

文章编号:1674-2869(2013)11-0049-04

差示扫描量热法研究环氧端基酚酞聚芳醚酮的固化特性

胡立嵩¹, 郭俊芳^{2*}, 索宝霞², 鄢国平²

(1. 武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:为了提高环氧树脂的力学性能和耐热性能, 制备了环氧端基酚酞聚芳醚酮, 并研究其固化反应. 由酚酞和 4, 4'-二氟二苯酮经芳香亲核缩聚反应, 制得了含酚氧钾端基的聚芳醚酮低聚物. 将其与环氧氯丙烷反应得到环氧值为 0.13、数均分子量为 1 540 的含环氧端基聚芳醚酮. 利用差示扫描量热法研究了以 4, 4'-二氨基二苯醚为固化剂制备的环氧封端酚酞聚芳醚酮的固化反应和反应动力学特征. 结果表明, 固化反应为复杂反应, 反应过程中体系放热, 反应放热峰的起始温度和峰顶温度随着升温速率的增加而升高; 该环氧体系的最低固化反应温度和固化反应峰顶温度为 120.6 °C 和 146.8 °C, 固化反应表观活化能和固化反应级数分别为 68.21 kJ/mol 和 0.91.

关键词:环氧端基低聚物; 差示扫描量热法; 聚芳醚酮; 固化反应

中图分类号: TQ325

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2013.11.011

0 引 言

环氧树脂是一类广泛应用的热固性树脂, 具有高强度、良好的耐高温性能以及低蠕变性, 在粘接剂和复合材料的基材等领域得到科研人员的关注. 但由于环氧树脂固化物交联密度高, 内应力大, 导致其固化物脆性大, 抗开裂、抗剥离、抗冲击性能差, 限制了其在高科技领域内的应用^[1-3]. 为了改善环氧树脂的上述缺陷, 一种行之有效的解决方法是在环氧主链中引入耐高温的热塑性芳香聚合物, 其作为增韧剂加入环氧树脂固化体系, 不仅能明显提高韧性, 还可提高材料的耐疲劳性能、横向拉伸和层间剪切强度等性能^[4-5]. 本工作中, 我们通过亲核取代反应制备了环氧端基酚酞聚芳醚酮(E-PEK), 其主链上含有赋予聚合物以高强度和耐高温的芳环、酮基和柔性的氧醚键, 侧基含有大体积的 Cardo 环, 可以有效实现力学性能和耐热性的提高. 进一步利用差示扫描量热法(DSC)研究了以 4, 4'-二氨基二苯醚为固化剂, 环氧值为 0.13 的环氧端基酚酞聚芳醚酮的固化反应过程及动力学, 为其应用在配方和固化工艺的确定提供理论依据.

1 实验部分

1.1 含环氧端基聚芳醚酮的合成

在装有机械搅拌、温度计、分水器(接冷凝管), 通氮气的三口烧瓶中, 加入 1.31 g (0.006 mol) 4, 4'-二氟二苯酮、3.18 g (0.01 mol) 酚酞、1.66 g (0.012 mol) 无水碳酸钾、15 mL 甲苯, 15 mL DMF. 加热至 130 °C, 共沸脱水 3 h, 蒸除甲苯. 再升温至 170 °C, 保持反应 4 h. 降温至 100 °C, 加入 4.7 mL (0.03 mol) 环氧氯丙烷与 6.0 mL 去离子水, 反应 6 h, 冷却后倒入乙醇-异丙醇溶液中, 搅拌分散沉淀. 抽滤, 经去离子水反复洗涤至滤液为中性. 过滤干燥得 4.2 g 白色絮状产物环氧端基酚酞聚芳醚酮 E-PEK(产率 95%). 用盐酸-丙酮法滴定产物的环氧值.

1.2 DSC 分析

把产物和固化剂 4, 4'-二氨基二苯醚充分混匀, 控制氨基与环氧基团的摩尔比为 1:2. N₂ 气保护, 用 DSC 测试其固化性能, 升温速度分别为 5, 10, 15, 20 °C/min.

