

## 含偕胺肟基螯合纤维的制备及结构和性能的研究\*

林伟平 陆耘 曾汉民

(中山大学材料科学研究所, 广州, 邮政编码: 510275)

### 摘 要

通过羟胺与聚丙烯腈的反应制得含偕胺肟基螯合纤维, 当腈基转化率为 53.7% 时, 纤维对  $\text{Au}^{3+}$  的吸附量达 626.7mg/g. 对反应条件、纤维结构和性能相互关系的研究表明, 聚丙烯腈的超分子结构致密性及序态越低越有利于反应; 处理过程中, 纤维晶区在 70°C 时开始融化; 纤维中偕胺肟基含量随羟胺浓度提高或反应时间延长而提高到一定值后变化趋于平缓, 当反应温度高于 70°C 时, 随反应温度升高而提高; 纤维断裂强度随反应时间延长而下降; 当反应温度高于 70°C 时明显下降。为获得偕胺肟基含量高、力学性能良好的纤维, 聚丙烯腈纤维的偕胺肟化反应宜在略低于 70°C 的温度下以较短时间进行。

**关键词** 腈基转化率、偕胺肟基含量、纤维超分子结构、反应条件、对金离子的吸附量、力学性能、热稳定性

纤维状的高分子螯合剂, 不仅具有相当高的比表面积、相当高的吸附量和吸附速度, 还具有高的柔性和机械强度, 便于以各种形状使用。近年来, 对螯合纤维的研究越来越活跃<sup>[1-6]</sup>。

最近, 我们采用接枝共聚的方法制成一种含有偕胺肟基的维尼纶基无纺布<sup>[6]</sup>。研究表明, 这种材料除了对铀有相当高的吸附量外, 还对金、银、铜和汞等离子也具有相当高的吸附量, 在贵金属回收和废水处理等方面将有良好的运用前景。

本工作提出一种简便易行的制备含偕胺肟基螯合纤维的方法。讨论了反应条件及聚丙烯腈超分子结构对偕胺肟化反应的影响; 分析了反应条件、纤维结构及性能之间关系, 提出了反应最佳条件以制备螯合容量高且力学性能好的螯合纤维。

## 实 验 方 法

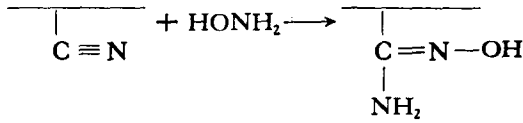
### 1. 原料

(1) 腈纶 (PAN) 短纤维, 纤度为 1.92 分特 (dTex), 长度为 38.4mm; (2) 盐酸羟胺和碳酸钠为分析纯。

### 2. 纤维偕胺肟化反应

PAN 的偕胺肟化反应如下所示:

\* 1991年5月3日收到; 本工作受中山大学科学基金资助



脲胺基 (AO 基); 脲胺基化 PAN (AO-PAN)

将盐酸羟胺与碳酸钠以 2:1.5 的比例(重量比)混合后溶于去离子水中, 以 25g/l 的浴比加入纤维。在一定温度下处理若干时间后取出, 以去离子水浸泡, 阴干之后在 70°C 及真空下烘至恒重, 然后称重, 求出脲基转化率。

### 3. PAN 纤维脲基转化率及脲胺基含量计算

PAN 纤维中脲基转化率按下式计算:

$$CN = \frac{W - W_0}{W_0} \cdot \frac{M_0}{M_1} \quad (1)$$

式中, CN——PAN 纤维中脲基转化率;  $M_0$ ——PAN 链节单元分子量(53);  $M_1$ —— $\text{H}_2\text{NOH}$  的分子量(33);  $W_0, W$ ——分别为处理前后纤维的重量 (g)。

