

文章编号 :1009-038X(2000)03-0276-03

聚丙烯腈水解过程的红外光谱考察*

朴银实¹, 毛立江², 孙瑞焕²

(1. 无锡轻工大学化学与材料工程学院, 江苏无锡 214036; 2. 中国康复研究中心医用高分子研究室, 北京 100077)

摘 要 :通过自由基接枝聚合方法由丙烯腈(AN)单体和纤维素纤维(CF)制取一种具有聚丙烯腈(PAN)表层的改性纤维素纤维(PAN-CF).将 AN 接枝率 70%的 PAN-CF 用 2.0 g/dL NaOH 溶液进行水解,制得反应程度不同的系列水解 PAN-CF(Hyd. PAN-CF)样品.运用红外光谱法分析上述试样,以考察水解反应过程.结果表明,PAN 的碱水解过程是由反应速度不同的三个阶段构成:前期增速缓慢,中期增速急剧,后期缓慢减速.50%以上的腈基在仅占水解过程总时间 1/6(约 20 分钟)的反应中期转化.

关键词 :聚丙烯腈;碱水解过程;红外光谱

中图分类号 :O632.62 **文献标识码 :**A

Investigation on Hydrolysis Process of PAN by IR

PIAO Yin-shi¹, MAO Li-jiang², SUN Rui-huan²

(1. School of Chemical & Material Engineering, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036; 2. Biomedical Polymer Laboratory, China Rehabilitation Research Central, Beijing 100077)

Abstract : Modified cellulose fibers (PAN-CF) having a polyacrylonitrile (PAN) layers on the surface were prepared from acrylonitrile (AN) monomer and cellulose fibers (CF) by free radical graft polymerization. A series of hydrolyzed PAN-CF (Hyd. PAN-CF) samples with different reaction degree were obtained by hydrolysis using 2.0 g/dL NaOH aqueous solution from PAN-CF with 70 % grafted. The hydrolysis processes were investigated by means of infrared spectroscopy. The results indicate that the alkaline hydrolysis process for the PAN involves three steps in their reaction velocity, that is slowly accelerated in the first, dramatically accelerated in the second and gradually reduced in the last. In the second step, over 50 % of the C≡N groups were converted for 20 min only.

Key words : polyacrylonitrile; process of alkali hydrolysis; infrared spectroscopy

聚丙烯腈(PAN)是一类应用广泛的合成高分子材料.通常,经过适度共聚改性的 PAN 以纤维、塑料、橡胶等材料形式应用于日常生活和各类产业. PAN 亦可通过离子化改性,部分或全部转化为

聚电解质,进而借助离子性侧基引入新的功能基团,成为具有离子交换、超高吸水、选择性吸附等功能特性的新型材料.

PAN 的非均相水解反应是获取聚电解质材料

* 收稿日期:1999-06-01,修订日期:2000-03-02.
作者简介:朴银实(1959年11月生),女,朝鲜族,吉林永吉人,理学学士,讲师.

的有效途径.人们已对其反应机理^[1,2]、材料的应用开发及性能特性作了较多的研究.但是,碱水解机理的研究以往都是采用低分子的模型化合物,与高分子的实际变化不相符合.作者采用红外光谱法(IR)考察了纤维状 PAN 的非均相碱水解过程.

1 实验方法

1.1 材料和试剂

纤维素纤维原料 加拿大产 SIMPSON 牌漂白木浆,聚合用单体、引发剂和水解试剂等均为国产 AR 级试剂.

1.2 丙烯腈接枝纤维素纤维(PAN-CF)试样的制备

漂白木浆先经打浆、脱水、风干,再经乙醇抽提(72 h)脱液、风干,得到精制的 CF 样品.将 9.6 g 干态 CF 试样分散于 1 200 mL 蒸馏水中,加入 42 mL(33.85 g)丙烯腈(AN),在 40 ℃ 和抽空充氮条件下搅拌 30 min,加入 30 mL 0.1 mol/L 硝酸铈铵-硝酸水溶液后继续反应 60 min.将反应生成物反复水洗、干燥,得到 PAN-CF 试样.

1.3 PAN 水解产物(Hyd. PAN-CF)试样的制备

将 PAN-CF 试样加入到质量浓度为 2 g/dL 的 NaOH 溶液中,在持续搅拌下加热升温至 95~99 ℃ 维持此温度,按不同时间取出反应产物,经反复水洗、乙醇抽提、风干,得到 Hyd. PAN-CF 试样.

1.4 红外光谱分析

将纤维状试样切碎成微颗粒物,经 KBr 法制样后,用 Shimadzu 470 型红外光谱仪测定.

1.5 Cu²⁺吸附量的测定

将恒重试样 0.15 g(称量精确至小数点后四位)放入 10 mL 0.1 mol/L CuSO₄ 溶液中,在 25 ℃ 放置 24 h.过滤,将滤液在 25 ℃ 下用 722 型分光光度计测定 650 nm 波长下的吸光度(O. D.),由 O D 值计算 Cu²⁺的吸附量.

2 结果与讨论

2.1 纯 CF 的 IR 图谱

纯 CF 试样经 NaOH 溶液处理后的 IR 谱图见图 1.其中样品 A 未经处理,样品 B 和 C 经 2 g/dL 的 NaOH 溶液在 95 ℃ 下处理 1 h 和 3 h.众所周知,当用质量分数为 16%~20%的 NaOH 溶液处理时,CF 很容易变成碱化纤维素^[4].实验结果(图 1)表明在碱水解条件下 PAN-CF 试样中的纤维素分子不发生任何变化.这一点从下述的 Hyd. PAN-CF 系

列样品的 IR 结果(图 2)也得到证实.这些结果都说明,对用 KBr 法制备的皮芯型复合纤维试样进行红外光谱分析时,CF 对测定结果没有影响.

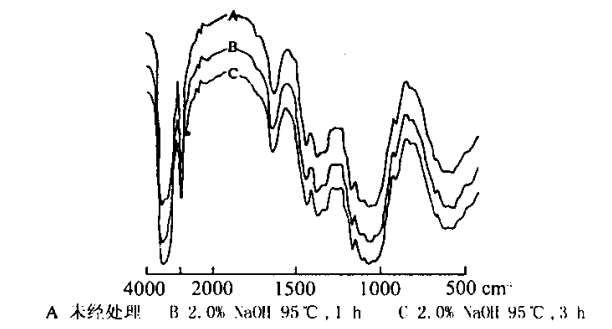


图 1 碱液处理 CF 的红外光谱
Fig.1 Infrared spectra of CF treated with NaOH

2.2 Hyd. PAN-CF 的 IR

图 2 是不同水解时间所得 Hyd. PAN-CF 的 IR 谱图.可以看出,随着反应过程的推移,一些重要的谱带发生有规律的变化.PAN 的特征峰 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2 242 cm^{-1} 逐渐减弱直至消失;最强谱带 $\delta(\text{CH}_2)$ 1 440 cm^{-1} 在初期保留,随后被其它谱带遮盖.纤维素的最强谱带 $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1 050 cm^{-1} 及其两侧的系列肩带(1 158, 1 109, 1 025, 1 000, 970 cm^{-1})自始至终几乎不变.聚丙烯酸钠(PAA-Na)的最强峰 $\nu_{\text{ss}}(\text{C}=\text{O})$ 1 575 cm^{-1} 、特征峰 $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$ 1 410 cm^{-1} 及其两侧肩峰在反应的中后期显露突出.在水解反应产物中可能共存的聚丙烯酰胺(PAAm)和聚丙烯酸的相关谱带,由于与其它谱带重叠,难以分辨.

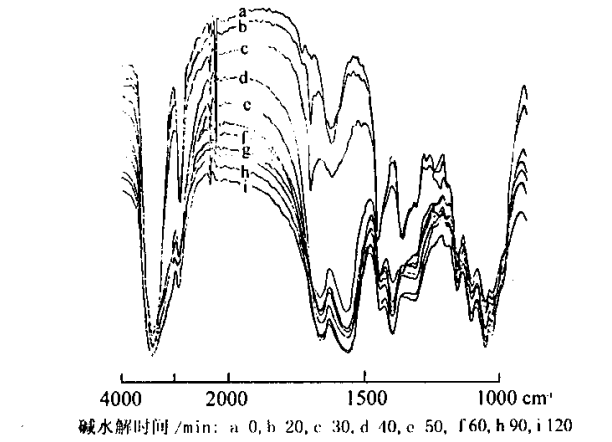


图 2 不同水解时间所得 Hyd. PAN-CF 的红外光谱
Fig.2 Infrared spectra of Hyd. PAN-CF at different hydrolysis times

2.3 水解反应过程的考察

依据 PAN-CF 的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 基转换程度,半定量地考察了碱水解过程.图 3 表示含 PAN 试样在 2 242

cm^{-1} 处峰值随反应过程的变化. 设 $1\,050\,\text{cm}^{-1}$ 为内标峰, 可以推算出吸光度比值 (A_{2242}/A_{1050}). 设未水解的起始试样 PAN-CF (0) 的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 基转化率为摩尔分数为 0, 本试验中的反应终末试样 Hyd. PAN-CF (8) 的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 基转化率为摩尔分数 100%, 过这两点作直线, 得到 $\text{C}\equiv\text{N}$ 基转化率与吸光度比值的相关线图 (图 4) 并推导出如下公式:

$$\text{C}\equiv\text{N 基转化率 (摩尔分数)} = 101.37 - 136.61 \times (A_{2242}/A_{1050})$$

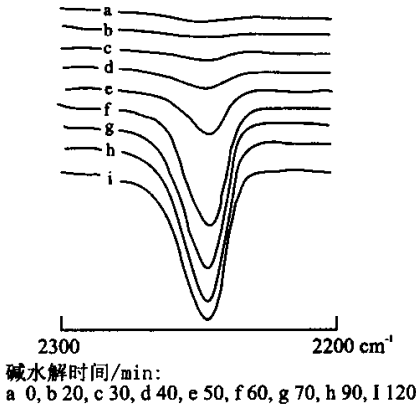


图 3 PAN-CF 及 Hyd. PAN-CF 的 $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 峰随水解反应时间的变化

Fig. 3 Change of ($\text{C}\equiv\text{N}$) peaks of PAN-CF and Hyd. PAN-CF with hydrolysis times

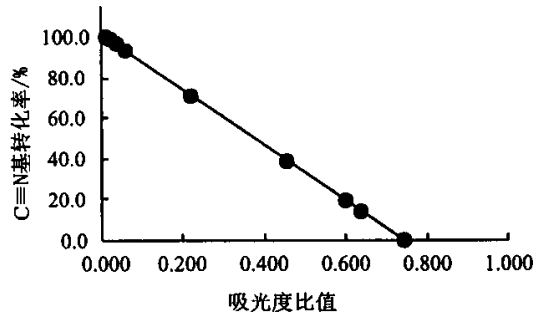


图 4 $\text{C}\equiv\text{N}$ 基转化率与吸光度比值的关系

Fig. 4 Correspondence of $\text{C}\equiv\text{N}$ change rates with peaks ratio

根据各试样的吸光度比值, 利用图 4 或上式求得各自的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 基转化率. 将 $\text{C}\equiv\text{N}$ 基转化率对反应时间作图, 则得到如图 5 所示的结果. 由图可以推

断, PAN 碱水解反应过程是由反应速度显著不同的 3 阶段所构成: 前期 (0~40 min) 增速缓慢, 中期 (40~60 min) 急剧加速, 后期 (60~120 min) 缓慢减速. 反应中期是关键, 仅用总反应时间的 1/6, 就有 50% 以上的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 基被转化, 主要转化成羧酸钠.

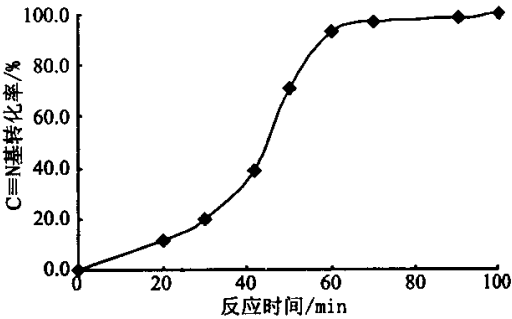


图 5 $\text{C}\equiv\text{N}$ 基转化率随反应时间的变化

Fig. 5 Correspondence of $\text{C}\equiv\text{N}$ change rates with hydrolysis times

2.4 Cu^{2+} 离子吸附特性

利用 Cu^{2+} 与羧基的定量反应, 通过考察 Hyd. PAN-CF 的 Cu^{2+} 吸附行为, 研究羧基生成量随水解反应时间的变化. 图 6 给出了不同反应时间所得 Hyd. PAN-CF 的 Cu^{2+} 吸附量. 由此可以认为: 大约 75% 的羧基在反应中期生成, 而在反应前期, 羧基生成量不到 10%. 据 IR 分析, 在反应前期却有 40% 的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 基被转化. 这些结果也可能意味着反应前期的水解生成物含有其它中间产物.

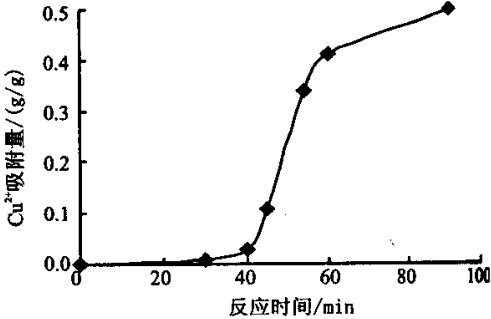


图 6 Cu^{2+} 吸附量随水解反应时间的变化

Fig. 6 Correspondence of the weights of Cu^{2+} adsorbed with hydrolysis times

参考文献

[1] TAKATA T. Formation of Cyclic Structure by the Action of Alkaline Reagents[J]. *Kobunshi Kagaku*, 1962, 19: 652~662
[2] GRASSIE N, MCNEILL I C. Thermal Degradation of Polymethacrylonitrile Part II The Coloration Reaction[J]. *Journal of Polymer*, 1958, 27: 207~211