



中华人民共和国国家标准

GB/T 36800.2—2018/ISO 11359-2:1999

塑料 热机械分析法(TMA) 第2部分:线性热膨胀系数和玻璃化转变 温度的测定

Plastics—Thermomechanical analysis(TMA)—
Part 2:Determination of coefficient of linear thermal expansion
and glass transition temperature

(ISO 11359-2:1999, IDT)

2018-09-17 发布

2019-04-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 36800《塑料 热机械分析法(TMA)》分为3个部分:

- 第1部分:通则;
- 第2部分:线性热膨胀系数和玻璃化转变温度的测定;
- 第3部分:刺入温度的测定。

本部分为GB/T 36800的第2部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本部分使用翻译法等同采用ISO 11359-2:1999《塑料 热机械分析法(TMA) 第2部分:线性热膨胀系数和玻璃化转变温度的测定》。

与本部分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 2918—1998 塑料 试样状态调节和试验的标准环境(ISO 291:1997, IDT);
- GB/T 36800.1—2018 塑料 热机械分析法(TMA) 第1部分:通则(ISO 11359-1:2014)。

本部分做了下列编辑性修改:

- 增加了资料性附录NA。

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分由全国塑料标准化技术委员会通用方法和产品分技术委员会(SAC/TC 15/SC 4)归口。

本部分起草单位:上海金发科技发展有限公司、中蓝晨光化工研究设计院有限公司、金发科技股份有限公司、中蓝晨光化工有限公司、国家塑料制品质量监督检验中心(福州)、广州质量监督检测研究院、中华人民共和国青岛出入境检验检疫局。

本部分主要起草人:匡莉、袁绍彦、吴博、王万卷、黄险波、陈敏剑、郑雯、何芃、刘奇祥、高建国、刘洋、谢鹏、何国山、梁克俭。

塑料 热机械分析法(TMA)

第2部分:线性热膨胀系数和玻璃化转变温度的测定

1 范围

GB/T 36800 的本部分规定了利用热膨胀原理,使用热机械分析法(TMA)测定塑料固体状态时线性热膨胀系数的方法。同时也规定了通过热机械分析法测定玻璃化转变温度的方法。

注:测量线性热膨胀系数可以使用各种类型的热膨胀仪器,本部分只涉及 TMA 仪器。

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。

ISO 291 塑料 试样状态调节和试验的标准环境(Plastics—Standard atmospheres for condition and testing)

ISO 11359-1 塑料 热机械分析法(TMA) 第1部分:通则[Plastics—Thermomechanical analysis(TMA)—Part 1:General principles]

3 术语和定义

ISO 11359-1 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

热膨胀 thermal expansion

通过热膨胀法测定温度变化时样品尺寸的变化。

3.2

线性热膨胀系数 coefficient of linear thermal expansion

温度每变化 1 ℃,每单位长度材料的长度可逆变化。

注:可以测定两种不同的线性热膨胀系数:微分线性热膨胀系数和平均线性热膨胀系数。

3.2.1

微分线性热膨胀系数 differential coefficient of linear thermal expansion

α

在温度(T)和恒定压力(p)下,计算三个方向上任一方向的膨胀系数,方程如下:

$$\alpha = \frac{(dL)_p}{(dT)_p} \times \frac{1}{L_0} = \frac{(dL/dt)_p}{(dT/dt)_p} \times \frac{1}{L_0} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

L_0 ——在室温下,试样在测量方向上的初始长度;

L ——在温度 T 时试样在测量方向上的长度;

dL ——在恒定的压力 p 下,测试时间间隔 dt 内,长度的变化;

dT ——在恒定的压力 p 下,测试时间间隔 dt 内,温度的变化。

3.2.2

平均线性热膨胀系数 mean coefficient of linear thermal expansion

 $\bar{\alpha}$

在给定的恒定压力下,计算三个方向上任一方向的膨胀系数,方程如下:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{\Delta T} \times \frac{1}{L_0} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

 ΔL ——在温度 T_1 和 T_2 之间试样在测量方向上长度的变化; L_0 ——在室温下,试样在测量方向上的初始长度; ΔT ——温度的变化量,等于 $T_2 - T_1$ 。

平均线性热膨胀系数是测试从温度 T_1 到 T_2 的 ΔT 温度区间的线性热膨胀系数,表示温度 T 通过下式表示:

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

注:将式(1)和式(2)中的“长度”换成“体积”,就能获得体积线性热膨胀系数。

3.3

玻璃化转变 glass transition

无定形聚合物或部分结晶聚合物中的无定形区,从黏性态或橡胶态转向硬而脆的状态,或从硬而脆的状态转向黏性态或橡胶态的可逆变化。

3.4

玻璃化转变温度 glass transition temperature

 T_g

产生玻璃化转变的温度范围的近似中值。

热膨胀法测试的玻璃化转变温度,是指在发生玻璃化转变前后,在测量方向上的尺寸随温度变化曲线的切线交点(见图 3)。

4 原理

使用 TMA 仪器测量试样尺寸随温度的变化,生成 TMA 曲线,根据曲线计算线性热膨胀系数。

5 仪器

用于本部分的 TMA 仪器的部件除了满足 ISO 11359-1 中的要求,还应满足如下要求:

- a) 可以在压缩模式或者拉伸模式下操作,或者两种模式都可以;
- b) 放置试样的仪器所处环境按照 ISO 291 中的要求进行。

注 1: 在拉伸模式下测试薄膜或纤维样品。

注 2: 在测试过程中最好使用干燥空气或者惰性气体,如氮气。

6 试样

6.1 试样制备

根据 ISO 11359-1 中第 7 章的要求制备试样。

标准试样是一个矩形样品,长为 5 mm~10 mm,宽 5 mm。试样的其他尺寸也可以根据相关方的

约定确定。试样的两端应平行。如果可能,对于各向异性的材料应记录试样的制样方向,即机加工方向、垂直机加工方向或其他制样方向。

参照相关材料标准确定试样数量,但每个样品至少准备并测试 3 个平行试样。

6.2 状态调节

测试前,应按材料相关标准规定的条件对试样进行状态调节。

注 1: 为了消除试样热历史对测试结果的影响,最好将每个试样从最低测试温度(至少比 T_g 低 50 °C)加热到最高温度(至少比 T_g 高 50 °C),并在此最高温度下保持 5 min。随后,以实际测试的速率冷却至最低温度。

注 2: 将试样加热至比 T_g 高 50 °C 时,分子取向、共混形态可能会发生改变,从而改变某些方向上的线性热膨胀系数。

7 操作步骤

7.1 仪器校准

根据 ISO 11359-1 的要求校准仪器,清洁试样表面、探头和样品架,把试样放在样品架上,使测试探头尽可能接近试样。

7.2 测试

将未加负荷的探头放置在试样表面,施加适当的负荷(4.0 ± 0.1) kPa。如果负荷对测量结果影响小,其他负荷也可以使用。

当测试薄膜、纤维或软材料试样时,采取两端夹紧的拉伸模式。

将试样置于恒定气流中,最好是干燥空气,流量范围 50 mL/min~100 mL/min。根据相关各方的协议,也可以使用其他气氛。

以不超过 5 °C/min 的恒定速率升温。

记录 TMA 曲线,即随着温度的升高试样尺寸的变化。

注 1: 某些样品可以从不同方向制样进行测试。

相同的条件下,测试一个参比试样的长度变化。参比试样需具有已知的平均线性热膨胀系数,且其长度和试样大体一致。

注 2: 当使用的仪器可以直接测试试样和参比试样的长度差异时,就没有必要再测试参比试样的长度变化。

8 结果表示

8.1 计算方法

8.1.1 线性热膨胀系数 α

在温度 T 时的线性热膨胀系数,单位为 K^{-1} ,可以根据 TMA 曲线(见图 1),使用如下公式计算:

$$\alpha = \frac{dL}{dT} \times \frac{1}{L_0}$$

式中:

L_0 ——在室温下试样在测量方向上的初始长度,单位为微米(μm);

L ——在温度 T 时试样在测量方向上的长度,单位为微米(μm);

T ——单位为开尔文(K)。

计算每个试样的 α 精确到 $10^{-7} K^{-1}$ 。计算几个平行试样的平均值,并修约到 $10^{-6} K^{-1}$;如果试样

有玻璃化转变温度,分别计算玻璃化转变前后的线性热膨胀系数。

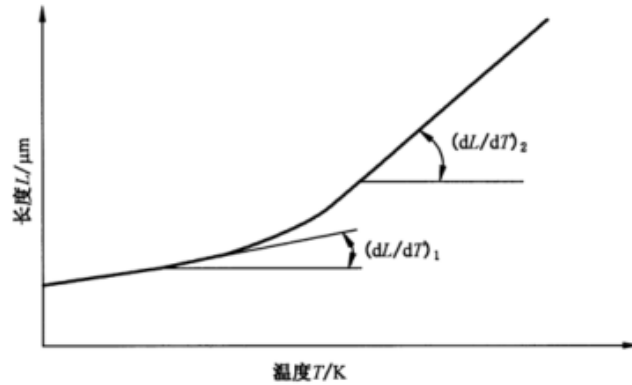


图 1 线性热膨胀系数测试曲线

8.1.2 平均线性热膨胀系数 $\bar{\alpha}$

8.1.2.1 方法 A:不使用参比试样测试

在温度 T_1 和 T_2 之间的平均线性热膨胀系数,单位为 K^{-1} , 根据 TMA 曲线(见图 2),使用下式进行计算:

$$\bar{\alpha} = \frac{\Delta L}{\Delta T} \times \frac{1}{L_0}$$

式中:

L_0 ——在室温下样品的初始尺寸,单位为微米(μm);

ΔL ——尺寸的变化,单位为微米(μm);

ΔT ——($= T_1 - T_2$),温度的变化,单位为开尔文(K)。

选择两个温度点并计算温度差 ΔT 。

从 TMA 曲线中计算两个温度点间试样尺寸的变化量 ΔL 。

计算每个试样的 $\bar{\alpha}$ 精确到 $10^{-7} K^{-1}$, 计算几个试样的平均值,并修约到 $10^{-6} K^{-1}$ 。

如果试样有玻璃化转变温度,分别计算玻璃化转变前后的线性热膨胀系数。

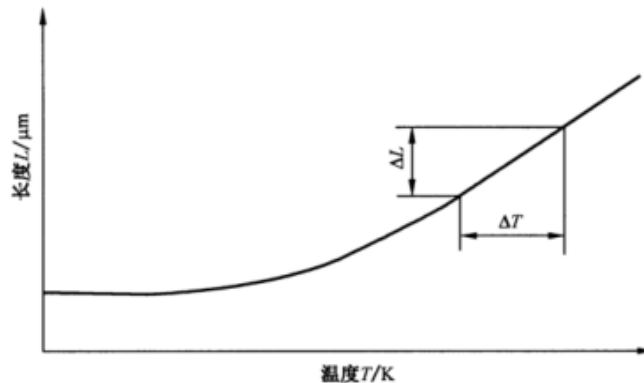


图 2 平均线性热膨胀系数测试曲线

8.1.2.2 方法 B:使用参比试样测试

温度 T_1 和 T_2 之间的平均线性热膨胀系数,单位为 K^{-1} , 根据 TMA 曲线,使用下式计算:

$$\bar{\alpha} = \frac{\Delta L_{\text{Spm}} - \Delta L_{\text{Ref}}}{L_0 \times (T_2 - T_1)} + \bar{\alpha}_{\text{Ref}}$$

式中:

$\bar{\alpha}$ ——平均线性热膨胀系数,单位为每开尔文(K^{-1});

L_0 ——在室温下试样在测试方向的长度,单位为微米(μm);