纤维中 AO 基含量依下式求:

$$CA = \frac{W - W_0}{M_1 W} \quad (2)$$

式中, CA——纤维中 AO 基含量 (mol/g) 其它同(1)式。

### 4. 元素分析

样品经真空干燥之后, 用 PERKIN-ELMER 240 元素分析仪分析碳、氮和氢元素含量。

### 5. 红外光谱

样品剪成粉末状, 干燥, 用 KBr 压片, 在 NICOLET 公司 5DX 傅里叶红外光谱仪分析。

### 6. 纤维结晶度

样品剪成粉末状, 干燥, 用 Rigaku D/max-III A 型 X-射线衍射仪作广角衍射, Cu 靶,  $K_\alpha$ ,  $2\theta$  为  $6^\circ - 36^\circ$ , 结晶度按晶区衍射峰占总衍射强度的面积百分率计算。

### 7. 扫描电镜

纤维表面喷金后, 在日立 S-450 型扫描电镜上观察并拍摄纤维的形貌。

### 8. 对金离子的吸附量

纤维恒重后置于锥形瓶中, 用移液管加入三氯化金溶液, 在室温下静态吸附直至饱和吸附 (以锥形瓶中  $\text{Au}^{3+}$  浓度不变为准), 吸附前后  $\text{AuCl}_3$  溶液中  $\text{Au}^{3+}$  的浓度均采用 ICAP-9000 型电感耦合等离子体发射光谱仪测定。吸附量按下式计算:

$$A = \frac{V(C_1 - C_2)}{W} \quad (3)$$

式中, A——螯合纤维对  $\text{Au}^{3+}$  的吸附量(mg/g); V——所加入的  $\text{AuCl}_3$  溶液的体积 (l); W——螯合纤维的重量 (g);  $C_1, C_2$ ——分别为吸附前后  $\text{AuCl}_3$  溶液中  $\text{Au}^{3+}$  的浓度 (ppm)。

### 9. 纤维的力学性能

在 YG-001A 型纤维电子强力仪上,以 12mm/min 的拉伸速度对纤维进行“一次拉伸”实验,所得拉伸应力-应变曲线按常规方法处理。

### 10. 热分析

采用 CDR-1 型差动热分析仪,升温速度为 20°C/min,气氛为空气。

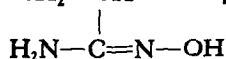
### 11. 动态粘弹谱

采用 DDV-II-EA 动态粘弹仪分析,频率为 110Hz,升温速率为 3°C/min。

## 结果与讨论

### 1. AO-PAN 分子链的结构分析

分析偕胺肟化前后 PAN 链的氮、碳、氢元素含量及摩尔比,结果示于表 1,从表可见,PAN 原丝的 N:C:H 摩尔比的实验结果约为 1:3:3,与根据 PAN 链节单元结构式  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})$  计算的结果一致;对于腈基转化率为 98% 的 AO-PAN, N:C:H 摩尔比则与根据结构单元分子式  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$  计算所得的结果 2:3:6 较接近。



再分析纤维偕胺肟化前后的红外光谱,从图 1 可见,对于 PAN 纤维,在  $2240\text{cm}^{-1}$  处存在一个强的吸收峰,它对应于腈基的伸缩振动;经过偕胺肟化处理之后,该峰随着腈基转化率提高而减弱。同时,在  $925\text{cm}^{-1}$  处则出现一个中等强度的吸收峰,它正好对应于 AO 基中 N—O 键的伸缩振动<sup>[7]</sup>。此外,在  $1600\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰则随腈基转化率提高而增强并展宽,该处的吸收峰则对应于 AO 基中 C=N 键的伸缩振动<sup>[7]</sup>。

Tab. 1 Elemental mole ratio of fiber

Sample	N:C:H	
	Experimental results	Calculated results
PAN precursor amidoximated	0.96:3.00:3.02	1:3:3
PAN*	1.74:3.00:6.62	2:3:6

