

聚苯并双噁唑酰亚胺的热分解动力学研究*

孟祥丽^{1,2} 王丹丹² 王 鹏^{1**}

(¹哈尔滨工业大学市政环境工程学院 哈尔滨 150090) (²哈尔滨工业大学理学院化学系 哈尔滨 150001)

摘 要 采用二步法合成了以 2,6-二(对-氨基苯)苯[1,2-d;5,4-d']二噁唑和 1,4-二(3,4-二苯氧基)苯四甲酸二酐(HQDPA)为单体的聚苯并双噁唑酰亚胺. 该聚酰亚胺的预聚体聚酰胺酸的黏度为 1.70 dL/g, 经过热环化后能够生成浅黄色的聚酰亚胺薄膜. 通过热重分析法研究了聚苯并双噁唑酰亚胺在 N₂ 气氛中的热降解机理. 采用 Flynn-Wall-Ozawa 和 Friedman 法计算了聚苯并双噁唑酰亚胺热降解表观活化能, 分别为 356.36 kJ/mol 和 370.54 kJ/mol, 平均值为 363.45 kJ/mol; 反应级数为 4.22, 指前因子为 6.44 × 10¹⁶ s⁻¹. 采用 Coast-Redfern 法和 Phadnis-Deshpande 法研究了聚苯并双噁唑酰亚胺的热降解固相反应机理, 认为该聚酰亚胺的热降解机理属于反曲线(A₃)机理, 是成核和增长模式(Avrami equation 2 方程)控制的热降解反应, 积分形式为 $g(X) = [-\ln(1-X)]^3$.

关键词 苯并双噁唑, 聚酰亚胺, 热降解机理, 活化能

聚酰亚胺作为一种高强度、高模量、高耐热性材料, 被广泛地应用在航空航天、微电子制造工业等领域^[1-4]. 随着航天技术的发展, 在航空航天领域内对材料的耐高温性能提出了更高的要求^[5]. 在聚合物分子主链中引入噁唑环可以提高分子链的刚性, 分子间作用力增大, 使聚合物的耐热性明显提高^[6]. 含噁唑环聚酰亚胺报道较少, 在前面的工作中^[7], 我们已合成了几种聚苯并噁唑酰亚胺, 但对他们的热降解性能研究尚少. 而作为一种耐热的功能材料, 聚合物的热性能是最重要的性质之一^[8,9], 人们总是希望材料能适用于各种苛刻的环境, 能长期耐老化, 因此对聚合物的热稳定性和热降解动力学研究对于聚合物的生产和应用十分重要. 热降解研究能够测定材料的使用上限温度, 得到热降解动力学参数, 从而了解聚酰亚胺的热降解过程和热降解机理.

热重分析法(TGA)^[10,11]是研究聚合物热降解动力学广泛采用的方法, 通常有等温法和非等温法^[12,13]. 由于等温法耗费时间较长, 且在研究物质分解时, 往往在温度升至指定实验温度之前, 就已发生分解, 从而引起误差; 而非等温法可以在整个温度范围内连续测定反应动力学, 所以得到了广泛的应用.

根据非等温动力学理论, 聚合物的热降解过程可以用式(1)表示. 公式(1)是热重法研究热分解反应动力学的基本方程,

$$\frac{dX}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp(-E/RT) \cdot f(X) \quad (1)$$

式中 X 为分解度; $f(X)$ 为分解度 X 的函数, 依赖于特殊的降解机理; E 为反应活化能(kJ/mol); R 为气体常数(8.314 J/mol·K); A 为指前因子(s⁻¹); T 为绝对温度(K); β 为升温速率(K/min).

下面简要介绍几种动力学方法. Friedman 方法是一种微分方法, 它是求解热分解反应动力学参数的常用方法^[14]. Friedman 法需要至少 4 条不同升温速率下的热失重曲线, 其数学表达式如式(2)所示.

