
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
СТАНДАРТ
РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р
56754—
2015
(ИСО
11357-4:2005)

Пластмассы

**ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ
КАЛОРИМЕТРИЯ (ДСК)**

Часть 4

Определение удельной теплоемкости

ISO 11357-4:2005
Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC) —
Part 4: Determination of specific heat capacity
(MOD)

Издание официальное



Москва
Стандартинформ
2016

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. № 1956-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 11357-4:2005 «Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 4. Определение удельной теплоемкости» (ISO 11357-4:2005 «Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC) — Part 4: Determination of specific heat capacity»).

Раздел 10, 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. 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 (www.gost.ru)

Пластмассы

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ (ДСК)

Часть 4

Определение удельной теплоемкости

Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 4. Determination of specific heat capacity

Дата введения — 2017—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы определения удельной теплоемкости полимерных материалов с помощью 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)

СТ СЭВ 543—77 Числа. Правила записи и округления (ИСО 31-0:1992 «Величины и единицы измерения. Часть 0. Общие принципы», NEQ)

П р и м е ч а н и е — 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, а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 калибровочное вещество (calibration material): Вещество с известной удельной теплоемкостью.

П р и м е ч а н и е — Обычно в качестве калибровочного вещества используют а-оксид алюминия, например синтетический сапфир, чистотой 99,9 % или выше.

3.2 удельная теплоемкость при постоянном давлении c_p (specific heat capacity at constant pressure): Количество теплоты, поглощаемое единицей массы материала при нагревании на 1 К при постоянном давлении.

П р и м е ч а н и я

1 Удельную теплоемкость c_p , Дж· $\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, вычисляют по формуле

$$c_p = m^{-1}C_p = m^{-1}(dQ/dT)_p, \quad (1)$$

где m — масса образца, г;

C_p — теплоемкость, Дж· К^{-1} ;

dQ — количество теплоты, Дж, необходимое для повышения температуры материала на dT , К.

Нижний индекс указывает на изобарный процесс.

Это уравнение действительно в температурном диапазоне, в котором вещество не претерпевает фазовых переходов первого рода.

Величину (dQ/dT) можно выразить через скорость нагревания (dT/dt) , $\text{К}\cdot\text{с}^{-1}$, и тепловой поток (dQ/dt) , Дж· с^{-1} , вычисляют по формуле

$$(dQ/dT) = (dT/dt)^{-1} \cdot (dQ/dt), \quad (2)$$

где t — время, с.

2 При фазовых переходах наблюдается скачок в теплоемкости. Часть тепла расходуется на образование вещества с более высокой энергией и не используется для увеличения температуры. По этой причине определять удельную теплоемкость надлежащим образом можно только вне областей фазовых переходов.

4 Сущность метода

4.1 Общие положения

Каждое испытание состоит из трех опытов с одинаковой скоростью нагревания (см. рисунок 1):

- холостой опыт (пустые тигли в держателях образца и эталона);
- калибровочный опыт (калибровочное вещество в тигле образца и пустой тигель эталона);
- опыт с образцом (тигель с образцом в держателе образца и пустой тигель эталона).

4.2 Метод непрерывного сканирования

На основании принципа ДСК (см. ГОСТ Р 55134) и определения удельной теплоемкости, приведенного в 3.2, можно получить отношения

$$m^{sp} \cdot c_p^{sp} \propto P_{\text{опыт с образцом}} - P_{\text{холостой опыт}}; \quad (3)$$

$$m^{cal} \cdot c_p^{cal} \propto P_{\text{калибровочный опыт}} - P_{\text{холостой опыт}}; \quad (4)$$

где P — тепловой поток (dQ/dt) , Дж· с^{-1} .

