

·研究简报·

多胺型螯合纤维的结构表征和性能*

孙小莉 曾庆轩** 冯长根

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室 北京 100081)

摘 要 以聚丙烯腈纤维为原料,采用化学改性法,制备了多胺型螯合纤维.运用红外光谱分析,表征其化学结构、活性功能基,由 IR 图谱可知, —CN 的特征峰几乎完全消失、 1644 cm^{-1} 处的 —N—C=N 特征峰的出现,以及 1600 cm^{-1} 附近的 —NH_2 弯曲振动峰、 1580 cm^{-1} 附近的 —NH 弯曲振动峰证实了 N,N 配位的功能基团——脒基及胺基的存在.采用示差扫描量热仪(DSC)分析改性前后纤维的热稳定性及其变化原因,因改性后纤维的结构改变较大,其热稳定性也相对降低.以扫描电镜仪(SEM)测试分析纤维制备过程中的微观形貌变化与其性能之间的关系.通过机械强度及直径测量,研究了改性前后纤维的机械性能变化,并对影响制备较高强度功能纤维的因素进行了分析.结合滴定曲线、交换容量,测定该纤维的化学稳定性及吸附性能.结果表明,该功能纤维表面及截面内均有较多的沟槽和微孔结构,具有较好的机械性能和化学稳定性,该纤维使用的最佳 pH 值范围是 2.0~8.0,交换容量平均值为 $10\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$.

关键词 聚丙烯腈纤维,多胺型螯合纤维,结构表征,性能

螯合纤维具有直径小、比表面积大、较高的选择吸附性、制备容易、应用灵活等优点,在金属资源保护、工业废水处理、生物化工和海洋资源利用等方面得以广泛应用^[1~3].聚丙烯腈纤维(PANF)具有机械强度高、热稳定性好、价格低、易制备等优点,且聚丙烯腈大分子中含有强功能基团——氰基,可以和多种试剂作用生成各种不同的官能团,从而制得螯合、酸性、碱性及两性的离子交换纤维^[4,5].多胺类吸附剂的制备技术以树脂的制备较多^[6~8],本文以学科组对阴离子交换纤维研究为基础^[9],参考 Shin 及 Ko 等^[10,11]的制备方法,采用 PANF 为原料,制得 N,N 为配位基的多胺型螯合纤维.此类纤维也是常见阴离子交换纤维的一类品种,分别以离子键、配位键作用吸附阴离子和金属阳离子^[6],该纤维对 Cr(VI) 阴离子最大饱和吸附量为 $6.84\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,优于聚丙烯腈阴离子交换纤维对 Cr(VI) 的吸附量 $4.95\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[9] 及 Ko 等^[11]的螯合纤维对 Cr(VI) 的最大平衡吸附量 $4.07\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,对 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 的饱和吸附量分别为 3.38、2.96、1.25、2.60 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,优于 Shin 等^[10]制备的螯合纤维 PAEA 对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的最大吸附量 3.21、0.93 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$.本文运用仪器分析和化学分析手段对制备的

纤维进行了结构和性能研究.

1 原料与测试方法

聚丙烯腈纤维,市售工业级,北京中纺纤建科技有限公司.三亚乙烯基四胺、结晶氯化铝、盐酸、硫酸、硝酸、氢氧化钠、氢氧化钾、氯化钾、硫氰酸钠、乙二醇、N,N-二甲基甲酰胺,均为分析纯. FA2004 分析天平,上海光学仪器生产;JJ-1 精密定时电动搅拌器,江苏金坛荣华仪器制造有限公司.数显酸度计 PHS-25,上海雷磁仪器厂;HH-S 数显恒温油浴,金坛市精达仪器制造厂;752 紫外可见分光光度计,上海光学仪器厂.

