

差示扫描量热法在钴盐粘合增进剂热稳定性分析中的应用

高小刚

(江苏卡欧化工有限公司, 江苏 宜兴 214200)

摘要: 采用差示扫描量热(DSC)法研究钴盐粘合增进剂硼酰化钴、癸酸钴和硬脂酸钴的热稳定性,用Ozawa方程和Kissinger方程计算活化能。结果表明:根据DSC曲线,用Ozawa方程和Kissinger方程求得的钴盐粘合增进剂的活化能相近,线性相关因数都在0.998以上;3种钴盐粘合增进剂热稳定性从高到低依次为硼酰化钴、癸酸钴、硬脂酸钴。DSC法测定橡胶助剂的热稳定性具有快速、准确和高效的特点。

关键词: 差示扫描量热法; 钴盐粘合增进剂; 热稳定性; 活化能

橡胶配方中一般包含多种橡胶助剂,每种助剂都有其独特的理化性质和功能。橡胶助剂的质量直接影响轮胎和橡胶制品的加工工艺和产品性能。现代橡胶加工技术趋于高温化和高效率,橡胶助剂的热稳定性对于胶料的高温加工性能和产品在高温环境下的使用性能都有重要意义,是橡胶配方设计人员比较关注的指标,也是橡胶助剂常规的控制指标之一。但是,我国部分橡胶制品企业对橡胶助剂的分析和检测不够重视,没有配备完善的检测设备,对橡胶助剂的纯度和热稳定性等无法进行及时、高效和准确地测定,仅仅凭借经验和稳定的供货商来把关,导致橡胶制品生产过程中经常出现不确定而且难以解决的问题,产品质量难以得到有效控制。

本工作采用差示扫描量热法(differential scanning calorimetry,简称DSC)对钴盐粘合增进剂硬脂酸钴、癸酸钴和硼酰化钴的热力学行为进行研究,利用Ozawa方程和Kissinger方程计算活化能,对其热稳定性进行探讨。这对于钴盐粘合增进剂的生产加工、产品筛选、运输和贮藏以及应用都具有一定的指导意义。同时,为DSC法在其他橡胶助剂检测中进一步应用提供借鉴,以提高橡胶助剂质量检测的可靠性。

1 DSC法简介

DSC法是一种热分析方法,该方法采用DSC仪,在程序控制温度下,测量输入到样品和参比物的功率差(如以热的形式)与温度的关系,从而得到DSC曲线。通过DSC分析,可以测定多种热力学和动力学参数,例如样品纯度、热稳定性、比热容、反应热、转变热、相图、反应速率、结晶速率和高聚物结晶度等。该法使用温度范围宽($-175\sim 725\text{ }^{\circ}\text{C}$),分辨率高,样品用量小,广泛应用于无机物及有机化合物的分析。

橡胶助剂在内在热力学行为的影响下,会发生结晶、结块、变色、氧化、降解和挥发等现象。DSC法在橡胶助剂热稳定性研究中的应用日益广泛。与其他热稳定性分析方法相比,DSC法无需对样品中的杂质进行分离鉴定,不依赖于基准物质的标定,用样量甚小(以mg计),操作简便、快捷,一般测定1个样品只需0.5 h,测定结果准确、灵敏、可靠^[1]。

2 实验

2.1 原材料

硬脂酸钴、癸酸钴和硼酰化钴,江苏卡欧化工

有限公司产品。

2.2 主要仪器

DuPont DSC910型DSC仪；铝坩埚（加盖扎孔）；天平（精确度0.1 mg）；样品封口器。

2.3 样品准备

每次称取约10~20 mg样品（精确至0.1 mg），样品均匀平铺于铝坩埚底部，以压片机密封后放入DSC仪样品室中。

2.4 测定方法

采用多次扫描测量法分析样品的加热转变过程，氮气（纯度 $\geq 99.99\%$ ）流量为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ，步骤为：将样品在 20°C 恒温1 min，分别以3, 5和 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率从 25°C 加热到 500°C 。

2.5 热降解活化能的计算方法

在热分析中有很多种计算活化能的方法，例如Ozawa, Friedman, Kissinger和Coats-Redfern等法。Ozawa法和Friedman法都可用来计算不同升温速率下的热降解活化能。与Friedman法运用反应机理函数不同，Ozawa法根据不同升温速率下的热力学曲线中所得到的不同温度参数直接计算活化能，避免了假设反应机理函数而带来的误差。Kissinger法多应用于假设为一级反应动力学研究，最大反应速率出现在峰顶温度处。Coats-Redfern法利用初级近似温度积分函数对动力学方程积分，利用反应机理函数来计算活化能。为避免单一方法带来误差，本工作参考相关文献^[2]，同时采用Ozawa法和Kissinger法来研究钴盐粘合增进剂的热降解稳定性。

2.5.1 Ozawa法

根据Ozawa法理论，升温速率和绝对温度之间有如下关系：

$$\lg \beta = -0.4567E/RT + C \quad (1)$$

式中， β 为升温速率（ $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ ）； T 为绝对温度（K）； E 为活化能（ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）； R 为气体常数 $8.314 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$ ； C 为常数。

在不同升温速率下得到的DSC曲线中，在峰顶温度（ T_p ）处的反应速率最大，被测样品的转化率基本一致。根据式（1），以 $\lg \beta$ 对 $1/T_p$ 作图，通过直线斜率可计算出活化能 E 。

2.5.2 Kissinger法

根据Kissinger法理论，峰顶温度和升温速率之间有如下关系式：

$$[\text{d} \ln (\beta / T_p^2)] / [\text{d} (1/T_p)] = -E/R \quad (2)$$

根据式（2），以 $\ln (\beta / T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图，通过直线斜率可计算出活化能 E 。

3 结果与分析

3.1 DSC曲线

用DSC仪对硬脂酸钴、癸酸钴和硼酰化钴进行测试，DSC曲线如图1~3所示。从图1~3中可以看出：当升温速率为 $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 且温度升至 90°C 左右时，3种钴盐粘合增进剂的DSC曲线上都有放热峰出现，表示此时钴盐粘合增进剂开始熔化，晶态发生剧烈变化；温度超过 300°C 以后钴盐粘合增进剂逐步分解或降解；升温速率越快，放热峰的出现延迟，且峰形更尖锐，峰高也有所增大；硬脂酸钴和癸酸钴的DSC曲线形状基本一致，但在最大放热峰时温度有所差异，硼酰化钴DSC曲线的降解峰较为宽大，表明硼酰化钴在持续受热时降解缓慢，具有更好的耐热稳定性。

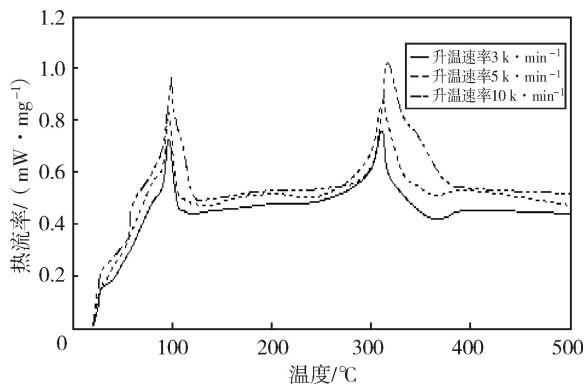


图1 硬脂酸钴的DSC曲线

3.2 活化能

活化能越高，说明钴盐粘合增进剂的热稳定性越好^[3]。通过DSC曲线得到3种钴盐粘合增进剂在不同升温速率下的峰顶温度 T_p ，再根据Ozawa法的式（1）和Kissinger法的式（2），分别以 $\lg \beta$ 与 $(1/T_p)$ 和 $\ln (\beta / T_p^2)$ 与 $(1/T_p)$ 作图，如图4和图5所示。根据所得直线的斜率可以计算出活化能 E ，结果如表1所示。

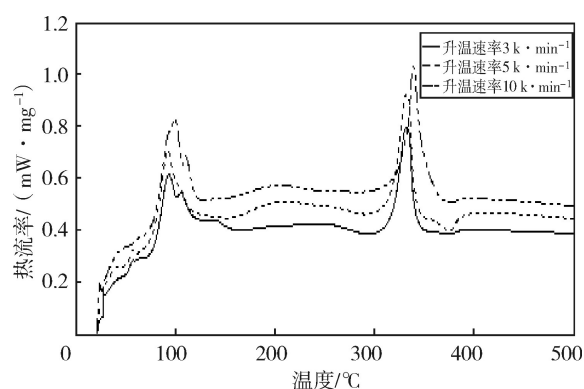


图2 癸酸钴的DSC曲线

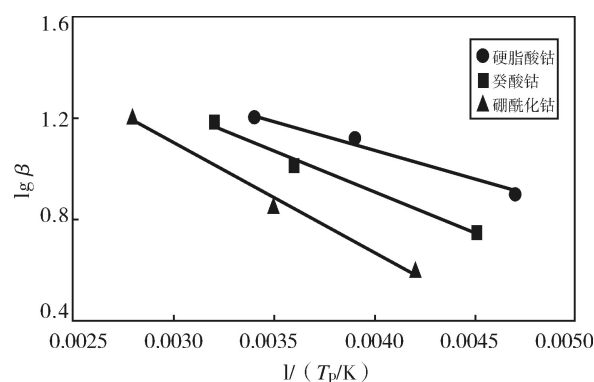
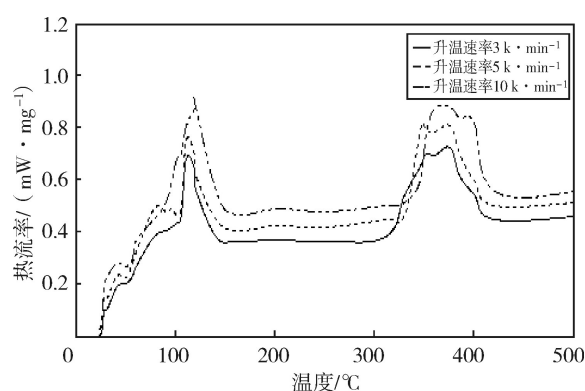
图4 Ozawa法lgβ- (1/T_p) 关系线

图3 硼酰化钴的DSC曲线

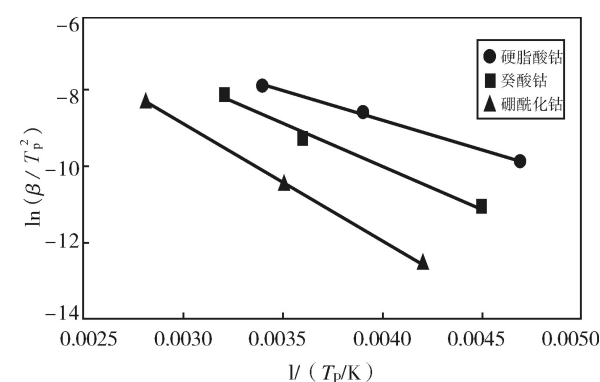
图5 Kissinger法ln (β/T_p²) - (1/T_p) 关系线

表1 根据Ozawa法和Kissinger法计算出的活化能E

样 品	Ozawa法		Kissinger法	
	E/ (kJ·mol ⁻¹)	线性相关因数	E/ (kJ·mol ⁻¹)	线性相关因数
硬脂酸钴	48.66	0.998	46.85	0.998
癸酸钴	52.46	0.998	50.03	0.999
硼酰化钴	55.84	0.999	53.41	0.998

从表1可以看出：用Ozawa法和Kissinger法计算得到的3种钴盐粘合增进剂的活化能基本一致，线性相关因数都在0.998以上，说明结果误差在热分析的允许误差范围之内。

3种钴盐粘合增进剂中，活化能最高的为硼酰化钴，其次为癸酸钴，最低的为硬脂酸钴，说明硼酰化钴的热稳定性比其他2种钴盐粘合增进剂高，在热加工或者长期使用性能更稳定，持久耐热性更好。

4 结论

(1) 用Ozawa法和Kissinger法求得的3种钴盐粘合增进剂的DSC曲线活化能相近，线性相关因数均在0.998以上。

(2) 3种钴盐粘合增进剂中，热稳定性从高到低依次为硼酰化钴、癸酸钴、硬脂酸钴。

(3) 用DSC法测定钴盐粘合增进剂的热稳定性是可行的，操作简单、高效。DSC法可作为检测橡胶助剂热稳定性的一种有效手段。

参考文献:

- [1] 张桂友. 热分析及应用[M]. 北京: 科学出版社, 1988.
- [2] 谭亮红, 周淑华, 王进, 等. 差示扫描量热仪在橡胶配方研究中的应用[J]. 特种橡胶制品, 2002, 20 (2): 52-55.
- [3] 郭艳, 蒋遥明, 李超, 等. 用DSC研究改性沥青体系的热储存稳定性[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19 (4): 143-147.

Application of DSC in the Thermal Stability Analysis of Cobalt Salt

Gao Xiaogang

(Jiangsu Ka' ou Chemical Co., Ltd., Yixing 214200, China)

Abstract: The thermal stability of several cobalt salts, cobalt boroacylate, cobalt decanoate, cobalt stearate, which were used as adhesion promoter, was investigated by using differential scanning calorimetry (DSC), and the activation energy of thermal degradation was calculated by Ozawa equation and Kissinger equation. By either equation, the linear correlation coefficient was over 0.998, and the calculated result was about the same. The experimental results showed that cobalt boroacylate possessed the highest thermal stability, followed by cobalt decanoate, while cobalt stearate had the lowest thermal stability. This method was fast, accurate and efficient to determine the thermal stability of rubber additives.

Keywords: differential scanning calorimetry; cobalt salt adhesion promoter; thermal stability; activation energy



信息·资讯

东南亚聚合物需求量持续增长

近年来全球经济持续低迷,但是东南亚国家联盟(ASEAN)所受的影响较小。在需求下降、价格不稳、产能限制和劳动力短缺的背景下,东南亚聚合物市场仍以年均9%的速度增长。各种双边贸易倡议如东盟自由贸易协定(AFTA)、东盟-韩国自由贸易协定(AKFTA)、东盟-中国大陆贸易协定(ACFTA)以及美国-东盟扩大经济合作倡议(3E)大大增加了东盟投资机会,将于2015年成立的东盟经济共同体(AEC)无疑也会起促进作用。

目前,东南亚市场消费增长趋势乐观。新加坡、马来西亚、印度尼西亚、泰国和菲律宾经济状况和生产环境改善吸引了大量资金投入聚合物市场。据美国商业咨询机构弗罗斯特-沙利文公司统计,东南亚汽车和电器销售强劲,涡轮增压发动机和轻量级部件等有助于节能减排的产品需求量增大,拉动了工程聚合物需求量增长,到2018年东南亚聚合物市值有望达到32亿欧元,未来8年增幅将达到10%~15%。 朱永康