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = \ln\left(\beta \frac{dX}{dT}\right) = \ln[A \cdot f(X)] - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

从公式(2)中可以看出, 当分解度(X)固定为某一固定值时, 对于不同升温速率, $\ln(\beta dX/dT) - 1/T$ 的关系是一条直线. 由直线的斜率 $-E/R$ 可求得热降解的活化能. 选取不同的 X 值可求得不同分解度下的热分解活化能. 接下来介绍的 3 种求解动力学参数的方法是积分法.

用 Flynn-Wall-Ozawa 法求解热分解动力学参

* 2012-05-28 收稿, 2012-07-19 修稿; 黑龙江省博士后基金(基金号 LBH-Z09175)和哈尔滨工业大学科研创新基金(基金号 HIT-NSRIF-2009061)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: pwang73@vip.sina.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12021

数,不需要知道热分解机理,也不需要引入热失重微分数据,是常用的一种积分方法^[15].其数学表达式如公式(3)所示

$$\lg\beta = \lg \frac{AE}{g(X)R} - 2.315 - \frac{0.4567E}{RT} \quad (3)$$

由公式(3)可知,当 X 为一固定值时, $g(X)$ 的值也是一定的,在不同的升温速率下, $\lg\beta-1/T$ 是一条直线,热分解活化能可以从斜率 $-0.4567E/R$ 求得. Flynn-Wall-Ozawa 法也需要至少 4 条不同升温速率下的热失重曲线.

Coats-Redfern 方法^[16]的理论公式如式(4)所示.

$$\ln \frac{g(X)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

当升温速率一定时,活化能 E 可以通过 $\ln[g(X)/T^2] - 1/T$ 的线性拟合的斜率求得. Coats-Redfern 方法通过求解不同机理下的活化能,与用 Friedman 和 Flynn-Wall-Ozawa 方法求得的活化能相比较,从而得出热分解的动力学机理.

Phadnis-Deshpande 方法^[10]也是用来求解热分解反应的动力学机理的方法.当采用 Doyle 近似时,可得式(5):

$$g(X) = \frac{ART^2}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] \exp(-E/RT) \quad (5)$$

将公式(1)代入(5)中,重排可得:

$$f(X)g(X) = \frac{RT^2}{E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \frac{dX}{dT} \quad (6)$$

略掉比较小的项 $2R^2T^3/E^2$,然后将式(6)积分可得:

$$F(X) = \frac{-E}{RT} \quad (7)$$

式中 $F(X) = \int 1/(f(X)g(X))dX$.

热分解活化能可以通过线性拟合直线 $F(X)-1/T$ 的斜率来求得.根据公式(6),用 Phadnis-Despands 方法来求解热分解活化能,也可以通过 $f(X)g(X)-T^2dX/dT$ 的拟合直线的斜率求得.同样通过将不同机理下的活化能与 Friedman 和 Flynn-Wall-Ozawa 方法求得的活化能相比较,可以讨论聚合物热分解的动力学机理.

本研究的目的是采用 TGA 分析法研究聚苯并双噁唑酰亚胺在 4 种不同升温速率下、氮气气氛中的热分解过程和有关数据,用 4 种不同的动力学方法获得聚苯并双噁唑酰亚胺的热分解反应活化能、反应级数和指前因子等动力学参数,并确

定聚苯并双噁唑酰亚胺的固相热降解反应动力学机制,为这种聚苯并双噁唑酰亚胺的高耐热性提供理论依据.

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

2,6-二(对-氨基苯)苯[1,2-d;5,4-d']二噁唑为实验室自制^[7].三苯双醚二酐(HQDPA)来自于长春应用化学研究所,使用前用乙酸和乙酸酐的混合溶剂精制纯化. DMAC 经脱水、减压蒸馏精制. TG 测试在德国 NETZSCH 公司 STA449C 热分析仪上进行, N_2 气氛,升温速率分别是 4, 8, 10 和 12 K/min,得到 TG 和 DTA 曲线.

1.2 样品的制备

根据前期的研究工作^[7],在四口瓶中,将二胺单体溶解在 DMAC 中,用冰水浴降温至 $0 \sim 5^\circ\text{C}$,将一定量的 HQDPA 单体分批加入到反应体系中,在 N_2 气氛下反应至混合物逐渐黏稠,制得聚酰胺酸溶液.用乌氏黏度计在 30°C 下测得聚酰胺酸溶液的特性黏数为 1.70 dL/g.

将制得的聚酰胺酸溶液倾倒在洁净、干燥的玻璃板上,流延成膜,置于 50°C 的烘箱中,以除去大部分溶剂.然后按照如下升温方式进行程序升温:以 10 K/min 的升温速率分别升温至 100°C , 150°C , 200°C , 250°C 和 300°C 各恒温 1 h,热亚胺化得到聚苯并双噁唑酰亚胺,水煮脱膜得到黄色聚苯并双噁唑酰亚胺薄膜 PI-HQDPA.

2 结果与讨论

图 1 为 PI-HQDPA 在不同升温速率 β (4, 8, 10 和 12 K/min)下的分解度与温度的关系曲线和它们的微分曲线.从图中可以看到,随着升温速率的提高,热降解的起始温度也提高.聚合物的热降解曲线为平滑曲线,微分热重分析曲线为单峰,表明 PI-HQDPA 在 N_2 气氛中的热降解过程为单一降解过程,与缩聚产物的热降解为无规断链的机理相吻合^[18].

2.1 聚苯并双噁唑酰亚胺热分解反应活化能的求解

首先采用 Friedman 法研究 PI-HQDPA 的热分解反应活化能.根据公式(2),在不同分解度 (X)下,对于不同升温速率,将 $\ln(\beta dX/dT)$ 对 $1000/T$ 做图,然后进行线性拟合,通过斜率 $(-E/R)$ 可求得热降解的活化能.选取不同的 X 值可求

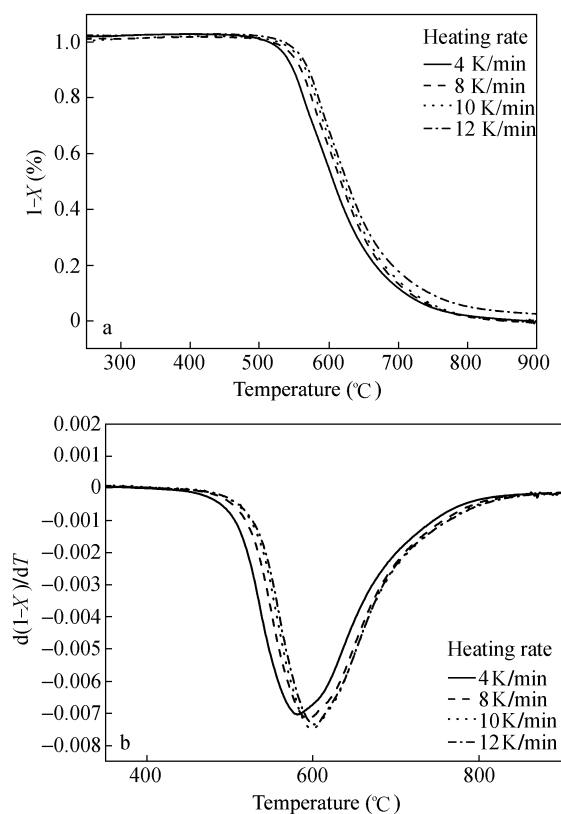


Fig. 1 The TG curves of PI-HQDPA at different heating rates (a) and their differential curves (b)

得不同分解度下的热降解活化能. 图 2 为 $\ln(\beta dX/dT) - 1000/T$ 的线性拟合曲线, 从中可以得到 PI-HQDPA 热降解反应的表现活化能平均值为 370.54 kJ/mol (如表 1 所示).

