

测试·分析

基于热重分析法的苯基硅橡胶热分解行为研究

王雪蓉, 王倩倩, 刘运传, 周燕萍, 姚凯, 马衍东

(山东非金属材料研究所, 山东 济南 250031)

摘要: 基于热重分析法研究甲基乙烯基苯基硅橡胶(简称苯基硅橡胶)的热分解动力学。结果表明: 苯基硅橡胶在空气中的热分解有一个质量损失平台, 热分解温度随升温速率的增大而提高; 采用Flynn-Wall-Ozawa和Friedman法, 在不涉及反应机理函数的条件下, 分析得到苯基硅橡胶在转化率(α)为30%~70%时的表观活化能(E_a)平均值分别为178.071 8和179.826 8 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 采用Kissinger法的最大热质量损失理论公式计算得到苯基硅橡胶的 E_a 为182.633 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 3种方法所得的 E_a 具有较好的一致性; 结合Coats-Redfern法得出苯基硅橡胶在空气中热分解反应为三维扩散控制, 该法的理想反应机理函数应为 $g(\alpha) = [(1+\alpha)^{-1/3} - 1]^2$ 。

关键词: 甲基乙烯基苯基硅橡胶; 热分解; 动力学; 表观活化能; 热重分析法; 反应机理函数

中图分类号: TQ333.93; O655.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2021)09-0699-06

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2021.09.0699



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

苯基硅橡胶是甲基乙烯基苯基硅橡胶的简称, 指主链中含有苯基硅氧烷或甲基苯基硅氧烷链节的高相对分子质量线型聚硅氧烷, 其与填料、有机过氧化物硫化剂、加工助剂等混合后, 经硫化制成弹性体。苯基硅橡胶除具备甲基乙烯基硅橡胶的压缩永久变形小、使用温度范围宽、耐老化及电气性能好外, 还具有优良的耐高低温、减震、耐烧蚀和耐辐照等性能。目前苯基硅橡胶制品已广泛应用于航空航天和电子电器等领域。

近年来, 研究人员在苯基硅橡胶的制备、改性及其应用拓展等方面研究较多^[1-7], 有研究人员通过热分析对苯基硅橡胶和甲基乙烯基硅橡胶的耐高温性能进行对比, 发现甲基苯基硅氧烷链节的引入可提高苯基硅橡胶的热分解温度并降低特定温度下热质量损失率, 使其耐高温性能有所提升, 此外还有研究人员探讨了金属氧化物、硫化剂、填料等对苯基硅橡胶耐高温性能的影响, 但对于苯基硅橡胶的热分解过程及其机理研究较

少。热分析方法已广泛用于橡胶材料热分解反应研究^[8-14]。

本工作运用热重分析(TGA)技术, 对苯基硅橡胶在空气气氛下的热分解行为及其规律进行研究, 分别利用Flynn-Wall-Ozawa^[15], Kissinger, Friedman以及Coats-Redfern法等具有代表性的动力学方法得到了苯基硅橡胶的热分解表观活化能(E_a)等热分解动力学参数。

1 实验

1.1 主要原材料

苯基硅橡胶, 苯基质量分数为0.25, 中蓝晨光化工研究院有限公司提供。

1.2 试验仪器及条件

STA449C型同步热分析仪, 德国耐驰公司产品。测试条件如下: 温度范围 30~700 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率(β) 5, 10, 15, 20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 空气气氛, 气体流量 50 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 样品质量 约10 mg。

基金项目: 济南市创新团队建设项目(MK20-01)

作者简介: 王雪蓉(1985—), 女, 山东沂源人, 山东非金属材料研究所副研究员, 硕士, 主要从事高分子材料的理化检测和化学计量工作。

E-mail: wangxr126126@126.com

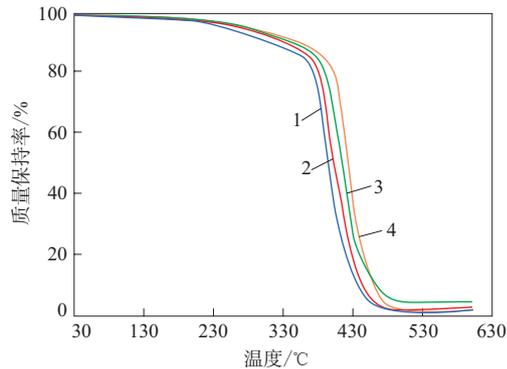
引用本文: 王雪蓉, 王倩倩, 刘运传, 等. 基于热重分析法的苯基硅橡胶热分解行为研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(9): 699-704.

Citation: WANG Xuerong, WANG Qianqian, LIU Yunchuan, et al. Study on thermal decomposition behavior of phenyl silicone rubber by TGA[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(9): 699-704.

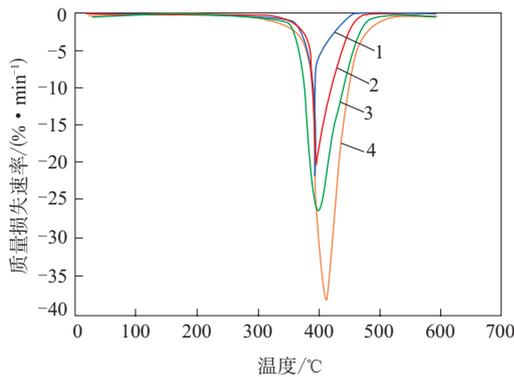
2 结果与讨论

2.1 苯基硅橡胶热分解过程分析

图1所示为苯基硅橡胶在空气气氛下的TGA和微商热重分析(DTG)曲线。



(a) TGA曲线



(b) DTG曲线

$\beta / (^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$: 1—5; 2—10; 3—15; 4—20。

图1 苯基硅橡胶在空气气氛下的TGA和DTG曲线
Fig. 1 TGA and DTG curves of phenyl silicone rubber in air atmosphere

从图1可以看出,苯基硅橡胶热分解过程只有一个主要的质量损失平台,在200 °C之前苯基硅橡胶基本不分解,200 °C之后开始发生热分解,随着温度的升高,热分解速率逐渐增大,达到650 °C时基本分解完全,发生的主要是分子链的热裂解,同时伴随发生碳的氧化反应。

苯基硅橡胶在空气气氛中不同 β 下的热分解特性参数见表1。

由表1可以看出, β 由5 °C·min⁻¹提高至20 °C·min⁻¹,苯基硅橡胶的热分解起始温度由375.5 °C升至402.9 °C,质量损失率为5%时的热分解温度由262.6 °C升至293.9 °C,质量损失率为10%时的热分解温度由331.9 °C升至368.0 °C,最大热分

表1 苯基硅橡胶在空气中不同 β 下的热分解特性参数

Tab. 1 Thermal decomposition characteristic parameters of phenyl silicone rubber at different β in air

$\beta / (^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	热分解起始温度/°C	质量损失率为5%时的热分解温度/°C	质量损失率为10%时的热分解温度/°C	最大热分解速率时的温度/°C
5	375.5	262.6	331.9	390.5
10	383.9	283.0	355.8	397.6
15	391.4	290.6	365.6	405.9
20	402.9	293.9	368.0	418.4

解速率时的温度由390.5 °C升至418.4 °C。这说明苯基硅橡胶的热分解特性参数依赖于 β , β 越大,热分解温度越高。这主要是因为 β 较小时,热量传递的时间较为充足,样品内部热量分布较均匀,而随着 β 的增大,苯基硅橡胶分子结构中的链段松弛运动对温度滞后的现象越来越明显,表现为热量损失温度向高温方向移动。

2.2 苯基硅橡胶热分解动力学分析

本工作采用Flynn-Wall-Ozawa和Friedman法对苯基硅橡胶的热分解动力学进行分析,这两种方法为多重扫描速率法,对采用不同 β 测得的TGA曲线进行分析,由于用到多条TGA曲线在同一转化率(α)处的温度数据,因此也称为等转化率法。此类方法能够在不涉及动力学反应机理函数的条件下获得可靠的 E_a ,避免了由于反应机理函数的假设不同造成的误差,还可通过比较不同 α 下 E_a 的数值来验证整个过程中反应机理的一致性。此外采用Kissinger法最大质量损失速率理论公式计算不同 β 下DTG曲线得到苯基硅橡胶在空气中的 E_a ,并结合以上3种方法对Coats-Redfern法的热分解反应函数进行判定。

2.2.1 Flynn-Wall-Ozawa法

Flynn-Wall-Ozawa法是利用一定的 α 下聚合物的 E_a 与 α 存在定量关系,通过不同 β 下聚合物的TGA曲线得到的不同 α 下的分解温度可计算 E_a 。Flynn-Wall-Ozawa法的方程如下:

$$\lg \beta = \lg \frac{AE_a}{-R \ln(1-\alpha)} - 2.315 - \frac{0.4567E_a}{RT} \quad (1)$$

式中: A 为指前因子, min⁻¹; R 为气体常数, 8.314 J·(mol·K)⁻¹; T 为某一 α 对应的热分解温度, K。

在相同 α 下, $\lg \beta$ 与 $1/T$ 成线性关系,以各个 α 下对应的 $\lg \beta$ 对 $1/T$ 进行线性拟合,由直线斜率即可计算出不同 α 下的 E_a 。本试验计算时 α 分别取10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 拟合

得到9条直线,分别计算出苯基硅橡胶的 E_a 。

4个 β 下 α 为10%~90%的苯基硅橡胶热分解的 Flynn-Wall-Ozawa拟合直线如图2所示。

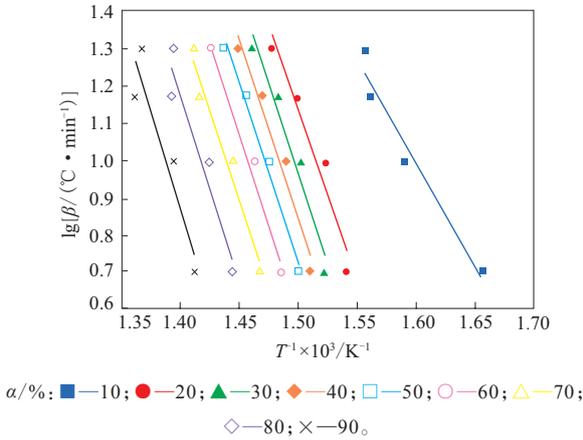


图2 不同 α 下苯基硅橡胶热分解的Flynn-Wall-Ozawa拟合直线

Fig.2 Flynn-Wall-Ozawa fitting lines of thermal decomposition of phenyl silicone rubber at different α

从图2可以看出,各组数据点的线性相关性较好,拟合得到一组近似平行的直线。

根据各拟合直线的斜率计算得到的不同 α 下苯基硅橡胶的 E_a 见表2。

表2 不同 α 下Flynn-Wall-Ozawa法计算得到的苯基硅橡胶的 E_a

Tab.2 E_a of phenyl silicone rubber calculated by Flynn-Wall-Ozawa method at different α

α /%	E_a /(kJ·mol ⁻¹)	相关因数
10	103.190 4	0.966 5
20	169.070 8	0.944 5
30	177.459 4	0.958 9
40	177.224 6	0.965 7
50	177.430 3	0.972 9
60	177.521 3	0.977 1
70	180.723 5	0.963 7
80	185.922 7	0.932 0
90	190.528 4	0.919 5

不同 α 下苯基硅橡胶热分解的 E_a 变化曲线如图3所示。

由图3可以看出:苯基硅橡胶的 E_a 随 α 的增大总体呈增大趋势,整个过程可分为3个阶段, α 为10%~30%时, E_a 逐渐增大; α 为30%~70%时, E_a 趋于稳定; α 为70%~90%时, E_a 继续增大,稳定区域 E_a 基本一致,平均值为178.071 8 kJ·mol⁻¹。

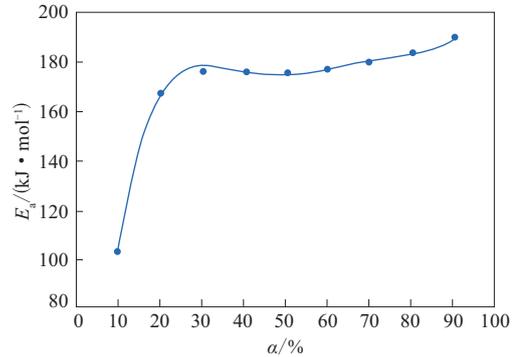


图3 不同 α 下Flynn-Wall-Ozawa法得到的苯基硅橡胶的 E_a 变化曲线

Fig.3 E_a change curve of phenyl silicone rubber obtained by Flynn-Wall-Ozawa method at different α

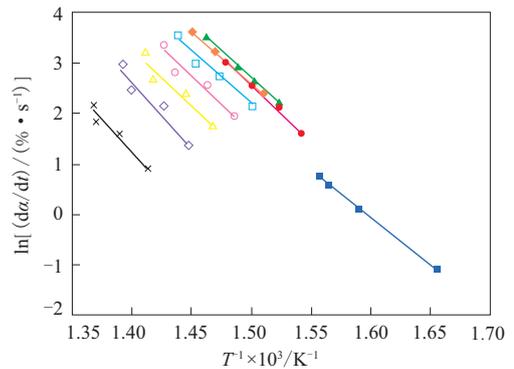
2.2.2 Friedman法

Friedman法的计算公式为

$$\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\right] = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

式中, da/dt 为反应的转化速率, $f(\alpha)$ 为与 α 相关的反应机理函数,如果不同 β 下样品的热分解机理相同,则当 α 一定时, $f(\alpha)$ 为恒定值。

以 $\ln(da/dt)$ 对 $1/T$ 作图,根据线性拟合后直线的斜率可求得不同 α 下的 E_a 。不同 α 下苯基硅橡胶热分解的Friedman拟合直线如图4所示。



注同图2。

图4 不同 α 下苯基硅橡胶热分解的Friedman拟合直线
Fig.4 Friedman fitting lines of thermal decomposition of phenyl silicone rubber at different α

由图4可见,在不同 α 下, $\ln(da/dt)$ 与 $1/T$ 均呈良好的线性关系,说明不同 β 下苯基硅橡胶的热分解机理基本一致。

不同 α 下苯基硅橡胶的 E_a 计算结果见表3, E_a 随 α 的变化趋势见图5。

在 α 为30%~70%的稳定区间内,由Friedman

表3 不同 α 下Friedman法计算得到的苯基硅橡胶的 E_a
Tab.3 E_a of phenyl silicone rubber calculated by Friedman method at different α

$\alpha/\%$	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	相关因数
10	157.217 7	0.986 7
20	187.530 6	0.968 1
30	176.473 0	0.984 5
40	167.635 2	0.983 6
50	174.602 3	0.953 5
60	187.272 9	0.913 0
70	193.150 8	0.887 8
80	202.279 6	0.924 4
90	190.648 3	0.917 2

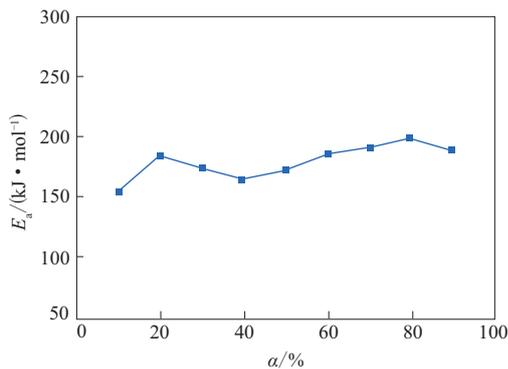


图5 不同 α 下Friedman法得到的苯基硅橡胶的 E_a 变化曲线

Fig.5 E_a change curve of phenyl silicone rubber obtained by Friedman method at different α

法计算得到的苯基硅橡胶的 E_a 平均值为179.826 8 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,与Flynn-Wall-Ozawa法的计算结果178.071 8 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 具有很好的—致性。这两种方法不需要设定反应机理函数而直接求解 E_a ,而且综合考虑了多种受热条件下的热分解规律,计算结果较为可靠。

2.2.3 Kissinger法

Kissinger法可以用来研究聚合物热分解反应,计算聚合物的 E_a 。Kissinger法是利用对多条DTG曲线的峰值温度(T_p)与 β 之间的关系进行求解,该方法计算简单,取点容易,适用于任何反应级数,但需要测出不同 β 下聚合物的DTG曲线。

Kissinger法的最大热质量损失理论公式为

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{RA}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (3)$$

式中, T_p 为DTG曲线的峰值温度,K。

以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,由拟合直线的斜率得到 E_a 。苯基硅橡胶热分解过程Kissinger法的热

分解动力学计算结果示于表4,计算得到的 E_a 为182.633 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

表4 苯基硅橡胶热分解过程Kissinger法的动力学计算结果

Tab.4 Kinetic calculation results of Kissinger method during thermal decomposition of phenyl silicone rubber

$\beta/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	T_p/K	$T_p^{-1} \times 10^3/\text{K}^{-1}$	$\ln(\beta/T_p^2)$
5	663.65	1.506 8	-11.386 1
10	674.95	1.481 6	-10.726 7
15	683.05	1.464 0	-10.345 1
20	690.55	1.448 1	-10.079 2

苯基硅橡胶热分解的 $\ln(\beta/T_p^2)-1/T_p$ 拟合直线如图6所示,直线方程为 $y=22.448x+22.479$,相关因数为0.991 1。

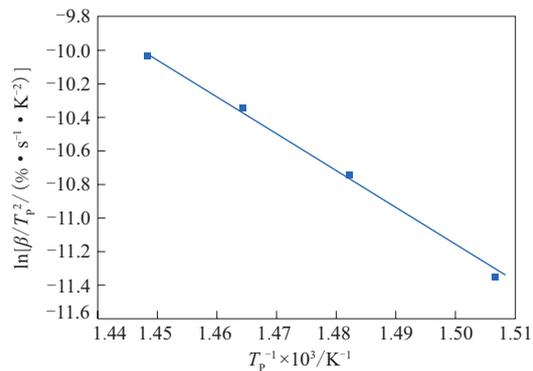


图6 苯基硅橡胶热分解的 $\ln(\beta/T_p^2)-1/T_p$ 拟合直线
Fig.6 $\ln(\beta/T_p^2)-1/T_p$ fitting line of thermal decomposition of phenyl silicone rubber

2.2.4 Coats-Redfern法

由Flynn-Wall-Ozawa法和Friedman法的计算结果可知,除去反应初期和末期的不稳定性, α 为30%~70%时, E_a 基本保持稳定,这说明两种方法的苯基硅橡胶热分解反应机理基本一致。Coats-Redfern法方程为

$$\frac{g(\alpha)}{T^2} = \frac{AR}{qE_a} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

式中: $g(\alpha)$ 为反应机理函数,为DTG曲线的峰值温度,K; q 为常数。

如果反应机理函数 $g(\alpha)$ 正确,则 $\ln[g(\alpha)/T^2]$ 与 $1/T$ 呈线性关系。选取多种常用的动力学反应机理函数 $g(\alpha)$ 代入Coats-Redfern方程^[16],以 $\ln[g(\alpha)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图,通过拟合直线的斜率计算出 E_a 。通过计算,结果显示代入以下14种反应机理函数后,苯基硅橡胶的 $\ln[g(\alpha)/T^2]$ 与 $1/T$ 线性相关

性较好(相关因数大于0.97)。表5所示为不同机理函数求解得到的苯基硅橡胶的 E_a 。

表5 Coats-Redfern法计算得到的苯基硅橡胶的 E_a
Tab.5 E_a of phenyl silicone rubber calculated by Coats-Redfern method

序号	$g(\alpha)$	$E_a^{1)}/$ (kJ·mol ⁻¹)	E_a 标准偏差/ (kJ·mol ⁻¹)
1	$-\ln(1-\alpha)$	161.042	24.122
2	α	108.319	16.654
3	α^2	227.937	33.404
4	$\alpha^{3/2}$	168.161	25.036
5	$1-(1-\alpha)^{2/3}$	124.211	18.899
6	$1-(1-\alpha)^{1/4}$	146.424	22.050
7	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	132.778	20.117
8	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	294.891	42.900
9	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	258.345	37.719
10	$[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^2$	375.442	54.332
11	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$	200.114	29.478
12	$[(1+\alpha)^{-1/3}-1]^2$	174.692	15.916
13	$1+2/3\alpha-(1+\alpha)^{2/3}$	209.901	30.759
14	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	141.770	21.392

注:1)为5,10,15和20℃·min⁻¹四个 β 下的平均值。

从表5可以看出,虽然代入多种反应机理函数均可计算得到 E_a ,但每种反应机理获得的苯基硅橡胶的 E_a 差别较大,范围为108.319~375.442 kJ·mol⁻¹。因此仅通过拟合直线的线性相关性不足以得到准确可靠的动力学结果,还必须与其他计算方法结合进行验证。

将Coats-Redfern法获得的苯基硅橡胶的 E_a 与Friedman法、Flynn-Wall-Ozawa法以及Kissinger法获得的 E_a 进行对比。结果表明,反应机理函数为 $g(\alpha)=[(1+\alpha)^{-1/3}-1]^2$ 时,苯基硅橡胶的 E_a 平均值为174.692 kJ·mol⁻¹,标准偏差为15.916 kJ·mol⁻¹,该 E_a 平均值与其他方法的计算结果最为相近,由此可以得出, $g(\alpha)=[(1+\alpha)^{-1/3}-1]^2$ 为苯基硅橡胶在空气气氛下最理想的Coats-Redfern法的热分解反应机理函数,反应机理为三维扩散控制。

3 结论

采用TGA法研究了苯基硅橡胶在空气气氛下的热分解行为,通过多重速率扫描法,结合多种常用的热分解动力学分析模型,探讨了苯基硅橡胶的热分解动力学,得到如下结论。

(1) 苯基硅橡胶在空气中的热分解有一个质

量损失平台,热分解温度随着 β 的增大而提高。

(2) 采用Flynn-Wall-Ozawa和Friedman法在不涉及反应机理函数的条件下,分析得到苯基硅橡胶在 α 为30%~70%时的 E_a 平均值分别为178.071 8和179.826 8 kJ·mol⁻¹,采用Kissinger法的最大热质量损失理论公式计算得到苯基硅橡胶的 E_a 为182.633 kJ·mol⁻¹,3种方法所得的 E_a 具有较好的一致性。

(3) 结合Coats-Redfern法分析得出苯基硅橡胶在空气中热分解反应为三维扩散控制,Coats-Redfern法的理想反应机理函数为 $g(\alpha)=[(1+\alpha)^{-1/3}-1]^2$ 。

参考文献:

- [1] 黄艳华,薛高,王永梅,等.耐低温乙基硅橡胶的性能研究[J].橡胶工业,2018,65(6):637-641.
HUANG Y H, XUE G, WANG Y M, et al. Properties of ethyl silicone rubber with low temperature resistance[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(6): 637-641.
- [2] 石扬,黄艳华,薛磊,等.甲基苯基硅橡胶的高低温性能研究[J].有机硅材料,2016,30(2):93-96.
SHI Y, HUANG Y H, XUE L, et al. Study on the high & low temperature properties of methyl phenyl silicone rubber[J]. Silicone Material, 2016, 30(2): 93-96.
- [3] 黄艳华,薛磊,赵晓键,等.甲基苯基硅橡胶的动态特性研究[J].有机硅材料,2020,34(4):1-5.
HUANG Y H, XUE L, ZHAO X J, et al. Study on dynamic characteristics of methylphenyl silicone rubber[J]. Silicone Material, 2020, 34(4): 1-5.
- [4] 王一民.苯基硅橡胶的合成及其复合材料性能研究[D].北京:北京化工大学,2020.
WANG Y M. Study on synthesis of phenyl silicone rubber and its composite properties[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [5] 王一民,王美豪,赵秀英,等.苯基硅橡胶复合材料的制备与性能研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2020,47(2):51-57.
WANG Y M, WANG M H, ZHAO X Y, et al. Preparation and properties of phenyl silicone rubber composites[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2020, 47(2): 51-57.
- [6] 马利宁,黄艳华,苏正涛,等.硫化剂对甲基苯基硅橡胶性能的影响[J].有机硅材料,2020,34(1):6-10.
MA L N, HUANG Y H, SU Z T, et al. Effect of vulcanizing agents on properties of methylphenyl silicone rubber[J]. Silicone Material, 2020, 34(1): 6-10.
- [7] 李新,宋标,邹继荣,等.高强度苯基硅橡胶的制备及性能研究[J].杭州师范大学学报(自然科学版),2019,18(6):569-575.

- LI X, SONG B, WU J R, et al. Preparation and properties of phenyl silicone rubber with high mechanical strength[J]. Journal of Hangzhou Normal University (Natural Science Edition), 2019, 18 (6): 569-575.
- [8] 何利万,皮红,丁祖群,等. 氟醚橡胶热分解规律及动力学研究[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2015, 52(1): 134-138.
HE L W, PI H, DING Z Q, et al. Characteristics and kinetics of thermal degradation of fluoroether rubber[J]. Journal of Sichuan University (Natural Science Edition), 2015, 52(1): 134-138.
- [9] 丁明辉. 丁腈橡胶耐热性和分解动力学研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
DING M H. Study on heat resistance and decomposition kinetics of nitrile rubber[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2019.
- [10] 韩永进,洪宁宁,潘国梁. 热重法评估橡胶绝缘材料的热老化寿命[J]. 电线电缆, 2017(6): 24-26.
HAN Y J, HONG N N, PAN G L. Thermal aging lives evaluation of rubber insulation materials by TGA[J]. Wire & Cable, 2017(6): 24-26.
- [11] 程宝发,朱祥东,何琪,等. 无卤阻燃PA复合材料的阻燃性能及热分解动力学研究[J]. 塑料科技, 2019, 47(9): 5-9.
CHENG B F, ZHU X D, HE Q, et al. Study on flame retardant property and thermal decomposition kinetics of halogen-free flame retardant PA6 composites[J]. Plastic Science and Technology, 2019, 47(9): 5-9.
- [12] BYSTRITSKAYA E V, MONAKHOVA T V, IVANOV V B. TGA application for optimising the accelerated aging conditions and predictions of thermal aging of rubber[J]. Polymer Testing, 2013, 32 (2): 197-201.
- [13] 肖卓炳,郭满满,郭瑞柯. 杜仲胶的热稳定性、分解动力学及热老化储存期[J]. 林产化学与工业, 2013, 33(6): 8-13.
XIAO Z B, GUO M M, GUO R K. The thermal stability, decomposition kinetics and heat aging storage period of eucommia gum[J]. Forest Products Chemistry and Industry, 2013, 33(6): 8-13.
- [14] 赵奇,张荣,皮红. 不同气氛下氟醚橡胶热分解动力学的对比研究[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2017, 54(2): 364-369.
ZHAO Q, ZHANG R, PI H. A comparative study of non-isothermal kinetics of fluoroether rubber under different atmosphere[J]. Journal of Sichuan University (Natural Science Edition), 2017, 54(2): 364-369.
- [15] POPECU C. Integral method to analyze the kinetics of heterogeneous reactions under non-isothermal conditions a variant on the Ozawa-Flynn-Wall method[J]. Thermochim Acta, 1996, 285: 309.
- [16] 胡荣祖. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 25.
HU R Z. Thermal analysis kinetics[M]. Beijing: Science Press, 2001: 25.

收稿日期: 2021-03-21

Study on Thermal Decomposition Behavior of Phenyl Silicone Rubber by TGA

WANG Xuerong, WANG Qianqian, LIU Yunchuan, ZHOU Yanping, YAO Kai, MA Yandong

(Shandong Nonmetallic Material Institution, Jinan 250031, China)

Abstract: The thermal decomposition kinetics of methylvinyl phenyl silicone rubber (phenyl silicone rubber for short) was studied based on thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that the thermal decomposition of phenyl silicone rubber in the air had a mass loss platform, and the thermal decomposition temperature increased with the increase of the heating rate. Using Flynn-Wall-Ozawa and Friedman methods, and under the condition that the reaction mechanism function was not involved, the average apparent activation energy (E_a) of phenyl silicone rubber at 30% ~ 70% conversion rate (α) was 178.071 8 and 179.826 8 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectively. The E_a of phenyl silicone rubber calculated by maximum thermal mass loss theoretical formula of Kissinger method was 182.633 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The E_a obtained by the three methods had good consistency. Combined with Coats-Redfern method, the thermal decomposition reaction of phenyl silicone rubber in the air was controlled by three-dimensional diffusion, and the ideal reaction mechanism function of this method should be $g(\alpha) = [(1 + \alpha)^{-1/3} - 1]^2$.

Key words: methylvinyl phenyl silicone rubber; thermal decomposition; kinetics; apparent activation energy; TGA; reaction mechanism function