\* Nitrile group conversion is 98.4%

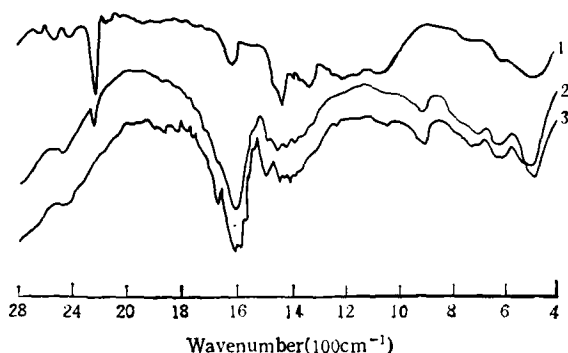


Fig. 1 IR spectra of fibers with various nitrile group conversions

(1) 0%; (2) 53.7%; (3) 98.4%

从以上分析可见,经过羟胺处理的 PAN 纤维的分子链上含有大量的 AO 基。

## 2. 反应条件对纤维中 AO 基含量的影响

分析脲胺化反应浴中盐酸羟胺浓度对处理后的纤维 AO 基含量的影响;从图 2 可见,随盐酸羟胺浓度的提高,纤维中 AO 基含量增大;当浓度超过 75g/l 时, AO 基含量随浓度提高而增加的趋势趋于平缓。这显然是因为在浓度较低时提高浓度有利于羟胺分子向纤维内部的扩散及其与纤维中脲基的反应;而在较高浓度下,羟胺分子向纤维内部的扩散速度已趋于定值。

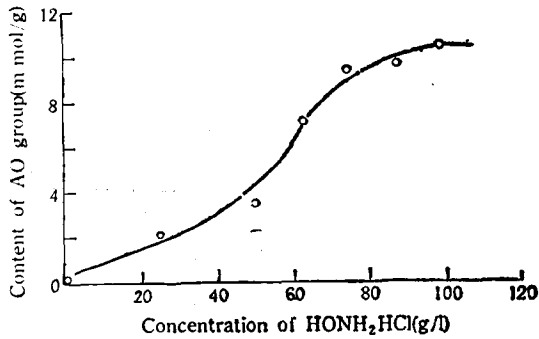


Fig. 2 Effect of hydroxylamine hydrochloride concentration on the content of amidoxime group  
Temperature: 80°C, Time 30 min

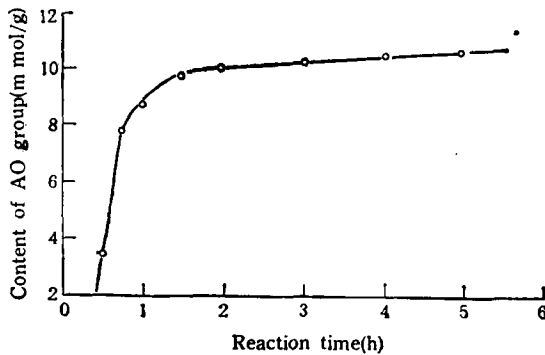


Fig. 3 Effect of reaction time on the content of amidoxime group  
Temperature: 80°C, Concentration: 50g/l

分析处理时间对纤维 AO 基含量的影响,从图 3 可见,在反应初期,纤维中 AO 基含量随时间而迅速地呈线性提高,继续延长反应时间,则 AO 基含量增加极其缓慢。

在不同温度下考察反应时间与 AO 基含量的关系,结果示于图 4。从图可见,随反应温度提高, AO 基随反应时间而增加的速率提高,这显然是提高反应温度既有利于羟胺分子的扩散,又有利于脲基的脲胺化反应的缘故。

Tab. 2 Comparison of nitrile group conversions (amidoxime group contents) of PAN films (fiber) with different supermolecular structures

reaction temperature: 80°C, reaction time: 1hr., concentration of HONH<sub>2</sub>·HCl: 65g/l

Sample	Nitrile group conversion (%)	Amidoxime group content (mmol/g)
As-coagulated film	98.4	11.5
air-dried film	93.8	11.2
heat treated film*	50.0	7.2
drawn steam-set fiber	38.1	5.8

\* Temperature: 120°C, Time: 2.5h

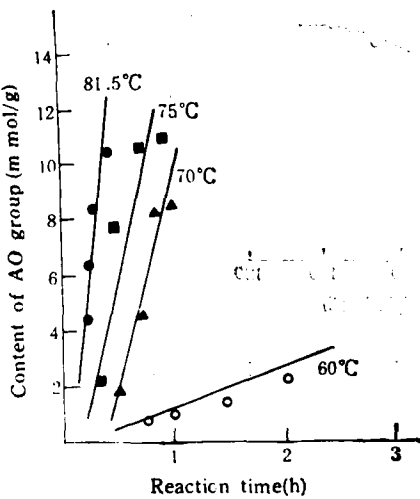


Fig. 4 Effect of reaction time on the content of amidoxime group at various temperatures

Concentration: 100g/l

3. PAN 超分子结构对脬胺脤化反应的影响

调节 PAN 的成形条件以控制其超分子结构, 在相同条件下脬胺脤化处理, 比较处理之后的 PAN 的 AO 基含量。从表 2 可见, 对于刚从二甲基亚砷的溶液中凝固出来的初生薄膜, 由于溶胀度很高, PAN 分子链堆积得十分松散, 脤胺分子易于扩散到薄膜内部与大分子链上的脤基充分反应, 所以 AO 基含量最高。对于在室温下阴干的薄膜, 由于已脱除了溶胀, 分子链较为靠近, 但宏观上薄膜尚有大量微孔<sup>[6]</sup>, 薄膜比表面积相当大, 所以反应后 AO 基含量仍较高。对于经过热处理的薄膜, 由于致密化而使微孔大大减少<sup>[6]</sup>, 同时由于结晶而提高了分子链堆积密度, 因此反应后薄膜中 AO 基含量较低。经过热拉伸及蒸汽定型的纤维, 由于序态进一步提高, 反应后 AO 基含量最低。由此可见, 原料的结构致密程度越低, 脤胺脤化效果越佳。

PAN 纤维在脤胺脤化反应过程中, 由于受化学试剂作用, 其超分子结构将变化。改变反应温度而固定其它反应条件, 分析反应温度、纤维超分子结构及脤基转化率之间的关系。从图 5 所示的结晶度与反应温度的关系可见, 反应温度低于 70°C 时, 结晶度变化不大; 当反应温度达 70°C 时, 结晶度开始急剧下降; 当温度为 80°C 时, 结晶度为零。从图 6

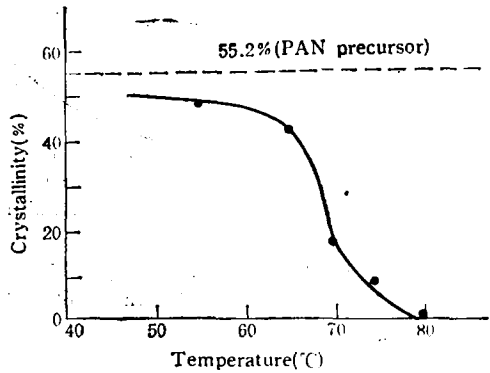


Fig. 5 Effect of temperature on crystallinity of fiber

Reaction time: 30min; Concentration: 100g/l

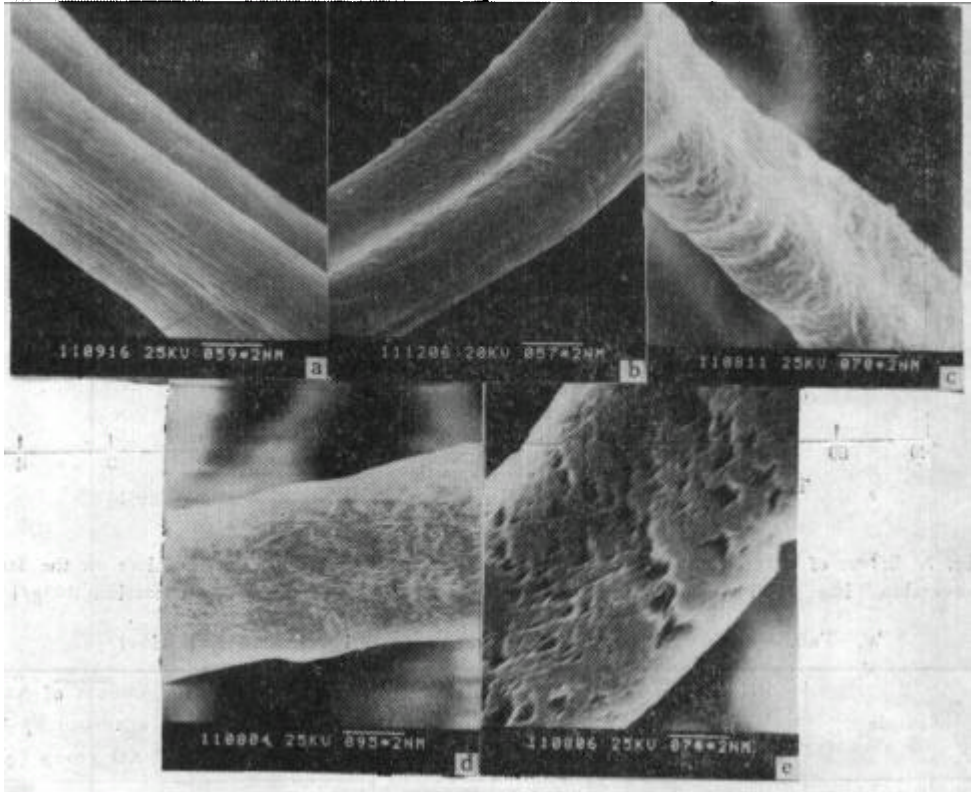


Fig. 6 Scanning electron microscope photographs of the fibers amidoximated at various temperatures

(a) Before reaction; (b) 65°C; (c) 70°C; (d) 75°C; (e) 80°C

所示的电镜照片可见,反应温度为 70°C 时,纤维表面出现鳞片结构,随反应温度提高,纤维表面坑槽增加,当温度为 80°C 时,纤维表面呈现明显的裂痕。从图 7 所示的反应温度与脲基转化率的关系可见,在反应温度为 70°C 左右,脲基转化率开始随温度提高而急剧上升。这正是纤维形态及序态完整性在反应温度为 70°C 左右开始明显下降的结果,这与表 2 所述规律是一致的。

#### 4. 含 AO 基螯合纤维的性能

##### (1) 对 $\text{Au}^{3+}$ 的吸附性能

表 3 示出三种脲基转化率的 AO-PAN 螯合纤维对  $\text{Au}^{3+}$  的吸附量。随脲基转化率提高, AO-PAN 纤维对于  $\text{Au}^{3+}$  的吸附量提高,当脲基转化率为 52.7% 时,纤维对  $\text{Au}^{3+}$  的吸附量达 626.7mg/g。如果考虑 AO-PAN 纤维平均每摩尔 AO 基对  $\text{Au}^{3+}$  的吸附量,从表可见,三个样品的数据并不相同,脲基转化率越高,平均每摩尔 AO 基对  $\text{Au}^{3+}$  的吸附量越大。上述情形与  $\text{Au}^{3+}$  的配位数是 4,通常与配位体形成平面四方形螯合环<sup>[9]</sup>有关。

##### (2) 力学性能

分析反应温度对纤维力学性能的影响,从表 4 所示结果可见,当温度低于 70°C 时,纤维力学性能变化不大;当温度高于 70°C 时,力学性能开始劣化。分析不同温度下反应时

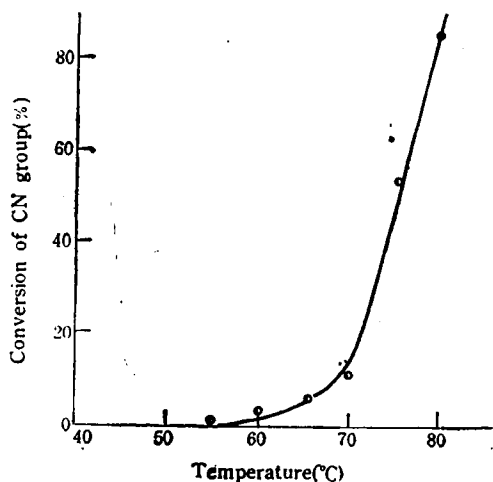


Fig. 7 Effect of temperature on nitrile group conversion Time: 30min, Concentration: 100g/l

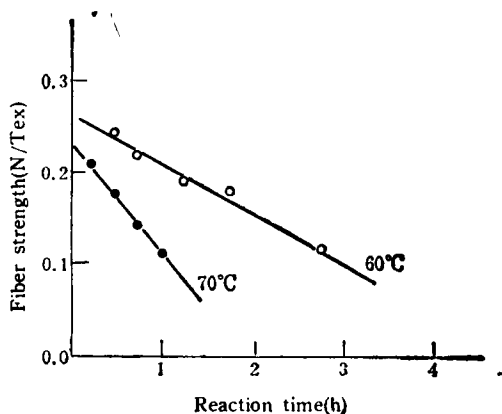


Fig. 8 Effect of reaction time on the strength of fiber Concentration: 100g/l

Tab. 3 Adsorption capacity of  $Au^{3+}$  onto amidoximated PAN fiber

Sample	Nitrile group conversion (%)	Amidoxime group content (mmol/g)	Adsorption capacity for $Au^{3+}$ (mg/g)	Amount of $Au^{3+}$ ion adsorbed by 1 mol AO group (g/mol)
1	10.6	1.9	107.5	57.7
2	28.4	4.5	338.3	74.9
3	53.7	7.6	626.7	82.9

\* Temperature is 25°C; Original concentration of  $Au^{3+}$  is 400ppm

Tab. 4 Effect of reaction temperature on the mechanical property of the fiber (Concentration: 100g/l; Time: 30min)

Temperature (°C)	Strength (N/Tex)	Elongation at break (%)	Yield stress (N/Tex)	Initial modulus (N/Tex)
Precuser	0.22	22.1	0.098	3.20
55	0.22	22.2	0.097	3.19
65	0.22	24.8	0.096	2.99
70	0.20	24.6	0.097	2.92
75	0.13	34.7	0.081	1.54

间对力学性能的影响,从图 8 所示结果可见,断裂强度随反应时间延长而呈线性地下降,且温度越高,强度随时间而下降的速度越快。可见,为保持纤维的力学性能,反应条件应严格控制。

表 5 示出腈基转化率为 10—12% 的纤维的力学性能。纤维的腈基转化率虽然接近,但由于反应条件不同,力学性能不同,在较高温度下以较短时间反应所得纤维断裂强力及断裂伸长均较大,但由于反应过程中纤维收缩率及增重率随反应温度升高而增大,在较高温度下处理所得的纤维纤度较大,于是强度与在较低温度下反应较长时间所获得的纤维

Tab. 5 Effect of reaction condition on the mechanical property

Condition (temp. time)	Nitrile group conversion (%)	Fiber shrinkage during reaction (%)	Fiber fineness (Tex)	Force at break ( $\times 10^{-2}N$ )	Elongation at break (%)	Strength (N/Tex)
60°C 2h	11.5	2.9	0.209	3.78	17.7	0.18
70°C 30min.	10.6	6.8	0.216	4.41	24.6	0.20
75°C 20min.	11.9	20.6	0.246	4.03	24.8	0.16

的强度接近。由此可见,从生产效率来看,反应可在较高的温度下以较短时间进行。由于纤维形态及序态在70°C左右开始明显劣化,反应温度不宜超过70°C。

### (3) 玻璃化转变及热稳定性

图9是纤维的温度-内耗谱图,从图可见, AO-PAN 纤维的内耗峰峰温及峰高较 PAN 的略低。从纤维的 DSC 图谱可见,在脲基的环化峰之前并无任何化学反应的热效应出现,以上表明 AO-PAN 仍具有较好的热稳定性。

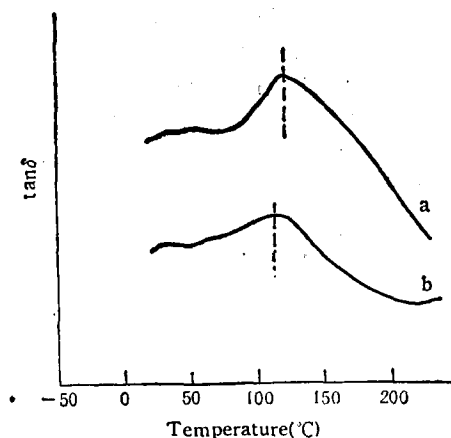


Fig. 9 Temperature versus loss tangent

(a) PAN fiber, (b) amidoximated PAN fiber with nitrile group conversion of 26.4%

## 参 考 文 献

- [1] Soldatov, V. S., *Reactive Polymer*, 1988, 7(2), 159
- [2] Hori, Takahiro, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1987, 6, 1071
- [3] Sasaki, Isao; Kushi Kenji, JP 87104970, 1987, 5, 15
- [4] 牛春吉、于凤兰、班明昭、石威、石洪泉, 离子交换与吸附, 1989, 5(3), 198
- [5] 张大雷、魏庆、许天博, 第六届反应性高分子学术讨论会论文预印集, 西安, 1990, 187
- [6] 陆耘、徐志达、曾汉民, 第六届反应性高分子学术讨论会论文预印集, 西安, 1990, 379; 237
- [7] 钟海庆, 红外光谱入门, 化学工业出版社, 北京, 1984年, 127
- [8] 董纪震、吴宏仁、陈雪英, 合成纤维生产工艺学, 下册, 纺织工业出版社, 北京, 1980年, 72
- [9] 张祥麟, 络合物化学, 冶金工业出版社, 北京, 1979年, 7



## STUDIES ON THE PREPARATION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF AMIDOXIME GROUP CONTAINING CHELATING FIBER

LIN Weiping, LU Yun, ZENG Hanmin

(Materials Science Institute, Zhongshan University Guangzhou, Post code: 510275)

### ABSTRACT

One kind of amidoxime group containing chelating fiber with high adsorption capacity to  $\text{Au}^{3+}$  ion (up to 626.7mg/g, when nitrile group conversion reaches 53.7%) was prepared by treating polyacrylonitrile fiber with hydroxylamine. The relationship between reaction conditions, fiber structure and properties was investigated. It is revealed that the decreases in tightness and regularity of PAN supermolecular structure are of advantage to raising nitrile group conversion. In the treatment process, the paracrystallite in the fiber begins to be fused at 70°C. The content of amidoxime group in the fiber increases at first then tends to steady value with the increase of hydroxylamine concentration or reaction time, and does not increase quickly until reaction temperature reaches 70°C. The fiber strength decreases with the increase of reaction time, while does not decrease until the temperature is up to 70°C. It is suggested that, in order to prepare a chelating fiber with high amidoxime group content and reasonable mechanical property, the reaction should be immediately carried out slightly below 70°C.

**Key words** Nitrile group conversion, Content of amidoxime group, Supermolecular structure of fiber, Reaction condition, Adsorption capacity to  $\text{Au}^{3+}$ , Mechanical property, Thermal stability