1.3 试剂与仪器

4, 4'-二氟二苯酮, 酚酞, 碳酸钾, 甲苯, N, N-二甲基甲酰胺(DMF), 环氧氯丙烷, 均为分析纯.

收稿日期: 2013-08-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21001085); 湖北省自然科学基金资助项目(2010CDB11104); 武汉工程大学博士启动基金(11105032)

作者简介: 胡立嵩(1971-), 男, 湖北武汉人, 副教授. 研究方向: 环境工程、环境影响评价. * 通信联系人

红外分析在 BIO-RAD FTS-7 谱仪上测定,样品为 KBr 压片. 热分析在 Perkin-Elmer 7 热分析仪上完成.

2 结果与讨论

2.1 环氧端基酚酞聚芳醚酮的合成与表征

以无水碳酸钾为催化剂,过量的酚酞和二氟二苯酮的亲核取代反应合成端基为-OK 基,低分子量的酚酞聚芳醚酮预聚物(I), (I)与环氧氯丙烷发生亲核取代反应,制备得到环氧端基酚酞聚芳

醚酮(E-PEK)(图 1). 由于环氧氯丙烷与双酚的摩尔比为 3 : 1,环氧氯丙烷大量过量,故可以认为仅以单官能团的单体与(I)发生反应. 用盐酸-丙酮法滴定产物的环氧值 E-PEK 的环氧值 E 为 0.13,计算出产物分子量为 1 540,与理论计算值产物的数均分子量 1 425 相符. 图 2 为 E-PEK 的红外光谱图. $1\,737\text{ cm}^{-1}$ 为羰基吸收峰, $3\,060\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,598\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,513\text{ cm}^{-1}$ 芳环吸收, $2\,860\sim 2\,980\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰及 930 cm^{-1} 吸收峰表明缩水甘油醚基团已引入 E-PEK 分子链中.