采用 Flynn-Wall-Ozawa 法求解热分解动力学参数, 不需要知道热分解机理, 也不需要引入热失重微分数据. 图 3 为公式 (3) 中 $\ln\beta - 1/T$ 的线性拟合曲线. 从图中可以看出, 这些直线几乎是完全平行的, 表明在所研究的转化率范围内, 这种方法是可行的, 而且这也预示着反应遵循着单一的降解机理. 由每条直线的斜率可求得不同分解度所对应的活化能, 从图 3 中可以得到 PI-HQDPA 热降解平均活化能为 356.36 kJ/mol.

表 1 给出了用 Ozawa 法和 Friedman 法在不同转化率 X 下求得的表现活化能 E 和相关系数 R . 比较用 Ozawa 法和 Friedman 法计算得到的活化能平均值分别为 356.36 和 370.54 kJ/mol, 数值相差不大, 吻合得较好. 说明采用这两种方法来确定 PI-HQDPA 热降解的活化能是合理的. 我们将这两种方法得到的活化能取平均值, 可得 PI-HQDPA 的热降解活化能为 363.45 kJ/mol.

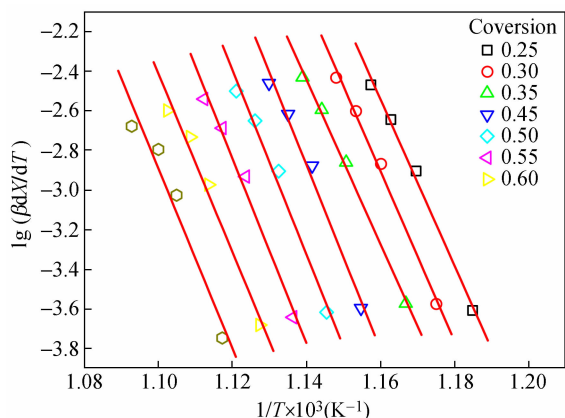


Fig. 2 Friedman plots at different conversions for the degradation of PI-HQDPA

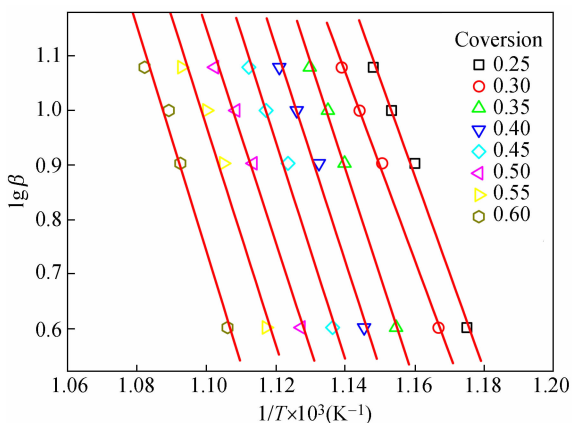


Fig. 3 Flynn-Wall-Ozawa plots at different conversions for the degradation of PI-HQDPA

2.2 聚苯并双噁唑酰亚胺热分解反应级数和指前因子的求解

由于已经确定 PI-HQDPA 热降解的活化能为 363.45 kJ/mol. 因此热降解级数和指前因子可以根据公式 (8) 求得^[19]. 由 $\ln[(\beta dX/dT)/\exp(-E/RT)] - \ln(1-X)$ 的拟合直线的斜率和截距分别求得聚苯并双噁唑酰亚胺热降解的反应级数 n 为 4.22, 指前因子 A 为 $6.44 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, 如图 4 所示.

$$\ln[(\beta dX/dT)/\exp(-E/RT)] = \ln A + n \ln(1-X) \quad (8)$$

2.3 聚苯并双噁唑酰亚胺热分解反应机理的推测

Friedman 法和 Flynn-Wall-Ozawa 法的优点是在不需要知道热分解反应的具体机理的情况下求解热分解反应的活化能. 因此可以利用这两种方法得到的活化能与不同机理模型下得到的活化能进行比较, 从而确定正确的热降解动力学机

