



中华人民共和国国家标准

GB/T 19466.1—2004/ISO 11357-1:1997

塑料 差示扫描量热法(DSC) 第1部分:通则

Plastics—Differential scanning calorimetry(DSC)—
Part 1:General principles

(ISO 11357-1:1997, 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1部分。

本部分等同采用ISO 11357-1:1997《塑料 差示扫描量热法(DSC) 第1部分:通则》。

本部分等同翻译ISO 11357-1:1997。

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;
- d) 按我国标准编写规定要求对标准中的公式进行了编号;
- e) 对公式中符号进行了必要的注释;
- f) 参考文献不再作为附录,而是作为与附录不同的资料性要素。

本部分的附录A、附录B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1部分:通则

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方法。本标准的使用者有责任在使用前规定适当的保障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 本部分规定了使用差示扫描量热法(DSC)对热塑性塑料和热固性塑料包括模塑材料和复合材料等聚合物进行热分析的方法通则。

本部分适用于 GB/T 19466 第2至第7部分所叙述的应用差示扫描量热法对聚合物进行各种测定的方法。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 19466 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 2918—1998 塑料试样状态调节和试验的标准环境(idt ISO 291:1997)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于 GB/T 19466 的本部分。

3.1

差示扫描量热法(DSC) Differential scanning calorimetry(DSC)

在程序温度控制下,测定输入到试样和参比样的热流速率(热功率)差对温度和/或时间关系的技术。

通常,每次测量记录一条以温度或时间为 X 轴,热流速率差或热功率差为 Y 轴的曲线。

3.2

参比样 reference specimen

在一定温度和时间范围内,具有热稳定性的已知样品。

注:通常,使用和装试样的样品皿相同的空皿作为参比样。

3.3

标准样品 standard reference material

具有一种或多种足够均匀且确定的热性能材料。该材料能用于 DSC 仪器校准、测量方法的评价及材料的评估。

3.4

热流速率;热功率 heat flux;thermal power;

单位时间的传热量(dQ/dt)

注:总传热量 Q 等于热流速率对时间的积分,见式(1),单位为 J/kg 或 J/g。

$$Q = \int \frac{dQ}{dt} dt \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

Q ——总传热量,单位为焦耳每千克(J/kg);焦耳每克(J/g)。

3.5

焓变 ΔH : change in enthalpy

在恒定压力下,试样因化学、物理或温度变化而吸收(ΔH 为正)或放出(ΔH 为负)的热量,见式(2),单位为 J/kg 或 J/g。

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{dT} dT \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ΔH ——焓变,单位为焦耳每千克(J/kg);焦耳每克(J/g)。

3.6

恒压比热容 c_p : specific capacity at constant pressure

在恒定压力及其他参数恒定下,单位质量材料温度升高 1℃ 所需要的热量,见式(3)。

$$c_p = \frac{1}{m} \times \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

∂Q ——在恒定压力下,使质量为 m 的材料升高 ∂T ℃ 所需要的热量,单位为焦耳(J);

c_p ——恒压比热容,单位为焦耳每千克摄氏度[J/(kg·℃)]或焦耳每克摄氏度[J/(g·℃)]。

分析聚合物时应小心,以保证测得的比热容不包含任何因化学或物理变化而产生的热量变化。

3.7

基线 baseline

DSC 曲线上位于反应或转变区域以外,但与该区域相邻的部分。在该部分中,热流速率(热功率)差近于恒定。

3.8

准基线 virtual baseline

假定反应热和/或转变热为零时,通过反应和/或转变区域所拟合出的基线。通常采用内插或外推方法在所记录的基线上画出。一般在 DSC 曲线上标示(见图 1)。

3.9

峰 peak

DSC 曲线上,偏离基线达到最大值然后又返回到基线的那部分曲线。

注:峰的开始对应于反应或转变的开始。

3.9.1

吸热峰 endothermic peak

输入到试样的能量大于相应准基线能量的峰。

3.9.2

放热峰 exothermic peak

输入到试样的能量小于相应准基线能量的峰。

注:根据热力学的惯例,当反应或转变是放热时,焓变为负。吸热时,焓变为正。吸热或放热的方向,通常在 DSC 曲线上表示。

3.9.3

峰高: peak height

峰最高点与准基线间的距离,用 mW 表示。峰高与试样质量不成比例关系。

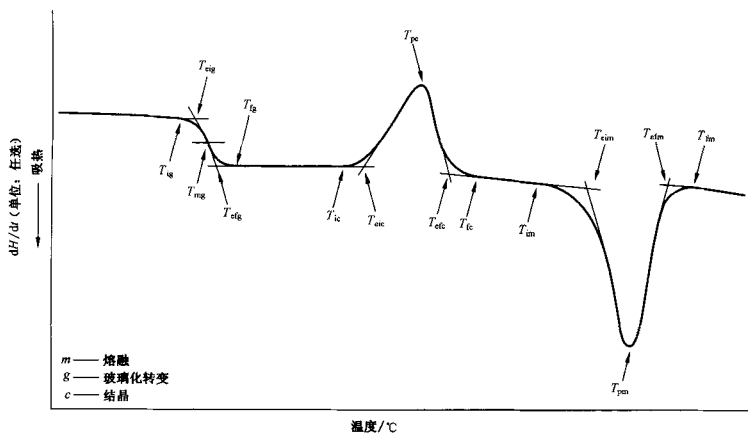


图 1 典型 DSC 曲线

3. 10

特征温度 characteristic temperature

DSC 曲线上的特征温度如下:

——起始溫度 T_1 ;

—外推起始温度 $T_{\text{外}}$ —峰温度 T_p ;

——外推终止温度 T_{el} ;

—终止温度 T_c

4 原理

在规定的的气氛及程度温度控制下,测量输入到试样和参比样的热流速率差随温度和/或时间变化的关系。

注：可使用功率补偿型和热流型两种类型的 DSC 仪进行试验。这两种方法所使用的测量仪器设计区分如下：

- 功率补偿型 DSC: 保持试样和参比样的温度相同, 当试样的温度改变时, 测量输入到试样和参比样之间的热流速率差随温度或时间的变化。
- 热流型 DSC: 按控制程序改变试样的温度时, 测量由试样和参比样之间的温度差而产生的热流速率差随温度或时间的变化。这种测量, 试样和参比样之间的温度差与热流速率差成比例。

5 仪器和材料

5.1 差示扫描量热仪,主要性能如下:

- a) 能以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率, 等速升温或降温;
- b) 能保持试验温度恒定在 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 内至少 60 min;
- c) 能够进行分段程序升温或其他模式的升温;
- d) 气体流动速率范围在 $10\text{ mL}/\text{min}\sim 50\text{ mL}/\text{min}$, 偏差控制在 $\pm 10\%$ 范围内;
- e) 温度信号分辨能力在 0.1°C 内, 噪音低于 0.5°C ;
- f) 为便于校准和使用, 试样量最小应为 1 mg (特殊情况下, 试样量可以更小)。

- g) 仪器能够自动记录 DSC 曲线,并能对曲线和准基线间的面积进行积分,偏差小于 2%;
- h) 配有一个或多个样品支持器的样品架组件。

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 天平:称量准确度为 ± 0.01 mg。

5.4 标准样品:参见附录 A。

5.5 气源:分析级

6 试样

试样可以是固态或液态。固态试样可为粉末、颗粒、细粒或从样品上切成的碎片状。试样应能代表受试样品,并小心制备和处理。如果是从样品上切取试样时应小心,以防止聚合物受热重新取向或其他可能改变其性能的现象发生。应避免研磨等类似操作,以防止受热或重新取向和改变试样的热历史。对粒料或粉料样品,应取两个或更多的试样。取样的方法和试样的制备应在试验报告中说明。

注:不正确的试样制备会影响待测聚合物的性能。其他有关资料,见附录 B。

7 试验条件和试样的状态调节

7.1 试验条件

试验前,接通仪器电源至少 1 h,以便电器元件温度平衡。仪器的维护 and 操作应在 GB/T 2918—1998 规定的环境下进行。

注:建议仪器不要放在风口处,并防止阳光直接照射。测量时,应避免环境温度、气压或电源电压剧烈波动。

7.2 试样的状态调节

测定前,应按材料相关标准规定或供需双方商定的方法对试样进行状态调节。

注 1:除非规定了其他条件,建议按照 GB/T 2918—1998 的规定对试样进行状态调节。

注 2: DSC 得到的结果受状态调节影响很大。

8 校准

8.1 总则

至少应按照仪器生产厂的建议校准量热仪的能量和温度测量装置。

注 1: 由于校正函数 $K(T)$ (见 8.3) 随温度而变化,所以不能表示为简单的比例系数。因此,对每一个参数,即温度或能量,有必要至少用两种标准样品进行校准。在附录 A 中给出的大多数标准样品,都能用于温度和能量两个参数的校准。

注 2: 影响校准的因素:

- DSC 量热计类型;
- 气体及其流速;
- 样品皿类型、尺寸及其在样品支持架上的位置;
- 试样的质量;
- 升温 and 降温速率;
- 冷却系统的类型。

建议尽可能精确地确定实际测定条件,并用相同的条件进行校准。DSC 仪器附带的计算机系统可能会自动校准某些参数。

注 3: 建议定期用熔点接近于待测材料测试温度范围的标准样品对温度和能量测量装置进行校准。

8.2 温度校准

进行温度校准的步骤如下:

- 选择至少两种转变温度处于或接近待测温度范围的标准样品；
- 用与测定试样相同的条件测定标准样品的转变温度。标准样品转变温度的定义为：在峰的前沿最大斜率点的切线向外推基线的交点（即：外推起始温度）；
- 通过比较标准样品的标准值和记录值确定温度校正系数，除非计算机系统能根据标准值与记录值进行比较自动得到。

注：在升温方式下，正确地校准仪器可给出一致的结果，但在降温方式下却不一定（因为过冷）。

因为没有用于降温方式的标准样品，可只对升温方式进行温度校准。每次改变试验条件，都应进行温度校正。如果需要，也可按有关要求经常进行温度校准。温度校准的重复性应优于2%。

8.3 能量或热功率的校准

DSC 仪器能量（以 J 为单位）或热功率（以 W 为单位）的校准，就是测定校准函数 $K(T)$ 或仪器灵敏度与温度的关系。灵敏度单位为 mW/mV ，它表示仪器指示的电信号 $E(T)$ 与在温度 T 时传递给试样的功率 $P(T)$ 的关系，如式(4)所示：

$$P(T) = K(T) \times E(T) \quad \dots\dots\dots (4)$$

或用积分式，如式(5)所示

$$\int_{t_1}^{t_2} P(T) dt = \int_{t_1}^{t_2} K(T) \times E(T) dt \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

$P(T)$ ——温度为 T 时 DSC 仪传递给试样的功率，单位为毫瓦(mW)；

$K(T)$ ——校准函数或仪器灵敏度，单位为毫瓦每毫伏(mW/mV)；

$E(T)$ ——仪器指示的电信号，单位为毫瓦(mW)。

根据 DSC 仪的类型和待测的温度范围，可用仪器直接校准或用标准样品的熔融焓或热容的测试值与它们的标准值比较来进行校准。

注：在选择校准方法时，建议参照仪器制造商的有关资料。

按下述步骤进行校准：

- 选择两种或多种标准样品，其热容和熔点处于或接近待测的温度范围；
- 用与测定试样相同的条件测定标准样品；
- 记录转变热或热容的电信号 E 与温度的关系图；
- 通过比较标准值与记录值，确定能量或热功率校正函数。除非计算机系统能根据标准值与记录值比较自动地得到校正函数。

能量校准应定期进行。这种校正的重复性应优于2%。

9 操作步骤

9.1 仪器准备

9.1.1 试验前，接通仪器电源至少1 h，使电器元件温度平衡。

9.1.2 将具有相同质量的两个空样品皿放置在样品支持器上，调节到实际测量的条件。在要求的温度范围内，DSC 曲线应是一条直线。当得不到一条直线时，在确认重复性后记录 DSC 曲线。

9.2 将试样放在样品皿内

9.2.1 选择容积适当的样品皿，并保证其清洁；

9.2.2 用两个相同的样品皿，一个作试样皿，另一个作参比皿（可用空样品皿或不空的样品皿）；

9.2.3 称量样品皿及盖，精确到 0.01 mg；

9.2.4 将试样放在样品皿内；

9.2.5 如果需要，用盖将样品皿密封；

9.2.6 再次称量试样皿。

9.3 把样品皿放入仪器内

用镊子或其他合适的工具将样品皿放入样品支持器中,确保试样和皿之间、皿和支持器之间接触良好。盖上样品支持器的盖。

9.4 温度扫描测量

9.4.1 设置仪器的程序,以进行需要的热循环。可使用两种类型的程序:连续或分步。

9.4.2 开始测量。测量期间所需的控制操作取决于测量类型和仪器相联的计算机的功能。参考仪器制造商的资料。

9.4.3 把样品支持器组件冷却到室温,取出试样皿,检验试样皿是否变形及或试样是否溢出。若试样溢出污染样品支持器,则按照制造商说明书进行清洗。

9.4.4 称量试样皿,如果有质量损失,则可能发生另外的焓变。

9.4.5 如果怀疑有化学变化,打开试样皿并检查试样。被损坏的皿不能再次用于测量。

9.4.6 按仪器制造商的说明书处理数据。

聚合物 DSC 测定结果受样品和试样的热历史和形态的影响很大。建议进行两次测定,第二次测定在按规定的降温速率冷却以后进行,以确保试验结果的一致。有关资料见附录 B。

9.5 等温测量

注:根据所用仪器的类型,有两种不同的恒温步骤:即将试样在室温下装入样品支持器或在规定的测量温度下装入样品支持器。

9.5.1 在室温下放入试样

9.5.1.1 将样品皿放入样品支持器中。设置仪器的程序,使其以快速扫描速率达到预定温度。

9.5.1.2 当得到稳定的基线后,尽快使仪器达到规定温度。

9.5.1.3 恒温,记录以时间为横坐标的 DSC 曲线。

9.5.1.4 当吸热/放热反应或转变完成以后,仪器试验条件不变继续运行,直到再次得到稳定的基线。

注:运行 5 min 是合适的。

9.5.1.5 测试结束后,冷却仪器,取出样品皿。

9.5.1.6 称量装有试样的皿。

9.5.1.7 按仪器制造商的说明处理数据。

注:当材料在室温和测量温度下没有发生反应或转变时,可将仪器温度直接升高到规定的测量温度。在这种情况下,基线是在室温下得到的。

9.5.2 在测量温度下放入试样

9.5.2.1 设置仪器的程序,仪器升温达到规定的测量温度。

9.5.2.2 让仪器温度达到稳定状态条件。

9.5.2.3 在此温度下将试样皿和参比皿放入样品支持器中,记录以时间为横坐标的 DSC 曲线。

9.5.2.4 当吸热/放热反应或转变完成以后,仪器试验条件不变继续运行,直到再次得到稳定的基线。

注:运行 5 min 是合适的。

9.5.2.5 测试结束后,冷却仪器,取出样品皿。

9.5.2.6 称量装有试样的皿。

9.5.2.7 按仪器制造商的说明处理数据。

9.5.2.8 如果在试验过程中有试样溢出,应清理样品支持器。清理按照仪器制造商的说明书进行,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。

10 试验报告

试验报告应包括以下内容:

a) 注明参照本标准;

- b) 标明受试材料的全部资料信息；
- c) 所用 DSC 仪器类型；
- d) 所用样品皿类型；
- e) 每次使用的标准样品，特征值及用量；
- f) 样品支持器组件中所用的气体及流速；
- g) 取样、试样制备及试样状态调节的详细情况；
- h) 试样质量；
- i) 样品和试样在试验前的热历史；
- j) 程序温度参数，应包括起始温度，升温速率，最终温度以及降温速率；
- k) 试样质量的变化；
- l) 试验结果；
- m) 试验日期。

试验报告应附 DSC 曲线。

附录 A
(资料性附录)
标准样品

表 A.1 各种标准样品的转变或熔融温度及熔融热

标准样品	转变点或熔点温度 (平衡温度)/ ℃	熔融热/(J/g)	NIST 标准样品编号
环己烷(转变)	−83 ^a		NISTGM757
水银(熔融)	−38.9	11.47	NIST SRM2225
1,2-二氯乙烷(熔融)	−32 ^a		NIST GM757
环己烷(熔融)	7 ^a		NIST GM757
苯基醚(熔融)	30 ^a		NIST GM757
邻三联苯(熔融)	58 ^a		NIST GM757
联二苯(熔融)	69.2	120.2	NIST SRM2222
硝酸钾(转变)	127.7		NIST GM758
钨(熔融)	157	28.42	NIST GM758
过氯酸钾(转变)	299.5		NIST GM758,GM759
锡(熔融)	231.9	60.22	NIST SRM2220,GM758
铅(熔融)	327.5	23.16	
铟(熔融)	419.6	107.38	NIST SRM2221a
硫酸银(转变)	430		NIST GM758,GM759
石英(转变)	573		NIST GM759,GM760
硫酸钾(转变)	583		NIST GM759,GM760
铬酸钾(转变)	665		NIST GM759,GM760
碳酸铜(转变)	810		NIST GM760
碳酸银(转变)	925		NIST GM760
注：NIST(the US National Institute of Standard and Technology) ——美国国家标准与技术学会			
^a 峰温			

表 A.2 玻璃化转变温度标准样品

标准样品	外推起始温度/℃	中点温度/℃	NIST 标准样品编号
聚苯乙烯	104.5	107.5	NIST GM754

表 A.3 测定比热标准样品

标准样品	NIST 标准样品编号
蓝宝石	NIST SRM720

附录 B

(资料性附录)

一般建议

本试验方法适用于聚合物材料的比较测试。然而,使用本方法的测试结果常常受系统误差的影响,例如:不正确的校准、基线校准或试样制备等因素。建议用聚合物来做标准样品(同常规分析材料相似)用于待测材料的分析。这样有利于对不同仪器、时间和试样制备方法测得的数据进行比较。

建议测试温度不要超出聚合物样品的分解温度。样品分解会导致样品从不带盖的样品皿中溢出或从密封的试样皿挤出而污染样品架组件。温度过高或温度扫描范围太大,会引起校准曲线线性的变化,导致结果不准确。

当一条多峰的 DSC 曲线中的各个峰是可分开的,则对各峰的说明是相当确定的(参见本系列标准的第 3 部分中的 3.7)。但更多的情况,DSC 曲线中的峰是分不开的。这些类型的曲线是由于几个反应和/或转化同时发生的结果。在这种情况下,测得的热性能只能是:总焓、第一个反应或转变的起始温度和外推起始温度、最后一个反应或转变的外推终止温度和终止温度、以及几个峰温。仅用 DSC 曲线,不可能完全识别这些单个反应或转变。在某些情况下,调节升温或降温速率可能会有助于分离多峰现象。但是,降温速率对降温后升温扫描测得的特征温度有很大影响,应小心操作。

DSC 曲线在第一次升温扫描中有几个峰,而在第二次升温扫描时只有一个峰的现象,对聚合物来说是典型的。第二次升温扫描通常是随着一个准确迅速均匀的冷却过程后进行的。第一次升温扫描获得的信息可以说明聚合物经受的预热过程(如加工和试样制备)。因此,分析聚合物时,建议分三步进行 DSC 操作:第一次升温、然后降温和第二次升温。用上述步骤进行测试,记录试样皿中聚合物的初始质量及第二次升温前后的质量,可有助于识别各个不同的峰。要想得到不受热历史影响的样品材料的热性能信息,应使用第二次扫描的结果。

参考文献

- [1] ISO 31-4: 1992, Quantities and units—Part 4: Heat.
 - [2] ISO 472: 1988, plastics—Vocabulary.
 - [3] ASTM D 3418:1983 (1988), Test method for transition temperatures of polymers by thermal analysis.
 - [4] TURI, E. A. (editor), Thermal characterization of polymeric materials, Academic Press (1981), New York.
 - [5] ROCABOY, E. Comportement thermique des polymères synthétiques, Masson et Cie Éditeurs (1972).
 - [6] STULL, Dr. , et al. The chemical thermodynamics of organic compounds, John Wiley & Sons (1969), New York.
 - [7] ROSSINI, F. O. , Pure and applied chemistry, Vol. 22 (1970), p. 557.
 - [8] HULTGREN, R. R. , et al. Selected values of thermodynamic properties of elements, John Wiley & Sons (1973), New York.
 - [9] MACKENZIE, R. C. , Differential Thermal Analysis, Academic Press (1972), London and New York.
 - [10] ROLLET, A. P. , and BOUAZIZ, R. , L'analyse thermique, Gauthier Villars Éditeur (1972).
 - [11] ICTA (J. O. HILL, Editor), For better thermal analysis, third edition (1991).
-