

高分子量聚丙烯腈的碱法水解工艺研究

陈华义¹ 赵亚奇^{2*} 冯 巧² 代伟森² 胡淑一²

(1.平顶山神马工程塑料有限责任公司,平顶山 467013;

2.河南城建学院材料与化工学院,平顶山 467036)

摘 要 以高分子量聚丙烯腈(PAN)聚合物为研究对象,根据正交试验设计方案,采用 NaOH 碱法水解工艺,制备出了具有不同絮凝能力的絮凝剂。从正交试验结果得到影响 PAN 水解产物絮凝性的强弱顺序为:碱度>温度>喂料配比>时间。采用影响显著性最明显的因素制得的 PAN 水解产物具有较好的絮凝效果,且其红外谱图与市售聚丙烯酰胺(PAM)具有较好的相似性。

关键词 高分子量聚丙烯腈,碱法水解,絮凝,正交试验

Study on alkali hydrolysis of high molecular weight PAM

Chen Huayi¹ Zhao Yaqi² Feng Qiao² Dai Weisen² Hu Shuyi²

(1.Pingdingshan Shenma Engineering Plastics LLC,Pingdingshan 467013;

2.School of Materials and Chemical Engineering,Henan University of Urban Construction,
Pingdingshan 467036)

Abstract Using NaOH as reaction catalyst,high molecular weight polyacrylonitrile (PAN) copolymer was hydrolyzed with orthogonal experiment method.And the flocculants with different flocculating ability were prepared.The results of orthogonal experiment showed that the order of influencing the flocculation of PAN hydrolysate was [NaOH]>temperature>feed ratio>time.The PAN hydrolysate prepared by the most significant factors had the better flocculation effect,whose FT-IR spectra was similar to the commercial polyacrylamide (PAM).

Key words high molecular weight polyacrylonitrile,alkali hydrolysis,flocculating,orthogonal experiment

随着我国经济的快速发展,用水量加大引起的水资源短缺和污染问题日趋严重。目前,国内外普遍采用絮凝沉降法作为提高水质的处理方法^[1]。而高分子絮凝剂因其絮凝能力强、浮渣少、絮体易分离、操作简便等优势为水处理技术的发展提供了一个广阔前景。国内合成高分子絮凝剂的主要品种是聚丙烯酰胺(PAM)及其衍生物,品种较为单一^[2]。利用聚丙烯腈(PAN)水解产物作为高分子絮凝剂主要源于腈纶工业的迅速发展,大量腈纶废料的产生成为主要研究对象,它们多是低分子量的 PAN 共聚物^[3-6]。而在碳纤维工业的发展过程中,不可避免地制出了高分子量的 PAN 共聚物。目前,针对高分子量 PAN 共聚物的水解工艺研究较少。因此,本研究采用碱法水解工艺,以 NaOH 为催化剂,利用正交试验设计法探究了不同水解条件下对高

分子量 PAN 水解产物絮凝性的影响,得到优化工艺后,与市售高分子量聚丙烯酰胺(PAM)进行对比,以期获得高性能的絮凝剂,为高分子絮凝剂的新发展提供理论指导。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

高分子量聚丙烯腈(PAN)共聚物(衣康酸 IA 作为共聚单体),山东大学碳纤维工程技术研究中心,采用乌氏黏度计测其分子量为 59 万;氢氧化钠(NaOH,分析纯),洛阳化学试剂厂;去离子水(H₂O),市售饮用纯净水;医用酒精(95%纯度),河南省百净卫生用品有限公司;高岭土(分析纯),天津光复精细化工有限公司;高分子量聚丙烯酰胺(高分子量 PAM,分子量 300 万,分析纯),上海国药集团

基金项目:河南省高等学校重点科研项目计划(15A430017)

作者简介:陈华义(1982-),男,硕士,工程师,主要研究方向为聚合反应化学工程。

化学试剂有限公司。

1.2 高分子量 PAN 的水解

以 59 万的高分子量 PAN 共聚物为实验对象,通过改变 PAN/H₂O 喂料配比、碱度(即 NaOH 的质量分数:[NaOH])、反应温度(*T*)和反应时间(*t*) 4 个因素,进行四因素三水平正交试验(表 1),并对其絮凝性进行表征。

表 1 PAN 水解过程的因素与水平表

水平	PAN/H ₂ O	[NaOH]/%	温度/℃	时间/h
1	1:15	10	80	2
2	1:20	15	90	3
3	1:30	20	95	4

注:本表中配比及浓度均按质量配比。

控制反应体系中 PAN/H₂O 总质量为 150g,按原料配比称取粉末状 PAN、颗粒状 NaOH 和去离子水。将 NaOH 溶于 H₂O 中,待完全溶解并冷却后,依次将 PAN、NaOH 水溶液加入三口烧瓶里。当水浴加到恒定温度时,把装有电动搅拌桨和球形冷凝管的三口烧瓶置于恒温水浴锅里。固定搅拌转速为 300r/min,当达到预定反应时间时,停止水浴加热。将水解产物用酒精和去离子水多次沉淀、洗涤,使洗涤液 pH 接近中性,并在鼓风干燥箱里烘干至恒重、备用。

具体实验现象如下:白色粉末状 PAN 聚合物在三口烧瓶中,经 NaOH 作用搅拌即成乳白色溶液,升温较短时间内出现特征红色,在冷凝管口有氨气产生。随着反应的进行溶液颜色渐渐变为红色、深红色、暗红色,然后红色慢慢消失,最终溶液又变为具有一定黏度的浅黄色透明液体。在此过程中混合物的黏度呈现出由小迅速变大,并会出现爬杆现象。当黏度达到最大值后又迅速减小,爬杆现象也逐渐消失。这主要是由于 PAN 在碱性环境中发生部分水解反应,水解产物中主要含有酰胺基、羧基、未水解氰基、以及少量六元环中间体。其中,六元环中间体上的 C=N 双键数目的改变,代表了水解产物的颜色变化^[6]。

1.3 水解产物的表征

1.3.1 絮凝性表征

根据中华人民共和国石油天然气行业标准《钻井液用絮凝剂评价程序》^[7],并考虑到高分子量 PAN 水解产物的溶解性问题,本实验采用如下步骤表征 PAN 水解产物的絮凝性:

(1)取 0.02g 烘干的水解产物,溶于 50mL 去离

子水中,在智能恒温磁力搅拌器(ZNCL-S 型)中充分搅拌溶解。

(2)称取 25g 高岭土倒入 250mL 量筒里加自来水至 240mL,再取 6mL 充分溶解的水解产物溶液倒入量筒,并加水至 250mL。

(3)将 250mL 溶液摇曳颠倒 30 次,使其混合均匀。采用紫外-可见分光光度计(752N 型,上海精科科学仪器有限公司),在波长 650nm 下定义自来水透过度为 100%,即此时澄清度最好,然后测量不同 PAN 水解产物(H-PAN)静止 30min 后的澄清度,用来表征去絮凝性。很明显,最终澄清度越好,产品对应的絮凝效果越好。

1.3.2 H-PAN 的化学结构表征

将干燥后的 PAN 水解产物颗粒样品研成粉末,不使用溴化钾,在傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Frontier 型,美国 PerkinElmer 公司)上,经衰减全反射(ATR)附件直接压成薄片,扫描 16 次,扫描范围为 650~4000cm⁻¹,并对所得图片处理得最终产物的 FT-IR 谱图。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果分析

在不考虑交互因素条件下,根据四因素三水平正交试验表进行 9 次试验,并以 30min 后上层清夜的透光度为指标进行研究,对所得数据进行处理与分析,结果见表 2。

表 2 PAN 碱法水解四因素三水平正交试验结果表

方案	PAN/H ₂ O	[NaOH]/%	温度/℃	时间/h	透光率/%
1	1:15	10	80	2	47.3
2	1:15	15	90	3	80.2
3	1:15	20	95	4	4.6
4	1:20	10	90	4	74.9
5	1:20	15	95	2	38.6
6	1:20	20	80	3	40.0
7	1:30	10	95	3	32.6
8	1:30	15	80	4	42.3
9	1:30	20	90	2	1.5
均值 1	44.033	51.600	43.200	29.133	
均值 2	51.167	53.700	52.200	50.933	
均值 3	25.467	15.367	25.267	40.600	
极差	25.700	38.333	26.933	21.800	

从表 2 中不同试验因素的极差大小明显看出,影响 H-PAN 絮凝性的强弱顺序为:[NaOH]>温度>PAN/H₂O>时间。根据不同试验因素下的均

值大小,确定 H-PAN 絮凝性最好的制备工艺条件为 PAN/H₂O = 1:15, [NaOH] = 15%, 反应温度 90℃, 反应时间 3h, 即透光率最高的方案 2。而低透光率的方案 3 对应较大的喂料配比、最大碱度、最高温度和最长时间, 易造成水解过度, 不利于制得絮凝性较好的 H-PAN; 方案 9 对应最低的喂料配比、最大碱度、次高温度和最短时间, 主要是由于水的用量较多, 影响了碱度的提高, 使得较短的反应时间内不利于制备出高絮凝性的 H-PAN。

对比表 2 中的均值数据可以发现, 随着喂料配比中 H₂O 用量的增加、碱度提高、反应温度增加和反应时间延长, H-PAN 絮凝之后的透光率均呈现先升高而后降低的趋势, 主要是因为增加碱度、提高反应温度、延长反应时间, 可以加大水解程度, 但水解产物的絮凝性并不随水解程度增大而增加, 而是呈现先增高后降低的趋势。过高的碱度、温度和时间都会使 PAN 水解过度, 不利于提高水解产物的絮凝性。适当的水解程度才能得到较高絮凝性的 H-PAN。同样, 对于喂料配比中的 H₂O 用量而言, 当其用量较少时, 相当于碱度过高; 当其用量较高时, 相当于碱度过低; 过高或过低的碱度均不利于产物絮凝性的提高, 从而在方案 2 和方案 4 条件下, 达到了较高的絮凝性。由此可见, 通过改变水解条件来控制水解程度进而可得到絮凝性能最好的 H-PAN。

同时, 为了验证方案 2 的絮凝效果, 对比测得市售 PAM 的澄清度为 58.7%, 很显然该 PAM 的絮凝效果远不如方案 2 水解产物的絮凝效果, 这可能是由于 PAN 水解过程中部分羧酸钠盐侧基的出现促进了高岭土的絮凝过程^[3,5-6,8]。所以后续实验采用方案 2 所得 H-PAN 进行。

2.2 FT-IR 分析

PAN、PAM 和 H-PAN 的 FT-IR 谱图见图 1。

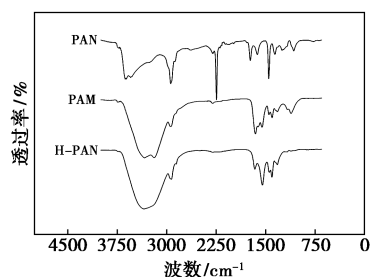


图1 PAN、PAM 和 H-PAN 的 FT-IR 谱图

由图可知, 2240cm⁻¹ 处的强峰为 PAN 的特征峰, 对应—C≡N 的伸缩振动, 在高波数范围

(3200~3700cm⁻¹) 的吸收峰多归因于聚合过程由于副反应或—C≡N 水解产生的 NH 基团和 OH 基团的伸缩振动吸收峰。2940cm⁻¹ 和 2870cm⁻¹ 附近的吸收峰归因于 CH₂ 和 CH 基团的伸缩振动, 1730cm⁻¹ 处为羰基的伸缩振动峰, 是由共聚单体衣康酸引入的, 但由于第二加入量较少, 此峰不是很强。其余较大区域范围的波数多为不同 CH 基团的变形振动和 C—C 骨架振动^[9]。与市售 PAM 相比, H-PAN 的 FT-IR 谱图与其具有较明显的相似性, 而与 PAN 原料差别较大。在高波数区的 NH 基团的伸缩振动并未明显分开, 2240cm⁻¹ 处原本强而尖锐的 C≡N 基团吸收峰微弱, 趋于消失, 说明水解反应主要发生在—C≡N 上。而 1730cm⁻¹ 处羰基伸缩振动峰逐渐向 1650cm⁻¹ 处移动, 主要归属于由水解生成的酰胺基、羧酸基中的 C=O 基团。另外, 1550cm⁻¹ 和 1180cm⁻¹ 处的吸收峰则归属于—COO⁻ 和—C—O—的伸缩振动^[5-6]。

3 结语

研究结果表明高分子量 PAN 水解产物是一种较为理想的絮凝剂, 其最佳的反应条件为 PAN/H₂O = 1:15, [NaOH] = 15%, 反应温度 90℃, 反应时间 3h。在该反应条件下, 可制得絮凝效果较好的 PAN 水解产物。

参考文献

- [1] 李海静. 絮凝剂处理污水的现状 & 对策研究[J]. 环境保护与循环经济, 2012(6): 53-56.
- [2] 韩晶, 张小燕, 余中. 我国水处理剂的研究与应用现状展望[J]. 精细石油化工, 2001(3): 38-43.
- [3] 徐强. 水解条件对聚丙烯腈水解产物结构和性能的影响[D]. 济南: 山东轻工业学院, 2010.
- [4] 范福海, 郝艳玲, 张虹. 水解腈纶废丝制备吸水性树脂[J]. 应用化工, 2008, 37(5): 523-525.
- [5] 范福海, 郝艳玲. 腈纶废丝改性水解物的制备及其絮凝效果[J]. 应用化工, 2004, 33(4): 28-30.
- [6] 董秀延, 范福海, 郝艳玲. 对腈纶废丝碱法水解产物接枝后絮凝性能的研究[J]. 应用化工, 2009, 38(4): 551-552.
- [7] 中华人民共和国石油天然气行业标准. SY/T 5233—2014 钻井液用絮凝剂评价程序[S]. 北京: 国家能源局, 2014-10-15.
- [8] 李留忠, 于元章, 李永华, 等. 废腈纶水解物的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(4): 169-172.
- [9] 赵亚奇. 水相沉淀聚合工艺制备碳纤维用高分子量聚丙烯腈[D]. 济南: 山东大学, 2010.

收稿日期: 2019-01-03

修稿日期: 2019-03-18