



DSC 4000

DSC8000

DSC8500

DSC6000

Руководство для начинающих

Этот буклет представляет собой введение в основные принципы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Написано для специалистов, незнакомых с ДСК.

Дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) является одним из основных приборов в термическом анализе. Он может быть использован во многих отраслях - от фармацевтики до полимерной химии и от разработки наноматериалов до производства продуктов питания. Информация, которую получают этим методом, используется для понимания аморфного и кристаллического состояния вещества, полиморфных и эвтектических переходов, процесса отверждения и определения степени отверждения, а также многих других свойств материалов, используемых для проектирования, изготовления и испытания готовых продуктов. ДСК существуют в нескольких вариантах, но PerkinElmer - единственная компания, выпускающая модели как с одной, так и с двойной печью. Мы производим приборы для термического анализа с 1960 года, и никто не понимает в области применения ДСК так, как мы. На следующих страницах мы отвечаем на общие вопросы о том, что такое ДСК, как работают эти приборы и какую они дают информацию.

Содержание

20	Общих вопросов о ДСК	3
	Что такое ДСК?	3
	В чем разница между тепловым потоком и ДСК по тепловому потоку?	3
	Какое это имеет значение для меня?	4
	Почему одни и те же пики на ДСК кривой могут быть направлены в разные стороны?	5
	Что такое теплоемкость?	5
	Почему важно измерение температуры стеклования?	6
	Почему необходимо измерять плавление с помощью ДСК?	7
	Что еще я могу узнать из ДСК данных?	7
	Как получить хорошие данные?	8
	Как я могу улучшить мои данные?	9
	Почему мои данные не согласуются с данными с других методов термоанализа?	9
	В чем разница между контролируемым и баллистическим охлаждением?	10
	Почему важно следить за изотермическими характеристиками прибора?	10
	Как исследовать окислительную стабильность?	11
	Когда необходимо использовать ДСК высокого давления?	11
	Когда необходимо использовать УФ-ДСК?	11
	Как проводятся кинетические исследования с помощью ДСК?	12
	Что такое модулированная ДСК?	12
	Что такое быстрая ДСК или HyperDSC®?	12
	Какие методы совмещенного анализа работают с ДСК?	13
	Словарь терминов	14
	Нормативные документы, посвященные ДСК	16
	Нормативные документы ГОСТ, действующие в Российской Федерации	16
	Важнейшие международные и зарубежные нормативные документы	16

20 Общих вопросов о ДСК

Что такое ДСК?

Дифференциальная сканирующая калориметрия или ДСК, представляет собой метод термического анализа, который определяет, как теплоемкость материала (C_p) изменяется в зависимости от температуры. В этом методе образец известной массы нагревается или охлаждается, а изменения его теплоемкости отслеживаются как изменения теплового потока. Это позволяет обнаруживать такие переходы, как плавление, стеклования, фазовые переходы и отверждение. Из-за этой гибкости ДСК используется во многих отраслях промышленности, включая фармацевтику, полимеры, продукты питания, полиграфию, технологическое производство, сельское хозяйство, полупроводники и электронику, поскольку большинство материалов имеют свои специфические фазовые переходы.

Самым главным преимуществом ДСК является простота и скорость, с которой этот метод может использоваться для исследования фазовых переходов в материалах. Если вы работаете с полимерными материалами любого типа, для понимания вашего материала важным переходом является стеклование. В жидких кристаллах, металлах, фармацевтических препаратах и чистых органических веществах вы можете видеть фазовые изменения или полиморфизм и изучать степень чистоты материалов. Если вы занимаетесь переработкой материалов, знание теплоемкости материала и изменений энтальпии может быть использовано для оценки эффективности вашего процесса. По этим причинам ДСК является наиболее распространенным методом термического анализа и применяется во многих аналитических лабораториях, лабораториях контроля качества и НИОКР.

В чем разница между тепловым потоком и ДСК по тепловому потоку?

Термин дифференциальная сканирующая калориметрия относится как к методике измерения калориметрических данных при сканировании, так и к конкретной конструкции прибора. Техника ДСК может применяться также и с другими типами приборов. Исторически температурные переходы в материалах были впервые серьезно изучены при исследовании керамических материалов в 1800-х годах с помощью дифференциального термического анализа (ДТА). Эта ранняя работа была сделана путем помещения термометра в материал и нагревания его в печи, аналогично тому, как используется кухонный термометр для приготовления мяса. У этих измерений были несколько серьезных проблем, поскольку размещение термометра часто не удавалось воспроизвести. Это было решено разработкой Боерсма - созданием дифференциального термического анализатора с термопарой. Анализаторы этого дизайна все еще распространены сегодня и называются Boersma ДТА.