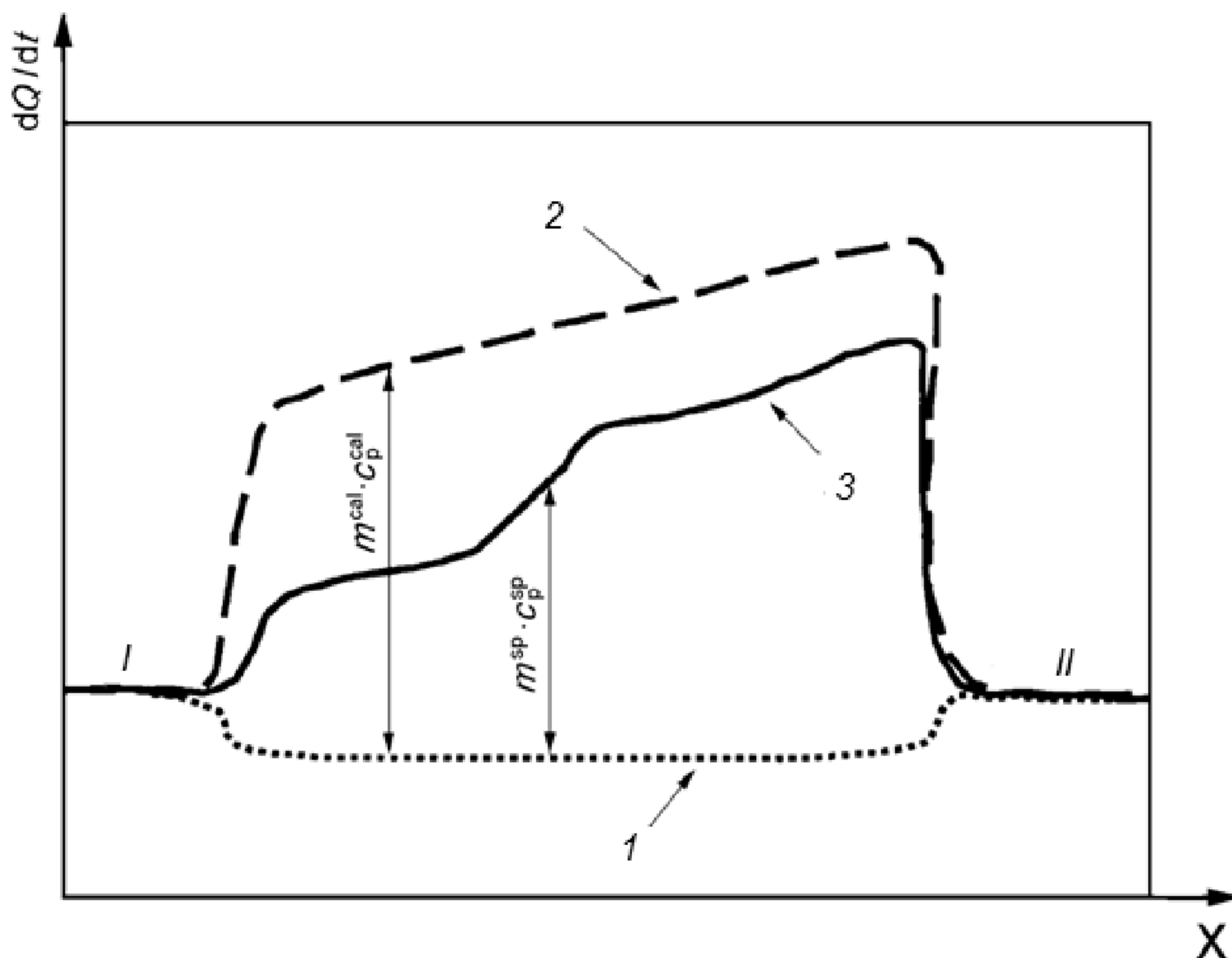
Верхние индексы sp и cal обозначают образец и калибровочное вещество соответственно (см. рисунок 1).

Таким образом верно равенство

$$\frac{m^{sp} \cdot c_p^{sp}}{m^{cal} \cdot c_p^{cal}} = \frac{P_{\text{опыт с образцом}} - P_{\text{холостой опыт}}}{P_{\text{калибровочный опыт}} - P_{\text{холостой опыт}}}. \quad (5)$$

Поскольку значения c_p^{cal} , m^{sp} и m^{cal} известны, после измерения значений $P_{\text{опыт с образцом}}$, $P_{\text{калибровочный опыт}}$ и $P_{\text{холостой опыт}}$ значение c_p^{sp} может быть вычислено по формуле

$$c_p^{sp} = c_p^{cal} \cdot \frac{m^{cal} \cdot (P_{\text{опыт с образцом}} - P_{\text{холостой опыт}})}{m^{sp} \cdot (P_{\text{калибровочный опыт}} - P_{\text{холостой опыт}})}. \quad (6)$$



X — температура T или время t ; 1 — холостой опыт; 2 — калибровочный опыт; 3 — опыт с образцом;
 / — изотермическая базовая линия при начальной температуре T_s ;
 // — изотермическая базовая линия при конечной температуре T_f

Рисунок 1 — Схематическое изображение типичных кривых ДСК для измерения удельной теплоемкости после коррекции базовой линии

4.3 Метод ступенчатого сканирования

В методе ступенчатого сканирования весь сканируемый температурный диапазон делят на небольшие интервалы, и полное определение, состоящее из трех опытов, описанных в 4.1, осуществляют для каждого температурного интервала. Интегрированием кривой теплового потока получают полную теплоту ΔQ , затраченную в данном интервале. Отношение ΔQ к величине температурного интервала ΔT пропорционально удельной теплоемкости [см. формулу(1)], что выражается отношениями

$$m^{sp} \cdot c_p^{sp} \propto \left(\frac{\Delta Q_{\text{опыт с образцом}}}{\Delta T} \right)_p - \left(\frac{\Delta Q_{\text{холостой опыт}}}{\Delta T} \right)_p, \quad (7)$$

$$m^{sp} \cdot c_p^{cal} \propto \left(\frac{\Delta Q_{\text{калибровочный опыт}}}{\Delta T} \right)_p - \left(\frac{\Delta Q_{\text{холостой опыт}}}{\Delta T} \right)_p. \quad (8)$$

При условии постоянства температурных интервалов ΔT , объединяя уравнения (7) и (8), получают формулу

$$c_p^{sp} = c_p^{cal} \cdot \frac{m^{cal}}{m^{sp}} \cdot \frac{\Delta Q_{\text{опыт с образцом}} - \Delta Q_{\text{холостой опыт}}}{\Delta Q_{\text{калибровочный опыт}} - \Delta Q_{\text{холостой опыт}}}. \quad (9)$$

5 Оборудование и материалы

5.1 Прибор ДСК

Прибор ДСК — по ГОСТ Р 55134, пункт 5.1.

5.2 Тигли

Тигли — по ГОСТ Р 55134, пункт 5.2.

ГОСТ Р 56754—2015

Тигли для испытуемого образца и образца сравнения (калибровочного вещества) должны иметь одинаковую форму и быть изготовлены из одного и того же материала, разница по массе должна быть не более 0,1 мг.

П р и м е ч а н и е — Данные одних и тех же холостых и калибровочных опытов могут использоваться для нескольких измерений, если прибор является достаточно стабильным, и учитывается разность массы между тиглем для калибровочного вещества и пустым тиглем. Соответствующую коррекцию можно получить путем введения поправки $c_{p,pan}(T)$, β , Δt к тепловому потоку калибровочного опыта, где $c_{p,pan}(T)$ – удельная теплоемкость материала тигля как функция температуры, β – скорость нагревания и Δt – разность массы тигля калибровочного вещества и пустого тигля. Аналогичная методика может быть использована для внесения поправки на разность массы между опытом с образцом и холостым опытом.

5.3 Лабораторные весы

Весы по ГОСТ Р 55134, пункт 5.3.

