

·研究简报·

苯基硫脲新型螯合纤维的合成及吸附性能研究*

陈中兰

汪模辉 苏庆平

(四川师范学院化学系 四川南充 637002) (成都理工学院应化系 成都 610059)

关键词 棉纤维, 间接醚化法, 接枝

为了充分利用和开发天然棉纤维的优势,本文以经过预处理后的棉纤维为骨架,通过醚化反应活化棉纤维后,再接枝上螯合试剂.由于直接醚化法存在醚化程度低,副反应大等缺陷^[1~3],所以本实验采用间接醚化法,即在酸的作用下,棉纤维先与环氧氯丙烷生成3-氯-2-羟基丙基纤维素醚(CHPC),CHPC上的氯原子在碱催化下,可被亲核试剂苯基硫脲(PTU)取代,最终合成了新型苯基硫脲螯合纤维素(CC-PTU).

1 仪器与试剂

日本岛津 AA-670 原子吸收分光光度计; SIRIVS-100 型傅立叶红外分光光度计; HY-4 多用调速振荡器; 试剂均为分析纯。

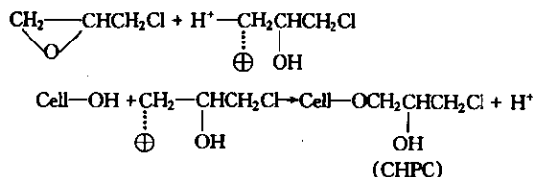
2 脱脂糖的预处理

脱脂棉系市售医用脱脂棉。将脱脂棉剪成小片，在常温下浸入 15% NaOH 溶液中，以刚好浸没为准，1 小时后取出碱纤维，抽滤，水洗至中性，再抽滤干，最后用乙醇润湿抽滤一次，烘干备用。

3 中间体 3-氯-2-羟基丙基纤维素醚(CHPC)的合成

在装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的三颈烧瓶中,加入环氧氯丙烷 6 mL、高氯酸 0.15 mL、乙醇 1 mL 和水 1 mL,用甲苯作稀释剂,稀释至 60 mL,充分搅拌,加入预处理后的干燥脱脂棉 2g,恒温水浴控制温度为 95 ℃,回流反应 5 h,抽滤,洗涤,60 ℃烘干,产率 80%,元素分析(%):S:0; C1:7.42.

3.1 合成路线及有关情况



Cell-OH: 纤维素

纤维素与环氧氯丙烷的醚化反应是通过葡萄糖基上的醇羟基进行的,是氢离子作用下的亲电取代反应。在环氧氯丙烷分子上,电子云密度集中在氧原子上,由于处于三元环

状态, 氧原子非常活泼, 在亲电试剂 H^+ 作用下, 先生成 CH_2-CHCH_2Cl 中间体, 但这种中间体很不稳定, 很容易转化为 CH_2CHCH_2Cl 正碳离子, 该正碳离子取代纤维素上的 H^+ 而得 CHPC.

此醚化反应中, 葡萄糖单元中 OH 转化为 $-O-CH_2-CHCH_2Cl$ 的转化率为 14.03%, 即每个葡萄糖单元中 3 个羟基有 0.42 个起反应.

3.2 CHPC 的 IR 特征光谱分析

图 1 中(A)为脱脂棉 IR 光谱图, 其特征峰为: $3200\text{ cm}^{-1} \sim 3490\text{ cm}^{-1}$ 区域的强宽峰为羟基峰, $1100\text{ cm}^{-1} \sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 区域内的强吸收峰为吡喃糖苷中 C—O—C 伸缩振动产生, 1280 cm^{-1} , 1202 cm^{-1} 为环的特征振动产生的中强吸收, 图 1 中(B)为 CHPC IR 光谱图: 由图可知, 环氧氯丙烷中环醚上的 C—O—C 键在 $1280\text{ cm}^{-1} \sim 1240\text{ cm}^{-1}$ 处的伸缩振动强峰在本谱中已明显消失, 810 cm^{-1} 处的三元环的中强骨架振动也明显消失, 而且 3050 cm^{-1} 和 3040 cm^{-1} 处环氧醚上的亚甲基和次甲基的伸缩振动均消失, 680 cm^{-1} 处的中强吸收峰为 C—Cl 键伸缩振动产生. 由此可见: 环氧氯丙烷是在环氧环开环的情况下接上去的.

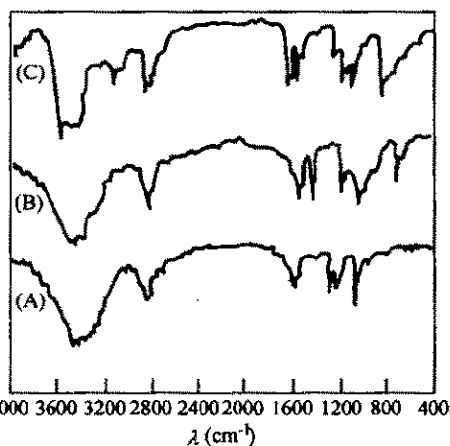
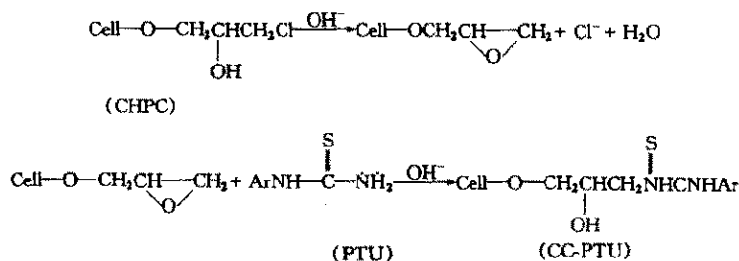


Fig.1 IR spectra of cotton(A)
CHPC(B), CC-PTU(C)

4 CC-PTU 接枝反应原理

CHPC 是合成 CC-PTU 的中间体, 在碱的催化作用下, CHPC 的氯原子可被亲核试剂取代生成相应的螯合纤维



4.1 反应条件的选择

先设计四因素三水平的正交试验, 分析主效应的显著性影响, 初步确定反应条件, 进一步再采用单因素试验具体确定. 设计的正交试验结果如表 1、表 2, 接枝程度用产物中硫的百分含量表示.

Table 1 Factor and level in 3^4 cross upright experiment

Level Factor	1	2	3	Level Factor	1	2	3
Weight: PTU(g) a	1	2	3	Temp. (°C) c	30	60	90
Weight: Na_2CO_3 (g) b	0.5	1	1.5	Time(h) d	1	2	3

CHPC: 2g

Table 2 Talbe of $\text{L9}(3^4)$ cross upright experiment

Level factor order	a	b	c	d	s%	Level factor order	a	b	c	d	s%
1	1	1	1	1	1.41	7	3	1	3	2	2.41
2	1	2	2	2	1.79	8	3	2	1	3	2.17
3	1	3	3	3	2.14	9	3	3	2	1	2.52
4	2	1	2	3	2.78	Ki1	5.34	6.60	6.59	7.03	
5	2	2	3	1	3.10	Ki2	8.89	7.06	7.09	7.32	
6	2	3	1	2	3.01	Ki3	7.10	7.67	7.65	7.09	

从正交试验数据可知: $\text{K}_{12} > \text{K}_{13} > \text{K}_{11}$, $\text{K}_{23} > \text{K}_{22} > \text{K}_{21}$, $\text{K}_{33} > \text{K}_{32} > \text{K}_{31}$, $\text{K}_{42} > \text{K}_{43} > \text{K}_{41}$, 因此合成优化条件为 $a_2b_3c_3d_2$.

单因素实验表明: PTU 用量低于 2g, 产品含硫量随 PTU 用量增加而增加, 当 2g 以上时, 硫含量不再增加. 因此, 本文采用 PTU 用量为 2g. 催化剂若用 NaOH, 实验发现, 随着用量的增加, 硫含量反而下降, 这可能由于 NaOH 是强碱, 导致 CHPC 水解, 接枝率下降. Na_2CO_3 作为中强碱较为合适, 本文选用 1.5g. 另外也证明: 反应温度适当提高, 有利接枝反应, 但温度太高, 副反应增加, 温度选用 90 °C 为宜. 接枝反应 2 小时就趋于完全.

在此较佳的工艺条件下, 功能基转化率为 50.5%.

4.2 CC-PTU 的 IR 特征光谱分析

由图 1(C)可见: $1650\text{ cm}^{-1} \sim 1630\text{ cm}^{-1}$ 区域内无 $-\text{NH}_2$ 面内弯曲振动产生的强吸收, 850 cm^{-1} 处也无面外摇摆振动, 3495 cm^{-1} 处一强单峰为 $-\text{NH}$ 键伸缩振动产生. 1510 cm^{-1} 处弱吸收为 $-\text{NH}$ 键弯曲振动产生, 3010 cm^{-1} 处为苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 键伸缩振动的吸收峰, $1600\text{ cm}^{-1} \sim 1580\text{ cm}^{-1}$ 区域, $1500\text{ cm}^{-1} \sim 1495\text{ cm}^{-1}$ 区域为苯环骨架振动, 750 cm^{-1} 处较强峰为有五个相邻氢的苯核吸收峰, 1490 cm^{-1} 吸收峰以及同时出现 1020 cm^{-1} 处较强吸收峰为 $\text{C}=\text{S}$ 键伸缩振动所产生. 680 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{Cl}$ 键伸缩振动产生的中强吸收

峰消失, 说明苯基硫脲是以 $-\text{NHCNHA}r$ 形式接枝上去的, 功能化反应产物正是预期的 PTU 螯合棉.

5 吸附特性测定

5.1 对铅、镉、铜、镍金属离子的饱和吸附容量的测定

25°C 时, 分别吸取一定量的四种金属离子的标准溶液于四个锥形瓶中, 调节各自最佳酸度, 控制体积 50 mL, 称取干燥 CC-PTU 各 0.1 g (功能基含量: 0.967 mol

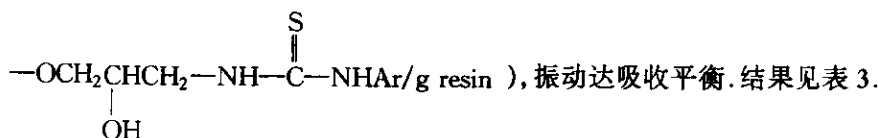


Table 3 Saturation adsorption capacity of CC-PTU to Pb, Cd, Cu, Ni ions

Kind	Pb	Cd	Cu	Ni
Saturation adsorption capacity (mmol/g resin)	0.125	0.207	0.386	0.373
Adsorption mole rate (mmol ion/mmol PTU)	0.129	0.214	0.399	0.386

5.2 对吸附铅、镉、铜、镍的吸附动力学曲线研究

实验方法参照 5.1, 作出吸附量~时间曲线, 即 $Q \sim t$, 用 $-\ln(1-F) = kt$ 来描述吸附速率^[4], 其中 $F = Qt/Q\infty$, Qt 为吸附时间为 t 的吸附容量, $Q\infty$ 为平衡的吸附容量, k 为吸附速率常数, 以 $-\ln(1-F)$ 对 t 作图为一曲线, 由直线斜率, 分别求出 CC-PTU 对铅、镉、铜和镍的吸附速率常数. 结果见表 4.

Table 4 Adsorption rate constant of CC-PTU to Pb, Cd, Cu, Ni ions

Kind	Pb	Cd	Cu	Ni
Adsorption rate constant (s^{-1})	3.67×10^{-4}	7.17×10^{-4}	6.17×10^{-4}	5.33×10^{-4}

从以上吸附性能的研究可知, (CC-PTU) 对重金属具有良好的吸附性, 这将有助于进一步开发其应用潜能, 特别是环保方面.

REFERENCES

- 1 Nishide H, Ohyangi m, Okudd, et al. *Macromolecules*, 1987, 18:402~404
- 2 Ewing A G. *J Neurosci Meth*, 1991, 42:200
- 3 Schulze G, Lehmann C. *And Chim Acta*, 1992, 286:214~216
- 4 Si Gongmin(斯公敏). *Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附)*, 1987, 19:4

STUDIES ON SYNTHESIS OF NEW TYPES OF CHELATING CELLULOSE PHENYLTHIOUREA AND ADSORPTION CHARACTERISTICS

CHEN Zhonglan

(Chemistry Department, Sichuan Teacher College, Nanchong 637002)

WANG Mohui, SU Qingping

(Department of Applied Chemistry, Chengdu Science and Technology College, Chengdu 610059)

Abstract Cellulose is very rich in the world, so it's an important trend to develop new types of chelating cotton with high selectivity. In this paper, Phenylthiourea (PTU) of excellent selectivity for heavy metals has been grafted to the cotton cellulose by using indirect etherified method. Chelating cellulose Phenylthiourea is synthesized at last. The sorption behaviors of CC-PTUresin for heavy metal ions were determined.

Key words Cotton cellulose, Indirect etherity method, Graft