

doi: 103969/j.issn.0490-6756.2017.03.024

不同气氛下氟醚橡胶热分解动力学的对比研究

赵奇¹, 张蓉², 皮红¹

(1. 四川大学高分子研究所高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065; 2. 四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065)

摘要: 利用热失重分析方法(TGA), 研究了氟醚橡胶生胶在空气和氮气中的热分解规律, 并探讨了五种升温速率下的热分解动力学. 应用 Flynn-Wall-Ozawa 法计算获得了其热解过程的动力学参数, 并利用 Popescu 法推断得到了热解过程的反应机理函数. 研究表明: 氟醚橡胶生胶只呈现出一个主要的热失重峰; 升温速率越大, 热分解温度越高; 氮气中更稳定且氧气对其热分解有一定的促进作用; 空气中的热分解活化能平均值为 172.5 kJ/mol, 氮气中的为 260.9 kJ/mol; 两种气氛下, 热解过程均不能由单一的机理函数来描述; 空气中, 340 °C~370 °C 阶段机理符合相边界反应, 球形对称, 370 °C~380 °C 阶段机理函数符合 Ginstling-Brounshtein(G-B) 方程, 380 °C~400 °C 阶段符合 Zhuravlev (Zh) 方程; 氮气中, 400 °C~430 °C 阶段机理函数符合 Ginstling-Brounshtein(G-B) 方程, 430 °C~460 °C 阶段机理符合相边界反应, 球形对称.

关键词: 氟醚橡胶; 热失重分析; 非等温动力学; Popescu 法

中图分类号: Q3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2017)02-0364-07

A comparative study of non-isothermal kinetics of fluoroether rubber under different atmosphere

ZHAO Qi¹, ZHANG Rong², PI Hong¹

(1. Polymer Research Institute, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The pyrolysis characteristics and kinetics of fluoroether rubber in air and nitrogen flow were studied by thermogravimetric analysis at five different heating rates. The kinetic parameters of the pyrolysis process were calculated using the method of Flynn-Wall-Ozawa and the mechanism of reaction were investigated using the method of Popescu. The results suggested that as the heating rates increasing, the pyrolysis temperature of the sample is moved to be higher. There is only one peak in DTG curves. The sample is more stable under nitrogen flow and the pyrolysis process of it is promoted by oxygen. It was found that the average value of the activity energy in air is 172.5 kJ/mol, while 260.9 kJ/mol in nitrogen. The pyrolysis process in air are well described by the model of Three dimension (R_3) between 340 °C and 370 °C, by the model of Ginstling-Brounshtein (G-B) between 370 °C and 380 °C, and by the model of Zhuravlev (Zh) between 380 °C and 400 °C. While the thermal decomposition process in nitrogen are well described by the model of Ginstling-Brounshtein (G-B) between 400 °C and 430 °C, by the model of Three dimension (R_3) between 430 °C and 460 °C.

Keywords: Fluoroether rubber; TGA; non-isothermal kinetics; Popescu method

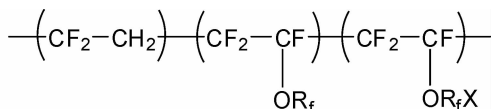
收稿日期: 2016-03-18

作者简介: 赵奇(1992-), 男, 硕士研究生, 主要从事聚合物结构与性能的相关研究. E-mail: 472067014@qq.com

通讯作者: 皮红. E-mail: ph@scu.edu.cn

1 引言

氟醚橡胶自上世纪六十年代末由美国 DuPont 公司研制成功后^[1-2], 首先在航空航天领域得到应用, 由于它具有优异的耐热性、耐化学介质性、抗挤压性和耐低温性, 主要用作密封圈、O 型圈、护套、管和皮碗等^[3-5]. 其化学结构为:



其中, $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{R}_f\text{X}$ 为含硫化点的第三单体, X 为 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CN}$ 或 $-\text{OC}_6\text{H}_5$, R_f 为 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 等. 生胶由四氟乙烯 (60 mol% ~ 70 mol%)、全氟甲基乙烯基醚 (30 mol% ~ 40 mol%) 和含硫化点的第三单体 (0.2 mol% ~ 3 mol%) 通过自由基引发乳液三元共聚. 硫化胶主要由生胶、硫化剂、填充剂等通过二段硫化工艺加工而成^[5].

近年来, 研究者在氟醚橡胶的合成、加工、改性和应用方面进行了较多研究, 取得了很大进展, 然而对于氟醚橡胶的热分解行为及机理方面的研究并不多见. 目前仅有的报道是: 何利万等^[6]结合等转化率法 (Friedman 法) 和 Coats-Redfern 法得到氮气中氟醚橡胶热分解反应机理函数和热分解活化能 E ; 栗付平等^[7]研究金属 (氢) 氧化物对氟醚橡胶耐热分解性能影响时, 发现氧对其热分解有一定促进作用; 王珍等^[8]研究发现氟醚橡胶 Viton GLE 和 CKΦ-260 MIIAH 的耐热性能与普通氟橡胶 F246 相当; Shuhong Wang 等^[9]利用 TG-MS 技术研究了氟醚橡胶以 10 °C/min 从室温加热到 400 °C 过程中逸出的气体产物. 易军等^[10]研究得出氟醚橡胶 FM-31 的热分解过程只有一个失重平台. 此外, 研究发现氟醚橡胶生胶的热稳定性决定了硫化胶的耐热性^[11], 进而决定了其材料的耐温品级, 故对生胶的耐热性研究具有重要理论意义和使用价值.

本文运用 TGA 技术, 研究并对比了氟醚橡胶生胶聚合物在空气和氮气中的热分解行为及规律, 利用多加热速率法 (Flynn-Wall-Ozawa 法) 和 Popescu 法提出了氟醚橡胶在不同气氛中热分解的表现活化能及最概然机理函数.

2 实验部分

2.1 试样与仪器

试样: 氟醚橡胶生胶 F-20, 由凯迪西北橡胶

有限公司提供.

仪器: TGA/DSC1 型热重分析仪, 瑞士 MERRLER-TOLEDO 公司生产.

2.2 实验条件

升温速率分别为 2 °C/min、4 °C/min、5 °C/min、6 °C/min、8 °C/min, 测试气氛为空气与氮气, 气体流量为 40 mL/min, 测试温度范围为 50 °C ~ 700 °C, 样品用量在 10 mg 左右.

3 结果与讨论

3.1 热分解过程分析

图 1、图 2 分别为不同气氛下试样在升温速率为 2 °C/min、4 °C/min、5 °C/min、6 °C/min、8 °C/min 下的 TGA 曲线和 DTG 曲线. 表 1 为试样在空气和氮气下不同失重率的热分解温度. 由图 1 及表 1 可见, 在空气中, 随着升温速率由 2 °C/min 提高到 8 °C/min, 试样失重率为 5% 的热分解温度由 350 °C 提高到 380 °C, 最快分解温度 T_m 由 377 °C 提高到 408 °C, 同时热失重结束温度也在提高. 在 N_2 中也有类似的结论, 这说明氟醚橡胶生胶的热分解温度与升温速率密切相关, 升温速率越大, 热分解温度越高. 图 2 中 DTG 曲线显示, 各种升温速率下, 均只有一个明显的热分解峰, 这表明氟醚橡胶生胶的热分解过程只有一个主要的失重平台. 通过对比图 1、2 中各条曲线的特点, 可以得出: 不同升温速率、不同气氛下氟醚橡胶生胶的热分解规律一致.

对比图 1 中空气和氮气中试样的热失重曲线, 发现: 同一升温速率下氮气中热分解温度远远高于空气中的热分解温度. 以升温速率为 5 °C/min 为例, 空气中失重率为 10% 的热分解温度为 374 °C, 而氮气中的为 438 °C, 比空气中高出 64 °C; 空气中最快分解温度为 390 °C, 而氮气中为 479 °C, 比空气中高出 89 °C. 这说明氮气中氟醚橡胶生胶更加稳定, 空气中的 O_2 对其热分解有明显的促进作用, 这一结论与栗付平等^[7]的研究结果一致.

3.2 热分解动力学研究

固体聚合物材料的热分解过程可概括为:



聚合物 A 最终分解为固体残留物 B 及挥发物 C.

根据非等温动力学理论并结合 Arrhenius 方程, 聚合物的热分解动力学通常用下列方程表示^[12, 13]:

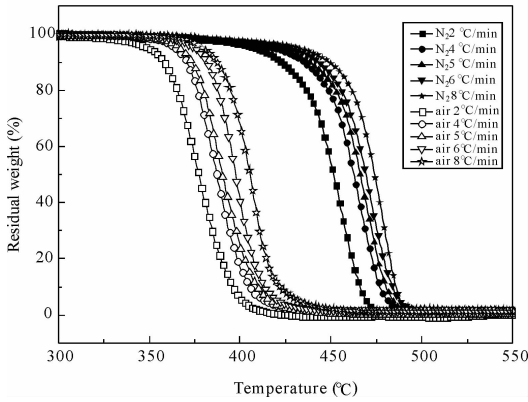


图1 不同气氛、不同升温速率下氟醚橡胶 TG 曲线
Fig. 1 TG curves for fluoroether rubber at various heating rates under different atmospheres

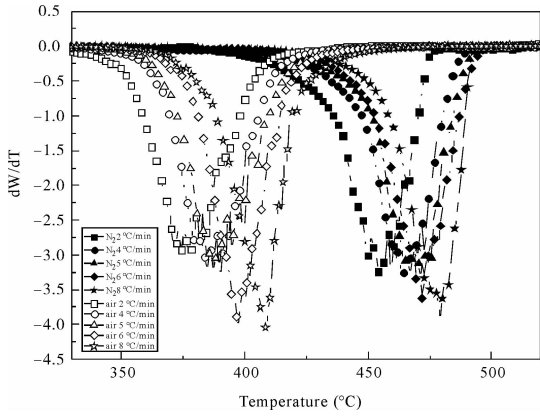


图2 不同气氛、不同升温速率下氟醚橡胶 DTG 曲线
Fig. 2 DTG curves for fluoroether rubber at various heating rates under different atmospheres

表 1 不同气氛下氟醚橡胶在不同失重率的热分解温度

Tab. 1 Decomposition temperatures of fluoroether rubber at different weight loss ratios under different atmospheres

| 升温速率 °C/min | 失重率为 5 % 的热分解温度/°C | 失重率为 10 % 的热分解温度/°C | 最快分解温度 T_m /°C |
|----------------|--------------------|---------------------|------------------|
| 2 | 350 / 408 | 358 / 423 | 377 / 458 |
| 4 | 364 / 420 | 370 / 435 | 389 / 467 |
| 5 | 367 / 419 | 374 / 438 | 390 / 479 |
| 6 | 375 / 427 | 381 / 443 | 397 / 472 |
| 8 | 380 / 433 | 387 / 449 | 408 / 479 |

注：“/”前面为 air，后面为 N₂

其中, E 为反应的活化能(J/mol); A 为频率因子 (min^{-1}); $f(\alpha)$ 为聚合物热分解反应机理函数的微分形式; T 为绝对温度(K); R 为普适气体常数 8.314J/(mol·K); α 为温度 T 时的转化率, $\alpha = (W_0 - W_t) / (W_0 - W_\infty)$, W_0 为聚合物的初始质量, W_t 为温度 T 时的质量, W_∞ 为热分解结束的质量; β 为升温速率(°C/min).

方程(1)的积分形式可表示为:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha d\alpha / f(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT = \frac{AE}{\beta R} \int_\infty^u (-e^{-u}/u^2) du = \frac{AE}{\beta R} P(u) \quad (2)$$

其中, $g(\alpha)$ 为反应机理函数的积分形式, $u = E/RT$, $P(u) = \int_\infty^u (-e^{-u}/u^2) du$.

3.2.1 Flynn-Wall-Ozawa 法 在众多热分析动力学方法中, Flynn-Wall-Ozawa 法^[13-15]可以避免反应机理函数的选择而直接求出反应活化能 E 值. 与其他方法相比, 它避免了因反应机理函数的假设不同而可能带来的误差. 该方法可以计算整个热分解过程的每一分解时刻的活化能而不用考虑是否存在多个分解阶段.

通过将 Doyle 近似式^[16] 带入方程(2)中进行积分变换可以得到 Ozawa 公式

$$\lg \beta = \lg \left(\frac{AE}{Rg(\alpha)} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (3)$$

在 Ozawa 公式中, 对不同升温速率的热重曲线, 当转化率 α 相同时, $\lg[AE/(Rg(\alpha))]$ 为常数, 故 $\lg \beta$ 与 $1/T$ 成线性关系, 以 $\lg \beta$ 对 $1/T$ 作图, 利用 origin 进行线性拟合, 通过直线的斜率可以得到活化能 E .

图 3 和图 4 分别是试样在空气和氮气中不同升温速率下转化率从 0.1 到 0.9 的 Flynn-Wall-Ozawa 曲线. 根据 Ozawa 公式, 如果同一气氛不同转化率下的活化能相同, 则应得到一组平行直线. 从图中可以看出, 每组直线的平行性较好, 且各组数据点的线性相关性较好. 根据各拟合直线的斜率求出试样在空气和氮气中各转化率下的活化能见表 2. 从表 2 可知, 在空气中, 当 $0.1 \leq \alpha \leq 0.9$ 时, 氟醚橡胶生胶热分解活化能的值在 150.9 ~ 197.6 kJ/mol 之间, 活化能的平均值为 172.5 kJ/mol; 在氮气中, 当转化率 α 从 0.1 提高到 0.9 时, 活化能的值在 211.1 ~ 294.0 kJ/mol 之间, 平均值为 260.9 kJ/mol. 对比空气和氮气中试样的热分解活化能, 可以得到氮气中的活化能平均值

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (1)$$

比空气中高出 88.4 kJ/mol, 这即是氟醚橡胶生胶在氮气中的热稳定性远高于空气中的本质原因。

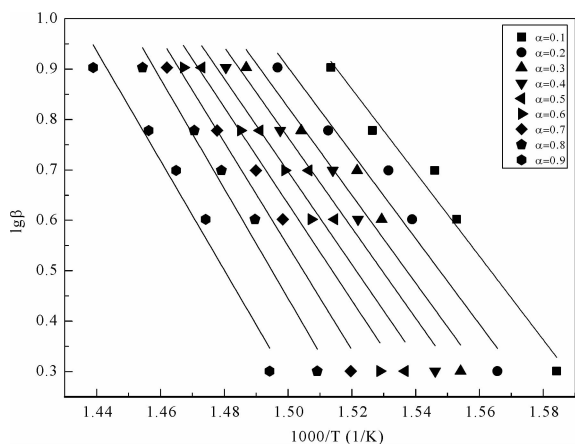


图 3 空气中不同转化率下氟醚橡胶热分解的 Flynn-Wall-Ozawa 曲线

Fig. 3 Flynn-Wall-Ozawa plots of thermal decomposition of fluoroether rubber samples at varying conversions in air flow

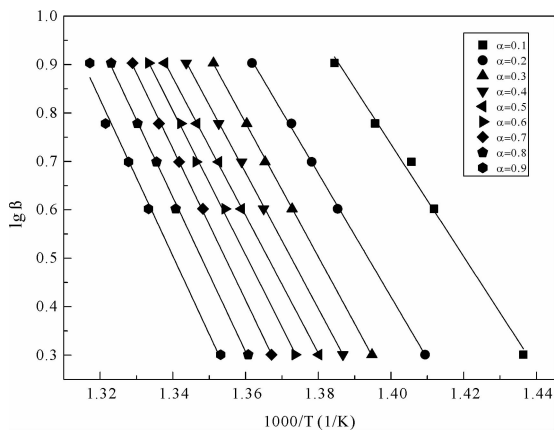


图 4 氮气中不同转化率下氟醚橡胶热分解的 Flynn-Wall-Ozawa 曲线

Fig. 4 Flynn-Wall-Ozawa plots of thermal decomposition of fluoroether rubber samples at varying conversions in N₂ flow

表 2 Flynn-Wall-Ozawa 法处理结果

Tab. 2 Kinetic values determined by Flynn-Wall-Ozawa method

| α | air | | N ₂ | |
|---------|---------------------------|----------------|---------------------------|----------------|
| | E/(kJ/mol ⁻¹) | R ² | E/(kJ/mol ⁻¹) | R ² |
| 0.1 | 150.9 | 0.9690 | 211.1 | 0.9922 |
| 0.2 | 154.5 | 0.9485 | 232.2 | 0.9992 |
| 0.3 | 158.6 | 0.9407 | 251.4 | 0.9996 |
| 0.4 | 163.1 | 0.9442 | 255.0 | 0.9994 |
| 0.5 | 167.7 | 0.9314 | 258.9 | 0.9997 |
| 0.6 | 174.3 | 0.9369 | 271.2 | 0.9983 |
| 0.7 | 187.5 | 0.9555 | 284.5 | 0.9993 |
| 0.8 | 198.3 | 0.9596 | 290.2 | 0.9985 |
| 0.9 | 197.6 | 0.9551 | 294.0 | 0.9885 |
| average | 172.5 | — | 260.9 | — |

3.2.2 Popescu 法 为推断物质热分解过程中的最概然机理函数, 1996 年 Popescu 基于 Flynn-Wall-Ozawa 法提出了一种新的多重扫描动力学分析方法. 该方法是一种积分法, 受实验误差的影响小, 且未引入温度积分的任何近似, 提高了数据处理结果的准确性。

Popescu 法^[17]测定不同 β 下的一组 TG 曲线, 采集不同 β_i (i=1, 2, 3, 4, 5) 下温度为 T_m 和 T_n 时的数据 (α_{m1}, α_{n1}), …, (α_{m5}, α_{n5}). 由方程 (2) 对动力学积分式作最简近似处理得:

$$g(\alpha)_{mm} = \int_{\alpha_m}^{\alpha_n} d\alpha / f(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_m}^{T_n} e^{-E/RT} dT = \frac{A}{\beta} (T_n - T_m) \exp(-E/RT_{\xi}) = \frac{A}{\beta} H(T)_{mm} \quad (4)$$

$$\text{式中 } H(T)_{mm} = (T_n - T_m) \exp(-E/RT_{\xi}) \quad (5)$$

$$T_{\xi} = \frac{T_m + T_n}{2} \quad (6)$$

于是, 由关系式: $g(\alpha)_{mm} = \frac{A}{\beta} H(T)_{mm}$ 知, 在合理的 β 值范围内, 也即热分解反应机理不发生变化的情况下, $g(\alpha)_{mm}$ 与 $1/\beta$ 之间的关系为通过坐标原点的直线. 若实验数据和所选的 $g(\alpha)$ 满足这个关系, 则可以认定这个 $g(\alpha)$ 就是反映真实化学过程的动力学函数。

根据实验数据分别采集空气和氮气中试样在不同温度时不同 β_i (i=1, 2, 3, 4, 5) 下的热解转化率, 从而得到温度为 T_m 和 T_n 时的转化率数据组 (α_{m1}, α_{n1}), …, (α_{m5}, α_{n5}). 将这些数据分别带入表 3 中 14 种常用固体热解机理函数积分式中, 计算得到不同升温速率下的 $g(\alpha)_{mn}$, $g(\alpha)_{mn}$ 对 $1/\beta$ 作图, 利用 origin 6.0 求得 $g(\alpha)_{mn}$ 与 $1/\beta$ 间的线性相关系数 R 和标准差 r_{SD}. 其中, R 反映回归直线对数据点的拟合程度, R>0 为正相关, R<0 为负相关, 其值越接近于 1 越好; r_{SD} 反映实际值与回归值的偏差大小, 越小越好. 通过对 R 和 r_{SD} 综合考虑, R 值最大且 r_{SD} 最小的函数即为氟醚橡胶生胶热解过程中不同温度段的机理函数^[18, 19].

空气中, 选取的热分解温度段为 340~410 °C; 氮气中, 选取的热分解温度段为 400~470 °C. 这是因为该温度段能更大程度的反映转化率、温度和升温速率三者之间的关系, 减少实验数据带来的随机误差^[20]. 通过对 5 组升温速率下的实验数据进行计算, 不同气氛下试样的 $g(\alpha)_{mn}$ 对 $1/\beta$ 的线性相关系数 R 和标准差 r_{SD} 见表 4, 表 5.

表 3 常用固体热分解反应动力学机理函数的 $g(\alpha)$ 和 $f(\alpha)$ [12, 19]

Tab. 3 Algebraic of expressions of function $g(\alpha)$ and $f(\alpha)$ of the most common reaction mechanism for gas solid reactions

| 代号 | 机理 | 积分形式 $g(\alpha)$ | 微分形式 $f(\alpha)$ |
|------------------|--------------------------|--|---|
| D ₁ | 一维扩散 | α^2 | $\alpha^{-1}/2$ |
| D ₂ | 二维扩散, 圆柱形对称 | $\alpha + (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)$ | $[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$ |
| D ₃ | 三维扩散, 球形对称 | $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$ | $3(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}/2$ |
| G-B | 三维扩散, 圆柱形对称 | $1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3}$ | $3[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}/2$ |
| A ₂ | 随机成核和随后生长 | $[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$ | $2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$ |
| A ₃ | 随机成核和随后生长 | $[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$ | $3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$ |
| F ₁ | 随机成核和随后生长, 假设每个颗粒上只有一个核心 | $-\ln(1 - \alpha)$ | $1 - \alpha$ |
| F ₂ | 二级化学反应 | $(1 - \alpha)^{-1} - 1$ | $(1 - \alpha)^2$ |
| R ₁ | 相边界反应(一维) | α | 1 |
| R ₂ | 相边界反应, 圆柱形对称 | $1 - (1 - \alpha)^{1/2}$ | $2(1 - \alpha)^{1/2}$ |
| R ₃ | 相边界反应, 球形对称 | $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ | $3(1 - \alpha)^{2/3}$ |
| P-T ₁ | 自催化反应, 枝状成核 | $\ln[(1 + \alpha^{1/2})/(1 - \alpha^{1/2})]$ | $(1 - \alpha)\alpha^{1/2}$ |
| P-T ₂ | 自催化反应, 枝状成核 | $\ln[\alpha/(1 - \alpha)]$ | $(1 - \alpha)\alpha$ |
| Zh | 三维扩散 | $[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^2$ | $3(1 - \alpha)^{1/3}[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}/2$ |

表 4 氟醚橡胶在空气中不同机理函数 $g(\alpha)_{mn}$ 对 $1/\beta$ 作图时的相关系数 R 和标准差 r_{SD}

Tab. 4 Correlation coefficients R and standard deviations r_{SD} corresponding to various kinetic mechanisms using the fluoroether rubber data set in air flow

| 代号 | $T_m = 340\text{ }^\circ\text{C}$ | | $T_m = 350\text{ }^\circ\text{C}$ | | $T_m = 360\text{ }^\circ\text{C}$ | |
|------------------|-----------------------------------|----------|-----------------------------------|----------|-----------------------------------|----------|
| | R | r_{SD} | R | r_{SD} | R | r_{SD} |
| D ₁ | 0.97051 | 0.00020 | 0.96546 | 0.00157 | 0.97335 | 0.00892 |
| D ₂ | 0.97025 | 0.00011 | 0.96500 | 0.00083 | 0.97162 | 0.00524 |
| D ₃ | 0.96999 | 0.00002 | 0.96454 | 0.00019 | 0.96992 | 0.00137 |
| G-B | 0.97016 | 0.00002 | 0.96484 | 0.00019 | 0.97104 | 0.00123 |
| A ₂ | 0.97505 | 0.00445 | 0.99922 | 0.00200 | 0.98259 | 0.01721 |
| A ₃ | 0.92295 | 0.00799 | 0.99605 | 0.00405 | 0.94926 | 0.02206 |
| F ₁ | 0.99637 | 0.00083 | 0.98881 | 0.00523 | 0.99580 | 0.00975 |
| F ₂ | 0.99583 | 0.00093 | 0.98708 | 0.00620 | 0.99202 | 0.01756 |
| R ₁ | 0.99687 | 0.00073 | 0.99051 | 0.00437 | 0.99774 | 0.00547 |
| R ₂ | 0.99663 | 0.00039 | 0.98966 | 0.00239 | 0.99708 | 0.00355 |
| R ₃ | 0.99654 | 0.00026 | 0.98938 | 0.00164 | 0.99671 | 0.00263 |
| P-T ₁ | 0.97606 | 0.00882 | 0.99922 | 0.00410 | 0.98666 | 0.03232 |
| P-T ₂ | 0.52147 | 0.13909 | 0.94366 | 0.07143 | 0.73168 | 0.16866 |
| Zh | 0.96948 | 0.00003 | 0.96366 | 0.00022 | 0.96684 | 0.00188 |

| 代号 | $T_m = 370\text{ }^\circ\text{C}$ | | $T_m = 380\text{ }^\circ\text{C}$ | | $T_m = 390\text{ }^\circ\text{C}$ | |
|------------------|-----------------------------------|----------|-----------------------------------|----------|-----------------------------------|----------|
| | R | r_{SD} | R | r_{SD} | R | r_{SD} |
| D ₁ | 0.99565 | 0.01099 | 0.82375 | 0.08635 | 0.11889 | 0.11346 |
| D ₂ | 0.99326 | 0.00930 | 0.92503 | 0.04857 | 0.60741 | 0.09005 |
| D ₃ | 0.98902 | 0.00368 | 0.98123 | 0.01039 | 0.92901 | 0.02864 |
| G-B | 0.99195 | 0.00252 | 0.95105 | 0.01086 | 0.76836 | 0.02309 |
| A ₂ | 0.89219 | 0.05451 | 0.61399 | 0.08817 | 0.45139 | 0.05847 |
| A ₃ | 0.78704 | 0.04655 | 0.28849 | 0.05836 | -0.32199 | 0.03539 |
| F ₁ | 0.98857 | 0.03404 | 0.90642 | 0.13693 | 0.90622 | 0.15938 |
| F ₂ | 0.99653 | 0.03693 | 0.99771 | 0.08751 | 0.99744 | 0.37223 |
| R ₁ | 0.92834 | 0.04431 | 0.36439 | 0.10080 | -0.70247 | 0.06420 |
| R ₂ | 0.96856 | 0.02026 | 0.71424 | 0.06111 | 0.18895 | 0.05255 |
| R ₃ | 0.97705 | 0.01288 | 0.79601 | 0.04280 | 0.57185 | 0.04115 |
| P-T ₁ | 0.92672 | 0.10689 | 0.77736 | 0.19259 | 0.85077 | 0.14551 |
| P-T ₂ | 0.38551 | 0.17646 | -0.18057 | 0.17977 | 0.05912 | 0.14508 |
| Zh | 0.97928 | 0.00989 | 0.99474 | 0.02130 | 0.99677 | 0.07063 |

表 5 氟醚橡胶在氮气中不同机理函数 $g(\alpha)_{\text{m}}$ 对 $1/\beta$ 作图时的相关系数 R 和标准差 r_{SD} Tab. 5 Correlation coefficients R and standard deviations r_{SD} corresponding to various kinetic mechanisms using the fluoroether rubber data set in N_2 flow

| 代号 | $T_{\text{m}}=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ | | $T_{\text{m}}=410\text{ }^{\circ}\text{C}$ | | $T_{\text{m}}=420\text{ }^{\circ}\text{C}$ | |
|------------------|--|-----------------|--|-----------------|--|-----------------|
| | $T_{\text{n}}=410\text{ }^{\circ}\text{C}$ | | $T_{\text{n}}=420\text{ }^{\circ}\text{C}$ | | $T_{\text{n}}=430\text{ }^{\circ}\text{C}$ | |
| | R | r_{SD} | R | r_{SD} | R | r_{SD} |
| D ₁ | 0.99345 | 0.00007 | 0.99018 | 0.00026 | 0.99479 | 0.00057 |
| D ₂ | 0.99336 | 0.00004 | 0.98992 | 0.00014 | 0.99422 | 0.00032 |
| D ₃ | 0.99327 | 0.00001 | 0.98966 | 0.00003 | 0.98966 | 0.00003 |
| G-B | 0.99333 | 0.00001 | 0.98983 | 0.00003 | 0.99402 | 0.00007 |
| A ₂ | 0.99896 | 0.00063 | 0.99640 | 0.00169 | 0.99005 | 0.00392 |
| A ₃ | 0.99929 | 0.00055 | 0.99579 | 0.00176 | 0.98125 | 0.00463 |
| F ₁ | 0.99730 | 0.00048 | 0.99574 | 0.00115 | 0.99930 | 0.00088 |
| F ₂ | 0.99718 | 0.00052 | 0.99551 | 0.00129 | 0.99964 | 0.00072 |
| R ₁ | 0.99742 | 0.00045 | 0.99593 | 0.00103 | 0.99849 | 0.00111 |
| R ₂ | 0.99736 | 0.00023 | 0.99584 | 0.00055 | 0.99896 | 0.00050 |
| R ₃ | 0.99734 | 0.00016 | 0.99581 | 0.00037 | 0.99908 | 0.00032 |
| P-T ₁ | 0.99895 | 0.00128 | 0.99645 | 0.00344 | 0.99109 | 0.00773 |
| P-T ₂ | 0.99890 | 0.00533 | 0.99190 | 0.01529 | 0.94652 | 0.03895 |
| Zh | 0.99309 | 0.00001 | 0.98912 | 0.00004 | 0.99237 | 0.00010 |
| 代号 | $T_{\text{m}}=430\text{ }^{\circ}\text{C}$ | | $T_{\text{m}}=440\text{ }^{\circ}\text{C}$ | | $T_{\text{m}}=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ | |
| | $T_{\text{n}}=440\text{ }^{\circ}\text{C}$ | | $T_{\text{n}}=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ | | $T_{\text{n}}=460\text{ }^{\circ}\text{C}$ | |
| | R | r_{SD} | R | r_{SD} | R | r_{SD} |
| D ₁ | 0.99324 | 0.00186 | 0.98701 | 0.01147 | 0.99889 | 0.00710 |
| D ₂ | 0.99204 | 0.00113 | 0.98405 | 0.00800 | 0.99695 | 0.00961 |
| D ₃ | 0.99077 | 0.00030 | 0.98095 | 0.00247 | 0.99043 | 0.00653 |
| G-B | 0.99162 | 0.00027 | 0.98300 | 0.00199 | 0.99501 | 0.00329 |
| A ₂ | 0.99616 | 0.00319 | 0.99857 | 0.00480 | 0.98649 | 0.01944 |
| A ₃ | 0.99056 | 0.00369 | 0.99781 | 0.00408 | 0.96680 | 0.01694 |
| F ₁ | 0.99974 | 0.00100 | 0.99466 | 0.01473 | 0.99953 | 0.00944 |
| F ₂ | 0.99873 | 0.00283 | 0.98871 | 0.03539 | 0.98772 | 0.15113 |
| R ₁ | 0.99972 | 0.00080 | 0.99884 | 0.00411 | 0.95064 | 0.02857 |
| R ₂ | 0.99988 | 0.00029 | 0.99712 | 0.00419 | 0.99268 | 0.01026 |
| R ₃ | 0.99987 | 0.00022 | 0.99637 | 0.00342 | 0.99715 | 0.00522 |
| P-T ₁ | 0.99708 | 0.00599 | 0.99817 | 0.01245 | 0.99585 | 0.02942 |
| P-T ₂ | 0.95785 | 0.02791 | 0.99307 | 0.02824 | 0.97357 | 0.05724 |
| Zh | 0.98819 | 0.00043 | 0.97521 | 0.00457 | 0.97588 | 0.03082 |

从表 4 的计算结果可知, 空气中试样整个热解过程不是由单一反应机理控制, 在 $340\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 370\text{ }^{\circ}\text{C}$ 阶段其热解反应属于代号为 R_3 的相边界反应, 球形对称; 在 $370\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 阶段其热解反应属于三维扩散, 圆柱形对称, 其机理函数符合 Ginstling-Brounshtein(G-B) 方程; 在 $380\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 阶段其热解反应主要受三维扩散控制, 其机理函数符合 Zhuralev-Lesokin-Tempelma(Zh) 方程。

从表 5 的计算结果可知, 氮气中试样整个热解过程也是由多个反应机理控制, 在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 430\text{ }^{\circ}\text{C}$ 阶段其热解反应属于三维扩散, 圆柱形对称, 其机理函数符合 Ginstling-Brounshtein(G-B) 方程; 在 $430\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 460\text{ }^{\circ}\text{C}$ 阶段其热解反应属于代号为 R_3 的相边界反应, 球形对称。

以上分析结果说明不同气氛下氟醚橡胶生胶的热解机理函数既有相同之处也有区别。首先,

两种状态下氟醚橡胶生胶的整个热解过程不能用一个或两个机理函数来描述, 这一点比较符合氟醚橡胶实际的热解过程, 因为实际热解过程非常复杂, 脱氟化氢、醚键侧基的断裂、四氟乙烯链段的裂解等化学反应的交叉进行, 挥发分的释放从多到少, 这些热解特点很难用一两个机理函数来反映, 且具有各自的特征机理函数。其次, 空气和氮气中氟醚橡胶生胶热解各温度段的机理函数也有相同之处, 部分温度段两者的机理都符合三维扩散, 圆柱形对称(G-B)和相边界反应, 球形对称(R_3)。这说明在该相同机理函数的温度段内, 试样发生的热解反应一致; 而相同机理函数出现的顺序不一样说明发生热解过程时, 这些化学反应在空气和氮气中发生的先后顺序不一样。

4 结 论

不同气氛下氟醚橡胶生胶在不同升温速率下的热分解规律相同,热分解过程只呈现一个主要的失重平台;随着升温速率的增加,热分解温度向高温方向偏移;氟醚橡胶生胶在氮气中比在空气中更稳定,氧气对其热分解起到促进作用.运用 Flynn-Wall-Ozawa 法获得氟醚橡胶生胶样品不同转化率的热分解活化能,得到空气中的热分解活化能值在 150.9~197.6 kJ/mol 之间,活化能的平均值为 172.5 kJ/mol,氮气中活化能值在 211.1~294.0 kJ/mol 之间,平均值为 260.9 kJ/mol;Popescu 法有效的用于确定不同气氛下氟醚橡胶生胶的热分解机理,结果表明空气和氮气中生胶样品的热分解过程均由多个机理函数控制,且部分机理函数相同.

参考文献:

- [1] Arthur G G, Richard A J. Elastomeric copolymers of vinylidene fluoride and perfluoroalkyl perfluorovinyl ethers; U. S. Patent, 3136745 [P]. 1964.
- [2] Egami H, Ichinose N, Yamashita Y, Yokoyama K. Piezoelectric oxide material; U. S. Patent, 3682827 [P]. 1972.
- [3] Ameduri B, Boutevin B, Kostov G. Fluoroelastomers: synthesis, properties and applications [J]. Prog Polym Sci, 2001, 26: 105.
- [4] 李振环. 全氟醚橡胶的性能及应用 [J]. 流体机械, 2006, 34: 52.
- [5] 张亨. 全氟醚橡胶的性能研究进展 [J]. 橡塑技术与装备, 2015, 41: 29.
- [6] 何利万, 皮红, 丁祖群, 侯平安. 氟醚橡胶热分解规律及动力学研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2015, 52: 134.
- [7] 栗付平, 边俊峰, 张洪雁. 金属(氢)氧化物对氟醚橡胶耐热老化性能的影响 [J]. 橡胶工业, 1998, 45: 281.
- [8] 王珍, 栗付平, 边俊峰, 等. 氟醚橡胶的结构和高温性能研究 [J]. 世界橡胶工业, 2005, 32: 3.
- [9] Wang S H, Legare J M. Perfluoroelastomer and fluoroelastomer seals for semiconductor wafer processing equipment [J]. J Fluor Chem, 2003, 122: 113.
- [10] 易军. 橡胶老化寿命预测及压力条件下分子运动 [D]. 北京: 北京化工大学, 2009.
- [11] 栗付平, 边俊峰, 张洪雁. 耐低温氟醚橡胶结构和基本物理性能研究 [J]. 材料工程, 1998, 10: 22.
- [12] Vlaev L, Nedelchev N, Gyurova K, Zagorcheva M. A comparative study of non-isothermal kinetics of decomposition of calcium oxalate monohydrate [J]. J Anal Appl Pyrol, 2008, 81: 253.
- [13] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [14] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1965, 38: 1881.
- [15] Flynn J H, Wall L A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data [J]. J Polym Sci B, 1966, 4: 323.
- [16] Doyle C D. Kinetic analysis of thermogravimetric data [J]. J Appl Polym Sci, 1961, 5: 285.
- [17] Popescu C. Integral method to analyze the kinetics of heterogeneous reactions under non-isothermal conditions a variant on the Ozawa-Flynn-Wall method [J]. Thermochim Acta, 1996, 285: 309.
- [18] Min F F, Zhang M X, Chen Q R. Non-isothermal kinetics of pyrolysis of three kinds of fresh biomass [J]. J China Univ Mining Technol, 2007, 17: 105.
- [19] 闵凡飞. 新鲜生物质热解气化制富氢燃料气的基础研究 [M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2008.
- [20] 柳政根, 王峥, 唐珏, 等. 基于 Popescu 法的高铁三水铝土矿非等温热分解动力学 [J]. 中国有色金属学会会刊, 2015, 25: 2415.