

螯合纤维的制备 ——聚丙烯腈纤维改性

陶庭先 吴之传 (安徽机电学院 芜湖 241000)

赵择卿 (东华大学 上海 200051)

摘 要

聚丙烯腈纤维与羟胺试剂通过化学反应,腈基转变为偕胺肟基团,使聚丙烯腈纤维改性成为对金属离子具有螯合能力的螯合纤维。系统地探讨和研究了聚丙烯腈纤维改性的实验参数:反应温度、时间、反应物浓度、酸度等。并用红外光谱对螯合纤维进行表征。

关键词: 聚丙烯腈纤维 偕胺肟 改性

前言

早在六十年代初便有人制备出含偕胺肟基团的高分子螯合剂,用其吸附铀^[1]。但有关这种材料的进一步研究却鲜见报道^[2-4]。近年来,国内对这种材料的研究逐渐活跃起来,这类材料所吸附的离子种类和材料本身的品种正在拓广,但就材料形状而言都是球形树脂。纤维状高分子螯合物不仅具有高的比表面积,使吸附量高于同类树脂,而且还具有较高的柔性和机械性能,便于以各种形状使用,所以,螯合纤维被公认为吸附性材料的主要发展方向。制备含偕胺肟基团的螯合纤维,可以有多种途径。本文采用腈纶直接进行大分子反应,将腈基转化为偕胺肟基($\text{NH}_2 - \text{C} = \text{N} - \text{OH}$),腈基的转化率高达90%。

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯腈纤维;盐酸羟胺(A.R);碳酸钠(A.R)。

1.2 实验方法

称取一定量的聚丙烯腈(PAN)纤维,放在按一定配比的盐酸羟胺和碳酸钠的溶液中,在一定温度下恒温反应若干时间,取出纤维,洗涤、烘干、称重,计算腈基的转化率:

$$\eta_{\text{转化率}} = (\Delta W \times 53 / W_0 \times 33) / 0.85$$

式中, W_0 —处理前纤维的重量; ΔW —处理后纤维的实际增量; 53—PAN 中链节 $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CN}) -$ 的分子量; 33— NH_2OH 的分子量; 0.85—腈纶中

PAN 约占的百分比。

2 实验结果与讨论

2.1 pH 值对转化率的影响

称取 PAN 纤维 5.30g 若干份,分别加入浓度为 27.0 g/L 的 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 250ml 水溶液,用 Na_2CO_3 溶液调节其 pH 值,在 70℃ 水浴中加热,反应时间均为 2 小时,取出洗净、烘干、称量。计算腈基的转化率结果如图 1 所示。从图 1 可见,溶液的 pH 值在 5~7 范围内有利于反应的进行。因为羟胺是反应的主体,但其稳定性差,常以盐酸盐或硫酸盐形式存在,加入 Na_2CO_3 是用于中和酸,释放游离的 NH_2OH 分子。如果 pH 值偏低,则溶液中还有一部分 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$,对反应进行完全程度不利,反应的转化率就低;如果 pH 值偏高,溶液中全为游离的 NH_2OH 分子,一方面其自身的稳定性差易发生分解,另一方面在高 pH 值溶液中其挥发性增大,反应的转化率也低。

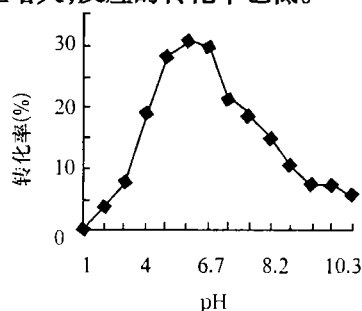


图1 pH值与转化率的关系

作者简介:陶庭先,男,硕士,安徽机电学院生物化学工程系副教授,主要研究应用化学,发表论文十余篇。

2.2 NH_2OH 用量对转化率的影响

称取 PAN 纤维 5.30g 若干份,分别加入不同浓度的 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 250ml 水溶液,用 Na_2CO_3 溶液调节 pH 值,在 70°C 水浴中加热,反应时间均为 2 小时,实验结果如表 1 所示。

表 1 NH_2OH 浓度对转化率的影响

盐酸羟胺浓度(g/L)	转化率(%)	结果与现象
20.0	18.5	淡黄色纤维,柔软
28.0	32.2	黄色纤维,有收缩
40.0	43	黄色纤维,有收缩
48.0	54.6	黄色纤维,有收缩、有脆性
60.0	62.6	黄色纤维,有强收缩、结块
68.0	70.1	黄色纤维,有强收缩、结块
80.0	70.8	黄色纤维,有强收缩、结块

