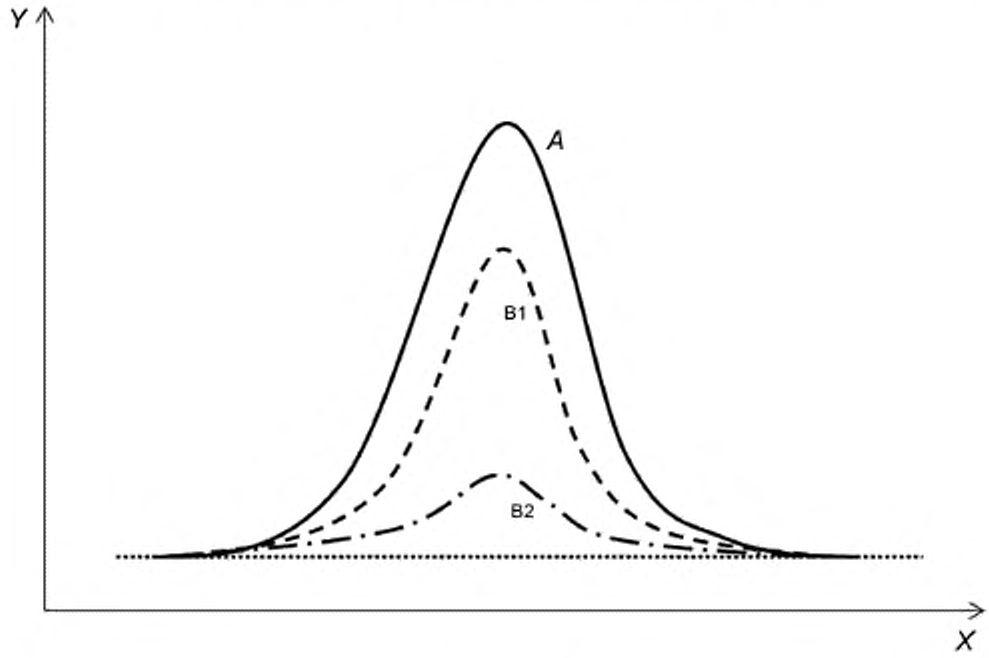
3.1 **степень отверждения** (degree of crosslinking): Величина (%), характеризующая степень протекания реакции отверждения эпоксидной смолы. Степень отверждения вычисляют по формуле (2).

3.2 **неотвержденная эпоксидная композиция** (uncrosslinked epoxy resin system): Композиция, образующаяся сразу же после смешивания эпоксидной смолы с отвердителем и/или катализатором до начала реакции отверждения.

3.3 **общая теплота реакции** (total heat of reaction): Общее количество тепла (Дж/г), выделяемое неотвержденной эпоксидной композицией в процессе полного протекания реакции отверждения; общую теплоту реакции определяют методом ДСК.

4 Сущность метода

Общую теплоту реакции измеряют методом ДСК на пробе, отобранной из неотвержденной эпоксидной композиции. На рисунке 1 приведен пример кривой ДСК (кривая *A*), полученной для такой пробы.



X — температура или время; Y — тепловой поток (экзотермический); B1 — пример незначительного отверждения до проведения ДСК, B2 — пример почти полного отверждения до проведения ДСК

Рисунок 1 — Примеры кривых ДСК

Затем определяют теплоту реакции еще непрореагировавших эпоксидных групп, измеряя теплоту реакции частично отвержденной эпоксидной композиции с тем же прибором ДСК, при тех же условиях. На рисунке 1 приведены примеры кривых, полученных для таких проб (кривые B1 и B2).

Степень отверждения частично отвержденной эпоксидной композиции определяют по отношению теплоты реакции этой композиции к общей теплоте реакции неотвержденной эпоксидной композиции [см. раздел 8, формула (2)].

Эпоксидные смолы значительно отличаются друг от друга по кинетике отверждения, что определяет ограничения в применении настоящего стандарта. Например, метод неприменим к эпоксидным смолам, у которых реакция отверждения протекает почти полностью до завершения подготовки пробы и проведения измерения ДСК. Для таких эпоксидных смол трудно определять общую теплоту реакции.

