



中华人民共和国国家标准

GB/T 19466.4—2016

塑料 差示扫描量热法(DSC) 第4部分:比热容的测定

Plastics—Differential scanning calorimetry (DSC)—
Part 4: Determination of specific heat capacity

(ISO 11357-4:2014, MOD)

2016-10-13 发布

2017-05-01 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)》分为以下 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:特征反应温度、反应时间、反应热及转化率的测定;
- 第 6 部分:氧化诱导时间(等温 OIT)和氧化诱导温度(动态 OIT)的测定;
- 第 7 部分:结晶动力学的测定。

本部分为 GB/T 19466 的第 4 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分使用重新起草法修改采用 ISO 11357-4:2014《塑料 差示扫描量热法(DSC) 第 4 部分:比热容的测定》。

本部分与 ISO 11357-4:2014 的技术性差异及其原因如下:

——关于规范性引用文件,本部分做了具有技术性差异的调整,以适应我国的技术条件,调整的情况集中反映在第 2 章“规范性引用文件”中,具体调整如下:

- 用等同采用国际标准的 GB/T 2035 代替 ISO 472;
- 用等同采用国际标准的 GB/T 19466.1—2004 代替 ISO 11357-1;
- 增加引用了 GB/T 6379.2—2004,以满足计算精密度的需要;
- 将引用文件 ISO 80000-1 改为 GB/T 8170,国内计算修约规则普遍不采用 ISO 80000-1 中的方法;

——第 10 章删除了 ISO 的精密度,改为我国精密度数据。

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(SAC/TC 15)归口。

本部分起草单位:中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司树脂应用研究所、中国石油石油化工研究院、中国石化齐鲁分公司研究院、中蓝晨光成都检测技术有限公司。

本部分主要起草人:李震环、张立军、侯斌、陈宏愿、谢鹏、张雪芹、吴彦瑾、邵伟。

塑料 差示扫描量热法(DSC)

第4部分:比热容的测定

1 范围

GB/T 19466 的本部分规定了用差示扫描量热法(DSC)测定塑料比热容的试验方法。

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

GB/T 6379.2—2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法(ISO 5725-2:1994,IDT)

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

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)

3 术语和定义

GB/T 2035 和 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

校准物质 calibration material

比热容已知的物质。

注:通常,可用99.9%或更纯的 α -氧化铝(例如人造蓝宝石)作为校准物质。

3.2

比热容(压力恒定) specific heat capacity (at constant pressure)

C_p

在恒定的压力下,单位质量的物质温度升高1 K所需要的热量。

注1:比热容按式(1)计算:

$$C_p = m^{-1} C_p = m^{-1} (dQ/dT)_p \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m ——物质的质量;

C_p ——热容,单位为千焦每千克开尔文($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)或焦每克开尔文($\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),下脚标 p 表示等压过程;

dQ ——物质升温 dT 所需要的热量。

在材料未发生一级相变的温度范围,式(2)是成立的。

$$(dQ/dT) = (dt/dT) \times (dQ/dt) = (\text{加热速率})^{-1} \times \text{热流速率} \quad \dots\dots\dots(2)$$

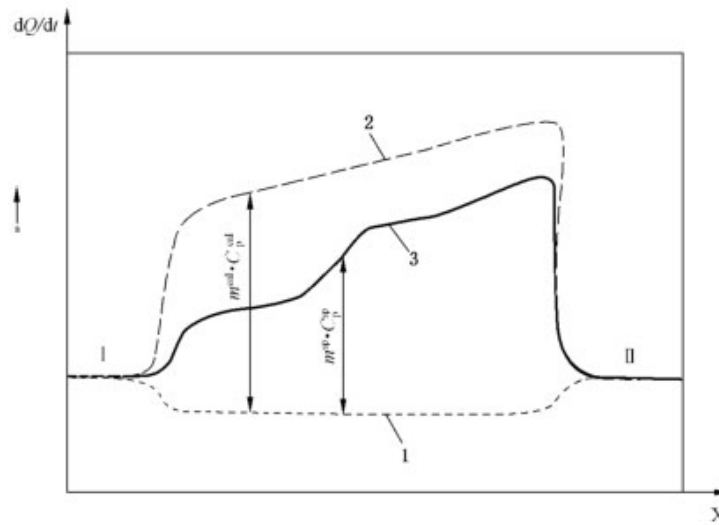
注2:在发生相转变时,热容是不连续的。消耗的热量并没有全部用于升温,其中的部分热量用于使材料达到更高的能态。因此,在相转变区域外才能合理地测得比热。

4 原理

4.1 通则

每次测量是以相同的扫描速率进行如下三次试验(见图 1):

- a) 空白试验(样品端和参比端均为空坩埚);
- b) 校准试验(样品端样品坩埚内放置校准物质,参比端为空坩埚);
- c) 试样试验(样品端样品坩埚内放置试样,参比端为空坩埚)。



说明:

- X —— 温度 T 或时间 t ;
- 1 —— 空白试验;
- 2 —— 校准试验;
- 3 —— 试样试验;
- I —— 在起始温度 T_i 下的等温基线;
- II —— 在终止温度 T_f 下的等温基线;
- ↑ 吸热方向。

图 1 基线调整后比热容测量(空白、校准、试样试验)的典型 DSC 曲线

4.2 连续升温扫描法

根据 DSC 原理(见 GB/T 19466.1—2004)和 3.2 中的比热容定义,得到关系式(3)和式(4):

$$m^{sp} \cdot C_p^{sp} \propto P_{sr} - P_{br} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$m^{cal} \cdot C_p^{cal} \propto P_{cr} - P_{br} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

P ——热流速率(dQ/dt);上标 sp 和 cal 分别表示试样和校准物质(见图 1);下标 sr、cr 和 br 分别表示试样试验的热流速率(specimen run)、校准试验的热流速率(calibration run)和空白试验的热流速率(black run)。

由于 C_p^{cal} , m^{sp} 和 m^{cal} 是已知的,测得 P_{sr} , P_{cr} 和 P_{br} 后,便可用式(6)计算 C_p^{sp} :

$$\frac{m^{sp} \cdot C_p^{sp}}{m^{cal} C_p^{cal}} = \frac{P_{sr} - P_{br}}{P_{cr} - P_{br}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$C_p^{sp} = C_p^{cal} \cdot \frac{m^{cal}(P_{sr} - P_{br})}{m^{sp}(P_{cr} - P_{br})} \dots\dots\dots(6)$$

4.3 步进升温扫描法

步进升温扫描法是将待测的总的温度范围分割成小的区间,对每个温度区间进行 4.1 所述的三个试验而构成完整的测量。由热流速率曲线的积分可求得在该温度区间内消耗的总热量 ΔQ 。将该热量 ΔQ 除以温度区间 ΔT 和试样质量,即可得到比热容[见式(1)]:

$$m^{sp} \cdot C_p^{sp} \propto \left(\frac{\Delta Q^{sp}}{\Delta T} \right)_p - \left(\frac{\Delta Q^b}{\Delta T} \right)_p \dots\dots\dots(7)$$

$$m^{cal} \cdot C_p^{cal} \propto \left(\frac{\Delta Q^{cal}}{\Delta T} \right)_p - \left(\frac{\Delta Q^b}{\Delta T} \right)_p \dots\dots\dots(8)$$

式中:

上标 b 表示空白(blank)。

将温度区间 ΔT 保持恒定,联立方程式(7)、式(8),得到式(9):

$$C_p^{sp} = C_p^{cal} \cdot \frac{m^{cal}}{m^{sp}} \cdot \frac{\Delta Q^{sp} - \Delta Q^b}{\Delta Q^{cal} - \Delta Q^b} \dots\dots\dots(9)$$

5 仪器

5.1 DSC 仪器

见 GB/T 19466.1—2004 中 5.1。

5.2 坩埚

见 GB/T 19466.1—2004 中 5.2。

试样坩埚和参比物(校准物质)坩埚应具有相同的形状和材质,质量尽可能接近,相差不超过 0.1 mg。

注:若仪器相当稳定,校准物坩埚与空坩埚的质量差一经修正,则同一空白试验和校准试验结果可用于多次测量。

将 $C_{p,crucible}(T)\beta\Delta m$ 项加入到校准试验的热流速率,便可得到适当的修正,式中 $C_{p,crucible}(T)$ 项是校准坩埚与温度有关的比热容, β 是升温速率, Δm 是校准坩埚与空白坩埚的质量差。同样的做法也可用于试样试验与空白试验的质量差的修正。

5.3 分析天平

见 GB/T 19466.1—2004 中 5.3。

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 试验步骤

8.1 样品坩埚的选择

准备三套样品坩埚及坩埚盖,将每套样品坩埚和盖子一起称量,各套总质量差不超过 0.1 mg (见 5.2)。此外,样品坩埚的材料、尺寸、类型(敞开的或密封的)也应一样。

8.2 仪器的设置与等温基线调整

8.2.1 将一对带盖的空坩埚分别置于 DSC 仪的样品端和参比端。

8.2.2 连续升温扫描法。

连续升温扫描法按如下方式进行:

a) 设定初始温度和终止温度(T_0 和 T_f),初始温度 T_0 至少应比第一个数据的温度点低 30 K。

注 1: 若要在一个宽温度范围获得更精确的结果,则可将整个范围划分成两个(或更多)小范围,每个小范围的温度为 50 K~100 K。第二温度范围的开始温度 T_0 一般比第一温度范围的终止温度 T_f 低 30 K,以确保充分覆盖。

b) 设定扫描速率。

c) 设定等温阶段 I 和 II 的时间间隔(见图 1),以稳定各自的等温基线。时间间隔通常在 2 min~10 min 之间。

注 2: 某些量热计,如 Calvet 型量热计,基线稳定的时间约 30 min。

8.2.3 步进升温扫描法。

当试样的比热容不明显取决于温度时,则可采用步进升温扫描法。步进升温扫描法是在一个小温度区间内对热流量进行积分,在所考虑的温度范围得到一系列单独的比热容值。应注意如下几点:

a) 等温阶段的时间区间应足够长,以获得稳定的基线;

b) 该方法不用于出现一级相转变的温度范围。

步进升温扫描法按如下方式进行:

——设定起始温度和终止温度(T_0 和 T_f);

——设定温度增量,通常 5 K~10 K;

——将温度扫描速率设定为 5 K·min⁻¹ 或 10 K·min⁻¹;

——设定等温阶段的时间间隔,通常在 2 min~10 min 之间。

8.2.4 设定热流速率的灵敏度,以使纵坐标跨度至少是满量程的 80%(见图 1)。

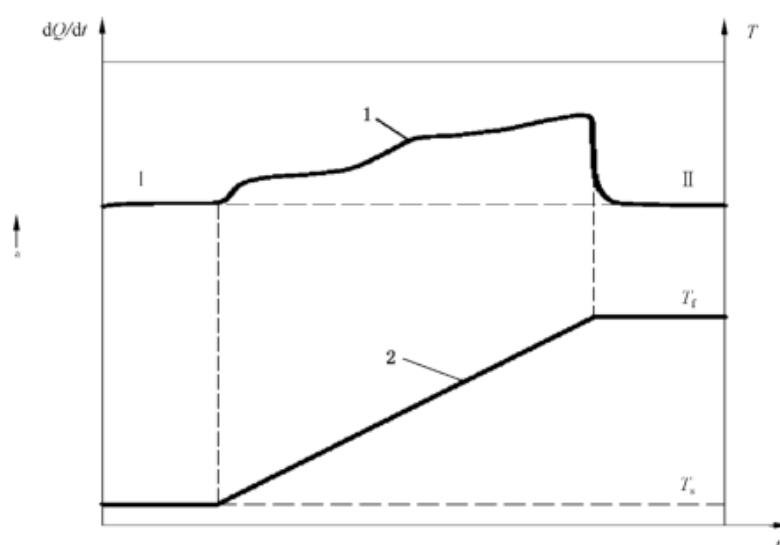
8.2.5 调整仪器,以使升温阶段前后的等温基线处于相同的纵坐标位置。

如果使用计算机系统,可以在得到数据后,将等温基线调整到相同的纵坐标水平。宜在任何测量前调整基线,这样可以改善结果的准确度。若使用传统的笔式记录仪,适当地调节仪器使等温基线差异最小是至关重要的。

检查在相同纵坐标时 DSC 曲线结果的基线调整。如果基线的重复性差,应重新调整仪器,再重新试验。

注: 诸如样品坩埚的污染、盖的位置、气体流速的稳定性、试样分解、挥发、样品坩埚与试样发生化学反应等原因,也可能导致基线的重复性差。

8.2.6 图 2 为典型的连续扫描方式 DSC 曲线,图 3 为典型的步进扫描方式 DSC 曲线。温度程序的设定见 8.2.2 和 8.2.3。



说明：

1 —— DSC 曲线；

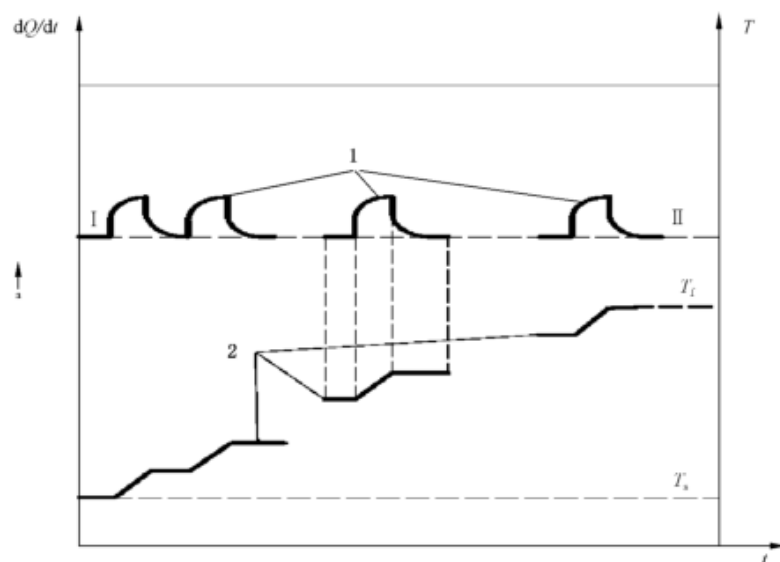
2 —— 温度曲线；

I —— 在初始温度 T_0 的等温基线；

II —— 在终止温度 T_g 的等温基线；

↑ 吸热方向。

图 2 连续升温扫描法 DSC 曲线



说明：

1 —— DSC 曲线；

2 —— 温度曲线；

I —— 在初始温度 T_0 的等温基线；

II —— 在终止温度 T_g 的等温基线；

↑ 吸热方向。

图 3 步进升温扫描法 DSC 曲线

8.3 校准物的比热容测量

用分析天平称取校准物,如纯度在 99.9% 或以上的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (合成蓝宝石)。将校准物放于 8.1 准备的一个样品坩埚中。将盛有校准物的带盖试样坩埚置于样品支持器,并进行 DSC 测量。

注 1: 可按 5.2 中所述的方法修正试样试验、校准试验和空白试验所用样品坩埚质量的微小差异。

注 2: 校准物的热容尽可能与待测试样的相匹配,以减少系统误差。

对于空白试验,使用 8.1 中所准备的另一套空样品坩埚进行,采用 8.2 中描述的试验方法进行测量。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在不同温度时的比热容参见附录 A 中表 A.1。

8.4 试样测量

称量试样,放入样品坩埚。将带有盖子、盛有试样的样品坩埚放入样品支持器上,进行 DSC 试验。建议试样质量大一些。

校准试验时所做的空白试验可用于试样试验。

9 比热容的试验结果

9.1 比热容的计算

连续升温法用式(6),或步进升温法用式(9),计算 C_p^p ,单位为焦每克开尔文($\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。

9.2 结果的保留

比热容结果保留两位小数,按 GB/T 8170 的规定进行修约。

10 精密度和偏差

对四种样品在 12 个实验室之间进行了精密度试验,数据处理采用 GB/T 6379.2—2004,结果见表 1。

表 1 比热容试验的精密度(30 °C)

试样		HDPE		PPH		PS-I		ABS	
		MFR	密度	MFR	密度	MFR	密度	MFR	密度
		g/10 min	g/cm ³	g/10 min	g/cm ³	g/10 min	g/cm ³	g/10 min	g/cm ³
		1.0	约 0.950	0.35	约 0.900	6.0~7.0	约 1.05	18~20	约 1.03
平均值 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	\bar{X}	1.91		1.78		1.36		1.36	
重复性 标准差	S_r	0.03		0.04		0.04		0.06	
再现性 标准差	S_R	0.07		0.09		0.05		0.10	
重复性限	r	0.09		0.10		0.11		0.17	
再现性限	R	0.20		0.25		0.14		0.29	

11 试验报告

包括以下内容：

- a) GB/T 19466 中引用本部分的内容；
- b) 试验日期；
- c) 能完整描述测试样品的所有必要细节,包括热历史；
- d) 所用 DSC 仪器的制造厂家、型号、类型(功率补偿型或热流型)；
- e) 试验用样品坩埚及盖子的形状、尺寸和材质；
- f) 试验用气氛及流速；
- g) 校准物质,包括印刷品上的信息,材料的性质,使用的质量和其他与校准相关的特性；
- h) 试样的形状、尺寸和质量；
- i) 取样的详细资料和试样的状态调节；
- j) 温度程序参数,即:起始温度、加热速率、终止温度、等温段的时间间隔,以及在步进方法中温度的增量,若采用降温,还需说明降温速率；
- k) 试验结果,包括比热容和相应的温度；
- l) 其他所需的信息。

附录 A
(资料性附录)

纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 比热容的近似表达式^{[3]~[5]}

在表 A.1 中的比热容可按式(A.1)~式(A.4)近似表达:

$$C_p = A_0 + A_1x + A_2x^2 + A_3x^3 + A_4x^4 + A_5x^5 + A_6x^6 + A_7x^7 + A_8x^8 + A_9x^9 + A_{10}x^{10} \quad \dots\dots\dots(\text{A.1})$$

$$x = (TK - 650 \text{ K})/550 \text{ K} \quad \dots\dots\dots(\text{A.2})$$

$$= (\theta \text{ }^\circ\text{C} - 376.85 \text{ }^\circ\text{C})/550 \text{ }^\circ\text{C} \quad \dots\dots\dots(\text{A.3})$$

$$\theta \text{ }^\circ\text{C} = TK - 273.15 \text{ K} \quad \dots\dots\dots(\text{A.4})$$

式中:

$$100 \text{ K} \leq T \leq 1\,200 \text{ K};$$

$$A_0 = 1.127\,05;$$

$$A_1 = 0.232\,60;$$

$$A_2 = -0.217\,04;$$

$$A_3 = 0.264\,10;$$

$$A_4 = -0.237\,78;$$

$$A_5 = -0.100\,23;$$

$$A_6 = 0.153\,93;$$

$$A_7 = 0.545\,79;$$

$$A_8 = -0.478\,24;$$

$$A_9 = -0.376\,23;$$

$$A_{10} = 0.344\,07;$$

C_p 和 $A_i (i=1, 2, \dots)$ ——单位为焦每克开尔文($\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);

T ——单位为开尔文(K);

θ ——单位为摄氏度($^\circ\text{C}$)。

在式(A.2)和式(A.3)中的系数用于归一化温度变量 T 和 θ 。

表 A.1 中数据的标准偏差是 $0.000\,13 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

最大的偏差是在 140 K 时,为 0.071%。

温度高于 300 K 时的标准偏差小于 0.02%。

表 A.1 纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 120 K~780 K 温度范围内的比热容^{[3]~[5]}

温度		比热容 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	温度		比热容 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
K	$^\circ\text{C}$		K	$^\circ\text{C}$	
120.00	-153.15	0.196 9	440.00	166.85	0.987 5
130.00	-143.15	0.235 0	450.00	176.85	0.997 5
140.00	-133.15	0.274 0	460.00	186.85	1.007 0
150.00	-123.15	0.313 3	470.00	196.85	1.016 0
160.00	-113.15	0.352 5	480.00	206.85	1.024 7
170.00	-103.15	0.391 3	490.00	216.85	1.033 0

表 A.1 (续)

温度		比热容 $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	温度		比热容 $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$
K	$^{\circ}C$		K	$^{\circ}C$	
180.00	-93.15	0.429 1	500.00	226.85	1.040 8
190.00	-83.15	0.465 9	510.00	236.85	1.048 4
200.00	-73.15	0.501 4	520.00	246.85	1.055 6
210.00	-63.15	0.535 5	530.00	256.85	1.062 6
220.00	-53.15	0.568 2	540.00	266.85	1.069 2
230.00	-43.15	0.599 4	550.00	276.85	1.075 6
240.00	-33.15	0.629 2	560.00	286.85	1.081 6
250.00	-23.15	0.657 6	570.00	296.85	1.087 5
260.00	-13.15	0.684 5	580.00	306.85	1.093 1
270.00	-3.15	0.710 1	590.00	316.85	1.098 6
280.00	6.85	0.734 2	600.00	326.85	1.103 8
290.00	16.85	0.757 1	610.00	336.85	1.108 8
300.00	26.85	0.778 8	620.00	346.85	1.113 6
310.00	36.85	0.799 4	630.00	356.85	1.118 2
320.00	46.85	0.818 6	640.00	366.85	1.122 7
330.00	56.85	0.837 2	650.00	376.85	1.127 0
340.00	66.85	0.854 8	660.00	386.85	1.131 3
350.00	76.85	0.871 3	670.00	396.85	1.135 3
360.00	86.85	0.887 1	680.00	406.85	1.139 2
370.00	96.85	0.902 0	690.00	416.85	1.143 0
380.00	106.85	0.916 1	700.00	426.85	1.146 7
390.00	116.85	0.929 5	720.00	446.85	1.153 7
400.00	126.85	0.942 3	740.00	466.85	1.160 4
410.00	136.85	0.954 4	760.00	486.85	1.166 7
420.00	146.85	0.966 0	780.00	506.85	1.172 6
430.00	156.85	0.977 0			

参 考 文 献

- [1] WUNDERLICH, B.: *Thermal Analysis*, Academic Press (1990)
- [2] HATAKEYAMA, T., and LIU, Z.: *Handbook of Thermal Analysis*, John Wiley (1999)
- [3] DITMARS, D.A., and DOUGLAS, T.B.: *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, Vol. 75A (1971),
p. 401
- [4] DITMARS, D.A., ISHIHARA, S., CHANG, S.S., BERNSTEIN, G., and WEST, E.D.:
J. Res. Nat. Bur. Stand., Vol. 87 (1982), p. 159
- [5] CASTANET, R., COLLOCOTT, S.J., and WHITE, G.K.: *Thermophysical Properties
of Some Key Solids*, CODATA Bulletin. No. 59 (1985), G.K. White and M.L. Mingos, eds., p.3
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
塑 料 差 示 扫 描 量 热 法 (DSC)
第 4 部 分 : 比 热 容 的 测 定
GB/T 19466.4—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.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2016年11月第一版

*

书号: 155066·1-54273

版权专有 侵权必究



GB/T 19466.4—2016