

酰亚胺类高聚物热稳定性与 化学结构的关系*

刘振海 吴庸烈 金淑芳 陈仲庆 田鹤琴

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文利用热分析方法在广泛研究各种聚酰亚胺热氧化裂解的基础上,根据高聚物热氧化裂解的氧化脱氢机理,依实验数据以经验式

$$T_{20,000}(^{\circ}\text{C}) = a - bK_H$$

描述化学结构中的氢分数 K_H 与温度指数 $T_{20,000}$ 之间的关系,由此可粗略地预估聚酰亚胺的温度指数。热重法热氧化裂解表现活化能计算值是随反应程度的增加而降低的;而热解表现活化能具有不变的数值,与化学结构有一定的联系。并对热解动力学作了若干讨论。

本工作对于从 4,4'-二氨基二苯醚(或二氨基二苯甲烷)出发与不同结构二酐所合成的聚酰亚胺,采用热重法研究了它们的热、热氧化裂解,而文献中对这类聚合物及其热分析以均苯四酸二酐与不同结构二胺所合成的聚酰亚胺居多^[1,2]。固然,热分析方法对于高聚物的相对热稳定性可以很快作出一些判断,但从应用的角度能否对其使用温度作出快速评定,这对节能和缩短研究周期来说是很有意义的。如评定电绝缘材料温度指数的常规法,需时以年计,这显然不适应新型材料研制的迅速发展。近年在寻求快速评定法方面吸引着人们的密切关注,取得一定进展,出现了采用热分析方法(尤其是热重法)作快速评定^[3,4]和从分子结构预测^[5]的试探性工作。我们从分析这类聚酰亚胺的化学结构,寻找与温度指数之间的经验规律,建立了它们之间的数量关系。鉴于在许多情况下,快速评定是动力学的一项重要应用,因而我们计算了热、热氧化裂解表现活化能,讨论了这些数值与化学结构的关系,并根据我们的实测数据分析了动力学本身的一些问题。

实 验 部 分

样品

聚酰亚胺是从不同结构的二酐与二胺经溶液缩聚成聚酰胺酸,而后再热环化制得^[6]。聚酰胺酰亚胺是由二苯甲烷二异氰酸酯和偏苯三酸酐制得^[7](化学结构式见表1)**。根据

* 本文根据在中国化学会 1978 年高分子物理交流会、1980 年高分子学术会议上宣读的两篇报告重新编写而成;本刊于 1980 年 6 月 23 日收到。

** 这些样品均由本室合成组提供。

红外光谱测定,认为这些经 250、300℃ 等热处理的聚合物酰亚胺化是充分的^[8],关于它们环化程度的详细讨论,我们将另作报道。

实验方法与仪器

采用国产 4·1 型示差精密热天平。实验条件为: 试样用量 10 毫克薄膜,升温速度 5℃/分,在进行动力学分析时为 2、5、10、20℃/分,气氛为静态空气或氮气流(流速~135 毫升/分),对于氮气下的实验,在升温前抽空,充氮三次,以保证系统的纯净。温差电偶为铂-铂铑 (LB-3)。

结果和讨论

我们测定了表 1 所列各种聚酰亚胺在静态空气和流通氮气中的热重曲线 (图 1、2),由图看出化学结构对热重曲线有十分明显的影响。尽管 TG 曲线与使用状态在所处的温度范围等方面有显著差别,但在大多数情况下,氧化裂解反应毕竟是它们共同的最基本反应,因而设想能否通过 TG 曲线把化学结构与使用温度联系起来,查明结构因素与使用性能的内在联系,建立两者间的数量关系。为此,我们用热重割线法^[4]求算温度指数

