ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 56721— 2015 (ИСО 11358-1:2014)

Пластмассы

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ ПОЛИМЕРОВ

Часть 1

Общие принципы

ISO 11358-1:2014
Plastics — Thermogravimetry (TG) of polymers — Part 1: General principles
(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 октября 2015 г. № 1872-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 11358-1:2014 «Пластмассы. Термогравиметрия (ТГ) полимеров. Часть 1. Общие принципы» (ISO 11358-1:2014 «Plastics — Thermogravimetry (TG) of polymers — Part 1: General principles»). 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 1

Общие принципы

Plastics. Thermogravimetry of polymers. Part 1. General principles

Дата введения — 2017—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает общие требования к термогравиметрическим методам анализа полимеров. Термогравиметрические методы анализа могут применяться как для жидких, так и для твердых материалов. Твердые материалы могут быть в виде таблеток, гранул или порошков. Данным методом можно анализировать и готовые изделия, измельчив их до нужного размера.

Термогравиметрия (ТГ) может быть использована для определения температуры (температур) и скорости (скоростей) разложения полимеров, а также для одновременного измерения количества содержащихся в них летучих компонентов, добавок и/или наполнителей.

Термогравиметрические измерения могут быть выполнены в динамическом режиме (изменение массы в зависимости от температуры или времени в заданных условиях) или в изотермическом режиме (изменение массы в зависимости от времени при постоянной температуре).

Термогравиметрические измерения могут осуществляться с использованием различных испытательных атмосфер, например для того, чтобы различать термическое разложение в инертной среде от окислительной деструкции.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12423—2013 (ISO 291:2008) Пластмассы. Условия кондиционирования испытания образцов (проб)

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

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 следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **динамическое определение изменения массы:** Метод регистрации изменения массы образца для испытания при изменении температуры *T*, изменяющейся с программируемой скоростью.

3.2 **изотермическое определение изменения массы:** Метод регистрации изменения массы образца для испытания в зависимости от времени *t* при постоянной температуре *T*.

3.3 **температура Кюри:** Температура, при которой ферромагнитный материал переходит из ферромагнитного состояния в парамагнитное состояние или обратно.

4 Сущность метода

Образец для испытания нагревают с заданной скоростью по управляемой температурной программе, и изменение массы измеряют как функцию температуры. В другом варианте образец находится при заданной постоянной температуре, а изменение массы измеряют как функцию времени в течение заданного периода.

В процессе измерения образец находится в контролируемой инертной или окислительной атмосфере.

В большинстве случаев наблюдаемое изменение массы испытуемого образца является результатом реакций разложения, окисления, или улетучивания компонента. Изменение массы регистрируют в виде термогравиметрической кривой (ТГ кривой).

Изменение массы материала, как функция температуры, и степень этого изменения являются показателями термической стабильности материала. Поэтому данные термогравиметрии можно использовать для оценки относительной термической стабильности полимеров одного типа, а также взаимодействия полимер — полимер или полимер — аддитив, используя измерения, проводимые в одинаковых условиях.

Примечание — Данные ТГ можно использовать для контроля и разработки процесса и оценки материала. Долговременная термическая стабильность — это комплексная функция условий эксплуатации и окружающей среды. Одни лишь данные ТГ не отражают долговременную термическую стабильность полимера.

5 Аппаратура и материалы

Промышленность выпускает целый ряд приборов, пригодных для термогравиметрических измерений. Основными составляющими прибора являются следующие.

5.1 Термовесы, отвечающие следующим требованиям:

- обеспечивающие постоянную скорость нагревания или охлаждения, необходимую для проведения измерений;
- обеспечивающие постоянную температуру при проведении измерений (отклонения не более ± 0,3 К в процессе измерения);
- обеспечивающие регулировку скорости газа для продувки с отклонением не более ± 10 % по всему диапазону (например, от 10 до 150 $см^3$/мин);
- обеспечивающие диапазон температур и масс в соответствии с условиями эксперимента;
- оснащенные прибором, обеспечивающим автоматическую запись кривой зависимости массы от температуры и времени;
- обеспечивающие измерение температуры с точностью не менее ± 2 К;
- обеспечивающие измерение времени с точностью не менее ± 1 с;
- обеспечивающие измерение массы с точностью не менее ± 0,01 мг.

5.2 Газ для продувки: сухой воздух или кислород (окислительная атмосфера), или инертный газ с объемной долей кислорода не более 0,001 % (неокислительная атмосфера). Массовая доля воды в газе для продувки — не более 0,001 %.

6 Подготовка образца для испытания

6.1 Общие указания

Образцы для испытания могут быть в жидкой или твердой форме. Образцы в твердой форме могут быть в виде порошков, таблеток, гранул или нарезанных кусочков. В случае готовых изделий форма образца для испытания должна быть такой, в какой эти изделия обычно используют *(жидкая или твердая).*

6.2 Образцы для испытания из готовых изделий

Отрезают образец для испытания размером, соответствующим размеру держателя для образца, используя микротом или лезвие бритвы.

Примечание — Форма и размер образца для испытания обычно зависят от держателя для образца. Площадь поверхности образца для испытания влияет на суммарные результаты. Например, если сравнить образцы для испытаний с большей и меньшей площадями поверхности, имеющие одинаковые массы, то образец для испытания с меньшей площадью поверхности обычно изменяется с меньшей скоростью.

6.3 Кондиционирование образца для испытания

Если нет других указаний, перед испытанием образцы для испытания кондиционируют при температуре (23 ± 2) °С и относительной влажности воздуха (50 ± 5) % в соответствии с *ГОСТ 12423* или любым другим способом, установленным по согласованию между заинтересованными сторонами.

6.4 Масса образца для испытания

Рекомендуемая масса образца для испытаний — от 10 до 100 мг.

7 Калибровка

7.1 Калибровка по массе

Калибровку термовесов проводят без продувки их газом (чтобы предотвратить любое возмущение, возникающее из-за эффектов выталкивания и/или конвекции), с использованием калиброванных разновесов от 10 до 100 мг, как указано ниже.

Записывают температуру, при которой проводилась калибровка по массе.

Устанавливают термовесы на нулевую отметку. Помещают калиброванный разновес в термовесы и измеряют соответствующее изменение массы. Если необходимо, регулируют термовесы таким образом, чтобы измеренная масса была равна массе калиброванного разновеса.

Если калибровка выполнялась согласно прилагаемым поверочным процедурам или сторонней сервисной службой, то получаемый в таком случае сертификат о калибровке является подтверждением правильности калибровки по массе.

7.2 Калибровка по температуре

Калибровку по температуре выполняют, используя ту же самую атмосферу, скорость потока газа и скорость нагревания, что и при испытании (см. раздел 8).

Если термовесы не совмещены с другими термоаналитическими методами, следуют нижеуказанной процедуре:

a) выбирают два или несколько эталонных материала с температурой Кюри вблизи исследуемого диапазона температур. Если возможно, выбирают эталонные материалы таким образом, чтобы диапазон исследуемых температур находился между температурами Кюри этих эталонных материалов;

b) начинают нагревание с той же скоростью, как и при испытании (см. раздел 8), и выполняют калибровку, основанную на начальной температуре T_A, температуре в средней точке T_B и конечной температуре T_C для перехода температуры Кюри.

Примечания

1 Температура Кюри — это температура, при которой ферромагнитный материал переходит в парамагнитное состояние при нагревании. Эффект обратим. Действие магнитного поля (например, сильного магнита, помещенного ниже печи) приводит к уменьшению силы притяжения ферромагнитного образца. Это создает очевидное увеличение веса, которое теряется при нагревании образца выше его температуры Кюри.

2 Следует применять аттестованные эталонные материалы, рекомендованные метрологическими лабораториями. Требуемые эталонные материалы могут быть получены у изготовителей оборудования или Национального метрологического института.

Если термовесы объединены с датчиком ДСК рекомендуется проводить калибровку термовесов по температуре в соответствии с *ГОСТ Р 55134* для ДСК.

Примечания

1 Температура плавления эталонного материала определена как точка пересечения экстраполированной базовой линии и тангенса угла наклона эндотермы в точке перегиба кривой (так называемая начальная температура).

2 Калибровка — определяющая стадия для получения надежных термогравиметрических данных; на калибровку измерительной системы влияет соотношение между геометрией температурного датчика, геометрией образца и типом атмосферы, включая скорость потока газа.

3 Скорость потери массы зависит от скорости окисления испытуемого образца и, поэтому зависит от используемой атмосферы и скорости потока газа. Поэтому при калибровке следует использовать ту же самую атмосферу и скорость потока газа, как и при испытании (см. раздел 8).

8 Проведение испытания

8.1 Общие положения

В зависимости от требуемых условий измерения выбирают соответствующие режимы. Могут быть использованы два режима: режим сканирования температуры (см. 8.2) и изотермический режим (см. 8.3).

Примечания

1 При продувке газом для термовесов характерны эффекты выталкивания и конвекции. Даже если действительное изменение массы отсутствует, наблюдается кажущееся изменение массы, и точность измерения массы уменьшается. Чтобы наблюдать кажущееся изменение массы, рекомендуется провести предварительное испытание без образца для испытания при такой же скорости нагревания и скорости потока газа, как и при испытании с образцом. Точность измерения массы не может превышать точность, полученную в предварительном испытании.

2 Во время определения возможна замена газа. В этом случае необходимо использовать одну и ту же скорость потока газа. Кроме того, чтобы получить аналогичный эффект выталкивания, рекомендуется использовать газы с близкой плотностью. Если нет возможности использовать газы с близкой плотностью, необходимо вносить поправку на выталкивание.

3 Если используют несколько газов, расстояние между источниками газов и прибором должно быть минимальным, чтобы сократить время запаздывания из-за линии продувки.

Выбирают скорость газа.

Устанавливают термовесы вместе с держателем образца на нулевую отметку, используя тот же газ для продувки и его скорость, что и при испытании образца.

Помещают в термовесы держатель для образца с образцом для испытания. Выбирают скорость потока газа, начинают продувку и, если не требуется проводить испытания в среде инертного газа, записывают начальную массу.

Для проведения испытаний в исключительно инертной атмосфере удаляют из термовесов воздух, используя вакуумный насос, затем заполняют термовесы инертным газом или продувают термовесы инертным газом с высокой скоростью в течение длительного времени, а затем записывают начальную массу.

8.2 Режим сканирования температуры

Устанавливают необходимую температурную программу, которая, в случае ссылки на какой-либо стандарт, должна ему соответствовать.

Программа должна включать начальную и конечную температуры, значения времени изотермических шагов при этих температурах, скорость нагревания между программируемыми температурами и газ(ы) для продувки, используемые на различных этапах программы.

Запускают температурную программу и записывают термогравиметрическую кривую.

8.3 Изотермический режим

Включают прибор, устанавливая его на максимальную скорость нагревания, чтобы достичь заданной температуры как можно быстрее.

9 Обработка результатов

9.1 Графическое представление

Полученные термогравиметрические данные представляют в виде кривой зависимости изменения массы или измерения массы в процентах от времени или температуры. Характерные температуры и массы определяют из ТГ кривой в соответствии с 9.2 и 9.3.

9.2 Определение увеличения массы

Определяют по ТГ кривой максимальную массу m_{max} (типичная ТГ кривая приведена на рисунке 1).

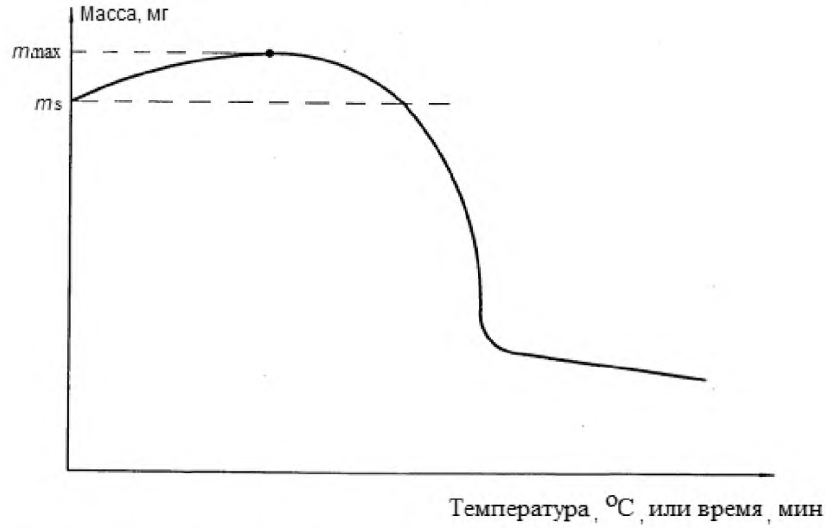


Рисунок 1 — Пример ТГ кривой, показывающей увеличение массы образца

Увеличение массы m_g, %, вычисляют по формуле

$$m_g = \frac{m_{max} - m_s}{m_s} 100, \quad (1)$$

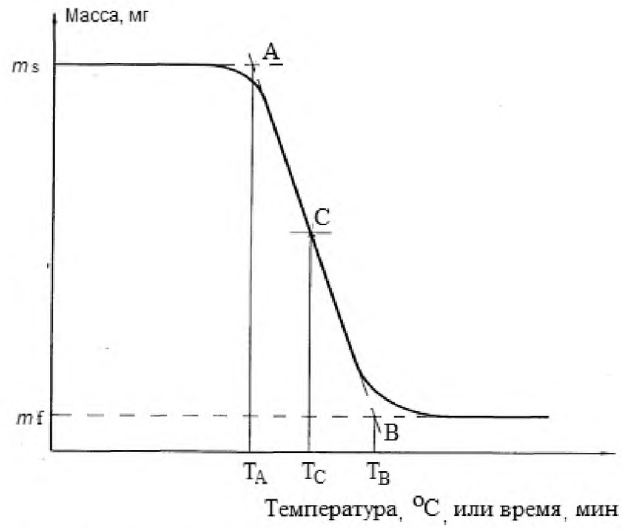
где m_{max} — максимальная масса, мг;

m_s — масса при начальной температуре испытания, мг.

Примечание — Увеличение массы согласно 9.2 наблюдается только в случаях абсорбции компонентов газа.

9.3 Определение потери массы

9.3.1 Одностадийное уменьшения массы (см. рисунок 2).



A — начальная точка; B — конечная точка; C — средняя точка

Рисунок 2 — Пример ТГ кривой, показывающей одностадийное уменьшение массы образца

Используя ТГ кривую, определяют точки A, B и C:

A — начальная точка, т.е. точка пересечения базовой линии, соответствующей начальной массе, и касательной к ТГ кривой в точке максимального градиента;

B — конечная точка, т.е. точка пересечения базовой линии, соответствующей конечной массе, и касательной к ТГ кривой в точке максимального градиента;

C — средняя точка, т.е. точка пересечения ТГ кривой и линии проведенной параллельно оси *x* посередине между точками A и B.

Определяют массы m_s и m_f и температуры T_A, T_B , T_C, соответствующие точкам A, B и C.

Потерю массы, m_l , %, вычисляют по формуле

$$m_l = \frac{m_s - m_f}{m_s} 100 , \qquad (2)$$

где m_s — масса, соответствующая начальной точке A, мг;

m_f — масса, соответствующая конечной точке B, мг.

9.3.2 Многостадийное уменьшение массы (см. рисунок 3)

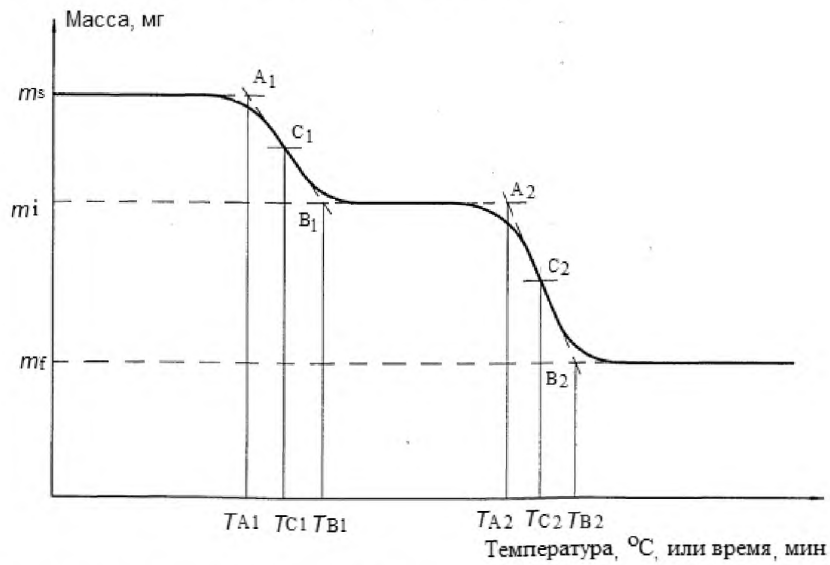


Рисунок 3 — Пример ТГ кривой, показывающей многостадийное уменьшение массы образца

В соответствии с 9.3.1 определяют точки A_1, B_1, C_1, A_2, B_2, C_2 и т.д. (если имеется более двух стадий).

Определяют массы m_s, m_i, m_f и температуры T_{A1}, T_{B1}, T_{C1}, T_{A2}, T_{B2}, T_{C2} и т.д., соответствующие этим точкам.

Если ТГ кривая не показывает постоянной массы на отрезке между первой и второй стадиями (см. рисунок 4), за конечную точку B_1 принимают точку пересечения касательной к этой части кривой в точке минимального градиента и касательной к участку кривой, соответствующей первой стадии, проведенной в точке наибольшего градиента, а за начальную точку A_2 принимают точку пересечения касательных к участкам с минимальным и максимальным градиентами на участке кривой, соответствующем второй стадии. За массу m_i принимают массу в средней точке между массами m_{B1} и m_{A2}.

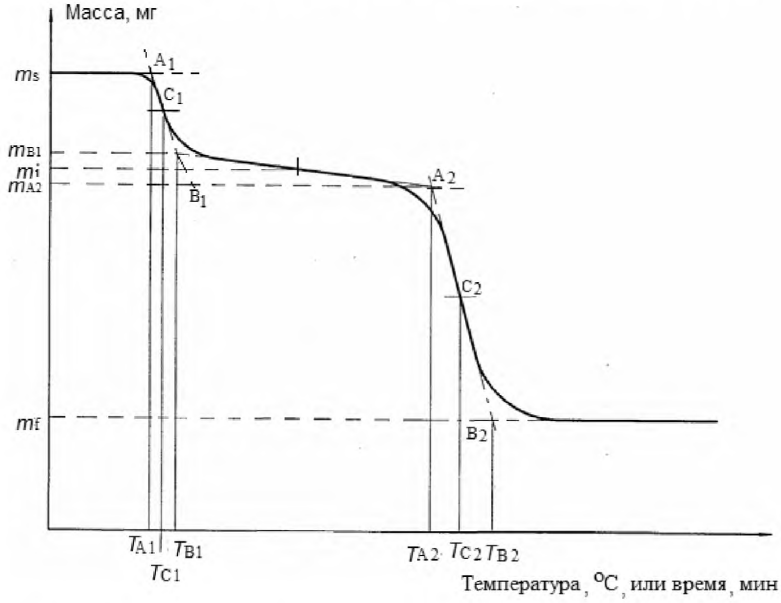


Рисунок 4 — Пример ТГ кривой, показывающей многостадийное уменьшение массы образца и отсутствие участка с постоянной массой между реакциями

Первую потерю массы m_{l1}, %, вычисляют по формуле

$$m_{l1} = \frac{m_s - m_i}{m_s} 100 , \quad (3)$$

где m_s — масса до нагревания, мг;

m_i — масса, соответствующая первой конечной температуре, мг.

Вторую потерю массы m_{l2}, %, вычисляют по формуле

$$m_{l2} = \frac{m_i - m_f}{m_s} 100 , \quad (4)$$

где m_i — масса, соответствующая второй начальной температуре, мг;

m_f — масса, соответствующая второй конечной температуре, мг.

Дальнейшие потери массы рассчитывают аналогичным образом.

9.3.3 Определение остатка

Массу остатка m_r, %, вычисляют по формуле

$$m_r = \frac{m_f}{m_s} 100 , \quad (5)$$

где m_f — масса, соответствующая последней конечной температуре, мг;

m_s — масса перед нагреванием, мг.

10 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) тип использованных термовесов;

g) размеры и материал держателя для образца;

h) тип использованного температурного датчика и его положение (внутри или вне держателя для образца);

i) использованную атмосферу и скорость потока газа;

j) скорость повышения температуры (программированный нагрев) или использованную изотермическую температуру;

k) температуру, при которой проводилась калибровка по массе;

l) эталонный материал (материалы), использованный(е) для калибровки по температуре;

m) ТГ кривую;

n) увеличение и/или потерю(и) массы, вычисленные по 9.2, 9.3.1 и 9.3.2;

o) остаток, вычисленный по 9.3.3;

p) температуры изменения массы T_{A1}, T_{B1}, T_{C1}, определенные по 9.3.1 и 9.3.2;

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

r) дату проведения испытания.

УДК 678.762.2.001.4:006.354 ОКС 83.080.01

Ключевые слова: пластмассы, термогравиметрия (ТГ) полимеров, термовесы, эталонный материал, динамическое определение изменения массы, изотермическое определение изменения массы, температура Кюри, калибровка по массе, калибровка по температуре, условия проведения испытаний, условия кондиционирования

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. 1,40. Тираж 32 экз. Зак. 51.

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