

高等学校试用教材

绝缘材料的结构分析

上海交通大学 张和康 主编

机械工业出版社



序

绝缘材料和由它组成的绝缘结构早已为世人所公认,是电机、电器、电线和电缆的损坏的主要因素,所以其制造和寿命一直为绝缘、电线电缆和电机工程师所关注。近年来由于系统的发展,导致可靠性研究的勃起,促使我们力图了解其从制造到破坏的全过程。这就需要采用多种测量和分析手段,例如采用紫外-可见光谱、红外光谱以及化学分析、溶胶-凝胶液相色谱等分析手段。

近30余年来,材料研究从宏观的半经验性质逐步转向微观与宏观相结合的分子设计。目前的材料微观分析的有关书籍实属汗牛充栋,不可胜数。本书的特点在于:

- 1) 其目的和任务是在较短的时间内为培养同学对各种微观分析方法的判断和评价能力奠定基础,以便正确选用和组合多种研究方法。
- 2) 所描述的方法一般都属基础性、典型性,并易于装置的,因此质谱仪等都没有收入。
- 3) 在每一种方法的叙述中,除了其基本工作原理和仪器结构外,着重介绍其使用技术,特别是其优点和局限性。例如试样的厚度在多种方法中要求处在一定的范围之内。成本也是一大问题,例如X射线小角散射技术是研究晶粒的一个有效技术,但设备昂贵、成本过大,而难以经常使用。

又如高效液相色谱仪具有如下优点:快速分离,极高的分辨率,其定量分析的误差可达1%以下,试样量可小到 $10^{-9} \sim 10^{-12} \text{g}$,可测定极宽的分子量范围等。而其局限性为需要高分辨率的色谱柱以及高压泵,需要质谱仪才能指认各个色谱峰,缺乏通用而灵敏的检测器,仅能用于可溶材料,因而需要选用适当溶剂,有时使操作费用过多等。

- 4) 所有叙述都力图与绝缘材料紧密结合。例如绝缘材料一般都属聚合物系统,具有复杂的组分,因此在进行微观分析时必须有一个分离、提纯过程,以制备试样。又许多绝缘材料属于高交联密度的聚合物,不易溶解或熔融,所以需要采用裂解方法才能进一步研究。这是一个新课题,我们要触及,当然也只能在目前的科学水平限度之内。

从绝缘材料系统的分析而言,这里所述的各种方法在本质上是互补的,但化学组成与形貌相比,总是形貌在后,所以X射线衍射法和电子显微镜法列在最后,而波谱法的应用一般以材料的分离和提纯为前提。为了树立这些概念,我们把气相和液相色谱法列在波谱法之前,从而形成了本书的讲解顺序。把热分析法列为第一章,则是先易后难的教学规律的结果。

本书第一~四章分别由西安交通大学绝缘教研室的谢大荣、刘克俭、俞秉莉、高良玉撰写;第五章由哈尔滨电工学院的黄性弼撰写;上海交通大学绝缘教研室的乐慧娟撰写第六章、李辉只撰写第七、八章。

愿本书能为绝缘与电缆工作者所采用。书中缺点和错误在所难免,尚望不吝指正。

编者

1992年12月

目 录

序

第一章 热分析法.....1

§1-1 热分析概述.....1

§1-2 热分析的原理和方法.....2

§1-3 热分析法在绝缘中的应用.....6

参考文献.....17

第二章 气相色谱法.....18

§2-1 气相色谱法及其特点.....18

§2-2 气相色谱的分离过程.....18

§2-3 流出曲线及保留参数.....19

§2-4 气相色谱流程及其操作技术.....22

§2-5 填充色谱柱、固定液及其制备.....23

§2-6 气相色谱的基本理论.....29

§2-7 检测器.....32

§2-8 柱操作条件的选择.....34

§2-9 程序升温技术.....35

§2-10 毛细管色谱.....36

§2-11 定性定量分析.....36

§2-12 裂解气相色谱.....39

§2-13 气相色谱在绝缘材料研究中的应用.....43

参考文献.....45

第三章 液相色谱法.....46

§3-1 液相色谱法概述.....46

§3-2 高压液相色谱法的特点.....46

§3-3 仪器装置.....48

§3-4 吸附色谱.....53

§3-5 分配色谱.....56

§3-6 离子交换色谱.....58

§3-7 筛析色谱.....59

§3-8 薄层色谱法.....61

§3-9 液相色谱法在绝缘材料研究中的应用实例.....62

参考文献.....66

第四章 红外光谱和拉曼光谱法.....67

§4-1 概述.....67

§4-2 红外光谱和拉曼光谱的基本原理.....69

§4-3 红外光谱、拉曼光谱和分子结构的关系.....74

§4-4 仪器特点、工作原理和实验技术.....80

§4-5 红外光谱和拉曼光谱在绝缘材料结构分析中的应用.....84

参考文献.....92

第五章 紫外可见光谱法.....93

§5-1 带状光谱.....93

§5-2 比色分析.....93

§5-3 分光光度计和吸收光谱.....95

§5-4 阻燃低烟PVC塑料中 Fe_2O_3 及增塑剂含量的测定.....96

§5-5 有机化合物的紫外光谱.....98

参考文献.....100

第六章 核磁共振波谱法.....101

§6-1 基本原理.....101

§6-2 核磁共振仪和信息特征.....103

§6-3 1H -核磁共振.....105

§6-4 ^{13}C -核磁共振.....122

§6-5 Sadtler标准谱图集简介.....124

参考文献.....125

第七章 X射线衍射法.....127

§7-1 引言.....127

§7-2 X射线的产生及其与物质的相互作用.....128

§7-3 衍射原理.....132

§7-4 多晶衍射实验方法.....136

§7-5 X射线衍射在材料研究中的应用.....139

参考文献.....145

第八章 电子显微镜法.....146

§8-1 引言.....146

§8-2 电子显微镜基础.....147

§8-3 透射电子显微镜.....155

§8-4 扫描电子显微镜.....163

参考文献.....168

第一章 热分析法

§1-1 热分析概述

一、热分析的定义

热分析是：在程序温度控制下，测量物质的物理性质随温度变化的一类技术。这里所说的“程序温度”一般指线性升温或线性降温，也包括恒温、循环或线性升温与降温的组合，这里的“物质”指试样本身和(或)试样的反应产物，包括中间产物。上述“物理性质”包括质量、温度、热焐、尺寸、机械特性、声学特性、光学特性、电学特性及磁学特性等。图1-1为热分析体系的概图，改变这个体系中的检测装置，可测得样品的不同物理性质，绘出如图1-2所示的不同热分析方法的典型曲线。在众多的热分析方法中，目前仍以DTA、DSC、TG的应用最为普遍，因为它们具有操作简便、样品形式不受限制、测试仪器比较成熟，并已大量商品化等特点。

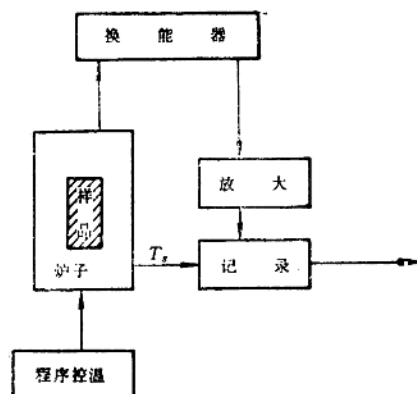


图1-1 热分析系统概图

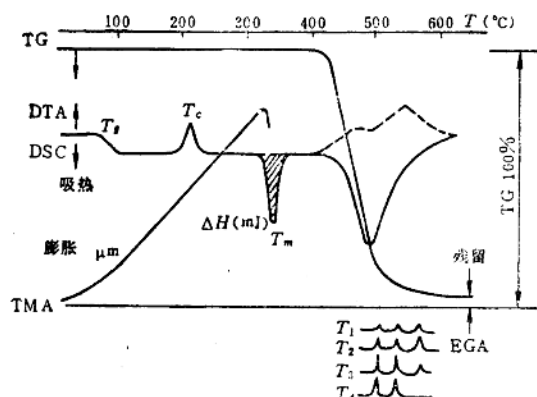


图1-2 各种热分析曲线

二、热分析的应用范围

实施热分析技术必须满足以下三个条件：

- 1) 具有可测的物性。
- 2) 所测的量必须直接或间接地表示为温度的函数。
- 3) 必须在控制温度下进行测量。

热分析法能研究解决的问题是多方面的，表1-1概括了几种常见热分析方法的应用范围。

表1-1 常用热分析技术的应用范围

应用范围 \ 方法	DTA	DSC	TG	TMA	DMA
相转变、熔化、凝固	B	A	—	C	—
脱水、缩聚反应	B	A	A	—	—
分解、氧化反应	B	A	A	—	—
相图制作	A	A	—	C	—
纯度检验	B	A	—	—	—
固化交联	B	A	—	B	B
玻璃化转变	B	A	—	A	A
软化	—	C	—	A	A
结晶	B	A	—	B	—
比热容	—	B	—	—	—
耐热性	B	B	A	B	—
膨胀系数	—	—	—	A	—
粘度	—	—	—	A	—
粘弹性	—	—	—	A	A
组分分析	B	A	B	—	C
活化能	A	A	A	—	—

注：A—最适用，B—可用，C—某些样品可用。

§1-2 热分析的原理和方法

一、差热分析法 (DTA)

1. 测定原理 差热分析的基本原理，是将试样和参比物在相同的热条件下加热或冷却，随温度 T 记录两者之间产生的温差 ΔT (如图1-3所示)。若试样在温度程序控制下无热焓的变化， $\Delta T = 0$ ，其基线平直；若试样有热焓变化，则试样与参比物之间温差 $\Delta T \neq 0$ ，这时，曲线开始离开基线的水平位置形成峰。其峰的方向既可朝上，也可朝下，它取决于热焓的变化是放热或吸热。若试样温度为 T_s ，参比物温度为 T_r ，则试样放热时，其温度高于参比温度，所以 $\Delta T = T_s - T_r > 0$ ，如图1-4a所示，曲线上出现一个向上的放热峰。反之，试样吸热时， $\Delta T = T_s - T_r < 0$ ，如图1-4b所示，曲线出现一个向下的吸热峰。放热或吸热反应终止温度并不发生在曲线的最大或最小处，而是稍微落在峰的高温边，其具体位置与仪器装置有关。在差热分析中，即使温度变化较小也易于检测出来，而且峰面积与热焓的改变 ($\pm \Delta H$) 和样品量成比例。

2. 影响DTA曲线的因素 DTA曲线用于定性分析时，吸热和放热曲线峰的形状、位置、数目是重要的参数。实验曲线受很多因素的影响，归纳起来DTA曲线与两类变量有关：

(1) 仪器因素 包括炉子气氛、尺寸和形状，样品支持器材料与几何形状，热电偶在样品中的位置。

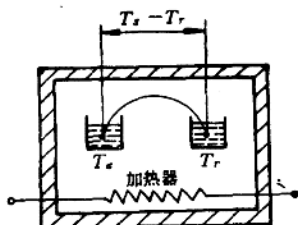


图1-3 DTA原理图

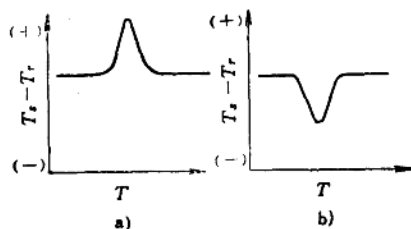


图1-4 DTA曲线

a) 放热峰 b) 吸热峰

(2) 操作因素 包括升温速率、样品大小与装填方式。升温速率加快，峰顶温度移向高温，且峰面积加大，相邻两峰的分辨率降低。样品大小与装填方式明显影响分辨率、峰形和峰位。如果样品尺寸大，则需采用较低的升温速率才能保持一定的分辨率。样品尺寸小，更适宜于实际应用，特别是在现今的商品仪器中更是如此。这类仪器容许采用较高的升温速率，而且能给出较高的分辨率。

二、差示扫描量热法 (DSC)

1. 测定原理 差示扫描量热法是在程序温度控制下，测量输给物质和参比物的功率差与温度关系的一种技术。根据测量方法，这种技术分为功率补偿型差示扫描量热法和热流型差示扫描量热法。后者属于定量DTA。图1-5示出了两种DSC仪器的基本差别。功率补偿型DSC用电加热器进行热量补偿，使试样与参比物的温度在整个测定时间内保持在相同的情况($\Delta T = 0$)下，这样，电加热器补偿的热量直接反应了试样在热转变过程中热量的变化，便于定量计算热效应。另外，由于加热器不断进行补偿加热，始终维持温差为零，所以消除了样品与参比物之间的热量传递对测量准确性的影响。所得曲线是记录热流率(dH/dt)随温度变化的关系。图1-6表示典型的DSC曲线 $\ominus$ 。在真正的热力学意义上，吸热曲线峰是用向上峰来表示(热焓增加)，而放热峰是以相反方向峰表示。但有些仪器，如Dupont 1090B热分析系统则与之相反。所以吸热或放热峰方向主要取决于仪器内部的线路。从外观上看，除纵坐标轴的单位之外，DSC曲线很像DTA曲线，很多信息如玻璃化转变温度、结晶温度、熔点、热分解温度等都可从曲线上得到。对于定量分析，例如热焓的变化，采用DSC技术更准确更方便。

但DSC最高使用温度受样品支持器材料的限制，大约为750℃，而DTA现在最高使用温度可达1600℃。高温DTA在无机绝缘材料的分析中是必不可少的。

2. 热量的定量 用DSC、DTA均能进行定量测定。熔化热、转变热、反应热等均与DSC或DTA曲线及其基线所包围的面积 A 及热量程 R 成正比，与试样重量 W 及纸速 v 成反比，即有

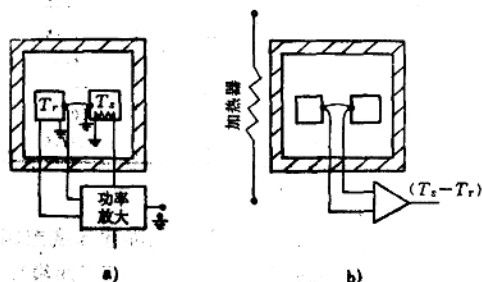


图1-5 功率补偿型与热流型DSC的差别

a) 功率补偿型 b) 热流型

$\ominus$ 图中cal/s为非法定计量单位，1cal/s=4.1868W。为与仪器保持一致，书中采用一些非法定计量单位，请读者注意。

$$\Delta H = K \frac{AR}{Wv} = K' \frac{A}{W} \quad (1-1)$$

式中, $K' = KR/V$; K 为仪器校正因子; R 、 v 可以设定不变, 故 K' 为常数。

所以DSC或DTA定量的共同问题是决定比例系数的方法。现在这两者共同使用的方法都是测定纯金属如锡、铅、钢等的熔化过程, 由DSC或DTA曲线峰面积和熔化热的文献值按下式计算比例系数:

$$K' = \frac{\Delta H_m W}{A} \quad (1-2)$$

据有关资料报道, 这个比例系数随温度而变化 (如图1-7所示), 因此, 须采用可靠的纯物质和文献值, 预先求出各温度下的比例系数。表1-2列出了一些用来进行热量校正的纯物质的熔点与熔化热 ΔH_m 的数据。此方法的缺点是测定的准确度依赖于所用纯物质熔化热报道的准确性, 特别是高温下熔化热的报道值问题较多, 因此要注意把具有可靠数据的某种纯物质尽量多作实验加以观察。

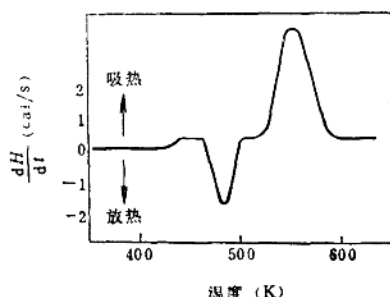


图1-6 典型的DSC曲线

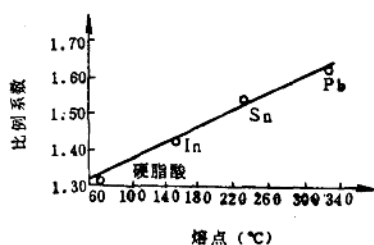


图1-7 比例系数随温度的变化

表1-2 热量校正用物质

物 质	熔融温度(℃)	熔融热(J/g)	物 质	熔融温度(℃)	熔融热(J/g)
CBr ₄	47	—	NaNO ₃	306	184.2
二苯酮	48	97.9	Pb	327	22.9
硬脂酸	69	197.9	KNO ₃	337	117.1
菲	99	104.2	Zn	420	101.7
邻二硝基苯	114	134.6	PbCl ₂	498	87.1
In	157	28.3	LiBr	553	150.0
季戊四醇	188	—	LiSO ₄	575	258.3
Sn	232	60	Na ₂ WO ₄	589	—
LiNO ₃	252	368.8	Al	659	399.2

三、热重法 (TG)

1. 测定原理 热重法是在程序温度控制下, 测量物质质量与温度关系的一种技术。热重试验得到的曲线称为热重曲线 (TG曲线)。TG曲线以质量作纵坐标, 从上向下表示质量减少; 以温度作横坐标, 从左至右表示温度 (或时间) 的增加。

热重法是通过热天平连续记录质量与温度的函数关系来实现的。图1-8为自动记录式热天平的原理图。其主要组成部分如下: 记录天平; 炉子; 程序控温系统; 记录仪。炉子的最高使用温度一般为1200℃左右, 现在也有高达2400℃的高温炉, 以适应矿物和无机物分析。热

天平配有能提供空气、惰性气体、氢气、氮气、真空及其它气氛的装置。根据不同使用要求,天平的感量可以从满量程0.02mg,直到100g,甚至更大。

热重分析仪中,记录天平是其最重要的组成部件。要求具有高的准确度、重现性、对重量变化反应迅速和高度的电子、机械稳定性,同时还应结构简单、价格低廉、维修方便。

记录天平按其动作方式,分为指零型和偏转型两大类。自动指零型天平的基本原理如图

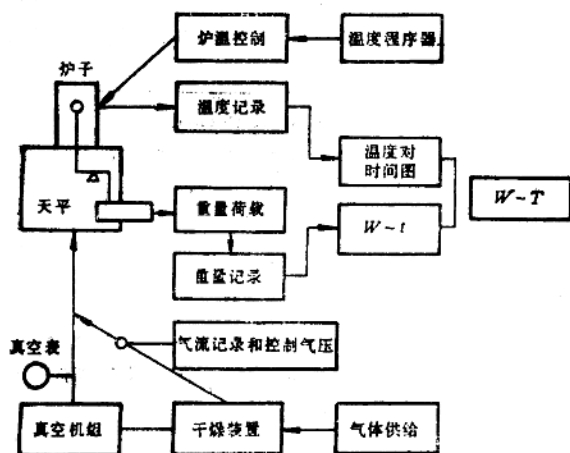


图1-8 自动记录式热天平原理图

1-9所示,当试样重量变化使天平梁离开零位时,它通过传感器检测天平梁离开零位的偏差,同时通过电或机械联动装置把电或机械回位力施于天平梁上,使其回到零位。回位力与重量的变化成正比,可以直接记录下来,也可通过某种形式的电-机械转换器来记录。

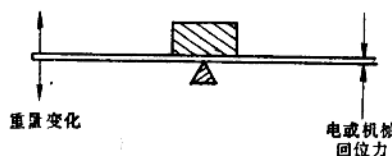


图1-9 指零型天平

偏转型天平如图1-10所示,这类天平的特点是采用不同的方法来测量天平梁的偏转,如用光电管来测量天平梁的偏转。光电管与天平梁相连,梁的运动遮住了射向光电管的光束,使光强度成了天平梁偏转的量度,于是便与重量的变化联系起来。目前热天平中广为采用的方法是用铁心从天平梁上自由地吊到一个线性差动变压器线圈内,来记录重量变化所引起的梁的位移。

