



中华人民共和国国家标准

GB/T 19466.2—2004/ISO 11357-2:1999

塑料 差示扫描量热法(DSC) 第2部分:玻璃化转变温度的测定

Plastics—Differential scanning calorimetry(DSC)—
Part 2:Determination of glass transition temperature

(ISO 11357-2:1999, IDT)

2004-03-15 发布

2004-12-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

GB/T 19466《塑料 差示扫描量热法(DSC)》分为7个部分:

- 第1部分:通则;
- 第2部分:玻璃化转变温度的测定;
- 第3部分:熔融和结晶温度及热焓的测定;
- 第4部分:比热容的测定;
- 第5部分:聚合温度和/或时间及聚合动力学的测定;
- 第6部分:氧化诱导时间的测定;
- 第7部分:结晶动力学测定。

本部分为GB/T 19466的第2部分。

本部分等同采用ISO 11357-2:1999《塑料 差示扫描量热法(DSC) 第2部分:玻璃化转变温度的测定》。

本部分等同翻译ISO 11357-2:1999。

为便于使用,本部分做了下列编辑性修改。

- a) “本国际标准”一词改为“本标准”;
- b) 删除了国际标准的前言;
- c) 把规范性引用文件所列的国际标准换成对应的、被我国等同采用制(修)订的国家标准。并删除了正文中未引用的ISO 472;
- d) 为指导使用,在图1的左、右两部分增加了“A”、“B”标识符号;
- e) 增加了资料性附录A以便使用时参考;
- f) 参考文献不再作为附录,而是作为与附录不同的要素。

本部分的附录A为资料性附录。

本部分由中国石油和化学工业协会提出。

本部分由全国塑料标准化技术委员会通用方法和产品分会(TC15/SC4)归口。

本部分负责起草单位:中国石油天然气股份有限公司大庆石化分公司研究院。

本部分参加起草单位:中国石油化工股份有限公司北京燕山石化树脂应用研究所、中蓝晨光化工研究院、德国耐驰仪器制造有限公司上海代表处、梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司、中国石油化工股份有限公司北京燕山石化研究院、中国石油化工股份有限公司齐鲁石化树脂加工应用研究所、中国石油化工股份有限公司北京化工研究院、天津联合化学有限公司、中国石油天然气股份有限公司辽阳石化分公司烯烃厂、中国石油化工股份有限公司茂名乙烯公司、上海精密科学仪器有限公司。

本部分主要起草人:张立军、包世星、赵平、王刚、王伟众。

本部分为首次制定。

塑料 差示扫描量热法(DSC)

第2部分:玻璃化转变温度的测定

警告—使用本标准的这部分时,可能会涉及有危险的材料、操作和设备。本标准不涉及与使用有关的所有安全问题的解决办法。本标准的使用者有责任在使用前规定适当的保障人身安全的措施并确定这些规章制度的适用性。

1 范围

GB/T 19466.2 的本部分规定了测定无定形聚合物和半结晶聚合物玻璃化转变特征温度的方法。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 19466 本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 19466.1—2004 塑料 差示扫描量热法(DSC) 第1部分:通则(idt ISO 11357-1:1997)

3 术语和定义

GB/T 19466.1 确立的以及下列术语和定义适用于本部分。

3.1

玻璃化转变 glass transition

无定形聚合物或半结晶聚合物中的无定形区域从粘流态或橡胶态到硬的、相对脆的玻璃态的一种可逆变化。

3.2

玻璃化转变温度 glass transition temperature

发生玻璃化转变的温度范围的近似中点的温度。

注:根据材料的特性及选择的试验方法和测试条件的不同,玻璃化转变温度(T_g)可能和材料已知的 T_g 值不同。

3.3 玻璃化转变的特征温度(见图 1)

3.3.1

外推起始温度 T_{on} extrapolated onset temperature

由曲线低温侧的初始基线外推与曲线拐点处切线的交点。

3.3.2

外推终止温度 T_{en} extrapolated end temperature

由曲线高温侧的初始基线外推与曲线拐点处切线的交点。

3.3.3

中点温度 T_m midpoint temperature

与两条外推基线距离相等的线与曲线的交点。

注:下标中的“g”表示“玻璃化转变”。

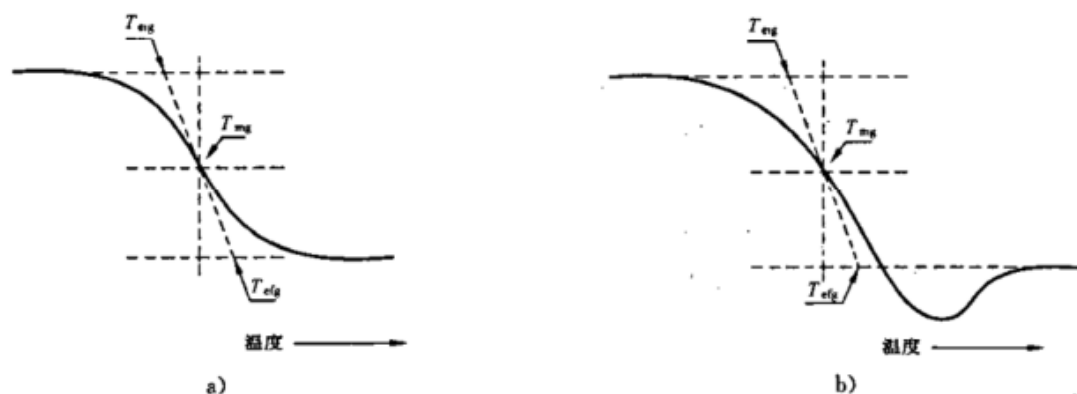


图1 玻璃化转变特征温度示例

4 原理

见 GB/T 19466.1—2004 第 4 章。

测量材料的比热容随温度的变化,并由所得的曲线确定玻璃化转变特征温度。

5 仪器和材料

见 GB/T 19466.1—2004 第 5 章。

6 试样

见 GB/T 19466.1—2004 第 6 章。

7 试验条件和试样状态调节

见 GB/T 19466.1—2004 第 7 章。

8 校准

见 GB/T 19466.1—2004 第 8 章。

9 操作步骤

9.1 打开仪器

见 GB/T 19466.1—2004 中 9.1。

使用与校准仪器相同的清洁气体及流速。气体和流速有任何变化,都需要重新校准。一般采用:氮气(分析级),流速 50 mL/min($1 \pm 10\%$)。经有关双方的同意,可以采用其他惰性气体和流速。

调节灵敏度,以使曲线上转变区域(或阶段)的垂直高度的差至少为记录器满刻度读数的 10%(现在的仪器不需要这种调节)。

9.2 将试样放在样品皿内

见 GB/T 19466.1—2004 中 9.2。

称量试样,精确到 0.1 mg。除非材料标准另有规定,试样量采用 5 mg 至 20 mg。对于半结晶材料,使用接近上限的试样量。

样品皿的底部应平整,且皿和试样支持器之间接触良好。这对获得好的数据是至关重要的。

不能用手直接处理试样或样品皿,要用镊子或戴手套处理试样。

9.3 把样品皿放入仪器内

见 GB/T 19466.1—2004 中 9.3。

9.4 温度扫描

9.4.1 在开始升温操作之前,用氮气预先清洁 5 min。

9.4.2 以 20℃/min 的速率开始升温并记录。将试样皿加热到足够高的温度,以消除试验材料以前的热历史。

样品和试样的热历史及形态对聚合物的 DSC 测试结果有较大影响。进行预热循环并进行第二次升温扫描(见 GB/T 19466.1—2004 附录 B)测量是非常重要的。若材料是反应性的或希望评定预处理前试样的性能时,取第一次热循环时的数据。试验报告中应记录与标准步骤的差别。

9.4.3 保持温度 5 min。

9.4.4 将温度骤冷到比预期的玻璃化转变温度低约 50℃。

9.4.5 保持温度 5 min。

9.4.6 以 20℃/min 的速率进行第 2 次升温并记录,加热到比外推终止温度 T_{efg} 高约 30℃。

注:经有关双方同意,可以采用其他升温或降温速率。特别是,高的扫描速率使记录的转变有高的灵敏度,另一方面,低的扫描速度能提供较好的分辨能力。选择适当的速率对观察细微的转变是重要的。

9.4.7 将仪器冷却到室温,取出试样皿,观察试样皿是否变形或试样是否溢出。

9.4.8 重新称量皿和试样,精确到 ± 0.1 mg。

9.4.9 如有任何质量损失,应怀疑发生了化学变化,打开皿并检查试样。如果试样已降解,舍弃此试验结果,选择较低的上限温度重新试验。

变形的样品皿不能再用于其他试验。

如果在测试过程中有试样溢出,应清理样品支持器组件。清理按照仪器制造商的说明书进行,并用至少一种标准样品进行温度和能量的校准,确认仪器有效。

9.4.10 按仪器制造商的说明处理数据。

9.4.11 应由使用者决定重复试验。

10 结果表示

转变温度的测定曲线如图 1 所示。通常两条基线不是平行的。在这种情况下, T_{mg} 就是两条外推基线间的中线与曲线的交点。

也可以把测定的拐点本身作为玻璃化转变特征温度 T_g 。它可通过测定微分 DSC 信号最大值或转变区域斜率最大处对应的温度而得到。

若 DSC 曲线出现图 1 中 b) 曲线的情况,确定玻璃化转变温度的方法是相同的。

11 精密度

由于未获得足够的实验室间的数据,本试验方法的精密度尚未知道。在获得这些实验室间数据后,下个版本将增加精密度的说明。

附录 A 给出了制标工作组对三种材料测得的数据,仅供参考。

12 试验报告

见 GB/T 19466.1—2004 第 10 章。

其中试验结果的第 1 项应包括下列内容:

——玻璃化转变的特征温度 T_{eg} 、 T_{efg} 和 T_{mg} 值,℃,修约到整数位。

尽管玻璃化转变温度 T_g 应对应于 T_{mg} 。但应用最多的是 T_{eg} ,也是比较有意义的,也常将其作为 T_g 。必须强调,当说明玻璃化转变温度时,应报告 T_{eg} 、 T_{efg} 和 T_{mg} 的值。

附录 A

(资料性附录)

PS、HIPS 和 ABS 测定结果精密度

制标工作组用 PS、HIPS 和 ABS 样品在 10 个实验室之间进行了室间重复试验,并分别对玻璃化转变温度的 T_{dg} 、 T_{mg} 和 T_{dg} 进行了精密度计算,见表 A.1、表 A.2 和表 A.3。

表 A.1 PS 精密度结果

试验条件		精密度结果	$T_{\text{dg}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{mg}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{dg}}/^{\circ}\text{C}$
试样质量/mg	升温速率/($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)				
10	20	平均值 $\bar{Y}$	96.8	101.8	105.6
		重复性 r	1.717	2.783	1.141
		再现性 R	4.787	3.317	6.609

表 A.2 HIPS 精密度结果

试验条件		精密度结果	$T_{\text{dg}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{mg}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{dg}}/^{\circ}\text{C}$
试样质量/mg	升温速率/($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)				
10	20	平均值 $\bar{Y}$	102.2	106.1	109.3
		重复性 r	2.116	1.755	2.058
		再现性 R	2.507	3.513	4.522

表 A.3 ABS 精密度结果

试验条件		精密度结果	$T_{\text{dg}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{mg}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{dg}}/^{\circ}\text{C}$
试样质量/mg	升温速率/($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)				
10	20	平均值 $\bar{Y}$	104.8	109.9	113.3
		重复性 r	3.201	2.615	3.974
		再现性 R	5.725	2.968	6.436

参 考 文 献

- [1] Turi, E. A. , Thermal characterization of polymeric materials, 2 nd. , Academic Press, 1996
 - [2] Wunderlich, B. , Thermal analysis, Academic Press, 1990.
 - [3] Perez, J. , Physique et mecanique des polymeres amorphes, Technique et Documentation, Edition Lavoisier(Paris), 1992.
 - [4] Nakamura, S. , et al. , Thermal analysis of polymer samples by a round robin method-1: Reproducibility of melting, crystallization and glass transition temperatures, Thermochimica Acta, 136 (1988), pp. 163-178.
 - [5] Hatakeyama, T. , and Quinn, F. X. , Thermal analysis, Fundamentals and applications to polymer science, John Wiley & Sons, 1994.
 - [6] Assignment of the glass transition, ASTM research report, 1994.
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准

塑料 差示扫描量热法(DSC)

第2部分:玻璃化转变温度的测定

GB/T 19466.2—2004/ISO 11357-2:1999

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号

邮政编码:100045

网址 www.bzchs.com

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 12 千字

2004年8月第一版 2004年8月第一次印刷

*



GB/T 19466.2-2004

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533