T_1 ——测量线性热膨胀系数的温度范围的低温点,单位为摄氏度($^{\circ}\text{C}$);

T_2 ——测量线性热膨胀系数的温度范围的高温点,单位为摄氏度($^{\circ}\text{C}$);

ΔL_{Spm} ——试样在 T_1 和 T_2 之间测试方向上的长度变化,以 T_2 温度下试样在测试方向的长度减去 T_1 温度下试样在测试方向的长度计算,单位为微米(μm);

ΔL_{Ref} ——参比试样在 T_1 和 T_2 之间测试方向上的长度变化,以 T_2 温度下参比试样在测试方向的长度减去 T_1 温度下参比试样在测试方向的长度计算,单位为微米(μm);

$\bar{\alpha}_{\text{Ref}}$ ——参比试样在 T_1 和 T_2 之间的平均线性热膨胀系数。

计算每个试样的 $\bar{\alpha}$ 精确到 10^{-7} K^{-1} ,计算几个平行试样的平均值,并修约到 10^{-6} K^{-1} 。

如果试样有玻璃化转变温度,分别计算玻璃化转变前后的线性热膨胀系数。

注 1: 硅或铝可用作参比试样。

注 2: 如果使用的仪器可以测量试样和参比试样之间的长度差异, ΔL_{Spm} 为试样和参比试样的长度差,而 ΔL_{Ref} 为零。试样和参比试样的长度宜一致,为 L_0 。

8.1.3 玻璃化转变温度

玻璃化转变温度是 TMA 曲线中玻璃化转变前后切线的交点(见图 3)。

注: 通过一次微分 TMA(DTMA)曲线可以得到玻璃化转变起始温度 T_{elg} 和玻璃化转变终止温度 T_{eig} ,分别为玻璃化转变前后的外推基线与曲线拐点处的切线交点。可通过 $T_{\text{eig}} - T_{\text{elg}}$ 得到玻璃化转变的温度范围。

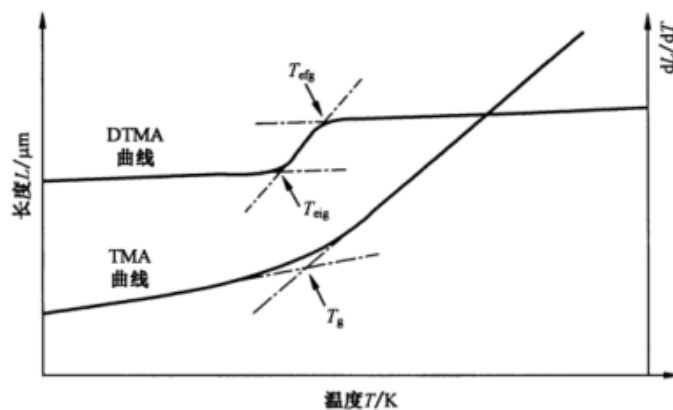


图 3 玻璃化转变温度的测试曲线

8.1.4 表示温度

计算每个试样的表示温度(见 3.2.2),精确到 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。计算几个平行试样的平均值,并修约到整数。

8.2 精密度

在美国采用方法 A,按照循环实验的方法(round-robin)进行了精密度测试,结果表明精密度范围为 $\pm 2.6\% \sim \pm 12\%$ 。在日本采用方法 B,按照循环实验的方法进行测试,变异系数范围为 $0.99\% \sim$

14.37%(参见附录 A)。

9 试验报告

试验报告应包含以下内容：

- a) 注明参照本部分；
- b) 标明所测试材料或产品的全部信息(批号等)；
- c) 测试试样类型、尺寸、前期制备方法和从板材或制件上的取样方向；
- d) 尽可能记录测试试样的情况；
- e) 所用 TMA 仪器型号；
- f) 探头的形状和尺寸；
- g) 校准的物质以及校准结果；
- h) 试验条件,如升温速率、气氛、气体流速、测量平均线性膨胀系数的温度范围和表示温度；
- i) 参比试样的信息；
- j) 试验结果,如试样的线性热膨胀系数 α 、 α 的平均值和标准偏差、平均线性热膨胀系数 $\bar{\alpha}$ 、 $\bar{\alpha}$ 的平均值和标准偏差、玻璃化转变温度和 TMA 曲线；
- k) 测试过程在本部分中未涉及的细节部分或者根据双方协商的要求；
- l) 试验日期。

附录 A

(资料性附录)

使用 TMA 测试平均线性热膨胀系数的精密度和再现性

A.1 使用方法 A 按照循环实验的方法测试线性热膨胀系数的精密度数据见表 A.1, 美国的 8 家实验室参加了实验, 使用了 6 种不同型号的 TMA 仪器, 测量 8 mm 长的试样在 100 ℃ 的范围内的平均线性热膨胀系数 $\bar{\alpha}$ 。

表 A.1 使用方法 A 测试的精密度数据(美国)

平均线性热膨胀系数($\bar{\alpha}$) K ⁻¹	精密度 %	最大偏差 %
$\bar{\alpha} \geq 20 \times 10^{-6}$	± 2.6	3.3
$20 \times 10^{-6} > \bar{\alpha} \geq 5 \times 10^{-6}$	± 5.1	7.8
$5 \times 10^{-6} > \bar{\alpha} \geq 1 \times 10^{-6}$	± 12	61
注: 参见 ASTM E831。		

A.2 使用方法 B 按照循环实验的方法测定线性热膨胀系数的再现性数据见表 A.2, 日本的 5 家实验室参加了实验。

表 A.2 使用方法 B 测试的再现性数据(日本)

材料	平均线性热膨胀系数($\bar{\alpha}$) K ⁻¹	标准偏差(s_R) K ⁻¹	变异系数($s_R/\bar{\alpha}$) %
聚乙烯 (30 ℃~60 ℃)	147.4×10^{-6}	6.11×10^{-6}	4.14
聚环氧乙烷 (30 ℃~120 ℃)	106.5×10^{-6}	3.63×10^{-6}	3.41
聚酰亚胺 (30 ℃~200 ℃)	17.5×10^{-6}	2.51×10^{-6}	14.37
聚酰亚胺薄膜 (30 ℃~200 ℃)	25.4×10^{-6}	1.58×10^{-6}	6.21
铝 (30 ℃~120 ℃)	25.1×10^{-6}	0.25×10^{-6}	0.99
铝 (30 ℃~240 ℃)	25.8×10^{-6}	0.37×10^{-6}	1.44

附 录 NA

(资料性附录)

使用 TMA 测试平均线性热膨胀系数和平均玻璃化转变温度的再现性

NA.1 使用方法 A 按照循环实验的方法测定线性热膨胀系数再现性的数据见表 NA.1, 中国的 7 家实验室参加。

表 NA.1 使用方法 A 测试的再现性数据(中国)

材料	平均线性热膨胀系数($\bar{\alpha}$) K ⁻¹	标准偏差(s_R) K ⁻¹	变异系数($s_R/\bar{\alpha}$) %
PP K9017 (30 ℃~100 ℃)	143.30×10 ⁻⁶	6.58×10 ⁻⁶	4.59
酚醛树脂 (30 ℃~200 ℃)	98.56×10 ⁻⁶	4.03×10 ⁻⁶	4.09

NA.2 使用方法 A 按照循环实验的方法测定玻璃化转变温度再现性的数据见表 NA.2, 中国的 7 家实验室参加。

表 NA.2 使用方法 A 测试的再现性数据(中国)

材料	平均玻璃化转变温度(T_g) ℃	标准偏差(s_{T_g}) ℃	变异系数(s_{T_g}/T_g) %
ABS 745N	101.92	2.24	2.38
GPPS 123P	99.60	3.34	3.36

参 考 文 献

- [1] ISO 472:1999,Plastics—Vocabulary.
 - [2] ICTA,For Better Thermal Analysis,3rd edn.,1991.
 - [3] ASTM E831-93,Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis.
-