6 Образцы для испытания

Образцы 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 Проведение испытания

8.1 Выбор тиглей

Подготавливают три тигля, каждый со своей крышкой, и взвешивают тигли вместе с крышками. Суммарная масса тигля с крышкой не должна различаться более чем на 0,1 мг (см. 5.2). Остальные параметры тиглей, такие как материал, размер, тип (открытые или запрессованные), должны быть одинаковыми.

8.2 Настройка прибора и регулировка изотермических базовых линий

8.2.1 Помещают пару пустых тиглей с крышками в держатели образца и эталона.

8.2.2 При использовании программы непрерывного сканирования устанавливают:

- начальную и конечную температуры (T_s и T_f). Начальная температура T_s должна быть не менее чем на 30 К ниже той, при которой требуется получение первых данных.

П р и м е ч а н и е — Если при широком температурном диапазоне требуется получить более точные результаты, весь диапазон можно разделить на два (или более) меньших диапазона, каждый шириной от 50 К до 100 К. Для обеспечения достаточного перекрытия начальная температура T_s второго диапазона должна быть на 30 К ниже конечной температуры T_f первого температурного диапазона;

- выбранную скорость сканирования;
- длительность изотермических стадий I и II (см. рисунок 1) и дают стабилизироваться соответствующим изотермическим базовым линиям. Эта длительность обычно составляет от 2 до 10 мин.

П р и м е ч а н и е — Некоторым калориметрам, например, типа Кальве, для стабилизации может потребоваться до 30 мин.

8.2.3 При использовании программы ступенчатого сканирования

Если удельная теплоемкость образца не зависит значительно от температуры, используют метод ступенчатого сканирования, в соответствии с которым интегрирование теплового потока в небольших температурных интервалах дает ряд индивидуальных значений удельной теплоемкости для рассматриваемого диапазона температур. Необходимо обратить внимание на следующие моменты:

- длительность изотермических стадий должна быть достаточной для получения стабильной базовой линии;
- данный метод не должен использоваться в температурном диапазоне, в котором наблюдаются фазовые переходы первого рода.

При проведении ступенчатого сканирования задают:

- начальную и конечную температуры (T_s и T_f);
- приращение температуры, предпочтительно от 5 до 10 К;
- скорость температурного сканирования 5 или 10 К·мин⁻¹;
- длительность изотермических стадий, обычно от 2 до 10 мин.

8.2.4 При необходимости устанавливают чувствительность теплового потока для получения диапазона ординат не менее 80 % полной шкалы (см. рисунок 1).

