

ICS 83.080.01
G 31



中华人民共和国国家标准

GB/T 33047.1—2016

塑料 聚合物热重法(TG) 第1部分:通则

Plastics—Thermogravimetry(TG) of polymers—
Part 1: General principles

(ISO 11358-1:2014, 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 33047《塑料 聚合物热重法(TG)》包括如下三部分:

——第1部分:通则;

——第2部分:活化能的测定;

——第3部分:Ozawa-Friedman法测定活化能和反应动力学的分析。

本部分是GB/T 33047的第1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 11358-1:2014《塑料 聚合物热重法(TG) 第1部分:通则》。

在标准结构上,本部分与ISO 11358-1:2014相比,增加了第10章精密度,原国际标准第10章顺延为第11章。

本部分与ISO 11358-1:2014相比,主要技术差异及其原因如下:

——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 2035-2008代替ISO 472;
- 用等同采用国际标准的GB/T 2918-1998代替ISO 291;
- 增加引用了GB/T 6379.2—2004;
- 用等同采用国际标准的GB/T 19466.1-2004代替ISO 11357-1。

——增加了我国的精密度数据(见第10章)。

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、中国石化齐鲁分公司研究院、中国石油石油化工研究院、中蓝晨光成都检测技术有限公司。

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

塑料 聚合物热重法(TG)

第1部分:通则

1 范围

GB/T 33047的本部分规定了使用热重技术对聚合物进行分析的通用方法,可用于测量聚合物的分解温度和分解速率,同时可测量其中所含挥发物、添加剂和/或填料的量。

本部分适用于液体或固体样品的分析,固体样品可以是小球、颗粒或粉末状。本部分也适用于合适尺寸的加工成型制品。

热重法可分为动态模式(程序控制条件下,质量随温度或时间的变化)或等温模式(恒定的温度下,质量随时间的变化)。

热重法也可在不同的气氛中进行,如,在惰性气氛中进行分解,免受氧化降解反应的影响。

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—2008 塑料术语及其定义(ISO 472:1999, IDT)

GB/T 2918—1998 塑料 试样状态调节和试验的标准环境(idt ISO 291:1997)

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 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—2008界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

动态质量变化测量 dynamic mass-change determination

在程序控制速率下,记录试样质量随温度 T 变化的技术。

3.2

等温质量变化测量 isothermal mass-change determination

在恒定的温度 T 下,记录试样质量随时间 t 变化的技术。

3.3

居里温度 Curie temperature

磁性物质从铁磁性状态转变到顺磁性状态的温度,反之亦然。

4 原理

在程序控制温度下,以设定的速率升温加热试样,测量质量随温度的变化,或将试样保持在恒定温度下,测量质量随时间的变化。

测量过程中,试样保持在惰性或氧化气氛中。

通常,分解反应、氧化反应或成分挥发会引起试样质量的变化。以 TG 曲线记录质量变化。

与温度成函数关系的材料的质量变化,其变化程度反映了材料的热稳定性。因此,在相同的试验条件下,测得的 TG 数据可用于评价同一类型的聚合物的相对热稳定性,以及聚合物-聚合物或聚合物-添加剂之间的相互作用。

注: TG 数据可用于工艺控制、工艺改进和材料评价。长期热稳定性受使用条件 and 环境条件的综合影响,不能仅用 TG 数据评价聚合物的长期热稳定性。

5 仪器

5.1 热天平

应满足下列要求:

- 能提供用于测量的恒定的升温速率或降温速率;
- 能使试验温度保持恒定(在持续的测量中,温度变化小于或等于 ± 0.3 K);
- 能保证稳定的吹扫气体流速并控制在流速范围的 $\pm 10\%$ (如,10 mL/min~150 mL/min);
- 温度和质量范围能满足试验要求;
- 记录装置可自动记录质量对温度 and 时间的曲线;
- 温度信号测量的准确度为 ± 2 K 或更高;
- 时间测量的准确度为 ± 1 s 或更高;
- 质量测量的准确度为 ± 20 μ g 或更高。

