

PN - PAA、MPN - PAA 共混树脂热固化过程和热分解过程的研究

王明存^{1,2} 魏柳荷¹ 赵彤¹ 余瑞莲³ 冯志海³

(1 中国科学院化学研究所,北京 100080)

(2 中国科学院研究生院,北京 100039)

(3 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 借助凝胶时间、DSC和 TGA 等测试研究了 PN - PAA 和 MPN - PAA 共混树脂的热固化过程和热分解过程。凝胶时间 (140)结果表明共混树脂的交联反应速率比 PAA 明显趋缓; PN - PAA (1 1)、MPN - PAA (1 1)共混树脂的固化温度比 PAA 提高约 50 ; Kissinger 公式和 Crane 公式计算表明共混树脂比 PAA 树脂具有更大的热固化反应活化能,但具有基本相同的反应级数; TGA 结果表明共混树脂固化物具有很好的热稳定性,其起始热分解温度接近 400 。采用 Coats - Redfem 方程分析、解释了树脂热分解过程的表现动力学。与 PAA 树脂比较,共混树脂固化工艺性有较大改善,并具有较好的耐热性,有望用作高温防热复合材料的基体。

关键词 PAA, 共混树脂,热固化,热分解

Study on Thermal Cure and Thermal Degradation of PN - PAA and MPN - PAA Blends

Wang Mingcun^{1,2} Wei Liuhe¹ Zhao Tong¹ Yu Ruilian³ Feng Zhihai³

(1 Institute of Chemistry, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(2 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

(3 Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The thermal curing and degradation of the blends of PN - PAA and MPN - PAA are studied via gelation, DSC and TGA techniques. The results of gelation time show that the blends have slower curing reaction rates than pure PAA. Compared with PAA, the blends show a remarkable increase in cure-temperature (about 50). Kinetic parameters for thermal cure are analyzed by Kissinger and Crane equations: the blends exhibit higher activation energy and nearly the same reaction order compared with pure PAA. The results of TGA indicate that the blends possess high thermal stability with initiation decomposition temperatures of about 400 . By Coats-Redfem method on one dynamic TGA profile, the kinetics for thermal degradation of various resins is provided. Owing to the attractive processability and thermal stability, the blends may be utilized as matrices of high temperature ablative materials.

Key words Polyacrylate (PAA), Blends resin, Thermal cure, Thermal degradation

收稿日期: 2004 - 10 - 18; 修回日期: 2005 - 05 - 23

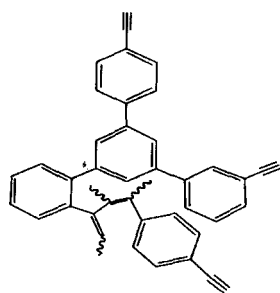
作者简介: 王明存, 1972 年出生, 博士, 主要从事耐高温树脂的研究工作

1 前言

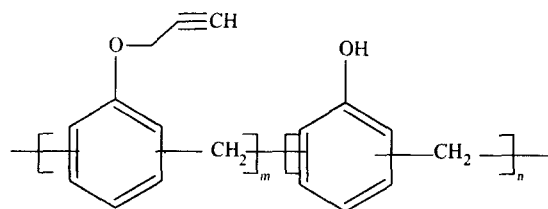
聚芳基乙炔树脂 [PAA 树脂, 见图 1(a)] 是新一代先进耐热、烧蚀复合材料的树脂基体^[1-2], 但 PAA 树脂存在以下工艺和性能的缺陷^[1]: 其固化反应放热大、聚合速度快、固化时极易发生爆聚现象; 固化物脆性大, 易于产生裂纹; 树脂熔体对玻璃纤维或碳纤维的浸润性都比较差, 造成复合材料界面强度偏低, PAA 树脂作为单纯基体很难满足复合材料的使用要求。以上问题严重制约了 PAA 树脂的工程化应用^[3]。文献 [4] 报道采用酚醛树脂共混等方法改性 PAA 树脂, 但由于两种树脂不相容且固化不同步, 使用中存在不少问题。我们在工作中发现, 采用炔丙基醚化热塑性酚醛树脂 [PN 树脂, 见图 1(b)] 或含有少量羟甲基的炔丙基醚化酚醛树脂 [MPN 树脂, 见图 1(c)] 与 PAA 树脂进行反应性共混是解决以上工艺和性能缺陷的有效途径。

PN 或 MPN 树脂与 PAA 树脂一样含有苯环和炔基, 分子结构的相似性有助于提高二者的相容性; 同时 PN 或 MPN 树脂中含有醚键和酚羟基, 对复合材料中玻璃纤维或碳纤维有较好的浸润性, 可望提高复合材料的力学性能; PN 或 MPN 树脂与 PAA 树脂的固化都是通过炔基的加成反应进行的 (MPN 树脂中含有少量的羟甲基可以满足某些特殊成型工艺的需要, 羟甲基的交联反应对固化热和交联密度的贡献相对较小), 具有加成固化型树脂的优点 (固化收缩小, 无小分子副产物, 所需成型压力小, 适合低压成型)。以上三点即是我们采用 PN 或 MPN 树脂对 PAA 树脂进行共混改性的出发点。

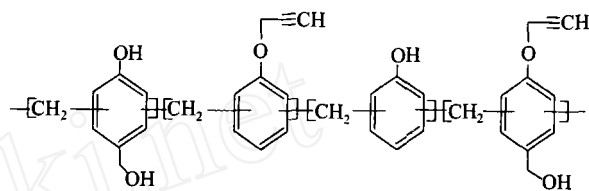
本文借助多种表征手段, 考察了共混树脂固化过程的特点, 确定了固化工艺参数, 评价了固化物的耐热性; 同时对热固化过程和热分解过程的动力学进行了分析。



(a) PAA



(b) PN



(c) MPN

图 1 分子结构示意图

Fig 1 Molecular structures of PAA, PN and MPN

2 实验

2.1 原料与仪器

PN 树脂和 MPN 树脂, 本实验室合成; PAA 树脂, 由航天材料及工艺研究所提供。NDJ - 72 型旋转黏度计; Metro - Toledo DSC402^o 型差热分析仪; Netzch STA409PC 热重分析仪; 自制热板凝胶时间测定装置。

2.2 PN - PAA 共混树脂的制备

PN 树脂参照文献 [5] 方法 [见图 2(a)] 合成, 其炔丙基醚化率 73%, 相对分子质量 421 由¹H NMR 结果计算得到), 100 黏度 170 mPa·s

60 预热 PN 和 PAA 树脂; 然后按照质量分数比 1:1 倒入装有回流冷凝器和温度计的三口烧瓶中, 水浴加热至 70 ; 搅拌 0.5 h 得到 PN - PAA 共混树脂 (紫红色、透明均相)。PN 与 PAA 混合质量分数比为 1:2 和 2:1 的共混树脂也按同样方法制取。三种共混树脂分别标记为 PN - PAA (1:1)、PN - PAA (1:2) 和 PN - PAA (2:1)。对共混树脂测试了黏度、凝胶时间、不同扫描速度的 DSC 及 TGA 曲线。

2.3 MPN - PAA 共混树脂的制备

MPN 树脂参照文献 [6] 合成方法 [见图 2(b)] 合成, 其炔丙基醚化率 80%, 羟甲基化取代率 20%, 相对分子质量 645 由¹H NMR 结果计算得到), 100 黏度 340 mPa·s

按照 2.2 的方法制取 MPN 和 PAA 混合质量分数比分别为 1:1、1:2 和 2:1 的三种共混树脂, 分别标记为 MPN - PAA (1:1)、MPN - PAA (1:2) 和 MPN

- PAA (2:1)。对共混树脂测试了黏度、凝胶时间、不同扫描速度的 DSC 及 TGA 曲线。

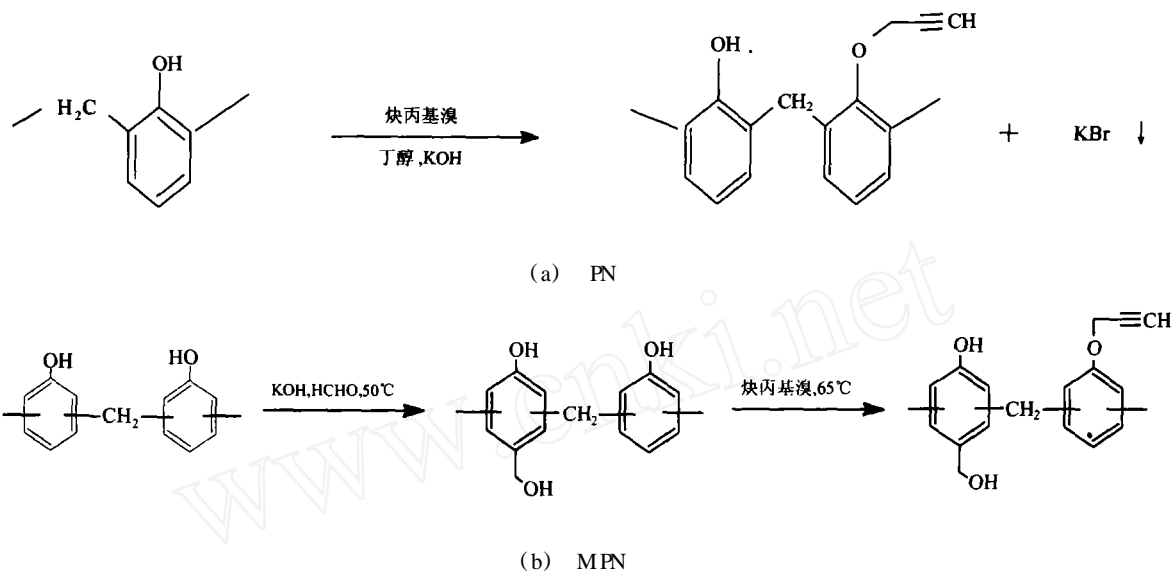


图 2 两种树脂的合成

Fig 2 Synthetic protocols for two polymers

3 结果与讨论

3.1 共混树脂的相容性与固化工艺性

PN - PAA 和 MPN - PAA 共混树脂从室温至凝胶均是透明的单相, 这表明共混树脂中两种组分的相容性是很好的。 T_g 测定法是表征聚合物间相容性最常用的方法^[7]。图 3 是测定 PN 树脂、PAA 树脂和 PN - PAA (1:1) 共混树脂玻璃化转变的 DSC 曲线, 可以看到: PN - PAA 共混树脂仅有一个处于 PN 与 PAA 树脂玻璃化转变之间的 T_g , 而且玻璃化转变峰的温度跨度与两组分树脂相比十分相近, 这表明 PN - PAA 共混树脂是相容共混体系。

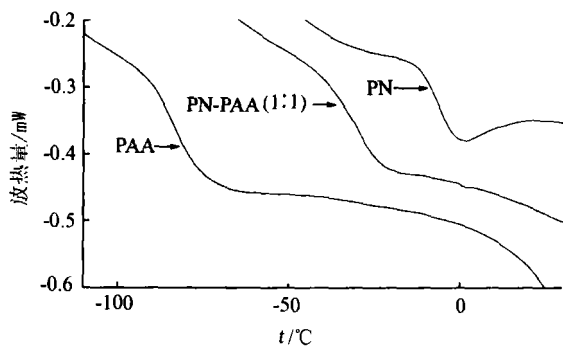


图 3 PN - PAA (1:1)、PN 和 PAA 树脂的 DSC 曲线

Fig 3 DSC profiles of PN - PAA blend, PN and PAA resins
升温速率 10 °/min, N₂气氛。

表 1 列出各种树脂在 140 °C 的凝胶时间。可以清楚看出 PN 或 MPN 树脂的混入对 PAA 树脂凝胶过程的影响明显。PN - PAA 和 MPN - PAA 共混树脂的热固化速率明显变慢, 克服了 PAA 树脂凝胶速度过快、易于爆聚的缺陷。制作浇铸体过程表明共混树脂有效防止固化物的收缩和脆裂。在同样的质量分数比情况下, MPN - PAA 共混树脂比 PN - PAA 共混树脂的凝胶固化速率快一些, 这是由于前者中的 MPN 组分含有在较低温度就发生交联反应的羟甲基。MPN - PAA 和 PN - PAA 共混树脂固化工艺的改善也可以从图 4 上反映出来: 共混树脂起始凝胶温度和峰顶固化温度都比 PAA 相应高出 40 ~ 50 °C; 共混树脂热固化峰介于二组分树脂热固化峰之间, 既缓解了 PAA 组分的剧烈固化, 又加快了 PN 或 MPN 组分的固化反应, 从而使共混树脂的加工工艺很容易调整。

表 1 含炔基树脂在 140 °C 的凝胶时间

Tab 1 Gel time for ethynyl-containing resins at 140 °C

PAA	PN - PAA			PN	MPN - PAA	MPN
	1:2	1:1	2:1		1:1	
5:18	20:22	50:17	108:47	不凝胶	37:30	不凝胶

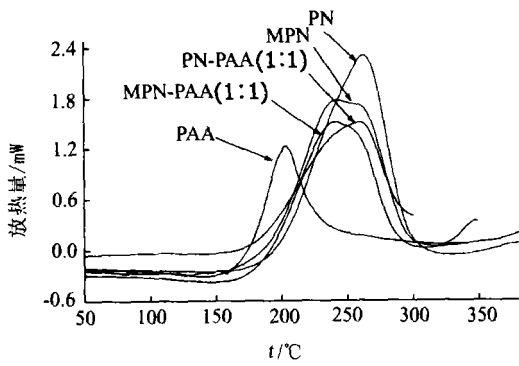


图 4 PN - PAA (1 1)、MPN - PAA (1 1)、PAA、PN 和 MPN 的热固化 DSC 曲线

Fig 4 DSC profiles for thermal cure of PN - PAA (1 1)、MPN - PAA (1 1)、PAA、PN and MPN
升温速率 10 /min; N₂流速 50 mL/min.

PN - PAA 和 MPN - PAA 共混树脂显著改善了 PAA 树脂的耐存储性。将 PN - PAA (1 1)、MPN - PAA (1 1) 共混树脂和 PAA 树脂在室温放置 30 d 后发现: PAA 树脂已经失去流动性; 而 PN - PAA (1 1) 和 MPN - PAA (1 1) 共混树脂黏度几乎没有变化。

3.2 共混树脂固化反应动力学

通过 DSC 方法或 FTIR 谱图分析方法可以阐明热固性树脂的固化过程动力学^[8]。这里运用不同升温速率 (5、10、20、30 /min) 的 DSC 曲线, 研究了 PN - PAA (1 1)、MPN - PAA (1 1) 树脂的固化反应动力学特征; 同时对 PN、MPN 和 PAA 树脂作了对比研究。

假设所有固化反应都遵循 n 阶动力学模型。表观活化能 E 采用 Kissinger 公式^[9] 或 Ozawa 公式^[10] 求算; 固化反应级数则采取 Crane 公式^[11] 求算。

Kissinger 公式

$$E = -R \ln(-\dot{T}_p / T_p^2) / d(1/T_p) \quad (1)$$

$$A = E \exp(-E/RT_p) / (RT_p^2) \quad (2)$$

Crane 公式

$$n = (-E/R) / [\ln(-\dot{T}_p / T_p^2)] \quad (3)$$

式中, R 是理想气体常数, \dot{T}_p 是升温速率, T_p 是固化放热峰顶温度, A 是频率因子。

表 2 列出了根据公式 (1) ~ (3) 估算的各种树脂热固化反应的动力学参数。从表 2 可以看出: PN 或 MPN 混入 PAA 树脂中, 极大地提高了固化反应的活化能 (增大约 70%), 这是共混树脂热固化过程相对于 PAA 树脂工艺可控的根源; 同时热固化反应的级数相近 (差异估计来源于实验误差), 暗示两

共混组分热固化机理很可能相同, 这对共固化过程的协调性是很重要的。

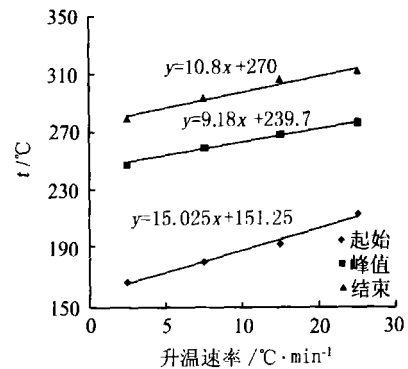
表 2 树脂热固化反应动力学参数

Tab 2 Kinetic parameters for thermal cure of polymers

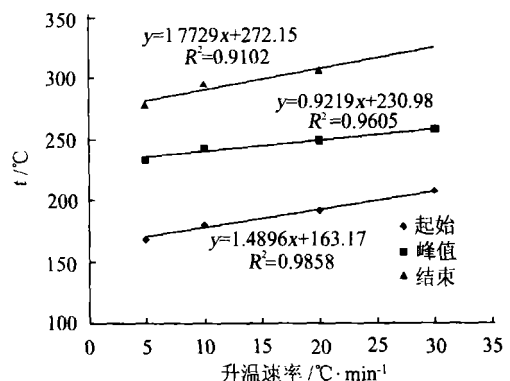
树脂	$E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$A / 10^{13} \text{s}^{-1}$	n
PN - PAA (1 1)	167	1 560	0.95
MPN - PAA (1 1)	159	870.0	0.95
PAA	95	0.001 2	0.92
PN	167	1 560	0.95
MPN	127	0.385 0	0.92
	158	200	0.95

3.3 混树脂的固化工艺制度

借助于不同升温速率的固化 DSC 数据, 可以估算热固性树脂的凝胶温度、固化温度和后处理温度, 进而可以优化树脂的固化工艺制度^[12]。将不同升温速率的树脂固化峰的起始温度外推至升温速率为零时所得温度值可以看作是树脂的凝胶温度 T_{gel} ; 将峰值温度外推则得到固化温度 T_{cure} ; 而将结束温度外推则得到后处理温度 T_{post} 。图 5 是 PN - PAA (1 1)、MPN - PAA (1 1) 和 PAA 树脂起始温度、峰值温度和结束温度的线性拟合曲线, 从中可以求出三种树脂的热固化工艺参数, 见表 3。



(a) PN - PAA (1 1)



(b) MPN - PAA (1 1)

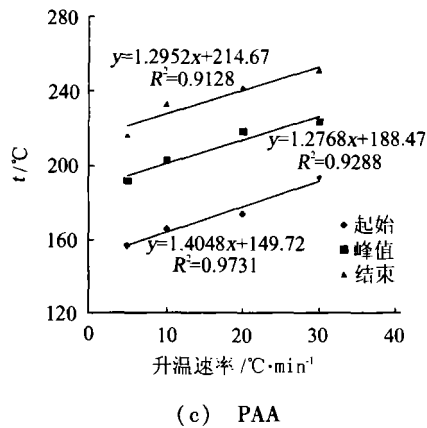


图 5 树脂热固化参数的线性拟合曲线
Fig 5 Linear fit curves of thermal cure for polymers

表 3 PN - PAA(1 1)、MPN - PAA(1 1) 和 PAA 的热固化工艺参数

Tab 3 Thermal cure parameters for PN - PAA(1 1), MPN - PAA(1 1) and PAA resins

树脂	T_{gel}	T_{cure}	T_{post}
PN - PAA(1 1)	161	244	273
MPN - PAA(1 1)	163	231	272
PAA	150	188	215

3.4 共混树脂热解过程

图 6 示出了 PN - PAA(1 1) 和 MPN - PAA(1 1) 共混树脂固化物在 N_2 气氛中的热分解曲线, 结果表明共混树脂是一类耐热性能优良的树脂, 其热分解接近 400, 起始温度比 PAA 还高, 但高温残重率又远高于一般的酚醛树脂。

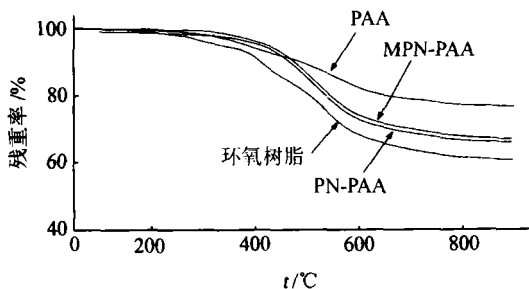


图 6 固化树脂的 TGA 曲线
Fig 6 TGA profiles of cured polymers
升温速率 10 /min; N_2 流速 30 mL/min

基于上述 TGA 曲线, 应用 Coats - Redfern 方程

分析了热分解过程的动力学特征^[13]。

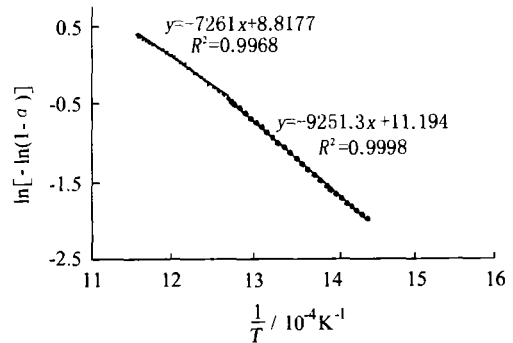
$$\ln[g(t)/T^2] = \ln[AR/E(1-2RT/E)] - E/RT \quad (4)$$

其中

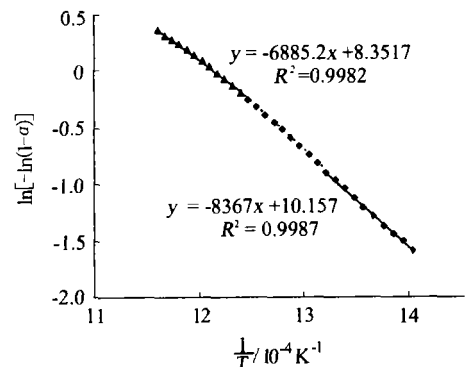
$$\begin{cases} g(t) = [1 - (1 - \alpha)^{1-n}] / (1 - n) & (n \neq 1) \\ g(t) = -\ln(1 - \alpha) & (n = 1) \end{cases}$$

式中, α 为温度 T 时的质量分解率, 即热分解程度。

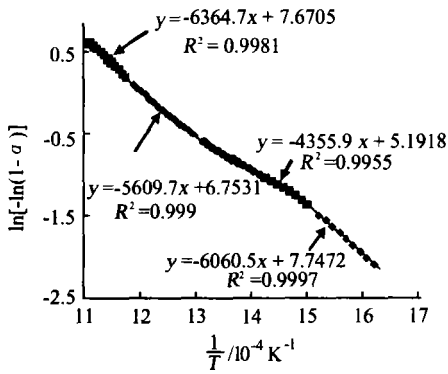
在 PN - PAA、MPN - PAA 共混树脂的固化物热分解时, 其引发过程是随机的, 因此可以认为热分解反应遵守一级动力学模型。从 $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ 与 $1/T$ 的拟合曲线上, 可以由斜率求算热分解表观活化能 E , 进而求算频率因子 A 。图 7 列出 PN - PAA、MPN - PAA 共混树脂固化物的热分解反应的 Coats - Redfern 方程处理曲线; 同时给出了对比样品 PAA 固化物热分解反应的处理曲线。从图 7 可以看出固化物的热分解要经历两个明显不同的动力学过程。首先是随机引发阶段, 活化能较大; 然后才是持续分解和裂解物挥发的热解阶段, 活化能较小。引发阶段的活化能越小, 材料耐热性越低; 热解阶段活化能降低越多, 意味着热解速率越快, 抗分解的能力越小。



(a) PN - PAA(1 1)



(b) MPN - PAA(1 1)



(c) PAA

图 7 固化树脂热分解过程的动力学分析曲线

Fig 7 Plots for determination of kinetic parameters for thermal pyrolysis of cured polymers

表 4 列出不同树脂固化物在 N₂气氛中热解过

表 4 固化树脂热分解动力学参数

Tab 4 Kinetic parameters for thermal degradation of cured polymers

树脂	第一阶段			第二阶段		
	温度区间 /	E/kJ·mol ⁻¹	A /10 ⁸ s ⁻¹	温度区间 /	E/kJ·mol ⁻¹	A /10 ⁸ s ⁻¹
PN - PAA (1 1)	420 ~ 513	76	66.5	513 ~ 592	60	4.90
MPN - PAA (1 1)	418 ~ 515	70	21.6	515 ~ 594	57	2.92
PAA	312 ~ 389	50	1.40	389 ~ 427	36	0.079
	490 ~ 575	47	0.48	575 ~ 627	53	1.36
环氧树脂	450 ~ 550	71	25.5	550 ~ 600	47	0.610

4 结论

(1) 凝胶时间 (140) 结果表明共混树脂的交联反应速率比 PAA 明显趋缓。

(2) DSC 测试表明 PN - PAA (1 1)、MPN - PAA (1 1) 共混树脂的固化温度比 PAA 提高约 50 。

(3) Kissinger 和 Crane 公式计算表明共混树脂比 PAA 树脂具有更大的热固化反应活化能, 阐明了共混树脂对 PAA 树脂热固化工艺可控性改善的原因; 但它们具有相近的反应级数, 预示可能具有相同的聚合机理。

(4) TGA 结果表明共混树脂固化物起始热分解温度接近 400 , 具有很好的热稳定性。

(5) 基于 TGA 曲线的动力学分析表明共混物固

程的动力学参数, 可以看出: (1) PN 或 MPN 树脂的混入, 使树脂固化物的初始分解活化能增大, 这样会改善 PAA 树脂固化物抗热分解的能力; (2) PAA 树脂固化物的热分解过程各阶段的活化能差别较小, 频率因子也没有大的变化, 这表明 PAA 树脂固化物的热分解缓慢, 分解挥发物较少; 共混树脂固化物的热分解活化能较初始活化能下降就明显得多, 频率因子减小, 意味着热分解过程比 PAA 树脂固化物剧烈, 挥发分更多。这些都可以从图 6 中的热分解曲线上得到直观的验证。总之, PN 或 MPN 树脂的混入增大了 PAA 的抗热分解能力, 降低了热分解平稳性, 但是共混树脂热分解平稳性仍然比普通酚醛树脂高 (表 4 中普通酚醛热分解过程活化能和频率因子较引发阶段减小很多, 表明其热分解过程剧烈而挥发物很多)。

化物的初始热分解稳定性提高, 但耐高温热分解能力比 PAA 要差。

(6) 与 PAA 树脂比较, 共混树脂固化工艺性有较大改善, 并具有较好的耐热性, 有望用作高温防热复合材料的基体。

参考文献

- 1 Katzman H A, Mallon J J, Barry W T. Polyarylacetylene matrix composites for solid rocket motor components. J. of Adv. Mat., 1995; (1): 21 ~ 27
- 2 焦扬声, 庄元其. 热防护材料的新进展 - 芳基乙炔共聚物的碳纤维增强材料. 玻璃钢/复合材料, 1997; (1): 41 ~ 43
- 3 闫联声, 姚冬梅, 闫桂沈, 庄元其. 碳布增强聚芳基乙炔复合材料研究. 玻璃钢/复合材料, 1999; (5): 20 ~ 23

- 4 闫联声. 酚醛改性聚芳基乙炔基复合材料探索. 玻璃钢/复合材料, 2001; (2): 22~24
- 5 Bindu R L et al Addition cure phenolic resins based on propargyl ether functionalized novolacs: synthesis, curing and properties Polym. Int, 2001; 50(6): 651~658
- 6 Nair Reghunadhan C P, Bindu R L, Ninan K N. Condensation-addition-type resole resins with phenyl ethynyl functions: synthesis, characterization, and thermal properties J. Appl Polym. Sci, 2001; 81(14): 3371~3377
- 7 姜胶东. 聚合物共混. 聚合物的相容性. 高分子通报, 1993; (3): 178
- 8 Sastri S B, Ammstead J P, Keller T M. Cure kinetics of a multisubstituted acetylenic monomer Polymer, 1995; 36(7): 1449~1454
- 9 Kissinger H E Reaction kinetics in differential analysis Anal. Chem., 1957; 29(11): 1702~1706
- 10 Ozawa T A new method of analyzing thermogravimetric data Bull. Chem. Soc. Japan, 1965; 38(11): 1881~1886
- 11 Crane L W, Dynes P J, Kaelble D H. Analysis of curing kinetics in polymer composites J. of Polym. Sci Polym. Letter Edn, 1973; 11(3): 533
- 12 高家武. 高分子近代测试技术. 第一版. 北京:北京航空航天大学出版社, 1994: 287~315
- 13 Nair Reghunadhan C P, Bindu R L, Krishnan R L, Ninan K N. Bis propargyl ether resins: synthesis and structure-thermal property correlations Eur. Polym. J., 1999; 35(2): 235~246

(编辑 李洪泉)

高模碳纤维表面冷等离子体处理技术

高模碳纤维复合材料有较高的比强度、比模量,但纤维和基体树脂间的粘结性差,使得复合材料层间剪切强度很低,限制了复合材料优异性能的发挥。

本技术可大大改善纤维和树脂基体间的粘结性,提高复合材料层间剪切强度,又不降低复合材料的拉伸性能。本成果对层间剪切强度的改善机理也有详尽的研究论述。

本成果具有独特的优越性,经济安全无公害,操作简便,可应用于间断或连续生产,可提高高模碳纤维复合材料层间剪切强度 200%以上,其拉伸强度及模量也分别提高 30%和 10%以上。纤维束丝的拉伸强度及模量也有一定改善,而且性能稳定。

本成果表面处理的成本低于其它表面处理技术的成本,经济效益和社会效益显著。

(哈尔滨工业大学,哈尔滨 150001)

·李连清·