

四羧基金属酞菁负载纤维素纤维的制备及其消臭性能研究*

陈文兴** 张利 姚玉元 赵宝艳

(先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室 浙江理工大学 杭州 310018)

摘要 合成了四羧基铁酞菁(Fe-CPC)和四羧基钴酞菁(Co-CPC),并对其进行了元素分析和红外光谱表征.在酸性条件下,将四羧基金属酞菁负载到改性纤维素纤维上,制备得到消臭纤维.实验结果表明,在室温条件下,四羧基铁酞菁消臭纤维(FePcF)、四羧基钴酞菁消臭纤维(CoPcF)和混合金属酞菁消臭纤维(CoFePcF)3种功能性纤维都能有效去除甲硫醇、硫化氢、氨气和三甲胺,甲硫醇和硫化氢按催化氧化机理除去,而氨气和三甲胺按酸碱中和机理除去;3种消臭纤维对甲硫醇和硫化氢的消臭效果为 CoFePcF > CoPcF > FePcF.

关键词 纤维素纤维, 四羧基金属酞菁, 消臭, 催化氧化

据统计,常见的恶臭物质约有300~400种,而我们生活中最常见的臭气有甲硫醇、硫化氢、氨气、三甲胺等^[1].这些臭气严重危害人们的身心健康,目前关于消臭技术的研究已提上议事日程^[2,3],主要的消臭方法有物理消臭、化学消臭、生物消臭和光催化消臭^[4].但这些方法都存在着一一定的局限性,物理吸附方法主要受吸附剂吸附容量和再生的限制;生物消臭技术虽日受重视,但生物中毒及生物活性下降是两个瓶颈因素;光催化技术虽能去除众多臭气,但需要紫外光照射而使其应用受到限制.金属酞菁衍生物具有类似卟啉的结构,具有优良的化学稳定性和热稳定性;纤维素纤维来源广泛、比表面积大,是空气净化材料的理想载体.本文利用改性纤维素纤维负载四羧基金属酞菁,制备了新型消臭纤维.同时,对其机理进行了探讨.此纤维在常温常压下,能快速、有效地去除上述4种臭气,并可多次再生使用而催化效率没有明显下降.

1 实验部分

1.1 试剂

偏苯三甲酸酐(AR)、尿素(AR)、钼酸铵(AR)、FeCl₃·6H₂O(AR)、CoCl₂·6H₂O(AR)、纤维素纤维、平平加O、硝酸(GR)、双氧水(AR)、甲硫醇(AR)、无水Na₂S(AR)、浓硫酸(AR)、氨水(AR)、三甲胺水溶液(AR)、阳离子改性剂MA(三甲基-3-氯-2-丙醇铵,实验室自制,结构如图1).

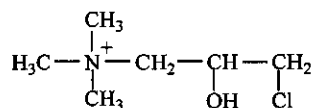


Fig. 1 The molecular structure of MA

1.2 仪器

PE.Instrument Spectrum one FT-IR 红外光谱分析仪, Carlo-Erba 1106 型元素分析仪, 气体检测管(日本)

1.3 四羧基金属酞菁的合成

参照文献[5],采用苯酐-尿素路线合成了四羧基钴酞菁(Co-CPC)和四羧基铁酞菁(Fe-CPC),最终产率分别为67.3%和37.2%.四羧基金属酞菁的合成原理如图2.

1.4 消臭纤维的制备

90℃下,将纤维素纤维按浴比1/25(W/V)置于3%~5%(owf)MA溶液中处理30min.加入5%Na₂CO₃溶液调节pH=9,继续反应30min,将改性纤维分别用热水和2g/L的醋酸溶液处理5min,然后水洗至中性后晾干.

将一定量的改性纤维素纤维按浴比1/50(W/V)浸入含5×10⁻⁴mol·L⁻¹四羧基铁酞菁、0.5g·L⁻¹匀染剂平平加O的溶液中,控制pH为4.5,在95℃下处理60min,然后用水洗净后烘干制得四羧基铁酞菁消臭纤维(FePcF).

四羧基钴酞菁消臭纤维(CoPcF)和混合金属酞菁消臭纤维(CoFePcF)的制备是分别用5×10⁻⁴

* 2005-08-19 收稿, 2005-09-30 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50373038)资助项目, 教育部“新世纪优秀人才支持计划”(项目号 NCET-04-0559)资助项目和浙江省重点(重大)国际科技合作项目(项目号 2005C14013); ** 通讯联系人, E-mail: chenwxg@yahoo.com.cn

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的四羧基钴酞菁或 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的四羧基铁酞菁和 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的四羧基钴酞菁替换制备过程中的 $5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的四羧基

铁酞菁,其余过程同上。

消臭纤维的制备原理见图 3。

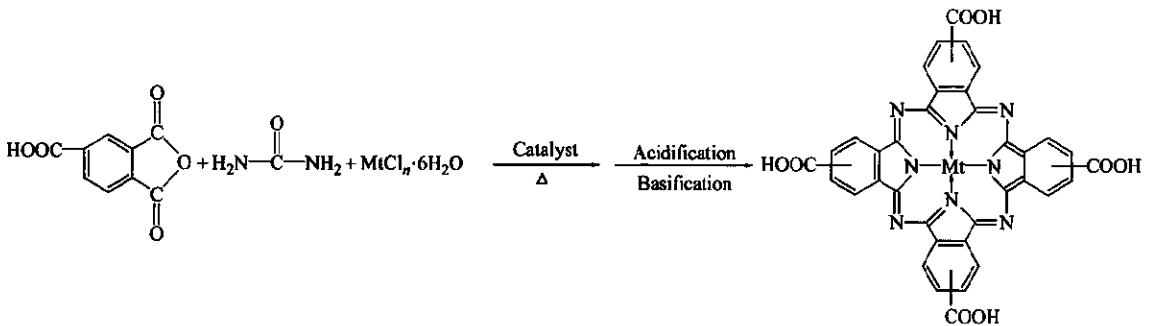


Fig. 2 Synthesis of metal tetracarboxyphthalocyanine (Mt = Co, Fe)

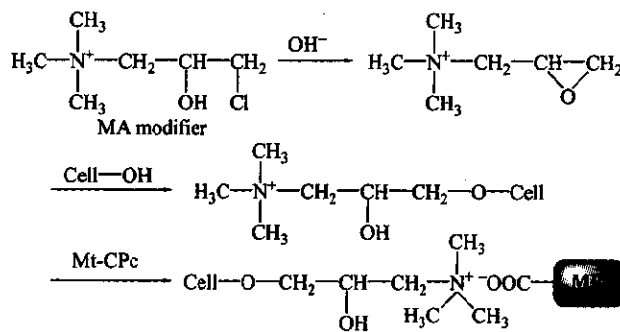


Fig. 3 Modification of cellulose fibers and preparation of deodorizing fibers

1.5 消臭纤维中金属酞菁负载量的测定

准确称取 0.5 g 消臭纤维,加入 8 mL 硝酸(65%)和 2 mL 双氧水(30%),在微波消化炉中消化 5 min,冷却,定容,配成 50 mL 溶液,然后利用原子吸收光谱测定金属离子的浓度,计算金属酞菁的负载量。

1.6 消臭纤维性能测试

在 5 L 密闭玻璃容器中,悬吊 2 g 消臭纤维,并在容器中注入一定量的臭气,不同的时间,用气体检测管测定容器中臭气的浓度。

1.7 金属酞菁均相催化巯基乙醇和双氧水的性能测定

采用自制的实验装置,在恒温的密闭体系中,加入金属酞菁溶液和巯基乙醇(或双氧水),固定搅拌速度,通过刻度管读出氧气的消耗量(或放出量)来表征金属酞菁的催化氧化性能。

2 结果与讨论

2.1 四羧基金属酞菁的结构表征

精制后 Fe-CPc 和 Co-CPc 的元素分析结果如

下。C₃₆H₁₆O₈N₈Co · 2H₂O 实测值: C 55.38%, H 2.75%, N 14.47%; 理论计算值: C 55.18%, H 2.57%, N 14.30%。C₃₆H₁₆O₈N₈Fe · 2H₂O 实测值: C 50.32%, H 2.73%, N 14.18%; 理论计算值: C 55.40%, H 2.58%, N 14.36%。理论值与实测值能很好地符合。

图 4 为 Fe-CPc 和 Co-CPc 的红外图谱。从图 4 可知,两种酞菁在 730、759、842、1082、1139、1335 cm⁻¹ 左右都出现了酞菁骨架振动吸收峰^[6],在 850~950 cm⁻¹ 左右都有金属-配体振动吸收峰,说明金属与酞菁环内的氮原子配位形成了金属酞菁。另外,Fe-CPc 和 Co-CPc 的羰基ν(C=O)吸收峰分别在 1693 cm⁻¹ 和 1702 cm⁻¹。

2.2 消臭纤维对甲硫醇和硫化氢气体的消除性能

负载等量金属酞菁(1.1 wt%)的 CoPcF、FePcF 和 CoFePcF 各取 2 g,分别测定其对甲硫醇和硫化氢的消臭性能,其结果见图 5 和图 6。

如图所示,空白纤维(control)对甲硫醇和硫化氢的吸附作用是很有限制的,3 h 的吸附量仅为

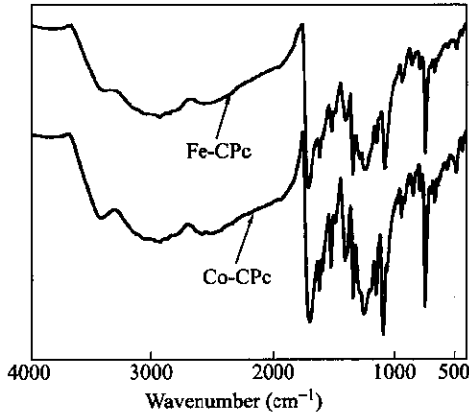


Fig. 4 IR spectra of Fe-CPc and Co-CPc

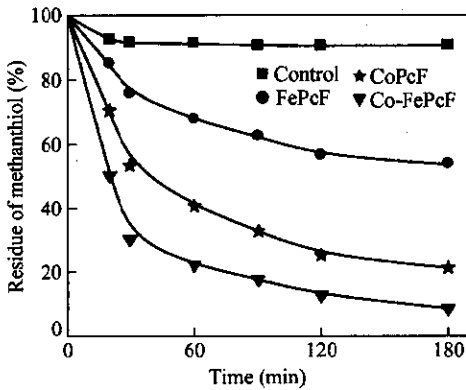


Fig. 5 Speed of removing methanethiol by MtPcF
Temperature = 25°C; [CH₃SH]₀ = 4.2 × 10⁻⁶ mol/L

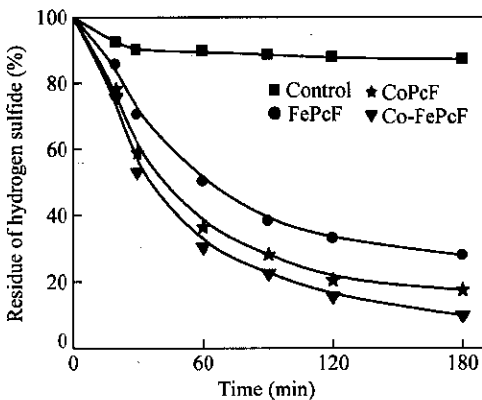


Fig. 6 Speed of removing hydrogen sulfide by MtPcF
Temperature = 25°C; [H₂S]₀ = 4.2 × 10⁻⁶ mol/L

10%. 3种消臭纤维对上述两种臭气的消臭效果为 CoFePcF > CoPcF > FePcF. 3种消臭纤维 3 h 对甲硫醇的去除率分别为 91.3%、78.7% 和 46.3%; 3 h 对硫化氢的去除率分别为 90.2%、82.6% 和 72.1%.

消臭纤维对甲硫醇的消除机理如图 7 所示^[7].

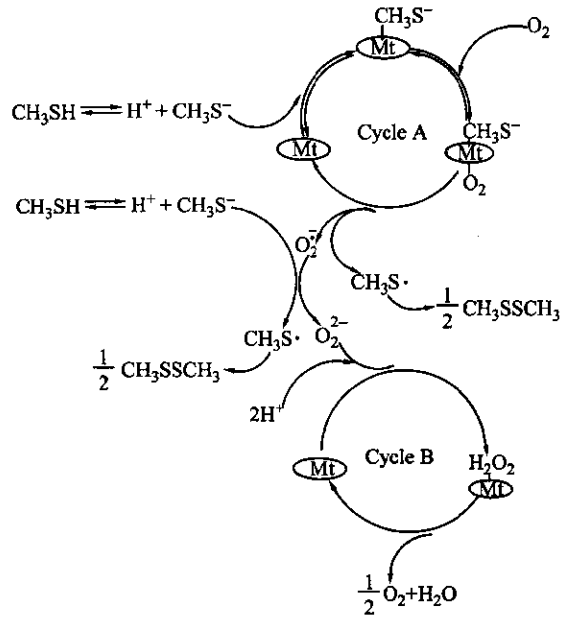


Fig. 7 Mechanism of the removal of methanethiol by MtPcF

消臭纤维对甲硫醇的去除是一个吸附、催化氧化不断循环的过程. 纤维首先吸附空气中的 CH₃SH, CH₃SH 与纤维中的水分可发生电离平衡; 酞菁中心金属离子与 CH₃SH 解离的 CH₃S⁻ 配位, 再与 O₂ 结合生成三元络合物, 这时电子从 CH₃S⁻ 通过金属向 O₂ 侧转移, 生成 CH₃S· 和 O₂^{-·}; O₂^{-·} 攻击另一个 CH₃S⁻ 生成 CH₃S· 和 O₂²⁻, 两个 CH₃S· 生成 CH₃SSCH₃, 而 O₂²⁻ 与 H⁺ 结合生成双氧水 H₂O₂; H₂O₂ 被金属酞菁分解为 O₂ 和 H₂O.

由图可知, 对甲硫醇的催化氧化过程由循环 A 和循环 B 组成, CoFePcF 的消臭性能高于另外两种消臭纤维, 可能是由于两种金属酞菁在循环 A 和循环 B 中的催化活性不同所致. 为了进一步证实推论, 本文以巯基乙醇 (甲硫醇沸点为 7.6°C, 不适合做均相催化测试, 因此用巯基乙醇代替) 和双氧水作为催化对象, 比较 Co-CPc 和 Fe-CPc 在均相中对它们的催化活性.

金属酞菁催化巯基乙醇是个耗氧反应, 因此可以通过测定密闭体系的耗氧量来表征金属酞菁的催化氧化性能; 而催化双氧水是个放氧反应, 故也可以通过测定体系的放氧量来表征. 四羧基金属酞菁催化氧化巯基乙醇和双氧水的实验结果, 见图 8 和图 9.

从图 8、图 9 可以看出, 对于催化氧化巯基乙

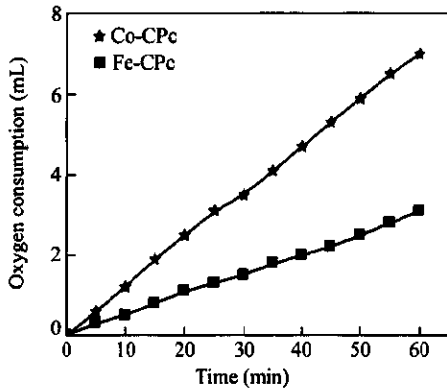


Fig. 8 Oxidation of 2-mercaptoethanol catalyzed by Co-CPc and Fe-CPc

Temperature = 25 °C; [Mt-CPc] = 1.0×10^{-5} mol · L⁻¹; [HSCH₂CH₂OH]₀ = 0.1 mol · L⁻¹; [O₂] = 8.57×10^{-3} mol · L⁻¹; pH = 8

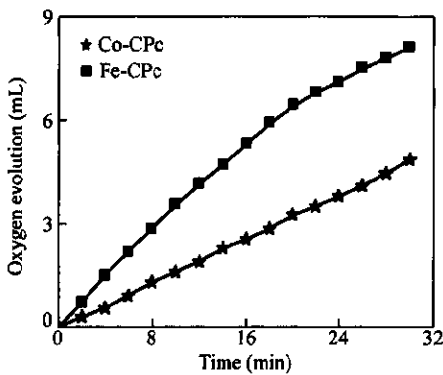


Fig. 9 Oxidation of hydrogen peroxide catalyzed by Co-CPc and Fe-CPc

Temperature = 25 °C; [Mt-CPc] = 1.0×10^{-5} mol · L⁻¹; [H₂O₂]₀ = 0.1 mol · L⁻¹; [O₂]₀ = 8.57×10^{-3} mol · L⁻¹; pH = 8

醇, Co-CPc 要优于 Fe-CPc; 而对于双氧水, Fe-CPc 要优于 Co-CPc. 可见 CoFePcF 在催化氧化甲硫醇时, Co-CPc 擅长于 Cycle A 的催化任务, 而 Fe-CPc 擅长于 Cycle B 的催化任务. 正是由于 Co-CPc 与 Fe-CPc 的协同催化效应, 才使 CoFePcF 对甲硫醇的催化活性明显高于另外两种消臭纤维.

消臭纤维对硫化氢的消除机理与上述类似, 大部分硫化氢最终转变为硫^[9].

2.3 消臭纤维对氨气和三甲胺气体的消除性能

由于金属酞菁中含有较多的羧基基团, 因此它可中和碱性的有害气体. CoPcF、FePcF 和 CoFePcF 各取 2 g, 测定其对氨气和三甲胺的消臭性能, 其结果见图 10 和图 11.

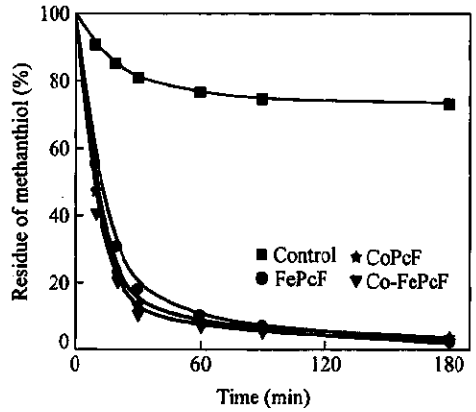


Fig. 10 Speed of removing ammonia by MtPcF

Temperature = 25 °C; [ammonia]₀ = 4.2×10^{-6} mol/L

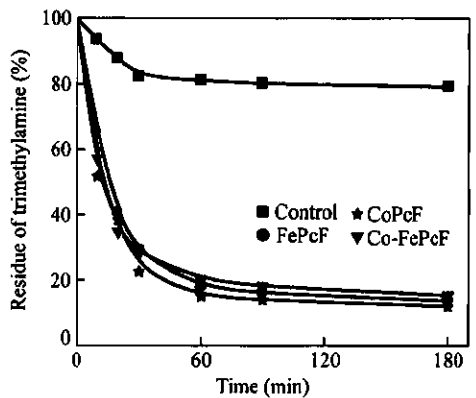


Fig. 11 Speed of removing trimethylamine by MtPcF

Temperature = 25 °C; [trimethylamine]₀ = 4.2×10^{-6} mol/L

由图可知, 空白纤维(control)在 3 h 内对氨气和三甲胺的吸附量分别为 26.8% 和 20.8%; 而消臭纤维在 30 min 内就有很好的除臭效果. 由图 10、图 11 可知, 消臭纤维对氨气的去除效果要优于三甲胺, 这可能是由于三甲胺中甲基的体积较大, 位阻效应影响其与金属酞菁充分接触.

由实验结果可知, 3 种消臭纤维对氨气(或三甲胺)的消臭效果相当, 这可能是因为其消臭过程是一个中和反应, 其决定因素是纤维中羧基的数量, 而不是中心金属离子的种类, 3 h 对氨气和三甲胺的去除率约为 98% 和 86%.

2.4 消臭纤维的再生使用

消臭纤维除臭是一个吸附、催化氧化不断循环的过程, 反应过程中, 纤维起到反应场所和催化剂的作用, 因此, 消臭纤维的重复使用至关重要. 文中以甲硫醇为例, 重复 4 次对其进行消臭性能测试, 测试结果如表 1 所示. 由表中数据可知, 消

Table 1 Deodorizing ratio of methanethiol by MtPcF in four repeated run

| Deodorizing ratio(%) ^a | Run 1 | Run 2 | Run 3 | Run 4 |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| CoPcF | 78.7 | 75.5 | 73.2 | 72.8 |
| FePcF | 46.3 | 45.8 | 45.7 | 44.6 |
| CoFePcF | 91.3 | 88.2 | 85.0 | 85.1 |

^a Temperature = 25°C, treat 3 h, 2 g functional fibers

臭纤维经过 4 次再生使用,催化性能并没有明显

的下降.

综上所述,消臭纤维能有效地消除甲硫醇、硫化氢、氨气和三甲胺气体,且对于去除硫醇和硫化氢,该消臭纤维可重复使用.实用表明,CoFePcF 对甲硫醇和硫化氢的消臭效果要优于 CoPcF 和 FePcF.

REFERENCES

- 1 Yu Zhicheng(余志成), Chen Wenxin(陈文兴), Ling Ronggen(凌荣根). *Journal of Functional Polymer(功能高分子学报)*, 2002, 15(4): 461 ~ 465
- 2 Chen Wenxin(陈文兴), Shen Zhiqian(沈之荃), Liu Guanfang(刘冠峰), Shirai Hirofusa. *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (4): 431 ~ 437
- 3 Chen Wenxin(陈文兴), Ying Bilian(应必廉), Yu Zhicheng(余志成), Fu Yaqin(付雅琴), Ling Rongguo(凌荣国), Shen Zhiqian(沈之荃), Shirai Hirofusa. *Journal of Textile Research(纺织学报)*, 1998, 19(6): 4 ~ 7
- 4 Wan Zhen(万震), Wang Wei(王炜), Du Guojun(杜国君). *China Textile Leader(纺织导报)*, 2003, (3): 77 ~ 79
- 5 Sakamoto K, Ohno E. *Dyes and Pigments*, 1997, 35(4): 375 ~ 386
- 6 Mack J, Stillman M J. *Coord Chem Rev*, 2001, 219: 993 ~ 1032
- 7 Chen Wenxin(陈文兴), Yao Yuyuan(姚玉元), Lv Sufang(吕素芳), Chen Haixiang(陈海相), Hu Zhiwen(胡智文), Yu Zhicheng(余志成). *Journal of Chemical Industry And Engineering(化工学报)*, 2004, 55(6): 924 ~ 928
- 8 Shirai H, Tsuiki H, Masuda E, Koyama T, Hanabusa K. *J Phys Chem*, 1991, 95(1): 417 ~ 423
- 9 Nathan L S, James D, Richard C G. *Talanta*, 2000, 52: 771 ~ 784

PREPARATION OF VISCOSE FIBER SUPPORTED-METAL TETRACABOXYPHTHALOCY ANINE AND ITS DEODORIZING ABILITY

CHEN Wenxing, ZHANG Li, YAO Yuyuan, ZHAO Baoyan

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

Abstract Iron tetracoboxypthalocyanine (Fe-CPc) and cobalt tetracoboxypthalocyanine (Co-CPc) were synthesized and characterized by element analysis and FT-IR. The products were supported by modified cellulose fibers in acidic condition to obtain a novel deodorizing fibers. The results show that FePcF (fibers-supported Fe-CPc), CoPcF (fibers-supported Co-CPc) and CoFePcF (fibers-supported Fe-CPc and Co-CPc) can remove methanethiol, hydrogen sulfide, ammonia and trimethylamine effectively at room temperature. Methanethiol and hydrogen sulfide were removed by the mechanism of catalytic oxidation, while ammonia and trimethylamine by the mechanism of neutralization. The efficiency of these fibres in deodorizing methanethiol and hydrogen sulfide has the following order CoFePcF > CoPcF > FePcF.

Key words Cellulose fibers, Metal tetracoboxypthalocyanine, Deodorizing, Catalytic oxidation