ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 56755— 2015 (ИСО 11357-5: 1999)

Пластмассы

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ (ДСК)

Часть 5

Определение характеристических температур и времени по кривым реакции, определение энтальпии и степени превращения

ISO 11357-5:1999
Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC) —
Part 5: Determination of characteristic reaction-curve temperatures and times, enthalpy of reaction and degree of conversion
(MOD)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» совместно с Открытым акционерным обществом «НПО Стеклопластик» и Объединением юридических лиц «Союз производителей композитов» на основе аутентичного перевода на русский язык указанного в пункте 4 стандарта, который выполнен ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

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 от 24 ноября 2015 г. № 1957-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 11357-5:1999 «Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Часть 5. Определение характеристических температур и времени по кривым реакции, определение энтальпии реакции и степени превращения» (ISO 11357-5:1999 «Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC) — Part 5: Determination of characteristic reaction-curve temperatures and times, enthalpy of reaction and degree of conversion»).

Раздел 11, не включенный в основную часть настоящего стандарта, приведен в дополнительном приложении ДА. Сравнение структуры международного стандарта со структурой настоящего стандарта приведено в дополнительном приложении ДБ.

Дополнительные слова, фразы, показатели, включенные в текст настоящего стандарта для учета потребностей национальной экономики Российской Федерации, выделены курсивом. Оригинальный текст модифицированных структурных элементов примененного международного стандарта и объяснение причин внесения технических отклонений приведены в дополнительном приложении ДВ.

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.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2016

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Пластмассы

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ (ДСК)

Часть 5
Определение характеристических температур и времени по кривым реакции, определение энтальпии и степени превращения

Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 5. Determination of characteristic reaction-curve temperatures and times, enthalpy of reaction and degree of conversion

Дата введения — 2017—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения значений температуры и времени реакции, энтальпий реакции и степени превращения с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Метод распространяется на мономеры, форполимеры и полимеры в твердом и жидком состоянии. Материал может содержать наполнитель и/или инициаторы реакции в твердом или жидком состоянии.

Примечание — Необходимо соблюдать осторожность при работе с материалами, в которых могут протекать неконтролируемые реакции или которые могут иметь другие представляющие опасность свойства.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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

ГОСТ Р 56724—2015 (ИСО 11357-3:2011) Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 3: Определение температуры и энтальпии плавления и кристаллизации *(ИСО 11357-3:2011, MOD)*

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

3.1 **полимеризация** (polymerization): Процесс превращения мономера или смеси мономеров в полимер.

3.2 **межмолекулярная сшивка** (crosslinking): Процесс образования множественных межмолекулярных ковалентных или ионных связей между цепями полимера.

3.3 **степень превращения α** (degree of conversion): *Количество прореагировавшего вещества.*

Издание официальное

Примечание — Степень превращения зависит от времени и от температуры.

4 Сущность метода

Сущность метода изложена в ГОСТ Р 55134, раздел 4.

Описываемый метод испытаний позволяет определять по кривым ДСК различные стадии реакции.

5 Оборудование и материалы

Оборудование и материалы — по ГОСТ Р 55134, раздел 5.

6 Образцы для испытания

Образцы — по ГОСТ Р 55134, раздел 6.

Если образец представляет собой *ненаполненное* связующее, используют навеску от 5 до 20 мг. В случае *наполненных* термореактивных полимеров массу навески увеличивают таким образом, чтобы исследуемый образец содержал от 5 до 20 мг связующего.

Примечание — При проведении сравнительных испытаний используют образцы, содержащие примерно одинаковое количество реакционноспособного компонента.

7 Условия проведения испытания и кондиционирования образцов

Условия проведения испытания и кондиционирования образцов — по ГОСТ Р 55134, раздел 7.

Для мономеров и форполимеров в жидком состоянии, особенно содержащих летучие компоненты, для кондиционирования и испытания образцов может потребоваться использование газоплотных тиглей, устойчивых к высокой температуре и давлению.

8 Калибровка

Калибровка — по ГОСТ Р 55134, раздел 8.

9 Проведение испытания

9.1 Общие положения

Используют один из двух режимов испытания:

— сканирование по температуре;

— изотермический режим.

9.2 Сканирование по температуре

Сканирование по температуре — по ГОСТ Р 55134, пункт 9.4.

Проводят нагревание от температуры окружающей среды до температуры достаточно высокой для того, чтобы полностью зарегистрировать пик реакции, при скорости сканирования от 5°С·мин$^{-1}$ до 20°С·мин$^{-1}$. При сравнительных испытаниях используют одинаковую скорость нагревания.

