

---

---

**Ингредиенты резиновой смеси.  
Определение удельной поверхности  
по азоту многоточечным методом  
(NSA) и определение статистической  
толщины поверхностного слоя (STSA)**

iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

*Rubber compounding ingredients – Determination of multipoint nitrogen  
surface area (NSA) and statistical thickness surface area (STSA)*

ISO 18852:2012

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5806d468-6c29-4a42-9386-  
ee43a9674284/iso-18852-2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5806d468-6c29-4a42-9386-ee43a9674284/iso-18852-2012)

Ответственность за подготовку русской версии несёт GOST R  
(Российская Федерация) в соответствии со статьёй 18.1 Устава ISO



Ссылочный номер  
ISO 18852:2012(R)

# iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 18852:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5806d468-6c29-4a42-9386-ee43a9674284/iso-18852-2012>



## ДОКУМЕНТ ЗАЩИЩЕН АВТОРСКИМ ПРАВОМ

© ISO 2012

Все права сохраняются. Если не указано иное, никакую часть настоящей публикации нельзя копировать или использовать в какой-либо форме или каким-либо электронным или механическим способом, включая фотокопии и микрофильмы, без предварительного письменного согласия ISO, которое должно быть получено после запроса о разрешении, направленного по адресу, приведенному ниже, или в комитет-член ISO в стране запрашивающей стороны.

ISO copyright office  
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20  
Tel. + 41 22 749 01 11  
Fax + 41 22 749 09 47  
E-mail copyright @ iso.org

Web [www.iso.org](http://www.iso.org)

Опубликовано в Швейцарии

# Содержание

Страница

|                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| Предисловие.....                                                                  | iv |
| 1 Область применения .....                                                        | 1  |
| 2 Нормативные ссылки .....                                                        | 1  |
| 3 Сущность метода.....                                                            | 2  |
| 4 Аппаратура.....                                                                 | 2  |
| 5 Реактивы .....                                                                  | 3  |
| 6 Подготовка и калибровка статического вакуумного волюметрического аппарата ..... | 3  |
| 7 Подготовка аппарата.....                                                        | 4  |
| 8 Методика измерения .....                                                        | 5  |
| 9 Расчет удельной поверхности с помощью азота .....                               | 6  |
| 10 Определение статистической толщины удельной поверхности (STSA).....            | 8  |
| 11 Прецизионность и систематическая погрешность .....                             | 8  |
| 12 Протокол испытания.....                                                        | 8  |
| Приложение А (информативное) Прецизионность и систематическая погрешность .....   | 9  |

ISO 18852:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5806d468-6c29-4a42-9386-ee43a9674284/iso-18852-2012>

## Предисловие

Международная организация по стандартизации (ISO) представляет собой всемирную федерацию, состоящую из национальных органов по стандартизации (комитеты-члены ISO). Работа по разработке международных стандартов обычно ведется Техническими комитетами ISO. Каждый комитет-член, заинтересованный в теме, для решения которой образован данный технический комитет, имеет право быть представленным в этом комитете. Международные организации, правительственные и неправительственные, поддерживающие связь с ISO, также принимают участие в работе. ISO тесно сотрудничает с Международной электротехнической комиссией (IEC) по всем вопросам стандартизации в области электротехники.

Международные стандарты разрабатываются в соответствии с правилами, установленными в Части 2 Директив ISO/IEC.

Основное назначение технических комитетов заключается в разработке международных стандартов. Проекты международных стандартов, принятые Техническими комитетами, направляются комитетам-членам на голосование. Для их опубликования в качестве международных стандартов требуется одобрение не менее 75 % комитетов-членов, участвовавших в голосовании.

Внимание обращается на тот факт, что отдельные элементы данного документа могут составлять предмет патентных прав. ISO не несет ответственность за идентификацию каких-либо или всех подобных патентных прав.

ISO 18852 был подготовлен Техническим комитетом ISO/TC 45, *Резина и резиновые изделия*, Подкомитетом SC 3, *Сырье (включая латекс) для использования в резиновой промышленности*.

Настоящее второе издание отменяет и заменяет первое издание (ISO 18852:2005), в которое было добавлено примечание в конце Раздела 3, изменены подразделы 4.1, 4.3, 7.1, 7.5 и 8.5, а раздел прецизионности и систематической погрешности 4 (Раздел 11 в ISO 18852:2005) вынесен в информативное приложение.

# Ингредиенты резиновой смеси. Определение удельной поверхности по азоту многоточечным методом (NSA) и определение статистической толщины поверхностного слоя (STSA)

**ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ** — Пользователи настоящего международного стандарта должны быть знакомы с обычной лабораторной практикой. В данном стандарте не ставится цели решить все связанные с его использованием проблемы безопасности, если таковые существуют. Пользователь сам несет ответственность за установление правил техники безопасности и охраны здоровья, а также обеспечение соответствия требованиям национальных регламентов.

## 1 Область применения

Настоящий международный стандарт устанавливает метод определения удельной поверхности по адсорбированному азоту (NSA) для технического углерода и других ингредиентов резиновой смеси, например, оксида кремния и оксида цинка на основе теории газовой адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) [Brunauer, Emmett and Teller (BET)] с помощью многоточечного определения. Данный метод устанавливает порядок подготовки и обработки образцов, калибровку приборов, требуемую точность и прецизионность экспериментальных данных, и расчет площади поверхности по полученным данным. Также дается метод расчета статистической толщины поверхностного слоя (STSA), известной также как площадь наружной поверхности.

Данный метод устанавливает использование автоматического волюметрического статического вакуумного аппарата, а удельную поверхность рассчитывают с помощью теории БЭТ на основе измерений монослоя.

Этот метод можно также использовать для проверки «одноточечных» методов, описанных в ISO 4652-1 и других стандартах.

Автоматические приборы, описанные в этих стандартах, выполняют все необходимые вычисления, включая удельную поверхность на основе статистической толщины. Однако, используемые автоматические методы «по точкам» не применимы для определения STSA.

**ПРИМЕЧАНИЕ** Имеются также автоматические приборы на основе непрерывного потока с использованием смесей азота с гелием в различных пропорциях. Но точность полученных на них измерений настоятельно рекомендуется проверить по результатам, полученным на приборах статического вакуумного типа.

## 2 Нормативные ссылки

Следующие ссылочные документы обязательны для применения данного документа. Для датированных ссылок применяется только указанное издание. Для недатированных ссылок применяется самое последнее издание указанного документа (включая все изменения).

ISO 4652-1:1994, *Ингредиенты резиновой смеси. Сажа. Определение удельной поверхности методом адсорбции азота. Часть 1: Одноточечные методы*

ISO 5794-1:2010, *Ингредиенты резиновой смеси. Оксид кремния, осажденный, гидратированный. Часть 1. Испытания сырья для производства резины*

ISO 9298:1995, *Ингредиенты резиновой смеси. Оксид цинка. Методы испытания сырья для резины*

### 3 Сущность метода

Испытуемые образцы технического углерода, оксида кремния, оксида цинка и т.д. помещают в камеру известного объема и дегазируют. С помощью уравнения идеального газа рассчитывают объем азота, требующийся для создания предварительно определенного относительного давления, и подают такой объем в камеру с образцами. Весь азот, сверх этого количества, для поддержания рассчитанного относительного давления, требуется за счет адсорбции испытуемым образцом. Количество азота, адсорбированного при разных относительных давлениях, далее используют для вычисления удельной поверхности.

При анализе различных материалов, указанных выше, должны использоваться следующие условия дегазации:

| Материал                                                                                                 | Температура<br>°C | Время,<br>минимальное<br>ч | Ссылка                                                |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------|
| Технический углерод                                                                                      | 300 ± 10          | 0,5                        | ISO 4652-1:1994<br>3.6.1.2; 4.4; 5.5.6; 6.7.4 и 6.7.5 |
| Гидратированный оксид кремния                                                                            | 155 ± 5           | 1,0                        | ISO 5794-1:2010<br>Приложение D, D.4.6                |
| Оксид цинка (тип А или В) <sup>a</sup>                                                                   | 300 ± 10          | 0,5                        |                                                       |
| Оксид цинка (тип С) <sup>a</sup>                                                                         | 155 ± 5           | 1,0                        | ISO 5794-1:2010<br>Приложение D, D.4.6                |
| <sup>a</sup> Различные марки оксида цинка приведены в Приложении D, Таблице D.1 стандарта ISO 9298:1995. |                   |                            |                                                       |

В методе, описанном ниже, указанные условия дегазации предложены для технического углерода, а для оксида кремния или оксида цинка условия необходимо заменить на указанные в таблице.

ПРИМЕЧАНИЕ Для лучшего понимания метода см. ISO 9277, *Определение удельной площади поверхности твердых веществ методом адсорбции газа. Метод БЭТ*.

### 4 Аппаратура

**4.1 Автоматический статический волюметрический вакуумный аппарат для определения удельной поверхности с помощью азота многоточечным методом**, с вакуумной системой, сосудах Дьюара и всеми прочими аксессуарами, необходимыми для анализа.

**4.2 Адсорбционные ячейки**, которые, когда присоединены к адсорбционному аппарату, могут поддерживаться при давлении ниже 1,35 мПа (10 мм рт.ст.).

**4.3 Вакуумметр**, обеспечивающий измерение давления среднего разрежения.

**4.4 Манометр или преобразователь**, с точностью считывания ± 0,25 % или ± 70 Па (± 0,5 мм рт.ст.), охватывающий диапазон от 0 кПа до 135 кПа (от 0 мм рт.ст. до 1 000 мм рт.ст.).

**4.5 Мелкие стеклянные емкости с крышками** (порядка 30 см<sup>3</sup>), для образцов, просушиваемых в печи.

**4.6 Весы аналитические**, чувствительностью 0,1 мг.

**4.7 Нагревательная рубашка или система дегазации**, обеспечивающие поддержание температуры на уровне 300 °C ± 10 °C.

**4.8 Калибровочный объем**, состоящий из цилиндрического или сферического стеклянного (или из коррозионно-стойкого металла) резервуара, имеющего внутренний объем от 75 см<sup>3</sup> до 500 см<sup>3</sup>, с клапаном или запорным краном и соединителем, с помощью которого его можно соединить с

пробозаборным портом газоадсорбционного аппарата.

## 5 Реактивы

**5.1** Во всех испытаниях должны использоваться химические вещества аналитической чистоты, соответствующие установленным или рекомендованным стандартам для лабораторных химикатов.

**5.2 Вода**, дистиллированная, или равноценной чистоты.

**5.3 Жидкий азот**, 98 % или более высокой чистоты.

**5.4 Газообразный азот сверхвысокой чистоты**, из баллона или из другого удобного источника.

**5.5 Газообразный гелий сверхвысокой чистоты**, из баллона или из другого удобного источника.

**5.6 Смазка для кранов высокого вакуума.**

## 6 Подготовка и калибровка статического вакуумного волюметрического аппарата

**6.1** Эта процедура выполняется при первоначальной калибровке, периодически как мера контроля качества, а также после ремонта или наладки. Если используется приобретенный в продаже аппарат, необходимо пользоваться инструкцией по эксплуатации в ходе выполнения этапов, описанных ниже.

**6.2** Присоединяют вакуумметр и манометр или датчики (4.3 и 4.4) к аппарату и создают вакуум в аппарате, в распределительной системе и на всех внутренних датчиках давления/вакуума до 2,7 Па (20 мкм рт.ст.) или ниже.

**6.3** Проверяют, чтобы датчики внутреннего вакуума считывались правильно и датчики внутреннего давления давали правильные показания при давлении близком к нулю, принимая во внимание разрешение и пределы стабильности. При необходимости осуществляют наладку.

**6.4** Перекрывают вакуум и дают азоту создать давление  $100 \text{ кПа} \pm 1 \%$  ( $750 \text{ мм рт.ст.} \pm 7,5 \text{ мм рт.ст.}$ ). Проверяют правильность показаний датчиков давления в пределах  $\pm 0,25 \%$ . При необходимости осуществляют наладку.

**6.5** Тщательно промывают и сушат пустую адсорбционную ячейку (4.2). Присоединяют ее к аппарату и доводят вакуум до 2,7 Па (20 мкм рт.ст.). Применяют нагревательную рубашку, доведя температуру до  $300^\circ\text{C}$  и продолжают откачку в течение не менее 1 ч, пока скорость подъема давления при временном перекрытии вакуума не окажется ниже 0,4 Па (3 мкм рт.ст.) в минуту.

**6.6** Выполняют “холостой анализ” на чистой пустой ячейке при отношении давлений 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 и  $0,25p_0$ . Для расчетов используют “значение  $p_0$ ” равное 101,325 кПа (760 мм рт.ст.), и “массу испытуемого образца” равную 1 г.

**6.7** Рассматривают среднее значение полученных “адсорбированных количеств”. В идеале оно должно равняться нулю. Отдельное показание, превышающее 0,25 стандартных см<sup>3</sup>, показывает, что установка неприемлема. Как правило, приемлемы только показания ниже 0,125 стандартных см<sup>3</sup>, хотя одно из них может достичь 0,25 стандартных см<sup>3</sup>. Параболическая погрешность в зависимости от профиля давления может указывать на неправильное введение поправки на поведение реального газа или на проблемы с линейностью преобразователя. Линейный профиль погрешности указывает на неправильное измерение или неправильный учет неадсорбированного газа (погрешность свободного пространства). Неравномерная изменчивость точек данных указывает на утечку или помехи при измерениях.

**6.8** Определяют внутренний объем резервуара для калибровки объема (4.8) ниже клапана или крана

по разности масс пустого и полностью заполненного дистиллированной водой (5.2) резервуара. Измеряют температуру воды и используют правильную плотность воды, чтобы получить точный объем содержащейся в резервуаре воды. Может потребоваться погрузить устройство в кипящую воду, чтобы обеспечить полное заполнение и дегазацию. Повторяют процедуру, пока калибровочный объем будет известен с точностью не менее 0,1 %. Выливают воду из калибровочного объема и тщательно сушат его в течение ночи в вакуумной печи при температуре  $70\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**6.9** Соединяют резервуар калибровочного объема с портом для ввода образца газоадсорбционного аппарата, открывают клапан или кран, и создают в резервуаре разрежение ниже 2,7 Па (20 мкм рт.ст.). Продолжат откачивание в течение еще одного часа. Перекрывают вакуум и отмечают, происходит увеличение давления или нет. Давление должно оставаться ниже 2,7 Па (20 мкм рт.ст.), со скоростью увеличения менее 0,04 Па (0,3 мкм рт.ст.) в минуту. Достигнув такой скорости, закрывают клапан или кран, чтобы поддержать вакуум в пределах резервуара калибровочного объема.

**6.10** Оставляют герметично закрытый резервуар калибровочного объема под вакуумом. Погружают резервуар в сосуд Дьюара (или другой изолирующий контейнер) и плотно набивают сосуд колотым влажным льдом. На лед помещают изоляционную крышку. Начинают анализ с заданных относительных давлений, составляющих 0,025; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 and  $0,25p/p_0$ . Для расчетов используют массу 1 г и давление  $p_0$  равное 101,325 кПа (760 мм рт.ст.).

По окончании измерений в точке  $0,25p/p_0$  открывают клапан или кран резервуара (4.8) и завершают анализ.

**6.11** Оценивают “адсорбированные объемы”. В идеале первая точка при  $0,025p/p_0$  должна показывать нулевой объем. Все другие точки должны быть в пределах  $\pm 1\%$  от объема газа  $V$ , вычисленного по следующей формуле:

$$V = \left( \frac{p}{101,325} \right) V_R = \left( \frac{p}{p_0} \right) \left( \frac{p_0}{101,325} \right) V_R$$

где

$p$  и  $p_0$  выражаются в кПа;

$p/p_0$  относительное давление, при котором была фактически уравновешена точка;

$V_R$  внутренний объем резервуара (4.8) (по определению в 6.8).

**6.12** Успешное завершение серии испытаний указывает на то, что газовый аппарат удовлетворяет основным требованиям к адсорбции на соответствующем уровне разрежения, компенсации на погрешность свободного пространства, линейности и точности измерения газообразного азота.

## 7 Подготовка аппарата

**7.1** Присоединяют чистую адсорбционную ячейку (4.2) к системе дегазации аппарата (4.1), и нагревают до  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  с помощью нагревательной рубашки (4.7) в течение 0,5 ч при давлении ниже 2,7 Па (20 мкм рт.ст.), или держат в токе азота. Погружают стеклянную палочку в корпус адсорбционной ячейки, если рекомендуется изготовителем аппарата, чтобы уменьшить мертвый объем

**7.2** Снимают нагревательную рубашку, дают адсорбционной ячейке остыть до комнатной температуры и заполняют, предпочтительно, гелием (5.5) или азотом (5.4), до атмосферного давления. Отсоединяют адсорбционную ячейку от системы дегазации, закрывают ее, взвешивают с точностью до 0,1 мг и записывают массу,  $m_1$ .



**7.3** Взвешивают и помещают в ячейку образец материала для испытания, так чтобы в ячейке содержалось материала, эквивалентного поверхности от 20 м<sup>2</sup> до 50 м<sup>2</sup>. Моют отделение ячейки для образца с помощью средства (ершика) для мытья трубок. Можно поместить стеклянную палочку в трубку адсорбционной ячейки для образца, если рекомендуется изготовителем аппарата.

**7.4** Соединяют адсорбционную ячейку с системой дегазации и открывают вакуумный кран.

**7.5** Помещают нагревательную рубашку (4.7) вокруг адсорбционной ячейки и дегазируют образец в соответствии с таблицей Раздела 3. Чтобы убедиться, что получено и поддерживается давление меньше 1,35 Па (10 мкм рт.ст.), периодически проверяют вакуум с помощью вакуумметра (4.3). Дегазировать наполнители также можно в токе азота.

Время дегазации может значительно меняться в зависимости от образца, поэтому рекомендуется целесообразный запас времени.

**7.6** Снимают нагревательную рубашку и дают адсорбционной ячейке охладиться до комнатной температуры. Снова заполняют адсорбционную ячейку гелием или азотом (тем же газом, который использовали в 7.2) до атмосферного давления, отсоединяют ячейку от системы дегазации, закрывают ее, взвешивают с точностью до 0,1 мг и записывают массу,  $m_2$ .

**ПРИМЕЧАНИЕ** Важно использовать тот же самый газ для взвешивания пустой и заполненной материалом адсорбционной ячейки. Непостоянное использование гелия может ввести погрешность взвешивания порядка 1 мг на см<sup>3</sup> ячейки.

**7.7** Рассчитывают массу испытуемого образца следующим образом:

$$m_0 = m_2 - m_1$$

где

$m_0$  масса испытуемого образца, в г;

$m_2$  масса адсорбционной ячейки, стеклянной палочки, крышки и испытуемого образца (см. 7.6);

$m_1$  масса адсорбционной ячейки, стеклянной палочки и крышки (см. 7.2).

## 8 Методика измерения

**8.1** Поскольку большинство операций ведутся автоматически, важно внимательно ознакомиться с процедурами и строго следовать рабочим инструкциям.

**8.2** Определяют давление насыщения ванны с жидким азотом. На это давление ( $p_0$ ) влияет чистота жидкого азота и давление окружающей среды. Просто предположить, что давление  $p_0$  на 2 кПа выше барометрического давления будет недостаточно, поскольку примеси, растворенные в жидком азоте обычно вызывают увеличение температуры в ванне, при соответствующем увеличении давления насыщения от 1,4 кПа до 2,7 кПа (от 10 мм рт.ст. до 20 мм рт.ст.).

**8.3** Соединяют адсорбционную ячейку, содержащую дегазированный испытуемый образец, с анализатором площади поверхности.

**8.4** Начинают эксперимент. Прибор должен выполнить следующие этапы:

- испытание на герметичность, чтобы обеспечить отсутствие утечек в соединениях между адсорбционной ячейкой и прибором после приложения вакуума;
- расчет и измерения в адсорбционной ячейке, последовательных объемов чистого азота, требующегося для достижения выбранных значений относительных давлений.

**8.5** Имеется два способа определения относительных давлений, которые нужно использовать в приборе.

- a) Метод А: Относительные давления, или ряд точек данных в пределах данного диапазона относительных давлений, для использования в испытании выбирает оператор. Объем  $V_{\text{ads}}$ , адсорбированный в каждой из этих точек, измеряют и строят изотерму адсорбции (кривую, полученную соединением точек, соответствующих их относительным давлениям). Относительные давления для расчета выбирает оператор по построенной изотерме адсорбции.

ПРИМЕЧАНИЕ Изотерма адсорбции с большим числом точек данных является более точной, но измерения займут больше времени.

- b) Метод В: Выбирают относительные давления (обычно от 5 до 10 точек) и измеряют объем адсорбции  $V_{\text{ads}}$ , который будет использован в расчетах. Затем процедура уравнивания нужна для того, чтобы как можно ближе подойти к этим значениям. Например, их можно выбрать на равном расстоянии друг от друга.

Независимо от методики необходимо получить минимум пять точек в диапазоне от 0,05 до 0,30  $p/p_0$ . Точки данных предпочтительно должны по возможности равномерно располагаться по диапазону в пересчете на  $p/p_0$ .

Диапазон относительного давления от 0,05 до 0,30 является обычным диапазоном для уравнения БЭТ. Однако (см. расчет в 9.4) для образца данного материала оптимальный диапазон может быть более узким. В отсутствии предварительных данных рекомендуется получить более пяти точек данных в диапазоне от 0,05 до 0,30.

## 9 Расчет удельной поверхности с помощью азота

**9.1** Большинство автоматических приборов выполняют необходимые расчеты для выполнения анализа, пользователь должен проверить, чтобы такие вычисления выполнялись в следующей последовательности.

ПРИМЕЧАНИЕ Расчеты, используемые для определения удельной поверхности по адсорбции азота, одинаковы для двух методов, приведенных в 8.5.

**9.2** Для каждого применяемого относительного давления рассчитывают объем азота, поглощенного испытуемым образцом,  $V$ , в  $\text{дм}^3/\text{кг}$  материала, следующим образом:

$$V = \frac{V_{\text{ads}}}{m_0}$$

где

$V_{\text{ads}}$  объем, определенный в 8.5;

$m_0$  масса испытуемого образца, определенная в 7.7.

**9.3** Определяют удельную поверхность материала, используя уравнение Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ), следующим образом:

$$\frac{1}{V \left( \frac{p_0}{p} - 1 \right)} = \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{p}{p_0} + \frac{1}{V_m C}$$

где