

含氟聚酰胺酸热亚胺化过程的扭辫分析*

潘道成 夏根林

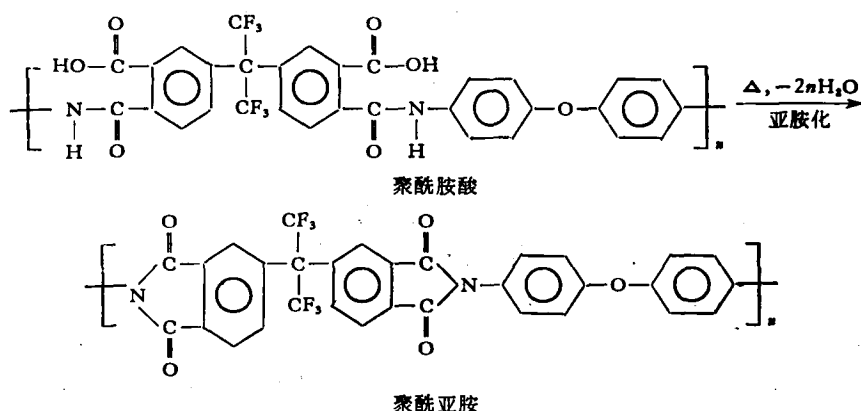
(上海市合成橡胶研究所)

摘 要

用扭辫分析 (TBA) 研究了含氟聚酰胺酸的热亚胺化过程, 用聚合物链段运动有利于小分子生成物的扩散, 因而对缩合反应发生影响的观点, 解释了剧烈的亚胺化反应总是在玻璃化温度以上发生; 还观察到亚胺化反应使聚合物链刚性增加, 玻璃化温度逐渐由 120°C 升高到 310°C。因而提出了分段熟化的合理生产工艺。

对 TBA 谱中的溶剂蒸发、玻璃化转变、玻璃态中的次级转变, 于聚合物的亚胺化反应等多重转变进行了分析, 解释了溶剂和水对亚胺化过程的影响。

由 4,4'-六氟异丙叉-双[1,2-邻苯二甲酸酐] (简称 6F) 和 4,4'-二氨基联苯醚 (简称 ODA) 制得的 6F/ODA 含氟聚酰胺酸是 70 年代问世的新颖工程塑料。它需要由聚酰胺酸加热亚胺化成为分段梯形聚合物, 才具备各种优异性能。亚胺化反应如下:



采用扭辫分析 (TBA)^[1] 研究一些不含氟的聚酰亚胺的化学结构和热机械性能的关系, 以及热历史的影响、湿气氛中水的作用等曾有报导^[2-5]。我们装置了扭辫分析仪; 用 TBA 法研究了亚胺化反应过程, 结合红外光谱分析、热重量分析和密度测量等对含氟聚酰亚胺的分子运动、亚胺化反应分子机理进行了解释。在此基础上, 提出了 6F/ODA 含氟

* 曾在中国化学会 1978 年高分子物理学术交流会上宣读, 本刊于 1978 年 8 月 11 日收到。

聚酰胺酸分段熟化的合理生产工艺条件。有关含氟聚酰亚胺分子运动及亚胺化过程的研究,目前尚未见诸文献报导。

实 验 部 分

样品

含氟聚酰胺酸的二甲基乙酰胺(DMAc)溶液由我所塑料研究室合成。树脂含量为15%,加氏气泡粘度计气泡上升时间200秒以上(25℃)。

扭摆分析

扭摆仪按 Gillham 的原理^[1,2]装置。把含氟聚酰胺酸溶液样品直接涂在辨上制成溶液试样辨,并在室温(15℃—20℃)真空干燥半小时,再涂一次溶液后,连续真空干燥12小时,成为干试样辨。

试验的升温、降温速率均为1.5℃/分。

从扭摆运动的振幅衰减和振动周期 p 计算阻尼 Δ 和相对刚度 $1/p^2$ ^[1,2]。

红外光谱分析

聚酰胺酸溶液的红外光谱是涂在 NaCl 池板上测的。热处理后的试样是把聚酰胺酸溶液在载玻片上流延、热处理成膜后测试。所用红外分光光度计是日本岛津 IR-27G 和英国 SP100。

热重量分析

用英国 Stanton MF-H5 真空热天平测试。试样为一小段 TBA 用的溶液试样辨,重27毫克。升温速率为1.5℃/分。

密度测试

用密度梯度管法测试。轻液为二甲苯,重液为四氯化碳。测试温度为25℃。

实验结果及讨论

TBA 谱的一般分析

(1) 含氟聚酰胺酸的玻璃化转变, $T_{g(a)}$: 见图1, 120℃出现阻尼峰, 相应温度下相对刚度急剧下降, 显示出含氟聚酰胺酸的玻璃化转变。45℃的阻尼峰是玻璃态中的转变。

(2) 含氟聚酰胺酸的亚胺化反应, T_{ri} : 见图1, 165℃的阻尼峰是由于亚胺化引起的。亚胺化导致高分子链刚性增高、相对刚度上升, 溶液辨的亚胺化反应出现在145℃(见图2)。样品经100℃和150℃热处理后的红外光谱如图3。3280厘米⁻¹酰胺中—NH吸收带强度的减弱以及1790厘米⁻¹和735厘米⁻¹的酰亚胺吸收带强度的增强, 表明发生了亚胺化反应^[6], 证实了上述判断。

(3) 溶剂蒸发, T_e : 图1和图2的差别是由于试样中有无溶剂而产生的, 图2中 T_e (85℃)应归因于溶剂蒸发。溶液辨的热失重曲线(图4)证实了这个判断。

(4) 高温亚胺化反应, T_{ri} : 类似图2中265℃附近的变化, 在一些不含氟的聚酰亚胺中也有发现, 曾被认为是与聚合物分子缔合的酰胺类溶剂的蒸发或亚胺化反应所引起的, 或是一种尚不清楚的化学反应^[2-4]。红外光谱中(图5), 从2940厘米⁻¹的 DMAc 的—CH₃吸收带的变化, 证实了高于 DMAc 沸点(164—167℃)时, 与聚合物缔合的 DMAc

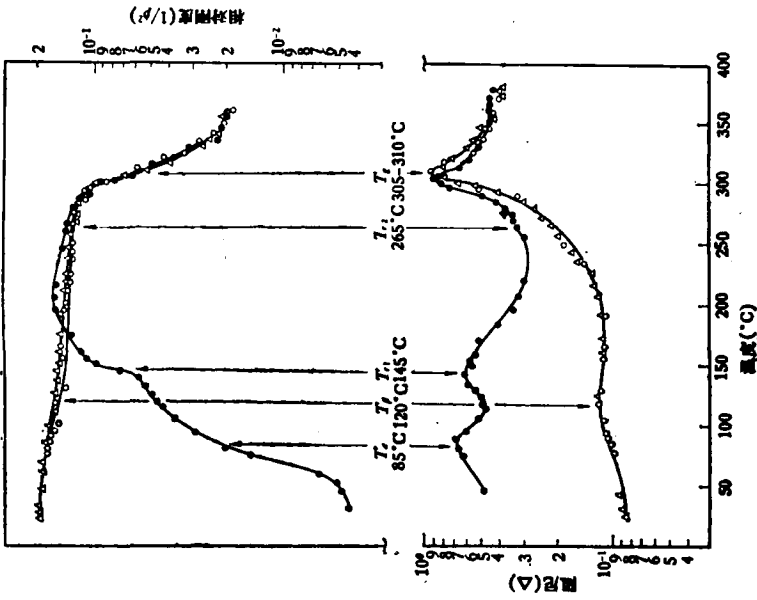


图2 含氟聚酰胺酸溶液在程序升温降温中的 TBA 谱

● 第一次升温；○ 第一次升温至 380°C 后，
恒温 20 分钟后降温；△ 第二次升温。

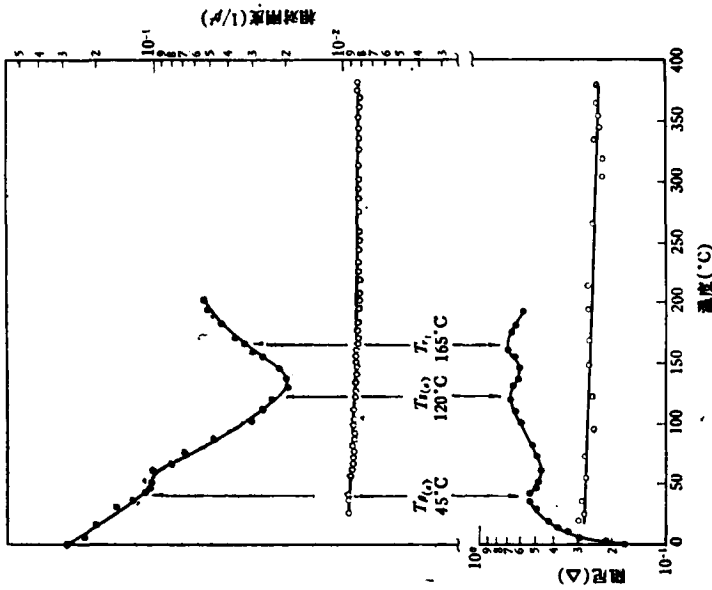


图1 含氟聚酰胺酸干试样的 TBA 谱

○ 空白样；
● 干试样。

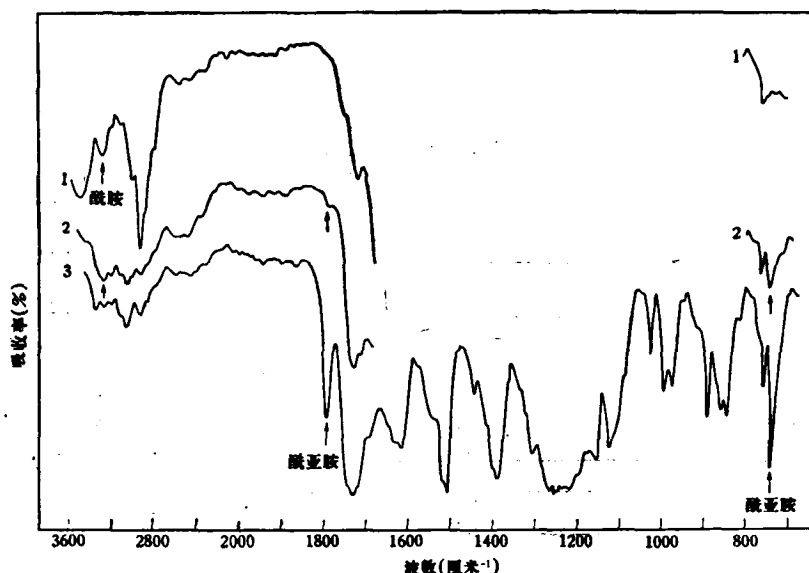


图3 含氟聚酰胺酸发生亚胺化前后的红外光谱

- 1 含氟聚酰胺酸的 DMAC 溶液。在 NaCl 池板上测试；
- 2 经过 100℃ 热处理 70 分钟。膜厚 22 微米；
- 3 经过 150℃ 热处理 35 分钟。膜厚 15 微米。

还能保持；要在稍高的温度下才能除去。而图 2 中，阻尼和相对刚度的变化又在更高一点的温度下出现。可以理解为溶剂的蒸发，必然有氢键的破裂，因而聚合物上游离出来的羧基和酰胺基就可能进行亚胺化反应。一些本来没有和溶剂缔合的羧基和酰胺基也会产生亚胺化反应。这些进一步的亚胺化反应可能是产生 T_g 阻尼上升肩和相对刚度下降平台的主要原因。

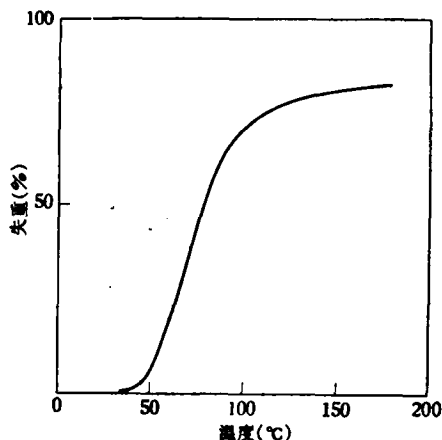


图4 含氟聚酰胺酸溶液的热失重曲线

(5) 含氟聚酰亚胺的玻璃化转变, T_g : 程序升降温的试验结果见图 2。305℃—310℃ 的相对刚度突然下降约一个十位级, 这是含氟聚酰亚胺的玻璃化转变。

(6) 含氟聚酰亚胺玻璃态中的转变, T_β : 图 2 中, 试样亚胺化以后, 在 120℃ 发生了 β 转变, 这是聚酰亚胺短链段的运动^[2-4]。从图 2 的数据计算得 $T_\beta(^{\circ}\text{K})/T_g(^{\circ}\text{K}) = 0.67$, 与聚酮-酰亚胺^[4]接近。可见引入全氟异丙叉, 并没有给短链段的运动带来大的阻碍, 聚合物从 T_β 到 T_g 温度范围仍比较宽。在这个温度范围内, 玻璃态下的材料依然有较强的韧性。

亚胺化反应与玻璃化转变的交互影响

有些研究工作^[4]已注意到: 剧烈的亚胺化反应发生之前, 聚酰胺酸先受热软化。我们观察到, 相对刚度的“谷”的下坡部分和上坡部分, 对应着二个阻尼峰, 分别归因于玻璃

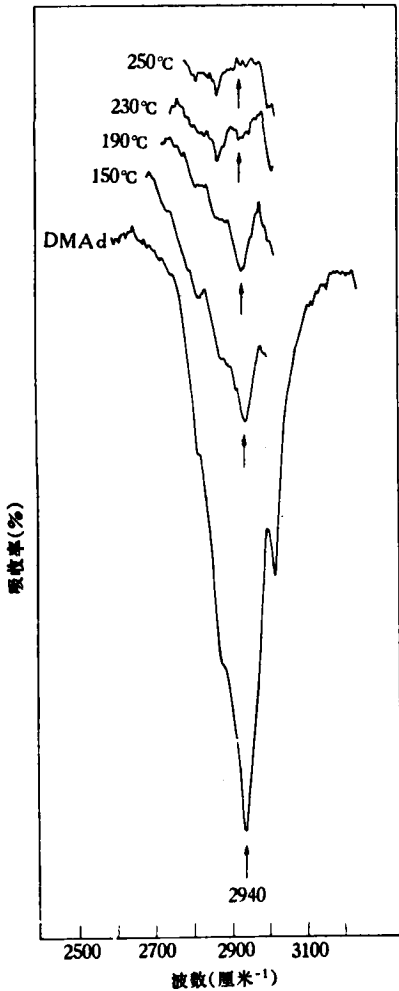


图5 试样残留的 DMAc 中的 $-CH_3$ 的红外吸收带(同一薄膜样品在图示温度下由低到高各烘 30 分钟,并测试。膜厚 30 微米)。

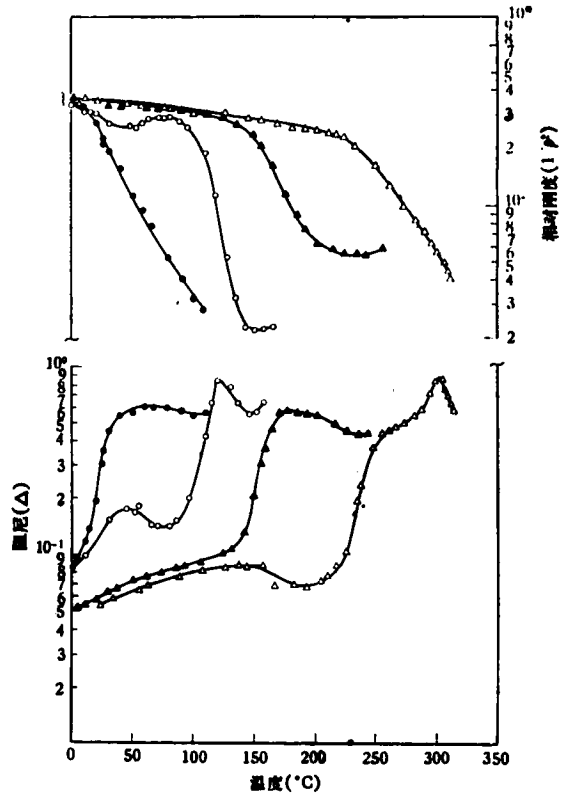


图6 反复升降温的 TBA 谱

● 第一次升温; ○ 第二次升温;
▲ 第三次升温; △ 第四次升温。

化转变和亚胺化反应(见图1)。反复升降温试验结果见图6。每次升、降温过程中,亚胺化程度都有所提高,链刚性增加,玻璃化温度升高。而剧烈的亚胺化都出现在玻璃化转变之后。这就表明,大分子主链上苯环邻位取代基之间的缩合反应,这种邻近基团的反应也受到大分子长链段运动的影响。可能是因为链段运动的空穴提供了生成的低分子物质扩散的通道,使缩合反应得以继续进行。因此,生产过程中,在某一温度恒温亚胺化时,伴随着亚胺化程度的提高,链刚性增加,最后在反应温度下玻璃化。这时,链段运动被“冻结”,链段运动的空穴消失,缩合反应的低分子生成物难以逸出,亚胺化反应受到阻缓;于是必须再把温度升高到玻璃化温度以上,并恒温一段时间,才能更好地继续反应。这就决定了生产上的亚胺化工艺要在逐步升温中分段进行。我们用升温 and 恒温的扭辨分析试验了如表1的分段熟化条件。表2是熟化各个阶段中薄膜密度的变化。熟化时产品密度逐步增

表 1 建议含氟聚酰胺酸的熟化条件

熟化条件	预熟化	主熟化	后熟化
熟化温度(℃)	150	250	340
熟化时间(分)	20	120	15

表 2 不同条件加热后制品的密度

试样编号		1	2*	3	4	5
熟化条件	温度(℃)	100	150	建议条件预熟化之后	建议条件预熟化、主熟化之后	建议条件预熟化、主熟化、后熟化之后
	时间(分)	70	20			
密度(克/厘米 ³)		1.3819	1.3938	1.3969	1.4267	1.4308

* 先经 100℃ 加热 70 分钟。

加,这是符合加工要求的。

溶剂和水的影响

比较图 1 和图 2，可见蒸干溶剂使低温亚胺化温度从 145℃ 升高到 165℃。溶剂的存在,有利于聚合物链段的运动,因而有利于亚胺化反应。此外,由于部分酰胺类溶剂与聚酰胺酸的反应基团的缔合,对亚胺化反应发生影响。虽然水对聚酰亚胺有增塑作用,但却是聚酰胺酸的沉淀剂;并使缩合平衡向反方向移动;而且还会使聚酰胺酸剧烈水解。把 6F/ODA 聚酰胺酸溶液浸水以后的 TBA 谱(图 7)中, T_{α} 移向高温,而且整个 TBA 谱形状发生了改变。水影响了产品性能。

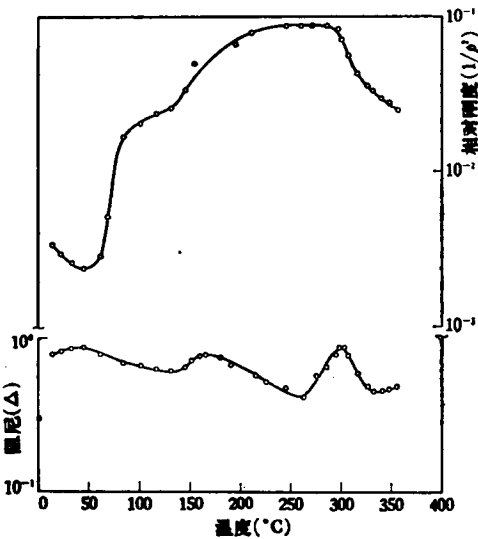


图 7 水对溶液试样辨的 TBA 谱的影响

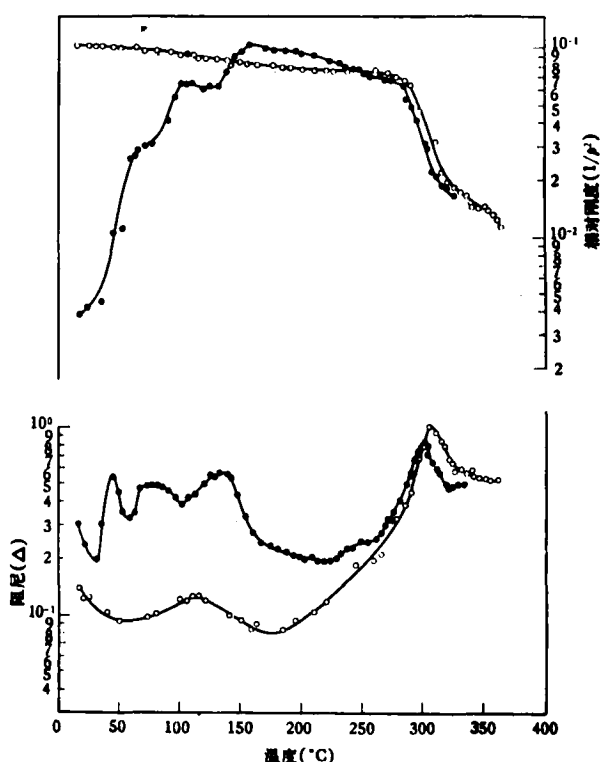


图8 含有未完全反应单体或低聚体的含氟聚酰胺酸溶液测的 TBA 谱
● 第一次升温; ○ 第二次升温。

未反应单体或低聚体的缩聚

有些缩聚反应不完全的聚酰胺酸,会在 TBA 谱上 45°C 处出现一个阻尼峰和相对刚度上升。如图 8。这可能是未反应单体或低聚体的继续缩聚。缩聚反应完全的聚酰胺酸,这个阻尼峰就消失。

致谢: 本工作承中国科学院化学研究所漆宗能同志指导; 受中国科学院吉林应用化学研究所钱保功先生指教,谨致感谢。

红外光谱分别请上海第二制药厂和上海日用化学研究所代测; 密度测试由上海合成纤维研究所代作。谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Gillham, J. K., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" Ed. Herman F. Mark, N. G. Gaylord, Wiley, New York, Vol. 14, 76 (1971).
- [2] Gillham, J. K., Roller, M. B., *Polym. Eng. Sci.* 11, 295 (1971).
- [3] Gillham, J. K., Gillham, H. C., *Polym. Eng. Sci.* 13, 447 (1973);
Gillham, J. K., Hallock, K. D., Stadnicki, S. J., *J. Appl. Polym. Sci.* 16, 2595 (1972).
- [4] 中国科学院吉林应用化学研究所, 南开大学. *化学学报* 35, 37(1977).
- [5] Ozari, Y., Chow, R. H., Gillham, J. K., *Polymer Preprints* 18(1), 649 (1977).
- [6] Sroog, C. E., Endrey, A. L., Abramo, S. V., et al., *J. Polym. Sci.* A3, 1373 (1965).

THE TORSIONAL BRAID ANALYSIS OF THERMAL IMIDATION OF FLUORINE-CONTAINING POLY (AMIDE-ACID)

Pan Dao-cheng and Xia Gen-lin

(The Synthetic Rubber Institute of Shanghai)

ABSTRACT

The thermal imidation of fluorine-containing poly (amide-acid) has been investigated by Torsional Braid Analysis (TBA). The results are discussed in terms of the molecular motion of polymer segments above its glass transition temperature, which is favourable to the diffusion of small molecules and, therefore, has an effect on the imidation reaction.

The glass transition temperature increased from 120°C to about 310°C with increasing rigidity of the polymer chain by imidation reaction. Hence a reasonable production process of step-up cure is suggested.

The multiple transitions including solvent evaporation, glass transition, secondary transition in glassy state and imidation reaction of pre-polymer in the TBA Spectra have been analyzed.

The effect of solvent and water on imidation reaction has been observed and explained with the above viewpoint.