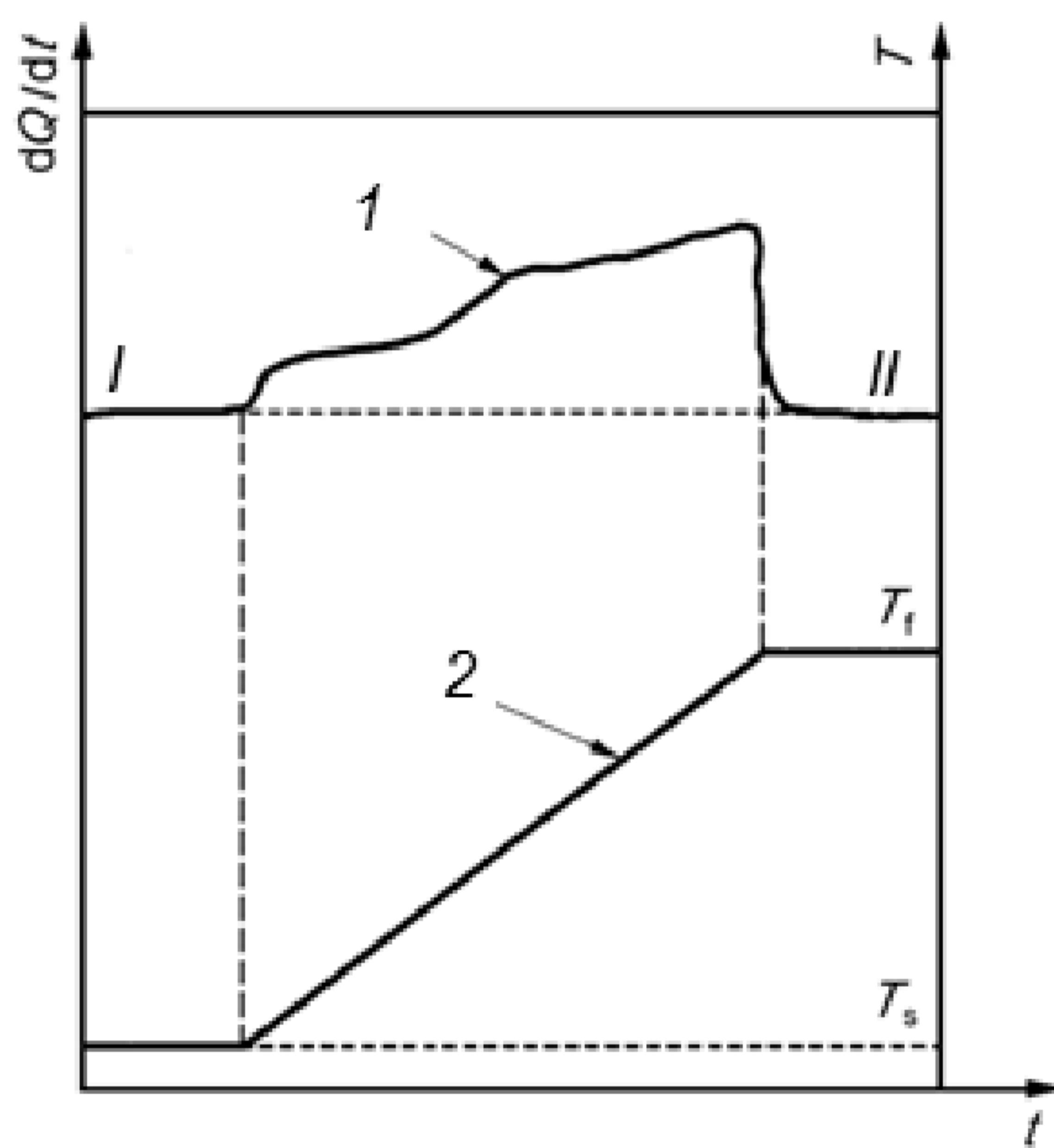
8.2.5 При необходимости регулируют прибор таким образом, чтобы изотермические базовые линии до и после стадии нагревания находились на одном уровне по оси ординат.

При использовании систем с компьютерным управлением изотермические базовые линии могут быть настроены на одинаковый уровень по оси ординат после того, как будут получены соответствующие данные. Вместе с тем, с целью повышения точности результатов настоятельно рекомендуется проводить регулировку базовой линии перед проведением измерения. Если используют обычный чернильный самописец, надлежащая регулировка прибора имеет критическое значение для минимизации расхождения уровней изотермических базовых линий.

Удостоверяются, что регулировка базовых линий всех кривых ДСК приводит к одинаковому уровню по оси ординат. Если воспроизводимость базовой линии неудовлетворительная, повторно регулируют прибор и повторяют измерение.

