

ICS 71.100.40  
G 70  
备案号: 45368—2014

# HG

## 中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4659—2014

---

### 纺织染整助剂 聚合物玻璃化转变温度的测定 差示扫描量热法(DSC)

Textile dyeing and finishing auxiliaries—Determination of glass transition  
temperature of the polymer—Differential scanning calorimetry(DSC)

2014-05-12 发布

2014-10-01 实施

---

中华人民共和国工业和信息化部 发布

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国染料标准化技术委员会印染助剂分技术委员会(SAC/TC134/SC1)归口。

本标准起草单位：上虞市嘉利盛助剂工业有限公司、浙江传化股份有限公司、杭州传化精细化工有限公司。

本标准主要起草人：谢文革、陈红梅、顾丽娜、魏艳、朱利峰。

# 纺织染整助剂

## 聚合物玻璃化转变温度的测定

### 差示扫描量热法(DSC)

**警告:**使用本标准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

本标准规定了用差示扫描量热法对纺织染整助剂玻璃化转变温度的测定方法。

本标准适用于无定形和半结晶聚合物类纺织染整助剂。

#### 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 22232 2008 化学物质的热稳定性测定 差示扫描量热法

#### 3 术语与定义

下列术语和定义适用于本文件。

##### 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/时间关系的技术。

##### 3.2

**玻璃化转变 glass transition**

无定形聚合物或半结晶聚合物中的无定形区域从黏流态或橡胶态到硬的、相对脆的玻璃态的一种可逆变化。

##### 3.3

**玻璃化转变温度 glass transition temperature**

发生玻璃化转变的温度范围的近似中点的温度。

注:根据材料的特性及选择的试验方法和测试条件的不同,玻璃化转变温度( $T_g$ )可能与材料已知的  $T_g$  不同。

#### 3.4 玻璃化转变的特征温度

##### 3.4.1

**外推起始温度  $T_{\text{eig}}$  estrapolated onset temperature**

由曲线低温侧的初始基线外推与曲线拐点处切线的交点。

##### 3.4.2

**外推终止温度  $T_{\text{efg}}$  estrapolated end temperature**

由曲线高温侧的初始基线外推与曲线拐点处切线的交点。

##### 3.4.3

**中点温度  $T_{\text{mg}}$  midpoint temperature**

与两条外推基线距离相等的线与曲线的交点。

注：下标中的“g”表示玻璃化转变。

## 4 原理

在规定的氣氛及程序温度控制下，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 测试仪进行试验。这两种方法所使用的测量仪器设计区分如下。

- a) 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。
- b) 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 设备与材料

### 5.1 差示扫描量热仪: 仪器需具有如下主要性能。

- a) 能以  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率等速升温或降温；
- b) 能保持试验温度恒定在  $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  内至少 60 min；
- c) 能够进行分段程序升温或其他模式升温；
- 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 10 % 范围内；
- e) 温度信号分辨能力在  $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  内，噪声低于  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；
- f) 为了便于校准和使用，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: 感量 0.01 mg。

5.4 标准样品: 见附录 A。

5.5 气源(氮气或其他规定的惰性气体): 分析级。

## 6 试样准备

### 6.1 固体样品

固态试样可为粉末、颗粒、细粒或从样品上切成的碎片状。试样应能代表被测样品。如果从样片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。

### 6.2 液体样品

取有代表性的试样，以适当的湿膜厚度(大约  $20\text{ }\mu\text{m} \sim 25\text{ }\mu\text{m}$ )将试样涂布在  $40\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$  高的成膜器基底上，基底需保持一定的平面。惰性材料，不渗水，并且能够使膜干燥后能够较容易移动，诸如不与试样反应的玻璃、PTFE(聚四氟乙烯)或三元乙丙橡胶等基底即可。

将湿膜在适当的大气条件下干燥足够长的时间以保证完全干燥，如果是多个试样进行比较，需保证每个试样的处理在相同的时间和条件下进行。干燥后，将已知质量的试样置于 DSC 样品盘上，确保样品与样品盘接触良好，进行测试。

注 1: 处理所必需的时间的长短取决于组分的不同，如溶剂或水的含量

注 2: 也可通过升高温度对样品进行预处理。然而，当选择一定温度时，必须考虑到试样的热分解及其组分的任何热反应的存在，例如交联剂，这些物质可能会影响玻璃化转变温度。

注 3: 不正确的试样制备会影响待测聚合物的性能。其他有关资料参见附录 B。

## 7 操作步骤

### 7.1 仪器准备

试验前,接通仪器电源至少 1 h,使电器元件温度平衡,并按照仪器生产厂的要求选择合适标准样品校准仪器的能量和温度测量装置。在选择校准方法时,建议参照仪器制造商的有关资料。温度校准及能量在校准的重复性偏差应小于 2 %。

将具有相同质量的两个空样品盘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(基线)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。

注: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。除非特殊规定或要求采用其他惰性气体和流速,一般采用氮气(分析级),流速为 50 mL/min。

### 7.2 试样准备

除非材料标准另有规定,准确称取试样 5 mg~20 mg,对于半结晶材料使用接近上限的试样量。将试样放于样品盘中,同时取空样品盘做参比,如需要用盖将样品盘盖住密封。

注:样品盘底部应平整且与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。不能用于直接处理试样或样品盘,要用镊子或戴手套处理试样。

用镊子或其他合适的工具将样品放入样品支持器中,确保试样和盘之间、盘与支持器之间接触良好,盖上样品支持器的盖。

### 7.3 温度扫描测量

7.3.1 在开始升温操作之前,用氮气预先清洁 5 min,以 20 °C/min 的速率开始升温并记录。将样品盘加热到足够高的温度,以消除试验材料以前的热历史。保持温度 5 min。

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(参见附录 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,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。

注:对于一些非特征性未知化学物质及混合物而言,为保证测试过程的安全性,建议先按照 GB/T 22232—2008 的规定进行其热危害的评估,该标准适用于检测包括来自挥发性化学品潜在的危险反应、估计引发反应时的温度及焓热。

7.3.2 设定仪器程序命令,使其在仪器最大的降温速率下将温度骤冷到比预期的玻璃化转变温度低约 50 °C,保持温度 5 min,以 20 °C/min 的速率进行第二次升温并记录,加热到比外推终止温度  $T_{\text{efg}}$  高约 30 °C。

注:经有关双方同意,可以采用其他升温或降温速率。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。

7.3.3 将仪器冷却到室温,取出样品盘,观察样品盘是否变形或试样是否溢出。

7.3.4 重新称量皿和试样,精确到  $\pm 0.01$  mg。

7.3.5 如有任何质量损失,应怀疑发生了化学变化,打开样品盘并检查试样。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。变形的样品盘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。清理工作应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。

7.3.6 按仪器制造商的说明处理数据。

7.3.7 根据需要进行 2 次~3 次重复试验。

## 8 结果表示

玻璃化转变温度的测定曲线如图 1 所示,通常两条基线不是平行的,在这种情况下  $T_{\text{mg}}$  就是两条外推基线间的中线与曲线的交点。

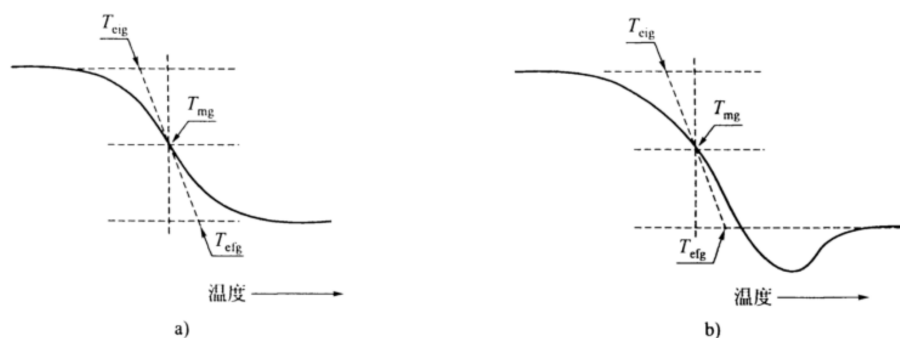


图 1 玻璃化转变温度示意图

也可以把测定的拐点本身作为玻璃化转变特征温度  $T_g$ ，它可以通过测定微分 DSC 信号最大值或转变区域斜率最大处对应的温度得到。

## 9 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- a) 本标准编号；
- b) 被测样品的描述(包括结构、名称、批号等)；
- c) 样品制备的细节(如取样方法、使用的基底材料、方法、干燥条件以及测试温度、压力)；
- d) 所用 DSC 仪器类型；
- e) 使用标准品、特征值及用量；
- f) 使用样品皿类型；
- g) 测试结果及测试参数(包括玻璃化转变的所有特征温度,修约至整数)；
- h) 结果是否基于起始温度或中点温度,结果是第几次测试；
- i) 试样质量；
- j) 样品和试样在试验前的热历史；
- k) 任何偏离标准的情况；
- l) 测试日期。

附 录 A  
(规范性附录)  
标准样品

表 A.1 各类标准样品的转变或熔融温度及熔融焓

标准样品名称	状态变化	转变点或熔点温度 (平衡温度)/℃	熔融焓/(J/g)	NIST 标准样品编号
环己烷	转变	-83 <sup>a</sup>		NIST GM757
水银	熔融	-38.9	114.47	NIST SRM2225
1,2-二氯乙烷	熔融	-32 <sup>a</sup>		NIST GM757
环己烷	熔融	7 <sup>a</sup>		NIST GM757
苯基醚	熔融	30 <sup>a</sup>		NIST GM757
邻三联苯	熔融	58 <sup>a</sup>		NIST GM757
联二苯	熔融	69.2	120.2	NIST SRM2222
硝酸钾	转变	127.7		NIST GM758
铟	熔融	157	28.42	NIST GM758
过氯酸钾	转变	299.5		NIST GM758,759
锡	熔融	231.9	60.22	NIST SRM2220,GM758
铅	熔融	327.5	23.16	
锌	熔融	419.6	107.38	NIST SRM2221a
硫酸银	转变	430		NIST GM758,GM 759
石英	转变	573		NIST GM759,GM 760
硫酸钾	转变	583		NIST GM759,GM 760
铬酸钾	转变	665		NIST GM759,GM 760
碳酸钡	转变	810		NIST GM760
碳酸铈	转变	925		NIST GM760
注:NIST 为美国国家标准与技术学会。				
<sup>a</sup> 峰温。				

表 A.2 玻璃化转变温度标准品

标准品名称	外推起始温度/℃	中点温度/℃	NIST 标准品编号
聚苯乙烯	104.5	107.5	NIST GM754

表 A.3 测定比热标准品

标准品名称	NIST 标准品编号
蓝宝石	NIST GM720

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,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。

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样品盘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。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,在某些情况下不可能完全识别这些单个反应或转变。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。

---



中华人民共和国  
化工行业标准  
纺织染整助剂 聚合物玻璃化转变温度的测定  
差示扫描量热法(DSC)

HG/T 4659—2014

出版发行:化学工业出版社

(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

北京科印技术咨询服务公司海淀数码印刷分部

880mm×1230mm 1/16 印张 $\frac{3}{4}$  字数16千字

2014年9月北京第1版第1次印刷

书号:155025·1808

---

购书咨询:010-64518888

售后服务:010-64518899

网址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定价:12.00元

版权所有 违者必究