

METTLER TOLEDO

梅特勒-托利多《热分析应用手册系列丛书》应用精选 2011年 第二期

截止目前为止,《热分析应用手册系列丛书》已涵盖5本分册,分别是《热固性树脂》、《热塑性聚合物》、《弹性体》、《热重-逸出气体分析》及《热分析应用基础》涉及内容广泛。相信这套丛书的出版,无论对热分析工作者,还是热分析学习者,都应该有帮助和裨益。本期,我们继续为您从该系列丛书中精选出3篇文章,以供参考! !

热分析产品了解请登录www.mt.com/TA及 www.mt.com/FP

目录

1: 环氧树脂固化的非模型动力学

MFK=Model Free Kinetics

2: 用DLTMA的弯曲测试研究固化反应

Investigation of the curing reaction using bending measurements

3: 借助热转变和分解鉴别BR和NR橡胶 (TGA-FTIR)

Identification of BR and NR Rubbers by using Thermal Transitions and Decomposition

内容

1: 环氧树脂固化的非模型动力学

MFK=Model Free Kinetics

非模型动力学对描述复杂反应非常好,其中转移过程起着重要作用或者有副反应平行发生。

MFK方法基于至少3个不同升温速率下进行的测试。

合适的升温速率应有合适的间距,例如2、5和10K/min,而像9、10和11K/min是不合适的,因为靠得太近。如果要对低反应温度作预测,则应采用较低的升温速率,例如0.5、1和2K/min。相反,如果要对高反应温度作预测,推荐采用5、10和20K/min以降低外推引起的误差。

作为检查标准,应比较DSC曲线的反应焓(峰积分)。反应焓相差应在 $\pm 10\%$ 以内。大于平均值20%的表示测试有错。

图7.57为不同升温速率下环氧树脂涂层的DSC曲线和固化反应峰面积的转化率曲线。75°C处为玻璃化转变。峰面积用直线基线进行归一化积分计算,然后由峰面积计算转化率与温度的关系。转化率曲线上的任何点必须随着升温速率的增大而移向较高温度。如果转化率曲线相交,则表示发生错误,例如:

- 计算范围有错(计算范围必须随升温速率增大而移至较高温度);
- 基线类型不合适(将计算范围放大以确保DSC曲线与基线以逼近方式重合);
- 由于试样不均匀而造成的错误测试(需对该测试重复)。