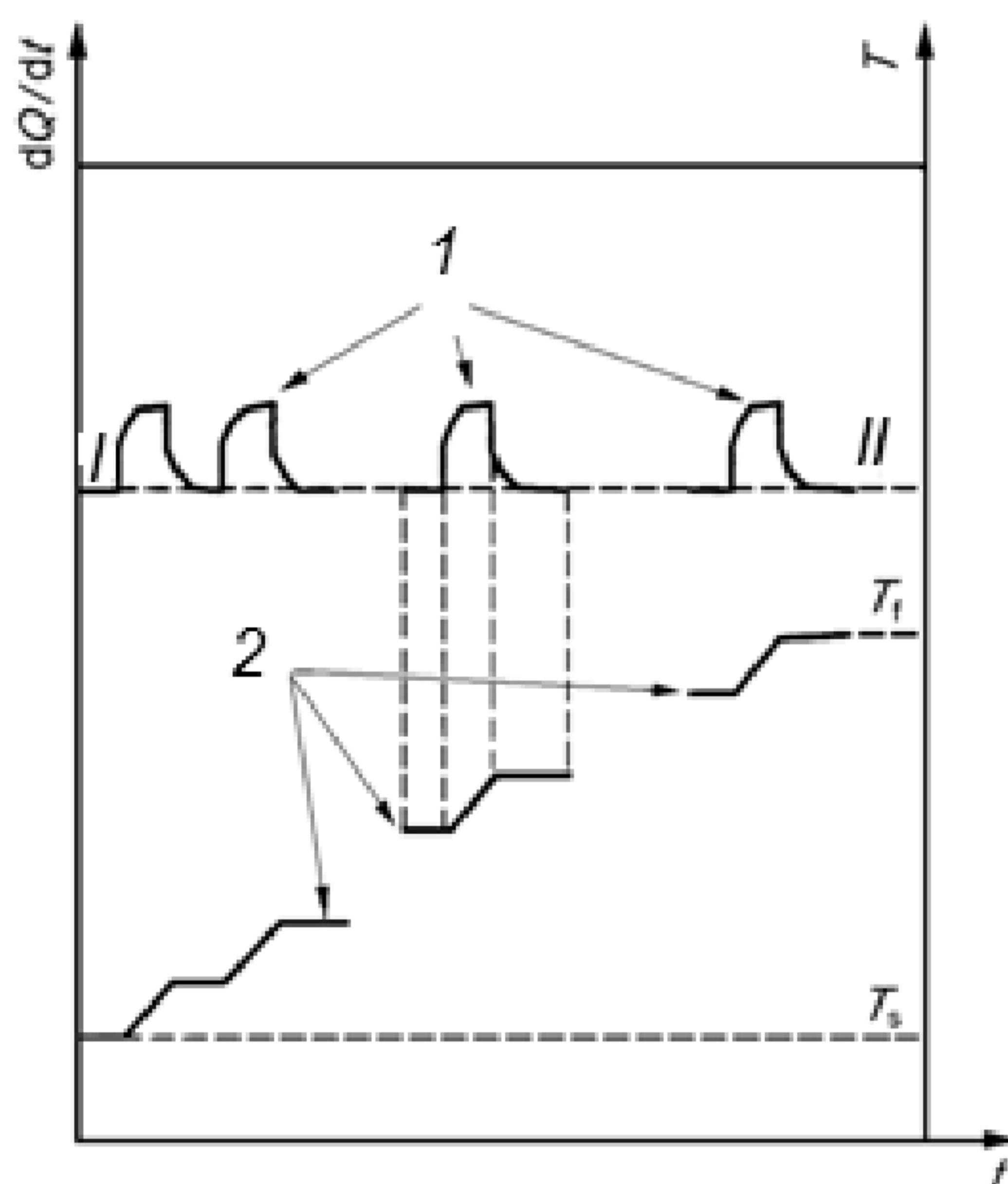
П р и м е ч а н и е — К прочим причинам неудовлетворительной воспроизводимости базовой линии относятся загрязнение тигля образца, положение крышки, нестабильность потока продувочного газа, разложение или испарение образца, химическая реакция между тиглем и образом и т. д.

8.2.6 Выполняют температурную программу согласно 8.2.2 или 8.2.3. На рисунке 2 приведена типичная кривая ДСК, полученная в режиме непрерывного сканирования, а на рисунке 3 – в режиме ступенчатого сканирования.