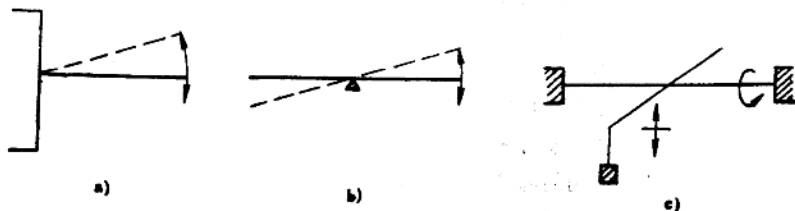


图1-10 偏转型天平

a) 悬臂式 b) 杠杆式 c) 扭丝式

2. 影响TG曲线的因素 热重法的主要特点是定量性强,能准确测量物质的质量变化及变化的速率。然而,热重法的试验结果受许多因素的影响,这些因素主要是升温速率、气氛、试样量等。同一样品,对于任何给定温度,升温速率越慢,分解程度越大。若是放热反应,样品温度高于炉温,若升温速率快,样品温度和炉温之差也大。如果有连续反应,选用合适的升温速率,可以使反应的各个阶段分开。升温速率快时,TG曲线出现弯曲,升温速率慢时,就会变成平台。在热重法中,总希望升温速率慢些,但决不能武断地认为快速升温总是

有害的,这要看具体试验条件和试验目的而定。若进行动力学分析,一般宜采取慢速升温,若进行无机添加成分的分析,适宜于快速升温。当样品量很少时,快速升温显得尤为重要,它能检查出分解过程中形成的中间产物,慢速升温则不能达到此目的。

气氛对TG曲线也颇有影响,除气氛的种类以外,静态气氛、自然对流还是处于流动状态,都会对TG曲线产生明显的影响,尤其是对可逆反应,如 CaCO_3 分解生成 CO_2 和 CaO ,炉内 CO_2 分压的增加,会使曲线的开始失重温度 T_i 增加,如图1-11所示,低压(真空 $2.67 \times 10^{-3} \text{Pa}$)时, T_i 为 400°C ,当压力为 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ 的 CO_2 时, T_i 已达 900°C ,可见气氛对TG结果的影响是很大的。

试样量的多少主要影响试样内温度的均匀性和反应产物的扩散与挥发,因而影响TG曲线。缩小这种影响的最好办法是根据天平的灵敏度,实验时使用的样品尽量少,把它薄薄地摊开在浅皿状容器中进行测定。

在进行TG测定结果的解释时,须注意到TG不一定直接测定反应。其原因之一是由于挥发须经试样内扩散,因此常有失重时间滞后于反应的情况。更本质的是高分子链无规裂解时,失重不能直接与反应相对应,因为断链反应的速度与未断裂的剩余键的数目成比例,是按一级反应进行的,而失重是按概率统计进行的。对于直接测定反应热的DSC而言,这个反应呈一级反应,而失重的变化率 C ,则呈如下的式子:

$$1 - C = (1 - x)^{L-1} \left\{ 1 + x \frac{(N-L)(L-1)}{N} \right\} \quad (1-3)$$

式中, x 、 N 、 L 分别为主链键断裂的比例、原始聚合度、没挥发的残存的最小高分子的聚合度。 x 按一级反应增加。用DSC测定的是 x 的变化速度,而用TG测定的是 C 。

由热重法可以派生出微商热重法(DTG),它是TG曲线对温度(或时间)的一阶导数,最简单的方法是在图上作切线求斜率,但该方法易于引进任意性,误差大。近代热天平,如Dupont热天平已有微商热重的功能。利用微商热重曲线描述质量变化速率,更容易解释TG曲线。

除上述热分析技术外,还有一些在物性和工艺问题研究中有用的方法,目前使用较少,但它们不久将具有广泛使用的趋势,这些技术主要包括热-机械分析(TMA)、动态热机械分析(DMA),热膨胀分析(TDA)和逸出气体分析(EGA)等。

§1-3 热分析法在绝缘中的应用

一、绝缘材料的组成分析

1. 材料的定性鉴定 红外光谱法是大家公认的进行物质定性鉴定有效的方法,但对尼龙6和尼龙66,由于吸收谱带相互重叠,因而红外光谱不能提供有用的信息。同样,几种材料的混合物的红外光谱图,亦不能对材料鉴别提出有价值的资料,在这方面,DTA和DSC则是十分有效的。图1-12所示为多种结晶性绝缘材料混合物的DTA曲线,根据它们各自的熔融

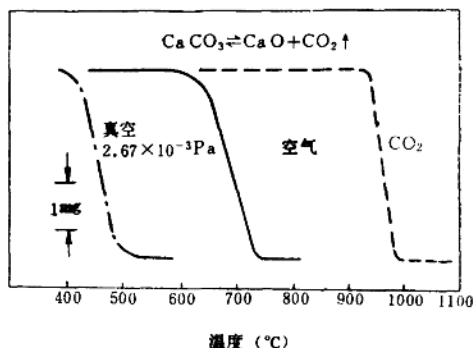


图1-11 不同气氛中 CaCO_3 的TG曲线

特征,判断它们是由高压聚乙烯(108℃)、低压聚乙烯(127℃)、聚丙烯(165℃)、聚氧化甲烯(174℃)、尼龙6(220℃)、尼龙66(257℃)、聚四氟乙烯(340℃)组成。用DTA和DSC来鉴定这类共混物的优点在于实验时样品用量少,时间短。

2. 共聚物与共混物的分析 用热分析法来测定共聚物或共混物的组成可以避免化学分离、简便、快速而有效。如聚氯乙烯电缆中增塑剂含量可由TG曲线上的失重百分数直接得到(如图1-13所示)。又如聚三氟氯乙烯/聚四氟乙烯混合物,可由它们TG曲线上的失重百分数确定它们的含量(如图1-14所示)。需要注意的是在用热重分析法分析共聚物组成时, TG曲线表示的失重,并不一定表示分解本身,因此对于一个新合成的共聚物材料,最好与其它检测技术配合,搞清分解的真实方式。如在确定四氟乙烯和全氟丙烯共聚物的链接结构和组成时,采用热裂解与红外光谱法配合,热裂解在DTG曲线上为两个峰(如图1-15所示),两峰高比与红外光谱法测得的共聚物中全氟丙烯(F_0)的百分含量有表1-3所示的对应关系,因此作出校正曲线后,就可以很方便地用热分析法来确定该共聚物的组成。

