

热重法研究自力-4、J-30胶膜的热稳定性*

北京航空学院 高家武

航空部科技局 何 鼎

摘 要

本文用国产WRT-1型微量热天平研究自力-4、J-30胶膜的热稳定性,分别比较不同气氛下的热失重特性以及失重5%、10%、20%和50%的温度,Doyle半定量Ipdt温度,最后还用Freeman—Carroll方程计算分解反应表现活化能E和反应级数n等以表征两种胶的热稳定性。

前 言

随着科学技术的发展,特别是航空、航天技术的发展,对材料的热稳定性提出了更高要求。高分子材料以质轻、比强度和比刚度大,以及可整体成型等优点,正日益被广泛应用。然而,它在高温长时间使用的热稳定性较差,因而受到限制。为了扩大应用范围,对其热稳定性进行改善是当前人们普遍重视的课题。

如何评定一种高分子材料的热稳定性?迄今有各种表征方法,但是到底哪种方法最好?也是当今所研究的课题。而具体应用哪种方法来研究评定,这还取决于应用的目的性和使用的条件而异。譬如,对于电绝缘材料,不但需要考虑它的室温或更高温度下保持其性能,还必须考虑到使用的时间长短。而对于宇航烧蚀材料,则应考虑其高温行为,甚至超高温行为,如在几千度温度下,使用时间要求则很短,最长不超过两分钟等等。这就是说,使用条件不同,具体研究评定材料的热稳定性方法也将不同。但是,很多新型材料,在没有具体使用之前,其热稳定性如何评定?目前比较简易快速的方法是热分析方法。此法基于高分子材料的热稳定性的表征主要取决于它对温度的敏感性,即高分子材料在温度作用下的分解温度和

分解速度。本文正是用热分析方法中的热重法(Thermogravimetry)来研究评定自力-4、J-30胶的热稳定性。

实验部分

1. 实验材料

(1)自力-4胶膜

航空工业部六二一所提供。

(2)J-30胶膜

东北石油化学研究所研制;航空工业部六二五所、上海五七〇三厂提供。

2. 实验仪器

(1)WRT-1型微量热天平 上海天平仪器厂

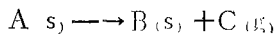
(2)GT2光学天平 上海天平仪器厂

3. 实验方法

按TG方法进行实验,气氛为空气、氮气、氧气,升温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,气体流量 $40\text{ ml}/\text{min}$,走纸速度 $8\text{ mm}/\text{min}$,仪器用标准物质 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 校正,质量误差为4%,温度误差 $\pm 2 \sim 5^{\circ}\text{C}$ 。

用TG表征材料的热稳定性的方法如下:

(1)国际标准(ISO)是在TG曲线上取失重20%和50%两点的延长线与基线的交点的温度作为热分解温度如图1中的 T_D 。



* 本文实验和部分计算由80级李海华、81级刘在云两位毕业生承担。

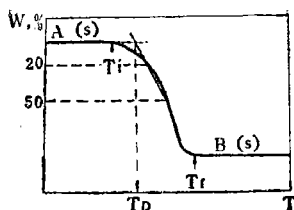


图1 T_D 温度的求法

(2) 美国标准 (ASTM—CA—6507) 是取失重5%和50%两点的延长线与基线的交点。

(3) 采用 Doyle 的半定量方法^[1], 求出 I_{pdt} 温度 (积分程序分解温度) 如图2所示, 公式如下:

