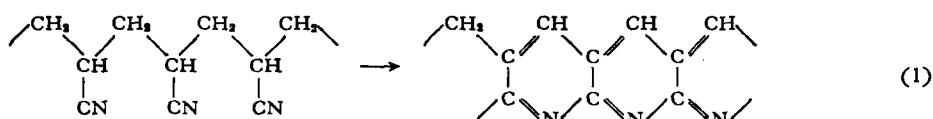


聚丙烯腈热处理的反应机理*

吳學周 朱晉鋁 林祖綸

(中国科学院应用化学研究所)

聚丙烯腈在热处理中的反应机理,经过许多学者的研究^[1-4],一般认为是:



但是值得提出的,由于聚丙烯腈中叔氢和腈基的活泼性,它的反应常随热处理条件的差异而产生不同的复杂变化。Burlant 和 Parsons^[2]发现在不活泼气氛中和在空气中热处理后,固体产物的元素含量比例有明显的差异。Kennedy 和 Fontana^[4]发现,处理温度提高到 260°C 以后,反应发生显著的突变。这些复杂现象过去虽已有所发现,但尚未引起进一步的分析。

近年来有些学者发现聚丙烯腈热处理后的固体产物具有类似半导体的某些电磁性能^[5]。并试图用大共轭体系的形成作为产物具有半导体性能的依据。但是由于聚丙烯腈热处理反应的复杂性,我们能否在一定的热处理条件下产生如上述结构的均一而规整的高分子大共轭体系?这是值得研究的问题。为着解决这一问题,我们在某些特定条件下,对聚丙烯腈的热处理反应作了较全面的分析研究。相信所得结果,不但对聚丙烯腈热处理的反应机理能有进一步的阐明,而且对有机大共轭体系的形成机理也将有一定的参考意义。

实 验 部 分

我们将过硫酸铵引发制得的聚丙烯腈分别在 200°C 高真空和与空气接触的开口试管中以及在 180°C 氨气中进行一定时间的热处理**,然后逐步升温,使它在 250°, 300°, 350°; 400°C 再经过一定时间的热处理。在每个阶段处理的前后,我们都测量了样品和产物的重量和红外光谱;对其浓硫酸溶液进行了紫外光谱测量;并对其经冰醋酸回流抽提后所得残渣进行了红外光谱测量。

固体样品的红外光谱采用研磨悬浮 (Mull) 法在 Zeiss UR-10 双光束红外分光光度计上记录, 700—1300 和 1500—1800 厘米⁻¹ 区用石蜡油作悬浮剂, 1300—1500 和 1800—3500 厘米⁻¹ 区用全氯丁二烯作悬浮剂。样品浓硫酸溶液的紫外光谱是在 Beckman DU 分光光度计上测量的,用浓硫酸作空白。表 1 和图 1—4 给出本工作的处理条件和结果。其

* 1964 年 3 月 10 日收到。本工作曾在 1963 年第一次全国物质结构学术报告会上报告,其中部分结果曾发表于“中国科学院高分子学术会刊(1961, 长春)”,科学出版社,北京,1963, 208 页。

** 聚丙烯腈和在氨气中热处理的产物试样均由李仍元同志供给,特此志谢。

中表示處理條件的符號是：S——未經處理的樣品；V——真空；N——氨氣；O——空氣；L——較低溫度（真空，空氣中 200℃，氨氣中 $\leq 180^\circ\text{C}$ ）；H——較高溫度（真空，空氣中 $> 250^\circ\text{C}$ ，氨氣中 $\geq 180^\circ\text{C}$ ）；W 和 Ac——分別為水和冰醋酸迴流抽提。

表 1 聚丙烯腈熱處理條件

處 理 條 件									紅外 光譜圖	紫外 光譜圖
氣 氛	溫 度, ℃	時 間, 小 時	溫 度, ℃	時 間, 小 時	溫 度, ℃	時 間, 小 時	溫 度, ℃	時 間, 小 時	圖 1	圖 3
(未經熱處理的聚丙烯腈)									S	
真 空	200	5							VL1	VL1
	200	50							VL2	VL2
	200	120							VL3	VL3
	200	120	300	24					VH1	VH1
	200	120	300	24	350	24	400	24	VH2	VH2
氨 氣	180	2							NL1	
	160	24	180	24					NL2	
	200	144							NL3	
	200	4	300	4					NH1	
空 氣	200	0.5							OL1	
	200	2.5							OL2	
	200	6							OL3	OL3
	200	120							OL4	OL4
	200	34.5	250	10					OH1	OH1
									圖 4	
真 空	200	100							VL	
	200	100	(沸水迴流抽提後的殘渣)						VLW	
	200	100	(冰醋酸迴流抽提後的殘渣)						VLA _c	
空 氣	200	2.5							OL2	

結 果 和 討 論

從圖 1 的紅外光譜可以看出，聚丙烯腈在經受熱處理時，它的次甲基和腈基特征譜帶 1457, 2942, 2242 厘米⁻¹ 逐漸消失，而在 3360—3200 厘米⁻¹ 區和 ~1600 厘米⁻¹ 區出現新的譜帶。這些結果好像是與以往學者的結果一致的，但從圖 1—3 的結果的全面考察，則可以看出，在不同氣氛中處理時所發生的變化有很大差別。

在真空熱處理中的變化 聚丙烯腈在真空 200℃ 處理時，一開始就出現 3360, 3220, 1625, 1580 厘米⁻¹ 新的譜帶，其位置一直維持到處理 200 余小時都不變，次甲基和腈基的

特征吸收也未全部消失。样品的重量也一直保持不变(图2)。但是它在浓硫酸和冰醋酸中的溶解度则逐渐增大,在浓硫酸中的紫外吸收峰逐渐向长波移动(图3, VL1—VL3)。但是在提高温度到 250℃ 以后,反应就发生突变,样品放出大量氨气,重量急剧减少(图2),

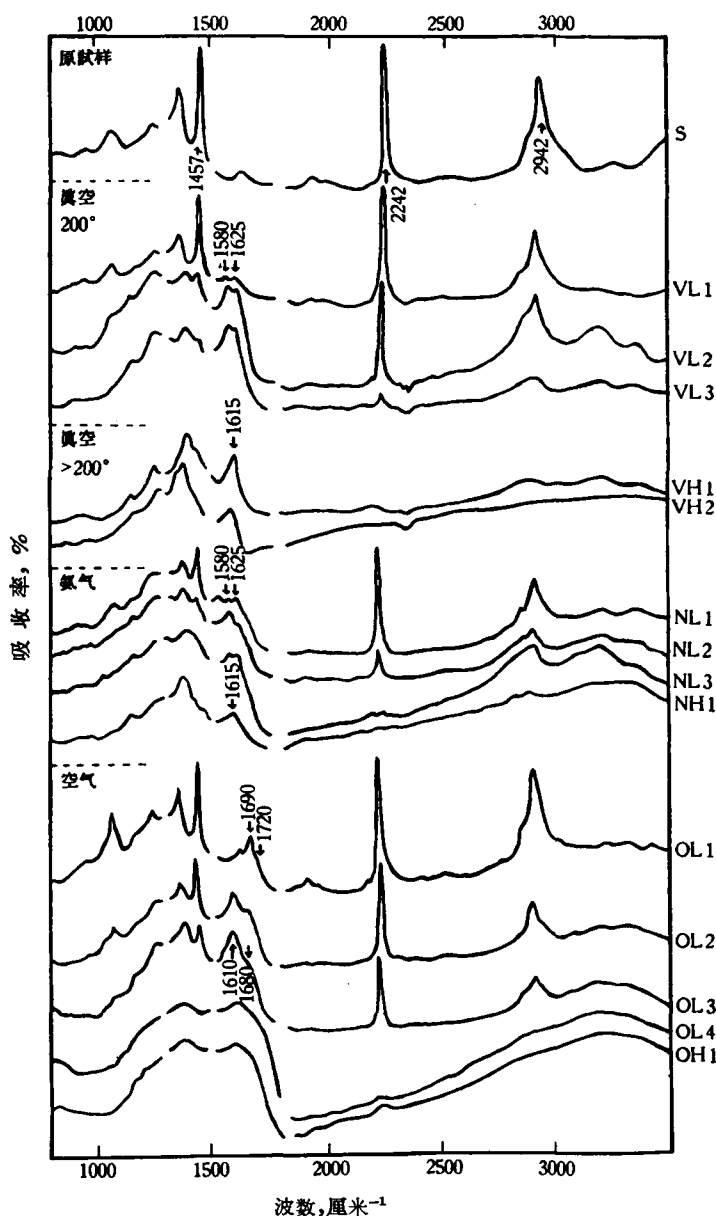


图1 聚丙烯腈及其热处理固体产物的红外光谱

1625 和 1580 厘米⁻¹ 峰就很快消失而转变为 1615 厘米⁻¹ (图1, VH1, VH2)。产物在浓硫酸中的紫外吸收峰也较快地向长波移动(图3, VH1, VH2)。

在氨气热处理中红外光谱的变化 从图1可知在氨气中发生的红外光谱变化与在真空中发生的几乎完全相同,不过变化比较快,变化需要的温度较低而已。

在空氣中熱處理時的變化 當聚丙烯腈在空氣中熱處理時, 其情況就與真空中大不相同。次甲基和腈基的消失遠比在真空中為快。最初出現的紅外譜帶是在 ~ 1700 厘米 $^{-1}$ 區內(圖 1, OL1, OL2), 這些譜帶生而復滅, 但在轉變為 1610 厘米 $^{-1}$ 峯和 1680 厘米 $^{-1}$ 肩以後(圖 1, OL3), 除強度增加外, 位置也一直保持不變。在 $3400-3200$ 厘米 $^{-1}$ 區的吸收也逐漸增強。在這一階段中樣品的重量最初略有增加, 隨後又減少到比原重量稍高的數量, 以後就變化很少(圖 2)。產物在濃硫酸和冰醋酸中的溶解度稍有增加, 它在濃硫酸中的紫外吸收峯也略向長波移動(圖 3, OL3, OL4)。但在提高溫度到 250°C 以後, 和在真空中一樣, 反應發生突變, 樣品也放出大量氨氣, 失重突然增大(圖 2)。但這裡的特点是紅

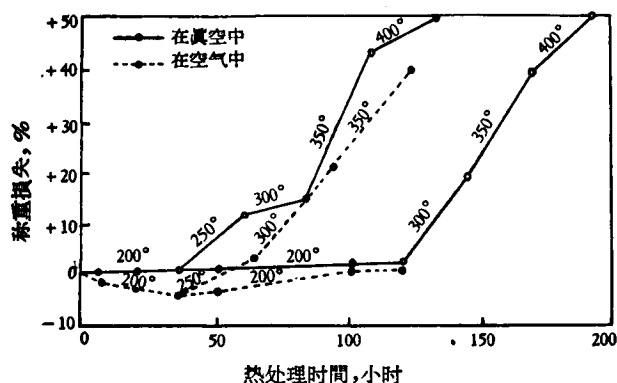


圖 2 聚丙烯腈熱處理過程中的稱重損失

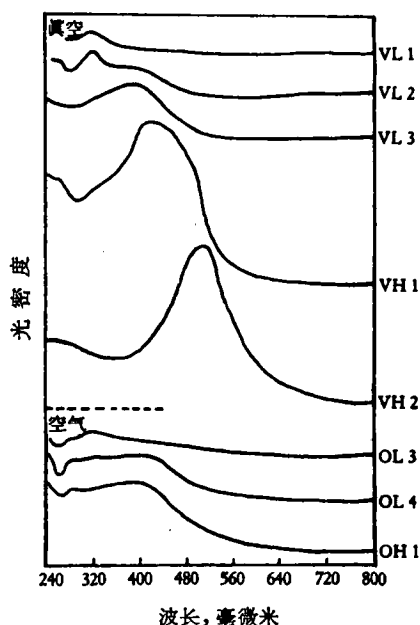


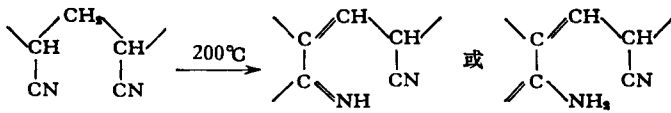
圖 3 聚丙烯腈熱處理固體產物濃硫酸溶液的紫外光譜

外光譜特征變化不大(圖 1, OH1)。產物在濃硫酸和冰醋酸中的溶解度反而降低, 在濃硫酸中的紫外吸收峯幾乎沒有變化(圖 3, OH1)。

從上所述, 可知聚丙烯腈在真空中和空氣中處理時, 都經過三個重要步驟的反應: (I) 是在 200°C 處理中特征基團的產生。但在真空中是在無分解反應的情況下, 產生有 3360 , 3220 和 1625 , 1580 厘米 $^{-1}$ 吸收的基團; 而在空氣中, 則是在經過自動氧化後, 產生有 $3400-3200$ 和 1680 (肩), 1610 (峯) 厘米 $^{-1}$ 吸收的基團。(II) 是在 200°C 處理中特征基團產生後, 在特征無變化的情況下, 分子內部進行環化。(III) 是在提高溫度到 250°C 以後的脫氨反應。但這脫氨反應破壞了真空中的特征基團, 而空氣中的特征吸收則一直保持不變。在氨氣處理中, 我們雖未發現脫氨的突變, 但在 180°C 最初出現的 1625 , 1580 以及隨後轉變為 1615 厘米 $^{-1}$ 的譜帶, 都與真空中 200° 和 250°C 出現的完全相同, 因此, 可以設想, 在氨氣中也同樣經過了上述三個步驟的反應。

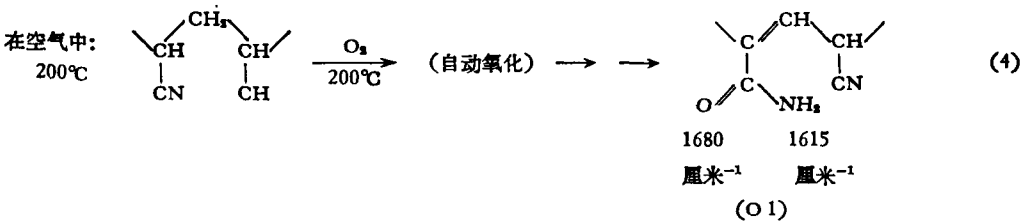
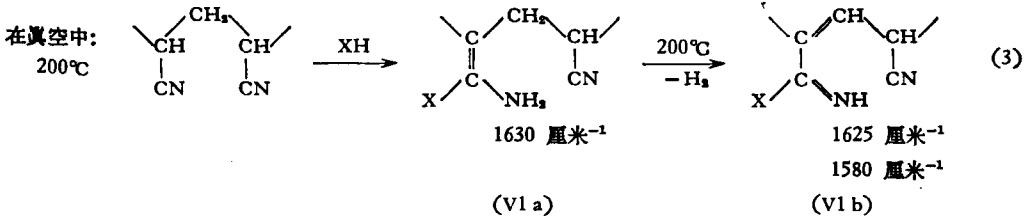
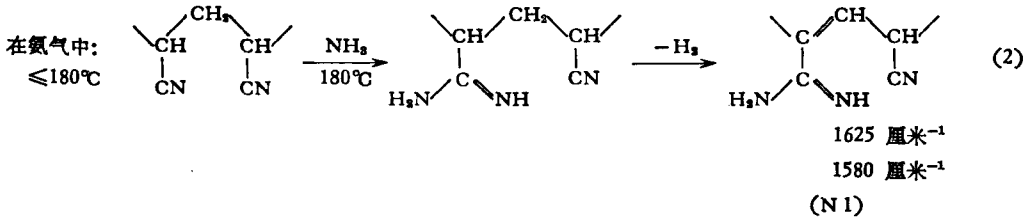
我們對這三個重要步驟的反應, 根據實驗的全部現象的分析, 歸納出下面的反應機理。

(I) 在較低溫度處理中特征基團的產生 聚丙烯腈在不同氣氛處理中, 都有著次甲基和腈基的逐漸消失和在 $3400-3200$ 厘米 $^{-1}$ 區新譜帶的出現。這一事實, 如以往學者的認識一樣, 明確地表示下列的變化:



其中 $\nu(\text{NH}_2)$ 或 $\nu(\text{NH})$, 在固体中都在 $3400-3200 \text{ 厘米}^{-1}$ 区内。

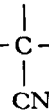
但是更重要的是在不同气氛中, 光谱上呈现如实验所示的突出差别。根据这些差别的分析, 我们认为: 在低温处理时最初一阶段的反应是:



确定这三个反应的部分根据有下列几点:

首先是, 熟知氨与腈基反应可以产生 $\text{H}_2\text{H}-\text{C}=\text{NH}$ 。这样得出的结构 (N1) 中, $\delta(\text{NH}_2) \sim 1650-1590 \text{ 厘米}^{-1}$ [6], 而 $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}) \sim 1640$ 和 1570 厘米^{-1} [7], 正是在氨气和真空处理时出现的 1625 和 1580 厘米^{-1} 双峰。

关于这 $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{NH}$ 基团在真空处理中的来源, 有些学者 [1,3,8] 曾提出不同的意见。但值得注意的, 是在我们的和有些学者的样品中 [2,3,9], 都发现有同样的杂质的谱带——1700, 1630 厘米^{-1} 。这些杂质无疑是由制备时的副作用产生的。其中 1700 厘米^{-1} 系 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 而 1630 厘米^{-1} 很可能是从制备时另一分子或另一链节的 $-\text{C}-\text{H}$, (XH) 与



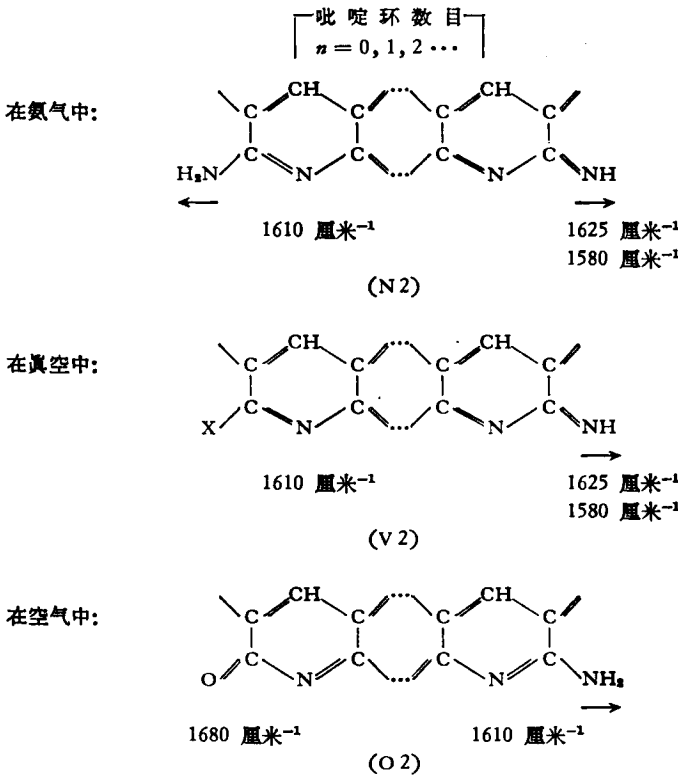
腈基作用而产生的 V1a 而来的。V1a 在 200°C 处理时就脱氢而产生 V1b。

在 200°C 空气中处理时, 首先由于叔氢的自动氧化, 产生酮、醛、醇、水等 ($\sim 1700 \text{ 厘米}^{-1}$ 内诸不稳定谱带); 而这些产物又可能与腈基反应而产生酰胺基。因此经过在 200°C 的继续反应、分解和分馏等复杂过程, 余下的产物可能有 (O1) 的结构。这里我们观察到

的譜帶，也是與 Jonathan^[10] 在不飽和酰胺 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ 所觀察到的 $\nu(\text{NH}_2) = 3331, 3175 \text{ 厘米}^{-1}$; $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1681 \text{ 厘米}^{-1}$; $\delta(\text{NH}_2) = 1613 \text{ 厘米}^{-1}$ 非常符合的。

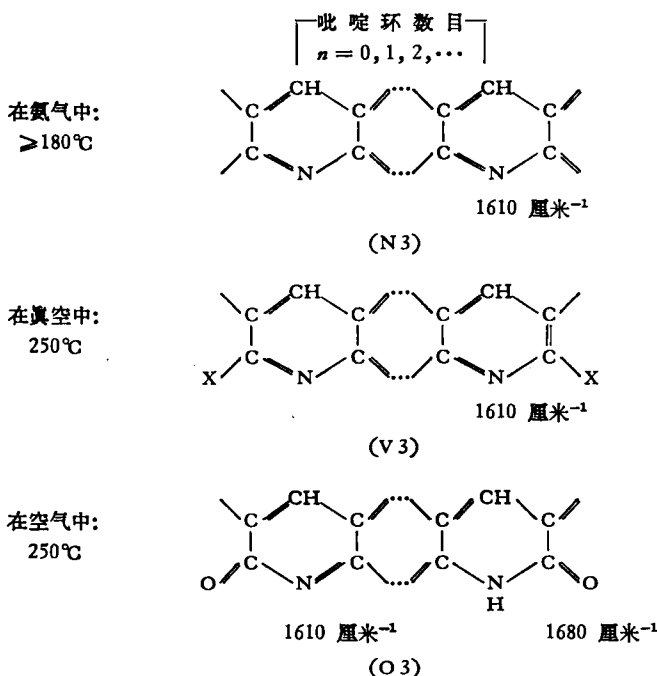
上述 (N1), (V1b), (O1) 結構中的 $\text{C}=\text{C}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, $\text{C}=\text{C}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{X} \end{smallmatrix}$, $\text{C}=\text{C}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ 是這些結構中的特征基團。它們的指認是整個問題的關鍵。它們的指認之所以被認為是正確的，是因為它們不但能符合上述紅外光譜的特征，而且能反映出以後全部反應過程中所有主要現象。

(II) 在較低溫度處理中的環化反應 在較低溫度處理中，還發生相鄰腈基的環化和在碳鏈上的脫氫，產生如下的結構單位：式中箭頭表示繼續環化的方向。結構中所含吡

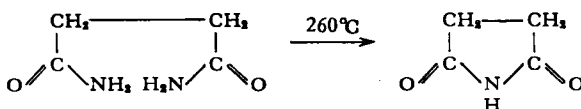


啶環的數目，有多有少，要看具體情況而定。但當相鄰的腈基亦已轉變為 $\text{C}-\text{X}$, $\text{C}=\text{NH}$, $\text{C}=\text{O}$ 或 $\text{C}-\text{NH}_2$ 時，只要這些基團不遭受破壞，環化必將中止。此外，因為聚丙烯腈是柔性的鏈狀高分子，易于蜷曲。一般製備的樣品的所有腈基不會同在分子主鏈平面的一邊。因此，樣品的無規立構也必然會使環化中止進行。這些因素都使環化所得的聯環單位不能很長。這樣所得的分子，只是由一串用碳鏈連接而相互隔離的結構單位如 (N2), (V2) 或 (O2) 所組成的高分子。這些結構單位有長有短，在分子中的取向也不一致。可以看出，在這階段反應中，樣品的重量和紅外吸收特征既能保持不變，但它在濃硫酸中的紫外吸收卻漸向長波移動。

(III) 在較高溫度下的脫氨反應 當在真空和空氣處理中提高溫度到 250°C (在氨氣中可能在 $\geq 180^\circ\text{C}$) 以後, 兩個相鄰的 $-\text{C}=\text{NH}$, $-\text{C}-\text{NH}_2$ 基團就能發生突然的分解, 放出氨氣, 而產生下列一類的結構:



提出這反應的根據有下列幾點: 琥珀酰胺是與 (O1) 相似的簡單分子。它也是在熱至 260°C 時才發生脫氨反應的^[11]:



在這脫氨反應中可以看出, 為什麼 (N2) 和 (V2) 的 1625, 1580 厘米⁻¹ 吸收特徵會很快消失而轉變為 (N3), (V3) 的 1610—1615 厘米⁻¹, 而 (O2) 的 1680, 1610 厘米⁻¹ 則仍能保留在 (O3) 的光譜中不變。

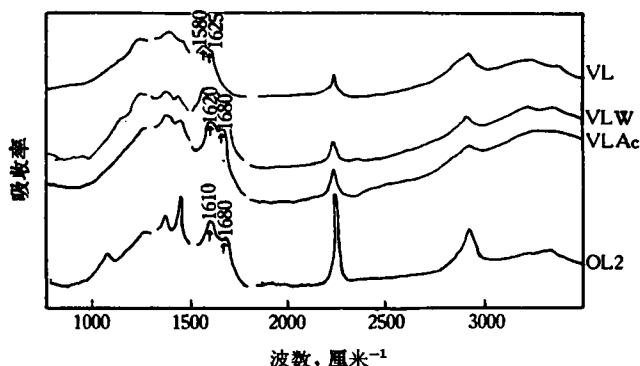
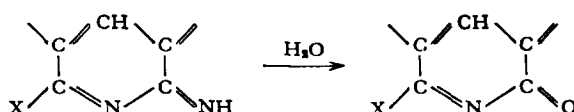


圖 4 聚丙烯腈熱處理產物水解處理後的紅外光譜

依照我們的反應機理, 只有經過 200°C 真空處理過的樣品 (V1b), (V2) 才有 $\text{C}=\text{NH}$ 基團, 而在未經處理的原樣品以及在 250°C 以上處理過的樣品 (V3), 都不應有這一基團。 $\text{C}=\text{NH}$ 基團的存在可以從它易于水解的性能來加以證明。從圖 4 可以看出, 在真空 200°C 處理過的產物, 再經沸水或冰

醋酸迴流抽提後，它原有的 1625, 1580 厘米⁻¹譜帶明顯地轉變為 1680, 1620 厘米⁻¹譜帶。顯然是由於 (V2) 向類似 (O2) 的結構轉化：



而在未經處理的和在 300°C 處理過的樣品則沒有這種轉化。這也是和我們的理論符合的。

此外，在脫氨反應中，分子內的環化程度會有所增加。但从 (N2), (V2), (O2) 可以看出，脫氨反應是兩個向相反方向環化的 C=NH, C—NH₂ 達到相鄰的位置後才發生的反應。因此，在真空和空氣中處理時，兩個 $\text{—C} \begin{smallmatrix} \text{X} \\ \text{=NH} \end{smallmatrix}$ ，或兩個 $\text{—C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{=NH}_2 \end{smallmatrix}$ 相隔越遠，則可

能環化而得的駢環就越長。從實驗結果看，200°C 時，真空中產生的 $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{X} \\ \text{=NH} \end{smallmatrix}$ 要比在空氣

中產生的 $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{=NH}_2 \end{smallmatrix}$ 少得多，因此，兩個 $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{X} \\ \text{=NH} \end{smallmatrix}$ 之間的平均距離（可供環化的距離）大得多，

而它在 200°C 的環化又不象在空氣中的那樣快，所以在脫氨以前，還有一段可供環化的余地。在提高溫度到 250°C 以後，它可以較大的速度再進行環化直至脫氨為止。結果它增加的環化程度比較大，產物在濃硫酸和冰醋酸中的溶解度大有增加，它在硫酸中的紫外吸收峯較快地向長波移動。反之，在空氣中熱處理，不但環化看不出多大增加，而且因為脫氨後所得的 (O3) 更具酸性，它在硫酸和冰醋酸中的溶解度反而降低了。從 (N3) 看，在氨氣中處理的情況，可以大不相同，它的環化可以同時向左右兩方進行，而且在脫氨後，環化程度可能大大地增加。可惜我們在這方面做的實驗還不夠，難於下肯定的結論。但是樣品的無規立構也將使環化中止進行。

基於上述結果和討論，我們認為，熱處理 (200°—400°C) 所得的分子，只能是由碳鏈連接的、有長有短而方向也不一致的駢環單位如 (N3), (V3) 或 (O3) 所組成的高分子，而不可能是均一而規整的大共軛體系。從圖 3, VH2 吸收曲線的估計，我們產物中最大的駢環單位所含的吡啶環也不過 4—5 個。從 20°—300°C 測量結果算得的電阻率一般都在 10⁹—10⁷ 歐姆·厘米。由於過去學者提出的反應機理 (1)，只是根據部分實驗結果考慮了分子內部環化的發生，而不可能發現到環化的必然中斷，因此有些作者根據這機理所作關於產物的半導體電磁性能的解释是值得進一步研究的。

當然，在處理溫度提高到 500° 乃至 1000°C 以上之後，分子會繼續發生劇烈的脫氨和裂解，產生更大的共軛體系。但這樣所得的共軛體系，也將與一般有機化合物在高溫處理時從絕緣體走向石墨化的中間產物相類似。它們的結構和半導體性能也不能由式 (1) 的簡單機理來予以推斷。

摘 要

本文作者將聚丙烯腈樣品分別在 200°, 250°C…… 的真空和空氣中，以及在 180°，

200°C……的氨气中,以逐步升温的方式进行热处理。在每一阶段处理的前后,对样品和产物的紅外光譜、重量、它們在浓硫酸和冰醋酸中的溶解度、在浓硫酸中的紫外光譜、以及它們在冰醋酸迴流抽提后所余殘渣的紅外光譜都进行了測量。提出了足以解释所有主要现象的反应机理,其中包括三个重要步骤的反应:(1)特征基团的产生,(2)分子内部的环化,(3)較高温度下的脱氨反应。从每个步骤反应的分析可以看出,热处理所得产物只能是含多核吡啶駢环不长、結構杂乱的高聚物。由于过去学者提出的反应机理只是根据部分实验結果考虑了分子内部环化的发生,而不可能发现到环化的必然中断,因此有些作者根据这机理所作关于产物的半导体电磁性能的解释是值得进一步研究的。

参 考 文 献

- [1] R. C. Houtz, *Textile Research J.* **20**, 786 (1950).
- [2] W. J. Burlant, J. L. Parsons, *J. Polymer Sci.* **22**, 249 (1956).
- [3] W. Skada, J. Schurz, H. Bazzar, *Z. physik. Chem.* **210**, 35 (1959).
- [4] J. P. Kennedy, C. M. Fontana, *J. Polymer Sci.* **39**, 501 (1959).
- [5] A. B. Топчиев, *ДАН СССР*, **128**, 312 (1959).
- [6] L. J. Bellamy, *"The Infra-red Spectra of Complex Molecules"*, Methuen, London, 2nd ed., 1958, p. 255.
- [7] W. Otting, F. Drawert, *Chem. Ber.* **88**, 1469 (1955).
- [8] N. Grassie, I. C. McNeille, *J. Polymer Sci.* **39**, 211 (1959).
- [9] C. Y. Liang, S. Krimm, *J. Polymer Sci.* **31**, 513 (1958).
- [10] N. Jonathan, *J. Mol. Spectroscopy* **6**, 205 (1961).
- [11] L. F. Fieser, M. Fieser, *"Introduction to Organic Chemistry"* Heath, Boston, 1957, p. 191.

THE REACTION MECHANISM OF THE HEAT TREATMENT OF POLYACRYLONITRILE

WOO SHO-CHOW, CHU TSIN-CHANG AND LIN ZU-LUN

(*Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Samples of PAN were treated separately in vacuum and in atmospheres of ammonia and air, at each of the temperature, 200°, 250°, 300°, 350°, and 400°C, one after another for a definite length of time. Before and after each step of treatment, the weight of the sample, its infra-red spectrum, its solubilities in conc. sulphuric acid and in glacial acetic acid, as well as the ultra-violet spectrum of its solution in conc. sulphuric acid were examined. The conditions of treatment are given in Table 1, and the results, in Figs. 1—4.

From a careful examination of these measurements, it was discovered that different schemes of mechanism have to be assigned for the reactions taking place in the different atmospheres and also at different temperatures.

At lower temperatures, the first stage reactions taking place in vacuum (200°) and in atmospheres of ammonia ($\leq 180^\circ$) and air (200°C) are considered to be the formation of the respective structure units: (V1b), (N1) and (O1).

After this, cyclization follows and it will proceed with the formation of (V2), (N2) and (O2) one after another. But as soon as any two of the following groups: C—X, C=NH, C—NH₂, C=O should come to meet at neighbouring positions, cyclization will be immediately stopped. Moreover, the different orientations of the CN groups with each other in atactic samples will also prevent cyclization to proceed further.

With the increase of temperature, the rate of cyclization may be accelerated, and besides, additional cyclization may be obtained by the splitting of NH₃ from the neighbouring C=NH, C—NH₂ groups. But here again, the increased cyclization will be limited by the C—X and C=O groups, and by the atactic nature of the sample. Each of the molecules thus obtained will still be composed of a series of small units of polynuclear pyridine rings of different lengths and orientations, irregularly scattered along a carbon chain, [(V3) and (O3)].

The schemes of reaction mechanism suggested above agree nicely with all of the chief characteristics of our experimental facts given in Figs. 1—4, and also with the low values of semiconductivity of the products, which are generally of the order of 10^{-9} — 10^{-7} Ω^{-1} CM⁻¹, obtained from measurements at 20°—300°C. From these, it will be seen that no large extended polynuclear pyridine systems of uniform composition and regular structure could be formed as would be expected from the simple theories suggested by previous authors. And hence the explanation made by some writers for the semiconductive properties of the products based on the formation of such an ideal structure is considered to be inadequate.