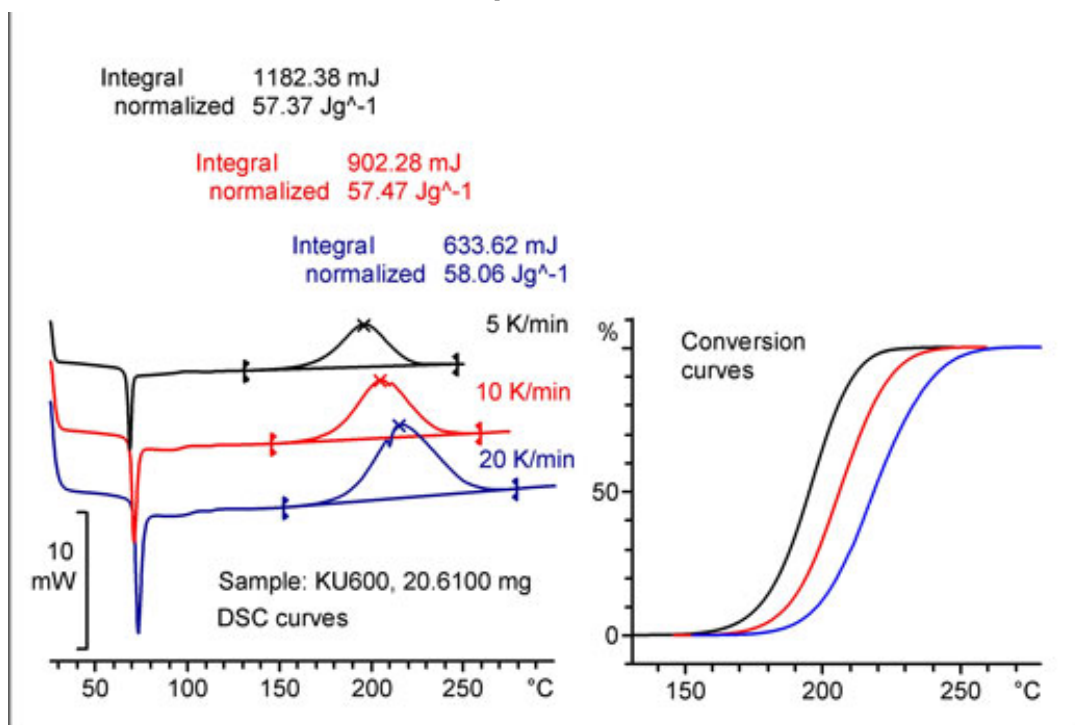


图7.57. 不同升温速率下环氧树脂涂层的DSC曲线和固化反应峰面积的转化率曲线。

用MFK进行计算, 可得活化能与转化率的关系, 见图7.58(右上)。活化能在整个反应进程中不是常数, 从开始的90kJ/mol增大至110kJ/mol, 然后下降至最后的80kJ/mol左右。这表明化学反应是复杂反应。

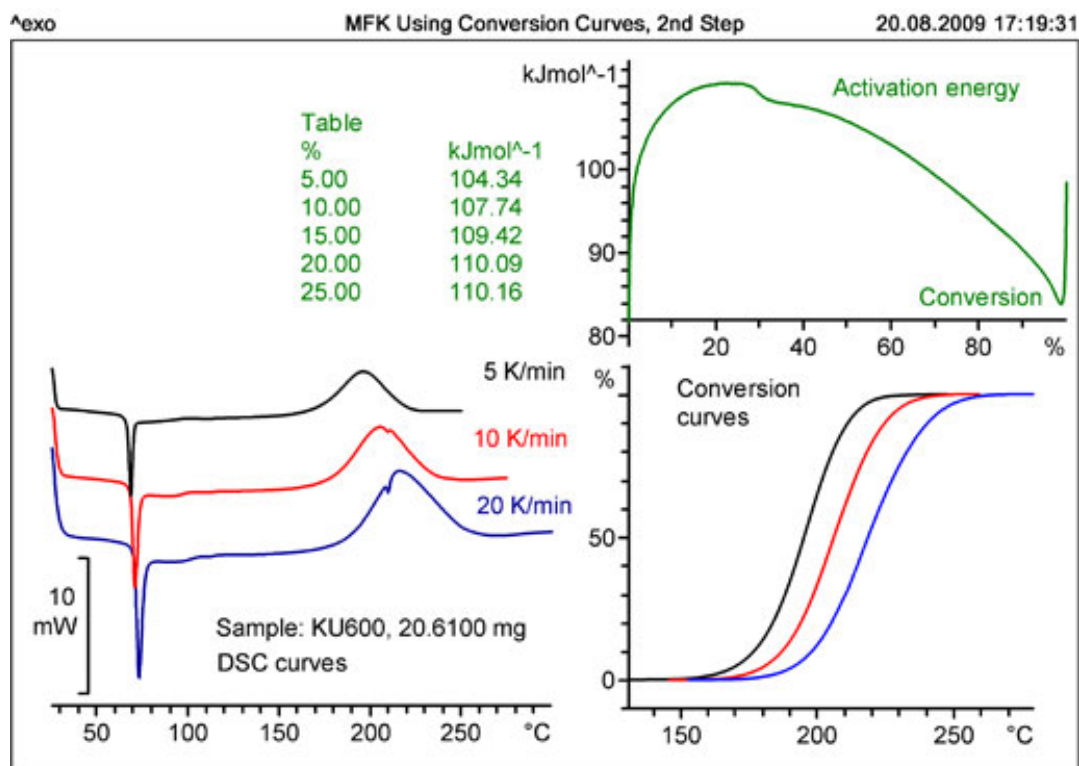


图7.58. 非模型动力学计算得到的环氧树脂固化反应的活化能曲线(右上), 其中一些数据对表示在左边的表格中。

根据活化能曲线的形状可获得关于反应机理的信息。例如, 曲线上升暗示发生平行反应, 活化能的下降可能是由动力学控制改变为扩散控制引起的。

[〈回顶端〉](#)