$$T^* = 875A^* + 25 \quad (1)$$

$$I_{pdt} = 875A^*K^* + 25 \quad (2)$$

式(1)中 T^* 为最终挥发温度特性 (无实用意义), 表征耐熔能力。

$$A^* = \frac{\text{斜线面积}}{\text{总矩形面积}}$$

$$\text{式(2)中 } K^* = \frac{\text{斜格面积}}{\text{小矩形面积}}, \text{ 小矩形面}$$

积由 T^* 线和 900°C 时残余物的重量%线共同决定。

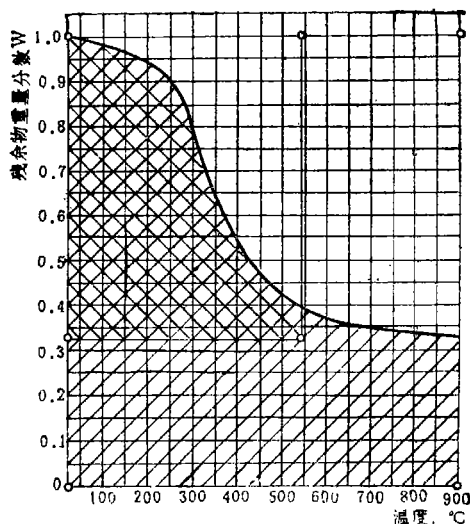


图2 TG曲线面积 A^* 和 K^*

(4) 用 Freeman—Carroll 方程^[2,3], 计算分解反应表观活化能 E 和反应级数 n 。

$$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w} = n + \frac{(-E/2.303R)\Delta(1/T)}{\Delta \log w} \quad (3)$$

式(3)中, dw/dt ——反应速度; n ——反应级数; E ——活化能; R ——气体常数; T ——绝对温度, $w_r = w_c - w$, w_c ——与一个给定反应有关的总的重量损失, w —— t 时刻的重量损失。

用式(3)中的 $\Delta \log(dw/dt) / \Delta \log w$ 对 $\Delta(1/T) / \Delta \log w$ 作图, 便得一直线, 其斜率为 $(-E/2.303R)$, 截距即为 n , 这样分别求出分解反应表观活化能 E 和反应级数 n 值。

实验结果与分析

1. 由图3 (此为原始记录图线) 示出的两

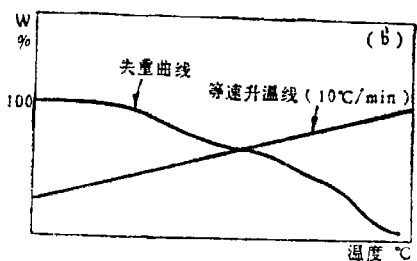
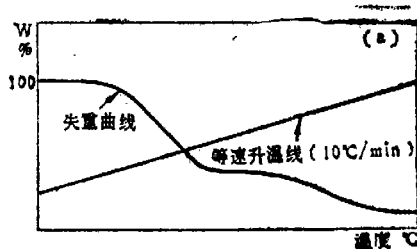


图3 两种不同体系的TG曲线 (空气中)*

表1 两种体系在不同失重(%)下的温度数值

材料	温度, °C		失重, %			
	5	10	20	50	T _D	
618环氧树脂/双氰胺	343	361	381	426	343	
618树脂/双氰胺+聚砒	360	379	407	537	355	

* 图3、4、6具体表征数值分别由表1、表2及图5和表3给出。

条TG曲线,其中(a)表示618环氧树脂/双氰胺体系的TG曲线,(b)表示在618环氧树脂/双氰胺-聚砒体系中,因加入了聚砒树脂使其热稳定性明显提高。从图3所得表1各失重(%)下的温度和 T_D 温度值也表明聚砒树脂的加入提高了体系的热稳定性能。

关于自力-4胶膜中各组分间的反应性已在“差示扫描量热法研究自力-4、J-30胶膜的反应性”一文中作了分析,参见“复合材料学报”1986.4。

2.自力-4胶膜在不同气氛下的热稳定性。由图4及经整理后的表2数据和图5曲线可知,自力-4胶膜在 N_2 、空气、 O_2 中的热稳定性依次降低,特别是在高温下更加明显。J-30(A、B)胶膜在不同气氛中实验结果的规律性和自力-4

胶膜相同。

3.不同升温速度($\Phi=dT/dt$)对自力-4胶膜热稳定性的影响,参见图6。图6示出随升温速度加快,达到完全分解时的所需时间缩短,失重曲线的形状也有变化。但是从表3列出的在同一气氛(O_2)中,升温速度对不同材料的分解温度 T_D 和失重50%时温度数值表明,对不同材料其影响不同,并不都是随升温速度加快而增高。由此,我们设想用升温速度作为对材料的热冲击,以其所表现出的温度变化来评定材料的热稳定性是否更有表征性,尚需进一步研究。

4.不同胶膜在同一条件下的热稳定性。由图7示出三种胶膜在同一条件的TG曲线,并由表4给出各气氛下不同失重率(%)下的温度数值,可以认为自力-4胶膜的实验数据稳定,TG

表2 自力-4胶膜在不同气氛下的失重(%)与温度关系

气氛	失重, %				
	5	10	20	50	T_D
N_2	361	380	402	529	330
空气	358	376	398	524	315
O_2	355	373	396	504	310

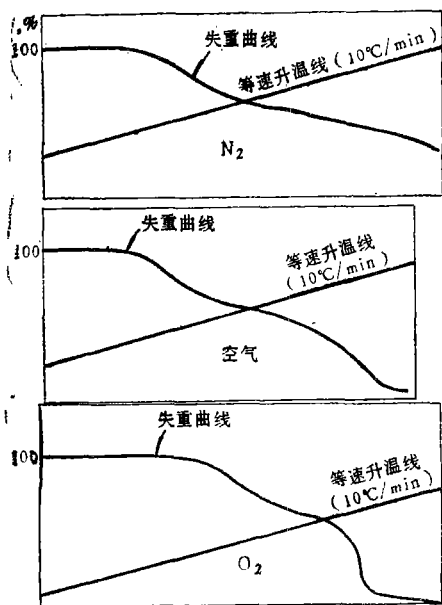


图4 不同气氛下自力-4胶膜的TG曲线

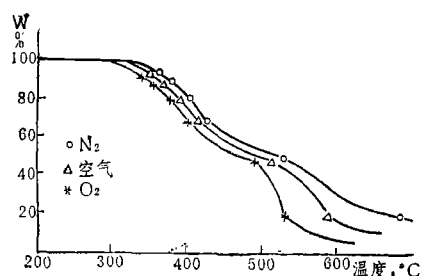


图5 自力-4胶膜在不同气氛中TG曲线

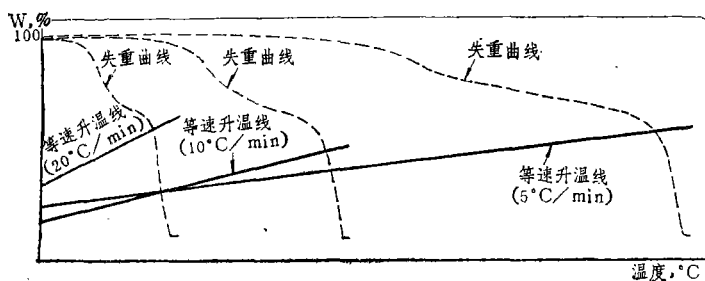


图6 升温速度对自力-4胶膜TG曲线的影响

表 3 升温速度对三种胶膜的分解温度的影响

分解温度 °C	升 温 速 度					
	5°C/min		10°C/min		20°C/min	
	T _D	失重 50 %	T _D	失重 50 %	T _D	失重 50 %
材料						
自力-4	280	485	303	490	295	500
J-30A	330	440	300	450	300	440
J-30B	360	460	308	458	308	435

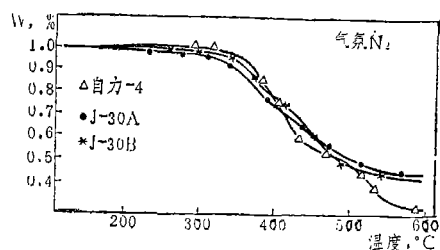


图 7 不同胶膜在同一条件下的TG曲线

曲线上表现出380°C以前热稳定性较J-30胶膜好, 而J-30胶膜由于供料不同, 所测数值有所波动。

表 4 不同胶膜在不同气氛中与不同失重率 (%) 的温度

(a)

气氛	材料	失 重, %			
		温度, °C			
		5	10	20	50
N ₂	自力-4	359.5	372.5	395.2	510.5
	J-30A	319	349	378.5	505.8
	J-30B	344.2	362	390.5	480.2
空	自力-4	360.8	378.5	402.6	517.6
	J-30A	333.5	354.8	381	507
	J-30B	354.8	366.8	381.2	484.8
O ₂	自力-4	351.2	378.5	395.2	496.5
	J-30A	326.2	349	381	480.2
	J-30B	346.8	359.2	381	473

(b)

气氛	材料	失 重, %			
		温度, °C			
		5	10	20	50
N ₂	自力-4	361	380	402	529
	J-30A	370	387	428	551
	J-30B	373	391	428	518
空	自力-4	358	376	398	524
	J-30A	372	391	438	555
	J-30B	373	395	428	541

(a)1985.6, J-30胶膜由六二五所提供;

(b)1984.6, J-30胶膜由上海五七〇三厂提供。

5.不同胶膜的Ipdt温度见表5。Ipdt值是用式(1)、(2)计算得来, 并求出参照物PS和PMMA的数值与文献值^[1]相比, 非常接近(此值作为仪器可靠性验证)。而固化后的数值一般高于未固化的数值。

表 5 不同胶膜的Ipdt温度

材 料	Ipdt, °C	
	未固化	固 化
自力-4	446.3	460.1
J-30A	425.1	441.5
J-30B	437.1	457.7
参照物	实验值	文献值
PMMA	342	345
PS	384	395

6.自力-4、J-30胶膜热分解动力学参数分析。其分解反应表观活化能E和反应级数n可由式(3)计算, 结果列于表6中。

表6(a)和(b)的材料来源和实验时间与表4相同, 相互间数值有所差异, 但从固化的和未固化的相比, 则前者分解反应表观活化能E大于后者; 而以分解温度论, 则分解温度高的, 分解反应表观活化能也相应的较大, 这两方面都是一致的。

表 6 三种胶膜热分解动力学参数

材 料	(a)			(b)						
	固 化			未 固 化						
	N ₂			E*			n			
	E*	n		N ₂	空气	O ₂	N ₂	空气	O ₂	
自力-4	66.4	1		23.6	21.6	20.1	0.8	0.5	0.5	
J-30A	49.7	0.91			28.1			0.5		
J-30B	49.1	1.5			33.7			0.5		

* E单位kcal/mol, 文献值26~34kcal/mol
(马来酸酐固化的)^[4]。

结论与问题

1.不同气氛对材料的热稳定性影响不同。
由实验结果表明,固化的胶膜或未固化的胶膜按不同失重率(%)下的温度,次序为 $N_2 > \text{空气} > O_2$,由于 O_2 的存在,因热氧化作用使之更加不稳定。

2. 在同一气氛条件下, 一般情况是固化的胶膜比未固化的胶膜热稳定性增加。

3.随着升温速度加快,达到完全分解的时间缩短,TG曲线形状也有变化,失重台阶明显,但是,分解温度并不都随之提高。

4. 自力-4与J-30(A、B)胶膜相比, 由1984年和1985年不同时期所做的TG曲线分析, 自力-4数据稳定可靠, 真正反应出热稳定性特征, 而J-30(A、B)因供料单位和供料时间不同, 料源不稳定, 故所得数据也随之不稳, 出入比较悬殊, 但对同一批料的数据分析还是稳定的、统一的。因此对于J-30(A、B), 由于供应问题, 不能作出肯定的结论。但是, 对材料的热稳定性, 用WRT-1型仪器进行TG分析, 数据是可靠的, 可以用此方法进行材料的热稳定性筛选研究, 并能评定出热稳定性好的材料作为使用基础。

主要参考资料

- [1] Doyle, C.D., Anal. Chem., Vol 33, 1 (1961).

- [2] Freeman, E.S. and Carroll, B., J. Phys. Chem., 62, (1958) 394.
- [3] Anderson, D.A. and Freeman, E.S., J. Polymer Sci., 54, (1961) 253~260.
- [4] Reich, L. and Levi, D.W., Macromol. Chem., 66, (1963) 102.

可用于失效分析的专家系统

——逻辑编程能力的一个范例

逻辑编程是自动化论证工作的一种最为有效的手段, 这种方法是用计算机解决需要论证的问题。为了达到这一目的而设计的计算机语言PROLOG和LOGLISP, 现在已用于选材、合金的互换、疲劳数据评估以及研究记录等工作。近年来, 由于结构材料基础知识的数据MATISS已经问世, 所以利用这些知识库研制失效分析的专家系统工作已引起普遍的重视。目前, 这些知识库中已经包含有结构材料疲劳、低周疲劳、数据分散性、平均应力影响、累积损伤的作用以及失效特征与失效原因的可能关系等资料。只要克服现在所用计算机(如DEC-10, VAX-780, IBM 4341等)数据存贮量不足的缺点, 在不久的将来即可设计出带有有限元应力分析程序、定量金相或化学分析谱仪系统的逻辑编程专家系统, 专门供失效分析使用。

(祝摘译自 ASTM Standardization News, 1986)

