

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.11.025

六氟双酚 A 型 PEEK 的热分解动力学

赵晓刚,龚维,任万杰,高岩立,李艳玲,邓卫华,冀克俭

(中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

摘要:采用热重分析法研究了六氟双酚 A 型聚醚醚酮(PEEK)在氮气气氛中以不同速率升温时的热分解动力学。结果表明,六氟双酚 A 型 PEEK 的热分解反应为一级反应,且符合无规引发分解模型;以 Kissinger 最大失重率法和 Ozawa 等失重百分率法求得反应活化能分别是 253.02 kJ/mol 和 290.61 kJ/mol;频率因子为 $1.807 \times 10^{14} \sim 8.983 \times 10^{14} \text{ min}^{-1}$;预测在 N_2 中 303℃ 下 5% 失重的热老化寿命为 10 a。

关键词:六氟双酚 A 型聚醚醚酮;频率因子;活化能;老化寿命

中图分类号:TQ324.8 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2018)11-0121-04

Kinetic on Thermal Degradation of Poly (ether ether ketone) Containing BPAF

Zhao Xiaogang, Gong Wei, Ren Wanjie, Gao Yanli, Li Yanling, Deng Weihua, Ji Kejian

(China North Industries Group Corporation Institute 53, Jinan 250031, China)

Abstract: The thermal decomposition kinetics of hexafluorobisphenol A polyether ether ketone (PEEK) containing BPAF at different heating rates in nitrogen atmosphere was studied by thermogravimetric analysis. The results show that calculate from the kinetic model based on random initiation is in good agreement with the experimental data and the thermal degradation is found to be first order reaction. The dynamic data has been analyzed using Kissinger peak maximum technique, give apparent global activation energy, E is 253.02 kJ/mol. An isoconversional procedure developed by Ozawa is used, and E is 290.61 kJ/mol. The frequency factor A is $1.807 \times 10^{14} \text{ min}^{-1}$ to $8.983 \times 10^{14} \text{ min}^{-1}$. It is predicted that the thermal aging life of 5% weight loss at 303℃ N_2 is 10 a.

Keywords: poly (aryl ether ketone) containing BPAF; frequency factor; activation energy; aging life

进入 21 世纪,高新技术的发展使得科研生产对材料的要求越来越高,聚醚醚酮(PEEK)是一种特种热塑性工程塑料,具有力学强度高、介电性能佳、耐疲劳等优异的性能,广泛用于宇航、电子等国防系统及民用领域,国内外科研工作者对 PEEK 的开发及改性、应用研究做出了大量的工作。热分解动力学是用热分析技术研究物质的物理变化或化学反应,通过对固体物质热分解反应曲线进行一定的数学处理可获取有关的动力学参数,为物质的热性能提供参考数据。热重(TG)法因其快速简便得到广泛应用,不仅可测定材料的热稳定性还可了解热分解机理^[1-4]。PEEK 的热分解参数对其研究、改性、应用等方面具有重要的指导意义。笔者以新工艺合成的六氟双酚 A 型 PEEK 为动力学研究对象,并计

算其反应级数、反应活化能及频率因子等参数,估算 N_2 中失重 5% 的热老化寿命。

1 实验部分

1.1 主要原材料

4,4'-二氟苯酮:纯度 > 99%,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;

六氟双酚 A:纯度 ≥ 99%,武汉拉那白医药化工有限公司;

N-甲基吡咯烷酮(NMP):分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;

碳酸钾:分析纯,天津广成化学试剂有限公司;

氯仿:分析纯,天津富宇精细化工有限公司。

1.2 仪器

TG 分析仪: STA449C 型,Netzsch 公司。

通讯作者: 赵晓刚,硕士,高级工程师,主要从事材料表征工作 E-mail: 13589060848@163.com

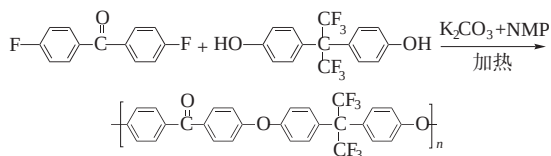
收稿日期: 2018-08-23

引用格式: 赵晓刚,龚维,任万杰,等. 六氟双酚 A 型 PEEK 的热分解动力学[J]. 工程塑料应用,2018,46(11): 121-124.