2: 用DLTMA的弯曲测试研究固化反应

Investigation of the curing reaction using bending measurements

目的 根据弹性行为变化测定固化反应和玻璃化转变温度。

样品 全属刀片上涂层的未固化KU600环氧树脂粉末

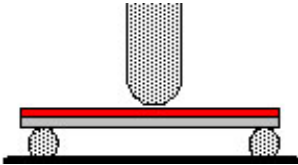
条件

测试仪器：TMA/SDTA

探头：球点探头(石英玻璃)；直径3 mm 三点弯曲附件

样品制备：

将少量KU600环氧树脂粉末以薄层铺在0.1mm厚、16mm长和5mm宽的钢刀片(一片电动剃须刀片)上，加热到100° C，结果粉末熔融并结合，生成0.5mm厚度的薄膜。样品放在弯曲附件上，这样支座间有14mm的长度。探头直接放在涂层上。



TMA测试：

以5 K/min从30° C至260° C，对同一样品进行第一次和第二次升温测量。

力：

每6秒在0.5 N与1.0 N之间交变(周期12秒)

气氛：

静态空气

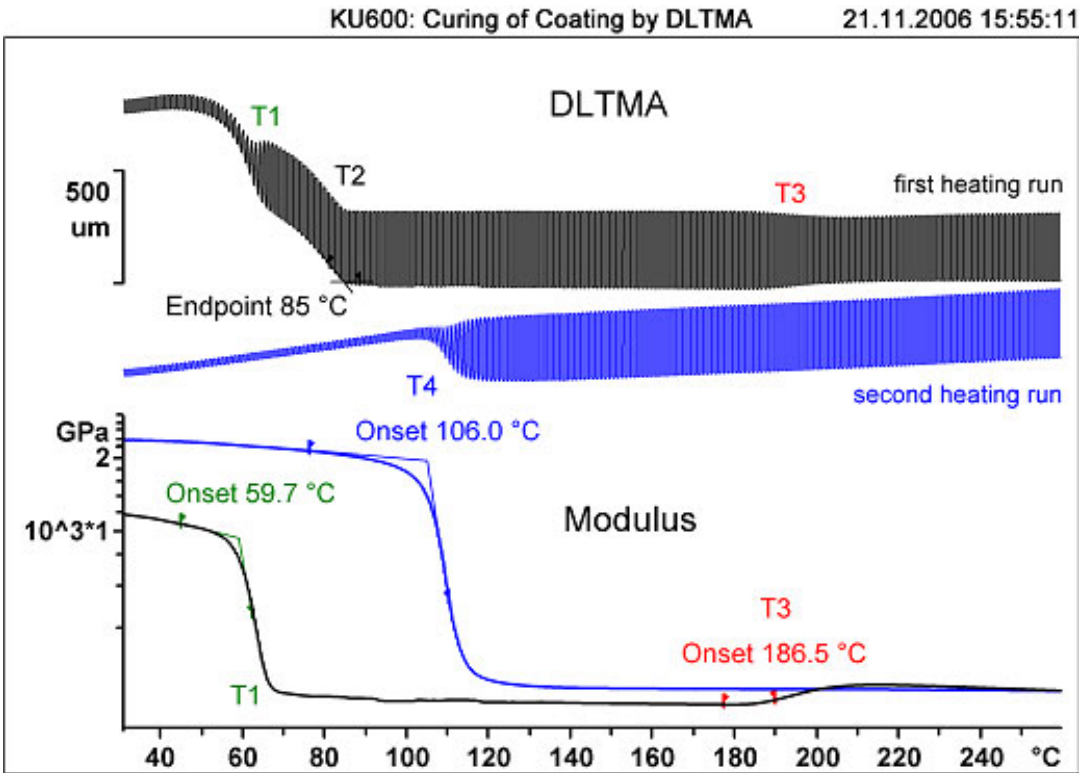


图1 Figure 1



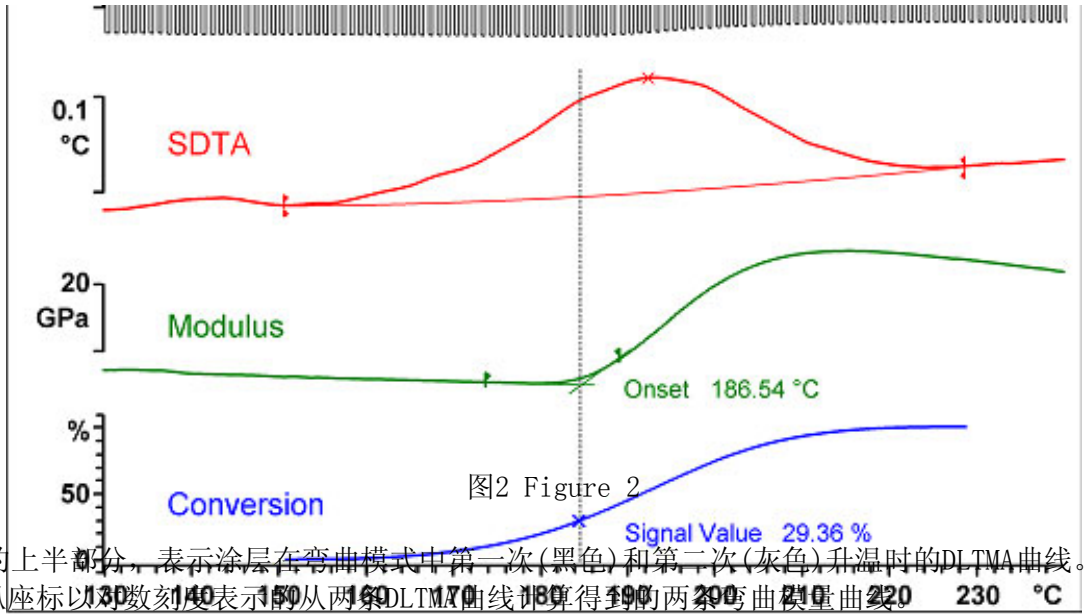


图2 Figure 2

解释 图1的上半部分，表示涂层在弯曲模式中第一次(黑色)和第二次(灰色)升温时的DLTMA曲线。图的下半部分，是纵座标以130度刻度表示的从两条DLTMA曲线计算得到的两条弯曲模量曲线。

未固化的涂层在T1，软化。由DLTMA振幅的加大明显观察到玻璃化转变，相应的模量下降。由于树脂粘度降低，探头进一步穿透涂层，直到它直接接触及金属刀片（T2）。T2至T3之间的弹性模量大约等于钢的弹性模量。

在T3，模量重新增大，样品变得较硬，这是交联反应的结果。样品第二次升温的行为表明材料已完全固化：低于T4时，DLTMA振幅非常小，弯曲模量相应大。玻璃化转变温度显著高于T1。

图2将反应放大，并一起展示了清晰放热峰的SDTA曲线。该曲线与热生成速率成正比，因而转化率曲线可以通过部分积分来计算。与模量曲线的比较表明，在观察到显著的力学行为的变化前，已有约30%的材料反应。

计算 DLTMA曲线用空白曲线作了修正
表3. 9汇总了几个计算的结果。表明由变化负载的TMA方法测定的玻璃化转变温度在一定程度上与计算方法有关。此外，温度也与频率有关(见DMA测试)。

表3.9 从弯曲模量曲线测定的特征温度。

Table 3.9. Characteristic temperatures determined from the bending modulus curves.

效应 Effect	温度 Temperature	起始点, ° C Onset in ° C
未固化涂层的玻璃化转变 Glass transition of the uncured coating	T1	59.7
0.2穿透结束 End of the penetration	T2	85.0
固化 Curing	T3	186.5
固化涂层的玻璃化转变 Glass transition of the cured coating	T4	106.0

结论 探头力变化的弯曲测试(DLTMA模式)不仅显示玻璃化转变时弯曲模量的变化，而且显示固化反应中发生的力学变化，即交联时刚度增大。同步测量的DLTMA和SDTA曲线可以比较力学和焓的变化。

[<回顶端>](#)

3: 借助热转变和分解鉴别BR和NR橡胶（TGA-FTIR）

Identification of BR and NR Rubbers by using Thermal Transitions and Decomposition

目的 实验的目的是鉴别橡胶（BR、NR或混合物）的种类。橡胶的配方可能非常复杂，例如：共混物和不同的添加剂。所以产品的分析是比较难的，需要先进的分析技术。

样品 NR基和BR基橡胶。

条件

测试仪器：配置液氮冷却的DSCTGA与尼高力Nexus FTIR联用

Conditions

坩埚：

DSC:40 μ l 铝坩埚TGA:70 μ l氧化铝坩埚、无盖

样品制备：

样品被切割成约30mg的小片

DSC测试：

第1次升温实验：以10K/min的速率从-100℃升温到150℃

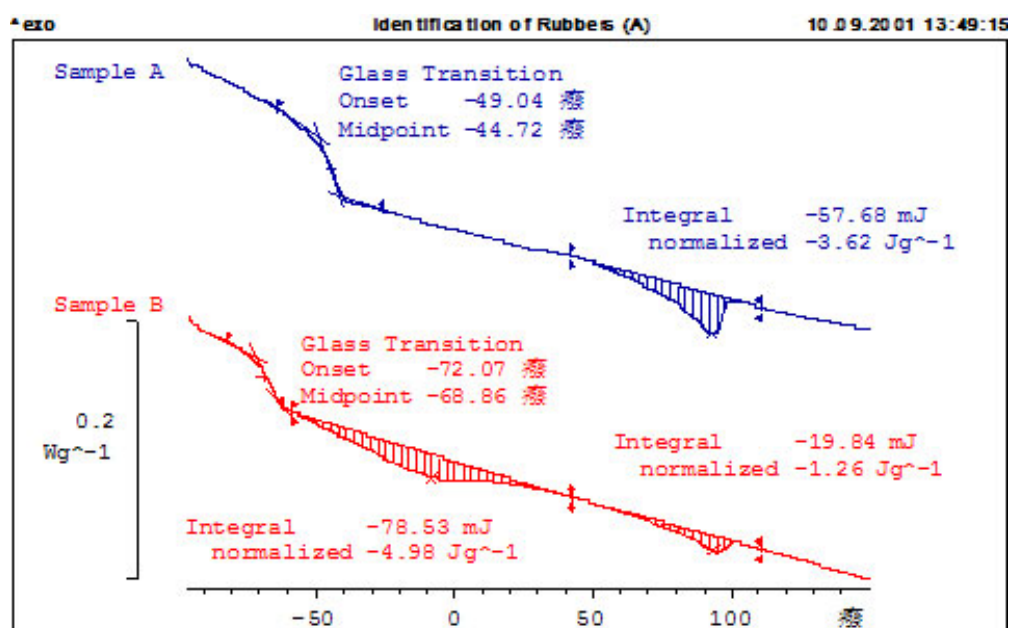
第2次升温实验：以10K/min的速率从-100℃升温到150℃

TGA测试：

以10K/min的速率从30℃升温到400℃

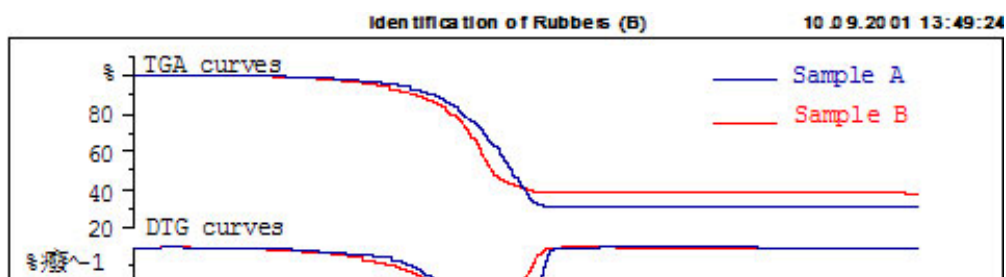
气氛：

氮气，50ml/min

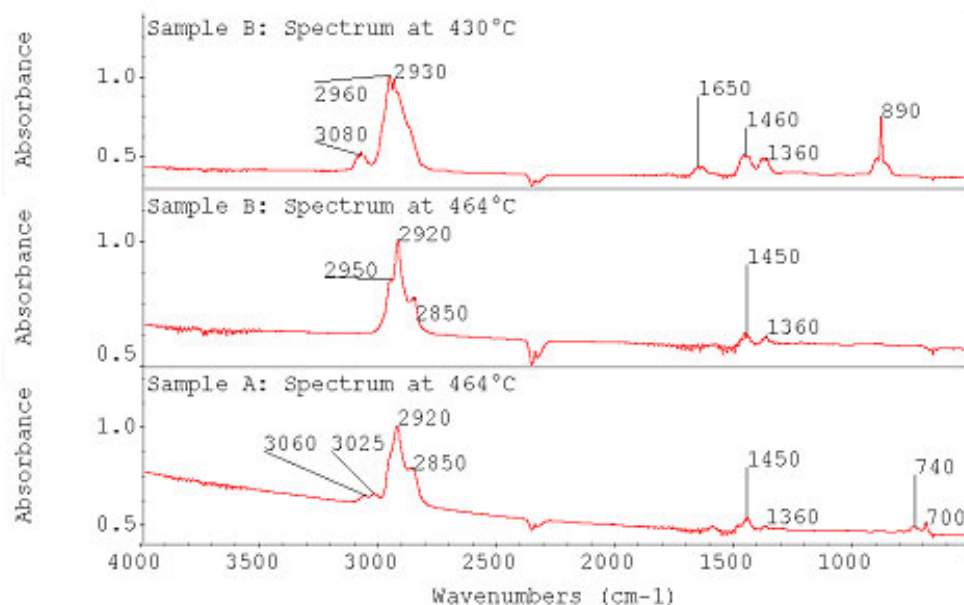


解释 显示的DSC曲线是第2次升温实验的曲线。这样消除了由于样品热历史产生的热效应。样品A和B在低温段显示了玻璃化转变 T_g (A和B的中点分别为-45℃和-68℃)。 ΔC_p 台阶高度也有些差别。

样品B的台阶高度相比较小，可能是由于样品中的填料含量较高。两个样品都在约100℃显示了一个挥发峰，但是样品A的焓值更大。样品B在更低的温度（-10℃）显示了另一个熔融峰。



解释 上图显示了两个样品的TGA曲线。两种情况下，残留物都超过30%。GS曲线与DTG曲线对应得非常好。样品B呈现两个明显的峰（430℃的主峰和464℃的小峰），后面的峰与样品A的单峰出现在相同的温度。



解释 上图比较了两个样品GS曲线最大值处（样品A为464℃；样品B为430℃和464℃）的IR光谱。光谱可以解释如下（可能的分解产物、官能团等）：

◆样品B，430℃的光谱：在3080 cm⁻¹和1650 cm⁻¹处的伸缩振动吸收带分别对应于C-H和C=C键。这些吸收证明了带侧基的烯烃官能团的存在，因为可以观察到RR' C=CH₂在890 cm⁻¹的C-H弯曲振动。而且在2960和2930 cm⁻¹（C-H伸缩振动）和1460 cm⁻¹（C-H 弯曲振动）处可以观察到CH₃基团。在约1360-1380 cm⁻¹之间的双峰说明异丙基基团的存在。这个信息表明这个样品的主要组分是NR橡胶

