

近临界水中聚丙烯腈无催化水解反应动力学*

刘体锋 张建飞 吕秀阳**

(浙江大学二次资源化工国家专业实验室 杭州 310027)

摘 要 系统研究了近临界水中聚丙烯腈无催化水解反应动力学. 在实验数据重现性和物料配比对 PAN 水解反应影响的考察基础上, 系统测定了 210 ~ 250℃ 下聚丙烯腈的水解反应动力学数据, 采用元素分析仪、傅立叶变换红外光谱仪、热分析仪、凝胶色谱仪对水解产物进行了表征. 结果表明, 近临界水中聚丙烯腈无催化水解是可行的, 其中温度与物料配比是影响水解速率的主要因素; 通过控制不同水解条件, 可得到不同含量的腈基(—CN)、酰胺基(—CONH₂)和羧基(—COOH)二元或三元共聚物, 产物侧基含量的不同有可能在不同的领域得到应用; 以一级连串反应动力学模型对实验数据进行了拟合, 得到了聚丙烯腈和聚丙烯酰胺水解反应活化能分别为 53.37 kJ·mol⁻¹ 和 120.55 kJ·mol⁻¹.

关键词 近临界水, 聚丙烯腈, 无催化水解, 反应动力学

聚丙烯腈(PAN)纤维是合成纤维主要品种之一, 产量约占纤维总产量的四分之一. 随着石油化工的发展, 我国 PAN 产量大幅增加, 2007 年已达到 253.36×10^4 吨, 而生产过程中产生的废料约占聚丙烯腈生产总量的 1% ~ 2%^[1]. 由于聚丙烯腈不能自然降解, 不能热压成型, 不能用作燃料, 对环境造成极为不利的影响. 目前主要采用水解方法进行处理, 其水解产物可用作织物上浆剂、水质处理剂、聚合物絮凝剂、高吸水性树脂、聚合物阻垢剂等. 常用水解方法为酸法水解^[2]、碱法水解^[3-6]. 酸、碱水解工艺繁琐, 酸碱催化剂中和后产生大量无机盐, 不仅严重污染环境, 同时消耗大量的资源、增加了生产成本.

近临界水(near-critical water, NCW), 通常是指温度在 210 ~ 350℃ 之间的压缩液态水, 具有酸催化与碱催化的功能、能同时溶解有机物和无机物和 NCW 自身物性的可调性等特性^[7-10]. 近年来, NCW 中反应的研究已涉及有机合成反应、废弃物无害化处理、无机材料合成、煤液化以及生物质资源化等领域^[11-13]. Buback 等^[14]在废旧高分子材料再生的研究中, 成功地在 NCW 中将不同侧基的乙烯-丙烯酸酯共聚物(侧基为—COOR)、全氢化丁二烯-丙烯腈共聚物(侧基为—CN)以及乙烯-丙烯酰胺共聚物(侧基为—CONH₂)转化为同一侧基(—COOH)的聚合物, 从而使不同的共

聚物改变成同一性能的聚合物以利循环使用. Zilberman 等^[15]研究了 PAN 在 180 ~ 210℃ 下无催化水解, 需要的水解时间长.

本文拟利用近临界水的特性, 开展在近临界水(温度在 210℃ 以上)中不加任何催化剂情况下进行 PAN 水解反应动力学的研究. 研究工作不仅可为聚丙烯腈绿色水解提供基础数据, 同时能拓宽 NCW 的应用领域.

1 实验部分

1.1 试验材料

聚丙烯腈纤维, 秦皇岛奥来特腈纶有限公司, 工业级, 重均分子量为 2.2×10^4 ; 去离子水, 自制.

1.2 装置与实验过程

实验采用容积为 12 mL 的小型高压反应釜, 详见参考文献^[16].

称取一定量的聚丙烯腈放入高压反应釜中, 用移液管移取 10 mL 去离子水, 置入小釜, 用锥堵密封后放入预先加热至设定温度的电加热炉中进行反应. 到预定反应时间后, 取出小釜放入冷水中急冷至室温.

