

高温高压水条件下尼龙 6 的分解及其动力学研究

刘爱学 孟令辉 张泓喆 黄玉东

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

摘要 用水作为反应介质, 研究了尼龙(PA)6 在高温高压水中的分解行为, 采用傅里叶变换红外光谱对其固相产物进行了分析, 采用液相色谱利用外标法对其液相产物进行了分析。结果表明, 固相产物为未分解的 PA6, 而绝大部分的液相产物为 ϵ -己内酰胺。考察了不同的反应压力、温度、反应时间对分解反应的影响, 证明提高温度、延长时间、增加压力有利于 PA6 的水解。采用紫外分光光度计对得到的 ϵ -己内酰胺进行定量分析, 并通过 Arrhenius 公式计算得到其在亚临界条件下的活化能为 41.98 kJ/mol。

关键词 尼龙 6 水解 紫外分光 动力学分析

迄今为止, 利用超临界流体分解聚合物的研究已在实验室取得了良好的结果, 为废弃高分子材料的再资源化和环境保护开辟了新路。已开展的研究绝大部分集中在聚酯类高聚物上, 如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)^[1~6]等; 而对于聚酰胺类材料的降解, 研究重点主要集中在其在热氧条件下的老化行为^[7~9]以及常规条件下的分解行为。Meng Linghui 等^[10]曾研究了尼龙(PA)66 在超临界水中的降解行为, 结果表明在一定条件下 PA66 可以完全水解。M. Goto 等^[11]采用超临界和亚临界水对 PA6 进行了水解试验, 证实分解产物主要为 ϵ -己内酰胺。

笔者采用水作为反应介质, 研究了 PA6 在高温、高压条件下的分解行为, 考察了反应温度、反应时间以及反应压力等对其分解的影响; 利用分解产物己内酰胺在紫外光 220 ~ 230 nm 之间有吸收的特点^[12], 采用紫外分光光度计测定了液相产物中己内酰胺的含量, 并对其分解过程进行了动力学分析。

1 实验部分

1.1 原材料

PA6: 哈尔滨化工研究院尼龙厂;

蒸馏水: 哈尔滨工业大学;

己内酰胺: CR, 北京化学试剂公司。

1.2 仪器

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nexus670 型, 美国尼高力仪器公司;

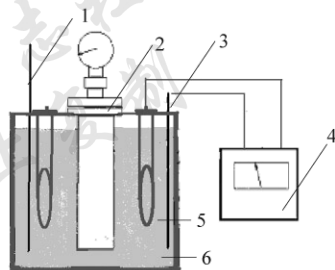
液相色谱仪: Agilent1100 型, 美国安捷伦公司;

分光光度计: 752 型, 山东高密分析仪器厂。

1.3 实验方法

采用容积 95 mL 的不锈钢反应管, 加入精确计量的水和一定质量的 PA6, 将反应管密封后放入预

定温度的盐浴炉中, 通过加入水的量控制反应压力。反应结束后, 取出反应管立即放入冷水中进行冷却。试验装置如图 1 所示。



1—温度计; 2—反应管; 3—热电偶;
4—温控仪; 5—加热圈; 6—盐浴炉

图1 试验装置图

将反应产物过滤、洗涤、干燥后, 固相产物用 FTIR 仪进行定性分析; 液相产物用液相色谱仪分析, 以确定其组成。

将过滤后的液相产物加入到 500 mL 的容量瓶中进行稀释, 从其中取出 10 mL 在 250 mL 的容量瓶中配成待测溶液, 然后通过测量其在 230 nm 处的紫外吸收进行定量分析。

PA6 的分解效果采用 PA6 未分解率来表征, 定义如下:

$$c = \frac{M_0}{M_i} \times 100\%$$

式中: c ——PA6 未分解率;

M_0 ——反应后未分解 PA6 的质量;

M_i ——反应前加入 PA6 的质量。

2 结果与讨论

2.1 固相产物的定性分析

图 2 为 PA6 在高温高压水解后得到的固相产

物的红外谱图(试验温度 350℃、压力 10 MPa、时间 30 min)。同 PA6 标准红外谱图^[13] 比较可以看出, 两者在 3400 cm⁻¹ 附近的 N—H 振动、2940 cm⁻¹ 附近的一CH₂—伸缩振动、2880 cm⁻¹ 附近的一CH—伸缩振动、1570 cm⁻¹ 附近的 N—H 变角振动、1650 cm⁻¹ 附近的 C=O 伸缩振动等特征峰, 不论从峰位还是峰强都完全相似, 而未发现己内酰胺的特征吸收峰。因此可以判断该固相产物为未分解的 PA6。

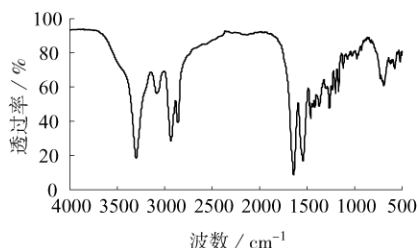


图2 固相产物红外谱图

2.2 液相产物分析

将 330℃、10 MPa、反应 30 min 条件下得到的液相产物和 0.1 mol/L 的己内酰胺水溶液分别进行液相色谱检测, 通过外标法对其组成进行分析。图 3a 为已内酰胺溶液色谱分析的结果, 图 3b 为液相产物的色谱图, 两者在 1.737 附近出现了相同的峰, 而且图 3b 中此位置峰面积占总面积 95% 以上, 可以判定 PA6 分解后液相产物主要为己内酰胺。

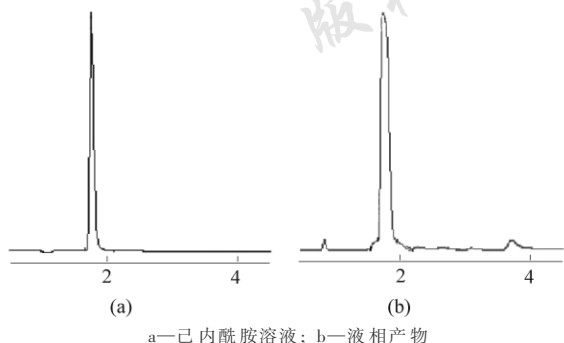
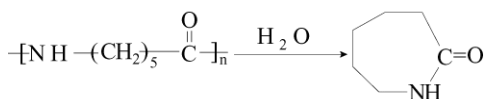


图3 液相产物的液相色谱分析结果

试验条件下 PA6 的分解反应如下:



2.3 试验参数对分解的影响

反应压力 10 MPa, 在 310、330、350℃ 的温度条件下, 对不同时间 PA6 的未分解率进行了测定, 结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 某一温度下随着反应时间的延长, PA6 的未分解率呈现下降趋势。而同一反应

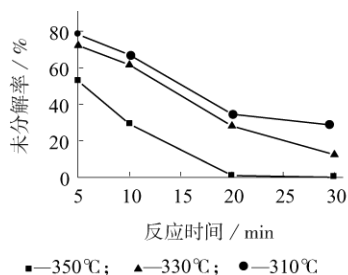


图4 温度和时间对 PA 分解的影响

时间时, 随着温度的升高, PA6 的未分解率也呈下降趋势。在 350℃、20 min 的条件下, PA6 已经接近完全分解。这是因为反应温度增加, 反应体系中水和 PA6 分子的运动趋于剧烈, 从而增大了它们之间的反应能力。在其它聚酯类材料的分解中也表现出了相似的分解行为^[5]。

在反应温度和反应时间不变的条件下, 研究反应压力变化对 PA6 未分解率的影响, 结果表明, 随反应压力的增高, PA6 的未分解率下降。这是由于反应体系压力增大, 导致 PA6 的水解反应加速, 从而使其未分解率降低。

2.4 动力学分析

对于超临界以及亚临界条件下聚合物的分解, 由于反应条件苛刻, 产物组成复杂, 一些常用的分析手段很难在这一领域得到应用。Mitsuhiro Shibata 等^[14] 利用产物中未分解聚合物的量随时间的变化来建立动力学方程, J. R. Campanelli 等^[15] 采用端基分析的方法对聚合物水解反应进行动力学分析。从上述液相产物分析可以看出, 其组成主要是己内酰胺, 由于到反应后期固相产物剩余量很少, 用未分解聚合物的量随时间的变化来建立动力学方程的精确性较差; 而由于 PA6 的分解产物为己内酰胺, 很难采用酸碱滴定的方法进行定量分析。己内酰胺在紫外光 220 ~230 nm 之间有吸收, 故笔者采用紫外分光光度计对其进行了分析。首先采用不同浓度的己内酰胺溶液得到其标准曲线, 见图 5。

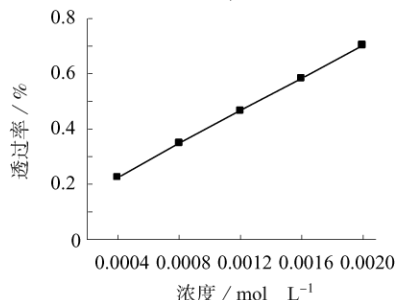


图5 ε-己内酰胺标准溶液—吸光度曲线

由于高温高压的作用, 介质和反应釜中的空气

形成类似均相的体系,因此可以计算出不同反应时间体系中 ϵ -己内酰胺的浓度。反应体系内 ϵ -己内酰胺的浓度随时间的变化趋势如图6所示。

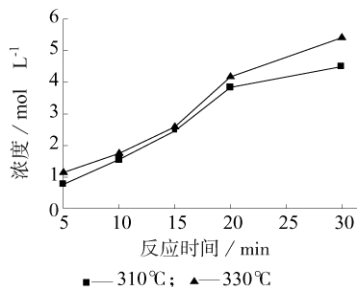


图6 反应体系内 ϵ -己内酰胺浓度随时间的变化

从图6可以看出, ϵ -己内酰胺浓度随时间基本上呈线性变化关系,反应速率与反应物的浓度以及生成物的浓度关系不大。这表明尽管反应温度处于PA6的熔点之上,但是由于PA6不溶于高温水溶液,反应可能仍然是在其与水的界面反应,由扩散控制。

因此可以通过浓度-时间曲线得到不同温度下分解反应的速率常数 k ,由于反应的速率常数对温度的依赖性遵循 Arrhenius 关系,则:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (1)$$

进而可以得到

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (2)$$

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,结果如图7所示。

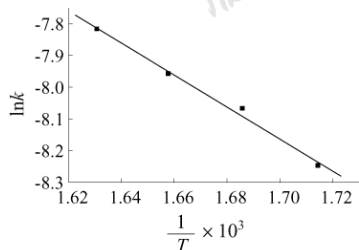


图7 反应速率的 Arrhenius 曲线

从图7中曲线的斜率可以求得表观活化能为41.98 kJ/mol。由此可以看出,在高温高压条件下,PA6的分解具有较小的活化能,从而使反应具有较快的速率。

3 结论

PA6在高温高压条件下水解的主要产物为 ϵ -

己内酰胺,在反应中,反应温度越高,时间越长,反应体系的压力越大,对PA6的分解越有利。采用紫外分光光度计测定,得到了不同温度下PA6水解的速率常数,并通过 Arrhenius 公式得到了其水解的活化能为41.98 kJ/mol。

参考文献

- 王汉夫,孙辉,郑玉斌,等. PET在超临界甲醇和乙醇中的降解. 吉林大学自然科学学报,2000(4):79
- Yang Yong, Lu Yijun, Xiang Hongwei, et al. Study on methanolytic depolymerization of PET with supercritical methanol for chemical recycling. Polymer Degradation and Stability, 2002(75):185
- 佐古猛. 高温・高压メタノールによるポリエチレンテレフタレートモノマー化の反応速度解析. 高分子論文集, 1998, 55(11):685
- Pramoda K P. Characterization and thermal degradation of polyimide and polyamide liquid crystalline polymers. Polymer Degradation and Stability, 2000(67):365
- 孟令辉,白永平,冯立群,等. 超临界方法在塑料分解回收中的应用研究. 中国塑料, 1999, 13(9):76
- 潘志彦,胡自伟,林春绵,等. 聚苯乙烯在超临界二甲苯中的解聚. 高校化学工程学报, 2002(4):227
- Lehrle R S, Parsons L W, Rollinson M. Thermal degradation mechanisms of Nylon 6 deduced from kinetic studies by pyrolysis-g c. Polymer Degradation and Stability, 2000, 67(1):21
- 王玉东,刘民英,赵清香. 尼龙109的热降解过程与动力学的研究. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(37):78
- 王玉东,赵清香,刘民英. 尼龙610的热降解过程的研究. 郑州大学学报, 1997, 29(3):63
- Meng Linghui, Zhang yan, Huang Yudong. Studies on the decomposition behavior of nylon 66 in supercritical water. Polymer Degradation and Stability, 2004, 83(3):389
- Goto M, Umeda M, Kodama A, et al. Monomerization of nylon6 in sub and supercritical water. Kobunshi Ronbunsha, 2001, 58(10):548
- 魏耀武,史玉昆,陈峰,等. 紫外分光光度法直接测定车间空气中己内酰胺. 交通医学, 2003, 17(4):459
- 金国珍. 工程塑料. 北京:化学工业出版社, 2001. 97
- Mitsuhiro Shibata, Taiji Masuda, Ryutoku Yosomiya, et al. Decomposition of Poly(butylene terephthalate) using high-temperature and high-pressure methanol. Journal of Applied Polymer Science, 2000(77):3228
- Campanelli J R, Kamal M R, Cooper D G. A kinetic study of the hydrolytic degradation of polyethylene terephthalate at high temperatures. Journal of Applied Polymer Science, 1993(48):443

HYDROLYSIS BEHAVIORS OF NYLON6 IN HIGH PRESSURE, HIGH TEMPERATURE WATER AND ITS KINETIC ANALYSIS

Liu Aixue, Meng Linghui, Zhang Hongzhe, Huang Yudong

(Department of Application Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

ABSTRACT The hydrolysis behaviors of nylon(PA)6 in high pressure, high temperature water were studied. Frontier transform

infrared spectroscopy (FTR) was applied to analyze the solid product, and high performance liquid chromatography (HPLC) was used to determine the product in liquid. The results revealed that the solid product was unreacted PA6, and the main liquid product was δ -hexanolactam. The effects of temperature, pressure, and reaction time on the hydrolysis behaviors were discussed. The higher the temperature, the pressure, and the longer the reaction time, the more PA6 was hydrolyzed. Ultraviolet spectrometry was applied to quantify the δ -hexanolactam produced in the liquid product. The activation energy, which was 41.98 kJ/mol, was obtained through Arrhenius relationship.

KEYWORDS nylon6, hydrolysis, ultraviolet spectrometry, kinetic analysis

新型复合板材填补国内空白

近日,由汕头高新区环力新型复合材料有限公司研制的“催化融合”层间复合技术制成的多种改性聚苯醚新型复合板材项目通过省级科技成果鉴定。

该新型复合材料技术处于国际领先水平,国内尚属首家。据了解,目前国内外的金属塑料复合板材主要是铝塑复合板,也有少数厂家生产钢塑复合板,板材表面金属材料单一,应用领域受到一定限制,也未能给建筑设计提供更大的选择空间。而这种新型复合材料采用专有的“催化融合”层间复合工艺技术,使复合板材具有超强的剥离强度,耐温差性、耐沸水性好,可广泛应用于建筑、机械等行业,市场前景广阔。

该产品的研制成功及投放市场,将明显提升我国建筑表面装饰材料开发的档次水平。(汪洋)

扬子公司开发成功高档汽车专用料

近日,扬子石化公司在新建的 20 万 t/a 聚丙烯生产装置上成功生产出一种用于高档汽车的聚丙烯专用料,牌号为 K9015,各项性能指标达到国外同类产品标准,可替代进口的同类产品。

聚丙烯 K9015 是一种高抗冲、高熔体流动速率的(丙烯/乙烯)共聚物,其乙烯含量达到了 15%,因具有高冲击强度而被称为高档汽车专用料,用于生产高抗冲汽车保险杠。K9015 产品生产难度非常大,扬子石化公司通过充分的技术和工艺准备,成功开发生产出 K9015 专用料,现已投放市场。

(郑宁来)

汽车和光学媒体工业推动 PC 消费

据德国 Bayer 材料科学公司预计,由于汽车窗用玻璃和光学媒体(光盘)需求强劲,未来 2 年聚碳酸酯(PC)需求年均增长率可达 8%。

Bayer 公司市场开发部负责人 Partson 认为,未来 3 年用于汽车窗玻璃的 PC 需求将大幅增长。该公司与美国 GE 高性能材料公司合作开发防红外、紫外辐照和耐刮伤的 PC 牌号。目前每年汽车窗用玻璃为 3000 万块,窗玻璃生产厂对塑料窗表示出越来越浓厚的兴趣。

目前 PC 窗已用于 Smart 公司轿车和 Mercedes 公司运动型小轿车。Bayer 公司的 PC 树脂 Makrolon 年营业额为 75 亿欧元,占该公司总营业额的 25%。根据扩产计划,2009 年 PC 总生产能力将超过 100 万 t/a。

(唐伟家)

欢迎订阅《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》

为推动我国工程塑料加工应用技术进步,中国工程塑料工业协会加工应用专委会于 2004 年 9 月 25 日~30 日在成都召开“2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会”。为配合本次会议,《工程塑料应用》杂志社从会议征集的众多来稿中精选出 88 篇优秀论文,连同 12 篇深受读者欢迎的塑料成型加工实用技术讲座,编辑出版了会议的《论文集》。在这些论文中,既有对行业发展有指导意义的专论、综述,也有反映塑料行业技术前沿的专项研究成果;既有高屋建瓴的理论性分析,又有丰富具体的技术实践。内容涉及工程塑料、改性塑料、加工、应用、测试、设备与模具及市场等方方面面。

这百篇论文,紧密结合科研、生产实际,内容丰富翔实,技术水平较高,集中研讨了全行业人士关心的“热点”、“难点”问题,对塑料行业今后的发展大有裨益。这百篇论文,集中反映了我国塑料行业蓬勃发展的现状,展示了我国工程塑料加工应用领域的高新技术成果。她以丰富的内容、翔实的资料为从事工程塑料研究、生产和教学的同行们提供了一本不可多得的宝贵文集,架起了一座相互交流、共同发展的桥

梁。另我社尚有部分 2003 年、2002 年、2001 年和 2000 年编辑出版的《论文集》,价格优惠,共 120 元。全套论文集 170 元,欢迎广大读者同时订阅。

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 50 元/册;
《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》 45 元/册;
《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 30 元/册;
《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》 25 元/册;
《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 20 元/册。

邮局汇款

收款单位:山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码:250031

电话:0531-5816706-805,802 5947355

银行汇款

户名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行八一分理处

帐号:1602001209014424079