

高分辨裂解气相色谱—质谱研究芳族聚酰亚胺的热分解

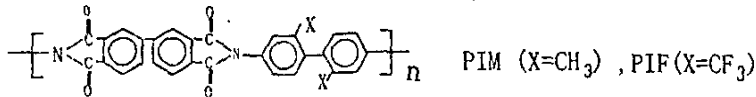
黄俐研 史义 金焱高

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

芳族聚酰亚胺 PIM 和 PIF 是近几年合成的新型刚性棒状结构的聚酰亚胺, 用它们纺丝得到的纤维具有高温热稳定性好、高强、高模量的特点^[1-5]。作为一种耐热高分子材料, 迄今对其热分解过程未作详细报道, 有关它们的热性质的研究仅限于热失重方面, 这些工作不能从分子水平上反映高分子的结构, 也无法解释热分解机理。本工作用 PyGC-MS 考察了 PIM 和 PIF 纤维的热分解过程, 发现了文献中未见报道的一些裂解产物, 讨论了其热分解机理。

1 样品

PIM 和 PIF 纤维由美国 Akron 大学提供, 结构式如下:



2 HR PyGC-MS 的热分解产物的分析

裂解气相色谱: Curie Point Pyrolyzer JHP-30 裂解器, 在 764、920、1040°C 裂解 5 秒, BEIFEN 3420 气相色谱仪, 交联 OV-101 熔融石英毛细柱 (id 0.2mm × 20m); 柱温程序为 50 - 280 °C, 升温速率 5°C/min; 高纯氮作载气, 分流比 75:1, FID 检测器。

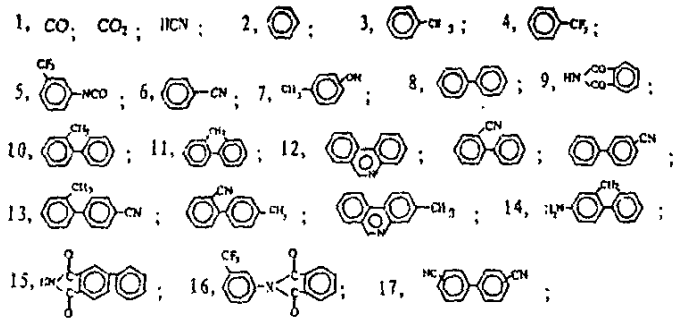
质谱: HP5989A 质谱仪, EI 源, 70ev, 250°C;

PIM 和 PIF 主要裂解产物结构的质谱鉴定结果见表 1。PIM 在 920°C 裂解所得高分辨裂解谱图见图 1。结果表明, PIM 和 PIF 的热分解产物大致可分为四类: 第一类为残留溶剂, 如间甲酚。第二类是低沸点产物 (CO、CO₂、HCN); 第三类是芳烃、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。如化合物甲苯(No.3)、邻苯二甲酰亚胺(No.9)、2-氰基联苯(No.12)、2-甲基-4'-氰基联苯以及 2-氰基-4'-甲基联苯(No.13)反映了 PIM 的结构特征; 三氟代甲基苯(No.4)、3-(三氟甲基)苯异腈酸酯(No.5)、邻苯二甲酰亚胺(No.9)、4-苯基邻苯二甲酰亚胺(No.15)、N-(3-三氟代甲基苯基)邻苯二甲酰亚胺(No.16)则反映了 PIF 的结构特征。第四类是芴类、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

No	MW	PIM	PIF	No	MW	PIM	PIF
1	28,44 等	+	+	10	168	+	-
2	78	+	+	11	166	+	-
3	92	+	-	12	179	+	+
4	146	-	+	13	193	+	-
5	187	-	+	14	181	+	-
6	103	+	+	15	223	-	+
7	108	-	+	16	291	-	+
8	154	+	+	17	204	+	-
9	147	+	+				

注: “+”代表观察到该组份 “-”代表未观察到该组份
编号 1 - 17 裂解产物的结构如下所示:



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发生变化,其影响可以从共轭效应和诱导效应两方面来考虑。在PIM中,甲基的取代使得其近邻的两个苯环之间的C-C单键较强,而对于PIF,三氟代甲基使得其近邻的两个苯环之间的C-C单键较弱,因此,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(No.10)、芴(No.11)、2-甲基-4'-氰基联苯(No.13)、2-氨基芴(No.14));在PIF的裂解产物中则出现了含三氟甲基代苯环链段的化合物(三氟代甲基苯(No.4)、3-(三氟代甲基)苯异氰酸酯(No.5)、N-(3-三氟代甲基苯基)邻苯二甲酰亚胺(No.16))。

4 PIM和PIF热分解反应机理

PIM和PIF热分解产物的组成和分布表明,两者的裂解机理相似,其机理可推断为:聚酰亚胺受热发生无规断裂,主链上的C-N键以及酰亚胺环上的C-N键和C-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。PIM、PIF热分解反应机理分别示意于图2、图3。

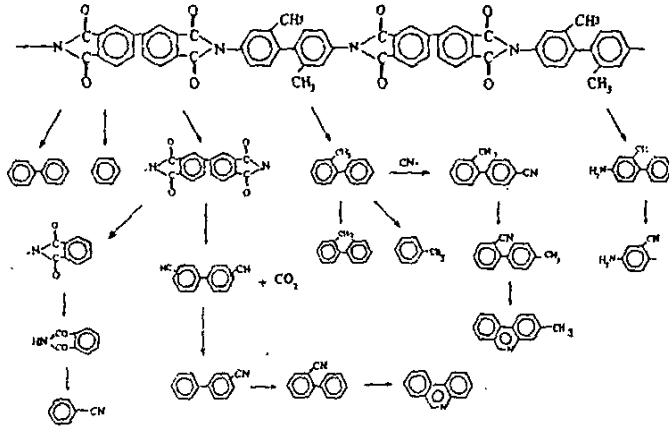


图2 PIM热分解机理

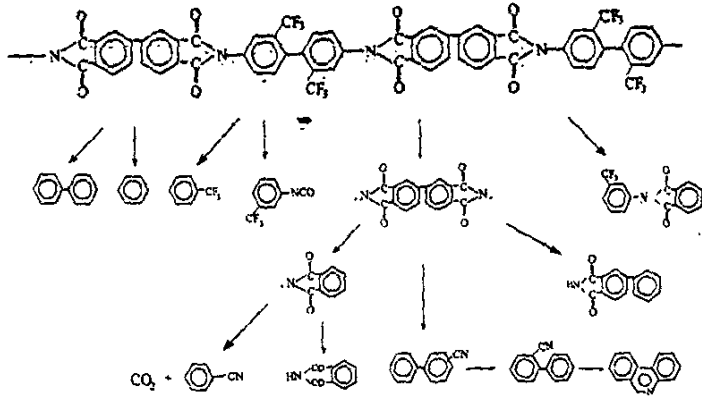


图3 PIF热分解机理

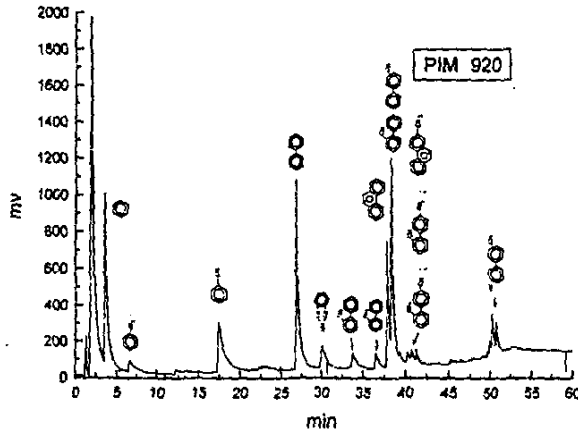


图1 PIM的高分辨裂解色谱图(920°C)

参考文献

- 1 F.W. Harris, S.L.C. Hsu and C.C. Tso, Polym. Prepr., Polym. Chem., 31(1990),342
- 2 M. Eashoo, Z.-Q. Wu, A.-Q Zhang, D.-X. Shen, C. Tse, F.W. Harris, S.Z.D. Cheng, K.H.Gardner and B.S. Hsiao, Macromol. Chem. Phys.,195 (1994) 2207
- 3 S.Z.D.Cheng, Z.-Q.Wu, M Eashoo, S.L.C. Hsu and F. W. Harris, Polymer,32 (1991) 1803
- 4 M. Eashoo, D.-X. Shen, Z.-Q. Wu, C.J. Lee, F.W. Harris and S.Z.D. Cheng, Polymer 34(1993) 3209
- 5 Z.-Q.Wu, Y.Yoon, F.W.Harris, S.Z.D.Cheng and K.C.Chuang, ANTEC'96 3038

Studies on the thermal degradation of polyimides by high resolution pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry

Huang Liyan Shi Yi Jin Xigao

(Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Science, Beijing 100080)