

聚丙烯腈的加压水解*

骆昌平 柯丽芬

(中国科学院上海有机化学研究所)

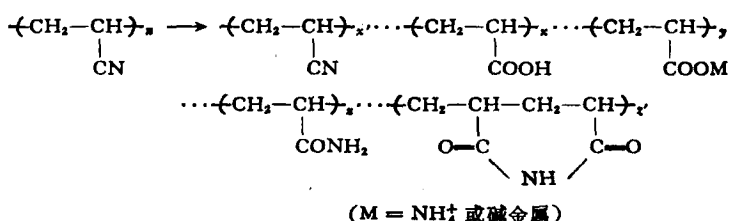
摘 要

定型纤维状或无定型的聚丙烯腈在高温压力下均可用水水解,且产物中含有酰胺、酰亚胺、羧酸盐。经减压干燥后,铵盐部分分解成羧酸,最后的平均相对组成为:羧酸:铵盐:酰胺:酰亚胺 $\approx 13:36:18:33$ 。

在我们的反应条件下,聚丙烯腈产生严重的断链现象,分子量大为降低,特别是未经喷丝成型的浆块更严重。

用阳离子交换树脂交换之后再进行分析的方法，一方面避免了滴定两种不同羧基（游离羧基、铵盐的羧基）之间的干扰，同时亦避免了通常方法测定铵盐时酰胺的干扰，因而数据更为可靠。

聚丙烯腈和以丙烯腈为主的共聚物中,含有大量的氰基,它能发生许多化学反应,其中氰基的水解是研究得比较多的反应之一。其水解产物的主链一般认为含有下列五种组成:



水解方法不同,其产物主链组成有很大差异。Ф. И. Садов^[1] 等认为在碱性条件下,上述产物中的 $x':(z+z'):y=1:2:15$ 。E. H. Зильберман^[2] 以酸水解,产物中除含有 x' 、 z 、 z' 之外,主要是 x 。M. Prince^[3] 等曾报导过有关辐照引发的聚丙烯腈粉末,在 5,130—34,200 大气压力下以水水解,得到的产物全部为 z 。而英国专利^[4]报导了无定形聚丙烯腈粉末在 10 大气压下水水解,产物中的 $y:z=1:2$ 或 $2:1$,视反应条件而定。但未报导是否还得到其它产物。M. Prince 还认为自由基引发的聚丙烯腈,在水中若无过氧化物存在,则不能水解^[5]。至于亚胺化产物 z' 生成与否,则尚未有定论^[5-8]。

腈纶纤维的纯水水解至今未有报导。我们将定型的纤维状聚丙烯腈加压水解之后,发现腈基完全水解,产物主要含 γ 、 α 、 α' 。

水解过程发生链降解, 文献也有记载^[9]。在我们的水解条件下, 分子链发生断链现

* 1978年6月5日收到。

象,使纤维分子量由原来的 4—8 万降到 5 千左右。

实 验 部 分

原料 腈纶纤维主要有以下几种:

No. 1: 腈纶纤维毛,分子量为 4—8 万。

No. 2: 腈纶纤维毛,分子量为 2—4 万。

No. 3: 腈纶浆块,分子量为 2—4 万,未经喷丝成型。

实验分析所用阳离子交换树脂,为国产 732* 交换树脂,各种试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水。色谱仪为 102-G 型气相色谱仪。分子量测定用西德 Kuauer VPO 法测定仪。红外光谱图由 577 型红外分光光度计测定。

腈纶纤维的加压水解

将腈纶毛或浆块以水淋洗,除去喷丝液中的溶剂,并以 10% 的三氯化铁水溶液检验水洗液至无硫氰酸根为止。

将洗净的原料 50 克,加入 0.5 升无搅拌器的高压釜中,加水 300 毫升,于 175—190℃ 进行反应,利用釜内蒸汽压维持在 12—15 公斤/厘米²,反应 6 小时,然后使釜体冷却至室温,即得黄褐色粘稠状水溶性反应产物。釜内的水溶液经过滤,除去少量机械杂质,将滤液在减压下干燥,即得固状产物。再全部溶解于水,以活性炭脱色,过滤,浓缩至干,在真空下于 80—100℃ 干燥至产物含氮量恒定,得到淡黄色固体粉末。

水解产物的纯化及分析

准确称取 0.5 克左右经充分干燥的样品,溶解于 150 毫升蒸馏水中,使溶液以 2 毫升/分的速度通过 $\phi 1.5 \times 30$ 厘米、填有 50 克 732* 氢型阳离子交换树脂的交换柱,然后以 200—250 毫升蒸馏水洗涤柱子,收集液与上述交换过的样品溶液合并,水解产物中的铵盐即全部交换成羧酸,以酚酞作指示剂,加入 10—20 毫升吡啶,用标准碱滴定上述收集液,测定总的羧酸含量。

上述交换树脂,再以 0.05N 的氢氧化钠水溶液 500 毫升洗涤,置换 NH_4^+ ,直到洗涤液流经柱子后呈强碱性。加入少许沸石于洗液中,蒸馏洗涤液,将蒸馏液收集于 200 毫升的 0.1N 的盐酸水溶液中,收集馏出液约 300 毫升左右,再用标准碱反滴剩余的酸,计算出产物中铵盐部分含量。将元素分析得到的总含氮量和铵盐部分含氮量,按文献 [8] 的方法算出酰胺与亚胺的百分含量。

结 果 与 讨 论

上述淡黄色固体粉末的水解产物的红外吸收光谱如图 1。

由图 1 可见,水解产物的红外吸收谱带为: 3000 厘米⁻¹范围的宽谱带及羧基的羟基, 1660 厘米⁻¹(酰胺的羰基), 1530 厘米⁻¹, 1420 厘米⁻¹(羧基离子), 1220 厘米⁻¹(亚胺基), 而无氰基吸收峰存在,说明水解完全。

由于水解过程中产生亚胺化,因而 NH_4OH 过量,应该无游离羧酸存在。但可能由于产物经真空干燥时,铵盐部分分解放出氨气,又同时生成了游离羧酸。不过,正如图 1 所示,并无明显的一 COOH 基吸收峰。这主要是由于在常温下同酰胺基产生氢键,因而使

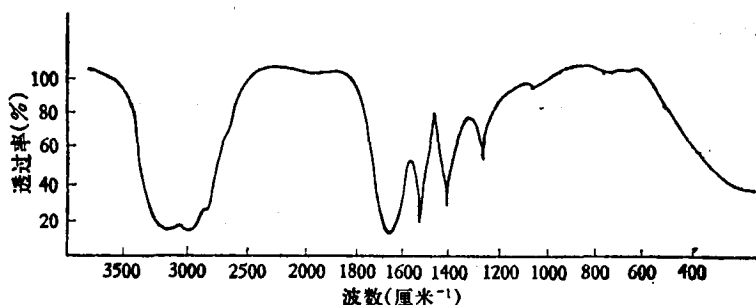


图 1 水解产物的红外吸收光谱(KCl 压片)

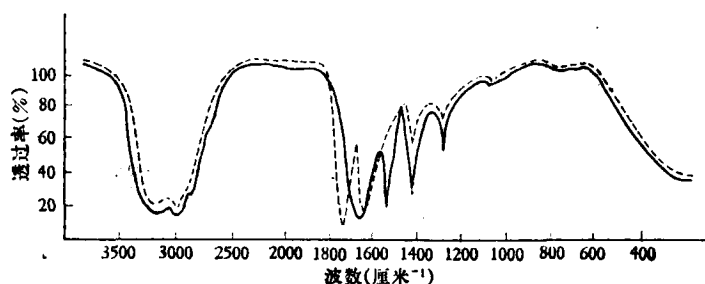


图 2 经树脂交换后的样品的红外吸收光谱(KCl 压片)

— 交换前, —— 交换后

1660 cm^{-1} 峰显得较宽。

当干燥过的样品经阳离子交换树脂交换之后,由于铵盐转化成羧酸,而使羧酸总含量达 50% 左右,少量的酰胺基不足以同所有的羧酸生成氢键,所以 1700 cm^{-1} (羧基)吸收峰增加,而羧基离子吸收峰(1530 cm^{-1})消失(图 2)。

1. 水解产物各组分的分析计算结果

对于各组分百分组成的测定,一般是以标准碱滴定羧基,用碱置换法测定铵盐含量^[10],然后计算酰胺与亚胺部分的相对组成^[8]。用此方法所得数据不易精确,因为测定羧基时,铵盐会发生干扰,而测定铵盐时,也很难避免酰胺基进一步水解。因此,一般工作者往往将水解产物的百分组成为含羧基(包括羧酸、铵盐)和含胺基(包括酰胺、亚胺)二个部分。

为了准确地测定各组分间的相对含量,以及测定分子量,我们先用阳离子交换树脂将铵盐交换为酸,然后以碱滴定交换后产物的总羧基含量。同时,以碱洗出被交换在树脂上的铵盐离子,测出铵盐的含量^[10],并计算酰胺及亚胺的百分组成^[8]。分析结果如表 1:

表 1 不同原料水解产物的分析结果

原料编号	N _总	N _羧	N _胺	N _{亚胺}	-COOH (%)	-COONH ₄ (%)	-CONH ₂ (%)	-CONHCO (%)
No. 1	12.91	5.40	3.37	4.14	11.20	34.50	17.10	37.2
No. 2	12.84	5.80	3.33	3.71	13.50	37.00	16.90	32.6
No. 2'	12.87	5.65	2.92	4.30	13.1	36.00	14.8	32.6
No. 3	12.89	6.00	3.70	3.19	14.2	38.50	18.70	28.6

* No 2' 系上海第二合成纤维厂提供的原料,分子量 4—8 万。

2. 水解时间对水解产物性质及总含氮量的影响

表 2 水解时间对水解产物的性质及总含氮量的影响

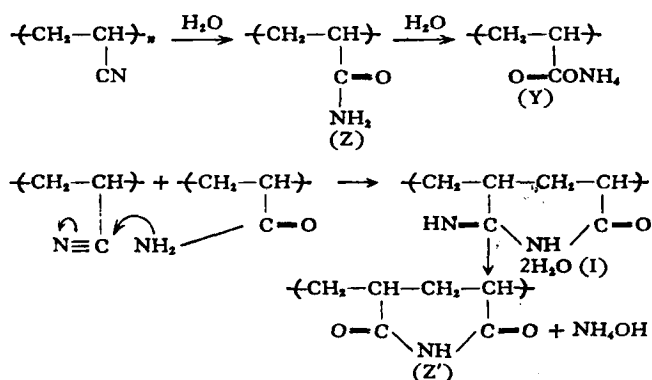
反应时间 (小时)	2	3	4	5	6
反应釜内热蒸汽pH值	7	8	11—12	9—10	8*
反应产物颜色	乳白	橙	红	深红	棕褐
反应产物水溶性	溶胀	冻胶	部分可溶	大部分可溶	全溶
反应产物总含氮量	23.18	18.52	16.32	13.71	12.76

* 冷却后取样测定

反应条件: 原料: $\text{H}_2\text{O} = 1:6$ (重量比), 温度: $180-185^\circ\text{C}$, 压力: 15 公斤/厘米²

由表 1、2 可见, 反应产物的含氮量随时间增加而降低, 说明水解过程中亚胺化产物随时间而增加, 但 5—6 小时后, 其变化较小, 同时, 反应产物的水溶性相应增大, 颜色逐渐变深。变化的原因主要是由于腈纶纤维水解后, 大部分氰基转化为羧基和酰胺, 使反应产物水溶性增大, 而由于亚胺化的结果, 含氮量明显降低。

我们认为亚胺化是通过下列反应历程形成的:



即酰胺除了进一步水解成羧酸盐和分子内缩合成亚胺之外, 它还对氰基发生亲核进攻, 生成中间体(I), (I)经水解而得亚胺化产物(Z')。

上述水解时生成的 NH_4OH , 除部分与腈纶纤维第二、三单体(如衣康酸等)水解生成的羧酸中和成羧酸盐外^[1], 过量的 NH_4OH 则通过对反应釜内热蒸汽取样, 经气相色谱检验表明, NH_4OH 也随反应时间而增加, 反应产物水溶液的 pH 也相应增加。

3. 水解产物分子量测定结果

将样品经树脂交换, 除去铵盐离子, 用西德 Knauer VPO 仪测定分子量。(45℃、通用

表 3 水解产物分子量测定结果

原料编号	原料分子量	水解产物分子量
No.1	40,000—80,000	5,200
No.2	20,000—40,000	4,700
No.3	20,000—40,000	4,900
No.4	40,000—80,000	2,500

型探头,桥压 100%,灵敏度 A)结果见表 3。

表 3 结果表明,在高温压力下水解,分子链降解相当严重,使分子量由原来的 20,000—80,000 降低到 4,500—5,000,特别是未经成型的聚丙烯腈浆块,降解更明显。

致谢: 黄维垣教授修正文稿,张家纪同志测定分子量,谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Садов, Ф. И., *Изв. Высш. Учебн. Заведений Техно., Текстильн. Пром-сти.*, **4**, 91—97 (1965).
- [2] (1) Зильberman, Е. Н., и др., *Высокомоле. Соедине.*, **15** (7) 1648 (1973).
(2) Соколова-Васильева, Е. А., *Жур. Прикладной Хим.*, **52** 785 (1958)
- [3] Prince, M., *J. Polym. Sci., Part A-1* **5**, 161 (1967).
- [4] *B. Pat.*, 94960 CA61, 789.
- [5] Schulz, R., *Macromol. Chem.*, **12**, 20 (1954).
- [6] Minsk, L. M., *J. Polym. Sci., A-1*, **11**, 353 (1973).
- [7] Smets, G., *J. Polym. Sci.*, **40**, 217 (1959).
- [8] Minsk, L. M., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **12**, 133 (1974).
- [9] Shidknecht, C. E., "Vinyl Related Polymers" J. Pohn Wiley, New York (1952), p. 273.
- [10] Snell, Foster. de. "Encyclopaedia of Industrial Chemical Analysis" Interscience Publishers. (1967) p. 168.
- [11] Giller, A. A., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **12**(10), 2327 (1974).

HYDROLYSIS OF POLYACRYLONITRILE UNDER PRESSURE

Lo Chang-pin and Ko Li-fen

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Hydrolysis of polyacrylonitrile fibers under pressure (15 atm.) at 180—185° C by water gave a copolymer of acrylamide, acrylimide and the ammonium salt of acrylic acid and their homopolymers. The ammonium salt of polyacrylic acid after being dried, was partially decomposed into polyacrylic acid and ammonia. The final product consists of polyacrylic acid, its ammonium salt, polyacrylamide and polyacrylimide in the ratio of ca 13:36:18:33.