

热重法研究聚芳基乙炔的热分解性能

童乙青 李银奎 陈朝辉

(材料科学与应用化学系)

摘要 本文用热重法测定了芳基乙炔均聚物及其与苯乙炔的共聚物的热分解温度和成碳率, 所得结论有: 共聚物中含二乙炔芳炔量越多, 交联度越大, 则其热分解温度越高, 成碳率也越大; 二乙炔芳炔和苯乙炔共聚物的成碳率远高于按其均聚物计算所得的成碳率。

关键词 聚芳炔, 热重分析, 成碳率

分类号 O656.32

芳基乙炔类化合物由于本身含碳比例高, 某些化合物如二乙炔芳炔, 在高温热分解时具有很高的成碳率。1982年美国 N. Bilow 等人^[1]曾测定了各种芳基乙炔的成碳率并据此提出以芳基乙炔作为碳—碳复合材料的浸渍剂。据文献^[2]报道, 二乙炔芳炔的共聚物热稳定性好, 耐高温烧蚀, 用其制成的空间飞行器烧蚀涂料性能良好。显然这和二乙炔芳炔聚合物热分解后的成碳率高有关。

作者曾研究芳基乙炔(苯乙炔、4,4'-二乙炔联苯和1,4-二乙炔苯)的聚合方法^[3,4]。本文主要用热重法(TG)研究芳基乙炔的均聚物及其与苯乙炔共聚物的热分解温度和成碳率, 以阐明芳基乙炔聚合物的热分解性能及其与组成结构间的关系, 为芳基乙炔聚合物的应用研究提供必要的参考。

1 实验部分

1.1 芳基乙炔单体的合成

本文采用了三种芳基乙炔单体: 苯乙炔($\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$), 4,4'-二乙炔联苯($\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}$), 1,4-二乙炔苯($\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}$), 均根据文献^[1]报导的方法合成。

1.2 芳基乙炔的聚合

本文研究的芳基乙炔均聚物和共聚物有: 聚苯乙炔[催化剂为 WOCl_4 , WOCl_4 /苯乙炔=0.67/100(摩尔比)], 聚4,4'-二乙炔联苯[催化剂为 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, 式中Ph为苯基], 4,4'-二乙炔联苯/苯乙炔共聚物[催化剂为 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ /苯乙炔=1/100(摩尔比)], 1,4-二乙炔苯/苯乙炔共聚物[催化剂为 WOCl_4 , WOCl_4 /苯乙炔=0.67/100(摩尔比)]。聚合方法参见文献^[3,4]。

1.3 聚合物交联点间链平均分子量 \bar{M}_c 的测定

测定方法参见文献[4]。

1.4 聚合物的热重分析

使用WRT-1型微量热天平(上海天平仪器厂)。测定条件: 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{分}$; 气氛分别为氮气(流速 $40\text{毫升}/\text{分}$)和静态空气。

2 结果与讨论

2.1 芳基乙炔均聚物的热分解性能

用热重法测定分子量不同的聚苯乙炔, 所得TG谱图形状基本相同(图1)。在氮气中, 起始分解温度为 $80\sim 120^\circ\text{C}$; 升温至 700°C , 聚苯乙炔的成碳率为 $0\sim 8\%$ 。据报道[1], 苯乙炔单体高温热分解的成碳率约为 5% ; 本文测得的聚苯乙炔和苯乙炔在氮气中热分解的成碳率相近。

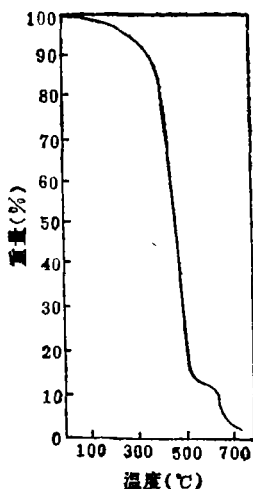


图1 聚苯乙炔的TG谱图

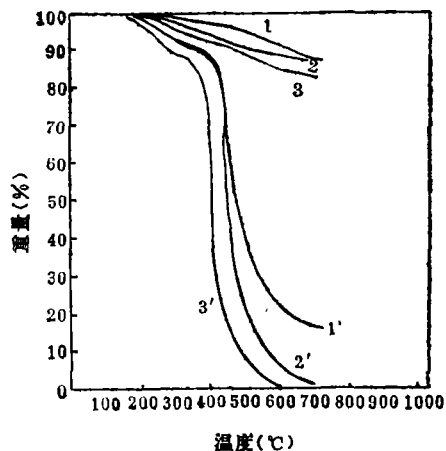


图2 聚4,4'-二乙炔联苯的TG谱图

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2/4,4'$ -二乙炔联苯
(摩尔比): 1,1'为未加催化剂, 2,2'为
 $0.77/10000$, 3,3'为 $6.0/1000$ 。气氛:
1~3为氮气, 1'~3'为空气

聚4,4'-二乙炔联苯的热重分析结果示于图2。图2中1号试样为4,4'-二乙炔联苯的热均聚物, 其余为 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 作催化剂的催化均聚物(催化剂用量不同)。热重分析分别在氮气和空气两种气氛中进行, 以观察氧气对试样热分解性能的影响。据报导[4], 4,4'-二乙炔联苯单体在 700°C 氮气中的成碳率为 $79\sim 89\%$ 。

从图2可见, 聚4,4'-二乙炔联苯在空气中的热分解温度和成碳率都和氮气中不同, 显然在空气中的热氧化作用使热分解温度和成碳率都大大降低。

4,4'-二乙炔联苯聚合时催化剂用量不同, 聚合物的热分解性能也有所不同, 但影响不大, 在氮气中, 起始分解温度在 $210\sim 228^\circ\text{C}$, 升温至 700°C 的成碳率为 $81\sim 87\%$ 。聚4,4'-二乙炔联苯在 700°C 氮气中的成碳率和4,4'-二乙炔联苯单体的成碳率十分接近。

对比聚苯乙炔和聚4,4'-二乙炔联苯的热分解性能,可以明显地看到,聚二乙炔芳烃有很高的成碳率,而聚单乙炔芳烃的成碳率则很低。其原因在于聚双乙炔芳烃中交联度很大,芳环处在分子链中。一般分子链中含有环状结构、梯形结构和高交联度的结构时,聚合物的热稳定性高、成碳率也高^[5,6]。而在聚苯乙炔中,芳环是悬挂在链侧的。

至于芳基乙炔单体和相应的均聚物热分解成碳率很接近,很可能是由于单体在碳化前首先发生热聚生成高聚物,然后才在高温下热分解碳化^[5]。因此,芳基乙炔单体的热分解实质就是其均聚物的热分解。

2.2 4,4'-二乙炔联苯/苯乙炔共聚物的热分解性能

图3是4,4'-二乙炔联苯/苯乙炔共聚物中不溶不熔组分的TG谱图,表1是和图3对应的热重分析数据。为了表明共聚对成碳率的影响,表1中最后一列是按均聚物成碳率(聚苯乙炔定为4%,聚4,4'-二乙炔联苯定为84%,在氮气中)和按共聚物组成将均聚物共混时计算所得的成碳率。假设共混物中均聚物热分解时相互之间无影响,计算公式如下:

$$C\% = \frac{n_1 M_1 C_1\% + n_2 M_2 C_2\%}{n_1 M_1 + n_2 M_2} \times 100 \quad (1)$$

式中, $C\%$ ——共聚物的成碳率; $C_1\%$ ——聚苯乙炔的成碳率; $C_2\%$ ——聚4,4'-二乙炔联苯的成碳率; n_1 ——共聚物中苯乙炔的物质的量,摩尔; n_2 ——共聚物中4,4'-二乙炔联苯的物质的量,摩尔; M_1 ——苯乙炔的分子量; M_2 ——4,4'-二乙炔联苯的分子量。

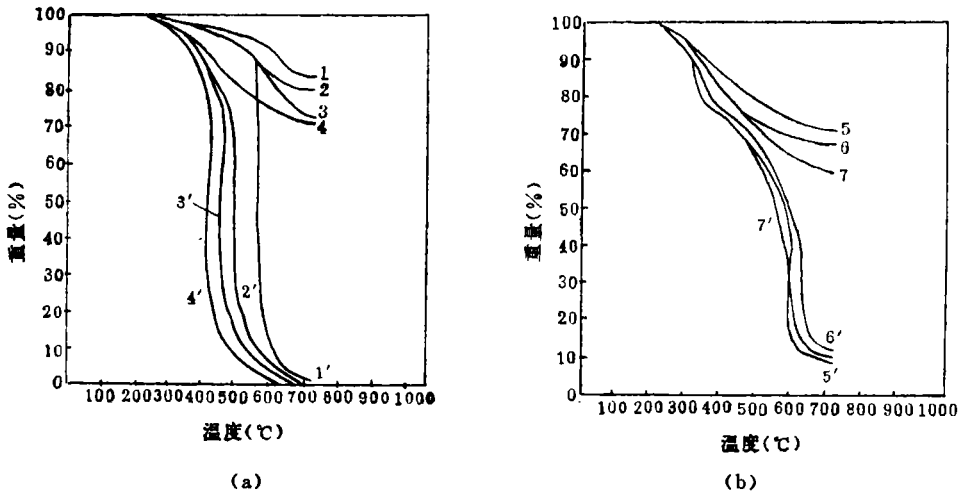


图3 4,4'-二乙炔联苯/苯乙炔共聚物的TG谱图

单体配比(摩尔比):1,1'为1/0; 2,2'为1/3; 3,3'为1/2; 4,4'为1/5; 5,5'为1/10; 6,6'为1/20; 7,7'为1/30。气氛:1~7为氮气,1'~7'为空气

由图3(a),图3(b)和表1可见:

(1) 不论单体配比如何,也不论在氮气或空气中,4,4'-二乙炔联苯/苯乙炔共聚物的起始分解温度都在200℃左右,但分解10%温度则随着共聚物中4,4'-二乙炔联苯含量的增加或交联度增大(\bar{M}_n 减小)而十分明显地升高。

表 1 4,4'-二乙炔联苯/苯乙炔共聚物的热分解温度和成碳率

试样编号	4,4'-二乙炔联苯/苯乙炔 (摩尔比)	M_c	起始分解温度(°C)		分解10%温度(°C)		700°C时成碳率(%)		计算所得成碳率(%) 氮气中
			氮气中	空气中	氮气中	空气中	氮气中	空气中	
1	纯4,4'-二乙炔联苯	176	205	305	565	465	84.0	1.0	84.0
2	1/1	192	210	305	470	345	80.5	0	57.2
3	1/2	194	200	200	470	330	72.0	0	43.8
4	1/5	295	205	205	375	310	71.5	0	26.7
5	1/10	490	195	195	300	250	71.5	—	17.2
6	1/20	661	195	195	258	235	67.5	—	11.2
7	1/30	812	195	195	258	235	58.0	—	8.9

(2) 此共聚物在氮气中的分解10%的温度一般都高于在空气中的,或者说在同样温度条件下,试样在空气中的分解程度要大得多。从图3可以看出,在分解10%时空气中的氧气已明显参与共聚物的热分解过程。

(3) 在氮气中,随着共聚物4,4'-二乙炔联苯含量的增加或交联度的增加,在700°C时热分解的成碳率增加,规律性很明显。但在空气中,共聚物热分解的成碳率很低。

(4) 在氮气中,共聚物热分解的成碳率远高于按其单体均聚物成碳率计算所得的成碳率。出现这种现象的部分原因是由于我们测定的是共聚反应的不溶不熔产物,其中4,4'-二乙炔联苯含量高于单体配比中的4,4'-二乙炔联苯含量;但成碳率差值如此之大,显然还有别的原因。在一定范围内,共聚物中所含4,4'-二乙炔联苯的量越少,其成碳率增值越大。这是值得注意的现象。因为聚乙炔芳烃虽然具有高的成碳率,但单体合成较困难,成本也较高;而单乙炔芳烃则较易制取,成本也较低。因此,单乙炔芳烃和双乙炔芳烃共聚物,具有较佳的成碳率是有实际应用意义的。

2.3 1,4-二乙炔苯/苯乙炔共聚物的热分解性能

图4是1,4-二乙炔苯/苯乙炔共聚物中不溶不熔组分的TG谱图,表2是和图4对应的热重分析数据。

表 2 1,4-二乙炔苯/苯乙炔共聚物的热分解温度和成碳率

试样编号	1,4-二乙炔苯/苯乙炔 (摩尔比)	M_c	起始分解温度(°C)		分解10%温度(°C)		700°C时成碳率(%)		计算所得成碳率(%) 氮气中
			氮气中	空气中	氮气中	空气中	氮气中	空气中	
1	1/10	—	115	115	325	325	51.0	22.0	12.5
2	1/20	—	95	95	275	275	38.5	21.0	8.5
3	1/30	848	90	90	228	228	26.2	15.0	7.0

由图4和表2可见:

(1) 共聚物中1,4-二乙炔苯含量越高,其热分解温度越高。在两种气氛中起始分解温度和分解10%温度相同,TG曲线开始一段完全重合。直至更大的失重时,在空气中的热分解温度才低于在氮气中的。以上现象说明空气中的氧气对1,4-二乙炔苯/苯乙炔共聚物体系热分解的影响较4,4'-二乙炔联苯/苯乙炔共聚物体系为弱。

(2) 1,4-二乙炔苯/苯乙炔共聚物在氮气中700°C时的成碳率随共聚物中1,4-二乙

炔苯含量的增加而增加,其规律和4,4'-二乙炔联苯/苯乙炔共聚体系是一致的。

1,4-二乙炔苯均聚物的成碳率未测。据文献[1]报导,1,4-二乙炔苯单体在氮气中的成碳率为81%,如以此值代表聚1,4-二乙炔苯的成碳率来计算共聚物的成碳率,所得值列于表2的最后一列。从对比中也可看到,实测1,4-二乙炔苯/苯乙炔共聚物的成碳率有很大增加。

(3) 值得注意的是1,4-二乙炔苯/苯乙炔共聚体系在空气中700℃时的成碳率较4,4'-二乙炔联苯/苯乙炔共聚体系的为高,即前者的残碳具有较强的抗氧化性。这一现象可能与前述氧气对1,4-二乙炔苯/苯乙炔共聚物的热分解影响较弱有关。

3 结 论

(1) 芳基乙炔均聚物热分解后的成碳率与其组成结构有关,二乙炔芳烃均聚物的成碳率高,单乙炔芳烃均聚物的成碳率低。

(2) 芳基乙炔共聚物中二乙炔芳烃含量越多,则热分解温度越高,成碳率越大。在空气气氛中,由于氧化作用,热分解温度降低,成碳率下降幅度很大。

(3) 二乙炔芳烃和苯乙炔共聚物的成碳率远大于按其均聚物计算所得的成碳率。

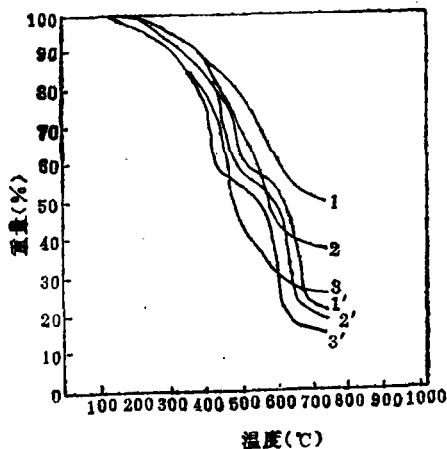


图4 1,4-二乙炔苯/苯乙炔共聚物的TG谱图
单体配比(摩尔比): 1,1'为1/10; 2,2'为1/20;
3,3'为1/30; 气氛: 1-3为氮气; 1'-3'为空气

参 考 文 献

- [1] Bilow N, Landis A L and Austin W B. SAMPE Journal 1982;18(3):19
- [2] CA 85-193512
- [3] 李银奎,陈朝辉,董乙青. 石油化工, 1989;18(3):154
- [4] 复旦大学化学系高分子教研室编. 高分子实验技术. 上海: 复旦大学出版社, 1983
- [5] 国防科技大学化学教研室有机组. 碳-碳复合材料的浸渍剂-芳基乙炔的研究. 国防科技大学 86-5037, 1986
- [6] Schmidt D L, Macromol J. Sci. Chem. 1969, A₃(3):327~365
- [7] Marks B S, Macromol J. Sci. Chem. 1969, A₃(3):555~571

Study on Thermal Degradation Properties of the Polyarylacetylenes by Thermogravimetry

Tong Yiqing Li Yinkui Chen Zhaohui

(Department of Materials Science and Applied Chemistry)

Abstract

The thermal degradation temperatures and the rate of char yields of homopolymers and copolymers of arylacetylenes were determined by thermogravimetry. The correlations between these properties and the composition and structure of polyarylacetylenes were also revealed. The more diethynylaromatic copolymer contains and the bigger cross link density, the higher the thermal degradation temperature and char yields. Char yields of copolymer of diethynylaromatic and phenylacetylene are much greater than that of the calculated data from their homopolymers.

Key words: polyaromatic hydrocarbon, thermogravimetry, char yield

国防科技大学出版社图书

- | | |
|------------------------|------------|
| 1. 中国驾驶员实用手册——汽车、摩托车部分 | 定价：26.00 元 |
| 2. 颠狂的蛇年之夏 | 定价：3.55 元 |
| 3. 书信交际指南 | 定价：2.00 元 |
| 4. 男子健美初级教程 | 定价：1.15 元 |
| 5. 中外名曲欣赏指南 | 定价：4.90 元 |
| 6. 西方文学概观 | 定价：3.20 元 |
| 7. 简明世界近代史 | 定价：2.90 元 |
| 8. 当代资本主义 | 定价：1.40 元 |
| 9. 航天技术导论 | 定价：1.80 元 |

邮购办法：

1. 个人邮购或集体订购，按书款总额收10%的邮挂包扎费。
2. 通过邮局寄到出版社发行科。汇单的附言栏上注明所购书名和册数。