

一种加成固化型热固性树脂 PN-PAA 固化过程和热稳定性研究*

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高技术材料研究室 北京 100080) (²中国科学院研究生院 北京 100039)

(³中国航天科技集团第一研究院航天材料及工艺研究所 北京 100076)

摘 要 研究了烯丙基醚化酚醛树脂(PN)与聚芳基乙炔树脂(PAA)的反应性共混物(以下简称 PN-PAA 共混树脂)的相容性,并对共混树脂的固化过程和固化物的耐热性进行了表征.相态、DSC、SEM、TEM 等测试结果均表明共混树脂及其固化物是完全相容的均相体系.凝胶时间、粘度、DSC 等结果表明共混树脂固化工艺性优良,适合多种成型工艺(如 RTM),显著改善了 PAA 树脂的固化工艺缺陷.DMA、TGA 等分析表明共混树脂固化物具有很高的耐热性,可作为新型的防热复合材料和高温结构材料的基体.

关键词 PN 树脂, PAA 树脂, 反应性共混, 相容性, 固化, 热稳定性

聚芳基乙炔(PAA)树脂(参见图1)是美国航空航天局(NASA)于上世纪80年代在 Hercules 公司 HA43 树脂基础上开发成功的一种全新的成碳树脂,其粘度低、高温残碳率高^[1,2],适合用作碳/碳复合材料的浸渍剂;同时 PAA 也可以作为聚合物基复合材料的基体树脂,用来制造高温热结构材料和防热烧蚀材料.PAA 树脂仅含碳、氢元素,经炔基的加成固化后形成高度交联的芳环结构^[3];树脂固化物理论成碳率高达 90% 以上,远高于酚醛 60% 的成碳率;吸湿性仅有 0.1% ~ 0.2%,是酚醛的 1/50^[4].PAA 树脂的碳布增强复合材料烧蚀性能令人满意,PAA 树脂很有希望替代酚醛树脂作为防热材料的基体树脂^[5].

但 PAA 树脂存在以下缺陷,其固化过程放热量大且难以控制,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,造成复合材料易于分层、界面强度偏低;PAA 作为单纯基体很难满足复合材料成型工艺要求^[6].PAA 树脂的价格昂贵也制约了其在工程材料领域的推广应用.

针对以上问题,对 PAA 树脂进行改性是很有必要的.据文献报道主要有以下改性工作,采用硼酚醛与 PAA 共混^[7],显著提高了碳布层压材料的剪切强度;但 PAA 与酚醛树脂相容性不好、固化不同步,而且酚醛固化时仍有大量小分子副产物,

同时会造成固化物吸水性的增大.采用烯丙基醚化酚醛树脂与 PAA 共混^[8]作为 3D 碳纤维织物的基体树脂制作复合材料,结果发现固化过程可以控制,材料性能也有明显改善;这两种树脂相容性较好,但由于烯丙基的阻聚效应,二者难以形成有效的共交联结构.采用炔丙基苯并噁嗪与 PAA 树脂共混,两种树脂相容性很好,但苯并噁嗪开环聚合后会造成两组分产生相分离;树脂中氮元素的大量存在对高温性能也是不利的.

我们合成了烯丙基醚化线型酚醛树脂 PN(参见图1),这是一种新型加成交联型热固性树脂.与端炔基树脂相比,PN 树脂合成简便,价格低廉;固化物具有很好的耐热性和力学性能^[9,10];适合于模压、树脂转移模塑(RTM)等多种成型工艺.从图1所示的 PN 树脂与 PAA 树脂分子结构看,二者含有大量的苯环和炔基,分子结构相似,根据相似相容原理推测它们应有很好的相容性;同时 PN 树脂中含有极性醚键和酚羟基,对复合材料中玻璃纤维或碳纤维有较好的浸润性,可望提高成型后复合材料的力学性能;PN 树脂与 PAA 树脂的固化都是通过炔基的加成反应进行的,具有加成固化型树脂的优点,即固化收缩小;无小分子副产物;固化成型所需成型压力小,制品致密;适合多种成型工艺.以上3点即是我们采用 PN 树脂对 PAA 树脂进行反应性共混改性的出发点.

* 2004-10-18 收稿,2004-12-28 修稿;** 通讯联系人,E-mail:tzhaoh@iccas.ac.cn

本文采用 DSC、SEM、TEM 等手段考查了 PN-PAA 共混树脂中两组分的混容性,同时研究了该

反应性共混物的粘度、凝胶现象、固化制度等工艺性问题,并表征了共混树脂固化物的耐热性。

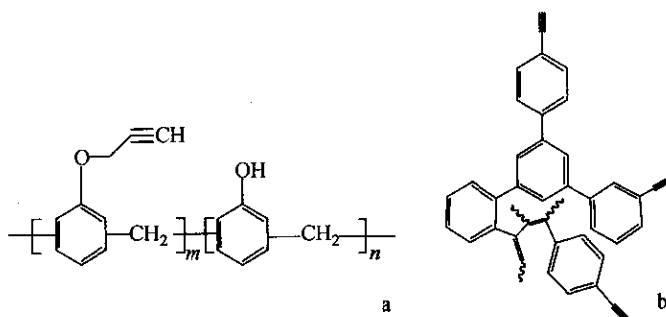


Fig. 1 Molecular structures of (a) PN resin and (b) PAA resin

1 实验部分

1.1 原料与仪器

线型酚醛树脂,实验室合成,平均分子量约 420. 溴丙炔,江苏扬农化工股份有限公司,工业品,使用前精馏. KOH 和正丁醇均为分析纯,北京益利精细化学品公司. PAA 树脂,由北京航天材料及工艺研究所提供.

树脂的玻璃化转变过程和固化过程均由 Mettler-Trodo DSC822e 型 DSC 仪测定,升温速率 10 K/min, N_2 流速 50 mL/min. 树脂的粘度用 NDJ-79 旋转粘度计测量,采用硅油浴控制熔体的温度. 树脂的凝胶时间在自制的平板圆孔型测定装置上采用拔丝法测定. 树脂的折光指数用阿贝折光仪测定,仪器用水浴维持在 30℃ (因树脂是粘稠胶体,选择 30℃ 有利于测定). IR 在 Perkin-Elmer IR2000 傅立叶红外分光光度计上测定,试样涂在 KBr 晶片上,在 500 ~ 4000 cm^{-1} 之间扫描. ^1H -NMR 在 Bruker AV400 核磁共振仪上测定,以 DMSO 为溶剂, TMS 为内标. 动态热力学性能在 Netzch DMA 上测定,扫描速度 5 K/min, 频率为 1 Hz, N_2 流速为 50 mL/min. TGA 在 Netzch STA409PC 热分析仪上测定,升温速率 10 K/min, N_2 流速 30 mL/min. 固化物的断裂面形貌用 HITACHI SEM300 扫描电镜观察. 固化物和碳化物的微观组织结构用 HITACHI JEM 透射电镜观察,观察前先将样品制成超薄切片.

1.2 PN 的合成

PN 树脂的合成反应是酚盐与溴丙炔的 Williamson 成醚反应^[11]. 向装有回流冷凝管和温度计的三口烧瓶中加入线型酚醛树脂 (10.4 g, 0.1 mol) 和 12 mL 正丁醇,启动电磁搅拌,得到近无色

溶液;分批加入 KOH (5.33 g, 0.08 mol),继续搅拌得到紫红色透明溶液;升温至 50℃,滴加溴丙炔 (9.52 g, 0.08 mol);滴加完毕,升温至 80℃ 反应 5 h. 将混杂着 KBr 沉淀的反应液过滤;滤液用热去离子水洗涤 4 次以充分除去正丁醇溶液中的 KBr;真空旋蒸除去正丁醇,得到棕红色、透明的粘稠树脂. 产率 91.7%. FTIR (KBr, cm^{-1}) 3400, 3288 ($\equiv C-H$), 3033 (芳烃 $C-H$), 2122 ($C\equiv C$); ^1H -NMR (DMSO) δ 3.35 ~ 3.53 ($\equiv C-H$), 3.70 ~ 3.81 ($-\phi-CH_2-\phi-$), 4.7 ~ 4.8 ($-OCH_2C\equiv C-$), 6.6 ~ 7.3 (芳烃氢).

通过调整 KOH 和溴丙炔的使用量,可以方便地控制所合成的 PN 树脂的醚化度即炔丙基化程度.

1.3 PN-PAA 共混树脂的制备

在 60℃ 鼓风烘箱中预热 PN 与 PAA 树脂;然后按照质量比 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℃,剧烈搅拌 0.5 h;所得 PN-PAA 共混树脂呈紫红色透明的均相. PN 与 PAA 树脂混合质量比为 1:2 和 2:1 的共混树脂也按同样方法制取. 3 种共混树脂分别标记为 PN-PAA(1:1)、PN-PAA(1:2) 和 PN-PAA(2:1).

2 结果与讨论

2.1 PN-PAA 共混树脂中二组分的相容性

共混树脂组分间的相容性对其性能有重要影响. 本文采用相态-温度关系、DSC 测定树脂的玻璃化转变温度 (T_g)、SEM 和 TEM 观察固化物形貌等方法研究了 PN-PAA 共混树脂中二组分的相容性.

实验发现, PN-PAA(1:2)、PN-PAA(1:1) 和 PN-PAA(2:1) 3 种共混树脂从室温至 150℃ 始终

是紫红色透明的均相体系.两种共混组分如果其折光指数不同,混合物的透明表明混合达到很高的分散水平^[12].PN 和 PAA 树脂的折光指数是不同的,30℃时,PAA 树脂折光指数 $n_D^{30} = 1.6375$,而 PN 树脂 $n_D^{30} = 1.6127$,这就表明 PN-PAA 共混树脂的分散度很好.

玻璃化转变温度(T_g)测定法是表征聚合物间相容性的经典方法.如果共混树脂只表现有一个 T_g 且处于二种组分树脂的 T_g 之间,玻璃化转变峰的温度跨度又与组分树脂相似,则共混树脂是完全相容体系^[13].图 2 是测定 PN-PAA(1:1)、PN 和 PAA 树脂 T_g 的 DSC 曲线.图 2 清楚表明,PN-PAA 树脂具有单一、突然变化的玻璃化转变,是均相混容体系.

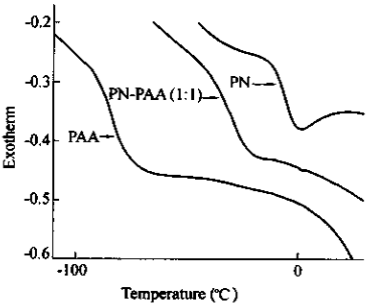


Fig. 2 DSC profiles to determine T_g of PN-PAA (1:1), PN and PAA
Scanning rate is 5 K/min; N_2 purging rate is 50 mL/min

扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)是观察材料微观结构形貌的主要手段,可以用来观察相区尺寸、形状和相界面^[14,15].图 3 是 PN-PAA 树脂固化物断裂表面的 SEM 照片.SEM 照片显示断裂表面光滑平整,看不到因分相导致的不规则断裂.对 PN-PAA 树脂固化物切片后进行 TEM 观察(见图 4a),从照片上看在微米级水平上仍然是均匀的.将 PN-PAA 树脂固化物在 N_2 中 900℃ 碳化处理,碳化物切片后进行 TEM 观察(见图 4b),从照片上看组织均匀.PAA 固化物的高温残碳率高达 80%,而 PN 固化物仅有 55%;如果 PN-PAA 树脂在固化过程中分相,则碳化物中会出现形貌完全不同的致密区和疏松区,相界面也会因碳化收缩的巨大差异而分离;图 4(b)TEM 照片上完全看不到这些迹象.这一结果证实了 PN-PAA 共混树脂不仅熔体是均相的,其固化物也是均相的;PN-PAA 共混树脂的热固化过程并没有造成相分离,该均相共混树脂是热力学稳定的体系.

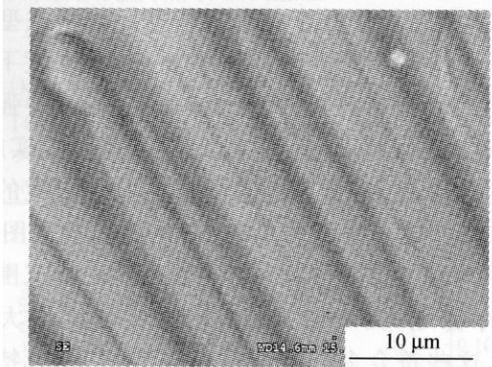


Fig. 3 SEM of fracture surface of cured PN-PAA resin



Fig. 4 TEM of textures of (a) cured PN-PAA and (b) carbonized PN-PAA

综合以上分析,PN-PAA 共混树脂从熔体到固化物是相容的均相体系.

2.2 PN-PAA 共混树脂的工艺性

由于热固化过程强烈的放热,PAA 树脂直接加热到 160℃ 会引起爆聚现象.PN-PAA 共混树脂的凝胶和固化过程要缓和得多.PN-PAA 共混树脂有效解决了 PAA 树脂固化工艺可控性差的缺陷.表 1 列出了各种树脂在 140℃ 时的凝胶时间.从表 1 的数据可见 PN-PAA 共混树脂的固化交联反应速度明显趋缓,可以对其固化工艺过程进行有效

的控制.树脂用作复合材料基体进行材料成型加工时,要求树脂流变性适宜:在加工成型温度下粘度较低且能保持较长时间,以利于对纤维增强材料的充分浸润和固化工艺制度可控、顺利的实施.表 2 和表 3 表明 PN-PAA(1:1)树脂具有很宽的工艺窗口,而 PAA 树脂的工艺窗口较小,参见图 5;在 90℃具有较低的粘度,且在 5 h 的试验范围以内保持稳定,而 PAA 树脂在 90℃粘度增大很快^[16],这些符合多种复合材料成型的要求,特别适合 RTM 成型工艺. PN-PAA 共混树脂相对于 PAA 树脂另一项很明显的工艺性改进是大幅度地延长了树脂的贮存期,PN-PAA(1:1)共混树脂室温下放置 2 个月,粘度变化不大,加热时流动性仍然很好;而 PAA 树脂则明显增稠,加热时很快凝胶.

Table 1 Gel times for polymers at 140℃

Polymer	Gel time
PAA	5 min 18 s
PN-PAA(1:2)	20 min 22 s
PN-PAA(1:1)	50 min 17 s
PN-PAA(2:1)	108 min 47s

Table 2 Viscosity-temperature relationship of PN-PAA(1:1) blend

Temperature (℃)	80	90	100
Viscosity * (mPa·s)	340	150	140

* Before measurements all samples were dwelled at each temperature for 2 h

Table 3 Viscosity-time relationship of PN-PAA(1:1) blend

Time(h)	1	2	3	4	5
Viscosity (mPa·s)	150	150	150	50	152

共混树脂的固化过程用 DSC 来测定,结果见图 5.很明显,固化条件相差很远的 PN 和 PAA 树脂的共混物热固化表现为单峰,反映了共混物中二组分共固化过程的同步性.尤为重要的是,PN 和 PAA 的热固化过程均是加成反应,无小分子挥发份,固化失重小;适用于低压成型工艺.

应用不同扫描速度(5、10、20、30 K/min)的动态 DSC 分析,可以估算树脂的固化参数和固化反应动力学.将不同升温速率测试的 DSC 曲线上固化峰的起始温度、峰值温度和终止温度分别对扫描速率进行线性拟合,外推至升温速率为零就分别得到树脂的凝胶温度、固化温度和后固化温度;这样就得到了树脂的基本固化参数^[17].图 6 是对 PN-PAA(1:1)、PN 和 PAA 3 种树脂固化参数的求

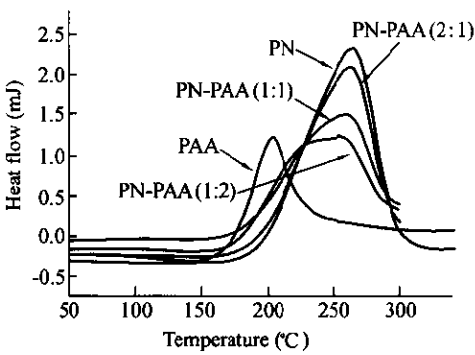


Fig. 5 DSC profiles of PN-PAA blends together with PN and PAA
Scanning rate is 5 K/min; N₂ purging rate is 50 mL/min.

解工作曲线;表 4 列出了这 3 种树脂的固化工艺参数.

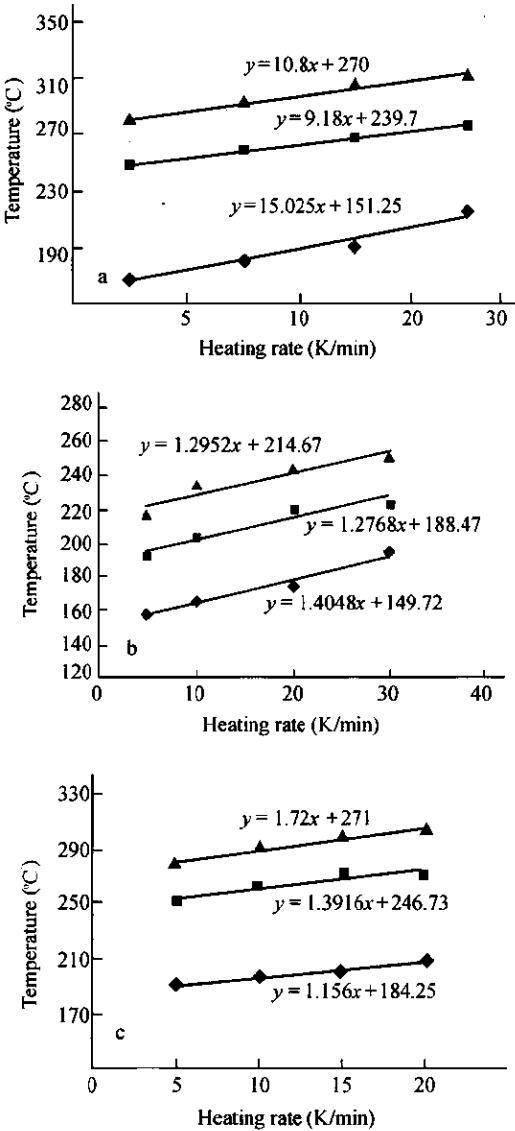


Fig. 6 Plots for determination of cure parameters of (a) PN-PAA (1:1), (b) PAA and (c) PN

Table 4 Processing and kinetic parameters of PN-PAA (1:1), PN and PAA by DSC analysis

Polymers	Processing parameters			Kinetic parameters			
	T_{gel} (°C)	T_{cure} (°C)	T_{post} (°C)	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	n	r
PN-PAA (1:1)	151	239.7	270	148.4	2.44E14	0.945	-0.998
PAA	149.7	188.5	214.7	94.7	1.2E10	0.922	-0.996
PN	184.3	246.7	271	167.3	1.56E16	0.950	-0.995

利用 Kissinger 公式^[18]和 Crane 公式^[19],可以估算固化反应的表现活化能(E)、频率因子(A)和反应级数(n),结果见表 4.表明 PN-PAA 树脂、PN 树脂和 PAA 树脂具有相同的反应级数;PN-PAA 树脂的固化活化能比 PAA 高得多,因此其固化速度降低(参见公式 1 和 2),表现出比 PAA 树脂延长的凝胶时间和更高的固化温度;从而赋予共混改性 PAA 树脂良好的工艺性.下面是建立在 n 阶动力学模型上的固化反应速度公式:

PN-PAA (1:1) $\frac{d\alpha}{dt} = -2.44 \times 10^{14}$
 $\exp(17854/T)(1-\alpha)^{0.945}$ (1)

PAA $\frac{d\alpha}{dt} = -1.19 \times 10^{10} \exp(11393/T)$
 $(1-\alpha)^{0.922}$ (2)

综上所述,PN-PAA 树脂成型工艺性良好,解决了 PAA 树脂的固化工艺缺陷.

2.3 PN-PAA 共混树脂的耐热性

PAA 树脂被认为是新一代耐热复合材料和高温热结构复合材料的优良基体^[5],那么 PN 树脂的混入对其固化物耐热性产生的影响,是 PN-PAA 共混树脂能否实际应用的前提.树脂的耐热性可用树脂固化物的玻璃化转变温度(T_g)、热失重的起始温度(onset)、分解温度(inflexion)和高温残重(residue)来衡量.共混树脂固化物的玻璃化转变和热分解行为分别采用 DMA 和 TGA 方法进行了分析.

PN-PAA 共混树脂按下列工艺在电热鼓风烘箱中固化,120℃ 1 h + 140℃ 1 h + 160℃ 1 h 180℃ 1 h + 210℃ 1 h + 250℃ 4 h.图 7 是 PN-PAA(1:1)共混树脂浇铸体和 PAA 树脂浇铸体的 DMA 曲线.若从材料的储能模量 onset 温度和 $\tan\delta$ 峰顶温度来表征其玻璃化转变温度,则 PN-PAA 树脂具有接近 PAA 树脂的耐热性(其 T_g 约 380 ~ 390℃),远远高于通用耐热树脂酚醛树脂的耐热性(其 T_g 约 250 ~ 280℃).

从图 8 可以看出以下几点,(1) PN-PAA 共混树脂固化物具有比 PAA 固化物更高的起始分解温度(即 TGA 曲线上的 onset 温度),这可能在 PN-PAA 树脂的慢固化速率有利于形成更完善的

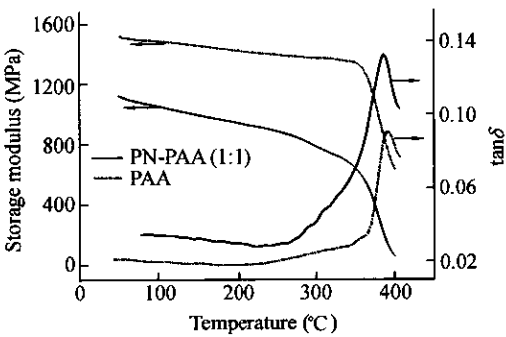


Fig. 7 DMA curves of cured PN-PAA (1:1) blend and PAA
Scanning rate is 5 K/min; N₂ purging rate is 50 mL/min.

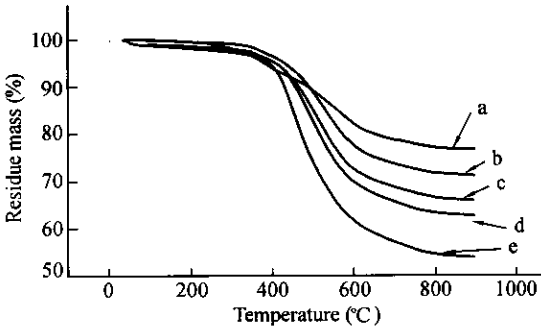


Fig. 8 TGA curves of cured PN-PAA blends together with cured PN and PAA
a) PAA (onset 392, inflection 388 + 578, end 630, residue 76.63%); b) PN-PAA(1:2)(422,517,603,71.2%); c) PN-PAA (1:1)(420.3,515,589,66%); d) PN-PAA(2:1)(418, 488,580,62.7%); e) PN(420,499,556,55.3%);
Scanning rate is 5 K/min; N₂ purging rate is 30 mL/min.

交联网络;(2) PN-PAA 共混树脂固化物的分解温度(即 TGA 曲线上的拐点对应的温度)随共混物中 PN 用量的增大而降低,但在 PN 混入量不大于 50%的情况下降低并不大;这可能是炔丙氧基形成的脂肪碳交联片断耐热分解较差导致的;(3) 900℃树脂残碳率随共混物中 PN 用量的增大而降低,因此 PN 树脂混入量应控制在 50% 以下;(4) 共混树脂与 PN 树脂相比,耐热分解性有明显的提高,900℃PNPAA(1:1)共混树脂残碳率 66%,而 PN 树脂为 55%.可见,PN-PAA 共混树脂表现出良好的耐热性.

综上所述,PN 与 PAA 树脂的反应性共混树脂是完全相容的均相体系;以 PN 树脂对 PAA 树脂进行共混改性,凝胶时间、粘度、固化工序参数等表明改善了 PAA 树脂的成型工艺性;PN-PAA 共混树脂固化物的 DMA、TGA 分析表明其具有良

好的热稳定性.考虑到 PN-PAA 共混树脂的固化过程是无小分子副产物的加成反应,PN-PAA 共混树脂适合多种成型工艺,是防热烧蚀材料和高温结构材料的理想基体树脂.

REFERENCES

- 1 Katzman H A, Mallon J J, Barry W T. J of Adv Mat, 1995, (2): 21 ~ 27
- 2 Chen Jirong(陈继荣), Zhang Yan(张衍), Zhuang Yuanqi(庄元其). Fiber Reinforced Plastics/Composites(玻璃钢/复合材料), 1998, (1): 15 ~ 16
- 3 Jiao Yangsheng(焦扬声), Zhuang Yuanqi(庄元其). Fiber Reinforced Plastics/Composites(玻璃钢/复合材料), 1997, (1): 41 ~ 43
- 4 Zaldivar R J, Rellick G S. SAMPE Journal, 1991, 27(5): 29
- 5 Song Xuezhong(宋学智). Engineering Plastics Application(工程塑料应用), 1994, 22(6): 44 ~ 45
- 6 Yan Liansheng(闫联声), Yao Dongmei(姚东梅), Yan Guishen(闫桂沈), Zhuang Yuanqi(庄元其). Fiber Reinforced Plastics/Composites(玻璃钢/复合材料), 1999, (5): 20 ~ 23
- 7 Yan Liansheng(闫联声). Fiber Reinforced Plastics/Composites(玻璃钢/复合材料), 2001, (2): 22 ~ 24
- 8 Wang Ming(汪明), Yu Ruilian(余瑞莲), Li Weifang(李卫方), Li Jie(李杰), Feng Zhihai(冯志海). Aerospace Materials & Technology(宇航材料工艺), 2003, (4): 43 ~ 48
- 9 Wang Xiaohong(王晓红), Feng Zengguo(冯增国). Chem Bull(化学通报), 1999, (7): 17 ~ 24
- 10 Dirlkow S. Chemtech, 1993, 10: 32 ~ 37
- 11 Bindu R L, Reghunadhan Nair C P, Ninan K N. Polym Int, 2001, 50: 651 ~ 658
- 12 Olabisi O, Robeson L M, Shaw M T. Polymer-Polymer Miscibility. New York: Academic Press, 1979. 113 ~ 185
- 13 Jiao Jiangdong(姜胶东). Polym Bull(高分子通报), 1993, (3): 178 ~ 184
- 14 Gao Jiawu(高家武). Modern Polymeric Characterization Techniques(高分子近代测试技术). 1st ed. Beijing(北京): Chemical Industrial Press(化学工业出版社), 1994. 287 ~ 315
- 15 Scheier B. J Appl Poly Sci, 1973, 17: 3175
- 16 Ding Xuwen(丁学文), Wang Wei(王伟), Qi Huimin(齐会民), Huang Yunbo(黄云波), Zhuang Yuanqi(庄元其), Wang Jun(王俊), Jiao Yangsheng(焦扬声). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 2001, 14(1): 105 ~ 108
- 17 Swarin S J, Wins A M. Carorim, 1976, 42: 297
- 18 Kissinger H E. Anal Chem, 1957, 29(11): 1702 ~ 1706
- 19 Crane L W, Dynes P J, Kaelble D H. J of Polym Sci Polym Letter Edn, 1973, 11: 533

CURE AND THERMAL STABILITY OF AN ADDITION-CURE-TYPE THERMOSET PN-PAA

WANG Mingcun^{1,2}, WEI Liuhe¹, ZHAO Tong¹, YU Ruilian³, FENG Zhihai³

(¹ *Laboratory of High-tech Materials, Institute of Chemistry, the Chinese Academy of Science, Beijing 100080*)

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

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

Abstract The miscibility of reactive blends of PN (Propargyl novolac) resin and PAA (Polyarylcethylene) resin was studied. Evaluation on the storage stability, processability of the blends and thermal stability of the cured blends were also presented. As evidenced from phase observation, DSC analysis, SEM and TEM investigation, PN-PAA reactive blends were completely homogeneous. Compared with PAA, the blends exhibited improved storage stability at room temperature. The blends could be cured in a controllable way, thus the processability of the blends was marginally improved compared with that of PAA resin. DMA and TGA analyses indicated that the blends possessed high thermal stability (glass transition temperature as high as 380°C). Owing to the low viscosity of the blends and a proper gel time, as well as the elimination of volatiles during the curing process, the reactive blends are suitable for many processes including RTM (Resin transfer mold). The reactive blends of PN resin and PAA resin are amongst novel matrices of advanced materials for high temperature ablative and thermo-structural applications.

Key words PN resin, PAA resin, Reactive blends, Miscibility, Cure, Thermal stability