



中华人民共和国国家标准

GB/T 32681—2016

塑料 酚醛树脂 用差示扫描量热计法 测定反应热和反应温度

Plastics—Phenolic resins—Determination of heats and temperatures of
reaction by differential scanning calorimetry

(ISO 11409:1993, MOD)

2016-06-14 发布

2017-01-01 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

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 11409:1993《塑料 酚醛树脂 用差示扫描量热计法测定反应热和反应温度》(英文版)。

本标准与 ISO 11409:1993 的技术性差异如下:

——关于规范性引用文件,为了适应我国的技术条件,本标准做了调整,调整的情况集中反映在第2章“规范性引用文件”中,具体如下:

- 用等同采用国际标准 ISO 472:1999 的 GB/T 2035—2008 代替 ISO 472:1988。

本标准做了下列编辑性修改:

- 删除了 ISO 9771:1995 的前言;
- 增加了国家标准的前言;
- 将 3.4 的“注 1”改为“注”;
- 用“坩埚”代替“样品容器”;
- 将 4.5.3.3 的标题“平均值”改为“结果表示”;
- 将 ISO 11409:1993 的精密度内容改为注;
- 删除了资料性附录 A 参考文献。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国塑料标准化技术委员会热固性塑料分技术委员会(SAC/TC 15/SC 11)归口。

本标准负责起草单位:常熟东南塑料有限公司。

本标准参加起草单位:中蓝晨光化工研究设计院有限公司、沙县宏盛塑料有限公司、上海欧亚合成材料有限公司、山东圣泉化工股份有限公司、国家合成树脂质量监督检验中心。

本标准主要起草人:魏卫、朱叶刚、王永桂、罗建峰、朱永茂、张志敏、李文强。

塑料 酚醛树脂 用差示扫描量热计法 测定反应热和反应温度

1 范围

1.1 本标准规定了用差示扫描量热计法测定酚醛树脂反应热和反应温度的方法。

1.2 该方法适用于具有放热行为的酚醛树脂,如甲阶酚醛树脂,或者线型酚醛树脂和六次甲基四胺或其他固化剂的混合物。

1.3 该方法用于表征产品或研究。

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

ISO 5725:1986 试验方法的精密度 实验室间实验测定的重复性和再现性(Precision of test methods—Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by inter-laboratory tests)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

差示扫描量热计法 differential scanning calorimetry; DSC

将聚合物样品与一个参比物置于相同的温度控制程序下,测量聚合物样品与参比物吸收或释放热量之差关于温度和/或时间函数的一种技术。

3.2

酚醛树脂 phenolic resin

一类由苯酚及其同系物和/或其衍生物与醛或酮缩聚而成的树脂。

3.3

线型酚醛树脂 novolac

非自固化性的、可溶可熔的、储存性能稳定的酚醛树脂,其苯环之间主要靠亚甲基桥联接。有固化剂存在时,该种树脂通过加热可进一步反应发生交联。

见 GB/T 2035—2008 中有关线型酚醛树脂的内容。

3.4

甲阶酚醛树脂 resole

可溶可熔的酚醛树脂,与线型酚醛树脂不同的是它包含羟甲基和亚甲基醚基团,有时也含有亚甲基胺桥。这类树脂是自固化性的,它可以通过加热和/或在促进剂的作用下交联固化成不溶不熔物而无需添加其他反应组分。

注:本标准中使用的术语“热量”和“反应热”相当于“热焓”和“反应焓”。

4 试验方法

4.1 原理

在规定的氣氛和温度控制程序下,测量供给样品的热通量(能量)关于时间或温度的函数。

实际上,所测量的是供给样品和参比物的热通量的差值。

样品发生放热反应的标志是在加热曲线上有一放热峰,积分所记录的峰面积关于时间的函数可以得到反应的放热量。温度轴上的反应位置可提供所需的信息。

4.2 校准材料:钢[用于仪器校准(4.5.1)]

4.3 仪器

4.3.1 差示扫描量热计,具有以下特性:

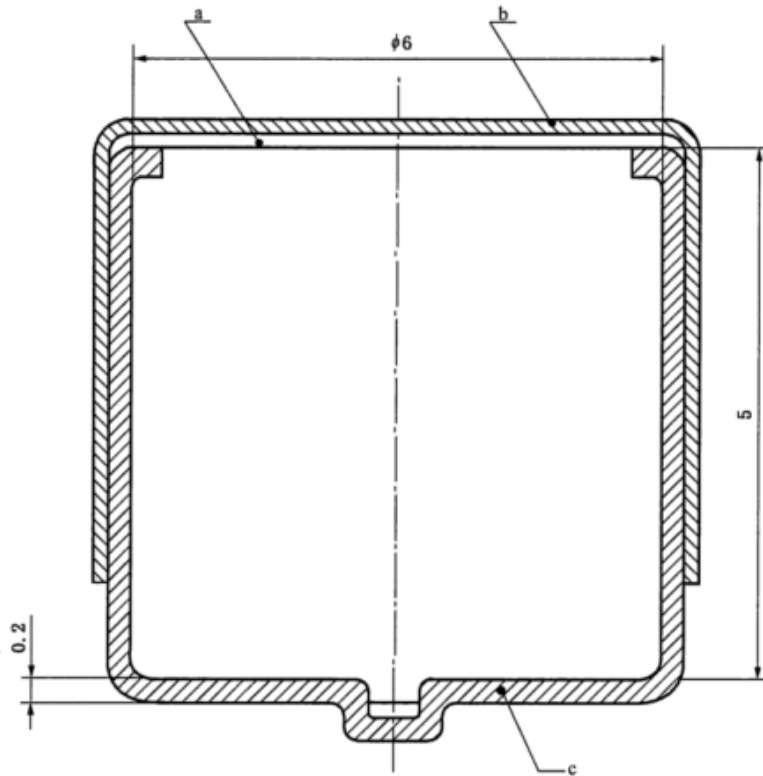
- a) 升温或降温速率可达 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
- b) 自动记录样品和参比物的热量流差异;
- c) 灵敏测量热通量或能量差,确保达到 $\pm 1\%$ 的精度;
- d) 图表记录速度在 $0.1\text{ min/cm}\sim 2.0\text{ min/cm}$ ($10.0\text{ cm/min}\sim 0.5\text{ cm/min}$) 范围内,时间轴精度应达到 $\pm 1\%$;
- e) 灵敏测量样品温度,至少可以读取到 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- f) 操作温度在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间。

4.3.2 面积测量设备:测量精度为 $\pm 0.1\%$ 。

4.3.3 密闭坩埚:对被测样品呈惰性,使用热传导率高且耐压的材料,如钢,至少耐压 2 MPa (推荐结构如图 1)。

注:如果差示扫描量热计具有高压量热腔,那么也可以使用普通坩埚。

单位为毫米



说明:

a——密封圈;

b——上盖;

c——坩埚。

注:

——有效容积 $140\text{ }\mu\text{L}$;

——最大内压 2 MPa ;

——有效的密封;

——使用压力工具进行密封;

——坩埚不得重复使用。

图 1 推荐的坩埚结构

4.3.4 分析天平：精度为 0.01 mg。

4.4 样品制备

4.4.1 由于测试仪使用少量材料，样品应具有代表性。

4.4.2 对于粉状或颗粒状的树脂，应从不同批次的不同部位分别抽取一部分样品，把这些样品充分混合以确保试样具有代表性。对于粗颗粒，可以使用不发热的设备将其粉碎得到均匀的混合物。如果线性酚醛树脂中不含六次甲基四胺，则粉碎前应加入所需要的量。

4.4.3 除非另有规定，一般直接分析收到的样品。如果分析前对样品进行了加热处理，则应记录加热处理后样品的质量损失，并把情况记录到试验报告中。

4.5 操作步骤

树脂加热会放出挥发物，因此酚醛树脂必须在密闭性坩埚中作分析。

4.5.1 校准

根据仪器制造商提供的说明，利用电气方法或参比物方法，对热通量或能量差、时间轴和热量轴进行校准。

基准物	熔点/℃	熔融热/(J/g)
铜	156.6	28.42±0.36

4.5.2 测定

4.5.2.1 选择合适的热量轴灵敏度，使记录曲线在满刻度的 25%~95% 范围内。

注：可通过预先测试一个相似样品来确定。

4.5.2.2 如果使用记录仪，应选择合适的时间和温度范围使记录图面积在 30 cm²~60 cm² 之间。

4.5.2.3 开始温度至少比反应起始温度低 30 ℃。

4.5.2.4 用天平(4.3.4)称取 10 mg±2 mg 样品，精确到 0.05 mg，放入一个洁净的坩埚(4.3.3)中。

4.5.2.5 封闭坩埚并保证其气密性。

4.5.2.6 将坩埚放入 DSC 装置中。按照仪器制造商的规定，用推荐的气流速率同时吹扫两个腔体。典型的速率范围为：10 mL/min~50 mL/min。

4.5.2.7 一般采用 5 ℃±1 ℃的升温速率加热样品。也可以使用其他速率，但应在试验报告中注明。记录热力曲线。扫描结束后重新称量样品，如果质量损失超过样品原始质量的 10%，应废弃试验结果。

4.5.2.8 至少测试两个样品，报告反应温度和反应热的平均值。

4.5.3 计算

4.5.3.1 反应热

4.5.3.1.1 在热量-时间曲线上，连接曲线背离基线的两个点建立一根基线(如图 2 和图 3)。

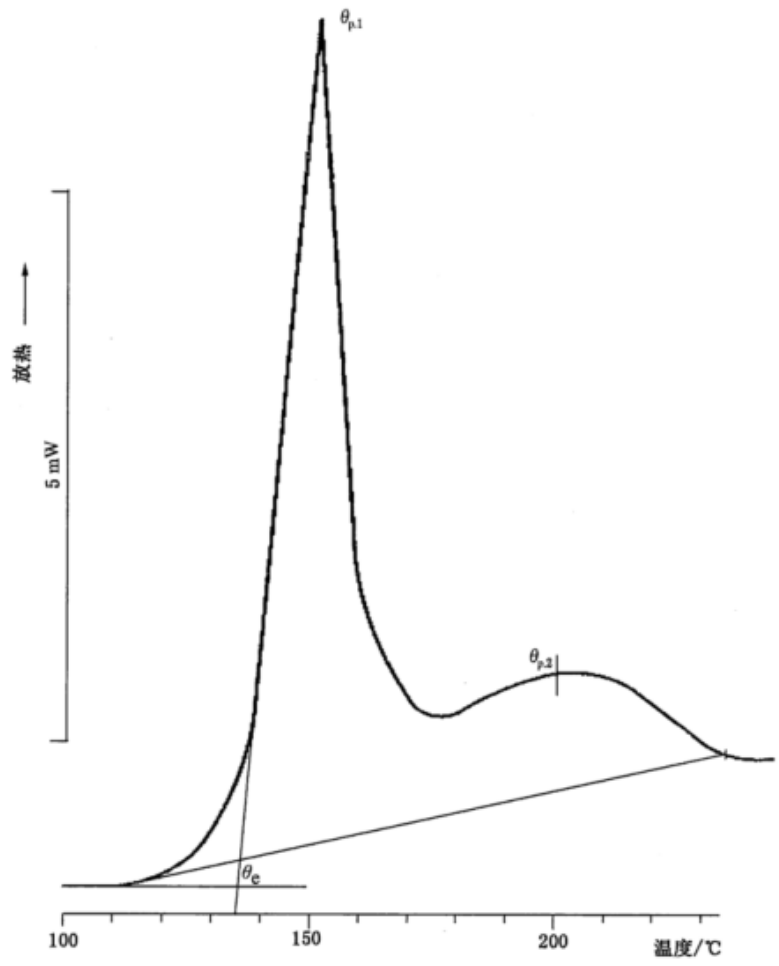


图 2 线型酚醛树脂基线结构和反应温度

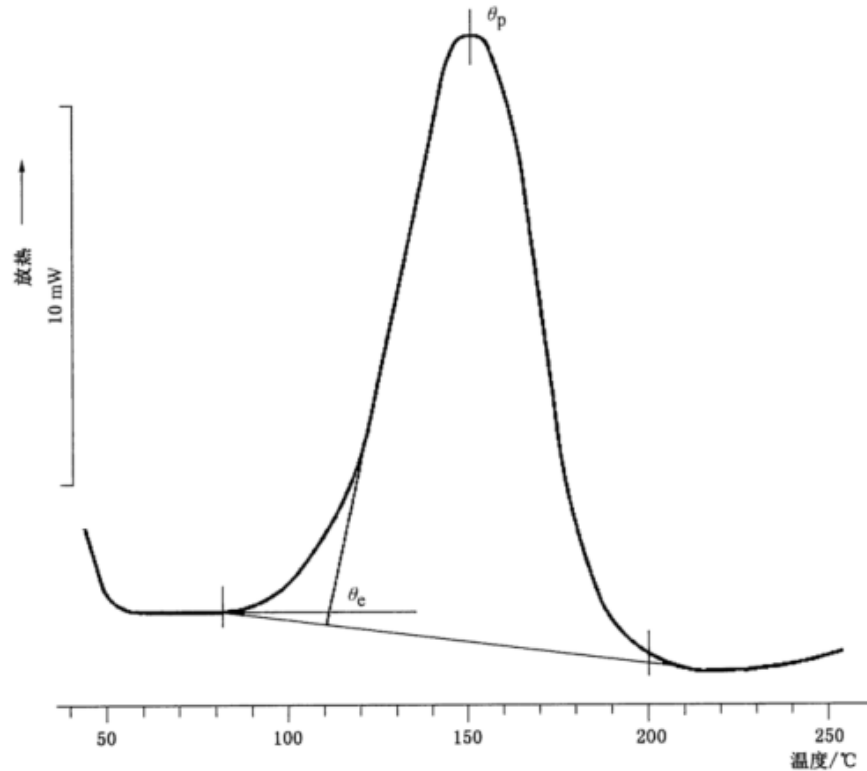


图3 甲阶酚醛树脂基线结构和反应温度

4.5.3.1.2 测量曲线下所包围的面积 3 次,并求平均值。如果使用电子积分仪或电脑,那么只需一次计算就可以确定面积。使用的积分方法应在试验报告中注明。

4.5.3.1.3 用式(1)计算反应热(固化焓):

$$\Delta h_R = \frac{AB\phi}{m} \times \frac{\Delta h_s m_s}{A_s B_s \phi_s} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

Δh_R ——参比物的熔融热(或结晶热),单位为焦耳每克(J/g);

A ——样品 DSC 曲线下的峰面积,单位为平方厘米(cm^2);

B ——样品时间轴刻度,单位为分每厘米(min/cm);

ϕ ——样品热量轴灵敏度,单位为毫瓦每厘米(mW/cm);

m ——样品质量,单位为毫克(mg);

m_s ——差示扫描量热计校正用参比物质量,单位为毫克(mg);

A_s ——参比物 DSC 曲线下的峰面积,单位为平方厘米(cm^2);

B_s ——参比物时间轴刻度,单位为分每厘米(min/cm);

ϕ_s ——参比物热量轴灵敏度,单位为毫瓦每厘米(mW/cm)。

4.5.3.2 转变温度

根据热量-温度曲线计算转变温度 θ_c 和 θ_p (见图 2 和图 3)。

其中:

θ 。 通过外插法计算获得的熔融或反应的起始温度,单位为摄氏度(℃);

θ_p 熔融峰值温度(反应温度),单位为摄氏度(℃)。

如果有两个峰,则报告两个 θ_p 值。

注:温度轴上的实际温度会因仪器类型不同而不同,它可能是样品温度、程序温度或样品温度与程序温度的平均值。

针对特定的仪器,应按照制造商的说明获得关注点的样品温度。

4.5.3.3 结果表示

至少测试两个样品,取其平均值作为试验结果。

4.5.3.4 精密度

本标准暂无重复性和再现性,

注:ISO 11409:1993 中给出了通过十个实验室循环试验确定的 Δh_R 测定的精密度(试验方法见 ISO 5725:1986 中的 14.10):

- a) 线型酚醛树脂+六次甲基四胺
重复性为 $\pm 5\%$,再现性为 $\pm 10\%$ 。
- b) 液体甲阶酚醛树脂
重复性为 $\pm 5\%$,再现性为 $\pm 15\%$ 。

4.5.4 试验报告

试验报告应包含以下信息:

- a) 注明采用本标准;
 - b) 注明被测树脂的所有详细信息;
 - c) 仪器的描述;
 - d) 如果坩埚的材料、尺寸或样式与图 1 不同,应注明;
 - e) 如果升温速率不是 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,应注明;
 - f) 温度校准或热量校准步骤的描述;
 - g) 样品形式、制备方法以及任何采用的预处理手段;
 - h) 曲线下面积的积分方法;
 - i) 反应热 Δh_R ,单位为焦耳每克(J/g);
 - j) 在合适的位置标明温度 θ_s 和 θ_p 或其他与 DSC 曲线有关的参数;
 - k) 样品质量损失百分率;
 - l) 热分析曲线图;
 - m) 试验日期。
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
塑料 酚醛树脂 用差示扫描量热计法
测定反应热和反应温度
GB/T 32681—2016

*
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(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)
网址 www.spc.net.cn
总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238
读者服务部:(010)68523946
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 14 千字
2016 年 7 月第一版 2016 年 7 月第一次印刷

*
书号: 155066 • 1-52392 定价 16.00 元

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)68510107



GB/T 32681-2016