

# 高性能聚酰亚胺树脂热固化过程 及热分解机制的研究\*

黄俐研<sup>1)</sup> 史 焱<sup>2)</sup> 金熹高<sup>2)</sup> 杨士勇<sup>3)</sup> 胡爱军<sup>3)</sup>

(1)北京师范大学化学系,100875,北京; 2)中国科学院化学研究所,高分子物理与化学国家重点实验室,100080,北京;  
3)中国科学院化学研究所,工程塑料国家重点实验室,100080,北京//第一作者36岁,女,副教授)

**摘要** 用高分辨裂解气相色谱-质谱(HR PyGC-MS)研究了以降冰片烯为端基的聚酰亚胺(PMR-II)的热固化过程和热分解行为. PMR-II预聚体在330~390℃经不同时间(0~20h)固化后,根据其在315~590℃裂解产物的组成与分布,讨论了聚酰亚胺树脂的热固化和热分解反应机制.

**关键词** 聚酰亚胺; 热固化; 热分解; 高分辨裂解气相色谱-质谱

**分类号** TQ 323.7; O 631.3<sup>+</sup>1

单体反应物的聚合(polymerization of monomer reactions)是制备聚酰亚胺复合材料的最主要的方法之一. 早在1972年, Serafini等<sup>[1]</sup>就将该法应用于制备聚酰亚胺复合材料,从此人们开发了PMR-II等一系列高性能的聚酰亚胺树脂<sup>[2-8]</sup>. PMR-II聚酰亚胺具有良好的热稳定性和力学性能,所以对它的研制和开发受到人们的关注. 目前以聚酰亚胺为基体的复合材料在高技术领域(如航空航天、微电子工业)已经有了广泛的用途,作为高性能材料的基体树脂还具有很大的潜力.

由于PMR-II聚酰亚胺具有高的耐热性能,其固化过程对性能有重要影响,所以它的热固化和热分解也是研究的重点所在,但目前还缺乏直接的实验依据.

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>[9-10]</sup>. 本文用HR PyGC-MS研究了以降冰片烯为端基的聚酰亚胺(PMR-II)经不同程度热固化后的热分解行为. 根据不同固化阶段PMR-II在裂解温度为315~590℃时的相应裂解产物的组成与分布,讨论了交联反应与热加工条件之间的关系,提出了聚酰亚胺树脂的热固化和热分解反应机制.

## 1 实验部分

**1.1 PMR-II样品的制备** PMR-II以二苯-(六氟代异丙烷)-四酸二酯(HFDE)、对苯二胺(*p*-PDA)和5-降冰片烯-2,3-二羧酸单甲酯(NE)为原料,各单体的物质的量比为9:10:2,配成固含量为50%的乙醇溶液,经两阶段反应制备,其合成方法见图1. 第一阶段反应在120~200℃进行,生成了PMR-II预聚体(A);第二阶段在较高的温度330~390℃和不同的时间进行热固化,得到了热固性PMR-II聚酰亚胺(B~K),详细固化条件见表1.

\* 高分子物理与化学国家重点实验室(中国科学院化学研究所)自然科学基金资助项目(99-B-15)

