

PPESK/PES 共混物热性能及动态机械性能研究*

何 伟 廖功雄 蹇锡高** 董黎明 王 沛

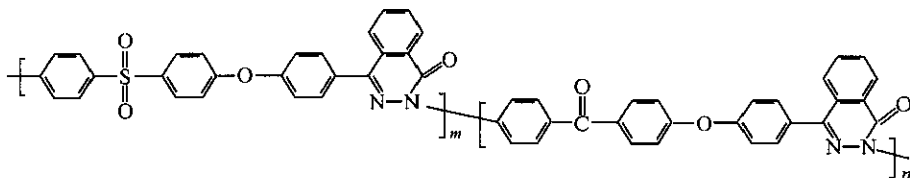
(大连理工大学高分子材料系 大连 116012)

摘 要 采用熔融共混法制备了不同重量比例的新型含二氮杂萘酮结构聚芳醚砜酮(PPESK)与聚醚砜(PES)共混物.利用热失重(TGA)及动态热机械仪(DMTA)对该共混物的热性能及动态机械性能进行了研究.研究表明,在氮气氛围中,PPESK 热分解分为两步反应进行,反应级数 $n=1$,说明 PPESK 在氮气氛围中的热分解反应类型与 β (升温速率)无关而与材料物性有关;采用 Ozawa 方法得出在 15% 热失重前,热分解活化能的平均值为 240 kJ/mol;随着升温速率的提高,PPESK 热降解速率有减缓趋势.在 280℃ 以前,PPESK 储能模量值随温度变化较小,保持在较高值,温度在 280~330℃ 之间,储能模量值降低幅度突变.另外,PPESK 中加入 PES 会降低其储能模量值及其热稳定性.

关键词 聚芳醚砜酮,聚醚砜,热性能,动态机械性能

含二氮杂萘酮结构聚芳醚砜酮(PPESK)是一种新型无定形聚合物^[1~3],结构单体——“二氮杂

萘酮结构类双酚”呈现“扭曲非共平面”结构,该聚合物结构式如下:



由于“扭曲非共平面”结构的引入,一方面增大了分子链中的空间位阻,妨碍了分子链的运动,另一方面,分子主链发生了扭曲,生成的高分子量聚合物分子链易发生缠绕,这就使得该材料的耐热等级非常高(T_g 在 265~305℃),是目前国际上耐热等级最高的可溶性聚芳醚类新品种.该结构特点同时赋予该材料具有优异的综合性能,如机械性能,耐化学性及抗蠕变性等,成为轴承、活塞环、阀片、轴套和动态密封等部件用材.但另一方面 PPESK 玻璃化温度高,粘度较大,熔融加工困难.根据前人经验,采用与不同种类聚合物进行共混改性的方法,可获得具有良好综合性能的新型材料^[4].特种工程塑料聚芳醚砜(PES)也以耐热等级高,尺寸稳定性好,易加工等优异性能而被广泛应用.两者进行共混改性,对于优化性能,实现性能互补,具有非常重要现实意义.作为耐高温塑料品种,研究其热性能及动态机械性能来确定其使用极限和成型加工工艺的基础,对其开发和应用

有重要意义,因此,本文重点研究了该共混体系的热性能及动态机械性能.

1 实验部分

1.1 实验原料

PPESK 粉料,产品牌号 8020,大连宝力摩新材料有限公司提供,特性粘数为 0.61 dL/g(25℃,氯仿溶液).PES 粉,长春吉大高新材料有限公司提供,特性粘数为 0.36 dL/g(25℃,氯仿溶液).

1.2 共混物制备

将 PPESK 粉和 PES 粉用真空烘箱在 150℃ 下烘干不少于 6 h.烘干以后,以不同比例在高速混合器中初混后,加入到同向双螺杆挤出机(TSSJ-25/33)进行熔融共混挤出,造粒. PPESK/PES(60/40)共混物双螺杆挤出工艺参数如表 1 所示.

1.3 测试

1.3.1 热失重分析(TGA) 由 Mettler Toledo TGA/SDTA 851 热重分析仪测得,氮气和空气氛围

* 2004-09-07 收稿,2004-12-02 修稿;国家“863”计划(项目号 2003AA33G030),辽宁省重大科技计划(项目号 2003223003)和国家“973”基础研究计划(项目号 2003CB615700)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: jian4616@dl.cn

Table 1 Processing parameter of extruder strand of PPESK/PES blends*

Temperature	1 zone	2 zone	3 zone	4 zone	5 zone	6 zone	7 zone	8 zone
Set (°C)	190	290	315	325	330	335	335	325
Actual (°C)	205	284	316	325	331	332	341	323

* Screw speed 80 r/min; Feed speed 12 r/min; Extruder current 6.5 ~ 7 A; Exit pressure 4 ~ 4.5 MPa; Vacuum 0.07

中,升温速率为 5、10、15 和 20 K/min,测试温度范围为 200 ~ 1000 °C。

1.3.2 动态机械性能(DMTA)测试 采用高级动态热机械分析仪,型号为 DMTA IV,美国流变科学仪器公司造.升温速率 2 K/min.采用悬臂梁弯曲模式,形变量为 0.3%。

2 结果与讨论

2.1 热分解动力学

2.1.1 理论基础^[5] 设在热分解过程的任一时刻 t 时的失重百分数为 c ,则其分解速度为

$$dc/dt = kf(c) \quad (1)$$

式中 k 为 Arrhenius 速度常数:

$$k = A\exp(-E/RT) \quad (2)$$

式中 E 为反应的活化能(J/mol); A 为频率因子(min^{-1}); R 为气体常数; T 为绝对温度.式(1)中 $f(c)$ 为由反应类型所决定的函数.对于简单反应,假定 $f(c)$ 与温度 T 和时间 t 无关,在恒定升温速度下则有:

$$\beta = dT/dt \quad (3)$$

$$dc/dT = (A/\beta)\exp(-E/RT)(1-c)^n \quad (4)$$

式(4)即为热重分析法研究热分解动力学的基本方程。

2.1.2 反应级数 n 大多数热分解反应可用一级反应 $n=1$ 来逼近.对于反应速度表达式为(4)式的反应,以 $\lg[-\ln(1-c)]$ 对 $1/T$ 作图,如果得到一条直线则说明为一级反应,若不是一级反应,则直线下部发生偏离^[6]。

采用 PPESK 在氮气氛围中分别以 5、10、15 和 20 K/min 升温速率条件下得到 TGA 数据,以 $\lg[-\ln(1-c)]$ 对 $1/T$ 作图,得到 4 条近似直线,见图 1.可以看出在所测升温速度条件下,能得到很好的线性关系,表明该反应为一级反应^[6],同时说明 PPESK 在氮气氛围中的热分解反应类型与 β (升温速率)无关,而与该材料物性有关。

2.1.3 反应活化能 用 Ozawa 推荐的等失重百分率法(积分法)求反应活化能 E ^[7]。

已知 $n=1$, 则有:

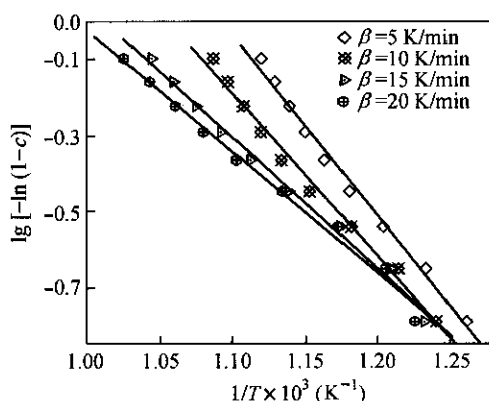


Fig. 1 Plots of $\lg[-\ln(1-c)]$ versus $1/T$ of PPESK at $\beta = 5, 10, 15$ and 20 K/min in N_2

$$\lg\beta = \lg[A/E - R\ln(1-c)] - 2.315 - 0.457(E/RT) \quad (5)$$

在不同失重百分率条件下,以 $\lg\beta$ 对 $1/T$ 作图(图 2).可以看出在不同失重百分率条件下,都得到近似一条直线,求得该直线斜率,并根据公式(5)求得反应活化能 E .失重率较高时,研究对象已不再是起始原料,所以一般选用失重率低于 20% 的 TG 曲线进行计算^[8].通过计算,在失重率 15% 前 PPESK 的分解活化能在 240 kJ/mol 左右。

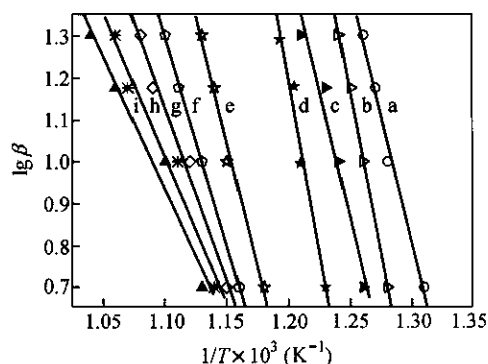


Fig. 2 Isoconversional plots of PPESK for values of c 0.05(a), 0.10(b), 0.15(c), 0.20(d), 0.30(e), 0.35(f), 0.40(g), 0.45(h) and 0.50(i)

2.2 聚合物的热稳定性

在氮气氛围中,不同升温速度下 PPESK 样品的热失重曲线(TG)及微分热失重曲线(DTG)示于图 3 和图 4,由此得到的不同升温速率情况下的 5% 热失重温度列于表 2 中.由图 3 可以看出,该聚合物在 400 °C 以前,没有任何明显热失重现象发生,说明该共混体系具有非常良好的热稳定性,并且在不同升温速率下,该聚合物的热分解速率也不同,随着升温速率提高,该聚合物的分解速

率有显著减缓现象,而且由表 2 所示,随着升温速率提高,该聚合物 5% 热失重时温度相应提高.另外从图 4 中可以看出,不同的升温速度下 PPESK 皆为两步主要的热分解过程,并且最终失重率为 100%,没有任何残留物.随着升温速率的提高,最大失重速率时对应温度 $T_{\max}$ 移向高温方向.

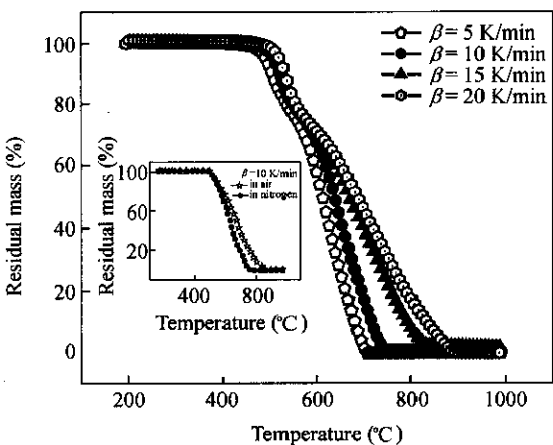


Fig. 3 Thermogravimetric curves for pure PPESK in N_2 at the different rate of heating temperature
The insert shows thermogravimetric curves for pure PPESK in air at 10 K/min.

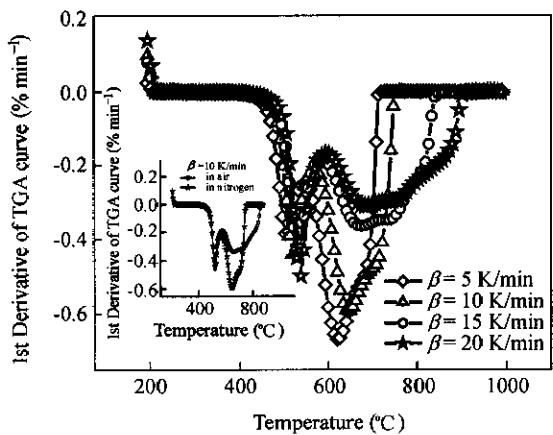


Fig. 4 Derivative thermogravimetric (DTG) curves for pure PPESK in N_2 at the different heating rate
The insert shows DTG curves for pure PPESK in air at 10 K/min.

Table 2 The 5% loss temperature of PPESK at different heating rate

Atmosphere	Heating rate (K/min)			
	5	10	15	20
Nitrogen	491.5℃	508.7℃	514.0℃	521.1℃
Air	-	508.4℃	-	-

另外,图 3 和图 4 分别给出纯 PPESK 在空气氛围中的 TG 和 DTG 谱图.由图 4 中可以看出在

热分解温度 600℃ 以前,在氮气和空气中,升温速率为 10 K/min 条件下,聚合物的热分解过程极其相似,此时为热分解的第一步反应,最大失重率时对应温度也及其相近,可见,在低于 600℃ 条件下,气体氛围的不同对聚合物热分解过程影响不大.根据相关理论,第一步失重主要为聚合物结构中失去氢的过程.而当热分解温度超过 600℃ 以后,该聚合物的热分解过程相差较大,在氮气氛围中有一尖峰,表明该聚合物热分解速率比在空气中要快,此时聚合物的热失重进入热分解过程的第二步,第二步反应为脱氢以后聚合物碳氧化过程.可以得出,在氮气氛围中,该聚合物热分解速率要高于在空中热分解速率.在空气氛围中,聚合物完全分解时,温度为 850℃ 左右,远高于在氮气中的 710℃ 左右.不过,无论在空气氛围还是在氮气氛围,聚合物最终分解率达到 100%,没有任何残留物.

图 5 和图 6 分别是 PPESK, 80/20, 60/40, 20/80, PES 在氮气氛围中升温速率为 10 K/min 条件下的 TGA 图和 DTG 图.由图 5 可见,PPESK, PES 及其共混物均有较高的分解温度,特别是纯 PPESK 在 450℃ 以前,几乎没有任何热分解,表现出良好热性能稳定性.当聚合物热失重率为 5% 时,相对应温度列入表 3 中,由该数据可看出,PPESK 具有良好的热稳定性,随着 PES 含量的提高,相同热失重率下的温度逐渐降低,可见 PES 的加入对样品起始分解温度不利,降低了 PPESK 热稳定性能.另一方面尽管纯 PES 最大分解速率时对应温度为比纯 PPESK 的略高,但共混物的最大热分解速率对应温度并没有随 PES 含量增加而提高.在热分解温度达到 700℃ 时,PPESK/PES

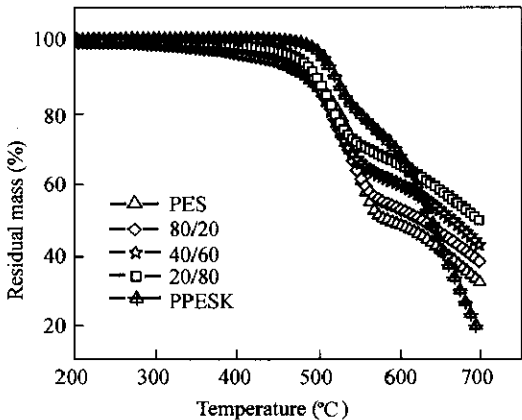


Fig. 5 Thermogravimetry analysis (TGA) curves of pure PPESK, pure PES and their blends

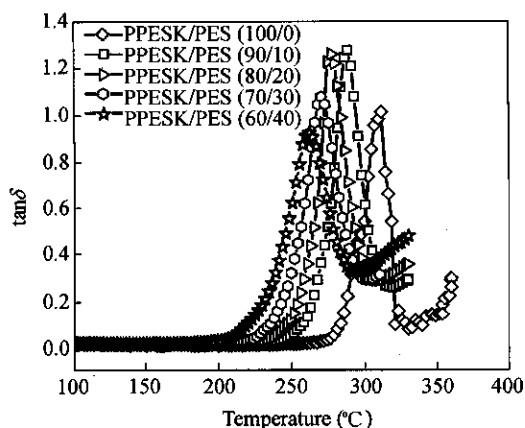


Fig. 10 Dynamic mechanical results for PPESK/PES blends $\tan\delta$ versus temperature; Frequency is 1Hz; Heating rate is 2 K/min.

度关系谱图.从图9中可以看出,该共混体系储能模量值随着 PES 含量的提高而降低,并且共混物的耐热性能随着 PES 加入量的提高而降低. PPESK 的储能模量值在 280℃左右时才开始随温度的增加而发生较剧烈变化,而当其中共混加入 40% PES 后,该共混物体系储能模量值在 200℃左右时就随温度变化而发生较大变化.可见, PES 混入在一定程度上降低 PPESK 的耐热尺寸稳定性,与上文结论相同.

PPESK/PES 共混物损耗因子 $\tan\delta$ 与温度关系见图 10 所示.由该图可以看出,在测试温度范围内,该共混体系只检测到一个峰,表明该共混体系相容性较好,并且随着 PES 含量的增加,对应峰值温度向低温方向移动.

REFERENCES

- 1 Jian Xigao(蹇锡高), Allan S H, Zheng Haibin(郑海滨). Chinese patent, No93109179. 1993-07-26
- 2 Jian Xigao(蹇锡高), Allan S H, Zheng Haibin(郑海滨). Chinese patent, No93109180. 1993-07-26
- 3 Jian Xigao(蹇锡高), Chen Ping(陈平), Liao Gongxiong(廖功雄), Zhu Xiuling(朱秀玲), Zhang Shouhai(张守海), Wang Jinyan(王锦艳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (4): 469 ~ 475
- 4 Paul D R, Seymour Newman. Polymer blends I and II. New York: Academic Press, 1977. 1 ~ 3
- 5 Chen Jinghong(陈镜泓), Li Chuanru(李传儒). Chemistry(化学通报), 1980, (1): 7 ~ 14
- 6 Coats A W, Redfern J P. Nature, 1964, 201: 68 ~ 69
- 7 Ozawa T. Bull Chem Soc Japan, 1965, 38: 1881 ~ 1886
- 8 Yu Zili(余自力), Yang Jie(杨杰), Hou Canshu(侯灿淑), Chen Yongrong(陈永荣), Wu Qixian(伍齐贤). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1999, 15(5): 121 ~ 123
- 9 Lee S, Hong S M, Seo Y. Polymer, 1994, 35: 519 ~ 531

A STUDY ON THERMAL AND DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF PPESK/PES BLENDS

HE Wei, LIAO Gongxiong, JIAN Xigao, DONG Liming, WANG Pei

(Department of Polymer Science and Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Abstract A series of blends with varies compositions was prepared by melt-mixing on the basis of poly-(phthalazinone ether sulfone ketone)(PPESK) and poly(ether sulfone)(PES). The thermal stability of PPESK/PES blends was characterized by kinetic studies using dynamic thermogravimetry in nitrogen atmosphere. The dynamic mechanical properties of blends were carried out with DMTA. The results showed that the thermal degradation displayed a two-step reaction and the degradation of PPESK was found to be a first order reaction in nitrogen. It suggested that the degradation of PPESK in nitrogen was just related with the material properties not with the rate of temperature increasing. The dynamic data such as the apparent activation energy before 15% loss mass, E_a of 240 kJ/mol, were analyzed using Ozawa method. The thermal degradation rate of PPESK was slowed with increasing heating rate. Besides, the storage modulus of PPESK decreased a little with temperature increasing before 280℃, however, it had a remark drop in the temperature range of 280℃ to 330℃. The presence of PES in PPESK resin reduced the storage modulus and thermal stability.

Key words Poly(aryl ether sulfone ketone), Poly(ether sulfone), Thermal properties, Dynamic mechanical properties