

双酚 A 型聚芳醚酮的热分解动力学研究

赵晓刚¹ 崔伯涛² 邓卫华¹ 梁勇芳¹ 李艳玲¹ 邵鸿飞¹ 周 彤¹

(1. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031; 2. 总装备部南京军区驻济南地区代表室, 济南 250031)

摘要 用热重(TG)法研究了双酚 A 型聚芳醚酮(PAEK)的热分解动力学, 计算了热分解动力学参数。结果表明, 双酚 A 型 PAEK 的热分解符合无规引发分解模型, 热分解过程为一级反应。以 Kissinger 最大失重率法求得热分解反应的反应活化能 E 为 201.909 kJ/mol; 以 Ozawa 等失重百分率法求得反应活化能 E 为 211.398 kJ/mol; 频率因子 A 值为 $2.306 \times 10^{14} \sim 9.173 \times 10^{14} \text{ min}^{-1}$; 预测 N_2 中 267℃ 失重 5% 的热老化寿命为 10 a。

关键词 双酚 A 型聚芳醚酮 热分解动力学 活化能 老化寿命

随着科学技术的发展, 人们对材料的要求越来越高, 通用塑料已经不能满足要求, 因此把目光投向高性能塑料, 聚芳醚酮(PAEK)是目前成功开发的一类新型热塑性特种高分子材料, 它具有机械强度高、弹性模量好、耐热等级高、阻燃性能好、介电性能佳、耐辐射、耐化学腐蚀、耐疲劳磨损等优异性能, 在航空航天、电子通讯及民用高技术产品等领域占据了重要位置。PAEK 的开发研究已成为高分子材料研究领域的一大热点, 引起了国内外工作者的极大关注。作为一种新型高分子材料, 研究 PAEK 的热分解行为对其研制、加工、应用等方面均具有重要的影响。

为定量描述其热稳定性, 笔者以双酚 A 型 PAEK 为对象, 用热重(TG)法进行热分解动力学研究, 计算了热分解动力学参数、反应级数、反应活化能及频率因子, 并估算了热老化寿命。

1 实验部分

1.1 原材料

4,4'-二氟二苯酮: 分析纯, 常州华山化工有限公司;

双酚 A: 化学纯, 天津市大茂化学试剂厂;

无水碳酸钾: 分析纯, 天津市广成化学试剂有限公司;

N-甲基吡咯烷酮: 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司;

丙酮: 分析纯, 莱阳市康德化工有限公司。

1.2 仪器及设备

同步热分析仪: STA449C 型, 德国 Netzsch 公司。

1.3 试样制备

向三口烧瓶中加入 60 mol 的 4,4'-二氟二苯酮和等摩尔的双酚 A, 加入 72 mL 的 *N*-甲基吡咯烷酮

作为溶剂, 加热溶解后按与双酚 A 摩尔比为 1 : 1.1 的量加入碳酸钾, 升温至一定温度继续反应。反应结束后, 用大量去离子水及丙酮交替清洗产物, 提纯后 100℃ 下干燥 8 h 得到双酚 A 型 PAEK, 反应方程式如图 1 所示。

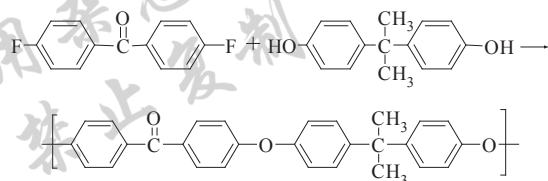


图 1 合成 PAEK 的反应方程式

1.4 性能测试

TG 测试: N_2 气氛, 温度范围 30 ~ 700℃, 气体流速为 50 mL/min, 升温速率分别为 5、10、15、20℃/min, 试样重为 10 mg。

2 结果与讨论

双酚 A 型 PAEK 在高温时分子主链发生断裂、解离, 从而引起失重, 其热分解动力学参数可以用 Kissinger 最大失重率法和 Ozawa 等失重百分率法两种方法求得, 反应级数和热老化寿命可用 Coats - Redfern 法及 Dakin 经验公式求得。Kissinger 最大失重率法利用微分曲线的峰值值与升温速率的关系来进行热分解动力学的计算, 只用了每个升温速率下的一个点, 因而计算方法简单, 但精度不高。而 Ozawa 等失重百分率法适合于多碳高聚物, 不涉及反应机理的选择, 避免了选择反应机理可能带来的误差^[1]。

