

螯合树脂研究 XX. 聚硫醚型离子交换纤维的合成及其吸附性能*

徐羽梧 李 健 董世华

(武汉大学化学系, 武汉, 邮政编码: 430072)

摘 要

用脱脂棉在碱存在下与环硫氯丙烷反应合成了一类交联的聚硫醚型离子交换纤维. 这类硫化棉纤维对贵金属银、金、钯等具有较高的吸附容量和吸附率, 以及较快的吸附速度. 还研究了这类纤维的吸附选择性.

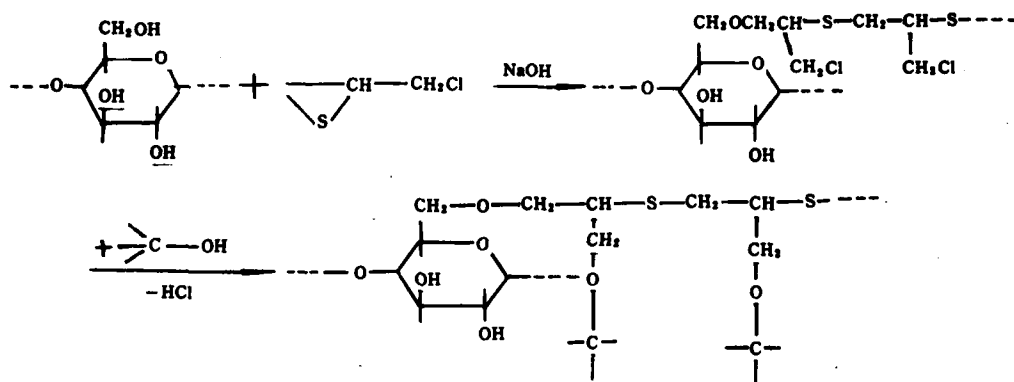
关键词 离子交换纤维、贵金属、吸附、纤维素、聚硫醚

离子交换纤维包括普通的阴、阳离子交换纤维以及螯合型离子交换纤维. 前两者在纤维表面上带有可离解的基团, 能与阴或阳离子进行交换, 后者则带有配位基团, 可与某些金属离子形成螯合物, 因而对某些离子具有较高的吸附选择性. 离子交换纤维与离子交换树脂相比, 具有比表面大、吸附和解吸速度较快的特点, 而且可制成多种形式的制品, 如纤维、纸张、滤布、带子等, 在应用上更为方便. 因此, 近年来各国都重视离子交换纤维的研究和应用.

作为离子交换纤维的母体, 可以是天然的纤维素, 也可以是合成纤维. 天然纤维素由于来源广、价格比较低廉, 且有良好的亲水性和多孔结构, 又可通过与其羟基反应引入多种功能基, 因此很多离子交换纤维的母体仍以天然纤维素为主. 利用天然纤维素来合成含硫和氮的离子交换纤维文献报道较多, 但只含硫的离子交换纤维则报道较少. 含硫纤维素应用和研究得较广的是巯基棉, 它是由纤维素与巯基乙酸经酯化反应制备的^[1]. 优点是合成较易, 且能吸附很多过渡金属离子; 缺点是化学稳定性差, 易水解, 故在分析上多为一次性使用材料. 用纤维素与环硫丙烷反应可制得以纤维素为骨架、在侧链上带聚环硫丙烷的接枝共聚物^[2,3]. 这类纤维对银、汞等有较好的吸附能力, 但它们是可溶性的, 在较浓的硫酸溶液中接枝的聚环硫丙烷则降解而脱落.

本工作用纤维素与环硫氯丙烷在碱存在下进行反应, 除可开环聚合接枝反应外, 尚可通过氯原子和羟基的脱氯化氢反应最后制成交联的聚硫醚型离子交换纤维, 预期此类硫化纤维素对贵金属离子具有良好的吸附性能. 其反应过程可表示如下:

* 1991年9月16日收到, 国家自然科学基金资助课题



实验部分

1. 脱脂棉系市售医用脱脂棉.
2. 环硫氯丙烷: 按文献^[6]方法合成.

$$n_D^{20} = 1.5277.$$

3. 硫化棉纤维的合成: 将2g 脱脂棉置于250ml 三角锥瓶中, 加入一定浓度的 NaOH 溶液10 ml, 拌匀, 使脱脂棉完全湿润, 并让它反应一段时间使纤维活化, 然后加入5g 环硫氯丙烷拌匀, 接上冷凝管, 在45—48℃下反应20小时, 再在60℃下反应4—5小时, 加入95% 乙醇40ml, 在60℃下搅拌0.5小时, 过滤, 用蒸馏水洗多次, 反应产物用丙酮抽提. 用蒸馏水洗至无氯离子, 在60℃/667—800Pa 下干燥至恒重, 得浅黄色硫化棉纤维3.96g, 产率74%. 元素分析(%) Cl: 0; S: 14.12.

4. 吸附性能的测定: 准确称取一定量的纤维置于带塞的锥瓶中, 加入一定浓度和体积的金属离子溶液, 室温静置18小时, 再振荡6小时. 测定吸附前后溶液金属离子浓度, 计算纤维的吸附容量与吸附率. 银离子浓度用 Volhard 法测定; 金、钯、铂用 ICP-AES 法测定; 铜、锌、铅、汞等用 EDTA 法测定.

结果与讨论

1. 硫化棉纤维的合成

纤维素在碱水溶液中发生溶胀和化学反应, 变成 Cell-ONa 形式, 它可引发环硫丙烷的阴离子开环聚合反应, 得到纤维素的接枝聚硫醚共聚物^[2]. 当用环硫氯丙烷作单体时, 则除开环聚合外, 还可发生脱氯化氢反应, 导致交联聚合物的形成. 为了得到含硫量较高的交联的硫化棉纤维, 我们对反应条件进行了探索, 发现碱的浓度和用量、溶剂的选择以及脱脂棉和环硫氯丙烷的配料比等均对硫化纤维的产率和含硫量有影响. 碱的浓度以20%左右为适宜, 用水作溶剂时产物的硫含量较高, 而以乙醇和四氢呋喃作溶剂时则较低. 纤维素的链节与环硫氯丙烷的摩尔比以1:3.7—1:5时较好. 实验结果(见表1)表明: 当纤维素链节与环硫氯丙烷的摩尔比为1:3.7—5.0时可得到硫含量为10—18%的硫化棉纤维.

维,产率为55—75%。对于编号为No. 12的产物虽然产率较高,但硫含量较低;而对于No. 14和15的产物虽然硫含量高(>20%),但产率低且氯含量高。

2. 有关硫化棉纤维的结构

(1) 硫化棉纤维的 IR 谱图在 1417 cm^{-1} 处有一明显的 C—S 键特征吸收峰,而未硫化的纤维无此峰。

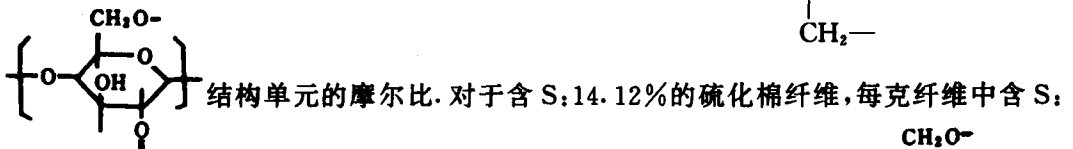
(2) 原棉纤维的 IR 谱图上在 3440 cm^{-1} 附近有强的羟基吸收峰,在 1080 cm^{-1} 附近有中强的醚键吸收峰。硫化后的纤维素的羟基峰由强变为中强,而醚键峰则由中强变为强。说明硫化过程中纤维素上的部分羟基与氯原子进行脱氯化氢反应,生成醚键,使羟基数量减少,而醚键数量增加。

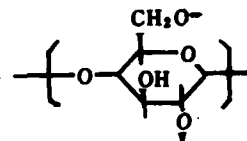
Tab. 1 Synthesis of sulfurized cotton fiber

Sample No.	Cotton fiber (I)		Chloromethyl thirane (I)		(I):(I)		Product (g)	Yield (%)	Elemental analysis	
	(mol)*	(g)	(mol)	(g)	(mol)	(g)			Cl(%)	S(%)
1	0.0123	2.0	0.046	5.0	1:3.73	1:2.5	3.845	72.3	0	17.8
7	0.0124	2.003	0.046	5.0	1:3.73	1:2.5	3.963	74.5	0	14.1
12	0.0124	2.002	0.012	1.34	1:1	1:0.67	2.868	99.2	0	9.06
13	0.0123	2.0	0.062	6.70	1:5	1:3.35	3.698	56.7	0	11.2
14	0.0123	2.0	0.123	13.40	1:10	1:6.7	3.699	33.9	4.93	20.1
15	0.0123	2.0	0.247	26.79	1:20	1:13.4	4.678	23.6	3.84	21.0

* Repeating unit, Active agent; 20 % NaOH 10 ml

(3) 由元素分析中硫的含量,可推算出硫化棉纤维中 $[-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{S}-]$ 结构单元与



4.41 mmol, 即含 $[-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{S}-]$ 结构单元 4.41 mmol, 那么  结

构单元所占重量为: $1\text{g} - 4.41 \times 10^{-3} \times 73\text{g} = 0.678\text{g}$, 摩尔数为 3.99 mmol/g, 则两种结构

单元的摩尔比为: $[-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{S}-] : \text{葡萄糖单元} = 1.105:1$; 而对于含 S:

17.8% 的硫化棉纤维,两种结构单元的摩尔比为: 1.593:1。即平均来说,纤维素中每个葡萄糖环上三个—OH 中有 1.1—1.6 个—OH 与环硫氯丙烷发生开环反应,另有一个—OH 用于与 Cl 反应生成醚键而交联。

(4) 将脱脂棉和硫化棉纤维分别用 25% NaOH 水溶液处理后,加入一定量 CS_2 , 在

40—45℃下反应1.5小时使之转变为黄原酸盐,经此处理后,脱脂棉全部溶解于碱水溶液中,而硫化棉纤维则基本上不溶解,它在普通有机溶剂中(如丙酮、苯、DMF、氯仿等)也不溶解.说明脱脂棉经硫化后已变成成为交联的聚合物.

(5) 硫化棉纤维(S%=17.8)对 Ag(I)的吸附容量中性溶液中为2.45 mmol/g,而在 1mol/l HNO₃中则为3.69mmol/g,即在酸性介质中的吸附容量较大,这是具有聚硫醚结构的树脂特点^[4,5].硫化棉纤维的 IR 谱中未发现有巯基吸收峰.因此,我们认为此类硫化棉纤维中的硫主要是以硫醚的形式存在.与文献^[2,3]报道的接枝聚合物结构类似.

3. 吸附性能

(1) 对 Ag(I)的吸附性能

用静态法测定了硫含量不同的硫化棉纤维对 Ag(I)的吸附容量,结果(见表2)表明:其吸附容量随硫含量的增大而增大;在硝酸介质中的吸附容量比中性的高.这是具有聚硫醚结构的树脂的特点^[4,5].

Tab. 2 Adsorption capacity of fiber for Ag(I)

Sulfurized Cotton fiber	S%	Capacity(mmol/g)	
		1mol/l HNO ₃	pH=7
I	17.8	3.69	2.45
II	14.1	3.60	1.97
III	2.1	0.82	0.56
N (Cotton)	0	/	0.04

Fiber: 0.25g, 0.1mol/l AgNO₃ Solution 25 ml

测定了硫化棉纤维对 Ag(I)(1 mol/l HNO₃)的吸附速度,实验结果(见表3)表明:它对 Ag(I)具有较快的吸附速度,其 $t_{1/2}$ 小于30分钟.

Tab. 3 Adsorption rate of fiber for Ag(I)*

Capacity (mmol)/g Fiber	Time (h)	0.25	0.5	1	3	5	10	20	24
I(S% 17.8)		2.51	2.87	2.99	3.28	3.55	3.59	3.66	3.69
II(S % 14.1)		1.65	1.84	2.02			3.34		3.60

* Conditions; Same to table 2

(2) 对 Au(III)、Pd(II)、Pt(IV)的吸附性能

用静态法测定了硫化棉纤维对 Au(III)、Pd(II)、Pt(IV)单个离子的吸附容量和吸附率,结果(见表4、5)表明:此类纤维对 Au(III)、Pd(II)具有较高的吸附率(≥99%),而对 Pt(IV)则较低.其吸附容量为 Au(III) > Pd(II) > Pt(IV)且随纤维硫含量的增加而增大.

Tab. 4 Adsorption capacity of fiber for Au, Pd, Pt

Capacity (mmol/g) / M ⁺ / Fiber	Au(III) (2 mol/l HCl)	Pd(II) (2 mol/l HCl)	Pt(IV) (1 mol/l HCl)
I [S (%) = 17.8]	1.82	1.50	0.56
II [S (%) = 14.1]	1.1	0.64	0.1

Fiber, 25mg, [Au(III)] ~ 1 mg/ml, 25 ml; [Pd(II)], [Pt(IV)] ~ 0.5 mg/ml, 25 ml

Tab. 5 Adsorption percentage of fiber for Au, Pd, Pt*

Percentage (%) / M ⁺ / Fiber	Au(III) (2 mol/l HCl)	Pd(II) (2 mol/l HCl)	Pt(IV) (1 mol/l HCl)
I [S (%) = 17.8]	99.82	98.80	55.99
II [S (%) = 14.1]	99.56	99.08	74.45

* [Au(III)], [Pd(II)], [Pt(IV)] ~ 0.1 mg/ml, 25 ml

Fiber, 50 mg (for Au), 80 mg (for Pd, Pt)

(3) 对 Cu、Zn、Pb、Hg 的吸附性能

用静态法测定了硫化棉纤维对几种非贵金属离子的吸附性能, 结果(见表6)表明: 除对 Hg(II) 有一定吸附容量外, 此类纤维对 Cu(II)、Zn(II)、Pb(II) 等几乎不吸附。

Tab. 6 Adsorption capacity of fiber(I) for some heavy metals

M ⁺	Cu(II) pH=5.6	Zn(II) pH=5.6	Pb(II) pH=5	Hg(II) pH=5.6
(mmol/g)	0	0	0.02	1.06

[Cu(NO₃)₂], [Pb(NO₃)₂], [ZnCl₂], [HgCl₂] ~ 0.01 mol/l

4. 硫化棉纤维对贵金属离子的吸附选择性

① 对两组份体系的吸附选择性

分别测定了硫化棉纤维对 Au(III)-Pd(II), Au(III)-Pt(IV), Pd(II)-Pt(IV) 等体系的吸附选择性, 结果(见表7)表明: 在 Au(III)、Pd(II) 过量时, 纤维只吸附 Au(III) 或 Pd(II) 而不吸附 Pt(IV)。

② 对三组份体系的吸附选择性

测定了硫化棉纤维对 Au(III)-Pd(II)-Pt(IV) 体系的吸附选择性, 结果(见表8)表明: 当三种离子过量时, 纤维主要吸附 Au 和 Pd, 而几乎不吸附 Pt, 与二组份体系的吸附选择性相似。

Tab. 7 Adsorption selectivity of fiber for binary mixture

Concentration (μg/ml) Fiber		M^{n+}	Au(III)-Pd(I)		Au(III)-Pt(N)		Pd(I)-Pt(N)	
			2 mol/l HCl		2 mol/l HCl		1 mol/l HCl	
			Au	Pd	Au	Pt	Pd	Pt
I	Before adsorption	81.2	104.6	80.35	76.35	339.2	238.2	
	After adsorption	31.4	65.75	2.25	76.75	259.4	240.2	
	Separation factor	$K_{N}^{Au} = 2.69$		$K_{N}^{Au} = \infty$		$K_{N}^{Pd} = \infty$		
I	Before adsorption	81.2	104.6	80.35	76.35	339.2	238.2	
	After adsorption	40.25	68.0	13.6	76.25	291.4	238.4	
	Separation factor	$K_{N}^{Au} = 1.89$		$K_{N}^{Au} = \infty$		$K_{N}^{Pd} = \infty$		

Fiber 25 mg, mixture 25 ml

Tab. 8 Adsorption Selectivity of fiber for ternary mixture

Concentration (mg/ml) M^{n+}	Au(III)-Pd(I)-Pt(N) (2 mol/l HCl)		
	Au	Pd	Pt
Before adsorption	0.207	0.188	0.138
After adsorption by fiber (I)	0.092	0.128	0.134
Adsorption percentage (%)	55.5	31.9	0.03
After adsorption by fiber (I)	0.147	0.132	0.140
Adsorption percentage (%)	29.0	29.0	0

Fiber 25mg, mixture 25ml

5. 硫化棉纤维的重复使用性

吸附 Ag(I) 后的硫化棉纤维可用 10—12% 的氨水解脱, 经水洗、干燥后可重复使用. 再生的硫化纤维对 Ag(I) 的吸附容量与新鲜的硫化纤维比较稍有下降. 实验结果见表 9.

6. 硫化棉纤维的热稳定性

硫化纤维的差热分析结果显示有两个吸热峰, 分别为 200℃ 和 285℃, 这可能是聚硫醚和纤维素骨架的分解温度. 说明此类硫化纤维具有较好的热稳定性.

Tab. 9 Reusability of sulfurized cotton fiber

Capacity (mmol/g) / Time(h) / Fiber	0.25	0.5	1	10	20	24
I(Fresh)	2.51	2.87	2.99	3.59	3.66	3.69
I(Regenerate)	2.47	2.49	2.75		2.92	3.0

Conditions: Same to table 2

参 考 文 献

- [1] 小林力夫,西末雄,弥吉一彦,化学工业(日) 1972,23(7),93
 [2] Georges Champetier and Françoise Hennequin-Lucas, *Compt. Rend.*, 1961, 252, 2785
 [3] Grigoryants L. E., Shatkina, V. P., Gafurov, T. G., Usmanov, Kh. U., *Ref. Zh. Khim.*, 1973, *Abstr.*, 22S, 512
 [4] 董世华,胡运华,应用化学,1991,8(4),16
 [5] 董世华,胡运华,高分子学报,1990,(4),399
 [6] 徐羽梧,杨亚核,武汉大学学报,1991,1,63

SYNTHESIS AND SORPTION PROPERTIES OF A NEW KIND OF POLYTHIOETHER TYPE COTTON FIBERS

XU Yuwu, LI Jian, DONG Shihua

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan, Post code: 430072)

ABSTRACT

A new kind of polythioether type cotton fibers was synthesized by the reaction of cotton with chloromethylthiirane. These fibers had a high adsorption percentage ($\geq 99\%$) for the Au (II) and Pd (I) in low concentration (0.1 mg/ml) and moderate sorption capacity for Ag (I), Au (III) and Pd (II), but rather low for Pt (IV). They adsorbed Cu (I), Zn (I) and Pb (I) hardly. In the mixture of Au (III)-Pd (II)-Pt (IV) only Au (III) and Pd (II) were adsorbed.

Key words Ion-exchange fiber, Noble metal, Sorption, Cellulose, Polythioether