

DIN EN ISO 11357-1

ICS 83.080.01

Ersatz für
DIN EN ISO 11357-1:1997-11**Kunststoffe –
Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) –
Teil 1: Allgemeine Grundlagen (ISO 11357-1:2009);
Deutsche Fassung EN ISO 11357-1:2009**

Plastics –
Differential scanning calorimetry (DSC) –
Part 1: General principles (ISO 11357-1:2009);
German version EN ISO 11357-1:2009

Plastiques –
Analyse calorimétrique différentielle (DSC) –
Partie 1: Principes généraux (ISO 11357-1:2009);
Version allemande EN ISO 11357-1:2009

Gesamtumfang 42 Seiten

Normenausschuss Kunststoffe (FNK) im DIN

Nationales Vorwort

Die Mitarbeit des DIN im CEN/TC 249 „Kunststoffe“ wird über den Normenausschuss Kunststoffe (FNK) wahrgenommen.

An der Erstellung dieser Norm war seitens des DIN der folgende Arbeitsausschuss beteiligt:

NA 054-01-03 AA „Physikalische, rheologische und analytische Prüfungen“.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 291	siehe	DIN EN ISO 291
ISO 472	siehe	DIN EN ISO 472
ISO 80000-5	keine Übereinstimmung	

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 11357-1:1997-11 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) normative Verweisungen aktualisiert;
- b) Angabe der bevorzugten graphischen Darstellung von DSC-Diagrammen entsprechend den thermodynamischen Anforderungen;
- c) zusätzliches genaueres Verfahren zur Temperaturkalibrierung in einem erweiterten Temperaturbereich mit einer Fehlergrenze von $\pm 0,3$ K aufgenommen;
- d) zusätzliche genauere Durchführung der Enthalpiekalibrierung mit einer Fehlergrenze von $\pm 0,5$ % aufgenommen;
- e) Verfahren zur Wärmestromkalibrierung aufgenommen;
- f) Angaben zu Wechselwirkungen zwischen Kalibriersubstanzen und Tiegelwerkstoffen aufgenommen;
- g) Norm redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN EN ISO 11357-1: 1997-11

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 291, *Kunststoffe — Normalklimate für Konditionierung und Prüfung*

DIN EN ISO 472, *Kunststoffe — Fachwörterverzeichnis*

— Leerseite —

Deutsche Fassung

Kunststoffe —
Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) —
Teil 1: Allgemeine Grundlagen
(ISO 11357-1:2009)

Plastics —
Differential scanning calorimetry (DSC) —
Part 1: General principles
(ISO 11357-1:2009)

Plastiques —
Analyse calorimétrique différentielle (DSC) —
Partie 1: Principes généraux
(ISO 11357-1:2009)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 17. September 2009 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum des CEN oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	6
4 Grundprinzip	12
4.1 Allgemeines	12
4.2 Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie.....	12
4.3 Dynamische Differenz-Kalorimetrie mit Leistungskompensation	12
5 Geräte und Substanzen	13
6 Probekörper.....	14
7 Prüfbedingungen und Konditionieren der Probekörper.....	15
7.1 Prüfbedingungen	15
7.2 Konditionieren der Probekörper	15
8 Kalibrierung.....	15
8.1 Allgemeines	15
8.2 Kalibriersubstanzen	16
8.3 Temperaturkalibrierung	17
8.4 Wärmekalibrierung	18
8.5 Wärmestromkalibrierung	19
9 Durchführung.....	22
9.1 Einrichten des Geräts.....	22
9.2 Einbringen der Probekörper in den Tiegel	23
9.3 Einsetzen der Tiegel in das Gerät	23
9.4 Durchführung der Messungen	24
9.5 Nachprüfungen	25
10 Prüfbericht.....	26
Anhang A (normativ) Erweiterte hochpräzise Temperaturkalibrierung [11].....	27
Anhang B (normativ) Erweiterte hochpräzise Wärmekalibrierung	29
Anhang C (informativ) Empfohlene Kalibriersubstanzen.....	31
Anhang D (informativ) Wechselwirkung zwischen Kalibriersubstanzen und verschiedenen Tiegelwerkstoffen	34
Anhang E (informativ) Allgemeine Empfehlungen.....	36
Literaturhinweise	38

Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 11357-1:2009) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 61 „Plastics“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 249 „Kunststoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NBN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis April 2010, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis April 2010 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument ersetzt EN ISO 11357-1:1997.