1 — кривая ДСК; 2 — температурная кривая;
I — изотермическая базовая линия при начальной температуре T_s ;
II — изотермическая базовая линия при конечной температуре T_f

Рисунок 2 — Схематическое изображение кривой ДСК при непрерывном сканировании



1 — кривая ДСК; 2 — температурная кривая;
 / — изотермическая базовая линия при начальной температуре T_s ;
 // — изотермическая базовая линия при конечной температуре T_f

Рисунок 3 — Схематическое изображение кривой ДСК при ступенчатом сканировании

8.3 Измерение удельной теплоемкости калибровочного вещества

Используя лабораторные весы, взвешивают стандартное, калибровочное вещество, например, а-оксид алюминия (синтетический сапфир) чистотой 99,9 % или выше, в одном из тиглей, подготовленных по 8.1. Тигель с закрытой крышкой, содержащий калибровочное вещество, устанавливают в держатель образца, и выполняют измерение.

П р и м е ч а н и я

1 Небольшое различие в массе тиглей, используемых для измерения с образцом, калибровочного и холостого опытов, может быть скорректировано согласно примечанию к 5.2.

2 Для минимизации систематических ошибок теплоемкость калибровочного вещества должна быть как можно ближе к теплоемкости анализируемого образца.

Для холостого опыта используют второй пустой тигель, подготовленный согласно 8.1. Измерения проводят аналогично 8.2. Номинальные значения удельной теплоемкости а-оксида алюминия при различных температурах приведены в таблице А.1 (приложение А).

8.4 Опыт с образцом

Взвешивают образец для испытания в тигле. Тигель помещают с закрытой крышкой, содержащей образец для испытания, в держатель образца, и проводят измерение как для стандартного, эталонного вещества. Рекомендуется брать образец большой массы.

Для опыта с образцом может быть использован тот же холостой опыт, что и для стандартного, эталонного измерения в 8.3.

9 Обработка результатов

9.1 Вычисление удельной теплоемкости

Вычисляют c_p^{sp} , в $\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, используя формулу (6) для непрерывного нагревания или формулу (9) для ступенчатого метода.

9.2 Округление числовых результатов

Полученные таким образом значения удельной теплоемкости округляют до второго десятичного знака, используя метод, установленный в СТ СЭВ 543.

10 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

- а) ссылку на настоящий стандарт;
- б) дату проведения испытания;
- в) все подробности, необходимые для полной идентификации испытанного образца, включая тепловую предысторию;
- г) изготовителя, модель и тип (компенсации мощности или теплового потока) используемого прибора ДСК;
- д) форму, размеры и материалы тигля и крышки;
- е) атмосферу испытания и скорость продувочного газа;
- ж) информацию о калибровочном веществе, включая информацию о поставщике, природе вещества, используемой массе и других характеристиках, относящихся к калибровке;
- и) форму, размеры и массу образца для испытания;
- к) описание процедуры отбора пробы и кондиционирования образца;
- л) параметры температурной программы, т.е. начальную температуру, скорость нагревания, конечную температуру, *длительность изотермических стадий* и, для метода ступенчатого нагревания, шаг увеличения температуры, а также скорость охлаждения при кондиционировании, если проводилось;
- м) результаты испытания, включая значения удельной теплоемкости и соответствующих температур;
- н) прочие данные, при необходимости.