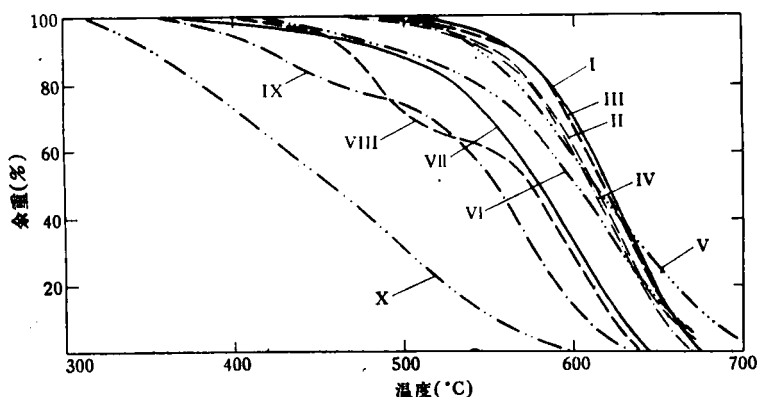


图 1 酰亚胺类高聚物的热重曲线
(在静态空气中,图中编号所代表的聚合物见表 1)

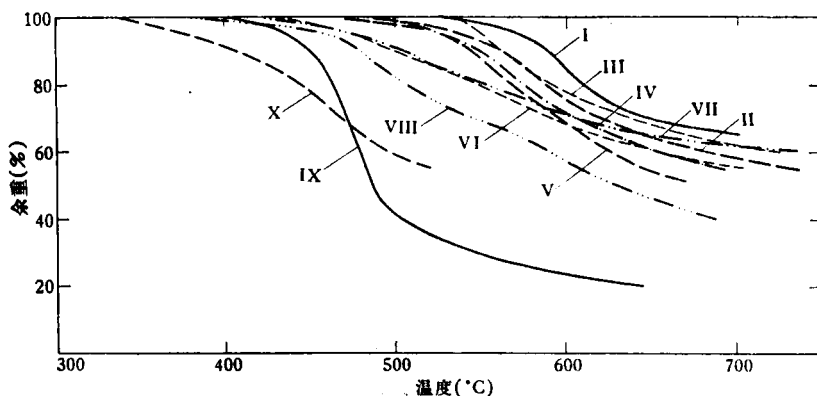


图 2 酰亚胺类高聚物在氮气下的 TG 曲线
(图中编号所代表的聚合物见表 1)

表 1 确定氢分数-温度指数式所依据的数据

序号	聚 合 物	链节化学式	氢分数 K_H	割线法 ^[4] 温度指数, $T_{20,000}$ (°C)	$T_{20,000}$ 与经验式偏差(°C)
I	聚均苯四酰-4,4'-二苯醚亚胺 (PMDA-ODA)	$C_{22}H_{10}O_3N_2$	0.256	240	-1
II	聚二苯醚四酰-4,4'-二苯醚亚胺 (ODPA-ODA)	$C_{22}H_{14}O_6N_2$	0.280	236	+2
III	聚二苯硫醚四酰-4,4'-二苯醚亚胺 (SDPA-ODA)	$C_{22}H_{14}O_3N_2S_1$	0.280	238	+4
IV	聚-对-三苯二醚四酰-4,4'-二苯醚亚胺 (BOPDPA-ODA)	$C_{34}H_{18}O_7N_2$	0.295	234	+4
V	聚二苯硫四酰-4,4'-二苯醚亚胺 (SODPA-ODA)	$C_{22}H_{14}O_7N_2S_1$	0.269	232	-5
VI	聚-对-三苯二醚四酰-4,4'-二苯甲亚胺 (BOPDPA-MDA)	$C_{32}H_{20}O_6N_2$	0.317	224	+0.5
VII	聚酰胺酰亚胺 (TMA-MDI)	$C_{22}H_{14}O_3N_2$	0.341	219	+3
VIII	聚酯酰亚胺 (BEPDPA-ODA)	$C_{36}H_{18}O_6N_2$	0.277	202	-33
IX	聚 TDA 酰亚胺 (TDA-MDA)	$C_{22}H_{22}O_4N_2$	0.386	194	-9
X	聚亚胺酰亚胺 (MA-HMDA)	$C_{20}H_{32}O_4N_4$	0.533	162	+2

注: PMDA 均酐, ODPA 单醚酐, SDPA 单硫醚酐, BOPDPA 双醚酐, SODPA 硫酐, TMA 偏酐, BEPDPA 双酯酐, TDA 1, 2, 3, 4-四氢化萘 3,4-二羧基-丁二酸四酸二酐, MA 马来酸酐, ODA 醚酐, MDA 二氨基二苯甲烷, MDI 二异氰酸酯二苯甲烷, HMDA 己二胺。

($T_{20,000}$ °C) (绝缘材料保持 20,000 小时长期使用的温度,如聚均苯四酰-4,4'-二苯醚亚胺一般公认为 240°C),以此作为耐热功能的度量,并根据高分子材料老化主要是氧化脱氢的机理,即链节中氢原子越多则稳定性越差的概念(当然仍会有其它弱点的存在,如酯基等等),计算了“氢分数” K_H -链节中氢原子数与原子总数之比,以此作为表征高聚物热氧

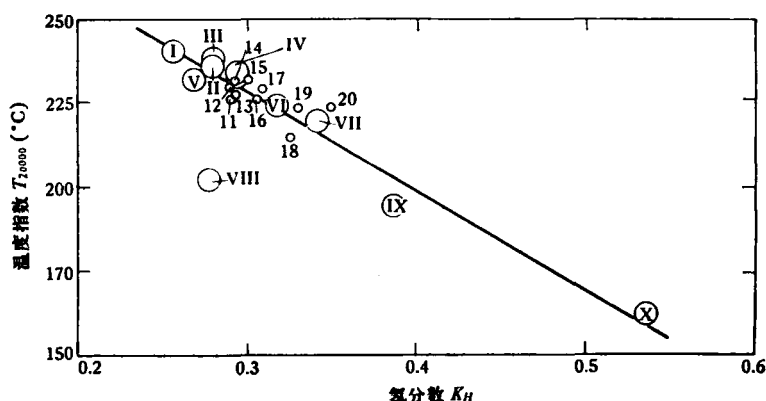


图 3 酰亚胺类高聚物的温度指数 (TG 割线法)与氢分数的关系;图中编号所代表的聚合物见表 1、2

表 2 对氢分数-温度指数式的验证数据

序 号	聚 合 物 组 份	氢分数 K_H	割线法 ^[4] 温度指数, $T_{20,000}$ (°C)	$T_{20,000}$ 与经验式偏差(°C)	标准误差
11	BOPDPA-ODA-NDA 1 0.50 0.50	0.291	226	-5.3	5
12	BOPDPA-ODA-NDA 1 0.75 0.25	0.293	229	-1.5	
13	BOPDPA-NTDA-ODA 0.90 0.10 1	0.292	228	-3.4	
14	BOPDPA-NTDA-ODA 0.95 0.05 1	0.293	231	0	
15	BONDPA-ODA	0.30	231	2.9	
16	BOPDPA-BNDA	0.305	225	-1.7	
17	BOBPDP-ODA	0.31	229	3.5	
18	BOPDPA-DASD	0.324	214	-7.4	
19	BOBPDP-ODA	0.33	223	3.4	
20	BOBADPA-ODA	0.35	223	9.5	

注: NDA 萘胺, NTDA 萘酐, BONDPA 二苯-萘二醚四酸二酐, BNDA 联萘胺, BOBPDP-ODA 二苯-联萘二醚四酸二酐, DASD 联大茴香胺, BOBADPA 二苯二苯丙烷二醚四酸二酐。BOPDPA、ODA、MDA 同表 1 注。

化稳定性的一种结构因素。分析实验数据,发现这两者之间似存在一定的联系(图 3),如认为它们遵从近似的线性关系,则可得如下氢分数-温度指数经验式:

$$T_{20,000}(\text{°C}) = a - bK_H$$

由最小二乘法确定的方程系数 $a = 317$ 、 $b = 295$, 标准误差为 4.48。聚酯酰亚胺(VIII)的数据偏低,计算时未列入,这在下面将另作讨论。表 1 列出了确立该经验式所用聚酰亚胺的化学结构式、氢分数、TG 割线法的温度指数及与方程之偏差。图 3 中的 11—20,是在确立了上述关系式之后,另几种聚酰亚胺的测定结果,在这些聚合物的化学结构中分别含有萘环、联苯环、甲氧基和异丙基等(详见表 2),由此进一步说明这一关系的符合程度。依此,对于欲合成的聚酰亚胺,便可从其化学结构粗略地预估温度指数。

严格来讲,不仅要考虑氢原子的数量,而且应当考虑它的分布(如在苯环上、极性基团上、脂链上的氢等均会表现出不同的热氧化活性)。不过,这里温度指数也是采用简略求法,相应地,从化学结构上也可暂不作过细分析。

至于聚酯酰亚胺(VIII)的例外,应归因于热分析曲线形状较为复杂。TG 曲线呈多阶的情形,也可见诸聚酯-聚酰胺酰亚胺复合膜。通过复合工艺可以使这两种聚合物的强韧性和耐热性互相弥补^[9],但 TG 曲线却表现为各自的阶段(图 4)。割线法数据取自曲线前段,聚酯与复合膜的温度指数相差无几,分别为 167、169°C,对这种复合膜, TG 割线法

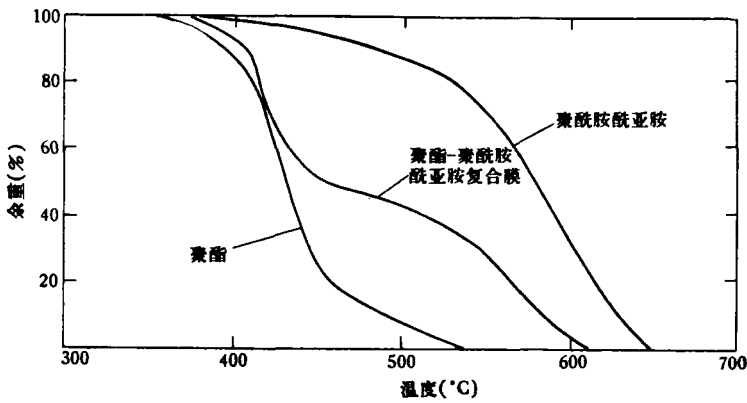


图 4 聚酯酰亚胺、聚酯及其复合膜的 TG 曲线

的数据也是偏低的。可以推测,对共混、接枝等多相体系,当两相的稳定性有明显不同时,则评定耐热性的一些经验作法(如已列入美国 NEMA 标准割线法)是不适用的。

在快速评定高聚物耐热性时,常采用热重法表观活化能代替常规法热寿命线的斜率,这实际上是动力学的一项应用。我们采用不同升温速度的方法^[10]计算了聚酰亚胺和聚芳砜^[11]的热氧化裂解表观活化能 E ,结果表明 E 的计算值是随反应程度的增加而降低的,以聚-对-三苯二醚四酰-4,4'-二苯醚亚胺为例,其值可从 37 降至 20 (千卡/克分子),其它几种聚酯亚胺也有类似的情形,如图 5 所示。恒温法也是如此(图 6)。这说明

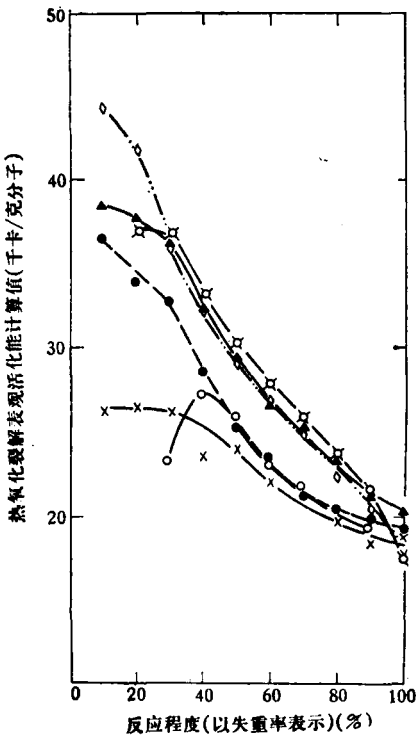


图 5 几种聚酰亚胺热氧化裂解表观活化能计算值(按[10]法)与反应程度的关系(图中编号所代表的聚合物见表 1)