用TG法确定乙烯—乙酸乙酯共聚物(EVA)中VA的含量时,注意TG曲线中初期定量放出的是乙酸(如图1-16所示),而不是乙酸乙烯酯。所以经换算才能得到VA含量。

表1-4是用TG和化学分析测定的六种EVA共聚物中VA含量的比较,可以看出用TG测定的

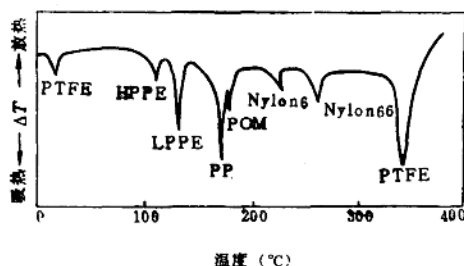


图1-12 七种绝缘材料混合物的DTA曲线

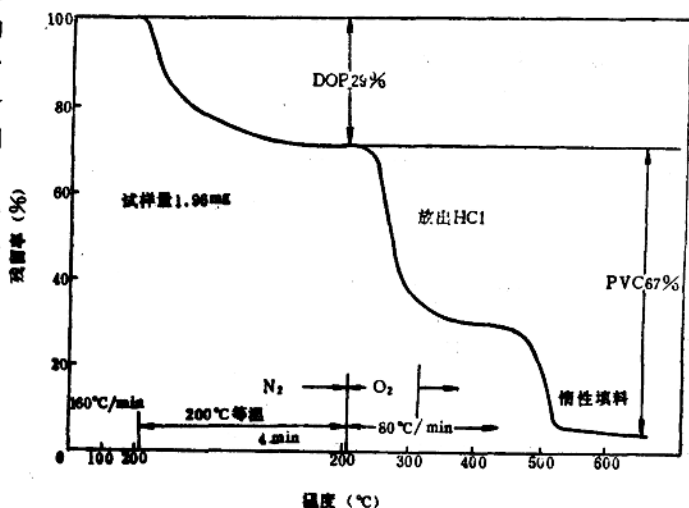


图1-13 聚氯乙烯电缆中增塑剂含量的测定

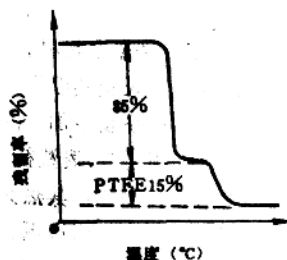


图1-14 聚三氟氯乙烯/聚四氟乙烯混合物中组分的含量测定

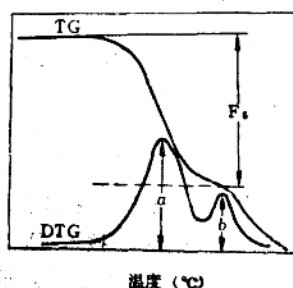


图1-15 四氟乙烯—全氟丙烯共聚物的TG、DTG曲线

表1-3 H值与IR测定的F₀的关系

编 号	H值(a/b)	IR测定F ₀ (%)	编 号	H值(a/b)	IR测定F ₀ (%)
60—46	1.7	15.3	181	2.4	18.4
2—254	2.9	16.4	163	3.2	19.1

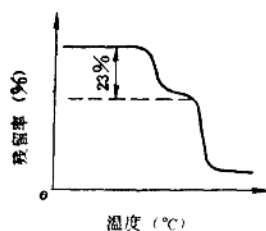


图1-16 乙酸—乙酸乙烯酯共聚物的TG曲线

表1-4 乙烯—乙酸乙烯酯共聚物TG和化学分析比较

化学分析乙酸 乙烯酯(%)	TG		绝对偏差(%)
	乙酸的失重(%)	乙酸乙烯酯(%)	
4.3	3.2	4.6	0.3
8.3	5.8	8.3	0.0
11.2	7.6	10.9	0.3
14.9	10.2	14.6	0.3
27.1	18.9	27.1	0.0
31.1	21.7	31.1	0.0

结果与用化学皂化法测定的结果相近，所以TG法有快速精确的特点。

DSC对熔点不同的结晶聚合物的混合物组成分析如图1-17所示，其中108℃峰为高熔点的结晶的熔融峰，165℃峰为聚丙烯结晶熔融峰，根据它们的熔融峰面积，由已知混合物含量的校正曲线(如图1-18所示)可计算其组分含量。

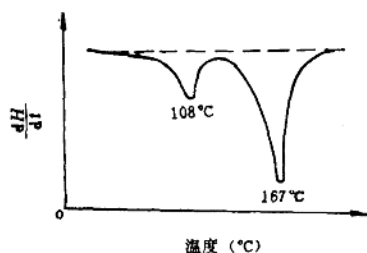


图1-17 PE与PP混合物的DSC曲线

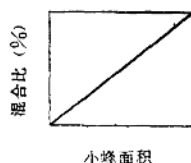


图1-18 已知含量的混合物的校正曲线

3. 复合材料中填充成分的分析 为了改进聚合物材料的某些性能或降低成本，通常在聚合物中加入填充改性成分，例如聚乙烯中加入碳黑以增加耐光氧化性能和力学强度；在聚四氟乙烯中加入碳黑和SiO₂以增加硬度；在橡胶中加入碳黑以补强；在聚烯烃中加入大量Al(OH)₃阻燃和正在开发的高耐热高强度的朔塑料、碳塑料、金属晶须塑料等中都要加入添加剂。这些复合材料一般都是原材料的混合型，因此，其热分析结果也往往是原材料热分析结果的组合。采用TG技术可以方便地测出添加剂的含量。图1-19为分析绝缘材料中碳黑含量和其它添加成分的典型方法。在进行碳黑含量分析时，试样在氮气中快速升温(100℃/min)，使其中的聚合物分解气化，剩余物即为试样中的碳黑。由于碳黑直到800℃以上仍然是稳定的，为了促进其分解，在600℃时通入氧气或空气替换氮气，使碳黑变成CO₂气体逸出，剩下的仅是灰分。图1-19中第二减量的温度数值如表1-5所示，随不同种类碳黑的表面积而异。因此可用失重15%的温度来比较碳黑的种类。

进行绝缘材料中碳黑含量测定时，必须注意聚合物基体材料是否能完全分解气化。若聚合物本身是在高温下要石墨化的材料，如分析聚氯乙烯电缆料中碳黑含量需采取以下步骤：①试样在 N_2 气氛中加热到 $600^\circ C$ ，这时试样中能分解的成分已全部分解，TG曲线上将出现一平台，对应的残留物量包括配方中加入的碳黑量、聚氯乙烯树脂本身的碳化物和无机添加剂三部分；②在 $600^\circ C$ 时以 O_2 换 N_2 使碳充分燃烧，其残留物为无机填充成分；③将分离出来的聚氯乙烯树脂在 N_2 中加热到 $600^\circ C$ ，确定其碳化物量。所以聚氯乙烯电缆料中加入的碳黑量应为试样在 N_2 气氛中 $600^\circ C$ 时的总残留物量减去聚氯乙烯树脂碳化物量和试样在 O_2 中燃烧后的残留物量（无机添加成分）。

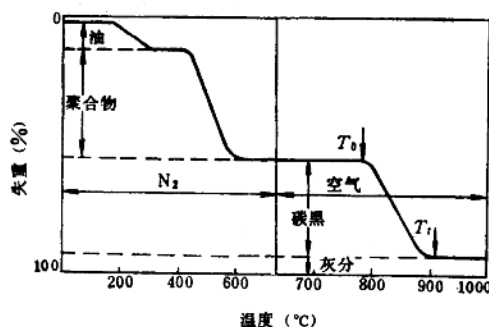


图1-19 EPDM橡胶中碳黑含量的测定

表1-5 碳黑热分解特征温度

碳黑种类	表面积(m^2/g)	$T_{15\%}(^\circ C)$
MPC	120~110	582.0
HAF	100~74	607.0
FEF	45~40	621.5
SRF	30~25	632.8
FT	13	684.0

4. 聚合物中“群聚水”(Clustered Water)的测定 水在弱极性或非极性聚合物中，发生被吸附水分子的缔合（群聚），这种水与使用于海底电缆PE中的介质损耗有关。采用DSC法测定既迅速、又精确，而且仅能测定群聚水，因为聚合物的温度降至水的凝固点以下时，其一般吸附水并不冻结，仅有群聚水才会形成冰晶，因此采用如图1-20所示的分析程序，由下式计算“群聚水”的含量 C 。

$$C = \frac{\Delta H_{ir}}{\Delta H_f} \times 10^6 \quad (1-4)$$

式中， ΔH_f 为冰的熔化热（ $340.6 J/g$ ）； ΔH_{ir} 为待测试样的转变热。

二、热转变分析

电气工业中大量使用着各种聚合物材料，这些材料随着温度的变化经历玻璃化转变、结晶熔化、分解等热转变。这些转变所对应的温度是反映聚合物材料热行为和力学状态的特征温度，它们无论对材料的力学性能、介电性能和加工行为都极为重要。图1-21为典型的聚合物的DSC热谱图，可见通过一次温度扫描，可把聚合物热转变过程

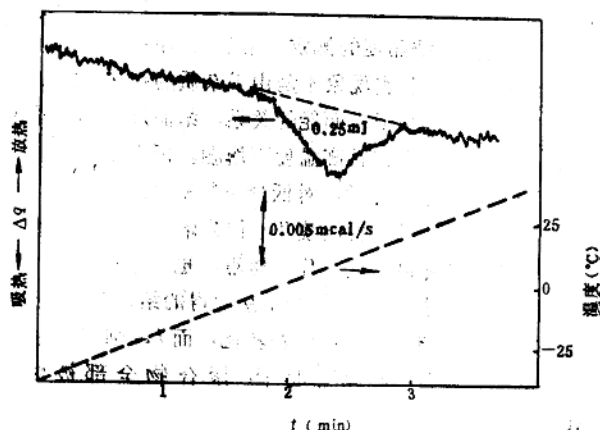


图1-20 测定PE中“群聚水”的DSC曲线

和热转变温度及相应的力学状态都反映在DSC曲线上。这是一个典型的曲线,当然不是任何聚合物材料都会出现如图1-21所示的曲线。根据不同的材料和需要了解的问题,采用不同的具体实施方法。现将热转变的测定分述如下:

1. 玻璃化转变的测定 聚合物玻璃化转变不像结晶熔化那样的相变,而是一个弛豫过程。因此在发生转变时,没有直接的热效应。升温时,非晶聚合物或结晶聚合物的非晶部分在达到各自的玻璃化转变时,被冻结的链段微布朗运动加快,热容值变大,所以玻璃化转变时,其基线向吸热方向偏移,如图1-22所示。偏移发生在一定温度范围内,并在许多情况下,转变终了可观察到一小的吸热峰。图中A是偏移的起点,按理应取A点作为玻璃化温度,但此点难以准确确定。按国际热分析协会(ICTA)的建议,取基线与C处切线的交点B作为玻璃化温度 T_g 。

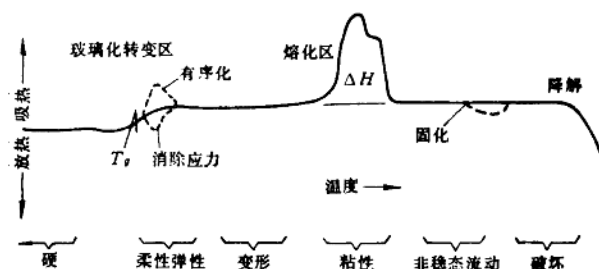


图1-21 聚合材料热转变的DSC(或DTA)曲线

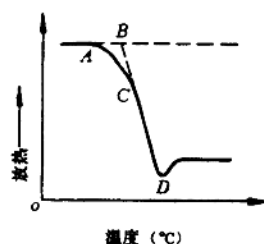


图1-22 玻璃化转变的DSC或DTA曲线

对化学组成一定的聚合物,其玻璃化温度与热历史所决定的聚集态有关。对一些结晶度高的聚合物,需经一些处理才能测出 T_g ,如聚乙烯用淬火的办法可以测定 T_g ,纤维素用1%的KOH酒精溶液浸泡24h后转变成非晶态可测定 T_g 。完全嵌段的共聚物,由于发生相分离,可忽略各成分间的相互作用,观察到对应于各成分均聚物的 T_g 。聚合物共混体系,若相容性差,则表现出与嵌段共聚物同样的倾向;若相容性好,则仅有一个 T_g 。交联聚合物的玻璃化温度随交联度而变化。所以通过对聚合物玻璃化温度的测定可以了解聚合物的一些结构状态。

2. 熔点和结晶度的测定 结晶物质的熔融虽是热力学上的一级相变,但熔化温度区域仍然较宽,这种加宽现象不是由于杂质的存在,而是与聚合物晶粒大小的分布和结晶程度的不完整性有关。由于表面能的关系,结晶尺寸小而晶体缺陷多的晶粒,在比较低的温度下发生熔融,大晶粒则在较高温度下熔融。所以用DSC或DTA熔化峰确定熔点时,对低分子物质采用如图1-23中①所示的起始外推温度 T_∞ 作为熔点;对聚合物采用②所示的峰值温度 T_p 作为熔点,也可采用终点外延温度 T_∞ 作为熔点。 T_p 与光学法测得的结果较为一致,此时约70%的聚合物被熔化,而 T_∞ 则与X射线法的结果一致,在此温度下,聚合物全部被熔化。

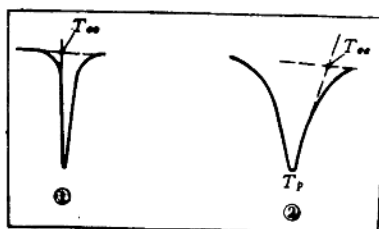


图1-23 由DSC或DTA峰确定熔点

用DSC或DTA测定结晶度比用X射线法、比容法

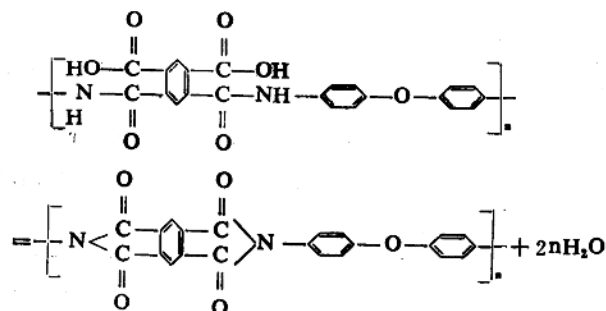
和红外光谱法简单。它是基于测定聚合物样品熔化热并假定这个量比例于半结晶聚合物中结晶物质的含量。所以它是由DSC或DTA熔融峰面积计算熔化热,然后由下式计算:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H^\circ} \times 100\% \quad (1-5)$$

式中, X_c 为结晶度; ΔH_f 为样品的熔化热; ΔH° 为完全结晶时的熔化热。

例如用DSC测定HDPE的熔化过程,由图1-24中阴影部分的面积换算为HDPE结晶部分的熔融热 $\Delta H_f = 226.6 \text{ J/g}$, 而又知 $\Delta H^\circ = 285.0 \text{ J/g}$, 按式(1-5)计算得到HDPE的 $X_c = 79.5\%$ 。

3. 交联固化和亚胺化程度的分析 用TG技术分析交联固化或亚胺化是基于一些聚合物材料在此过程中释放低分子物质引起重量的变化。图1-25为聚酰胺酸亚胺化过程的TG曲线。亚胺化过程的反应式为:



所以TG曲线中,在室温至 100°C 的温度范围的失重为亚胺薄膜脱掉吸收的微量水分;在 $180 \sim 320^\circ\text{C}$ 的失重为热扫描过程中亚胺化脱水而引起的,这部分失水重量与亚胺化程度之间的关系式推导如下:

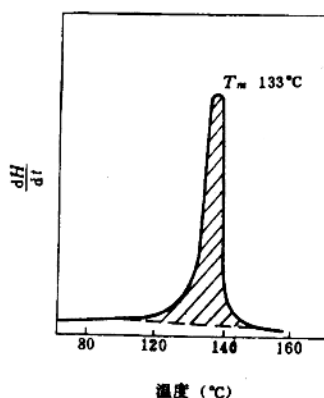


图1-24 HDPE熔化过程的DSC曲线

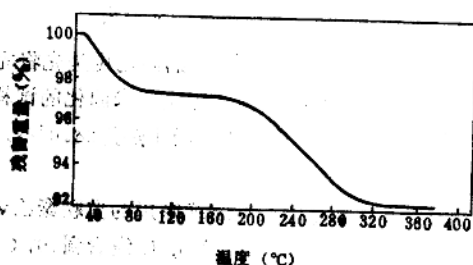


图1-25 亚胺化过程的TG曲线

设试样的重量为 W_0 , 热扫描亚胺化后的重量为 W , 其中有 W_1 的聚酰亚胺是经热扫描后转化而来的。所以试样原有亚胺化程度 i 定义为:

$$i = \frac{W_1}{W} \quad (1-6)$$

由上述亚胺化反应式知,生成1摩尔聚酰亚胺(302),脱2摩尔的水(36),加热过程中亚胺化脱水量为 $(W_1 - W)$, 所以有

$$\frac{W_1}{W_0 - W} = \frac{382}{36} \quad (1-7)$$

将式(1-7)代入式(1-6)得

$$i = 1 - \frac{382}{36} \times \frac{W_0 - W}{W} = 1 - \frac{382}{36} \times \frac{\Delta W}{W} \quad (1-8)$$

式中, ΔW 可从TG曲线上直接得到。

试样中残留溶剂和水分严重影响测定结果, 所以测定前, 试样必须减压干燥至恒重。

用DSC或DTA研究固化过程是基于交联固化反应为放热反应, 因此在热扫描进行固化时, DSC或DTA曲线上出现一放热峰, 且放热峰面积比例于反应热, 故可由固化反应的DSC曲线(如图1-26所示)中放热峰面积计算固化反应热, 并按下式计算任一时刻固化反应的转化率 α_i 。

$$\alpha_i = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_\infty} \quad (1-9)$$

式中, ΔH_i 为 t 时刻的放热峰面积; ΔH_∞ 为全部放热峰面积。

对于同一固化体系, 在不同温度下进行测定, 即可得到如图1-27所示的一组等温固化度 α 与时间 t 的关系曲线。它反映固化反应的全部历程及固化条件对固化反应的影响。由此可根据加工工艺及使用性能的要求选择适合的固化条件(温度及时间)并加以严格控制。若对不同固化体系分别进行上述测试, 可对各类固化体系的固化效能作出评价。

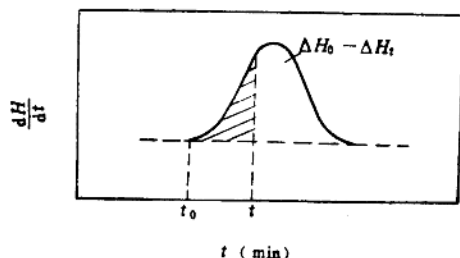


图1-26 固化反应的DSC曲线

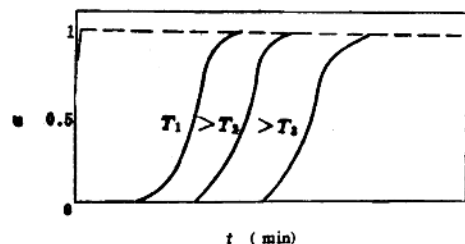


图1-27 固化程度与时间关系

用DSC测定已固化样品中的固化度是先将完全未固化的试样在DSC扫描过程中进行交联固化。如图1-28所示曲线A为完全未固化的试样, 由DSC放热峰测得固化热为246.8J/g; 曲线B为待测样品的DSC曲线, 固化热为28.0J/g, 所以样品原有固化度 $\alpha = 1 - 28.0/246.8 = 0.89$ 。

用DSC也可对电线电缆绝缘用的交联聚乙烯的交联反应进行分析。图1-29所示为聚乙烯交联反应的DSC曲线, 由图中的虚线看到107℃出现的吸热峰是试样熔化过程的反映, 继续加热, 在165~205℃出现一放热峰, 是交联的结果。将此试样冷却至室温, 再重复进行DSC扫描(图中实线), 一直到220℃也未观察到放热峰的出现; 且熔融峰略向低温方向移动, 说明样品已经完全交联。交联点的引入, 使得具有长折叠周期的片晶的生长受到限制, 即尺寸大的结晶的生长受到限制, 因而熔点降低。

上述试验在电缆工业中极为有用。作为电线电缆绝缘用的交联聚乙烯只需作二次上述的DSC试验, 就可迅速而准确地知道材料发生交联的最低温度及完成交联反应所需的温度和时间, 为绝缘材料及电缆产品制造者提供有效的控制产品质量的方法。