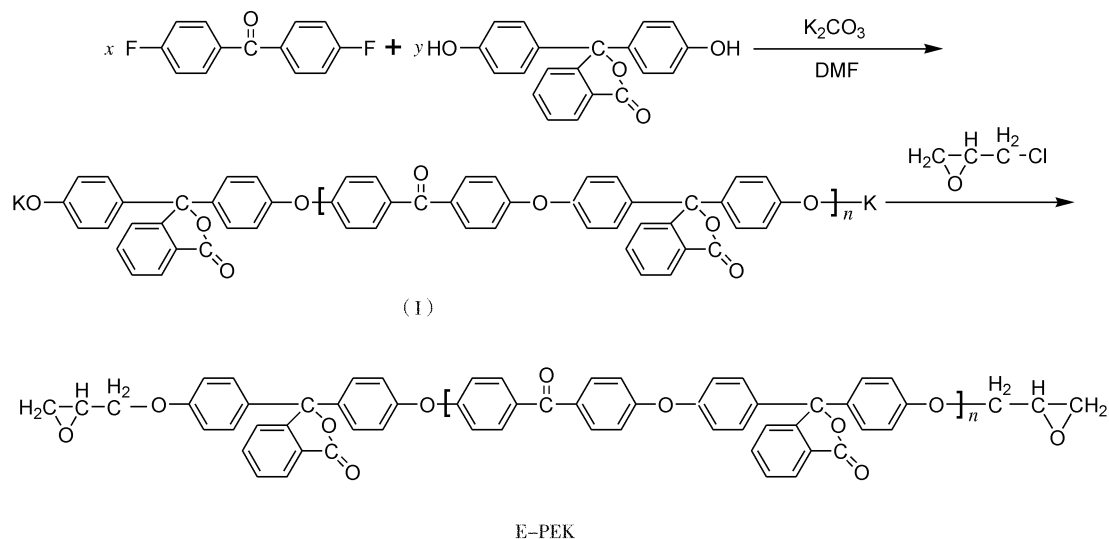


图 1 E-PEK 的合成路线图

Fig. 1 Synthesis of E-PEK

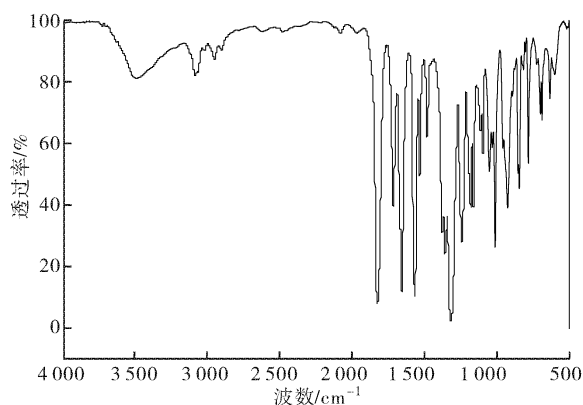


图 2 E-PEK 的 IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectrum of E-PEK

2.2 体系固化反应动力学

在环氧树脂的应用中,为了确立环氧树脂的固化工艺与条件,需要探讨树脂基体固化反应的历程,研究其固化反应动力学特性. 对于环氧体系的固化反应动力学,通常可以采用 DSC 方法,通过测试不同加热速率下,该固化反应的特征温度,

根据 Kissinger 方程和 Crane 方程,计算求得固化反应动力学最重要的两个参数,表观活化能和反应级数,为推测固化反应的机理提供理论依据^[2,6].

图 3 为不同升温速率,以 4, 4'-二氨基二苯醚为固化剂,环氧端基酚酞聚芳醚酮固化过程中的 DSC 曲线. 从图可以看出,固化反应过程中,体系放热,即环氧基团开环过程中放热. 该环氧树脂基体的固化反应温度(T)与升温速率(β)有关,反应放热峰的起始温度(T_i)和峰顶温度(T_p)随着升温速率的增加而升高,具体数据见表 1. 以 T_i 和 T_p 对升温速率(β)作图(图 4),可以得到起始温度(T_i)、峰顶温度(T_p)和升温速率之间的线性关系. 将升温速率延伸外推到零,即采用外延法,可得该固化体系的工艺温度参数: T_0 和 T_p 分别为 $120.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $146.8\text{ }^{\circ}\text{C}$,即该环氧端基酚酞聚芳醚酮在 $120.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始发生固化反应,此数据可作为制订固化工艺的科学依据.

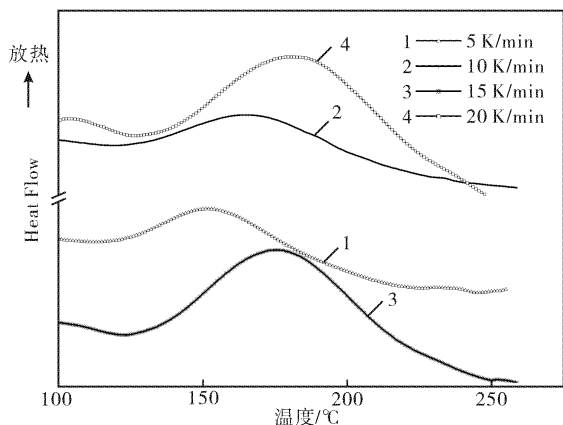


图 3 同升温速率固化反应的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of curing reaction with different scan rates

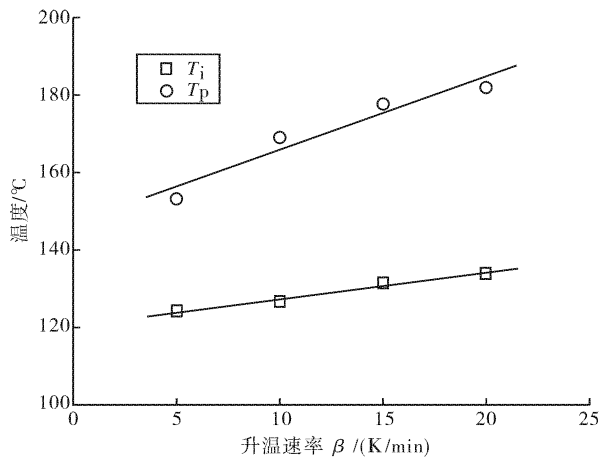


图 4 E-PEK 的固化温度和升温速率的关系

Fig. 4 Relationship between curing temperatures and different heating rates

表 1 升温速率对环氧树脂固化反应特征的影响

Table 1 Effect of heating rates on curing reaction

$\beta/({}^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_i/{}^{\circ}\text{C}$	$T_p/{}^{\circ}\text{C}$	T_p/K	$1/T_p \times 1000$	$\ln \beta$	$-\ln(\beta/T_p^2)$
5	124.1	153.2	426.35	2.346	1.609 4	10.501
10	126.8	169.2	442.35	2.261	2.302 6	9.882
15	131.5	177.8	450.95	2.218	2.708 0	9.515
20	133.9	182.1	455.25	2.197	2.995 7	9.246

环氧树脂体系固化反应的表现活化能,可由 Kissinger 方程(1)求得:

$$\frac{d[\ln(\beta/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\Delta E/R \quad (1)$$

式(1)中, ΔE 为表现活化能, J/mol; R 为理想气体常数 8.314 J/(mol/K); β 为升温速率, K/min; T_p 为峰顶温度, K. 根据 Kissinger 方程, 以 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图(图 5), 可以得到一条直线. 采用线性回归分析计算程序, 求得回归方程(2):

$$Y = -8.717 57 + 8.205 24 \times 10^3 X \quad (2)$$

在方程(2)中: X 为 $1/T_p$; Y 为 $-\ln(\beta/T_p^2)$. 线性回归方程的相关系数 $R = 0.995 38$, 这反映 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 二者有着良好的线性关系. 从回归方程(2)得到直线斜率为 8.205 24, 可以求得该环氧体系固化反应表现活化能为 68.21 kJ/mol.

用 DSC 方法研究环氧树脂固化体系的固化反应, 其反应级数通常可采用 Crane 方程(3)求得:

$$\frac{d \ln \beta}{d(1/T_p)} = -\left(\frac{\Delta E}{nR} + 2T_p\right) \quad (3)$$

方程(3)中, n 为反应级数, 其它参数的物理意义同方程(1). 由于 $\frac{\Delta E}{nR}$ 的数值远大于 $2T_p$, 以 $-\ln \beta$ 对 $1/T_p$ 作图(图 5), 可得一直线. 采用线性回归分

析计算, 求得回归方程(4):

$$Y = 22.891 59 - 9.085 14 \times 10^3 X \quad (4)$$

其中: Y 为 $-\ln \beta$; X 为 $1/T_p$. 线性回归方程的相关性系数 $R = 0.996 16$, 这表明 $-\ln \beta$ 与 $1/T_p$ 之间具有良好的线性关系. 由方程(4)可知, 直线的斜率为 9.085 14, 由 Kissinger 方程(1)计算得知, 该环氧体系固化反应的表现活化能 ΔE 为 68.21 kJ/mol; 结合 ΔE 的数值和 Crane 方程(3), 计算得反应级数为 0.91, 表明该体系的固化反应为复杂反应.

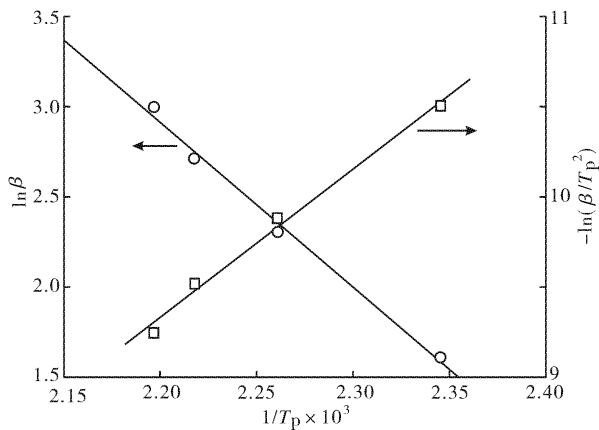
图 5 E-PEK 的固化反应 $\ln \beta$ 和 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 的关系

Fig. 5 Relationship between $\ln \beta$, $-\ln(\beta/T_p^2)$ and $1/T_p$

3 结 语

采用亲核缩聚反应,制得了环氧值为 0.13 的环氧封端酚酞聚芳醚酮,利用 DSC 研究了以 4,4'-二氨基二苯醚为固化剂,E-PEK 的固化反应历程和反应动力学特征,结果表明该固化反应为复杂反应,体系的固化最低反应温度和峰顶温度分别为 120.6 °C、146.8 °C。固化反应表观活化能、固化反应级数分别为 68.21 kJ/mol 和 0.91。这些结论为环氧端基酚酞聚芳醚酮的应用,在配方和固化工艺的确定提供理论依据。

致 谢

本研究得到国家自然科学基金委员会、湖北省科技厅和武汉工程大学资金资助,在此表示感谢!

参考文献:

- [1] Mohamed Heba A, Ibrahim Mervat S, Kandil Nadia G. Aromatic amine-epoxidized sunflower free-fatty-acid adducts as corrosion inhibitors in epoxy-curable varnishes [J]. J Appl Polym Sci, 2012, 124(3): 2007-2015.
- [2] 梁利岩,郑一泉,任少平,等. 一种长侧链取代液晶环氧单体的酸酐固化与性能[J]. 高分子材料科学与工程,2008, 24(9):127-130.
- [3] LIANG Li-yan, ZHENG Yi-quan, REN Shao-ping, et al. Curing Reaction and Mechanical Properties of a LC Epoxy Monomer with Long Lateral Substituent Cured with Anhydride [J]. Polymer Materials and Engineering, 2008, 24(9): 127-130. (in Chinese)
- [4] Nguyen D, Cohendoz S, Mallarino S. Effects of curing program on mechanical behavior and water absorption of DGEBA/Teta epoxy network [J]. J Appl Polym Sci, 2013, 129(5): 2451-2463.
- [5] 孙攀,史翎,张军营. 可溶性聚醚醚酮改性环氧树脂的研究[J]. 北京化工大学学报:自然科学版, 2011, 38(2):36-39.
- [6] SUN Pan, SHI Ling, ZHANG Jun-ying. Study of Epoxy Resins Modified by Soluble Poly(ether ether ketone) and Poly(ether ether ketone)[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2011, 38(2):36-39. (in Chinese)
- [7] WANG J Y, YANG S Y, HUANG Y L, et al. Synthesis and properties of trifluoromethyl groups containing epoxy resins cured with amine for low Dk materials [J]. J Appl Polym Sci, 2012, 124(3): 2615-2624.
- [8] Kissinger H E. Reaction kinetics on differential thermal analysis [J]. Anal Chem, 1957, 29(11): 1702-1706.

Curing characteristics of epoxy resin terminated phenolphthalein polyaryletherketone using differential scanning calorimetry

HU Li-song¹, GUO Jun-fang², SUO Bao-xia², YAN Guo-ping²

(1. School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: To improve mechanical properties and heat resistance of epoxy resin, epoxy-terminated phenolphthalein polyaryletherketone (E-PEK) was synthesized by reaction of epichlorohydrin with Poly(ether ketone) oligomer having potassium phenoxide terminal group prepared by condensation of phenolphthalein with 4,4'-difluorobenzophenone. E-PEK has number-average molecular weight and epoxy value of 1 540 g/mol and 0.13, respectively. E-PEK was cured with 4,4'-diaminodiphenyl ether and the cure kinetics was investigated by differential scanning calorimetry technique. The results show that the curing reaction is a kind of exothermic reaction, the initial temperature and curing temperature of curing exothermic peak elevate with the increase of heating rate; the lowest temperature of curing reaction is 120.6 °C, the activation energy and curing reaction order are 68.21 kJ/mol and 0.91, respectively.

Key words: epoxy-terminated oligomer; differential scanning calorimetry technique; polyaryletherketone; kinetics of curing reaction

本文编辑:龚晓宁