ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 57920— 2017 (ИСО 11409:1993)

Пластмассы

СМОЛЫ ФЕНОЛЬНЫЕ

Определение теплоты и температуры реакции методом дифференциальной сканирующей калориметрии

(ISO 11409:1993, MOD)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2017

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» совместно с Автономной некоммерческой организацией «Центр нормирования, стандартизации и классификации композитов» при участии Объединения юридических лиц «Союз производителей композитов» на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии указанного в пункте 4 стандарта

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 497 «Композиты, конструкции и изделия из них»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии (протокол от 8 ноября 2017 г. № 1684-ст)

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 11409:1993 «Пластмассы. Фенолоальдегидные смолы. Определение теплоты и температуры реакции с применением дифференциальной сканирующей калориметрии» (ISO 11409:1993 «Plastics — Phenolic resins — Determination of heats and temperatures of reaction by differential scanning calorimetry», MOD) путем включения дополнительных положений, фраз, слов, ссылок, показателей, их значений и/или внесения изменений по отношению к тексту применяемого международного стандарта, которые выделены курсивом.

Разделы (подразделы, пункты), не включенные в настоящий стандарт, приведены в дополнительном приложении ДА.

Из текста стандарта исключена ссылка на международный стандарт ИСО 10082, так как она носит справочный характер.

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

Сведения о соответствии ссылочных межгосударственных и национальных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте, приведены 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 (*gost.e-ecolog.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 метрологии

Поправка к ГОСТ Р 57920—2017 (ИСО 11409:1993) Пластмассы. Смолы фенольные. Определение теплоты и температуры реакции методом дифференциальной сканирующей калориметрии

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие. Пункт 3	(протокол от 8 ноября 2017 г. № 1684-ст)	от 8 ноября 2017 г. № 1684-ст

(ИУС № 3 2018 г.)

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Пластмассы

СМОЛЫ ФЕНОЛЬНЫЕ

Определение теплоты и температуры реакции методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Plastics. Phenolic resins. Determination of heat and temperature of reaction by differential scanning calorimetry

Дата введения — 2018—06—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения теплоты и температуры реакции фенольных смол с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (далее — ДСК).

Данный метод применяется к фенольным смолам, отверждаемым с выделением тепла, например, резолам или смесям новолаков с гексаметилентетрамином или другими отвердителями. *Метод также применим для анализа других материалов, нагревание которых приводит к выделению большого количества летучих продуктов, что не позволяет испытывать их обычными методами.*

Метод используется для определения характеристик продуктов и в исследовательских целях.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 32794 Композиты полимерные. Термины и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-1 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р 55134 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.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ 32794 *и ГОСТ Р 55134*.

Издание официальное

4 Сущность метода

Тепловой поток, подводимый к испытуемому образцу, измеряют как функцию от времени или температуры при нагревании образца по заданной температурной программе в определенной атмосфере.

На практике измеряют разницу между тепловыми потоками, подводимыми к держателю с испытуемым образцом и держателю с эталоном.

Реакция сопровождается выделением энергии из образца, выражающимся в появлении экзотермического пика на кривой ДСК. Интегрирование площади пика в координатах зависимости теплового потока от времени позволяет определить теплоту реакции. Положение реакционного пика на кривой ДСК относительно оси температуры позволяет определить температурные параметры реакции.

5 Оборудование и материалы

a) дифференциальный сканирующий калориметр со следующими характеристиками:

1) скорость нагрева или охлаждения не менее 10 °С/мин;

2) автоматическая регистрация разницы теплового потока между образцом и эталоном;

3) чувствительность измерения теплового потока или разницы энергии, обеспечивающая погрешность измерения ±1 %;

4) прецизионность временной развертки на графике ±1 % в диапазоне от 0,1 до 2,0 мин/см (от 10,0 до 0,5 см/мин);

5) чувствительность измерения температуры, обеспечивающая определение температуры образца с погрешностью не более ±0,1 °С;

6) рабочий диапазон температур от 20 °С до 300 °С;

