

在位红外光谱法研究丙烯腈、二丙酮丙烯酰胺和丙烯酸甲酯三元共聚物的低温热解*

赵根祥 陈邦杰

(中国科学院山西煤炭化学研究所)

摘 要

本文用傅里叶变换红外光谱法在位连续测定了丙烯腈 (AN)、二丙酮丙烯酰胺 (DAA) 和丙烯酸甲酯 (MA) 三元共聚物在不同气氛中低温热解时化学结构的变化。据光谱峰的变化规律,发现共聚物在空气中热解时脱氢和氧化主要在环化反应发生之后;在氧气中热解时脱氢和氧化主要发生在环化反应之前;在氮气中热解时仅有环化和脱氢反应。在比较各气氛中的成环序列长度时,在氮气中热解环序列在 275°C 以下稍短;275°C 以上稍长。共聚物羰基增加的相对含量与热解时间的平方根成正比。

含丙烯基共聚单体的聚丙烯腈共聚物是形成碳纤维重要的前驱体。为得到高质量的碳纤维,各国学者研究了前驱体及其低温阶段热解过程^[1-6]。并且还研究了聚丙烯腈热解初期的三个主要反应过程即脱氢、氧化、环化和低温热解的不同机理^[4,7-12]。

本工作是采用特制的变温样品池,在位连续性收集各种温度下的光谱图;研究了不同气氛和温度下 AN、DAA 和 MA 共聚物低温热解的变化和定量观察各反应基团的变化规律;探讨了热解反应的机理。

实 验 部 分

本文所用试样由本组合成。含 96% 的 AN、2% DAA 和 2% MA (克分子百分含量) 的共聚物,其粘均分子量为 $6.0-6.1 \times 10^4$ 。

共聚物薄膜是用 5% 的二甲基甲酰胺溶液均匀地涂在 NaCl 片上,经红外灯烘烤后,60°C 真空干燥制得。将附有聚合物薄膜的 NaCl 片放入特制可加热的吸收池内,并把吸收池移入光路中,以 6°C/分速度从室温升到 150°C,又以 3°C/分速度从 150—180°C,后以 1°C/分升温 180—290°C。

红外光谱的测量是在 DigiLAB FTS-15/C 傅里叶变换红外光谱仪上进行。实验采用单光束操作,其它条件为:分辨率 4 cm^{-1} , 10 次扫描。

* 1982年6月1日收到;参加本工作的还有黄涛同志。

结 果 与 讨 论

1. AN/DAA/MA 共聚物在不同气氛下热解时结构的变化

由图 1 可见,在氧气中热解共聚物时,温度升到 230°C, $\text{—C}\equiv\text{N}$ 基 (2243 cm^{-1}) 开始明显地减弱,在 1587 cm^{-1} 处出现了新的谱带 $\langle \text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{C} \rangle$ 。表明共聚物薄膜中的腈基已发生聚合^[15]。 1587 cm^{-1} 处吸收峰强度随温度升高而逐渐增加,表明有愈来愈多的(I)基变成 $\text{C}=\text{N}$ (II)基,环化逐渐增加。与 Grassie, N., 等人^[16]的观点一致。

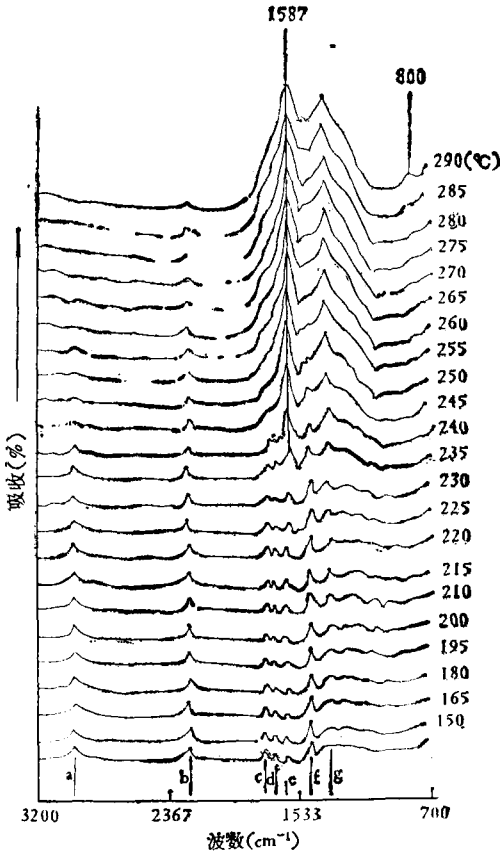


图 1 AN/DAA/MA 共聚物在氧气中随温度变化的红外光谱图 第一条光谱是室温试样

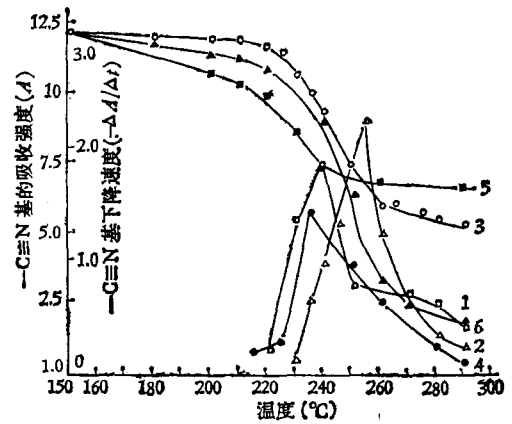


图 2 在不同气氛下热解共聚物时温度对 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 基吸收峰强度的影响

(1) 在 N_2 中 I 基的变化; (2) 在 N_2 中 I 基下降速度; (3) 在 O_2 中 I 基的变化; (4) 在 O_2 中 I 基下降速度; (5) 在空气中 I 基的变化; (6) 在空气中 I 基中下降速度。

表 1 共聚物试样红外谱峰归属^[13,14]

吸收峰位置 (cm^{-1})	归 属
1363	—CH_3 非平面摇摆振动
1448	$\rangle\text{CH}_2$ 剪式振动
1592	NH 弯曲振动
1674	$\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动
1730	$\text{—C}=\text{O}$ 伸缩振动
2243	$\text{—C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动
2937	$\rangle\text{CH}_2$ 不对称伸缩振动

由 230℃ 加热到 270℃ 时, >CH_2 (III) 基吸收峰有明显地下降, (I) 基吸收峰继续减弱。而 -C(=O)- 基和 >C=C-N=C< (IV) 基吸收峰增加。表明, 体系由链状向环状结构过渡, 并发生脱氢和氧化反应。

在空气中热解时, 光谱特征基团的变化规律与在氧气中相似 (谱图从略)。在空气中热解时, 氧化和环化反应速率较慢, 开始分解的温度比在氧气中约高 10℃。

共聚物在氮气中热解时, 其特征基团的变化趋势 (谱图从略) 与氧气的差别是在整个加热过程中, 羰基含量 (原分子链中的) 缓慢下降, 谱峰明显变化的温度和在氧气、空气中约高 30℃。

2. 各种特征基团吸收强度与热解温度的关系

从图 2 看出, 在空气中 200℃ (I) 基吸收峰强度开始下降, 240℃ 速度最大; 在氧气中 215℃ 开始下降, 230℃ 时达最高值; 在氮气中于 225℃ 开始下降, 255℃ 时下降最快。

由图 3 可知在氧气中羰基吸收峰强度从 180℃ 开始增加, 最快温度为 250℃; 在氮气下, 羰基吸收峰强度显著下降, 240℃ 时为最高。表明共聚物热解断链, 脱除 CO 和 CO₂^[27], 使羰基含量减少。

图 4 表明, 在空气中, 210℃ (IV) 基吸收峰强度增加, 280℃ 以后速度开始缓慢, 230℃ 最明显; 在氧气中热解时, (IV) 基吸收峰强度在 225℃ 迅速增加, 245℃ 增加最快; 在氮气中, (IV) 基吸收峰强度在 230℃ 时迅速增加, 255℃ 达到高峰。

从图 5 看出, 在空气中 800 cm⁻¹/2937 cm⁻¹ 的比值从 200℃ 时随热解温度的提高而增加, 250℃ 以后体系中脱氢反应起主导作用, 2243 cm⁻¹/2937 cm⁻¹ 的比值从 150℃ 开始随热解温度升高而下降, 250℃ 后上升, 说明在 250℃ 前发生环化反应, 以后主要是脱氢反应; 在氧气

中 800 cm⁻¹/2937 cm⁻¹ 的比值从 200℃ 时随加热温度升高上升, 表明脱氢反应, 而 2243 cm⁻¹/2937 cm⁻¹ 的比值在 270℃ 时下降, 以后又有上升的趋势, 表明环化反应发生在后期; 在氮气中, 800 cm⁻¹/2937 cm⁻¹ 的比值从 230℃ 迅速下降, 270℃ 又上升, 表明 270℃ 前期主要发生环化反应, 270℃ 后是脱氢反应。

从图 6 和图 7 看出, (I) 基 (2243 cm⁻¹ 吸收峰) 随热解温度升高而下降, 240℃ 时于

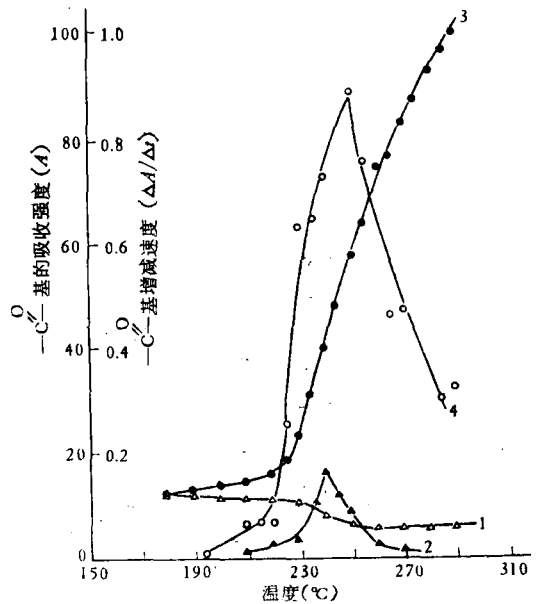


图 3 在氧气和氮气中热解共聚物时温度对羰基吸收峰的影响

- (1) 在 N₂ 中羰基的变化; (2) 在 N₂ 中羰基下降速度; (3) 在 O₂ 中羰基的变化; (4) 在 O₂ 中羰基下降速度。

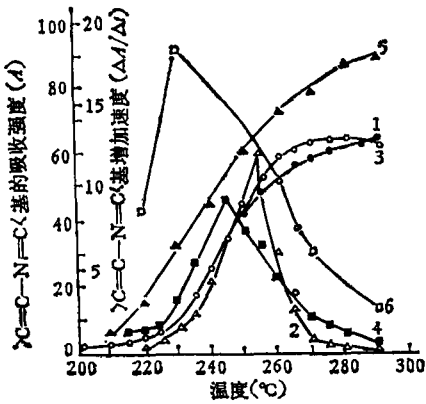


图 4 在不同气氛下热解共聚物温度对 $>C=C-N=C<$ 基吸收峰强度的影响

- (1) 在氮气中的变化；(2) 在氮气中增加速度；
- (3) 在氧气中的变化；(4) 在氧气中增加速度；
- (5) 在空气中的变化；(6) 在空气中增加速度。

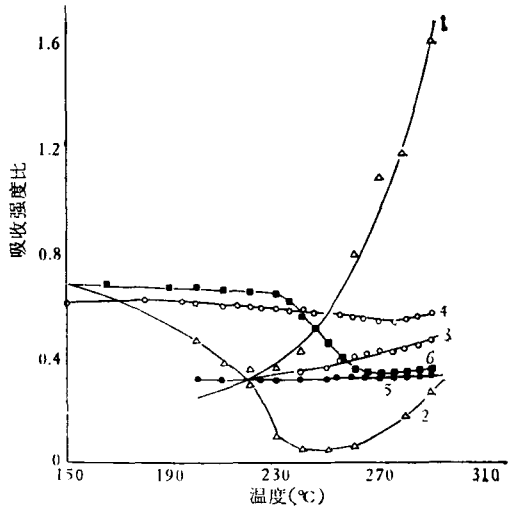


图 5 在不同气氛中热解共聚物温度对吸收强度之比 ($800\text{cm}^{-1}/2937\text{cm}^{-1}$ 和 $2243\text{cm}^{-1}/2937\text{cm}^{-1}$) 的影响

- (1) 在空气中 ($800\text{cm}^{-1}/2937\text{cm}^{-1}$)；(2) 在空气中 ($2243\text{cm}^{-1}/2937\text{cm}^{-1}$)；
- (3) 在氧气中 ($800\text{cm}^{-1}/2937\text{cm}^{-1}$)；(4) 在氧气中 ($2243\text{cm}^{-1}/2937\text{cm}^{-1}$)；
- (5) 在氮气中 ($800\text{cm}^{-1}/2937\text{cm}^{-1}$)；(6) 在氮气中 ($2243\text{cm}^{-1}/2937\text{cm}^{-1}$)。

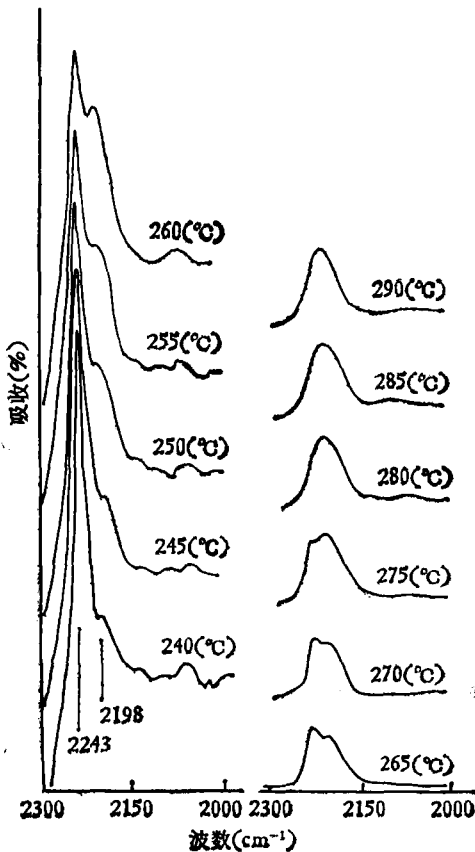


图 6 在氧气中热解共聚物时在 $2300-2150\text{cm}^{-1}$ 光谱区中特征吸收峰随热解温度的变化

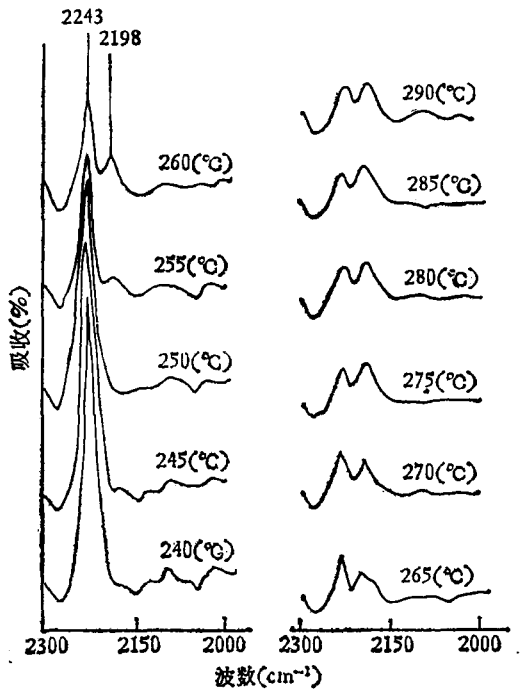
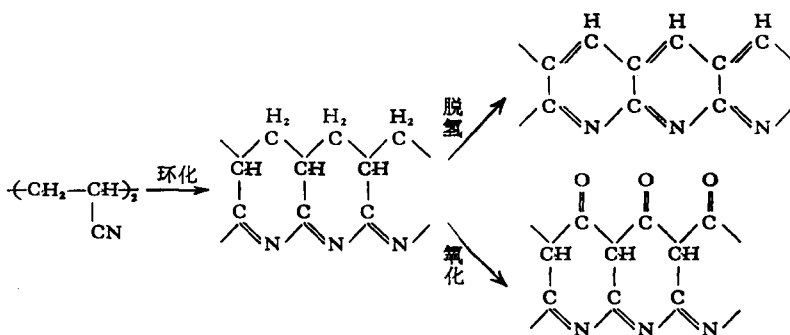


图 7 在氮气中热解共聚物时在 $2300-2150\text{cm}^{-1}$ 光谱区中特征吸收峰随热解温度的变化

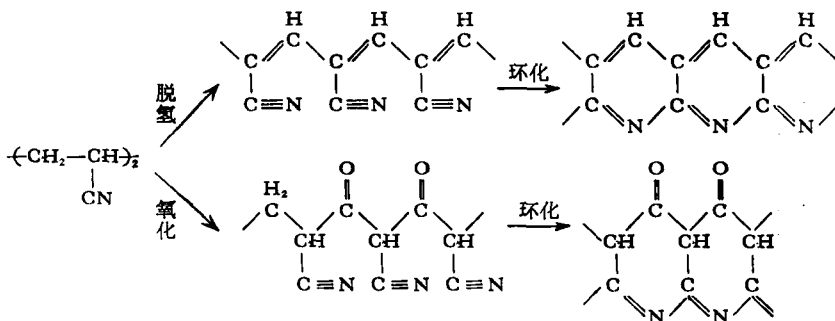
2198 cm^{-1} 处出现一个新吸收峰, 此峰随热解温度提高而逐渐加强. 在氧气中, 当温度升到 270 $^{\circ}\text{C}$ 时此峰与 (I) 基吸收峰的强度大致相等, 270 $^{\circ}\text{C}$ 后前者的吸收强度超过后者, 并重叠在一起; 在氮气中, 当温度升到 275 $^{\circ}\text{C}$ 时, 两峰强度接近相等, 275 $^{\circ}\text{C}$ 以后 2198 cm^{-1} 强度超过 (I) 基的强度. 290 $^{\circ}\text{C}$ 时, (I) 基吸收峰也未完全消失 (见图 7), 表明体系中产生了亚胺腈基结构, 证实共聚物在热解过程中产生了共轭腈基^[18].

综上所述, 可以推论: 在低温 300 $^{\circ}\text{C}$ 以下, 热解 AN/DAA/MA 三元共聚物时; 在空气条件下, 由线状的聚丙烯腈结构转化为梯型结构, 其主要反应次序为:

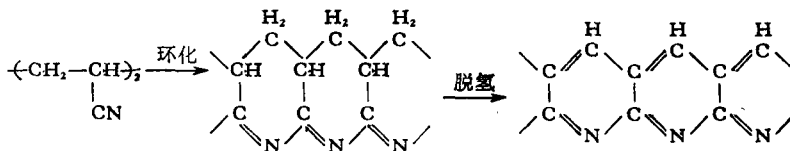
反应次序为:



在氧气条件下其主要反应次序为:



在氮气中其主要反应次序为:



3. 在不同气氛中热解温度对环序列长度的影响

图 6 和 7 可知, 在 2198 cm^{-1} 处肩峰, 归因同开始或末端环化腈基序列结构相连的未饱和和腈基有关. 把 2198 和 2243 cm^{-1} 的吸收峰强度之比作为环序列的平均长度^[4]. 将其比值与热解温度作图 (图 8), 发现在氧气中环序列长度随温度升高而直线递增, 275 $^{\circ}\text{C}$ 开始下降. 表明氧攻击聚合物产生长链序列的分裂, 引起在环序列方面的不连续性; 在氮

气中,随温度升高递增,285℃以后开始下降,表明240—275℃的环序列长度比在氧气中短,与 Manocha 等^[4]的结果不一致。275℃以后在氮气中的环序列长度比在氧气中短。符合 Manocha 等的观点。

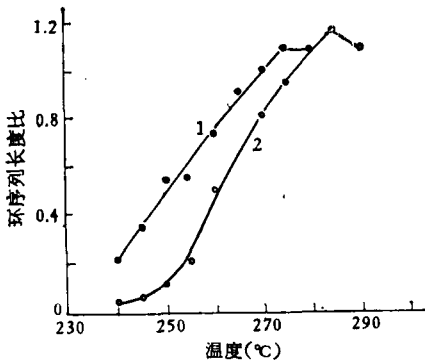


图8 在氧气和氮气中环序列长度与热解温度的关系
(1) 在 O₂ 中; (2) 在 N₂ 中。

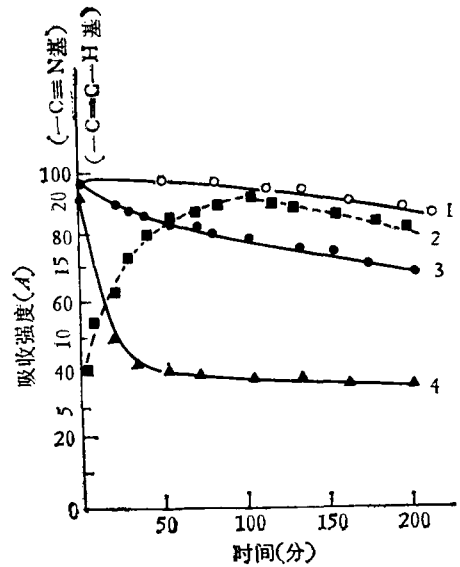


图9 在氧气中-C≡N基和 C=C-H 基的吸收峰强度与热解时间的关系
(1) 在 210℃ 下(-C≡N); (2) 在 270℃
(-C=C-); (3) 在 230℃ (-C≡N);
(4) 在 270℃(-C≡N)。

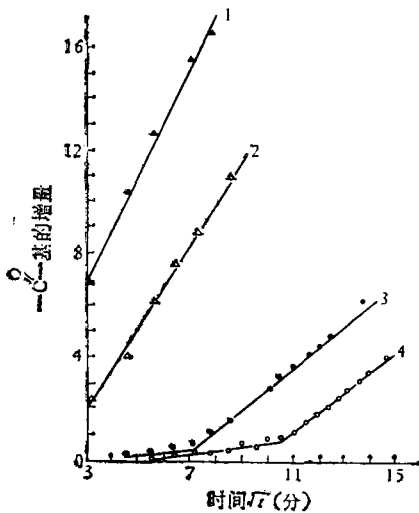


图10 热解时间的平方根与所增长的羰基含量的关系
(1) 在 270℃; (2) 在 250℃;
(3) 在 230℃; (4) 210℃。

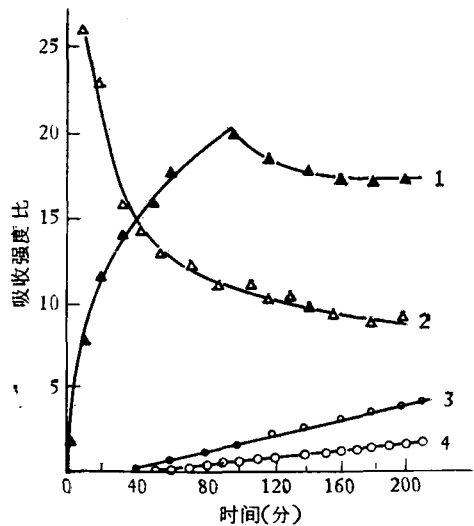


图12 不同温度热解时间与吸收强度比[1587 cm⁻¹/2937 cm⁻¹ (1, 3 和 4)和 1587 cm⁻¹/3195 cm⁻¹(2)] 的关系
1—270℃; 2—270℃;
3—230℃; 4—210℃。

4. AN/DAA/MA 共聚物氧气中恒温热解时结构的变化

在给定间隔时间收集样品的光谱,并以特定吸收峰的强度对热解时间作图(图9—

12). 由图 9 看出, 在氧作用下, 延长热解时间, $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基吸收峰在 210°C , 缓慢下降,

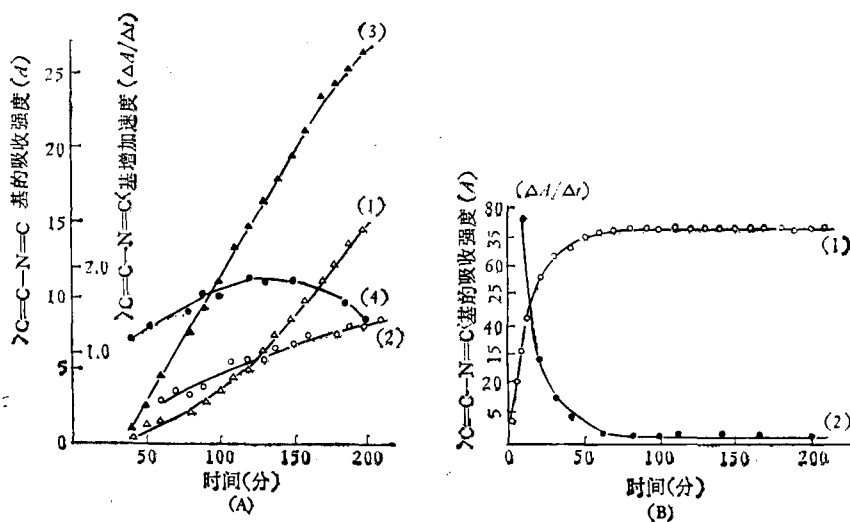


图 11 在氧气中热解共聚物时 >C=C-N=C< 基吸收强度在 $210, 230^\circ\text{C}$ (A) 和 270°C (B) 与时间的变化

A: (1) 210°C ; (2) 210°C ; (3) 230°C ; (4) 230°C . B: (1) 270°C ; (2) 270°C .

B: (1) 270°C >C=C-N=C< 基的变化; (2) 270°C >C=C-N=C< 基的增加.

230°C 较明显, 在 270°C 前 30 分钟急剧下降。 $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 基面外振动峰强度在最初阶段急剧上升, 100 分钟后平缓下降。从图 10 可知, 在不同恒温条件热解共聚物时, 羰基的相对增量与热解时间的平方根呈直线关系。温度升高, 氧化反应速度增大, 210°C 热解 110 分钟以后, 分子中的羰基增量随时间的延长而增加, 其速度为 110 分钟前的 5 倍。在 230°C 热解 50 分钟后其增加速度是前者的 5 倍。在 250 和 270°C 热解时的增加速度超过 210 和 230°C 的情况。由图 11 看出, 当在 210°C (图 A) 热解时, (IV) 基吸收峰强度增加速度随时间的延长而持续增大。在 270°C (图 11 A) 加热时, 强度急剧上升; 在 270°C (图 11 B) 也增大。图 12 可知, 在 210°C 的强度比 ($1587\text{ cm}^{-1}/2937\text{ cm}^{-1}$) 随加热时间增加缓慢, 230°C 增加较快, 270°C 迅速上升, 100 分钟后逐渐下降, 这表征出体系中环化和脱氢反应的程度。热解时间在 70 分钟前, 其吸收峰强度比 ($1587\text{ cm}^{-1}/3195\text{ cm}^{-1}$) 迅速下降, 70 分钟以后变得缓慢。因为 3195 cm^{-1} 吸收峰与大分子末端基团的存在 ($-\text{COOH}$ 或 $-\text{CONH}_2$ 基) 有关。所以, 在开始阶段其比值很高, 表明环化比降解更易发生。延长热解时间, 比值下降, 说明缩合降解反应起了主导作用。环序列长度随加热时间的延长而增加。当加热到 50 分钟时, 环序列长度达最大值, 继续延长加热时间对环序列长度影响不大, 氧有抑制腈基环化的作用^[19]。

应该指出的是 Fitzer 等^[9]的实验证明含 MA 的聚丙烯腈较纯聚丙烯腈的活化能低, 即共聚单体 MA 起了环化催化作用, 有利于共聚物稳定化作用。近年来, 又有人^[20]选用 DAA 为共聚组分, 它的引入使成丝的抗热和热拉伸性能优异, 可能对其石墨化结构的形成起作用。

参 考 文 献

- [1] Bahl, O. P. and Manocha, L. M., *Carbon*, 1975, 13, 297.
- [2] Naienal Research Development Corp. *Fr. Pat.* 1,430,803, 1966.
- [3] Fitzer, E. Fiedler, A. K. and Muller, D. J., *Chemie Ing. Tech.*, 1971, 16, 923.
- [4] Manocha, L. M. and Bahl, O. P., *Fibre Science and Technology*, 1980, 13, 199.
- [5] Coleman, M. M. and Sivy, G. T., *Carbon*, 1981, 19, 123.
- [6] Gill, R. M., et al., "Carbon Fibres in Composite Mafrials," London, 1972.
- [7] Watt, W. and Johnson, W., *Appl. Polym., Symp.*, 1969, 9, 215.
- [8] Grassie, N. and Meguchan, R., *Eur. Polym. J.*, 1971, 7, 1357.
- [9] Fitber, E. and Muller, D. J., *Carbon*, 1975, 13, 63.
- [10] Burlant, W. and Parsons, T. L., *Polym. Sci. J.*, 1956, 22, 249.
- [11] Miyanichi, K. J. Soc. Fibre Sci. & Tech., Japan, 1966, 22, 538.
- [12] Ferguson, J. and Mahapatro., B., *Fibre Science and Technology*, 1976, 9, 161.
- [13] Liang, C. Y. and Krimm, S. *J. Polym. Sci.*, 1956, 31, 513.
- [14] Varma, S. P. and Lal, B. B., *Carbon*, 1976, 14, 207.
- [15] Казаков, М. Е., Касаточкин, В. И., *Хим. Вогонна*, 1972, 4, 10.
- [16] Grassie, N. and Meguchan, R., *Eur. Polym. J.*, 1972, 8, 257.
- [17] Bromley, J., International Conference on Carbon Fibres. Their Composites and Application, London Paper 1971, 1, 1.
- [18] Coleman, M. M. and Petcavich, R. J., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1978, 16, 821.
- [19] Grassie, N. and Meguchan, R., *Eur. Polym. J.*, 1970, 6(9), 1277.
- [20] 日本特许公报, 昭, 48—42810, 1973.

致谢: 本工作曾得到侯树元同志的支持,李志敬等同志合成样品,在此表示感谢。

STUDY ON LOW TEMPERATURE PYROLYSIS OF AN/DAA/ MA COPOLYMERS USING ON-LINE IR METHOD

Zhao Genxiang and Chen Bangjie
(*Institute of Coal Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

By on-line infrared spectroscopic method, the changes of chemical constitution of acrylonitrile (AN)/diacetone acylamide (DAA)/methyl acrylate (MA) copolymers have been measured continuously during its low temperature pyrolysis under different atmospheres. From the results it was found that during the pyrolysis dehydrogenation and oxidation reactions proceeded mainly after cyclization reaction under atmospheric environment, but proceeded before cyclization in pure oxygen. In nitrogen atmosphere, only cyclization and dehydrogenation occurred. It was shown that the length of cycloforming sequence of copolymers pyrolyzed in nitrogen before 275°C was slightly shorter, and after 275°C was slightly longer than that in other atmosphere. Based on the variation of intensities of characteristic peaks with heating time, it is obvious that the increment of relative content of carbonyl group in the samples is proportional to the square root of pyrolytic time.