1.3 样品制备

在多数条件下, 聚丙烯腈在近临界水中水解产物呈均一的液体, 在本文中只有 210℃ 和 220℃、20 min 反应时间下有固体产物存在. 对于

* 2010-04-01 收稿, 2010-07-05 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20674068)和浙江省自然科学基金(基金号 R4080110)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: luxiyang@zju.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10088

均一的液体产物,本文采用真空干燥器在 80℃ 下烘干;对于有固体产物存在的样品,先过滤分离固液样品,固体产物 60℃ 真空干燥 24 h,液体产物处理同上。

210℃ 和 220℃、20 min 反应时间下得到的水解产物中固体产物占绝大部分,液体产物只占约 2%,此时供红外分析的样品制备方法如下:将固体产物研磨成细粉后再与液体产物混合研磨,然后取样去做红外分析。

1.4 样品分析

在参考文献 [4] 和 [7] 的基础上,以硫氰酸钾为内标物,通过绘制内标物与标样聚丙烯腈及标样聚丙烯酰胺的吸收值比——质量比标准工作曲线,用红外光谱基线校正法测定水解产物中氰基和酰胺基的含量,其中谱图的吸收光度值控制在 0.2~0.7 之间。

—CN 定量分析是 (1) 先绘制标样聚丙烯腈与内标物(硫氰酸钾)吸收值比——质量比标准工作曲线 $y = 0.1482x + 0.024$; (2) 将产物及内标物(硫氰酸钾)按一定质量比进行红外检测; (3) 在红外光谱图中采用基线校正法测出两个基团吸收值比,带入标准曲线方程,得到质量比 x ; (4) 将 x 除以实际质量比得到—CN 含量。

—CONH₂ 定量分析是 (1) 先绘制标样聚丙烯酰胺与内标物(硫氰酸钾)吸收值比——质量比标准工作曲线 $y = 0.1821x + 0.012$; (2) 将产物及内标物(硫氰酸钾)按一定质量比进行红外检测; (3) 在红外光谱图中采用基线校正法测出两个基团吸收值比,带入标准曲线方程,得到质量比 x ; (4) 将 x 除以实际质量比得到—CONH₂ 含量。

—COOH 定量分析由原料中—CN 总量与测定的氰基与酰氨基含量之差获得。

用 Flash EA-1112 元素分析仪(意大利)测定 PAN 原料组成;将样品与 KBr 充分混合研磨压片后,用 Nicolet 550 傅立叶变换红外光谱仪进行在红外光谱图测定;用 WATERS-515 凝胶色谱仪进行 PAN 及水解产物分子量分布的测定;用 Labsys1600 型综合热分析仪测定 PAN 及水解产物热性能, N₂ 氛围,升温数度 10 K/min。

2 结果与讨论

2.1 PAN 及其水解产物的红外吸收光谱分析

PAN 及其水解产物的红外吸收光谱如图 1 所示,其中水解温度为 230℃, PAN 与去离子水的

配比为 1:26, (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f) 分别为水解 160、90、60、40、20 min 和未水解的红外光谱曲线,从图中可以看出, PAN 在 NCW 中水解前后官能团发生较大的变化,在红外光谱中表现为腈基特征吸收峰 2245 cm⁻¹ 在 40 min 内完全消失,同时形成了酰胺基(—CONH₂) 的羰基吸收峰 1688 cm⁻¹ 和羧酸(—COOH) 的羰基吸收峰 1565 cm⁻¹,并随着水解的进行,酰胺基(—CONH₂) 的羰基吸收峰强度逐渐减弱,羧酸(—COOH) 的羰基吸收峰强度逐渐增强,因此产物从聚丙烯腈先生成聚(丙烯腈-co-丙烯酰胺-co-丙烯酸)三元共聚物,再进一步水解生成聚(丙烯酰胺-co-丙烯酸)二元共聚物。

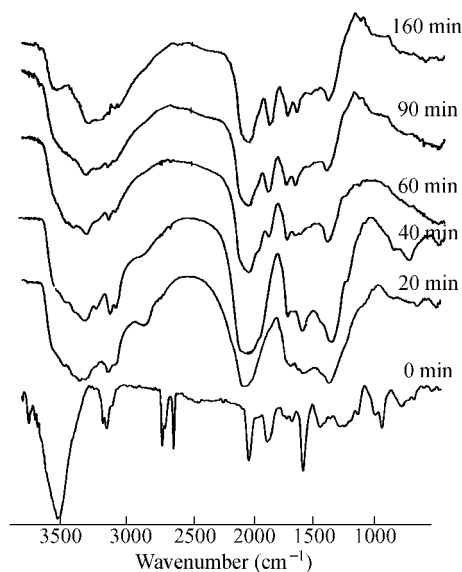


Fig. 1 IR spectra of PAN products hydrolysis in NCW under 230℃ at different times

2.2 数据重现性实验

在水解温度为 230℃, PAN 与去离子水的配比 1:26 条件下进行数据重现性试验,每一样品分别进行两次测定,测试结果如表 1 所示.从表 1 可以看出,实验数据有良好的重现性。

在水解温度为 230℃, PAN 与去离子水的配比为 1:26 下进行了两次 PAN 水解重现性实验,结果如图 2 所示.从图 2 可以看出,实验数据有良好的重现性,另外,腈基可完全转化,而酰胺基和羧基最终会达到反应平衡。

2.3 物料配比对 PAN 水解反应动力学的影响

在反应温度 250℃ 下,考察了 PAN 与去离子水的不同配比对 PAN 水解反应动力学的影响,结果如图 3 所示.从图 3 中可以看出,物料配比对腈

Table 1 Reproducibility of test data

		Product 1	Product 2	Product 3	Product 4
$n(-\text{CN})$ (%)	First	19.3	0	0	0
	Second	19.9	0	0	0
$n(-\text{CONH}_2)$ (%)	First	77.3	72.9	59.2	43.2
	Second	76.4	72.6	60.4	42.6
$n(-\text{COOH})$ (%)	First	0.9	24.6	38.3	54.3
	Second	1.2	24.9	37.1	54.9

"Product 1 ~ 4" for the product respectively at 30 min, 100 min, 118 min and 200 min

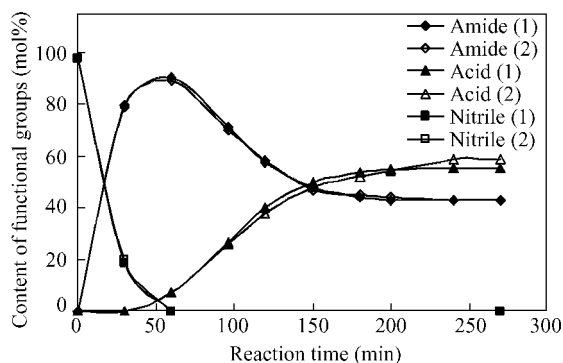


Fig. 2 Repeatability tests for PAN hydrolysis in NCW

基水解反应速率影响不大,但对酰胺基和羧基的生成动力学以及平衡时的摩尔含量有较大的影响.图4为物料配比对基团平衡含量的影响,从图4中可以看出,随着物料配比中去离子水量的增加,平衡时酰胺基含量减少而羧基的含量增加,但酰胺基与羧基含量之和与原料中腈基含量基本相同.

2.4 温度对 PAN 水解反应动力学的影响

在 PAN 与去离子水的配比为 1:26 下,测定了 210 ~ 250℃ 5 个温度下 PAN 水解反应动力学数据,如图 5 所示,可见反应温度对腈基的水解速度以及酰胺基和羧基的生成速度都有较大的影响,腈基的水解速率、酰胺基和羧基的生成速率随着温度的升高而加快.从图 5 (a) 中可以看出腈基可完全转化,250℃ 温度下,腈基在 30 min 内可完全转化,而 210℃ 温度下,需要 60 min;从图 5 (b) 可以看出,酰胺基含量在出现一极大值后最终趋于平衡,酰胺基的平衡含量在 40% ~ 45%;从图 5 (c) 中可以看出,羧基的生成速率曲线近似 S 形,开始时生成速率较慢,在羧基含量 5% 以后,生成速率迅速增长,最后平衡在 55% ~ 60%.

2.5 反应动力学

从实验结果可见,PAN 的水解反应是典型的连串反应,中间产物生成了聚丙烯酰胺,最终产物为聚丙烯酸,其水解反应式如下:

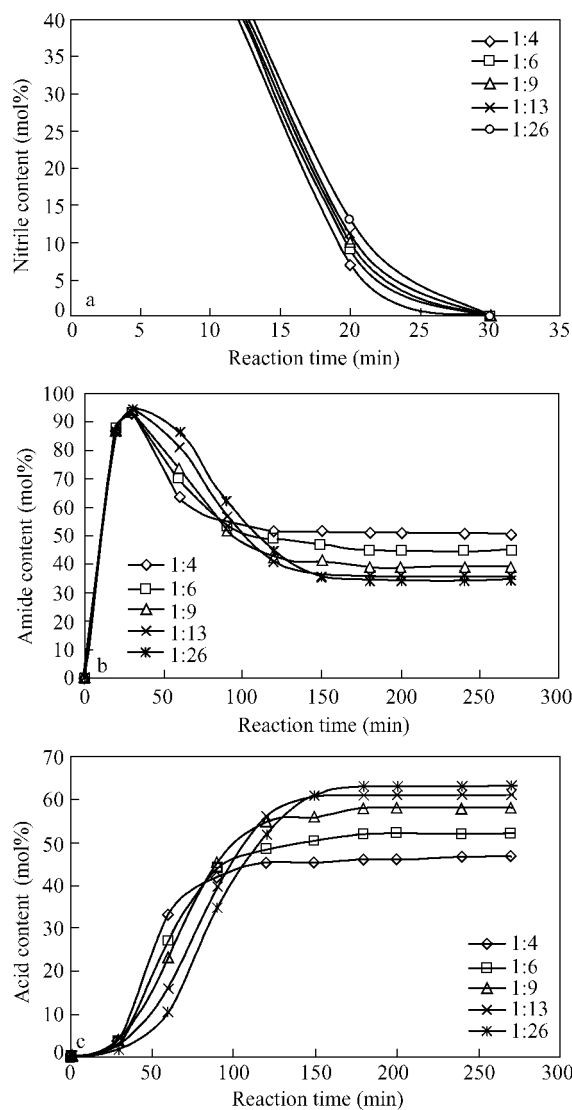
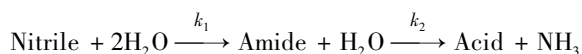


Fig. 3 Effect of the ratio of PAN to water on hydrolysis kinetics

- a) Influence of the ratio of PAN to water on the nitrile content;
b) Influence of the ratio of PAN to water on the amide content;
c) Influence of the ratio of PAN to water on the acid content



假定腈基的水解是一级连串反应,设 c_A 、 c_B 和 c_C 为腈基 A,酰胺基 B 和羧基 C 的含量, $c_{A,0}$ 为 A 的初始含量.一级连串反应的反应速率可以表达为:

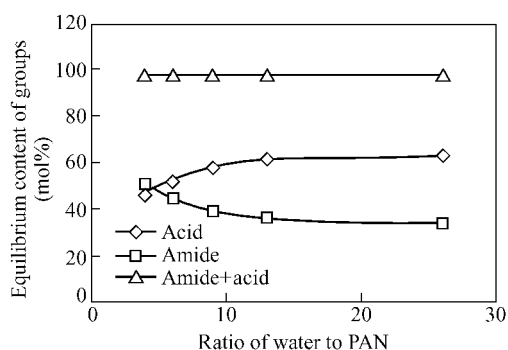


Fig. 4 Influence of the ratio of water to PAN on the equilibrium content of groups

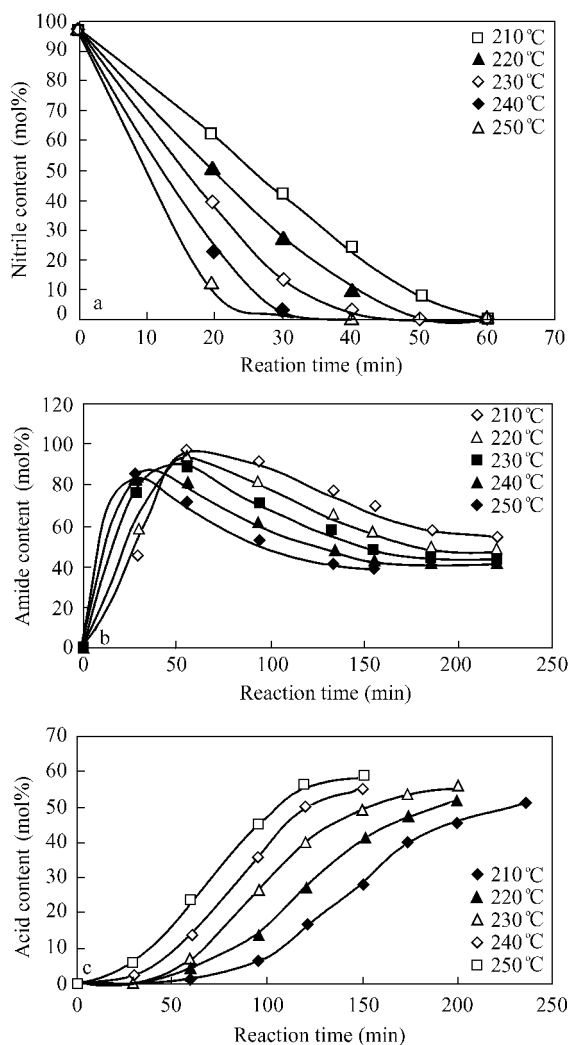


Fig. 5 Effect of reaction temperature on PAN hydrolysis kinetics

- a) Influence of reaction temperature on the nitrile content;
b) Influence of reaction temperature on the amide content;
c) Influence of reaction temperature on the acid content

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \quad (1)$$

$$-\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \quad (2)$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B \quad (3)$$

将式(1)积分可得:

$$c_A = c_{A,0} \exp(-k_1 t) \quad (4)$$

将(4)代入(2)、(3)再积分可得:

$$c_B = \frac{k_1 c_{A,0}}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (5)$$

$$c_C = c_{A,0} \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 t) \right] \quad (6)$$

将式(4)变形为 $\ln(1-x) = -kt$, 于是以 $\ln(1-x)$ 对反应时间 t 作图拟合腈基水解图 5(a) 的实验数据, 即可求得腈基水解的反应速率常数 k_1 . 由图 5(b) 可知, 酰胺基生成速率较快, 在酰胺基水解的反应速率常数 k_2 的求取中, 假定 t_1 为腈基完全水解所需时间, 用类似 k_1 的方法, 以 $\ln(1-x)$ 对反应时间 $t - t_1$ 作图拟合图 5(b) 的实验数据可以求得 k_2 (见表 1). 用 Arrhenius 方程关联表 2 中的数据, 得到腈基连续水解的活化能 E_{a1} 和 E_{a2} 分别为 53.37 和 120.55 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子分别为 18.38 和 $7.0 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$, 如图 6 所示. 于是可知:

$$k_1 = 18.38 \exp(-53.37/RT);$$

$$k_2 = 7.0 \times 10^9 \exp(-120.55/RT)$$

再将 k_1 和 k_2 代入式(4)、(5)和(6), 可以拟合出理论上的聚丙烯腈连续水解反应中腈基、酰胺基和羧基的反应速率曲线, 拟合结果如图 5(a)、5(b)和 5(c) 中实线所示, 可以看出在实验范围内, 拟合值与实验值非常接近, 证明模型假设是合理的, 聚丙烯腈的水解反应是一级连串反应.

Table 2 Evaluated k_1 and k_2 of PAN hydrolysis at different temperatures

Temperature (K)	Rate constant k_1 (min^{-1})	Rate constant k_2 (min^{-1})
483.15	0.0007	0.0000336
493.15	0.001	0.0000411
503.15	0.0019	0.0000482
513.15	0.0037	0.0000697
523.15	0.0069	0.000772

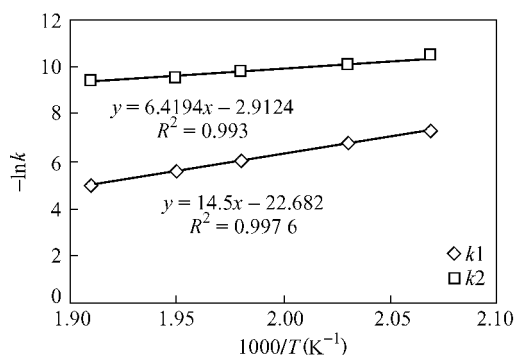


Fig. 6 Arrhenius plot for PAN hydrolysis ($T = 483.15 \sim 523.15 \text{ K}$)

2.6 PAN 水解产物平均分子量分布

为了确认高温水解条件下对聚合物降解的情况,在 PAN 与去离子水的配比为 1:26 下考察了不同反应温度、不同反应时间对 PAN 水解产物平均分子量分布的影响,结果如图 7 所示.从图 7 中可以看出,水解温度越高平均分子量下降越明显,290℃ 水解条件下,水解 1 h 平均分子量下降了 3/4 左右.然而,在水解温度 210℃、反应时间 3 h 时,平均分子量只下降了 7.2%,同样在水解温度 230℃、反应时间 1 h 时,平均分子量只下降了 4.5%,说明可以通过控制反应温度和时间控制 PAN 的降解.

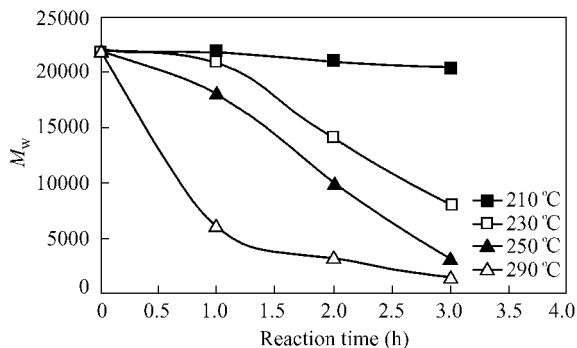


Fig. 7 Effects of reaction temperature and reaction time on the weight-average molecular weight of the PAN hydrolysis products

2.7 PAN 及其水解产物热性能

图 8 为 PAN 水解产物(水解温度 230℃,PAN 与去离子水的配比为 1:26)在 N_2 气氛中 50 ~ 500℃ 的失重行为曲线.可以看到无论是原料还是水解后的 PAN 产品在 160℃ 之前几乎不失重,在 160 ~ 320℃ 之间有很小的失重,当温度升高到 320℃ 之后,聚合物急剧失重.腈基的环化脱氢只会产生较小的失重^[8, 19],所以, PAN 在 320℃ 之后的急剧失重主要由于 PAN 链的断裂^[20].在 160

~ 320℃ 之间水解,随着水解的进行,重量逐渐减少,例如,180 min 后的产物与 PAN 相比,失重降低了 6%,同时失重变快,表现为失重斜率变大,可能的原因因为酰胺基的引入使腈基更多的参与环化脱氢反应,发生了较少的碎链反应^[21],但由图 5(a)可知,在 230℃ 条件下腈基 40 min 已完全水解,因此,由于酰胺基的引入参与环化反应脱氢失重的可能性不大.我们推断,由于水解是在高温高压下进行,可能在水解的进行已发生了部分降解,生成小分子产物,是导致失重逐渐降低的主要原因.

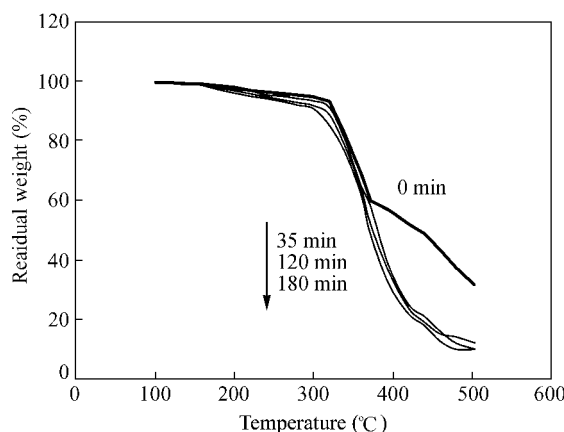


Fig. 8 Thermogravimetric analysis curves of PAN and its hydrolysis products

2.8 讨论

常温常压下的聚丙烯腈水解需加入强酸或强碱催化剂,但在 NCW 介质中,PAN 水解反应可以在无催化下进行,原因之一是水在近临界区域的电离常数明显增大(由常温下的 10^{-14} 上升到约 $10^{-11} \text{ mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$),自身具有酸碱催化能力.另外, PAN 水解产物中含有羧基,对水解反应会有一定的促进作用.

NCW 无催化水解聚丙烯腈过程中,通过控制不同水解条件,可得到不同含量的腈基($-\text{CN}$)、酰胺基($-\text{CONH}_2$)和羧基($-\text{COOH}$)二元或三元共聚物,产物侧基含量的不同有可能在不同的领域得到应用.

温度对聚丙烯腈水解反应的影响较大,温度的升高不仅增加了水解反应速率,同时也加重了聚合物的降解行为,因此,需要综合考虑水解温度.

聚丙烯腈的初始浓度可以影响水解产物中酰胺基和羧基的生成速率和反应平衡.

从活化能数据可见,温度对聚丙烯酰胺水解反应的影响比对聚丙烯腈水解反应的影响大。

3 结论

(1)建立了一种在近临界水中聚丙烯腈无催化水解改性的新方法。在实验数据的重现性和聚丙烯腈初始浓度对反应动力学影响研究的基础上,系统地测定了不同温度(210~250℃)下聚丙烯腈的水解反应动力学。

(2)采用元素分析仪、傅立叶变换红外光谱仪、凝胶色谱仪、热分析仪、示差扫描量热仪对水

解产物进行了表征,结果表明近临界水中 PNA 的水解改性是可行的,其中温度与物料配比是影响水解速率的主要因素。

(3)通过控制不同水解条件,可得到不同含量的腈基($-\text{CN}$)、酰胺基($-\text{CONH}_2$)和羧基($-\text{COOH}$)二元或三元共聚物,产物侧基含量的不同有可能在不同的领域得到应用。

(4) PAN 水解反应实验数据符合一级连续反应动力学模型,通过拟合不同反应温度下的速率常数,可求得聚丙烯腈和聚丙烯酰胺水解反应的活化能分别为 53.37 和 120.55 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

REFERENCES

- 1 Li Liuzhong(李留忠), Yu Yuanzhang(于元章), Li Honghua(李永华), Wang Min(王敏), Yan Jin(严婕), Zhang Tingshan(张廷山). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2003, 19(4): 169~172
- 2 Krentsel L B, Kudryavtsev Y V, Rebrov A I, Litmanovich A D, Plat N A. Macromolecules, 2001, 34(16): 5607~5610
- 3 Gupta M L, Gupta B, Oppermann W, Hardtmann G. Appl Polym Sci, 2004, 91: 3127~3133
- 4 Ermakov I V, Rebrov A I, Litmanovich A D, Plat N A. Macromol Chem Phys, 2000, 201(13): 1415~1418
- 5 Kudryavtsev Y V, Krentsel L B, Bondarenko G N, Litmanovich A D, Plat N A, Schapowalow S, Sackmann G. Macromol Chem Phys, 2000, 201(13): 1419~1425
- 6 Litmanovich A D, Plat N A. Macromol Chem Phys, 2000, 201(16): 2176~2180
- 7 Savage P E. Chem Rev, 1999, 99(2): 603~621
- 8 Akiya N, Savage P E. Chem Rev, 2002, 102(8): 2725~2750
- 9 Eckert C A, Liotta C L, Brown J S. Chemistry & Industry (London), 2000, (3): 94~97
- 10 Lu X Y, Akiyoshi S, Motoyuki S. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2000, 8(4): 321~325
- 11 Wang Qian(王倩), Zhu Xian(朱宪). Chemical Engineering of Chinese Universities(高校化学工程学报), 2005, 19(4): 503~506
- 12 Gao Fei(高飞), Lü Xiuyang(吕秀阳). Chemical Industry and Engineering(China)(化工学报), 2006, 57(1): 57~60
- 13 Kramer P, Vogel H. J Supercrit Fluids, 2000, 16(3): 189~206
- 14 Buback M, Elstner U, Rindfleisch F, McHugh, M A. Macromol Chem Phys, 1997, 198: 1189~1196
- 15 Zilberman Y N, Starkov A A, Pomerantseva E G. Polymer Science U. S. S. R., 1978, 19(12): 3135~3140
- 16 Lu Xiuyang(吕秀阳), Peng Xinwen(彭新文), Lu Chongbing(卢崇兵), Jing Qi(荆琪). CIESC Journal(化工学报), 2009, 60(3): 634~640
- 17 Sui Lili(隋丽丽), Shen Shuchang(申书昌), Wang Wenbo(王文波), Xiao Zhongfeng(肖忠峰). Infrared Technology(红外技术), 2005, 27(5): 423~425
- 18 Bajaj P, Padmanaban M, Gandhi R P. Polymer, 1985, 26(3): 391~396
- 19 Joseph R, Devi S. J Appl Polym Sci, 1993, 50(1): 173~180
- 20 Xue T J, McKinney M A, Wilkie C A. Polym Degrad Stab, 1997, 58: 193~202
- 21 Wu Xueping(吴雪平), Yang Yonggang(杨永岗), Ling Licheng(凌立成), Li Yonghong(李永红), He Fu(贺福). New Carbon Materials(新型炭材料), 2003, 18(3): 196~202

KINETICS OF NON-CATALYZED HYDROLYSIS OF POLYACRYLONITRILE IN NEAR-CRITICAL WATER

LIU Tifeng, ZHANG Jianfei, LÜ Xiuyang

(National Laboratory of Secondary Resources Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract In order to explore new applications of near-critical water (NCW) and develop a green technology of polyacrylonitrile (PAN) hydrolysis, kinetics of non-catalyzed hydrolysis of PAN in NCW was investigated. After examining the repeatability of experiment data and studying the effect of the ratio of PAN to water on hydrolysis reaction, the non-catalyzed hydrolysis kinetics of PAN in NCW was systematically determined in the temperature range from 210°C to 250°C, and hydrolysis products were characterized by IR, TG, GPC and element analysis. The results reveal that non-catalyzed hydrolysis of polyacrylonitrile in NCW is feasible. The acid concentration initially increases rapidly and then reaches a constant level of around 55% ~ 60% of the total amount of functional groups. The amide concentration passes through a shallow maximum and then remains constant at approximately 40% ~ 45% of the total amount of functional groups. Amide and acid groups obviously reach equilibrium concentrations, in which reaction temperature and the ratio of water to PAN are the two key factors influencing the hydrolysis reaction. Binary or ternary copolymers with different contents of functional groups could be obtained by altering the reaction conditions. Using the assumption of a series of first-order kinetics equations, the activation energies evaluated are 53.37 kJ·mol⁻¹ for PAN hydrolysis and 120.55 kJ·mol⁻¹ for polyacrylamide hydrolysis. A new methodology of non-catalyzed modification of PAN in NCW is established, which is environmentally benign and reaction controllable.

Keywords Near-critical water, Polyacrylonitrile, Non-catalyzed hydrolysis, Reaction kinetics