

可溶性聚酰亚胺的热分解*

黄俐研 史 燊 金熹高**

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

Z. Q. Wu F. M. Li S. Z. D. Cheng

(Maurice Morton Institute and Department of Polymer Science, The University of Akron, Akron, OH 44325-3909, USA)

摘要 用高分辨裂解气相色谱-质谱(HR PyGC-MS)研究了两种可溶性聚酰亚胺的热分解行为,考察了相应裂解产物的组成、分布及其与高分子结构的关系,并用热重法(TG)测定了它们的热分解反应动力学参数,提出了其热分解反应机理。

关键词 聚酰亚胺 热分解 高分辨裂解气相色谱-质谱 热重法

芳香族聚酰亚胺是一类重要的高性能聚合物,可以由芳香族二酐与芳香族二胺缩聚得到。由于结构上的原因,这类高聚物具有优良的热稳定性、耐溶剂性、力学性能和电绝缘性,已被开发成多种用途(诸如胶粘剂、复合材料基体、涂料、薄膜、纤维泡沫材料、注塑制品及分离膜等)的高分子材料,在许多高技术领域,尤其是在航空工业和电子工业有广阔的发展前景。然而,通过传统的“两步法”合成的芳香族聚酰亚胺通常不溶又不熔,难以加工成型,往往需要对聚酰亚胺的可溶性前体——聚酰胺酸进行加工,然后再进行热处理使之酰亚胺化,这复杂的加工条件限制了聚酰亚胺的应用范围。因此,合成可熔融加工或可溶性的聚酰亚胺具有重要意义。用结构改性的方法(如引入柔性结构单元、大的侧基、扭曲和非共平面结构或通过共聚破坏分子的对称性和规整度等)已合成出了一些具有良好的溶解性并能保持其优异耐热性能的聚酰亚胺^[1]。联苯四酸二酐-二甲基代联苯二胺聚酰亚胺(PIM)和联苯四酸二酐-双(三氟甲基)代联苯二胺聚酰亚胺(PIF)就是近几年通过“引入扭曲和非共平面结构”采用“一步法”合成的新型刚性结构的可溶性聚酰亚胺,它们易于用常规方法加工,例如在液晶态纺丝得到的纤维具有高温热稳定性好、高强、高模量的特点^[2-6]。作为新型的耐热高分子材料,PIM和PIF的热分解行为对材料的研制和应用具有重要意义,但迄今对其热分解过程未有详细报道。高分辨裂解气相色谱-质谱(HR PyGC-MS)作为一种分析热分解产物的有效手段,可为研究高分子的结构组成及热分解等方面提供丰富的信息^[7-9]。本工作用PyGC-MS考察了PIM和PIF纤维的热分解产物、组成、分布及其与高分子结构的关系;用热重法(TG)测定了其热分解动力学参数,并确定了热分解模型,探讨了其热分解机理。

1998-08-27 收稿,1998-12-28 收修改稿

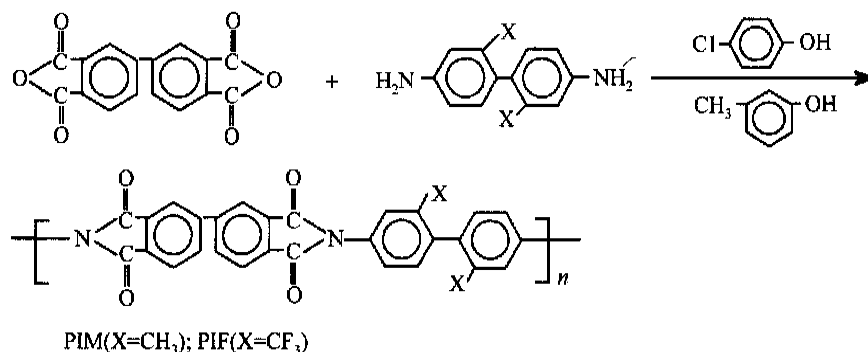
* 中国科学院高分子物理实验室资助项目

** 联系人

1 实验

1.1 试样

PIM 和 PIF 是由 3,3',4,4'-联苯四酸二酐分别与 2,2'-二甲基-4,4'-联苯二胺、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-联苯二胺在对氯苯酚、间甲苯酚中于高温下回流,采用“一步法”进行缩聚反应(其中间体——聚酰胺酸不需分离),然后脱气,再用干喷湿纺法纺丝得到纤维^[6],反应式如下所示:



PIM 特性粘度(对氯苯酚, 60 °C)为 10 dL/g, PIF 特性粘度(间甲苯酚, 60 °C)为 5 dL/g^[3].

