



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX/ISO 23976:2021

塑料 快速差示扫描量热（FSC）法 芯片 量热法

Plastics — Fast differential scanning calorimetry (FSC) — Chip calorimetry

(ISO 23976:2021, IDT)

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件等同采用 ISO 23976:2021《塑料 快速差示扫描量热（FSC）法芯片量热法》。

请注意文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国塑料标准化技术委员会（SAC/TC15）归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

征求意见稿

引 言

基于芯片传感器的快速扫描量热法（Fast scanning calorimetry, FSC）的发展是为了在超高速率（ $\sim 10^4$ K/s）下测量微量样品（如薄膜、块体等）的热性能。随后，差示扫描芯片传感器^[2]在此基础上被引入。这些准绝热量热法都仅限在加热模式下使用。而在非绝热条件下，为扩展至快速冷却模式，需采用惰性气体散热。由于高扫描速率容易加剧热滞后效应，故样品质量需尽可能小，且加热元件与样品必须同步缩小至极小的尺寸（详见文献[3]至[7]）。得益于此类技术的发展，现有商用差示扫描量热（DSC）仪的扫描速率操作范围可被扩展到7个数量级以上。

各种研究表明^{[8]–[10]}，该技术的突破性进展是基于微机电系统（MEMS）的超快芯片量热仪发展。表1列出了其典型特征。目前，多所大学已利用特定设备通过此类量热仪获得了实验结果^{[11], [12]}，且相关研究也推动了商用FSC仪器的开发。

近年来，基于功率补偿双传感器的微芯片量热（FSC）仪在微机电技术领域备受关注^[8]。其广泛应用源于三点：一、传统DSC的扫描速率无法满足聚合物相转变、药物分解等快速过程的研究需求；二、FSC可表征材料（如聚合物、药物等）的亚稳态微观结构；三、更高扫描速率和更高温的商用仪器的普及进一步推动了FSC发展^{[8], [13], [14], [15]}。

试样的热历史（尤其是升降温速率）及处理工艺会显著改变材料行为，而导致其最终性能的严重偏离；微机电系统传感器的发展大大拓展了DSC仪的扫描速率范围，显著提升了仪器的灵敏度，并降低了时间常数，从而有效提升了我们研究热历史对材料影响的能力。

本文件描述了商用非绝热FSC的特征、校准程序，以及与ISO 11357系列中概述的传统DSC明显不同的测量性能^[16]

征求意见稿

塑料 快速差示扫描量热（FSC）法 芯片量热法

1 范围

本文件描述了使用非绝热快速差示扫描量热（FSC）法进行热分析的方法，试样以开放式直接置于微机电系统(MEMS)膜技术的芯片传感器的测量区域表面，无需坩埚封装。

本文件仅适用于质量 $\leq 1\mu\text{g}$ 的试样，受开放式试样形态限制。在测量过程中，通过制备厚度尽可能小的试样来有效抑制高温梯度梯度的产生。

在加热和冷却模式下，微小试样（质量 $\leq 1\mu\text{g}$ ）可实现数千K/s超高速热扫描，通过减小样品的质量和厚度可以进一步提升扫描速率。通常，FSC仪的低扫描率与GB/T 19466.1-xxxx所涵盖的传统差式扫描量热（DSC）法的高扫描率重叠，从而可以和传统DSC结果相关联。

注1：由于传感器分布在芯片上，FSC法也称为芯片量热法。

注2：FSC代表快速扫描量热法，也可代表快速扫描量热仪。读者可以结合上下文内容对FSC含义进行判断。

FSC法适用于聚合物，聚合物共混物和复合材料的快速动力学效应的热分析，如：

热塑性塑料（聚合物、模塑化合物和其他模塑材料，含或不含填料、纤维或增强材料）；

热固性塑料（未固化或固化的材料，含或不含填料、纤维或增强材料）；

弹性体（含或不含填料、纤维或增强材料）。

本文件规定了对热流速率变化的快速物理和化学过程进行定性和定量分析的方法，涵盖固/液态材料的特征温度与热效应测定。

本文件方法特别适用于观察快速动力学行为的热效应，如：

物理转变（玻璃化转变、熔融和结晶等相变、多晶型转变等）；

亚稳态和相关过程，如重组、（再）结晶、退火、老化、非晶态化；

化学反应（弹性体和热固性塑料的水合、氧化、聚合、交联和固化、分解等）；

快速结晶系统或化学反应的等温测量。

FSC法也适用于热容的测定以及热力学函数的相关变化。

FSC法提供了可以在工业聚合物加工中使用的类似高加热或冷却速率下分析材料的热行为的技术。

FSC法还可以分离不同动力学的重叠热效应，如：

熔化和分解：更高的加热速率可以将使分解温度移动到更高的温度，并可以不受干扰地对熔化过程进行研究；

聚合物的玻璃化转变和冷结晶：较高的加热速率可以抑制冷结晶，从而不受干扰地测量玻璃化转变随冷却/加热速率变化的函数关系；

冷却和加热时无定形态或半结晶聚合物的重组：通过使用不同的冷却速率，可以生成具有不同结晶度的试样，并可以使用不同的扫描速率来分析加热时的结构重组。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

ISO 11357-1 塑料 差示扫描量热（DSC）法 第 1 部分：通则（Plastics—Differential Scanning calorimetry (DSC) — Part 1:General principles）

注：GB/T 19466.1—xxxx 塑料 差示扫描量热（DSC）法 第 1 部分：通则（ISO 11357-1: 2023,MOD）

ISO 11357-2, 塑料 差示扫描量热（DSC）法 第 2 部分：玻璃化转变温度和转变台阶高度的测定（Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC) — Part 2: Determination of glass transition temperature and step height）

注：GB/T 19466.2-xxxx, 塑料 差示扫描量热（DSC）法第 2 部分：玻璃化转变温度和转变台阶高度的测定（ISO 11357-2: 2023,MOD）

ISO 11357-3, 塑料 差示扫描量热（DSC）法 第 3 部分：熔融和结晶温度以及焓的测定（Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC) — Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization）

注：GB/T 19466.3-xxxx, 塑料 差示扫描量热（DSC）法 第 3 部分：熔融和结晶温度以及焓的测定（ISO 11357-3: 2023,MOD）

ISO 11357-4, 塑料 差示扫描量热（DSC）法 第 4 部分：比热容的测定(Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC) — Part 4: Determination of specific heat capacity)

注：GB/T 19466.4-xxxx, 塑料 差示扫描量热（DSC）法 第 4 部分：比热容的测定（ISO 11357-4: 2023,MOD）

ISO 11357-5, 塑料 差示扫描量热（DSC）法 第 5 部分：特征反应曲线温度和时间、反应焓和转化率的测定(Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) - Part 5: Determination of characteristic reaction-curve temperatures and times, enthalpy of reaction and degree of conversion)

注：GB/T 19466.5-xxxx, 塑料 差示扫描量热（DSC）法 第 5 部分：特征反应曲线温度和时间、反应焓和转化率的测定（ISO 11357-5: 2023,MOD）

3 术语和定义

ISO 11357-1 界定的以及下列术语、定义、符号和缩略语适用于本文件。

3.1

芯片传感器 chip sensor

基于厚度在微米范围内的氮化硅膜的对称功率补偿样品架，具有低附加热容（3.6），量级约为 nJ/K。

注1：加热器和温度传感器的电子元件安装在膜上。样品架上有单独的试样和参比试样区域，试样直接开放的置于吹扫气体环境中，无需封装在坩埚中。

3.2

芯片量热法 chip calorimetry

测定输入到试样(3.4)的热流速率与含开放状态试样的对称芯片传感器(3.1)的参比端热流速率之差与温度或时间的函数，该技术为非绝热技术。

注1：传感器的试样侧和参比试样侧受相同的温度程序控制，它们之间的温差可通过在规定的氣氛中采用控温程序来增加或减少传感器两侧的加热功率来调节到几乎为零。

注2：所需的差分功率是作为温度或时间的函数来测量的。芯片量热法可以直接测量热值和特征温度。

注3：有关结果图形和信息可在ISO 11357-1中找到。

3.3

样品 sample

材料的一小部分，取自材料主体，旨在代表整体或代表制造零件的特定部分。

3.4

试样 specimen

从样品（3.3）中取出的试件，放置在芯片传感器（3.1）的样品区域并进行分析。

3.5

参比试样 reference

放置在芯片传感器参比区域上的比较试样（3.1）。

注1：芯片传感器的参比区域通常为空白对比区域。

3.6

附加热容 addenda heat capacity

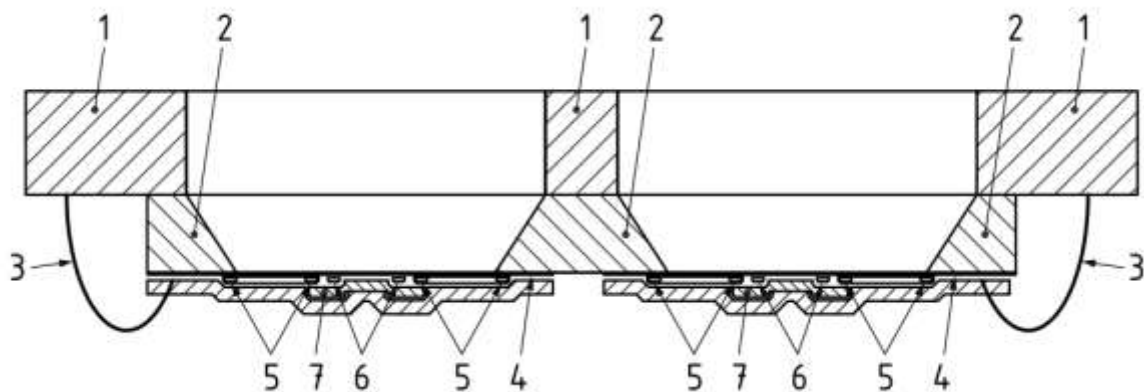
传感器的额外热容贡献，与试样无关。

4 总则

将试样（通常为10 ng量级，不超过1μg）与参比试样（如使用）分别置于传感器相应有效区，在指定气氛下受相同的温度控制程序并测量其热流速率差与温度或时间变化的函数关系。

注1：合适的加热和冷却速率可能因特定芯片传感器的特性而不同。

开放式传感器应限定试样质量（10ng级，≤1μg）以避免出现显著温度梯度。图 1 为典型芯片传感器的示意图，该传感器由两个安装在陶瓷板上的相同的氮化硅/氧化物膜组成，其上涂有薄金属层以改善温度分布。样品区域和参比区域拥有对称的独立热阻加热系统，环形排布的热电偶阵列进行实时同步测温。测量原理同功率补偿DSC，即相同温控程序下，实时记录维持试样与参比试样等温时所需加热功率差相对于温度/时间的变化函数，精确测定材料相变温度及热焓值。



标引序号说明：

- 1——陶瓷板；
- 2——硅胶框架；
- 3——粘接丝；
- 4——氮化硅/氧化物膜；
- 5——热电偶；

- 6——电阻加热器；
7——金属板, 提高温度均匀性)

图1 芯片传感器布局示例

5 仪器

5.1 芯片量热仪

该仪器具有以下特点:

芯片传感器上分别设有放置试样和参比试样的指定有效区域, 对于液体样的测量, 可以使用专门设计的传感器;

芯片量热仪能够产生高达1 000 K/s及以上的恒定加热和冷却速率, 其扫描速率上限必须满足预期测量的要求;

能够在至少60 min范围内, 将测试温度恒定在设定温度 ± 0.5 K 或更低范围内; 可保持设定温度 ± 0.5 K (或更低) 的温控精度至少60min;

能够执行梯度加热或梯度冷却测量;

注1: 通常是通过线性加热或冷却步骤与恒温步骤的适当组合来实现的。

仪器可为样品舱提供静态/吹扫的受控气态环境。连续吹扫时层流流量可控在设定范围 $\pm 10\%$ 以内;

注2: 实际气体流量取决于所用仪器和测量目的。

仪器能够达到符合实验要求的温度范围;

仪器可提供适配芯片传感器指定样品尺寸范围的热流速率范围和灵敏度;

注3: 对于设计用于 10 ng 和 1 μ g 试样质量的芯片传感器, 热流速率信号和灵敏度分别约为20 mW和1 μ W。

传感器拥有能够实现足够高的加热和冷却速率的时间常数;

仪器配套有能够同步存储热流速率随温度变化和/或随时间变化的测量曲线数据的记录装置;

仪器配套有用于评估和解释结果的合适软件。

5.2 显微镜

仪器应配备具有足够放大倍率的显微镜, 用于试样及参比试样(如使用)的制备与定位。

对于可拆卸芯片传感器, 可以在仪器外部进行试样制备和定位, 并在测量前将带有试样的芯片传感器装配于仪器中。

5.3 试样制备工具

根据待分析材料的特性和所需的试样大小, 宜使用以下工具进行试样制备:

一对用于固定和移动样品的小镊子;

用于将样品切割成所需厚度的切片机;

用于制备样品粉末的研磨工具;

用于切割样品的玻璃支撑载玻片和刀;

头发或细软线将标本定位在传感器区域;

硅油、石墨、油脂或其他合适的接触介质, 用于改善热接触或润湿性。

也可根据特定样品制备要求使用其他工具。

5.4 校准材料

校准材料应符合ISO 11357-1。

稳定物质的校准数据可以存档,以便以后用于其他实验,因为可移动商用芯片传感器拥有优异的测量重复性。

此外,若挥发性有机物能被完全清除且无残留,且不与传感器膜发生作用,则该传感器可重复使用。

5.5 气氛

气氛应符合ISO 11357-1。

氮气被广泛用作吹扫气体。其在加热和冷却模式下表现出平衡行为,对于大多数样品和实验条件,氮气具有足够的热惰性和化学惰性。

使用高导热率的吹扫气体(例如氦气)可提升冷却速率。但由于热损失较高,相同流量条件下,最高温度较氮气显著降低,该可达到的最高温度也可以通过控制流速调节^[14]。

实验过程中应进行流量优化以阻隔氧污染且维持层流。特定情况下允许使用静态气氛。

6 试样

试样应为液态或固态。固态试样可为适配芯片传感器区域的任何形态,或可由较大的样品切割成合适的尺寸,其厚度应尽可能低,以避免测量过程中出现高温梯度。

试样应具有样品代表性,并应小心制备和处理。应避免对试样造成任何污染。切割样品需避免发热、材料取向改变或任何其他可能改变试样性能的影响,并且制样过程应避免使用可能改变试样热历史的的操作,如研磨等。

取样和试样制备方法应在实验报告中说明。

引入接触介质,如硅油,可改善试样和传感器之间的热接触。但应注意避免接触介质干扰测试结果。

试样质量与厚度需匹配测试条件及设备。

7 试验条件和状态调节

7.1 试验条件

仪器应在适合试验的气氛中进行维护和操作。

建议避免阳光直射以及气流、温度、压力或电源电压的突变。

7.2 状态调节

试样应在测量运行之前按照相关材料标准的规定或相关方商定的方法进行试样状态调节。

除非另有规定,否则在进行测量之前,应选择合适的干燥条件将样品干燥至恒定质量,避免样品发生物理变化,如老化或结晶度变化。

注:根据材料及其热历史采用适宜的试样制备和状态调节方法,对最终获得的数据、结果是否有一致性有着极重要的影响。

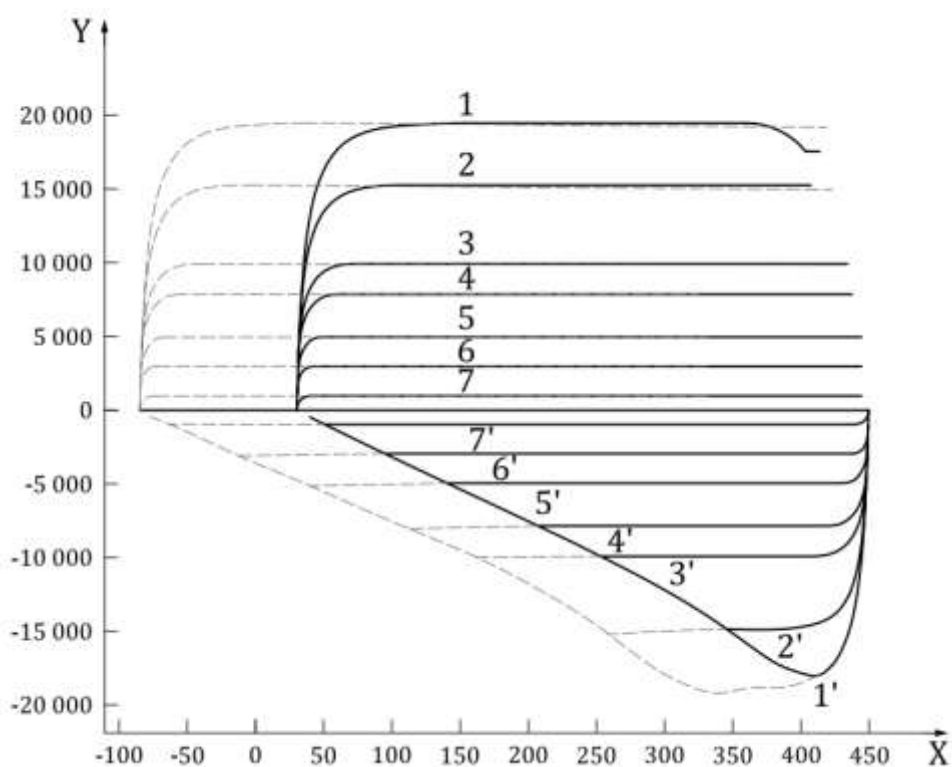
8 校准

8.1 芯片量热仪性能

在进行测量之前，应根据加热和冷却模式以及环境（冷却附件、吹扫气体类型和流速）对带有空传感器的仪器进行扫描速率性能检查。每次测试环境条件改变时，都应重复此性能检查。

对于此性能检查,通过绘制样品温度导数-温度曲线(如图2和图3所示)获取实测加热或冷却速率,仪器使用范围需处于热变速率恒定的温度范围及扫描速率段。

具有较高导热性的环境气体（如氦气）在冷却时提供更高的冷却速率或扩展的温度范围，但可能会限制加热时的温度上限（见图2和图3），同时其对吹扫气体流速变化表现出更高的灵敏度^[14]。



注：使用商用FSC仪器以20 000 K/s至1 000 K/s的扫描速率进行测量，使用空传感器。

标引序号说明:

Y-扫描速率, 单位为开尔文每秒 (K/s);

X-设定温度, 单位为摄氏度 ($^{\circ}\text{C}$);

 $1, 1' \text{ — } \pm 20\,000 \text{ K/s};$
$$2, 2' \text{ — } \pm 15\,000 \text{ K/s};$$
 $3, 3' \text{ — } \pm 10\,000 \text{ K/s};$

4, 4' — $\pm 8\,000$ K/s;

