



中华人民共和国国家标准

GB/T 27816—2011

色漆和清漆用漆基 玻璃化转变温度的测定

Binders for paints and varnishes—
Determination of glass transition temperature

(ISO 16805:2003, MOD)

2011-12-30 发布

2012-06-01 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

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 16805:2003《色漆和清漆用漆基 玻璃化转变温度的测定》。

本标准与 ISO 16805:2003 相比在结构上有较多调整,附录 A 中表 A.1 列出了本标准与 ISO 16805:2003 的章条编号对照一览表。

本标准与 ISO 16805:2003 相比存在技术性差异,这些差异涉及的条款已通过在其外侧页边空白位置的垂直单线(∟)进行了标示,附录 A 中表 A.2 给出了相应技术性差异及其原因的一览表。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国涂料和颜料标准化技术委员会(SAC/TC 5)归口。

本标准起草单位:中海油常州涂料化工研究院、深圳广田装饰集团股份有限公司。

本标准主要起草人:彭菊芳、胡基如。

色漆和清漆用漆基 玻璃化转变温度的测定

1 范围

本标准规定了采用差示扫描量热法(DSC)测定色漆和清漆包括粉末涂料用漆基的玻璃化转变温度的样品制备方法、主要测试步骤和结果表示等内容。

注：塑料玻璃化转变温度的测定方法和步骤见 GB/T 19466.2—2004。

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 3186 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料 取样(GB/T 3186—2006, ISO 15528:2000, 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)

GB/T 19466.2—2004 塑料 差示扫描量热法(DSC) 第2部分：玻璃化转变温度的测定(ISO 11357-2:1999, IDT)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

玻璃化转变 glass transition

无定形聚合物或半结晶聚合物的无定形区域在粘流态或橡胶态和既硬又脆的玻璃态之间的可逆变化。

注：是指开始出现聚合物分子自由旋转的温度。

[GB/T 19466.2—2004]

3.2

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1：根据材料的特性和所选择的试验方法及测量条件的不同，测得的玻璃化转变温度(T_g)可能和材料已知的 T_g 值不同。

注2：也可使用所谓的起始温度(见 GB/T 19466.2—2004)，这一温度通常能定义得更准确。

注3：为了避免由于存在松弛或残余的溶剂/水等的挥发而造成干扰或测量不准确，最好对同一样品进行两次测定，并以第二次测量结果报出。

[GB/T 19466.2—2004]

3.3

外推起始温度 T_{eg} extrapolated onset temperature

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

外推终止温度 T_{eg} extrapolated end temperature

曲线高温侧的初始基线外推与曲线拐点处切线的交点。

3.5

中点温度 T_{mg} midpoint temperature

与两条外推基线距离相等的线与曲线的交点。

外推起始温度 T_{eig} 、外推终止温度 T_{eig} 和中点温度 T_{mg} 均为玻璃化转变的特征温度(见图 1),其中下标中的“g”表示“玻璃化转变”。

[GB/T 19466.2—2004]

4 取样及样品的制备

按照 GB/T 3186 规定,取待测漆基的有代表性的样品。

除非另有规定,用间隙深 $40\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ 的漆膜制备器将漆基在合适的、平整的、不与其发生化学作用且无孔的底材上制备成合适湿膜厚度的漆膜[适宜的湿膜厚度为 $20\ \mu\text{m}\sim 25\ \mu\text{m}$ (0.8 密耳 \sim 1.0 密耳),或者由用户规定]。该底材应能使干燥后的漆膜容易被脱去,可以是玻璃、聚四氟乙烯(PTFE)或乙烯/丙烯双烯三元共聚物(EPDM),只要其不与待测漆基发生化学作用。

将湿膜在合适的环境条件下放置足够长的时间使其完全干燥。如果对不同体系进行比较,则对每个体系均应采用相同的干燥时间和条件,且应对干燥后的样品注意防潮处理。

注:所需时间的长短取决于漆基的组成,如溶剂含量/水含量。

除非另有规定,也可采用升高温度的方法,然而选择温度时应该考虑以下因素,如漆基是否会发生热分解,漆基中是否存在任何可能会发生热反应的组分,如交联剂等,这些都将会影响玻璃化转变温度的测量值。

除非材料标准另有规定,称取 $5\ \text{mg}\sim 20\ \text{mg}$ 干燥后的样品膜(精确到 $0.1\ \text{mg}$)放在 DSC 样品皿内,确保漆膜与样品皿接触良好。对于半结晶材料取接近上限的试样量。

5 操作步骤

5.1 打开仪器

按照 GB/T 19466.2—2004 中 9.1 的规定进行。

5.2 将试样放在样品皿内

按照 GB/T 19466.2—2004 中 9.2 的规定将前面称取的干燥后的样品膜放在 DSC 样品皿内。

样品皿的底部应平整,且样品皿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。

不能用手直接处理试样或样品皿,要用镊子或戴手套处理试样。

5.3 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在样品支持器上,确保试样和样品皿之间、样品皿与试样支持器之间接触良好。盖上样品支持器的盖。

5.4 温度扫描

5.4.1 在开始升温操作之前,用氮气预先吹扫炉子 5 min。

5.4.2 以 $20\ \text{°C}/\text{min}$ 的速率开始升温并记录。将样品皿加热到比预期的玻璃化转变温度高约 $30\ \text{°C}$,以消除试验材料以前的热历史(即试样以前经受的加热、冷却、挤压、敲打等作用,这些作用对测试结果有影响)。

样品和试样的热历史及形态对聚合物的 DSC 测量结果有较大影响。先进行预热循环,然后再在第

二次升温扫描(见 GB/T 19466.1—2004 中附录 B)时测量是非常重要的。若材料是反应性的或希望评定经特殊预处理试样的性能时,取第一次热循环时的数据。试验报告中应记录这一操作步骤与标准步骤的差别。

5.4.3 保持温度 5 min。

5.4.4 将温度骤冷到比预期的玻璃化转变温度低约 50 °C。

5.4.5 保持温度 5 min。

5.4.6 以 20 °C/min 的速率进行第 2 次升温并记录,加热到比外推终止温度 T_{eig} 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率。选择适当的速率对观察细微的转变是十分重要的。

5.4.7 将仪器冷却到室温,取出样品皿,观察样品皿是否变形或试样是否溢出。

5.4.8 重新称量样品皿和试样,精确到 0.1 mg。

5.4.9 如有任何质量损失,应怀疑发生了化学变化,打开样品皿并检查试样。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。

变形的样品皿不能再用于其他试验。

如果在测试过程中有试样溢出,应按照仪器制造商的说明书清理样品支持器组件,并用至少一种温度和热焓的标准样品来确认仪器的校准仍有效。

5.4.10 按仪器制造商的说明处理数据。

5.4.11 应由使用者决定是否进行重复试验。

6 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_{mg} 就是两条外推基线间的中线与曲线的交点。

也可以把测定的拐点本身作为玻璃化转变温度 T_g 。它可通过测定微分 DSC 信号最大值或转变区域斜率最大处对应的温度而得到。

如 DSC 曲线出现图 1 中 b) 曲线的情况,确定玻璃化转变温度的方法是相同的。

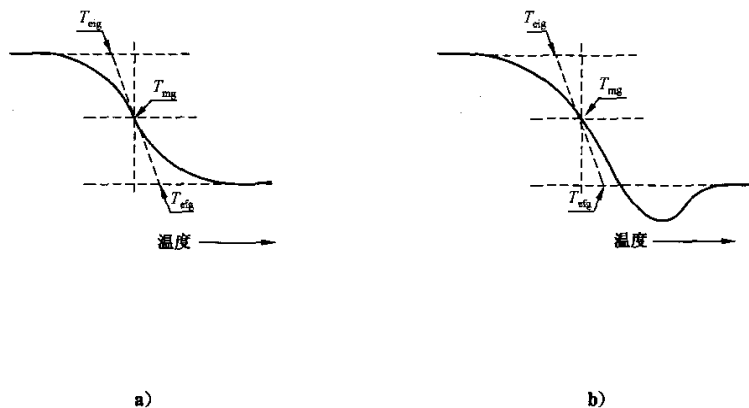


图 1 玻璃化转变特征温度示例

7 精密度

见 GB/T 19466.2—2004。

8 试验报告

试验报告至少应包括以下内容：

- a) 注明本标准编号；
- b) 完全识别受试产品所必须的全部细节(生产商、商标名称、批号等)；
- c) 与样品制备有关的全部细节,如所用的底材、施涂方法、干燥条件、试验温度(采用室温或更高的温度)和压力(抽真空或常压条件)；
- d) 试验结果和试验参数,试验结果包括玻璃化转变的特征温度 T_{eig} 、 T_{efg} 和 T_{mg} 值,单位为摄氏度(°C),修约到整数位。尽管玻璃化转变温度 T_g 应对应于 T_{mg} ,但应用最多的 T_{eig} 也是比较有意义的,也常将其作为 T_g 。必须强调,当说明玻璃化转变温度时,应报告 T_{eig} 、 T_{efg} 和 T_{mg} 值；
- e) 结果是取起始温度、中点温度还是拐点温度,是取第一次测量值还是第二次测量值；
- f) 与规定的试验方法的任何不同之处；
- g) 试验日期。

附 录 A
(资料性附录)

本标准与 ISO 16805:2003 相比的结构变化情况和实质性差异及其原因

本标准与 ISO 16805:2003 相比在结构上有较多调整,具体章条编号对照情况见表 A.1。表 A.2 给出了本标准与 ISO 16805:2003 的实质性差异及其原因。

表 A.1 本标准与 ISO 16805:2003 的章条编号对照情况

本标准章条编号	对应的 ISO 16805:2003 章条编号
3.3~3.5	—
5.1~5.4	—
5.4.1~5.4.11	—

表 A.2 本标准与 ISO 16805:2003 的实质性差异及其原因

本标准章条编号	实质性差异	原 因
1	范围中增加了规定测定玻璃化转变温度的主要测试步骤和结果表示等内容。	本标准为了方便用户的使用,文本中将 ISO 16805:2003 的引用文件中有关测试步骤和结果表示等内容详细列出,故须在范围中进行明确。
2	用等同采用相应国际标准的 GB/T 3186 和 GB/T 19466.2—2004 分别代替 ISO 15528 和 ISO 11357-2:1999。	适应我国的技术现状,更方便用户的使用。
2	用等同采用国际标准的 GB/T 19466.1 代替 ISO 11357-1,并增加了年代号。	适应我国的技术现状,更方便用户的使用;同时由于文本中直接引用了带年代号的标准,故增加年代号。
3.2	注 2 参照的标准增加年代号。	与规范性引用文件一致。
3.3~3.5	增加了三个玻璃化转变的特征温度的术语和定义。	方便用户的使用,更客观。
4	第 2 段和第 5 段前增加了“除非另有规定,”的内容。	也能按客户的要求制备和干燥试样,更科学。
4	第 3 段最后增加“且应对干燥后的样品注意防潮处理。”	能防止干燥后的样品再次受潮而影响试验结果。
4	最后一段增加了取样量的规定	本标准为了方便用户的使用,将 ISO 16805:2003 的引用文件中的有关测试步骤和结果表示等内容详细列出。
5	增加了 5.1~5.4.11,即具体的测试步骤。	
6	增加了结果表示的具体内容。	
7	参照的标准增加年代号。	与规范性引用文件一致。
8	d)改为试验结果和试验参数,并增加了如何规定试验结果的内容。	本标准将测试步骤和结果表示等内容详细列出,方便使用。