

热重分析法研究橡胶耐热性能

李中选,彭莹,王忠,付蕾

(陕西理工学院 材料科学与工程学院,陕西 汉中 723003)

摘要:利用热重分析技术研究氯化丁基橡胶、丁基橡胶、硅橡胶和氯丁橡胶的耐热性能,考察硫化和添加阻燃剂对橡胶耐热性能的影响。结果表明,由于分子结构不同,不同橡胶的热分解机理及阻燃剂对其耐热性能的影响不同,硫化对各类橡胶耐热性能没有明显影响,添加阻燃剂后氯丁橡胶和氯化丁基橡胶的耐热性能明显提高。

关键词:热重分析;橡胶;耐热性能

中图分类号:TQ330.7;O655.1

文献标志码:B

文章编号:1000-890X(2014)05-0312-04

橡胶的耐热性能是其重要性能指标之一,优异的耐热性能可使橡胶拥有更广泛的用途。橡胶的耐热性能与其分子结构和胶料组分、温度、机械作用以及周围介质有密切关系;硫化体系、并用胶品种和含量以及炭黑、白炭黑等助剂的用量等都对橡胶的耐热性能有一定影响。橡胶耐热性能通常采用老化时间和温度来表征,但老化试验所需要的时间较长,使新材料的研究周期过长^[1-3]。近年来随着热重(TG)分析技术在高聚物领域的应用,用TG曲线表征橡胶的耐热性能,不仅节省时间,所需的样品量也非常少^[4-6]。

本工作对氯化丁基橡胶(CIIR)、丁基橡胶(IIR)、硅橡胶和氯丁橡胶(CR)进行TG测试,研究硫化条件和助剂对橡胶耐热性能的影响。

1 原材料

1.1 试样

CIIR和IIR,中国石化北京燕山石化公司产品;硅橡胶,牌号为110-2,数均相对分子质量66万,中昊晨光化工研究所产品;CR,山西合成橡胶有限公司产品;白炭黑、氧化镁、氧化锌、硬脂酸、氯化石蜡-70、三氧化二锑、氢氧化铝及促进剂、硫化剂、防老剂等助剂均为市售品。

1.2 试验设备和仪器

X(S)K-160型开炼机和QLB-50D型平板硫化机,江都市天源试验机械有限公司产品;CL-

2000E型无转子硫化仪,江都市昌隆试验机械厂产品;ZRY-2P型高温综合热分析仪,上海精科天美精密科学仪器有限公司产品。

1.3 基本配方

CIIR配方:CIIR 100,炭黑 50,氧化锌 3,氧化镁 2,硬脂酸 1,促进剂DM 2,促进剂TMTD 1。

IIR配方:IIR 100,炭黑 50,氧化锌 3,硬脂酸 1,硫黄 1.75,促进剂TMTD 1。

硅橡胶配方:硅橡胶 100,白炭黑 40,硫化剂BPO 0.35,邻苯二甲酸二正辛酯 2。

CR配方:CR 100,炭黑 29,氧化锌 5,氧化镁 4,硬脂酸 1,防老剂D 2,促进剂NA-22 0.5。

4种橡胶分别按基本配方进行混炼,然后依次加入阻燃剂氢氧化铝、三氧化二锑和氯化石蜡制得阻燃混炼胶。

1.4 性能测试

测试采用ZRY-2P型高温综合热分析仪,选用动态模式。试样均为块状,质量为5~10 mg,测试条件如下:温度 50~600℃,升温速率 20℃·min⁻¹,保护气体 氮气,气体流量 40 mL·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 CIIR

CIIR耐热性能优良,在高温长时间下的降解相对较低,其耐热性能除与橡胶本身因素有关外,

硫化体系和补强体系等也有一定影响。

CIIR 的 TG 曲线如图 1 所示。由图 1 可以看出:CIIR 混炼胶和未加阻燃剂硫化胶的热分解温度和质量损失率几乎一致;加阻燃剂硫化胶的起始分解温度明显提高, TG 曲线呈阶梯下降趋势,终止分解温度为 752 °C,远高于未加阻燃剂硫化胶的 425 °C,可见添加助剂可以显著提高 CIIR 的耐热性能。

添加阻燃剂的 CIIR 硫化胶的 TG 曲线在升温起始点到 a 点升温区段,质量损失较小,这是试

样中水分和杂质的挥发结果; a 点到 b 点阶段,橡胶分子链段开始断裂,同时伴随着小分子物质的产生,引起试样质量的损失率不断增大,质量损失 27%; b 点到 c 点阶段,则由于更大键能的化学键断裂使试样的质量损失 20%; c 点到 d 点阶段试样质量基本无损失; d 点到 e 点阶段的曲线变化可能由于助剂挥发产生了二氧化碳、二氧化氮和氮气等气体,导致试样质量损失 8%; e 点(725 °C)以后试样质量基本无损失。这是由于添加阻燃剂后使橡胶体系的热分解变得更为复杂,无机填料的添加减小了体系可燃有机物质的浓度,氢氧化铝等添加剂分解时具有吸热效应,氢氧化铝在 250 °C 左右开始脱水,吸热,抑制聚合物升温。分解生成的水蒸气也可以有效地吸收热量,并降低反应自由基的浓度,氢氧化铝最终在聚合物表面生成的三氧化二铝可以阻止反应自由基的相互接触,从而使整个聚合物体系的耐热性能提高。因此,补强和填充等助剂及阻燃剂等均可在一定程度上改善 CIIR 的耐热性能。

2.2 IIR

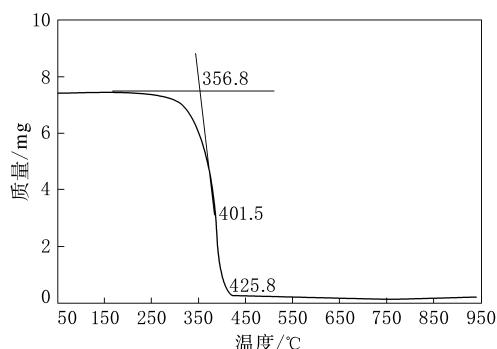
IIR 大分子链通过活性氯原子取代可以得到 CIIR,两者在分子结构上只有取代基氯原子的差异,因此耐热性能有一定的相同性。

IIR 的 TG 曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出:与 CIIR 相比,无论是起始分解温度还是终止分解温度及热质量损失以及最大分解速度温度,两种橡胶都相差不大;但添加阻燃剂 IIR 硫化胶与添加阻燃剂 CIIR 硫化胶不同,其耐热性能没有改善,仅仅是最大分解速率温度提高了 20 °C。分析原因可能是由于 IIR 的分子结构决定了其与助剂之间作用相对较弱。首先 IIR 主链上侧甲基密集,每隔一个碳原子就有两个侧甲基,并且侧甲基的体积也大于主链上亚甲基等基团的体积;另外,IIR 的不饱和度很低,主链上间隔 78~331 个碳原子才有一个双键,从而使链烷烃的特征表现突出,因此 IIR 的化学性质十分稳定,添加助剂等对其耐热性能的改变不大。

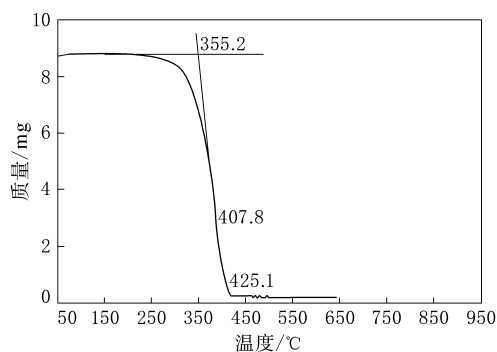
2.3 硅橡胶

硅橡胶的耐高、低温性能极为优良,其制品可在 -50~+250 °C 下长期工作。

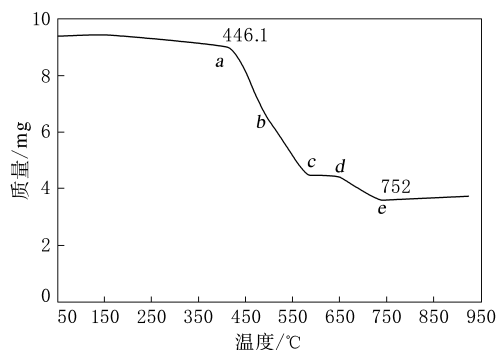
硅橡胶的 TG 曲线如图 3 所示。由图 3 可以看



(a) CIIR 混炼胶

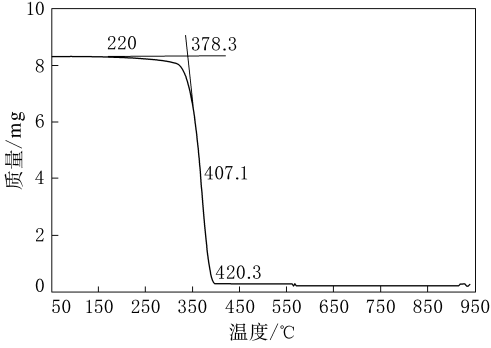


(b) CIIR 硫化胶

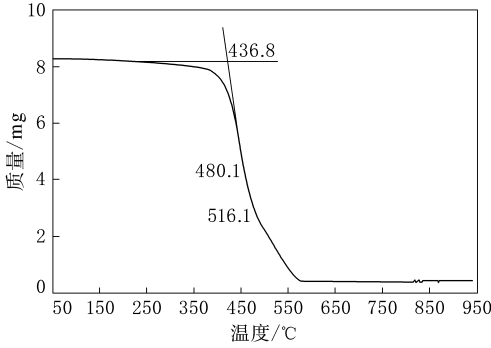


(c) 添加阻燃剂的 CIIR 硫化胶

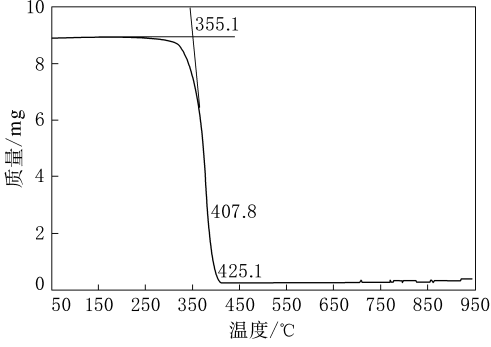
图 1 CIIR 的 TG 曲线



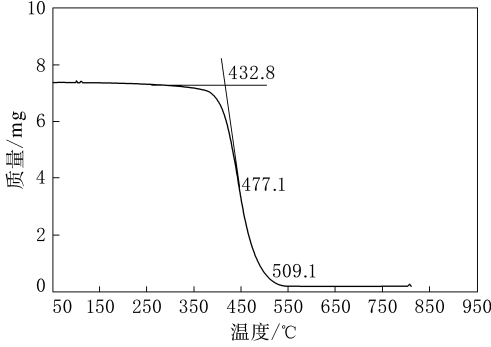
(a) IIR 混炼胶



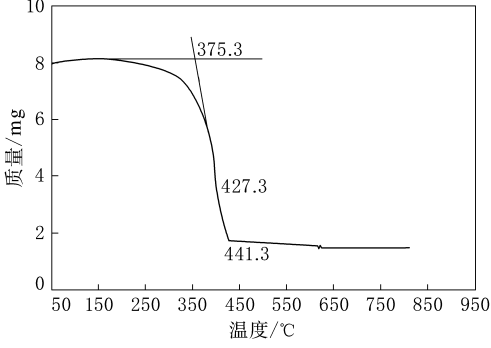
(a) 硅橡胶混炼胶



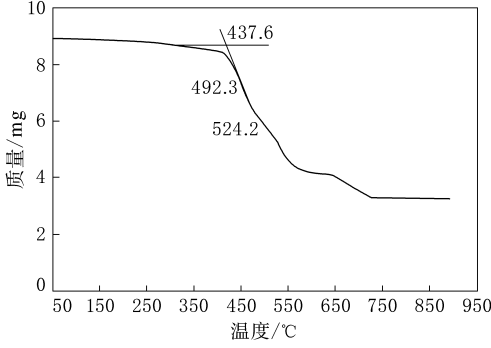
(b) IIR 硫化胶



(b) 硅橡胶硫化胶



(c) 添加阻燃剂的 IIR 硫化胶



(c) 添加阻燃剂的硅橡胶硫化胶

图 2 IIR 的 TG 曲线

图 3 硅橡胶的 TG 曲线

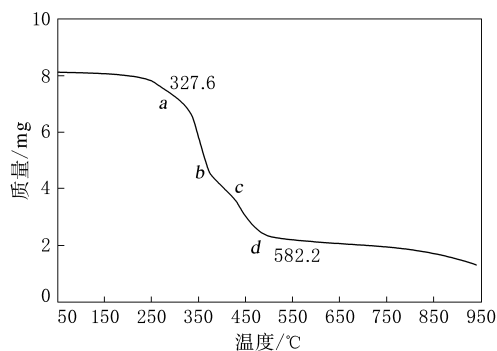
出:硅橡胶的起始分解温度有所不同,由于硅橡胶中含结晶水,达到起始分解温度后由于结晶水的缺失,引起硅橡胶试样的质量损失率不断增大,图 3(a)~(c)中起始分解温度之后都首先出现此阶段。

另外,在图 3(a)出现 2 个峰,图 3(b)出现 1 个峰,图 3(c)出现 3 个峰,表明原硅橡胶中可能含有杂质,其中添加阻燃剂的硅橡胶硫化胶因为杂质和助剂随温度上升分解而出现了 3 个峰。硫化并没有提高硅橡胶的耐热性能,添加阻燃剂后

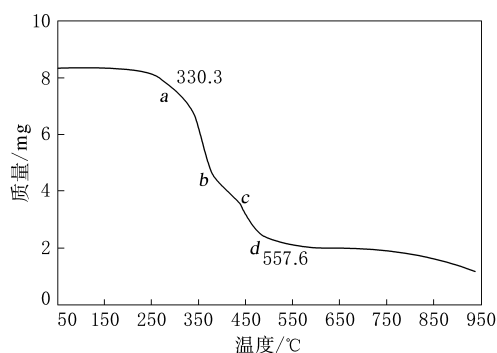
终止分解温度有所提高,耐热性能有所改善。这是由于硅橡胶的主要填料白炭黑使橡胶中的硅氧烷分子的热运动受到阻滞,且白炭黑的添加使空气在聚硅氧烷中的扩散也不断减弱,宏观上便表现为硅橡胶的耐热性能得到改善。

2.4 CR

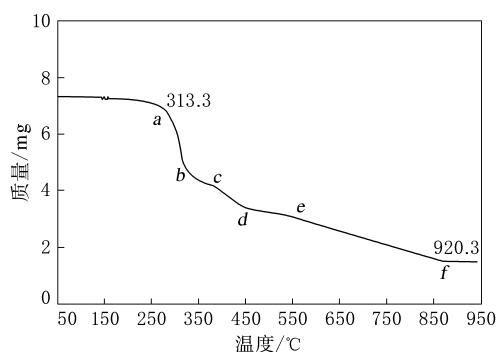
CR 具有很好的耐热老化性能,在 100~150℃下加热时性能无太大变化,超过天然橡胶、顺丁橡胶和丁苯橡胶等。因此 CR 的 TG 曲线也比较复杂,如图 4 所示。由图 4 可以看出:与其他橡胶



(a) CR 混炼胶



(b) CR 硫化胶



(c) 添加阻燃剂的 CR 硫化胶

图4 CR 的 TG 曲线

相比,CR 的 TG 曲线呈现阶梯下降的趋势,这与 CR 的结构组成有一定关系。主要表现为:试样的质量损失在 *a* 点之前主要是由于试样中水分和杂质的挥发引起,*a* 点到 *b* 点阶段由于晶区融化导致试样质量损失,*b* 点到 *c* 点阶段试样质量损失可能是由于试样分解产生氯化氢气体导致的,*c* 点到 *d* 点阶段则由于更大键能的化学键断裂导

致试样质量损失。但硫化胶只有起始分解温度略有升高,说明硫化仍没能提高 CR 的耐热性能。

添加阻燃剂的 CR 硫化胶 TG 曲线发生了变化,更大键能的化学键断裂发生在了 *e* 点到 *f* 点阶段,但该阶段到 *f* 点温度已经达到 920.3 °C,并且助剂随温度上升分解产生的二氧化碳和氮气等气体由于吸热也减缓了 CR 的裂解反应。因此,虽然添加阻燃剂后 CR 硫化胶的起始分解温度降至 313.3 °C,但整体耐热性能大为改善。

在 CR 配合剂中,氧化镁作为氯离子的吸收剂,清除体系的氯化氢,从而使体系变得比较稳定,受热时不易分解。CR 分子链上含有双键,且双键上连有氯原子,这种键接方式使双键和氯原子都变得十分稳定,因此 CR 硫化胶耐热性能良好,不易受热或热氧的作用。

3 结论

(1)热重分析法可以用来研究橡胶的耐热性能,特别是可以快速检测出硫化助剂对橡胶耐热性能的影响。

(2)选择合适的助剂可以改变橡胶的耐热性能,此次测试中 CR 和 CIIR 添加阻燃剂后 TG 曲线变化较大,CIIR 添加阻燃剂硫化后起始分解温度提高近 90 °C,这对其在高温领域的应用意义重大。

参考文献:

- [1] 齐亮,纪丙秀,刘锦春,等. EPDM 橡胶耐热性能的研究[J]. 弹性体,2011,21(3):26-30.
- [2] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,1997:113-119.
- [3] 曾宗强,余和平,黄茂芳. 橡胶热老化的几种测试方法[J]. 合成材料老化与应用,2010,39(4):27-28.
- [4] 杨芳,贾慧青,姚自余. 热失重分析仪在高聚物材料研究中的应用[J]. 石油化工应用,2012,31(7):74-76.
- [5] 成青. 热重分析技术及其在高分子材料领域的应用[J]. 广东化工,2008,35(12):50-52.
- [6] 李秀贞. 热重分析表征硅橡胶的耐热性[J]. 特种橡胶制品,1995,16(2):49-51.

收稿日期:2013-11-25