PDMS-g-MMA-AN 耐油性能的研究

周宁琳[1], 夏小仙[2], 王延儒[3]

(1. 南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097; 2. 南京大学 化学化工学院, 江苏 南京 210093; 3. 南京化工大学, 江苏 南京 210009)

摘要: 研究了聚二甲基硅氧烷(PDMS)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)及不同质量分数丙烯腈(AN)的接枝共聚物的玻璃化转变温度(T_g)和耐油性。试验结果表明, PDMS-g-MMA-AN 接枝共聚物具有两种结构形态, 即软段主链的 PDMS 和硬段支链的 PMMA 或 PMMA-PAN; 当 AN 的质量分数增大时, 硬段支链的放热峰面积增大; AN 质量分数为 0.10 和 0.50 的接枝硅橡胶耐油性最好。

关键词: 聚二甲基硅氧烷; 甲基丙烯酸甲酯; 丙烯腈; 玻璃化转变温度; 耐油性

中图分类号: TQ333.93 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2002)05-0272-02

聚硅氧烷与不饱和有机单体通过接枝共聚的方法是改进聚硅氧烷物理性能的有效方法[1~4]。此方法生产工艺简单, 得到的改性硅橡胶不仅具有较高的力学性能, 而且具有一定的耐油、耐溶剂性能[5~7], 能够在较大负荷、较宽温度范围和较高压力下工作, 可以制成耐油密封胶。本工作研究了不同质量分数的丙烯腈(AN)和羟基封端的聚二甲基硅氧烷(PDMS)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)的接枝共聚反应物的玻璃化转变温度(T_g)和耐油性。

1 实验

1.1 主要原材料

PDMS-g-MMA, PDMS-g-MMA-AN (其中 AN 的质量分数分别为 0.10, 0.25, 0.30, 0.40 和 0.50), 自制; 室温硫化硅橡胶, 牌号 704, 市售; 耐油室温硫化硅橡胶, 牌号 1215, 日本产。

1.2 室温硫化接枝硅橡胶的制备

以接枝共聚物为基料, 加入质量分数为 0.04 的偶联剂KH-560和促进剂, 搅拌均匀, 真空脱泡后倒入聚四氟乙烯模具中, 24 h 后室温固化成弹性体, 1 周后测定其机械强度。

1.3 测试

在 Perkin-Elmer 公司产 DSC-2C 型热分析仪上测试, 测量温度范围为 −140 ~ +200 ℃, 低温介质为液氮, 升温速率为 20 ℃·min^{-1}。

将固化后的接枝硅橡胶切成一定规格的小试样, 按 GB 1690—92 测定其耐油性。

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

PDMS-g-MMA 和 PDMS-g-MMA-AN 试样的 DSC 分析结果如图 1 所示, 相应的 T_g 见表 1。

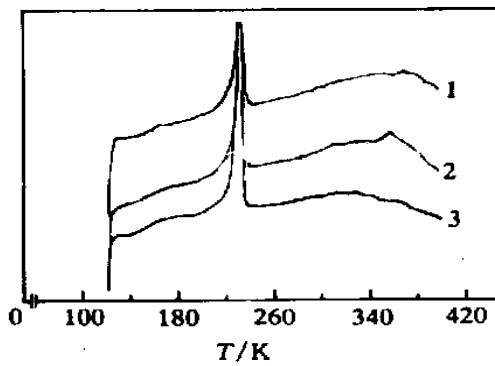

图 1 PDMS-g-MMA 和 PDMS-g-MMA-AN 试样的 DSC 曲线

1—PDMS-g-MMA; 2—PDMS-g-MMA-AN(AN 的质量分数为 0.10); 3—PDMS-g-MMA-AN (AN 的质量分数为 0.50)

基金项目: 南京师范大学材料重点实验室基金资助项目(183030H601); 南京师范大学环境友好实验室基金资助项目(181090H601)

作者简介: 周宁琳(1963-), 女, 江苏南京人, 南京师范大学化学与环境科学学院讲师, 南京化工大学在职博士, 主要从事有机硅、高分子材料的教学及产品的开发研究工作。

表 1　PDMS-g-MMA 和 PDMS-g-MMA-AN 的 T_g

项　目	PDMS	PMMA-AN		
	T_{g1}/K	T_0/K	T_{max}/K	ΔH/(J·g^{-1})
PDMS-g-MMA	153.4	221.0	230.1	11.93
PDMS-g-MMA-AN				
AN 质量分数 0.10	159.1	222.5	229.7	15.64
AN 质量分数 0.50	156.1	221.8	229.1	16.55

注：T_0为初始温度。

PDMS-g-MMA 和 PDMS-g-MMA-AN 接枝共聚物均只有一个 T_g，其值接近于 PDMS 的 T_g。另外有一个硬段支链的放热峰，当 AN 质量分数增大时，放热峰面积增大，说明接枝共聚物具有两种结构形态，即软段主链的 PDMS 和硬段支链的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或聚丙烯腈(PAN)，二者呈微相分离状态。

2.2　耐油性能

不同 AN 质量分数的室温硫化接枝硅橡胶在煤油中的质量和体积随时间变化的关系曲线分别如图 2 和 3 所示。可以看出，接枝硅橡胶在煤油中达到平衡溶胀的时间为 60～90 min，与日本的 1215 硅橡胶达到平衡溶胀的时间相近，而 704 硅橡胶在 300 min 后仍未达到溶胀平衡。另外，不同 AN 质量分数的接枝硅橡胶的耐油性均比 704 硅橡胶有较大幅度的提高，其中 AN 质量分数为 0.10 和 0.50 的接枝硅橡胶耐油性最好，ΔV 与 1215 硅橡胶相近，ΔW 略高于 1215 硅橡胶。

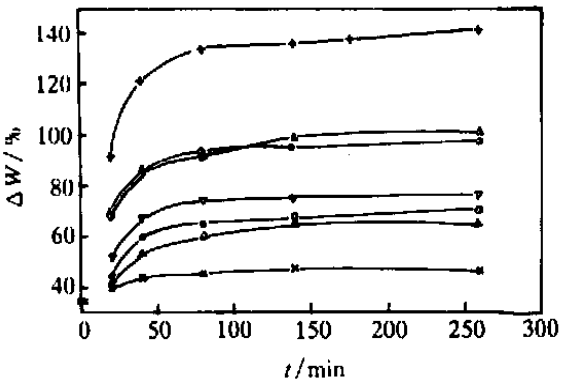

图 2　试样在煤油中的质量随时间变化的关系曲线

接枝硅橡胶的 AN 质量分数为：○—0.10；● —0.25；▲—0.30；▼—0.40；△—0.50。＋—704 硅橡胶；× —1215 硅橡胶

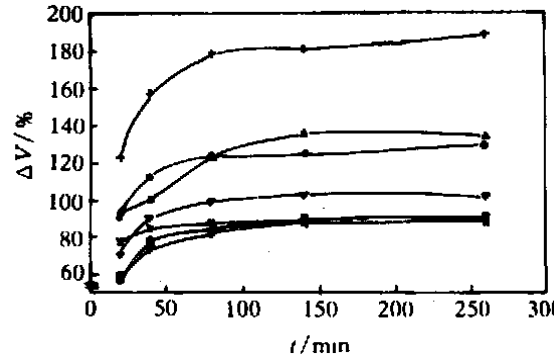

图 3　试样在煤油中的体积随时间变化的关系曲线

注同图 2

3　结论

PDMS-g-MMA-AN 接枝共聚物具有两种结构形态，即软段主链的 PDMS 和硬段支链的 PMMA 或 PAN。当 AN 的质量分数增大时，硬段支链的放热峰面积增大。

不同 AN 质量分数的室温硫化接枝硅橡胶的耐油性不同，AN 质量分数为 0.10 和 0.50 的接枝硅橡胶耐油性最好。

参考文献：

[1] Yuhsuke Kawakami, Yoshiaki Miki, Takashi Tsuidi, *et al*. Silicone macroers for graft polymer synthesis[J]. Polym. J., 1982, 14(11): 913-917.

[2] Saam J C, Mettler C M, Falender J R, *et al*. Silicon-toughened polystyrene-co-acrylonitrile[J]. Appl. Polym. Sci., 1979, 24(1): 187-199.

[3] 钟泰宣，顾华芬. 聚二甲基硅氧烷接枝聚醋酸乙烯酯的研究[J]. 粘合剂, 1991(2): 26-28.

[4] 孔垂华，曾任森. 聚硅氧烷接枝苯乙烯/丙烯酸丁酯的研究[J]. 化学世界, 1994, 35(6): 308-310.

[5] 周长忍，周重光. 丙烯腈-乙烯基三乙氧基硅烷共聚物对室温硫化硅橡胶耐油性能的研究[J]. 合成橡胶工业, 1990, 13(4): 262-265.

[6] 张殿松，左德钧，王凤兰，等. 对含有γ-三氟丙基甲基硅氧烷链节的室温熟化硅橡胶耐油性能的研究[J]. 合成橡胶工业, 1984, 7(2): 129-133.

[7] 邹　琦. 关于 H2-1 耐油 RTV 密封胶的研制及应用[J]. 粘合剂, 1990(3): 28-29.

收稿日期：2001-11-07