

在线红外光谱法研究丙烯腈聚合物 高温热解的气态产物*

赵根祥 陈邦杰

(中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原)

摘 要

本文介绍了用傅里叶变换红外光谱法在线连续测定了三种丙烯腈聚合物在氮气气氛中高温(300—960℃)热解试验的研究结果。据光谱峰的变化规律和有关分析数据,发现大分子中的氮主要是以 NH_3 和 HCN 的形式逸放出,提出了在热裂解丙烯腈聚合物过程中形成无定形碳素组元,且相互交联而成共轭碳的网状结构。文中还就三种试样热解情况作了对比研究。结果表明,在热解过程中大分子进行缩合,所生成的主要挥发性产物组成有 HCN 、 NH_3 、 CH_4 、 C_2H_2 和腈类等。而共聚物还伴随着生成 CO 和 CO_2 。

众所周知,把丙烯腈聚合物加热时,易起闭环反应,变成碳纤维。为了得到优质碳纤维,各国学者用不同的方法间断性地考察了其热解过程^[1-7]。

我们已报道在位红外光谱法研究丙烯腈/二丙酮丙烯酰胺/丙烯酸甲酯三元共聚物低温(300℃以下)热解固态产物的结构变化规律^[10]。本文则以三种不同丙烯腈聚合物作为研究对象,用红外光谱在线考察气态产物组成的变化规律,探讨聚丙烯腈在高温热解期间分子结构的转变过程。

实 验 部 分

所选用的三个试样为:由本组合成的纯聚丙烯腈和含 91% 的丙烯腈 (AN)、6% 的二丙酮丙烯酰胺 (DAA)、3% 的丙烯酸甲酯 (MA) 的三元共聚物以及吉林化工研究院提供的含 98.5% 的 AN、1.5% 的 IA (衣康酸) 的二元共聚物。以上均为重量百分数。

实验装置流程示于图 1。将一定量的样品放在石英小舟中,把石英小舟移入自制的裂解炉中,以 6℃/min 的速度从室温升到 300℃,以 10℃/min 升到 960℃。在热解过程中,气态产物通过光管(温度为 150℃),连续收集气态混合物的光谱。整个过程是在氮气气氛中进行的。

红外光谱图用 Diiylab FTS-15C 型傅里叶变换光谱仪测定。光谱实验条件为:分辨率 8cm^{-1} ; 10 次扫描累加;采用单光束操作。即先测空白装置中纯氮气,作参比光谱,

* 参加实验工作的还有韩京萍同志;本刊于 1984 年 7 月 19 日收到。

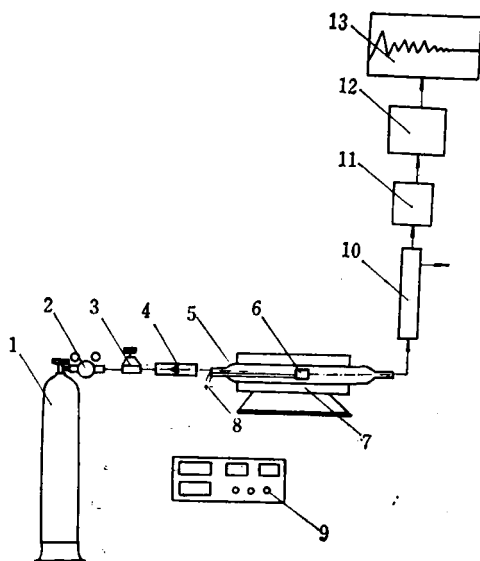


图 1 实验装置流程示意图

- 1) 高压气瓶; 2) 减压阀; 3) 精密调节阀; 4) 流量计; 5) 石英管; 6) 样品舟;
7) 热裂炉; 8) 热电偶; 9) 可控硅温度控制器; 10) 光管; 11) 探测器; 12) 数
据处理系统; 13) 绘图仪

