



中华人民共和国国家标准

GB/T 1033.2—2010

塑料 非泡沫塑料密度的测定 第2部分：密度梯度柱法

Plastics—Methods for determining the density of non-cellular plastics—
Part 2: Density gradient column method

(ISO 1183-2:2004, MOD)

2010-09-26 发布

2011-08-01 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 1033《塑料 非泡沫塑料密度的测定》分为以下三个部分：

- 第1部分：浸渍法、液体比重瓶法和滴定法；
- 第2部分：密度梯度柱法；
- 第3部分：气体比重瓶法。

本部分为 GB/T 1033 的第2部分。

本部分重新起草修改采用 ISO 1183-2:2004《塑料 测定非泡沫塑料密度的方法 第2部分：密度梯度柱法》(英文版)。

本部分与 ISO 1183-2:2004 的技术差异及其原因如下：

- 把“规范性引用文件”一章所列的国际标准分别用采用该文件的我国国家标准代替。并在引用文件中增加了 GB/T 6379.2—2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分 确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法(ISO 5725-2:1994, IDT)；
 - 增加了“密度梯度柱”的定义；
 - 将 ISO 1183-2:2004 中浮子大小的规定由“直径不大于 5 mm”改为“直径不大于 8 mm”；
 - 密度的计算明确了对精度的要求；
 - 增加了精密度部分；
 - 增加了“附录 C(资料性附录) GB/T 1033 的本部分与 GB/T 1033—1986 中 D 法的差异”。
- 为了便于使用,本部分对 ISO 1183-2:2004 进行了下列编辑性修改：
- 删除了 ISO 1183-2:2004 的前言；
 - 根据我国标准编写规格,将英文原文的附录 B 改为本标准的附录 A,英文原文的附录 A 改为本标准的附录 B；
 - 根据我国标准编写规则,将规范性引用文件中的 GB 3102.3—1993 放入参考文献中。

本部分的附录 A、附录 B 以及附录 C 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塑料树脂通用方法和产品分会(SAC/TC 15/SC 4)归口。

本部分负责起草单位：国家化学建筑材料测试中心(材料测试部)。

本部分参加起草单位：中国石化北京燕山分公司树脂应用研究所、国家合成树脂质量监督检验中心、中蓝晨光化工研究院有限公司、国家石化有机原料合成树脂质量监督检验中心、中国石化上海石化股份有限公司质检中心、中国石化齐鲁分公司研究院、中国石化齐鲁分公司塑料厂、石油化工研究院大庆化工研究中心、中国石油大庆石化公司塑料厂、中国石油吉林石化公司研究院、中国石油吉林石化分公司聚乙烯厂、中国石油辽阳石化分公司烯烃厂、中国石油独山子石化公司乙烯厂、上海赛科石油化工有限责任公司、中海壳牌石油化工有限公司、中国石化茂名分公司、中国石油兰州石化公司。

本部分主要起草人：桂华、者东梅、胡孝义、陈宏愿、王超先、赵平。

塑料 非泡沫塑料密度的测定
第2部分：密度梯度柱法

警告：本部分的应用可能会涉及到一些危险的材料、操作或设备。本部分没有针对可能存在的有关应用的全部安全问题做出说明。本部分的使用者有责任在使用前建立适用于本部分的安全健康条款并确定本部分的使用规范。

1 范围

GB/T 1033 的本部分规定了用密度梯度柱测定非泡沫塑料密度的方法。

本部分适用于模塑或挤出的无孔非泡沫塑料固体颗粒。

注：密度通常用来考查塑料材料的物理结构或组成的变化，也用来评价样品或试样的均一性。塑料材料的密度通常也与试样的制备方法密切相关，这种情况下，试样制备的详细方法应包含在材料的相关规范中。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 1033 的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 1033.1—2008 塑料 非泡沫塑料密度的测定 第1部分：浸渍法、液体比重瓶法和滴定法 (ISO 1183-1:2004, IDT)

GB/T 2035—2008 塑料术语及其定义 (ISO 472:1999, IDT)

GB/T 2918—1998 塑料试样状态调节和试验的标准环境 (idt ISO 291:1997)

GB/T 6379.2—2004 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法 (ISO 5725-2:1994, IDT)

3 术语和定义

GB/T 2035—2008 中确立的以及下列术语和定义适用于本部分。

3.1

密度 density

ρ

试样的质量 m 与其在温度 t 时的体积之比，以 kg/m^3 、 kg/dm^3 (g/cm^3) 或 kg/L (mg/mL) 为单位。

注：根据 GB 3102.3—1993 对以下术语进行明确说明，见表1。

表1 密度术语

术 语	符 号	公 式	单 位
密度	ρ	m/V	kg/m^3 kg/dm^3 (g/cm^3) kg/L (g/mL)
比体积	v	$V/m (=1/\rho)$	m^3/kg dm^3/kg (cm^3/g) L/kg (mL/g)
注：比体积是温度 t 时单位质量物质所占有的体积。			

3.2

密度梯度柱 density gradient column

由两种液体组成的、密度从顶部到底部在一定范围内均匀提高的液体柱。

4 状态调节

状态调节和试验应符合 GB/T 2918—1998 或材料相关规范的规定。通常,测试前不需要将样品调节到恒定的测试温度,因为测试本身是在恒定的温度下进行的。

如果测试过程中试样的密度发生变化,且变化范围超过了密度测量所要求的精度,则试样在测试之前应按材料的相关标准规定进行状态调节。如果研究密度随时间或大气环境条件的变化是测试的主要目的,试样应按材料的相关规范的要求进行状态调节。如果没有相关规范,则应按相关各方认可的条件对试样进行状态调节。

5 方法

5.1 仪器

5.1.1 密度梯度柱,直径不小于 40 mm,顶端有一个盖子。液体柱的高度应与所需的精度相匹配,刻度间隔一般为 1 mm。

5.1.2 液体恒温浴,根据灵敏度的要求(参见附录 A),控温精度为 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.1.3 经校准的玻璃浮子,覆盖整个测试量程并在量程范围内均匀分布。

注:这些浮子可从被认可的单位购买或按 5.4.1 中所描述的方法进行制备。

5.1.4 天平,精度为 0.1 mg。

5.1.5 虹吸管或毛细填充管组合,用于向梯度柱(5.1.1)或其他适宜的装置中注入密度梯度液,如图 A.1 或图 A.2 所示。

5.2 浸渍液

由两种密度不同的可互溶的液体制备,若使用纯液体,应为刚蒸馏过的液体。常用液体体系的密度参见附录 B。

在测试过程中浸渍液不应影响试样。

混合液的制备详见 5.4.1.2。

5.3 试样

试样应为从被测材料上切出的形状容易辨认的小粒,控制试样的大小以确保其中心位置容易确定。

当从较大的样品中切取试样时,应确保材料的物理参数不因产生过多的热量而发生变化。试样表面应光滑,无凹陷,从而避免因试样表面有气泡存留而产生误差。

注:通常试样的直径小于 5 mm。

5.4 测试步骤

5.4.1 玻璃浮子的制备和校准

5.4.1.1 玻璃浮子(5.1.3)应为采用任何便利方法制得的、直径不大于 8 mm 且经过充分退火的近似球形物。

5.4.1.2 制备某一密度范围的玻璃浮子,需准备一系列 500 mL 左右由两种浸渍液(5.2)按不同比例配制的混合液。混合液的密度范围应覆盖密度梯度柱(5.1.1)所测密度的整个范围,在室温条件下将浮子轻轻放入到这些混合液中。

选取适宜的玻璃浮子并按下列步骤进行调整使其与相应的混合液的密度近似匹配:

- 在玻璃板上用粒径小于 $38\text{ }\mu\text{m}$ (400 目)的碳化硅的稀浆液或其他适宜的擦拭剂打磨玻璃浮子。
- 用氢氟酸刻蚀玻璃浮子。

5.4.1.3 确定以上得到的每一个玻璃浮子的精确密度。将浮子轻放到置于液体恒温浴(5.1.2)中的混合液(5.2)中,液体恒温浴的温度($t\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$)为密度梯度柱的使用温度(23 °C或 27 °C)。如果浮子下沉,加入两种液体中较重的液体(相反如果浮子上浮,加入较轻的液体)然后轻轻地搅拌使混合液均匀。搅拌均匀后观察浮子在混合液中是否稳定不动。如果浮子向上或向下移动,则按上述步骤再次调节混合液的密度,直到浮子可以静止至少 30 min 为止。

5.4.1.4 当浮子达到平衡时混合液的密度记为该浮子的密度,该混合液的密度用 GB/T 1033.1—2008 中的液体比重瓶法(方法 B)或其他适宜的方法确定。每个浮子的密度应精确到 0.000 1 g/cm³。必要时按 GB/T 1033.1—2008 中的第 6 章对浮力进行校准。

注:校准的玻璃浮子也可从被认可的供应商处购买。

5.4.2 密度梯度柱的配制

本部分不详细说明密度梯度柱的配制方法,附录 B 给出了两种参考方法。

5.4.3 密度的测定

用配制密度梯度柱时所用的轻液将 3 个试样进行润湿,而后将试样依次轻轻地放入梯度柱中。试样在梯度柱中达到稳定需要 10 min 或更长时间,厚度小于 0.05 mm 的薄膜试样需要至少 1.5 h 才能达到平衡。薄膜试样建议几小时后应复查一下薄膜试样的位置。

注 1:测试过程中试样表面有气泡是产生误差的最常见的原因之一。

注 2:在梯度柱上施以真空或用一根细铁丝小心地去除试样表面的气泡。

以前测试留在梯度柱中的试样可以用一个铁丝网做的篮子以极慢的速度在不破坏其密度梯度的情况下打捞出来。清干净后,篮子再缓慢放回到梯度柱的底部。需强调的是,为了不破坏密度梯度,这一步骤应以极慢的速度(约 10 mm/min)进行。为方便打捞可以使用一种计时马达,打捞之后应对密度梯度柱进行校准后再使用。

5.4.4 计算

试样的密度可以由曲线法或者根据试样在梯度柱中的位置用计算法得出:

a) 曲线法

绘制浮子密度(ρ)-浮子高度(H)曲线,图要足够大以确保曲线中的点所对应的坐标值可以精确到 $\pm 0.000\text{ }1\text{ g/cm}^3$ 和 $\pm 1\text{ mm}$ 。然后在曲线上找出试样的高度值,根据试样的高度找到对应的密度值。

b) 计算法

按式(1)用内插法计算每一个试样的密度 $\rho_{i,x}$:

$$\rho_{i,x} = \rho_{F1} + \frac{(x-y) \times (\rho_{F2} - \rho_{F1})}{z-y} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ_{F2} 和 ρ_{F1} ——紧邻试样下端和上端两个浮子的密度;

x ——试样距某一基准水平面的垂直距离;

y 和 z ——密度为 ρ_{F1} 和 ρ_{F2} 的两个浮子距该基准水平面的垂直距离。

注 1:计算法不能显示出校准误差,只能用曲线法检测出来这些误差。只有相关密度范围内校准为线性时,才可以使用方法 b)。

注 2:两种方法得出的密度都应精确到 0.000 1 g/cm³。

如果每个浮子的位置与其密度不呈线性关系,试样的密度可采用二阶方程曲线内插法求得。

必要时,浮力的校准可参考 GB/T 1033.1—2008 中第 6 章进行。

6 精密度

对密度范围在 0.916 4 g/cm³~0.962 8 g/cm³ 的 8 种聚乙烯树脂所做的密度梯度柱法测定材料密度的精密度实验进行结果分析,分别得出异丙醇-水或乙醇-水两种体系的重复性限和再现性限,见表 2 和表 3。

表 2 密度梯度柱法测定聚乙烯树脂密度的精密度实验结果(乙醇-水体系)

聚乙烯树脂样品	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
有效实验室数	13	14	17	17	18	21	17	17
总平均值的估计(m)/ (g/cm^3)	0.916 40	0.921 00	0.921 66	0.922 91	0.939 07	0.951 14	0.960 81	0.962 82
重复性标准差(S_r)	5.5×10^{-5}	9.0×10^{-5}	5.2×10^{-5}	7.3×10^{-5}	2.6×10^{-4}	2.2×10^{-4}	1.8×10^{-4}	1.9×10^{-4}
重复性限(r)	1.5×10^{-4}	2.5×10^{-4}	1.5×10^{-4}	2.0×10^{-4}	7.3×10^{-4}	6.1×10^{-4}	5.1×10^{-4}	5.2×10^{-4}
再现性标准差(S_R)	4.7×10^{-4}	5.2×10^{-4}	7.0×10^{-4}	5.6×10^{-4}	4.8×10^{-4}	5.6×10^{-4}	6.9×10^{-4}	1.2×10^{-3}
再现性限(R)	1.3×10^{-3}	1.5×10^{-3}	1.9×10^{-3}	1.6×10^{-3}	1.3×10^{-3}	1.6×10^{-3}	1.9×10^{-3}	3.3×10^{-3}

表 3 密度梯度柱法测定聚乙烯树脂密度的精密度实验结果(异丙醇-水体系)

聚乙烯树脂样品	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
有效实验室数	4	6	7	9	7	10	7	7
总平均值的估计(m)/ (g/cm^3)	0.916 34	0.920 83	0.921 61	0.922 87	0.938 96	0.950 95	0.960 42	0.962 96
重复性标准差(S_r)	—	—	—	1.5×10^{-4}	—	2.3×10^{-4}	—	—
重复性限(r)	—	—	—	4.1×10^{-4}	—	6.6×10^{-4}	—	—
再现性标准差(S_R)	—	—	—	6.3×10^{-4}	—	5.5×10^{-4}	—	—
再现性限(R)	—	—	—	1.8×10^{-3}	—	1.5×10^{-3}	—	—

本次精密度实验所得结果只对用于本次试验的相关批次的、特定试验条件下进行试验的 8 种聚乙烯牌号的数据负责。此数据不应简单地作为接受或拒绝某种材料的依据,但对于测试结果根据本结论作出的判定有 95% 正确的可能性。

7 试验报告

试验报告应包含以下信息和内容:

- a) 注明引用 GB/T 1033 的本部分;
- b) 被测材料的全部详细信息,包括试样的制备方法、(可能进行的)预处理;
- c) 使用的浸渍液体系;
- d) 三个试样的单个测试值及其算术平均值,精确到 $0.000\ 1\ \text{g}/\text{cm}^3$;
- e) 试验温度;
- f) 进行的浮力校准详细说明;
- g) 试验日期。

附录 A

(资料性附录)

密度梯度柱的配制

A.1 将密度梯度柱放到液体恒温浴(5.1.2)中,从附录 B 的表中选取合适的浸渍液(5.2)体系。若要求精度为 0.001 g/cm^3 ,液浴的温度应控制在 $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 以内,且整个密度梯度柱的上下密度差应小于 0.2 g/cm^3 (最好小于 0.1 g/cm^3)。若要求精度为 $0.000 1 \text{ g/cm}^3$,液浴的温度应控制在 $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 以内,且整个密度梯度柱的上下密度差应小于 0.02 g/cm^3 (最好小于 0.01 g/cm^3)。梯度柱的最顶端和最底端的数据最好不要使用,且校准区域以外的读数不可取。

配制密度梯度柱的方法很多,下面介绍其中的两种方法,见 A.2 和 A.3。

A.2 方法 1:将两个相同形状和体积的容器按图 A.1 组装。选取一定量的两种液体,要求两种液体都经缓慢加热或施真空而排除了气体,超声波清洗器也是一种较为有效的方法。

将一定量的轻液加入到容器 2 中(总量至少为梯度柱所需浸渍液量的一半,见注 1),打开磁力搅拌,调节搅拌速度使得液面不发生剧烈振动。将同样量的重液加入到容器 1 中,注意不要将空气带入其中,打开容器 2 的阀门,用轻液充满毛细填充管(5.1.5),毛细填充管用来控制液体的流速。向密度梯度柱底部开始缓慢注入液体,直到液面达到梯度柱顶端(注 2)。

使用前应将制好的密度梯度柱放置至少 24 h。

注 1: 用式(A.1)来计算某一时刻容器 2 中液体的密度 ρ_2 :

$$\rho_2 = \rho_{\max} - \frac{2 \times (\rho_{\max} - \rho_{\min}) \times V_1}{V} \quad \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中:

$\rho_{\min}$ ——所配密度范围的下限,其值应比密度梯度柱中最轻的经校准的浮子的密度小 0.01 g/cm^3 。

$\rho_{\max}$ ——所需密度范围的上限,也就是容器 1 中液体的密度。应比密度梯度柱中最重的经校准的浮子的密度大 0.005 g/cm^3 ;

V ——某一时刻密度梯度柱中液体的总体积,单位为立方厘米(cm^3);

V_1 ——容器 1 液体的初始体积,单位为立方厘米(cm^3)。

注 2: 配制一个密度梯度柱可能需要 1 h~1.5 h,有时需要更长时间,取决于密度梯度柱的体积。

A.3 方法 2:按图 A.2 来组装仪器。此方法除以下几个步骤外其他与方法 1 相同:

- 重液放入容器 2,轻液放入容器 1 中;
- 用虹吸管将液体从容器 1 吸入到容器 2,然后再从容器 2 虹吸到密度梯度柱中,与梯度柱相连的虹吸管末端应为毛细填充管,填充管上端有阀门以控制液体流速;
- 浸渍液先虹吸到密度梯度柱顶部,然后顺着密度梯度柱的内壁缓慢流下;
- 计算密度 ρ_2 的方程式见式(A.2):

$$\rho_2 = \rho_{\min} - \frac{2 \times (\rho_{\min} - \rho_{\max}) \times V_1}{V} \quad \dots\dots\dots (\text{A.2})$$

式中:

$\rho_{\min}$ ——所配密度范围的下限,其值应比密度梯度柱中最轻的经校准的浮子的密度小 0.01 g/cm^3 ;

$\rho_{\max}$ ——所需密度范围的上限,也就是容器 1 中液体的密度。应比密度梯度柱中最重的经校准的浮子的密度大 0.005 g/cm^3 ;

V ——某一时刻密度梯度柱中液体的总体积,单位为立方厘米(cm^3);

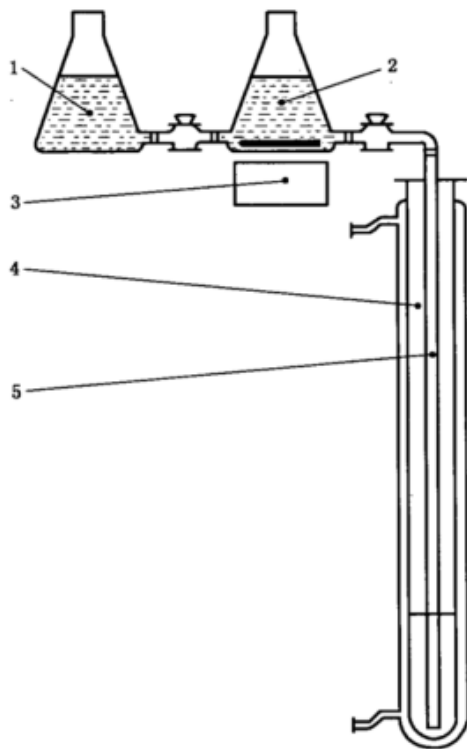
V_1 ——容器 1 液体的初始体积,单位为立方厘米(cm^3)。

A.4 先在轻液中浸湿清洁的浮子,然后依次将浮子轻轻放入到密度梯度柱中,如果浮子聚集而没有在整个梯度柱中均匀地分散开,则应取出浮子废弃混合液并重新配制密度梯度柱。

如果密度测定的精度要求为 0.001 g/cm^3 ,则应在 0.01 g/cm^3 密度范围内至少分布 1 个浮子;如果密度测定的精度要求为 0.0001 g/cm^3 ,则应在 0.001 g/cm^3 的密度范围至少分布 1 个浮子;至少需要 5 个浮子才能形成一条合理的校准曲线。

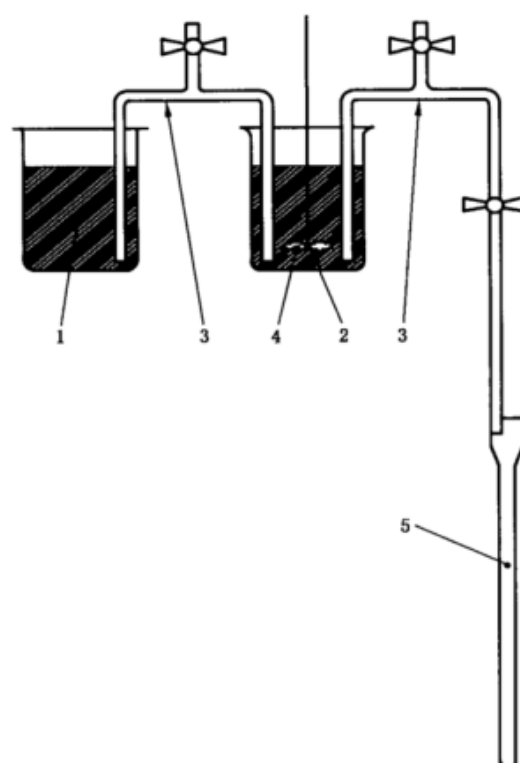
A.5 密度梯度柱配制好后,盖好盖子,恒温 $24 \text{ h} \sim 48 \text{ h}$ 。恒温结束后,测量每一个浮子中心位置距离柱子底部的距离,精确到 1 mm ,绘制出浮子密度(ρ)-浮子高度(H)曲线。