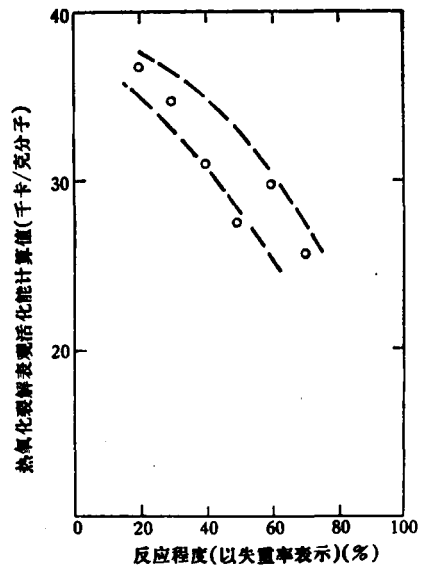


图 6 聚-对-三苯二醚四酰-4,4'-二苯醚亚胺恒温热重法热氧化裂解表观活化能计算值与反应程度的关系

整个过程不是由单一的简单反应支配,而又无法从 TG 曲线将各自的反应加以区分,因而严格来讲,以往的动力学式不宜用于此种情形的计算。

热解表观活化能具有较为稳定的数值,现例示于图 7。上述几种聚酰亚胺的热解表观活化能均列于表 3,比如聚-均苯四酰-4,4'-二苯醚亚胺(I)为 69 ± 2 (千卡/克分子),与文献相符^[12]。分析表 3 所列 E 值,从其化学结构大致可区分为如下三类:一类为氧醚型聚酰亚胺(I、II、IV、VIII、X), E 值在 70 (千卡/克分子)左右;而聚硫醚酰亚胺(III),由于碳-硫键键能较低(65 千卡/克分子),则 E 值较低;至于含苯次甲基一类的聚酰亚胺(VI)和聚酰胺酰亚胺(VII),有特别高的 E 值,后来的实验表明,含苯次甲基的聚酰亚胺有特别明显的高温交联^[13]。

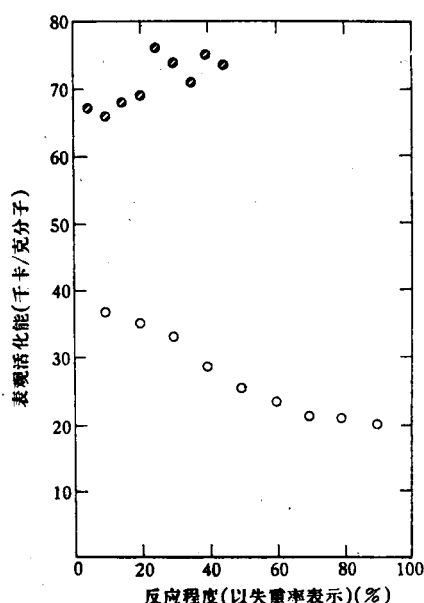


图7 聚-对-三苯二醚四酰-4,4'-二苯醚亚胺的热氧化裂解、热解表观活化能与反应程度的关系

表 3 聚酰亚胺的热重法热解表观活化能

序 号*	热解表观活化能(千卡/克分子)	失重 30% 时的温度(当 1、10℃/分时)
I	69 ± 2	595—634
II	60 ± 6	586—645
III	48 ± 4	568—633
IV	71 ± 5	574—619
V	—	—
VI	127 ± 9	579—601
VII	102 ± 10	584—618
VIII	77 ± 10	524—581
IX	43 ± 1	437—501
X	60 ± 3	434—456

* 所代表的聚合物同表 1。

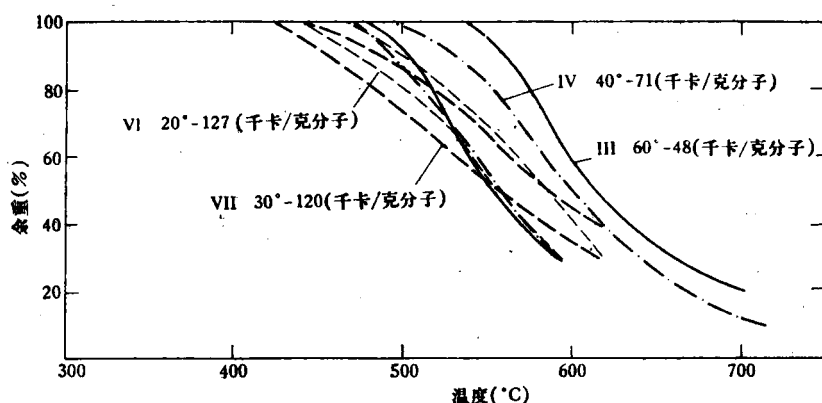


图8. 酰亚胺类高聚物TG曲线的升温速度依赖性
(氮气流 ~ 135 (毫升/分); 升温速度每组为1、10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$)

曾有文献^[11]将 E 值与耐热性作某种联系,我们认为,在许多情况下,这两者无一定关系.如某个聚合物 E 值较高,但TG曲线可能处于较低的温度范围(如上述X),为此我们在表3中列出了1、10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 失重30%时的温度值.由不同升温速度的TG曲线求取活化能 E 时,主要取决于TG曲线所跨越的温度范围 ΔT .由图8上述聚合物 ΔT 与 E 的对应关系是:VI 20 $^{\circ}\text{C}$ -127(千卡/克分子)、VII 30 $^{\circ}\text{C}$ -102(千卡/克分子)、IV 40 $^{\circ}\text{C}$ -71(千卡/克分子)、III 60 $^{\circ}\text{C}$ -48(千卡/克分子).即 E 值主要决定于TG曲线的升温速度依赖性.由于升温速度依赖性不同,变换升温速度可能会倒换TG曲线的次序.

参 考 文 献

- [1] Котон М. М., Сазанов Ю. Н., *Высокомолек. соед*, A17 (7), 1469 (1975); *ibid.*, A15 (7), 1654 (1973).
- [2] Dine-Hart, R. A., Wright, W. W., *Macromol. Chem.*, 153, 237(1972).
- [3] Toop D. J., *IEEE Trans. Elect. Insulation*, EI-7(1), 32(1972).
- [4] DiCerbo, P. M., *Insulation/Circuits*, 21(2), 21(1975).
- [5] Эфрос Л. С., Утевский Л. Е., *Высокомолек. соед*, B17 (4), 309 (1975).
- [6] 中国科学院应用化学研究所, 二室, 未发表工作.
- [7] 中国科学院吉林应用化学研究所聚酰胺酰亚胺研究小组, *高分子通讯*, No. 3, 173 (1979).
- [8] 中国科学院吉林应用化学研究所二室一组, 在中国科学院高分子学术交流会上的报告, 1972年, 12月, 长春.
- [9] 郑国栋, 褚有栋, 袁雅桂, 齐翠珍, 未发表工作.
- [10] Ozawa, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1881(1965).
- [11] 刘振海, 未发表工作.
- [12] Bruck, S. D., *Polymer*, 5(9), 435(1964); *ibid.*, 6(6), 319(1965).
- [13] 刘振海, 金淑芳, 吴庸烈, 芳杂环高聚物的热分析 III. 聚酰亚胺与聚芳砜交联反应的研究, 在1980年高分子学术会议上宣读.
- [14] Reich, L., Levi, D. W., *Macromol. Rev.*, 1, 173-275, *Interaci.* (1967).

THE RELATIONSHIP BETWEEN THERMAL STABILITY AND CHEMICAL STRUCTURE OF POLYIMIDES

Liu Zhenhai, Wu Yonglie, Jin Shufang, Chen Zhongqing, Tian Heqin

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Relative thermal stability of polyimides has been investigated by TG. In order to evaluate roughly the heat resistance of polyimides from the data of relative thermal stability according to the mechanism of oxidation-dehydrogenation, we tried to establish a quantitative relationship between chain structure factor and polyimides has been proposed as follows:

$$T_{20,000}(^{\circ}\text{C}) = a - bK_H$$

where thermal index $T_{20,000}$ is the temperature, at which the material can be used for life time 20,000 hrs; K_H is the hydrogen fraction, which equals to number of hydrogen atoms divided by the number of total atoms in repeating unit of the macromolecule; a, b are constants.

The kinetics of thermal and thermo-oxidative degradation has been discussed. Apparent activation energy of thermo-oxidative degradation of polyimides is not constant throughout the whole process, but decreases as the reaction proceeds. The activation energy of thermal degradation remains constant.