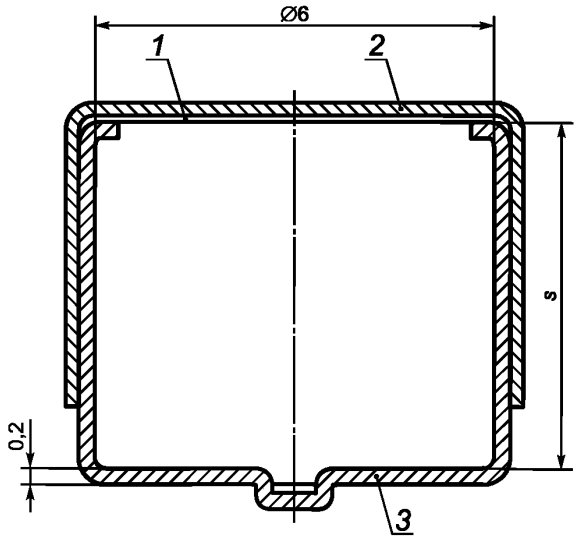
b) устройство для измерения площади пиков с погрешностью ±0,1 %;

c) герметичные тигли, инертные по отношению к испытуемому материалу, с высокой теплопроводностью, например, стальные капсулы, способные выдерживать давление не менее 2 МПа (рекомендуемая конструкция показана на рисунке 1).

Примечание — При использовании ДСК высокого давления используют обычные тигли;

d) аналитические весы с *ценой деления* 0,01 мг;

e) эталонные материалы (например, индий) для калибровки прибора (см. 7.1).



1 — уплотнитель; *2* — крышка; *3* — тигель

Рисунок 1 — Рекомендуемая конструкция тигля для образца (материал — сталь, максимальный объем образца 140 мкл, максимальное внутреннее давление 2 МПа)

6 Подготовка образцов

Поскольку используют малые количества материалов, крайне важно, чтобы образцы для испытания были представительными для материала.

Образцы смол в виде порошков или гранул готовят отбором проб из различных частей партии. Отобранные пробы тщательно перемешивают для получения представительного образца. Крупнодисперсный материал измельчают для уменьшения размера зерна и повышения однородности смеси, используя устройство, не выделяющее при измельчении тепло. При необходимости, перед измельчением в смолу добавляют необходимое количество гексаметилентетрамина *или другого отвердителя*.

При отсутствии указаний *в технической документации на материал* образцы анализируют в полученном виде. Если образец перед выполнением анализа подвергают нагреванию, это отражают в протоколе испытания. Регистрируют любое уменьшение массы, вызванное температурной обработкой.

7 Проведение испытания

При нагревании смóлы выделяют летучие вещества. Поэтому фенольные смолы необходимо анализировать в герметичных тиглях для образцов.

7.1 Калибровка

Проводят калибровку прибора по тепловому потоку или разнице энергий, калибровку временной оси и сигнала ДСК в соответствии с указаниями изготовителя прибора, используя либо электрический способ, либо эталонные материалы с температурами перехода как выше, так и ниже температуры реакции *(см. ГОСТ Р 55134)*.

7.2 Определение

Чувствительность по оси теплового потока устанавливают таким образом, чтобы измеряемое значение находилось в пределах от 25 % до 95 % шкалы регистрирующего устройства.

Примечание — Для определения оптимального диапазона чувствительности может быть проведено предварительное испытание с похожим образцом.

При использовании самописца шкáлы времени и температуры выбирают таким образом, чтобы площадь диаграммы составляла от 30 до 60 см^2.

Измерение начинают при температуре как минимум на 30 °С ниже температуры начала реакции.

В чистый тигель помещают навеску образца массой (10 ± 2) мг, взвешенную с точностью до 0,05 мг.

Тигель герметично запечатывают с использованием специального пресса.

Тигель с образцом помещают в калориметр. Если указано изготовителем прибора, *камеру образца (или обе камеры в случае использования прибора ДСК с компенсацией мощности)* продувают газом с рекомендованной скоростью. Обычно используют скорость продувки от 10 до 50 мм^3/мин.

Образец нагревают со скоростью (5 ± 1) °С/мин. Могут использоваться и другие скорости нагревания, что должно быть отражено в протоколе испытания. Регистрируют получившуюся кривую ДСК. По завершении испытания *прибор охлаждают*, и образец взвешивают повторно. Если потеря массы образца превышает 10 % первоначальной массы, результаты отбрасывают, испытание повторяют.

Проводят анализ не менее двух образцов и указывают в протоколе средние арифметические значения температуры и теплоты каждой реакции.

8 Обработка результатов

8.1 Расчет теплоты реакции

На полученной кривой в координатах «сигнал ДСК — время» строят базовую линию путем соединения прямой линией двух точек на кривой ДСК, при которых кривая отклоняется от базовой линии (см. рисунки 2 и 3). *Допускается использование базовых линий других типов (например, тангенциальной или сигмоидальной), что должно быть отражено в протоколе испытания.*

Площадь под кривой измеряют трижды и используют для расчета среднее значение. При использовании электронного интегратора или компьютера площадь измеряют однократно. Способ интегрирования указывают в протоколе испытания.

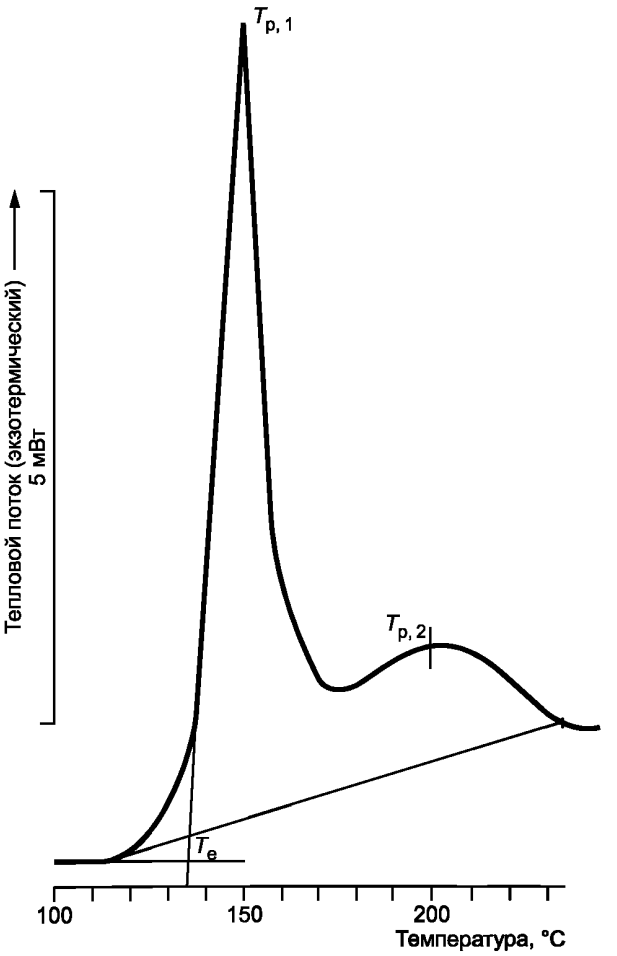


Рисунок 2 — Построение базовой линии и определение характеристических температур реакции для фенольного новолака

Теплоту реакции (энтальпию отверждения) Δh_R, Дж/г, вычисляют по формуле

$$\Delta h_R = \frac{AB\phi}{m}\frac{\Delta h_S m_S}{A_S B_S \phi_S}, \quad (1)$$

где A — площадь пика на кривой образца, см^2;

B — шкала времени при испытании образца, мин/см;

ϕ — чувствительность по шкале теплового потока при испытании образца, мВт/см;

m — масса испытуемого образца, мг;

Δh_S — теплота плавления (кристаллизации) эталонного вещества, Дж/г;

m_S — масса эталонного вещества, использованного при калибровке, мг;

A_S — площадь пика на кривой эталона, см^2;

B_S — шкала времени при калибровке, мин/см;

ϕ_S — чувствительность по шкале теплового потока при калибровке, мВт/см.

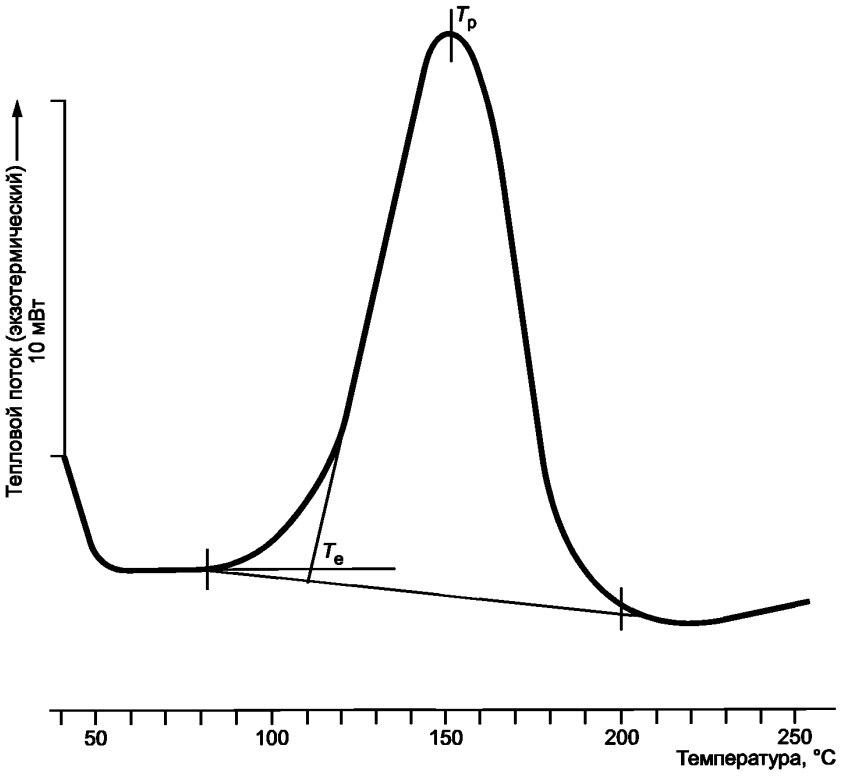


Рисунок 3 — Построение базовой линии и определение характеристических температур реакции для фенольного резола

8.2 Определение характеристических температур реакции

По полученной кривой в координатах «сигнал ДСК — температура» определяют значения экстраполированной температуры начала пика плавления или реакции T_e, °С, и температуры пика плавления или реакции T_p, °С (см. рисунки 2 и 3).

При наличии на кривой ДСК нескольких пиков значения T_p приводят для каждого.

В качестве результата испытания принимают температуру образца в точке, определяемой по кривой ДСК.

Примечание — Фактическая температура на температурной оси зависит от типа прибора. Это может быть, например, температура образца, заданная температура или среднее значение температуры образца и заданной температуры.

Температуру образца в конкретной точке термограммы определяют согласно инструкции по эксплуатации оборудования.

8.3 Средние значения

За результат принимают среднее арифметическое значение двух (или более) отдельных измерений.

9 Прецизионность

В программе межлабораторных испытаний участвовало 10 лабораторий. Повторяемость и воспроизводимость (см. ГОСТ Р ИСО 5725-1) определения теплоты Δh_R реакции составила:

а) новолак + гексаметилентетрамин

- повторяемость . . . . . ±5 %
- воспроизводимость . . . . . ±10 %

b) жидкий резол
- повторяемость . . . . . ±5 %
- воспроизводимость . . . . . ±15 %

10 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) информацию, необходимую для точной идентификации испытанной смолы;

c) описание оборудования;

d) размеры и конструкцию тигля для образца, если они отличаются от приведенных на рисунке 1, и материал, из которого он сделан;

e) скорость нагревания, если отличается от 5 °С/мин;

f) описание методов калибровки по температуре и тепловому потоку;

g) форму образца, способ подготовки и предварительной обработки;

h) метод интегрирования площади под каждой кривой;

i) теплоту реакции Δh_R, Дж/г;

j) значения температуры T_e и T_p, а также, при необходимости, любые другие параметры, относящиеся к форме кривой;

k) потерю массы образца, в процентах;

l) копию полученной термограммы;

m) дату проведения испытания.

Приложение ДА
(справочное)

Оригинальный текст не включенных структурных элементов примененного международного стандарта

ДА.1

4.5.1 Калибровка

Эталонное вещество	Температура плавления (°С)	Теплота плавления (Дж/г)
Индий	156,6	28,42 ± 0,36

Примечание — Исключение данных обусловлено тем, что они носят справочный характер. Вместо них дана ссылка на ГОСТ Р 55134.

Приложение ДБ
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта

Таблица ДБ.1

Структура настоящего стандарта			Структура международного стандарта ISO 11409:1993		
Раздел	Подраздел	Пункт	Раздел	Подраздел	Пункт
1	—	—	1	1.1—1.3	—
2	—	—	2	—	—
3	3.1—3.4	—	3	3.1—3.4	—
4	—	—	4	4.1	—
5	—	—		4.2—4.3	—
6	—	—		4.4	—
7	7.1	—		4.5	4.5.1
	7.2	—			4.5.2
8	8.1—8.3	—			4.5.3.1—4.5.3.3
9	—	—			4.5.3.4
10	—	—			4.5.4
Приложения		ДА	Приложения		—
		ДБ			—
		ДВ			—

Приложение ДВ
(справочное)

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

Таблица ДВ.1

Обозначение ссылочного межгосударственного, национального стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта
ГОСТ 32794—2014	NEQ	ISO 472:1999 «Пластмассы. Словарь»
ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002	IDT	ISO 5725-1:1994 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения»
ГОСТ Р 55134—2012 (ИСО 11357-1:2009)	MOD	ISO 11357-1:2009 «Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 1. Общие принципы»

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:
- IDT — идентичные стандарты;
- MOD — модифицированные стандарты;
- NEQ — неэквивалентные стандарты.

УДК 678.01:536.468:006.354

ОКС 83.080.10
83.120

Ключевые слова: пластмассы, фенольные смолы, дифференциальная сканирующая калориметрия, температура реакции, теплота реакции

БЗ 11—2017/270

Редактор *Р.Г. Говердовская*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 10.11.2017. Подписано в печать 14.11.2017. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,29. Тираж 22 экз. Зак. 2263.
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

gost.e-ecolog.ru