

## 聚苯基不对称三嗪的热分解\*

蒋钟 罗远芳\*\* 金熹高 卢凤才

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

**摘要** 用高分辨裂解气相色谱-质谱 (HR PyGC-MS) 考察了由对苯二脒脒和四种不同芳香族四酮合成的聚苯基不对称三嗪的热分解行为, 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。

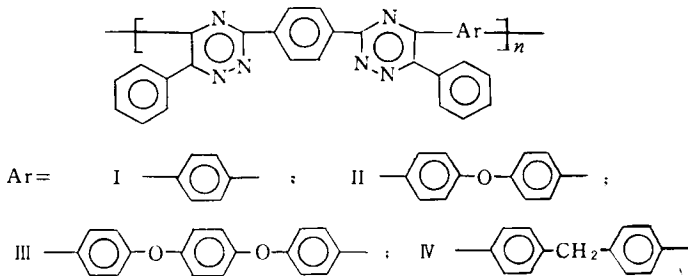
**关键词** 聚苯基不对称三嗪, 热分解, 高分辨裂解气相色谱-质谱, 热重法

聚苯基不对称三嗪 (简称 As-PPT) 是一类由对苯二脒脒和芳香族四酮制得的杂环高分子, 由于其优良的耐热性、耐水解性、耐溶剂性、电绝缘性和力学性能<sup>[1]</sup>, 所以在耐高温绝缘材料方面有良好的应用前景, 但对其热分解的研究报道较少。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<sup>[2]</sup>。本工作用 PyGC-MS 考察了四种不同的 As-PPT<sup>[3]</sup> 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 As-PPT 的热分解动力学参数并确定了热分解模型, 探讨了它们的热分解机理。

### 1 实验部分

#### 1.1 试样

As-PPT-I、II、III、IV 四种试样由实验室合成<sup>[1]</sup>, 预聚体溶液浇铸成膜, 待溶剂挥发后加热至 300°C, 固化 1.5 小时, 得到黄色透明薄膜。As-PPT-I、II、III、IV 的结构如下:



#### 1.2 HR PyGC-MS

CDS Pyroprobe 1000 裂解器直接与 HP 5890A 气相色谱仪进样口联结, 试样量 0.1mg, 裂解温度分别为 650、750、850、950°C, 裂解时间 5 秒, 交联 OV-101 熔融石英毛

\* 1992-05-20 收稿; 中国科学院高分子物理联合开放研究实验室资助课题; \*\* 华南理工大学高分子系

细柱 (i.d. 0.25mm × 30m); 柱温程序: 50—280°C, 8°C/min; 高纯氮气作载气, 总流量 50ml/min, 分流比 50:1, FID 鉴定器; 岛津 QP-2000A GC-MS 系统, EI 源, 70 eV, 250°C.

### 1.3 热重法 (TG)

DuPont 1090 热分析仪, 氮气流量 90ml/min, 试样量 3—4mg, 升温速率为 6、20、50、100°C/min.

## 2 结果与讨论

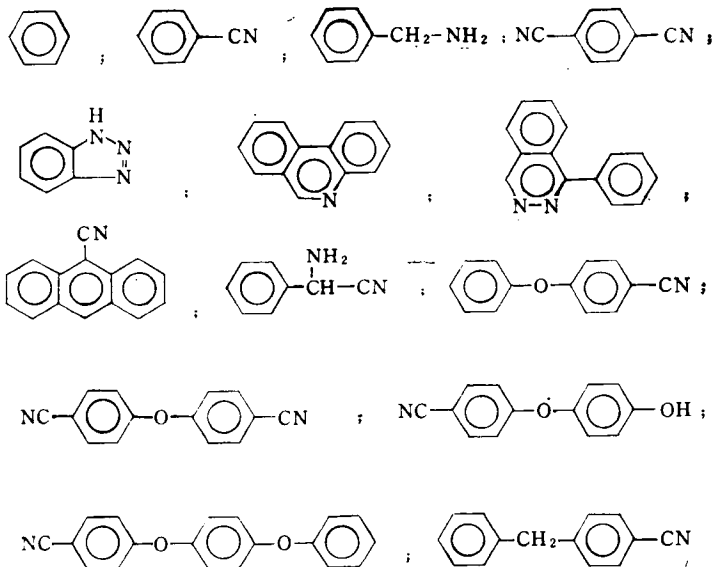
### 2.1 PPT 的 HR PyGC-MS 分析

图 1 是 As-PPT-I、II、III、IV 在 750°C 裂解所得高分辨裂解谱图, 从图中看出, 对于沸程分布很宽的各种热分解产物均有较好的分离效果。裂解谱图上主要峰用直接连接的

Tab. 1 The pyrolysates of As-PPTs identified by on-line MS (+observed, -not observed)

No.	MW	I	II	III	IV	No.	MW	I	II	III	IV
1	78	+	+	+	+	8	203	+	-	-	-
2	103	+	+	+	+	9	130	+	-	-	-
3	107	+	+	+	+	10	195	-	+	+	-
4	128	+	+	+	+	11	220	-	+	-	-
5	119	-	+	+	+	12	211	-	-	+	-
6	179	+	+	+	+	13	287	-	-	+	-
7	205	+	-	-	+	14	193	-	-	-	+

Structures of No. 1—14:



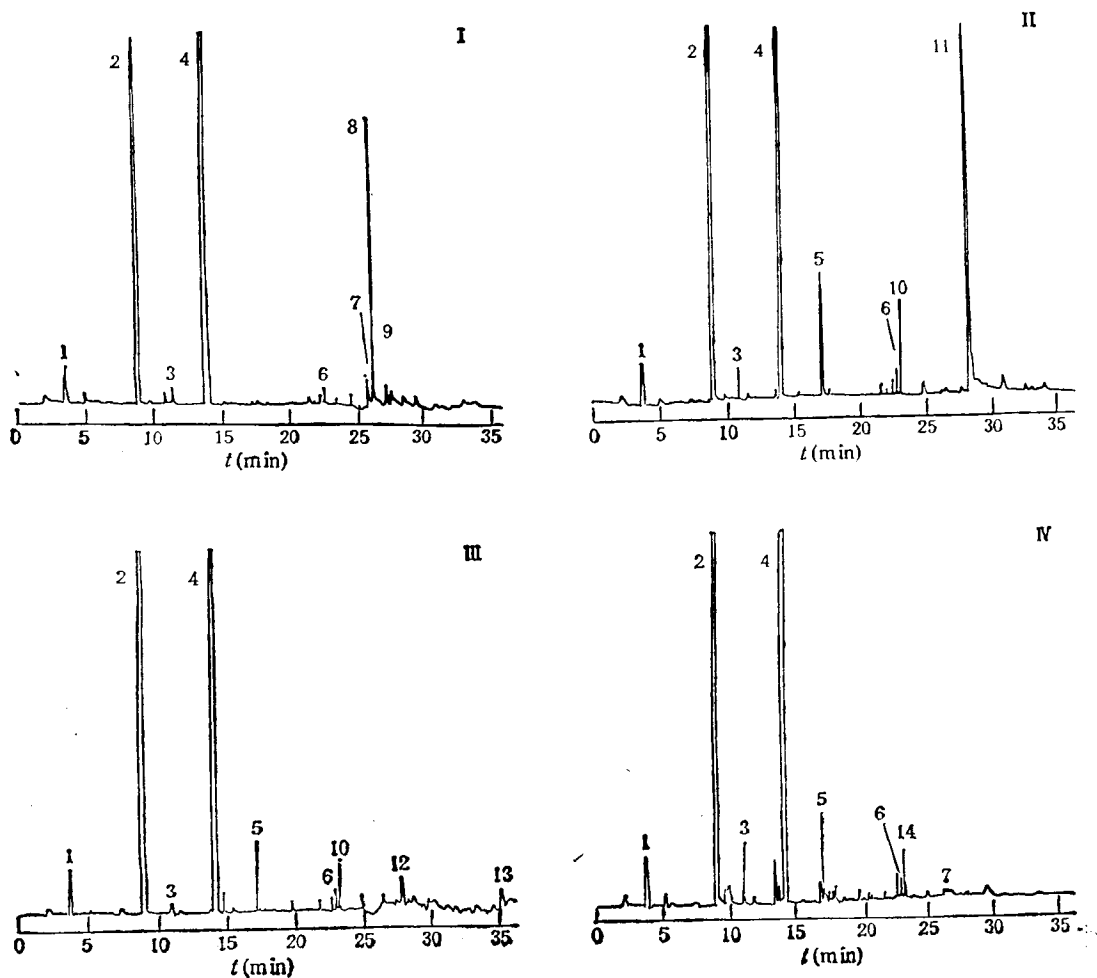


Fig. 1 Pyrograms of As-PPTs at the pyrolysis temperature of 750°C

质谱鉴定。As-PPT-I、II、III、IV 主要裂解产物的结构鉴定结果及 GC 参数总汇于表 1。结果表明, As-PPT 的热分解产物可归纳为三类: 第一类为大量的(占裂解产物的总量的 80% 以上, 以峰面积计)苯腈类化合物, 如苯甲腈、对苯二甲腈以及苯甲胺。这是由于不对称三嗪环上含多个杂原子, 其 N—N 键和 C—N 键的键能较 C—C 键低, 热稳定性相对较差, 所以热裂解易于从三嗪环断裂开始, 得到带-CN 基和直接与三嗪环相联部分结构特征的产物, 其中以分子量较小的苯甲腈和对苯二甲腈为多。若三嗪完全按此机理断裂, 则每结构单元 As-PPT-II, 可得到两分子的苯甲腈, 一分子对苯二甲腈和一分子 4,4'-二氰基二苯醚; 而对每个结构单元的 As-PPT-I, 则全部为苯甲腈(两分子)和对苯二甲腈(两分子)。另一类裂解产物反映不同的 Ar 取代结构特征, 如: As-PPT-II 的特征碎片 4-氰基二苯醚和 4,4'-二氰基二苯醚, As-PPT-III 的特征碎片 4-氰基三苯二醚和 4-氰基-4'-羟基二苯醚; As-PPT-IV 的特征碎片 4-氰基二苯甲烷等, 它们与各自结构中的 Ar 取代基团有良好的对应关系, 这些碎片形成过程也与上述三嗪环的断裂直接相

关,但产率远比苯甲腈、对苯二甲腈低。第三类为其它芳杂环化合物,如: 菲啶(6),1-苯基酞嗪(7),9-氰基蒽(8),此类产物可理解为高温下在裂解的同时发生环化和重排反应所致,这与 Dussel<sup>[4]</sup> 报道的喹啉类聚合物的裂解产物鉴定结果类似。

Tab. 2 The pyrolysate yields of As-PPT-III at the different pyrolysis temperature (peak area %)

Pyrolysate No.	650(°C)	750(°C)	850(°C)	950(°C)
1	0.39	1.01	1.55	2.88
2	67.63	67.68	58.05	60.14
3	0.45	0.36	0.36	0.34
4	27.63	26.57	25.10	27.12
5	0.48	1.47	1.09	1.31
6	0.17	0.39	0.39	0.54
10	0.20	1.04	0.82	0.88
12	0.37	0.90	1.03	0.45
13	—	0.63	0.86	—
Total	97.32	93.94	89.24	93.67

## 2.2 热裂解温度的影响

在 650—950°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 为 As-PPT-III 的各种裂解产物的产率(归一化峰面积)随裂解温度的变化。当裂解温度从 650°C 升高,具有 Ar 基团结构的较长链段碎片的产率增加,而低分子量产物(苯甲腈、对苯二甲腈等)的产率下降,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(950°C)时,低分子量及芳杂环产物的产率增大,大分子量产物的产率降低,这是由于温度过高时,剧烈的热分解使高分子易于断裂成各种较小的碎片且易发生产物的重排和环化反应。这与高聚物的裂解产物-裂解温度依赖性的基本理论相符<sup>[5]</sup>。比较所得数据,显示 As-PPT 结构特征的最佳裂解温度在 750—850°C 之间。

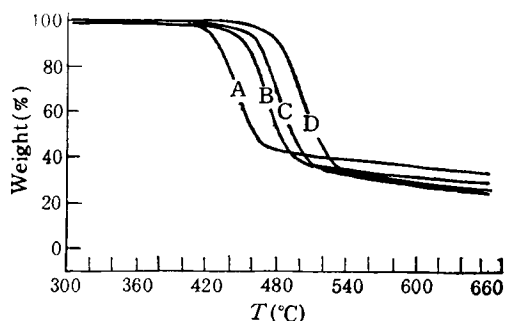


Fig. 2 Dynamic thermogravimetry curves for As-PPT-I heated in nitrogen at various heating rates

A-6°C/min, B-20°C/min, C-50°C/min, D-100°C/min

## 2.3 热分解动力学和反应模式

图 2 是 As-PPT-I 的 TG 曲线,将动态 TG 结果按照 Ozawa 方法<sup>[6]</sup>处理:

$$\lg[\lg(1 - \alpha^{1/2})^{-1}] = \lg(AE/2.303\beta R) - 2.315 - 0.457E/RT$$

式中  $\alpha$ -转化率;  $\beta$ -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。对于一系列的  $\alpha$  值,以  $\lg\beta$  对  $1/T$  作图,得到一组平行直线(如图 3),表明 PPT-1 在不同的反应阶段反应机理相同。由直线斜率计算得到 As-PPT-I 的活化能  $E$  及频率因子  $A$ 。

如果 As-PPT-I 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<sup>[7]</sup>:

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

式中  $P(E/RT)$  为  $(E/RT)$  的函数,其近似值可查表得到<sup>[8]</sup>. 由此得到 As-PPT-I 在  $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$  时的理论热重曲线则以虚线在图 4 中标出. 显然两者很好地吻合,表明 As-PPT-I 热分解模式的假设成立. 由相同的实验方法得到 As-PPT-II、III、IV 的热分解模型也与上述结果一致,即 As-PPT 的热分解符合高分子主链的无规引发裂解模型. 计算得到 As-PPT 的热分解活化能和频率因子分别为: As-PPT-I: 252.1kJ/mol,  $8.19 \times 10^{17}\text{min}^{-1}$ ; As-PPT-II: 237.1kJ/mol,  $4.70 \times 10^{15}\text{min}^{-1}$ ; As-PPT-III: 237.8 KJ/mol,  $3.92 \times 10^{15}\text{min}^{-1}$ ; As-PPT-IV: 221.8kJ/mol,  $2.58 \times 10^{15}\text{min}^{-1}$ .

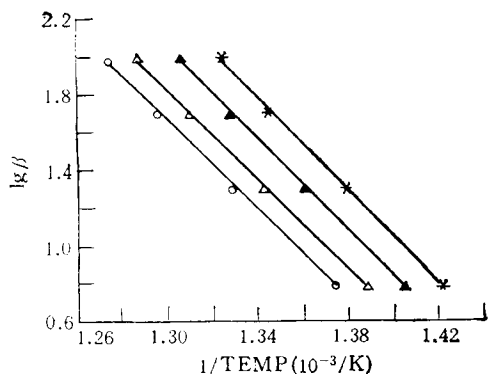


Fig. 3 Isoconversional plots of As-PPT-I degraded in nitrogen for  $\alpha$  values of (★) -5%; (▲) -10%, (△) -20%, (●) -30%

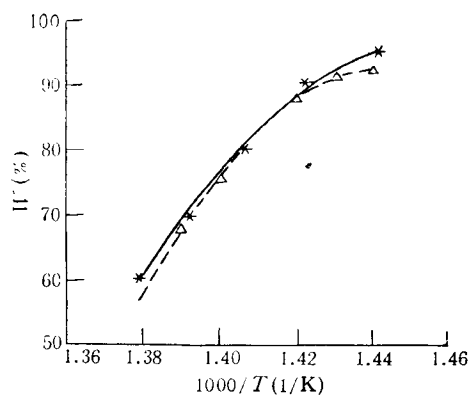
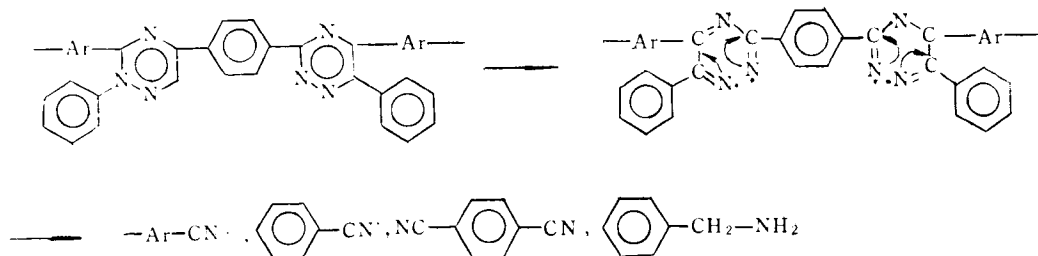


Fig. 4 Plots of  $(1 - \alpha)$  vs.  $1/T$  for degradation of As-PPT-I: (-) Experimental; (...) Theoretical

## 2.4 As-PPT 热分解反应机理

从 As-PPT 热分解产物的组成和分布,以及热分解模式出发可以认为: 其多数裂解产物来自链的无规断裂,而解聚产物(单体)极少甚至没有,所以推测 PPT 热分解反应机理为: As-PPT 最易从三嗪环上的杂原子链断裂,按无规裂解机理产生苯甲腈,对苯甲腈以及含 Ar 特征基团和氰基的链自由基;接着是负增长过程,包括芳环上 CH 的氢转移,例如:



生成各种苯腈类分子碎片以及代表不同 Ar 取代的特征碎片.另有一些芳杂环的产物,是



## THERMAL DEGRADATION OF POLYPHENYL- AS-TRIAZINES

JIANG Zhong, LUO Yuanfang\*, JIN Xigao, LU Fengcai  
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

**Abstract** The pyrolysis of various polyphenyl-as-triazines (As-PPT) has been investigated by high resolution pyrolysis gas chromatography-mass spectrometer (HR PyGC-MS) and thermogravimetry (TG) in order to gain some insight into their degradation mechanism.

The high resolution pyrograms of PPTs were obtained at the pyrolysis temperature of 650—950°C with good reproducibility. More than 12 of the pyrolysates of As-PPTs were identified by MS. Combining with the TG data, the thermal degradation mechanism was suggested in this paper.

**Key words** Polyphenyl-as-triazine, Thermal degradation, High resolution pyrolysis gas chromatography-mass spectrometer, Thermogravimetry.