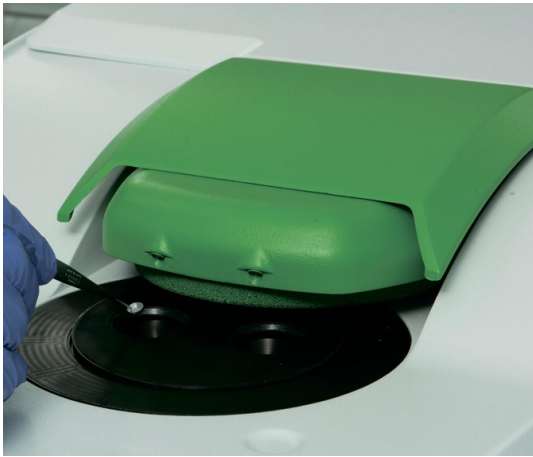


Рис. 1 Конструкция с двумя печами позволяет измерять тепловой поток напрямую

В 1960-х годах Майк О'Нил из PerkinElmer разработал первый ДСК с двумя печами или ДСК по компенсации мощностей, чтобы измерять тепловой поток изнутри и от образца напрямую. В этом приборе используется контур обратной связи, чтобы поддерживать образец при заданной температуре и одновременно измерять мощность, необходимую для этого, по сравнению с эталонной печью. Это обеспечивает очень точный контроль температуры, очень точные измерения энтальпии и теплоемкости, а также истинные изотермические характеристики. Из-за прямого измерения теплового потока этот метод ДСК часто называют «истинной» ДСК.

Воersma ДТА также можно использовать для расчета теплового потока при правильной калибровке, а также для измерений методом ДСК. Однако ДСК этого типа получают сигнал ДСК путем измерения разности температур и ее изменения между образцом и эталоном или теплового потока. Такие приборы иногда называют ДСК по тепловому потоку. Как и все другие конструкции приборов для ДТА, Воersma ДТА действительно измеряет разницу температур (ΔT) и рассчитывает тепловой поток на основании данных калибровки.

Благодаря своей конструкции с одной печью, ДСК по тепловому потоку менее чувствительны к небольшим переходам, нагреваются и охлаждаются с более медленными скоростями, чем ДСК по компенсации мощностей, и дают менее точные значения C_p и энтальпии.

Какое это имеет значение для меня?

Для подавляющего большинства простых приложений данные получаемые на обоих типах приборов для ДСК сопоставимы. Тем не менее, оба типа приборов для ДСК имеют свои сильные и слабые стороны, и если вам требуется больше, чем просто измерять простые переходы стеклования и плавления, то вам может понадобиться тот или другой тип приборов для ДСК. Некоторые из различий приведены в Таблице 1.

Таблица 1. ДСК по тепловому потоку и ДСК по компенсации мощностей.

	Компенсация мощностей	Тепловой поток
Быстрый нагрев (250 °C/мин и более)	Да	Нет
Модулированное ДСК	Да	Да
Точность измерения C_p	Высокая	Средняя
Точность измерения ΔH	Высокая	Средняя
Простота очистки	Легко	Средне
Измерение OIT	Средне	Легко

Почему одни и те же пики на ДСК кривой могут быть направлены в разные стороны?

Как показано на рисунке 2, направление пика на кривой ДСК зависит от типа приборов для ДСК. В ДСК по компенсации мощностей эндотермические пики - это события, при которых энергия поглощается, поэтому прибор должен подавать больше энергии на образец, чтобы поддерживать температуру печи образца и эталонной печи при одной и той же температуре. В ДСК по тепловому потоку эти же события заставляют образец поглощать тепло и быть холоднее печи, поэтому пик идет вниз. Обратная логика применяется к экзотермическим событиям, где энергия высвобождается. Международная конференция по термическому анализу и калориметрии (ICTAC) установила соглашение о том, что кривые должны следовать этой схеме много лет назад. Большинство современных программных продуктов позволяют переворачивать кривые по своему усмотрению.

