

PPE/TAIC 体系的相行为和固化动力学特征^{*}

田 勇 皮丕辉 文秀芳 程 江 杨卓如

(华南理工大学 化工与能源学院, 广东 广州 510640)

摘 要: 分析了聚苯醚 (PPE) / 三烯丙基异氰酸酯 (TAIC) 体系的相图. 结果表明, PPE / TAIC 体系具有最高上临界温度行为, 在所研究的范围内, 相分离是完全可逆的. 玻璃化转变温度 (T_g) 线和浊点曲线在 PPE 含量约为 60% (质量分数, 下同) 时相交, 当 PPE 含量小于 60% 时, PPE / TAIC 体系的玻璃化温度约为 323 K; 当 PPE 含量大于 60% 时, 在整个温度范围内, 溶液是均匀的, 不会出现相分离. 根据原子力显微镜 (AFM) 实验及其推理, 固化后的 PPE / TAIC 体系是通过反应诱发旋节线分离而产生相态的, 它具有优异的耐化学药品性. 采用红外 (FTIR) 和程序升温的微差扫描量热 (DSC) 法, 研究了 PPE / TAIC 体系的固化反应和固化动力学特征.

关键词: 聚苯醚; 三烯丙基异氰酸酯; 相行为; 固化动力学

中图分类号: TQ 326.53 **文献标识码:** A

聚苯醚 (PPE) 因具有低介电常数、高玻璃化温度、良好的尺寸稳定性和耐冲击性等特点, 而被广泛地应用于先进复合材料的制造中^[1-3]. 纯 PPE 的熔化处理 (573 ~ 623 K), 通常伴随着热分解. 加入聚苯乙烯可以降低 PPE 的处理温度, 但是混合物的玻璃化温度和耐热性却大为降低. PPE / TAIC 体系经常用于高性能的覆铜板基材, 但有关它们的相行为和固化动力学行为方面的报道极少. 研究 PPE / TAIC 体系的相行为可为配制均一、稳定的胶液提供理论指导, 而体系的固化工艺是得到高性能材料的关键技术之一, 固化工艺条件直接影响材料的耐热性、尺寸稳定性以及电绝缘性等多项性能. 因此, 通过研究 PPE / TAIC 体系的相行为和固化动力学, 有利于改进 PPE / TAIC 基材材料的制作工艺, 提高材料的性能, 从而为 PPE / TAIC / DCP 基材材料的加工提供可靠的理论基础.

1 实验部分

1.1 原料

PPE, 美国 GE 公司生产, 数均相对分子质量 $M_n = 17000$; TAIC 和 DCP (过氧化二异丙苯), 湖南浏阳有机化工有限公司提供; 三氯乙烯和二氯甲烷, 分析纯, 广州化学试剂厂生产.

1.2 试样的制备

室温下, 将 PPE 和 TAIC 溶解在三氯乙烯中 (需要时可连同 DCP 一起加入), 然后把溶液移至表面皿中真空干燥 24 h. 固化样品的制备是把 PPE / TAIC 和 DCP 的三氯乙烯溶液, 室温真空干燥后, 在 463 K 下固化 2 h, 进行原子力显微镜 (AFM) 扫描和耐化学药品性测试.

1.3 仪器测试

微差扫描量热仪 (DSC) 为德国 NETZSCH 公司的 STA449C 热分析系统, N_2 气氛, 升温速率分别为 5、10、20 K/min; FTIR 使用美国 Nicolet360 型红外光谱仪; 原子力显微镜 (AFM) 使用本原公司生产的 CSPM - 3000 型扫描探针显微镜; 浊点曲线, 采用带有程序控温的显微镜下进行测定.

收稿日期: 2005 - 03 - 07

* 基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (05006556)

作者简介: 田勇 (1977 -), 男, 博士生, 主要从事高分子材料和覆铜板基材研究. E-mail: tian_yong_tian@163.com

2 结果与讨论

2.1 相行为

2.1.1 PPE/TAIC 体系相图

图 1 为 PPE/TAIC 体系的相图. 从图 1 可看出, PPE/TAIC 体系具有典型的最高上临界温度 (UCST) 行为, 其最高上临界温度为 423 K 左右, 这和一般的聚合物/溶剂体系很相似, 也就是说超过此温度时, 体系完全相溶, 为热力学稳定体系; 而当低于此温度时, 体系为部分互溶, 在一定的组成范围内会出现相分离. 在所研究的范围内, 相分离是完全可逆的, 例如提高体系的温度在最高上临界温度之上, 可以使混合物重新变成均匀的溶液. 这表明体系的两相之间具有热动力学的界面存在. 另外, 测量在经过多次的加热和冷却后还具有可重复性, 这暗示 PPE/TAIC 体系在所测试的温度范围内几乎无降解反应发生以及在无引发剂的情况下, PPE 和 TAIC 之间无反应发生. 在图 1 中的玻璃化温度 (T_g) 曲线是根据 Fox 方程计算得到的, 其中取 PPE 的 T_g 为 486 K, TAIC 单体的 T_g 取 219 K. T_g 线和浊点曲线在 PPE 的含量约为 60% (质量分数, 下同) 时相交, 这个点为 Berghmans 点^[4].

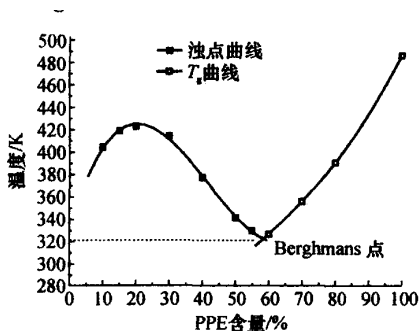


图 1 PPE/TAIC 体系的相图

Fig 1 Phase diagram of PPE/TAIC system

从图 1 还可以得到如下信息:

(1) 在 PPE 中加入 TAIC 可以大幅度地降低 PPE 的处理温度, 以免 PPE 在高温下分解或烧焦. 如在 393 K 下, 对于 PPE/TAIC (含 40% 的 PPE) 体系来说, 混合物变成完全互溶的液相, 该温度远远在 PPE 的分解温度 (573 K 左右) 之下.

(2) Berghmans 点把相图分为两个区, 当 PPE 含量小于 60% 时, 体系在冷却过程中出现相分离, 但不可能发生完全的相分离. 这是因为相分离发生时,

PPE 的玻璃化将阻止相分离的继续发生. 其结果是, PPE 含量小于 60% 的溶液具有大约 323 K 的玻璃化温度, 等于 Berghmans 点的玻璃化温度, 如图 1 中的水平虚线. 当 PPE 含量大于 60% 时, 体系的玻璃化转变在相分离之前发生, 因此在整个温度范围内是均匀的, 不会出现相分离.

(3) 在固化过程中, 形成的是由反应诱发的旋节线分离结构, 这和 PPE/Epoxy 体系相似^[5,6]. 随着固化反应的进行, TAIC 的分子质量增加, 在图 1 中的最高上临界温度升高, 两相区的区域扩大, 原来的单相区 (在固化温度下), 突然变成了两相区, 导致旋节线分离结构的形成. 通过这种途径所形成的两相材料通常具有优异的综合性能^[7].

2.1.2 PPE/TAIC/DCP 体系相态

图 2 为 PPE/TAIC 固化为 PPE/TAIC/DCP 后的 ARM 图, 在固化后的 PPE/TAIC 体系中, 即使当 PPE 在混合物的含量较多时 (如 60%), PPE 也是分散相^[8]. 对比图 2 (a)、(b)、(c) 可看出, 在 PPE/TAIC/DCP 体系中增加 PPE 含量 (大约从 30%、40% 到 50%), 分散相 PPE 的平均粒径变大 (平均粒径从 5.8、28.3 到 94.1 nm). 这是因为对应的 PPE 体积分数变大, 分散相 PPE 的位置可能互相叠合, 粗化成更大的区域; 另外, 随着 PPE 含量的增加, 体系粘度增大, 造成分散相的 PPE 在通过旋节线分离时也变得更困难. 图 2 (a)、(b) 和 (c) 还暗示这种分离只是停留在初级阶段, 分散相之间没有完全分离开, 也就是说, 旋节线的分离受到了阻碍, 分离的结构被限制在 TAIC 相的网络中. 旋节线分离受阻是由于产生了少量的接枝共聚物, 由于 PPE 上的甲基很容易受到自由基的攻击, 所以 PPE/TAIC/DCP 体系有接

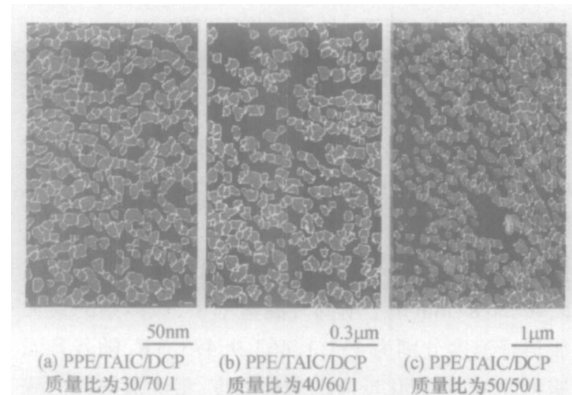


图 2 PPE/TAIC/DCP 固化后的 ARM 图

Fig 2 ARM images of PPE/TAIC/DCP system cured

枝共聚物产生也是可以想象得到的^[8]。接枝反应的发生,使 PPE 链受制于 TAIC 网络中,因此, PPE 的良溶剂(如三氯乙烯、甲苯等)很难把 PPE 从 PPE/TAIC/DCP 的固化体系中提取出来。另外,我们把 PPE/TAIC/DCP(质量比分别为 40/60/1)在 463 K 固化 2 h 后,浸于三氯乙烯 24 h,在真空烘箱中于 343 K 烘 12 h,浸渍前后的重量损失率趋于 0;耐化学药品性实验也说明 PPE/TAIC/DCP 的固化混合物具有优良的耐化学药品性。

2.2 PPE/TAIC 体系的红外光谱图

图 3 显示了 PPE/TAIC 体系在固化反应前以及在 463 K 固化 2 h 后的红外光谱,从图 3 的 a 曲线可以看出在 1700 和 933 cm^{-1} 处有明显的吸收,1700 cm^{-1} 处的吸收是由于异氰酸酯环上羰基的伸缩振动,而 933 cm^{-1} 处的吸收则归于烯丙基 C=C 上的 C-H 振动。对比图 3 的 a、b 曲线可看出,体系于 463 K 固化 2 h 后,在 933 cm^{-1} 处 C=C 上的 C-H 振动明显地减弱,但没有完全消失。这种结果可能是由于在固化反应发生时,伴随着体系的凝胶以及 TAIC 聚合物 T_g 升高(TAIC 分子质量逐步增加)所引起的玻璃化,导致固化反应没有进行完全。

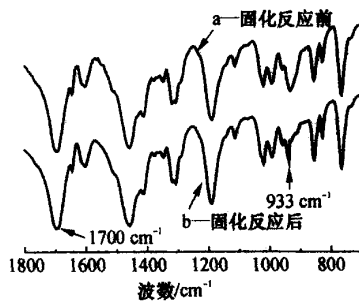


图 3 PPE/TAIC 体系的红外光谱

Fig 3 FTIR spectra of PPE/TAIC system

2.3 PPE/TAIC/DCP 体系固化反应的表现动力学

本文采用不同升温速率下的非等温 DSC 法研究 PPE/TAIC/DCP 体系固化动力学。

图 4 为 PPE/TAIC/DCP (PPE、TAIC 和 DCP 质量比 40/60/1)在不同的升温速率下的 DSC 曲线,在 5、10、20 K/min 3 个不同升温速率下,该体系的最大放热峰温度分别为 455.1、463.9、475.3 K 随着升温速率的增加,固化反应的起始温度、最大放热峰的峰温都向高温方向移动。这说明固化反应不仅是一个热力学过程,同时也是一个动力学过程。在较低的升

温速率下,固化体系有足够的时间进行反应,因此在较低的温度下就开始发生固化反应。当升温速度过快时,体系来不及反应,因此其固化温度升高;另外,随着升温速率的增加,放热峰的面积增大且固化放热温度范围变宽。

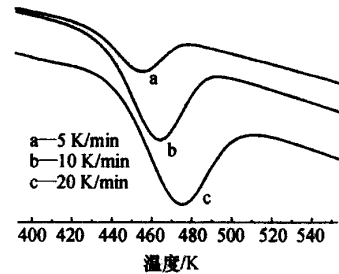


图 4 PPE/TAIC/DCP 体系在不同升温速率下的动态 DSC 扫描曲线

Fig 4 The dynamic differential scanning calorimeter scan curves of PPE/TAIC/DCP system at different heating rates

树脂体系固化反应的表现活化能的大小直观地反映了固化反应的难易程度,本文以 Kissinger 法计算固化反应的表现活化能。

2.3.1 Kissinger 法

根据 Kissinger^[9]方程:

$$\frac{d[\ln(-\dot{T}_p^2)]}{d(1/T_p)} = -E_a/R \quad (1)$$

式中: \dot{T}_p 为升温速率; T_p 为峰顶温度; E_a 为反应的表现活化能; R 为理想气体常数。

以 $\ln(-\dot{T}_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图(如图 5 所示),由直线的斜率可得固化反应的表现活化能 $E_a = 115.19 \text{ kJ/mol}$

树脂体系的固化反应级数可由 Crane^[10]方程求得:

$$\frac{d(\ln)}{d(1/T_p)} = -[E_a/(nR) + 2T_p] \quad (2)$$

其中, n 为反应级数,其它各参数的意义同式(1)。当 $E_a/(nR) \gg 2T_p$ 时, $2T_p$ 可以忽略,以 \ln 对 $(1/T_p)$ 作图(如图 5 所示),可得一条直线,直线的斜率为 -14.79×10^3 ,可得树脂体系的反应级数为 0.94 此外,由 Kissinger 法计算频率因子 A 的近似值公式(3)可求得频率因子 A 。

$$A = \frac{E_a \exp(E_a/RT_p)}{RT_p^2} \quad (3)$$

由式(3)求得 $A = 1.02 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$,将 A 、 E_a 的计算值代入 Arrhenius 方程 $k = A \exp[-E_a/(RT)]$,可求得不同温度下固化反应的速率常数 k 。

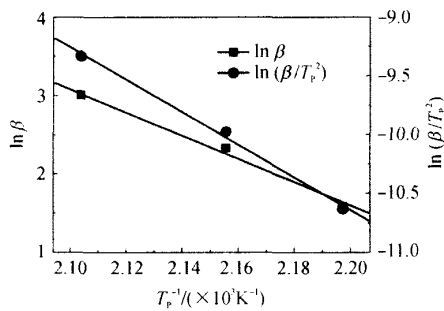


图 5 $\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p$ 的 Kissinger 图和 $\ln \beta - 1/T_p$ 的 Crane 图

Fig 5 Kissinger plot of $\ln(\beta/T_p^2)$ vs $1/T_p$ and crane plot of $\ln \beta$ vs $1/T_p$

2.3.2 Ozawa 法

Ozawa 方程为

$$\lg \beta = -0.4567 E_a / (RT_p) + C \quad (4)$$

利用式 (4) 作 $\lg \beta \sim 1/T_p$ 线性回归 (如图 6 所示), 其中 C 为常数, 由直线的斜率计算活化能 $E_a = 116.89 \text{ kJ/mol}$ 通过对 Kissinger 方程及 Ozawa 方程对 PPE/TAIC/DCP 体系动力学分析可知, 两种方法计算出的活化能基本一致。

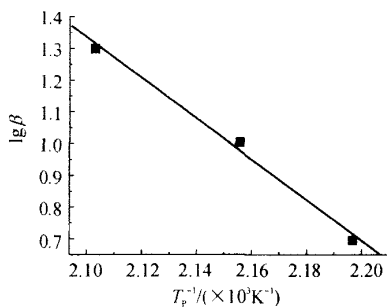


图 6 $\lg \beta - 1/T_p$ 的 Ozawa 图

Fig 6 Ozawa plot of $\lg \beta$ vs $1/T_p$

3 结论

(1) PPE/TAIC 体系具有最高上临界温度 (UCST) 行为, 其最高上临界温度为 423 K 左右。在 PPE 的含量约为 60% 的 Bergmans 点, 把相图分为两个区, 当 PPE 含量小于 60% 时, PPE/TAIC 体系具有大约 323 K 的玻璃化温度; 当 PPE 含量大于 60% 时, 体系在整个温度范围内, 溶液是均匀的, 不会出现相分离。

(2) PPE/TAIC/DCP 体系经过热固化后的材料, 是通过反应诱发旋节线分离而产生的相态, 这种材料具有优异的耐化学药品性。

(3) 采用程序升温 DSC 法, 用 Kissinger 方程研究了 PPE/TAIC/DCP 体系的动力学特征, 并计算得

到了一些重要的动力学参数, 如其表观活化能 E_a 为 115.19 kJ/mol , 频率因子 A 为 $1.02 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Bonnet A, Lestriez B, Pascault J P J, et al Intractable high- T_g thermoplastics processed with epoxy resin: Interfacial adhesion and mechanical properties of the cured blends [J]. J Polym Sci Polym Phys, 2001 (39): 363 - 373.
- [2] Benderbosch R W, Meijer H E H, Lemstra P J. Processing of intractable polymers using reactive solvents 2. poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) as a matrix material for high performance composites [J]. Polymer, 1995, 36 (6): 1167 - 1178.
- [3] Meng J, Liang G, Zhao L. Study on epoxy matrix modified with poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) for application to copper clad laminate [J]. Compos Sci Technol, 2002 (62): 783 - 789.
- [4] Jansen B J P, Meijer H E H, Lemstra P J. Processing of intractable polymers using reactive solvents: 5. Morphology control during phases separation [J]. Polymer, 1999, 40 (11): 2917 - 2927.
- [5] Venderbosch R W, Meijer H E H, Lemstra P J. Processing of intractable polymers using reactive solvents: 1. poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether)/epoxy resin [J]. Polymer, 1994, 35 (20): 4349 - 4357.
- [6] Prólogo S G, Cabanelas J C, Fine T, et al Poly(phenylene ether)/epoxy thermoset blends based on anionic polymerization of epoxy monomer [J]. J Appl Polym Sci, 2004 (93): 2678 - 2687.
- [7] Wu S J, Tung N P, Lin T K. Thermal and mechanical properties of PPO filled epoxy resins compatibilized by triallylisocyanurate [J]. Polym Int, 2000 (49): 1452 - 1457.
- [8] Fujiwara H, Kim B S, Inoue T. Reactive processing of thermoset/thermoplastic blends: A potential for injection molding [J]. Polym Eng Sci, 1996 (36): 1541 - 1546.
- [9] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. Anal Chem, 1957, 29: 1702 - 1706.
- [10] 朱立新, 蔡长庚, 贾德民. 聚乙二醇修饰高交联度不饱和聚酯网络的研究 () —— 固化反应特征及动力学 [J]. 华南理工大学学报 (自然科学版), 2004, 32 (2): 4 - 9.
Zhu Li-xin, Cai Chang-geng, Jia De-min. Polyethylene glycol modified unsaturated polyester networks with high crosslinking degree (): Curing behaviors and kinetics [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2004, 32 (2): 4 - 9.

(下转第 24 页)

Oxidation Pre-Treatment of Yeast Wastewater by Fenton Reagent

Zhang Ya-ping Wei Chao-hai Wu Chao-fei Wang Wen-xiang Qian Zhan

(College of Environmental Science and Engineering, South China Univ. of Tech., Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: The oxidation pre-treatment of yeast wastewater with high colour, salinity and COD_{Cr} was carried out using Fenton reagent. By investigating the composition variation of the wastewater, it is found that the COD_{Cr} and the colour removal of the wastewater decrease respectively from 15700mg/L to 3100mg/L and from 1600 units to 16 units when the oxidation pre-treatment is carried out at 25 °C for 90min, with an initial pH of 2.5, a H_2O_2 mass concentration of 600mg/L and a Fe^{2+} mass concentration of 200mg/L, while the $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ ratio increases from 0.17 to 0.46. Moreover, a linear relationship between the colour removal and the COD_{Cr} is revealed. The results of GC/MS analysis indicate that the chemical oxidation by Fenton reagent changes the structures of some refractory substances such as caramel, melanoidins and polyphenol, thus making the biodegradation feasible.

Key words: yeast wastewater; Fenton reagent; catalytic oxidation

(上接第 13 页)

Phase Behavior and Curing Kinetics Characteristics of PPE/TAIC System

Tian Yong Pi Pi-hui Wen Xiu-fang Cheng Jiang Yang Zhuo-nu

(College of Chemical and Energy Engineering, South China Univ. of Tech., Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: The phase diagram of PPE/TAIC (poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether)/triallylisocyanurate) systems is analyzed in this paper. The results show that (1) the system possesses an upper critical solution temperature (UCST) behavior and its phase separation is completely reversible in all investigated blends; (2) the curve of the vitrification point (T_g) intersects with that of the cloud point at a PPE content (mass fraction, below the same) of about 60%; and (3) when the PPE content is less than 60%, the value of T_g of the system is about 323 K, and when the PPE content exceeds 60%, the system becomes homogeneous and no phase separation occurs in the whole temperature range. Moreover, according to the experiments carried out by the atom force microscope (AFM) and based on relevant inferences, the cured PPE/TAIC system possessing a morphology via the reaction-induced spinodal decomposition exhibits good chemical resistance. The curing reaction and curing kinetics characteristics of PPE/TAIC system are also investigated by FTIR spectra and the program-heated DSC method, focusing on the practical fabrication process of a copper clad laminate.

Key words: poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether); triallylisocyanurate; phase behavior; curing kinetics