在恒定升温速率下, TG 分析法研究热分解动力学的基本方程^[2] 如式(1)所示:

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

式中: C ——失重百分数, %;
 T ——绝对温度, K;
 A ——频率因子, min^{-1} ;
 β ——升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
 E ——反应活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 R ——气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
 n ——反应级数。

不同升温速率下双酚 A 型 PAEK 的 TG 曲线及微分 (DTG) 曲线见图 2、图 3。

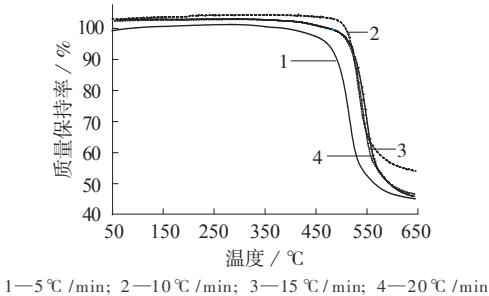


图 2 不同升温速率下双酚 A 型 PAEK 的 TG 曲线

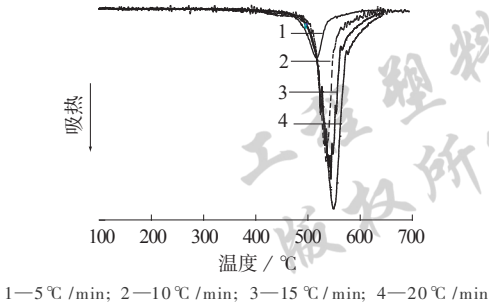


图 3 不同升温速率下双酚 A 型 PAEK 的 DTG 曲线

由图 2 可知, 不同升温速率下双酚 A 型 PAEK 失重 5% 的温度均达到 480 $^{\circ}\text{C}$ 以上, 而且随升温速率的增大, 其 5% 热失重温度越来越高; 由图 3 可知, 不同升温速率下双酚 A 型 PAEK 都只有一个热分解过程, 随着升温速率的增大, 最大失重速率温度 (T_{max}) 向高温方向移动。

2.1 Kissinger 最大失重率法^[3]

假设双酚 A 型 PAEK 的热分解符合无规引发分解模型, 则由式 (1) 可得到式 (2):

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

在不同升温速率 β 下的 T_{max} 数据列于表 1。根据式 (2), 以 $\ln(\beta/T_{\text{max}}^2)$ 对 $1/T_{\text{max}}$ 作图得到图 4, 由直线的斜率 $-E/R = -24\,285$ 得出 E 为 201.909 kJ/mol, 由此可知双酚 A 型 PAEK 的热分解反应活化能较高, 说明这一材料具有良好的热稳定性, 这与其化学结构特性有关。双酚 A 型 PAEK 是由苯撑

环通过氧桥和羰基连接而成, 其分子链中存在大量的芳环, 化学键能高, 链段的刚性大, 因而其热稳定性好。且一般情况下, 聚合物中芳环含量越高, 树脂的耐热性越好。

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}/K	789.35	807.65	816.35	822.45

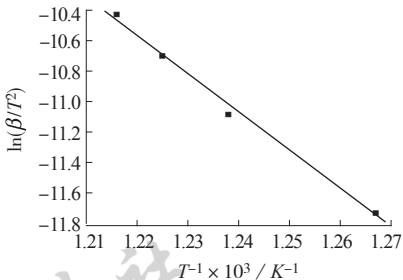


图 4 $\ln(\beta/T_{\text{max}}^2)$ 与 $1/T$ 的关系

2.2 Ozawa 等失重百分率法^[4]

假设双酚 A 型 PAEK 的热分解符合无规引发分解模型, 结合式 (1) 用 Doyle^[5] 近似, 得到式 (3):

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

将图 2 不同升温速率下的不同失重百分数对应温度的计算结果列于表 2, 并根据表 2 给出的 TG 数据, 以 $\lg \beta$ 对 $1/T$ 作图得到图 5。不同失重百分数下得到大致平行的直线, 表明双酚 A 型 PAEK 在各热分解阶段的机理相同, 且均符合无规引发分解模型。在失重过程中出现直线的斜率偏离, 这可能与聚合物在高温下发生碳化有关。由其斜率 $-0.457E/R$

表 2 Ozawa 等失重百分率法数据

$\beta/^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$T^{-1} \times 10^3 / (\text{K}^{-1})$				
	25 %	5 %	10 %	15 %	20 %
5	1.321	1.306	1.292	1.283	1.273
10	1.282	1.275	1.265	1.258	1.253
15	1.258	1.252	1.242	1.234	1.228
20	1.247	1.242	1.233	1.225	1.218

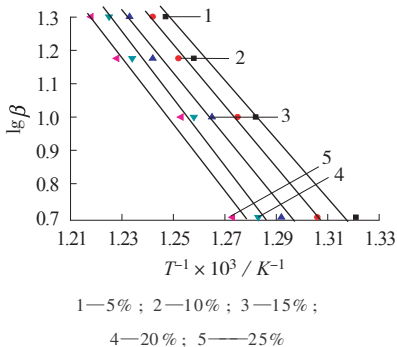


图 5 不同失重百分数时 $\lg \beta$ 与 $1/T$ 的关系

求出 E 为 211.398 kJ/mol, 这与 Kissinger 最大失重率法得出的结果基本一致。不同失重百分数的活化能及频率因子计算结果见表 3。由表 3 可知, 双酚 A 型 PAEK 具有较高的热分解活化能, 说明这一材料具有较好的热稳定性, 这一数据也为其应用研究提供了基础; 由表 3 还可知, 随失重百分数的增大, E 、 A 逐渐变大, 说明失重越困难材料的热稳定性越好。

表 3 不同失重百分数的活化能及频率因子

项 目	C/%				
	5	10	15	20	25
$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	191.02	178.29	198.30	220.13	269.25
$A \times 10^{14}/\text{min}^{-1}$	2.306	5.073	7.029	8.701	9.173

2.3 双酚 A 型 PAEK 热分解反应级数的确定^[6]

用 Coats - Redfern 法可求得双酚 A 型 PAEK 热分解反应的反应级数 n :

$$dC/dt = k(1 - C)^n \tag{4}$$

式中: C/dt ——热分解挥发速率;

k ——热分解速率常数(与升温速率 β 有关)。

当 $n = 1$ 时有:

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

以 $\lg[-\ln(1 - C)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图, 若反应为一级反应则得到一条直线, 若不是则直线下部发生偏离。表 4 为 β 为 5℃/min 的 TG 数据, 以 $\lg[-\ln(1 - C)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图得到一条直线, 在较高的升温速率时, 仍得到良好的线性关系, 说明双酚 A 型 PAEK 热分解反应类型与升温速率无关, 热分解反应为一级反应, 见图 6。

表 4 β 为 5℃/min 的 TG 数据

项 目	T/K				
	757.05	765.55	774.25	779.85	785.75
$1 - C/\%$	95	90	85	80	75

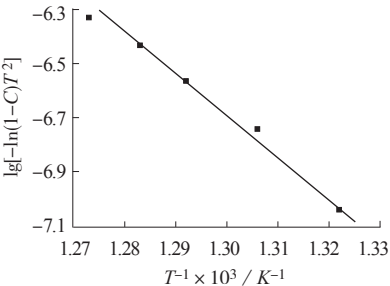


图 6 $\lg[-\ln(1 - C)/T^2]$ 与 $1/T$ 的关系

2.4 双酚 A 型 PAEK 热老化寿命的测定

材料在高温下会逐渐老化, 主要是由于发生了热分解反应, 热老化寿命实际上是反应动力学问题。

Dakin 提出了一个经验公式^[7]:

$$\lg \tau = a(1/T) + b \tag{6}$$

式中: τ ——温度为 T 时的寿命;

a, b ——常数。

a, b 值可从热分解反应关系式求出:

$$-d\alpha/dt = A \exp(-E/RT) \cdot \alpha^n \tag{7}$$

积分得:

$$\int_0^{\alpha\tau} -d\alpha/\alpha^n = A \exp(-E/RT) \int_0^{\tau} dt \tag{8}$$

式中: $\alpha, \alpha\tau$ 分别为残留质量百分数及寿终残留百分数。

$n = 1$ 时有:

$$\lg \tau = E/2.303RT + \lg[-\ln \alpha\tau/A] \tag{9}$$

所以 $a = E/2.303R, b = \lg[-\ln \alpha\tau/A]$ 。由于

Kissinger 最大失重率法只取了每个升温速率下的一个点, 精确度不够, 这里 E, A 分别取 191.02 kJ/mol 及 $9.173 \times 10^{14} \text{ min}^{-1}$, 并以失重 5% 作为寿终指标, 计算出 $a = 9.98 \times 10^3, b = -11.75$ 。以 $\lg \tau$ 对 $1/T$ 作图, 得到双酚 A 型 PAEK 失重 5% 的寿命曲线如图 7 所示。由图 7 可以估算出任一温度下的热老化寿命 τ , 或任一老化寿命下的极限使用温度 T 。以失重 5% 作为寿终指标, 双酚 A 型 PAEK 在 N_2 中使用 10 a 的最高温度为 267℃, 热老化寿命由热分解反应决定, 而双酚 A 型 PAEK 的热分解反应活化能较高, 不易发生热分解反应, 因而其老化寿命较长。

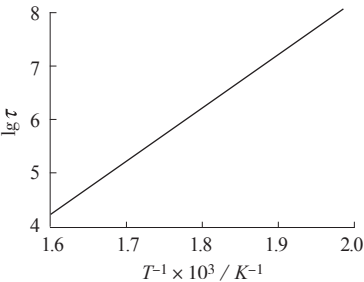


图 7 双酚 A 型 PAEK 失重 5% 的寿命曲线

3 结论

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

(2) 双酚 A 型 PAEK 的热分解反应活化能较高, 热稳定性好, 以 Kissinger 最大失重率法求得反应活化能 E 为 201.909 kJ/mol, 以 Ozawa 等失重百分率法得反应活化能 E 为 211.398 kJ/mol, 频率因子 A 值为 $2.306 \times 10^{14} \sim 9.173 \times 10^{14} \text{ min}^{-1}$ 。

(3) 预测 N_2 中 267℃ 失重 5% 的热老化寿命为

10 a, 对 PAEK 的加工和使用具有重要的指导意义。

参 考 文 献

[1] 林景雪,魏莉萍,马月琴,等. 酞醛树脂热降解动力学研究[J], 工程塑料应用,1999,27(8):30-32.
[2] 陈镜泓,李传儒. 热分析的反应动力学[J]. 化学通报,1980,1: 9-16.
[3] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. Anal Chem,1957,21:1702-1706.

[4] Ozawa T. A New method of analyzing thermogravimetric Data[J]. Bull Chem,1965,38:1881-1886.
[5] Reich L, Stivala S S. Elements of polymer degradation[M]. New York: McGraw-Hill,1971.
[6] Coats A W, Redfern J R. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. Nature,1964,201(1):30-32.
[7] Dakin T W. Electrical insulation deterioration treated as a chemical rate phenomenon[J]. IEE Trans,1948,67(1):113-122.

KINETIC STUDIES ON THERMAL DEGRADATION OF POLY (ARYL ETHER KETONE) CONTAINING BPA

Zhao Xiaogang¹, Cui Botao², Deng Weihua¹, Liang Yongfang¹, Li Yanling¹, Shao Hongfei¹, Zhou Tong¹
(1. CNGC Institute 53, Jinan 250031, China; 2. Nanjing Military Representative Office in Jinan, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The kinetic of thermal degradation of poly (aryl ether ketone) containing BPA was studied by isothermal and dynamic thermogravimetry. The result calculate from the kinetic model based on random initiation was in good agreement with the experimental data and the thermal degradation was found to be first order reaction. The dynamic data were analysed using Kissinger peak maximum technique, gave apparent global activation energy E of 201.909 kJ/mol. An isoconversional procedure developed by Ozawa was used, and E was 211.398 kJ/mol. The frequency factor A was $2.306 \times 10^{14} \text{ min}^{-1}$ to $9.173 \times 10^{14} \text{ min}^{-1}$. The lifetime estimates indicated the 10 year lifetime temperature maximum of BPA-PAEK in nitrogen environment to be 267℃.

KEYWORDS poly (aryl ether ketone) containing BPA, dynamic thermogravimetry, activation energy, lifetime

环氧树脂模具助力快速制造技术

在汽车、家电制造业中,占制造工时 50%~70% 的模具成形零件现状,使业界对模具始终十分关注并不断推进其技术进步,最近环氧树脂模具助力快速制造就是其成果之一。

模具制造是制约我国汽车、家电、轻工等行业发展的瓶颈和关键,随着快速成型软硬件设备与快速成型材料的不断发展和完善,快速原型件的强度和精度不断得到提高,快速成型技术已经深入到快速模具制造领域,基于快速成型方法制造各类简易经济快速模具特别是环氧树脂基模具已成为热点。

快速制模技术大都是依据快速成型制作的实体模型,即样模(母模)采用拷贝方式(如金属喷涂、电镀、复合材料浇注、精铸等)来快速制造模具主要工作零件(凸、凹模或模腔、模芯)的,其制造周期一般为传统数控切削方法的 1/10~1/5,而成本却仅为其 1/5~1/3。

在环氧树脂模具方面,业界根据生产成本、RP 原型材料、生产批量、模具的精度要求等已开发出多种多样的工艺方法。据专家介绍,目前快速制模方法大致有间接制模法和直接制模法,基于 RP 快速制造模具的方法多为间接制模法,生产出来的模具具有桥模、软模及硬模。其中桥模通常指可直接进行注塑生产的环氧树脂模具。采用环氧树脂模具,成本只有传统方法的几分之一,生产周期也大大减少。虽然模具寿命不及钢模,但比硅胶模高,可达 1000~5000 件,能满足中小批量生产需要。(模具网)

福特采用生物强化树脂作为汽车内饰装饰材料

美国福特汽车宣布开发出使用麦秸的生物强化树脂,并

将作为汽车内饰材料使用。首先,计划将含 20% 麦秸的聚丙烯强化树脂用于 2010 年款 SUV “Flex” 的第 3 排座席旁边的收纳箱。据介绍,仅凭此举每年就能减少 2 万磅石油使用量及 3 万磅 CO₂ 排放量。

作为加拿大安大略省“Bio CarInitiative”计划的一部分,福特接到了安大略省滑铁卢大学提出的麦秸强化树脂方案。这种树脂是该公司与滑铁卢大学、圭尔夫大学、多伦多大学及温莎大学联手研制的。滑铁卢大学已与美国俄亥俄州亚克朗市的树脂厂商一起,展开了使该树脂具备用作汽车部件材料性质的制造法研究。要想在内饰材料中得到采用,必需满足无味、热膨胀性、分解性、刚性、吸湿性以及耐尘性等工业标准。据介绍,与掺混了滑石的树脂以及玻璃纤维强化树脂相比,麦秸强化树脂轻 10% 左右。在距最初提案仅 18 个月的时间内,该公司即决定在车辆上采用。

目前福特正在考虑,今后不仅将麦秸强化树脂用于车门的收纳箱,还将用于中控台上的收纳箱、托盘、空调送风口以及车门的肘托及内侧面板等。(中色网)

高效塑料单螺杆挤出机入市

由青岛福润德塑料挤出技术有限公司自主研发的 FSJ 系列高效节能塑料单螺杆挤出机日前试车成功并发往用户。

该系列挤出机的螺杆转速与挤出机产量成正比,不用重力喂料系统便可实现计量挤出。因为螺杆转速低、每转产量高,电机功率得到充分利用,每千瓦电机功率可生产 5~6 kg 聚乙烯或聚丙烯制品,实现了低速高效的目标。同时,该单螺杆挤出机配置了该公司最新研发的已获得国家专利的电磁加热圈,使电能利用率达到 98%,可节能 50% 以上。(中塑网)