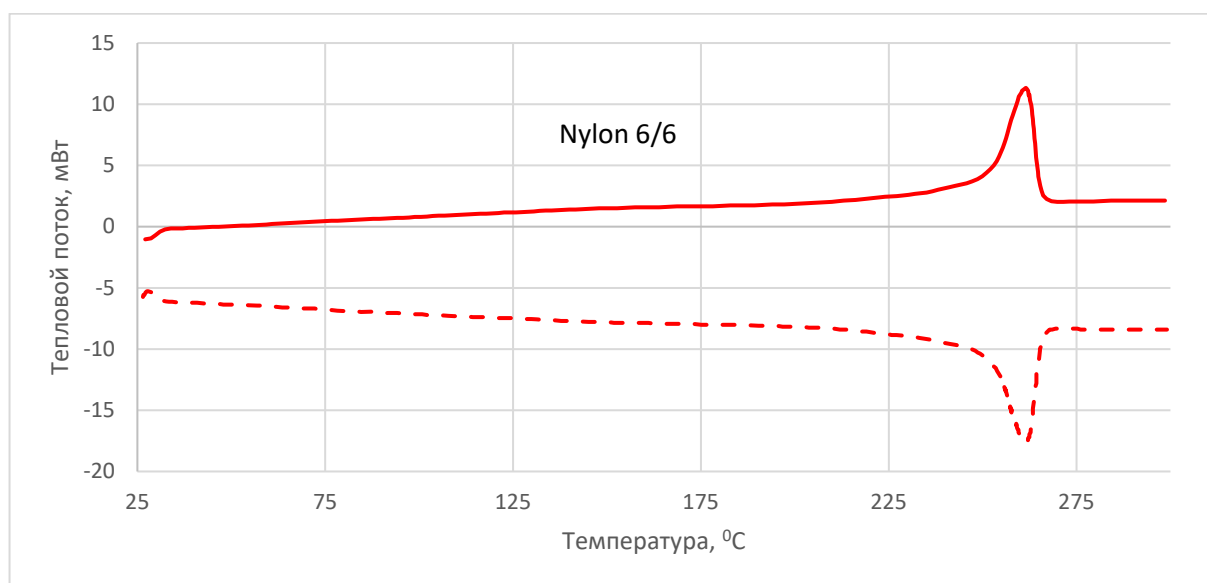


Рис. 2. Сравнение ДСК кривых для нейлона полученных на ДСК с двумя печами (сплошная линия) и ДСК с одной печью (Voersma DTA). Эндотермы в противоположных направлениях, как объяснено в тексте

Что такое теплоемкость?

Теплоемкость (C_p) - это количество энергии, которое может удерживать единица массы вещества. Представьте себе банку крем-супа из зеленого горошка: это гелеобразная масса при комнатной температуре, но когда она нагревается в кастрюле она становится все более жидкой. Его теплоемкость также увеличивается, и жидкий суп при 100°C может удерживать больше энергии, чем твердое вещество при комнатной температуре. Все материалы показывают это увеличение теплоемкости с температурой. В более ранней литературе теплоемкость выражалась либо в Дж/г, Дж/моль, либо в калориях/г.

Поскольку теплоемкость увеличивается с ростом температуры, ход ДСК кривой реального образца должен демонстрировать небольшой наклон вверх в сторону более высокой температуры, а также ступенчатое изменение базовой линии при расплавлении, так как теплоемкость расплавленного материала выше, чем у твердого тела. Скрытие этих явлений на ДСК кривой предполагает некоторую форму предобработки данных. Конечно, достаточно сильный ДСК пик перекрывает эти явления.

Теплоемкость может показаться интересна только с точки зрения академической, но оказывается, что она имеет большое практическое значение и интересна прикладным

специалистам. Например, при работе экструдера для полимерных или пищевых продуктов знание теплоемкости материала может помочь вам определить, насколько эффективен ваш процесс и используете ли вы слишком много энергии. Вы можете использовать его для расчета энергии, необходимой для работы дистилляционной или рециркуляционной колонны, или для оценки количества энергии, необходимого для поддержания чего-либо при определенной температуре.

Стандартом для определения теплоемкости является вода с теплоемкостью 1 Дж/см³, что означает, что на нагрев 1 см³ воды на 1°C требуется 1 джоуль энергии. Практически аналитики используют в качестве стандарта сапфир, поскольку он является стабильным твердым веществом, он не сильно меняется, не загрязняется и может быть сделан очень чистым. Это позволяет измерять теплоемкость и получать очень точные цифры.

Почему важно измерение температуры стеклования?

Эффект стеклования (T_g) был описан как «плавлением аморфного материала», и как бы ненаучно это ни было, описание не так уж плохо. Аморфный материал, такой как стекло, не имеет организации в твердом состоянии – его структура случайна. Это дает ему прозрачность, которую стекло имеет среди других своих свойств. Когда вы нагреваете его, его теплоемкость увеличивается, и в какой-то момент у вас достаточно энергии в материале, чтобы он мог стать подвижным. Это требует достаточно количества энергии по сравнению с дрейфом базовой линии, хотя и намного меньше, чем пик плавления. Эта энергия обычно проявляется как ступенчатое изменение базовой линии прибора - направленное вверх в приборах по компенсации мощностей и вниз в приборах по тепловому потоку.

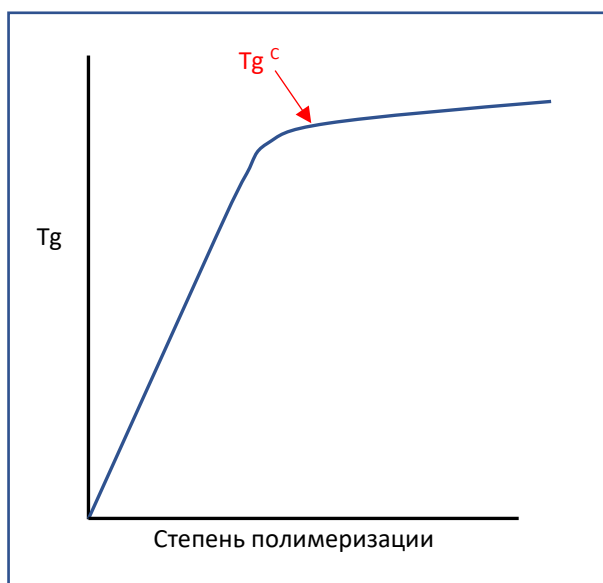


Рис 3. Взаимосвязь T_g со степенью полимеризации, показывающая критическое значение T_g для полимерных свойств материалов

В некристаллическом и полукристаллическом полимере любого типа - синтетических высокомолекулярных полимерах, таких как полипропилен и полистирол, натуральных полимерах, таких как каучук, или биологических полимерах, таких как белки, - стеклование является лучшим показателем свойств материала. Поскольку стеклование изменяется вследствие различных степеней полимеризации или модификации добавками, физические свойства материала изменяются. Отношение T_g к степени полимеризации, показанное на Рисунке 3, демонстрирует эту зависимость.

Аналогично, также резко изменяются выше T_g свойства материала. Например, материалы теряют свою жесткость и текучесть, как это имеет место в расплавленном стекле, их проницаемость

для газов резко возрастает, что приводит к увеличению порчи пищевых продуктов. Также могут разрушаться лиофилизированные материалы, в результате срок хранения сокращается, также как при ускоренном взаимодействии между субстанцией и вспомогательным материалом.

Почему необходимо измерять плавление с помощью ДСК?

Как известно, плавление часто измеряют с использованием простого прибора для определения точки плавления. Однако, получаемые данные часто неточные и трудно воспроизводимые. Использование ДСК для этой задачи позволяет вам получить температуру плавления с помощью откалиброванной и высокоточной системы, а также дает вам значительно больше информации об образце. Когда вы измеряете температуру плавления (T_m) на ДСК, вы получаете не только начало плавления, T_m , но также пиковую температуру, которая соответствует полному плавлению в органических веществах и энергию, которая необходима для фазового перехода плавления. Это энтальпия переходов и она связана с кристалличностью материалов. (Рисунок 4). Стандарты ИСТАС говорят, что в качестве точки плавления для металлов, органических веществ и аналогичных материалов следует принимать начало пика плавления, а для полимеров следует использовать пиковое значение.

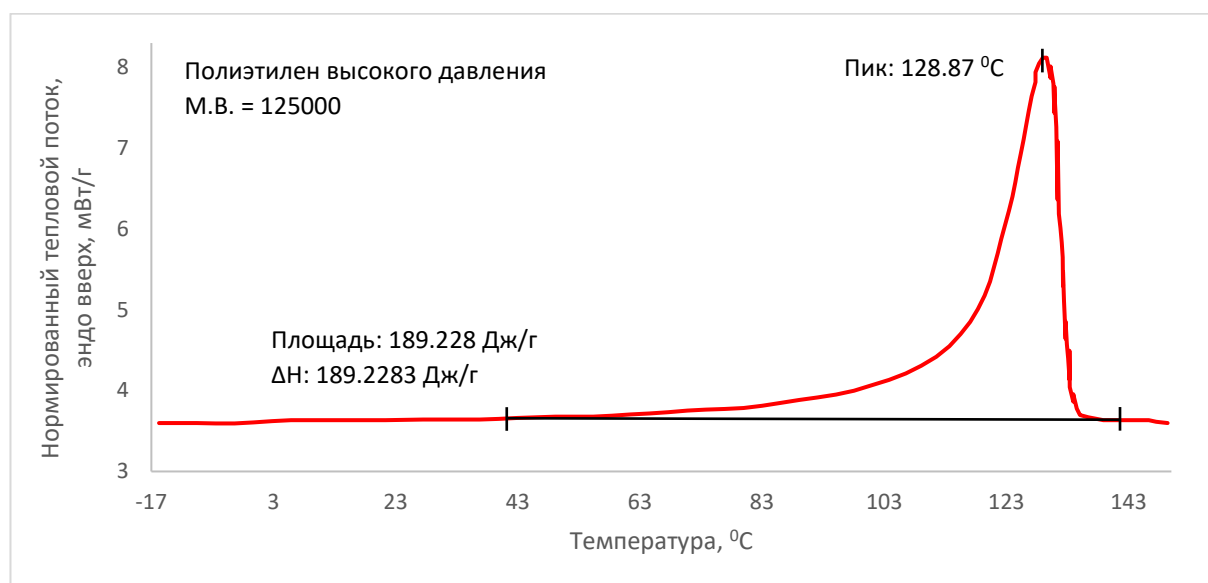


Рис 4. Кривая плавления полиэтилена с указанием температуры плавления на пике, что стандартно для полимеров. Также отображены площадь пика и энтальпия плавления

Кроме того, вы можете использовать энтальпию плавления, чтобы оценить чистоту и степень кристалличности материалов. В случае фармацевтических препаратов и органических веществ вы можете оценить чистоту материалов с гораздо большей точностью, используя данный передовой метод. Этот метод основан на снижении температуры плавления, вызванном примесями, и если вы знаете молекулярную массу вашего материала, становится возможным использовать метод ДСК вместо других методов, таких как жидкостная хроматография.

Что еще я могу узнать из ДСК данных?

ДСК может обнаружить любые эффекты, соответствующие тепловому потоку в и из образца. Это не только эффекты стеклования и плавления, но также вы можете увидеть различные переходы в твердом состоянии, такие как точки эвтектики, плавления и превращения различных кристаллических фаз, таких как полиморфные формы; растворение и осаждение из растворов, кристаллизация и перекристаллизация, экзотермы отверждения, деградация, потеря растворителей и химические реакции. В таблице 2

показаны различные виды переходов, регистрируемых на ДСК, отсортированный по отраслям и их использование в этой отрасли.

Таблица 2. Важнейшие для отраслей промышленности переходы в материалах.

Отрасль	Переход	Значение
Фармацевтика	Tg	Температура деградации и хранения, содержание аморфной фазы
	Ср	Условия производства
	Tm	Контроль качества, чистота, полиморфные формы
Полимеры	Tg	Индикатор свойств материалов, контроль качества, эффект добавок
	Tm	Производство полимеров, тепловая история
	Экзотерма	Скорость реакции, отверждение материалов, остаточное отверждение
	Ср	Энергия необходимая для процесса
	Tc	Время перекристаллизации, кинетика
Пищевая	Tg	Температура хранения, свойства
	Tm	Температура производства

Как получить хорошие данные?

Изначально получение хороших данных означает понимание, что такое хорошие данные. Качество данных, которые вы получаете, в некоторой степени субъективно. У компании, измеряющей Tg полимеров, используемых для литья под давлением игрушек, будут одни требования, нежели чем у тех, кто интересуется температурой разрушения лиофилизированного кека. Хорошие данные требуют, как минимум, действующей калибровки с подходящими стандартами, плавной базовой линии и разумным разделением пика образца от любого шума на базовой линии. Этот пик должен быть как повторяемым, так и воспроизводимым.

Для калибровки это означает, что прибор должен быть настроен в соответствии с известными стандартами и проверен, чтобы давать реальные значения. Необходимая степень воспроизводимости значения зависит от требований, основанных на потребностях отрасли – одной компании может понадобиться точность до половины градуса, в то время как для другой может допустим и другая точность измерения температуры. Точно так же, насколько хорошая базовая линия вам нужна зависит от требований вашего анализа. Базовая линия должна быть гладкой, без выпуклостей или шипов, плоской, хотя в реальном образце ожидается некоторый уклон вверх при повышении температуры из-за увеличения теплоемкости и воспроизводимой – не меняющийся от прогона к прогону.

Если вы знаете, что калибровка действительна, а базовая линия приемлема, переходы должны быть четко видны без дополнительных манипуляций. Если пик требует многократного сглаживания, его трудно обнаружить по шуму базовой линии или он чрезвычайно искажен, необходимо применять другой метод.

Как я могу улучшить мои данные?

Есть несколько способов улучшить слабый сигнал, если все настройки прибора оптимальны. Проще всего увеличить навеску, проведя анализ большего количества образца; далее Вы можете провести измерение той же навески с большей скоростью сканирования или можно использовать специальные методы анализа, которые будут обсуждены ниже (см. стр. 12 - Модулированные методы или Методы быстрого сканирования.) Вам следует помнить, что если вы увеличиваете навеску образца, скорость сканирования или и то, и другое, вам нужно помнить о потере разрешения ваших данных, вызванным неравномерным нагревом образца. Большая навеска в идеале должна измеряться на более низких скоростях, а навеска, которую измеряют с высокой скоростью должна быть меньше. Это объясняется тем, что тепловой поток является функцией массы образца и скорости сканирования.



Рис 5. DSC 8500 с 96-позиционным автосэмплером

В некоторых случаях решением повышения качества данных может быть использование специальных тиглей. Специализированные тигли для образцов существуют для большинства специальных задач. Образцы, содержащие растворители, можно помещать в герметичные тигли. Образцы, выделяющие газы, например, содержащие взрывчатые вещества, могут быть проанализированы в тиглях с вентилируемыми крышками. Пленки могут быть помещены в тигли, которые удерживают их в плоском виде. Также могут потребоваться другие специализированные тигли для материалов, как уменьшающие взаимодействие с образцом, так и позволяющие проводить анализ при более высокой температуре. Если вы загляните в каталоги расходных материалов для термического анализа, вы увидите широкий ассортимент тиглей для всевозможных специализированных приложений.

В некоторых случаях решением повышения качества данных может быть использование специальных тиглей. Специализированные тигли для образцов существуют для большинства специальных задач. Образцы, содержащие растворители, можно помещать в герметичные тигли. Образцы, выделяющие газы, например, содержащие взрывчатые вещества, могут быть проанализированы в тиглях с вентилируемыми крышками. Пленки могут быть помещены в тигли, которые

Почему мои данные не согласуются с данными с других методов термоанализа?

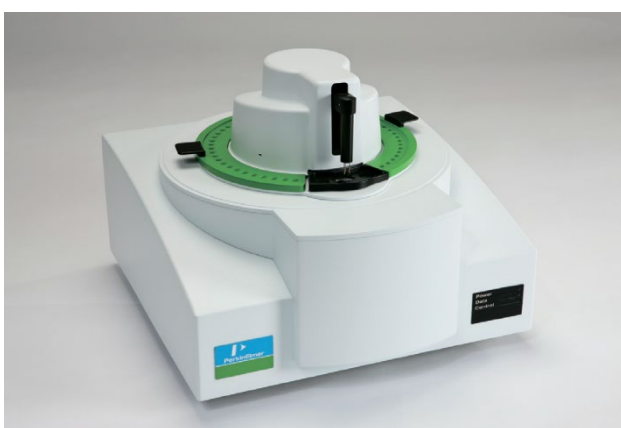


Рис 6. DSC 6000 с 45-позиционным автосэмплером

Иногда возникает один вопрос - почему ДСК данные не всегда согласуются с данными, полученными с помощью других методов анализа. Это вопрос чаще всего возникает из-за разницы в значениях для температуры стеклования полученной на ДСК и с помощью механических методов термомеханического анализа (ТМА) и динамического механического анализа (ДМА). Для этого есть несколько причин, но самая важная из них связана с самим характером эффекта стеклования. Само стеклование представляет собой фазовый переход в определенном температурном диапазоне, тогда как ученые согласились принимать только одну температуру в качестве индикатора этого процесса в соответствии с определенными стандартами. Различные методы анализа использовали разные точки из одного и того же набора данных, значения

Иногда возникает один вопрос - почему ДСК данные не всегда согласуются с данными, полученными с помощью других методов анализа. Это вопрос чаще всего возникает из-за разницы в значениях для температуры стеклования полученной на ДСК и с помощью механических методов термомеханического анализа (ТМА) и динамического механического анализа (ДМА). Для этого есть несколько причин, но самая важная из них связана с самим характером эффекта стеклования. Само стеклование представляет собой фазовый переход в определенном температурном

которых могут варьироваться в диапазоне до 15°C. Приборы для ДСК, ТМА и ДМА реально измеряют различные процессы и, следовательно, их данные могут различаться. Можно увидеть разницу в 25°C между данными, полученными на ДСК и данными, полученными на ДМА, представленными как пик на кривой $\tan \delta$.

В чем разница между контролируемым и баллистическим охлаждением?

Охлаждение часто является недооцененным методом анализа как в ДСК, так и материаловедческих исследованиях в целом. То, как материал охлаждается из расплава, определяет его тепловую историю, а тепловая история может существенно повлиять на свойства материала. Классическим примером является полиэтилентерефталат (ПЭТ), который становится практически полностью аморфным при быстром охлаждении из расплава, и кристаллическим в основном при медленном охлаждении. Поскольку тепловая история очень важна для исследования поведения материала, стандартная рабочая процедура для пластмасс заключается в проведении цикла нагрев-охлаждение-нагрев. Первое нагревание показывает материал в том виде, в котором он был получен, этап охлаждения – если выполняется контролируемое охлаждение – стирает историю нагрева материала, при этом второе нагревание позволяет сравнивать материалы непосредственно друг с другом.

Контролируемое охлаждение важно, поскольку необходимо, чтобы скорость охлаждения была такой же контролируемой, как и скорость нагрева чтобы получить воспроизводимые данные. При контролируемом охлаждении конкретное изменение температуры в минуту определяется как скорость где-то между 0,1 и 500°C/мин и должно поддерживаться на протяжении всего эксперимента. От этого процесса отличается баллистическое охлаждение, когда образец охлаждается настолько быстро, насколько это возможно, либо отключая полностью нагрев в печи ДСК, либо удаляя образец и опуская его в жидкий азот. Для контролируемого охлаждения желательны очень высокие скорости охлаждения, поскольку в некоторых процессах скорость составляет до 800°C/мин, поэтому высокие скорости анализа позволяют моделировать эти процессы. Контролируемое охлаждение обеспечивает наибольшую степень разделения между перекрывающимися пиками и является более чувствительным методом анализа, чем плавление. Контролируемое охлаждение также позволяет проводить исследования изотермической перекристаллизации, чтобы увидеть, как ведет себя материал, когда процесс кристаллизации вызывает большие перепады температуры в материале. С помощью изотермических кинетических пакетов вы можете предсказать поведение на скоростях, которые фактически не измерялись.

Почему важно следить за изотермическими характеристиками прибора?

Изотермические характеристики прибора означают способность ДСК анализатора поддерживать точную температуру без дрейфа. Это лучше всего достигается на ДСК по компенсации мощностей, так как он предназначен для контроля температуры. Многие процессы в реальной жизни фактически выполняются изотермически: выпекание пирога, отверждение крыла самолета, формование пластмассовых деталей и т. д. Часто материал вводится в область заданной температуры при совершенно другой температуре; например, печенье переходит от комнатной температуры до 150°C или пластик переходит из расплавленного состояния в экструдере до комнатной температуры в виде пленки, полученной экструзией с раздувом. Это означает, что ДСК анализатор должен не только точно поддерживать изотермическую температуру, но и быстро нагреваться и охлаждаться до этой температуры без градиента температуры. Это еще одна область, в которой ДСК по компенсации мощностей имеет преимущество благодаря своей конструкции.

Как исследовать окислительную стабильность?

Тест на окислительную стабильность или время окислительной индукции (OIT) часто изучают как на ДСК, так и на ТГА. Обычно это делается путем нагревания материала до заданной температуры в атмосфере инертного газа и переключения на воздух или кислород после его уравнивания. Время, необходимое для начала горения материала, записывается. Обычно на ДСК по компенсации мощностей используется крышка с отверстиями для максимально быстрого удаления дыма из печи ДСК. (Ее также можно использовать для удаления реакционных газов, образующихся в образце.) Часто эти тесты лучше всего проводить на ТГА, поскольку этот эксперимент сопровождается выделением большого количества летучих продуктов реакции, загрязняющих печь прибора, а ТГА приборы как раз предназначены для анализа образцов на разложение.

Когда необходимо использовать ДСК высокого давления?

