



中华人民共和国国家标准

GB/T 29611—2013/ISO 22768:2006

生橡胶 玻璃化转变温度的测定 差示扫描量热法(DSC)

Rubber, raw—
Determination of the glass transition temperature—
Differential scanning calorimetry (DSC)

[ISO 22768:2006, Rubber, raw—
Determination of the glass transition temperature
by differential scanning calorimetry (DSC), IDT]

2013-07-19 发布

2013-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用翻译法等同采用 ISO 22768:2006《生橡胶 用差示扫描量热法(DSC)测定玻璃化转变温度》。

与本标准中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

——GB/T 2941—2006 橡胶物理试验方法试样制备和调节通用程序(ISO 23529:2004, IDT)

——GB/T 14838—2009 橡胶与橡胶制品 试验方法标准精密度的确定(ISO/TR 9272:2005, IDT)

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会通用试验方法分技术委员会(SAC/TC 35/SC 2)归口。

本标准起草单位：杭州中策橡胶有限公司、赛轮股份有限公司、上海双钱轮胎公司、山东玲珑轮胎有限公司、中国石油天然气股份有限公司独山子石化分公司研究院、北京橡胶工业研究设计院。

本标准主要起草人：杨煜、孙雪峰、刘爱芹、张艳玲、黄中瑛、陈少梅、孙枫、杨红玲、丁晓英、谢君芳、李林涛。

生橡胶 玻璃化转变温度的测定

差示扫描量热法(DSC)

警告——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题,使用者有责任采取适当的的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了用差示扫描量热仪(DSC)测定生橡胶的玻璃化转变温度(T_g)的方法。
本标准适用于生橡胶玻璃化转变温度的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

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

ISO/TR 9272 橡胶与橡胶制品 试验方法标准精密度的确定(Rubber and rubber products—Determination of precision for test method standards)

ISO 23529 橡胶 物理测试方法试样的制备和调节通用程序(Rubber—General procedures for preparing and conditioning test pieces for physical test methods)

3 术语和定义

GB/T 19466.1—2004 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

玻璃化转变 glass transition

无定形聚合物或半结晶聚合物的无定形区域的玻璃态和高弹态之间的可逆转变。

3.2

玻璃化转变温度 glass transition temperature

T_g

发生玻璃化转变的温度范围的近似中点的温度。

注:本标准中的玻璃化转变温度定义为按温度升高速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 得到的 DSC 曲线中的转折点。

4 原理

在规定的氣氛和程序温度控制下,利用 DSC 测量橡胶的热焓随温度的变化,并由所得的曲线确定玻璃化转变温度。

5 主要仪器

5.1 差示扫描量热仪

差示扫描量热仪应在标准的实验室温度下操作,并防止阳光直接照射,避免气流和环境温度变化的影响。

5.2 样品皿

用来装试样和参比样,由相同质量的同种材料制成。在测量条件下,样品皿不与试样和气氛发生物理或化学变化。

样品皿应具有良好的导热性能,能够加盖和密封,并能承受在测量过程中产生的过压。

5.3 气源

高纯级氮气或氦气。

5.4 天平

精确至 0.000 1 g。

6 测试样品

试样应具有代表性,称样量为 0.01 g~0.02 g。

7 样品调节

测试样品和标样的调节见 ISO 23529。

8 校准

根据仪器制造商的建议校准差示扫描量热仪。

建议使用分析级的标准样品对温度进行校准,理想标样的选取要求其熔点范围能涵盖所有待测物质的熔点,低温下标样可选用辛烷和环己烷,较高温度下可选用钢。

9 测试步骤

9.1 保护气体流量

惰性保护气体流量在整个试验过程中保持不变,允许偏差为 $\pm 10\%$,合适的载气流量为 10 mL/min~100 mL/min。

9.2 装载试样

所有测试样品的质量应相近,精确到 0.001 g。制备的试样尽可能有一个平整的表面,能与样品皿有很好的热接触。

试样与样品皿之间紧密的热接触能得到很好的重复性。

用镊子把试样放入样品皿中,用盖密封,然后放入差示扫描量热仪中。不应直接用手接触试样和样品皿。

9.3 温度扫描

9.3.1 将试样以 10 °C/min 的速率冷却至大约 -140 °C,并保持 1 min。

注:试样的起始温度定在 -140 °C 是因为测试的橡胶(例如:高顺式聚丁二烯)的玻璃化转变温度很低,若橡胶的玻璃化转变温度较高,则不需要把初始温度定在 -140 °C。

起始温度的选择应保证在玻璃化转变区域有比较稳定的基线,一般比预测的玻璃化转变温度要低 30 °C~40 °C。

如果不能维持设定的冷却速率,那么尽可能调整冷却速率与设定值接近。

9.3.2 温度扫描的速率为 20 °C/min,一直加热到高于玻璃化转变区域上限值 30 °C 为止。

注:大多数仪器可以采用程序升温来实现自动热循环。

10 结果表示

利用仪器软件得到的玻璃化转变曲线的拐点即为玻璃化转变温度(T_g)。

注:如果想直接从曲线上得到玻璃化转变温度,更好的方法是通过对曲线微分来得到曲线的拐点。

11 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 参照的标准;
- b) 试样的全部信息;
- c) 试样的质量,单位为克(g);
- d) 所用 DSC 仪器型号;
- e) 所用惰性气体类型及流速;
- f) 所用的标准样品;
- g) 所用的热循环;
- h) 试样的 T_g 值,单位为摄氏度(°C),并附 DSC 曲线;
- i) 试验日期。

12 精密度

12.1 总则

12.1.1 2004 年开始实施的实验室间试验方案(ITP),采用 ISO/TR 9272 (在进行本 ITP 期间正在投票复审)的精度程序和指导方针来测定 T_g 的精密度,且其他精密度的细则和术语可以参照这个修订版。

12.1.2 实验室间测试程序将采用 NdBR(钕催化高-顺式 BR),SBR1502,SBR1721 和 OEESBR 这 4 种橡胶,这些橡胶代表了 T_g 值在 -100 °C~20 °C 这个范围内的物质。30 实验室参与了 ITP,并采用 1 型精密度类型。一个测试结果就代表此标准说明指定的 DSC 程序测得的一个 T_g 值,而 2 个 T_g 值是在相隔 1 个星期的 2 个试验日测得的,每个试验日需要完成 10 °C/min 和 20 °C/min 2 个升温速率的测试。为了精密度的分析,所有 T_g 值都采用开尔文温度,这样可以避免在计算时出现负值,更重要的是,可以得到不接近于零的 T_g 平均值,这样所得到的材料的相对精度(百分制)就更有意义,即可以避免出现很大的数值。

12.1.3 在没有精密度确定结果实际适用于所试验的产品或材料的文件情况下,由实验室间试验方案确定的精密度不适用于任一组材料或产品的验收或拒收。

12.2 精密度结果

12.2.1 精密度结果见表 1,这些数据是 4 种材料以 10 °C/min 和 20 °C/min 这 2 种升温速率试验,并根据 ISO/TR 9272 删除了一些异常数据后的结果。精密度结果总则的表述详见(12.2.2),同时包括了绝对精度(r 或 R)和相对精度[(r)或(R)]。

表 1 玻璃化转变温度精密度数据

材料	平均水平		实验室内			实验室间			实验室数量 ^a
	℃	K	s_r	r	(r)	s_R	R	(R)	
10 ℃/min 的测量方式									
1-NdBR	−106.3	166.7	0.379	1.06	0.64	1.531	4.29	2.57	20
2-SBR 1502	−54.5	218.5	0.382	1.07	0.49	1.160	3.25	1.49	25
3-SBR 1721	−34.3	238.7	0.408	1.14	0.48	1.417	3.97	1.66	24
4-OESSBR	−24.3	248.7	0.245	0.69	0.28	1.449	4.06	1.63	23
合并或平均值 ^b	—	—	0.354	0.990	0.473	1.39	3.89	1.84	—
20 ℃/min 的测量方式									
1-NdBR	−104.8	168.2	0.273	0.76	0.45	1.418	3.97	2.36	19
2-SBR 1502	−52.7	220.3	0.462	1.29	0.59	1.431	4.01	1.82	27
3-SBR 1721	−32.2	240.8	0.372	1.04	0.43	1.164	3.26	1.35	22
4-OESSBR	−21.9	251.1	0.190	0.53	0.21	1.724	4.83	1.92	24
合并或平均值 ^b	—	—	0.324	0.908	0.420	1.43	4.02	1.86	—
注 1：所用符号： s_r = 实验室内标准差(测量单位)； r = 重复性(测量单位)； (r) = 重复性(开尔文氏单位下平均水平的百分比)； s_R = 实验室间标准差(测量单位表示的实验室间总偏差)； R = 再现性(测量单位)； (R) = 再现性(开尔文氏单位下平均水平的百分比)。 注 2：相对精密度参数(r)和(R)计算时的 T_g 值用开尔文氏单位。									
^a 异常值删除后实验室数量；3 步骤分析；总共 30 个实验室参与。 ^b 简单的平均计算。									

12.2.2 重复性和再现性的表述如下:

- 重复性:试验方法的重复性,即局部区域精密度已由每个表中所列材料(橡胶)的表 1 中给出的值确定。通过正确使用本标准规定的试验方法获得的 2 个试验结果之差大于表列以测量单位表示的 r 值和以百分比表示的(r)值应视为可疑,即来自不同的样本。这样的判断意味着应采取一些适当的研究措施。
- 再现性:试验方法的再现性,即全部区域精密度已由每个表中所列材料(橡胶)的表 1 中给出的值确定。不同实验室通过正确使用本标准规定的试验方法获得的 2 个试验结果之差大于表列

以测量单位表示的 R 值和以百分比表示的 (R) 值应视为可疑,即来自不同的样本。这样的判断意味着应采取一些适当的研究措施。

12.2.3 附加说明:表 1 最后一栏(最后计算精密度时所采用的实验室的数量)表明有大量实验室的数据由于出现异常而放弃使用。材料 NdBR 的数据少是因为一些实验室没有递交实验数据。然而,材料测试中异常值的删除对于精度的改进是有影响的,总体上说(即所有 4 种材料),重复性 r 减小了,10 °C/min 的升温速率时减低系数为 0.56,而 20 °C/min 时为 0.46,毕竟是因为弃用了重复性异常数值。同样的,再现性 R 也减小了,10 °C/min 和 20 °C/min 的升温速率时的减低系数都为 0.71。个别实验室的结果的重复性或/和再现性没能达成一致。

升温速率为 10 °C/min 和 20 °C/min 所得的精密度结果没有明显差异。10 °C/min 的重复性的 r 为 9%,高于 20 °C/min,而 10 °C/min 的再现性的 R 为 3%,低于 20 °C/min。

表 1 中最后的精密度是代表了 ITP 中大多数实验室成员的精度,可以认为是拥有高质量测试手段的核心成员进行这种性能测试的基准测试水平。

12.2.4 偏倚是试验所得平均值与公认参照值或真实值之差。因为本试验方法的参照值不存在,所以偏倚不能确定。

13 结论

升温速率为 20 °C/min 所得的玻璃化转变温度比 10 °C/min 时要高大约 2 °C,而这两种升温速率对精密度没有明显差异。所以,为了方便起见,采用较快的升温速率为佳。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
生橡胶 玻璃化转变温度的测定
差示扫描量热法(DSC)

GB/T 29611—2013/ISO 22768:2006

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址:www.gb168.cn

服务热线:010-51780168

010-68522006

2013年9月第一版

*

书号:155066·1-47419

版权专有 侵权必究



GB/T 29611-2013