Конечная температура должна быть меньше, чем температура начала разложения полимера.

Для определения температуры разложения образца целесообразно провести предварительное измерение.

9.3 Изотермический режим

9.3.1 Общие положения

После помещения исследуемого образца в калориметрическую ячейку испытание может проводиться двумя различными способами:

— при постоянной температуре;

— при нагревании образца с максимально возможной скоростью от температуры окружающей среды до заданной температуры измерения.

Примечание — Выбор способа будет зависеть от модели калориметра, используемой для измерения. Температуру испытания выбирают на основании пробного измерения в режиме сканирования по температуре. Эта температура должна находиться вблизи температуры, при которой начинается пик, полученный в режиме сканирования по температуре.

9.3.2 Измерение при постоянной температуре

а) помещают тигель сравнения в измерительную ячейку калориметра;

b) устанавливают необходимую температуру испытания;

c) температуру поддерживают в течение 5 мин для стабилизации калориметра;

d) устанавливают в измерительную ячейку калориметра тигель с образцом для испытания;

e) регистрируют кривую ДСК;

f) извлекают из ячейки калориметра тигель с образцом и дают ему остыть до температуры окружающей среды;

g) помещают тигель с образцом обратно в измерительную ячейку;

h) повторно регистрируют кривую ДСК (вторую кривую вычитают из первой для того, чтобы компенсировать нарушение температурного равновесия, вызванное установкой тигля);

Примечание — При использовании данного метода нельзя быть уверенным в том, что производимые вручную операции установки тигля с образцом в калориметр воспроизводятся при первом и втором измерениях. В связи с этим вычитание двух кривых может приводить к небольшим погрешностям.

9.3.3 Измерение с началом от температуры окружающей среды

a) помещают в калориметр оба тигля (тигель сравнения и тигель с образцом);

b) увеличивают температуру калориметра до выбранной температуры измерения с максимально возможной скоростью;

c) регистрируют кривую ДСК;

d) доводят температуру измерительной ячейки до температуры окружающей среды;

e) повторяют процесс, не удаляя из калориметра тигли, и повторно регистрируют кривую ДСК (вторую кривую вычитают из первой для того, чтобы компенсировать нарушения, вызванные быстрым нагревом образца).

Примечание — При использовании данного метода важно не допустить чрезмерного перегрева образца из-за тепловой инерции прибора. Если температура образца вскоре после перехода к изотермической стадии превысит температуру испытания более чем на 5 °С, скорость нагревания следует уменьшить.

9.3.4 Остаточная энтальпия

В конце измерения в изотермическом режиме (т.е. после реакции полимеризации) калориметр охлаждают до температуры окружающей среды, не вынимая тигель с исследуемым образцом. Образец нагревают с такой же скоростью, как и в режиме сканирования по температуре, для того, чтобы определить остаточную энтальпию (в случае, если происходит дополнительная полимеризация). Полученную энтальпию прибавляют к результатам испытания в изотермическом режиме, получая суммарную энтальпию реакции.

10 Обработка результатов

10.1 Определение характеристических значений температуры и энтальпии реакции (метод сканирования по температуре)

Определение характеристических значений температуры и энтальпии реакции — *по ГОСТ Р 56724.*

Определяют следующие характеристические значения температуры (рисунок 1):

— температуру начала реакции T_i, соответствующую точке, при которой кривая ДСК начинает отклоняться от экстраполированной начальной базовой линии;

— температуру экстраполированного начала реакции T_{ei}, соответствующую точке пересечения экстраполированной базовой линии в низкотемпературной части кривой ДСК и касательной к кривой ДСК в точке перегиба;

— температуру максимальной скорости реакции T_p, соответствующую вершине пика на кривой ДСК;

— температуру экстраполированного окончания реакции T_{ef}, соответствующую точке пересечения экстраполированной базовой линии в высокотемпературной области кривой ДСК и касательной к кривой ДСК в точке перегиба;

— температуру окончания реакции T_f, соответствующую возвращению кривой ДСК к базовой линии.

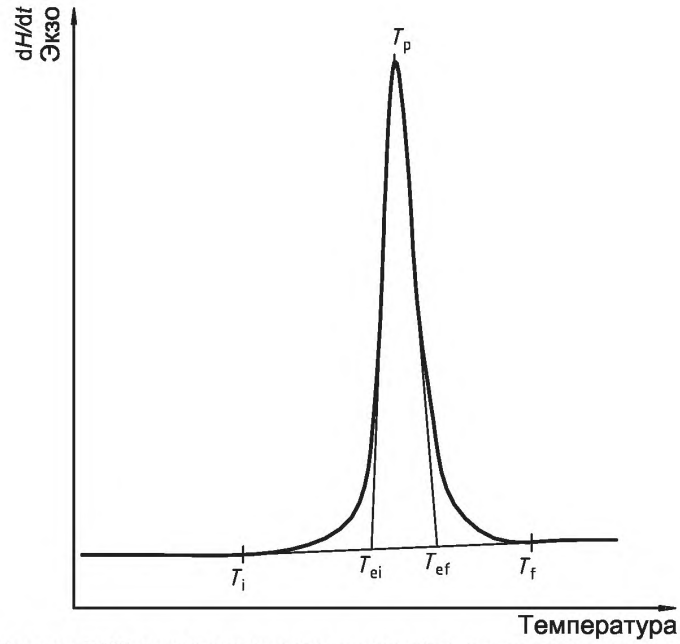


Рисунок 1 — Кривая ДСК с экзотермическим пиком (метод сканирования по температуре)

Энтальпию реакции ΔH_R, Дж·г$^{-1}$, получают интегрированием площади между пиком реакции и условной базовой линией от температуры T_i до температуры T_f.

10.2 Определение характеристических величин времени и энтальпии реакции (изотермический метод)

Для проведения испытаний согласно 9.3.2 и 9.3.3 требуются различные интервалы времени начала реакции.

Фиксируют время t_0, когда образец достигнет равновесной температуры. Начиная с этой точки измеряют следующие значения времени (рисунок 2):

— время начала реакции t_i, соответствующее точке, при которой кривая ДСК начинает отклоняться от экстраполированной начальной базовой линии;

— экстраполированное время начала реакции t_{ei}, соответствующее точке пересечения экстраполированной базовой линии на начальном участке кривой ДСК и касательной к кривой ДСК в точке перегиба;

— время максимальной скорости реакции t_p, соответствующее вершине пика на кривой ДСК;

— время окончания реакции t_f, соответствующее возвращению кривой ДСК к базовой линии.

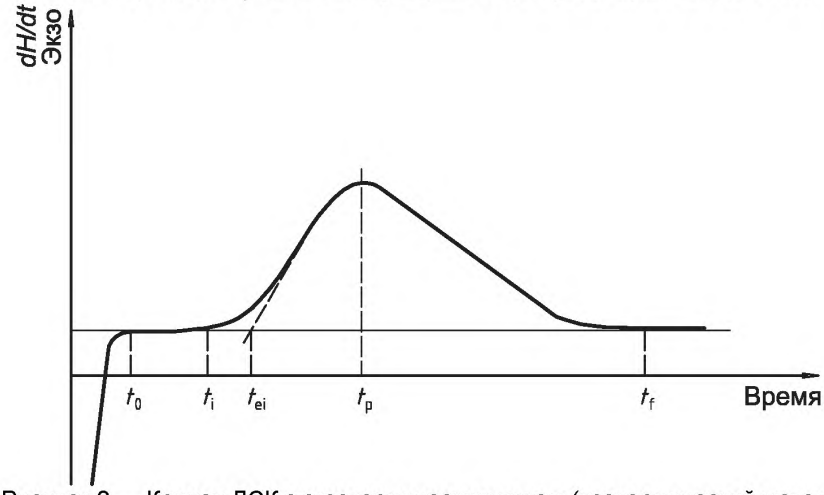
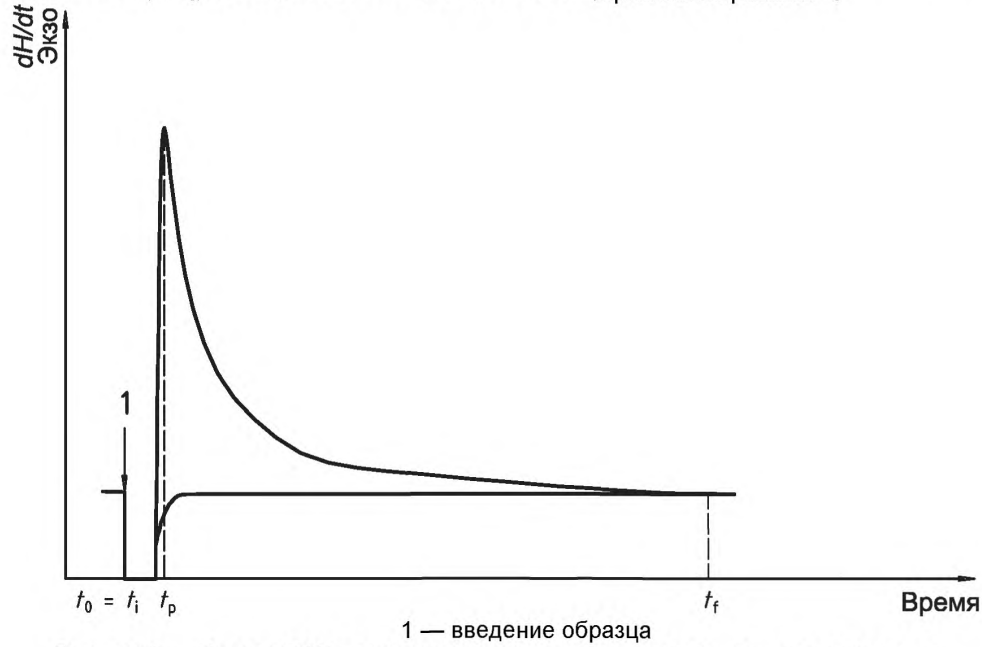


Рисунок 2 — Кривая ДСК с экзотермическим пиком (изотермический метод)

Энтальпию реакции в процессе изотермической выдержки получают интегрированием площади между пиком реакции и условной базовой линией от времени t_i до времени t_f.

Примечание — Температуру испытания выбирают таким образом, чтобы зафиксировать пик, как показано на рисунке 2. При необходимости температура испытания может быть понижена. Если реакция начинается мгновенно, для определения необходимых величин используют рисунок 3.

Если реакция начинается мгновенно, кривая будет выглядеть, как показано на рисунке 3. В таких случаях величины t_i и t_{ei} не могут быть измерены, и время t_i принимают равным t_0.



1 — введение образца

Рисунок 3 — Кривая ДСК с экзотермическим пиком, мгновенное начало реакции

10.3 Определение степени превращения

10.3.1 Общие положения

По кривой ДСК может быть определена степень превращения α, которая зависит от температуры (сканирование по температуре) или времени (изотермический режим).

10.3.2 Вычисление α из данных, полученных в режиме сканирования по температуре

Степень превращения α, %, вычисляют по формуле (рисунок 4)

$$\alpha = \frac{\Delta H_j}{\Delta H} \cdot 100, \quad (1)$$

где

ΔH_j — часть энтальпии реакции до температуры T_j, соответствующая площади пика между T_i и T_j, Дж·г$^{-1}$;

ΔH — суммарная энтальпия реакции, соответствующая полной площади пика от T_i до T_f, Дж·г$^{-1}$.

Определение характеристических значений температуры и энтальпии выполняют по ГОСТ Р 56724.

Используют низкую скорость сканирования (предпочтительно ниже 5 °С·мин$^{-1}$), в противном случае может наблюдаться искажение кривой *[см. также ГОСТ Р 55134 (приложение В)]*.

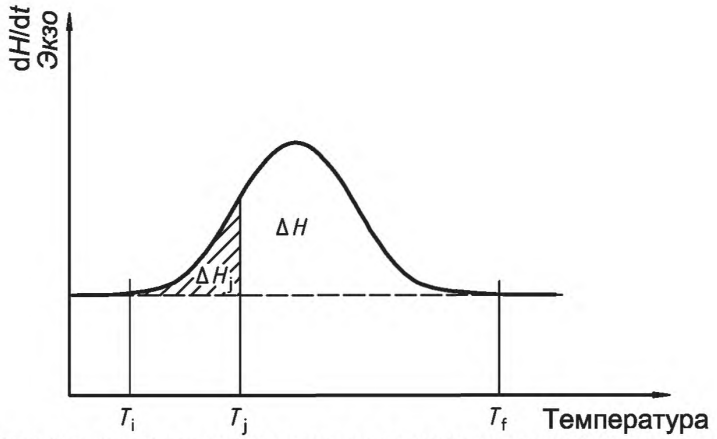


Рисунок 4 — Вычисление степени превращения из данных, полученных в режиме сканирования по температуре

Степень превращения α увеличивается по мере увеличения температуры T_j. Типичный пример показан на рисунке 5.

Степень превращения частично прореагировавших образцов x, %, может быть вычислена по формуле

$$x = \frac{\Delta H - \Delta H_p}{\Delta H} \cdot 100 = \left(1 - \frac{\Delta H_p}{\Delta H}\right) \cdot 100, \qquad (2)$$

где

ΔH — энтальпия реакции исходного (не прореагировавшего) образца, Дж·г$^{-1}$;

ΔH_p — энтальпия реакции частично прореагировавшего образца, Дж·г$^{-1}$.

Для термореактивных полимеров этот показатель называют степенью отверждения.

Примечание — При определении степени превращения частично прореагировавших образцов необходимо проводить измерения в одинаковых условиях (в частности, при одинаковых скоростях нагревания). В противном случае необходимо доказать корректность проведения подобных сравнительных испытаний для данного материала.

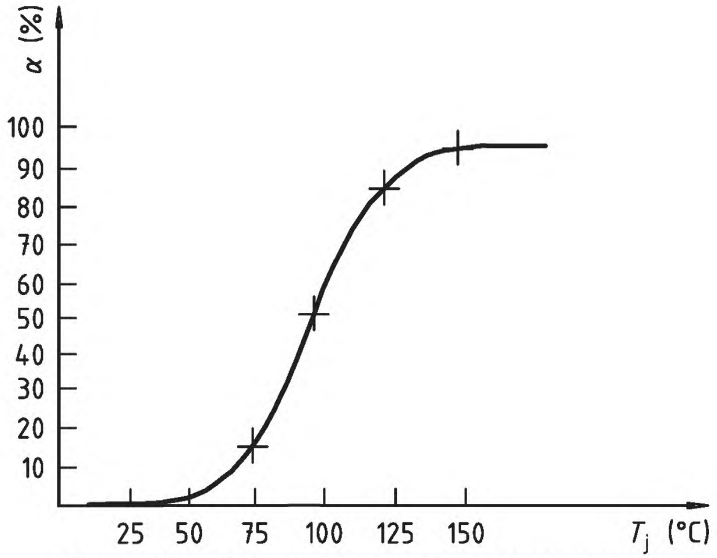


Рисунок 5 — Пример увеличения α с температурой

10.3.3 Вычисление *α* из данных, полученных в изотермическом режиме

Степень превращения *α*, %, вычисляют по формуле (рисунок 6)

$$\alpha = \frac{\Delta H_k}{\Delta H_i} \cdot 100, \quad (3)$$

где

ΔH_k — часть энтальпии реакции до времени t_k, соответствующая площади пика между t_i и t_k, Дж·г$^{-1}$;

ΔH_i — суммарная энтальпия реакции, соответствующая полной площади пика от t_i до t_f, Дж·г$^{-1}$.

Определение характеристических значений температуры и энтальпии выполняют по 10.2.

Если изменение энтальпии ΔH_i, определенное в изотермическом режиме, меньше, чем изменение энтальпии ΔH, полученное в режиме сканирования по температуре (см. 10.2), тогда для получения истинной степени превращения в уравнении (3) ΔH_i следует заменить на ΔH.

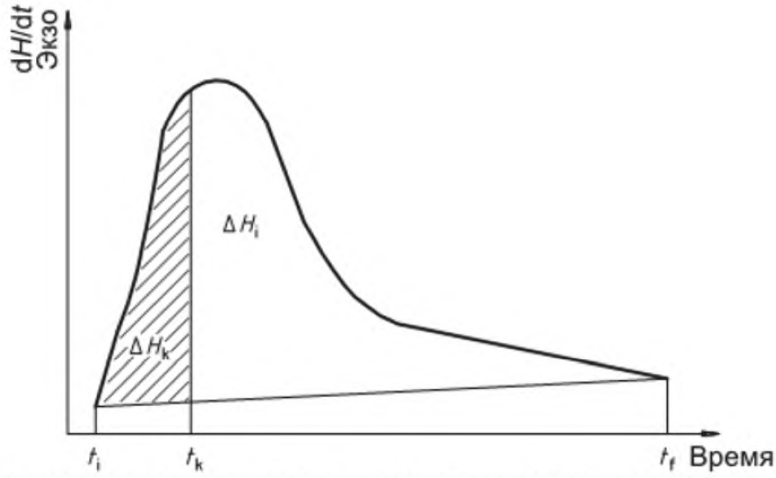


Рисунок 6 — Вычисление степени превращения из данных, полученных в изотермическом режиме

Степень превращения α увеличивается со временем, как это показано на рисунке 7.

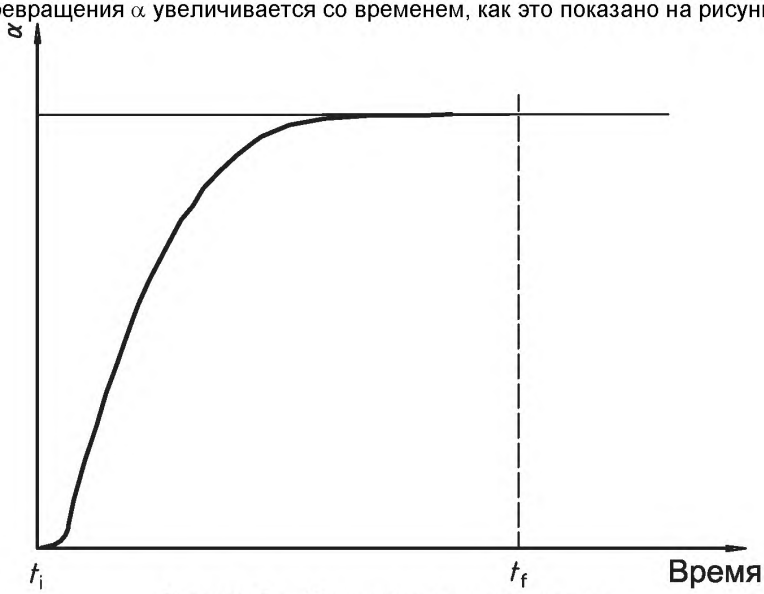


Рисунок 7 — Увеличение α со временем

11 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен быть составлен в соответствии с ГОСТ Р 55134, раздел 10, со следующими дополнениями:

а) включить в перечисление протокола испытания информацию об использованном методе (сканирование по температуре или изотермический режим);

б) включить в пункт l протокола испытания следующие данные:

— измеренные характеристические значения времени и температуры;

— если измерения проводились в изотермическом режиме, остаточную энтальпию реакции, если таковая присутствует;

— суммарную энтальпию реакции;

— степень превращения и температуру или время, за которое она была измерена.

Приложение ДА
(справочное)

Элементы примененного международного стандарта, не включенные в основную часть настоящего стандарта

ДА.1 Раздел 11 Прецизионность

Прецизионность данного метода испытаний неизвестна ввиду отсутствия данных межлабораторных испытаний. Когда будут получены данные межлабораторных испытаний, в настоящий стандарт будет внесено соответствующее изменение.

Примечание — Раздел исключен, так как он не соответствует требованиям ГОСТ 1.5—2001 (подпункт 7.9.11).

Приложение ДБ
(справочное)

Сравнение структуры международного стандарта со структурой настоящего стандарта

Таблица ДБ.1

Структура международного стандарта ИСО 11357-5:1999	Структура настоящего стандарта
Раздел 11	-
Раздел 12	Раздел 11

Примечания

1 Сопоставление структуры стандартов приведено, начиная с раздела 11, так как предыдущие разделы стандартов и их иные структурные элементы (за исключением предисловия) идентичны.

2 Раздел 11 исключен, так как он не соответствует требованиям ГОСТ 1.5—2001 (подпункт 7.9.11).

Приложение ДВ
(справочное)

Оригинальный текст модифицированных структурных элементов примененного международного стандарта

ДВ.1 Раздел 3 Термины и определения

3.1 степень превращения — количество непрореагировавшего продукта, оставшегося после прохождения реакции, по сравнению с исходным количеством продукта

Примечание — Определение приведено в соответствие с ГОСТ Р 53293-2009.

ДВ.2 Раздел 6 Образцы для испытания

Если образец представляет собой жидкую смолу или смесь, используют навеску от 5 мг до 20 мг. В случае термореактивных полимеров увеличивают массу навески таким образом, чтобы исследуемый образец содержал от 5 мг до 20 мг смолы.

Примечание — Деление образцов на жидкости и реактопласты заменено более адекватным делением на ненаполненные и наполненные связующие.

УДК 620.181.4/ 543.572 ОКС 83.080.01

Ключевые слова: пластмассы, дифференциальная сканирующая калориметрия, химические реакции, степень превращения, композитные материалы

Редактор *В.М. Костылева*

Корректор *Л.С. Лысенко*

Компьютерная вёрстка *Е.К. Кузиной*

Подписано в печать 08.02.2016. Формат 60x84 1/8.

Усл. печ. л. 1,86. Тираж 32 экз. Зак. 72.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

123995 Москва, Гранатный пер., 4.

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

gost.e-ecolog.ru