根据反应动力学,增加反应物浓度,可以提高反应的转化率。游离的 NH_2OH 分子向纤维内部的扩散及与纤维中氰基反应是随其浓度的增加而提高,浓度继续增加至 68g/L 以上, - CN 基团的转化率提高缓慢,这可能是达到一定浓度,其扩散速度趋于定值。另外,随 - CN 基团的转化率增大,纤维的收缩性增大,柔软性变差,硬度增大,脆性增加,并且纤维由丝状转向块状,这可能是聚丙烯腈链与链之间的空间被反应后体积更大的偕胺肟基团所占,使原有空间拥挤而导致主链变形,柔软性变差,密度和硬度增大。

2.3 反应温度对转化率的影响

称取干燥的 PAN 纤维 1.76g 若干份,分别加入用 Na_2CO_3 溶液调整好 pH 值的 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 浓度为 20.0g/L 的水溶液 250ml,在不同温度的水浴中加热,反应时间均为 2 小时,取出、洗净、烘干、称量。实验结果如图 2 所示。

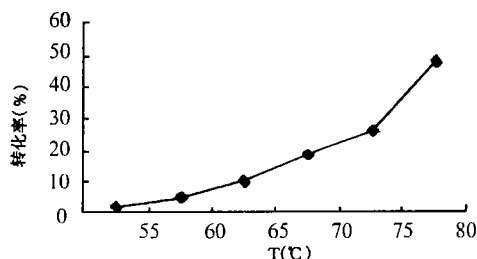


图 2 反应温度与转化率的关系

图 2 表明在反应温度小于 65°C 时,反应速度很慢,温度升高,反应速度加快。这是因为,温度升高,纤维的溶胀性增大, NH_2OH 分子进入纤维内部的速度加快。另外,纤维的溶胀使主链的 -

CN 暴露量增大,与 NH_2OH 反应的几率增大,所以反应转化率增大。但若温度高于 75°C ,纤维有收缩,导致纤维形体变差。所以反应温度应控制在 $65 \sim 75^\circ\text{C}$ 范围之内。根据阿累尼乌斯经验式计算该加成反应的表观活化能: $E = 170.23\text{kJ/mol}$ 。

2.4 反应时间对转化率的影响

称取干燥的纤维 1.76g 若干份,分别加入用 Na_2CO_3 溶液调整好 pH 值的 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 浓度为 20.0g/L 的水溶液 250ml,在 80°C 水浴中加热,反应不同的时间,取出、洗净、烘干、称量。实验结果如表 2 所示。从实验结果可得偕胺肟化反应有一个“诱导期”,在这段时间内转化率很低,很可能是由于纤维的溶胀需要一定时间, NH_2OH 进入纤维内部速度受影响,反应速度小,转化率低。当反应时间 $t > 4.5$ 小时,反应趋于平衡,转化率变化很小。

表 2 反应时间对转化率的影响

时间(h)	转化率(%)	结果与现象
0.5	2.9	白色纤维
0.75	10.3	浅黄色纤维,软弱
1.0	20.0	浅黄色纤维,软弱
1.5	39.5	淡黄色纤维,收缩、脆
2.0	48.0	淡黄色纤维,收缩、脆
2.67	52.8	淡黄色纤维,收缩、脆
3.5	61.0	淡黄色纤维,收缩、硬
4.0	66.1	淡黄色纤维,收缩结块
4.5	68.0	淡黄色纤维,收缩结块
5.0	68.7	淡黄色纤维,收缩结块

2.5 偕胺肟纤维的表征

对反应前后的纤维进行红外光谱分析,结果如表 3。

表 3 红外光谱数据分析

	改性前的腈纶	改性后的腈纶
主要特征吸收	2936 cm^{-1} 、1454 cm^{-1} 为主 碳链的 C-H 吸收, 2246 cm^{-1} 为氰基的 C=N 吸收, 1733 cm^{-1} 为羰基 - C=O 吸收, 1237 cm^{-1} 为酯类 - C-O - 吸收	3474 ~ 2933 cm^{-1} 是胺基 的 N-H (3500 ~ 3300 cm^{-1})、羟基 - O-H (3300 ~ 3150 cm^{-1})和碳 链吸收峰合, 2246 cm^{-1} 是未反应完的 腈基, 1649 cm^{-1} 左右是 - C=N - (1665 ~ 1630 cm^{-1})和 伯胺的 - N-H (1650 ~ 1580 cm^{-1})吸收, 920 cm^{-1} 是 - C=N-OH 中 N-O 特征吸收
结论	含酯的聚丙烯腈	有偕胺肟基团的纤维 (下转第 42 页)

表 5 “天白丽”织物抗紫外线性能测试结果

面料名称	规格	UPF	T%UV-A	T%UV-B
针织双面布	T/C 65/35 32"	201	0.46	0.08
针织双面布	T/C 50/50 32"	192	0.86	0.47
府绸	T/C 65/35 42/2 × 21 124 × 69	104	1.76	0.76

注:中国计量科学研究院测试报告

说明:1. 紫外遮挡系数 UPF 范围

15 ~ 24;

25 ~ 39;

40 ~ 50, 50+;

防护等级:

防护效果良好

防护效果很好

防护效果极佳

2. T% 为通过率; UV-A 为近紫外线; UV-B 为远紫外线

波长范围 nm: 315 ~ 400 280 ~ 315

从表 5 可看出,“天白丽”光学增白聚酯纤维织物屏蔽紫外线范围广,效果极佳。

3 绿色

随着精神文明的不断进步,人民生活水平的不断提

高,人们对环保意识从日常生活的方方面面逐步加强,不仅要追求环境美,更要重视对人体健康美的环保指标。

过去曾有报道,经荧光增白剂表面增白的纺织品会引起一些人出现搔痒或皮炎不良反应。而“天白丽”光学增白聚酯纤维所含有的美国伊士曼化工公司生产的 OB-1 光学增白剂是经过美国 FDA 认证,安全许可,符合间接的食品添加剂的规定,在北美已有 20 多年纺织历史,没有发现任何问题。

随着世贸组织大门即将向中国敞开,纺织品市场日益开放,我们这一纺织品生产与消费的大国必将会面临着历史性发展机遇,同时也会面临着严峻挑战。利用纺织新材料、新技术、新工艺,提高产品质量、产品档次、产品技术含量已是迫在眉睫的新课题。只有这样,才能拓展纺织企业的发展空间。“天白丽”光学增白聚酯纤维正是能够为您的企业提供良好的物质条件,带给您效益、品质与绿色。

(上接第 33 页)

强的吸附能力,有关这方面的研究正在进行之中。

3 结论

以腈纶为原料,与盐酸羟胺在 pH 5 ~ 7、反应温度 70℃ 左右反应,转化率控制在 50% 左右,得到既含螯合基团,又保持纤维性质的螯合纤维。改性后的含脲胺基团的纤维,对金属离子有较

参 考 文 献

- [1] CA. Fetscher. USP 3088798. 1963
- [2] 曾汉民,徐志达等. 离子交换与吸附. 1993, 9(3): 216 ~ 222
- [3] CA. 1989, 110: 2324802
- [4] 张华. 合成纤维工业. 1995, 18(5): 43 ~ 46

PREPARATION OF CHELATING FIBERS

—MODIFICATION OF POLYACRYLONITRILE FIBER

Tao Tingxian Wu Zhichuan (Anhui Institute of Mechanical and Electrical Engineering 241000)

Zhao Zeqing (Donghua University 200051)

Abstract

Chelating fiber is prepared through reaction of hydroxylamine on textile polyacrylonitrile fiber and nitrile group changed into amid-oxime group. The article systematically studies the influence factors, such as reaction temperature, time, concentration and pH value ect, on the reaction degree.

(上接第 38 页)

5 结论

1. 在不改变 DTY 丝筒卷绕外径和卷绕密度的前提下,DTY 丝筒的卷绕角角度由 14° 改成 7° 后,DTY 的丝筒卷重确实能增加,在 DTY 丝筒卷绕外径为 26.5cm、起始卷绕动程为 25cm 时,DTY 丝筒的卷装重

量会净增 6.43%。由此以年生产 7800 吨 DTY 计,全年可增加利润净收入 548 311 元。

2. 将 DTY 丝筒的卷绕角角度由 14° 改成 7° 是确实可行的,不会影响 167dtex DTY 丝筒的卷绕成形,并且既不需要更改原有设备也无需添加新设备,也不会对日常生产产生影响。

A METHOD FOR REASONABLE INCREASING DTY YARN BOBBING WEIGHT

Lu Lin (BASF Huayuan Nylon Co. Ltd. 201700)

Abstract

Under the no change of limitation of the DTY yarn winding density and the DTY yarn bobbin diameter, the DTY yarn bobbin weight is increased by reducing the yarn winded angle. It is proved by both theoretical calculation and practical operation. With the yarn bobbin weight increased, the DTY yarn manufacture has got the extra profit obviously.