ISO 11357 besteht aus den folgenden Teilen unter dem Haupttitel *Kunststoffe — Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC)*:

- Teil 1: *General principles* (de: *Allgemeine Grundlagen*)
- Teil 2: *Determination of glass transition temperature* (de: *Bestimmung der Glasübergangstemperatur*)
- Teil 3: *Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization* (de: *Bestimmung der Schmelz- und Kristallisationstemperatur und der Schmelz- und Kristallisationsenthalpie*)
- Teil 4: *Determination of specific heat capacity* (de: *Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität*)
- Teil 5: *Determination of characteristic reaction-curve temperatures and times, enthalpy of reaction and degree of conversion* (de: *Bestimmung von charakteristischen Reaktionstemperaturen und -zeiten, Reaktionsenthalpie und Umsatz*)
- Teil 6: *Determination of oxidation induction time (isothermal OIT) and oxidation induction temperature (dynamic OIT)* (de: *Oxidations-Induktionszeit (isothermische OIT) oder -Temperatur (isodynamische OIT)*)
- Teil 7: *Determination of crystallization kinetics* (de: *Bestimmung der Kristallisationskinetik*)

Anhänge C, D und E dieses Teils von ISO 11357 dienen ausschließlich der Information.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 11357-1:2009 wurde vom CEN als EN ISO 11357-1:2009 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Einleitung

ISO 11357 beschreibt thermoanalytische DSC-Prüfverfahren, die bei Qualitätssicherung, Routineprüfungen von Ausgangsmaterial und Fertigerzeugnissen oder zur Bestimmung vergleichbarer, für Normblätter oder Datenbanken erforderlicher Daten eingesetzt werden. Die in ISO 11357 beschriebenen Prüfverfahren gelten, sofern Produktnormen oder Normen, die besondere Klimate für die Konditionierung von Probekörpern beschreiben, nicht abweichende Festlegungen enthalten.

SICHERHEITSHINWEIS — Die Anwendung dieser Norm kann den Umgang mit Gefahrstoffen, gefährlichen Tätigkeiten und Apparaturen einschließen. Diese Internationale Norm erhebt nicht den Anspruch, alle Sicherheitsrisiken, die mit ihrer Anwendung verbunden sind, explizit zu behandeln. Es liegt im Verantwortungsbereich des Anwenders dieser Norm, vor ihrer Anwendung geeignete Maßnahmen für Gesundheits- und Arbeitsschutz zu ergreifen, zu überprüfen, inwieweit gesetzliche Auflagen bestehen, und diese zu erfüllen.

1 Anwendungsbereich

ISO 11357 legt verschiedene Verfahren der Dynamischen Differenz-Thermoanalyse (en: differential scanning calorimetry, DSC) zur thermischen Analyse von Polymeren und Polymermischungen fest, wie z. B. von:

- Thermoplasten (Polymeren, Formmassen und Produkten des Formpressens mit oder ohne Füllstoffen, Fasern oder Verstärkungsstoffe);
- Duroplasten (gehärteten oder ungehärteten Materialien mit oder ohne Füllstoffen, Fasern oder Verstärkungsstoffen);
- Elastomeren (mit oder ohne Füllstoffen, Fasern oder Verstärkungsstoffen).

ISO 11357 wird zwecks Beobachtung und quantitativer Erfassung verschiedener Erscheinungen oder Eigenschaften der oben genannten Materialien angewendet, wie z. B.:

- physikalischer Umwandlungen (Glasübergang, Phasenumwandlungen wie Schmelzen oder Kristallisation, polymorphen Umwandlungen usw.);
- chemischer Reaktionen (Polymerisation, Vernetzung und Vulkanisation von Elastomeren und Duroplasten usw.);
- Oxidationsstabilität;
- Wärmekapazität.

Dieser Teil von ISO 11357 legt eine Reihe allgemeiner Grundsätze der Dynamischen Differenz-Thermoanalyse fest, wie z. B. Kurzbeschreibung des Verfahrens und der Geräte, Probenahme, Kalibrierung sowie allgemeine Aspekte des Verfahrens und des Prüfberichts, die allen darauf folgenden Teilen gemeinsam sind.

Einzelheiten zur Durchführung spezifischer Verfahren sind in den nachfolgenden Teilen von ISO 11357 (siehe Vorwort) angegeben.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO 291, *Plastics — Standard atmospheres for conditioning and testing*

ISO 472, *Plastics — Vocabulary*

ISO 80000-5, *Quantities and units — Part 5: Thermodynamics*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO 472, ISO 80000-5 und die folgenden Begriffe.