1.2 HR Py-GC-MS 与热分解产物的分离鉴定和定量测定

(1) 样品在 JHP-3S Curie Point Pyrolyzer (Japan Anal. Ind. Corp.) 中以 920 °C 裂解, 试样量是 0.3 ~ 0.5 mg, 裂解时间 5 s, 裂解产物由与之直接相联的 QP-5000 GC-MS (Shimadzu) 分离和鉴定, 色谱条件: CBP5 熔融烧结石英毛细柱 (0.25 mm i.d. × 25 m), 柱温为 50 °C (5 min) ~ 250 °C (20 min), 升温速率 5 °C/min; 氦气作载气, 载气流量为 13 mL/min, 分流比 10:1; 质谱条件: EI 源, 70 eV, 250 °C.

(2) 裂解产物的定量测定用 JHP-3S Curie Point Pyrolyzer 直接与 VARIAN 3420 气相色谱仪联结系统进行, 裂解温度分别为 764, 920, 1 040 °C, FID 检测器, 峰面积以积分值给出, 其他实验条件同上.

1.3 热重法

Pekin Elmer TGA7 热分析仪, 氮气流量 60 mL/min, 样品用量 1 ~ 3 mg, 升温速率为 10, 20, 40, 50, 100 °C/min.

2 结果与讨论

2.1 裂解产物分析

图 1 是 PIM, PIF 在 920 °C 裂解所得到的高分裂解总离子流色谱图 (total ion current chromatogram, TIC), 谱图上主要峰用直接联接的质谱鉴定. PIM 和 PIF 主要裂解产物结构的质谱鉴定结果见表 1. 结果表明, 除了残留溶剂如间甲苯酚(峰 7), PIM 和 PIF 的热分解产物大致可分为 3 类: 第 1 类是低沸点产物, 如 CO, CO₂, HCN; 第 2 类是芳烃、芳香胺、腈、酯、酰亚胺, 其中的许多化合物都与分子链上一部分结构相对应, 可看作聚合物的特征裂解产物. 例如化合物 3-氰基联苯、4-氰基联苯(峰 11)、2-甲基-4-氰基联苯以及 2-氰基-4-甲基联苯(峰 12) 反映