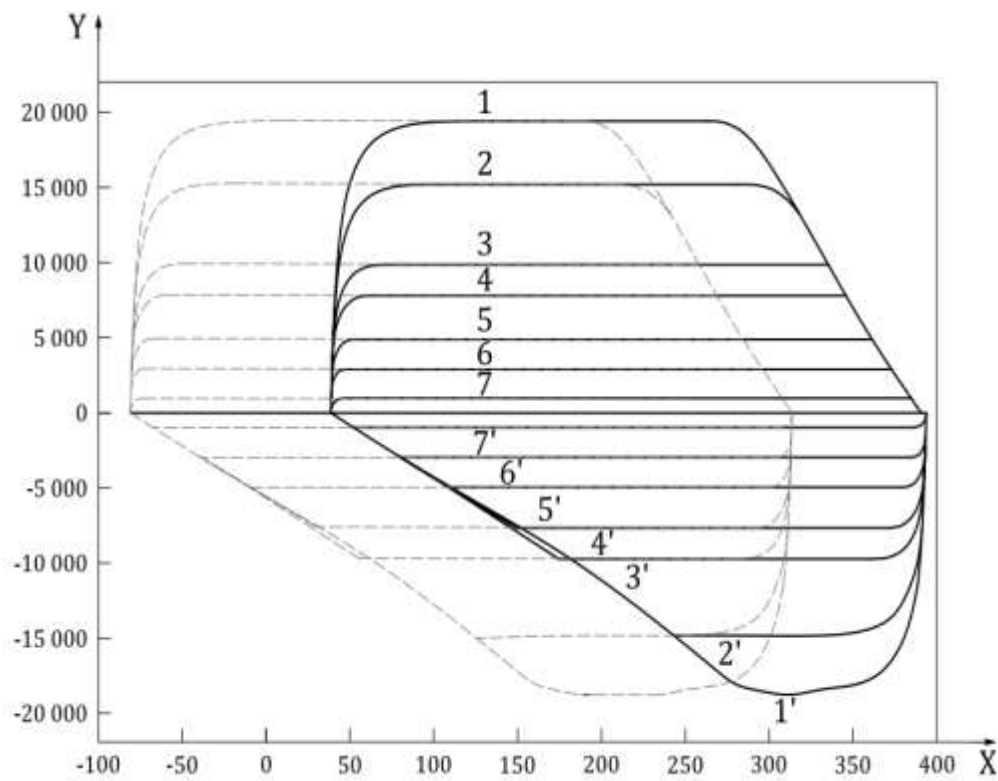
5, 5' — $\pm 5\,000$ K/s;

$$6, 6' \text{ — } \pm 3\,000 \text{ K/s};$$
$$7, 7' \text{ — } \pm 1\,000 \text{ K/s};$$

实线——无冷却附件；

虚线——内置冷却装置设置为-95℃

图2 可达到的扫描速率与 20 ml/min N₂ 吹扫状态下的试样温度的关系



注：使用与图2相同的仪器和扫描速率进行测量, 传感器也为空。

标引序号说明：

Y——扫描速率，单位开尔文每秒（K/s）；

X——设定温度，单位为摄氏度（℃）；

1, 1' —— ±20 000 K/s；

2, 2' —— ±15 000 K/s； 3, 3' —— ±10 000 K/s；

4, 4' —— ±8 000 K/s； 5, 5' —— ±6 000 K/s；

6, 6' —— ±3 000 K/s；

7, 7' —— ±1 000 K/s；

实线——无冷却附件；

虚线——内置冷却装置设置为-95℃

图3 可达到的扫描速率与 20 mL/min He 吹扫状态下的试样温度的关系

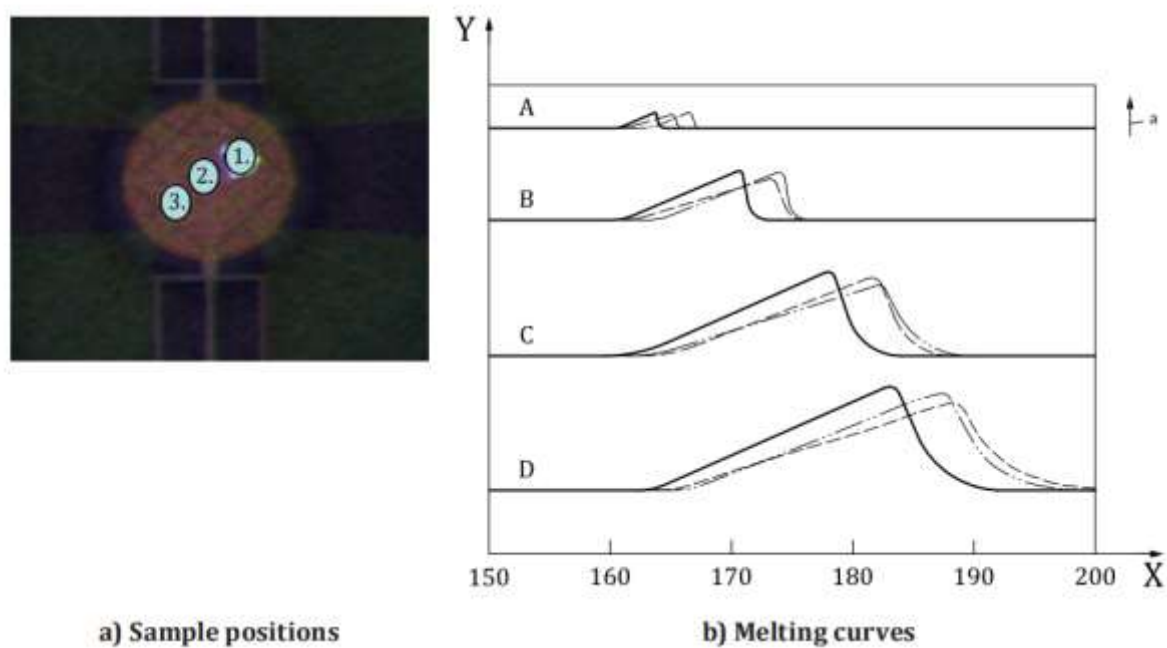
8.2 温度校准

8.2.1 总则

应选择经过认证或经过其他方式确认性质的校准材料。在ISO 11357-1中可以找到合适的校准材料，也可以根据需要使用其他校准材料。

校准样宜尽可能靠近芯片传感器有效区域的中心放置，以抑制峰的显著偏移或展宽现象^[18]，如图4所示^[14]。

应使用充分数量的校准材料来覆盖测量所需的温度范围。
温度校准应分别针对每种吹扫气体进行，必要时应考虑吹扫气体流量(例如对于He)的影响。



标引序号说明：
Y——加热速率，单位开尔文每秒 (K/s)；
X——温度，单位为摄氏度 (°C)；
A——10K/s；
B——100K/s；
C——300K/s；
D——500K/s；
点线——右上方位置①；
实线——中心位置②；
虚线——左下方位置③；
a——吸热方向

图4 将 1μg 钢样品放置在样品架有效区域的不同位置，在不同加热速率下获得的熔融曲线^[14]

传感器的温度校准应建立以下三个校正：
校正因扫描速率而产生的热滞后；
校正由于样品质量引起的热滞后；
将测量温度外推到仪器指示的零加热速率情况下，校正校准材料的真实温度变化。

此外，应考虑由试样导热系数低或与传感器热接触不良引起的静态温度梯度的影响，这不仅会在高扫描速率下造成明显的温度滞后，而且还会产生恒定的温度偏移^{[19][20]}。

由于试样难以从芯片传感器剥离，因此温度校准通常不是在同一芯片传感器上进行，而是在来自同生产批次的相似传感器上进行，若采用可无残留挥发的校准物质可解决该问题。

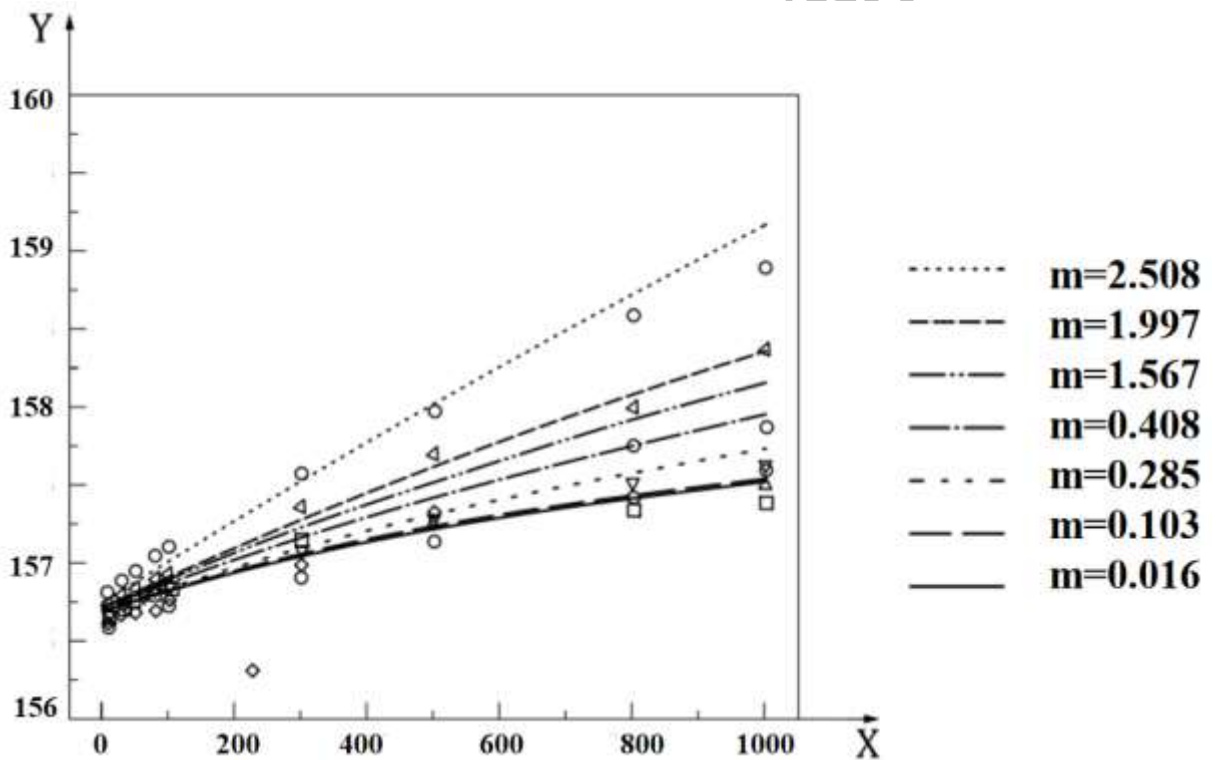
8.2.2 校准因扫描速率而产生的热滞后

芯片量热计的扫描速率校准需依据传感器类型选择适用扫描速率范围，应在至少五个扫描速率下完成校准，其中应包含最小扫描速率 β_{min} ，最大扫描速率 β_{max} 和至少三个均匀分布在两者之间的速率，而 β_{min} 和 β_{max} 应涵盖测量所需的整个扫描速率区间。

8.2.3 校准样品质量导致的热滞后

根据芯片量热仪或传感器的类型，应在8.2.2选定的每个扫描速率下选择至少相差两个数量级的合适质量的试样进行校准。每次校准应至少选择三个质量的试样：一个具有所用仪器或传感器类型对应最佳质量的样品，两个具有较低和较高质量的试样。

图5为在不同质量下样品钢外推到零升温速率的熔融起始温度图。



标引序号说明：

X——加热速率，单位开尔文每秒（K/s）；

Y——测量的外推峰值起始温度，单位为摄氏度（℃）；

m——试样质量，单位为微克（ μg ）。

图5 钢的熔融起始温度与升温速率和试样质量的关系外推^{[14] [17]}

8.2.4 测量温度的校准外推至零加热速率

测量的外推峰值起始温度是由熔融曲线与基线的交点得到的。外推峰起始温度由式 (1) 拟合：

$$T_{ei,P}(\beta, m) = a_0 + a_1 \cdot \beta^{a_2} + a_3 \cdot \beta \cdot m^{a_4} \quad (1)$$

对于某些类型的芯片量热仪或传感器，公式可以简化为：

$$T_{ei,P}(\beta, m) = a_0 + a_1 \cdot \beta \cdot m \quad (2)$$

式中：

$T_{ei,P}(\beta, m)$ ——外推至零升温速率的外推峰起始温度，其值取决于试样质量；

β ——加热速率；

m ——试样质量；

a_0, a_1, a_2, a_3, a_4 ——公式 (1) 或 (2) 的拟合参数。

用于拟合的公式的选择应根据相关因子进行校正。

外推到零升温速率的 $T_{ei,P}(\beta, m)$ ，即熔融起始温度，可通过校正因子 $C_{T_{ei}}$ 与校准材料的真实转变温度 T_{cal} 获得，如公式所示：

$$T_{cal} = T_{ei,P}(\beta, m) + C_{T_{ei}} \quad (3)$$

按照此过程，所有外推到零扫描速率的校正温度将等同于真实转变温度 T_{cal} 。

此外，可以根据公式 (1) 或公式 (2) 的拟合以及校正因子 $C_{T_{ei}}$ 计算外推峰值起始温度 $T_{ei,P}(\beta, m)$ 的修正矩阵，如表 1 所示。

表1 外推钢起始温度作为热速率和试样质量的函数的校正矩阵^{[14]、[17]}

$C_{T_{ei}}$							
β	质量(μg)						
K/s	0.05	0.1	0.5	1	1.5	2	4
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1
30	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1
50	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1
80	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.2
100	-0.1	-0.1	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2
200	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.3	-0.3
300	-0.2	-0.2	-0.2	-0.3	-0.3	-0.3	-0.4
400	-0.4	-0.5	-0.5	-0.6	-0.6	-0.7	-0.9
500	-0.6	-0.6	-0.7	-0.8	-0.9	-1.0	-1.4
800	-0.8	-0.8	-1.0	-1.2	-1.3	-1.5	-2.1
1000	-0.9	-1.0	-1.2	-1.4	-1.6	-1.8	-2.6

8.3 温度对称性校准^{[14]、[17]、[21]}

8.3.1 总则

应验证芯片传感器在各扫描速率下加热与冷却时的温度校准对称性。芯片传感器外推峰值起始温度的对称性表明，8.2中在加热模式下建立的校正因子也适用于冷却模式，仅符号相反。如果验证不满足该规律，则应获得单独的校正因子和单独的校正因子矩阵用于冷却。

文献报道了可用于检查快速扫描量热仪对称性的三种液晶物质：

4-氰基-4'-辛基氧基联苯（8OCB或M-24）；

4-（4-戊基环己基）-苯甲酸-4-丙基-苯酯（HP-53）；

4'-乙基-4（4-丙基环己基）-联苯（BCH-52）。

校准对称性测量应以液晶跃迁的外推峰值起始温度或峰值温度为准。转变峰在加热与冷却的扫描速率范围内应连续对称且无多个峰。样品可调节至完全结晶状态以确保晶体稳定性，避免加热校准时发生结构重组^[21]。校准对称性应以液晶跃迁的外推峰值起始或峰值温度为准（视检测准确性定）。

8.3.2 程序校准

用于温度校准对称性检测的样品需匹配芯片量热仪/传感器的最优质量且满足应用要求。

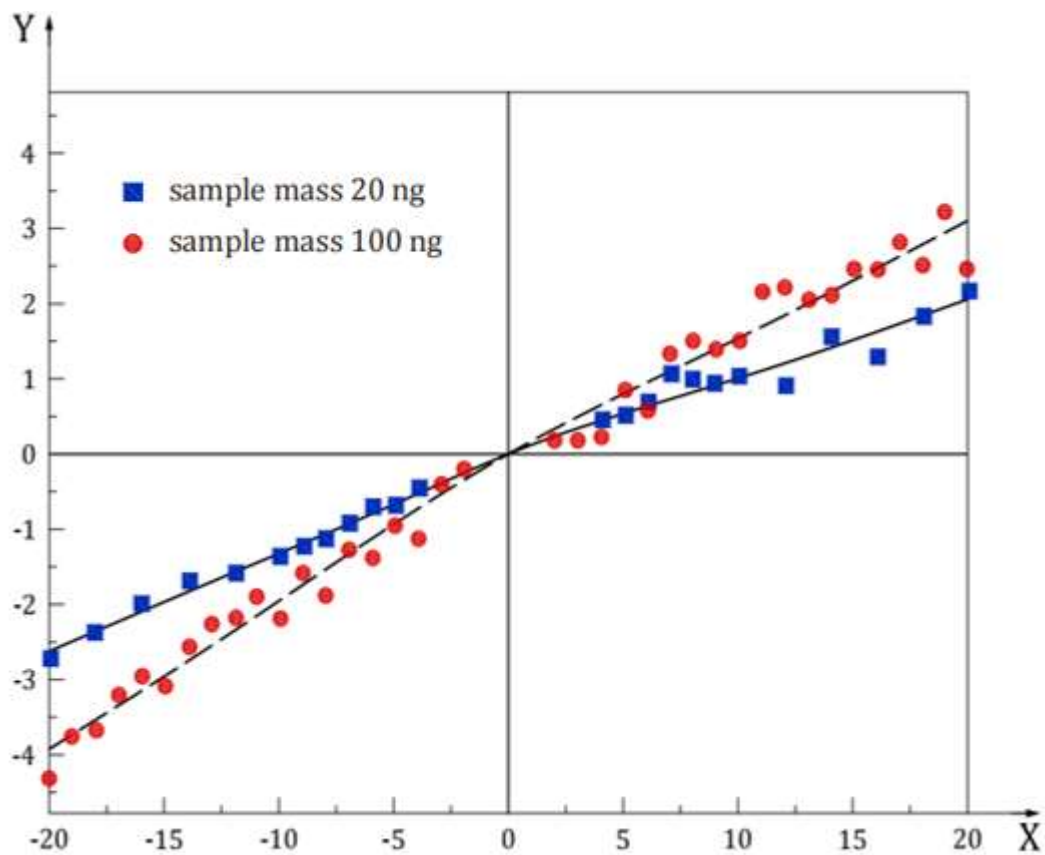
其外推峰起始温度 T_{ei} 或峰值最高温度 T_p 应确定。

校准应涵盖全部扫描速率范围（包括加热/冷却速率），并绘制温度/温差与已知转变温度随扫描速率的变化曲线，同时测定曲线斜率及零扫描速率线的交点（见图6）。

冷却和加热过程获得的斜率应具有可比性，并且与零扫描速率线的交点应与已知的转变温度相匹配。

试样质量增大会引起热滞后效应增强，导致斜率升高（如图6所示）。

显著偏差说明芯片传感器不够对称，需使用与8.2.2中规定的加热程序类似的冷却程序为冷却过程建立单独的校正因子矩阵。因此，应选择不会发生明显过冷的校准材料。



注：在冷却和加热模式下使用8OCB的N-I跃迁的峰值温度测量。

标引序号说明：

Y——温差 ΔT 与已知转变温度，单位：K；

X——扫描速率，单位： 10^3 K/

图6 检查温度校准对称性的示例^[21]

8.4 热量和热流速率的校准

由于无法直接测定试样质量，故无法直接校准热流速率，而只能在使用12.2至12.5中指定的方法之一确定试样质量后进行校准。

9 试验步骤

9.1 仪器准备

9.1.1 启动仪器

仪器（包括任何冷却设备（如使用））应至少在测试前 1 小时打开，并使其达到稳态条件。

9.1.2 气体吹扫

除特殊实验要求外，测试应于惰性气氛（如N₂、He或Ar）中完成。校准过程需维持与实际测试相同的吹扫气体种类及流量参数。

9.1.3 传感器准备

传感器应固定在传感器支架上，并且应运行所用传感器所需的稳定和调节程序。

应根据实际测试的需要设置实验条件，记录空载状态基线；后续实验中通过试样数据扣除基线获得表观热流。若基线呈现显著曲率或斜率，应检查传感器是否被污染并验证测试结果的可重复性，在确认重复性后记录该曲线。

空白校正曲线（带试样）可按照9.1.4的要求运行

9.1.4 热损失的空白校正^[23]

快速扫描芯片量热法中测得的热流速率按公式计算：

$$\frac{dQ}{dt} = m \cdot \left(c_p + \frac{d\alpha}{dT} \cdot \Delta h \right) \cdot \beta + \phi_1 \quad (4)$$

式中：

$\frac{dQ}{dt}$ ——热流速率；

m ——样品质量；

c_p ——比热容；

α ——转变的转换率；

T ——测试温度；

Δh ——比转变焓；

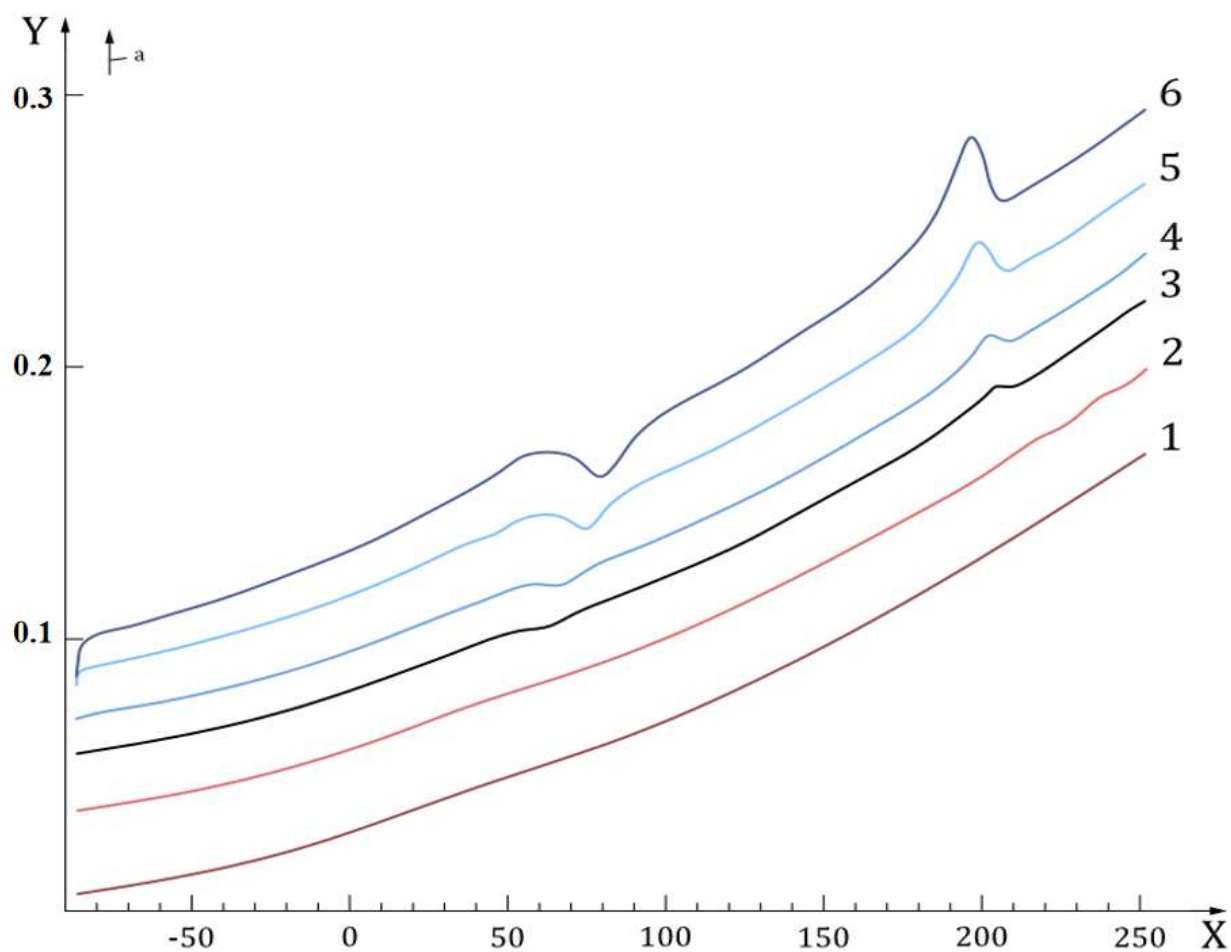
β ——扫描速率；

ϕ_1 ——非补偿性热损失。

根据公式，扫描速率增大时，测得的热流速率中样品部分占比增加，而热损失基本不受速率影响。因此，在高扫描速率下可忽略热损失，测得的热流近似等同于样品热流。在足够低的速率下，样品贡献可以忽略不计，测量的热流等于热损失。

校正非补偿热损失时，应采用至少比最低测量速率低100倍的扫描速率获取空白传感器热流速率，以完成空白校正。在如此低的扫描速率下，曲线易受噪声干扰，需对数据作平滑处理。

所有后续实验结果均需扣除该空白校准曲线（见图7）



标引序号说明：

Y——热流速率，单位：mW；

X——温度，单位：°C；

a——吸热方向；

1——空白曲线,以 1 K/s 测量并经过平滑处理；

2——1 K/s；

3——10 K/s；

4——20 K/s；

5——50 K/s；

6-100 K/s

图7 不同加热速率下无定形 PBT 的加热曲线^[23]

9.2 将试样放置于传感器上

薄膜状或细粉形式的试样可以直接置于载玻片上。较大的聚合物/颗粒应先使用合适的切片机切片成薄膜状。在载玻片上将样品切割为一定尺寸，然后使用从5.3中列出的样品制备工具将样品尽可能靠近传感器有效区域的中心放置。由于所需试样尺寸极小，故整个切割和放置过程需在显微镜下完成。

样品也可以通过蒸发或其它合适的沉积技术制备。

为防止产生不利的静态温度梯度，建议在1 000 K/s扫描速率下试样厚度不超过10 μm 。对于更高的扫描速率下，应使用更低的试样厚度，反之，扫描速率较低时，试样厚度上限可适当增加。

注：关于检测和校正试样中静态温度梯度的建议可参考文献[19]，[20]，[23]。

如果试样比预期的厚，则可以使用非常细的铜线或在适用温度下足够稳定的细丝将其预熔化并铺展在传感器的加热区域，但该操作过程中有破坏芯片传感器的可能。

通常，为了获得更高的扫描速率和更高的仪器或传感器灵敏度，需要制备薄而轻的试样。

和参比试样应分别放置在传感器上，此时温度应高于或略高于室温（最高50℃），以防止水气凝结。

试样

通常使用细线或毛发来分别在传感器区域内正确定位试样和参比试样。如果由于静电效应而难以定位放置试样，则用水或油润湿毛发或使用不同类型的毛发来改善。

一般在放置试样后，应在测量前加热，即预熔融，以改善试样与传感器的热接触。对于大多数半结晶聚合物，将试样在熔融温度以上约30 K熔融即可。一些具有非常高熔体粘度的材料可能需要在熔融状态下维持几秒钟，以保证试样有足够的流动性并可以与传感器表面充分接触。

在有些特殊情况下，可使用硅油或石墨等接触介质：

- 改善传感器和试样之间的热接触；
- 减少试样内或试样与传感器之间的机械应力；
- 便于定位或移除传感器上的试样；
- 需对试样的初始状态进行测量。

9.3 实验测试

9.3.1 总则

设备启动时存在瞬态波动，导致临界起始点的测量数据不可靠。因此，起始温度应充分低于加热模式下的最低温度热效应，并充分高于冷却模式下的最高温度热效应。

与传统DSC类似，聚合物的FSC测试也很大程度上会受到试样热历史和形态的影响。因此，建议设定两次加热程序。通过第一次加热程序可得到试样的初始状态信息，并且此过程在远高于熔融或玻璃化转变范围的温度下进行，在该温度范围内材料在等温段的时间内可达到热平衡并消除材料热历史。二次加热需将试样冷却到指定温度后进行，以建立可控热历史用于材料性能比对，而中间冷却过程将揭示有关材料成核和结晶的相关信息。

对于发生反应的体系，第一次程序运行可提供有关固化过程的信息。后续测试将根据实际固化程度，显示材料在完全固化或部分固化状态下的相关信息。

对于等温测试，仪器应尽快达到所需的测试温度，以避免在冷却或加热到选定等温温度期间产生相变、（再）结晶、（再）熔融、退火、焓松弛、老化等过程。

9.3.2 运行仪器

应对仪器进行程序设定，设置实验参数，以进行所需的热循环和/或等温运行组合。

应启动温度程序，并按需记录热流速率数据与温度或时间的关系，持续运行至相变结束且热流速率在合理时间范围内稳定。

测量终止后，应重新检查试样和参比试样的正确定位（如使用），若其发生位移逸出有效检测区需复测。建议拍摄测试前后样本照片作为记录依据。

注：在熔融状态下，可能会发生未被注意到的过程，例如分层（可以用显微镜检查），降解（可以使用更灵敏的表征方法，如红外光谱进行检查），而在玻璃态下可能会发生老化和弛豫。

9.3.3 芯片传感器的再利用

芯片传感器需彻底清除试样残留方可重复使用。重复使用前必须按照9.1.4进行热流速率曲线重复测试来确认无残留。

9.3.4 结果分析

根据仪器制造商的说明和查阅相关资料得到的热效应数据来处理记录的数据。

按照有关各方之间的约定或协议对结果进行评估。

10 物理化学效应的研究

10.1 总则

由于FSC法所需试样非常小，无法直接称量，因此应选用第12章中的某种方法来确定试样质量。

10.2 一级相变

除测定试样质量外，对一级相变（如熔融、结晶、多晶型转变等）的研究应按照ISO 11357-3进行。

由于芯片传感器的高扫描速率和低时间常数，故FSC法能够实现快速结晶过程的等温实验及非常接近的熔融峰/结晶峰的分离。

注：与传统DSC相比，在足够高的扫描速率下，重组或结晶效应可能会发生明显偏离，或者可以得到完全抑制。

10.3 化学反应

除测定试样质量外，化学反应的相关研究应按照ISO 11357-5进行。

将芯片传感器的高加热速率与低时间常数特性相结合，则可以捕捉到快速开始的反应的起始阶段信息。

10.4 玻璃化转变

除测定试样质量外，玻璃化转变的相关研究应按照ISO 11357-2进行。

由于FSC仪可用扫描速率范围很宽，涵括了多个数量级，因此可以实现对玻璃转变的时间依赖性的扩展测量。

11 热容的确定^[24]

在确定比热之前,需将试样加热到所需的最高温度,进行受控冷却后进行二次加热,并用二次加热的热流曲线来测量比热。

热容应该通过在仪器最佳扫描速率范围内选择相同扫描速率下进行加热和冷却实验所得的热流曲线来确定,并应进行对称性校正,以消除因热损耗差异引起的系统误差。这种方法假设热损失仅与温度有关,升/降温过程的热损失相同且不受试样相变影响。在无相变温度区间,校正后升降温热流量的差值等于试样与传感器的附加热容。

由于要进行对称线校正,所以需要将加热和冷却的曲线相对于横坐标(即温度轴)对称放置。对称线由如图8所示的方法得到^[24]。

在不发生转变的区域内,应对在加热和冷却模式下测得的热流曲线进行一阶拟合。之后通过计算拟合的加热和冷却热流速率数据的算术平均值来得到对称线。这将导致对称线由一个或多个线性部分组成,这具体取决于所选温度范围内发生转变的次数。而发生转变过程中的对称线应按三阶拟合,通过对发生转变区域进行插值以连接对称线的相邻部分。此后,通过减去对称线来对加热和冷却热流速率进行校正。除此之外,需要以相同速率测量空传感器的加热和冷却扫描曲线,并使用相同的程序单独校正其对称线,以得到传感器的附加热容量。最后,校正后的空传感器热流速率应从校正后的试样热流速率中减去。对称线校正过程按如下步骤展开:首先,在未发生相变的温度区间,通过计算升温 and 降温曲线的算术平均值,生成由一条或多条直线段组成的基线(直线段数量对应于相变次数)。当遇到相变区域时,改用三阶曲线拟合该区间并平滑连接两侧直线段,形成连续过渡的复合基线。校正时用实际测量曲线减去该基线后,还需对空白传感器单独执行相同的基线计算与扣除操作,最终由校正后的样品数据减去传感器背景值,即可准确分离出材料自身的热容变化。这种分段处理方法能够有效区分仪器热损失(稳定温区的线性分量)和材料相变特征(变化温区的非线性响应)。

注1:通常情况下,与从同一薄片制备的芯片传感器的试样热容量相比,传感器的附加热容量很小。

注2:由于试样存在而引起的传感器温度分布变化所导致的附加热容的不确定性一般可以忽略不计。此外,由于试样本身的变化或与传感器的热接触而引起的损耗也不考虑在内。有关其他干扰因素及其影响和可能的校正的更多详细信息,请参阅参考文献^[12]。

注3:如果热容仅用于试样质量测定,则可以使用任何发生转变区域之外的加热曲线和冷却曲线之间距离的一半。此时无需确定对称线^[25]。

最终得到的热流速率曲线,校正了传感器的对称性和附加热容,按公式 (5) 转换为热容量:

$$C_p = \frac{\left(\frac{dQ}{dt}\right)}{\beta} \quad (5)$$

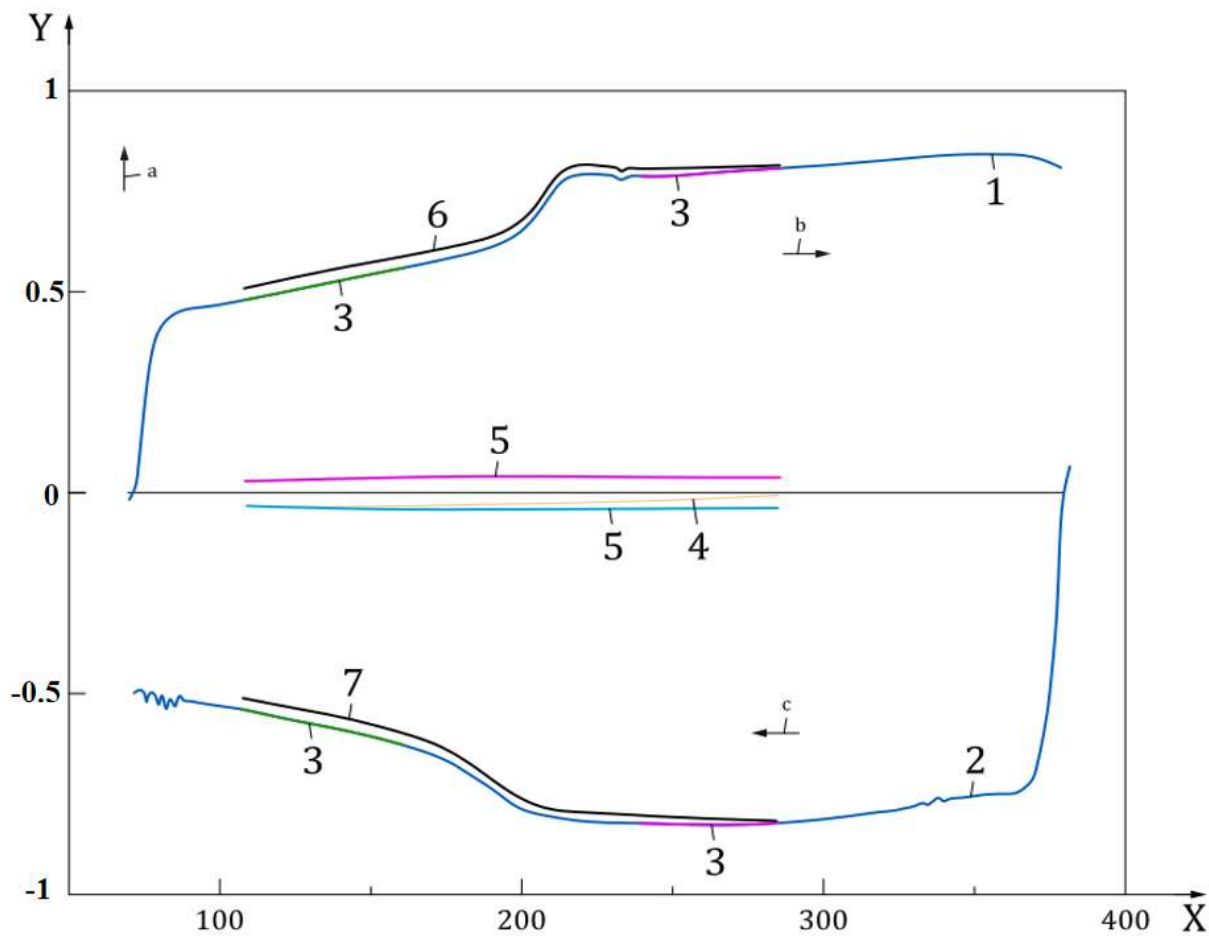
式中:

C_p ——热容,单位: J/K;

$\left(\frac{dQ}{dt}\right)$ ——热流速率,单位: W;

β ——扫描速率,单位: K/s。

加热和冷却模式下产生的热容曲线如图9所示。



注：使用商用FSC仪器测量，扫描速率为±20 000 K/s。

标引序号说明：

Y——热流速率,单位:mW;

X——温度，单位：°C;

1——加热时测得的热流速率曲线(蓝色);

2——冷却时测得的热流速率曲线(蓝色);

3——用于通过一阶拟合确定对称线的区域（深绿色和洋红色）;

4——试样对称线(橙色);

5——空传感器加热(粉色)和冷却(青色)的热流速率曲线;

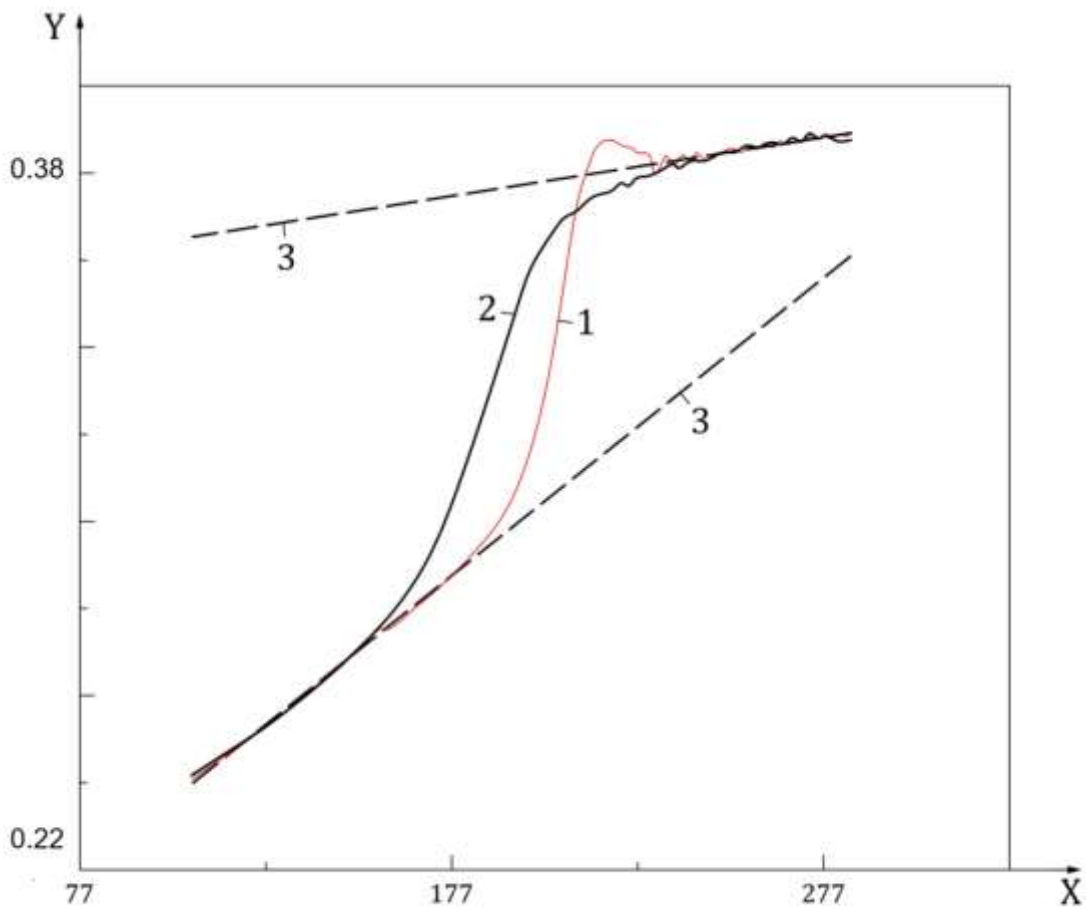
6——加热条件下，试样热流减去空传感器对称线后得到的校正后的数据;

7——加热条件下，试样热流减去空传感器对称线后得到的校正后的数据;

a——吸热方向;

b——加热;
c——冷却

图8 对称线校正应用于丝素蛋白热流速率的数据^[24]



注：图中数据根据图 8 中的数据计算得到。

标引序号说明：

Y——热容，单位： $\mu\text{J/K}$;

X——温度，单位： $^{\circ}\text{C}$;

1——加热时的校正热容(红色);

2——冷却时的校正热容(黑色);

3——从低温和高温切线的外推线（虚线）

图9 丝素蛋白的校正热容^[24]

12 试样质量的确定

12.1 总则

由于用于FSC法测量的试样质量极低，无法通过天平直接测量，因此需要采用间接方法来确定试样质量。在本文件中，基于以下几种试样性质建立了质量测定方法：

材料的比热容；
玻璃化转变时的比热容变化；
熔融比热；
材料密度已知情况下的试样尺寸。

12.2 根据材料的比热容测定试样质量

测试应在无转变的温度区间进行，试样比热容 c_p （单位：J/K g）须按ISO 11357-4标准采用常规DSC法测得，或取自公开数据库^{[26]-[28]}。

对于在熔点以下测量部分结晶的样品，应考虑结晶度的影响。如果其结晶度未知，则实验应仅在熔融状态下进行。

制备试样后，在相同温度范围内以典型的FSC仪扫描速率（如 $\pm 1\,000\text{ K/s}$ ）进行加热和冷却并测得其热流速率。

FSC法测得的热容 $C_{p,FSC}$ （单位：J/K），应通过校正加热和冷却过程中的热流速率数据来确定传感器的对称性以及附加热容，方法如第 11 节规定所述。

试样质量 m_s 按公式（6）计算：

$$m_s = \frac{C_{p,FSC}}{c_p} \cdot 10^9 \quad (6)$$

式中：

m_s ——试样质量，单位：ng；

$C_{p,FSC}$ ——FSC法测得的热容，单位：J/K；

c_p ——比热容，单位：J/K g。

12.3 根据玻璃化转变时的比热容变化确定试样质量

如果材料可以转变为完全无定形的状态，则可通过常规DSC测量的玻璃化转变时的比热容变化 Δc_p （单位：J/K g）来估计试样质量。

通过在DSC仪器内或外进行试样淬火，制备常规DSC测试的无定形试样，并根据ISO 11357-2测得其玻璃化转变时的比热容变化 Δc_p 。

如果无法制得用于常规DSC的非晶试样，则玻璃化转变时的比热容变化 Δc_p 受结晶度的影响，结晶度越高，比热容变化越低。除测量方法之外， Δc_p 也可以从已发表的数据库直接获得^{[26],[27]}。

制备试样，并淬火至无定形态，测得其玻璃化转变时的表观热容变化 $\Delta C_{p,FSC}$ （单位：J/K g）。
试样质量 m_s 按公式（7）计算：

$$m_s = \frac{\Delta C_{p,FSC}}{\Delta c_p} \cdot 10^9 \quad (7)$$

式中：

m_s ——试样质量,单位：ng;

$\Delta C_{p,FSC}$ ——FSC法测量的玻璃化转变温度下热容的变化，单位：J/K;

Δc_p ——玻璃化转变温度下比热容的变化，单位：J/K g。

12.4 根据特定的融合焓测定试样质量

对于半结晶聚合物，可以分别通过常规DSC法和FSC法测得熔融焓，并以此来估计试样质量。由于聚合物的熔融焓在很大程度上取决于结晶条件，因此测试时，应保证试样的热历史（尤其冷却速率）一致。

应按照ISO 11357-3规定准备试样，并在常规DSC中进行测量。

应将试样加热到比外推的熔融峰至少高出30 K的温度，以消除热历史，然后采用适当的速率从熔体状态冷却，以使其充分结晶。如需要，可对试样进行调节，以达到规定的结晶度。比熔融焓 Δh （单位：J/g）应由常规DSC以例如10 K/min或20 K/min的典型加热速率测得。测试时应通过优化加热速率或进行试样调节来抑制冷结晶。

为实验制备的试样质量需高于12.7.2中确定的试样质量临界下限，将其加热至与在常规DSC中使用的相同温度并以相同的扫描速率冷却。使用常规DSC法和FSC法冷却时获得的热流曲线的峰值轮廓和结晶对应的焓值应具有可比性，若数据差异显著需终止测试并重制试样。

如果试样在加热前已经过调节，则可使用典型的FSC仪扫描速率（例如1 000 K/s）确定熔融焓 ΔH_{FSC} （单位：J）。

试样质量 m_s 按公式（8）计算：

$$m_s = \frac{\Delta H_{FSC}}{\Delta h} \cdot 10^9 \quad (8)$$

式中：

m_s ——试样质量,单位：ng;

ΔH_{FSC} ——FSC法测量的熔融焓，单位：J;

Δh ——比熔融焓，单位为：J/g。

12.5 根据试样尺寸和密度测定试样质量

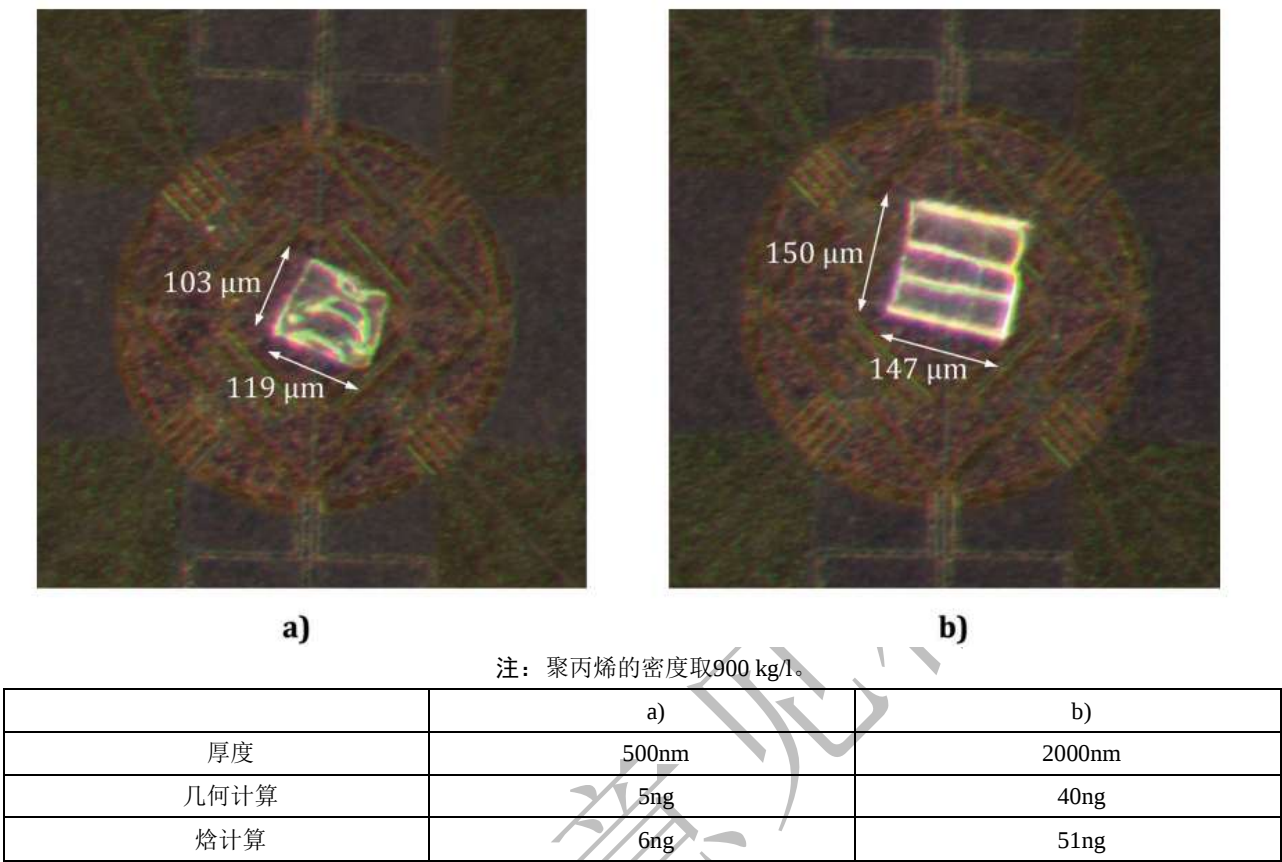


图10 通过尺寸和焓估计的两个不同聚丙烯试样 a) 和 b) 的质量比较^[14]

如果可以准确地确定试样的横向尺寸（例如使用光学等方法），并且试样厚度明确，则可以计算试样体积。如果试样的密度已知，则按公式（9）获得质量：

$$m_s = V_s \cdot \delta_s \tag{9}$$

式中：
 m_s ——试样质量
 V_s ——试样体积
 δ_s ——密度

图 10 展示了通过试样尺寸估计质量与通过热力学进行估计的比较示例。

12.6 使用参比试样

在10.2、10.3和10.4提到的试样质量测定过程中，不同芯片传感器上的试样也能以先前已估计过的试样质量作为参考。

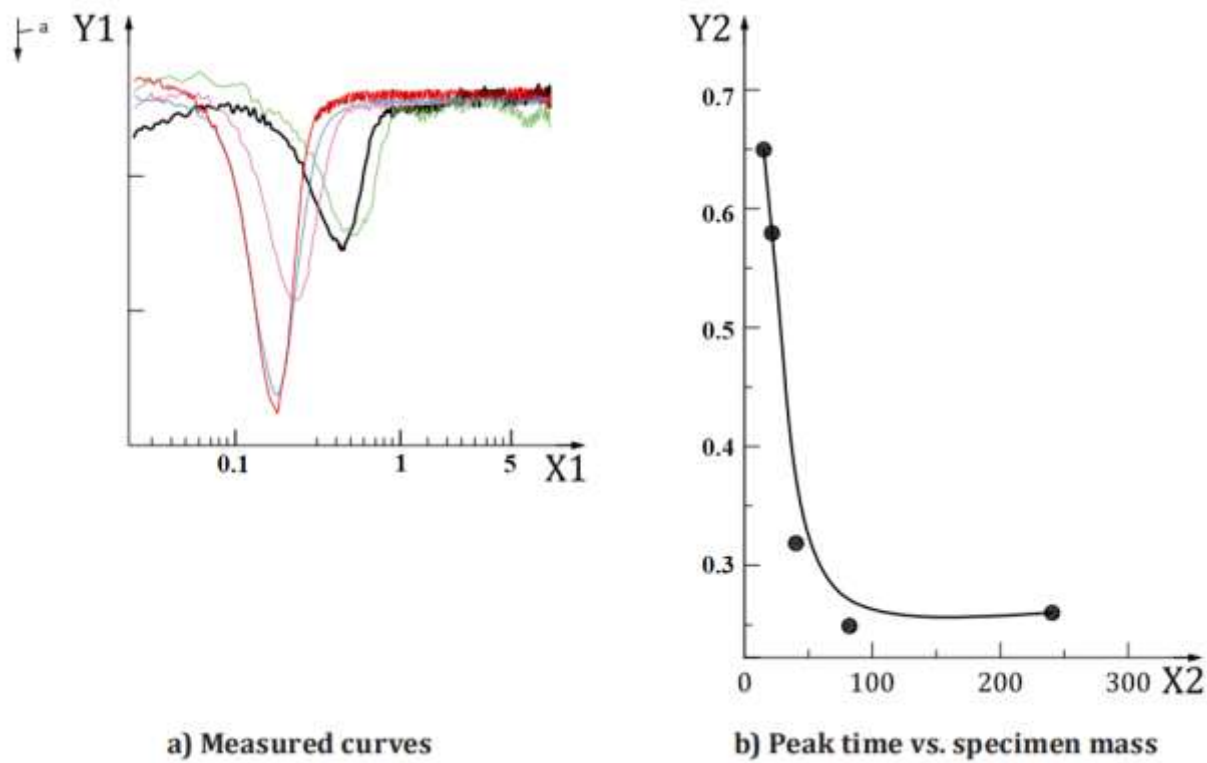
12.7 选择正确试样质量的标准

12.7.1 较高质量试样

因加热仅作用于试样底部，故试样厚度增加将导致更显著的温度梯度。为控制温度梯度，在1000 K/s 的扫描速率下，试样厚度应控制在10μm以下。

12.7.2 较低质量试样

在不断降低试样的体积与表面比时，可能会达到一个临界试样尺寸，此时材料的表面效将代替体积特性成为测试结果的决定性因素。通过对比不同质量试样在相同温度程序下的表现可确定临界质量，若在仅减少试样质量时观察到热行为的显著变化，则说明达到临界质量（见图11）。



标引序号说明:

绿线——15ng;

黑线——20ng;

粉线——40ng;

蓝线——240ng;

红线——80ng;

Y1——归一化热流速率，单位：W/g;

X1——时间，单位：s;

Y2——峰值出现的时间，单位：s;

X2——试样质量，单位：ng;

a——放热方向

图11 PBT 在 100 °C 的等温结晶实验的试样质量依赖性 [23]

测定临界试样质量需试样与传感器间热接触良好，常借助硅油等接触介质实现。
临界试样质量一般取决于聚合物的类型和自身性质。

13 精度和偏差

由于校准程序相似，因此8.2中规定的温度校准预计将产生与ISO 11357-1涵盖的传统DSC相似的精度。
根据参考文献[8]和[14]中描述的方法（如12.2、12.3和12.4）进行热流速率测定和热容测量不能直接得到定量数据。故而，由于是间接程序，预计其精度将低于传统的DSC。12.5中所述的试样质量估计精度受到试样尺寸和密度估计精度的限制。

14 测试报告

试验报告应当包括下列信息：

- a) 注明引用本文件，即 GB/T XXXX-XXXX；
- b) 受试材料的完整信息；
- c) 使用芯片量热仪类型，包括仪器制造商和型号；
- d) 所用芯片传感器的类型，如果可拆卸；
- e) 所用吹扫气体的类型、纯度和使用的流量；
- f) 所用校准程序的类型，以及所用校准材料的详细信息，包括来源、质量和其他对校准很重要的特性；
- g) 取样、试样制备和预处理的详细信息；
- h) 显示试样在传感器上的位置、试样的形状和尺寸的照片记录；
- i) 试样的质量，包括测定方法；
- j) 样品和试样的热历史；
- k) 温度程序参数，包括等温步骤的时间和温度以及动态步骤的速率；
- l) 试样在测试过程中的质量变化（如果有的话）；
- m) 试验结果，包括最终获得的FSC曲线；
- n) 任何其他信息，包括本文件中未指定的任何偏离程序和可能影响结果的任何操作的详细信息；
- o) 试验日期。

参考文献

- [1] Takahashi K., & Arakawa K. Dependence of Crack Acceleration on the Dynamic Stress Intensity Factor in Polymers, *Experimental Mechanics*, 27, 1987, p. 2,
- [2] Lai S.L., Ramanath G., Allen L.H., Infante P., Heat capacity measurements of Sn nanostructures using a thin-film differential scanning calorimeter with 0.2 nJ sensitivity. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 70 (1), p. 43
- [3] Adamovsky S.A., Minakov A.A., Schick C., Scanning microcalorimetry at high cooling rate. *Thermochim. Acta*, 2003, 403 (1), pp. 55-63
- [4] Adamovsky S.A., Schick C., Ultra-fast isothermal calorimetry using thin film sensors. *Thermochim. Acta*, xxxx, 415, pp. 1-7
- [5] Minakov A.A., Adamovsky S.A., Schick C., Non-adiabatic thin-film (chip) nanocalorimetry. *Thermochim. Acta*, 2005, 432 (2), pp. 177-185
- [6] Minakov A.A., Schick C., Ultrafast thermal processing and nanocalorimetry at heating and cooling rates up to 1 MK/s. *Rev. Sci. Instrum.* 2007, 78 (7), pp. 073902-073910
- [7] Merzlaykov M., Integrated circuit thermopile as a new type of temperature modulated calorimeter. *Thermochim. Acta*, 2003, 403 (1), pp. 65-81
- [8] Zhuravlev, E., C. Schick. Non-Adiabatic Scanning Calorimeter for Controlled Fast Cooling and Heating. *Fast Scanning Calorimetry*. In Schick C., Mathot V., (Eds.), Springer International Publishing, 2016, pp. 81-104
- [9] Efremov M.Y., Warren J.T., Olson E.A., Zhang M., Kwan A.T., Allen L.H., Thin-Film Differential Scanning Calorimetry: A New Probe for Assignment of the Glass Transition of Ultrathin Polymer Films. *Macromolecules*, 2002, 35 (5), pp. 1481-1483
- [10] Lopeandía A. F. et al. (2006). "Nanocalorimetric high-temperature characterization of ultrathin films of a-Ge." *Materials Science in Semiconductor Processing* 9: 806-811
- [11] Zhuravlev E., Schick C., Fast scanning power compensated differential scanning nanocalorimeter: 1. The device. *Thermochim. Acta*, 2010, 505 (1-2), pp. 1-13
- [12] Zhuravlev E., Schick C., Fast scanning power compensated differential scanning nanocalorimeter: 2. Heat capacity analysis. *Thermochim. Acta*, 2010, 505 (1-2), pp. 14-21
- [13] Mathot V., Pyda M., Pijpers T., van den Poel G., van de Kerkhof E., van Herwaarden S., van Herwaarden F., Leenaers A., The Flash DSC 1, a power compensation twin-type, chip-based fast scanning calorimeter (FSC): First findings on polymers. *Thermochim. Acta*, 2011, 522 (1-2), pp. 36-45.
- [14] Poel G., van den , D. Istrate, A. Magnon, V. Mathot. Performance and calibration of the Flash DSC 1, a new, MEMS-based fast scanning calorimeter, *Journal Thermal Analysis Calorimetry*, 2012, 110 (3), pp. 1533-1546;
- [15] <https://www.mt.com>
- [16] Mathot V., van Herwaarden S., Schick C., Splinter R., van Wetten I., van de Kerkhof E., van Grinsven P., Fast Scanning Calorimetry. Chapter 3 in *The Handbook of Differential Scanning Calorimetry*, Vol. 1, Menczel J., Grebowicz J., Eds. Elsevier. To be published 2020
- [17] DIN SPEC 91127, Recommendation for Temperature Calibration of Fast Scanning Calorimeters (FSCs) for Sample Mass and Scan Rate; Text in English

- [18] Jariyavidyanont K., Abdelaziz A., Androsch R., Schick C., Experimental analysis of lateral thermal inhomogeneity of a specific chip-calorimeter sensor. *Thermochim. Acta*, 2020, 674, pp. 95-99
- [19] Toda A., Konishi M., An evaluation of thermal lags of fast-scan microchip DSC with polymer film samples. *Thermochim. Acta*, 2014, 589, pp. 262-269
- [20] Schick, C., R. Androsch, Fast scanning chip calorimetry. In: Vyazovkin S., Koga N., Schick C., (eds.), *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, Vol. 6, 2nd edition, Elsevier B.V., pp. 47-102
- [21] Chen M., Du M., Jiang J., Li D., Jiang W., Zhuravlev E., Zhou D., Schick C., Xue G., Verifying the symmetry of ultra-fast scanning calorimeters using liquid crystal secondary temperature standards. *Thermochim. Acta*, 2011, 526, pp. 58-64
- [22] Sarge S.M., Höhne G.W.H., Cammenga H.K., Eysel W., Gmelin E., Temperature, heat and heat flow rate calibration of scanning calorimeters in the cooling mode. *Thermochim. Acta*, 2000, 361, pp. 1-20.
- [23] Schawe, J.E.K., S. Pogatscher. Material Characterization by Fast Scanning Calorimetry: Practice and Applications. In: Schick C., Mathot V., (Eds.), *Fast Scanning Calorimetry*. Springer International Publishing, 2016, pp. 3-80
- [24] Cebe P., Partlow B.P., Kaplan D.L., Wurm A., Zhuravlev E., Schick C., Using flash DSC for determining the liquid state heat capacity of silk fibroin. *Thermochim. Acta*, 2015, 615, pp. 8-14
- [25] Abdelaziz A., Zaitsau D.H., Mukhametzyanov T.A., Solomonov B.N., Cebe P., Verevkin S.P., Schick C., Melting temperature and heat of fusion of cytosine revealed from fast scanning calorimetry. *Thermochim. Acta*, 2017, 657, pp. 47-55
- [26] Wunderlich B., The ATHAS database on heat capacities of polymers. *Pure & Appl. Chem.*, 1995, 67, No. 6, pp. 1019-1026
- [27] Wunderlich, B., *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. Springer, Berlin, Heidelberg. 2005, pp. 777-894. <https://link.springer.com/content/pdf/bbm%3A978-3-540-26360-9%2F1.pdf>
- [28] Olson E.A., Efremov M.Yu., Kwan A.T., Lai S., Petrova V., Schiettekatte F., Warren J.T., Zhang M., Allen L.H., *Appl. Phys. Lett.*, 2000, Vol. 77, No. 17, pp. 2671-2673
-