

· 研究简报 ·

热塑性/热固性聚合物共混体系研究*

——乙炔端基砒/聚砒共混物的动态固化动力学

麦堪成 曾汉民

(中山大学材料科学研究所, 广州, 510275)

关键词 乙炔端基砒、聚砒、共混物、固化动力学

近年来,半互穿聚合物网络(SIPN)概念被用来研制能结合热塑性聚合物的加工性和热固性聚合物的高温性能的大分子体系,用于复合材料耐高温树脂基体。例如:乙炔端基酰亚胺低聚物与热塑性聚酰亚胺基 SIPN,线性聚酰亚胺与热固性双马来酰亚胺基 SIPN 以及热塑性树脂与双脒基 SIPN 已有报道^[1-7]。研究结果表明共混物起到协同作用,易于加工并具有优异的性能。乙炔端基砒(ATS)树脂具有与聚砒树脂相类似的结构,被认为在将来代替环氧用于高性能粘合剂和复合材料树脂基体的候选者之一。其另一用途是用作热塑性树脂的反应性增塑剂。ATS与无定形热塑性双酚A聚砒(PSF)、聚醚砒(PES)、酚酞型聚醚砒(PES-C)以及其他聚芳砒树脂共混可显著地使热塑性树脂 T_g 降低;而经加工或适当热固化后作为反应性增塑剂的ATS发生反应形成网络大分子并与热塑性树脂构成半互穿聚合物网络,能保持甚至超过热塑性树脂原有的 T_g ^[6-9]。这种共混树脂的熔体粘度低,用作纤维复合材料混杂基体将有利于浸润纤维而改善纤维-树脂界面的粘结性能。本文在研究了ATS与不同高性能聚砒共混物制备SIPN的相容性、相分离以及热行为基础上,借助DSC技术对ATS及其组成比为50/50的ATS/PSF、ATS/PES-C共混物的动态固化动力学进行了表征,研究了热塑性聚砒树脂对ATS的固化反应、固化活化能 E 、前指数因子 $\ln A$ 、反应级数 n 以及反应热 ΔH 的影响。

1. 样品和实验

ATS与聚砒树脂溶于共同溶剂二氯乙烷,成膜后于373—393°K干燥3小时。实验在Perkin-Elmer DSC-2型差动扫描量热计中进行,动态扫描速率分别为5、10、20和40°K/分,在空气气氛下从室温升温到673°K而得到样品动态固化的DSC曲线。从反应放热峰确定出固化反应的起始温度(T_i)、反应峰温(T_p)、反应结束温度(T_f)和反应热(ΔH)。在不同温度时的固化度由下式给出

$$\alpha = \Delta H_T / \Delta H \quad (1)$$

式中 ΔH 为固化反应总热量, ΔH_T 为动态升温到温度 T 时所放出的热量。固化反应活

* 1990年2月5日收到。

化能和前指数因子利用 Kissinger^[10] 和 ATSM E698^[11] 方法求出, 反应级数 n 根据 Kissinger 方法从峰形指数中求出。

2. 热塑性聚砜树脂对 ATS 固化反应的影响

图 1 为 ATS 以 $10^\circ\text{K}/\text{分}$ 升温的动态固化 DSC 曲线。ATS 在一次升温过程发生化学反应而出现放热峰, 反应生成高度交联固化物无明显的转变过程(二次升温曲线)。不同扫描速率下的 ATS 及其共混物的动态固化反应温度及反应热见表 1。随扫描速率 B 加快, ATS 的 T_g 及反应温度移向高温, 反应热略有下降; 50% 聚砜树脂加入对 ATS 的 T_g 和 T_f 影响不大, 但使 T_i 推迟到高温并且随扫描速率加快

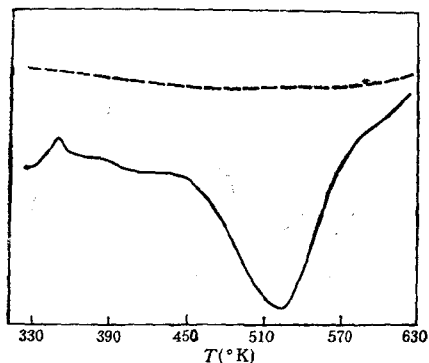


图 1 ATS 的 DSC 曲线 ($B = 10^\circ\text{K}/\text{分}$)
——一次升温, ——二次升温

而明显。

表 1 ATS 及其共混物动态固化 DSC 结果

	B $^\circ\text{K}/\text{分}$	T_g $^\circ\text{K}$	T_i $^\circ\text{K}$	T_p $^\circ\text{K}$	T_f $^\circ\text{K}$	ΔH cal/g	$\Delta \bar{H}$ cal/g
ATS	5	346	422	511	571	61.2	59.7 ± 1.6
	10	348	435	521	581	60.8	
	20	351	445	539	603	59.4	
	40	356	460	552	622	57.4	
ATS/PSF = 50/50	5	403*	431	505	551	68.2	59.2 ± 6.5
	10		440	530	600	62.0	
	20		458	539	601	55.3	
	40		489	552	632	51.2	
ATS/PES-C = 50/50	5	423*	431	500	552	58.7	52.8 ± 4.3
	10		436	521	587	54.1	
	20		458	533	602	51.8	
	40		470	550	622	46.7	

* TBA 结果 $B = 3^\circ\text{K}/\text{分}$ 。

从图 2 的转化率-温度曲线分析, 当 $B = 5^\circ\text{K}/\text{分}$ 时, 聚砜加入使获得相同转化率时的温度比纯 ATS 的低, 则在慢扫描速率过程, 聚砜加入有促进 ATS 反应的作用。ATS 的乙炔端基反应为自由基聚合反应。在自由基聚合中, 能使聚合速率常数增大或链终止速率常数减小的因素, 都会使聚合速率增大^[12]。热塑性聚砜树脂加入使体系粘度增加, 增长链自由基由于体系粘度增大其链终止速率会降低以及聚砜加入使 ATS 固化活化能 E 降低都有利于 ATS 反应的加快。随扫描速率加快 ($40^\circ\text{K}/\text{分}$), 达到相同转化率时, 共混物反而需要更高的温度。这是由于扫描速率快, 反应温度移向高温, 当温度高于 530°K 以上, 纯 ATS 的固化反应速率常数反而比共混物的大(图 3); 其次, 纯 ATS 反应迅速高度交联聚合物使体系粘度明显增加; 而共混物中由于存在热塑性树脂, 其粘度随温

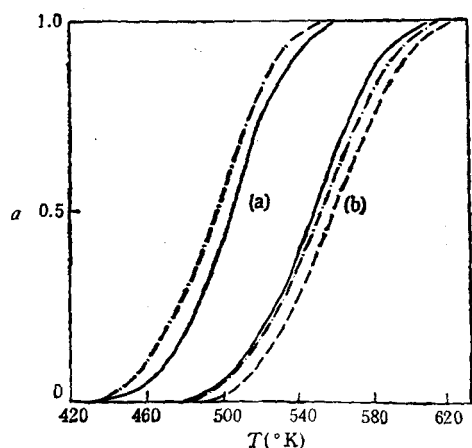


图2 ATS(—)、ATS/PSF = 50/50(---) 和 ATS/PES-C (---) 在 $B = 5^{\circ}\text{K}/\text{分}$ (a) 和 $B = 40^{\circ}\text{K}/\text{分}$ (b) 的转化率与温度的关系曲线

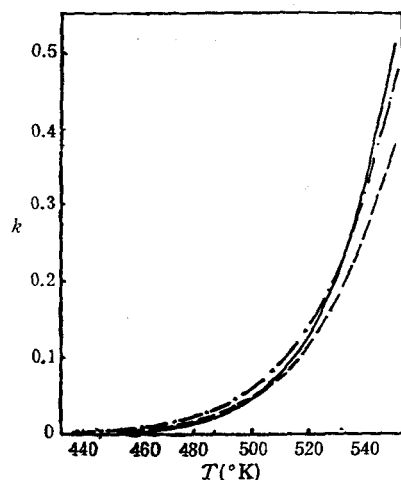


图3 动态固化的 R 与 T 关系曲线
—ATS; ---ATS/PSF = 50/50;
-- ATS/PES-C = 50/50.

度提高而下降, 虽然共混物中 ATS 反应生成聚合物会使体系粘度有所增加, 但相对纯 ATS 并不明显. 因此, 对于纯 ATS 体系, 粘度增加降低链终止速率, 有利于反应. 而对于共混物, 热塑性树脂加入使 ATS 浓度下降, 固化速率变慢.

四种扫描速率下的 ATS 及其共混物中 ATS 的反应热也见表 1, 可以看出聚砜树脂加入, 对 ATS 反应热并无很大改变, 表明聚砜树脂对 ATS 反应机理无明显影响.

3. ATS 及其共混物固化动力学参数

固化反应动力学参数根据 Kissinger 方法^[10]

$$\ln B/T_p^2 = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_p} \quad (2)$$

和 ASTM E698 方法^[11]

$$\ln B = Z - 1.05 \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_p} \quad (3)$$

$$\ln B = \ln \frac{RT_p^2}{E} - \frac{E}{RT_p} + \ln A \quad (4)$$

表2 ATS 及其共混物固化动力学参数

		$E(\text{KJ/mol})$	S	$\ln A$	n
Kissinger 法	ATS	105.3	0.994	23.43	1.5
	ATS/PSF = 50/50	92.3	0.965	20.31	1.4
	ATS/PES-C = 50/50	87.7	0.991	19.47	1.4
ASTM E698 法	ATS	108.7	0.995	23.61	
	ATS/PSF = 50/50	96.2	0.971	20.55	
	ATS/PES-C = 50/50	91.8	0.993	19.73	

S : 相关系数.

利用最小二乘法经微机运算而求出的固化活化能 E 和前指数因子 $\text{Ln}A$ 见表 2。可见,聚砜树脂加入均使 E 和 $\text{Ln}A$ 降低,但反应级数无改变。从 Arrhenius 关系式

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (5)$$

来看, E 降低有利于反应,而 $\text{Ln}A$ 降低不利于反应。利用 ASTM 法求出的 E 和 A 值表示的 Arrhenius 方程关系曲线见图 3。可以看出在低温区 (530°K), 共混物的 k 值比纯 ATS 的大;而在高温区,则相反。

参 考 文 献

- [1] Wertz, D. H. and Prevorsek, D. C., *Polym. Eng. Sci.*, 1985, 25(3), 804.
- [2] Hanky, A. O. and St. Clair, T. L., *Natl. SAMPE Symp. Exhib.*, 1985, 30, 912.
- [3] Yamamoto, Y. Satoh, S. and Etoh, S., *Natl. SAMPE Symp. Exhib.*, 1985, 30, 903.
- [4] Pascal, T., Mercier, R. and Sillior, B., *Polymer*, 1989, 30, 735.
- [5] 苏浩志、曾汉民, 宇航材料工艺, 1990, 3, 58,
- [6] 曾汉民、麦堪成, *Makromol. Chem.*, 1986, 187, 1787.
- [7] 麦堪成、曾汉民, 宇航材料工艺, 1990, 3, 52.
- [8] Fried, T. R. and Lee, C. Y-C., *AFWAF-TR-83-4036*.
- [9] Goldfarb, I. J. and Sikka, S. S., *AFWAF-TR-83-4100*.
- [10] Kissinger, H. E., *Anal. Chem.*, 1957, 29, 1702.
- [11] Lam, P. W. K., *Polym. Compos.*, 1987, 8(6), 427.
- [12] 林尚安、陆耘、梁兆熙,《高分子化学》, 科学出版社, 1984, p379.

STUDIES ON THERMOPLASTIC/THERMOSETTING POLYMER BLEND SYSTEMS

—Dynamic Cure Kinetics of Acetylene-Terminated Sulfone and Polysulfone's Blends

MAI Kancheng and ZENG Hanmin

(Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

ABSTRACT

The dynamic cure kinetics of thermosetting acetylene-terminated sulfone (ATS) and two blends prepared by the ATS and thermoplastic bisphenol A polysulfone (PSF), polyarylethersulfone with cardo group (PES-C) were determined by differential scanning calorimetry (DSC). The addition of polysulfone's resin increases the temperature of initial reaction and decreases the activation energy of cure reaction (E), pre-exponential factor ($\text{Ln}A$), and heat of cure reaction (ΔH). The temperature of reaction peak and final reaction and the reaction order (n) have been no effect.

Key words Acetylene-terminated sulfone, Polysulfone, Blends, Cure kinetics