

催化聚合工艺对萘沥青结构和性能的影响^{*}

陈石林[†], 郭建光, 周婉红, 谭嘉朕

(湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘要:以精萘为原料, HF/BF₃为催化剂, 研究了催化聚合温度、催化聚合时间对合成萘沥青结构和性能的影响. 采用红外光谱(IR)、核磁共振(NMR)、元素分析(EA)和质谱(MS)等分析方法对萘沥青分子结构进行表征. 研究表明, 随催化聚合温度的提高, 保温时间延长, 萘沥青软化点、结焦值和TI组分含量提高, 芳香氢含量降低, 非芳香氢尤其是H_β含量增大; 且随催化聚合温度提高, 萘沥青分子中的脂肪侧链中的甲基含量降低、环烷结构含量提高.

关键词:精萘; 萘沥青; 催化聚合; 结构; 性能

中图分类号:TE626.8

文献标志码:A

Effect of the Catalytic Polymerization Parameters on Structure and Properties of Naphthalene Pitch

CHEN Shilin[†], GUO Jianguang, ZHOU Mianhong, TAN Jiazhen

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The influence of catalytic polymerization temperature and time on structure and properties of the synthesized naphthalene pitch prepared by using naphthalene as raw material and HF/BF₃ as catalyst was studied. The molecular structure of naphthalene pitch was investigated by elemental analysis (EA), infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR) and mass spectrometry (MS) analyses. The results show that the softening point (SP.), coking value, toluene insoluble (TI) and aliphatic hydrogen especially H_β content of naphthalene pitch increase but the aromatic hydrogen content reduces with the increases of catalytic polymerization temperature and the holding time. More content of naphthenic structures and lower methyl content were found in naphthalene pitch synthesized in higher catalytic polymerization temperature.

Key words: refined naphthalene; naphthalene pitch; catalytic polymerization; structure; properties

中间相沥青由于其所具有的高稳定性、高残炭率和易石墨化等优点而被公认为高级功能炭材料的优秀前驱体. 中间相沥青原料来源广泛, 而不同原料的选择对沥青性能影响很大^[1]. 以模型芳烃为原料通过催化聚合制备的中间相沥青^[2-3]具有软化点较低、可纺性能好、氧化活性高的特性而成为制备

高模量高导热碳纤维的理想前驱体. 在以往的报道中, 研究者们把中间相沥青的一些优良性能归因于其分子结构中所具有的环烷结构^[4-5]. Mochida 等以芳烃(萘、蒽、甲基萘等)为原料、HF/BF₃为催化剂经催化聚合制备出各向异性含量达到100%的中间相沥青^[6-7]. 国内研究者对两步法工艺即首先经

^{*} 收稿日期: 2016-05-30

作者简介: 陈石林(1967-), 男, 湖南隆回人, 湖南大学副教授, 博士

[†] 通讯联系人, E-mail: chenshilinhuda@sina.com

催化聚合制备萘沥青,再以萘沥青为前驱体通过热缩聚法制备中间相沥青进行了大量研究^[8-9],但关于催化聚合工艺对萘沥青性能和分子结构影响的研究较少.

本文以精萘为原料, HF/BF₃ 作为催化剂通过催化聚合法制备萘沥青,研究了不同聚合温度和聚合时间对萘沥青性能的影响,同时通过红外光谱(IR)、核磁共振(NMR)、元素分析(EA)和质谱(MS)等分析方法,研究了催化聚合温度和保温时间对萘沥青分子结构的影响.

1 实验

1.1 催化聚合制备萘沥青

以精萘(质量分数为 99.5%)为原料, HF(体积分数 99.9%以上)和 BF₃(体积分数 95%以上)气体为催化剂.由于 HF/BF₃ 具有强腐蚀性,催化聚合反应在 Monel400 合金材质的反应釜中进行.将萘: HF: BF₃ 以一定比例在不同聚合温度于反应釜中自生压聚合不同时间制得萘沥青.

萘沥青制备工艺条件见表 1.

表 1 HF/BF₃ 催化法制备萘沥青工艺条件

Tab.1 The preparation conditions of naphthalene pitch by HF/BF₃ as the catalyst

样品编号	催化聚合温度/℃	升温速率/(℃·min ⁻¹)	保温时间/h	恒温压力/MPa
N-100-5	100	5	5	1.0
N-120-5	120	5	5	1.3
N-140-5	140	5	5	1.8
N-160-5	160	5	5	2.6
N-140-3	140	5	3	1.8
N-140-7	140	5	7	1.7

1.2 萘沥青性能表征

萘沥青软化点测定采用热台偏光显微镜;族组分测定参照 GB/T 2292—1980 和 GB/T 2293—1980;萘沥青结构分析采用美国 Varian3100 型傅里叶红外光谱(IR)仪和 Bruker 400 MHz Advance 核磁共振波谱仪.核磁共振氢谱(¹H-NMR)测定工作频率为 200 MHz,所用溶剂为氘代苯(C₆D₆),四甲基硅烷(TMS)作为内标物;核磁共振碳谱(¹³C-NMR)测定所用溶剂为氘代氯仿(CDCl₃),乙酰丙酮铬(Cr(acac)₃)作为弛豫试剂,四甲基硅烷(TMS)作为内标物,核磁共振谱图的 C 和 H 分布归属参照 B-L 法^[6]的定义;元素分析采用德国 Elemental 公司 Vario EL III 型元素分析仪;萘沥青分子量测定采用

日本岛津 QP2010 Ultra 型大气压化学电离(APCI)质谱仪(APCI: atmospheric chemical ionization), 喹啉作溶剂.

2 结果与讨论

2.1 催化聚合温度对萘沥青性能和结构的影响

表 2 为不同催化聚合温度制备萘沥青的性能.可见,随催化聚合温度增大, TS 组分含量降低, 160 ℃催化聚合制备的萘沥青中 QI 组分质量分数为 3.1%.这是因为随着聚合温度的提高,反应物活性提高,发生齐聚反应的速率增大,同时发生不同分子量组分的转化,即甲苯可溶物(TS)转化为甲苯不溶(TI),甲苯不溶物(TI)转化为喹啉不溶物(QI),低分子量组分向高分子量组分转化,萘沥青平均分子量变大的同时伴随小分子组分的逸出,使体系黏度增大,萘沥青软化点提高,萘沥青的结焦值、H/C 随催化温度提高而降低.

表 2 催化聚合温度对萘沥青性能的影响

Tab.2 Properties of naphthalene pitch prepared under different catalytic polymerization temperatures

样品编号	收率/%	T _{SP} ^a /℃	w _{TS} ^b /%	w _{TI} ^c /%	w _{QI} ^d /%	w _{CV} ^e /%	n _H /n _C
N-100-5	52	87	100	0	—	52	0.787
N-120-5	78	98	100	0	—	57	0.780
N-140-5	95	137	80.8	19.2	0	63	0.752
N-160-5	93	156	61.6	38.4	3.1	70	0.712

注: ^a Softening point; ^b Toluene soluble; ^c Toluene insoluble; ^d Quinoline insoluble; ^e coke value.

图 1 为不同催化聚合温度制备萘沥青的 FT-IR 谱图.从图 1 可看出,随着催化聚合温度升高, 3 050 cm⁻¹ 和 870~750 cm⁻¹ 处归属于不饱和稠环化合物上碳氢键的吸收峰峰强逐渐减弱,这说明随催化聚合温度升高,萘沥青中的位于芳香环上的 C—H 键含量降低,即萘在 HF/BF₃ 作用下芳香环上的大 π 键被破坏,进而发生了开环和氢转移作用^[10],且反应程度随催化聚合温度升高而增强; 2 970~2 700 cm⁻¹ 处归属于饱和碳氢键即甲基的伸缩振动吸收峰 ν_{C-H} 随反应温度升高而减弱, 1 450 cm⁻¹ 处归属于芳环平面上的 CH₂ 包括环烷上的亚甲基伸缩振动吸收峰 ν_{CH2} 峰强随聚合温度变化不明显,但两者的强度比值 I₂₉₂₀/I₁₄₅₀ 明显减小,说明随着催化温度的升高,聚合过程中形成的饱和脂肪烃结构(甲基)有向亚甲基转变形成环烷结构的趋势,且这种转变强度随聚合温度升高而增大.

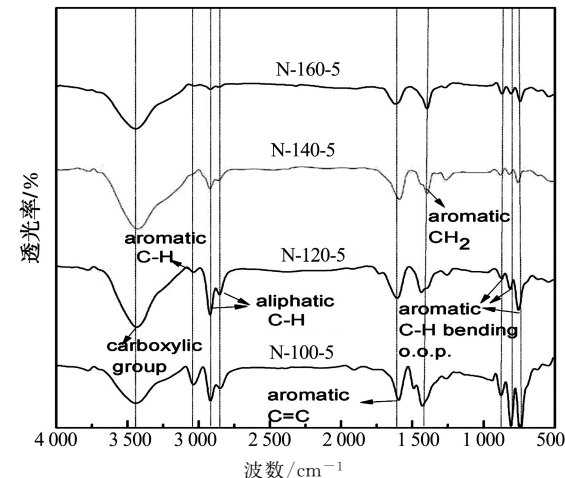


图 1 不同催化聚合温度制备萘沥青 IR 分析
Fig.1 IR spectra of naphthalene pitch prepared under different catalytic polymerization temperature

图 2 为不同催化聚合温度制备的萘沥青¹H-NMR 谱图,对¹H-NMR 谱图中进行峰面积积分处理后得出的萘沥青中归属于不同化学环境的氢的分布见表 3。

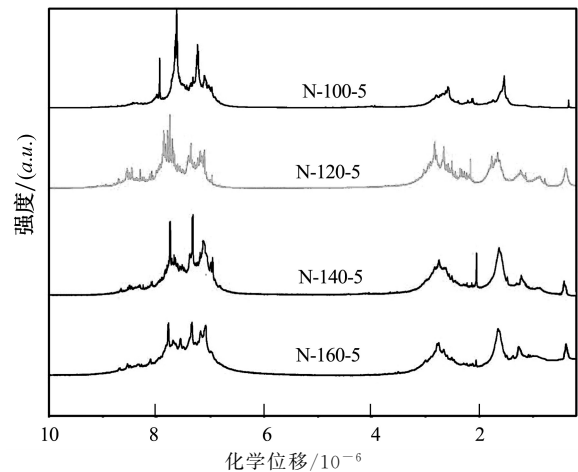


图 2 不同催化聚合温度制备的萘沥青¹H-NMR 谱图
Fig.2 ¹H-NMR spectra of naphthalene pitch prepared under different catalytic polymerization temperature

表 3 不同催化聚合温度制备的萘沥青氢分布 Tab.3 ¹ H-NMR analysis result of naphthalene pitch prepared under different catalytic polymerization temperatures					
样品编号	a_{Haro} [a] /%	a_{Ha} [b] /%	$a_{\text{H}\beta}$ [c] /%	$a_{\text{H}\gamma}$ [d] /%	f_a
N-100-5	60.5	24.5	11.3	3.7	0.845
N-120-5	54.8	26.6	14.3	4.3	0.824
N-140-5	50.1	27.4	17.8	4.7	0.812
N-160-5	46.9	28.0	20.2	4.9	0.811

注:[a]芳香氢化学位移: $6\sim 10\times 10^{-6}$; [b] α 位氢化学位移: $2\sim 4.5\times 10^{-6}$; [c] β 位氢化学位移: $1.1\sim 2\times 10^{-6}$; [d] γ 位氢化学位移: $0.3\sim 1.1\times 10^{-6}$ 。

从表 3 可见,随着催化聚合温度升高,萘沥青芳

香度降低;催化聚合温度从 100 ℃ 升高到 160 ℃ 过程中,萘沥青中芳香氢(Haro)原子分数由 60.5%降低到 46.9%,H_a原子分数由 24.5%增大到 28.0%,非芳香烃中 H_β原子分数变化最大,由 11.3%增大到 20.2%。说明在较高温度下催化聚合制备的萘沥青中具有更多的亚甲基和环烷结构,可见,催化聚合温度的提高对萘的开环和氢转移作用具有促进作用,这与 IR 分析的结果是一致的。

图 3 为 100 ℃ 和 140 ℃ 经 5 h 催化聚合制备的萘沥青质谱图。

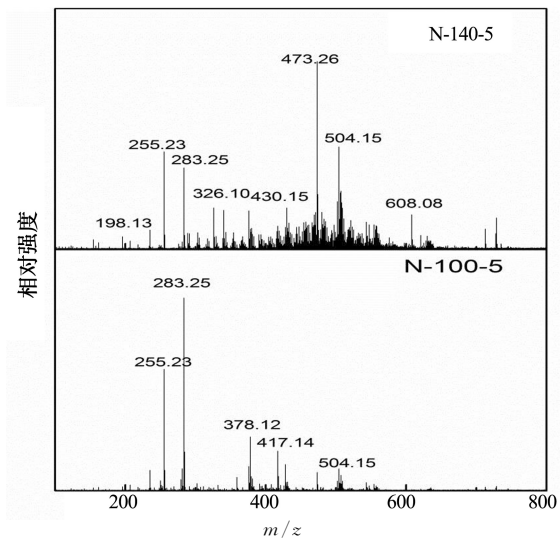


图 3 不同催化聚合温度制备的萘沥青 MS 分析
Fig.3 Mass spectra of naphthalene pitch prepared under different catalytic

由图 3 可见,在较低温度(100 ℃)下制备的萘沥青组分较为单一,基峰 $m/z=283.25$,主要为萘三聚体脱氢产物;而在较高的温度(140 ℃)制备的萘沥青质谱图基峰 $m/z=473.26$,主要为萘五聚体的脱氢产物及其带有支链和环烷结构的衍生物,这说明随着温度升高,在催化剂的作用下发生自由基反应、加成反应、取代基对分子间的架桥及发生闭环反应、稠环芳烃成核等齐聚反应,从而使萘沥青平均分子量变大,同时在较高温度下制备的萘沥青成分更为复杂,其分子量分布更广,其主要吸收峰的 m/z 附近往往伴随有 $m/z+2$, $m/z+14$ 和 $m/z+28$ 等峰出现,这是由于在较高的温度下萘齐聚物更容易发生支链的形成和氢转移反应。

2.2 催化聚合时间对萘沥青性能和结构的影响

表 4 为 140 ℃ 催化聚合不同时间制备的萘沥青性能,从表 4 可见,催化聚合时间由 3 h 延长至 5 h 的过程中,萘沥青族组成、软化点、结焦值、H/C 等性能的变化幅度相比催化聚合时间由 5 h 增大到 7

h 过程中的变化幅度更大,这是因为随着催化聚合时间延长,反应程度不断加深,原料萘基本反应完全,从而使反应速率降低.

表 4 催化聚合时间对萘沥青性能的影响
Tab.4 Properties of naphthalene pitch prepared under different catalytic polymerization time

样品编号	收率 /%	T _{SP} /℃	w _{TS} /%	w _{TI} /%	w _{QI} /%	w _{CV} /%	n _H /n _C
N-140-3	90	104	92.0	8.0	0	61.2	0.763
N-140-5	93	137	80.8	19.2	0	63.0	0.752
N-140-7	92	148	76.1	23.9	1.5	64.2	0.745

图 4 为 140 ℃下催化聚合不同时间制备的萘沥青 IR 光谱.随着催化聚合时间的延长,位于 3 030 cm⁻¹,870~750 m⁻¹处分别归属于不饱和稠环化合物上碳氢键的伸缩振动吸收峰和芳香环上 C-H 的面外弯曲振动峰峰强逐渐变弱.

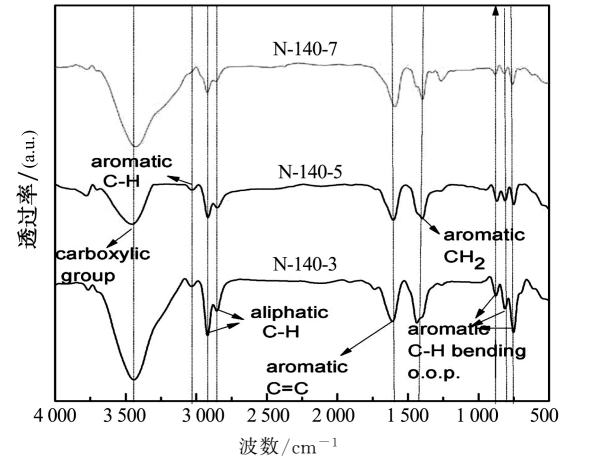


图 4 不同催化聚合时间制备的萘沥青 IR 分析
Fig.4 IR spectra of naphthalene pitch prepared under different catalytic polymerization time

这是因为原料萘在催化剂的作用下不断发生开环聚合的同时发生氢转移反应形成了一定的甲基、亚甲基和环烷结构.位于 2 920 cm⁻¹和 2 850 cm⁻¹的归属于饱和碳氢键即甲基的伸缩振动吸收峰强度随聚合时间延长而减弱,但聚合时间从 5 h 延长至 7 h 过程中,甲基的吸收峰强度变化幅度较小.这说明催化时间为 5 h 时原料萘已基本反应完全,进一步延长反应时间,更多的是发生萘齐聚物分子的氢转移作用和萘沥青中的甲基向亚甲基的转化形成环烷结构的过程.

图 5 为 140 ℃催化聚合不同时间制备的萘沥青¹H-NMR 谱图.不同催化聚合时间制备的萘沥青中归属于不同化学环境的氢的分布见表 5.从表 5 可知,催化聚合保温时间由 3 h 延长至 7 h 过程中,芳香氢原子分数由 54.3%下降至 49.6%,H_a原子分数

略有降低,H_γ原子分数降低,H_β原子分数从 10.9%增大至 20.4%.H_αo 总体含量变化为 4.7%,说明在催化聚合 3 h 的基础上继续延长催化聚合时间对萘的开环作用影响不大,因为经过 3 h 的催化聚合,原料中的萘已基本反应完全.随着催化聚合时间的延长发生萘的低聚物进一步聚合生成具有更大分子量的齐聚物,同时萘沥青中脂肪侧链中的甲基向亚甲基转移形成环烷结构并伴随小分子物质的脱除,从而使萘沥青的软化点提高,TI 组分含量增大.

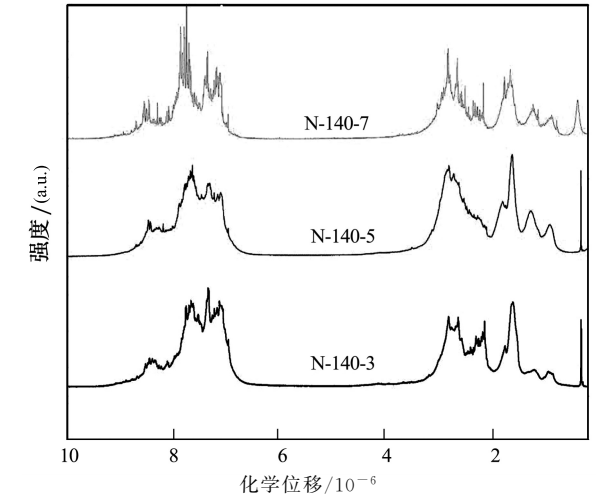


图 5 不同催化聚合时间制备的萘沥青¹H-NMR 谱图
Fig.5 ¹H-NMR analysis result of naphthalene pitch prepared under different catalytic polymerization time

表 5 不同催化聚合时间制备的萘沥青氢分布
Tab.5 ¹H-NMR analysis result of naphthalene pitch prepared under different catalytic polymerization time

样品编号	α H _α /%	α H _β /%	α H _γ /%	α H _δ /%	f _a
N-140-3	54.3	28.3	10.9	6.5	0.826
N-140-5	50.1	27.4	17.8	4.7	0.812
N-140-7	49.6	26.9	20.4	3.1	0.812

图 6 为 140 ℃经不同时间(3 h/7 h)催化聚合制备的萘沥青的质谱图.从图 6 可以看出,经不同时间催化聚合制备的萘沥青分子量分布范围基本一致($m/z=200\sim800$),基峰都出现在 $m/z=283.25$ 处,即经不同时间催化聚合制备的萘沥青主要组分均为萘的三聚体脱氢产物;从图中可见催化聚合 3 h 制备的萘沥青,其相对强度前三位的分子量峰分别出现在 $m/z=283.25,255.22$ 和 504.15 处,而催化聚合 7 h 制备的萘沥青,其相对强度前三位的分子量峰分别出现在 $m/z=283.25,504.15$ 和 728.75 处,即随着催化聚合时间延长,萘沥青中分子量较大的萘五、六、七聚体及其脱氢产物含量增大.这说

明在 140 ℃催化聚合过程中随着聚合时间的延长,聚合反应不断深入,生成的萘的二三聚体继续发生聚合反应,从而导致最终的萘沥青产物中萘的二三聚体($m/z = 255.22, 283.25$)的相对含量降低,具有更高聚合度的萘齐聚物及其衍生物($m/z = 504.14, 620.75, 728.75$)含量增大。

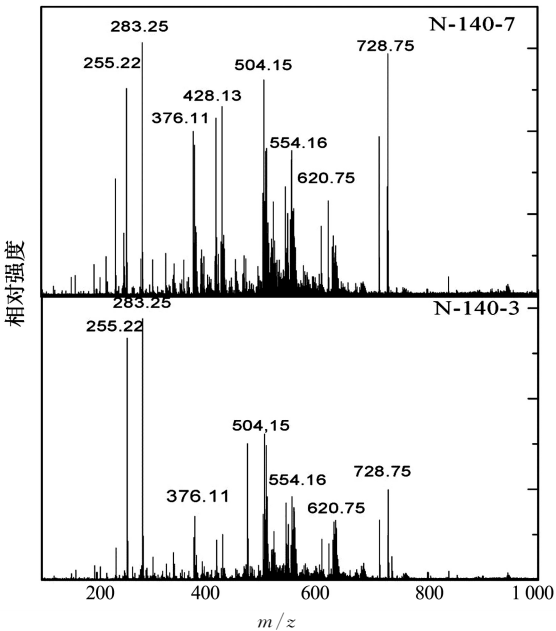


图 6 催化聚合不同时间制备的萘沥青 MS 分析
Fig.6 Mass spectra of naphthalene pitch prepared under different catalytic polymerization time

2.3 萘沥青结构模型

以编号为 N-140-5 萘沥青为例,通过其 EA, MS,¹H-NMR 和¹³C-NMR 等表征分析数据,可以推测该萘沥青的平均分子结构模型.图 7 为萘沥青 N-140-5 的¹³C-NMR 谱图。

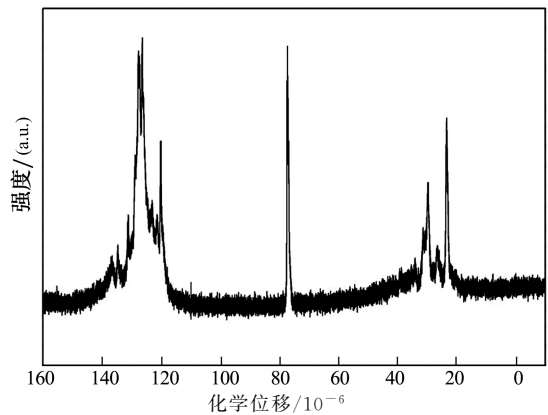


图 7 萘沥青 N-140-5 核磁共振碳谱
Fig.7 ¹³C-NMR spectra of the naphthalene pitch N-140-5

从图 7 中可以看出,在化学位移 127.28×10^{-6}

处为芳环碳(C_{ar})的吸收峰, 66.88×10^{-6} 处为亚甲基碳(C_{CH_2})的吸收峰, 29.69×10^{-6} 处是与芳环相连 β 碳的吸收峰, 23.6×10^{-6} 处为环烷碳的吸收峰^[11], 77.16×10^{-6} 处为溶剂 $CDCl_3$ 中的碳吸收峰.结合表 3 中萘沥青不同化学环境下的氢分布情况得出:萘沥青分子中有支链和环烷结构的存在,且由于 H_γ 的含量较少,几乎可以忽略,可知萘沥青中的脂肪支链主要以甲基和亚甲基的形式存在。

由质谱图可知基峰 $m/z = 473$,即萘沥青分子量为 472,由表 2 中元素分析得出萘沥青中 H/C 为 0.752,由此可得萘沥青平均分子式为 $C_{37.0}H_{27.8}$,根据表 6 中的计算公式,结合萘沥青的平均分子式计算萘沥青的结构参数^[12-13]。

表 6 萘沥青结构参数			
Tab.6 The molecular structure parameters of naphthalene pitch			
参数	名称	计算公式	萘沥青
C	碳原子数	—	37.0
H	氢原子数	—	27.8
f_a	芳香度	C_{ar}/C	0.74
I	烷基侧链碳原子数	$(H_a + H_\beta + H_\gamma)/H_a$	1.84
C_{ar}	芳香碳原子数	$C_{ar} \times C$	27.5
C_{al}	脂肪碳原子数	$C_{al} \times C$	9.5
H_{ar}	芳香氢原子数	$H_{al} \times H$	14
H_{al}	芳香取代氢原子数	$H_{al} \times H$	13.8

从表 6 中萘沥青的结构参数可知,芳香碳原子个数为 27~28,由氢原子个数推测萘沥青中含有 6~7 个芳香环,烷基侧链上的碳原子数为 1.84,且 H_γ 几乎没有,而芳环取代基上氢原子数目为 13.8 个,说明烷基侧链较短,通常为甲基或乙基.脂肪碳原子数为 9~10 个,推测萘沥青分子中含有环烷结构,综上,2 种可能的平均分子结构模型如图 8 所示。

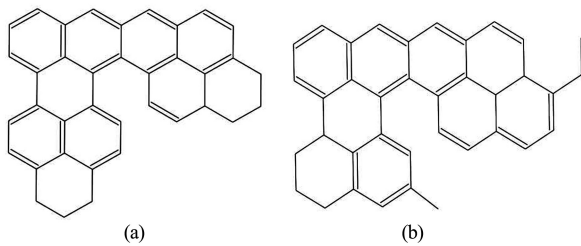


图 8 2 种可能的分子结构模型
Fig.8 Two possible average molecular structural models of the naphthalene pitch

3 结 论

1) 随催化聚合温度的升高, 萘沥青软化点和 TI 组分含量增大, 芳香氢含量降低, 非芳香氢尤其是 H_β 的含量增大, 萘沥青分子中的脂肪侧链主要为甲基和亚甲基, 100 °C 催化聚合时主要产物为萘的二、三聚体及其脱氢产物, 140 °C 催化聚合时主要产物则为萘的四、五聚体及其带有脂肪支链和环烷结构的衍生物。

2) 催化聚合温度为 140 °C 时, 随催化聚合时间延长, 萘沥青软化点和 TI 组分含量提高, H/C 降低, 随催化聚合时间延长, 萘沥青组成和性能的变化幅度降低, 萘沥青中分子量分布范围无明显差别, 但其中分子量较大的组分含量随催化聚合时间延长而增大。

参考文献

- [1] MOCHIDA I, SHIMIZU K, KORAI Y, *et al.* Mesophase pitch derived from isotropic anthracene pitch produced catalytically with HF/BF₃ [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1990, 63(10): 2945—2950.
- [2] KORAI Y, YOON S H, OKA H, *et al.* The properties of Co-oligomerized mesophase pitch from methylnaphthalene and naphthalene catalyzed by HF/BF₃ [J]. Carbon, 1998, 36(4): 369—375.
- [3] MOCHIDA I, SHIMIZU K, KORAI Y, *et al.* Mesophase pitch catalytically prepared from anthracene with HF/BF₃ [J]. Carbon, 1992, 30(1): 55—61.
- [4] KORAI Y, MOCHIDA I. Preparation and properties of carbonaceous mesophase soluble mesophase produced from A240 and coal tar pitch [J]. Carbon, 1985, 23(1): 97—103.
- [5] MOCHIDA I, ZENG S M, KORAI Y, *et al.* Structure and properties of mesophase pitch carbon fibre with a skin-core structure carbonized under strain [J]. Journal of Materials Science, 1992, 27(7): 1960—1968.
- [6] MOCHIDA I, SHIMIZU K, KORAI Y, *et al.* Preparation of mesophase pitch from aromatic hydrocarbons by the aid of HF/BF₃ [J]. Carbon, 1990, 28(2/3): 311—319.
- [7] MOCHIDA I, SHIMIZU K, KORAI Y, *et al.* Structure and carbonization properties of pitches produced catalytically from aromatic hydrocarbons with HF/BF₃ [J]. Brain Research, 1990, 530(1): 147—150.
- [8] 郑嘉明, 王成扬, 阮湘泉, 等. 催化缩聚法制备萘沥青和中间相沥青 [J]. 天津大学学报, 1995, 28(2): 215—220.
ZHENG Jiaming, WANG Chenyang, RUAN Xiangquan, *et al.* Studies on the preparation of naphthalene pitch by catalytic condensation and the properties of mesophase pitch derived from it [J]. Journal of Tianjing University, 1995, 28(2): 215—220. (In Chinese)
- [9] 吕春祥, 凌立成, 吕维明, 等. 催化改性萘的反应特性及产物分析 [J]. 新型炭材料, 1999, 14(3): 19—25.
LV Chunxiang, LING Licheng, LV Weiming, *et al.* The reaction properties of naphthalene catalyzed and the structure of the oligomer and mesophase pitch [J]. New Carbon Materials, 1999, 14(3): 19—25. (In Chinese)
- [10] MOCHIDA I, KORAI Y, KU C H, *et al.* Chemistry of synthesis, structure, preparation and application of aromatic-derived mesophase pitch [J]. Carbon, 2000, 38(2): 305—328.
- [11] DÍAZ C, BLANCO C G. NMR: a powerful tool in the characterization of coal tar pitch [J]. Energy Fuels, 2003, 17(4): 907—913.
- [12] 宋怀河, 陈晓红, 刘朗, 等. 重质稠环芳烃的固体核磁共振光谱研究 [J]. 化学学报, 2001, 51(7): 1130—1134.
SONG Huaihe, CHEN Xiaohong, LIU Lang, *et al.* Structural studies of highly-condensed polyaromatics by solid state NMR [J]. 2001, 51(7): 1130—1134. (In Chinese)
- [13] BARTLE K D, EKINCI E, FRERE B. The nature and origin of Harbolite and a related as dialtite from sou & eastern Turkey [J]. Chemical Geology, 1981, 34(1): 151—164.