收稿日期:2001-07-23

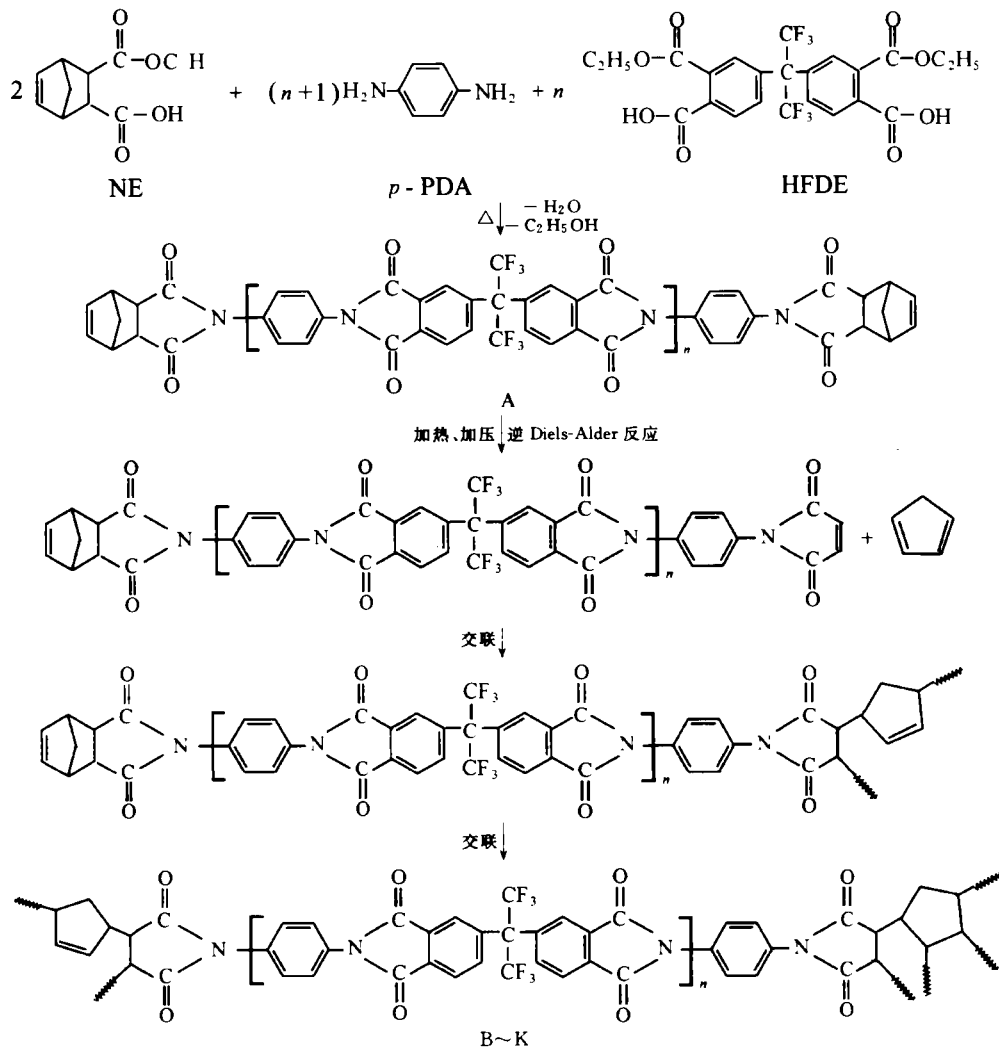


图 1 PMR-II 聚酰亚胺 B~K 的制备路线

### 1.2 热分解产物的分离和测定

样品在 JHP-3 居里点裂解器 (Japan Anal. Ind. Corp.) 中分别以 315, 386, 485 和 590 °C 裂解, 试样质量 3~5 mg, 裂解时间 5 s, 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: CBP5 熔融烧结石英毛细柱 (0.25 mm (内径) × 25 m), 柱温为 30 °C (6 min) ~ 250 °C (20 min), 升温速率 5 °C · min<sup>-1</sup>; 氮气

表 1 PMR-I 聚酰亚胺的热固化条件

样品代码	热固化条件
A	330 °C, 0 h
B	330 °C, 2 h
C	330 °C, 2 h + 350 °C, 2 h
D	330 °C, 2 h + 350 °C, 2 h + 370 °C, 1 h
E	330 °C, 2 h + 350 °C, 2 h + 370 °C, 2 h
F	330 °C, 2 h + 350 °C, 2 h + 370 °C, 2.5 h
G	330 °C, 2 h + 350 °C, 2 h + 370 °C, 3 h
H	330 °C, 2 h + 350 °C, 2 h + 370 °C, 2 h + 390 °C, 2 h
I	330 °C, 2 h + 350 °C, 2 h + 370 °C, 2 h + 390 °C, 5 h
J	330 °C, 2 h + 350 °C, 2 h + 370 °C, 2 h + 390 °C, 10 h
K	330 °C, 2 h + 350 °C, 2 h + 370 °C, 2 h + 390 °C, 20 h

作载气,载气体积流量为  $13 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,分流比为 10 : 1;质谱条件:电子轰击(EI)源,70 eV,250  $^{\circ}\text{C}$ .

