

双马来酰亚胺在改进硅橡胶热稳定性中的作用*

周重光

(山东大学新材料研究所, 济南, 250100)

贝小来 周长忍

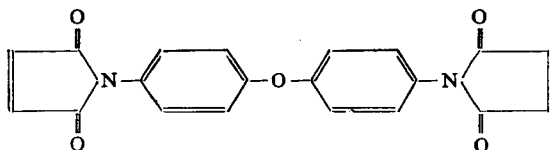
(山东大学化学系)

摘 要

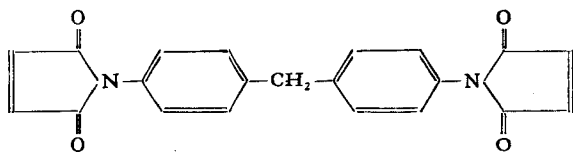
双马来酰亚胺能改进硅橡胶在空气或氧气中的热稳定性。热老化试验和热降解动力学分析表明, 其机理可能是双马来酰亚胺能优先与氧作用, 避免了硅橡胶链上侧甲基被氧化, 减轻了交联密度的提高, 从而提高了硅橡胶的热稳定性。

关键词 硅橡胶的热稳定性、双马来酰亚胺、热降解动力学分析

人们一直在为进一步提高硅橡胶的耐热性而努力。如用氧化铁作为热氧稳定剂, 或用硅氮化合物来改进耐热性^[1]。本文作者将双马来酰亚胺



(以下简称 M-I 单体)和



(以下简称 M-II 单体)引入甲基乙烯基硅橡胶中, 在过氧化物作用下, 使 M 单体中的双键和硅橡胶中的乙烯基交联, 获得了具有较好耐热性能的硫化硅橡胶^[2]。实验中所用的甲基乙烯基硅橡胶(分子量 78 万, 乙烯基含量 0.12%), SiO_2 (经八甲基环四硅氧烷处理)和八甲基环四硅氮烷均为工业品。M 单体按文献[3]方法合成。M-I 熔点 176—178℃, M-II 熔点 156—158℃, 与文献值相符。用于性能测试的硫化胶配方(质量份)为: 甲基乙烯基硅橡胶 100, 八甲基环四硅氧烷 8, SiO_2 45, M 单体分别为 0, 2 和 4, 2, 5-二甲基-2, 5-二叔丁基过氧化已烷 2。硫化条件: 一段为 140℃ × 20min, 二段为 200℃ × 4 h。

利用热重法 (TG), 并对之进行动力学分析, 求解动力学参数有助于进一步了解高聚合物的耐热性和裂解机理。我们用 P-E 公司的 TGS-2 热重分析仪在 N_2 和 O_2 下对样品作了分析。样品量 5mg, 程序升温, 速率为 10℃/min。

* 1989 年 7 月 16 日收到。

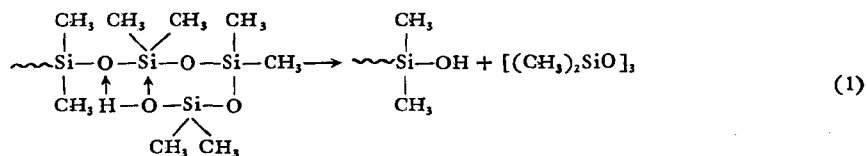
1. 热老化性能

加入不同份数M单体的硫化硅橡胶, 经过 300℃, 12 小时热空气老化后的性能列于表1.

表1 M 单体对热老化性能的影响

M单体种类		M-I		M-II		不加 M单体
份 数		4	2	4	2	
拉伸强度 (MPa)	老化前	6.4	6.2	6.1	6.6	6.2
	老化后	2.9	2.9	3.1	3.0	脆
撕裂强度 (KN/M)	老化前	16	20	14	17	15
	老化后	5	6	8	7	脆
伸长率 (%)	老化前	430	350	430	360	410
	老化后	145	185	170	165	脆
硬度 (邵尔A型, 度)	老化前	54	58	50	48	55
	老化后	60	62	53	50	87
失重率 (%)		9.1	8.7	7.1	7.2	13.8

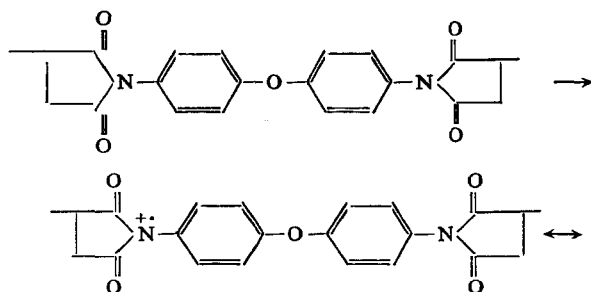
通常认为, 硅橡胶在高温热空气作用下, 破坏原因有两个。一是硅氧链上的有机侧基被氧化, 形成硅羟基, 并放出甲醛和甲酸^[4]。这些硅羟基间极易相互缩合, 引起交联密度增加, 至使硫化胶变硬变脆。二是大分子链上的硅羟基引起硅氧主链热重排降解。



这是连续降解过程, 可使聚合物分子量降低和引起严重失重。该反应不但可以在空气中进行, 也可以在惰性气体中进行。

从表中可以看出, 不加M单体的试样发硬变脆, 机械性能全部丧失。加M单体的硫化胶仍然很柔软, 并保持原有拉伸强度的一半左右。这说明M单体可以阻止侧甲基的氧化, 减轻交联密度的提高, 从而提高耐热性。但M单体对降低失重率作用不大, 似乎它不能有效的抑制主链的热重排降解。

文献[5]认为, 联苯二胺类化合物能很容易地氧化成相当稳定的, 高度离域的正离子自由基。据此, 双酰亚胺单元也可氧化成如下的离域正离子自由基



用量大,效果明显。用量相同时, M-I 的效果比 M-II 好一些。

改进 Freeman-Carroll 法^[6]对 TG 曲线进行动力学分析时,假设固体高聚物样品裂解后,除固体残余物外,全部生成气体逸出。则裂解失重速度可表示为

$$-\frac{d\omega}{dt} = k\omega^n \quad (4)$$

式中反应速度常数 $k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$, n 为反应级数。当升温速度 $\phi = \frac{dT}{dt}$ 时,对上式取对数可得到

$$\lg\left(-\frac{d\omega}{dT}\right) = n\lg\omega - \frac{E}{2.303RT} + \lg\frac{A}{\phi} \quad (5)$$

据此,对 TG 曲线进行处理。发现含 M 单体的样品,在氧气中,从室温到破坏,可划分成三个区域,其降解反应速度与 $1/T$ 均成直线关系,所以(5)式中 $n\lg\omega$ 为常数。因为 $\lg\omega$ 是变量,故 n 必为零。所以反应级数都是零。动力学曲线见图 4。

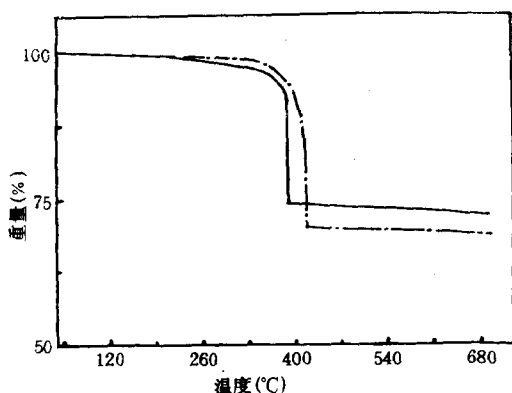


图 3 氧气中含不同 M 单体样品的 TG 曲线

——M-I 4份; - - - M-II 4份。

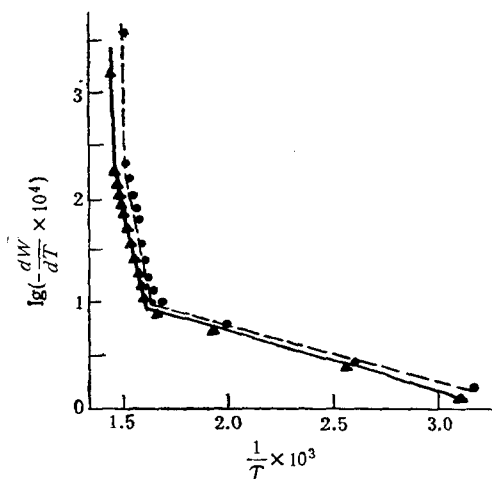


图 4 含 M-I 样品的降解动力学曲线 (M-II 时相似)

——4份; - - - 2份。

表 3 热裂解区域的温度范围(°C)

M 单体	M-I		M-II	
	4	2	4	2
第一区域	50—365	50—340	50—344	50—330
第二区域	365—406	340—384	344—384	330—370
第三区域	406—408.5	384—388	384—388	370—375

高聚物热裂解过程很复杂,反应机理很难确定,结合对 M 单体作用的分析,大概可以对三个区域作如下理解。

第一区域,失重很小,实际上高聚物未受破坏。

第二区域,双酰亚胺被氧化,形成离域正离子自由基,因此保护了聚硅氧烷。由动力学曲线求出的该区域的表观活化能如下: M-I 单体 4 份时 55.2(千卡/摩尔), 2 份时 54.8(千卡/摩尔), M-II 单体 4 份时 50.8(千卡/摩尔), 2 份时 52.6(千卡/摩尔)。

第三区域,双酰亚胺氧化殆尽,此时温度已远高于聚硅氧烷热裂解温度,故聚合物在瞬间即全部崩溃。

对氮气中的 TG 曲线的分析表明,降解反应速度与 $1/T$ 不成直线,反应级数不为零。

参 考 文 献

- [1] 谢泽民、王金亭、李其山,高分子学报,1989,1,46.
- [2] 周重光、贝小来、周长忍、徐文书、许荣民,合成橡胶工业,1990,1,17.
- [3] Arnold, H. W. and Searle, N. E., U. S., US Pat., 2, 462, 835, 1949.
- [4] 诺尔, W., 硅珩化学与工艺学(下册),科学出版社,1978.
- [5] 凯里, F. A 等,高等有机化学(A卷),人民教育出版社,1983.
- [6] 小泽丈夫,热分析(神戸博太郎编),讲谈社,1975.

THE EFFECT OF DIMALEIMIDES IN IMPROVING THERMAL STABILITY OF SILICONE RUBBER

ZHOU Chongguang

(Shandong University, Institute of New Materials, Jinan)

BEI Xiaolai and ZHOU Changren

(Shandong University, Department of Chemistry, Jinan)

ABSTRACT

Dimaleimides can improve the thermal stability of silicone rubber in air or oxygen. The results of heat ageing test and kinetic analysis of TG showed that the mechanism may be related to the precedent reaction of dimaleimides with oxygen. So the oxidation of methyl group and the increase of crosslinking density of silicone rubber could be avoided.

Key words Thermal stability of silicone rubber, Dimaleimides, Kinetic analysis of TG