ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 56722— 2015 (ИСО 11358-2:2014)

Пластмассы

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ ПОЛИМЕРОВ

Часть 2

Определение энергии активации

ISO 11358-2:2014
Plastics — Thermogravimetry (TG) of polymers — Part 2: Determination of activation energy (MOD)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Государственным научным центром Российской Федерации совместно с Открытым акционерным обществом «НПО Стеклопластик», Объединением юридических лиц «Союз производителей композитов» и Открытым акционерным обществом «Институт пластических масс имени Г.С.Петрова» на основе аутентичного перевода на русский язык указанного в пункте 4 международного стандарта, который выполнен ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 230 «Пластмассы, полимерные материалы, методы их испытаний»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 19 ноября 2015 г. № 1873-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 11358-1:2014 «Пластмассы. Термогравиметрия (ТГ) полимеров. Часть 2. Определение энергии активации» (ISO 11358-2:2014 «Plastics — Thermogravimetry (TG) of polymers — Part 2: Determination of activation energy») путем изменения отдельных слов и фраз, а также невключения отдельных структурных элементов, ссылок и/или дополнительных элементов. Для учета потребностей национальной экономики Российской Федерации из стандарта исключена ссылка на международный стандарт ИСО 472 «Пластмассы. Словарь» (Plastics — Vocabulary).

Дополнительные слова, фразы, показатели, включенные в текст настоящего стандарта для учета потребностей национальной экономики Российской Федерации, выделены курсивом

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2016

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Пластмассы

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ ПОЛИМЕРОВ

Часть 2

Определение энергии активации

Plastics. Thermogravimetry of polymers. Part 2. Determination of activation energy

Дата введения — 2017—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения энергии активации E_a в формуле Аррениуса для процесса термического (термоокислительного) разложения полимеров с применением термогравиметрии (ТГ). Метод применим только для одностадийного процесса. Для многостадийных процессов метод применим в том случае, если они состоят из четко разделенных одностадийных реакций.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435–73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ Р 56721—2015 Пластмассы. Термогравиметрия полимеров. Часть 1. Общие принципы (ИСО 11358-1:2014, MOD)

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по *ГОСТ Р 56721*, а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **формула Аррениуса:** Формула, отражающая зависимость константы скорости реакции от температуры.

Примечание — Константу скорости реакции рассчитывают по формуле

$$k = A\, e^{(-E_a/RT)}, \qquad (1)$$

где k — константа скорости реакции, равная $(d\alpha/dt)$, $с^{-1}$;

A — предэкспоненциальный множитель, $с^{-1}$;

E_a — энергия активации, Дж · моль$^{-1}$;

R — газовая постоянная, равная 8,314 Дж · К$^{-1}$ моль$^{-1}$; T — абсолютная температура, К.

Издание официальное

3.2 **энергия активации (E_a), *Дж моль$^{-1}$*:** Энергия, превышающая энергию основного состояния, которая должна быть добавлена к атомной или молекулярной системе, чтобы мог произойти конкретный процесс.

3.3 **степень превращения α:** Масса продуктов реакции, присутствующих в конкретный момент времени и при конкретной температуре, отнесенная к массе продуктов в конце реакции.

Примечания

1 Степень превращения определяют по формуле

$$\alpha = \frac{M_i - M_t}{M_i - M_f}, \quad (2)$$

где M_i — исходная масса *образца*, мг;

M_t — масса *образца* в конкретный момент времени и при конкретной температуре, мг;

M_f — масса *образца* в конце реакции, мг.

2 Для многостадийных реакций степень превращения вычисляют отдельно для каждой стадии.

3 Степень превращения — безразмерная величина, ее значение изменяется от 0 до 1.

4 Сущность метода

Нагревают образцы для испытания при нескольких различных скоростях нагревания и измеряют изменение массы в зависимости от температуры. Определяют температуры, соответствующие заданным степеням превращения для каждой скорости нагревания. Для заданной степени превращения строят график зависимости логарифма скорости нагревания от обратной величины абсолютной температуры и рассчитывают энергию активации по наклону полученной таким образом прямой линии.

5 Аппаратура *и материалы*

См. *ГОСТ Р 56721 (раздел 5)*.

6 Калибровка по массе и температуре

6.1 Калибровка по массе

См. *ГОСТ Р 56721 (подраздел 7.1)*.

6.2 Калибровка по температуре

См. *ГОСТ Р 56721 (подраздел 7.2)*.

7 Образцы для испытания

Образцы для испытания могут быть в форме порошка, гранул, хлопьев, нитей или пленки. При необходимости образцы для испытания готовят путем резки материала до размера, соответствующего прибору (см. *ГОСТ Р 56721*). Частицы малого размера, т.е. имеющие высокое соотношение площади поверхности к объему, являются предпочтительными. Для уменьшения размера частиц можно использовать измельчение в мельнице с жидким азотом.

8 Проведение испытания

8.1 Общие положения

См. *ГОСТ Р 56721 (подраздел 8.1)*.

Проводят испытание при трех или более скоростях нагрева, используя образцы, отличающиеся по массе не более чем на ± 1 %. Низшая и высшая скорости нагрева должны отличаться друг от друга не менее чем в 5 раз.

Для повышения точности определения записывают массу пустого тигля, который *предварительно* нагревают в тех же атмосферных условиях, при тех же скоростях потока газа и нагрева, которые *будут* использоваться при испытании образца. Если в процессе испытания происходит измене-

ние массы пустого тигля (которое обычно связывают с выталкивающей силой), вычитают кривую, полученную для пустого тигля из кривой, полученной для испытуемого образца, и получают скорректированную ТГ кривую для образца.

Испытание повторяют для всех скоростей нагрева. Скорректированные кривые используют для анализа результатов.

Примечание — Рекомендуется использовать образцы массой менее 10 мг и скорости нагрева менее 10 К · мин$^{-1}$. Для образцов массой более 10 мг и скоростей нагрева более 10 К · мин$^{-1}$ температура образца может не соответствовать требуемому температурному профилю.

8.2 Неокислительные реакции

Для предотвращения окисления образца во время испытания, если необходимо, поддерживают атмосферу инертного газа или азота. Используют только очищенный газ (чистотой не менее 99,95 %).

Рекомендуется применять азот по ГОСТ 9293 повышенной чистоты, допускается применение технического азота по ГОСТ 9293 с применением осушителя, рекомендованного изготовителем прибора.

8.3 Окислительные реакции

При испытании полимеров, которые подвергаются окислительным реакциям, используют атмосферу окислительного газа (кислорода или воздуха). Данные о виде и чистоте используемого газа включают в протокол испытания.

9 Обработка результатов

9.1 Графическое представление

Полученные термогравиметрические данные представляют в виде кривой зависимости изменения массы или изменения массы в процентах от температуры. Характерные температуры определяют из ТГ кривой в соответствии с *ГОСТ Р 56721*.

9.2 Определение энергии активации

Проверяют, что конечная масса, достигнутая в конце каждого измерения, постоянна, что указывает на завершение реакции, и что процентное изменение массы от начала измерения до его конца для каждой скорости нагревания одинаково.

Для данной степени превращения α по ТГ кривым определяют абсолютные температуры для каждой скорости нагревания β. Повторяют определение для других степеней превращения. Типичные кривые показаны на рисунке 1.

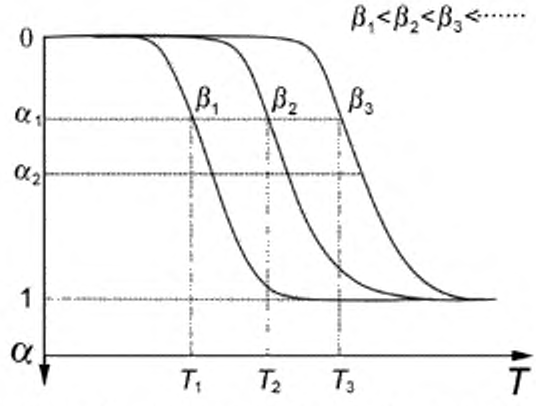

Рисунок 1 — Определение абсолютной температуры для данной степени превращения и скорости нагревания

Приближенное соотношение, приведенное в формуле (3), было получено Озава и позднее — Флинном и Воллом [1] и [2] и используется для определения энергии активации E_a.

$$\log\beta + 0{,}4567(E_a/RT) = \text{constant}, \qquad (3)$$

где E_a и R — энергия активации и газовая постоянная (R = 8,314 Дж $К^{-1}$·$моль^{-1}$) соответственно.

Для скоростей нагрева β_1, β_2, β_3, ... и температур T_1, T_2, T_3 получают формулу (4) для данной степени превращения α_i:

$$\log\beta_1 + 0{,}4567(E_a/RT_1) = \log\beta_2 + 0{,}4567(E_a/RT_2) = \log\beta_3 + 0{,}4567(E_a/RT_3). \qquad (4)$$

Строят график зависимости значения логарифма скорости нагрева $\log\beta$ от величины, обратной абсолютной температуре T^{-1} для каждой степени превращения α, получают серию прямых (см. рисунок 2) и рассчитывают энергию активации E_a по наклону прямой ($-0{,}4567E_a/R$) для каждой степени превращения.

Примечания

1 Указанный метод непригоден для очень высоких степеней превращения.

2 Указанный метод ненадежен, если значение E_a изменяется в широких пределах в зависимости от степени превращения и/или зависимость $\log\beta - T^{-1}$ нелинейна.

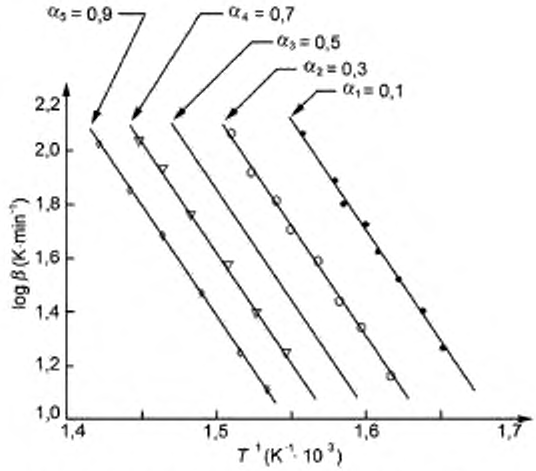

Рисунок 2 — Зависимость скорости нагрева от величины обратной абсолютной температуры

10 Прецизионность

См. [3].

11 Протокол испытания

В протоколе испытания указывают:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) информацию, необходимую для полной идентификации испытанного материала;

c) форму и размеры (если это возможно) образца для испытания;

d) массу образца для испытания;

e) условия кондиционирования образца перед испытанием;

f) размеры и материал тигля для образца;

g) использованную атмосферу и скорость потока газа;

h) используемые скорости нагрева;

i) эталонный материал, используемый для калибровки по температуре;

j) энергию активации, определенную с использованием формулы *(1)* или *(3)*;

k) любые наблюдения, касающиеся оборудования, условий испытания или поведения испытуемого образца;

l) дату проведения испытания.

Библиография

[1] Ozawa T. A New method of analyzing thermogravimetric data. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1965, 38 c. 1881
Озава Т. Новый метод анализа данных термогравиметрии. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1965, 38 с. 1881

[2] Flynn J.H., & Wall L.A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. J. Polym. Sci. 1966, 4 p. 323
Флинн Дж.Х. и Волл Л.А. Оперативный прямой метод определения энергии активации на основе данных термогравиметрии. J. Polym. Sci. 1966, 4 с. 323

[3] Anderson H.L., Kemmler A., Hohne G.W.H., Keldt K., Strey R. Round robin test on the kinetic evaluation of a complex solid state reaction from 13 European laboratories — Part 1: Kinetics TG-analysis. Thermochim. Acta. 1999, 332 p. 33
Межлабораторные испытания по определению кинетики сложной твердофазной реакции, проведенные тринадцатью европейскими лабораториями — Часть 1. Кинетический TG-анализ. Thermochim. Acta. 1999, 332 с. 33

УДК 678.762.2.001.4:006.354 ОКС 83.080.01

Ключевые слова: пластмассы, термогравиметрия (ТГ) полимеров, формула Аррениуса, энергия активации, степень превращения, калибровка по массе, калибровка по температуре, условия проведения испытаний, условия кондиционирования, неокислительные реакции, окислительные реакции

Редактор *И.А. Косоруков*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *А.С. Самарина*

Подписано в печать 08.02.2016. Формат 60x84 1/8.
Усл. печ. л. 0,93. Тираж 31 экз. Зак. 52.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru