



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

订单号: 0100180907025970 防伪编号: 2018-0907-1017-3886-4588 购买单位: 北京中培质联

北京中培质联 专用

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。

订单号: 0100180907025970 防伪编号: 2018-0907-1017-3886-4588 购买单位: 北京中培质联

北京中培质联 专用

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。

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

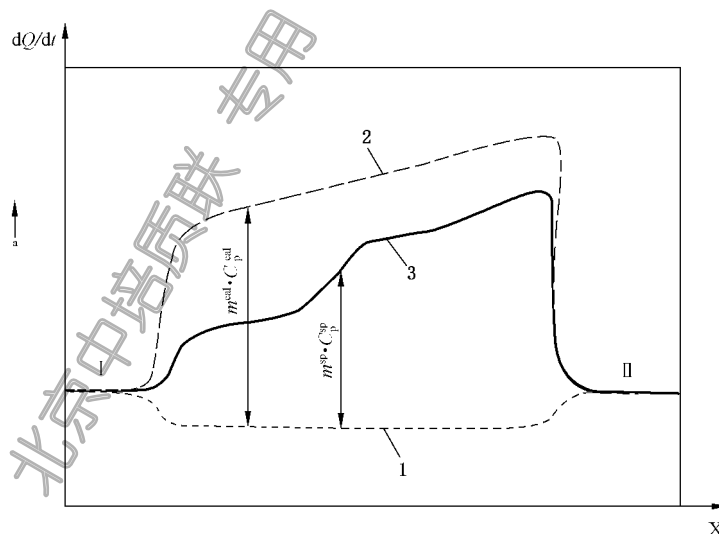
注2:在发生相转变时,热容是不连续的。消耗的热量并没有全部用于升温,其中的部分热量用于使材料达到更高的能态。因此,在相转变区域外才能合理地测得比热。

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_s 下的等温基线;
- II —— 在终止温度 T_f 下的等温基线;
- ^a 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} :

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

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

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

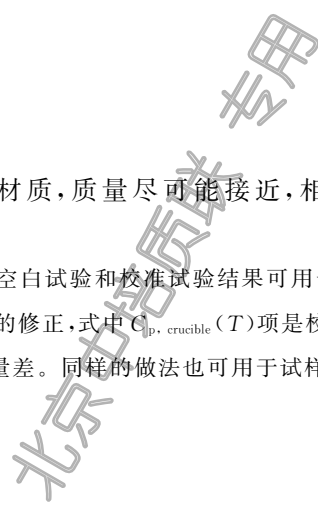
见 GB/T 19466.1—2004 中 5.3。

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。



订购号: 01001809907025970 防伪编号: 2018-0907-1017-3886-4588 购买单位: 北京中培质联

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 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 或 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$;

——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)。

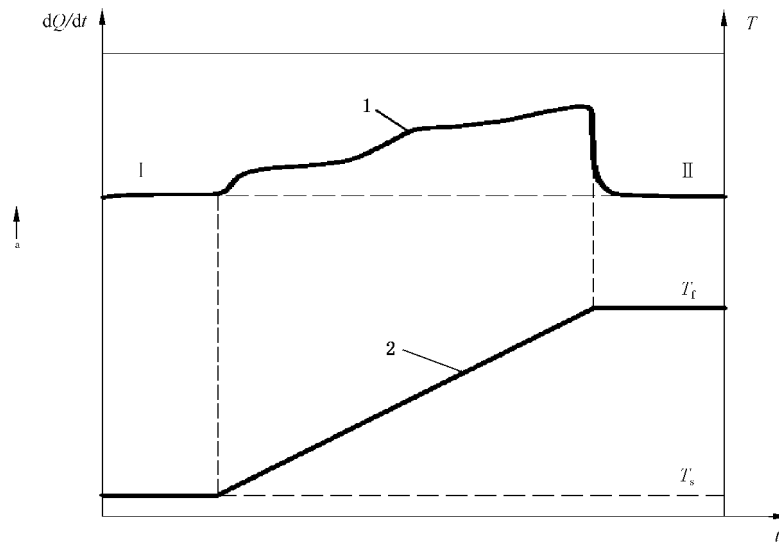
8.2.5 调整仪器,以使升温阶段前后的等温基线处于相同的纵坐标位置。

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。

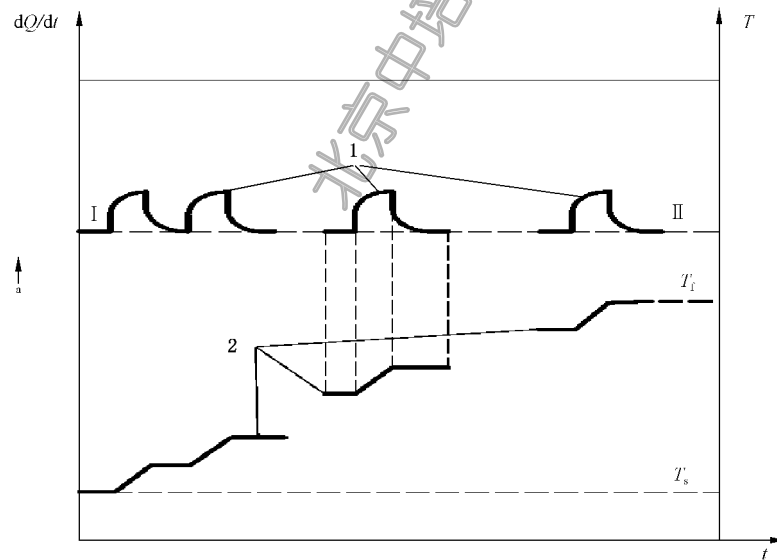
8.2.6 图 2 为典型的连续扫描方式 DSC 曲线,图 3 为典型的步进扫描方式 DSC 曲线。温度程序的设定见 8.2.2 和 8.2.3。



说明：

- 1 —— DSC 曲线；
- 2 —— 温度曲线；
- I —— 在初始温度 T_s 的等温基线；
- II —— 在终止温度 T_f 的等温基线；
- ^a 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_s 的等温基线；
- II —— 在终止温度 T_f 的等温基线；
- ^a 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^{sp} ,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和偏差(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:

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

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

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

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

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

订购号: 0100180907025970 防伪编号: 2018-0907-1017-3886-4588 购买单位: 北京中培质联

北京中培质联 专用

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
-

北京中培质联 专用

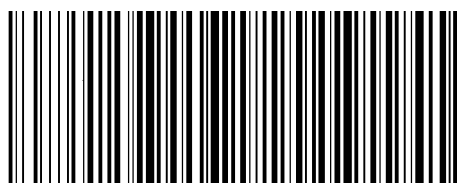
北京中培质联 专用

 **版权声明**

中国标准在线服务网(www.spc.org.cn)是中国质检出版社委托北京标科网络技术有限公司负责运营销售正版标准资源的网络服务平台,本网站所有标准资源均已获得国内外相关版权方的合法授权。未经授权,严禁任何单位、组织及个人对标准文本进行复制、发行、销售、传播和翻译出版等违法行为。版权所有,违者必究!

中国标准在线服务网
<http://www.spc.org.cn>

标准号: GB/T 19466.4-2016
购买者: 北京中培质联
订单号: 0100180907025970
防伪号: 2018-0907-1017-3886-4588
时 间: 2018-09-07
定 价: 24元



GB/T 19466.4-2016

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