

文章编号: 1007-8827(2004)01-0049-04

聚醚砜酮薄膜在炭化过程中化学结构的变化

朱桂茹¹, 王同华¹, 张守海², 宋成文¹, 蹇锡高², 蔡天锡¹

(1. 大连理工大学 化工学院材料化工系, 辽宁 大连 116012;

2. 大连理工大学 化工学院高分子材料化工系, 辽宁 大连 116012)

摘 要: 用傅里叶变换红外光谱法研究了聚醚砜酮薄膜试样在氩气氛中, 室温至 950 °C 热解过程中固体残留物的内部结构的转变。根据谱带的变化规律, 提出了试样在热解炭化时会沿着二氮杂萘环的 N-N 键断裂, 形成共轭腈基及异氰基的苯环化合物。异氰基化合物进一步二聚成二苯基碳化二亚胺, 后者又聚生成含氮杂环的多环芳烃。继续热解炭化会导致芳杂环的合并和脱除 HCN 等气态小分子, 生成连续巨大的含氮杂芳环多环化合物。再经稠环芳构化最终得到具有芳环层面结构的大分子固态残留物。

关键词: 聚醚砜酮薄膜; 炭化; 化学结构; 傅里叶变换红外光谱

中图分类号: TB 383

文献标识码: A

1 前言

膜分离作为一项新兴的高效、节能分离技术, 被认为是解决当代人类面临的能源、资源和环境等重大问题的有用技术, 已在许多工业领域得到了广泛的应用^[1]。目前对膜的研究主要在膜材料和气体分离机理的理论研究两方面进行^[2,3]。因此, 研究具有高度化学稳定性、热稳定性的新型聚合物膜材料, 突破渗透性和选择性的上限关系, 已成为气体膜分离领域研究的热点之一。含二氮杂萘酮结构的聚醚砜酮(PPEsk), 是由大连理工大学化工学院高分子材料系根据该系的专利^[4,5]制得的产品。其玻璃化温度为 253 °C ~ 305 °C, 是目前耐热等级较高的可溶性聚醚砜酮树脂。PPEsk 的机械强度高, 耐溶剂性和成膜性均好, 具有良好的综合性能, 特别适应于分离

膜领域, 在气体分离中已显示出良好的膜性能^[6]。由 PPEsk 经特殊加工而成的耐热薄膜, 再经炭化和石墨化后即可得到近似单晶结构的石墨薄膜。

本工作采用傅里叶变换红外光谱法研究 PPEsk 薄膜样品在热解炭化过程中分子结构的变化, 以揭示 PPEsk 转化为热稳定性更高的芳稠环或稠杂环精细结构瞬间形成和变化的规律, 并为在研制工艺中正确掌握有关操作参数提供科学依据。

2 实验部分

2.1 样品制备

所用原料聚合物 PPEsk 是大连理工大学化工学院高分子材料系研制的一种新型膜材料, 其化学结构如图 1 所示。

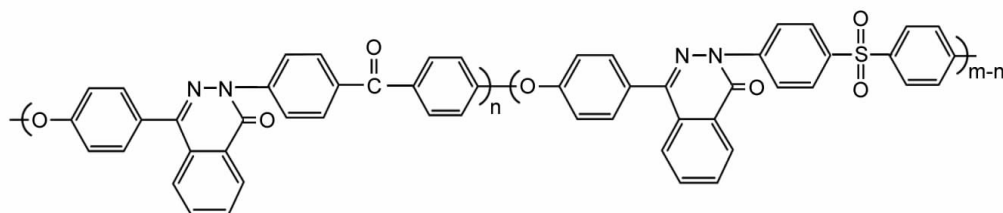


图 1 PPEsk 的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of PPEsk

收稿日期 2003-11-19; 修回日期 2004-02-22

基金项目 国家自然科学基金(20276008)

通讯作者 王同华, E-mail: wangth@chem.dlut.edu.cn

作者简介 朱桂茹(1978-), 女, 河北沧州人, 硕士研究生, 主要从事气体分离炭膜的研究工作。

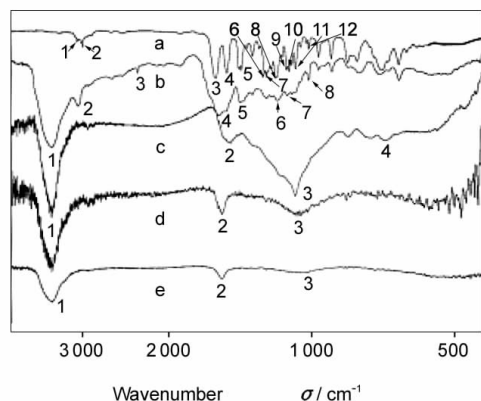
样品膜通过平板刮膜法成膜,并经过溶剂直接蒸发法制备而成^[6]。热解炭化过程在带有程序控温仪的热解炭化炉中进行的,将样品在氩气氛下以一定的升温速度(3 °C/min)加热到预定的温度,进行炭化,即得到各温度下的实验样品,供分析用。

2.2 分析方法

红外光谱分析在 20DXB FT-IR 型傅里叶变换红外光谱仪上进行的。采用 KBr 压片法,将制备好的样品置入仪器的光路中。经光谱测定即可得到各样品的红外光谱图。

3 结果与讨论

为了探讨 PPESK 及其在炭化期间产物的分子结构和相关阶段的热解反应机理,对室温下聚合物 PPESK 薄膜和不同炭化温度下 PPESK 薄膜的红外光谱图进行了分析与比较,结果如图 2 所示。



a-1 : 3068.71 cm^{-1} , a-2 : 3010.14 cm^{-1} , a-3 : 1668.86 cm^{-1} ,
a-4 : 1590.67 cm^{-1} , a-5 : 1488.14 cm^{-1} , a-6 : 1326.22 cm^{-1} ,
a-7 : 1311.03 cm^{-1} , a-8 : 1242.83 cm^{-1} , a-9 : 1167.13 cm^{-1} ,
a-10 : 1152.61 cm^{-1} , a-11 : 1106.73 cm^{-1} , a-12 : 1015.01 cm^{-1} ,
b-1 : 3436.54 cm^{-1} , b-2 : 3063.98 cm^{-1} , b-3 : 2227.00 cm^{-1} ;
b-4 : 1643.55 cm^{-1} , b-5 : 1496.35 cm^{-1} , b-6 : 1233.79 cm^{-1} ,
b-7 : 1165.27 cm^{-1} , b-8 : 1014.95 cm^{-1} , c-1 : 3432.79 cm^{-1} ,
c-2 : 1561.79 cm^{-1} , c-3 : 1109.42 cm^{-1} , c-4 : 740.18 cm^{-1} ,
d-1 : 3426.43 cm^{-1} , d-2 : 1627.53 cm^{-1} , d-3 : 1070.50 cm^{-1} ,
e-1 : 3426.82 cm^{-1} , e-2 : 1625.22 cm^{-1} , e-3 : 1077.08 cm^{-1}
a. Room temperatures ; b. 500 °C ; c. 650 °C ; d. 800 °C ; e. 950 °C

图 2 不同炭化温度下 PPESK 薄膜的 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR spectra of PPESK thin-film at different carbonization temperature

图 2(a)列举了室温下 PPESK 薄膜的红外吸收峰的位置及其归属。对其进行了分析,推断出各峰的归属可能如下:3068.71 cm^{-1} 和 3010.14 cm^{-1} 是苯环中的 = C-H 伸缩振动和苯环骨架振动的合频;

1668.86 cm^{-1} 是二芳基酮伸缩振动;1326.32 cm^{-1} 和 1311.03 cm^{-1} 是二芳基磺基 O = S = O 的反对称伸缩振动,1167.13 cm^{-1} 和 1152.64 cm^{-1} 是二芳基磺基 O = S = O 的对称伸缩振动;1242.83 cm^{-1} 和 1015.01 cm^{-1} 是二芳基醚基反对称伸缩振动;1590.67 cm^{-1} 和 1488.14 cm^{-1} 芳香氮杂环中 C = N 键的伸展运动;900 cm^{-1} 以下的峰是苯环中 C-H 的面外弯曲振动吸收的贡献。谱图中官能团的位置与图 1 中所给出的分子结构相符。

由图 2(b)可见,当样品在纯氩气流中炭化到 500 °C 时,各吸收峰强度均有所降低,尤其是代表二芳基醚 C-O-C 的 1242.83 cm^{-1} 和 1015.04 cm^{-1} 和二芳基磺基 O = S = O 的反对称伸缩振动 1326.32 cm^{-1} 和 1311.03 cm^{-1} 和对称伸缩振动的 1167.13 cm^{-1} 和 1152.64 cm^{-1} 吸收峰降低的非常明显。代表二芳基酮的 1668.86 cm^{-1} 峰位消失,在 1643.55 cm^{-1} 处出现了一个新峰,可能是环酰胺中的 C = O 基,该峰可能在室温时被二芳基酮基所屏蔽,故在室温下的谱图中没有出现。这些现象反映出样品受热后,在此温度下结构单元中的二芳基醚键、二芳基磺基键和二芳基酮键部分被断开,脱除了 CO 和 SO₂ 等小分子气体。谱图中在 3436.54 cm^{-1} 处出现了一宽吸收峰,可能是 N-H 基特征吸收峰;在 2227.00 cm^{-1} 处出现了一个比较弱的尖峰,可能是芳香腈结构的吸收峰^[7]。这可能是断键产生芳香族的 -N = C = O 和 -N = C = N-基特征基团的结果,并释放出 CO₂ 气体。即在此热解断键过程中形成了

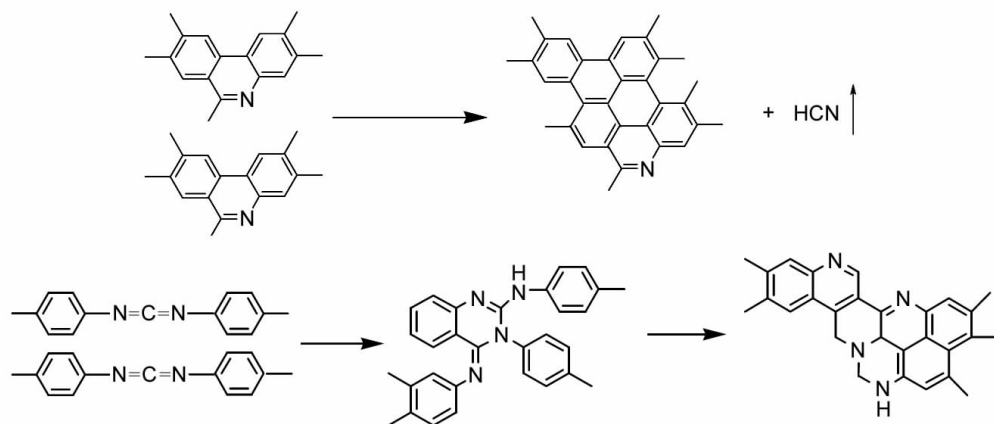
苯基氰酸酯(O=C=N-c1ccc(cc1)-)和二苯基炭化二亚胺^[8](-c1ccc(cc1)-N=C=N-c2ccc(cc2)-)。

由图 2(c)可见,当加热到 650 °C 时,只有少数的几个吸收峰,且各峰的背景增宽,峰强减弱。3432.79 cm^{-1} 和 1109.42 cm^{-1} 峰变得尖锐正是含氮稠芳环中 C-N 基和 N-H 基存在的象征。1561.79 cm^{-1} 处的吸收峰可能是在断键过程中有相当量的苯基腈(-c1ccc(cc1)-C#N-)基团生成的缘

故,此类腈基会聚合成芳杂环(-c1ccc2c(c1)c(c3ccccc3n2)-)。

至于更细节的问题还有待进一步深入探讨。740.18 cm^{-1} 处苯环 C-H 的面外振动吸收峰背景变宽,且强度减弱,表明整个芳香缩合反应进行的深度还是十分深刻的。

由图 2(d) 看出,随着炭化温度的升高,吸收峰的背景进一步加宽,而且峰的个数也减少了。 3426.43 cm^{-1} 和 1070.50 cm^{-1} 峰变得尖锐亦正是含氮稠芳环中 N-H 基和 C-N 基存在的象征。在 1627.53 cm^{-1} 处出现了一个新峰,可能是芳杂环中 $\text{C}=\text{N}$ 基与苯环共轭的特征吸收峰。 1561.79 cm^{-1} 峰变得弱不可见,这意味着样品分子中发生脱去芳环和芳杂环上的氢后,芳核自由基聚合成环数更多的分子,这与 Painter^[9] 等提出观点相一致。 900 cm^{-1} 以下的峰变成平台,说明整个芳香缩合反应进行的程度在加深。



由图 2(e) 可见,谱图中峰的位置和个数与图 2(d) 相同,可认为在该温度段没有新产物出现。由于 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时峰的强度较 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时有很大程度的降低,由此可见,原来的芳香缩合反应程度进一步深化。

由此可见,随着炭化温度的升高,PPESK 分子结构发生了明显的变化,吸收峰的强度降低,峰的个数减少。表明在 PPESK 分子中各官能团在炭化过程中发生断键,以小分子的形式析出,并形成了具有大分子多环芳烃结构的产品。

由上述分析,可以推断出在此条件下,体系中可能生成了共轭碳的网状结构,其可能的模式如下:

4 结论

尽管 PPESK 薄膜在 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下的热解炭化过程中不能直接转化成元素,而是经过若干化学反应使分子中的二芳基醚键、二芳基酮键和二芳基砒键断开,脱除 CO 和 SO_2 等气态小分子;二氮杂萘环进行开环 N-N 键断开,形成具有共轭腈基和异氰基的苯环型化合物和菲型等杂环状物。异氰基化合物再进一步发生反应,脱除 CO_2 气体,彼此相连成碳化二亚胺状结构,此结构在较高温度下继续进行环化和聚合,脱除 HCN 气体,便形成了含氮的芳杂环多环体系。这类由碳和氮原子组成的杂芳环进一步缩聚,再经过稠环芳构化缩合成大分子多环芳烃的炭化产物。

致谢 本工作所用原膜样品由大连理工大学化工学院高分子材料系提供,在此特表谢忱。

参考文献:

[1] 王同华,魏微,刘淑琴.管状多孔炭膜的研究[J].新型炭材料.2000,15(1):6-11.
(WANG Tong-hua, WEI Wei, LIU Shu-qin, *et al.* The study on

tubular porous carbon membrane[J]. New Carbon Materials, 2000, 15(1):6-11)
[2] 王同华,李家刚,潘艳秋.碳分子筛膜气体分离机理模拟的研究[J].新型炭材料,2002,17(4):62-66.
(WANG Tong-hua, LI Jia-gang, PAN Yan-qiu, *et al.* Development of computer simulation on the mechanism of gas separation through carbon molecular sieve membranes [J]. New Carbon Materials, 2002, 17(4):62-66.)
[3] 邱海鹏,刘朗.炭分离膜[J].新型炭材料,2003,18(1):80.
(QIU Hai-pen, LIU Lang. Carbon separation membrane [J]. New Carbon Materials, 2003, 18(1):80.)
[4] 蹇锡高,Allans Hay,郑海滨.含二氮杂萘酮结构的聚醚砒及制备法[P].中国专利:CN 93109180 2,1993-07-26.
(JIAN Xi-gao, Allans Hay, ZHENG Hai-bin. Preparation of poly (phthalazinone ether ketone)s [P]. Chinese Patent :CN 93109180 2, 1993-07-26.)
[5] 蹇锡高,Allans Hay,郑海滨.含二氮杂萘酮结构的聚醚酮及制备法[P].中国专利:93109179 9,1993-07-26.
(JIAN Xi-gao, Allans Hay, ZHENG Hai-bin. Preparation of poly (phthalazinone ether sulfone)s [P]. Chinese Patent :CN 93109179 9, 1993-07-26.)
[6] Jian X G, Dai Y, Zeng L, *et al.* Application of poly (phthalazinone ether sulfone ketone)s to gas membrane separation [J]. J App Polym Sci, 1999, 71(14):2385-2390.
[7] Coleman M M, Petcavich R J. Fourier transform infrared studies on

the thermal degradation of polyacrylonitrile[J]. J Polym Sci : Polym Phys Edition, 1978, 16(5) : 821-832.

- [8] 赵根祥, 钱树安. 聚酰亚胺薄膜在热解过程中化学结构的变化[J]. 光谱学与光谱分析, 1996, 16(6) : 26-30.
(ZHAO Gen-xiang, QIAN Shu-an. A study on the change of chemi-

cal constitution of polyimide film during thermal decomposition[J]. J Spectroscopy and Spectral Analysis, 1996, 16(6) : 26-30.)

- [9] Painter P C, Yamada Y, Jenkins R G, *et al.* Investigation of retrogressive reactions leading to the carbonization of solvent-refined coal [J]. Fuel, 1979, 58(4) : 293-297.

A study of the change of the chemical structure of a polyethersulfoneketone film during pyrolysis

ZHU Gui-ru¹, WANG Tong-hua¹, ZHANG Shou-hai², SONG Cheng-wen¹, JIAN Xi-gao², CAI Tian-xi¹

(1. Department of material Science and Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China ; 2. Department of polymer material Science and Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract : Internal structure changes of Polyethersulfoneketone film during pyrolysis in argon from room temperature to 950 °C were studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). From the variations of the spectral bands, it is suggested that the scission of the phthalazine ring along N-N bond occurs during pyrolysis, leading to the formation of compounds of phenyl with the conjugated nitrile group and the isocyan group. As the isocyan group is polymerized further, diphenyl carbondiimine may be formed, further polymerization of which forms a nitrogen-containing polycyclic aromatic compound. Further continuous carbonization should lead not only to a combining of the heteroaromatic ring, but also to the evolution of small gaseous molecules like hydrogen cyanide and the formation of a giant nitrogen-containing polycyclic compound, which can be further polycondensed to form a solid product with a giant polyaromatic planar ring.

Keywords : Polyethersulfoneketone film ; Carbonization ; Chemical constitution ; FTIR

Foundation item : National Natural Science Foundation of China (20276008)

Corresponding author : WANG Tong-hua, E-mail : wangth@chem.dlut.edu.cn

Author introduction : ZHU Gui-ru(1978-), female, Master, engaged in research of carbon membrane for gas separation.

炭专业文献中的关键词 (Keywords for carbons) —制备和过程 (Preparation and processing)

Activation 活化
Annealing 退火
Arc discharge 电弧放电
Baking 烘焙
Calcination 锻烧
Carbonization 炭化
Catalyst 催化剂
Catalyst support 催化剂载体
Chemical treatment 化学处理
Chemical vapor deposition 化学气相沉积
Chemical vapor infiltration 化学气相渗
Coating 涂覆
Coking 焦化

Combustion 燃烧
Cracking 裂化
Doping 掺杂
Electrochemical treatment 电化学处理
Etching 刻蚀
Gasification 气化
Graphitization 石墨化
Grinding 研磨
Heat treatment 热处理
High pressure 高压
Hydrothermal treatment 水热处理
Implantation 植入
Impregnation 浸渍

Intercalation 插层
Laser irradiation 激光辐照
Mixing 混合
Oxidation 氧化
Plasma deposition 等离子沉积
Plasma reactions 等离子反应
Plasma sputtering 等离子溅射
Pyrolysis 热解
Sintering 烧结
Stabilization 稳定化
Surface treatment 表面处理

(李峰, 王茂章 供稿)