

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

## 氟橡胶/改性乙丙橡胶并用胶的热稳定性

王亚明 刘 岚\* 罗远芳 贾德民

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510641)

**摘要:** 采用热分析技术考察了氟橡胶及氟橡胶(FPM)/改性乙丙橡胶(MEPDM)并用胶在氮气中的热稳定性, 通过微分法与积分法两种动力学方法计算出了 FPM 及 FPM/MEPDM 并用胶的热分解活化能  $E$  和指前因子  $A$ . 结果表明, 并用胶的热分解温度稍高于纯的氟橡胶, 但热分解活化能略低于氟橡胶, FPM、FPM/MEPDM(5%)和 FPM/MEPDM(10%)的热分解活化能分别为 251.74、244.98 和 219.60  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 热分解反应级数  $n$  均为 0.95. 随着失重百分率的增大, 热分解活化能增大.

**关键词:** 氟橡胶; 并用胶; 热稳定性 动力学

**中图分类号:** O642; TB383

## Thermal Stability of Fluoroelastomer/MEPDM Blends

WANG Ya-Ming LIU Lan\* LUO Yuan-Fang JIA De-Min

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China)

**Abstract:** The thermal degradation behaviors of fluoroelastomer and the blends of fluoroelastomer/MEPDM were investigated by thermogravimetry (TG) and derivative thermogravimetry (DTG). The kinetic parameters were evaluated by differential method and integral method. The results showed that the fluoroelastomer/MEPDM blends had higher thermal degradation temperature, but smaller apparent activation energy  $E$  than FPM, the  $E$  values were 251.74, 244.98, and 219.60  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  for FPM, FPM/MEPDM(5%), and FPM/MEPDM(10%), respectively. The thermal decomposition reaction order was 0.95 for both FPM and FPM/MEPDM blends. The thermal decomposition apparent activation energy  $E$  increased with increasing mass fraction loss  $\alpha$ . The TG and DTG results suggested that the FPM/MEPDM blends had excellent thermal stability. The kinetic data indicated that the FPM/MEPDM blends decomposed easily than FPM after onset degradation temperature.

**Key Words:** Fluoroelastomer; Rubber blends; Thermal stability; Kinetics

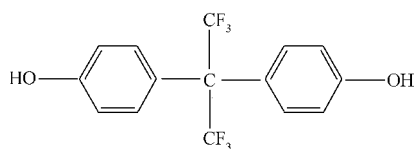
氟橡胶是指主链或侧链的碳原子上含有氟原子的一类合成高弹体。这种新型高分子材料具有耐热、耐油、耐溶剂、耐强氧化剂等特性<sup>[1,2]</sup>, 具有良好的物理机械性能, 广泛应用于国防、军工、航天航空、汽车、石油化工等其它橡胶无法使用的领域<sup>[3-5]</sup>. 然而, 分子中含有强极性氟原子的结构特点也给氟橡胶带来了加工工艺性能差, 弹性与耐低温性能差<sup>[6]</sup>等缺陷, 其中耐低温性能差是氟橡胶存在的主要缺陷.

为解决这一问题, 国内外科技工作者进行了大量的研究, 目前关于氟橡胶耐低温性能的改善方法主要有化学法与橡胶并用法<sup>[7-10]</sup>. 橡胶并用改性法具有工艺简单、成本低廉、易于推广等优点, 是开发高分子材料新品种的重要途径. 但氟橡胶自身的结构特点使其与其它橡胶的并用变得困难, 并用后通常会造氟橡胶耐高温、耐油等特性的降低, 以致目前关于氟橡胶并用胶的研究并不广泛.

三元乙丙橡胶(EPDM)与其它二烯类橡胶相比

Received: January 17, 2008; Revised: February 19, 2008; Published on Web: March 17, 2008.

\*Corresponding author. Email: psliulan@scut.edu.cn; Tel: +8620-87110272



Scheme 1 Structure of bisphenol AF

不仅有优异的耐热、耐氧、耐臭氧、耐气候以及耐老化性能<sup>[1]</sup>,而且具有良好的耐化学品、电绝缘性和低温性能.将 EPDM 与氟橡胶并用理论上可以改善氟橡胶的耐低温性能,同时使其耐高温性能得以保持.但将两者直接并用存在相容性差,难以共硫化等问题.因此,我们根据氟橡胶双酚 AF/鎘系硫化体系(双酚 AF 的结构式见 Scheme 1) 的硫化机理在 EPDM 的分子链上引入可与氟橡胶分子链上的 F 原子发生亲核取代反应的酚羟基 (MEPDM 的结构式见 Scheme 2),制备出了耐高低温性能优良的 FPM/MEPDM 并用胶<sup>[12]</sup>.本文主要对并用胶的热稳定性进行研究.

## 1 实验

### 1.1 实验原料

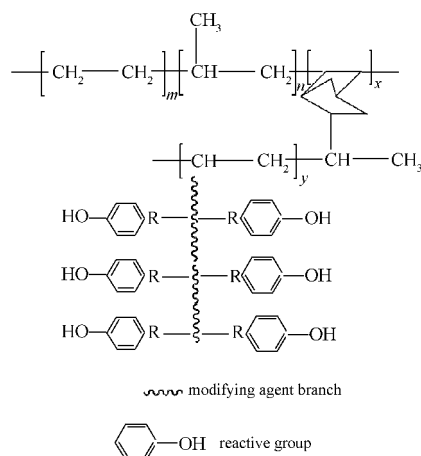
氟橡胶(FPM): 牌号 FPM2603, 氟质量分数大于 0.53, 四川晨光化工研究院; 改性三元乙丙橡胶 (EPDM): 自制; 苄基三苯基氯化磷(BPP), 双酚 AF, 美国杜邦公司产; 超细白炭黑,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 高活性  $\text{MgO}$ , 羟基硅油等均为市售工业级产品.

### 1.2 样品制备

FPM/MEPDM 并用胶的制备: 用  $\phi 160$  双辊开炼机制备混炼胶, 滚筒速比为 1:1.42. 加料顺序为, FPM $\rightarrow$ MEPDM $\rightarrow$  $\text{MgO}$  $\rightarrow$  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  $\rightarrow$ 羟基硅油 $\rightarrow$ 超细白炭黑 $\rightarrow$ BPP, 薄通 10 次, 打三角包, 下片. 一段硫化用液压平板硫化机硫化, 硫化工艺为温度 170  $^{\circ}\text{C}$ , 压力 15 MPa, 硫化时间为 10 min; 二段硫化在烘箱中进行, 硫化条件为 200  $^{\circ}\text{C}$ , 4 h. FPM/MEPDM 并用胶的基本配方为, FPM 100 g,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  6 g,  $\text{MgO}$  3 g, BPP 0.4 g, 白炭黑 14.5 g, 羟基硅油 2 g, MEPDM 为变量(0、5 或 7.5 g), 当 MEPDM 用量为 0 时添加 2 g 的双酚 AF.

### 1.3 热重分析

FPM/MEPDM 并用胶的热重分析(TG)在 NETZSCH 209 型热分析仪(德国耐驰公司)进行, 升温范围: 室温 $\sim$ 900  $^{\circ}\text{C}$ , 升温速率分别为 5、10、20、30  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ , 气氛为氮气, 流量 80  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . 试样为固体颗粒, 样品量约为 10 mg, 放于坩锅中.



Scheme 2 Structure of MEPDM

## 2 结果与讨论

### 2.1 MEPDM 的用量对并用胶热稳定性的影响

将含不同量 MEPDM 的并用胶在热重分析仪上分别以 5、10、20、30  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率进行升温, 测得并用胶 20  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  升温速率时的 TG-DTG 曲线如图 1 所示, 5、10、30  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  升温速率时的 TG-DTG 曲线与图 1 类似. 从图中可以看出, 不同升温速率下含不同量 MEPDM 的并用胶都只有一个热失重台阶. 表 1 列出 FPM 及不同组成 FPM/MEPDM 并用胶在不同失重率时的热失重温度. 从表 1 可以看出并用胶(包括含 5% 和 7.5% MEPDM(相对于 FPM 的含量))的初始热失重温度, 5%、10%、15%、20% 失重温度和最大热失重率温度均略高于纯的 FPM. 随着升温速率的提高, 并用胶和纯 FPM 的热分解温度向高温移动(图 1 和表 1). 一般认为高分子

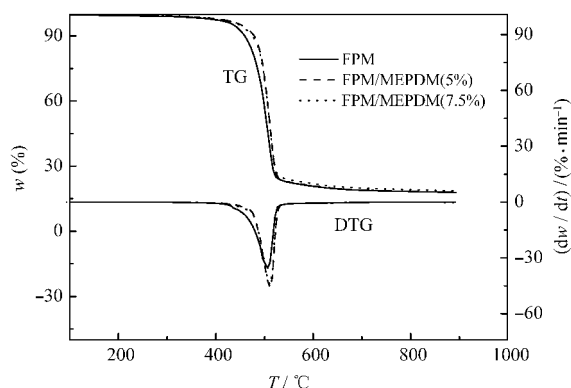


图 1 FPM 及 FPM/MEPDM 并用胶在氮气中 20  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  下的 TG-DTG 曲线

Fig.1 TG-DTG plots for FPM and FPM/MEPDM blends in nitrogen at 20  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$

5%, 7.5% denote the values of  $m_{\text{MEPDM}}/m_{\text{FPM}}$ .

表 1 FPM 及 FPM/MEPDM 并用胶的热失重温度  
Table 1 Thermal characteristics of FPM and FPM/MEPDM blends

Content of MEPDM (%)	$\beta/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	$T_0/^\circ\text{C}$	Mass loss (%)				$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	
			5	10	15	20		
0	5	452.6	416.5	437.4	448.1	455.7	482.5	
	10	463.2	427.8	448.5	460.0	467.9	495.1	
	20	476.1	437.4	459.2	471.3	479.5	507.5	
	30	482.3	447.1	468.3	480.0	488.0	516.4	
5	5	461.3	422.2	451.2	459.8	465.1	485.7	
	10	477.0	442.3	467.3	475.6	481.0	497.5	
	20	488.7	452.5	479.0	488.2	493.6	511.9	
7.5	5	459.7	421.0	448.6	458.8	463.3	481.7	
	10	475.5	436.2	462.2	473.5	479.4	499.1	
	20	487.6	448.8	475.1	486.7	492.8	512.5	
		30	494.7	456.7	483.4	495.0	500.6	520.0

$T_0$ : onset degradation temperature;  $T_{\text{max}}$ : DTG peak temperature

链的运动与温度有关, 升高温度使分子链段的运动加剧, 直至发生链段的断裂. 而高分子链段的种类与结构不同, 其运动的难易程度也不同, 发生断裂的温度也不相同; 同一种高分子链段, 当提高升温速率时, 分子链段运动的松弛时间滞后于实验观察时间, 表现为失重温度向高温推移. 由于分子链热运动与分解的活化能间接反应了分子链松弛与温度的关系<sup>[13]</sup>, 因此采用TG、DTG 热分析法可以分析氟橡胶及其并用胶的热分解动力学. 在热分解过程中 FPM 及其并用胶 FPM/MEPDM (5%) 及 FPM/MEPDM (7.5%), 在不同升温速率所对应的最大失重率温度范围分别为, 482.5–516.4 °C 及 485.7–520.2 °C 及 481.7–520.0 °C.

## 2.2 热分解动力学

### 2.2.1 微分法——Kissinger 法<sup>[4]</sup>

Kissinger 法是一种研究热分解行为的微分方法. 它也是由多条微商型热分析曲线的峰值温度  $T_p$  和升

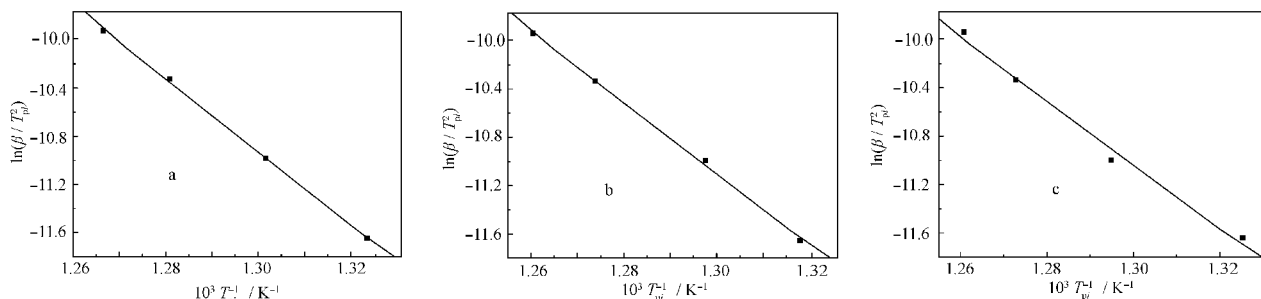


图 2 微分法计算 FPM 及 FPM/MEPDM 并用胶热分解活化能曲线

Fig.2 Thermal decomposition activation energy plots for FPM and FPM/MEPDM blends content of MEPDM (%): a) 0; b) 5; c) 7.5

表 2 微分法计算 FPM 及 FPM/MEPDM 并用胶的热分解活化能

Table 2 Apparent activation energy  $E$  and frequency factor  $A$  for FPM and FPM/MEPDM blends

	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\ln A$	$r$
FPM	251.74	31.84	-0.9995
FPM/MEPDM(5%)	244.98	30.59	-0.9992
FPM/MEPDM(7.5%)	219.60	26.57	-0.9958

$r$ : related coefficient

温速率  $\beta$  的关系求解动力学参数表观活化能<sup>[15,16]</sup>. 聚合物的热分解失重率( $\alpha$ )与温度( $T$ )的关系可以用式(1)表示:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E/RT} (1-\alpha)^n \quad (1)$$

式中,  $A$  是指前因子,  $E$  是热分解活化能,  $R$  是热力学常数. 两边微分, 即 Kissinger 方程为

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right) = \ln\frac{AR}{E} - \frac{E}{R} \frac{1}{T_{pi}} \quad [i=1,2,\dots,M] \quad (2)$$

由  $\ln(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2})$  对  $(\frac{1}{T_{pi}})$  作图(图 2), 便可得到一条直

线, 从直线斜率求  $E$ , 从截距求  $A$ . 计算结果如表 2 所示, 纯 FPM 的热分解活化能为 251.74  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 线性相关系数为 0.9995; 并用胶 FPM/MEPDM(5%) 的热分解活化能为 244.98  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 线性相关系数为 0.9992; 并用胶 FPM/MEPDM(7.5%) 的热分解活化能为 219.60  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 线性相关系数为 0.9958. 随着 MEPDM 含量的增多, 热分解活化能逐渐减小, 主要原因在于 MEPDM 分子的热分解活化能低于氟橡胶 FPM. 该结果与并用胶的热分解温度稍高于纯的 FPM 似乎有些矛盾, 其原因在于并用胶的交联结构与纯的氟橡胶不同, 并用胶中的氟橡胶分子链是被具有多个交联活性点的 MEPDM 大分子所交联, 热稳定性高于只有两个交联活性点的双酚 AF 交联的 FPM.

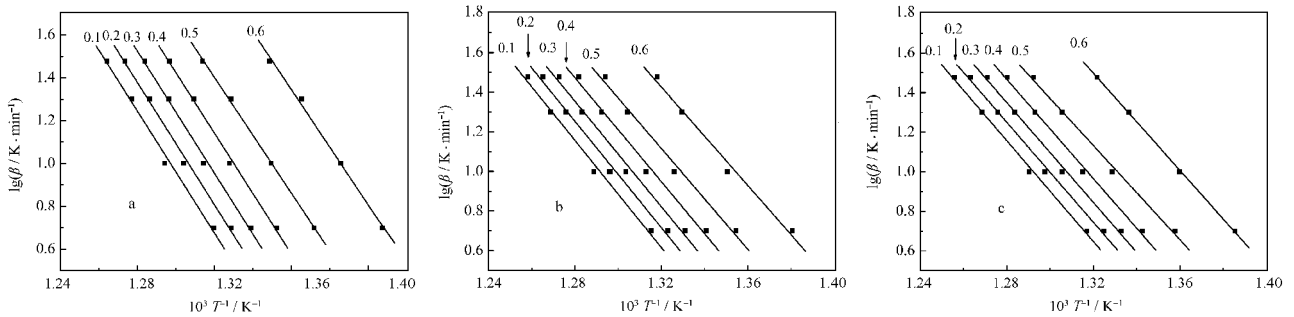


图3 FPM 及 FPM/MEPDM 并用胶等失重率曲线  
 Fig.3 Isoconversional plots for FPM and FPM/MEPDM blends  
 content of MEPDM (%): a) 0; b) 5; c) 7.5

2.2.2 积分法——Flynn-Wall-Ozawa 法<sup>[7]</sup>

Flynn-Wall-Ozawa 法是一种积分法, 它避开了反应机理函数的选择而直接求出  $E$  值. 与其他方法相比较, 它避免了因为反应机理函数的假设不同而可能带来的误差<sup>[16]</sup>. 因此往往可以用于检验假设反应机理函数的方法求出的活化能值, 这是此类方法的一个突出优点. 采用积分法即 Flynn-Wall-Ozawa 法同样可以算出氟橡胶及其并用胶的热分解活化能  $E$ <sup>[18,19]</sup>, 其计算公式为

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

式中,  $A$  是分解反应转化率,  $E$  是热分解活化能,  $R$  是热力学常数.

由于在不同  $\beta_i$  下, 选择相同  $\alpha$ , 则  $G(\alpha)$  是一个恒定值, 这样  $\lg\beta$  与  $1/T$  就成线性关系, 从斜率可求出  $E$  值. 实际计算中  $\alpha$  分别取 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6, 对每一个固定的  $\alpha$  值, 可以得到一组数据  $(\beta_i, T_i)$  ( $i=1, 2, \dots, L$ ), 代入方程(3)就可得到一组线性方程(图 3), 从而算出不同失重率时的热分解活化能, 如表 3 所示. 从表 3 可以看到, 随着失重率的增加, 氟橡胶与并用胶的热分解活化能逐渐增大, 说明随着失重率的增加, FPM 与 FPM/MEPDM 的分解变得

表 3 FPM 及 FPM/MEPDM 并用胶不同失重率( $\alpha$ )的热分解活化能

Table 3 Apparent activation energy  $E$  as function of fractional mass loss ( $\alpha$ )

$\alpha$	FPM		FPM/MEPDM(5%)		FPM/MEPDM(7.5%)	
	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$r$	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$r$	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$r$
0.1	245.31	0.9981	226.24	0.9948	223.43	0.9998
0.2	245.96	0.9995	231.77	0.9953	216.65	0.9981
0.3	256.63	0.9982	238.82	0.9956	228.14	0.9958
0.4	259.00	0.9978	242.13	0.9958	229.48	0.9983
0.5	259.40	0.9976	244.45	0.9965	229.83	0.9982
0.6	258.77	0.9966	246.47	0.9963	231.89	0.9986

困难, 热分解活化能  $E$  与失重率  $\alpha$  的关系曲线如图 4 所示. 在不同的热分解深度范围, 氟橡胶 FPM 的热分解活化能范围为 245.31–258.77  $kJ \cdot mol^{-1}$ , FPM/MEPDM(5%)的热分解活化能为 226.24–246.47  $kJ \cdot mol^{-1}$ , FPM/MEPDM(7.5%)为 223.43–231.89  $kJ \cdot mol^{-1}$ . Flynn-Wall-Ozawa 法所得的线性相关系数均大于 0.99, 并且可以对不同失重率的活化能进行精确计算, 所得的热分解活化能较为准确. 积分法即 Flynn-Wall-Ozawa 法与微分法也即 Kissinger 法所得的活化能相近, 说明通过这两种方法所得到的关于氟橡胶及其并用胶的热分解活化能较为准确可信.

2.2.3 反应级数  $n$  的计算

氟橡胶及其并用胶的热分解反应级数( $n$ )可由(4)式所示的 Crane 方程<sup>[13,20,21]</sup>求得:

$$\frac{d \ln \beta}{d(1/T_{pi})} = -\frac{E}{nR} - 2T_{pi} \quad (4)$$

以  $\ln\beta$  对  $1/T_{pi}$  作图, 可得一条直线, 将活化能  $E$ 、 $T_{pi}$  代入即可求出反应级数  $n$ , 计算结果见表 4. 可以看

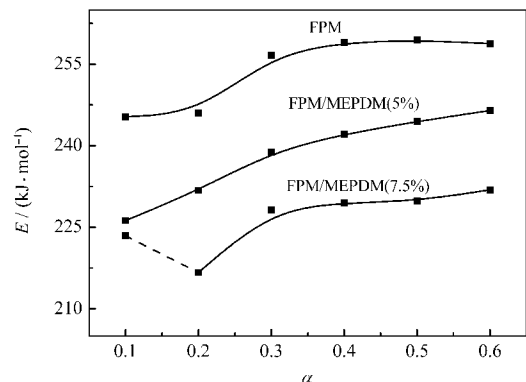


图 4 热分解活化能与热失重率的关系曲线  
 Fig.4 Plots of apparent activation energy  $E$  vs fractional mass loss

表 4 FPM 及 FPM/MEPDM 并用胶的热分解反应级数  
Table 4 Thermal decomposition reaction order of FPM and FPM/MEPDM blends

Method		$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$n$	$r$
Kissinger	FPM	251.74	0.951	-0.9996
	FPM/MEPDM(5%)	244.98	0.950	-0.9993
	FPM/MEPDM(7.5%)	219.60	0.945	-0.9963
Flynn-Wall-Ozawa	FPM	251.60	0.951	-0.9996
	FPM/MEPDM(5%)	245.23	0.951	-0.9993
	FPM/MEPDM(7.5%)	221.05	0.951	-0.9963

出通过微分法与积分法求得的反应级数  $n$  均在 0.95 左右, 线性相关系数为 0.99 以上, 说明氟橡胶及其并用胶的热分解反应, 接近一级反应。

### 3 结论

采用 TG-DTG 测定了不同升温速率下氟橡胶及 FPM/MEPDM 并用胶的热分解过程, 发现 FPM/MEPDM 并用胶的热分解温度高于纯的氟橡胶. 不同升温速率的分解反应只有一个失重台阶, 在升温速率分别为 5、10、20 和 30  $K \cdot min^{-1}$  时最大失重率所对应的分解温度分别为, FPM: 482.5、495.1、507.5 和 516.4  $^{\circ}C$ ; FPM/MEPDM(5%): 485.7、497.5、511.9 和 520.2  $^{\circ}C$ ; FPM/MEPDM(10%): 481.7、499.1、512.5 和 520.0  $^{\circ}C$ .

分别采用微分法与积分法计算出了氟橡胶及 FPM/MEPDM 并用胶的热分解活化能, 两种方法计算出的结果极为相近, 分别为, FPM: 251.74  $kJ \cdot mol^{-1}$ ; FPM/MEPDM(5%): 244.98  $kJ \cdot mol^{-1}$ ; FPM/MEPDM(7.5%): 219.60  $kJ \cdot mol^{-1}$ . 利用 Ozawa 公式计算出了不同失重百分率时的热分解活化能, 其结果与微分法相符, 随着失重百分率的增大, 氟橡胶及 FPM/MEPDM 并用胶的热分解活化能呈增大趋势. 两种方法计算得出的热分解反应级数均为 0.95.

### References

1 Kader, M. A.; Bhowmick, A. K. *Journal of Applied Polymer*

- Science*, **2003**, *89*: 1442
- 2 Boutevin, B.; Caporiccio, G.; Guida-Pietrasanta, F.; Ratsimihety, A. *Journal of Fluorine Chemistry*, **2003**, *124*: 131
- 3 Ghosh, A.; De, S. K. *Rubber Chemistry and Technology*, **2004**, *77*: 856
- 4 Mitra, S.; Ghanbari-Siahkalia, A.; Kingshott, P.; Almdal, K.; Rehmeier, H. K.; Christensen, A. G. *Polymer Degradation and Stability*, **2004**, *83*: 195
- 5 Améduri, B.; Boutevin, B.; Kostov, G. *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, *26*: 105
- 6 Hirano, K.; Suzuki, K.; Nakano, K. *Journal of Applied Polymer Science*, **2005**, *95*: 149
- 7 Kader, M. A.; Bhowmick, A. K. *Polymer Engineering and Science*, **2003**, *43*: 975
- 8 Bowers, S. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **2004**, *57*: 37
- 9 Ghosh, A.; Kumar, B.; Bhattacharya, A. K.; De, S. K. *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, *88*: 2377
- 10 Ghosh, A.; Naskar, A. K.; Khastgir, D.; De, S. K. *Polymer*, **2001**, *42*: 9849
- 11 Sirqueira, A. S.; Soares, B. G. *Macromol. Mater. Eng.*, **2007**, *292*: 62
- 12 Luo, Y. F.; Wang, Y. M.; Liu, L.; Jia, D. M. Branched poly-phenolhydroxy polymer and its preparation. Chinese patent, CN10027894. 8. 2008 [罗远芳, 王亚明, 刘 岚, 贾德民. 支化多酚羟基聚合物及其制备方法, 中国专利, CN10027894. 8. 2008]
- 13 Li, A. L.; Xiong, J. P.; Zuo, Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, *23*(10): 1622 [李爱玲, 熊金平, 左 禹. 物理化学学报, **2007**, *23*(10): 1622]
- 14 Kissinger, H. E. *Anal. Chem.*, **1957**, *29*: 1702
- 15 Hu, R. Z.; Shi, Q. Z. *Thermoanalysis kinetics*. 1st ed. Beijing: Science Press, 2001: 65-66 [胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学. 第一版. 北京: 科学出版社, 2001: 65-66]
- 16 Ding, C.; He, H.; Xue, F.; Guo, B. C.; Jia, D. M. *Acta Polymerica Sinica*, **2006**, *33*: 377 [丁 超, 何 慧, 薛 峰, 郭宝春, 贾德民. 高分子学报, **2006**, *33*: 377]
- 17 Coats, A. W.; Redfern, J. P. *Nature*, **1964**, *201*: 68
- 18 Flynn, J. H.; Wall, L. A. *J. Polym. Sci. B*, **1966**, *4*: 323
- 19 Ozawa, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1965**, *38*: 1881
- 20 Dan, R.; Constantin, N. C.; Constain, C.; Liliana, R. S. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2004**, *72*: 191
- 21 Park, J. W.; Oh, S. C.; Lee, H. P.; Kim, H. T.; Yoo, K. O. *Polymer Degradation and Stability*, **2000**, *67*: 535