

新型吸附剂——球形碳化树脂的研究 IV*

何炳林 于燕生 宋福云 郭贤权 童明容

(南开大学化学系,天津)

摘 要

将粒径为 0.8—1.2mm 的大孔聚丙烯腈小球在氧气氛下热处理后,于高纯氮保护下,进行高温裂解,得到粒径为 0.40—0.63mm 的球形碳化吸附树脂。该树脂比表面为 $588\text{m}^2/\text{g}$,对肌酸酐、尿酸及维生素 B_{12} 的吸附量可达 98% 以上。碳化聚丙烯腈(下称碳化球)收率为 20%。降低裂解温度或未经活化处理,碳化球收率可达 50%,对尿酸及维生素 B_{12} 仍有优异的吸附性能,但对肌酸酐的吸附率很低。

自从进藤用聚丙烯腈原丝碳化制成碳纤维以来^[1],对碳纤维的研究很多,但以碳化聚丙烯腈小球制备球形碳化树脂的研究较少。曾有文献提及聚丙烯腈碳化后,可以得到碳化吸附树脂^[2],也有将高交联聚丙烯腈(交联度 53%)进行碳化,制备出色谱吸附剂的报道^[3],本工作是合成低交联大孔聚丙烯腈小球(简称白球),碳化后制备出球形碳化树脂。研究了该树脂的物理性质及其对肌酸酐、尿酸和维生素 B_{12} 的吸附性能。

1. 球形碳化树脂的制备

以丙烯腈为单体,加入适量的二乙烯基苯(含量 49.2%)及 60% 的甲苯(单体 40%),在 65°C 下进行悬浮聚合,得到交联度 10%、甲苯含量 10wt%、粒径 0.8—1.2mm 的球形大孔聚丙烯腈树脂。将该白球在氧气氛热处理,高纯氮保护下进行高温裂解,得到粒径为 0.4—0.63mm 的球形碳化吸附树脂。

2. 碳化产品的物理性质

(1) 比表面 实验表明在某些裂解条件下,所得碳化球对氢气、氩气等气体具有一定的吸附作用,因此用色谱法测定比表面,难以计算出正确的数值。本实验采用简易 BET

表 1 球形碳化树脂的比表面

碳球	比表面 (m^2/g)	裂解温度 ($^\circ\text{C}$)						
		350	450	550	650	750	850	950
活化前		9.63	7.52	10.40	10.41	11.35	9.57	86.75
活化后				7.14	62.90	538.95	457.94	588.42

* 1983 年 1 月 28 日收到。

法测定比表面(见表 1),误差为± 1%.

(2) 密度与孔隙率 随裂解温度的提高,碳化球骨架的物理及化学的结构变化造成骨架密度和表观密度的变化.由图 1 可知,活化前的碳化球裂解温度在 850℃ 以下时,骨架密度变化比较平缓,在 950℃ 时,由于碳化球内相邻分子间以 N₂ 方式脱除了骨架上的氮^[4],骨架密度下降较甚.分子间脱氮,促使骨架交联结构进一步发展,与表 1 中 950℃ 时,碳化球比表面有较大幅度提高是一致的.图 1 中还可看出,碳化球活化后骨架密度及表观密度随裂解温度的变化而变化.在 750℃ 以上就可以有效地进行活化,与表 1 中 750℃ 以上进行裂解、活化才能使碳化球比表面有几十倍的增长,得到高比表面碳化球的结果一致.

在活化过程中,氧以醚键方式进入碳化球骨架结构^[5],因此 950℃ 裂解所得碳化球经活化处理后,骨架密度比活化前增大较多.孔隙率随裂解温度的变化如图 2 所示.

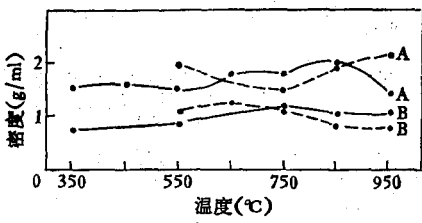


图 1 碳化球骨架密度(A)及表观密度(B)与裂解温度的关系
——活化前; ----活化后

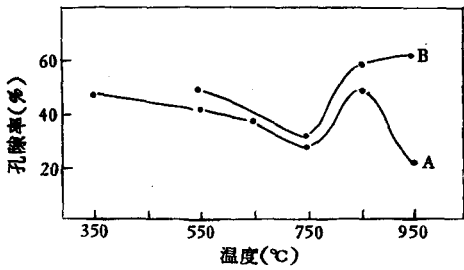


图 2 碳化球孔隙率随裂解温度的变化
A 活化前; B 活化后

(3) 碳化球收率 表 2 为碳化球收率随温度的变化而变化.碳化球收率按下式计算.裂解前的白球含甲苯 10wt %

$$\text{收率}(\%) = [0.40\text{mm 以上碳化球产品重}(\text{g}) / \text{裂解前白球重}(\text{g})] \times 100$$

表 2 碳化球收率

碳化球	裂解温度 收率(%) (°C)	350	450	550	650	750	850	950
活化前		72	57	54	53	52	45	33
活化后				59	50	38	24	20

3. 球型碳化树脂的吸附性能

碳化含甲苯 10% 的低交联聚丙烯腈小球,与碳化苯乙烯-二乙烯苯共聚物小球或偏二氯乙烯小球一样,可得到高比表面、具有良好吸附性能的碳化球^[6,7].图 3 为活化前后的碳化球对肌酸酐、尿酸和维生素 B₁₂ 的吸附性能与裂解温度的关系.

实验表明,若碳化树脂具有 500m²/g 的比表面,而且有一定数量 170Å 以上的大孔,该碳化树脂应对肌酸酐和尿酸具有优异的吸附性能^[6].此外,碳化球表面的化学结构对吸附性能的影响也很大^[7].用压汞法测定本实验所得碳化球孔径分布,可知在 350—950℃

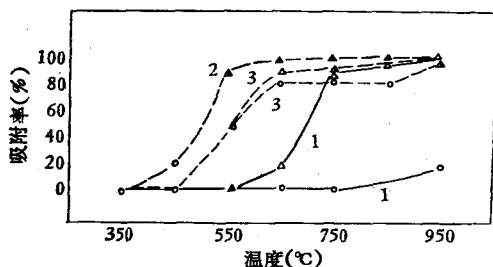


图3 碳化球对肌酸酐、尿酸及维生素 B_{12} 的吸附率与裂解温度的关系

吸附条件: 肌酸酐、尿酸原液浓度 $20\text{mg}/100\text{mol}$, 维生素 B_{12} 为 $50\mu\text{g}/\text{ml}$;

碳化球用量 1g , 吸附原液 20ml , $37\pm 1^\circ\text{C}$, 振荡 2 小时; 肌酸酐、尿酸吸附率用紫外分光光度法测定, 维生素 B_{12} 用可见光度法测定;

1 肌酸酐; 2 尿酸; 3 维生素 B_{12}

○活化前 △活化后

裂解所得碳化球样品中, $36\text{\AA}$ 以上的孔径分布相似, 活化过程对 $36\text{\AA}$ 以上孔径分布改变很小。这些碳化球的孔径分布范围在 $800\text{--}4000\text{\AA}$, 集中分布的区域在 $1200\text{--}2000\text{\AA}$ 。这些孔可以足够地提供肌酸酐、尿酸和维生素 B_{12} 顺利地进入碳球内部。在上述前提下, 观察碳化球吸附性能与微孔数量的关系。微孔数量反映在比表面数值上, 比表面数值越大, 微孔越丰富。

碳化球的吸附率与比表面数值比较 (见图 3 及表 1)。可以看出, 本文中碳化球对肌酸酐的吸附率, 取决于碳化球比表面。 750°C 以上活化后的碳化球比表面可达 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 左右, 对肌酸酐的吸附率可达 98% 以上。但对于尿酸及维生素 B_{12} 的吸附, 无论碳化球的比表面, 还是活化处理与否, 只要裂解温度超过 650°C , 碳化球即具有良好的吸附性能。这很可能是本文所得碳化球的表面化学结构对尿酸及维生素 B_{12} 分子有较大的亲和力。

若将本实验的低交联聚丙烯腈小球中所含的 10% 甲苯提取干净后, 再于 $350\text{--}950^\circ\text{C}$ 下进行裂解, 所得碳化球对肌酸酐、尿酸及维生素 B_{12} 的吸附性能如图 4 所示。将图 3 与图 4 比较, 可知裂解原料中若含 10% 甲苯, 那么在裂解和蒸发甲苯过程中, 将一些堵住毛细孔的物质一并带出, 使碳化球表面形成有利于对尿酸及维生素 B_{12} 吸附的结构。从而使未经活化的低比表面碳化球对尿酸及维生素 B_{12} 的吸附率接近活化后高比表面碳化球。

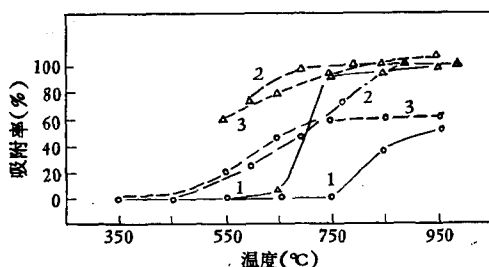


图4 碳化球(提净甲苯)对肌酸酐、尿酸及维生素 B_{12} 的吸附率与裂解温度的关系

条件同图 3

4. 裂解过程中的化学反应

低交联聚丙烯腈小球若隔绝空气裂解, 在 300°C 时发生熔化现象, 而得不到球形碳化

树脂。在氧气氛中处理裂解原料后,再升至高温裂解,可以得到较大粒径的球形碳化树脂。这可能是氧气的存在,使分子间发生交联。聚丙烯腈在 100—300℃ 发生环化反应,形成稳定的梯形结构,氧气的存在可促进这些环脱氢反应^[8-10]。将低交联聚丙烯腈在空气存在下进行差热分析如图 5 所示。

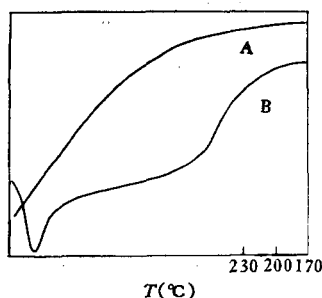


图 5 低交联聚丙烯腈差热失重谱图
A 失重曲线; B 差热曲线

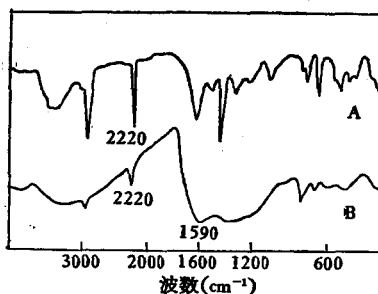


图 6 裂解原料及氧气氛中热处理后
中间产物的红外光谱
A 裂解原料; B 中间产物

由图 5 可知,在 170—200℃ 有放热反应发生,但体系几乎不失重。在 230℃ 时,体系发生少量失重现象,放热量突然增大。若将氧气通入裂解体系中,当升至 230℃ 时,可以观察到有水生成,同时氧气被消耗。将低交联聚丙烯腈裂解原料在 230℃ 左右氧化处理,得到淡黄色中间产物,它的机械强度很大。将它及裂解原料进行红外光谱分析(图 6),发现中间产物的腈基吸收峰(2220cm^{-1})大大减弱,出现 $\text{C}=\text{N}$ 基团的吸收峰(1590cm^{-1})^[4]。将该中间产物粉碎,在 40% 的 NaOH 水溶液中煮 20 小时,酸化后测定产物的羧基含量为 0.07—0.08 meq/g 产物。可见中间产物内腈基含量是很少的。本文中低交联聚丙烯腈的理论含氮量为 21%,实测值为 18%,在氧气氛中热处理后,所得中间产物的氮含量分析值为 15%。以上的现象和结果说明,氧气氛中热处理后,由于低交联聚丙烯腈裂解原料发生了化学反应,形成了梯形结构的产物,提高了裂解物的耐热性,减小了高温裂解中骨架收缩的程度,可以得到大粒径的球形碳化树脂。

将经过氧气氛中热处理的中间产物进行裂解,在 350℃ 时,可以观察到大量白色烟雾生成,经分析是氨。这些现象说明,裂解原料经过氧气氛热处理后,仅部分腈基发生了形成梯形结构的重排反应,未重排的腈基在 350℃ 以下分解生成氨。

参 考 文 献

- [1] Fitgen, E., 访华报告,(成晓旭整理),合成纤维,1980, 6, 30.
- [2] Murakami, Yoshiaki; Shirane, Hiromi, Japan. Kokai, 1978 48, 989.
- [3] Nishikaji, Takashi; Umeyawa, Yoshio; Ito, Tsuyoshi, Japan. Kokai, 1975 116, 392.
- [4] 额田 健吉,小堀 清臣,高分子,1974, 23, 445.
- [5] 何炳林,于燕生,钱庭宝,王补森,高分子通讯,1982, 5, 338.
- [6] 何炳林,王补森,于燕生,宗建超,郭贤权,史作清,裴光文,钱庭宝,李春荣,宋福云,高分子通讯,1982,(4),271.
- [7] 何炳林等,待发表.
- [8] 张树柯,叶黎俊,储怡红,合成纤维,1980, 2, 19.

- [9] Gump, Klaus, H.; Suety, Dagobert, E.; *U. S. Pat.*, **1972**, 3, 647, 770.
[10] 大谷 衫郎, 石油学会誌, **1975**, 18, 796.
[11] Watl, W., *Nature, Physical Science*, **1972**, 10, 236.
[12] Bromley, J., *Plast. Polym. Conf. Suppl.*, **1971**, 5, 3.

INVESTIGATION OF A NEW TYPE OF ADSORBENT— SPHERICAL CARBONACEOUS ADSORBENT (IV)

HE Binglin, YU Yansheng, SON Fuyun,
GUO Xianquan and TONG Mingrong
(*Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin*)

ABSTRACT

Beads of acrylonitrile polymer of low crosslinking were first heated in the presence of oxygen and then pyrolyzed under nitrogen atmosphere in a cracking furnace. The spherical carbonaceous adsorbent thus obtained had a diameter of 0.4—0.6 mm. The physical properties of the carbonaceous beads were measured. The surface area of the beads is near 600 m²/g and the distribution of pore diameters is 800—40,000 Å. The adsorption of the creatinine, uric acid, or vitamin B₁₂ is all over 98%.

As the pyrolysis temperature for adsorbents was over 650°C, the spherical carbonaceous adsorbents, whether activated or inactivated, had good adsorption for creatinine and uric acid.