

钼酚醛树脂成碳率测量的影响因素及其不确定度

魏莉萍 刘运传 郑会保 孟祥艳 周燕萍

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

文 摘 酚醛树脂的成碳率受样品自身及成碳条件的各种因素影响,使其成碳率的热重法(TGA)测量结果因试验条件不同而不同。为掌握其中关系,以便对酚醛树脂体系的成碳率做出正确的测评,本文通过试验考察了样品粒径分布、氮气流速、样品量等因素对钼酚醛树脂成碳率测量结果的影响程度与规律,并对其测量不确定度进行了分析。结果表明,样品粒径分布与样品量是影响钼酚醛树脂成碳率的主要因素,在常规测试条件下,TGA法测量钼酚醛树脂成碳率的扩展不确定度为0.9%。

关键词 成碳率, TGA, 钼酚醛树脂, 测量不确定度

Influence Factors and Measurement Uncertainty of Char Yield for Molybdenum Modified Phenolic Resins

Wei Liping Liu Yunchuan Zheng Huibao Meng Xiangyan Zhou Yanping

(CNGC Institute 53, Jinan 250031)

Abstract The char yield of phenolic resins is influenced by various factors of the sample itself and char forming conditions, and that makes the results of char yield measuring by thermogravimetry method different at different test conditions. In order to grasp the relations among them and to evaluate the char yield of phenolic resin systems correctly, the affecting extents and patterns of sample size distribution, the flow rate of nitrogen gas and the sample weight to the measure results of char yield by TGA of molybdenum modified phenolic resins were investigated through experiments. Also, the measuring uncertainty of carbon yield was analyzed. The results show that sample size distribution and sample weight are the main influential factors for the char yield of molybdenum modified phenolic resins. Under the conventional test conditions, the expanded measurement uncertainty of char yield of molybdenum modified phenolic resins by TGA is 0.9%.

Key words Char yield, TGA, Molybdenum modified phenolic resins, Measurement uncertainty

0 引言

酚醛树脂^[1]及各种改性酚醛树脂^[2]作为抗烧蚀复合材料的基体,以其优良的耐烧蚀性能,被广泛应用于航空、航天飞行构件的热防护上。成碳率是表征树脂及复合材料耐烧蚀性能的一个重要指标。目前广泛采用的成碳率测量方法是热重分析法(TGA法)。在试验过程中发现,有许多因素,如样品量、载气流量、加热速率等都对酚醛树脂的成碳率产生显著影响,从而造成树脂成碳率测量结果的差异。除此之

外,成碳率测量过程中还存在仪器的测量重复性等测量误差,造成成碳率测量结果的偏差。为考察各种因素及试验条件^[3-4]对酚醛树脂成碳率所产生的影响程度,本文以钼酚醛树脂为例,对不同影响因素或条件分别进行了试验分析。在此基础上,选取一较佳试验条件,对钼酚醛树脂成碳率测量的不确定度进行了分析。

1 实验

1.1 仪器

收稿日期:2009-02-09;修回日期:2009-03-31

作者简介:魏莉萍,1959年出生,研究员,主要从事国防化学计量项目、材料性能及寿命评估等方面的研究。E-mail: weiliping111@sina.com

STA 449C 型同步热分析仪, 德国 NETZSCH 公司; M2P 型电子天平, 精度 1 μg , 德国 Sartorius 公司, 经计量检定合格。

1.2 材料与试剂

钼酚醛树脂^[5], 黑色块状, 中国兵器工业集团第五三研究所; 六亚甲基四胺, 白色晶体, 化学纯, 济南化学试剂厂; 标准筛 45 ~ 300 μm , 新乡市康达新机械有限公司。

1.3 试样制备

将质量分数为 10% 的六亚甲基四胺与钼酚醛树脂混合并研成粉末, 过 150 μm 标准筛后, 平摊于盘中, 于 180 $^{\circ}\text{C}$ 恒温固化 80 min。固化后的树脂再次研成粉末, 过 300 μm 筛后, 置于干燥器中备用。

1.4 热重仪重复性试验条件

温度为室温 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$; 加热速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 氮气流速为 40 mL/min; 样品量为 (10 \pm 0.5) mg。

1.5 表观成碳率的计算

热重法 800 $^{\circ}\text{C}$ 材料表观成碳率 (c) 的计算公式为:

$$c = \frac{m_c}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_c 试样在 800 $^{\circ}\text{C}$ 时的剩余质量, m_0 试样原始质量。

2 钼酚醛树脂成碳率的影响因素及影响规律

采用热重法测试酚醛树脂的表观成碳率时, 试验条件是影响树脂成碳率的重要因素。此外树脂固化样品的外观状态等也对其成碳率有明显影响。综合起来, 有以下 4 个因素:

- (1) 树脂样品的粒径分布;
- (2) TGA 试验的载 (N_2) 气流速;
- (3) TGA 试验的样品量;
- (4) TGA 试验的加热速率。

2.1 样品粒径分布对成碳率的影响

粒径越小, 意味着比表面积越大。在 TGA 法测试成碳率的过程中, 惰性气体 (氮气) 始终吹扫着试样的表面。所以, 树脂颗粒的比表面效应对其热解及成碳过程将产生很大影响。表 1 为不同粒径分布钼酚醛树脂的成碳率测试结果。可见粒径分布越小, 钼酚醛树脂的成碳率就越低。因酚醛树脂颗粒在坩埚中热解成碳的同时, 会产生 H_2O 、 CO 和低分子烃等多种小分子物质。这些低分子物是通过试样表面被惰性载气带走。当试样粒径越小时, 比表面积越大, 被载气带走的热解产物就越多、越快, 树脂的完全碳化越困难。导致树脂的热失重率增加, 成碳率降低。

表 1 钼酚醛树脂成碳率与样品粒径分布的关系

Tab.1 Char yields of Mo-phenolic resin vs its particle size distribution

筛分范围/ μm	成碳率/%
250 ~ 300	68.9
180 ~ 250	67.8
150 ~ 180	67.4
74 ~ 150	65.4
45 ~ 74	64.3

2.2 氮气流速对成碳率的影响

TGA 法测试酚醛树脂的成碳率是在一定流速的氮气中进行并完成的, 树脂热解产生的气体分子从试样内部及表面扩散至载气中的热扩散速率必然要受到载气流速的影响。表 2 为不同载气流速下钼酚醛树脂的成碳率试验结果。

表 2 钼酚醛树脂成碳率与氮气流速的关系

Tab.2 Char yields of Mo-phenolic resin vs flow rates of nitrogen

氮气流速/ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	成碳率/%
30	68.7
40	68.8
50	68.6
60	67.9
70	67.6

由表 2 表明, 随着氮气流速的增加, 钼酚醛树脂的成碳率下降。这是因为随着氮气流量的增大, 气体产物的热扩散速率加快, 从而促使热解气体更多的产生和挥发, 表现为试样的失重率增加, 致使成碳率减少。

2.3 样品量对成碳率的影响

表 3 为钼酚醛树脂不同样品量的 TGA 成碳率测试结果。

表 3 钼酚醛树脂成碳率与样品量的关系

Tab.3 Char yields of Mo-phenolic resin vs sample weights

样品量/mg	成碳率/%
2.357	61.9
3.917	67.3
7.925	68.8
11.89	69.7
14.63	69.9
21.17	70.4

可以看出, 样品量对酚醛树脂的成碳率有显著影响, 成碳率随着样品量的增加而增加。当样品量增加约 10 倍时, 其成碳率增大了约 10%。其原因可以认为是当样品量增加时, 样品在坩埚中的平铺厚度增

加,样品与流动载气接触的面积相对减少,相当于降低了部分样品的比表面积,抑制了热解分子的挥发,使碳化机会增加,因而使成碳率增加。

2.4 升温速率对成碳率的影响

四个加热速率下钼酚醛树脂在 800℃ 的成碳率结果如表 4 所示。可以看出加热速率对钼酚醛树脂成碳率的影响不明显。

表 4 钼酚醛树脂成碳率与升温速率的关系

Tab.4 Char yields of Mo-phenolic resin vs heating rates

升温速率/℃·min ⁻¹	成碳率/%
3	68.8
5	69.6
10	69.2
20	69.5

2.5 各影响因素对成碳率影响的综合分析

根据表 1~表 4 中的数据,可以得到钼酚醛树脂成碳率与样品粒径分布、氮气流速、样品量及加热速率的关系曲线,如图 1~图 4 所示。这些曲线直观地反映了各因素对钼酚醛成碳率的影响规律及其影响程度。就影响程度而言,样品粒径与样品量对钼酚醛成碳率的影响较大,而氮气流速与升温速率的影响较小。就影响形式而言,钼酚醛的成碳率随树脂粒径增大是单调上升;而随样品量变化则是在小样品量时成碳率变化很大,而当样品量大于 10 mg 后,则成碳率基本上稳定不变。

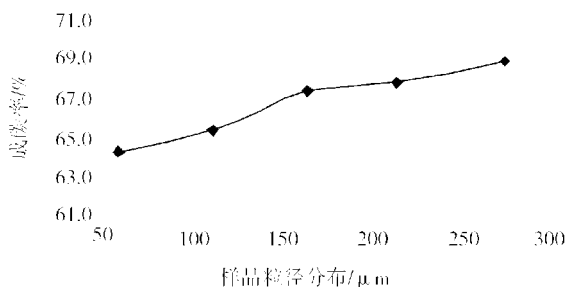


图 1 钼酚醛树脂成碳率与粒径分布的关系

Fig.1 Char yields of Mo-phenolic resin vs particle size distribution

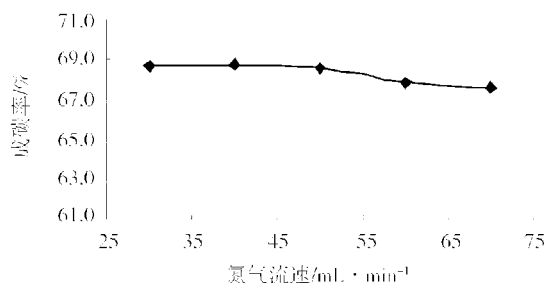


图 2 钼酚醛树脂成碳率与氮气流速的关系

Fig.2 Char yields of Mo-phenolic resin vs flow rates of nitrogen

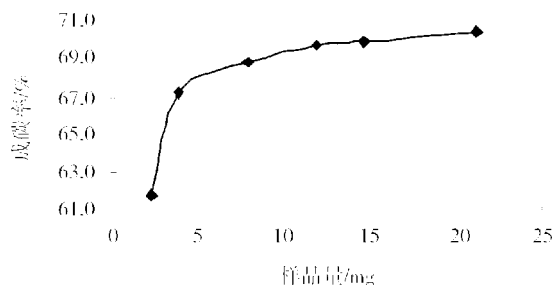


图 3 钼酚醛树脂成碳率与样品量的关系

Fig.3 Char yields of Mo-phenolic resin vs sample weights

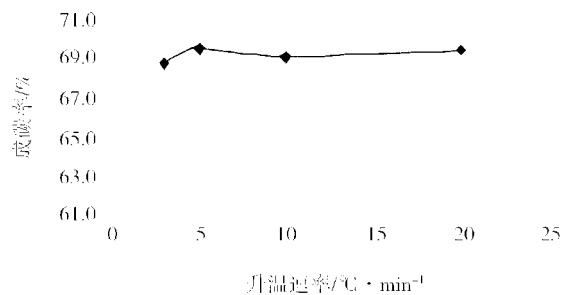


图 4 钼酚醛树脂成碳率与升温速率关系

Fig.4 Char yields of Mo-phenolic resin vs heating rates

3 成碳率测量的不确定度分析^[1]

3.1 试样条件的确定

对热重法测量酚醛树脂成碳率的不确定度进行分析,首先必须将试验条件及相关因素确定。根据以上各因素的影响规律与程度分析,本文的不确定度分析在以下条件进行:

- (1) 样品粒径,取 45~300 μm 的全粒径分布;
- (2) 温度范围,室温~800℃;
- (3) 加热速率为 10℃/min;
- (4) 氮气流速为 40 mL/min;
- (5) 样品量为 (10 ± 0.5) mg。

