

## Руководство для начинающих

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



Дифференциальный сканирующий калориметр DSC200L компании XiangYi с системой жидкоазотного охлаждения

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. Мы поставляем, обслуживаем и поддерживаем приборы для термического анализа в Российскую Федерацию с 1989 года, и как никто понимаем в области применения и использования ДСК. На следующих страницах мы отвечаем на общие вопросы о том, что такое ДСК, как работают эти приборы и какую они дают информацию.

# Содержание

Общие вопросы о ДСК .....	3
<b>В</b> Что такое ДСК? .....	3
<b>В</b> Как устроен ДСК по тепловому потоку? .....	3
<b>В</b> Как направлены пики на ДСК кривых? .....	4
<b>В</b> Что такое теплоемкость? .....	4
<b>В</b> Почему важно измерение температуры стеклования? .....	5
<b>В</b> Почему необходимо измерять плавление с помощью ДСК? .....	6
<b>В</b> Что еще я могу узнать из ДСК данных? .....	6
<b>В</b> Как получить хорошие данные? .....	7
<b>В</b> Как я могу улучшить мои данные? .....	7
<b>В</b> Почему мои данные не согласуются с данными с других методов термоанализа? .....	8
<b>В</b> Почему важно проведение ДСК экспериментов на охлаждение? .....	8
<b>В</b> Как исследовать окислительную стабильность? .....	9
<b>В</b> Как проводятся кинетические исследования с помощью ДСК? .....	9
Словарь терминов .....	10
Нормативные документы .....	12

## Общие вопросы о ДСК

### **В** Что такое ДСК?

**О** 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 перерабатываете материалы, 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** Как устроен ДСК по тепловому потоку?

**О** Термин дифференциальная сканирующая калориметрия относится как к методике измерения калориметрических данных при сканировании, так и к конкретному типу приборов. Техника ДСК может быть измерена 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 термометр для мяса. Эти измерения имели некоторые серьезные проблемы, поскольку размещение термометра часто не воспроизводилось. Это было решено разработкой Боерсма дифференциального термического анализатора с термопарой. Анализаторы этого дизайна все еще распространены сегодня и называются Boersma ДТА.



Рис 1. Печь калориметра DSC200 с сенсорами теплового потока

Boersma ДТА также можно использовать для расчета теплового потока при правильной калибровке, а также для измерений методом ДСК. ДСК этого типа получают сигнал ДСК путем измерения разности температур и ее изменения между образцом и эталоном или теплового потока. Такие приборы называют ДСК по тепловому потоку или ДСК с одной печью. Такие приборы измеряют разницу температур ( $\Delta T$ ) и рассчитывает тепловой поток

на основании данных калибровки. На сегодняшний день это самая распространенная схема приборов для дифференциальной сканирующей калориметрии

## **В** Как направлены пики на ДСК кривых?

**О** Как показано на рисунке 2, направление пика на кривой ДСК зависит от типа эффекта, отображаемого

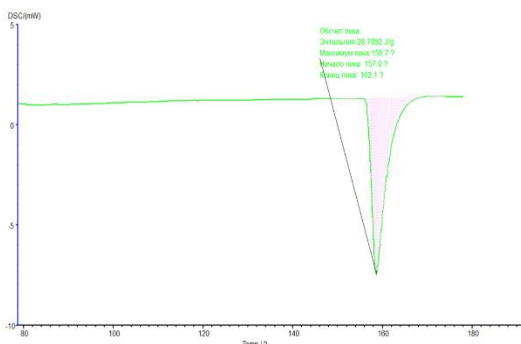


Рис. 2. Типичная ДСК кривая эндотермического эффекта с обчетом параметров пика

этим пиком. В ДСК по тепловому потоку эндотермический эффект заставляет образец поглощать тепло и быть холоднее печи, поэтому пик идет вниз. Обратное явление наблюдается при экзотермическом эффекте, когда энергия высвобождается, соответственно пик будет направлен вверх. 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, в том числе ПО **ThermalAnalys** для калориметров **DSC200** и **200L** позволяют переворачивать кривые по своему усмотрению.

## **В** Что такое теплоемкость?

**О** 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.

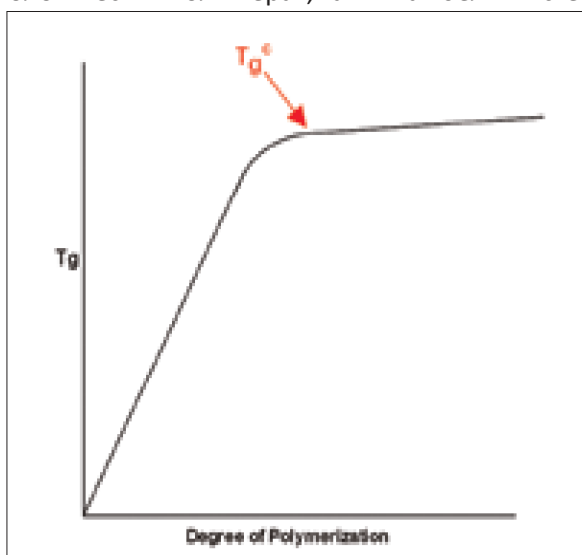
Стандартом для определения теплоемкости является вода с теплоемкостью 1 Дж/см<sup>3</sup>, что означает, что на нагрев 1 см<sup>3</sup> воды на 1°C требуется 1 джоуль энергии. Практически аналитики используют в качестве стандарта сапфир, поскольку он является стабильным твердым веществом, он не сильно меняется, не