◆样品B，464℃的光谱：在2920 cm⁻¹、2850 cm⁻¹（伸缩振动）和 1450 cm⁻¹（C-H弯曲振动）处的吸收表征了亚甲基（R-CH₂-R）的存在。在2950 cm⁻¹和1450 cm⁻¹处的峰说明甲基的存在。乙烯基团可以被排除，因为在3100-3000 cm⁻¹和1650-1600 cm⁻¹区域没有相应的吸收。逸出的产物应该为一个长链的烷烃，来源于BR橡胶的分解。

◆样品A，464℃的光谱：可以观察到在相同的温度下与样品B相似的吸收带。此外在3060和3025 cm⁻¹（C-H伸缩振动）处的双峰说明烯烃基团的存在。在740 和700 cm⁻¹处可以看到CH₂的摇摆吸收。这说明可能存在一种BR橡胶的低聚体。

计算

Evaluation

		样品 A ↵ Sample A↵	样品 B ↵ Sample B↵	橡胶↵ Rubber↵
DSC ↵	Tg (中点)↵ Tg (midpoint)↵	-44.8 °C↵	-68.9 °C↵	↵
	熔融峰 1↵ Fusion peak 1↵	↵	-8.9 °C; 5 J/g↵	↵

	挥发峰 2 Evaporation peak 2	92.1 °C; 3.6 J/g	93.0 °C; 1.3 J/g	
TGA	第 1 步 Step 1		56.2 %	
	第 2 步	68.7%	5.8%	
	残留物 Residues	31.3%	37.9%	
FTIR	第 1 步(430 °C) Step 1 (430 °C)		烯烃、 异丙基 alkene, isopropyl group	NR
	第 2 步 (464 °C) Step 2 (464 °C)	烷烃链、 乙烯基低聚物 alkane chain, vinyl oligomer	烷烃链 alkane chain	BR

解释 可以用DSC和TGA测试的玻璃化转变温度、熔融峰和失重台阶来区分两个橡胶样品。
借助于TGA-FTIR测试可以鉴别橡胶的类型。测试结果表明样品A为BR橡胶，样品B为NR-BR橡胶共混物。

[<回顶端>](#)