

# $^{60}\text{Co}$ 辐照对芳基乙炔预聚体热聚合物性能的影响

朱长进<sup>1,2</sup> 余若冰<sup>1,2</sup> 吴永胜<sup>1,2</sup> 刘胜平<sup>1,2</sup> 焦正<sup>3</sup>

<sup>1</sup> (华东理工大学材料科学与工程学院 上海 200237)

<sup>2</sup> (上海市先进聚合材料重点实验室 上海 200237)

<sup>3</sup> (上海大学 环境与化学工程学院 上海 200444)

**摘要** 为了探讨辐照对芳基乙炔预聚体及聚芳基乙炔(PAA)性能的影响,采用 $^{60}\text{Co}$ 对芳基乙炔预聚体及PAA进行辐照,并运用DSC和TGA对芳基乙炔预聚体热聚合过程和PAA的性能进行了研究。研究表明:(1)辐照的芳基乙炔预聚体聚合热减小;(2)经预辐照热聚合的PAA比未经预辐照直接热聚合的PAA的耐热性好;(3)PAA经辐照后处理,耐热性能提高。这些结果表明辐照能有效改善PAA的耐热性能。

**关键词**  $^{60}\text{Co}$  辐照, 芳基乙炔预聚体, 热聚合

**中图分类号** O632.17, TL99, TQ324.8

聚芳基乙炔(Polyarylacetylene, PAA)是一类由乙炔基(通常是端乙炔基)芳烃为单体聚合而成的高性能聚合物。芳基乙炔含有炔键,直接聚合会产生大量的热,反应难以控制,易于发生爆聚。芳基乙炔可通过催化聚合<sup>[1]</sup>、电聚合<sup>[2]</sup>、光聚合<sup>[3]</sup>和热聚合<sup>[4]</sup>等方法制备PAA,文献报道较多的是催化聚合,主要的催化剂有镍的络合物如乙酰丙酮镍+三苯基膦<sup>[5]</sup>,Ziegler-Natta型催化剂如 $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{TiCl}_4$ <sup>[6]</sup>,钯盐络合物如 $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3)_2$ <sup>[7]</sup>。

在电离辐射下,含不饱和键的物质会产生自由基,从而易于发生化学聚合反应。将辐照引入到芳基乙炔的聚合过程中,芳基乙炔的三键有可能部分打开,释放部分聚合热量;然后将辐照的产物进行热聚合,得到PAA,其性能与直接热聚合产物之间会存在差别,目前并没有相关文献报道。

本工作以芳基乙炔预聚体为原料, $^{60}\text{Co}$ 为辐照源,将辐照后的芳基乙炔预聚体进行热聚合,制备聚芳基乙炔(PAA),采用DSC探讨 $^{60}\text{Co}$ 辐照对芳基乙炔预聚体的热聚合过程的影响,并对制备的PAA的性能进行了分析。文中规定芳基乙炔预聚体记为Pre-AA,其热聚合产物记为PAA,辐照的芳基乙炔预聚体记为 $\gamma$ -Pre-AA,其热聚合产物记为 $\gamma$ -PAA。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 原料及仪器

一定聚合度的芳基乙炔预聚体(Pre-AA)(由

二乙炔基苯预聚合得到,含有部分未聚合的单体), $60^\circ\text{C}$ 时粘度为60—80 cP,华东理工大学自制; $^{60}\text{Co}$ 辐照源:上海核新辐射厂;鼓风烘箱:101A-1E,上海实验仪器有限公司;差示扫描量热分析仪:SPA409PC,德国耐驰仪器有限公司;热重分析,STA449C,德国耐驰仪器有限公司。

### 1.2 辐照芳基乙炔预聚体

将芳基乙炔预聚体置于 $^{60}\text{Co}$ 下辐照,吸收剂量分别为10 kGy、50 kGy、100 kGy。

### 1.3 芳基乙炔预聚体的热聚合

将辐照后的芳基乙炔预聚体和未辐照的芳基乙炔预聚体放入烘箱中,在 $110^\circ\text{C}$ 下加热固化,再程序升温: $130^\circ\text{C}/2\text{h}+150^\circ\text{C}/2\text{h}+180^\circ\text{C}/2\text{h}$ ,得到 $\gamma$ -PAA和PAA。将制得的 $\gamma$ -PAA和PAA在 $200^\circ\text{C}$ 、 $220^\circ\text{C}$ 、 $250^\circ\text{C}$ 下分别后处理2 h。

### 1.4 PAA的辐照后处理

将热聚合得到的 $\gamma$ -PAA和PAA进行辐照后处理,吸收剂量分别为10 kGy、50 kGy、100 kGy。

### 1.5 分析测试

DSC分析:称取一定量辐照的芳基乙炔预聚体,置于耐压坩埚中封好,采用综合热分析仪进行DSC研究, $\text{N}_2$ 保护,流量为30 mL/min,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,测试温度为室温到 $350^\circ\text{C}$ 。

国家自然科学基金(51003030)资助

第一作者:朱长进,男,1987年7月出生,2010年毕业于合肥工业大学,获得工学学士学位,现为华东理工大学在读硕士研究生,研究方向为高性能树脂基体及复合材料

通讯作者:余若冰, Email: rbyu@ecust.edu.cn

收稿日期:初稿 2012-06-26, 修回 2012-08-13

固化度的测定：将试样粉末包在滤纸中置于索氏萃取器用沸腾的丙酮反复萃取，使树脂中可溶部分萃取出来，不溶部分的树脂则认为已完全固化，不溶部分占树脂总量的百分比定义为固化度；按下式计算固化度：

$$C_R = (1 - \frac{W_1 - W_2}{W_1}) \times 100\%$$

式中， $W_1$ 、 $W_2$  为萃取前后试样的质量。

TGA 分析：采用综合热分析仪对 PAA 进行 TGA 分析，测试条件是  $N_2$  保护，流量为  $30 \text{ mL/min}$ ，升温速率  $10^\circ\text{C/min}$ ，测试温度为室温到  $800^\circ\text{C}$ 。

## 2 结果和讨论

### 2.1 芳基乙炔预聚体热聚合过程

目前，通常采用低温长时间聚合的方法，使其释放部分热量，来降低爆聚，当聚合热量可控时，再升温进行热聚合制备 PAA。本文采用芳基乙炔预聚体为原料，经过不同剂量的辐照，然后进行热聚合，通过 DSC 对其热聚合过程进行分析，结果见图 1 和表 1。

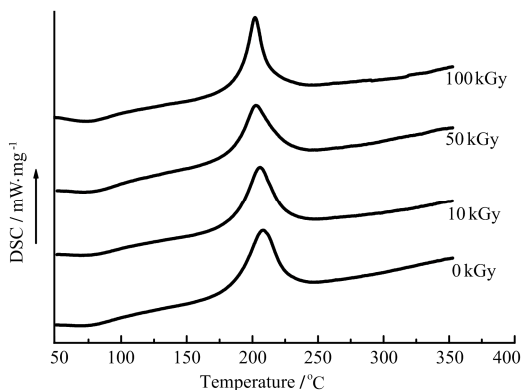


Fig.1 DSC curves of  $\gamma$ -Pre-AA

Table 1 The effect of absorbed dose on the thermal polymerization of  $\gamma$ -Pre-AA

| Doses / kGy | $\Delta H / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ | $T_i / ^\circ\text{C}$ | $T_p / ^\circ\text{C}$ | $T_f / ^\circ\text{C}$ |
|-------------|-------------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 0           | 783                                       | 167                    | 208                    | 255                    |
| 10          | 743                                       | 165                    | 205                    | 250                    |
| 50          | 701                                       | 160                    | 203                    | 246                    |
| 100         | 698                                       | 158                    | 202                    | 242                    |

Notes:  $T_i$ , The initial temperature  $T_p$ , The peak temperature,  $T_f$ , The final temperature.

由图 1 和表 1 可知，(1)  $\gamma$ -Pre-AA 比 Pre-AA 的聚合热要低；(2) 随着吸收剂量的增加， $\gamma$ -Pre-AA 的聚合热依次下降；(3) 辐照能够降低芳基乙炔预聚体热聚合的  $T_i$ 、 $T_p$ 、 $T_f$ 。

### 2.2 预辐照对芳基乙炔预聚体热聚合物固化度的影响

芳基乙炔的固化工艺复杂，时间长。Pre-AA 在

$110^\circ\text{C}$  下直接热聚合，36 h 才能固化。经辐照的预聚体在  $110^\circ\text{C}$  下反应 20 h 就能固化，固化时间明显缩短。将  $\gamma$ -PAA 和 PAA 在不同温度下后处理 2 h，测定其固化度，其结果见表 2。

Table 2 The effect of absorbed doses and curing temperature on the degree of PAA cure

| Doses / kGy | Post-polymerization temperature / $^\circ\text{C}$ | $C_R / \%$ |
|-------------|----------------------------------------------------|------------|
| 0           | 200                                                | 97.0       |
|             | 220                                                | 96.8       |
|             | 250                                                | 96.7       |
| 10          | 200                                                | 96.5       |
|             | 220                                                | 97.0       |
|             | 250                                                | 97.2       |
| 50          | 200                                                | 96.9       |
|             | 220                                                | 96.5       |
|             | 250                                                | 97.1       |
| 100         | 200                                                | 97.6       |
|             | 220                                                | 97.6       |
|             | 250                                                | 98.1       |

从表 2 中看出，后处理温度对  $\gamma$ -PAA 的固化度没有影响。表明  $\gamma$ -PAA 中可溶出物的量很少。

### 2.3 吸收剂量对 PAA 耐热性能的影响

为了探讨辐照对 PAA 耐热性能的影响，首先将 Pre-AA 在不同剂量下辐照，然后经过热聚合，制备得到  $\gamma$ -PAA。吸收剂量对  $\gamma$ -PAA 耐热性能的影响见图 2，其热分解温度和残炭率见表 3。

由图 2 和表 3 可知，(1)  $\gamma$ -PAA 的分解温度和残炭率比 PAA 要高；(2) 随着吸收剂量的增加， $\gamma$ -PAA 的分解温度和残炭率逐渐增加；(3) 当吸收剂量为 100 kGy 时，分解温度和残炭最高。这表明辐照是能够提高 PAA 的耐热性能的。吸收剂量对 PAA 产生的影响，是与 Pre-AA 在热聚合过程中生成的结构有关。

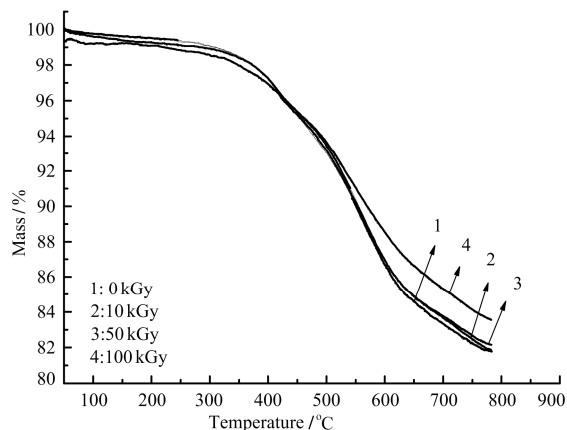


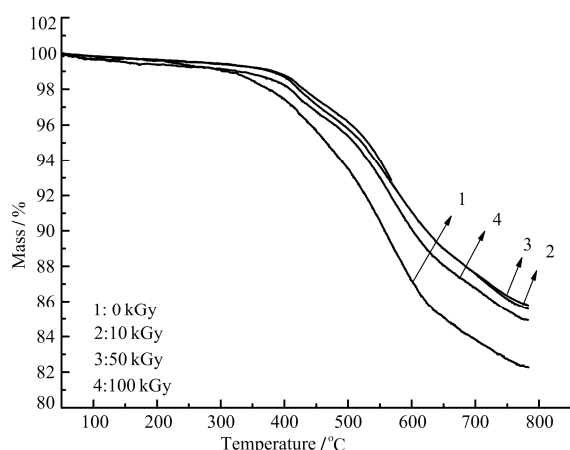
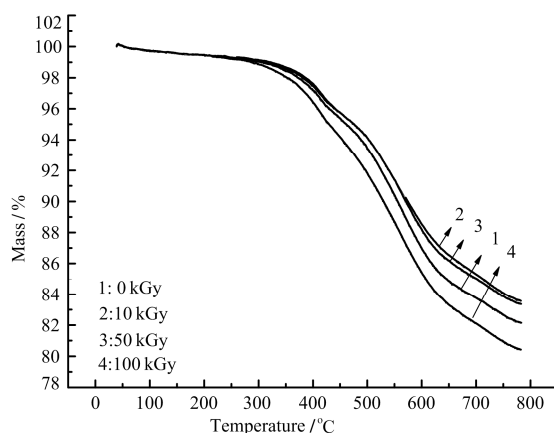
Fig.2 TGA curves of  $\gamma$ -PAA

**Table 3** The effect of absorbed doses on the thermal performance of  $\gamma$ -PAA

| Doses / kGy | $T_d / ^\circ\text{C}$ | Char yield at $800^\circ\text{C} / \%$ |
|-------------|------------------------|----------------------------------------|
| 0           | 449                    | 81.4                                   |
| 10          | 456                    | 81.6                                   |
| 50          | 457                    | 81.8                                   |
| 100         | 462                    | 83.5                                   |

## 2.4 辐照后处理对 PAA 耐热性能的影响

辐照对聚合物有两方面的影响: (1) 辐照交联, 即通过辐照效应使高分子链联接在一起, 形成网状结构; (2) 辐照降解, 即辐照效应导致高分子主链断裂而使分子量降低。多数聚合物在被辐照时, 交联和降解可能同时发生, 但总有一方面是主要的。为了探索辐照处理对聚芳基乙炔的影响, 进行了下列实验: (1) 将 PAA 在  $250^\circ\text{C}$  下后处理 2 h, 然后分别在 10 kGy、50 kGy、100 kGy 剂量下辐照, 对经过辐照后处理的 PAA 进行热失重分析 (见图 3)。(2) 将  $\gamma$ -PAA (吸收剂量为 10 kGy) 在  $250^\circ\text{C}$  下处理 2 h, 分别在 10 kGy、50 kGy、100 kGy 剂量下进行辐照后处理, 其辐照后处理的  $\gamma$ -PAA 的 TGA 见图 4。

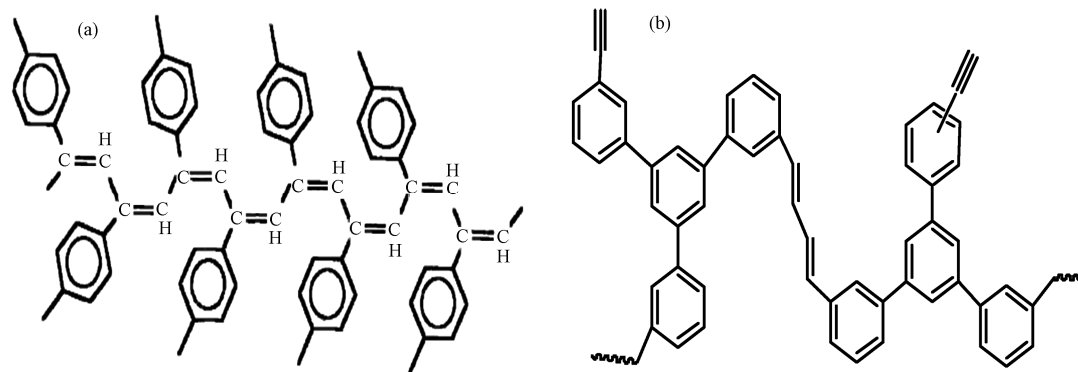
**Fig.3** TGA curves of PAA irradiated by  $^{60}\text{Co}$ **Fig.4** TGA curves of  $\gamma$ -PAA\*

\* notes:  $\gamma$ -PAA\* was produced by irradiation at 10 kGy

由图 3 可知: (1) PAA 经辐照后处理, 分解温度和残炭都有所提高; (2) 随着剂量的增加 (10—100 kGy), PAA 的分解温度依次降低, 残炭升高后降低, 但比未辐照后处理的 PAA ( $449^\circ\text{C}$ , 81.4%) 要高; (3) 辐照后处理剂量为 10 kGy 时, PAA 的分解温度最高 ( $531^\circ\text{C}$ )。这表明辐照后处理有利于 PAA 进一步反应, 因此其耐热性能得到提高。

由图 4 可知: (1) 随着辐照后处理剂量的增加 (0—100 kGy), 10 kGy 辐射引发制备的  $\gamma$ -PAA 的分解温度和残炭率先增加, 后降低; (2) 辐照后处理剂量为 100 kGy 时,  $\gamma$ -PAA 的分解温度是  $429^\circ\text{C}$ , 残炭为 80.4% ( $800^\circ\text{C}$ ), 比未辐照后处理的  $\gamma$ -PAA 要低。这表明  $\gamma$ -PAA 在低剂量下辐照后处理, 能够提高其耐热性能, 当吸收剂量高于 10 kGy,  $\gamma$ -PAA 有一定程度的降解, 但仍然有较高的分解温度和残炭。

芳基乙炔在热聚合过程中主要生成共轭烯烃结构和环三聚结构<sup>[8-10]</sup> (见图 5), 不同的结构对  $\gamma$ -PAA 的耐热性能是有影响的。限于篇幅, PAA 性能与结构的关系将在下篇文章中研究。

**Fig.5** The chemical structure of Polyarylacetylene. (a) Conjugate olefins; (b) Cyclotrimerization

### 3 结论

本文研究了  $^{60}\text{Co}$  辐照对由芳基乙炔预聚体制备的聚芳基乙炔的性能的影响。

(1) 辐照能够降低芳基乙炔预聚体的聚合反应热, 吸收剂量为 100 kGy, 反应热为 698 J/g; (2) 吸收剂量影响聚芳基乙炔的热性能, 当吸收剂量为 100 kGy, 其耐热性能最好, 分解温度为 462℃, 800℃ 残炭率为 83.5%; (3) PAA 经  $^{60}\text{Co}$  辐照后处理, 耐热性能有很大的提高, 当辐照后处理剂量为 10 kGy, 分解温度和残炭分别为 531℃ 和 85.5%; (4)  $\gamma$ -PAA 经低剂量的  $^{60}\text{Co}$  辐照后处理, 其分解温度和残炭增加, 当辐照后处理剂量高于 10 kGy 时,  $\gamma$ -PAA 的分解温度和残炭下降。

### 参考文献

- Kataman H A, Mallon J J, Barry W T. Polyarylacetylenematrix composites for solid rocket motor composites [J]. *Journal of Advanced Masterials*, 1995, **26**(3): 21-27
- Maria G I, Victor B, Simionescu C I. Electroinitiated polymerization yield of p-diethynylbenzene [J]. *Makromol Chem*, 1985, **186**(11): 2247-2254
- Broude V L, Krylova S P. Spectrographic determination of the photopolymerization yield of p-diethynylbenzene single crystals [J]. *Vysokomol Soedin Ser B*, 1971, **13**(5): 372-375
- 童乙青, 李银奎, 陈朝辉. 热重法分析聚芳基乙炔的热分解性能[J]. *国防科技大学学报*, 1990, **12**(1): 110-114  
TONG Yiqing, LI Yinkui, CHEN Zhaohui. Study on thermal degradation properties of the polyarylacetylenes by thermogravimetry [J]. *Journal of National University of Defense Technology*, 1990, **12**(1): 110-114
- Jablonec H, Jr Cessna L C. A fusible thermosetting polyphenylene [J]. *Polym Prep*, 1976, **17**(1): 169-174
- Sergeyev V A, Shitikov V K, Chemomordik Y A, et al. Reactive oligomers based on the polycyclotrimerization of acetylene compounds [J]. *Applied Polymer Symposium*, 1975, **26**: 237-248
- Jones K M. Synthesis and characterization of multiple phenylethynylbenzenes via crosscoupling with activated palladium catalyst [J]. *Polymer*, 1995, **36**(1): 187-192
- Kovar R, Ehlers G, Arnold F. Thermosetting acetylene-terminated polyphenyl quinoxalines [J]. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 1977, **15**(5): 1081-1095
- Wang M, Yang M, Zhao T, et al. Acetylene-grafted resins derived from phenolics via azo coupling reaction [J]. *European Polymer Journal*, 2008, **44**(3): 842-848
- Sastri S, Keller T, Jones K, et al. Studies on cure chemistry of new acetylenic resins [J]. *Macromolecules*, 1993, **26**(23): 6171-6174

## The effect of $^{60}\text{Co}$ irradiation on the properties of polyarylacetylene from prepolymer of arylacetylene

ZHU Changjin<sup>1,2</sup> YU Ruobing<sup>1,2</sup> WU Yongsheng<sup>1,2</sup> LIU Shengping<sup>1,2</sup> JIAO Zheng<sup>3</sup>

<sup>1</sup> (School of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

<sup>2</sup> (Shanghai Key Laboratory of Advanced Polymeric Materials, Shanghai 200237, China)

<sup>3</sup> (School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**ABSTRACT** Prepolymer of arylacetylene and Polyarylacetylene (PAA) were irradiated by  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -rays to investigate the effect of irradiation on their properties. DSC and TGA were applied to study the thermal polymerization process of prepolymer of arylacetylene and the performance of PAA. The results show as follows: (1) The curing enthalpy of prepolymer of arylacetylene irradiated by  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -rays is depressed; (2) The thermal stability of pre-irradiation thermal polymerized PAA is better than directly thermally polymerized PAA; (3) The thermal performance of PAA can be improved by post-irradiation treatment. It is deduced that the thermal performance of PAA can be effectively improved by  $^{60}\text{Co}$  irradiation.

**KEYWORDS**  $^{60}\text{Co}$  radiation, Prepolymer of arylacetylene, Thermal polymerization

**CLC** O632.17, TL99, TQ324.8