Zhao Xiaogang, Gong Wei, Ren Wanjie, et al. Kinetic on thermal degradation of poly (ether ether ketone) containing BPAF[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11): 121-124.

1.3 试样制备

采用新工艺合成六氟双酚 A 型 PEEK^[5],向容量为 250 mL 的三口烧瓶中各加入 60 mmol 的六氟双酚 A 和 4,4'-二氟苯酮,然后再加入 90 mL 的 NMP,装上温度计并低温加热熔融样品后加入碳酸钾,加入量为六氟双酚 A 物质的量的 1.1 倍。安装机械搅拌并开启,溶液温度达到 160℃后停止加热,保持此温度 1.5 h 成盐反应;成盐反应结束后继续加热溶液至 200℃并保持 2.5 h 聚合。结束后将溶液缓慢倒入 1000 mL 装有去离子水的烧杯中,最后用热的去离子水洗涤 5 次,置于烘箱中 105℃下干燥得到产品六氟双酚 A 型 PEEK,六氟双酚 A 型 PEEK 聚合反应方程式如下。



1.4 性能测试与表征

TG 测试:温度从室温到 700℃,氮气流速为 50 mL/min,分别选择 5,10,15,20℃/min 4 种升温速率。

六氟双酚 A 型 PEEK 的反应活化能 (E) 及频率因子 (A) 可用 Kissinger 最大失重率法和 Ozawa 等失重百分率法两种方法求得,Coats-Redfern 法求其反应级数, Dakin 经验公式可求得其热老化寿命,并估算氮气中使用寿命。最大失重率法是用各个升温速率下的 TG 微分曲线的峰值相对应的温度来计算 E 值,计算简便;但是由于只用 TG 微分曲线峰值一个点,所以计算精度不高。等失重百分率法是用一定转化率下的不同升温速率的 TG 曲线所得到的温度来计算 E 值,由于此法与反应机理的选择无关,因而可避免反应机理的选择可能带来的误差,适合于多碳高聚物^[6-8]。

以恒定升温速率为前提, TG 法研究热分解动力学的基本方程见式 (1):

$$\frac{dC}{dT} = (A/\beta) \exp(-E/RT)(1-C)^n \quad (1)$$

式中: C ——失重率, %;

T ——绝对温度, 273.15 K;

A ——频率因子, min^{-1} ;

β ——升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;

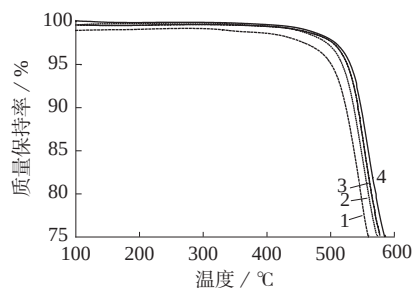
E ——反应活化能, kJ/mol ;

R ——气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$;

n ——反应级数。

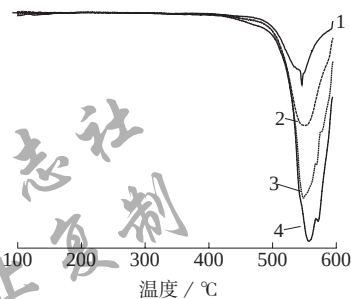
2 结果与讨论

4 种升温速率下六氟双酚 A 型 PEEK 的 TG 曲线及微分热失重 (DTG) 曲线分别如图 1、图 2 所示。



1—5℃/min; 2—10℃/min; 3—15℃/min; 4—20℃/min

图1 不同升温速率下六氟双酚 A 型 PEEK 的 TG 曲线



1—5℃/min; 2—10℃/min; 3—15℃/min; 4—20℃/min

图2 不同升温速率下六氟双酚 A 型 PEEK 的 DTG 曲线

从图 1 可看出,在 400℃之前,4 种升温速率下的六氟双酚 A 型 PEEK 几乎不会发生明显的热失重,这说明材料的热稳定性良好;样品的 5% 热失重温度 ($T_{5\%}$) 几乎都在 500℃以上,而且随着升温速率的变大, $T_{5\%}$ 也随之升高。这是因为随着升温速率的加快,造成聚合物分子链的分解断裂延后,因而其失重温度越来越高。从图 2 可看出,4 种不同升温速率下的样品都只有一个主要的热分解过程,而且最大热失重速率温度 ($T_{\max}$) 随着升温速率的变大向高温方向移动, $T_{\max}$ 对升温速率的变化敏感,这与 TG 测试结果基本一致。

2.1 Kissinger 最大失重率法

假定样品六氟双酚 A 型 PEEK 的热分解与无规引发分解模型相吻合,对式 (1) 中的 T 进行求导并取对数得到式 (2):

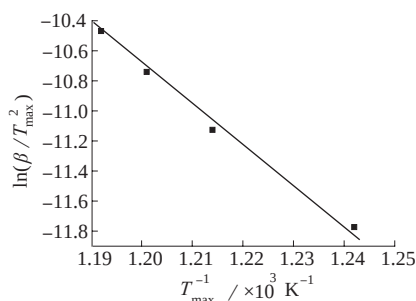
$$\ln(\beta/T_{\max}^2) = \ln[-(RA/E)(1-C)^{n-1}] - (E/RT_{\max}) \quad (2)$$

将 4 种升温速率 (β) 及得到的 $T_{\max}$ 数据列于表 1 中。由式 (2) 中,以 $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ 对 $1/T_{\max}$ 作图得到一条直线,如图 3 所示,图 3 中知直线斜率 $-E/R = -30433$,得出 E 为 253.02 kJ/mol ,可知六氟双酚 A 型 PEEK 的热分解反应活化能较高,具有良好的热稳定性,这与其化学结构特性有关。六氟双酚

A 型 PEEK 是由苯撑环组成,苯环之间通过氧桥和羰基连接,分子链中存在大量的芳环,其化学键能高,所以链段的刚性大,样品的热分解反应活化能较高,热稳定性好;其次是由于三氟甲基的引入,使得共聚物大分子链中分子键的作用力增强,分子链断裂、解离困难,因而活化能高。

表 1 Kissinger 最大失重率法数据

项目	$\beta / (^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$			
	5	10	15	20
$T_{\max} / \text{K}$	805.45	824.05	832.75	838.95

图 3 $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ 与 $1/T_{\max}$ 的关系图

2.2 Ozawa 等失重百分率法 (积分法)

假定样品六氟双酚 A 型 PEEK 的热分解与无规引发分解模型相吻合,由 Doyle 近似有式 (3):

$$\lg \beta = \lg [AE / -R \ln(1-C)] - 2.315 - 0.457E/RT \quad (3)$$

由图 1 中不同 β 的 TG 曲线,根据不同的 C 值计算,计算结果见表 2。用表 2 中的热失重数据,以 $\lg \beta$ 对 $1/T$ 作图,则应得到一组平行的直线,即为 Ozawa 图,如图 4 所示。根据 Ozawa 图,由其斜率 $-0.457E/R$ 得出 E 为 290.61 kJ/mol,这与 Kissinger 最大失重率法求出的结果有偏差,因为 Kissinger 是用各个升温速率下的微分曲线的峰值相对应的温度来计算 E 值,由于只使用同一升温速率下的一个点,所以精度不高。不同失重率的 E 及 A 值结果见表 3。

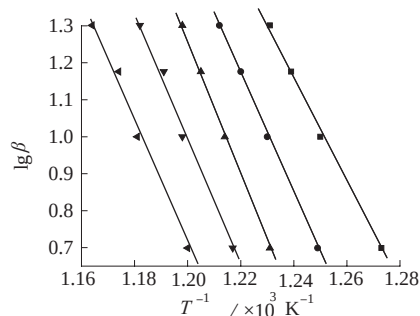
表 2 Ozawa 等失重百分率法数据

$\beta / (^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$(1-C) / \%$				
	95	90	85	80	75
5	1.273	1.249	1.231	1.217	1.200
10	1.250	1.230	1.214	1.198	1.181
15	1.239	1.220	1.205	1.191	1.174
20	1.231	1.212	1.198	1.182	1.164

表 3 不同失重率的 E 及 A 值

项目	$C / \%$				
	5	10	15	20	25
$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	253.35	284.68	287.25	309.48	318.29
$A \times 10^{14} / \text{min}$	1.807	3.324	4.607	6.493	8.983

从图 4 可明显看到大致相互平行的 5 条直线,

图 4 $\ln \beta$ 与 $1/T$ 的关系图

这说明六氟双酚 A 型 PEEK 样品在各个热分解阶段 (不同转化率) 的机理相同,与无规引发分解模型相吻合。从图 4 中的直线可知在失重后期 (最高转化率),其斜率稍有偏离,原因可能与样品的碳化有关。从表 3 中数据可看出,六氟双酚 A 型 PEEK 的热分解活化能较高,说明它的热稳定性良好,同时也为这一材料的应用研究提供数据支撑。从表 3 数据还可知, E , A , C 之间存在一定的关系,随着失重率的增大, E , A 值也随之变大,说明材料的失重变得越来越困难,这恰恰说明材料的热稳定性好。

2.3 Coats-Redfern 法确定 n

用 Coats-Redfern 法计算六氟双酚 A 型 PEEK 热分解反应的 n :

$$dC/dt = k(1-C)^n \quad (4)$$

当 $n = 1$,则有:

$$\lg [-\ln(1-C)/T^2] = \lg [AR(1-2RT/E)/\beta E] - E/2.3RT \quad (5)$$

根据式 (5),用 $\lg [-\ln(1-C)/T^2]$ 对 $1/T$ 进行作图。若得到一条直线,则说明此反应为一级反应;若直线下部发生偏离,则说明此反应不是一级反应^[14]。表 4 给出的是 $\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的 TG 数据,图 5 是 $\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 得到的 Coats-Redfern 图,图中可看出呈现的是一条直线,说明六氟双酚 A 型 PEEK 热分解反应为一级反应。

表 4 $\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的 TG 数据

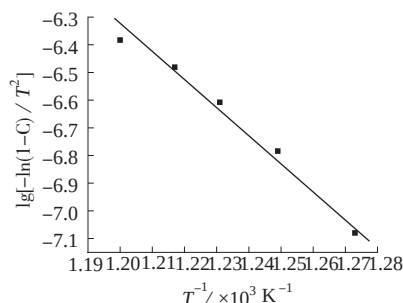
项目	T / K				
	785.55	800.65	812.35	821.65	833.35
$(1-C) / \%$	95	90	85	80	75

2.4 热老化寿命的预测

材料在高温条件下会逐渐发生老化,主要是因为材料发生了热分解反应,热老化寿命 τ 实际上也是热分解动力学的问题。Dakin 提出经验公式 (6):

$$\lg \tau = a(1/T) + b \quad (6)$$

a , b 可从热分解反应关系式 (7) 求出:

图5 $\lg[-\ln(1-C)/T^2]$ 与 $1/T$ 的关系

$$da/dt = A \exp(-E/RT) \cdot a^n \quad (7)$$

积分得式(8):

$$\int_1^{\infty} -da/a^n = A \exp(-E/RT) \cdot \int_0^{\infty} dt \quad (8)$$

$n = 1$ 时有:

$$\lg \tau = E/2.303RT + \lg[(-\ln a/A)] \quad (9)$$

由式(6)和(9)知 $a = E/2.303R$, $b = \lg[(-\ln a/A)]$ 。Ozawa 等失重百分率法适合于多碳高聚物,所以 E , A 分别取表3中的值, E 取 253.35 kJ/mol 及 A 取最大值 $8.983 \times 10^{14} \text{ min}^{-1}$, 并以失重 5% 作为寿终指标, 计算出 $a = 13.23 \times 10^3$, $b = -16.24$ 。以 $\lg \tau$ 对 $1/T$ 作图, 得到六氟双酚 A 型 PEEK 失重 5% 的寿命曲线, 见图 6。从图 6 可以估算六氟双酚 A 型 PEEK 样品在任一老化寿命下的极限使用温度 T 或任一温度下的热老化寿命 τ 。考察以 5% 热失重为寿终指标, 可以得出样品在 N_2 中使用 10 a 的最高温度为 303℃。这是因为六氟双酚 A 型 PEEK 中引入了三氟甲基, 使得它的热分解反应活化能变高, 不易发生热分解反应, 所以它的热老化寿命较长。

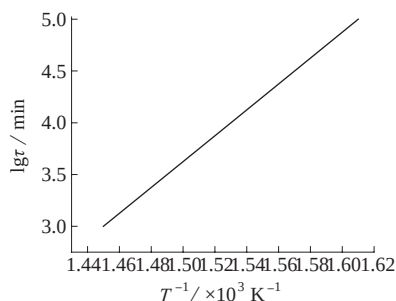


图6 六氟双酚 A 型 PEEK 失重 5% 的寿命曲线

3 结论

(1) 六氟双酚 A 型 PEEK 的热分解过程为一级反应, 且符合无规引发分解模型。

(2) 六氟双酚 A 型 PEEK 热稳定性良好, 热分解反应活化能较高。Kissinger 最大失重率法和 Ozawa 等失重百分率法求得的 E 值分别为 253.02 kJ/mol 和 290.61 kJ/mol; 频率因子 A 值

为 $1.807 \times 10^{14} \sim 8.983 \times 10^{14} \text{ min}^{-1}$ 。

(3) 预测氮气中 303℃ 失重 5% 的热老化寿命为 10 a。说明这一材料具有良好的应用价值, 该研究结果对此类材料的加工和应用具有重要的指导意义。

参考文献

- [1] 庞金辉, 张海博, 姜振华, 等. 聚芳醚酮树脂的分子设计与合成及性能 [J]. 高分子学报, 2013(6):706-721.
Pang Jinhui, Zhang Haibo, Jiang Zhenhua, et al. Synthesis molecular design and properties of poly(aryl ether ketone) resins[J]. Acta Polymerica Sinica, 2013(6):706-721.
- [2] 盛海同. 基于分子设计的新型耐高温聚苯腈树脂的合成及性能研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2014.
Sheng Haitong. Syntheses and properties of novel high temperature phthalonitrile resins[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2014.
- [3] 李丽清. 多升温速率等温法及聚酰亚胺热分解动力学研究 [D]. 武汉: 中南民族大学, 2004.
Li Liqing. Study on multi-temperature rate isothermal method and thermal decomposition kinetics of polyimide[D]. Wuhan: South-Center University for Nationalities, 2004.
- [4] 徐亚娟, 周思凯, 廖功雄, 等. 非等温差式扫描量热法研究杂萘联苯聚芳醚酮改性环氧树脂体系的固化动力学 [J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(10):99-100.
Xu Yajuan, Zhou Sikai, Liao Gongxiong, et al. Curing kinetics of epoxy resin / poly(phthalazinone ether ketone) characterized by nonisothermal DSC[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(10):99-100.
- [5] 赵晓刚, 李艳玲, 龚维, 等. 含三氟甲基聚芳醚酮的合成与表征 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(1):73-76.
Zhao Xiaogang, Li Yanling, Gong Wei, et al. Synthesis and characterization of poly (aryl ether ketone) containing BPAF[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(1):73-76.
- [6] 李利君, 蒲宗耀, 李风, 等. 聚苯硫醚纤维的热降解动力学 [J]. 纺织学报, 2010, 31(12):4-8.
Li Lijun, Pu Zongyao, Li Feng, et al. Thermal degradation kinetics of polyphenylene sulfide fibers[J]. Journal of Textile Research, 2010, 31(12):4-8.
- [7] 王哲, 杨鑫, 吴清海, 等. 磺化聚芳醚酮砜的热降解动力学 [J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(2):99-102.
Wang Zhe, Yang Xin, Wu Qinghai, et al. The thermal degradation kinetics of sulfonated poly(aryl ether ketone sulfone)[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(2):99-102.
- [8] 何伟, 廖功雄, 靳奇峰, 等. 新型特种工程塑料聚芳醚酮砜和聚芳醚砜热分解动力学及寿命预测 [J]. 化工学报, 2006, 57(4):981-986.
He Wei, Liao Gongxiong, Jin Qifeng, et al. Kinetics of thermal degradation of special engineering thermoplastics PPESK and PPES and life estimation[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2006, 57(4):981-986.