## 2 结果与讨论

**2.1 热处理条件对交联反应的影响** 如图 1 所示,PMR-Ⅱ 聚酰亚胺由 3 种单体反应制得.第一阶段单体在  $120 \sim 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  发生酰亚胺化反应,生成了 PMR-Ⅱ 聚酰亚胺预聚体(A);第二阶段在较高温度( $330 \sim 390 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )下降冰片烯末端基团发生交联反应,得到了热固性 PMR-Ⅱ 聚酰亚胺(B~K).

第二阶段的加成交联反应非常复杂,降冰片烯先发生逆 Diels-Alder 反应生成马来酰亚胺封端的预聚体和小分子环戊二烯,环戊二烯的双键随后再和马来酰亚胺发生加成交联反应形成交联的网状结构.由此可以推测,在高温加热时如果能进一步产生环戊二烯,则证明该试样中仍存在未交联的降冰片烯结构;而完全交联的树脂在裂解时不生成环戊二烯.因此,可以依据聚合物中末端基的变化来分析和评价聚酰亚胺的固化过程.

根据以上原理,本工作用 HR PyGC-MS 研究了以降冰片烯封端的聚酰亚胺(PMR-Ⅱ)经不同程度固化后,温度为  $315 \sim 590 \text{ }^{\circ}\text{C}$  的热分解行为.图 2 是样品 A~G 在  $485 \text{ }^{\circ}\text{C}$  裂解的局部总离子流色谱图(记录保留时间  $t_R$  为  $1.7 \sim 2.3 \text{ min}$ ).样品 A 的裂解产物主要为环戊二烯(图 2-A),它是预聚体上的末端基降冰片烯在热的作用下发生逆 Diels-Alder 反应生成尚未进一步交联所致.在样品 B~G 的裂解谱图(图 2-B~G)上,除了观察到环戊二烯的峰,还有环戊烯和降冰片烷(图 2 中未标出)等,这是聚合物末端基容易发生热断裂的结果;而在样品 H~K( $390 \text{ }^{\circ}\text{C}$  固化)的裂解图上观察不到环戊二烯与环戊烯的峰.结果表明,随着固化时间和温度的增加,裂解产物环戊烯呈现规律性的变化,即环戊烯经历了由零(样品 A)到逐渐增大(样品 B~E),并达到极大值,然后逐渐减小(样品 F,G)至消失(样品 H~K)的过程.如前所述,预聚体 A 裂解只生成较大量的环戊二烯,而未检出环戊烯,说明环戊烯并非环戊二烯的二次反应产物,因