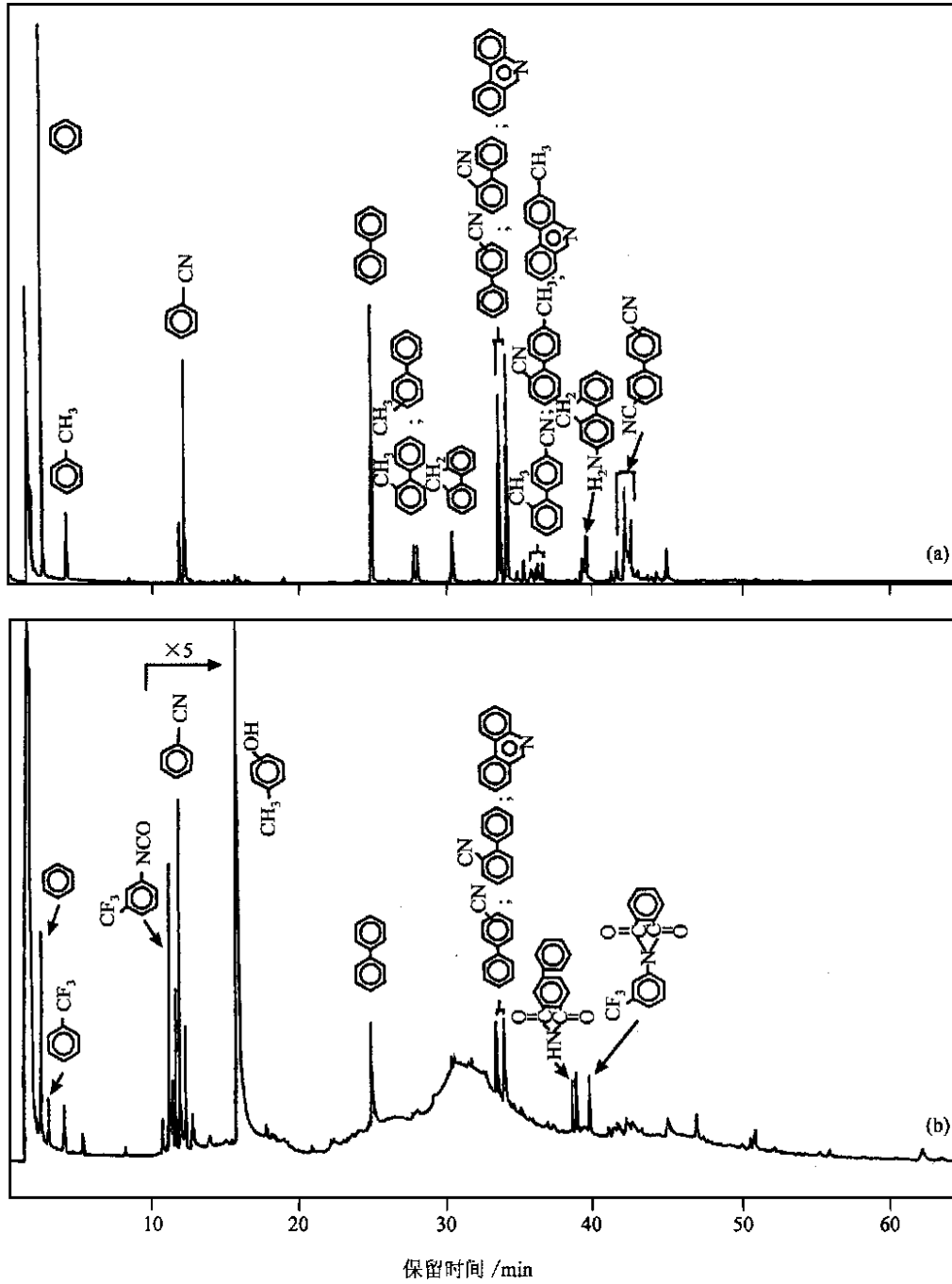


图 1 PIM 和 PIF 的高分辨裂解总离子流色谱图(920 °C)

(a) PIM, (b) PIF

了 PIM 的结构特征；三氟代甲基苯(峰 4) 3-(三氟甲基)苯异腈酸酯(峰 5) ,4-苯基邻苯二甲酰亚胺(峰 14) 、N-(3-三氟代甲基苯基)邻苯二甲酰亚胺(峰 15) 则反映了 PIF 的结构特征。第 3

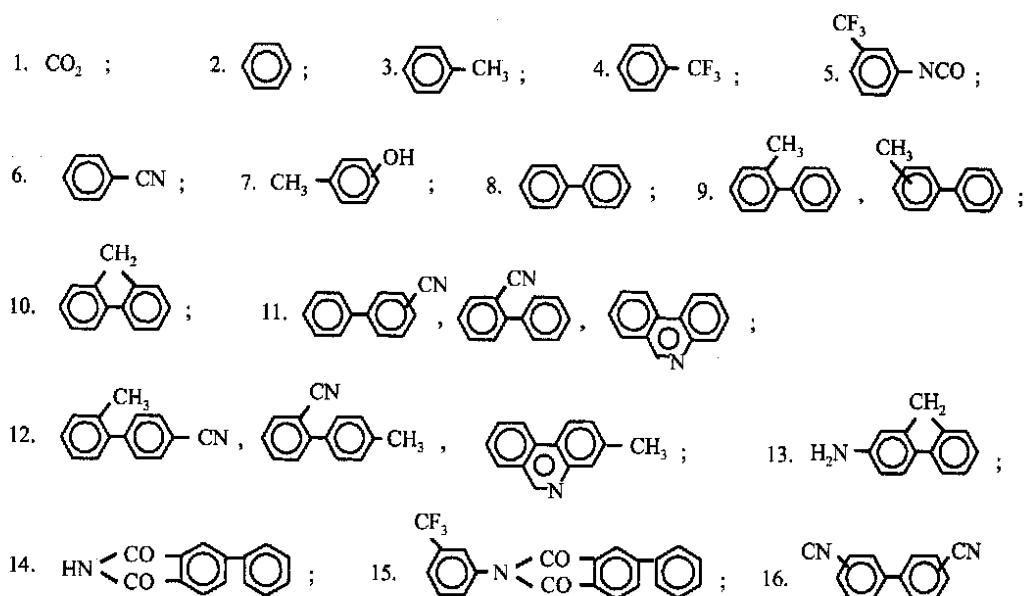
类是茚类、菲啉类,此类产物可理解为高温下在裂解的同时发生异构化、重排和环化反应所致。

表 1 PIM 和 PIF 热分解产物的 PyGC-MS 结果^{a)}

峰编号	分子量	PIM	PIF	峰编号	分子量	PIM	PIF
1	44	+	+	9	168	+	-
2	78	+	+	10	166	+	-
3	92	+	-	11	179	+	+
4	146	-	+	12	193	+	-
5	187	-	+	13	181	+	-
6	103	+	+	14	223	-	+
7	108	-	+	15	291	-	+
8	154	+	+	16	204	+	-

a) + 代表观察到该组分; - 代表未观察到该组分

峰编号为 1~16 的裂解产物的结构如下所示:



2.2 热裂解温度的影响

表 2、表 3 分别为 PIM 和 PIF 的主要特征裂解产物的相对产率(以各种特征裂解产物的峰面积总和定为 100%)随裂解温度的变化。对于 PIM 和 PIF,裂解温度从 764 °C 升至 920 °C 时,氰基联苯以及菲啉(峰 11)的相对产率增加,在 920 °C 达到最大值,显然 920 °C 有利于这类裂解产物的形成;对于 PIF,特征裂解产物三氟代甲基苯的温度-产率关系类似。另一特征碎片联苯(峰 8)的产率则随裂解温度升高而下降。显然是因为生成联苯与氰基联苯的反应之间的竞争关系导致了 PIM 和 PIF 的一个裂解产物(氰基联苯)量的增加时,另一个裂解产物(联苯)量的降低。另一方面以 PIM 和 PIF 相比,在相同的温度下,前者的氰基联苯和联苯的相对产率均大于后者,这可能是 CF_3 取代对环的稳定化作用比 CH_3 大所致。其他裂解产物产率随温度的变化,大体分别属于以上两种类型,或者温度依赖性不明显,当然不同裂解产物的产率的温度依赖性比较复杂。

表2 PIM在不同裂解温度下的特征裂解产物的相对产率^{a)}

裂解产物 峰编号	裂解温度/℃		
	764	920	1 040
2,3	30.3	24.8	30.7
6	5.7	10.7	10.2
8	27.4	18.6	18.8
9	2.7	2.1	1.8
10	2.5	1.9	2.0
11	16.6	27.6	22.3
12	4.9	5.2	4.7
16	9.9	9.1	9.6

a) 相对产率单位:峰面积%计

表3 PIF在不同裂解温度下的特征裂解产物的相对产率^{a)}

裂解产物 峰编号	裂解温度/℃		
	764	920	1 040
2	29.3	50.3	36.9
4	10.9	12.7	10.9
5	11.3	4.1	21.6
6	18.6	9.4	9.7
8	10.8	6.8	2.2
11	11.0	13.7	4.4
14	4.5	1.6	9.9
15	3.7	1.4	4.4

a) 同表2

2.3 侧链取代基对热分解的影响

由于PIM和PIF的苯环上侧链取代基不同,因而两者的裂解产物组成和分布有明显差别,其对热分解的影响可以从三方面来考虑.一方面是共轭效应,由于侧基的引入,联苯的两个苯环的共轭程度降低,且因 CF_3 的立体位阻大于 CH_3 ,所以PIF中的这两个苯环的共轭性更差,连接两个苯环之间的C—C单键更弱.另一方面是诱导效应,在PIM中,由于甲基的给电子性,使得其近邻的两个苯环之间的C—C单键增强;而对于PIF,由于三氟代甲基的吸电子效应,使得其近邻的两个苯环之间的C—C单键变弱.综合以上两方面的因素,可以推论,对PIM而言,连接甲基取代的两个苯环之间的C—C单键相对不易断裂,因而在PIM的裂解产物中出现了几个与甲基取代的联苯链段有关的化合物(2-甲基联苯(峰9)、茚(峰10)、2-甲基-4'-氰基联苯(峰12)、2-氨基茚(峰13));而对于PIF,连接三氟代甲基取代的两个苯环之间的C—C单键较易发生断裂生成含三氟甲基代苯环链段的产物(三氟代甲基苯(峰4)、3-(三氟代甲基)苯异氰酸酯(峰5)、N-(3-三氟代甲基苯基)邻苯二甲酰亚胺(峰15)),而不易生成含三氟甲基取代的联苯链段的裂解产物.第三方面, CF_3 的吸电子性虽然使二胺骨架中的两个苯环之间的C—C单键变弱,却使得侧基 CF_3 与苯环骨架之间的C—C单键增强而相对不易断裂;与此同时,PIM中的侧基 CH_3 与苯环骨架之间的C—C单键较弱,相对容易受热或氧的攻击而断裂.总之, CF_3 侧基的很强的C—F键导致PIF的热稳定性高于含 CH_3 的PIM.

2.4 热分解动力学和反应模式

图2是PIF在升温速率分别为10,20,40,50和100℃/min的热重曲线.首先从图2可以看出,PIF具有两个失重台阶.第一失重台阶出现在低温区(200~400℃),此对应于PIF样品中

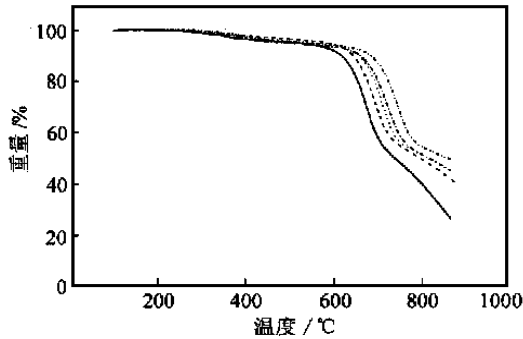


图 2 PIF 在不同升温速率下的动态 TG 曲线

实线为 10 °C/min; 虚线为 20 °C/min; 点线为 40 °C/min;
点划线为 50 °C/min; 双点划线为 100 °C/min

残留溶剂间甲苯酚的逸出,失重百分数约为 5%; 第二失重台阶出现在高温区,对应于 PIF 的链的断裂过程,此阶段的起始分解温度高达 650 °C 左右,表明 PIF 具有高度热稳定性. 另外,根据反应动力学方程和 Arrhenius 方程,得到

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = Ae^{-E/RT}f(\alpha), \quad (1)$$

且对于动态热分解, $d\alpha/dt$ 可写为

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left| \frac{d\alpha}{dT} \right| \left| \frac{dT}{dt} \right| = \beta \left| \frac{d\alpha}{dT} \right|. \quad (2)$$

把方程(2)代入方程(1),然后分离变量,两边积分后得

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A\beta^{-1} \int_0^T e^{-E/RT} dT, \quad (3)$$

用 Doyle 近似,有^[10]

$$\log F(\alpha) = \log(AE/R\beta) - 2.315 - 0.457(E/RT). \quad (4)$$

假设 PIF 的热分解符合无规引发模型,以及其最小不挥发聚合度为 2,则热分解挥发速率又可简化为^[10,11]

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2k(\alpha^{1/2} - \alpha). \quad (5)$$

结合方程(1),(5),(3)得到

$$f(\alpha) = 2(\alpha^{1/2} - \alpha), \quad (6)$$

$$F(\alpha) = \ln(1 - \alpha^{1/2})^{-1}. \quad (7)$$

将方程(7)代入方程(4),整理得到

$$\log \left| \log(1 - \alpha^{1/2})^{-1} \right| = \log(AE/2.3R\beta) - 2.315 - 0.457(E/RT), \quad (8)$$

式中 α 为转化率, β 为升温速率, A 为频率因子, E 为热分解活化能, R 为气体常数, T 为绝对温度. 对于不同的 α 值,以 $\log \beta$ 对 $1/T$ 作图,此即为 Ozawa 作图^[12]. 根据图 2 的数据,以 $\log \beta$ 对 $1/T$ 作图,得到一组平行的直线,如图 3 所示,表明 PIF 在不同热分解阶段(转化率)反应机理相同,均符合无规引发分解模型. 由直线斜率计算得到 PIF 的活化能和频率因子,其值为 $E = 276.0 \text{ kJ/mol}$ (比静态法测量值略低), $A = 8.57 \times 10^{14} \text{ min}^{-1}$. 另外,也可用 Coats-Redfern 方法来计算反应级数^[13]

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-E/RT} dT. \quad (9)$$

当 $n=1$ 时,

$$-\ln(1-\alpha) = \frac{ART^2}{\beta E} \left| 1 - \frac{2RT}{E} \right| e^{-E/RT}, \quad (10)$$

分离变量,两边取对数,得

$$\log \left| \frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right| = \log \frac{AR}{\beta E} \left| 1 - \frac{2RT}{E} \right| - \frac{E}{2.3RT}. \quad (11)$$

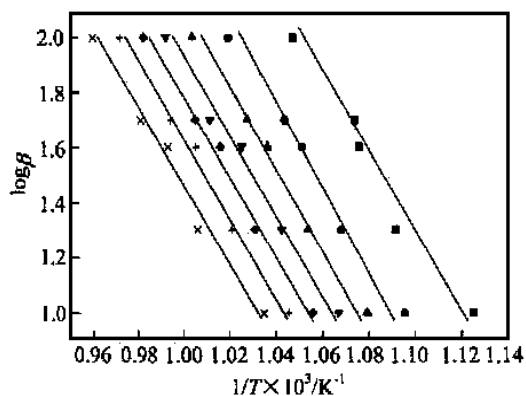


图 3 PIF 动态热分解的 Ozawa 图

■ — $\alpha = 0.10$; ● — $\alpha = 0.15$; ▲ — $\alpha = 0.20$;
▼ — $\alpha = 0.25$; ◆ — $\alpha = 0.30$; + — $\alpha = 0.35$;
× — $\alpha = 0.40$

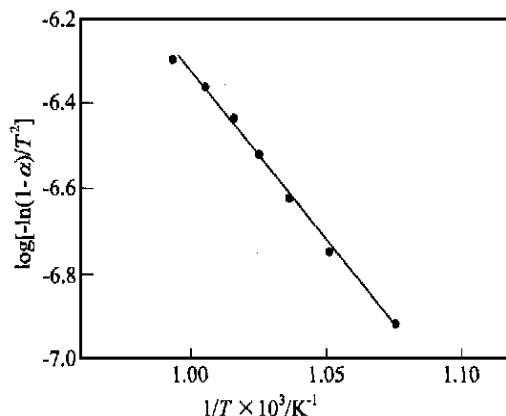


图 4 PIF 动态热分解的 $\log[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图 ($\beta = 40 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$)

即以 $\log\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$ 对 $1/T$ 作图, 对于一级反应能得到直线. 图 4 是以 $\beta = 40 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ 为例所作的 PIF 的 Coats-Redfern 图. 显然呈现很好的线性关系, 因此可确定 PIF 的热分解为一级反应.

2.5 PIM 和 PIF 热分解反应机理

根据无规引发分解的模型和热分解产物的组成和分布可以看出 PIM 和 PIF 热分解机理相似, 可归纳为: 聚酰亚胺受热发生无规断裂, 主链上的 $\text{C}_{\text{芳}}-\text{N}$ 键以及酰亚胺环上的 $\text{C}-\text{N}$ 键和 $\text{C}-\text{C}$ 键的断裂, 形成链自由基, 伴随 CO 生成; 接着是负增长, 链转移过程, 包括芳环上 CH 氢转移和 NH 氢转移, 得到芳烃、芳香胺、腈、酰亚胺. 另一些不同于聚酰亚胺分子链结构的分解产物应归属于重排、环化或二次反应的结果^[14]. PIM 和 PIF 热分解反应机理分别示意于图 5、图 6.

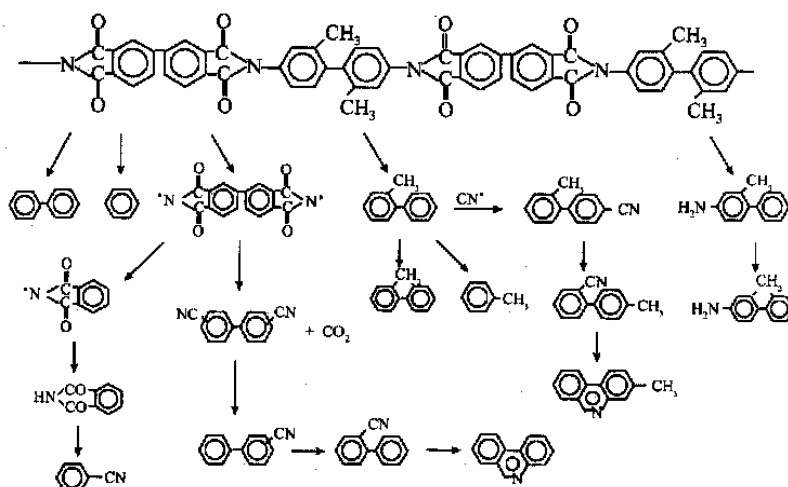


图 5 PIM 热分解机理