浮子密度-高度曲线的有效部分应是一条单调的、无间断的、拐点不多于一个的、近似线性的曲线,否则梯度液应废弃并重新配制密度梯度柱。



- 1——容器 1(里面装重液);
- 2——容器 2(里面装轻液);
- 3——磁力搅拌;
- 4——密度梯度柱;
- 5——毛细填充管。

图 A.1 方法 1 所述密度梯度柱的配制装置



- 1——容器 1(里面装轻液);
2——容器 2(里面装重液);
3——虹吸管;
4——搅拌;
5——密度梯度柱。

图 A.2 方法 2 所述密度梯度柱的配制装置

附 录 B
(资料性附录)
用于密度测定的液体体系

警告：以下某些化学品可能是有害的。

本方法常用的液体体系见表 B.1。

表 B.1 常用的液体体系示例

体系	密度范围/(g/cm ³)
甲醇/苯甲醇	0.79~1.05
异丙醇/水	0.79~1.00
异丙醇/二甘醇	0.79~1.11
乙醇/水	0.79~1.00
甲苯/四氯化碳	0.87~1.60
水/溴化钠水溶液 ^a	1.00~1.41
水/硝酸钙水溶液	1.00~1.60
乙醇/氯化锌水溶液 ^b	0.79~1.70
四氯化碳/1,3-二溴丙烷	1.60~1.99
1,3-二溴丙烷/溴化乙烯	1.99~2.18
溴化乙烯/溴仿	2.18~2.89
四氯化碳/溴仿	1.60~2.89
异丙醇/甲基乙二醇乙酸酯	0.79~1.00
^a 质量分数为 40% 的溴化钠溶液的密度为 1.41。 ^b 质量分数为 67% 的氯化锌溶液的密度为 1.70。	

下列试剂也可用于制备不同的混合液体系：

	密度(g/cm ³)
正辛烷	0.70
二甲基甲酰胺	0.94
四氯乙烷	1.60
乙基碘	1.93
亚甲基碘	3.33

附 录 C
(资料性附录)

GB/T 1033 的本部分与 GB/T 1033—1986 中 D 法的差异

本部分与 GB/T 1033—1986 中 D 法的主要差异如下：

- a) 增加了“密度梯度柱”的定义。
- b) 对密度梯度柱(见 5.1.1)的长度没有要求,GB/T 1033—1986 中 D 法规定长度不小于 250 mm (见 GB/T 1033—1986 的 4.4.1.4)。
- c) 对浮子的要求为直径不大于 8 mm(见 5.4.1.1),GB/T 1033—1986 中 D 法规定浮子的直径为 3 mm~8 mm(见 GB/T 1033—1986 的 4.4.3.1)。
- d) 对每组试样的投样时间间隔取消了规定,GB/T 1033—1986 中 D 法规定每组试样投放时间间隔最好不少于 30 min(见 GB/T 1033—1986 的 4.4.3.3)。
- e) 试样在密度梯度柱中的平衡时间为 10 min 或更长时间(见 5.4.3),GB/T 1033—1986 中 D 法规定为 30 min(见 GB/T 1033—1986 中的 4.4.3.3)。
- f) 密度梯度柱的配制在附录 A 中说明,GB/T 1033—1986 中 D 法在正文中(见 GB/T 1033—1986 的 4.4.3.2)说明。
- g) 密度的计算明确了对精度的要求(见 5.4.4)。
- h) 增加了精密度部分(见 6)。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
塑料 非泡沫塑料密度的测定
第 2 部分:密度梯度柱法
GB/T 1033.2—2010

*

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.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

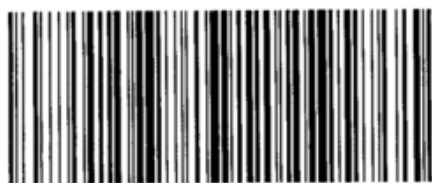
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 20 千字
2010 年 12 月第一版 2010 年 12 月第一次印刷

*

书号: 155066·1-40903 定价 18.00 元



GB/T 1033.2-2010

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