ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 57996— 2017

КОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕРНЫЕ

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Определение энергии активации, предэкспоненциального множителя и порядка реакции

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2018

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» совместно с Автономной некоммерческой организацией «Центр нормирования, стандартизации и классификации композитов» при участии Объединения юридических лиц «Союз производителей композитов» на основе официального перевода на русский язык англоязычной версии указанного в пункте 4 стандарта, который выполнен ТК 497

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 497 «Композиты, конструкции и изделия из них»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 24 ноября 2017 г. № 1834-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к стандарту АСТМ Е2070—13 «Стандартный метод испытания на определение кинетических параметров с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии по изотермическим методам» (ASTM E2070—13 «Standard Test Method for Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimetry Using Isothermal Methods», MOD) путем изменения его структуры для приведения в соответствие с правилами, установленными в ГОСТ 1.5—2001 (подразделы 4.2 и 4.3).

При этом в него не включены подразделы 1.3—1.5, 10.4, разделы 5—8 и 22 и приложение Х1, так как они носят справочный характер и/или не применимы в рамках национальной стандартизации. Оригинальный текст невключенных структурных элементов стандарта АСТМ приведен в дополнительном приложении ДА.

Исключение ссылок на стандарты АСТМ Е473, АСТМ Е1142, АСТМ Е1445, АСТМ Е698, АСТМ Е2041, АСТМ Е2046, АСТМ Д3350, АСТМ Д4565, АСТМ Д5483, АСТМ Д6186 и АСТМ Е1858 обусловлено тем, что в Российской Федерации на национальном уровне нет аналогичных стандартов, а также в связи с тем, что исключены подразделы и пункты 5.13, 6.3 и 10.4, в которых они упоминаются.

Исключение ссылок на стандарты АСТМ: Е1970, Д3350, Д4565, Д5483, Д6186, Е1860 и Е1858 обусловлено тем, что в Российской Федерации на национальном уровне нет аналогичных стандартов, а также в связи с тем, что они носят справочный характер.

Исключение ссылки на стандарт ИСО 11357-5 обусловлено тем, что он носит справочный характер, а также в связи с тем, что исключен подраздел 1.4, в котором он упоминается.

Дополнительная ссылка, включенная в текст стандарта для учета особенностей национальной стандартизации, выделена курсивом.

Текст измененных положений, элементов выделен в стандарте одиночной вертикальной полужирной линией на полях напротив соответствующего текста.

Дополнительные требования и положения, внесенные в настоящий стандарт, выделены путем заключения их в рамки из тонких линий, а информация с объяснением причин включения этих требований и положений приведена в виде примечаний.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта АСТМ для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (пункт 3.5).

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой указанного стандарта АСТМ приведено в дополнительном приложении ДБ.

Сведения о соответствии ссылочных национальных стандартов стандартам АСТМ, использованным в качестве ссылочных в примененном стандарте АСТМ, приведены в дополнительном приложении ДВ

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». 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, 2018

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

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Термины, определения и сокращения . . . 2
4 Сущность метода . . . 2
5 Оборудование и материалы . . . 3
6 Калибровка . . . 3
7 Проведение испытаний . . . 4
8 Обработка результатов . . . 6
9 Протокол испытаний . . . 11
Приложение ДА (справочное) Оригинальный текст невключенных структурных элементов примененного стандарта АСТМ . . . 13
Приложение ДБ (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем стандарта АСТМ . . . 18
Приложение ДВ (справочное) Сведения о соответствии ссылочных национальных стандартов стандартам АСТМ, использованным в качестве ссылочных в примененном стандарте АСТМ . . . 19

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕРНЫЕ

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Определение энергии активации, предэкспоненциального множителя и порядка реакции

Polymer composites. Differential scanning calorimetry.
Determination of activation energy, pre-exponential factor and reaction order

Дата введения — 2018—06—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы определения кинетических параметров, таких как энергия активации, предэкспоненциальный множитель и порядок реакции, с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии в серии изотермических экспериментов в небольшом (≈ 10 K) температурном диапазоне. Метод А распространяется на реакции низкого *n*-го порядка. Методы В и С распространяются на *автокаталитические* реакции, например отверждение термореактивных матриц, используемых при изготовлении полимерных композитов, или пиротехнические реакции и кристаллизационные превращения в диапазоне температур от 300 до 900 K (номинально от 30 до 630 °С). Методы D и E позволяют определить энергию активации по данным о времени наступления определенного события (*время окислительной индукции и др.*) при различных значениях температуры изотермической выдержки.

Настоящий стандарт распространяется только на экзотермические реакции, на термограммах которых отсутствуют плечи, двойные пики, разрывы или сдвиги базовой линии.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 55134—2012 (ИСО 11357-1:2009) Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 1. Общие принципы

ГОСТ Р 56755—2015 (ИСО 11357-5:1999) Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 5. Определение характеристических температур и времени по кривым реакции, определение энтальпии и степени превращения

ГОСТ Р 56756—2015 (ИСО 11357-6:2008) Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 6. Определение времени окислительной индукции (изотермическое ВОИ) и температуры окислительной индукции (динамическая ТОИ)

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

Издание официальное

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, определения и сокращения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1

дифференциальная сканирующая калориметрия; ДСК: Метод, в котором разность тепловых потоков, подведенных к тиглю с испытуемым образцом и эталонному тиглю, измеряется как функция температуры и/или времени в процессе воздействия на испытуемый и эталонный образцы управляемой температурной программы в установленной атмосфере и при использовании симметричной измерительной системы.

[ГОСТ Р 55134—2012, пункт 3.1]

3.2

пик: Часть кривой ДСК, которая отклоняется от базовой линии образца, достигает максимума и затем возвращается к базовой линии образца.

[ГОСТ Р 55134—2012, пункт 3.9]

3.3

кристаллизация: Переходная стадия между аморфной жидкостью и кристаллическим или частично кристаллическим твердым состоянием.

[ГОСТ Р 56724—2015, пункт 3.2]

3.4 **шкала Цельсия:** Шкала температуры, используемая для практических целей. Связана с термодинамической шкалой температур T посредством уравнения: $t = T - T_0$ (T_0 = 273,15 К).

3.5 **реакция:** Какое-либо изменение в химическом составе, сопровождающееся изменением энтальпии.

Примечание — Термины используются в связи с исключением ссылки на стандарт ASTM E1142.

3.6 **изотермический процесс:** Процесс, протекающий при постоянной температуре.

3.7 **калориметр:** Прибор для измерения количества поглощенной или выделенной тепловой энергии.

Примечание — Термины используются в связи с исключением ссылок на стандарты ASTM E473.

3.8 **обобщенное уравнение скорости химической реакции:** Выражение типа $dC/dt = k\,(1 - C)^n$ (C — степень превращения, t — время в минутах, n — порядок реакции, k — константа скорости химической реакции).

Примечание — Термин используется в связи с исключением ссылок на стандарт ASTM E1445.

4 Сущность метода

4.1 Испытуемый образец выдерживают при постоянной температуре в дифференциальном сканирующем калориметре в процессе протекания экзотермической реакции, считая, что скорость тепловыделения реакции пропорциональна скорости химической реакции. Интегрированием теплового потока как функции от времени получают суммарную теплоту реакции.

4.2 Для получения кинетических параметров, таких как энергии активации, предэкспоненциального множителя и порядка реакции, используют данные по тепловому потоку и суммарной теплоте реакции с применением либо различных моделей (моделей автокаталитических реакций *n*-го порядка Шестака — Берггрена или Аврами), либо модели независимого анализа.

5 Оборудование и материалы

5.1 ДСК, обеспечивающий минимальные требования для настоящего метода испытаний, включающий в себя:

- измерительную ячейку ДСК, состоящую из:

a) печи(ей), обеспечивающей(их) равномерное управляемое нагревание образца для испытаний и образца сравнения до постоянной температуры с постоянной скоростью в пределах от 300 до 900 К;

b) датчика температуры, указывающего температуру образца/печи с точностью до ±0,01 К;

c) дифференциального датчика, определяющего разницу тепловых потоков между образцом для испытаний и образцом сравнения, равную 1 мкВт;

d) устройства поддержания в измерительной ячейке скорости потока продувочного газа в пределах от (10 ± 5) до (50 ± 5) мл/мин.

Примечание — Обычно в качестве инертных продувочных газов, препятствующих окислению образца, используют азот со степенью чистоты выше 99,9 %, гелий или аргон. Для всех экспериментов рекомендуется использовать сухие газы, если воздействие влажности не является частью исследования;

- температурный регулятор, способный выполнять заданную температурную программу посредством регулировки работы печи или печей в интервале от 300 до 900 К при скорости изменения температуры до 100 К/мин, постоянной в пределах ±0,1 К/мин, или при постоянной изотермической выдержке при температуре, постоянной в пределах ±0,1 К;

- устройство сбора данных, обеспечивающее функции получения, хранения и отображение измеренных или рассчитанных сигналов, или и того, и другого. Минимальными выходными сигналами для ДСК является тепловой поток, температура и время.

5.2 *Тигли (крышки и т. д.)*, инертные по отношению к образцам для испытаний и эталонным материалам и имеющие подходящую конструкцию и целостность, позволяющие вмещать испытуемый образец и образец сравнения.

5.3 Весы для взвешивания образцов или тиглей с крышками, или и того и другого с разрешением до ±0,010 мг, с наибольшим пределом взвешивания не менее 100 мг.

5.4 Вычислительная машина с возможностью выполнения анализа множественной линейной регрессии для четырех или более неизвестных.

6 Калибровка

6.1 Выполняют процедуру настройки и калибровки в соответствии с руководством пользователя измерительного прибора.

6.2 Выполняют калибровку по температуре в диапазоне исследуемой реакции при скорости нагревания 1 К/мин по ГОСТ Р 55134—2012 (пункт 8.3).

6.3 Выполняют калибровку сигнала теплового потока ДСК (калибровку по теплоте) по ГОСТ Р 55134—2012 (пункт 8.4).

6.4 Для калибровки продолжительности измерения в изотермическом режиме используют секундомер или таймер с возможностью измерять длительность временного промежутка не менее 3 ч (10 800 с), разрешением не менее 0,1 с и погрешностью не более 1,5 с в день. Измеряют соответствие времени, отсчитываемому прибором и секундомером для двух точек: первая от 6 до 10 с и вторая для 10 000 с. По полученным значениям находят калибровочный коэффициент S, связывающий время секундомера t со временем прибора ДСК t_0 выражением: $t = t_0 \cdot S$. Полученный коэффициент S используют для корректировки длительности измерений на приборе ДСК в изотермическом режиме.

Примечание — Данный пункт используется в связи с исключением ссылок на стандарт ASTM E1860.

7 Проведение испытаний

7.1 Порядок действия при определении типа реакции

7.1.1 Для реакций *n*-го порядка и *автокаталитических* реакций используются различные формы уравнений скорости. В этом разделе описываются процедуры для определения типа реакции, применимого к испытываемому материалу.

7.1.2 Взвешивают от 4 до 7 мг испытуемого образца, помещают в тарированный тигель для образца и герметично завальцовывают его. Сразу после этого образец не помещают в измерительную ячейку ДСК, помещают эквивалентный пустой тигель в качестве образца сравнения. Закрывают измерительную ячейку ДСК и подготавливают испытательное оборудование к экспериментальной работе.

7.1.3 Выбирают температуру изотермической выдержки, соответствующую 10 % площади пика предварительного температурного сканирования *со скоростью нагревания 10 К/мин* образца по ГОСТ Р 56755. Для достижения теплового равновесия внутри измерительной ячейки выжидают не менее 2 мин.

7.1.4 Запускают эксперимент, регистрируя тепловой поток в зависимости от времени.

7.1.5 Помещают испытуемый образец в измерительную ячейку ДСК. Немедленно закрывают измерительную ячейку. Записывают термограмму в течение 20 мин или до завершения тепловыделения (то есть когда скорость теплового потока приближается к нулю).

Примечание — При проведении измерений существует опасность получения ожогов, и оператору необходимо проявлять крайнюю осторожность. Для оператора источником опасности получения ожогов являются измерительная ячейка, теплозащитные экраны и крышки. Для обеспечения безопасности оператора необходимо предусматривать защитное оборудование (см. пункт 7.2.3, примечание 2).

7.1.6 Строят график зависимости теплового потока (на оси *Y*) от времени (на оси *X*).

7.1.7 Анализируют форму получившейся термограммы. Для реакций *n*-го порядка характерны термограммы, на которых кривая теплового потока достигает максимума в течение нескольких секунд после помещения образца в измерительную ячейку ДСК, а затем медленно спадает, как показано на рисунке 1. Кривая теплового потока, растущая до максимума (после десятков секунд), а затем спадающая, как показано на рисунке 2, зачастую характеризует *автокаталитическую* реакцию.

7.1.8 Если реакция является реакцией *n*-го порядка, используют метод А. Если реакция является *автокаталитической*, используют метод В или С.

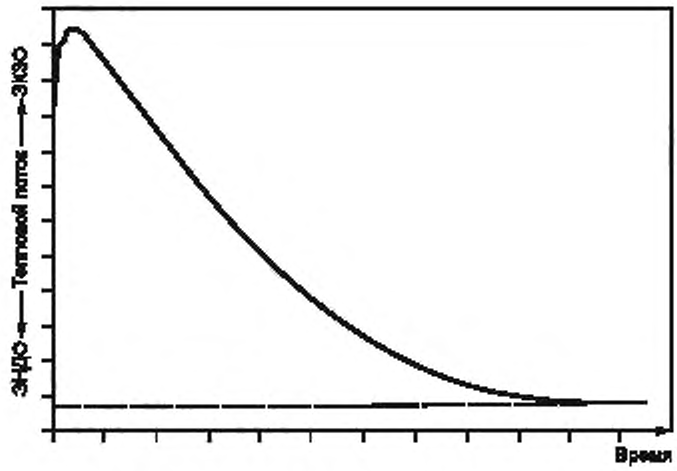


Рисунок 1 — Кривая теплового потока для реакции *n*-го порядка

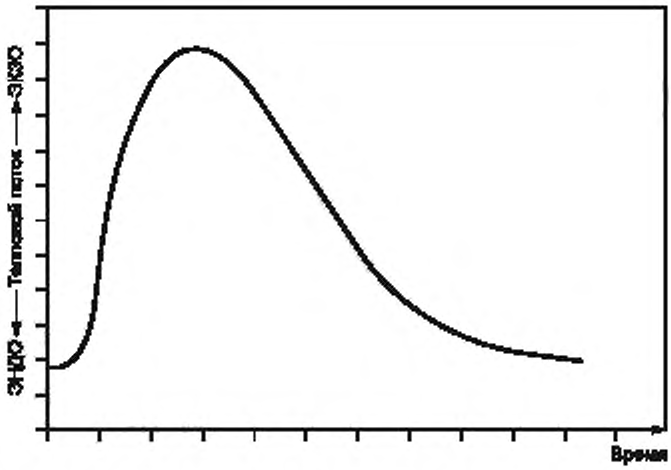


Рисунок 2 — Кривая теплового потока для *автокаталитической* реакции

7.2 Порядок действий при проведении методов A, B, C и D (для реакций *n*-го порядка, для *автокаталитических* реакций Шестака — Берггрена, для *автокаталитических* реакций Аврами время до наступления события соответственно)

7.2.1 Взвешивают от (4 ± 1) до (7 ± 1) мг испытуемого образца в тарированный тигель. Герметично его закрывают. Записывают общую массу образца и тигля с точностью до ±0,01 мг.

7.2.2 Помещают тигель с образцом для испытаний и аналогичный пустой тигель сравнения в измерительную ячейку ДСК и закрывают.

7.2.3 Для быстрого подъема температуры печи от температуры окружающей среды до температуры изотермической выдержки используют скорости нагрева 20 К/мин или выше, которые при этом не дают температурный заброс более чем на 1 К выше экспериментальной температуры изотермической выдержки. Когда температура образца достигнет температуры изотермической выдержки ±1 К, запускают секундомер и регистрируют данные теплового потока и времени.

Примечания

1 Для определения экспериментальной температуры изотермической выдержки можно использовать динамическое испытание, например по ГОСТ Р 56755. Температуру изотермической выдержки обычно выбирают в интервале от 1 до 10 % степени превращения по ГОСТ Р 56755 *при сканировании со скоростью нагревания 10 К/мин*.

2 В некоторых ДСК невозможно предотвратить температурный заброс на менее чем 1 К. В таком случае испытуемый образец и образец сравнения помещают в печь, предварительно нагретую до температуры изотермической выдержки. Такой порядок действия противоречит правилам надлежащей работы в лабораторных условиях и не рекомендуется по соображениям безопасности. Если все же используется такой порядок действий, необходимо использовать средства защиты для оператора от тепловых ожогов и от преждевременного разрыва тигля с образцом.

7.2.4 Через 5 мин после начала эксперимента записывают температуру образца как *T*.

7.2.5 Завершают изотермический эксперимент, если тепловыделение реакции закончилось, то есть если термограмма горизонтальна по отношению к оси времени.

7.2.6 Охлаждают образец до температуры окружающей среды с любой удобной скоростью, при этом термограмму регистрировать не обязательно. Повторно взвешивают образец и тигель. Записывают и заносят в протокол любые изменения массы более 0,1 мг от измеренных в 7.2.1 значений.

7.2.7 При проведении методов A, B, C и D повторяют пункты 7.2.1—7.2.6 на новых свежеприготовленных испытуемых образцах минимум при трех дополнительных температурах изотермической выдержки. Выбирают значения экспериментальной температуры так, чтобы общее время изотермической выдержки для завершения экзотермической реакции составляло от 15 до 100 мин.

7.2.8 Используя полученные в пунктах 7.2.1—7.2.7 термограммы, рассчитывают энергию активации E, натуральный логарифм предэкспоненциального множителя $\ln[Z]$ и порядок реакции n согласно процедурам, приведенным в подразделах 8.1—8.4 для реакций n-го порядка, для автокаталитических реакций Шестака — Берггрена, для автокаталитических реакций Аврами и для времени до наступления события соответственно.

8 Обработка результатов

8.1 Расчет для метода А (для реакций n-го порядка)

8.1.1 Строят графики каждой изотермической термограммы, полученной в 7.2.1—7.2.7, таким образом, чтобы тепловой поток находился на оси Y, а время — на оси X. Строят линейную базовую линию из точки на базовой линии термограммы, находящейся непосредственно перед началом экзотермической реакции, в точку на базовой линии термограммы, находящейся непосредственно после окончания экзотермической реакции, для каждой термограммы.

Примечание — Для реакций n-го порядка может потребоваться экстраполяция базовой линии в конце эксперимента вперед во времени, как показано на рисунке 1.

8.1.2 Для каждой термограммы интегрированием получают суммарную площадь пика, ограниченную самим пиком и построенной базовой линией, чтобы получить теплоту реакции ΔH, мДж.

Примечания

1 Важно, чтобы реакция прошла до конца. Это будет заметно по неизменной базовой линии в условиях увеличенного масштаба после экзотермического пика реакции.

2 В реакциях n-го порядка значительная часть реакции может происходить до достижения теплового равновесия образца. В таких случаях значение ΔH можно получить путем эксперимента с линейной температурной разверткой, например по ГОСТ Р 56755.

8.1.3 Определяют граничные значения времени, соответствующие примерно 10—90 % от площадей пиков, полученных в 8.1.2.

8.1.4 Выбирают интервал времени, обеспечивающий не менее десяти равноудаленных значений времени между пределами, определенными в 8.1.3.

8.1.5 Для каждого из временных интервалов в 8.1.4 записывают скорость реакции dH/dt, мВт, парциальную площадь (теплоту) завершенной части реакции ΔH_c, мДж, и парциальную площадь (теплоту) оставшейся части реакции ΔH_r, мДж, как показано на рисунке 3.

Примечания

1 мВт = мДж/с.

2 Полученные для каждой термограммы значения удобно перевести в таблицу вместе с соответствующей температурой изотермической выдержки из 7.2.4.

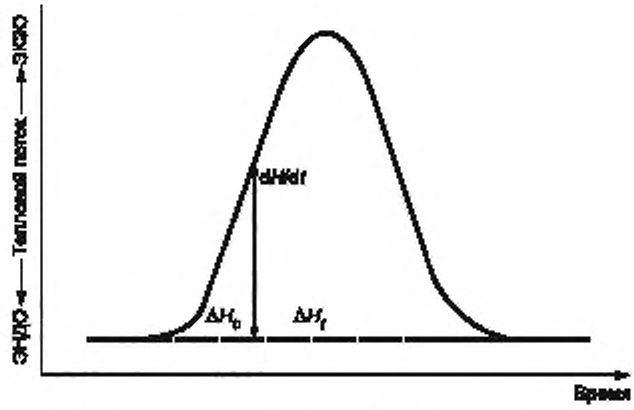


Рисунок 3 — Определение парциальной площади

8.1.6 Для каждого значения парциальной площади, полученного в 8.1.5, определяют долю непрореагировавшего вещества $(1 - \alpha)$ и скорость реакции $(d\alpha/dt)$ по уравнениям 1 и 2

$$(1-\alpha) = \Delta H_r / \Delta H; \quad (1)$$

$$d\alpha/dt = (dH/dt)/\Delta H. \quad (2)$$

Примечания

1 При расчетах сохраняют все имеющиеся значащие цифры и округляют *только* конечные результаты.

2 Для десяти интервалов времени, указанных в 8.1.4, значения для $(1 - \alpha)$ должны варьироваться в пределах от 0,9 до 0,1.

8.1.7 Для каждого значения, полученного в 8.1.5 и 8.1.6, вычисляют натуральный логарифм скорости реакции $\ln[d\alpha/dt]$, ($d\alpha/dt$ имеет единицы измерения 1/с).

8.1.8 Для каждого значения, полученного в 8.1.6, вычисляют значения $\ln[1 - \alpha]$.

8.1.9 Строят график с полученными значениями $\ln[d\alpha/dt]$ на оси *Y* и $\ln[1 - \alpha]$ на оси *X*.

Примечание — Полученный график должен быть приближенно линейным. В противном случае настоящий метод испытания неприменим.

8.1.10 Используя методы линейной регрессии, определяют тангенс наклона *m* и пересечение с осью *Y b* прямой линии, построенной в 8.1.9, вместе с их соответствующими среднеквадратичными отклонениями s_m и s_b.

8.1.10.1 Для расчета тангенса наклона *m* с использованием метода наименьших квадратов используют формулу

$$m = \frac{n\sum_{i=1}^{n}(x_i y_i) - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)\left(\sum_{i=1}^{n} y_i\right)}{n\cdot\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}, \quad (3)$$

где x_i — *i*-е значение *x*;

y_i — *i*-е значение *y*;

n — число измерений.

Среднеквадратичное стандартное отклонение тангенса наклона s_m определяют по формуле

$$s_m = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n}(\delta y_i)^2}{n-2}\right]^{1/2}\left[\frac{n}{n\cdot\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}\right]^{1/2}, \quad (4)$$

где $\delta y_i = y_i - (m \cdot x_i + b)$.

Пересечение с осью *Y b* вычисляют по формуле

$$b = \frac{\left(\sum_{i=1}^{n} x_i^2\right)\left(\sum_{i=1}^{n} y_i\right) - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)\left(\sum_{i=1}^{n}(x_i y_i)\right)}{n\cdot\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - (x_i)^2}. \quad (5)$$

Среднеквадратичное стандартное отклонение пересечения с осью *Y* s_b вычисляют по формуле

$$s_m = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n}(\delta y_i)^2}{n-2}\right]^{1/2}\left[\frac{\sum_{i=1}^{n} x_i^2}{n\cdot\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}\right]^{1/2}. \quad (6)$$

Примечание — Данный подпункт используется в связи с исключением ссылок на стандарт ASTM E1970.

8.1.11 Вычисляют значения порядка реакции n и $\ln[k(T)]$ по уравнениям 7 и 8

$$n = m; \tag{7}$$

$$\ln\left[k(T)\right] = b. \tag{8}$$

8.1.12 Строят график $\ln[k(T)]$ из 8.1.11 на оси Y и $1/T$ из 7.2.4 на оси X (см. примечание 8.1.9).

8.1.13 Используя методы линейной регрессии (см. 8.1.10.1), определяют тангенс наклона m и пересечение с осью Y b прямой линии, построенной в 8.1.12, вместе с их соответствующими среднеквадратичными отклонениями s_m и s_b.

8.1.14 Используя значения m, b, s_m и s_b из 8.1.13, определяют энергию активации E и натуральный логарифм предэкспоненциального множителя $\ln[Z]$ и их соответствующие среднеквадратичные отклонения s_E и $s_{\ln[Z]}$ по формулам 9—12:

$$E = -mR; \tag{9}$$

$$\ln[Z] = b; \tag{10}$$

$$s_E = s_m R; \tag{11}$$

$$s_{\ln[Z]} = s_b R, \tag{12}$$

где R = 8,314510 Дж/(К · моль).

8.1.15 Определяют среднеарифметическое значение n и его среднеквадратичное отклонение s_n из 8.1.11.

8.1.15.1 Для расчета среднеарифметического значения X величины x и стандартного отклонения среднего s_X используют формулы 13 и 14

$$X = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i}{n}; \tag{13}$$

$$s_X = \left[\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - X)^2}{(n-1)}\right]^{1/2}. \tag{14}$$

Примечание — Данный подпункт используется в связи с исключением ссылок на стандарт ASTM E1970.

8.1.16 Заносят в протокол информацию об использовании метода А вместе со значениями из 8.1.14 и 8.1.15 для $E \pm s_E$, $\ln[Z] \pm s_{\ln[Z]}$ и $n \pm s_n$.

8.2 Расчет для Метода В (для *автокаталитических* реакций Шестака — Берггрена)

8.2.1 Строят графики каждой изотермической термограммы, полученной в 7.2.1—7.2.7, таким образом, чтобы тепловой поток находился на оси Y, а время — на оси X. Строят линейную базовую линию из точки на базовой линии термограммы, находящейся непосредственно перед началом экзотермической реакции, в точку на базовой линии термограммы, находящейся непосредственно после окончания экзотермической реакции, для каждой тепловой кривой.

8.2.2 Для каждой термограммы интегрированием получают суммарную площадь пика, ограниченную самим пиком и построенной базовой линией, чтобы получить теплоту реакции ΔH, мДж.

8.2.3 Определяют граничные значения времени, соответствующие примерно 10—90 % от площадей пиков, полученных в 8.2.2.

8.2.4 Выбирают интервал времени, обеспечивающий не менее десяти равноудаленных значений времени между пределами, определенными в 8.2.3.

8.2.5 Для каждого из временных интервалов в 8.2.4 записывают скорость реакции d*H*/d*t*, мВт, парциальную площадь (теплоту) завершенной части реакции ΔH_c, мДж, и парциальную площадь (теплоту) оставшейся части реакции ΔH_r, мДж, как показано на рисунке 3 (см. примечания 1 и 2 к 8.1.5).

Примечание — Полученные для каждой термограммы значения удобно перевести в таблицу вместе с соответствующей температурой изотермической выдержки из пункта, приведенной в 7.2.4.

8.2.6 Для каждой парциальной площади, полученной в 8.2.5, определяют долю прореагировавшего вещества α, долю непрореагировавшего вещества $(1 - \alpha)$ и скорость реакции $(d\alpha/dt)$ по уравнению 1 и уравнению 2, и уравнению 15 (см. 8.1.5, примечание 1).

$$\alpha = \frac{\Delta H_c}{\Delta H}, \tag{15}$$

Примечание — Для десяти интервалов времени, указанных в 8.2.4, значения α должны варьироваться в пределах от 0,1 до 0,9, а значения для $(1 - \alpha)$ должны варьироваться в пределах от 0,9 до 0,1.

8.2.7 Для каждого значения, полученного в пунктах 8.2.5 и 8.2.6, вычисляют натуральный логарифм скорости реакции $(\ln[d\alpha/dt])$, где $d\alpha/dt$ в единицах измерения 1/*c*.

8.2.8 Для каждого значения, полученного в пункте 8.2.6, вычисляют значение для $\ln[\alpha]$.

8.2.9 Для каждого значения, полученного в 8.2.5 и 8.2.6, вычисляют значение для $\ln[1 - \alpha]$.

8.2.10 Допуская $w = \ln[d\alpha/dt]$, $x = \ln[\alpha]$ и $y = \ln[1 - \alpha]$, решают уравнение (16) методом множественной линейной регрессии для *a*, *b* и *c*

$$w = a + bx + cy. \tag{16}$$

8.2.11 Вычисляют значения для $\ln[k(T)]$ и значения порядка реакции *m* и *n* по уравнениям (17), (18) и (19).

$$\ln[k(T)] = a; \tag{17}$$

$$m = b; \tag{18}$$

$$n = c. \tag{19}$$

8.2.12 Вычисляют обратное значение абсолютной температуры (1/*T*) для каждого изотермического эксперимента, использованного в пункте 7.2.4.

8.2.13 Строят график $\ln[k(T)]$ по значениям, приведенным в 8.2.11, на оси *Y* и 1/*T* на оси *X* (см. примечание к 8.1.9).

8.2.14 Используя методы линейной регрессии (см. 8.1.10.1), определяют тангенс наклона *m* и пересечение с осью *Y b* прямой линии, полученной из 8.2.9, вместе с их соответствующими среднеквадратичными отклонениями s_m и s_b.

8.2.15 Вычисляют энергию активации *E*, натуральный логарифм предэкспоненциального множителя $\ln[Z]$ и их соответствующие среднеквадратичные отклонения s_E и $s_{\ln[Z]}$ по уравнениям (9—12).

8.2.16 Определяют среднеарифметическое значение *n* (см. 8.1.15.1) для *m* и *n* с их соответствующими среднеквадратичными отклонениями s_m и s_n.

8.2.17 Заносят в протокол информацию об использовании метода В вместе со значениями, приведенными в 8.2.15 и 8.2.16, $E \pm s_E$, $\ln[Z] \pm s_{\ln[Z]}$, $m \pm s_m$ и $n \pm s_n$.

8.3 Расчет для метода С (для автокаталитической реакций Аврами)

8.3.1 Строят графики каждой изотермической термограммы, полученной в 7.2.1—7.2.7, таким образом, чтобы тепловой поток находился на оси *Y*, а время — на оси *X*. Строят линейную базовую линию из точки на базовой линии термограммы, находящейся непосредственно перед началом экзотермической реакции, в точку на базовой линии термограммы, находящейся непосредственно после окончания экзотермической реакции, для каждой тепловой кривой.

8.3.2 Для каждой термограммы интегрированием получают суммарную площадь пика, ограниченную самим пиком и построенной базовой линией, чтобы получить теплоту реакции ΔH, мДж (см. 8.1.2, примечание 1).

8.3.3 Определяют граничные значения времени, соответствующие приблизительно 10—90 % от площадей пиков, полученных в 8.3.2.

8.3.4 Выбирают интервал времени, обеспечивающий не менее десяти равноудаленных значений времени между пределами, определенными в 8.3.3.

8.3.5 Для каждого из временных интервалов в 8.3.4 записывают парциальную площадь (теплоту) оставшейся части реакции ΔH_r, мДж, и соответствующее истекшее время t, как показано на рисунке 3.

Примечание — Полученные для каждой термограммы значения удобно перевести в таблицу вместе с соответствующей температурой изотермической выдержки, приведенной в 7.2.4.

8.3.6 Для парциальной площади, полученной в пункте 8.3.5, определяют долю непрореагировавшего вещества $(1 - \alpha)$ и соответствующее истекшее время t (см. уравнение 1).

Примечания

1 При расчетах сохраняют все имеющиеся значащие цифры и округляют *только* конечные результаты.

2 Для десяти интервалов времени, указанных в 8.3.4, значения для $(1 - \alpha)$ должны варьироваться в пределах 0,9—0.1.

8.3.7 Для каждого значения истекшего времени, приведенного в 8.3.5, и значения доли непрореагировавшего вещества, 8.3.6, определяют натуральный логарифм доли непрореагировавшего вещества $(\ln(1 - \alpha))$.

8.3.8 Определяют натуральный логарифм отрицательного значения каждого логарифма доли непрореагировавшего вещества $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$.

8.3.9 Строят график $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ на оси Y в зависимости от $\ln[t]$ на оси X (см. примечание к 8.1.9).

8.3.10 Используя методы линейной регрессии (см. 8.1.10.1), определяют значение тангенса наклона m и пересечение с осью Y b графика прямой линии, приведенного в 8.3.9.

8.3.11 Вычисляют значение порядка реакции p и $\ln[k(T)]$ по уравнению 20 и уравнению 8

$$p = m. \tag{20}$$

8.3.12 Строят график к $\ln[k(T)]$, приведенному в 8.3.11 на оси Y и $1/T$ из 7.4.4 на оси X.

8.3.13 Используя методы линейной регрессии (см. 8.1.10.1), определяют тангенс наклона m и пересечение с осью Y b прямой линии, приведенной в 8.3.11, вместе с их соответствующими среднеквадратичными отклонениями s_m и s_b.

8.3.14 Определяют среднеарифметическое значение для порядка реакции p и его среднеквадратичное отклонение s_p, приведенное в 8.3.11.

8.3.15 Вычисляют значение $\ln[Z]$ и его среднеквадратичное отклонение $s_{\ln[Z]}$ по уравнению 12 (см. уравнения 9—12).

8.3.16 Заносят в протокол значения энергии активации и среднеквадратичное отклонение энергии активации, s_E, $\ln[Z]$ и среднеквадратичное отклонение логарифма предэкспоненциального множителя, $s_{\ln[Z]}$, и порядок реакции p со среднеквадратичным отклонением s_p, приведенными в пунктах 8.3.14 и 8.3.15.

8.3.17 Заносят в протокол $E \pm s_E$, $\ln[Z] \pm s_{\ln[Z]}$ и $p \pm s_p$.

8.4 Расчет для метода D (время наступления определенного события)

8.4.1 Для каждой термограммы, полученной в 7.2.1—7.2.7, определяют истекшее время Δt от начала эксперимента в 7.2.3 до максимума экзотермического пика (это истекшее время — время, необходимое для достижения образцом постоянной степени превращения).

8.4.2 Используя истекшее время, определенное в 8.4.1, и значения температуры, приведенные в 7.2.4, определяют энергию активации E с помощью вычислений, представленных в 8.4.

8.4.3 Строят график значений $\ln[\Delta t]$, приведенных 8.4.1, на оси Y и $1/T$, приведенных в 7.5.4, на оси X (см. 7.2.3, примечания 1 и 2).

8.4.4 Используя методы линейной регрессии (см. 8.1.10.1), определяют тангенс наклона m прямой согласно 8.4.3 вместе с соответствующим среднеквадратичным отклонением s_m.

8.4.5 Используя значения, приведенные в 8.4.3, с помощью уравнений (9) и уравнения (11) определяют и заносят в протокол значение энергии активации E и среднеквадратичное отклонение энергии активации s_E.

8.5 Расчет для метода E (время наступления определенного события по внешним данным)

8.5.1 Метод испытания E допускается использовать для определения энергии активации по таблице значений времени наступления определенного события (точки постоянной степени конверсии)

и данных температуры. В качестве необходимых данных допускается использовать информацию, собранную в рамках других измерений, например времени окислительной индукции (ВОИ) (например, по *ГОСТ Р 56756*) или времени индукционного периода реакции.

8.5.2 Собирают не менее четырех наборов парных данных времени наступления определенного события и соответствующих им значений температуры изотермической выдержки, как, например, приведенные в 8.3.

Примечание — Полученные значения удобно перевести в таблицу.

8.5.3 Вычисляют обратное значение абсолютной температуры ($1/T$) для каждого значения изотермической температуры, приведенного в 8.5.2.

Примечание — $1/T$ выражается в единицах $k\text{K}^{-1}$.

8.5.4 Вычисляют натуральный логарифм времени наступления определенного события $\ln[\Delta t]$ для каждого из полученных в 8.5.2 значений.

Примечание — Все значения времени должны быть указаны в одних единицах измерения, предпочтительно в секундах.

8.5.5 Строят график Δt на оси Y в зависимости от $1/T$ на оси X, как показано на рисунке 4.

8.5.6 Используя методы линейной регрессии (см. 8.1.10.1), определяют для этих данных тангенс наклона m и его среднеквадратичное отклонение s_m. Величины s_m измеряют в единицах $k\text{K}$.

8.5.7 Вычисляют значения для энергии активации E и среднеквадратичного отклонения энергии активации s_E, используя формулы (9) и (11).

8.5.8 Заносят в протокол энергию активации и среднеквадратичное отклонение энергии активации.

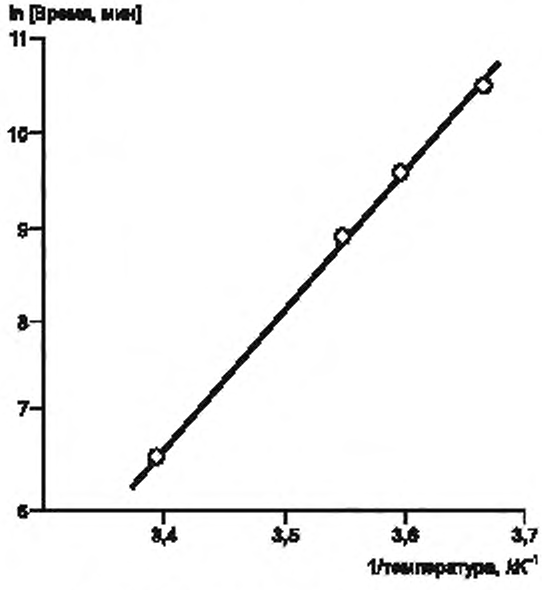


Рисунок 4 — График зависимости $\ln[t]$ от $1/T$

9 Протокол испытаний

В протоколе указывают следующую информацию:

- полную идентификацию и описание испытанного материала, включая источник, код производителя и т. д.;
- описание калориметра и программного обеспечения, использованного для испытаний;

- условия эксперимента, в том числе массу образца для испытаний, потерю массы, скорость нагревания, температурный диапазон испытаний, тигель для образцов, тип и скорость потока продувочного газа;
- описание программного обеспечения, включая номер используемой версии для обработки данных;
- полученные значения и их среднеквадратичные отклонения для порядка реакций $m \pm s_m$, $n \pm s_n$, $p \pm s_p$, энергии активации $E \pm s_E$ и логарифма предэкспоненциального множителя $\ln[Z] \pm s_{\ln[Z]}$ или любых сочетаний, подходящих для тех или иных целей;
- используемый метод;
- исходные термограммы;
- номер настоящего национального стандарта и любые отклонения от него.

Приложение ДА
(справочное)

Оригинальный текст невключенных структурных элементов примененного стандарта АСТМ

ДА.1

1 Область применения

1.3 Величины, указанные в единицах СИ, считаются стандартными. Другие единицы измерения в настоящем стандарте не используются.

1.4 Настоящий метод испытания аналогичен, но не эквивалентен стандарту ISO DIS 11357.

1.5 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил техники безопасности и охраны здоровья, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием. Конкретные меры предосторожности приведены в разделе 8.

ДА.2

5 Основы методологии

5.1 Реакции, к которым применим данный стандарт, являются экзотермическими, то есть они выделяют энергию по мере протекания реакции. Кроме того, скорость тепловыделения пропорциональна скорости реакции. Дифференциальная сканирующая калориметрия измеряет тепловой поток как зависимый от времени экспериментальный параметр в изотермических экспериментальных условиях. Метод ДСК полезен при измерении суммарной теплоты реакции и скорости реакции как функции от времени и температуры.

5.2 Реакции можно смоделировать рядом соответствующих уравнений

$$d\alpha/dt = k(T)f(\alpha), \quad (1)$$

где $d\alpha/dt$ — скорость реакции (c^{-1});

α — степень превращения (безразмерная);

$k(T)$ — удельная постоянная скорости при температуре T (c^{-1});

$f(\alpha)$ — функция превращения. К часто используемым функциям относятся

$$f_1(\alpha) = (1-\alpha)^n; \quad (2)$$

$$f_2(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n; \quad (3)$$

$$f_3(\alpha) = p(1-\alpha)\,[-\ln(1-\alpha)]^{(p-1)/p}, \quad (4)$$

где n, m и p — значения порядка реакции по определенному компоненту.

Примечание — Существует множество выражений для функций превращения [$f(\alpha)$]. Описанные в настоящем стандарте являются наиболее распространенными, но не единственными функциями, подходящими для настоящего метода испытания. Формула (1) известна как обобщенное уравнение скорости, а формула (3) — это уравнение для описания автокаталитических реакций (или Шестака — Берггрена). Формула (4) — это уравнение Аврами. Формула (2) используется для реакции n-го порядка, а формула (3) или формула (4) используются для автокаталитических реакций, таких как отверждение термореактивных матриц и кристаллизационные превращения.

5.3 Для реакции, проведенной при температуре T, уравнение 3 для автокаталитических реакций и формулу (1) скорости можно представить в логарифмической форме

$$d\alpha/dt = k(T)\alpha^m(1-\alpha)^n; \quad (5)$$

$$\ln[d\alpha/dt] = \ln[k(T)] + m\ln[\alpha] + n\ln[1-\alpha]. \quad (6)$$

Это уравнение имеет вид $z = a + bx + cy$ и может быть решено с помощью анализа множественной линейной регрессии ($x = \ln[\alpha]$, $y = \ln[1-\alpha]$, $z = \ln[d\alpha/dt]$, $a = \ln[k(T)]$, $b = m$ и $c = n$).

Примечание — Формула скорости (формула 3) сокращается до более простой общей формулы скорости (формула 2), когда значение порядка реакции m равно нулю, и тем самым снижает число определяемых кинетических параметров.

5.4 Для реакций, проведенных при температуре T, уравнение скорости реакции с автокатализом формулу 4 можно представить в следующем виде

$$\ln\left[-\ln(-\alpha)\right] = p\ln\left[k(T)\right] + p\ln[y]. \quad (7)$$

Данное уравнение имеет вид $y = mx + b$ и может быть решено с помощью линейной регрессии ($x = \ln[t]$, $y = \ln[-\ln(1-\alpha)]$) при $p = m$, $b = p\ln[k(T)]$ и t — время.

5.5 Уравнение Аррениуса описывает изменение скорости реакции в зависимости от температуры

$$k(T) = Ze^{-E/RT}, \quad (8)$$

где Z — предэкспоненциальный множитель ($с^{-1}$);
E — энергия активации, Дж·моль$^{-1}$;
T — абсолютная температура, К;
R — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж·моль$^{-1}$ К$^{-1}$;
e — основание натурального логарифма, равное 2,7182818.

5.6 Формула 8, представленная в логарифмической форме, имеет вид

$$\ln\left[k(T)\right] = \ln[Z] - E/RT. \quad (9)$$

Формула 9 имеет вид прямой линии, $y = mx + b$, где график логарифма константы скорости реакции ($\ln[k(T)]$) в зависимости от обратной величины абсолютной температуры ($1/T$) имеет линейный характер с тангенсом наклона, равным $-E/R$, и пересечением с осью ординат, равным $\ln[Z]$.

5.7 В качестве альтернативы формулы 5 и 8, уравнения скорости и уравнение Аррениуса могут быть объединены и записаны в логарифмической форме

$$\ln[d\alpha/dt] = \ln[Z] - \frac{E}{RT} + m\ln[\alpha] + n\ln[1-\alpha]. \quad (10)$$

Уравнение 10 имеет вид $z = a + bx + cy + dw$ и может быть решено с помощью анализа множественной линейной регрессии,

где $z = \ln[d\alpha/dt]$;
$a = \ln[Z]$;
$b = -E/R$;
$x = 1/T$;
$c = m$;
$y = \ln[1-\alpha]$;
$d = n$;
$w = \ln[1-\alpha]$.

5.8 Если определению подлежат только значения энергии активации, формулу 10 можно решить при условии одинаковой степени превращения, из чего получается

$$\ln[\Delta t] = -\frac{E}{RT} + b, \quad (11)$$

где Δt — истекшее время, с, для достижения выбранной степени превращения и при изотермической температуре, T;
b — постоянная.

Формула 11 имеет вид прямой линии, $y = mx + b$, где график логарифма истекшего времени при различных изотермических условиях в зависимости от обратной величины абсолютной температуры ($1/T$) имеет линейный характер с тангенсом наклона, равным E/R.

5.9 Если определению подлежат только значения энергии активации, формулу 10 можно решить при условии постоянной степени превращения при равенстве $d\alpha/dt = dH/dt/(H)$, из чего получается

$$\ln[dH/dt] = -\frac{E}{RT} + b = \frac{m}{T} + b, \quad (12)$$

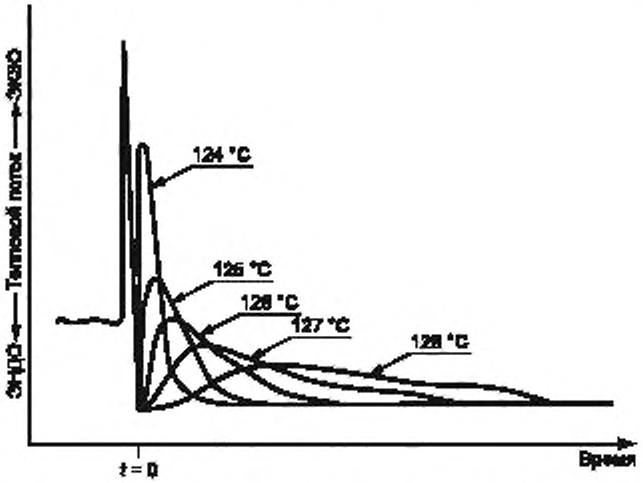
где H — суммарная теплота реакции, мДж;
dH/dt — мгновенный тепловой поток, мВт;
b — постоянная;
m — наклон, К.

Формула 12 имеет вид прямой линии, $y = mx + b$, где график логарифма теплового потока ($\ln[dH/dt]$) на пике экзотермической ДСК-кривой при различных изотермических условиях в зависимости от обратной величины абсолютной температуры (пика) ($1/T_p$) имеет линейный характер с тангенсом наклона, равным E/R.

5.10 Кинетические параметры, такие как энергия активации, предэкспоненциальный множитель и порядок реакции, определяются при проведении серии изотермических экспериментов при четырех или более температурах по методам испытания A, B и C, описанным в разделе 11. В качестве альтернативы, если необходимо определить только энергию активации, может быть использована серия изотермических экспериментов при четырех или более температурах до достижения времени выбранной степени превращения или использован метод D, описанный в разделе 12.

5.11 Проводя серию не менее чем из четырех изотермических экспериментов ДСК, охватывающих диапазон температуры приблизительно в 10 К и времени менее 100 мин (например, как показано на рисунке 1), получают значения для $d\alpha/dt$, α, $(1 - \alpha)$ и T для вычисления формул 6, 7, 9 и 10.

5.12 Проводя серию не менее чем из четырех изотермических экспериментов ДСК, охватывающих диапазон температуры приблизительно в 10 К и времени менее 100 мин, получают значения dH/dt и T для вычисления формулы 12.



Примечание — Этот рисунок отражает процессы кристаллизации, при которых скорость реакции увеличивается при понижении температуры. Химические реакции демонстрируют рост скорости реакции по мере увеличения температуры.

Рисунок 5 — Кривые теплового потока
при различных изотермических температурах

5.13 Разнообразные эксперименты по определению времени наступления определенного события, например методы определения времени окислительной индукции (ASTM D3350 и ASTM D3895, ASTM D4565, ASTM D5483, ASTM D6186 и ASTM E1858), а также методы определения индукционного периода реакции (ASTM E2046) позволяют получить значения для Δt и T для вычисления формулы 11.

ДА.3

6 Значимость и применение полученных результатов

6.1 Настоящий метод испытаний используется в области научных исследований и разработок, контроле качества и соответствия нормативным требованиям и спецификациям.

6.2 Определение порядка химической реакции или превращений при конкретных значениях температуры или времени не входит в область применения настоящего метода испытаний.

6.3 Значения энергии активации, полученные в результате применения настоящего метода испытаний, можно сравнивать со значениями, полученными по ASTM E698 для реакций n-го порядка и реакций с автокатализом. Полученные величины энергии активации, предэкспоненциального множителя и порядка реакции можно сравнивать с результатами, полученными по ASTM E2041 для реакций n-го порядка.

ДА.4

7 Ограничения метода

7.1 Данный подход применим только к экзотермическим реакциям.

Примечание — Эндотермические реакции зависят от скорости теплопередачи испытательного оборудования, а не от кинетических параметров реакций, и не могут быть оценены по настоящему методу.

7.2 Настоящий метод испытаний предназначен для реакций, у которых механизм реакции остается неизменным по мере протекания реакции. Настоящий метод испытаний предполагает одностадийный механизм реакции, при котором термограмма имеет плавную форму (как на рисунке 2 и рисунке 3) без плечей, множественных пиков или разрывов.

7.3 Точность метода испытаний повышается при выборе подходящей функции превращения [$f(\alpha)$], минимизирующей число определяемых экспериментальных параметров. Форма термограммы, согласно разделу 11, может быть использована для выбора моделей реакций n-го порядка или автокаталитических реакций.

7.4 К типичным реакциям n-го порядка относятся те, в которых все кроме одного участвующего продукта присутствуют в избытке.

7.5 К типичным автокаталитическим реакциям относятся отверждение термореактивных матриц, кристаллизация и пиротехнические реакции.

7.6 Для кинетических реакций n-го порядка настоящий метод испытания предполагает, что значение n является небольшим, ненулевым целым числом, например 1 или 2. Настоящий метод испытания следует использовать с осторожностью, когда значения n превышают 2 или не являются обыкновенными дробями, такими как 1/2 = 0,5.

7.7 Автокаталитические реакции предполагают, что m и n являются дробями в интервале от 0 до 2, а их сумма ($m + n$) меньше 3.

7.8 Автокаталитические реакции предполагают, что p — целое число, часто со значением не более 4.

7.9 Поскольку настоящий метод испытания оперирует миллиграммовыми навесками образцов, очень важно, чтобы испытательные образцы были однородными и являлись представительными пробами образцов, из которых они отобраны.

7.10 Образцы могут выделять токсичные и коррозионно-активные вещества, которые могут представлять вред для персонала или испытательного устройства. Рекомендуется предусматривать вентиляционную или вытяжную систему.

ДА.5

8 Опасные факторы

8.1 В целях защиты персонала и оборудования при эксплуатации испытательного оборудования, когда необходимо вводить образцы в нагретую печь, следует соблюдать особые меры предосторожности. К этим специальным мерам предосторожности относятся соответствующее экранирование и вентиляция оборудования, наличие средств защиты лица и рук для пользователей (см. примечание 6).

ДА.6

10 Калибровка

10.4 Подтверждение соответствия истекшего времени на часах термоанализатора по ASTM E1860 более 0,1 %.

ДА.7

22 Прецизионность и систематическая ошибка

22.1 Межлабораторное испытание проводилось в 2003 году с целью определения точности и систематической погрешности метода А, указанного в данном стандарте, при этом в качестве образца для испытаний использовался фенилтетразолтиол. Приведенная далее информация основана на результатах не менее чем 13 лабораторий, использовавших по пять идентичных проб (то есть 48 степеней свободы).

22.2 Точность

22.2.1 Внутрилабораторную вариативность можно описать с помощью повторяемости r, полученной в результате умножения среднеквадратичного отклонения повторяемости на 2,8. Значение повторяемости оценивает 95 % границы достоверности. То есть два результата, полученные в одной лаборатории, следует считать сомнительными (при степени достоверности 95 %), если они отличаются друг от друга более чем на значение повторяемости r.

22.2.2 Относительное среднеквадратичное отклонение внутрилабораторной повторяемости для энергии активации, логарифма предэкспоненциального множителя, выраженного в мин$^{-1}$ (lg[Z]), и порядка реакции m и n были определены равными 3,1, 3,1, 5,2 и 20 % соответственно.

22.2.3 Межлабораторную вариативность можно описать с помощью воспроизводимости R, полученной в результате умножения среднеквадратичного отклонения воспроизводимости на 2,8. Значение воспроизводимости оценивает 95 % границы достоверности. То есть два результата, полученные в одной лаборатории, следует считать сомнительными (при степени достоверности 95 %), если они отличаются друг от друга более чем на значение воспроизводимости R.

22.2.4 Относительное среднеквадратичное отклонение межлабораторной воспроизводимости для энергии активации, логарифма предэкспоненты, выраженного в мин$^{-1}$ (lg[Z]), и порядков реакций m и n были определены равными 12, 11, 9,3 и 21 % соответственно.

22.3 Систематическая погрешность

22.3.1 Систематическая погрешность — это разница между полученным значением и значением эталонного материала. Для кинетических параметров фенилтетразолтиола стандартные значения отсутствуют, поэтому систематическую погрешность оценить невозможно.

22.3.2 Средние значения, определенные по методу A, для энергии активации, логарифма предэкспоненциального множителя, выраженного в мин$^{-1}$ (lg[Z]) и порядков реакций m и n были определены равными 143,1, 18,59, 1,32 и 1,68 кДж·моль$^{-1}$ соответственно.

ДА.8

Приложение X1
Метод D — пример вычисления

X1.1 Далее приведен пример расчета энергии активации по методу D.

X1.2 В таблице на боковой стороне торгового пакета молока перечислена температура хранения и срок годности (см. таблицу X1.1).

X1.3 Преобразуем температуру хранения и срок годности в градусы Кельвина (K = [{°F – 32} · 5/9] + 273,2) и минуты (мин = дни · 1440) соответственно. Эти результаты приведены в столбцах A и B таблицы X1.2.

X1.4 Рассчитываем обратную величину абсолютной температуры. Результаты приведены в столбце C таблицы X1.2. Для удобства эти значения даны в единицах kK^{-1}.

X1.5 Вычисляем натуральный логарифм времени для каждого значения в столбце A. Результаты приведены в столбце D таблицы X1.2.

Таблица X1.1 — Таблица на пакете молока

Температура хранения, °F	Срок годности, дней
32	24
40	10
47	5
70	0,5

Таблица X1.2 — Результаты расчетов

Столбец			
A	B	C	D
Время, мин	Температура, K	(1/T), kK^{-1}	ln[t], ln[мин]
34 560	273,2	3,660	10,450
14 400	277,6	3,602	9,575
7200	281,5	3,552	8,882
720	294,3	3,398	6,579

X1.6 Строят график зависимости ln[Δt] от 1/T, см. рисунок 4. На полученном графике отчетливо прослеживается линейная зависимость между ln[Δt] и 1/T.

X1.7 Рассчитывают тангенс наклона m и среднеквадратичное отклонение наклона для значений 1/T (значений X, приведенных в таблице X1.2, столбце C) и значений ln[Δt] (значений Y, в таблице X1.2, столбце D) согласно практическим указаниям E1970

$$m = 14{,}75\ k\text{K}; \quad \text{(X1.1)}$$

$$s_m = 0{,}24\ k\text{K}. \quad \text{(X1.2)}$$

X1.8 Рассчитывают тангенс наклона m и среднеквадратичное отклонение наклона для значений 1/T (значений X в таблице X1.2, столбце C) и значений ln[Δt]

$$E \pm s_E = (-m \pm s_m)R; \quad \text{(X1.3)}$$

$$E = -122\,600 \pm 2000\ \text{J mol}^{-1} = -122{,}6 \pm 2{,}0\ k\text{J mol}^{-1}. \quad \text{(X1.4)}$$

Приложение ДБ
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем стандарта ASTM

Таблица ДБ.1

Структура настоящего стандарта			Структура стандарта ASTM E2070—13		
Раздел	Подраздел	Пункт	Раздел	Подраздел	Пункт
1	—	—	1	1.1—1.2	—
—	—	—		(1.3—1.5)*	—
2	—	—	2	2.1	—
3	3.1—3.8	—	3	3.1	—
4	4.1—4.2	—	4	4.1—4.2	—
—	—	—	5*	5.1—5.13	—
—	—	—	6*	6.1—6.3	—
—	—	—	7*	7.1—7.10	—
—	—	—	8*	8.1	—
5	5.1	—	9	9.1	9.1.1—9.1.2
	5.2—5.4	—		9.2—9.4	—
6	6.1—6.3	—	10	10.1—10.3	—
	6.4	—		10.4*	—
7	7.1	7.1.1—7.1.8	11	11.1—11.8	—
	7.2	7.2.1—7.2.8	12	12.1—12.8	—
	—	—	14	14.1—14.8	—
	—	—	16	16.1—16.8	—
	—	—	18	18.1—18.8	—
8	8.1	8.1.1—8.1.16	13	13.1—13.16	—
	8.2	8.2.1—8.2.17	15	15.1—15.17	—
	8.3	8.3.1—8.3.17	17	17.1—17.17	—
	8.4	8.4.1—8.4.5	19	19.1—19.5	—
	8.5	8.5.1—8.5.8	20	20.1—20.8	—
9	—	—	21	21.1	21.1.1—21.1.8
	—	—	22*	22.1—22.3	—
—	—	—	23**	23.1**	—
Приложение		—	Приложение		X1
		ДА			—
		ДБ			—
		ДВ			—

* Данный раздел (подраздел, пункт) исключен, так как его положения носят поясняющий, справочный или рекомендательный характер.

** Данный раздел (подраздел, пункт) исключен, так как его положения размещены в других разделах настоящего стандарта.

Приложение ДВ
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных национальных стандартов стандартам АСТМ, использованным в качестве ссылочных в примененном стандарте АСТМ

Таблица ДВ.1

Обозначение ссылочного национального стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного стандарта АСТМ
ГОСТ Р 55134—2012 (ИСО 11357-1:2009)	NEQ	ASTM E967 «Метод испытания на калибровку температуры дифференциальных сканирующих калориметров и дифференциальных термоанализаторов», ASTM E968 «Практические указания по калибровке теплового потока дифференциальных сканирующих калориметров»
ГОСТ Р 56755—2015 (ИСО 11357-5:1999)	NEQ	ASTM E537 «Метод испытания на определение термической стабильности химических веществ дифференциальной сканирующей калориметрией»

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:

- NEQ — неэквивалентные стандарты.

УДК 678.187:006.54 ОКС 83.120

Ключевые слова: энергия активации; автокаталитические реакции; уравнение Аврами; реакции кристаллизации; дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК); фактор частота; кинетика; реакции *n*-го порядка; предэкспоненциальный множитель; реакции; уравнение Шестака — Берггрена; термический анализ; отверждение термореактивных матриц

БЗ 12—2017/187

Редактор *Р.Г. Говердовская*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Е.И. Рычкова*
Компьютерная верстка *Ю.В. Половой*

Сдано в набор 27.11.2017. Подписано в печать 10.01.2018. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,52. Тираж 21 экз. Зак. 2631

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123001, Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru