

研究简报

## 测定铵盐酰亚胺化程度的热分析方法\*

刘振海 丁孟贤 陈仲庆

(中国科学院长春应用化学研究所)

酰亚胺化的完善程度直接影响聚酰亚胺的耐热性,但现尚无准确判断酰亚胺化程度的可靠方法。以往多采用红外光谱法<sup>[1]</sup>,根据 1380、1780 厘米<sup>-1</sup>(酰亚胺环上 C=O 基的振动)吸收峰的强度变化研究聚酰胺酸酰亚胺化动力学,并把经高温(如 300℃ 左右)酰亚胺化的样品作为完全环化的“基准”,但并未确定这个“基准”究竟有多少没有环化。也有重量法<sup>[2]</sup>,但所用的聚酰胺酸多在高沸点极性溶剂(如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等)中合成,而此类溶剂的沸点恰与酰胺化、酰亚胺化(以下简称 A-I 化)的温度相近,故不易区分失水环化和去溶剂过程。

我们采用热重法(TG)、差热分析(DTA)和红外光谱法,观测了以甲醇为溶剂制得的铵盐粉在程序升温下的 A-I 化过程,对酰亚胺化程度作了定量测定。该体系的残留甲醇,在较低温度(80℃ 以下)全部挥发,不影响 A-I 化的定量测定。

样品的制备是将二胺甲醇液以等克分子比在室温缓慢滴入四酸甲醇液中,生成铵盐沉淀、过滤、室温抽空除甲醇溶剂,制得铵盐粉末,供研究 A-I 化过程用。

制备均苯四酸、二苯(氧)醚四酸、三苯二(氧)醚四酸、二苯硫醚四酸与二苯醚二胺几种铵盐,并以 1、2、5、10、20℃/分测定热分析曲线。

下面拟以二苯硫醚四酸-二苯醚二胺铵盐为例予以略述。

图 1 是这种铵盐以 10℃/分升温测得的 TG、DTA 曲线。从 TG 曲线看出,149-

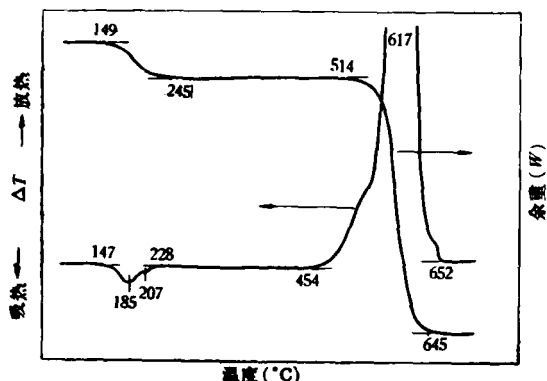
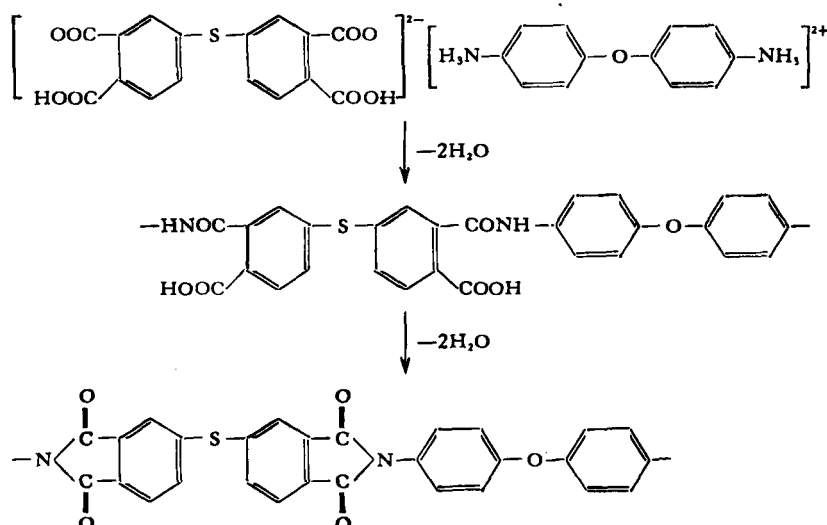


图 1 二苯硫醚四酸-二苯醚二胺铵盐的 TG、DTA 曲线。

\* 1981 年 3 月 16 日收到。

245℃ 为 A-I 化、514–645℃ 为热氧化裂解; DTA 曲线有它们相应的反映, 吸热峰 I(185℃)、II(207℃) 当为 A-I 化过程的标志 (这从下面的红外光谱可得到进一步的验证)。其反应式为:



每个链节总共失去四个分子水, 聚酰亚胺的链节分子量 490.11, 因此理论失重量应为  $\frac{18.02 \times 4}{490.11 + 18.02 \times 4} \times 100\% = 12.82\%$ , 图 1 实验值是 12.3%, 差值为 -0.5%。如果认为酰胺化是发生在铵盐的基团内部趋于全部完成, 而酰亚胺化是涉及到酰胺基与羧基两个基团间的反应, 难于彻底完成的话, 则可将此负差值全部归之于第二步酰亚胺化过程, 即未环化部分为 8%, 环化程度达 92%。按此种方法, 二苯(氧)醚四酸、均苯四酸、三苯二(氧)醚四酸各自与二苯醚二胺铵盐环化程度的测定结果, 分别为 93、87 和 90%。

为了验证这个反应, 我们用红外光谱法跟踪在升温过程铵盐的结构变化。现仍以硫醚铵盐为例, 图 2 谱线 1、2、3 分别是原始试样、在热分析仪内处理到峰 I 后峰 II 前、峰 II 后试样的红外吸收光谱图。用特征吸收 (盐  $\text{NH}_3^+$  2590 厘米<sup>-1</sup> 酰亚胺环 1780 厘米<sup>-1</sup>)

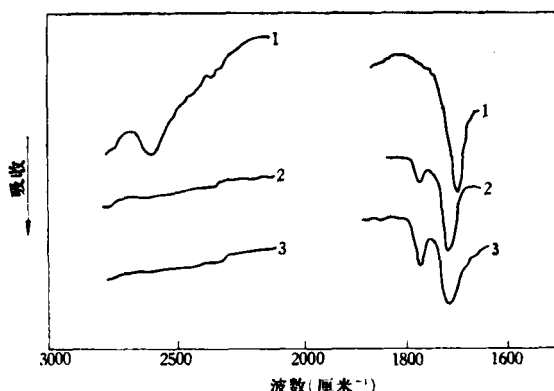


图 2 二苯硫醚四酸-二苯醚二胺铵盐升温过程红外吸收光谱的变化。1—原始试样; 2—在热分析仪内以 5℃/分升温至 187℃ 取样; 3—在热分析仪内以 5℃/分升温至 216℃ 取样。

的消长,表示这个反应过程。由谱线 2 看出,当  $\text{NH}_3^+$  吸收带尚未全部消失(对应于处理到 DTA 曲线峰 II 前),酰亚胺环的吸收峰即十分明显地表现出来。其他几种铵盐也是如此。DTA 曲线的 A、I 化峰不是分离、而是紧相毗连的双重吸热峰。这说明,对于这种铵盐来说,酰亚胺化并非在酰胺化全部完成后才发生,而是相伴酰胺化接踵发生酰亚胺化。

综上所述,本工作以甲醇为溶剂制备了供成环研究的芳香四酸-二元胺铵盐粉,用热分析法定量测定了此种铵盐升温时的酰亚胺化程度,并说明酰胺化和酰亚胺化是接踵发生的。

### 参 考 文 献

- [1] Adrova N., Bessonov M., Laius L., Rudakov A., "Polyimides. A new class of thermally stable polymers" Technomic Publication Co., Inc. p. 27 (1970).
- [2] Колесников, Г. С., Федотова, О. Я., Хофбауэр, Э. И., Шелгаева, В. Г., Высокомол. соед., 9B (3), 201(1967).

## THE DETERMINATION OF THE DEGREE OF IMIDIZATION OF AMINE SALT BY METHOD OF THERMAL ANALYSIS

Liu Zhenhai, Ding Mengxian and Chen Zhongqing

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

### ABSTRACT

The degree of imidization of amine salt was determined by thermal analysis. It appears that imidization process occurs before the ending of amidation.

### 作 者 更 正

刘振海等《酰亚胺类高聚物热稳定性与化学结构的关系》一文,见本刊 1981 年第 3 期第 193 页第 9 行,原为:“a quantitative relationship between chain structure factor and polyimides……”,应为:“…… factor and property. An expression of hydrogen fraction-thermal index for polyimides……”。