

МЕЖДУНАРОДНЫЙ СТАНДАРТ

ISO 11358-2

Второе издание
2014-06-15

Пластмассы. Термогравиметрия (ТГ) полимеров.

Часть 2.

Определение энергии активации

*Plastiques — Thermogravimétrie (TG) des polymères —
Partie 2: Détermination de l'énergie d'activation*

ISO 11358-2:2014

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9089d796-b0ef-49ba-b29f-53e44714a9bd/iso-11358-2-2014>

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



Ссылочный номер
ISO 11358-2:2014(R)

© ISO 2014

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 11358-2:2014

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9089d796-b0ef-49ba-b29f-53e44714a9bd/iso-11358-2-2014>



ДОКУМЕНТ ЗАЩИЩЕН АВТОРСКИМ ПРАВОМ

© ISO 2014

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

Опубликовано в Швейцарии

Содержание

Страница

Предисловие	iv
1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
4 Сущность метода	2
5 Аппаратура	2
6 Калибровка по массе и температуре	2
6.1 Калибровка по массе	2
6.2 Калибровка по температуре	3
7 Образцы для испытания	3
8 Проведение испытания	3
8.1 Общие положения	3
8.2 Неокислительные реакции	3
8.3 Окислительные реакции	3
9 Обработка результатов	3
9.1 Графическое представление	3
9.2 Определение энергии активации	4
10 Прецизионность	5
11 Протокол испытания	5
Библиография	6

Предисловие

ISO (Международная организация по стандартизации) является всемирной федерацией национальных организаций по стандартизации (комитетов-членов ISO). Разработка международных стандартов обычно осуществляется техническими комитетами ISO. Каждый комитет-член, заинтересованный в деятельности, для которой был создан технический комитет, имеет право быть представленным в этом комитете. Международные правительственные и неправительственные организации, имеющие связи с ISO, также принимают участие в работах. Что касается стандартизации в области электротехники, то ISO работает в тесном сотрудничестве с Международной электротехнической комиссией (IEC).

Порядок, используемый при разработке этого документа, и его дальнейшее сопровождение описаны в Части 1 Директив ISO/IEC. В частности должны быть отмечены различные утвержденные критерии, необходимые для различных типов документов ISO. Этот документ был разработан в соответствии с правилами Части 2 Директив ISO/IEC (см. www.iso.org/directives).

Следует иметь в виду, что некоторые элементы настоящего международного стандарта могут быть объектом патентных прав. Международная организация по стандартизации не может нести ответственность за идентификацию какого-либо одного или всех патентных прав. Информация о каких-либо патентных правах, определенных в ходе разработки документа будет во введении и/или в списке патентных деклараций ISO (см. www.iso.org/patents).

Любое торговое наименование, используемое в настоящем документе — информация, данная для удобства пользователей, и не означает одобрения.

Любое торговое наименование, используемое в настоящем документе — информация, данная для удобства пользователей, и не означает одобрения.

Настоящий документ был подготовлен Техническим комитетом ISO/TC 61, *Пластмассы*, Подкомитетом SC 5, *Физические и химические свойства*.

Настоящее второе издание отменяет и заменяет первое издание (ISO 11358-2:2005), которое подверглось незначительной переработке. Изменения следующие:

- ограничение термина “энергия активации” для газофазных реакций исключено;
- нормативные ссылки заменены на недатированные;
- термин “чашка” заменен на “тигель” по всему тексту;
- в соответствии с 3.2, для английского языка изменена грамматическая редакция: термин “energy of activation” заменен на “activation energy” (см. 9.2).

ISO 11358 состоит из следующих частей под общим наименованием *Пластмассы. Термогравиметрия (ТГ) полимеров*:

- *Часть 1. Общие принципы*
- *Часть 2. Определение энергии активации*
- *Часть 3. Определение энергии активации с помощью графика Озава-Фридмана и анализ кинетики реакции.*

Пластмассы. Термогравиметрия (ТГ) полимеров.

Часть 2.

Определение энергии активации

1 Область применения

Настоящая часть стандарта ISO 11358 устанавливает метод определения энергии активации, E_a , в формуле Аррениуса для процесса термического (термоокислительного) разложения полимеров с применением термогравиметрии. Метод применим только для одностадийных процессов. Для многостадийных процессов метод применим в том случае, если они состоят из четко разделенных одностадийных реакций.

2 Нормативные ссылки

Следующие документы целиком или частично являются нормативными ссылками в настоящем стандарте и являются необходимыми для его применения. Для датированных ссылок применяется только приведенное здесь издание. Для недатированных ссылок применяется последнее издание документа (включая любые поправки).

ISO 11358-1, Пластмассы. Термогравиметрия (ТГ) полимеров. Часть 1. Общие принципы

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины и определения, приведенные в ISO 11358-1, а также следующие:

3.1

Формула Аррениуса

Arrhenius formula

формула, отражающая зависимость константы скорости реакции от температуры

ПРИМЕЧАНИЕ Константа скорости реакции, k , описывается формулой Аррениуса следующим образом:

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

где

R газовая постоянная (= 8,314 Дж · К⁻¹ · моль⁻¹);

T абсолютная температура в градусах Кельвина (К);

A предэкспоненциальный множитель, в обратных секундах (с⁻¹);

E_a энергия активации, в Дж · моль⁻¹;

k константа скорости реакции (= da/dt), в обратных секундах (с⁻¹).

3.2
энергии активации
activation energy

E_a
энергия, превышающая энергию основного состояния, которая должна быть добавлена к атомной или молекулярной системе, чтобы мог произойти конкретный процесс

ПРИМЕЧАНИЕ Выражают в Дж · моль⁻¹.

3.3
степень превращения
degree of conversion

α
масса продуктов реакции, присутствующих в конкретный момент времени и при конкретной температуре в процессе реакции, отнесенная к массе продуктов в конце реакции

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Степень превращения определяют по формуле

$$\alpha = (M_i - M_t) / (M_i - M_f)$$

где

M_i исходная масса, в миллиграммах;

M_t масса образца в конкретный момент времени при конкретной температуре, в миллиграммах;

M_f масса образца в конце реакции, в миллиграммах.

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

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

4 Сущность метода

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

5 Аппаратура

См. ISO 11358-1.

6 Калибровка по массе и температуре

6.1 Калибровка по массе

См. ISO 11358-1.

6.2 Калибровка по температуре

См. ISO 11358-1.

7 Образцы для испытания

Образцы для испытания могут быть в виде порошка, гранул, флексов, нитей или пленки. При необходимости образцы для испытания готовят путем резки материала до размера, соответствующего прибору (см. ISO 11358-1). Частицы малого размера, т.е. имеющие высокое соотношение площади поверхности и объема, являются предпочтительными. Для уменьшения размера частиц можно использовать измельчение в мельнице с жидким азотом.

8 Проведение испытания

8.1 Общие положения

См. ISO 11358-1.

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

Для повышения точности определения записывают массу пустого тигля, который нагревают в тех же атмосферных условиях, при тех же скоростях потока газа и нагрева, которые будут использоваться при испытании образца. Если в процессе испытания происходит изменение массы пустого тигля (которое обычно связывают с выталкивающей силой), вычитают кривую, полученную для пустого тигля, из кривой, полученной для испытуемого образца, и получают скорректированную кривую ТГ для образца. Испытание повторяют для всех скоростей нагрева. Скорректированные кривые используют для анализа результат.

ПРИМЕЧАНИЕ Предпочтительно использовать образцы массой менее 10 мг и скорости нагрева менее $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$. Для образцов массой более 10 мг и скоростей нагрева более $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$, температура образца может не соответствовать требуемому температурному профилю.

8.2 Неокислительные реакции

Если необходимо, во время испытания для предотвращения окисления образца поддерживают атмосферу инертного газа (например, азота). Для создания инертной атмосферы используют только очищенный газ (чистотой не менее 99,95 %).

8.3 Окислительные реакции

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

9 Обработка результатов

9.1 Графическое представление

Полученные термогравиметрические данные представляют в виде кривой зависимости изменения массы или изменения массы в процентах от температуры. Характеристические температуры определяют из кривой ТГ в соответствии с ISO 11358-1.

9.2 Определение энергии активации

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

Для данной степени превращения, α , определяют по ТГ кривым абсолютные температуры для каждой скорости нагрева, β . Повторяют определение для других степеней превращения. Типичные кривые показаны на [Рисунке 1](#).

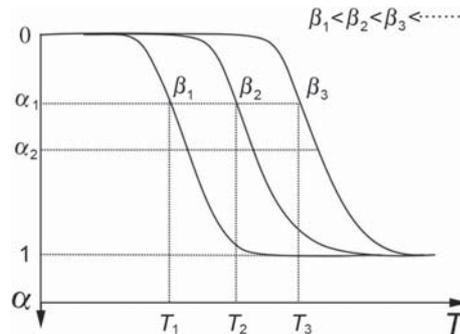


Рисунок 1— Определение абсолютной температуры для данной степени превращения и скорости нагревания

Приближенное соотношение, приведенное в Формуле (1) было получено Осава и позднее Флинном и Воллом (см. ссылки [1] и [2] в Библиографии) и используется для определения энергии активации, E_a .

$$\log \beta + 0,4567(E_a / RT) = \text{constant} \quad \text{ISO 11358-2:2014} \quad (1)$$

где E_a and R — энергия активации и газовая постоянная ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$), соответственно.

Для скоростей нагрева $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots$, и температур T_1, T_2, T_3, \dots , получают Формулу (2) для данной степени превращения, α_1 :

$$\log \beta_1 + 0,4567(E_a / RT_1) = \log \beta_2 + 0,4567(E_a / RT_2) = \log \beta_3 + 0,4567(E_a / RT_3) \quad (2)$$

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

ПРИМЕЧАНИЕ 1: Указанный метод не пригоден для очень высоких степеней превращения.

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

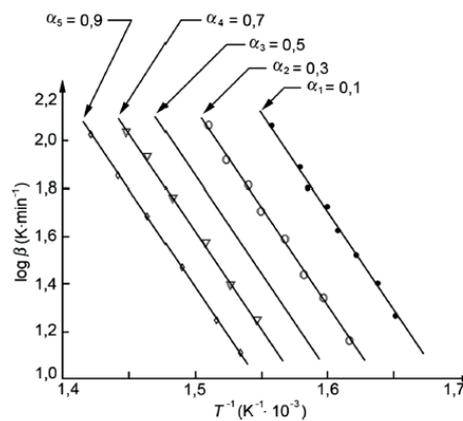


Рисунок 2— Зависимость скорости нагрева от величины, обратной абсолютной температуре.

10 Прецизионность

См. ссылку [3] в Библиографии.

11 Протокол испытания

В протоколе испытания указывают следующую информацию:

- a) ссылку на данную часть ISO 11358, т.е. ISO 11358-2:2014;
- b) информацию, необходимую для полной идентификации испытанного материала;
- c) форму и размеры (если это возможно) образца для испытания;
- d) массу образца для испытания;
- e) условия кондиционирования образца перед испытанием;
- f) размеры и материал тигля для образца;
- g) использованную атмосферу и скорость потока газа;
- h) использованные скорости нагрева;
- i) эталонный материал, использованный для калибровки по температуре;
- j) энергию активации, определенную с использованием формулы, приведенной в Примечании 1 к [3.1](#) или Формулы (1);
- k) любые наблюдения, касающиеся оборудования, условий испытания или поведения образца;
- l) дату испытания.

Библиография

- [1] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1965, 38 p. 1881
- [2] FLYNN J.H., WALL L.A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *J. Polym. Sci.* 1966, 4 p. 323
- [3] ANDERSON H.L., KEMMLER A., HOHNE G.W.H., KELDT K., STREY R. Round robin test on the kinetic evaluation of a complex solid state reaction from 13 European laboratories — Part 1: Kinetics TG-analysis. *Thermochim. Acta.* 1999, 332 p. 33

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 11358-2:2014](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9089d796-b0ef-49ba-b29f-53e44714a9bd/iso-11358-2-2014)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9089d796-b0ef-49ba-b29f-53e44714a9bd/iso-11358-2-2014>