Поэтому для определения применимости настоящего стандарта к определенной эпоксидной композиции проводят предварительное испытание (см. 7.2).

5 Материалы

5.1 Эталонные материалы по ГОСТ Р 55134—2012, *раздел 8*.

Примечание — Обычно используют индий.

5.2 Эпоксидная композиция в соответствии с рецептурой:

5.2.1 эпоксидная смола в количестве, указанном в рецептуре;

5.2.2 отвердитель в количестве, указанном в рецептуре;

5.2.3 катализатор в количестве, указанном в рецептуре.

6 Средства измерения, аппаратура

6.1 Дифференциальный сканирующий калориметр со следующими характеристиками:

a) скорость нагрева — до 10 °С/мин;

b) автоматическая регистрация разницы тепловых потоков образца и эталонного материала;

c) измерение разницы тепловых потоков или энергии с точностью не менее ±1 %;

d) измерение разницы температуры испытуемого образца с точностью не менее ±0,1 °С;

e) рабочий диапазон температур — от 20 °С до 300 °С;

f) зависимость теплового потока от температуры для пустых тиглей (базовая линия при контрольном опыте) при заданной скорости нагрева должна иметь прямолинейный характер для исследуемого рабочего диапазона температур.

6.2 Устройство подачи газа, сконструированное таким образом, чтобы газ обдувал испытуемую пробу. Устройство должно быть оснащено расходомером, способным измерять и поддерживать постоянным расход газа в диапазоне от 10 до 50 $см^3$/мин.

Примечание — Наличие устройства подачи газа не является обязательным, но если оно есть, то вид газа и скорость его подачи указывают в протоколе.

6.3 Держатели образцов (тигли для пробы), изготовленные из теплопроводящего материала, стойкого к компонентам эпоксидной композиции.

6.4 Регистрирующее устройство для автоматической записи кривых ДСК.

6.5 Лабораторные весы с ценой деления *не более* 0,01 мг.

7 Проведение испытания

7.1 Калибровка

Калибровку проводят по ГОСТ Р 55134—2012, *раздел 8*.

7.2 Предварительное испытание

7.2.1 Метод, установленный настоящим стандартом, применяют к отверждаемым эпоксидным композициям, для которых получена удовлетворительная сходимость общей теплоты реакции двух проб, отобранных одновременно от одной и той же неотвержденной эпоксидной композиции и последовательно измеренных в одинаковых условиях на одном и том же приборе ДСК.

7.2.2 Компоненты эпоксидной композиции (эпоксидную смолу и другие ингредиенты) следует хорошо перемешать.

7.2.3 От полученной смеси сразу же отбирают пробу, помещают ее в предварительно взвешенный тигель прибора ДСК и взвешивают *(первая проба)*. Массу пробы, которая должна составлять от 10 до 20 мг, определяют по разности масс тигля с пробой и пустого тигля. Результат взвешивания в миллиграммах записывают с точностью до второго десятичного знака.

Примечание — В зависимости от чувствительности прибора и величины теплового эффекта реакции отверждения массу пробы допускается увеличивать до 30 мг.

7.2.4 Проводят определение общей теплоты реакции методом ДСК по заранее настроенной программе прибора ДСК. В программе должны быть заданы начальная и конечная температуры, скорость нагрева и время *или скорость* охлаждения.

Примечание — Начальная температура должна быть не менее чем на 30 °С ниже температуры начала реакции отверждения. Обычно используют скорость нагрева 10 °С/мин и конечную температуру 250 °С.

Общую теплоту реакции *для первой пробы* (H_{T1}) *определяют в соответствии с приложением А или используя программное обеспечение ДСК прибора.*

7.2.5 Сразу же после первого измерения прибор ДСК охлаждают со скоростью от 10 до 30 °С/мин.

7.2.6 Из смеси, приготовленной по 7.2.2, отбирают вторую пробу, как указано в 7.2.3, и проводят второе определение таким же образом, как и первое. Общую теплоту реакции для второй пробы (H_{T2}) *определяют в соответствии с приложением А или используя программное обеспечение прибора ДСК.*

7.2.7 Метод, установленный настоящим стандартом, можно использовать для анализа данной эпоксидной композиции если H_{T1} и H_{T2} соответтсвуют условию

$$\frac{|H_{T1} - H_{T2}|}{1/2\,(H_{T1} + H_{T2})}\,100 \le 10\ \%. \qquad (1)$$

В этом случае переходят к 7.3, т. е. к получению кривой ДСК для исследуемой (частично) отвержденной *эпоксидной композиции.*

Примечание — Пример предварительного испытания приведен в приложении *А*.

7.3 Определение общей теплоты реакции исследуемой (частично) отвержденной эпоксидной композиции методом ДСК

7.3.1 Пробу испытуемой (частично) отвержденной эпоксидной композиции помещают в предварительно взвешенный тигель прибора ДСК и взвешивают. Массу пробы, которая должна составлять от 10 до 20 мг, определяют по разности масс тигля с пробой и пустого тигля. Результат взвешивания в миллиграммах записывают с точностью до второго десятичного знака.

7.3.2 Проводят анализ пробы методом ДСК в тех же условиях, что и при предварительном испытании (см. 7.2) и определяют общую теплоту реакции *в соответствии с приложением ДА или используя программное обеспечение прибора ДСК.*

7.3.3 Затем проводят анализ второй пробы исследуемой эпоксидной композиции и, по двум полученным результатам определяют среднеарифметическое значение общей теплоты реакции отверждения эпоксидной композиции (H_S), которое используют для вычисления степени отверждения эпоксидной композиции (см. раздел 8).

8 Обработка результатов

Степень отверждения, %, вычисляют по формуле

$$\text{Степень отверждения} = \left(1 - \frac{H_S}{H_T}\right) 100, \qquad (2)$$

где H_S — общая теплота реакции испытуемой (частично) отвержденной эпоксидной композиции (среднеарифметическое значение результатов, полученных в соответствии с 7.3), Дж/г;

H_T — общая теплота реакции отверждения, определенная в предварительном испытании в соответствии с 7.2 (среднеарифметическое значение H_{T1} и H_{T2}), Дж/г.

9 Прецизионность

9.1 Общие положения

Данные о прецизионности метода были получены в серии межлабораторных испытаний, проведенных в 2007 г. в Японии в шести независимых лабораториях.

9.2 Материалы и условия отверждения

Эпоксидная смола — на основе бисфенола А. Отвердитель — ангидрид кислоты.

Были испытаны три различные пробы, полученные при разных условиях отверждения — 60 мин при температуре 100 °С, 90 мин при температуре 100 °С и 120 мин при температуре 150 °С.

9.3 Прецизионность метода

Данные полученные в соответствии с *ГОСТ Р ИСО 5725-2*, приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Показатели прецизионности

Проба (условия отверждения)	Степень отверждения, % (средняя)	Повторяемость s_r	Воспроизводимость s_R
Проба А (60 мин, 100 °С)	69,3	1,24	3,14
Проба В (90 мин,100 °С)	84,6	0,95	5,23
Проба С (120 мин, 150 °С)	98,1	0,69	1,94

10 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) всю информацию, необходимую для идентификации испытанной эпоксидной смолы: вид смолы, отвердитель, катализатор;

c) описание используемого прибора ДСК;

d) используемую скорость нагрева; *используемый тип и расход газа для продувки;*

e) результаты предварительного испытания (см. 7.2);

f) метод определения площади под каждой кривой;

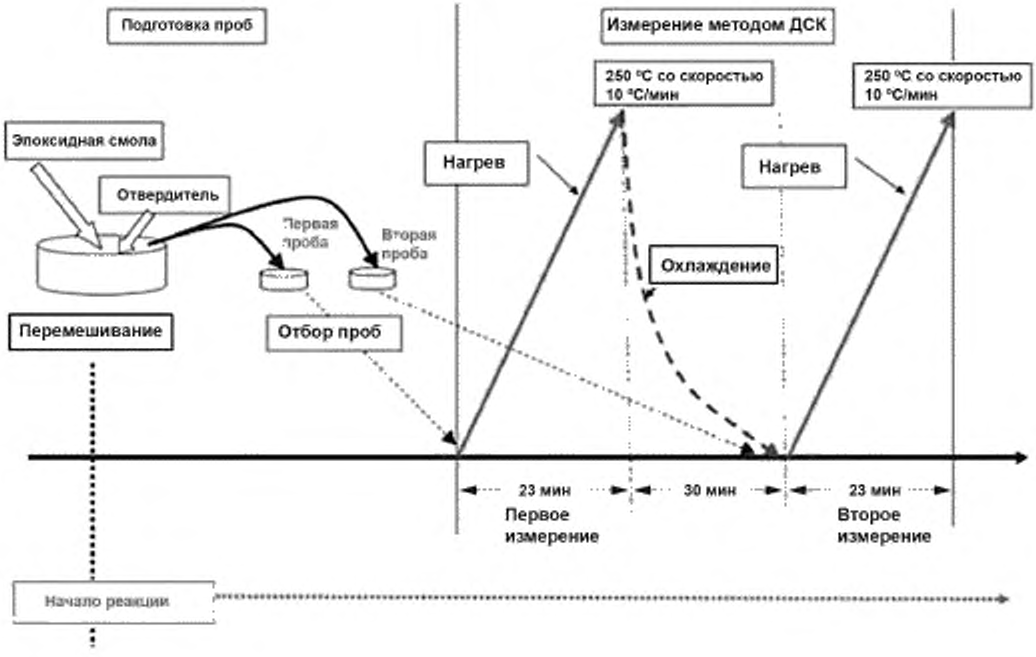
g) степень отверждения испытанной эпоксидной композиции, вычисленную в соответствии с разделом 8;

h) копии полученных кривых ДСК;

i) дату проведения испытания.

Приложение А
(справочное)

Пример процедуры и типичных условий предварительного испытания



Приложение ДА
(обязательное)

Определение общей теплоты реакции

ДА.1 За начало экзотермической реакции принимают момент отклонения на кривой ДСК теплового потока от базовой линии (левый предел интегрирования ДСК кривой), за окончание экзотермической реакции принимают момент выхода на кривой ДСК правой ветви теплового потока на базовую линию (правый предел интегрирования ДСК кривой). При значительной разнице высот базовых линий до и после процесса отверждения допускается осуществлять интегрирование с помощью сигмоидальной базовой линии.

ДА.2 На соответствующей кривой ДСК проводят базовую линию, примеры кривых ДСК и базовых линий приведены на рисунках ДА.1 и ДА.2.

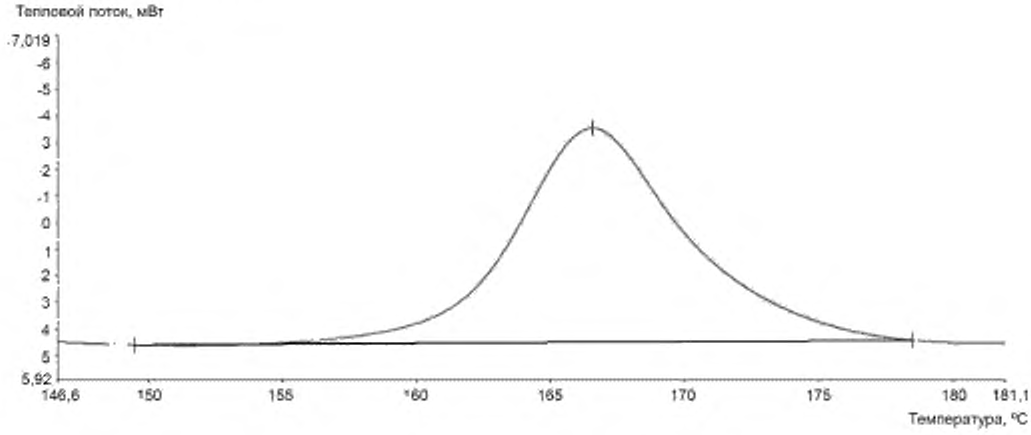


Рисунок ДА.1 — Пример определения площади между кривой ДСК и прямолинейной базовой линией

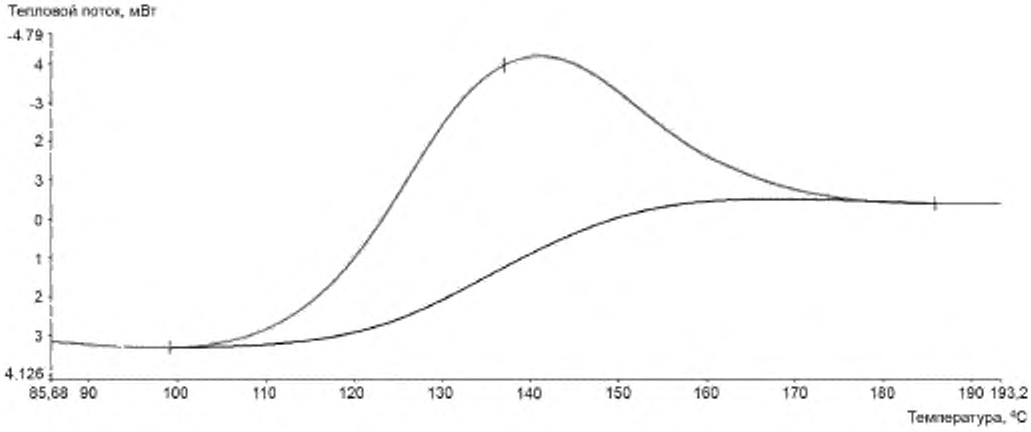


Рисунок ДА.2 — Пример определения площади между кривой ДСК и сигмоидальной базовой линией

ДА.3 Определяют площадь между кривой ДСК и базовой линией.

ДА.4 Вычисляют общую теплоту реакции H (H_S; H_{T1}; H_{T2}), Дж/г, по формуле

$$H = \frac{AB\,\phi}{m} \cdot \frac{\Delta h_s\, m_s}{A_s B_s\, \phi_s}, \qquad \text{(ДА.1)}$$

где A — площадь между кривой ДСК и базовой линией для испытуемой пробы, см^2;

B — масштаб по времени, использованный для испытуемой пробы, мин/см;

ϕ — чувствительность по оси теплового потока для испытуемой пробы, мВт/см;

Δh_s — общая теплота реакции эталонного материала, Дж/г;

m_s — масса эталонного материала, мг;

m — масса испытуемой пробы, мг;

A_s — площадь между кривой ДСК и базовой линией для эталонного материала, см^2;

B_s — масштаб по времени, использованный для эталонного материала, мин/см;

ϕ_s — чувствительность по оси теплового потока для эталонного материала, мВт/см.

Приложение ДБ
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте

Таблица ДБ.1

Обозначение ссылочного национального, межгосударственного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта
ГОСТ Р 55134—2012 (ИСО 11357-1:2009)	MOD	ISO 11357-1 «Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Часть 1. Общие принципы»
Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов: - MOD — модифицированные стандарты.		

Приложение ДВ
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта

Таблица ДВ.1

Структура настоящего стандарта	Структура международного стандарта ISO 14332:2012
Приложение А Пример процедуры и типичных условий предварительного испытания	Приложение А
Приложение ДА Определение общей теплоты реакции	—
Приложение ДБ Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте	—
Приложение ДВ Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта	—
Примечание — Сопоставление структур стандартов приведено, начиная с приложений, т. к. предыдущие разделы стандартов и их иные структурные элементы (за исключением предисловия) идентичны.	

УДК 678.017:006.354 ОКС 83.080.10

Ключевые слова: пластмассы, эпоксидные смолы, определение степени отверждения, дифференциальная сканирующая калориметрия

БЗ 6—2017/70

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 21.09.2017. Подписано в печать 13.10.2017. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,81. Тираж 21 экз. Зак. 1965.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123001 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Поправка к ГОСТ Р 57687—2017 (ИСО 14322:2012) Пластмассы. Эпоксидные смолы. Определение степени отверждения эпоксидных смол с применением дифференциальной сканирующей калориметрии

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Раздел 10. Перечисление b)	эпоксидной смолы:	эпоксидной композиции:

(ИУС № 12 2019 г.)

gost.e-ecolog.ru