然后, 把样品移入装置中测生成的气态产物和氮气混合物的光谱。利用仪器的数据处理系统对比两光谱, 得到气态产物的吸光度光谱。

结果与讨论

1. 丙烯腈聚合物在 300—960℃ 热解时所生成气态产物的变化规律

由图 2 可见, 纯聚丙烯腈(I)在氮气中热解时, 在 3337 、 3279 和 713cm^{-1} 波数处氰化氢 (HCN) 的特征谱带吸收开始随热解温度的升高而减弱, 到 530°C 时, 其吸收达最低值。当继续加热时, 此谱带的吸收却随温度升高而缓慢地增加。到 880°C 时, 其吸收又渐渐地减弱。AN/IA 二元共聚物 (II) 和 AN/DAA/MA 三元共聚物 (III) 在本实验条件下热解时 (图略), HCN 特征吸收谱带的变化大致与 (I) 相类似, 只是 HCN 脱出最低峰温不同。在 620°C 时 HCN (II 和 III) 的吸收峰变得最小。

在 964 和 929cm^{-1} 波数处氨 (NH_3) 的特征吸收谱带的变化最初是随温度的升高而加强。当温度升至 350°C 时, 其吸收最大。继续升温此峰的吸收迅速减弱。 700°C 以后从谱图上基本上看不出 NH_3 的吸收谱带。而 (II) 的 NH_3 吸收峰在 695°C 时基本上看不出。 (III) 却在 695°C 时其吸收谱带变得最小, 855°C 时又变得明显。

在 3012 和 1303cm^{-1} 处甲烷 (CH_4) 的特征吸收谱带随温度升高而加强。 435°C 时其吸收最大、继续升温, 此谱带的吸收迅速下降, 695°C 以上其吸收基本看不见。而 (II) 的 CH_4 特征谱带在 475°C 时吸收最大, 620°C 时吸收峰消失。 (III) 的此特征峰吸收与 HCN 大体相似, 只是在 680°C 时其峰的吸收处于最弱。

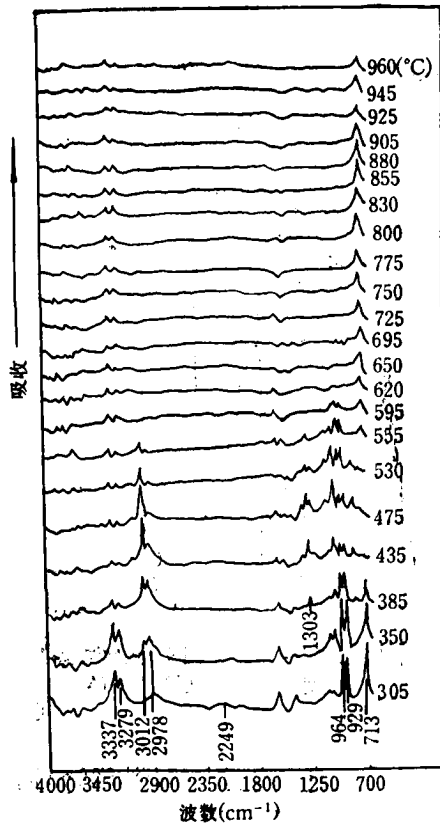


图2 纯聚丙烯腈随热解温度(300—960°C)变化的红外光谱图

在 2978cm^{-1} 处所出现的饱和烃(如 CH_3-CH_2-)吸收谱带是随加热温度的升高而下降, 555°C 以上基本消失。而(II)和(III)在此处所出现的吸收则是在 475°C 以上处于减弱的趋势。当然,此吸收也可能有烷基腈中的烷基的贡献。

在 2249cm^{-1} 处,能看到 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基的吸收随温度的升高缓慢下降的现象,表明有少量烷基腈析出。

应该指出,在共聚物 II 和 III 的光谱中看出, 2357cm^{-1} 处出现二氧化碳 (CO_2) 的特征吸收谱带。在 2179 和 2114cm^{-1} 处所出现的一氧化碳 (CO) 的吸收峰(图3)是随热解温度的升高而增强。当温度达 435°C 时,吸收峰又开始减弱, 700°C 以上吸收峰加强。III 的 CO 吸收峰在 600°C 以下变化趋势同 II 一样,但其后便处于加强状态, 900°C 以上处于减弱状态(图略)。图中所给出的这些有规律的信息,在一般间断性红外光谱测定中是难以得到的。这些现象预示出丙烯腈共聚物在热裂解反应过程中分子内部发生缩合断链,含氧基以 CO_2 和 CO 的形式析出。

2. 热解温度对各气态产物吸收强度的影响

在 $300-960^\circ\text{C}$ 热解温间,三种试样中所析出的 HCN 与热解温度的关系(图4),表明:(1)的 HCN 吸收峰强度在 435°C 以下是随温度升高而增加,以上便迅速下降, 620°C

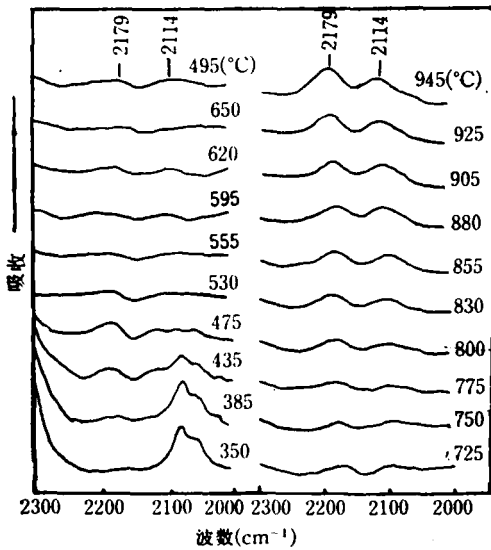


图 3 在氮气中热解 AN/IA 共聚物时在 2300—2000 cm^{-1} 光谱区中特征吸收峰随热解温度的变化

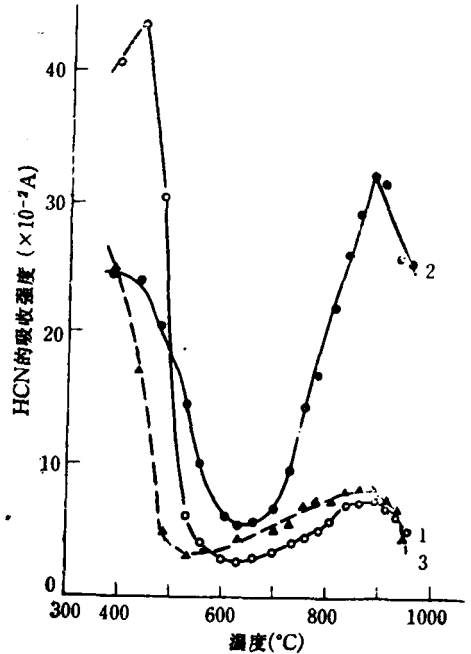
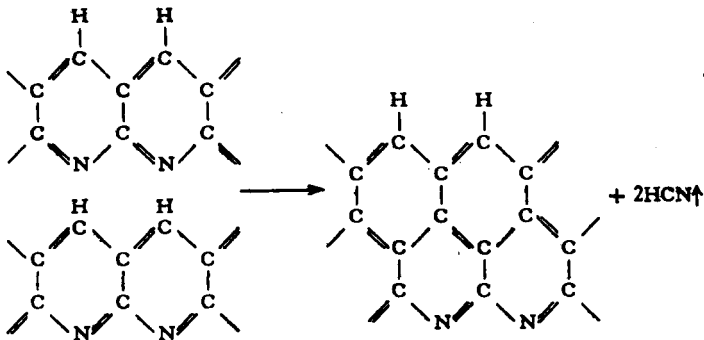


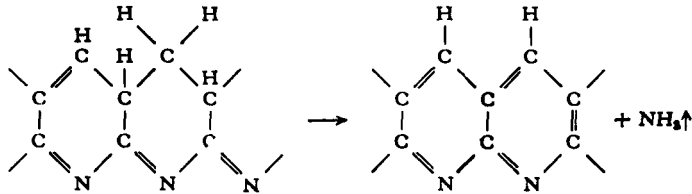
图 4 热解温度对所析出的 HCN 吸收强度的影响
(1) AN/IA 共聚物; (2) AN/DAA/MA 共聚物; (3) 纯聚丙烯腈

时最低,然后其析出量又慢慢地随温度升高而增加,到 880 $^{\circ}\text{C}$ 时出现高峰,以后又降下来。(2) 的 HCN 吸收峰变化规律与(1)相似,只是两个高峰的析出量不同,第一个高峰析出量(1)大于(2),而第二个高峰析出量是(2)大于(1)。至于(3)的 HCN 吸收峰强度在 530 $^{\circ}\text{C}$ 时其值为最低。随温度升高所析出量的变化趋势更接近于(1)。这些析出量的变化表明在 500 $^{\circ}\text{C}$ 以下,大分子中未闭环成梯型结构,部分受热断链而成 HCN 脱出的情况。而 880 $^{\circ}\text{C}$ 所出现的第二个 HCN 析出量最大是由于分子内部的消除作用而造成的^[5]。由此,我们便可推出生成共轭碳的网状结构模型。



从图 5 可知,在丙烯腈聚合物热解期间,大分子中的氮一部分还以 NH_3 的形式而析出。其 NH_3 析出量的变化规律为:(1)随处理温度的升高迅速下降,600 $^{\circ}\text{C}$ 以上,速度缓慢下来;(2)在 435 $^{\circ}\text{C}$ 时,其 NH_3 的析出量呈现出第一个高峰,695 $^{\circ}\text{C}$ 时析出最少,当温度

到 855°C 时其析出量又出现一个高峰, 不过此时大大少于 435°C 的析出量。而 (3) 在 350°C 时其 NH_3 的析出量出现了一个高峰, 随温度的升高其析出量的变化与 (1) 基本相同。这些实验结果表明, 因聚合物的种类不同, 在热解时所生成 NH_3 的变化规律有所差别。而导致 NH_3 的形成, 则是聚合物链中非梯形结构键破坏和所形成的梯型聚合物末端环的芳构化。因此, 在热解丙烯腈聚合物时释放出 NH_3 的反应推测为:



以上讨论了丙烯腈聚合物在热解时, 大分子中的氮一部分转变成 HCN 和 NH_3 的小分子所释放的情况。当然, 在此热解期间也不排除大分子中的一部分氮是以 N_2 的方式析出^[7]。这些丙烯腈聚合物在热解时其氮的转变形式与 Bromley^[3] 和 Казakov^[4] 等人的分析结果相一致。

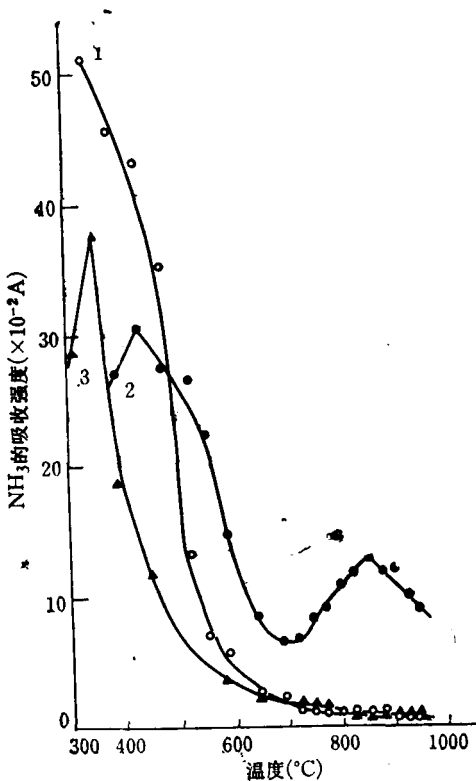


图 5 热解温度对所析出的 NH_3 吸收峰强度的影响
(1) AN/IA 共聚物; (2) AN/DAA/MA 共聚物;
(3) 纯聚丙烯腈

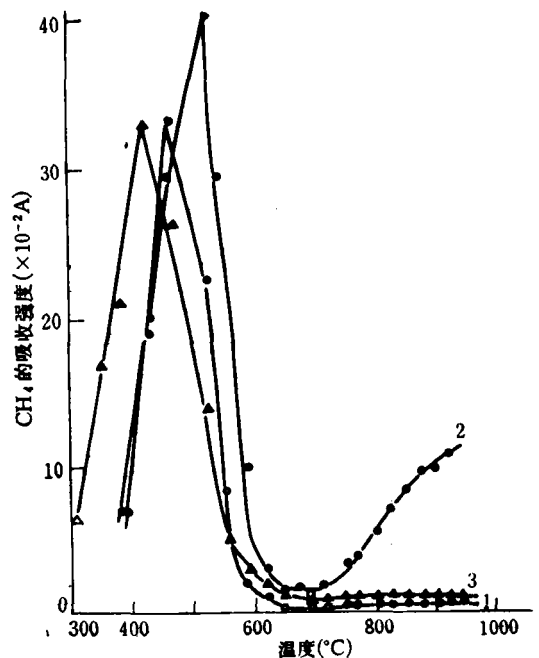


图 6 热解温度对 CH_4 吸收峰强度的影响
(1) AN/IA; (2) AN/DAA/MA;
(3) 纯聚丙烯腈

从图 6 看出, 甲烷的析出量随热解温度的升高呈直线上升, 当加热到 435、475 和 535℃ 时其(3)、(1)和(2)的吸收峰强度分别达到最高值。继续加热其析出量迅速下降, 当温度升到 695℃ 以上, (1)和(3)的甲烷析出量基本平稳下来。而(2)则随温度升高析出量增加。

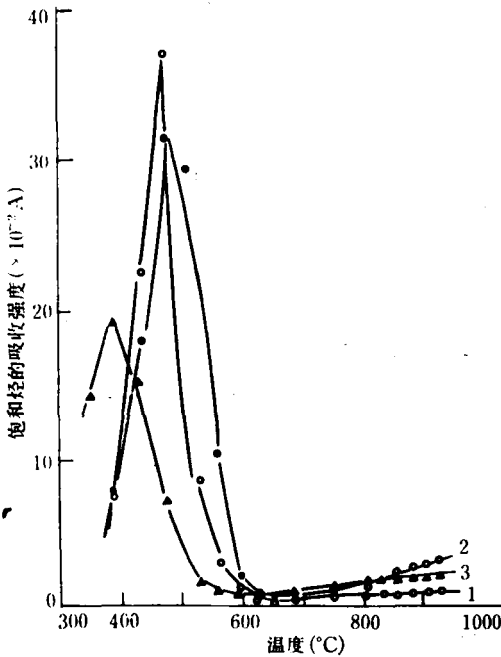


图 7 热解温度对饱和烃吸收峰强度的影响
(1) AN/IA; (2) AN/DAA/MA; (3) 纯聚丙烯腈

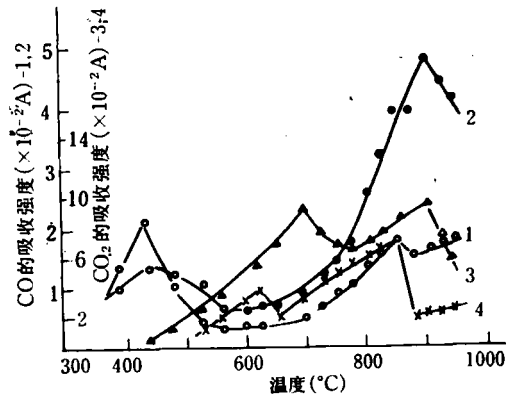


图 8 热解温度对 CO 和 CO₂ 吸收峰强度的影响
(1)、(4)——AN/IA; (2)、(3)——AN/DAA/MA

从图 7 可知, 饱和烃的析出量是随加热温度的提高而增加, 纯聚合物(3)和共聚物(2)、(1)的吸收强度在 385 和 475℃ 时分别达到最大值。继续升高温度其析出量均迅速下降。620℃ 以上其析出量又略有上升。

从图 8 可知, 在氮气气氛下热解 AN/IA 和 AN/DAA/MA 共聚物时, 所生成的 CO 和 CO₂ 的析出规律为: 对 CO₂ 来说, (4) 在 620 和 855℃ 时出现了两个析出高峰。两者相比, (4) 比(1)的析出量要少, 这表明由 AN/IA 共聚物所形成的缩聚大分子中的氧含量不及 AN/DAA/MA 共聚物。对 CO 而言, 在 435℃ 时(1)比(2)的析出量高, 而到 905℃ 时, 后者又大大地超过前者(855℃)。这反映出, 聚丙烯腈共聚物在热转变过程中所形成的热稳定性极高的含氧稠环芳烃在高温下断链, 氧以自由基的形式与碳结合, 形成一定量的 CO 和 CO₂ 而逸出。

综上所述, 尽管三种丙烯腈聚合物在碳化热解过程中不是直接转化成元素, 而是经过若干化学反应使聚合体中腈基相互交联, 产生共轭反应。所形成的由碳和氮原子组成的六元环进一步发生脱氢反应, 产生芳环结构, 再经高温热解而生成上述小分子被逸出。同时, 一次分解残留物进一步缩聚, 再经过稠环芳构化而缩合成大面积多环芳烃的富碳贫氢的大分子。这类固态物质, 在反应的深入阶段部分地进入再缩聚反应而成一定数量的碳

化产物。但是, 这三种试样所表现出碳化过程中热解行为是有明显差异的。特别是含二丙酮丙烯酰胺组分的共聚物所表现出的热解气态产物的特征对研制高性能碳纤维, 为制定最佳成碳工艺条件具有一定的参考价值。

致谢: 侯树元副研究员对本文给予有益的讨论, 吉林化工研究院和李志敬等同志提供了本工作所需的样品, 特此致谢

参 考 文 献

- [1] Houtz, R., *J. Textile Res.*, 1950, 20, 786.
- [2] Grassie, N. and Hay, J. N., *J. Polym. Sci.*, 1962, 56, 189.
- [3] Bromley, J., *Carbon Fibers: Their Composites and Application*, London, Paper, 1971, 1, 1.
- [4] Казаков, Е. И., Косломарова, М. А., Смуткина, З. С., Казаков, М. Е., Карпова, Н. Ф., Касаточкин, В. И., *Хим. Волокна*, 1972, 6, 27.
- [5] Watt, W., Johnson, D. J. and Miss Parker, E., *International Conference On Carbon Fibres, Their Place In Modern Technology*, London, February, 1974, 1, 1.
- [6] Coleman, M. M. and Petcavich, P. C., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1978, 16, 821.
- [7] 进藤昭男, 日本复合材料学会誌, 1982, 8, 3, 79.
- [8] Coleman, M. M., Painter, P. C., Snyder, R. W. and Gordon, B., *Carbon*, 1983, 21(3), 255.
- [9] Ritsuko Nakamura, Hirohiso Yoshida and Mitsuhiko Hida, *纤维学会誌*, 1983, 39(10) 415.
- [10] 赵根祥、陈邦杰, 高分子通讯, 1984, (1), 45.

STUDY ON THE GASEOUS PRODUCTS OF HIGH TEMPERATURE PYROLYSIS OF ACRYLONITRILE POLYMERS BY ON-LINE FTIR METHOD

ZHAO Genxiang and CHEN Bangjie

(*Institute of Coal Chemistry, Academia Sinica, Taiyuan*)

ABSTRACT

In this paper the experimental results measured continuously on the gaseous products of high temperature pyrolysis (300°C to 960°C) of acrylonitrile polymers were described under given nitrogen atmosphere by on-line Fourier Transform Infrared Spectroscopic method (FTIR). From the variations of intensity of characteristic peaks it was found that the nitrogen of macromolecules evolved were mainly in the form of hydrogen cyanide and ammonia. During the pyrolysis amorphous carbonaceous element was formed, and crosslinked to form a network structure. Three samples were used for comparison. The experimental results show that the gaseous products of volatile small molecules were HCN, NH₃, CH₄, C₂H₆ and cyanide, CO and CO₂ were formed when copolymer of PAN were thermally pyrolyzed.