загрязняется и может быть сделан очень чистым. Это позволяет измерять теплоемкость и получать очень точные цифры.

## **В** Почему важно измерение температуры стеклования?

**О** 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 достаточного 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.

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, выше  $T_g$  также резко изменяются 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.

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

## **В** Почему необходимо измерять плавление с помощью ДСК?

**О** Как известно, плавление часто измеряют с использованием простого прибора для определения точки плавления. Однако, получаемые данные часто неточные и трудно воспроизводимые. Использование ДСК

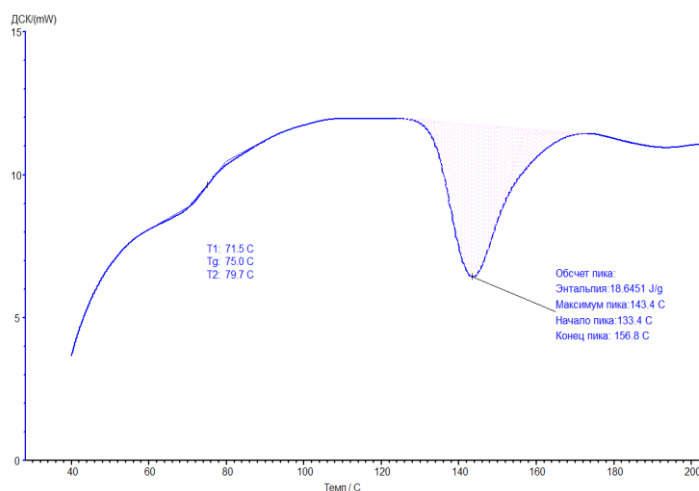


Рис. 4. Кривая плавления ПЭТ с указанием температуры начала, конца и максимума плавления на пике, а также энтальпии плавления. Также в начале кривой видно стеклование полимера и расчет параметров этого эффекта

следует использовать пиковое значение.

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

## **В** Что еще я могу узнать из ДСК данных?

**О** 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. Переходы важные для различных отраслей.**

Отрасль	Переход	Значение
Фармацевтика	Tg	Температура деградации и хранения, содержание аморфной фазы
	Cp	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
	Cp	Энергия необходимая для процесса
Пищевая	Tc	Время перекристаллизации, кинетика
	Tg	Температура хранения, свойства
	Tm	Температура производства

## **В** Как получить хорошие данные?

**О** 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 линией 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.

## **В** Как я могу улучшить мои данные?

**О** 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. 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.

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

**О** 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 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 TgD

## **В** Почему важно проведение ДСК экспериментов на охлаждение?

**О** 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 1 и 20°C/мин и должно поддерживаться на протяжении всего эксперимента. 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.

## **В** Как исследовать окислительную стабильность?

**О** 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.

## **В** Как проводятся кинетические исследования с помощью ДСК?

**О** 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.

## Словарь терминов

**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 по тепловому потоку, в которой не производится пересчет в единицы мощности, а сигнал выводится в разнице напряжения между термопарами образца и образца сравнения в мВ. Обычно используется только для определения температур эффектов в высокотемпературной области.

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

**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 (Tg)** - 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 (Ср)** – 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,  $\Delta T$  = изменение температуры.

**Теплота** – форма энергии. Теплота – это не температура

**Теплота плавления (Hf)** - 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.

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

**Точка плавления (Tm)** - 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 ( $T_0$ ) 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

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

ASTM® E 2161-08 Standard Terminology Relating to Performance Validation in Thermal Analysis.

ASTM® E 473-08 Standard Terminology Relating to Thermal Analysis and Rheology

Демонстрационная лаборатория термического анализа. ДСК | СТА | Дилатометрия



Приглашаем  
с образцами для  
исследования, консультаций  
и постановки метода!

Москва, Ленинский проспект 38А  
Предварительная запись  
по телефону: +7 (495) 935 8888  
на сайте: <http://scheltec.ru/>

scheltec.rus  
[info@scheltec.ru](mailto:info@scheltec.ru)

**SchelTec**  
GROUP

+7 (495) 935 8888

ООО Шелтек Групп  
+7(495) 935-8888  
<http://scheltec.group>  
[info@scheltec.group](mailto:info@scheltec.group)

**SchelTec**  
GROUP