ДСК высокого давления (HP DSC) используется по нескольким причинам: во-первых, испытание на устойчивость к окислению может занять слишком много времени при атмосферном давлении, что неудобно. Примером этого может служить анализ влияния антиоксиданта в моторных маслах. Во-вторых, некоторые реакции образуют воду или метанол в качестве побочного продукта, что приводит к пенообразованию в образце. Более высокое давление подавляет это. В-третьих, кинетика некоторых реакций зависит от давления, и для изучения этих процессов необходимо проводить реакцию при контролируемом давлении. Наконец, иногда такие переходы, как T_g и точка кипения, чувствительны к давлению, и использование ДСК под давлением позволяет вам изучать эти процессы. Для точки кипения ДСК под давлением позволяет рассчитать давление пара образца.

Когда необходимо использовать УФ-ДСК?



Рис 7. DSC 6000 с фотокалориметрической приставкой

УФ-ДСК или фото ДСК – это ДСК, адаптированный для того, чтобы образец мог подвергаться воздействию ультрафиолетового света во время измерения. Это может быть реализовано с несколькими типами источников света, такими как ртутные лампы или светодиоды, в различном диапазоне частот и интенсивностей. УФ-ДСК позволяет изучать инициируемые ультрафиолетовым излучением системы отверждения на ДСК, такие как используемые для стоматологии смол, ортопедических костных цементов, гидрогелей, красок или покрытий, а также

адгезивов. Этот метод дополняет технику УФ-ДМА, которая позволяет получать информацию по механике в этих образцах. УФ-ДСК позволяет изучать эффективность отверждения и разрабатывать кинетические модели для систем отверждения.

УФ-ДСК также используется для изучения разложения материалов под воздействием УФ-излучения. Это может быть полезным для понимания влияния УФ-излучения солнца на хранение фармацевтических препаратов, на антиоксидантные добавки в полимерах и каучуках, на пищевые свойства или на красители. Также можно использовать кинетические приложения для моделирования разложения под действием ультрафиолета. Из-за высокой

интенсивности подводимого к образцу ультрафиолетового излучения возможно ускоренное тестирование.

Как проводятся кинетические исследования с помощью ДСК?

Кинетические исследования на ДСК могут проводиться с использованием различных методов сканирования: либо, когда образец нагревается по температурной программе, либо изотермически, когда образец выдерживается при заданной температуре. В последнем случае скорость изменения температуры должна быть максимально быстрой, чтобы минимизировать влияние изменения температуры. Данные этих методов можно экспортировать в Excel® или другую программу для анализа или проанализировать через несколько коммерчески доступных программ. Преимущество использования ДСК для кинетических исследований состоит в том, что он быстрее и проще, чем другие методы.

Что такое модулированная ДСК?

Модулированная по температуре ДСК или просто модулированная ДСК (MT-DSC) является общим термином для методов DSC, где нелинейная скорость нагрева или охлаждения применяется к образцу для отделения кинетических от термодинамических данных. В StepScan™ ДСК это делается путем применения ряда микроэтапов нагрева (или охлаждения) с последующим изотермическим удержанием. Это позволяет разделить данные на кривую C_p равновесия, которая показывает термодинамический отклик образца и исходную линию изокинетики, которая показывает кинетический отклик. В отличие от некоторых других методов, они рассчитываются независимо. Этот метод удаляет кинетические шумы от переходов, таких как энтальпический выброс или экзотермический эффект от наложения T_g .

Что такое быстрая ДСК или HyperDSC®?

Быстрая ДСК – это общий термин для методов ДСК, которые применяют очень высокие скорости нагрева к образцу для повышения чувствительности сигнала ДСК или для более глубокого исследования кинетического поведения. Скорости нагрева при быстром сканировании варьируются от 100 до 300°C/мин, тогда как скорости нагрева для технологии HyperDSC варьируются от 300 до 750°C/мин. Нагрев с высокими скоростями первоначально был разработан для ДСК по компенсации мощностей благодаря небольшой массе печи в таких приборах, и лучшие результаты все еще достигаются на этих приборах. Когда применяются скорости нагрева 100-750°C/мин, отклик ДСК на слабые переходы усиливается и можно увидеть очень низкие количества аморфных материалов в фармацевтических препаратах, измерить небольшие количества натуральных продуктов, заморозить отверждение термореактивные соединения и подавить холодную кристаллизацию полимеров и термическое разложение органических материалов.

Какие методы совмещенного анализа работают с ДСК?

DSC обычно не так часто используются в системах совмещенного анализа, как ТГА, но отдельные примеры применения бывают. ДСК-ИК использовался для анализа выделения растворителей в фармацевтических препаратах, а ДСК-МС – для изучения состава метеоритов и лунных пород. Также ДСК совмещали с ИК-микроскопией для исследования изменений в образце во время ДСК анализа

Вероятно, наиболее многообещающим методом совмещенного анализа с использованием ДСК является ДСК-Раман, где образец облучается рамановским лазером во время анализа на ДСК. Из-за природы спектрометрии комбинационного рассеяния этот метод идеально подходит для совмещения с ДСК, так как не требует обработки спектров отражения или использования специальной ячейки на пропускание.

Совмещение ДСК-Раман демонстрирует большой потенциал для изучения полиморфных материалов, перекристаллизации полимеров, движения полимерных цепей при стекловании и для исследования водородных связей в полимерах.

Словарь терминов

Быстрая ДСК – техника ДСК, в котором используются контролируемые скорости нагрева выше 100°С/мин. Эта техника используется для наблюдения тонких переходов.

Быстрое охлаждение – техника ДСК, в которой используются быстрые скорости охлаждения свыше 100°С/мин. Техника используется для исследования эффектов быстрой кристаллизации в материалах.

Ватт – это мощность, затрачиваемая на выполнение работы в 1 джоуль за 1 с.

Вход в анализ – это начальное изменение базовой линии в самом начале сканирования до того, как прибор начинает полностью контролировать скорость сканирования.

Джоуль – количество теплоты необходимой для нагрева 1 г воды на 1°С.

ДМА – Динамический Механический Анализ измерение жесткости и модуля с использованием вынужденных колебаний как функции времени, температуры, напряжения, деформации или частоты.

ДСК – Дифференциальная Сканирующая Калориметрия - это аналитический метод, в котором измеряет скорость теплового потока к образцу образца или от него в то время, когда он подвергается нагреву/охлаждению по контролируемой температурной программе в контролируемой атмосфере.

ДТА – Дифференциальный Термический Анализ – более простая форма ДСК, называемая иногда однопечная ДСК или ДСК по тепловому потоку

Изотермическая выдержка – выдержка материала при определенной температуре и наблюдение изменений в материале по времени. Примером изотермического анализа является исследование времени отвердевания эпоксидных материалов

Изотермическая кинетика – кинетические расчеты с использованием изотермических режимов анализа вместо политермических

Морфология – отношение кристаллических свойств и некристаллических (аморфных) свойств материалов.

Отжиг - медленное контролируемое охлаждение материала от его температуры плавления до комнатной температуры. При этом используются контролируемые скорости охлаждения ниже 5°С/мин. Этот процесс используется для дальнейшего изучения эффектов структурного упорядочения в материале.

Сканирование – нагревание или охлаждение с контролируемой скоростью.

Стеклование (T_g) - эндотермический переход, изменение теплоемкости, которое отражается в изменении базовой линии. Этот переход считается точкой размягчения материала или плавления аморфных областей полукристаллического материала.

ТГА – ТермоГравиметрический Анализ – метод анализа изменения массы образца в зависимости от времени и/или температуры.

Температура – это степень нагрева, измеряемая по определенной шкале.

Температура кристаллизации – это экзотермический эффект, когда жидкость превращается в твердое вещество. На ДСК кривой отображается как пик. Экстраполированное начало и пиковая температура характеризуют это событие.

Тепловая история – это последнее термическое воздействие, которое испытал материал. В полимерах тепловая история стирается путем нагревания материала немного выше температуры расплава, а затем отжига материала до температуры ниже его температуры стеклования.

Теплоемкость (C_p) – количество теплоты, необходимое для поднятия температуры на один градус единицы массы материала. $C_p = Q/m\Delta T$, где: C_p = удельная теплоемкость, Q = добавленная теплота, m = масса материала, ΔT = изменение температуры.

Теплота – форма энергии. Теплота – это не температура

Теплота плавления (H_f) - это количество тепла необходимое для превращения вещества из твердого вещества в жидкость в точке его плавления на единицу массы. $H_f = Q/M$, где: H_f = теплота плавления, Q = добавленная теплота, m = масса материала.

TMA – ТермоМеханический Анализ – анализ изменения размеров образца или объема как функции температуры

Точка плавления (T_m) - температура, при которой материал плавится. Она измеряется как пиковая температура эндотермического события. Для металлов и чистой органики это не пиковая температура, а экстраполированная температура начала (T_o) эндотермического события.

Удельная теплоемкость – см. теплоемкость. Для инженерных задач удельная теплоемкость и теплоемкость могут быть приняты равными.

Экзотермический эффект – эффект, когда материал выделяет энергию, например, кристаллизация

Эндотермический эффект – термический эффект, когда материал поглощает энергию, например, плавление

Нормативные документы, посвященные ДСК

Нормативные документы ГОСТ, действующие в Российской Федерации

ГОСТ Р 55134-2012 Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).
Часть 1. Общие принципы.

ГОСТ Р 55135-2012 Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).
Часть 2. Определение температуры стеклования

ГОСТ Р 56724-2012 Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).
Часть 3. Определение температуры и энтальпии плавления и кристаллизации

ГОСТ Р 56754-2012 Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).
Часть 4. Определение удельной теплоемкости

ГОСТ Р 56755-2012 Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).
Часть 5. Определение характеристических температур и времени по кривым реакции, определение энтальпии и степени превращения

ГОСТ Р 56756-2012 Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).
Часть 6. Определение времени окислительной индукции (изотермическое ВОИ) и температуры окислительной индукции (динамическая ТОИ)

ГОСТ Р 56757-2012 Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).
Часть 7. Определение кинетики кристаллизации

Важнейшие международные и зарубежные нормативные документы

ASTM E2161-08 Standard Terminology Relating to Performance Validation in Thermal Analysis.

ASTM E473-08 Standard Terminology Relating to Thermal Analysis and Rheology.