



中华人民共和国国家标准

GB/T 19466.3—2004/ISO 11357-3:1999

塑料 差示扫描量热法(DSC) 第3部分:熔融和结晶温度及热焓的测定

Plastics—Differential scanning calorimetry (DSC)—
Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization

(ISO 11357-3:1999, 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 3 部分。

本部分等同采用 ISO 11357-3:1999《塑料 差示扫描量热法(DSC) 第 3 部分:熔融和结晶温度及热焓的测定》。

本部分等同翻译 ISO 11357-3:1999。

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) 对公式进行了编号;
- e) 把 10.1 中的术语定义调整到 3.5;
- f) 不再把参考文献作为附录,而是作为与附录不同的资料性要素;
- g) 增加了资料性附录 A 以便参考。

本部分的附录 A 为资料性附录。

本部分由原国家石油和化学工业局提出。

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、梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司、德国耐驰仪器制造有限公司上海代表处、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:包世星、张立军、赵平、王刚、王伟众、史群策。

本部分为首次制定。

塑料 差示扫描量热法(DSC)

第3部分:熔融和结晶温度及热焓的测定

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地保证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 19466.3 的本部分规定了测定结晶和半结晶聚合物熔融和结晶温度及热焓的试验方法。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 19466 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 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

熔融 melting

完全结晶或半结晶聚合物从固态向具有不同粘度的液态的转变阶段。

注:这种转变也可称为熔化,在 DSC 曲线上表现为吸热峰。

3.2

结晶 crystallization

聚合物的无定形液态向完全结晶或半结晶的固态的转变阶段。

注:这种转变在 DSC 曲线上表现为放热峰。对液晶,应把无定形液态用“有序液态”代替。

3.3

熔融焓 enthalpy of fusion

在恒压下,材料熔融所需要的热量,单位,kJ/kg。

3.4

结晶焓 enthalpy of crystallization

在恒压下,材料结晶所放出的热量,单位,kJ/kg。

3.5

特征温度

特征温度如下(见图 1)

——外推起始温度 T_{on} , °C, extrapolated onset temperature

外推基线与对应用于转变开始的曲线最大斜率处所作切线的交点所对应的温度。

——峰温度 T_p , °C, peak temperature

峰达到的最大值(或最小值)所对应的温度。

——外推终止温度 T_{en} , °C, extrapolated end temperature

外推基线与对应于转变结束的曲线最大斜率处所作切线的交点所对应的温度。

注：用下标“m”注明与熔融现象有关的温度，下标“c”注明与结晶现象有关的温度，见图 1。

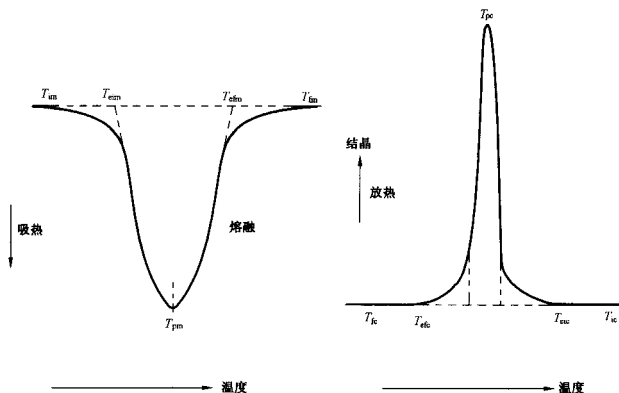


图 1 特征温度测定示例

4 原理

见 GB/T 19466.1—2004 第 4 章。

5 仪器和材料

见 GB/T 19466.1—2004 第 5 章。

使用的气氛应为分析级的氮气或其他惰性气体。

应使用清洁的镊子处理试样和样品皿。

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 9.1。

接通仪器电源，使其平衡至少 30 min。

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±10%)。经有关双方的同意，可以采用其他惰性气体和流速。

9.2 将试样放在样品皿内

见 GB/T 19466.1—2004 9.2。

除非材料的标准另有规定,试样量采用 5 mg 至 10 mg。称量试样,精确到 0.1 mg。

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 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°C/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。通常高于熔融外推终止温度(T_{em})约 30°C。

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 的附录 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,可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 以 20°C/min 的速率进行降温并记录,直到比预期的结晶温度(T_{ec})低约 50°C。

注 1:经有关双方的同意,可以采用其他的升温或降温速率。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,低的扫描速率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。

注 2:由于过冷,要达到足够低的温度变化时才能得到结晶,结晶温度通常大大低于熔融温度。

9.4.5 保持温度 5 min。

9.4.6 以 20°C/min 的速率(见 9.4.4 注 1)进行第 2 次升温并记录,加热到比外推终止温度 T_{em} 高约 30°C。

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 应由使用者决定是否进行重复试验。

10 结果表示

10.1 转变温度的测定

调整 DSC 曲线图,使峰覆盖的范围能达到满量程的 25%。通过连接峰(熔融是吸热峰,结晶是放热峰)开始偏离基线的两点画一条基线,如图 1 所示。如果存在多个峰,对每一个峰要画一条基线。

对熔融转变部分曲线,应测量每一个峰并报告下列值:

——外推熔融起始温度 T_{em} ;

——熔融峰温 T_{pm} ;

——外推熔融终止温度 T_{em} 。

对结晶转变部分的曲线,应测量每一个峰并报告下列值:

——外推结晶起始温度 T_{ec} ;

——结晶峰温 T_{pc} ;

——外推结晶终止温度 T_{etc} 。

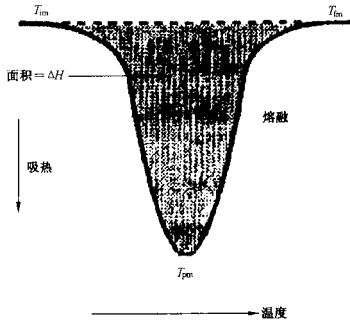


图2 转变焓的测定

10.2 转变焓的测定(见图2)

测量 DSC 曲线上的峰与按 10.1 所作的基线之间的面积。

熔融焓 ΔH_m (或结晶焓 ΔH_c) 的值用公式(1)计算,单位为 kJ/kg。

$$\Delta H = \frac{ABT}{W} \times \frac{\Delta H_s W_s}{A_s B_s T_s} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- ΔH ——试样的熔融焓或结晶焓,单位为千焦每千克(kJ/kg);
- ΔH_s ——标准样品的熔融焓或结晶焓,单位为千焦每千克(kJ/kg);
- A ——试样的峰面积,单位为平方毫米(mm²);
- A_s ——标准样品的峰面积,单位为平方毫米(mm²);
- W ——试样的质量,单位为毫克(mg);
- W_s ——标准样品的质量,单位为毫克(mg);
- T ——试样在 Y 轴的灵敏度,单位为毫瓦每毫米(mW/mm);
- T_s ——标准样品在 Y 轴的灵敏度,单位为毫瓦每毫米(mW/mm);
- B ——试样在 X 轴(时间)的灵敏度,单位为秒每毫米(s/mm);
- B_s ——标准样品在 X 轴(时间)的灵敏度,单位为秒每毫米(s/mm)。

注 1: 现在的仪器可进行这种计算。

注 2: 当聚合物的固态和液态的比热容存在明显差异的情况下,可使用特殊形状的基线,如 S 形基线,以改进试验的结果。

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两种材料测得的数据,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:

- 每个峰的转变特征温度 T_c 、 T_d 和 T_p 值,℃,修约到整数位;
- 每个峰的焓变 ΔH 值,kJ/kg,修约到小数点后一位。

附 录 A
(资料性附录)

HDPE 和 PP 测定结果精密度

制标工作组用 HDPE 和 PP 样品在 9 个试验室之间进行了室间重复试验,并分别对熔融和结晶的 T_m 、 T_g 和 T_c 进行了精密度计算,见表 A.1 和表 A.2。

表 A.1 HDPE5000S 精密度结果

试验条件		精密度 结果	$T_{m1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m2}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m3}/^{\circ}\text{C}$	$T_{c1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{c2}/^{\circ}\text{C}$	$T_{c3}/^{\circ}\text{C}$
试样质量/ mg	升降温速率/ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)							
5	20	平均值 \bar{Y}	121.1	132.1	139.3	117.1	113.3	103.0
		重复性 r	1.343	1.366	3.860	0.365	1.195	4.649
		再现性 R	5.253	2.455	9.416	3.227	4.576	11.02
5	10	平均值 \bar{Y}	122.2	131.9	136.8	118.4	115.9	108.7
		重复性 r	0.937	0.994	2.019	0.460	0.714	2.316
		再现性 R	3.522	3.119	7.061	2.162	3.252	8.847
10	20	平均值 \bar{Y}	120.9	133.2	141.1	116.9	112.5	100.8
		重复性 r	0.920	0.812	1.637	0.365	1.766	1.764
		再现性 R	4.609	3.753	7.024	3.125	6.657	10.89
10	10	平均值 \bar{Y}	122.6	132.4	137.3	118.4	115.3	106.3
		重复性 r	2.348	0.966	2.007	0.538	1.268	2.346
		再现性 R	4.955	1.887	2.731	2.215	3.557	9.342

表 A.2 PP 精密度结果

试验条件		精密度 结果	$T_{m1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m2}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m3}/^{\circ}\text{C}$	$T_{c1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{c2}/^{\circ}\text{C}$	$T_{c3}/^{\circ}\text{C}$
试样质量/ mg	升降温速率/ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)							
5	20	平均值 \bar{Y}	150.5	161.8	169.0	111.7	105.5	99.1
		重复性 r	2.029	1.363	1.289	1.377	1.689	1.120
		再现性 R	2.673	2.189	3.846	3.632	3.694	6.616
5	10	平均值 \bar{Y}	152.2	161.8	169.1	115.1	109.7	105.0
		重复性 r	1.191	2.418	1.466	1.198	1.148	1.158
		再现性 R	3.486	4.892	4.620	3.313	2.594	4.490
10	20	平均值 \bar{Y}	149.2	163.3	171.8	111.1	104.8	96.1
		重复性 r	1.109	1.372	2.198	0.950	1.304	2.374
		再现性 R	4.028	1.9628	4.903	3.094	3.713	7.980
10	10	平均值 \bar{Y}	152.1	163.0	170.3	111.7	109.3	103.4
		重复性 r	0.674	1.249	1.474	0.697	0.645	1.791
		再现性 R	2.031	4.556	4.031	3.531	2.498	5.321

参 考 文 献

- [1] Turi, E. A. , Thermal characterization of polymeric materials, 2nd Ed. , 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-I: 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] For better thermal analysis and calorimetry, edited by J. O. Hill, 3rd Edition, ICTA, 1991
 - [7] Nomenclature for thermal analysis, ICTA, 1991.
-