Окончание таблицы А.1

| Температура | | Удельная теплоемкость | Температура | | Удельная теплоемкость |
|-------------|--------|-------------------------------------|-------------|--------|-------------------------------------|
| K | °C | Дж·г ⁻¹ ·К ⁻¹ | K | °C | Дж·г ⁻¹ ·К ⁻¹ |
| 310,00 | 36,85 | 0,7994 | 630,00 | 356,85 | 1,1182 |
| 320,00 | 46,85 | 0,8186 | 640,00 | 366,85 | 1,1227 |
| 330,00 | 56,85 | 0,8372 | 650,00 | 376,85 | 1,1270 |
| 340,00 | 66,85 | 0,8548 | 660,00 | 386,85 | 1,1313 |
| 350,00 | 76,85 | 0,8713 | 670,00 | 396,85 | 1,1353 |
| 360,00 | 86,85 | 0,8871 | 680,00 | 406,85 | 1,1392 |
| 370,00 | 96,85 | 0,9020 | 690,00 | 416,85 | 1,1430 |
| 380,00 | 106,85 | 0,9161 | 700,00 | 426,85 | 1,1467 |
| 390,00 | 116,85 | 0,9295 | 720,00 | 446,85 | 1,1537 |
| 400,00 | 126,85 | 0,9423 | 740,00 | 466,85 | 1,1604 |
| 410,00 | 136,85 | 0,9544 | 760,00 | 486,85 | 1,1667 |
| 420,00 | 146,85 | 0,9660 | 780,00 | 506,85 | 1,1726 |
| 430,00 | 156,85 | 0,9770 | | | |

Приложение ДА
(справочное)

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

ДА.1 Раздел 10 Прецизионность

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

П р и м е ч а н и е — Раздел исключен, так как он не соответствует требованиям ГОСТ 1.5—2001 (подпункт 7.9.11).

ДА.2 Библиография

- [1] DITMARS, D.A., and DOUGLAS, T.B.: *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, Vol. 75A (1971), p. 401
- [2] DITMARS, D.A., ISHIHARA, S., CHANG, S.S., BERNSTEIN, G., and WEST, E.D.: *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, Vol. 87 (1982), p. 159
- [3] CASTANET, R., COLLOCOTT, S.J., and WHITE, G.K.: *Thermophysical Properties of Some Key Solids*, CODATA Bulletin. No. 59 (1985), G.K. White and M.L. Minges, eds., p.3

П р и м е ч а н и е — Раздел исключен согласно требованиям ГОСТ Р 1.7—2008 (подпункт 7.6.6).

**Приложение ДБ
(справочное)****Сравнение структуры международного стандарта со структурой настоящего стандарта**

Таблица ДБ.1

| Структура международного стандарта ИСО 11357-4:2005 | Структура настоящего стандарта |
|---|--------------------------------|
| Раздел 10 | — |
| Раздел 11 | Раздел 10 |
| Библиография | — |

П р и м е ч а н и я

1 Сопоставление структуры стандартов приведено, начиная с раздела 10, так как предыдущие разделы стандартов и их иные структурные элементы (за исключением предисловия) идентичны.

2 Раздел 10 исключен, так как он не соответствует требованиям ГОСТ 1.5—2001 (подпункт 7.9.11).

3 Библиография исключена согласно требованиям ГОСТ Р 1.7—2008 (подпункт 7.6.6).

Приложение ДВ
(справочное)

**Оригинальный текст модифицированных структурных элементов
примененного международного стандарта**

ДВ.1 Раздел 8 Проведение испытания

8.2.2

с) Устанавливают интервал времени между изотермическими стадиями I и II (см. рисунок 1) и дают стабилизироваться соответствующим изотермическим базовым линиям. Эта длительность обычно составляет от 2 до 10 мин.

П р и м е ч а н и е — Здесь и далее фраза «интервал времени между изотермическими стадиями» («the time interval between the isothermal stages») заменена на более верную – «длительность изотермических стадий».

УДК 620.181.4/543.572:006.354

ОКС 83.080.01

MOD

Ключевые слова: пластмассы, дифференциальная сканирующая калориметрия, удельная теплоемкость, композитные материалы

Редактор *В.М. Костылев*
Корректор *И.А. Королев*
Компьютерная верстка *А.С. Самарина*

Подписано в печать 08.02.2016. Формат 60x84¹/₈.
Усл. печ. л. 1,86. Тираж 32 экз. Зак. 44.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru