复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第28卷 第4期 8月 2011年
Vol. 28 No. 4 August 2011

文章编号：1000-3851(2011)04-0058-05

硫酸钙晶须改性氟橡胶复合材料的热稳定性

李 辉，褚国红，施 强，耿 兵，张书香*
（济南大学 化学化工学院，山东省氟化学化工材料重点实验室，济南 250022）

摘 要： 采用热分析技术研究了在氮气气氛中硫酸钙晶须(CSW)/氟橡胶(FPM)复合材料的非等温热分解行为及其动力学，并与无水硫酸钙(ACS)/氟橡胶(FPM)复合材料进行了对比。通过 Kissinger 法和 Ozawa 法分别计算出其热分解活化能，且结果相近。结果表明：Kissinger 法计算的 CSW/FPM 复合材料的热分解活化能为 203.33 kJ·mol^{-1}，高于 ACS/FPM 复合材料的热分解活化能(174.74 kJ·mol^{-1})，具有较高的热稳定性；热分解反应级数约为1级。随着失重率的增大，热分解活化能增大。

关键词： 氟橡胶；硫酸钙晶须；热稳定性；表观活化能；热分解
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Thermal stability of calcium sulfate whisker modified fluororubber composites

LI Hui, CHU Guohong, SHI Qiang, GENG Bing, ZHANG Shuxiang*
(Shandong Provincial Key Laboratory of Fluorine Chemistry and Chemical Materials,
School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: The non-isothermal degradation behaviors of calcium sulfate whisker (CSW)/fluororubber (FPM) composites in nitrogen were investigated compared with those of anhydrous calcium sulfate (ACS)/(FPM) composites by TG and DTG. The kinetic parameters were evaluated by differential method and integral method. The results show that the apparent activation energy E of CSW/FPM composites calculated by differential method is 203.33 kJ·mol^{-1}, higher than that of ACS/FPM composites (174.74 kJ·mol^{-1}) and the results suggest that CSW/FPM composites have better thermal stability. The thermal decomposition reaction orders are of the order of 1. The thermal decomposition apparent activation energy E increases with increasing mass loss.

Keywords: fluororubber; calcium sulfate whisker; thermal stability; apparent activation energy; thermal decomposition

氟橡胶(FPM)具有优异的耐热、耐油、耐化学腐蚀、耐老化等性能，广泛应用于现代航空、导弹、火箭、宇宙航行等尖端科技及其他工业[1]。橡胶中补强填料一般为炭黑和白炭黑。近年来，具有特殊结构和性能的新型填料引起了人们的研究兴趣[2-6]，其中晶须在橡胶中的应用是一个研究热点。硫酸钙晶须(CSW)是以无水硫酸钙(石膏，ACS)为原材料，通过控制，以单晶形式生长成具有均匀横截面、完整外形、完善内部结构的纤维状(须状)单晶体。CSW 具有高强度、高模量、高韧性、高绝缘性、耐磨耗、耐高温、耐酸碱等诸多优良的理化性能，可作为补强增韧剂或功能型填料用于树脂、塑料、橡胶、涂料、油漆等材料中。CSW 适合作为橡胶、塑料的改性剂，在材料中加入 CSW，可提高材料的耐热性、强度及尺寸稳定性等性能[7-8]。

目前国内外对 FPM 的结构和性能已有不少研究，但对其热分解行为报道较少，王亚明、刘岚等研究了乙丙橡胶与氟橡胶并用胶的热稳定性[9]，高大元等研究了氟橡胶 F2314 粘结剂的热降解规律[10]，国内外未见有关 CSW 改性 FPM 热分解行为及分解动力学的研究报道。本文中研究了 CSW/FPM复合材料的耐热性能。采用热失重(TG/DTA 法)测定了 CSW/FPM 复合材料和无水硫酸钙/氟橡胶复合材料(ACS/FPM)在氮气气氛中一定升温速率下的热分解行为，用 Kissinger 和 Ozawa 方法分析了改性后的氟橡胶的分解动力学

收到初稿日期： 2010-07-27；**收到修改稿日期：** 2010-12-26
基金项目： 山东省重大科技发展计划(2005GG2103011)；山东省自然基金(Z2004f01)
通讯作者： 张书香，教授，从事含氟材料的研究与开发 E-mail：ujn_zhangsx@yahoo.cn

参数。

1　实验部分

1.1　原　料

氟橡胶（FPM2603），四川晨光化工研究院；CSW，上海成丰晶须有限公司，平均直径1～10 μm，平均长度 50～200 μm，熔点 1450 ℃，密度 2.96 g/cm^3，松散密度 0.1～0.3 g/cm^3；双酚AF，上海意超化工有限公司；苄基三苯基氯化磷(BPP)，上海意超化工有限公司产品；其余助剂均为市售品。

1.2　基本配方

CSW/FPM 基本配方：生胶 100%（质量分数，下同），氢氧化钙 6%，氧化镁 3%，硫化剂 3%，硫化促进剂 1%；FPM 为 20%。ACS/FPM 配方中除 ACS 替代 CSW 外，其它均与 CSW/FPM 一样。

1.3　材料制备

按一般的橡胶加工程序制备材料，混炼在 XK160MILL 型开炼机上进行，硫化在 XLB－D 型平板硫化机上进行，硫化温度 160 ℃，压力 10～15 MPa，硫化时间为 30 min。二段硫化：硫化温度为 200 ℃，时间为 24 h。

1.4　热重分析(TG/DTG)

试样的热重分析采用美国 PerkinElmer 公司的 Pyris Diamond TG/DTA 型热分析仪，固定氮气流速为 40 mL/min，将 CSW/FPM 和 ACS/FPM 在热重分析仪中分别以 5、10、20、30 K·min^{-1}的速率升温，测定不同升温速率下的热失重行为。样品用量为(1.0±0.1) mg。

2　结果与讨论

2.1　CSW 对 FPM 热稳定性的影响

图 1 为 CSW/FPM 和 ACS/FPM 30 K·min^{-1}升温速率时的 TG－DTG 曲线，5、10、20 K·min^{-1}升温速率的 TG－DTG 曲线与图 1 类似。可以看出，CSW/FPM 和 ACS/FPM 都呈现了两个失重台阶，第一个失重台阶为 CSW/FPM 和 ACS/FPM 的主要热分解区，出现在 400～500 ℃之间；第二个热降解台阶出现在 500 ℃以后，并且非常弱。表 1 列出在氮气气氛中 CSW/FPM 和 ACS/FPM 不同质量损失率（α）的热分解温度。可以看出，CSW/FPM 的初始热分解温度，质量损失率为 5%、10%、15%、20%的热分解温度明显高于 ACS/FPM 的热分解温度，尤其在低质量损失率下表现得更加明显。

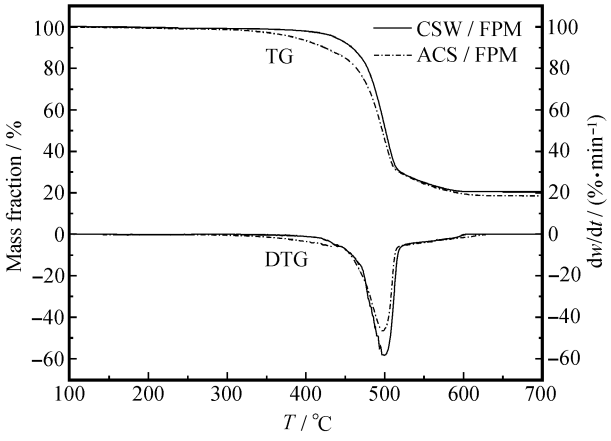

图 1　CSW/FPM 和 ACS/FPM 在氮气气氛中 30 K·min^{-1}的 TG－DTG 曲线

Fig. 1　TG－DTG plots for CSW/FPM and ACS/FPM in nitrogen at 30 K·min^{-1}

表 1　在氮气气氛中 CSW/FPM 和 ACS/FPM 的不同热失重温度

Table 1　Thermal characteristics of CSW/FPM and ACS/FPM in nitrogen at different mass losses

Sample	β/(K·min^{-1})	T_0/ ℃	T_0/ ℃				T_{max}/ ℃
			5%	10%	15%	20%	
ACS/FPM	5	699.53	614.10	656.96	679.61	694.94	727.29
	10	713.77	622.86	668.30	694.19	709.68	742.88
	20	730.15	656.24	692.68	721.56	730.66	762.39
	30	736.77	659.02	697.78	723.23	737.46	770.92
CSW/FPM	5	712.13	674.27	695.10	708.13	715.65	734.15
	10	722.79	686.13	708.42	719.41	726.94	748.26
	20	739.99	701.76	723.17	734.75	742.85	765.80
	30	743.89	710.15	731.86	743.72	751.53	771.98

Note: β— heating rate; T_0— onset degradation temperature; T_{max}— DTG peak temperature.

2.2　热分解动力学

2.2.1　Kissinger 法[11]

Kissinger 法是一种研究热分解行为的微分方法。是由热分解曲线 TG 和 DTG 的峰值温度 T_{max}（最大质量损失率温度）和升温速率 β 的关系求解动力学参数表观活化能（E）。即 Kissinger 方程为

$$\ln(\beta/T_{max}) = -\frac{E}{R}\cdot\frac{1}{T_{max}} + \ln\frac{AR}{E} \tag{1}$$

式中：E 为热分解的表观活化能（kJ/mol）；β 为升温速率（K/min）；A 为指前因子；R 为热力学常数；T_{max} 为热分析曲线 DTG 的峰值温度（K）。

根据式（1），由 $\ln(\beta/T_{max}^2)$ 对 $1/T_{max}$ 作图（图 2），得一条直线，从直线斜率可求热分解的表观活化能 E。E 越大意味着其惰性越大，聚合物的热稳定性就越好。通过计算可求得，在氮气气氛中 CSW/FPM 的热分解活化能为 203.33 kJ/mol，线性相关系数为 0.99116；ACS/FPM 的热分解活化能为 174.74 kJ/mol，线性相关系数为 0.99585。说明在氮气气氛中 CSW/FPM 的热分解表观活化能高于ACS/FPM的表观活化能，说明其热稳定性要比 ACS/FPM的热稳定性高。

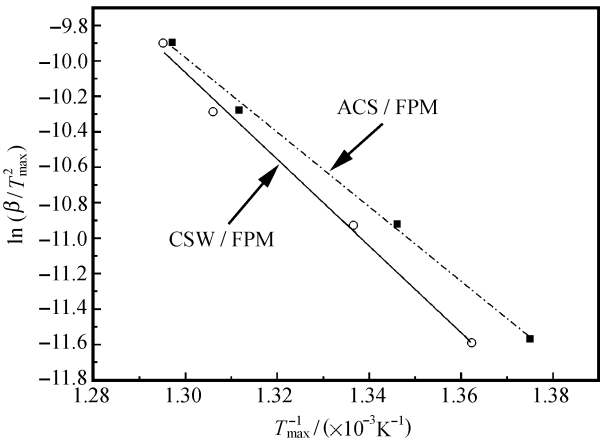

图 2　Kissinger 法计算 CSW/FPM 和 ACS/FPM 在氮气气氛中分解活化能曲线

Fig. 2　Thermal decomposition activation energy plots for CSW/FPM and CS/AFPM in nitrogen

2.2.2　Flynn-Wall-Ozawa 法[12]

采用积分法即 Flynn-Wall-Ozawa 法同样可以算出不同质量损失率时的热分解活化能 E，其方程为

$$\lg\beta = \lg\frac{AE}{RF(\alpha)} - 2.315 - 0.4567\frac{E}{R}\cdot\frac{1}{T} \tag{2}$$

式中，A 为分解反应转化率。

由于在不同升温速率 β 下，选择相同 α，则 $F(\alpha)$ 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 α 分别取 10%、20%、30%、40%、50%、60%，每一个固定的 α 值，可以得到一组数据，代入方程（2）就可得到一组线性方程（图 3），从而算出不同质量损失率时的热分解活化能，如表 2 所示。

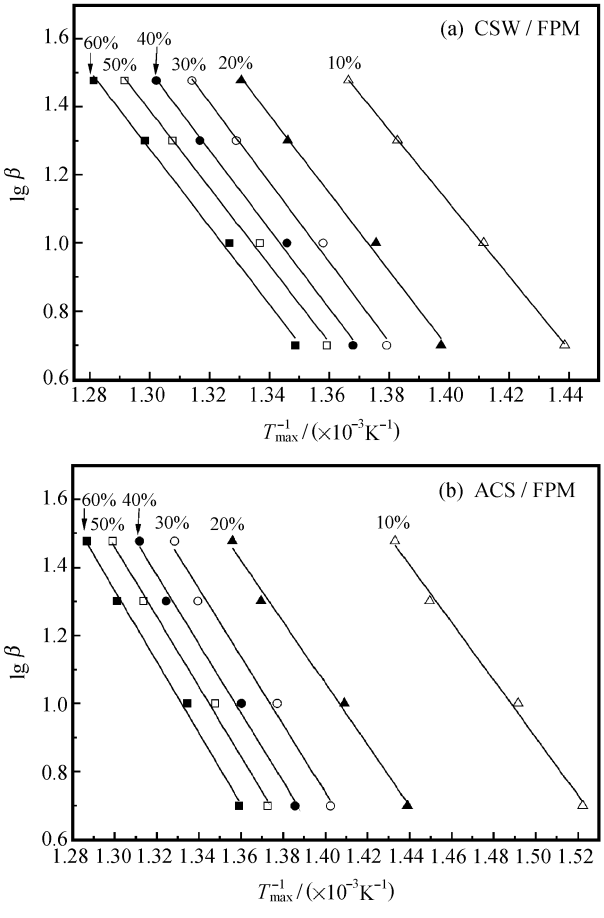

图 3　在氮气气氛中 CSW/FPM 和 ACS/FPM 的等质量损失率曲线

Fig. 3　Isoconversional plots for CSW/FPM and ACS/FPM in nitrogen

从表 2 和图 4 中可以看到，随着质量损失率的增加，在氮气气氛中 ACS/FPM 热分解活化能逐渐增大，说明随着质量损失率的增加，ACS/FPM 的分解变得越来越困难；而在氮气气氛中，CSW/FPM 随着质量损失率的增加，其热分解活化能变化不大。说明硫酸钙由于微观结构的变化，从无定型的粉体转变为具有均匀的横截面、完整的外形、完善的内部结构的纤维状单晶体后，CSW 在单晶体中具有高度有序的原子排列结构，不会引起高温滑移的完整性，温度升高时，CSW 不分解、不软化，

表 2　在氮气气氛中 CSW/FPM 和 ACS/FPM 不同质量损失率(α)的热分解活化能

Table 2　Apparent activation energy E as function of fractional mass loss (α) for CSW/FPM and ACS/FPM in nitrogen

α/%	ACS/FPM		CSW/FPM	
	E/(kJ·mol^{-1})	r	E/(kJ·mol^{-1})	r
10	154.008	0.99259	195.431	0.99972
20	164.409	0.99102	208.617	0.99359
30	181.813	0.98439	213.359	0.99357
40	183.918	0.99035	211.722	0.99514
50	187.019	0.99311	206.925	0.99476
60	190.635	0.99371	208.011	0.99349
Average E/(kJ·mol^{-1})	176.97		207.34	

当 CSW 与 FPM 复合后，晶须在复合材料内部形成纤维网，它能有效地抵制聚合物分子在热状态下的运动，CSW/FPM 表现出比 ACS/FPM 具有更高的热稳定性，更高的热分解活化能，尤其是热分解的初期非常明显。

用 Flynn-Wall-Ozawa 法所测得的 ACS/FPM 热分解平均的表观活化能为 176.97 kJ/mol；CSW/FPM 热分解平均的表观活化能为207.34 kJ/mol，其线性相关系数均大于 0.99。与 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在氮气气氛中 CSW/FPM 和 ACS/FPM 的热分解活化能较为准确可信。

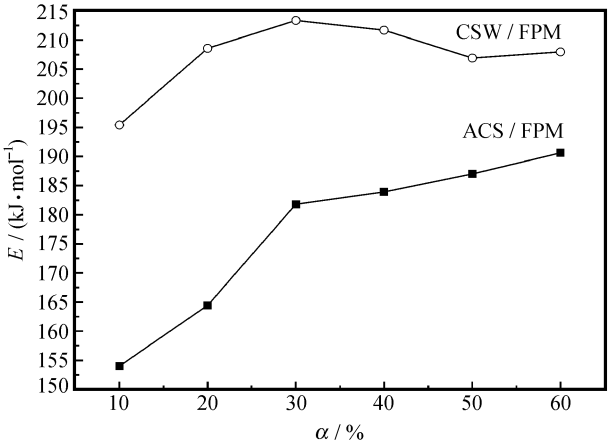

图 4　热分解活化能(E)与质量损失率(α)的关系曲线

Fig. 4　Plots of apparent activation energy E vs fractional mass loss(α)

2.2.3　反应级数的计算

在氮气气氛中 CSW/FPM 和 ACS/FPM 的热分解反应级数(n)可由下式所示的 Crane 方程[13-14]求得：

$$\frac{\mathrm{d}\ln\beta}{\mathrm{d}(1/T_{\max})} = \frac{E}{nR} - 2T_{\max} \tag{3}$$

以 $\ln\beta$ 对 $1/T_{\max}$ 作图，得一条直线，将活化能 E、$T_{\max}$ 代入即可求出反应级数 n，计算结果见表 3。从表 3 可以看出，通过微分法与积分法求得的反应级数 n 均接近 1，线性相关系数为 0.99 以上，说明在氮气气氛中，CSW/FPM 和 ACS/FPM 热分解反应均接近 1 级反应。

表 3　在氮气气氛中 CSW/FPM 和 ACS/FPM 的热分解反应级数

Table 4　Thermal decomposition reaction order of CSW/FPM and ACS/FPM under nitrogen

Method	Sample	E/(kJ·mol^{-1})	n	r
Kissinger	ACS/FPM	174.74	1.071	0.99638
	CSW/FPM	203.33	1.062	0.99213
Ozawa	ACS/FPM	176.97	1.058	0.99638
	CSW/FPM	207.34	1.041	0.99213

3　结　论

(1) 在氮气气氛中 CSW/FPM 的热分解温度明显高于 ACS/FPM 的热分解温度。可见硫酸钙由于微观结构的变化，CSW 晶须使 CSW/FPM 具有较高的热稳定性，尤其在低的质量损失率下表现得更加明显。

(2) 采用微分法与积分法分别计算出了 CSW/FPM 和 ACS/FPM 第一失重阶段的热分解活化能，两种方法计算出的结果相近。微分法计算的 CSW/FPM 表观活化能为 203.33 kJ/mol；ACS/FPM 的表观活化能为174.74 kJ/mol。利用 Flynn-Wall-Ozawa 公式计算出了不同质量损失率时的热分解活化能，随着质量损失率的增大，CSW/FPM 和 ACS/FPM 热分解活化能呈增大趋势。

(3) 两种方法计算得出的热分解反应级数均接近 1 级反应。

参考文献：

[1]　钱伯章. 氟橡胶国内外发展现状及应用 [J]. 化工新型材料，2007，35(10)：31-32.
Qian Bozhang. Current situation and application for the fluororubber at home and abroad [J]. New Chemical Materials，2007，35(10)：31-32.

[2]　Sinha Ray S，Okamoto M. Polymer/layered silicate

nanocomposites: A review from preparation to processing [J]. Progress in Polymer Science, 2003, 28(11): 1539-1641.

[3] 周湘文，朱跃峰，熊国平，等. 碳纳米管/丁苯橡胶复合材料的电学性能 [J]. 复合材料学报，2008，25(5)：51-56.
Zhou Xiangwen, Zhu Yuefeng, Xiong Guoping, et al. Electrical properties of carbon nanotubes/styrene - butadiene rubber [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(5): 51-56.

[4] Floess J K, Field R, Rouanet S. The use of vinyl functional aerogels for reinforcement of silicone rubbers [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 285(1-3): 101-108.

[5] 林　路，古　菊，谢　东，等. 改性淀粉/丁苯橡胶复合材料的制备及性能研究 [J]. 复合材料学报，2010，27(2)：16-23.
Lin Lu, Gu Ju, Xie Dong, et al. Preparation and properties of modified starch/styrene butadiene rubber composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(2): 16-23.

[6] 徐　涛，杨静晖，刘际伟，等，碳纳米管的表面修饰及其对碳纳米管/氟橡胶复合材料导电性能的影响 [J]. 复合材料学报，2010，27(3)：16-21.
Xu Tao, Yang Jinghui, Liu Jiwei, et al. Surface modification of carbon nanotube and its influence on the conductivity property of carbon nanotube/fluoroelastomer composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(3): 16-21.

[7] 王　力，马继红，郭增维. 水热法制备硫酸钙晶须及其结晶形态的研究 [J]. 材料科学与工艺，2006，14(6)：626-629.
Wang Li, Ma Jihong, Guo Zengwei. Study on the preparation and morphology of calcium sulfate whisker by hydrothermal synthesis method [J]. Materials Science and Technology, 2006, 14(6): 626-629.

[8] Tan Jing, Ding Yumei, He Xutao. Abrasion resistance of thermoplastic polyurethane materials blended with ethylene-propylene-diene monomer rubber [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(3): 1851-1857.

[9] 王亚明，刘　岚，罗远芳，贾德民. 氟橡胶/改性乙丙橡胶并用胶的热稳定性 [J]. 物理化学学报，2008，24(6)：1100-1104.
Wang Yaming, Liu Lan, Luo Yuanfang, Jia Demin. Thermal stability of fluoroelastomer/MEPDM blends [J]. Acta Phys-Chim Sin, 2008, 24(6): 1100-1104.

[10] 高大元，何　碧，何松伟. 氟橡胶 F2314 黏结剂的热分解动力学 [J]. 火炸药学报，2006，19(5)：29-31.
Gao Dayuan, He Bi, He Songwei. Thermal decomposition kinetics of F2314 bonder [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2006, 19(5): 29-31.

[11] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. Anal Chem, 1957, 29(11): 1702-1706.

[12] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimatric data [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1965, 38(11): 1881-1885.

[13] 李爱玲，熊金平，左　禹，等. 聚氨酯胶粘剂的热分解动力学 [J]. 物理化学学报，2007，23(10)：1622-1626.
Li Ailing, Xiong Jinping, Zuo Yu, et al. Thermal decomposition dinetics of polyurethane adhesive [J]. Acta Phys-Chim Sin, 2007, 23(10): 1622-1626.

[14] Lu X L, Zhu Q, Meng Y Z. Kinetic analysis of thermal decomposition of poly (propylene carbonate) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 89(2): 282-288.