

N, N'-间苯基双马来酰亚胺对四丙氟橡胶热稳定性的影响

梁金招¹, 卢江荣¹, 郭勇全², 王玉峰¹, 韩飞雪¹

(1. 桂林电子科技大学, 广西 桂林 541004; 2. 国家橡胶及橡胶制品质量监督检验中心, 广西 桂林 541004)

摘要: 用N, N'-间苯基双马来酰亚胺(MPBM)作助交联剂、过氧化二异丙苯作硫化剂制备四丙氟橡胶胶料, 用热重法研究MPBM对四丙氟橡胶胶料热稳定性的影响。结果表明: 与未添加MPBM的胶料相比, 添加MPBM胶料的热分解温度提高, 热分解表观活化能(E)增大; 随着MPBM用量增大, 胶料的热分解温度增幅减小或热分解温度趋于稳定, 热分解表观活化能先增大后减小; MPBM能提高胶料的热稳定性, 当MPBM用量为10份时, 胶料热稳定性最好。

关键词: 四丙氟橡胶; N, N'-间苯基双马来酰亚胺; 助交联剂; 热稳定性; 热分解温度; 热分解表观活化能

四丙氟橡胶是四氟乙烯和丙烯的交替共聚物, 在过氧化物自由基的作用下可交联形成完整的网状结构^[1-3], 具有优异的耐热性能和化学稳定性, 广泛应用于石油、化工、食品、纺织等领域^[4-5]。

N, N'-间苯基双马来酰亚胺(MPBM)可作为过氧化物硫化体系助交联剂提高四丙氟橡胶胶料的交联速度和交联密度, 且在硫化过程中MPBM可发生自聚, 形成的树脂微区对胶料有补强作用^[6-7], 但鲜有MPBM对四丙氟橡胶热稳定性影响的研究报道。

本工作以MPBM作四丙氟橡胶的助交联剂、过氧化二异丙苯(DCP)作硫化剂, 采用机械共混方法制备四丙氟橡胶胶料, 研究MPBM用量对四丙氟橡胶胶料热稳定性的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

四丙氟橡胶, 牌号FE2701, 上海三爱富新材料股份有限公司产品; 过氧化二异丙苯(DCP), 国药集团化学试剂有限公司产品; MPBM, 台州市黄岩东海化工有限公司产品。

1.2 配方

四丙氟橡胶, 100; DCP, 2; MPBM, 变量。

1.3 主要设备和仪器

XK160型两辊开炼机, 上海橡胶机械厂产品; 250 kN平板硫化机, 无锡市吉象橡塑机械有限公司产品; STA449F3型热重/差热(TG/DSC)分析仪, 德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

在开炼机上加入四丙氟橡胶, 包辊后依次加入MPBM和DCP, 混炼均匀后薄通、打三角包4次, 下片。停放后进行2段硫化, 一段硫化条件155 °C × 30 min, 二段硫化条件230 °C × 2 h。

1.5 热稳定性测试

用TG/DSC分析仪测试四丙氟橡胶胶料的TG曲线, 用积分法即Flynn-Wall-Ozawa法^[8]计算其分解活化能(表征其热稳定性)。测试条件为: 氮气流速, 40 mL · min⁻¹; 温度, 室温~700 °C; 升温速率(β), 5~30 °C · min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 MPBM用量对胶料热分解温度的影响

在氮气气氛中, 将MPBM从室温加热至700 °C,

β 为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, MPBM的TG曲线见图1。

从图1可以看出: MPBM的初始分解温度(T_0)为

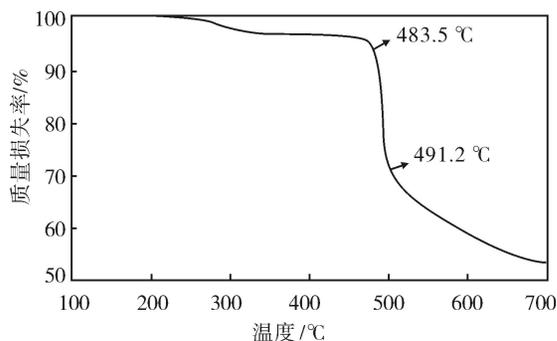


图1 MPBM的TG曲线

483.5 $^\circ\text{C}$, 最大质量损失速率对应的分解温度(T_p)为491.2 $^\circ\text{C}$ 。

相同升温条件下, 四丙氟橡胶胶料不同质量损失率(α)时的分解温度(T)如表1所示。

从表1可以看出: 与未添加MPBM的胶料相比, 添加MPBM的胶料 T_0 , T 和 T_p 均较高; 随着MPBM用量增大, T 增幅减小或趋于稳定。这是由于在硫化过程中MPBM五元杂环中的顺式双键打开, 与四丙氟橡胶发生交联, 当MPBM超过一定用量时, MPBM发生均聚的树脂化反应, 形成链端带活性双键的MPBM自聚微区, 可继续与四丙氟橡胶

表1 四丙氟橡胶胶料不同 α 时的 T

MPBM用量/份	$T_0/^\circ\text{C}$	$T/^\circ\text{C}$						$T_p/^\circ\text{C}$
		$\alpha=10\%$	$\alpha=15\%$	$\alpha=20\%$	$\alpha=25\%$	$\alpha=50\%$	$\alpha=70\%$	
0	464.8	447.2	459	468	474.4	495.1	507.4	501.3
5	472.1	453.4	467.1	475.7	481.5	500.4	512.4	506.0
10	478.2	450.9	467.6	478.3	485.8	505.5	517.6	510.5
20	478.0	451.5	466.5	477.6	485.7	507.4	520.2	514.0

交联, 从而在胶料硫化交联网络中引入MPBM桥键, 增大胶料的交联密度, 提高胶料的分解温度, 同时MPBM自聚物的热稳定性好, T_0 为486.3 $^\circ\text{C}$, 高于四丙氟橡胶的 T_0 (464.8 $^\circ\text{C}$), 也使胶料热稳定性提高; 但MPBM的 T_p 为494.2 $^\circ\text{C}$, 比四丙氟橡胶的 T_p (501.3 $^\circ\text{C}$)低, 所以当温度高于MPBM的 T_0 后, MPBM的分解速度加快, 部分抵消由于胶料交联程度提高和MPBM自聚微区增强而提高的热稳定性, 使胶料的 T 增幅减小或趋于稳定。

2.2 MPBM用量对胶料热分解表观活化能(E)的影响

E 可以表征材料的热稳定性, E 越大, 材料的热稳定性越好。采用Flynn-Wall-Ozawa法绘制不同 β 下的TG曲线, 采集不同 α 时的热分解温度, 计算得出 E ^[8]。

$$\lg\beta = \lg \frac{AE}{RF(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (1)$$

式中, A 为分解反应转换率; R 为热力学常数,

$8.314\text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$; $F(\alpha)$ 为 α 的函数。

在不同 β 下, 选择相同的 α 时, $F(\alpha)$ 是恒定值, 故可以得到以下公式。

$$\lg\beta = -0.4567 \frac{E}{RT} + C \quad (2)$$

式中, C 为常数。

通过 $\lg\beta$ 对 $(1/T)$ 作图, 拟合直线的斜率 K (见图2), 可以得到以下公式。

$$E = K \times \frac{R}{0.4567} \quad (3)$$

通过式(3)可以计算得到 E 。

四丙氟橡胶胶料不同 α 时的 E 见表2。

从图2和表2可以看出: 在不同 α 下, 与未添加MPBM的胶料相比, 添加MPBM的胶料 E 较大, r 均大于0.97; 特别是在 α 较小时, E 增幅较大, 这说明添加MPBM的胶料热分解变得更困难, 热稳定性提高, 故MPBM能提高四丙氟橡胶的热稳定性, 这与表1中胶料的分解温度分析结果一致。随着MPBM用量增大, 胶料的 E 提高; 在MPBM用量为10份

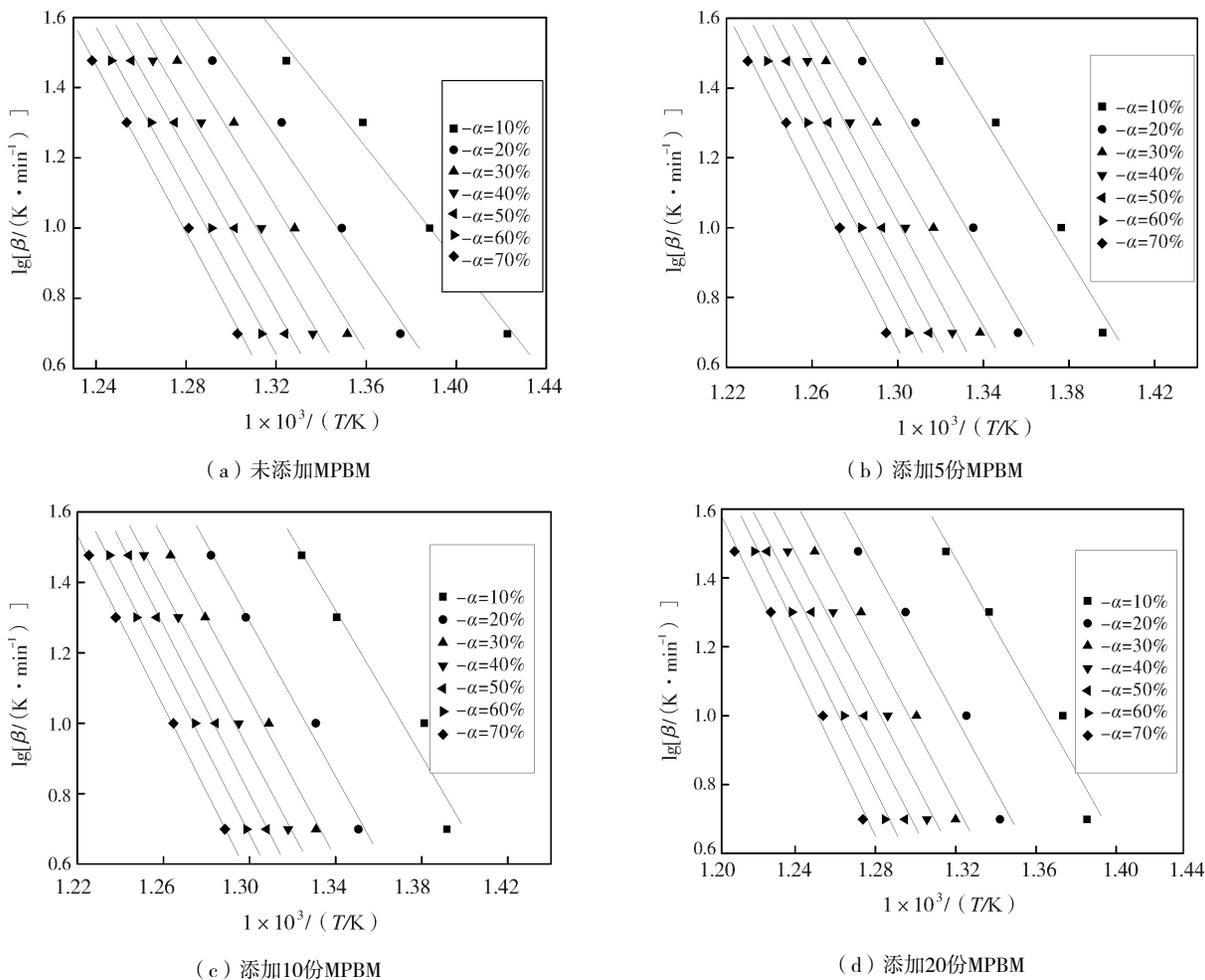


图2 四丙氟橡胶胶料的lgβ-(1/T) 曲线

表2 四丙氟橡胶胶料不同α时的E

α/%	0份MPBM		5份MPBM		10份MPBM		20份MPBM	
	E/(kJ·mol ⁻¹)	r						
10	147.73	0.99195	183.09	0.98641	188.58	0.97299	187.34	0.97598
20	171.97	0.98793	194.61	0.98984	200.54	0.99470	195.24	0.98510
30	188.90	0.99219	197.79	0.99218	206.16	0.99785	200.46	0.99014
40	200.43	0.99562	210.02	0.99631	209.52	0.99887	203.19	0.99085
50	207.49	0.99720	214.10	0.99683	218.03	0.99934	206.05	0.99229
60	212.02	0.99808	216.25	0.99720	219.10	0.99937	217.11	0.99593
70	217.03	0.99858	219.59	0.99766	220.97	0.99942	220.64	0.99609
平均值	192.22		205.06		208.99		204.29	

注: r为线性相关系数。

时, E达到最大; MPBM用量继续增大, E降低。这是由于MPBM用量大于10份时, 胶料中的MPBM自

聚微区的数量增多, 当温度高于MPBM自聚物的T₀时, MPBM自聚物开始分解, 且分解速度比四丙氟

橡胶更快,故胶料的 E 下降。

3 结论

(1) 与未添加MPBM的四丙氟橡胶胶料相比,添加MPBM的四丙氟橡胶胶料的 T 提高;随着MPBM用量增大,胶料的 T 增幅减小或趋于稳定。

(2) 与未添加MPBM的四丙氟橡胶胶料相比,添加MPBM四丙氟橡胶的胶料 E 较大,随着MPBM用量增大,胶料的 E 先增大后减小。

(3) MPBM能提高四丙氟橡胶胶料的热稳定性,当MPBM用量为10份时,胶料的 E 最大,胶料热稳定性最佳。

参考文献:

- [1] 钱丽丽,黄承亚. 氟橡胶硫化体系的改进及应用[J]. 合成材料老化与应用, 2008, 37(1): 45-50.
- [2] 付铁柱,蔡怀勋,汪星平. 氟橡胶及硫化机理概述[J]. 化工生产与技术, 2011, 18(5): 1-5.
- [3] 周蓬,王迪珍,罗东山,等. MPBM在EPDM过氧化物硫化体系中的作用机理研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(5): 83-86.
- [4] 梁中华,周丽玲,谢宝华,等. 氟橡胶双酚AF/BPP硫化体系硫化特性的研究[J]. 弹性体, 2005, 15(4): 52-54.
- [5] 缪育健,缪绍光. 双马来酰亚胺(PDM)在橡胶中的应用初探[J]. 特种橡胶制品, 2004, 25(4): 17-20.
- [6] Li Yingliang, Han Feixue, Wang Yufeng, et al. Effect of MPBM on Crosslinking Reaction of Tetrafluoroethylene-Propylene Copolymer/DCP[J]. Advanced Materials Research, 2013, 798: 107-111.
- [7] Lu Jiangrong, Wang Yufeng, Yan Puxuan, et al. Effect of MPBM on Crosslinking Density and Mechanical Properties of Tetrafluoroethylene-Propylene Copolymer[J]. Advanced Materials Research, 2014, 882: 897-900.
- [8] ISO 11358-2-2005, Plastics-Thermogravimetry (TG) of Polymers-Part 2 Determination of Activation Energy[S].

Influence of N, N'-m-Phenylene Bismaleimide on the Thermal Stability of Fluororubber

Liang Jinzhao¹, Lu Jiangrong¹, Guo Yongquan², Wang Yufeng¹, Han Feixue¹

(1. Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China; 2. National Rubber and Rubber Products Quality Supervision and Inspection Center, Guilin 541004, China)

Abstract: The fluororubber based on copolymer of tetrafluoroethylene and propylene was cured by curing agent dicumyl peroxide and auxiliary crosslinking agent N, N'-m-phenyl bismaleimide (MPBM), and the thermal stability of the vulcanizate was studied by thermalgravimetric analysis method. The experimental results showed that, with MPBM, the thermal decomposition temperature and activation energy of the fluororubber vulcanizate increased. With the increase of MPBM amount, the increase of the decomposition temperature slowed down and it approached a plateau value; meanwhile, the activation energy increased at first and then decreased. The optimum addition level of MPBM was 10 phr.

Keywords: fluororubber; N, N'-m-phenylene bismaleimide; auxiliary crosslinking agent; thermal stability; thermal decomposition temperature; activation energy

欢迎参加第九期全国轮胎配方设计技术高级培训班(2014年10月 北京)