

二氧化碳共聚物 PPC-PCHC 与同系共混物 PPC/PCHC 的热稳定性研究

全志龙

(华侨大学材料科学与工程学院, 厦门 361021)

摘要 以差热扫描量热法和热重分析法研究了二氧化碳共聚物与同系共混物的热稳定性。结果表明, 聚碳酸丙撑酯(PPC) - 聚碳酸环己撑酯(PCHC) 中含有 PC 富相链段和环己撑酯(CHC) 富相链段, 相分离现象明显; 另外随着 CHC 结构单元含量的增加, PPC-PCHC 的最大热分解温度从 263.8℃ 提高到 320.1℃, 而共混物 PPC/PCHC 的热降解过程分步完成。Kissinger method 研究显示, 随着 CHC 结构单元含量的增加, PPC-PCHC 热降解反应的表现活化能先增大后减小; Chang method 的热降解动力学研究表明, PPC、PCHC、PPC-PCHC、PPC/PCHC 的热降解反应级数分别为 0、0.5 和 1。

关键词 二氧化碳共聚物 热降解 Kissinger method Chang method

以二氧化碳为原料合成的脂肪族聚碳酸酯具有优越的气体阻隔性能和良好的生物降解性, 引起了各国政府和学者的关注^[1-3]。但是聚碳酸酯较低的玻璃化转变温度(T_g) 和“解拉链”式热降解在一定程度上限制了其在包装和生物医用材料方面的应用。聚合物分子链的平均组成、分子间作用力大小、分子链序列分布及其规整性、化学键的断裂方式等都是影响聚合物热性能的重要因素, 研究材料的结构与性能的关系对于改善材料的性能有着重要的意义。

笔者基于 Kissinger method 和 Chang method 理论, 利用差热扫描量热法和热重分析法, 对聚碳酸丙撑酯(PPC) - 聚碳酸环己撑酯(PCHC) 与同系共混物 PPC/PCHC 的热稳定性、热降解动力学进行比较, 探讨了共聚物树脂的组成、分子间作用对热稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

环氧丙烷(PO): 化学纯, 上海试剂一厂;

1, 4-二氧六环(DOX): 分析纯, 北京化工厂;

氧化环己烯(CHO): 化学纯, 岳阳化工厂;

PPC、PCHC: 自制。

1.2 主要设备及仪器

超导核磁共振($^1\text{H-NMR}$) 仪: Bruck - 300MHz,

德国 Bruck 公司;

DSC 仪: DSC - 7 型, 美国 PE 公司;

TGA 仪: TGA - 7 型, 美国 PE 公司。

1.3 试样制备

以文献[3] 方法制备 PPC-PCHC 并纯化样品。

基于 $^1\text{H-NMR}$ 对共聚物的分析结果, 将相同化学组成的 PPC 和 PCHC 于 CH_2Cl_2 中溶解, 待溶剂挥发后于 80℃ 下真空干燥, 得到同系共混物 PPC/PCHC。

1.4 性能测试与结构表征

$^1\text{H-NMR}$ 分析: 氘仿溶剂, TMS 内标, PPC-PCHC 中 PC 和 CHC 的含量变化根据 $F_{\text{PC}}/F_{\text{CHC}} = A_{4.2}/A_{4.6}$ 计数。

TGA 测试: 样品质量 10 ± 1 mg, 在 N_2 环境下以 10℃/min 的升温速率从室温加热到 500℃。

DSC 测试: 在 N_2 环境下以 10 ~ 50℃/min 的升温速率从 - 30℃ 加热到 200℃, 取第二次升温数据, 测定聚合物的 T_g 。

2 热降解动力学研究方法

2.1 Kissinger method^[4]

Kissinger 等根据升温速率(Φ) 对分解温度(T_p) 的影响, 建立了方程(1):

$$\ln \frac{\Phi}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E} + \ln[n(1 - \alpha_p)^{n-1}] - \frac{E}{RT_p} \quad (1)$$

以 $\ln(\Phi/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图可得到一直线, 由直线的斜率就可求解热降解反应的活化能 E 。

2.2 Chang method^[5]

通常, 化学反应速率可以描述为温度函数 $K(T)$ 与组成或转化率函数 $f(\alpha)$ 的乘积, 即:

$$d\alpha/dt = K(T)f(\alpha) \quad (2)$$

式中: α 、 t 和 T 分别是转化率、反应时间和反应温度。

假设聚合物的降解为简单的 n 级反应, 则 $K(T)$

和 $f(\alpha)$ 分别描述为:

$$K(T) = A \exp(-E/RT) \quad (3)$$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

进一步将方程改写, 可以得到:

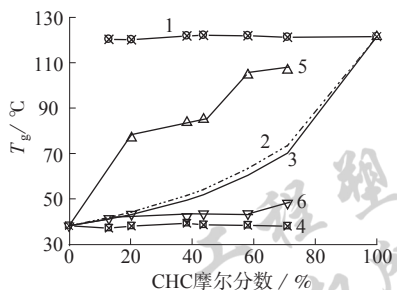
$$\ln(d\alpha/dt) - n \ln(1 - \alpha) = \ln A - E/RT \quad (5)$$

将式(5)的左边对 $1/T$ 作图。由斜率 $-E/R$ 可以计算出 E , 由截距可以得到前量因子 A 。

3 结果与讨论

3.1 共聚物与共混物的 DSC 分析

图 1 是共聚物 PPC-PCHC 与具有相同化学组成的共混物 PPC/PCHC 的 T_g 与环己撑酯(CHC)物质的量分数 (U_{CHC}) 的对应关系。由图 1 可以看到, PPC/PCHC 有两个 T_g , 低温区的 T_g 为 $38.1 \pm 1^\circ\text{C}$, 高温区域的 T_g 为 $119 \pm 2^\circ\text{C}$, 分别与 PPC 和 PCHC 的 T_g 一致, 且随着组成的改变保持恒定。



1、4—PPC/PCHC, 实验曲线; 2—PPC/PCHC, Fox 方程拟合曲线;

3—PPC/PCHC, Couchman 方程拟合曲线; 5、6—PPC-PCHC, 实验曲线

图 1 不同组成共聚物与共混物的 T_g 曲线

进一步, 将 PPC/PCHC 分别用 Fox 方程和 Couchman 方程^[6]拟合, 得曲线 2 和 3。比较发现, 拟合曲线 2 和 3 与实验曲线 1 和 4 不符合, 这是因为 Fox 方程主要适用于相容、但极性不强的共混体系。拟合曲线与实验曲线的背离表明, PPC/PCHC 中 PPC 与 PCHC 的分子链间没有特殊相互作用, 体系的相分离严重。PPC 和 PCHC 结构相似但不相容, Couchman 方程的拟合曲线也支持这一结论。

PPC-PCHC 的热转变行为随着 U_{CHC} 的变化较复杂。当 $U_{\text{CHC}} < 20\%$ 时, 只有一个 T_g , 随着 U_{CHC} 的增加从 37.8°C 增加到 43.5°C ; 当 $U_{\text{CHC}} \geq 20\%$ 时, PPC-PCHC 在高、低温区各有一个 T_g 。在 50°C 以下, T_g 从 38.1°C 升高到 48.1°C , 高于 PPC 的 T_g ; 在 50°C 以上, T_g 从 74.7°C 升高到 118.6°C , 低于 PCHC 的 T_g 。结果表明 PPC-PCHC 中含有 PC 富相链段和 CHC 富相链段, 且体系中相分离行为明显。

3.2 共聚物与共混物的热重分析

图 2 是 PPC-PCHC 和 PPC/PCHC 在 N_2 氛下的

TGA 曲线。由图 2 可看出, PPC 的初始分解温度为 237.4°C , 当 U_{CHC} 增加到 29% 和 63% 时, 其初始分解温度分别提高到 261.7°C 和 278.2°C , 接近 PCHC 的初始分解温度 284.1°C 。CHC 的引入有效地提高了共聚物的分解温度, 这可能是由于第三单体改变了聚合物主链结构的规整性, 对解拉链式降解过程起到了抑制作用。相比之下, PPC/PCHC 的初始分解温度随着 U_{CHC} 的增加只提高到 253.7°C , PPC-PCHC 的热稳定性明显高于同组成共混物 PPC/PCHC, 聚合物分子链内的相互作用对热稳定性的影响大于分子间作用。

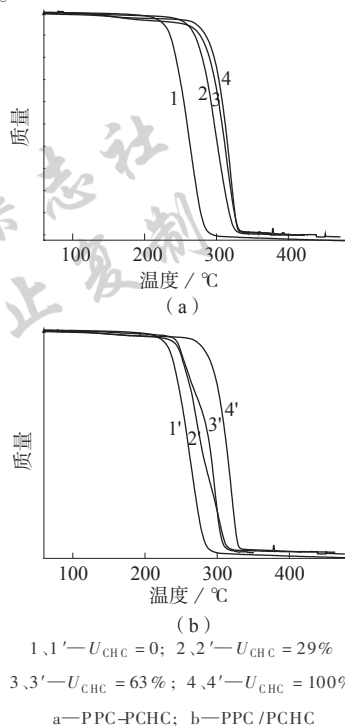


图 2 PPC-PCHC 和 PPC/PCHC 的 TGA 曲线

图 3 是 PPC-PCHC 与 PPC/PCHC 的 DTG 曲线。由图 3 可看出, PPC-PCHC 的 DTG 曲线均表现为平滑的热失重峰(图 3a), 表明 PPC-PCHC 的热分解过程发生在一个较窄的温度范围内, 且分解过程一步完成。最大分解速率对应的温度 T_p 随着 U_{CHC} 的增加由 263.8°C 提高到 320.1°C 。而 PPC/PCHC 的 DTG 曲线表现得较为复杂(图 3b 中的 2' 和 3'), T_p 有一定的内移, 并且在接近 PPC 和 PCHC 的 T_p 附近各有一个明显的降解过程, 热失重反应在一个较宽的温度范围内发生, 其微分面积的比值与 PPC/PCHC 的组成相关。多重热失重峰的存在, 表明 PPC/PCHC 体系中 PPC 和 PCHC 两相分子链间的相互作用较弱, 热降解过程是步完成的。

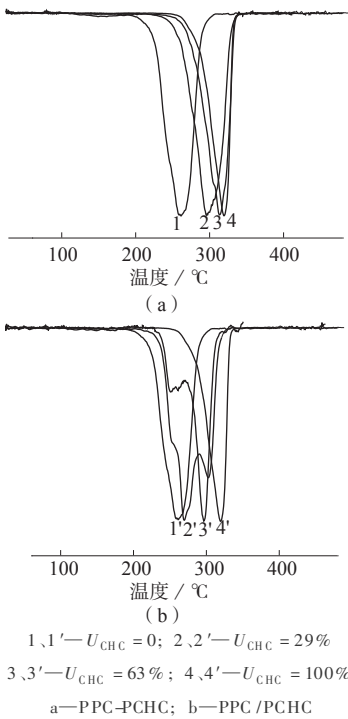


图3 PPC-PCHC 和 PPC/PCHC 的 DTG 曲线

3.3 Kissinger method 求解 PPC-PCHC 热分解反应的表观活化能

图4 是 PPC-PCHC 树脂以 $\ln(\Phi/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 的拟合结果,由直线的斜率可以推算出热分解的表观活化能 E_a 。从图4 可以看出,随着 U_{CHC} 从0 增加到63%, E_a 值从106.3 kJ/mol 提高到190.6 kJ/mol, 进一步增加 U_{CHC} , E_a 值反而下降,表明聚合物链段的规整性也是影响 PPC-PCHC 热稳定性的重要因素。

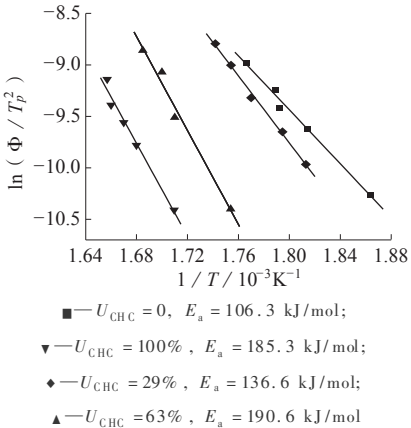


图4 Kinssinger method 对降解过程的拟合结果

3.4 二氧化碳树脂的热降解动力学研究

基于 Chang method, 并假设二氧化碳树脂的降解反应级数 n 分别为 2.0、1.0、0.5、0、-0.5 和 -1, 用式(5) 对热降解过程进行处理, 若 n 值适当, 则 $\ln[(d\alpha/dt)/(1-\alpha)^n]$ 对 $1/T$ 作图应该得到一条直线。对 PPC、PCHC 及 $U_{CHC} = 29\%$ 时的共聚物和共混物热降解过程中的 $\ln[(d\alpha/dt)/(1-\alpha)^n]$ 对 $1/T$ 进行拟合, 通过线性回归求得 PPC 和 PCHC 降解反应的 E_a 分别为 130.5 kJ/mol 和 214 kJ/mol, 反应级数 $n = 0$; PPC-PCHC 和 PPC/PCHC 的 E_a 分别为 167.47 kJ/mol 和 165.4 kJ/mol, 反应级数 n 分别为 0.5 和 1。

4 结论

- (1) PPC/PCHC 是不相容体系, 在高温区和低温区各出现一个 T_g , 分别对应着 PPC 和 PCHC 的 T_g ; PPC-PCHC 中同时含有 PC 富相链段和 CHC 富相链段;
- (2) PPC-PCHC 的热降解过程一步完成, 而 PPC/PCHC 的热降解过程则是分步的。PPC-PCHC 的热降解表观活化能 E_a 受其化学组成和分子链规整性的影响而变化; PPC、PCHC、PPC-PCHC 和 PPC/PCHC 的热降解反应级数 n 分别是 0、0、0.5 和 1。

参考文献

[1] Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide[J] . J Polym Sci, Polym Lett, 1969, 7: 287 - 292.

[2] Chen X H, Shen Z Q, Zhang Y F. New catalytic systems for the fixation of carbon dioxide. 1. Copolymerization of CO₂ and propylene oxide with new rare-earth catalysts RE(P₂₀₄)₃-Al(i-Bu)₃-R(OH)_n[J] . Macromolecules, 1991, 24: 5305 - 5308.

[3] Quan X L, Wang X H, Zhao X J, et al. Copolymerization of CO₂ and propylene oxide under rare earth ternary catalyst: Design of ligand in yttrium complex[J] . Polymer, 2003, 24: 5605 - 5610.

[4] Kinssinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J] . Anal Chem, 1957, 29: 1702.

[5] Chang W. Decomposition behavior of polyurethanes via mathematical simulation[J] . J Appl Polym Sci, 1994, 53: 1759 - 1769.

[6] Couchman P R. Compositional variation of glass transition temperature. 2. Application of the thermodynamic theory to compatible polymer blends[J] . Macromolecules, 1978, 11: 1156 - 1161.

STUDY ON THERMAL STABILITY OF CO₂-BASED COPOLYMER PPC-PCHC AND ITS CORRESPONDING BLEND PPC/PCHC

Quan Zhilong

(College of Materials Science & Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

ABSTRACT Differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TGA) were used to evaluate the thermal stability of copolymer PPC-PCHC and its corresponding blend PPC/PCHC. The results showed that the PPC-PCHC was composed of CHC-rich molecules chains as well as PC-rich molecules chains, and the thermal stability was dependent on the copolymer structure. With higher CHC ratio in PPC-PCHC, the thermal degradation temperature increased from 263. 8℃ to 320. 1℃. Otherwise, the corresponding blend PPC/PCHC showed a complex degradation proceeding. The E_a of the CO₂-based copolymers were determined by Kissinger method, and Chang method showed that the reaction order of PPC, PCHC, PPC-PCHC and PPC/PCHC were 0, 0, 0.5 and 1, respectively.

KEYWORDS CO₂ - based copolymer, thermal degradation, Kissinger method, Chang method

德国汉高推出新型苯并恶嗪树脂

在航空航天工程中有一种对于轻质结构持续追求的趋势。玻璃纤维复合材料的新工艺和新产品使得成型更快、成本更低廉的生产过程得以实现。

德国汉高公司和东邦公司带着他们为空中客车公司制作空客 A380 型辅机舱室结构所用的苯并恶嗪半固化片树脂和薄膜粘合剂产品,入围了 JEC 创新杯竞赛的决赛。

这个部位使用的复合材料必须能承受高温暴露的环境,必须满足行业规范中阻燃、低烟和低毒性规则(FST)以避免燃烧时产生烟雾或有毒气体并进入客舱区域。由于环氧树脂在温度和阻燃性能方面不具有优势,这些部件原来的设计是使用双马来酰亚胺树脂(BMI)材料。但是 BMI 的成本昂贵,固化时间长,而且对于细小裂纹很敏感。而汉高新型苯并恶嗪树脂则能提供较好的平衡性能,生产工艺和成本优于原来的设计。相对于 BMI,它们能承受更低的温度,固化时间更短,同时还能满足耐高温的要求和 FST 规则的各项指标。这种材料在 180℃ 的温度环境中固化时间为 3 h,除出色的固化特性外它还有着非常低的收缩率、低吸潮性和更好的热稳定性。汉高新型苯并恶嗪树脂能满足客户简化成型过程和降低成本的需求,这种新技术还被应用到了 A380 型空客 APU 部位的薄膜胶粘剂上。(慧)

泰科纳 Fortron 材料使发动机舱内部件不断优化

汽车生产商和供应商一直在寻找创新的材料以降低汽车二氧化碳的排放。泰科纳推出的吹塑级 Fortron 1115L0 聚苯硫醚(PPS)就是这样一种材料。其出众的耐高温性能使它成为生产发动机舱内部件理想的材料,同时这种材料也能有效地达到减轻质量的要求。

Fortron1115L0 是吹塑级的 PPS 材料,具有较高的熔体粘度,可以被用来制造高质量具有复杂几何形状的部件,如劳士领汽车配件公司采用泰科纳材料制造的汽车涡轮增压发动机的进气管就是一个很好的例子,这种进气管应用于大众汽车公司的 2.0 L 柴油发动机里,最近还获得了 SPE(塑料工程师学会)颁发的奖项。

采用泰科纳材料制造的进气管与用铝材制造的相比,生产成本节约达 25%。并且,此进气管的高强度以及耐用性满足了发动机舱内部件所要求的严苛条件,同时,由该材料制成的产品比铝材的轻 30%,从而有效地减少了燃油的消耗和二氧化碳的排放。

Fortron4330T7 是 30% 玻纤增强、抗冲改性规格,具有很好的流动性,可以与 1115L0 完美结合。(工程塑料网)

拜耳材料科技聚氨酯产品带来美好生活

拜耳材料科技将于近日在深圳举办的展览会上展示其聚氨酯产品和创新的生产工艺如何为能效和气候保护提供支持。

拜耳材料科技所展示的解决方案几乎涵盖了生活的方方面面,彰显了公司参展的主题“聚氨酯为您带来更美好的生活。”无论是出行还是建筑领域,抑或是家居环境的舒适之感,以及娱乐休闲项目,拜耳的聚氨酯方案能够解决当前的环境问题,创造一个可持续发展的未来。

建筑领域消耗了全球范围内逾 40% 的能源,占全球温室气体排放量的 1/3。此次展示的一大亮点是一座节能建筑的模型,生动地诠释了聚氨酯为建筑行业所带来的一体化节能解决方案。方案涉及窗户密封、地面和墙面保温及屋顶太阳能板。据估计,建筑中每使用 1 kg 聚氨酯,就可在建筑物的平均寿命期间节省高达 755 kg 的二氧化碳排放当量。

在交通运输行业内,拥有一辆轻质车辆的发展趋势即等同于拥有一辆更省油的汽车。拜耳材料科技同样也展示了聚氨酯将如何推动移动行业的未来发展。例如,与使用强化玻纤材料相比,汽车制造商使用聚氨酯复合材料后,车身质量将可减少 30% ~ 40%,从而大幅提高燃油效率。该先进的聚氨酯复合材料取代了急救车辆、卡车、休闲车及船上使用的木材和刨花板。此外,由聚氨酯材料做成的座椅除了能提高舒适度以外,还将进一步有助于减轻车体质量。据拜耳估计,汽车行业中每使用 1 kg 聚氨酯,将在汽车的整个寿命期间节省 6 ~ 12 kg 二氧化碳排放当量。

在生产领域,拜耳材料科技位于上海一体化基地的甲苯二异氰酸酯(TDI)生产设施将于 2010 年竣工,并计划于 2011 年年中投产。TDI 工厂所采用的工艺技术将使能源消耗降低达 60%,并进一步提升高标准的安全水平。(慧网)

导电塑料生产新技术可降低太阳能电池板成本

美国普林斯顿大学科研人员日前研发出一种导电塑料生产新技术,该导电塑料可降低太阳能电池板制造成本。这项研究成果发表在美国国家科学院院刊上。该塑料可代替目前在太阳能电池板中使用的昂贵导电材料——氧化铟锡,为人们提供了一种低成本的选择。同时,该塑料的半透明性和延展性能也不错。(中化)