

## TGA 曲线的解释

原作: Dr. B. Benzler, Applications laboratory, METTLER TOLEDO, Giessen, Germany

### 导论

我们常常在塑料中填充各种类型的材料以提高塑料的机械力学性能和热性能。有机填充物和增强材料(如木屑)可以提高塑料的刚性。纤维的填充有助于提高材料的硬度和结构强度。除了天然的有机纤维(如黄麻和剑麻);还有人工合成的无机纤维(如玻璃纤维和碳纤维);并且有如芳香族聚酰胺类的有机纤维作为增强材料。芳香族聚酰胺类纤维由于其较高的拉伸强度和相对较高的热分解温度(大约 550° C), 在增强塑料中尤其显得不同寻常。

玻璃纤维增强的热塑料被广泛地应用于工程材料中: 它们由于具有良好的机械力学性能, 从而能很容易地进行注塑和挤出等工艺处理。这些材料被广泛地应用于汽车制造业、精密机械和电子工程等各个领域。

芳香族聚酰胺类纤维增强的材料被应用的实例有耐高压的弹性软管和绳带, 以及防弹衣等。这些产品的质量保证与所用材料中增强纤维的含量有很直接的关系。产品质量控制一个很重要的项目就是检测材料中增强纤维的含量。而这种质量控制通过 TGA 技术能很容易地做到。举例如下。

所谓热失重分析(TGA), 就是在设定气氛下, 在程序温度下(一般是线性温度程序)测量样品的重量变化与温度或时间的关系。本文中的实例就是测定在氮气气氛下塑料的热裂解。

#### 示例 1: 玻璃纤维增强的 PA6

样品 PA 6 (无玻璃纤维) 与玻璃纤维增强的 PA 6, 各 11 mg。

实验条件如下:

仪器: TGA/SDTA 851e (STARe 热分析系统)

升温速率: 10 K/min

温程: 25~800° C

气氛: 氮气, 50 ml/min

实验结果见图 1。由图 1 可知: 无填充的 PA6 在 200° C 失重大约 2.5%, 这一般是由于聚酰胺材料的去湿效应所致。在 400~500° C 样品分解完全, 也即材料 100% 降解。

经过填充的 PA6 的热分解历程与未填充的 PA6 基本相同, 该效应只是与填充含量成比例的减少。填充增强的 PA6 经过热分解所产生的 24.5% 的残余物可以认为是 PA6 样品中玻璃纤维的含量。

定量含量测定因此是比较简单的事情, 因为填料(玻璃纤维)不会实验条件下分解, 不过在塑料经过完全的降解后仍有残余。

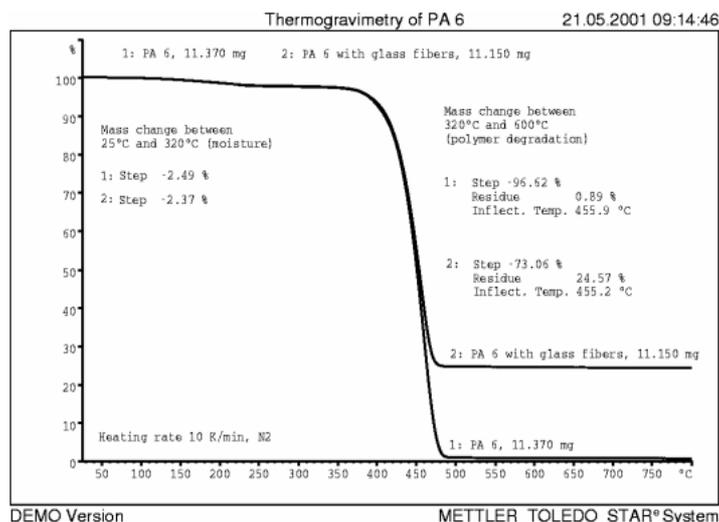


图 1：有、无玻璃纤维增强 PA6 的 TGA 曲线

示例 2：聚酰胺纤维增强的人工树脂

实验条件

仪器：TGA / SDTA851e

(STARe 热分析系统)

样品重量：11mg

升温速率：10Wmin

温程：25-800~0

实验结果见图 2。由图 2 可知：纯树脂的热分解历程表现为：首先去湿，然后在 300~520° C 呈现单独一步的热裂解。

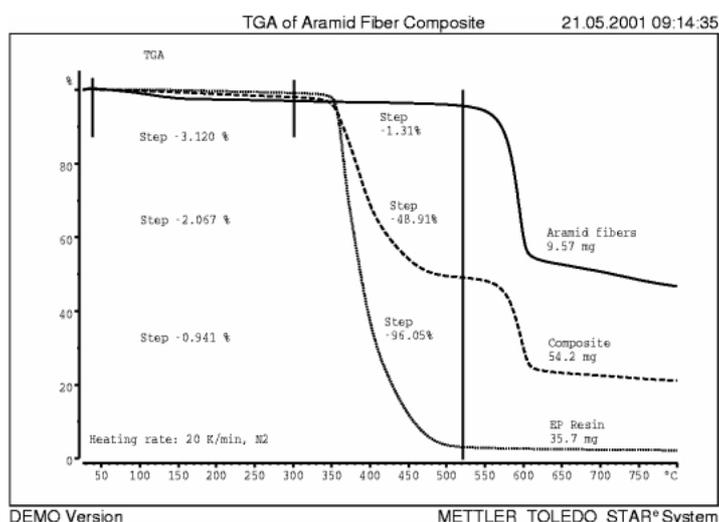


图 2：环氧树脂、聚酰胺纤维以及二者复合材料的 TGA 曲线(上：纯聚酰胺纤维，中：复合材料，下：纯树脂)。

纯聚酰胺的热历程在开始时由于去湿失重 1.3%，在 520° C 时开始分解。

复合材料的热历程：首先会由于去湿失重 2%，随后的分解分为两步（数据见表，表中最后一列中的 DB 是指在 300° C 时的干燥物含量）。

复合材料中树脂的含量可经过如下的计算得到：

$$\text{树脂含量} = (49.94\% - 1.35\%) / (0.9696 - 0.0135) = 50.82\%$$

考虑到复合材料中的含水量，整个复合材料的组分表如下：

含水量：2.1%；树脂：49.8%；聚酰胺纤维：48.1%。

我们也可以通过 520~640° C 的失重量：或通过 640° C 的残余量计算聚酰胺纤维的含量，但结果会有所出入。这是由于聚酰胺的热裂解会由于树脂的存在而有所不同。

## 结论

综合上面两例的分析：应用 TGA 技术可以准确、快速的测定复合材料中增强纤维的含量。与此同时热分解温度的测定也为材料组分的定性表征提供了有用的信息。

样品	失重百分率%		
	RT...300~0	300...520~0	300...520~0, DB
聚酰胺纤维	3.12	1.31	1.35
复合材料	2.07	48.91	49.94
纯树脂	0.94	96.05	96.96