红外光谱分析采用 Bruker EQUINOX55 红外光谱分析仪测试;表面微观形貌分析采用 BCPCAS4800 型扫描电镜仪进行分析鉴定;差热分析采用 EXSTAR-6200 型差示扫描量热仪测定,升温速率为 20 K/min ,氮气气氛,流量 $50.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.机械强度测定采用 YG001D 型单纤维强力机测试纤维的强力 and 伸长率.纤维直径采用 CU-I 纤维细度分析仪.交换容量的测定方法见文献[6],pH 滴定曲线的测定方法见文献[12].

2 制备方法

交联反应,原料 PANF 经溶胀后,在浓度为 9% 的三亚乙烯基四胺的乙二醇溶液中, 110°C 下

* 2009-06-26 收稿,2009-09-03 修稿;** 通讯联系人,E-mail: zengqingxuan@263.net

玻璃化温度不易辨认,从图 5 (a) 局部放大曲线 (c) 可以看到,在 81℃ 处一小吸热峰,即为 PANF 的玻璃化温度. 在图 5 (b) 中的 119℃ 处吸热峰,推断其为 PATAF 的玻璃化温度,由于胺化反应发生在 PANF 的玻璃化温度之上,胺化反应后,纤维的结构发生了较大转变,玻璃化温度也随之升高;随后出现的放热峰,推断他们分别为改性后螯合纤维的多胺基及脒基间的分子内环化和分子间的

环化作用所致;297.40℃ 处的吸热峰,推断其为螯合纤维的熔融温度. 比较 335℃ 处的放热峰与原料 PANF 在 305.48℃ 处的放热峰可知,改性后纤维的放热峰小,放热量小于未改性的 PANF,这是因为改性后得到的螯合纤维含有多胺基及脒基,这些功能基能促使环化反应提前进行,使改性后的纤维放热比较缓和.

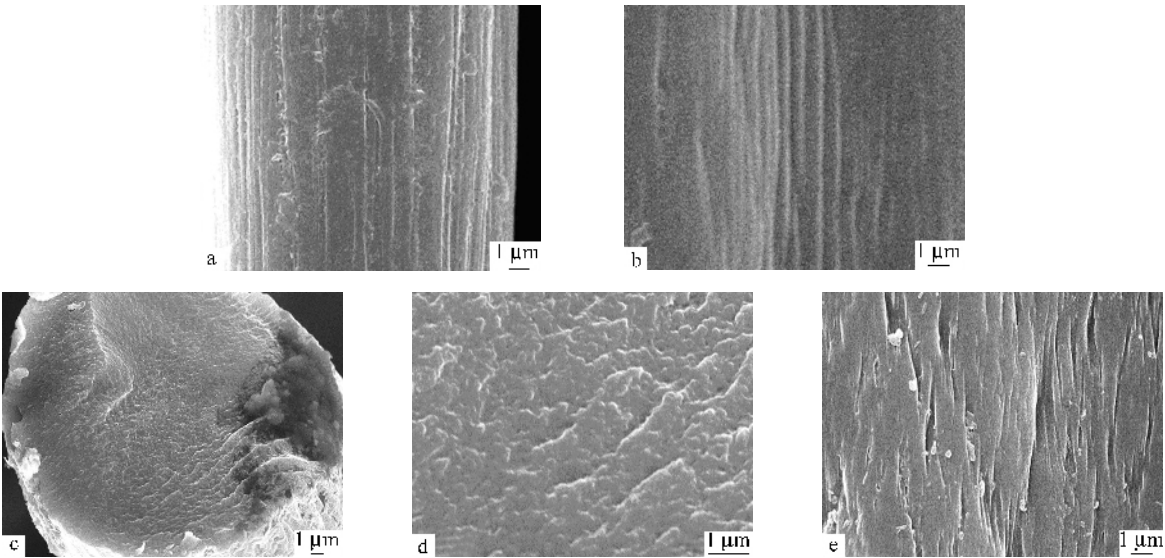


Fig. 4 SEM photography of fibers
a) PANF ;b) Crosslinking fiber ;c) PATAF ;d) PATAF ;e) PATAF

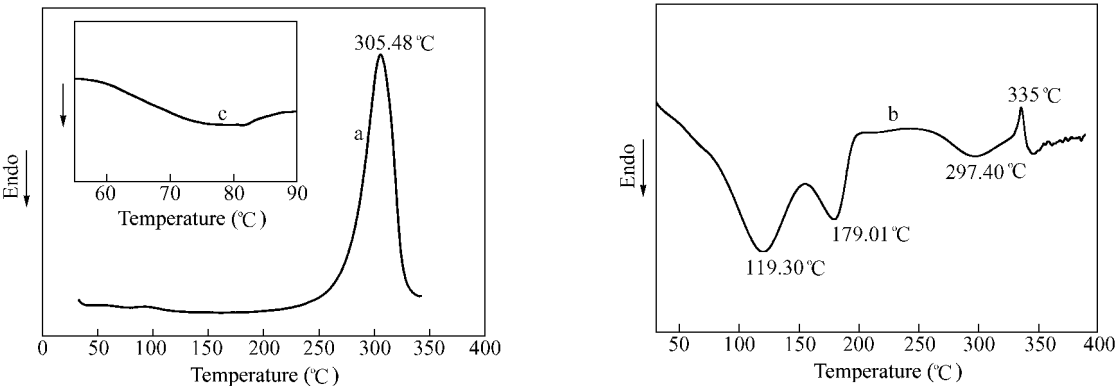


Fig. 5 DSC curve of fibers
a) PANF ;b) PATAF ;c) Zoom of PANF

5 力学性能

考察了两种不同原料 PANF1 及 PANF2,在相同条件下改性前后直径及其力学性能的变化. 表 1 给出了改性前后纤维直径的平均值及其不均率,纤维的力学数据及其标准偏差,数据为实验 10 次的平均值. 从图 4、图 6 及表 1 可知,改性前后纤维粗细均匀呈圆柱形,改性后纤维的不均率

略高,平均直径增大幅度较大,表明胺化反应主要发生在纤维的表面. 因 PATAF 存在较深的沟槽和微孔结构,其断裂强度降低;PATAF1 的断裂强度、断裂伸长率均高于 PATAF2,且断裂伸长率也高于其原料 PANF1 纤维. 上述研究表明,由于采用两种氰基含量不同原料 PANF,制备的 PATAF 的力学性能不同,因此选择合适的原料纤维,是制

备具有较好力学性能的功能纤维的必要条件.

Table 1 Mechanical property of fibers

Sample	Diameter (μm)	Unevenness (%)	Breaking elongation (mm)	Breaking force (cN)	Extensibility (%)	Breaking tenacity ($\text{cN}\cdot\mu\text{m}^{-2}$)
PANF1	13.45	8.10	1.90 ± 0.13	7.40 ± 0.82	19.02 ± 1.35	0.041 ± 0.0045
PATAF1	24.89	9.98	2.29 ± 0.47	6.13 ± 1.07	22.98 ± 4.72	0.0099 ± 0.0017
PANF2	23.85	9.18	3.21 ± 0.48	9.64 ± 1.47	32.16 ± 4.85	0.017 ± 0.0026
PATAF2	42.45	14.51	0.30 ± 0.005	11.12 ± 1.71	3.07 ± 0.05	0.0062 ± 0.0009

The contents of nitrile group in PANF1 and PANF2 are 83.3% and 90.0% , respectively.

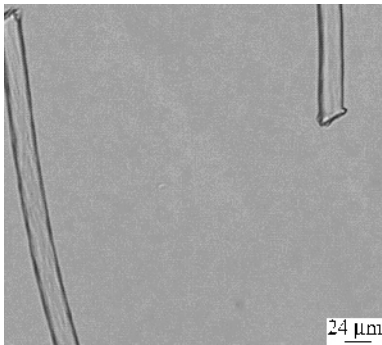


Fig. 6 Electronmicrograph of PATAF

6 交换容量

交换容量(q_e)是离子交换纤维性能的重要指标之一,其定义为一定数量的离子交换纤维所带有的可交换的离子数,用 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 或 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 来表示^[6],根据文献[6]测定 PATAF 的交换容量.表 2 给出了在同一条件下制备的 5 批 PATAF 样品的交换容量,从表 2 可知,5 批样品均具有较高的交换容量,且交换容量差别不大,表明按 2 节制备方法得到的纤维的性能较为稳定.纤维功能基团的酸碱强弱程度影响其离子交换能力,功能基团的酸碱强弱程度可以用绘制 pH 滴定曲线的方法确定.参考文献[12]绘制出滴定曲线见图 7.

Table 2 Exchange capability of PATAF

Sample	1	2	3	4	5
$q_e(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	9.68	9.21	8.96	10.92	11.01

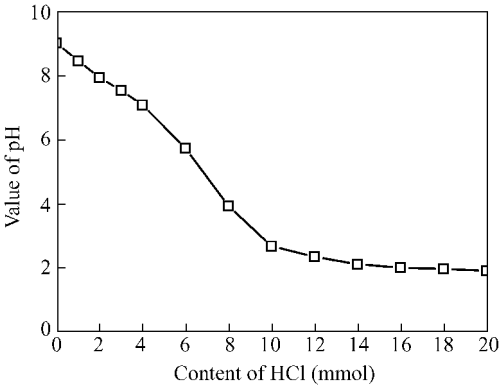


Fig. 7 Titration curve of PATAF

由图 7 可知,滴定曲线在 HCl 含量为 11 mmol 左右趋于水平,pH 值在 2.0~8.0 之间有一个大的跳跃,相应于阴离子基团的中和.上述表明该纤维的交换容量约为 $11\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,采用数显酸度计及滴定两种方法测得的交换容量值接近,纤维使用的最佳 pH 值范围为 2.0~8.0.

7 结论

对制备的多胺型螯合纤维的结构和性能进行了研究.结果表明,多胺功能基被成功引入,纤维外表面及截面存在较多的沟槽和微孔,采用适宜的原料纤维可以制备具有较高断裂强度及断裂伸长率的功能纤维.由于改性后纤维的结构发生了较大的变化,热稳定性降低;该纤维最佳使用的 pH 值范围是 2.0~8.0,交换容量平均值为 $10\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$.

REFERENCES

1 Liu R X,Zhang B W,Tang H X. React Funct Polym,1999,39 71~81
2 Chang X J,Guo Y T,Wang S,Zhao R,Yang D. Microchim Acta,2004,146 51~66
3 Dominguez L,Benak K R,Economy J. Polym Adv Technol,2001,12 197~205
4 Zhu Ruidian(朱锐钊),Yan Yurong(严玉蓉),Zhan Huaiyu(詹怀宇),Peng Jinrong(彭锦荣). Chemical Fiber & Textile Technology(化纤与纺织技术),2007,(1) 16~20
5 Hossein H S,Dabiri M,Ashrafi M. Polym Int,2006,55 1081~1089
6 He Binglin(何炳林),Huang Wenqiang(黄文强). Ion Exchange and Adsorption Resin(离子交换与吸附树脂). Shanghai(上海) Shanghai Technology Education Presss(上海科技教育出版社),1995. 63~74 122~123
7 Liu Chunping(刘春萍),Qu Rongjun(曲荣君),Liu Qingjian(刘庆俭),Sun Lin(孙琳). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附),

1998,14(6) 548 ~ 553

8 Kobayashi S,Hiroishi K,Tokunoh M,Saegusa T. *Macromolecules*,1987,20 (7) 1496 ~ 1500

9 Feng Changgen(冯长根),Deng Qiong(邓琼),Zeng Qingxuan(曾庆轩),Li Mingyu(李明愉),Zhou Shaoqi(周绍箕). *Journal of functional materials(功能材料)*,2005,36(1) 142 ~ 145

10 Shin D H,Ko Y G,Choi U S,Kim W N. *Ind Eng Chem Res*,2004,43 2060 ~ 2066

11 Ko Y G,Choi U S,Kim T Y,Ahn D J,Chun Y J. *Macromol Rapid Commun*,2002,23 535 ~ 539

12 Jiang Zhixin(姜志新),Zhan Jingqing(谌竟清),Song Zhengxiao(宋正孝). *Ion Exchange Separation Engineering (离子交换分离工程)*. Tianjin(天津):Tianjin University Press (天津大学出版社),1992. 380 ~ 383

13 Yuan Siguo(原思国). *Studies on Preparation,Structures and Characteristics of New Organic Functional Fibre (有机功能纤维的制备、结构及其性能研究)*. Doctoral Dissertation of Sun Yat-sen University (中山大学博士学位论文),1998

14 Xu Shouchang(徐寿昌). *Organic Chemistry(有机化学)*,2nd ed (第二版). Beijing(北京):Senior Education Press(高等教育出版社),2008. 89 ~ 91

15 Deng S B,Bai R B. *Environ Sci Technol*,2003,37 5799 ~ 5805

16 Zhou Congzhang(周从章). *Studies on Preparation and Application of Polypropylene-based Ion Exchange Fiber (聚丙烯基离子交换纤维制备及应用研究)*. Doctoral Dissertation of Beijing Institute of Technology(北京理工大学博士学位论文),2003

17 Deng Qiong(邓琼). *Study on Preparation and Application of Strong Anion Ion-exchange Fiber (阴离子交换纤维的制备及应用研究)*. Doctoral Dissertation of Beijing Institute of Technology(北京理工大学博士学位论文),2005

18 Ko T H,Huang L C. *J Mater Sci*,1992,27 2429 ~ 2436

19 Wu G P,Lu C X,Ling L C,Hao A M,He F. *J Appl Polym Sci*,2005,96 1029 ~ 1034

20 Yu Meijie(于美杰),Wang Chengguo(王成国),Zhu Bo(朱波),Xu Yong(徐勇). *Journal of Materials Engineering(材料工程)*,2006,(11) 62 ~ 64

STRUCTURE CHARACTERIZATION AND PROPERTIES OF
POLYAMINE CHELATING FIBER

SUN Xiaoli, ZENG Qingxuan, FENG Changgen
(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract Polyamine chelating fiber was synthesized by chemical modification, with the raw material of polyacrylonitrile fiber. The chemical structure and active function groups were characterized by IR. From IR spectrogram, it was found that the nitrile group was almost completely disappeared and the new —N—C≡N characteristic absorption band was appeared at 1644 cm⁻¹. These results proved that polyamine chelating fiber was successfully synthesized, and the fiber has structural characteristics of N, N coordinative functional group——amidino and polyamine group, it can also be confirmed by the changes of bending vibration bands of —NH₂ group and —NH group respectively near 1600 cm⁻¹ and 1580 cm⁻¹. Thermal stability was characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and the change of thermal stability was analyzed. After amination reaction, the structure of the fiber was changed and heat stability of the fiber was relatively decreased. The micro configuration of fibers was characterized by SEM, the relationship between the micro configuration and adsorbability was explained. Mechanical capability of fibers was studied by mechanical strength and diameter measurements, and the influencing factors for preparing high intensity fiber was analyzed. Based on titration curve and exchange content, the chemical stability and quality of self-made chelating fiber were analyzed. The results indicate that the self-made polyamine chelating fiber exhibits finer mechanical capability and chemical stability, having furrow and cellular structure in its surface and cross section. The average exchange capacity is 10 mmol·g⁻¹ and the fiber can be well used in the pH range of 2. 0 ~ 8. 0.

Keywords PANF, Polyamine chelating fiber, Structure characterization, Property