5.2 吹扫气体

干燥空气或氧气(氧化条件),或者是氧含量在 0.001%(体积分数)以下的合适的惰性气体(非氧化条件)。无论哪种情况,吹扫气体中水分含量均应小于 0.001%(质量分数)。

6 试样制备

6.1 通用要求

试样可为液体或粉状、球状、颗粒或切片状的固体。对于成品,试样应该采用其通常在使用时的形态。

6.2 取样

用切片机或刀片切取试样,试样的尺寸应与所用坩埚匹配。

注:试样尺寸和形状通常取决于坩埚。表面积会影响总的结果,例如表面积较大的试样与表面积较小的试样相比,在两者质量相同的情况下,较小表面积试样的变化速率通常较慢。

6.3 试样状态调节

除非在材料规格或产品标准里另有规定,测量前试样应按照 GB/T 2918—1998 中规定的一个标准环境,或按照有关双方商定的其他条件进行状态调节。

6.4 试样质量

试样量应尽量在 10 mg~100 mg 之间。

7 校准

7.1 质量校准

无任何气体流过热天平(防止浮力和/或对流效应的干扰)的条件下,用 10 mg~100 mg 的校准砝码按下述步骤校准热天平:

记录质量校准时的温度。

首先将热天平调零,然后将校准砝码放在热天平上,并测量相应的质量变化。必要时应调节热天平,使其所测的质量与校准砝码的质量一致。

若质量校准可由仪器控制软件中的程序完成或由质量校准服务机构完成,则可依据所出具的有效校准证书确认其质量校准的有效性。

7.2 温度校准

使用与实际测量时相同的气体、气体流速和升温速率校准温度(见第 8 章)。

若热天平不与其他的热分析方法联用,则采用以下步骤校准:

- a) 选择居里温度与待测温度范围接近的两个或更多的校准物质。如可能,应使待测的温度范围处于所选两个校准物质的居里温度之间。
- b) 采用第 8 章试验步骤中所用的升温速率开始升温,根据居里温度转变的起始温度 T_A 、中点温度 T_C 和终止温度 T_B 进行温度校准。

注 1: 居里点是升温过程中铁磁性物质转变成顺磁性物质的温度,该过程是可逆的。利用磁场产生一个向下的力(如,将一块强磁铁置于炉体下方)作用于铁磁性试样上。由此产生的表观增重会随着试样的温度超过其居里温度而消失。

注 2: 优先使用可溯源到计量实验室的有证校准物质。适宜的校准物质可通过仪器商或国际计量机构获得。

若热天平与 DSC(差示扫描量热仪)检测器联用,推荐热天平温度校准采用相应标准中规定的程序,如用于 DSC 的 GB/T 19466.1—2004。

注 3: 校准物质的熔融温度定义为外推的基线与吸热曲线拐点处切线的交点(外推起始温度)。

注 4: 校准是获得可靠的热重数据最关键的一步。温度传感器、试样形状、气体种类、气体流速之间的相互关系,均会影响测量系统的校准。

注 5: 所用的气体及其流速会影响试样氧化的速率,从而决定了质量损失的速率。因此,采用与第 8 章规定的步骤相同的气体和流速进行校准非常重要。

8 试验步骤

8.1 通则

根据测量要求选择一个合适的仪器设置。可采用两种试验模式:温度扫描模式(见 8.2)和等温模式(见 8.3)。

注 1: 当有气体流过时,热天平受到的浮力和对流会发生改变。因此,即使实际质量没有改变,也会观察到质量的表现变化,从而降低了质量测量的准确度。建议采用与实际试验相同的升温速率和气体流速进行无试样的预试验,以观察质量的表现变化。质量测量的精度低于预试验所测得的精度。

注 2: 测量过程中可能切换气体,这时使用相同的气体流速。此外,推荐使用密度相近的气体,以获得相近的浮力效应。如无法使用密度相近的气体,则需做浮力校正。

注 3: 当使用多种气体时,尽量缩短气源和仪器之间的距离,减小由于气路吹扫而引起的气体滞后。

选择气体流速。

使用与样品测量时相同的吹扫气体和流速,调节放有坩埚的热天平的零点。

将盛有试样的坩埚放在热天平上。通入气体并记录初始质量,除非出现以下情况:

若在严格的惰性气氛下进行研究时,记录质量前,用真空泵先抽空热天平,然后再充满惰性气体;或用与测量相同的惰性气体,以相同的流速吹扫至少 10 min。

8.2 温度扫描模式

设定温度程序,如有可参照的标准,则可遵照该标准指定的程序。

程序包括起始温度、终止温度、恒温设置和程序温度间的升温速率以及不同程序使用的吹扫气体。

启动测量程序并记录热重曲线。

8.3 等温模式

启动仪器,以仪器最快的速率升温,尽快达到设定的温度。

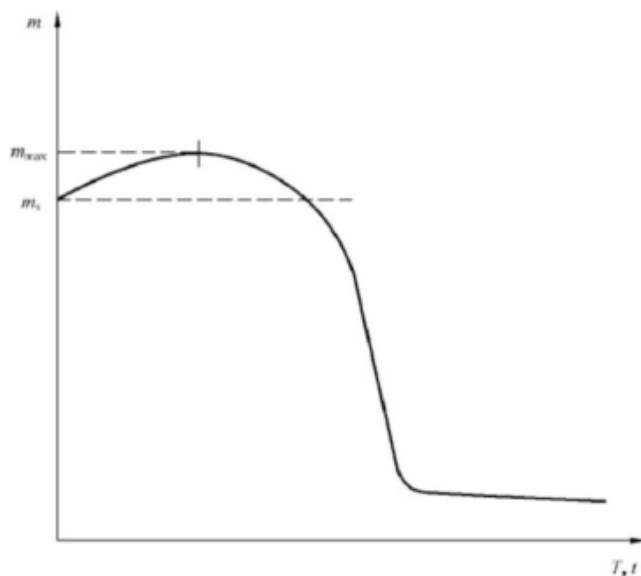
9 结果表示

9.1 曲线表示

以质量或质量变化与时间或温度的关系曲线表示热重数据。按照 9.2 和 9.3 规定的程序测定 TG 曲线的特定温度和质量。

9.2 质量增加的测定

从曲线上测定最大质量 m_{max} 。典型的质量增加曲线见图 1。



说明:

m —— 质量;

T —— 温度;

t —— 时间。

图 1 质量增加的 TG 曲线示例

质量增加以质量百分比 m_g 计,按式(1)计算:

$$m_g = \frac{m_{max} - m_s}{m_s} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

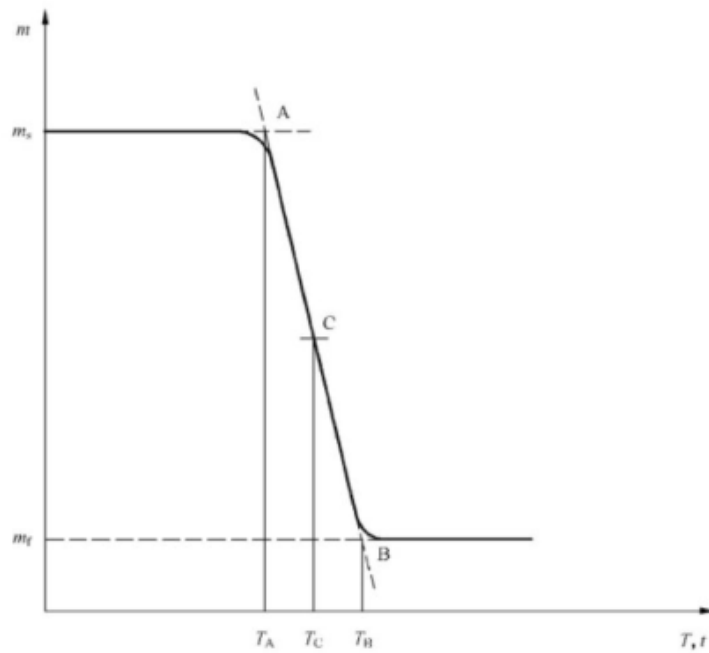
m_{\max} ——最大质量，单位为毫克(mg)；

m_s ——升温前的质量，单位为毫克(mg)。

注：根据 9.2 检测到质量的增加，仅在吹扫气体被试样吸收时才会出现这样的例外情况。

9.3 质量损失的测定

9.3.1 质量单阶损失(见图 2)



说明：

- | | |
|-----------|---------|
| m ——质量； | A——起始点； |
| T ——温度； | B——终止点； |
| t ——时间； | C——中点。 |

图 2 质量单阶损失的 TG 曲线示例

从 TG 曲线确定 A、B 和 C 点，其中：

A 起始点——起始质量的延长线与 TG 曲线上梯度变化最大点处切线的交点；

B 终止点——终止质量的延长线与 TG 曲线上梯度变化最大点处切线的交点；

C 中点——TG 曲线与两基线等距离的交点。

确定质量 m_s 和 m_f ，以及对应于 A、B 和 C 点的温度 T_A 、 T_B 和 T_C 。

质量损失以百分比 m_1 计，按式(2)计算：

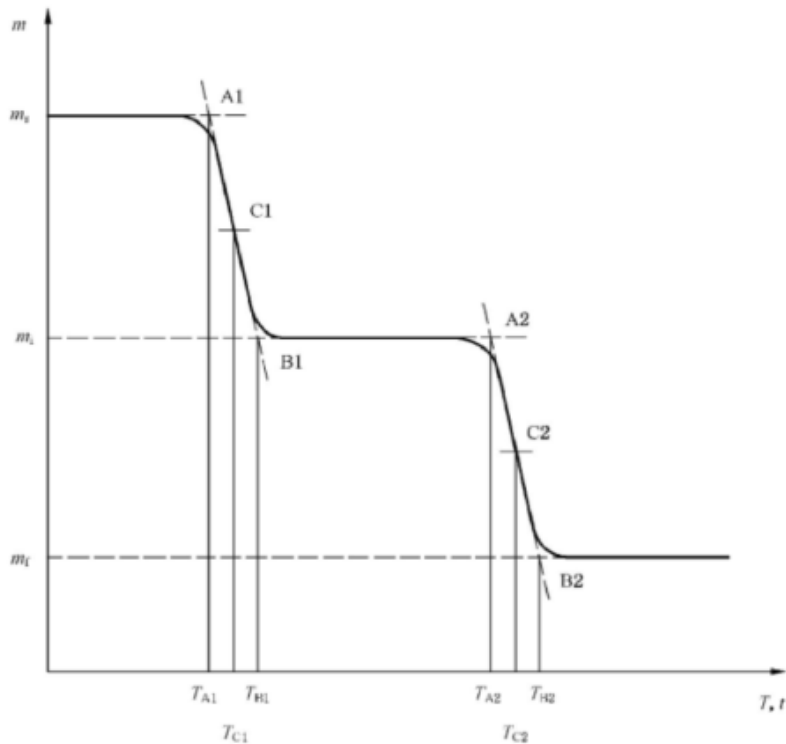
$$m_1 = \frac{m_s - m_f}{m_s} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中：

m_f ——终止点 B 对应的质量，单位为毫克(mg)；

m_s ——起始点 A 对应的质量，单位为毫克(mg)。

9.3.2 质量多阶损失(见图 3)



说明:

m ——质量;

T ——温度;

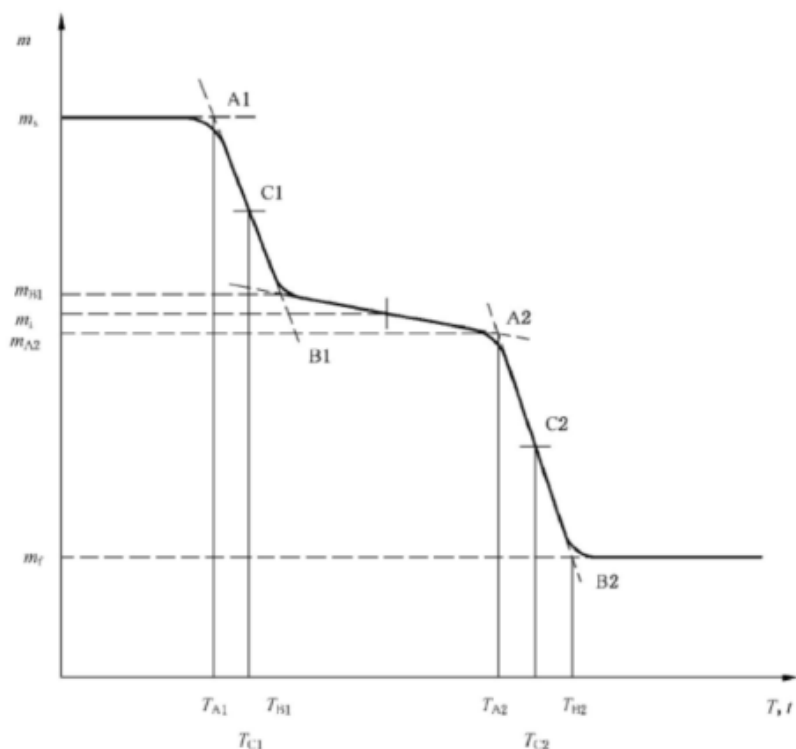
t ——时间。

图 3 质量多阶损失的 TG 曲线示例

按照 9.3.1 的方法,确定点 A1、B1、C1、A2、B2、C2 等(如有两个以上的多阶过程)。

确定质量 m_0 、 m_1 、 m_2 及温度 T_{A1} 、 T_{B1} 、 T_{C1} 、 T_{A2} 、 T_{B2} 、 T_{C2} 等。

若 TG 曲线在第一台阶与第二台阶之间未呈现质量恒定过程(见图 4),可将该处最小梯度处的切线与第一台阶最大梯度处切线的交点作为 B1,将该处最小梯度处的切线与第二台阶最大梯度处切线的交点作为 A2。将 m_{B1} 、 m_{A2} 间中点对应的质量作为 m_1 。



说明：

m ——质量；

T ——温度；

t ——时间。

图 4 反应间尚未达到质量恒定的质量多阶损失 TG 曲线示例

第一台阶的质量损失以百分比 m_{11} 计，按式(3)计算：

$$m_{11} = \frac{m_s - m_i}{m_s} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中：

m_i ——第一台阶终止温度时的质量，单位为毫克(mg)。

第二台阶的质量损失以百分比 m_{12} 计，按式(4)计算：

$$m_{12} = \frac{m_i - m_f}{m_s} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

按同样方法计算后续质量损失过程。

9.3.3 残留物的测定

残留物含量以百分比 m_r 计，按式(5)计算：

$$m_r = \frac{m_f}{m_s} \times 100 \quad \dots\dots\dots(5)$$

10 精密度

10.1 本部分给出了七种样品(见表 1)的粒状试样的精密度试验结果(见表 2)，其中 PP-R、PS-I 在 12 个实验室进行了精密度试验，PE-LD、ABS、PC/ABS、EVAC 在 11 个实验室进行了精密度试验，PS

在 10 个实验室进行了精密度试验。

试验条件为：称取约 10 mg 试样，通入氮气（流速：50 mL/min±5 mL/min），以 10 °C/min 的速率升温至 560 °C。具体的精密度试验结果见表 1。

本方法的精密度按 GB/T 6379.2—2004 进行计算，用 r 和 R 表征。 S_r 和 S_R 分别为重复性和再现性的标准偏差， r 和 R 分别为重复性和再现性的极限。表 1 中数据只是有限的试验结果，并不能覆盖所有材料、批号、试验条件及实验室，因此，严格地说，不能将其视为判别试验结果是否满足精密度要求的依据。

10.2 重复性限(r)——在重复性试验条件下(即：由同一个操作者、在同一天、用同一台设备对相同材料进行的两次测试结果进行比较)所得两次测试结果，如果两值之差大于 r 值，则认为两个结果不一致。其中， $r=2.8S_r$ 。

