

聚亚苯基苯并二噻唑与聚亚苯基苯并二噁唑的热分解*

黄俐研 史 焱 金熹高**

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

吴忠泉 李福明 程正迪

(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)研究了聚亚苯基苯并二噻唑、聚亚苯基苯并二噁唑的热分解行为, 鉴定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 聚亚苯基苯并二噻唑, 聚亚苯基苯并二噁唑, 热分解, 高分辨裂解气相色谱-质谱, 热重法

聚亚苯基苯并二杂环是继高强度、高模量、耐高温的芳香聚酰胺以后的又一类高性能高分子材料。由于其刚性链高分子的低密度、高强度、高模量及耐高温和环境稳定性等优良性能, 被视为新一代航天材料。近年来, 文献中报道了聚亚苯基苯并二杂环, 如聚亚苯基苯并二噻唑(poly(*p*-phenylenebenzobisthiazole), PBZT)、聚亚苯基苯并二噁唑(poly(*p*-phenylenebenzobisoxazole), PBZO)的合成及力学、电学、液晶性、热稳定性等^[1-6]。但是作为一种耐热高分子材料, 对其热分解过程报道较少。Wolfe等^[1,2]用热重-质谱法(TG-MS)研究了PBZT和PBZO在真空条件下的热分解, 结果表明在600℃左右聚合物的杂环链开始断裂, 在1000℃时总失重约为28%, 并释出H₂S、HCN、CS₂、CO、CO₂等气体分解产物, 显然这些产物的检出尚不足以很好地反映聚合物的分子结构和热分解过程。本工作用高分辨裂解气相色谱-质谱(high resolution pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry, HR PyGC-MS)考察了PBZT和PBZO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(thermogravimetry, TG)测定了它们的热分解反应动力学参数, 提出了其热分解机理。

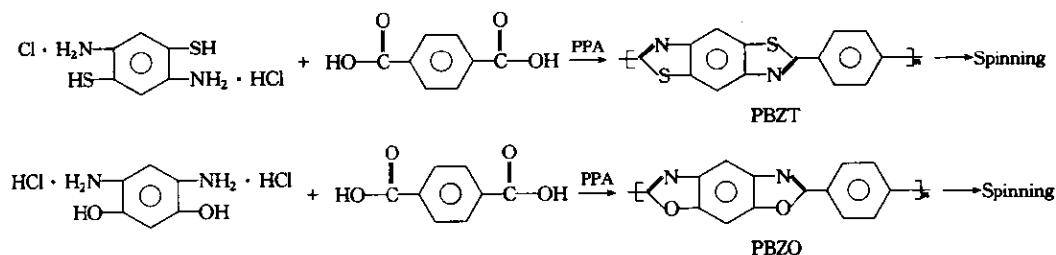
1 实验部分

1.1 试样

PBZT、PBZO两种纤维, 是由2,5-二氨基-1,4-苯二硫醇二盐酸盐、4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐分别与对苯二甲酸在多聚磷酸(PPA)中进行缩聚, 经液晶干喷湿纺得到, 其反

* 1998-09-11 收稿, 1998-11-18 修稿; 中国科学院高分子物理实验室资助项目(98-11); ** 通讯联系人

应式如下:



1.2 HR PyGC-MS 与热分解产物的分离鉴定和定量测定

1.2.1 样品在 JHP-3 Curie Point Pyrolyzer (Japan Anal. Ind. Corp.) 中以 920℃ 裂解, 试样量 0.2~0.5mg, 裂解时间 5s, 裂解产物由与之直接相联的 QP-5000 GC-MS (Shimadzu) 分离和鉴定, 色谱条件为 CBP5 熔融烧结石英毛细柱 (0.25mm i. d. × 25m), 柱温为 50℃ (5min)~250℃ (20min), 升温速率 5℃/min; 氮气作载气, 载气流量为 13mL/min, 分流比 10:1; 质谱条件为 EI 源, 70eV, 250℃;

1.2.2 裂解产物的定量测定 用 JHP-3 Curie Point Pyrolyzer 直接与 VARIAN 3420 气相色谱仪系统联结来进行; 裂解温度分别为 764、920、1040℃; FID 检测器, 峰面积以积分值给出, 其它实验条件同上。