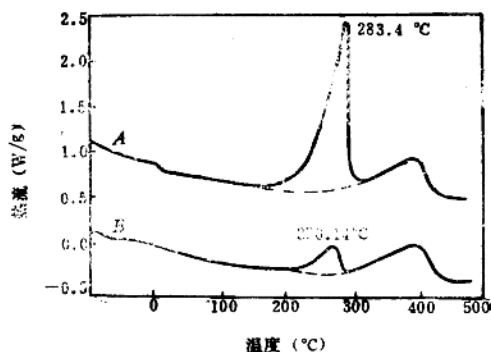


图1-28 层压材料固化程度的DSC分析

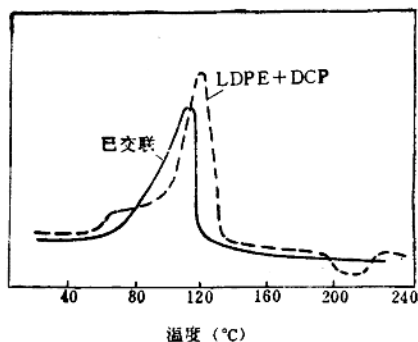


图1-29 PE交联反应的DSC曲线

三、聚合物材料热稳定性的分析

聚合物材料在热能与其它环境温度的共同作用下，将产生一些导致材料性能变化的反应，如氧化、交联、降解、分解等，这些变化的难易决定着材料的稳定性。热分析技术可以判断热分解温度和热分解过程，并比较它们的相对热稳定性，同时可以测定热分解动力学参数，如活化能、反应级数和反应速率常数，由这些数据又可进一步帮助我们了解材料破坏机理，估计聚合物在高温下的使用寿命。

1. 聚合物的热分解与燃烧 很多聚合物材料当加热达到某一温度时产生热分解，当热分解产物中可燃成分积贮较多时，随着温度的升高而着火燃烧。用热分析技术来分析聚合物的燃烧过程可以同时记录材料质量与热量随温度的变化，因而有助于分析燃烧机理，寻求最佳阻燃配方。图1-30为几种阻燃性较好的含氯聚合物的热分解TG曲线。从图中可见这三种含氯聚合物皆有三个失重区：①分解释出氯化氢；②交联碳化逐渐氧化；③碳化物的燃烧。这些聚合物热分解温度低，在火灾的初期就有可能释出氯化氢气体而具有自熄性。三者的分解燃烧过程亦有差别。聚氯乙烯在220°C左右便开始激烈分解，基本上损失全部氯化氢和增塑剂。聚氯丁二烯和氯磺化聚乙烯前期失重较缓慢，生成的碳化骨架结构较多，所以在同样温度时，残留物量较大，阻燃性较聚氯乙烯好。

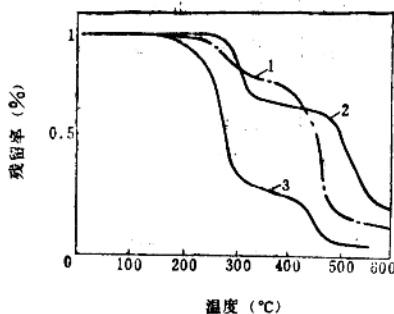


图1-30 含氯聚合物的热分解TG曲线

1—聚氯乙烯 2—聚氯丁二烯 3—聚氯磺化聚乙烯

2. 聚合物的相对热稳定性 许多聚合物的热分解主要取决于弱键的断裂，即由键的高解能决定。达到同样转化程度的温度正比于键的高解能，因此用聚合物在真空中加热30分钟后重量损失一半所需的温度即半分解温度 $T_{1/2}$ 和350°C时的失重速率 K_{350} (‰/min)来定量评价各种聚合物耐热分解能力，这些特征参数用TG技术极易获得。

聚合物的相对热稳定性也经常采用如图1-31所示的直接比较法来评定，即直接比较在相同测试条件下的TG曲线和由曲线所取的起始分解温度及失重15%、失重50%的温度。

3. 氧化诱导期的测定 电工绝缘材料抗氧化能力可用氧化诱导期来衡量。氧化诱导期用热分析法能很方便的测定, 而且这方面国内外都有了标准试验方法, 其具体测试过程如下:

用DTA或DSC测定氧化诱导期, 如图1-32所示, 在通入 N_2 的情况下, 将试样以 $10^\circ C/min$ 的升温速率等速升温到所需温度下恒温5min, 然后改通 O_2 , 测定从通氧开始到基线发生明显偏离的时间, 即为氧化诱导期。

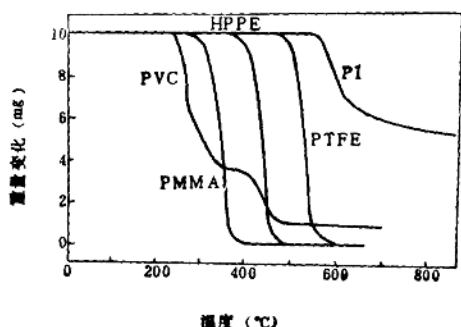


图1-31 用TG曲线比较聚合物的相对热稳定性

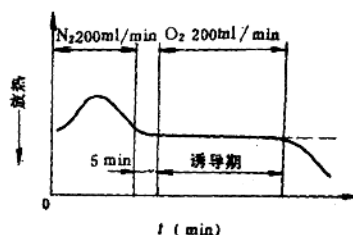


图1-32 用DTA或DSC测定氧化诱导期

氧化诱导期的长短反映材料抗氧能力, 而这种能力又与聚合物本身结构、配方中所加抗氧剂的种类和用量以及所使用的环境气氛等都有关系, 所以现在已较多地应用热分析方法测定氧化诱导期来评定抗氧剂效率 (如图1-33所示)、评价铜钝化剂 (如图1-34所示)。

4. 反应动力学参数的求取

热分解表现活化能和速率常数是衡量材料化学热稳定性的重要参数。用热分析技术能迅速获得这些参数。

在聚合物材料固态热分解反应动力学分析中, 通常是式(1-10)为基础。

$$\frac{d\alpha}{dt} = Kf(\alpha) = K(1-\alpha)^n \quad (1-10)$$

式中, α 为转化率, n 为反应的表现级次, K 为速度常数, 它与温度的关系, 一般用 Arrhenius 公式表示

$$K = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1-11)$$

式中, A 为频率因子, E 为活化能, R 为摩尔气体常数。

将式 (1-10) 与式 (1-11) 结

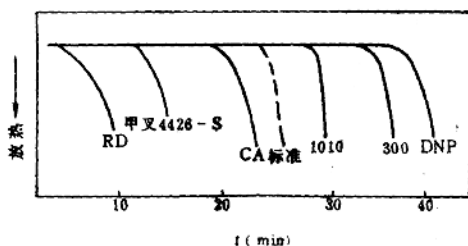


图1-33 用氧化诱导期评价抗氧剂效率(含0.2phr抗氧剂)

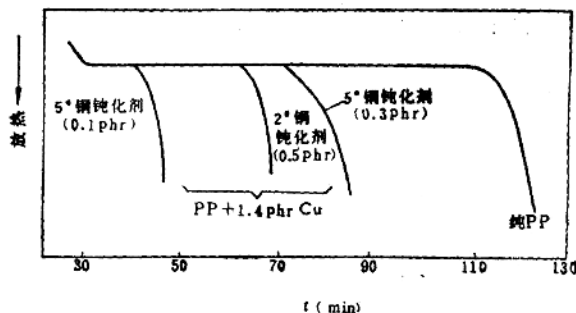


图1-34 用氧化诱导期评价铜钝化剂