10.3 再现性限(R)——在再现性试验条件下(即：由不同的操作者、用不同的设备、在不同的实验室对相同材料进行的两次测试结果进行比较)所得两次测试结果，如果两值之差大于 R 值，则认为两个结果不一致。其中， $R=2.8S_R$ 。

10.4 任何重复性和再现性的判定都有接近 95% 的置信概率。

表 1 热重法的精密度样品

序号	样品	MFR g/10 min	ρ g/cm ³
1	PE-LD	2.0	0.920
2	PP-R	0.27	0.900
3	ABS	18~20	1.03
4	PS-I	6.0~7.0	1.05
5	PS	7.0~8.0	1.05
6	PC/ABS	180~220	1.10~1.13
7	EVAC	3.0	0.942

表 2 热重法的精密度

试样	PE-LD	PP-R	ABS	PS-I	PS	PC/ABS	EVAC (一阶)	EVAC (二阶)
$m_1/\%$	99.6	99.9	98.2	99.5	100.0	90.5	14.9	85.2
S_r	0.3	0.3	0.5	0.1	0.2	0.4	0.4	0.1
S_R	0.4	0.4	0.9	0.3	0.5	1.2	1.1	1.2
r	0.8	0.9	1.3	0.3	0.6	1.2	1.1	0.2
R	1.0	1.1	2.4	0.9	1.4	3.4	3.0	3.2
$T_A/^\circ\text{C}$	449.3	429.6	399.5	403.6	389.2	403.3	324.0	445.4
S_r	4.5	3.0	1.4	1.6	3.0	1.3	1.6	1.9
S_R	13.2	14.2	7.9	8.9	8.6	7.1	6.0	8.8
r	12.7	8.4	3.9	4.4	8.5	3.6	4.5	5.2
R	37.0	39.6	22.2	24.9	23.9	19.9	16.9	24.6

表 2 (续)

试样	PE-LD	PP-R	ABS	PS-I	PS	PC/ABS	EVAC (一阶)	EVAC (二阶)
$T_C/^\circ\text{C}$	464.7	448.4	420.3	423.5	407.7	427.3	346.2	463.3
S_c	3.1	3.1	2.0	0.6	2.1	0.8	2.5	1.6
S_R	10.8	16.0	8.1	7.5	9.7	5.9	6.8	7.5
r	8.6	8.7	5.6	1.7	6.0	2.2	7.1	4.3
R	30.3	44.9	22.7	21.1	27.1	16.4	19.1	20.9
$T_B/^\circ\text{C}$	480.3	467.9	442.0	444.9	425.8	448.8	366.8	480.7
S_c	4.4	3.4	1.7	0.7	4.4	1.0	2.3	2.1
S_R	10.0	20.8	8.3	8.3	11.9	4.7	7.5	6.3
r	12.3	9.5	4.7	4.7	12.3	2.8	6.3	5.9
R	27.9	58.4	23.3	23.3	33.3	13.2	21.1	17.8

11 试验报告

试验报告包括以下内容：

- a) 注明参照本部分；
- b) 标明所测材料的全部信息；
- c) 试样的形状和尺寸；
- d) 试样的质量；
- e) 试验前试样的状态调节情况；
- f) 热天平类型；
- g) 试样坩埚的尺寸及材质；
- h) 温度传感器的类型及位置(置于试样支持器的内部或外部)；
- i) 气体种类及气体流速；
- j) 升温速率(程序升温)或等温温度；
- k) 质量校准时的温度；
- l) 用于温度校准的标准物质；
- m) 热重曲线；
- n) 按 9.2、9.3.1 和 9.3.2 计算的质量增加或减少；
- o) 按 9.3.3 计算的残余物含量；
- p) 按 9.3.1、9.3.2 计算的质量变化时的温度 T_{A1} 、 T_{B1} 、 T_{C1} ；
- q) 有关仪器、试验条件或试样现象的情况说明；
- r) 试验日期。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
塑 料 聚 合 物 热 重 法 (TG)
第 1 部 分 : 通 则

GB/T 33047.1—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 · 1-54099

版权专有 侵权必究



GB/T 33047.1—2016