Table 1 Activation energy obtained by Flynn-Wall-Ozawa and Friedman methods

Conversion, X	Flynn-Wall-Ozawa method		Friedman method	
	Activation energy, E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Correlations, R	Activation energy, E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Correlations, R
0.25	343.91	0.99942	349.10	0.99753
0.3	333.22	0.99671	356.98	0.99730
0.35	355.54	0.99854	344.81	0.99837
0.4	358.16	0.99857	387.03	0.99353
0.45	362.84	0.99439	386.85	0.99288
0.5	356.67	0.99419	387.66	0.99200
0.55	365.07	0.99496	374.46	0.99003
0.6	375.45	0.98596	377.42	0.97404
Average	356.36		370.54	

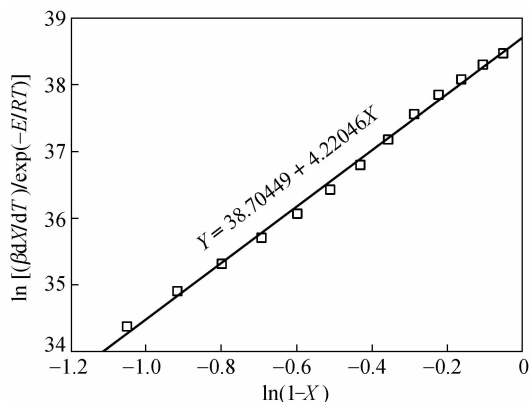


Fig. 4 The reaction order and the pre-exponential factor from experimental data

理. Coats-Redfern 法和 Phadnis-Deshpande 法是常用的用来确定热分解反应机制的方法,我们采用这两种方法研究 PI-HQDPA 热降解的反应机制.

使用 Coats-Redfern 法时,根据公式(4),不同的热降解过程,对应的理论函数 $g(X)$ 的数学形式见表 2. 选定升温速率 β 为 10 K/min,当选择不同的 X 值时,每个反应机制函数 $g(X)$ 对应的活化能,可由 $\ln[g(X)/T^2] - 1000/T$ 的线性拟合的斜率求出. 选用的 X 值与 Flynn-Wall-Ozawa 法用的 X 值相同,计算结果如表 2 所示.

比较表 2 中各个反应机制对应的活化能可以看出, A_3 机理对应的活化能是 370.66 kJ/mol, 与 Friedman 法 (356.36 kJ/mol) 和 Flynn-Wall-Ozawa 法 (370.54 kJ/mol) 得到的活化能值很相近. 而且, A_3 机理对应的相关系数 (0.9979) 也比较高. 因此 A_3 机理可能是 PI-HQDPA 的热降解机理.

为了验证这种机理,用 Phadnis-Deshpande 法来进一步确定它的热降解反应机理. 根据公式(7), $F(X)$ 对应的不同反应机制的函数形式见表 3. 当升温速率为 10 K/min 时,每个反应机制函数 $F(X)$ 对应的活化能的计算结果如表 3 所示.

Table 2 Activation energies obtained from Coats-Redfern method for several mechanisms

Mechanism	$G(X)$	Activation energy, Correlations,	
		E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R
A_2	$[\ln(1-X)]^2$	289.49	0.99818
A_3	$[\ln(1-X)]^3$	370.66	0.99790
A_4	$[\ln(1-X)]^4$	548.78	0.99747
R_1	X	85.15	0.99011
R_2	$2[1 - \ln(1-X)^{1/2}]$	16.91	0.99316
R_3	$3[1 - \ln(1-X)^{1/3}]$	9.79	0.98860
D_1	X^2	186.67	0.99126
D_2	$(1-X)\ln(1-X) + X$	210.26	0.99361
D_3	$[1 - (1-X)^{1/3}]^2$	237.98	0.99578
D_4	$[1 - (2/3)X - (1-X)^{2/3}]$	219.40	0.99446
F_1	$\ln(1-X)$	126.11	0.99693
F_2	$1/(1-X)$	75.91	0.99458
F_3	$1/(1-X)^2$	166.67	0.99546

Table 3 Activation energies obtained from the Phadnis-Deshpande method

$F(X)$	Activation energy, Correlations,	
	E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R
$\ln X$	92.71	0.99319
$2\ln X$	185.41	0.99319
$\ln[1 - (1-X)^{1/3}]$	116.27	0.99664
$\ln[1 - (1-X)^{1/2}]$	110.00	0.99594
$2\ln[\ln(1-X)]$	268.34	0.99844
$3\ln[\ln(1-X)]$	367.80	0.99844
$4\ln[\ln(1-X)]$	536.68	0.99844
$\ln[(1-X)\ln(1-X) + X]$	207.03	0.99499
$2\ln[1 - (1-X)^{1/3}]$	232.53	0.99663
$\ln[1 - (2/3)X - (1-X)^{2/3}]$	215.49	0.99562
$-2\ln(1-X)$	166.70	0.99503

比较表 3 中不同机理下的活化能可以看出, 活化能分别为 268.34 kJ/mol、367.80 kJ/mol 和 536.68 kJ/mol 对应的 $F(X)$ 的函数表达式在表 2 中分别对应的是 A_2, A_3, A_4 机理^[17], 它们的线性拟合的相关系数最接近 1, 线性最好. 但 A_3 机理所得的活化能与 Friedman 和 Flynn-Wall-Ozawa 法得到

的活化能值最相近,为 367.80 kJ/mol,这说明 A_3 机理是 PI-HQDPA 热降解的最可能的机理。

通过 Coats-Redfern 和 Phadnis-Deshpande 方法的分析可知,PI-HQDPA 热降解的反应机理符合反曲线机理 (A_n 类型),属于成核和增长 (Avrami equation 2 方程, A_3) 控制的热降解反应^[17],它的积分形式是 $g(X) = [-\ln(1-X)]^3$ 。

3 结论

通过热重分析法研究了聚苯并双噁唑聚酰亚胺 PI-HQDPA 的热降解机理。

分别采用 Flynn-Wall-Ozawa 和 Friedman 法计算 PI-HQDPA 的热分解反应活化能,结果发现这两种方法得到的热分解反应活化能值很接近分别

为 356.36 和 370.54 kJ/mol. 取两者的平均值可得热降解的活化能为 363.45 kJ/mol. 结果表明 PI-HQDPA 热降解活化能很高,具有很好的热稳定性. 在活化能已知的情况下,采用 Friedman 法计算 PI-HQDPA 的热降解反应级数和指前因子. 结果表明,PI-HQDPA 热降解的反应级数为 4.22,指前因子为 $6.44 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$. 依据 Flynn-Wall-Ozawa 和 Friedman 法求出的活化能值,采用 Coats-Redfern 和 Phadnis-Deshpande 法研究 PI-HQDPA 热降解的固相反应机理. 结果发现,降解是受成核和增长控制的反应 (Avrami-Erofeev 方程, A_3), 它的积分形式是 $g(X) = [-\ln(1-X)]^3$ 。

REFERENCES

- Xu Y X, Chen C X, Li J D. Chem Eng Sci, 2007, 62: 2466 ~ 2473
- Liou G S, Hsiao S H. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2002, 40: 2564 ~ 2574
- Tamai S, Kuroki T, Shibuya A, Yamaguchi A. Polymer, 2001, 42: 2373 ~ 2378
- Liu Cheng (刘程), Lin Encheng (蔺恩成), Wang Jinyan (王锦艳), Zong Lishuai (宗立率), Jian Xigao (蹇锡高). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2011, (5): 560 ~ 566
- Iwata M, Ohnishi A, Hirotsawa H, Tohyama F. J Spacecraft Rockets, 2001, 38: 504 ~ 509
- Wolfe J F, Arnold F E. Macromolecules, 1981, 14: 909 ~ 915
- Meng X L, Huang Y D, Lv Z S, Yu H. e-polymers, 2009, 038: 1 ~ 8
- Li L Q, Guan C X, Zhang A Q, Chen D H, Qing Z B. Polym Degrad Stab, 2004, 84: 369 ~ 373
- Gong C L, Li Y F, Yang H X, Wang X L. Chinese J Polym Sci, 2011, (6): 741 ~ 749
- Lua A C, Su J C. Polym Degrad Stab, 2006, 91: 144 ~ 153
- Sun J T, Huang Y D, Cao H L, Gong G F. Polym Degrad Stab, 2004, 85: 725 ~ 731
- Montserrat S, Malek J, Colomer P. Thermochim Acta, 1998, 313: 83 ~ 95
- Wang Wei (王玮), Dang Guodong (党国栋), Jia He (贾赫), Li Qingming (李清明), Zhou Hongwei (周宏伟), Zhao Xiaogang (赵晓刚), Chen Chunhai (陈春海). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2011, (11): 1273 ~ 1277
- Yang M H. J Appl Polym Sci, 2002, 86: 1540 ~ 1548
- Dowdy D R. J Therm Anal, 1987, 32: 137 ~ 147
- Li L Q, Guan C X, Zhang A Q, Chen D H, Qing Z B. Polym Degrad Stab, 2004, 84: 369 ~ 373
- Sun J T, Huang Y D, Gong G F, Cao H L. Polym Degrad Stab, 2006, 91: 339 ~ 346
- Cheng Xiaomin (程晓敏), Wang Lechun (汪乐春), Wu Shanshan (吴珊珊). Acta Chim Sinica (化学学报), 2009, 67: 983 ~ 988
- Liu B Y, Zhao X J, Wang X H. J Appl Polym Sci, 2003, 90: 947 ~ 953

THERMAL DEGRADATION KINETICS OF POLY(BENZOBISOXAZOLE IMIDE)

Xiang-li Meng^{1,2}, Dan-dan Wang², Wang Peng¹

(¹ Municipal and Environmental Engineering Institute, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090)

(² Department of Chemistry, Faculty of Science, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract Polyimide (PI-HQDPA) derived from 2,6-bis(*p*-aminophenyl)-benzo[1,2-d;5,4-d']bisoxazole and 1,4-bis(3,4-dicarbonyloxy) benzene dianhydride (HQDPA) was synthesized *via* a conventional two-stage method. The intermediate poly(amic acid) had inherent viscosities of 1.70 dL/g and could be thermally converted into light yellow polyimide film. The thermal degradation of the polyimide was studied by thermogravimetric analysis (TGA) using four different methods in order to determine the actual reaction mechanisms of the decomposition process. The apparent activation energy (E) of the solid-state process was determined using Flynn-Wall-Ozawa and Friedman methods, which do not require the knowledge of the reaction mechanism. And the apparent activation energies were resulted to be 356.36 and 370.54 kJ/mol, respectively. So the average activation energy of the polyimide was 363.45 kJ/mol. The reaction order (n) and pre-exponential factor (A) were determined by Friedman method, and the results were 4.22 and $6.44 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, respectively. The activation energies of different mechanism models were determined by Coats-Redfern and Phadnis-Deshpande methods, the most probably results were 370.66 and 367.80 kJ/mol, respectively. Compared with the value obtained from the Ozawa method and Friedman method, the actual reaction mechanism of PI-HQDPA obeyed the nucleation and growth model, and could be described by the Avrami-Erofeev function (A_3) with an integral form of $g(X) = [-\ln(1-X)]^3$.

Keywords Benzobisoxazole, Polyimide, Decomposition reaction mechanism, Activation energies