3.1

Dynamische Differenz-Thermoanalyse

DSC

thermoanalytisches Verfahren, bei dem die Differenz zwischen dem Wärmestrom in den Tiegel mit dem Probekörper und dem in den Referenztiegel als eine Funktion der Temperatur und/oder der Zeit dargestellt wird, wobei der Probekörper und der Referenztiegel demselben kontrollierten Temperaturprogramm in einer festgelegten Atmosphäre unter Verwendung eines symmetrischen Messsystems ausgesetzt sind

ANMERKUNG 1 Üblicherweise wird bei jeder Messung eine Kurve aufgezeichnet, bei der auf der Abszisse die Temperatur oder die Zeit und auf der Ordinate die Differenz der Wärmeströme aufgetragen werden. Die endotherme und/oder exotherme Richtung müssen auf der DSC-Kurve gekennzeichnet werden.

ANMERKUNG 2 Entsprechend den Grundlagen der Thermodynamik gilt eine von einem System aufgenommene Energie als positiv und eine freigesetzte Energie als negativ. Daraus ergibt sich, dass die endotherme Richtung auf der Ordinate aufwärts und die exotherme Richtung abwärts verläuft (siehe Bilder 1 und 2). Ein weiterer Vorteil ist, dass die Richtung thermischer Effekte in den graphischen Darstellungen des Wärmestroms und der spezifischen Wärme übereinstimmt.

3.2

Kalibriersubstanz

Substanz mit einem oder mehreren hinreichend homogenen und gut bekannten Werten thermischer Eigenschaften, die für die Kalibrierung von DSC-Geräten oder die Beurteilung eines Messverfahrens herangezogen werden können

3.3

Referenztiegel

Tiegel, der auf der Referenzseite der symmetrischen Tiegelhalterung verwendet wird

ANMERKUNG 1 Üblicherweise ist der Referenztiegel leer.

ANMERKUNG 2 In Sonderfällen, wie z. B. bei Messungen an stark gefüllten oder verstärkten Polymeren oder an Probekörpern, deren Wärmekapazität mit der der Referenztiegel vergleichbar ist, kann ein Referenztiegel mit einer geeigneten Substanz verwendet werden. Diese Referenzsubstanz darf keine thermischen Effekte im betrachteten Temperatur- und Zeitbereich zeigen, und deren Wärmekapazität sollte nah an der des Probekörpers liegen. Im Fall der gefüllten oder verstärkten Produkte kann beispielsweise der reine Füllstoff oder das Verstärkungsmaterial eingesetzt werden.

3.4

Wärmestrom

je Zeiteinheit übertragene Wärmemenge (dQ/dt), angegeben in Watt (W) oder Milliwatt (mW)

ANMERKUNG Die Gesamtmenge an übertragener Wärme Q entspricht dem Integral des Wärmestroms über die Zeit:

$$Q = \int \frac{dQ}{dt} dt \quad (1)$$

3.5

Wärmeänderung

ΔQ

Menge der aufgenommenen (endotherm, ΔQ positiv) oder freigesetzten (exotherm, ΔQ negativ) Wärme innerhalb eines festgelegten Zeit- (t) oder Temperaturbereiches (T) durch einen Probekörper, der einer chemischen oder physikalischen Umwandlung und/oder einer Temperaturänderung ausgesetzt ist

$$\Delta Q = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dQ}{dt} dt \quad (2)$$

oder

$$\Delta Q = \frac{60}{\beta} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{dT} dT \quad (3)$$

Dabei ist

ΔQ die Wärmemenge, die in Joule (J) oder als spezifische Menge Δq in Joule je Substanzmenge in Gramm ($J \cdot g^{-1}$) oder in Joule je Substanzmenge ($J \cdot mol^{-1}$) angegeben wird;

β die konstante Heiz- oder Kühlrate dT/dt , angegeben in Kelvin je Minute ($K \cdot min^{-1}$).

ANMERKUNG Falls die Messungen bei konstantem Druck erfolgten, entspricht ΔQ der Enthalpieänderung ΔH .

3.6

spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck

c_p

die erforderliche Wärmemenge, um die Temperatur einer Substanz der Einheitsmasse bei konstantem Druck um 1 K zu erhöhen:

$$c_p = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (4)$$

oder

$$c_p = \frac{1}{m} \cdot \frac{60}{\beta} \cdot \left(\frac{dQ}{dt} \right)_p \quad (5)$$

Dabei ist

dQ die Wärmemenge in Joule (J), die erforderlich ist, um bei konstantem Druck die Temperatur einer Substanz der Masse m , als Masse in Gramm (g) angegeben, um dT , in Kelvin (K) angegeben, zu erhöhen;

β die Heizrate, angegeben in Kelvin je Minute ($K \cdot min^{-1}$);

c_p wird in Joule je Gramm und Kelvin ($J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$) angegeben.

ANMERKUNG 1 c_p kann auch in Joule je Mol und Kelvin ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) angegeben werden, wenn die Substanzmenge m in Mol angegeben ist.

ANMERKUNG 2 Bei der Analyse von Polymeren ist es erforderlich, dass die gemessene spezifische Wärmekapazität keine Wärmeänderungen enthält, die auf eine chemische Reaktion oder physikalische Umwandlung zurückzuführen sind.

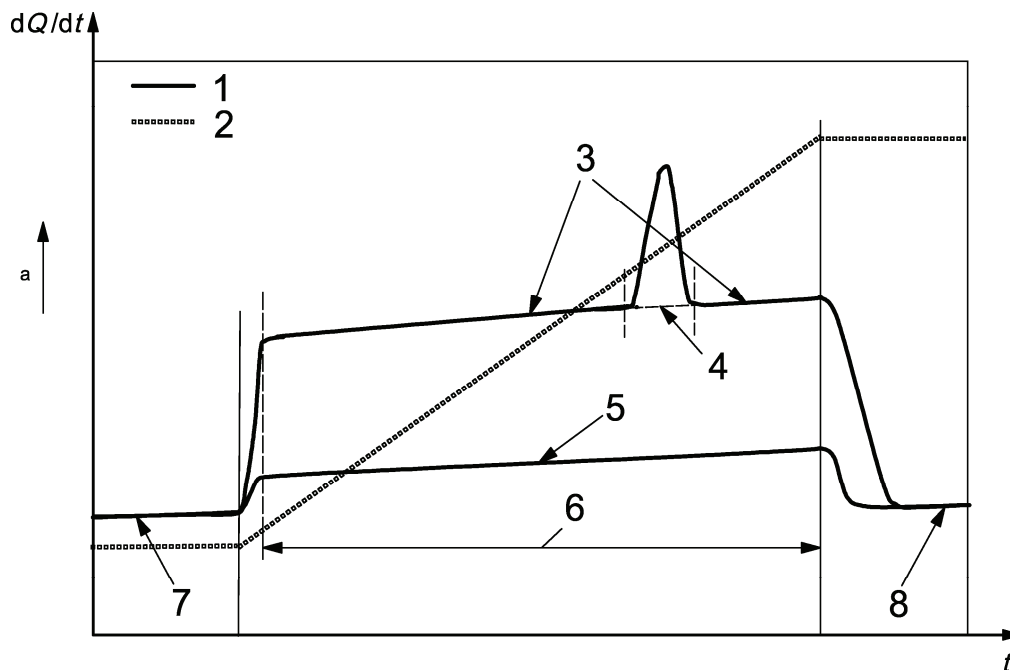
3.7

Basislinie

Teil der aufgezeichneten Kurve, der keine Reaktionen oder Umwandlungen enthält

ANMERKUNG 1 Dies kann eine isotherme Basislinie sein, wenn die Temperatur konstant gehalten wird, oder eine dynamische Basislinie, wenn die Temperatur entsprechend dem kontrollierten Temperaturprogramm geändert wird.

ANMERKUNG 2 Die in 3.7.1 bis 3.7.3 beschriebenen Basislinien dürfen nur im quasi-stationären Bereich verwendet werden, d. h. wenn das Gerät unter gleichbleibenden Bedingungen kurz nach dem Beginn und kurz vor dem Ende der Dynamischen Differenz-Thermoanalyse betrieben wird (siehe Bild 1).



Legende

dQ/dt	Wärmestrom	3	Basislinie des Probekörpers
T	Temperatur	4	virtuelle Basislinien
t	Zeit	5	Gerätebasislinie
1	dQ/dt zu t (oder T)	6	quasi-stationärer Bereich
2	T zu t	7	isothermische Anfangsbasislinie
a	endotherme Richtung	8	isothermische Endbasislinie

Bild 1 — Schematische Darstellung der Basislinien

3.7.1

Gerätebasislinie

Kurve, die bei Verwendung von Leertiegeln identischer Masse und aus identischem Material in den Halterungen der Probekörperposition und Referenzposition des DSC-Geräts erhalten wird

ANMERKUNG Die Gerätebasislinie ist für die Messungen der Wärmekapazität erforderlich.

3.7.2

Basislinie des Probekörpers

DSC-Kurve außerhalb jeglicher/n Reaktions- oder Umwandlungsbereiche(s), die erhalten wird, wenn das Gerät mit dem sich im Tiegel befindlichen Probekörper und dem Referenztiegel beladen wird

ANMERKUNG 1 In diesem Teil der aufgezeichneten Kurve hängt die Differenz der Wärmeströme ausschließlich von der Wärmekapazität des Probekörpers und der Gerätebasislinie ab.

ANMERKUNG 2 Die Basislinie des Probekörpers zeigt die relativ geringe Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität des Probekörpers und verläuft demzufolge annähernd konstant, d. h. die Basislinie ist annähernd gerade.

ANMERKUNG 3 Für Bestimmungen der Wärmekapazität sind zusätzlich zur dynamischen DSC-Kurve die Gerätebasislinie und die isotherme Anfangs- und Endbasislinie erforderlich (siehe Bild 1).

3.7.3

virtuelle Basislinie

imaginäre Gerade durch einen Reaktions- und/oder Umwandlungsbereich unter der Annahme, dass die Reaktions- und/oder Umwandlungswärme gleich null sind

ANMERKUNG 1 Unter der Voraussetzung einer linearen Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität wird die virtuelle Basislinie durch Interpolation oder Extrapolation der aufgezeichneten Basislinie des Probekörpers mit Hilfe einer geraden Linie erhalten. Zur besseren Übersicht wird üblicherweise die virtuelle Basislinie an der DSC-Kurve eingezeichnet (siehe Bilder 1 und 2).

ANMERKUNG 2 Die vom Anfangspunkt des Peaks T_i zu dessen Endpunkt T_f durchgezogene virtuelle Basislinie (Basislinie des Peaks) erlaubt eine Bestimmung der Peakfläche, anhand derer die Umwandlungswärme ermittelt werden kann. Falls keine beträchtliche Änderung der Wärmekapazität während der Umwandlung oder der chemischen Reaktion stattfindet, kann die Basislinie auf einfache Weise erhalten werden, indem eine gerade Linie durch den Anfangspunkt des Peaks und dessen Endpunkt durchgezogen wird. Sollten beträchtliche Änderungen der Wärmekapazität auftreten, können sigmoidale Basislinien verwendet werden.

ANMERKUNG 3 Extrapolierte und interpolierte virtuelle Basislinien können voneinander abweichen (siehe Bild 2).

3.8

Stufe

plötzliche positive oder negative Änderung der Höhe der DSC-Kurve, die innerhalb eines begrenzten Temperaturbereiches stattfindet

ANMERKUNG Eine Stufe in der DSC-Kurve kann beispielsweise durch einen Glasübergang verursacht werden (siehe Bild 2).

3.8.1

Stufenhöhe

Differenz zwischen den Höhen der extrapolierten Basislinien vor und nach der Stufe zum Zeitpunkt oder bei der Temperatur, bei denen der Abstand zu der jeweiligen Basislinie gleich ist

3.9

Peak

Teil der DSC-Kurve, der von der Basislinie des Probekörpers ausgehend ein Maximum oder ein Minimum erreicht und anschließend wieder zur Basislinie des Probekörpers zurückkehrt

ANMERKUNG Ein Peak in der DSC-Kurve kann ein Indiz für eine chemische Reaktion oder eine Umwandlung erster Ordnung sein. Der Punkt, an dem eine Abweichung des Peaks von der virtuellen Basislinie verzeichnet wird, entspricht dem Beginn der Reaktion oder der Umwandlung.

3.9.1

endothermer Peak

Peak, bei dem der Wärmestrom im Probekörpertiegel größer als der im Referenztiegel ist

ANMERKUNG Das entspricht einer Umwandlung, bei der Wärme aufgenommen wird.

3.9.2

exothermer Peak

Peak, bei dem der Wärmestrom im Probekörpertiegel geringer als der im Referenztiegel ist

ANMERKUNG Das entspricht einer Umwandlung, bei der Wärme freigesetzt wird.