1.3 热重法

Pekin-Elmer TGA7 热分析仪, 氮气流量 60mL/min, 样品用量 1~3mg, 升温速率分别为 5、10、20、40、50℃/min。

2 结果与讨论

2.1 裂解产物分析

图 1、图 2 分别是 PBZT、PBZO 在 920℃ 裂解所得到的高分辨裂解总离子流色谱图 (total ion current chromatogram, TIC), 谱图上主要峰用直接相联的质谱鉴定, 其主要裂解产物结构分别由标准质谱图或以质谱裂片峰组成推定, 结果见表 1。结果表明, PBZT 和 PBZO 的热分解主要产物可归纳为三类, 第一类为低沸点物质 (如 CS₂、CO₂、HCN、苯), 是分子链高度裂解的产物。第二类为较多量的苯腈类化合物 (如苯甲腈、对苯二甲腈), 这是由于 PBZT 和 PBZO 的杂环上含 N、O、S 杂原子, 其 C—N 键、C—S 键的键能较 C—C 键低, 热稳定性相对较差, 热裂解易于从杂环断裂开始, 由此得到带—CN 基的特征裂解产物。第三类裂解产物反映两种不同的杂环结构特征, 如 PBZT 的特征碎片 2-苯基苯并噻唑 (No. 5)、2-(4-氰基苯基)苯并噻唑 (No. 7) 和 2-

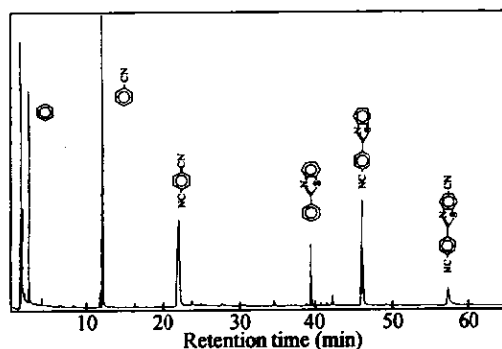


Fig.1 High resolution TIC pyrogram of PBZT at a pyrolysis temperature of 920℃

2-苯基苯并噻唑 (No. 5)、2-(4-氰基苯基)苯并噻唑 (No. 7) 和 2-

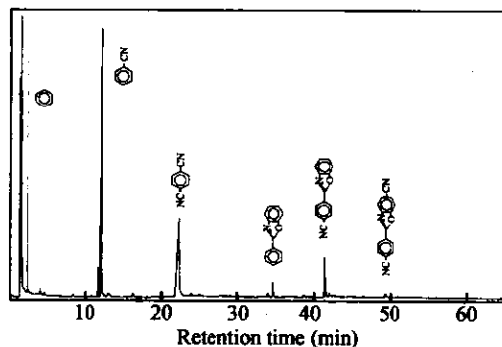


Fig. 2 High resolution TIC pyrogram of PBZO at a pyrolysis temperature of 920°C

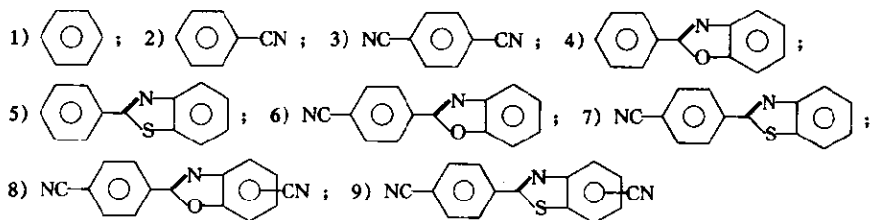
(4-氰基苯基)-5-氰基苯并噻唑(No. 9); PBZO 的特征碎片 2-苯基苯并噻唑(No. 4)和 2-(4-氰基苯基)苯并噻唑(No. 6)和 2-(4-氰基苯基)-5-氰基苯并噻唑(No. 8), 它们与各自结构中的杂环部分有很好的对应关系, 这些碎片形成过程也与杂环的断裂直接相关, 但产率则比苯甲腈、对苯二甲腈低。

Table 1 The pyrolyzates of PBZT and PBZO identified by PyGC-MS

No.	MW	PBZT	PBZO	No.	MW	PBZT	PBZO
1	78	+	+	6	220	-	+
2	103	+	+	7	236	+	-
3	128	+	+	8	245	-	+
4	195	-	+	9	261	+	-
5	211	+	-				

+ observed; - not observed

The structure of the pyrolyzates numbered in Table 1 correspond to the following scheme:



2.2 热裂解温度的影响

在 764°C 以下, 即使适当延长裂解时间, 无论对 PBZT 和 PBZO, 都只观察到极少量的裂解产物, 这与它们的高温耐热性相一致。在 764~1040°C 的裂解温度范围内, 裂解谱图的定性组成和特征基本一致, 表明在较宽的温度区间内热分解机理基本相同。表 2、表 3 分别为 PBZT、PBZO 的各种特征裂解产物的相对产率(以所有特征裂解产物的峰面积之和作为 100%)随裂解温度的变化。从表 2 可以看出, 当 PBZT 的裂解温度从 764°C 升至 920°C 时, 具有杂环结构的较长链段碎片(2-苯基苯并噻唑(No. 5)和 2-(4-氰基苯基)苯并

Table 2 The yields of the characteristic pyrolyzates for PBZT at different pyrolysis temperature (calculated on normalized peak area, %)

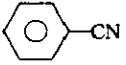
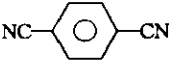
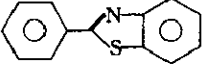
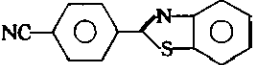
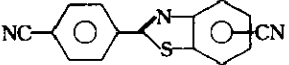
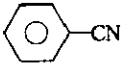
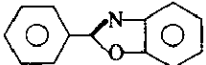
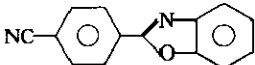
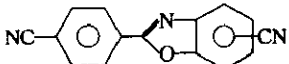
No.	Pyrolyzate	Pyrolysis temperature		
	Structure	764(℃)	920(℃)	1040(℃)
1		31.4	19.0	24.2
2		40.4	39.5	46.2
3		12.8	23.2	19.9
5		4.6	5.8	1.3
7		10.9	12.4	8.3
9		—	—	—

Table 3 The yields of the characteristic pyrolyzates for PBZO at different pyrolysis temperatures (calculated on normalized peak area, %)

No.	Pyrolyzate	Pyrolysis temperature		
	Structure	764(℃)	920(℃)	1040(℃)
1		30.4	27.3	27.3
2		41.3	51.8	55.2
3		19.6	18.1	15.2
4		5.2	1.4	0.6
6		3.6	1.5	1.0
8		—	—	—

噻唑(No. 7))的相对产率增加,对苯二甲腈的相对产率也增加,而低分子量产物(苯)的相对产率下降,表明随着裂解温度升高,反应有利于大分子量碎片的产生;当温度过高(1040℃)时,低分子量产物苯以及苯甲腈的相对产率增大,大分子量产物(2-苯基苯并噻唑(No. 5)和 2-(4-氰基苯基)苯并噻唑(No. 7))的相对产率降低,这是由于温度过高,剧烈

的热分解使高分子易于断裂成各种较小的碎片. 比较表 2 和表 3 可以看出 PBZO 与 PBZT 的裂解产物的产率变化情况不尽相同, 这是由于两者所含的杂环不同. 例如, 要生成一个对苯二甲腈分子, 对 PBZT, 涉及到两个 C-N 和两个 C-S 键的断裂, 而对 PBZO 涉及到两个 C-N 和两个 C-O 键的断裂; 而 C-O 键的键能大于 C-S 键, 导致生成对苯二甲腈 PBZO 所需的能量大于 PBZT. 即使提高温度(裂解温度由 764℃ 升至 920℃), PBZO 的对苯二甲腈的相对产率随温度变化也不明显; 与此同时, PBZT 的对苯二甲腈的相对产率在此温度范围则大幅度增加. 而当温度由 920℃ 升至 1040℃ 时, PBZT 和 PBZO 的对苯二甲腈皆会进一步断裂成苯甲腈, 故两者的对苯二甲腈的相对产率有所下降, 苯甲腈的相对产率同时增加. 同样, 在 764~1040℃ 温度范围内, PBZO 较大分子量的裂解产物(2-苯基苯并噻唑(No. 4)和 2-(4-氰基苯基)苯并噻唑(No. 6))的产率比 PBZT 的相应裂解产物(2-苯基苯并噻唑(No. 5)和 2-(4-氰基苯基)苯并噻唑(No. 7)要低(764℃ 时, No. 4 和 No. 5 除外).

2.3 热分解动力学和反应模式

以 PBZO 为例计算热分解动力学参数和推断其分解模式. 图 3 是 PBZO 在升温速率分别为 10、20、40、50 和 100℃/min 的热重曲线. 从图 3 可以看出 PBZO 的优异的热稳定性, 其起始分解温度随着升温速率增大而提高, 处在 700~770℃ 温度范围内.

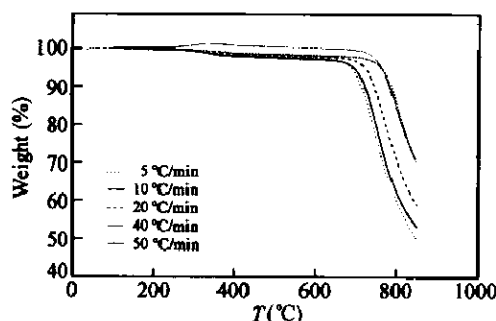


Fig. 3 Dynamic thermogravimetry curves for PBZO under nitrogen at various heating rates

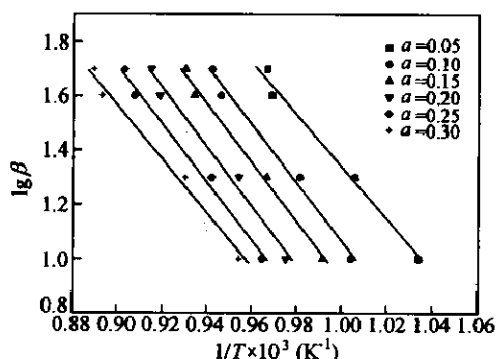


Fig. 4 Ozawa's plots of $\log\beta$ vs. $1/T$ at constant values of conversion for degradation of PBZO

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^[7]

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

假设 PBZO 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^[7,8]:

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

结合方程(1)、(3)、(5)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

$$\lg[\lg(1 - \alpha^{1/2})^{-1}] = \lg(AE/2.3R\beta) - 2.315 - 0.457(E/RT) \quad (8)$$

式中 α -转化率; β -升温速率; A -频率因子; E -热分解活化能; R -气体常数; T -绝对温度. 对于不同的 α 值, 以 $\lg\beta$ 对 $1/T$ 作图, 此即为从实验数据得到 Ozawa 图^[9], 显示相互平行的直线关系, 如图 4 所示, 表明 PBZO 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. 由直线斜率和截距计算得到 PBZO 的活化能和频率因子, 其值为 $E = 190.5 \text{ kJ/mol}$, $A = 1.90 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$.

如果 PBZO 的热分解符合高分子主链的无规引发裂解模式, 则对于一级反应, 其理论热重曲线可由下式计算^[10]:

$$-\ln(1 - \alpha) = (AE/\beta R)P(E/RT) \quad (9)$$

式中 $P(E/RT)$ 为 (E/RT) 的函数, 其近似值可查表^[11]. 由此得到 PBZO 在 β 为 40 和 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时的理论热重曲线则以虚线分别在图 5 和图 6 中标出. 显然两者的理论曲线与实验曲线都能很好地吻合, 表明 PBZO 热分解模式的假设成立, 即 PBZO 的热分解符合高分子主链的无规引发裂解模型, 且属于一级反应.

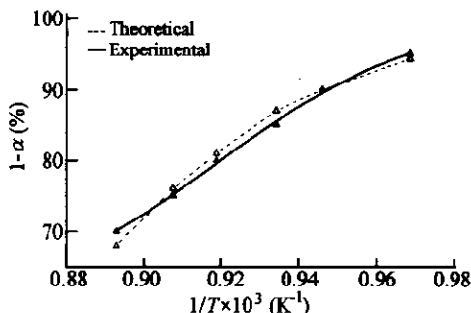


Fig.5 Plots of $(1 - \alpha)$ versus $1/T$ for degradation of PBZO ($\beta = 40^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

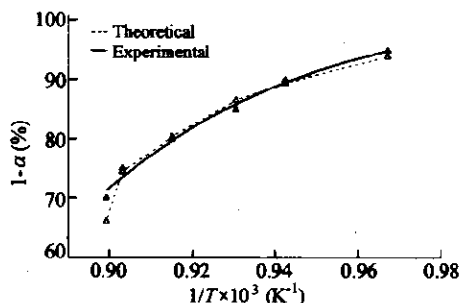


Fig.6 Plots of $(1 - \alpha)$ versus $1/T$ for degradation of PBZO ($\beta = 50^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

2.4 PBZT 和 PBZO 热分解反应机理

根据 PBZT 和 PBZO 无规引发分解的模型以及热分解产物的组成和分布可以得出结论, 两者的裂解机理相似, 其机理可推断为: PBZT 和 PBZO 易从杂环以及连接杂环和苯环的 C-C 键断裂, 按无规裂解机理产生苯腈、对苯二腈以及含苯并杂环的链自由基, 接着是负增长过程, 包括芳环上 CH 的氢转移, 生成苯腈类分子碎片及含苯并杂环类的特征碎片.

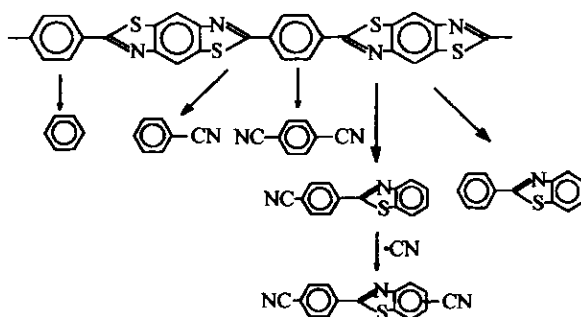


Fig. 7 Thermal degradation mechanism of PBZT

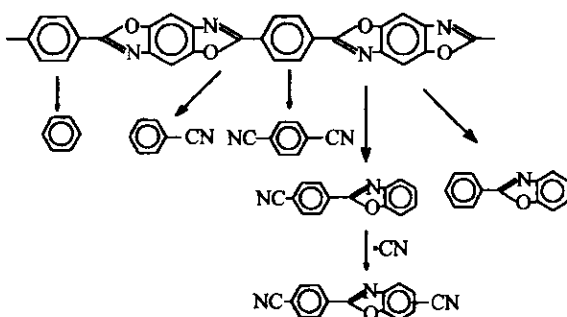


Fig. 8 Thermal degradation mechanism of PBZO

PBZT、PBZO 的热分解反应机理归纳于图 7 和图 8。图中所列为已鉴定出的热分解产物, 它们与 PBZT、PBZO 的分子结构有很好的对应关系。

REFERENCES

- 1 Wolfe J F, Arnold F E. *Macromolecules*, 1981, 14: 909~915
- 2 Wolfe J F, Loo B H, Arnold F E. *Macromolecules*, 1981, 14: 915~920
- 3 Allen S R, Filippov A G, Farris R J, Thomas E L, Wong C P, Berry G C, Chenevey E C. *Macromolecules*, 1981, 14: 1135~1138
- 4 Wu Z Q, Yoon Y, Harris F W, Cheng Stephen Z D, Chuang K C. *ANTEC'96*, 3038~3041
- 5 Wu Pingping(吴平平), Zhang Xi(张娜), Han Zhewen(韩哲文). *J Functional Polym(功能高分子学报)*, 1992, 5(3): 169~174
- 6 Shi Zhihong(石志宏), Jiao Yangsheng(焦扬声), Li Shijin(李世瑾). *J Functional Polym(功能高分子学报)*, 1988, 1: 67~73
- 7 Reich L, Stivala S S. *Elements of Polymer Degradation*, New York: McGraw-Hill, 1971. 212~215
- 8 Radhakrishnan T S, Rao M R. *J Anal Appl Pyrol*, 1986, 9: 309~322
- 9 Ozawa T. *Bull Chem Soc Japan*, 1965, 38: 1881~1886
- 10 Liu Zhenhai(刘振海). *Chem Bull(化学通报)*, 1980, 11: 7~14
- 11 Doyle C D. *J Appl Polym Sci*, 1961, 5: 285~292

THERMAL DEGRADATION OF POLY(*p*-PHENYLENEBENZOBISTHIAZOLE) AND POLY(*p*-PHENYLENEBENZOBISOXAZOLE)

HUANG Liyan, SHI Yi, JIN Xigao

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

WU Zhongquan, LI Fuming, CHENG Stephen Z.D.

(*Maurice Morton Institute and Department of Polymer Science, The University of Akron,*

Akron, OH 44325-3909, USA)

Abstract The thermal degradation of poly(*p*-phenylenebenzobisthiazole) (PBZT) and poly(*p*-phenylenebenzobisoxazole) (PBZO) was studied by high resolution pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (HR Py-GC/MS) and thermogravimetry (TG). The pyrograms of PBZT and PBZO were obtained at the pyrolysis temperatures between 764°C and 1040°C, and the pyrolyzates were identified by on-line MS. The influence of pyrolysis temperature on pyrolyzate yields is discussed. The thermal degradation mechanisms of PBZT and PBZO are described based on the results of HR Py-GC/MS and dynamic parameters.

Key words Poly(*p*-phenylenebenzobisthiazole), Poly(*p*-phenylenebenzobisoxazole), Thermal degradation, High resolution pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, Thermogravimetry