3.2 成碳率测量的不确定度来源

热重法测量树脂成碳率的不确定度来源不外乎以下三个方面:即 TGA 仪器的测量重复性;试样称量的偏差;TGA 仪器的称量偏差。其中,仪器测量重复性所产生的不确定度为 A 类不确定度,通过对重复性试验数据的统计计算得到。其余两项为 B 类不确定度,根据仪器的测量偏差估计得出。

3.3 仪器测量重复性所产生的不确定度

按照 3.1 节中的条件,对 TGA 法测量钼酚醛树脂成碳率进行了重复性试验,结果列于表 5。依据 JJF 1059—1999,由测量重复性产生的标准不确定度 (u)按下式计算:

$$u = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (2)$$

式中, n 为测量次数, 在日常 TGA 法成碳率测试中, 一般 $n=2$ 。因此若记本项不确定度分量为 u_1 , 则 $u_1 = 0.35\%$ 。

表 5 钼酚醛树脂成碳率重复性试验结果

Tab.5 Repeatability experiment results of char yield of Mo-phenolic resin

序号	成碳率/%
1	67.49
2	66.05
3	67.08
4	67.12
5	66.98
6	67.29
平均值(\bar{c})	67.00%
标准偏差(s)	0.54%

3.4 试样称量偏差所产生的不确定度

公式(1)中, 试样的原始质量 m_0 通过电子天平称出。本试验使用的是 M2P 型电子天平。根据该天平的检定证书, 0 ~ 500 mg 的称量误差为 0.01 mg。由此所产生的成碳率测量偏差可通过公式(3)来计算。

$$\Delta c = \left| -\frac{m_c}{m_0^2} \cdot \Delta m_0 \right| \times 100\% = \frac{c}{m_0} \Delta m_0 \quad (3)$$

式中, c 为测出的成碳率; m_0 为试样初始质量; Δm_0 为试样质量的称量偏差。将表 5 中的相关数据代入(3), 并取 $m_0 = 10$ mg, $\Delta m_0 = 0.01$ mg, 可得

$$\Delta c = 0.067\%$$

若记 u_2 为因试样初始质量的称量偏差所产生的标准不确定度, 并将其按均匀分布考虑, 则可得 u_2 为:

$$u_2 = 0.04\%$$

3.5 热重分析仪称量偏差所产生的不确定度

以一水草酸钙($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的理论热分解失重量为标准失重量, 检测 TGA 仪器在动态升温过程中质量称量的偏差。结果表明, 本仪器在动态升温过

程中的最大称量偏差为 0.34%, 即 $\Delta c = 0.34\%$ 。此偏差若按均匀分布考虑, 则由此产生的成碳率测量标准不确定度 u_3 为:

$$u_3 = 0.20\%$$

3.6 成碳率测量的合成标准不确定度

从以上分析可见, u_1 、 u_2 、 u_3 互不相关, 因而其合成标准不确定度可按根方和法计算, 结果如下:

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2} = 0.41\%$$

3.7 成碳率测量的扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 则得已固化钼酚醛树脂成碳率测量的扩展不确定度 $U=0.9\%$ 。

4 结论

(1) 粒径分布对钼酚醛树脂成碳率有显著影响, 成碳率随样品粒径的增大而单调增大。

(2) 样品量 < 5 mg 时, 钼酚醛树脂的成碳率随样品量明显增大; 但当样品量 > 10 mg 时, 钼酚醛树脂的成碳率基本趋于稳定。

(3) 钼酚醛树脂成碳率随氮气流速的增大而降低; 随升温速率的增大而增大, 但变化幅度不大。

(4) 在常用测试条件下, 钼酚醛树脂成碳率热重法测量的不确定度为 0.9%。

参考文献

- 1 黄发荣, 焦扬声. 酚醛树脂及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2003
- 2 宋学智. 酚醛树脂烧蚀性能研究进展. 工程塑料应用, 2003; 31(7): 69 ~ 71
- 3 刘振海. 分析化学手册 - 热分析. 北京: 化学工业出版社, 2000
- 4 刘振海. 热分析导论. 北京: 化学工业出版社, 1991
- 5 华幼卿, 张光复等. 钼酚醛树脂的热性能和烧蚀性能的研究. 高分子材料科学与工程, 1990; 6(5): 37 ~ 39
- 6 测量不确定度评定. JJF 1095—1999

(编辑 李洪泉)