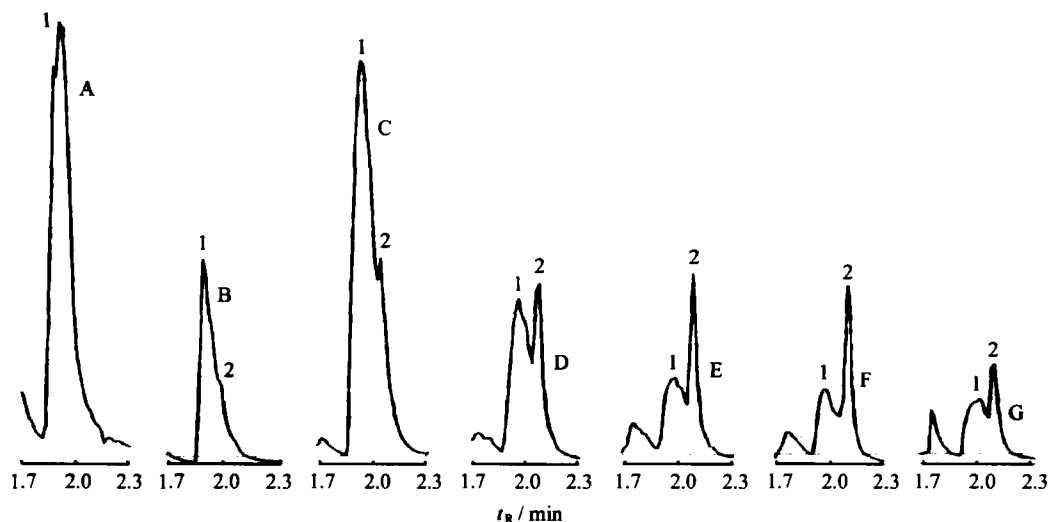


图 2 样品 A~G 在  $485 \text{ }^{\circ}\text{C}$  裂解的局部总离子流色谱图

1. 环戊二烯, 2. 环戊烯; C~G 的峰强度放大了 8 倍.

此可以推论环戊烯是初步交联后交联桥降解的产物,这也从一个侧面反映了交联程度的变化。

对不同热处理样品在各裂解温度(315,386,485 和 590 °C)下的裂解产物进行了鉴定。如前所述,样品 B~G(330,350 和 370 °C 固化)都产生了与封端基降冰片烯有关的裂解产物,如环戊二烯、环戊烯和降冰片烷等。这说明经 330,350 和 370 °C 热处理的样品 B~G 都存在一定量未交联的降冰片烯结构,即没有达到完全固化。但经 390 °C 固化后的样品(H~K),其降冰片烯末端已经消失,表明树脂完全固化。

为了对不同热处理样品的交联反应有更进一步的了解,选择了与末端基有关的裂解产物的生成量(即 1 mg 样品所生成的裂解产物的峰面积)大小来考察样品的交联程度。例如,样品 A,B 和 C 的环戊二烯的生成量分别为  $6.25 \times 10^7$ ,  $2.21 \times 10^7$  和  $7.00 \times 10^6$ ,也就是说预聚体 A 分别经 330 °C, 2 h(B)和 330 °C, 2 h+350 °C, 2 h(C)热处理后,样品 B 与 C 生成的环戊二烯的量分别为预聚体 A 生成的环戊二烯的量的 1/2.83, 1/8.93。

另外,着重考察了在 370 °C 热处理温度下不同的热固化时间对裂解产物的组成与分布的影响。以样品 C(370 °C, 0 h)的裂解产物(环戊二烯、环戊烯和降冰片烷)的生成量作为 100%,而样品 D,E,F 和 G(370 °C, 经 1.0, 2.0, 2.5 和 3 h 热处理)相对样品 C 的相应裂解产物的生成量的比值作为它们的产率(Y)。图 3-a 表明,样品 C,D,E,F 和 G 的环戊二烯的产率  $Y(\text{环戊二烯})$  分别为 100%, 34.2%, 22.1%, 15.7% 和 13.4%;而  $Y(\text{降冰片烷})$  也呈下降趋势(未附图);故在 370 °C 热处理温度下随着热固化时间(0~3 h)的增加,这 2 种裂解产物的总产率  $Y(\text{环戊二烯、降冰片烷})$  依次降低(图 3-b)。以上结果说明样品 C~G 的交联程度逐渐增大,且进一步证明环戊二烯和降冰片烷这 2 种裂解产物与交联有关。另外, $Y(\text{环戊烯})$  与固化时间的依赖关系如图 3-c 所示,在 370 °C 固化时, $Y(\text{环戊烯})$  先随着固化时间的增加而增加,在 1.5~2 h 左右达到最大值,然后又下降。

## 2.2 裂解产物的分析

将 PMR-II 聚酰亚胺样品 E 在 485 和 590 °C 裂解得到高分辨裂解总离子流色谱图,谱图上主要峰用直接联接的质谱鉴定,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。这些热分解产物可分为 3 类:第 1 类为低沸点物质,如  $\text{CHF}_3$  ( $t_R = 1.233 \text{ min}$ ) 和  $\text{SiF}_4$  ( $t_R = 1.367 \text{ min}$ ),是由含氟侧基( $-\text{CF}_3$ )断裂所致,以及氟化物与石英柱壁反应的产物;第 2 类是与封端剂降冰片烯结构或部分交联的聚合物结构有关的产物,如环戊二烯( $t_R = 1.900 \text{ min}$ )、环戊烯( $t_R = 2.083 \text{ min}$ )以及降冰片烷( $t_R = 6.650 \text{ min}$ )等;第 3 类裂解产物则反映了聚合物的骨架结构特征,如苯( $t_R = 3.167 \text{ min}$ )、甲苯( $t_R = 7.250 \text{ min}$ )、2,2-二苯基-六氟

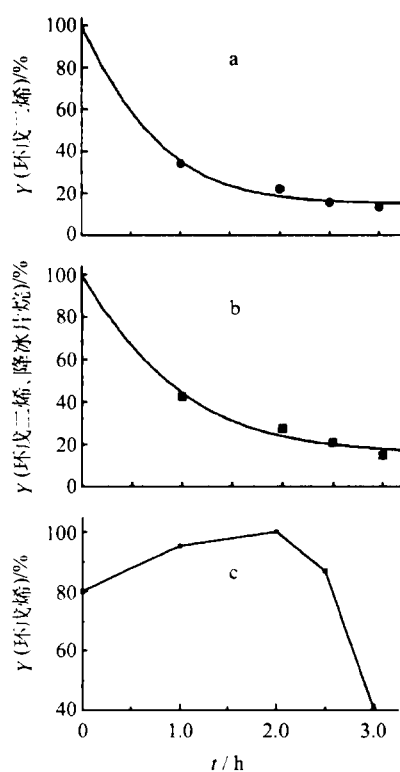
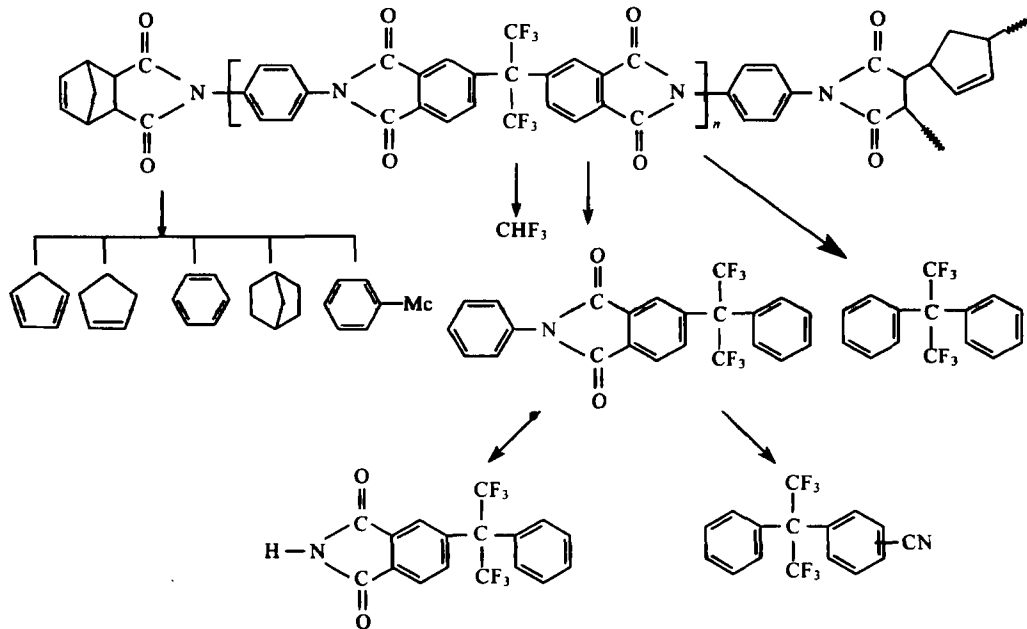


图 3 裂解产物的产率  $Y$  与 370 °C 时热固化时间  $t$  的关系曲线  
裂解温度 485 °C。

苯( $t_R = 3.167 \text{ min}$ )、甲苯( $t_R = 7.250 \text{ min}$ )、2,2-二苯基-六氟

代丙烷( $t_R=29.533$  min)、2,2-(氰代二苯基)-六氟代丙烷( $t_R=36.200$  min)、2-(苯基)-2-(邻苯酰亚胺)-六氟代丙烷( $t_R=46.600$  min)以及 2-(苯基)-2-(N-苯基-邻苯酰亚胺)-六氟代丙烷( $t_R=60.150$  min)等。

根据样品的热分解产物的组成和结构,可以推断以降冰片烯封端的 PMR-Ⅱ 的热分解反应机制.对于交联不完全的样品(如样品 A~G),在较低的温度(如 315 和 386 °C)下裂解,裂解产物是环戊二烯、环戊烯和降冰片烷等;另外在 485 °C 主链已发生轻微的分解,生成了 2,2-二苯基-六氟代丙烷.在高温(如 590 °C,或更高)的作用下,一方面末端基团降冰片烯发生分解,另一方面其酰亚胺环的 C—N 键和 C—C 键以及主链上的 C—N 键也发生断裂,生成一些特征的裂解产物,如 2,2-(氰代二苯基)-六氟代丙烷、2-(苯基)-2-(邻苯酰亚胺)-六氟代丙烷以及 2-(苯基)-2-(N-苯基-邻苯酰亚胺)-六氟代丙烷等. PRM-Ⅱ 的热分解反应机理归纳如下:



### 3 参考文献

- [1] Serafini T T, Delvigs P, Lightsey G R. Thermally stable polyimides from solutions of monomeric reactions[J]. J Appl Polym Sci, 1972, 16:905
- [2] Lauver R W. Kinetics of imidization and crosslinking in PMR polyimide resin[J]. J Polym Sci Polym Chem, 1979, 17:2 529
- [3] Wong A C, Ritchey M M. Nuclear magnetic resonance study of nobonene end-capped polyimides(1): polymerization of N-phenylphthalimide[J]. Macromolecules, 1981, 14:825
- [4] Wong A C, Ritchey M M. Nuclear magnetic resonance study of nobonene end-capped polyimides(2): solution and solid state carbon-13 study of 2NE/MDA and PMR polymerization[J]. Macromolecules, 1981, 14:832
- [5] Johnston J C, Meador M A B, Alston W B. A mechanistic study of polyimide formation from diester-diacids[J]. J Polym Sci Polym Chem, 1987, 25:2 175
- [6] Gacia G, Serafini T T. FTIR studies of PMR-15 polyimides[J]. J Polym Sci Polym Phys, 1980, 25:

2 275

- [7] Sutter J K, Jobe J M, Crane E A. Statistical design in isothermal aging of polyimide resins[J]. *J Appl Polym Sci*, 1995, 57:1491
- [8] Wilson D. PMR-15 processing, properties and problem-a review[J]. *British Polym J*, 1988, 20:405
- [9] Li Fuming, Huang Liyan, Shi Yi, et al. Thermal degradation and thermal mechanical properties of two high-performance aromatic polyimide fibers[J]. *J Macromol Sci Phys*, 1999, B38:107
- [10] Huang Liyan, Shi Yi, Jin Xigao, et al. Thermal degradation of organo-soluble polyimides[J]. *Sci in China*, 1999, B42:316

## THERMOSETTING PROCESS AND THERMAL DEGRADATION MECHANISM OF HIGH- PERFORMANCE POLYIMIDE

Huang Liyan<sup>1)</sup> Shi Yi<sup>2)</sup> Jin Xigao<sup>2)</sup> Yang Shiyong<sup>3)</sup> Hu Aijun<sup>3)</sup>

(1) Department of Chemistry, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China;

2) State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, 3) State Key Laboratory of Engineering Plastics,  
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 100080, Beijing, China )

**Abstract** The thermosetting process of norbornene-ended polyimide, PMR-II, is investigated by high resolution pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (HR PyGC-MS) in a temperature range of 315~590 °C. The crosslinking reactions of PMR-II under the temperature range of 330~390 °C for 0~20 h are discussed based on the composition and distribution of the pyrolyzates related to the end groups of the polymer. Then the thermosetting pathway and thermal decomposition mechanism of PMR-II polyimide are suggested.

**Key words** polyimide; thermosetting process; thermal degradation; high resolution pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry