

聚氧硫杂蒽树脂固化特性及其动力学研究*

刘晓玲 程彩霞 盛寿日 宋才生**

(江西师范大学化学和生物科学学院 南昌 330027)

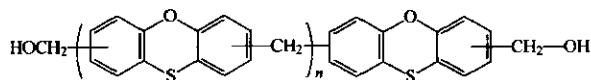
摘 要 以 DSC、TG 等技术手段研究了聚氧硫杂蒽树脂(POSPF)的固化特性及其动力学.结果表明,用六次甲基四胺/间二氯苯作固化剂,加热至 105~225℃能使 POSPF 树脂固化,在固化过程树脂中的活性羟甲基和固化剂参与反应生成亚甲基桥从而形成网状体型结构;动态 DSC 曲线上出现宽的固化放热峰,用 T_g - β 外推法确定其凝胶温度 $T_g = 100.0^\circ\text{C}$ 、固化温度 $T_c = 181.5^\circ\text{C}$ 、后固化温度 $T_r = 225.7^\circ\text{C}$.固化后树脂具有优良的耐热性,失重 5% 时热分解温度高达 403℃.

关键词 氧硫杂蒽树脂, 固化动力学, 差示扫描量热法

耐高温复合材料的研制与开发是当前材料科学研究的重要内容.由于热固性树脂的极限使用温度高,施工工艺成熟,在复合材料中仍占主导地位.但随着复合材料在航空、航天等高新技术领域中的应用日益广泛,对复合材料树脂基体的耐温性能要求也越来越高.而复合材料的耐高温性能以及工艺性能主要取决于基体树脂,所以对树脂体系的研究具有重要意义^[1].最近,我们研制了一种新型耐高温的聚氧硫杂蒽甲醛树脂(POSPF).本文用 IR、DSC、TG 等分析技术研究 POSPF 树脂的固化过程、固化动力学以及固化后树脂的热性能.研究结果表明,POSPF 树脂用六次甲基四胺/间二氯苯作固化体系,加热能使其固化,固化活化能为 81.05 kJ/mol,固化后树脂失重 5% 时热分解温度高达 403℃,可望成为一种有应用前景的新型耐热复合材料树脂基体.

1 实验部分

以冰醋酸为溶剂,在强酸催化剂存在下,氧硫杂蒽和多聚甲醛发生缩聚反应,产物经皂化、酸化制得 POSPF,该树脂的软化点 84~96℃,平均分子量为 1000~1300,其化学结构可表示为:



1.1 样品的制备

POSPF 树脂在 60~70℃真空烘箱内 8×10^3

Pa 下真空干燥 120 min,冷却后得未固化树脂样品,50.0 g POSPF 树脂加入 12% 六次甲基四胺(6.0 g),1% 间二氯苯(0.5 g),在烘箱中加热(100℃/2 h + 180℃/4 h + 230℃/2 h)固化制得固化样品.

1.2 红外光谱分析

用 BIO-RAD FTS-40 型傅立叶红外光谱仪测试,KBr 压片.

1.3 差示扫描量热分析(DSC)

用 Perkin-Elmer Pyris 1 DSC 系统测试, N_2 气氛,气体流速 20 mL/min,动态 DSC 升温速率 5 K/min,10 K/min 及 20 K/min.

1.4 热失重分析(TG)

用 Shimadzu DT-40 热分析仪,升温速率 10 K/min, N_2 气氛.

2 结果和讨论

2.1 POSPF 固化前后红外分析

图 1(a)为未固化 POSPF 树脂 IR 光谱,其主要峰的归属如下:1458 cm^{-1} 为苯环骨架振动吸收峰,1240 cm^{-1} 为芳醚吸收峰,1068 cm^{-1} 为硫醚吸收峰,在 3348 cm^{-1} 处出现比较宽的 -OH 特征吸收峰,并在 1050 cm^{-1} 处出现 C-O 吸收峰,2916 cm^{-1} 处有一 -CH₂- 吸收峰而且较弱,说明 POSPF 是由亚甲基连接起来的低聚物,IR 光谱与预期结构相一致.

图 1(b)是固化后 IR 光谱,与图 1(a)比较可

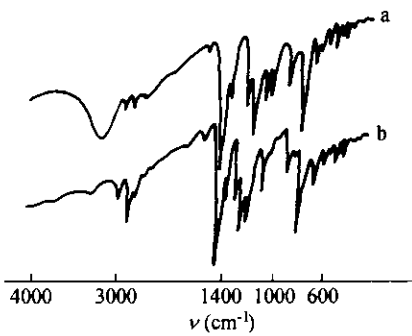


Fig. 1 IR spectra of POSPF resin
a) Uncured; b) Cured

全.由表 1 可见随着升温 速率加快,固化反应热减少,说明其固化程度降低.树脂固化一般在恒温条件下进行,对于同一样品,采用不同升温速率,其 DSC 曲线的 T_i 、 T_p 、 T_f 随升温速率的加快而向高温方向移动,这是温时效应所致.

Table 1 Parameters of curing reaction by constant heating

β (K/min)	T_i (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	ΔH (J/g)	T_c (min)
5	105.3	188.7	223.6	-214.5	22
10	126.5	201.2	249.7	-181.2	13
20	141.2	217.8	251.4	-184.4	6

β : Scanning rate; T_i : Initial temp; T_p : Peak temp; T_f : Finish temp; ΔH : Heat flow; T_c : Curing time

2.3 固化工艺参数的确定

关于固化工艺温度的确定,采用文献^[2]提出的 T - β 外推法,即 T 与升温速率 β 成线性关系,其变化规律符合公式: $T = A + B\beta$.

以 T - β 作图 得到三条直线(如图 3 所示),应用外推法求出 $\beta = 0$ K/min 时的 T_i 、 T_p 和 T_f ,即为近似凝胶温度、固化温度和后固化温度.对表 1 数据进行线性回归,得到: $T_i = 100.0$ °C,线性相关系数 = 0.998; $T_p = 181.5$ °C,线性相关系数 = 0.997; $T_f = 225.7$ °C,线性相关系数 = 0.994;可以作为确定 POSPF 树脂的成型工艺的参考依据,初步确定该树脂的固化工艺为:100 °C/2h + 180 °C/4h + 230 °C/2h.

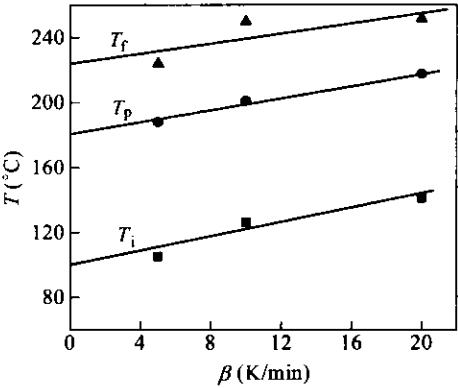


Fig. 3 Curves of T versus β

2.4 固化动力学

假设本体系固化反应为 n 级反应,应用 Kissinger^[3] 及 Ozawa^[4] 方程可计算出固化反应表观活化能 E_a ,再与 Crane^[5] 公式联合计算出反应级数,根据 Kissinger 方程:

$$\frac{d[\ln(\beta/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = - \frac{E_a}{R}$$

知,树脂固化前 3348 cm^{-1} 以及 1050 cm^{-1} 处的一 CH_2 —OH 特征吸收峰基本消失,而 2916 cm^{-1} 处一 CH_2 —吸收峰明显增强,说明在固化过程树脂中的活性羟甲基和六次甲基四胺参与固化反应生成的亚甲基桥使树脂成为网状体型结构.

2.2 POSPF 固化过程

图 2 是不同升温速率下树脂的 DSC 固化曲线,测试结果列于表 1.从图 2 可以看出,POSPF 树脂固化过程出现一个宽广的放热峰,峰形平缓,说明在上述固化剂存在下 POSPF 的活性较低,固化反应速度较慢,在固化过程中羟甲基与活泼氢之间形成亚甲基反应需要在较高的温度和较长的时间内才能完成,这对复合材料的制备是有利的,即施工过程中有较宽的加压固化时间.随着升温速率的增大,固化反应温度也随之提高,固化反应向着缩短时间的方向移动.

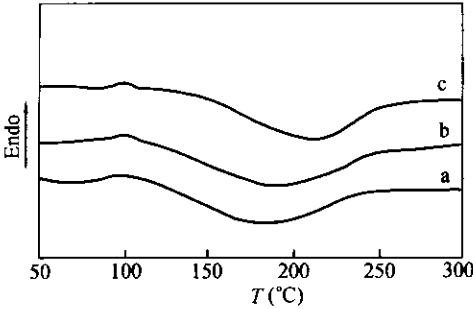


Fig. 2 Dynamic DSC curing curves of POSPF resin at different scanning rates
a) $\beta = 5$ K/min; b) $\beta = 10$ K/min; c) $\beta = 15$ K/min

表中的固化起始温度、最大固化速率温度、固化结束温度都随 β 的增加而升高,固化放热 ΔH 实际上反映了树脂随 β 变化时的固化反应完全程度, ΔH 的负值越大,单位重量树脂固化反应越完

式中 β 为升温速率, T_p 为 DSC 曲线峰低温度, E 是反应活化能, R 为气体常数. 以不同的升温速率 (5 K/min, 10 K/min, 20 K/min) 作 DSC 曲线 (图 1) 找出峰低温度 T_p , 然后对 $\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p$ 作线性回归, 由直线的斜率求出活化能 $E_a = 80.8$ kJ/mol, 见图 4.

Ozawa 方程:

$$\frac{d(\ln\beta)}{d(1/T_p)} = -1.052 \frac{E_a}{R} \quad (2)$$

以 $\ln\beta - 1/T_p$ 作线性回归, 求出活化能 $E_a = 81.3$ kJ/mol, 见图 5. Crane 方程:

$$\frac{d(\ln\beta)}{d(1/T_p)} = - \left[\frac{E_a}{nR} + 2T_p \right] \quad (3)$$

当 $E/nR \gg 2T_p$ 时, 则式(3)简化为:

$$\frac{d(\ln\beta)}{d(1/T_p)} = - \frac{E_a}{nR} \quad (4)$$

若以两者求得活化能的平均值作为反应平均活化能 E_a , 则 $E_a = 81.05$ kJ/mol. 进一步运用式(4). 求得反应级数 0.947. 由上述方法求得固化反应平均表观活化能 81.05 kJ/mol.

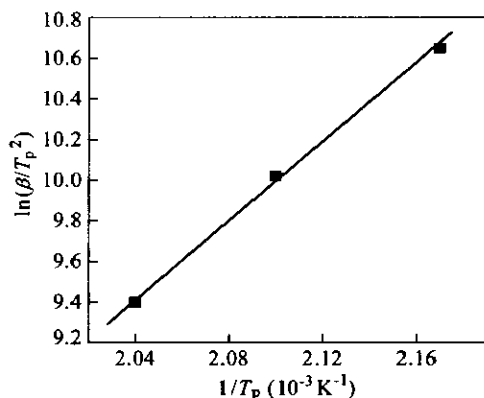


Fig. 4 line of $-\ln(\beta/T_p^2)$ versus $(1/T_p)$

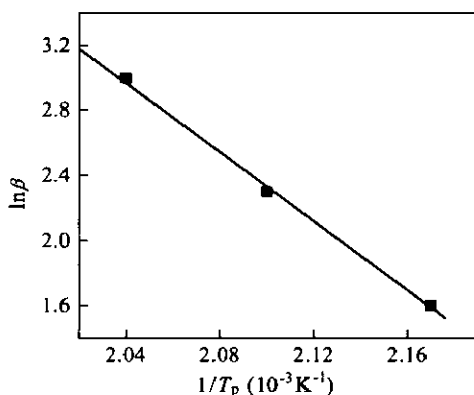


Fig. 5 line of $(\ln\beta)$ versus $(1/T_p)$

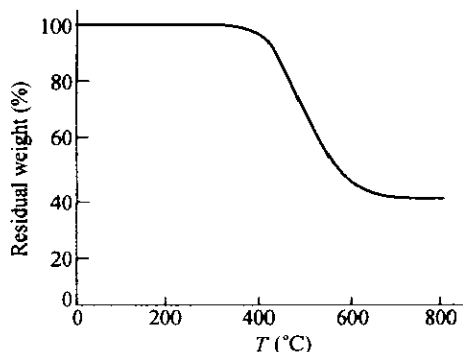


Fig. 6 TG curves of POSPF resin in nitrogen atmosphere

2.5 TG 分析

从 TG 曲线 (见图 6) 可知固化后树脂失重 5%、30% 的温度分别为 403℃、501℃, 采用经验公式 $T = 0.49[T_5 + 0.6(T_{30} - T_5)]^{[6]}$ 计算其耐热指数 $T = 226.2$ ℃, 600℃ 以前失重约 40%, 600~800℃ 几乎不失重. 说明该树脂具有优良的耐热性及高温成炭率. 目前存在的问题主要是固化温度较高, 需筛选新的固化体系, 以适当降低其固化温度, 这项工作正在研究中.

REFERENCES

- 1 Xiao Dongzheng(肖东政), Wu Zhengyao(吴振耀). China Plastics Industry(塑料工业), 1996, (2): 73 ~ 76
- 2 Wu Xiaoping(吴晓青), Wei Junfu(魏俊富). Composite(复合材料), 1999, (2): 35 ~ 38
- 3 Kissinger H E. Anal Chem, 1957, 29: 1703 ~ 1707
- 4 Ozawa T J. Thermal Anal, 1970, 20: 301 ~ 312
- 5 Cao Yuejing(高月静), Li Yuzhong(李郁忠). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1999, (3): 45 ~ 47
- 6 Yu Gang(余钢). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1994, (2): 89 ~ 92

CURING BEHAVIOR AND KINETIC ANALYSIS OF NOVEL POLY(PHENOTHIOXINE-FORMALDELYDE) RESIN

LIU Xiaoling, CHENG Caixia, SHENG Shouri, SONG Caisheng

(*Institute of Chemistry and Biological Sciences, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027*)

Abstract Curing behaviors and kinetic analysis of novel poly (phenothioxine-formaldehyde) (POSPF) resin were studied by means of IR, DSC and TG. It was shown that active hydroxymethyl groups changed into methylene in the curing process of resin by the use of hexamethylene-tetramine/ α , α' -dichloro-*m*-xylene as curing agents. The exothermic peak on the DSC curve is wide and smooth because of lower activity of curing reaction. Initial temperature ($T_i = 100^\circ\text{C}$), curing temperature ($T_p = 181.5^\circ\text{C}$) and terminal temperature ($T_f = 225.7^\circ\text{C}$) were calculated by extrapolating $T-\beta$. The cured resin has good heat-resistance. The temperature of 5% thermal weight loss reach up to 403°C .

Key words Phenothioxine-formaldehyde resin, Curing kinetic, DSC