ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 56757— 2015 (ИСО 11357-7:2002)

Пластмассы

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ (ДСК)

Часть 7

Определение кинетики кристаллизации

ISO 11357-7:2002
Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC) — Part 7: Determination of crystallization kinetics (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. № 1959-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 11357-7:2002 «Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Часть 7. Определение кинетики кристаллизации» (ISO 11357-7:2002 «Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC) — Part 7: Determination of crystallization kinetics»).

Раздел 11 примененного международного стандарта, 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.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (пункт 3.5).

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 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 ежемесячно издаваемом информационном указателе «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 7
Определение кинетики кристаллизации

Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 7. Determination of crystallization kinetics

Дата введения — 2017—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает два метода, изотермический и неизотермический, для изучения кинетики кристаллизации частично кристаллических полимеров с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 32794—2014 Композиты полимерные. Термины и определения (ИСО 472:1999 «Пластмассы. Словарь», NEQ)

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

В настоящем стандарте применены термины по *ГОСТ 32794, ГОСТ Р 55134* и *ГОСТ Р 56724,* а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **кинетика кристаллизации** (crystallization kinetics): Описание скорости кристаллизации материала с учетом влияния таких переменных как время, температура, давление, механические напряжения и молекулярная структура.

Примечание — Данные факторы, а также любые присадки, наполнители и примеси могут изменять кристалличность полимера в конце процесса кристаллизации.

3.2 **относительная кристалличность** α (relative crystallinity): Отношение между степенью кристалличности в определенный момент времени или при определенной температуре и степенью кристалличности в конце процесса кристаллизации.

Издание официальное

Примечания

1 Относительную кристалличность при заданном времени в изотермическом режиме α_t вычисляют по формуле

$$\alpha_t = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_c}, \quad (1)$$

где ΔH_t — энтальпия кристаллизации при заданном времени в изотермическом режиме, Дж·г $^{-1}$;

ΔH_c — суммарная энтальпия кристаллизации, Дж·г $^{-1}$.

Относительную кристалличность при заданной температуре в неизотермическом режиме α_T вычисляют по формуле

$$\alpha_T = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_c}, \quad (2)$$

где ΔH_T — энтальпия кристаллизации при заданной температуре в неизотермическом режиме, Дж·г $^{-1}$.

2 В ДСК относительную кристалличность определяют как отношение парциальной площади пика кристаллизации в данный момент времени или при данной температуре к суммарной площади пика.

4 Сущность метода

Сущность метода изложена в *ГОСТ Р 55134, раздел 4.*

5 Оборудование и материалы

5.1 Дифференциальный сканирующий калориметр

Используют прибор ДСК, обеспечивающий:

a) проведение измерений при постоянной скорости нагревания и охлаждения, рекомендуется не менее 40 °С·мин$^{-1}$;

b) поддержание постоянной температуры образа для испытания с точностью ±0,1 °С в течение не менее 60 мин;

c) выполнение требований — по *ГОСТ Р 55134, пункт 5.1, перечисления c) — h).*

5.2 Тигли

Тигли по *ГОСТ Р 55134, пункт 5.2.*

Может возникнуть необходимость удостовериться, что *материал*, из которого сделаны тигли, не влияет на кинетику кристаллизации полимера.

5.3. Весы

Весы по *ГОСТ Р 55134, пункт 5.3.*

5.4. Эталонные материалы

Эталонные материалы по *ГОСТ Р 55134, приложение С.*

5.5 Продувочный газ

Используют сухой инертный газ аналитической чистоты, чтобы избежать окисления и гидролиза.

6 Образцы для испытания

Образцы для испытания — по *ГОСТ Р 55134, раздел 6.*

7 Условия проведения испытания и кондиционирования образцов

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

8 Калибровка

Калибровка — по *ГОСТ Р 55134, раздел 8.*

Температурная калибровка должна выполняться только в режиме нагревания. Поправки к температуре для измерений, проводимых в изотермическом режиме или при охлаждении, определяют линейной экстраполяцией величин, полученных при различных скоростях нагревания.

Линейность температурной шкалы в режиме нагревания или охлаждения должна быть проверена с использованием веществ, не склонных к переохлаждению. Рекомендуется использовать переходы типа жидкость-жидкость в жидких кристаллах или переход в 4,4'-азоксианизоле.

9 Проведение испытания

9.1 Общие положения

Изучение кинетики кристаллизации полимеров можно проводить как в изотермическом, так и в неизотермическом режиме.

9.2 Загрузка образца для испытания в тигель

Загрузка образца — по *ГОСТ Р 55134, пункт 9.2.*

Во избежание саморазогрева массу образца необходимо выбирать, основываясь на количестве теплоты, выделяющейся при кристаллизации материала. Если целью испытаний является сравнение различных марок полимера, используют образцы с одинаковой массой (± 0,5 мг).

9.3 Установка тиглей в прибор

Установка тиглей — по *ГОСТ Р 55134, пункт 9.3.*

9.4 Плавление полимера

При использовании как изотермического, так и неизотермического метода первой стадией в термическом цикле является перевод полимера в расплавленное состояние.

Целью этой стадии является разрушение всех кристаллических элементов в образце, которые могут изменить кинетику кристаллизации.

Это обычно достигается нагреванием со скоростью 10 или 20 °С·мин$^{-1}$ до температуры на 30 °С выше экстраполированной температуры, окончания плавления и выдерживанием при данной температуре в течение от 3 до 5 мин.

Для оптимизации этих условий и для предотвращения на данной стадии изменений молекулярной структуры полимера могут быть проведены предварительные испытания.

9.5 Изотермическая кристаллизация

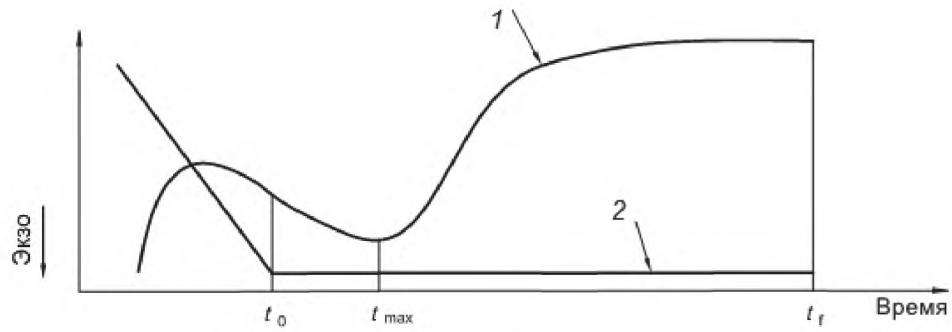
После окончания стадии плавления образец охлаждают по возможности быстро, до выбранной температуры.

За время начала кристаллизации t_0 принимают начало изотермической стадии (см. рисунки 1, 2).

Время окончания изотермической стадии t_f, необходимое для получения полной кристаллизационной кривой, зависит от скорости кристаллизации. Обычно оно в пять раз больше времени, необходимого для достижения максимальной скорости кристаллизации t_{max}.

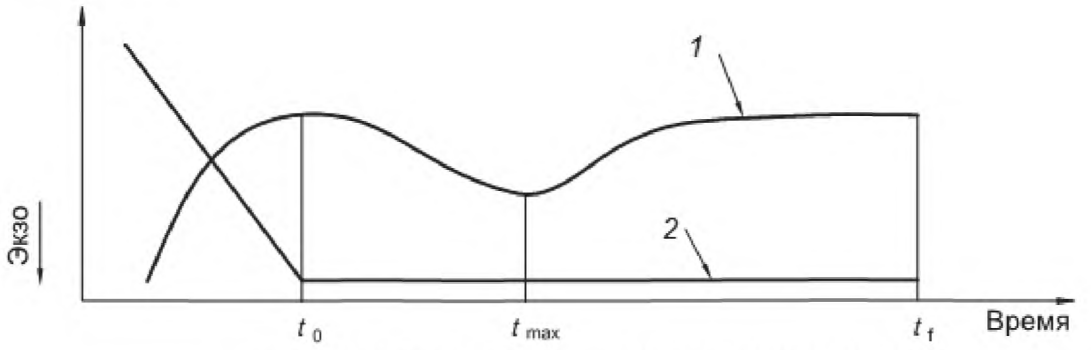
Проводят не менее трех измерений при различных температурах.

Значения температуры изотермической выдержки ограничены спецификацией оборудования, при этом, если кристаллизация начинается при охлаждении, данные отбрасывают (см. рисунок 1).



1 — сигнал ДСК; *2* — график изменения температуры

Рисунок 1 — Неудовлетворительный изотермический опыт



1 — сигнал ДСК; *2* — график изменения температуры
Рисунок 2 — Удовлетворительный изотермический опыт

9.6 Неизотермическая кристаллизация

После окончания стадии плавления образец охлаждают с выбранной постоянной скоростью до температуры не менее чем на 10 °С ниже, чем конечная температура кристаллизации.

Проводят не менее трех измерений с различными скоростями охлаждения.

Примечание — Рекомендуется проводить охлаждение со скоростью, близкой к максимально возможной, которую прибор способен линейно поддерживать на исследуемом температурном интервале.

10 Обработка результатов

10.1 Общие положения

Обработка результатов — по *ГОСТ Р 56724, раздел 10.*

10.2 Изотермическая кристаллизация

Для каждого измерения при заданной температуре, определяют изменение α в зависимости от времени (α_t) и рассчитывают следующие величины (см. рисунки 3, 4):

— время t_{max}, необходимое для достижения максимальной скорости кристаллизации (измеренное до вершины пика кристаллизации);

— относительную кристалличность $\alpha_{t_{max}}$ при t_{max};

— время $t_{0,5}$, необходимое для достижения относительной кристалличности, равной 0,5;

— энтальпию кристаллизации ΔH_c;

— время начала и окончания кристаллизации t_{ic} и t_{fc};

— время окончания изотермы t_f.

Примечание — За время начала кристаллизации принимают точку, при которой экзотермический пик начинает отклоняться от условной базовой линии. За время окончания кристаллизации принимают точку, при которой экзотермический пик возвращается к условной базовой линии (см. *ГОСТ Р 56724*).

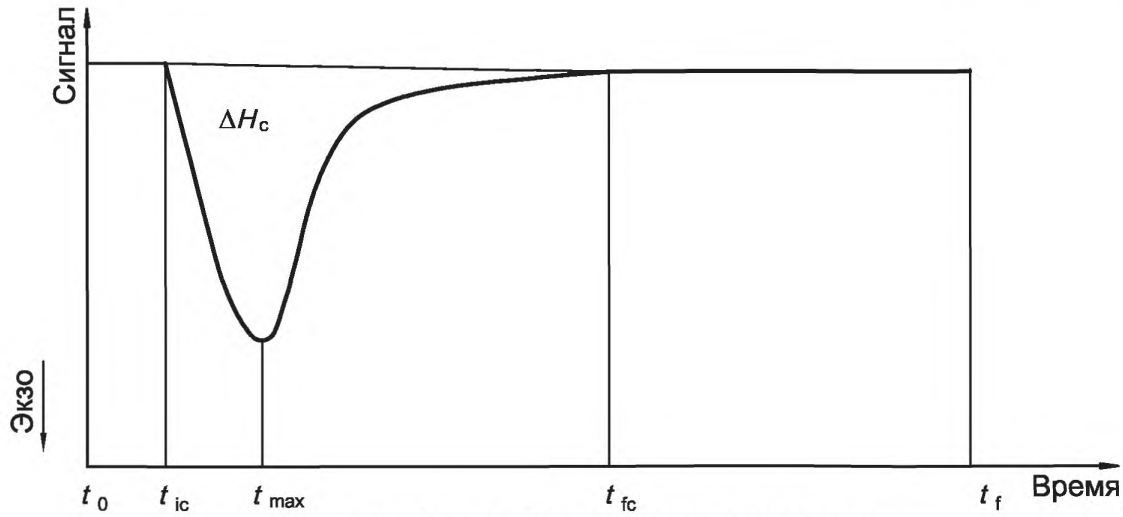


Рисунок 3 — Сигнал ДСК на изотермической стадии

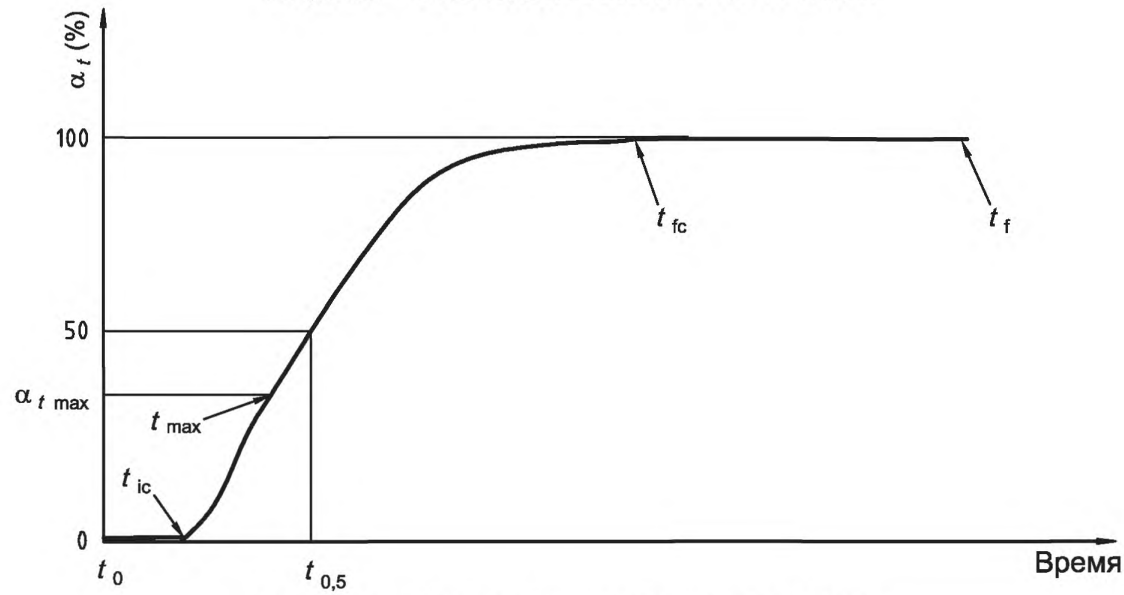


Рисунок 4 — Изменение α_t на изотермической стадии

10.3 Неизотермическая кристаллизация

Для каждого измерения при заданной скорости охлаждения определяют изменение α в зависимости от температуры (α_T) и рассчитывают следующие величины (см. рисунки 5, 6):

— температуру пика кристаллизации T_{pc};

— относительную кристалличность $\alpha_{T_{pc}}$ при T_{pc};

— энтальпию кристаллизации ΔH_c;

— температуру начала и окончания кристаллизации T_{ic} и T_{fc}.

Примечание — За температуру начала кристаллизации принимают точку, при которой экзотермический пик начинает отклоняться от условной базовой линии. За температуру окончания кристаллизации принимают точку, при которой экзотермический пик возвращается к условной базовой линии (см. *ГОСТ Р 56724*).

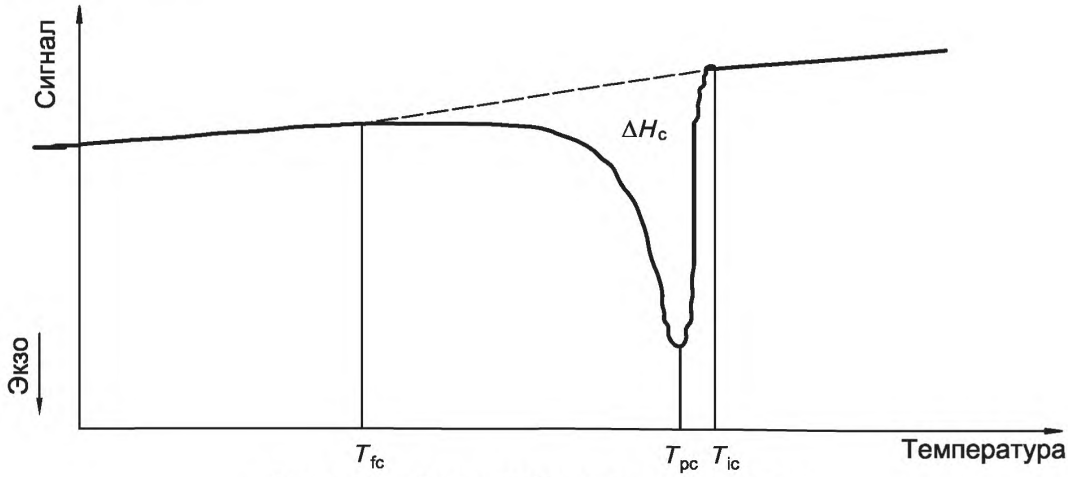


Рисунок 5 — Сигнал ДСК на стадии охлаждения

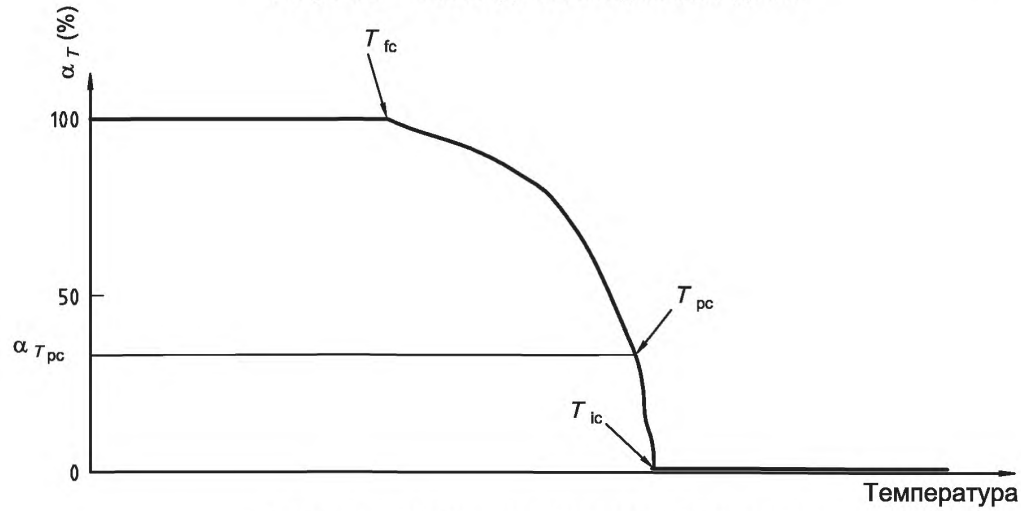


Рисунок 6 — Изменение α_T на стадии охлаждения

10.4 Кинетика кристаллизации

Величины, рассчитанные в 10.2 и 10.3, могут быть использованы для сравнения различных полимеров.

Изучение кинетики кристаллизации полимеров все еще находится на стадии развития, поэтому существует много моделей, описывающих кинетику кристаллизации. Для фактического определения кинетики должны использоваться литературные источники (см. также приложение А).

11 Протокол испытания

Протокол испытания — по *ГОСТ Р 55134, раздел 10.*

Включают в результаты испытания значения, рассчитанные в разделе 10 настоящего стандарта:

— значения времени, мин, до трех значащих цифр;

— значения температуры, °С, до двух значащих цифр;

— скорости охлаждения, °С·мин$^{-1}$, до двух значащих цифр;

— значения относительной кристалличности, %, округленные до ближайшего целого числа;

— энтальпию кристаллизации, Дж·г$^{-1}$, до двух значащих цифр.

Если были определены кинетические параметры, указывают использованную модель со значениями постоянных и вычисленных величин. Если экспериментальные кривые можно сравнить с кривыми, рассчитанными с использованием модели, рекомендуется прикладывать эти кривые к протоколу испытания.

Приложение А
(справочное)

Уравнения кинетики кристаллизации полимеров

А.1 Изотермическая кристаллизация

А.1.1 Уравнение Аврами

Кристалличность полимера x_t, при времени t, вычисляют по формуле

$$x_t = x_\infty \cdot [1 - \exp(kt^n)], \quad (A.1)$$

где x_∞ — кристалличность полимера после окончания кристаллизации;

k — константа скорости при постоянной температуре T;

n — показатель Аврами.

А.1.1 Уравнение Шестака-Берггрена

$$d\alpha/dt = Z\alpha^m(1-\alpha)^n \exp(E/RT), \quad (A.2)$$

где Z — предэкспоненциальный фактор;

α — относительная кристалличность;

n, m — порядки реакции;

E — энергия активации;

R — универсальная газовая постоянная;

T — абсолютная температура.

А.2 Неизотермическая кристаллизация

А.2.1 Уравнение Озавы

Относительную кристалличность, $\alpha(T)$, при температуре T, вычисляют по формуле

$$\alpha(T) = 1 - \exp\left[-K_0(T)\frac{1}{C^m}\right], \quad (A.3)$$

где $K_0(T)$ — функция, описывающая процесс охлаждения;

C — скорость охлаждения ($-dT/dt$);

m — показатель Озавы.

А.2.2 Уравнение Накамуры

Относительную кристалличность, $\alpha(T)$, при температуре T, вычисляют по формуле

$$\alpha(T) = 1 - \exp\left\{-\left[\frac{1}{C}\int_{T(0)}^{T(t)} \big(k(T)\big)^{\frac{1}{n}} dT\right]^n\right\}, \quad (A.4)$$

где C — скорость охлаждения ($-dT/dt$);

$k(T)$ — константа скорости при температуре T;

n — показатель Аврами.

Приложение ДА
(справочное)

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

ДА.1 Раздел 11 Прецизионность

Прецизионность описанного метода неизвестна ввиду отсутствия данных межлабораторных испытаний.

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

Приложение ДБ
(справочное)

Сравнение структуры международного стандарта со структурой настоящего стандарта

Таблица ДБ.1

Структура международного стандарта ИСО 11357-7:2002	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 иные структурные элементы (за исключением предисловия) идентичны.

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

УДК 620.181.4 / 543.572.006.354 ОКС 17.200.10 MOD

Ключевые слова: пластмассы, дифференциальная сканирующая калориметрия, кинетика кристаллизации, композитные материалы

Редактор *В.М. Костылева*

Корректор *Л.В. Коретникова*

Компьютерная вёрстка *Е.К. Кузиной*

Подписано в печать 26.02.2016. Формат 60x84 1/8.
Усл. печ. л. 1,40. Тираж 32 экз. Зак. 71.

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