

聚乙烯醇基强碱性阴离子交换纤维制备和性能

Study on Preparation and Properties of Polyvinyl Alcohol Based Alkali Anion Exchange Fiber

邓 琼¹, 曾庆轩², 冯长根²

(1 西北工业大学 航空学院, 西安 710072;

2 北京理工大学 机电工程学院, 北京 100081)

DENG Qiong¹, ZENG Qing-xuan²,

FENG Chang-gen² (1 School of Aeronautics, Northwestern

Polytechnical University, Xi an 710072, China; 2 School of Mechanical and

Electronical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

摘要: 聚乙烯醇(PVA)纤维经过碳化脱水反应形成多烯化纤维, 随后功能化反应制备强碱性阴离子交换纤维。讨论了碳化反应气氛、温度、时间对碳化纤维失量率和机械强度的影响以及失量率、醚化反应和胺化反应条件对产品交换容量的影响, 并通过一系列手段对其进行表征。结果表明氮气气氛可以有效保护碳化纤维的力学性能, 当失量率为 10% ~ 15% 时, 制备的强碱性阴离子交换纤维交换容量达 2.0 mmol g^{-1} , 具有较快的吸附性能和较好的力学性能。

关键词: 聚乙烯醇; 强碱性阴离子交换纤维; 制备; 性能

中图分类号: T Q325.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2006)11-0022-05

Abstract: The strong alkali anion exchange fiber were prepared by the dehydration reaction of polyvinyl alcohol (PVA) fiber followed by etherisation reaction and amination reaction. The paper studied the effects of dehydration atmosphere, temperature and time on dehydration reaction and the effects of mass loss, temperature, time of etherisation and amination reaction on exchange capacities. IR, XRD and determinations of titration curve, absorption dynamics, and mechanical strength have been used to characterize the structure and appearance of PVA anion exchange fiber. The results show that nitrogen atmosphere can effective protect the mechanical property of fiber. When the mass loss rate of dehydration reaction was 10%-15%, the exchange capacity of strong alkali anion exchange fiber was $1.9 \sim 2.4 \text{ mmol g}^{-1}$ and the fiber had a high exchange capacity, quick adsorption velocity and finer mechanical capability.

Key words: polyvinyl alcohol; strong alkali anion exchange fiber; preparation; property

离子交换纤维是带有功能基团的纤维状高分子化合物, 具有比表面积大、交换速度和再生速度快、吸附容量大等特点。可织成束、纸、布、无纺布、网和毡等多种形式, 广泛应用于贵金属、药物等高附加值物质的富集提取以及废水、废气的净化, 具有很大的研究价值和应用潜力。

以 PVA(聚乙烯醇)合成纤维为原料制备离子交换纤维包括引发接枝-功能化和直接功能化两种方法。前者的优点是可以通过接枝反应引入多种功能基, 在改进合成纤维的特性, 赋予维尼纶热固定性、热可塑性、防止褶皱等方面具有很大的优越性^[1-3]。但

在制备离子交换纤维方面, 与后者相比成本高, 生产过程和设备复杂。直接功能化法可利用 PVA 部分羟基脱水形成骨架碳链继而引入功能基团, 具有设备简单、易实现连续工业化生产的特点。日本率先利用该方法研制出产品^[4-8]。国内报道仅限于该方法制得产品的应用^[9,10], 有关制备、反应机理等方面的研究报道很少。PVA 的分子结构决定了它的交换容量和纤维力学性能是相互矛盾的, 如何兼顾两者的关系, 是目前制约该纤维发展的主要因素。本工作研究以 PVA 为基体制备强碱性阴离子交换纤维的反应条件和机理, 得

到兼顾机械强度和交换性能的离子交换纤维的工艺参数,为PVA离子交换纤维的工业化生产提供可操作的依据。

1 实验部分

1.1 原材料和设备

1.25 dtex (1 dtex = g/9000m) PVA 合成纤维由湖南湘维股份有限公司生产。(NH₄)₂HPO₄ 为北京试剂厂生产,A.R 级。浓 H₂SO₄、环氧氯丙烷和三甲胺均为北京益利精细化学品有限公司生产,A.R 级。鼓风式对流循环烘箱,额定温度 300 ,上海一恒仪器设备厂生产。

1.2 制备方法

将 PVA 合成纤维在脱水剂溶液中浸渍,烘干,得到预处理纤维。放入烘箱中,在 160~ 220 下进行加热脱水,得到碳化脱水纤维。将碳化脱水纤维在硫酸中浸渍、吹干,加入环氧氯丙烷在一定温度和时间下进行反应,得到醚化纤维,同三甲胺溶液在一定温度和时间下进行反应,制备最终产品。

1.3 分析方法

红外光谱分析:德国生产的 Bruker EQUINOX55 红外光谱分析仪。纤维经干燥后,用剪刀剪成细粉末,KBr 压片,上机测试。

机械强度测定:北京服装学院的 YG001D 型单纤维强力机测试纤维的强力和伸长率。量程 20cN,温度 25 ,测试速度 40mm min⁻¹,试样定长 10mm,湿度 40RH,拉伸长度 70mm。

X 射线衍射:北京服装学院的 RIGAKU D/max-B 型 X 射线衍射仪。铜靶 Ni 过滤,K 射线,波长 0.15418nm,管电压 40kV,管电流 50mA,扫描速度 4() min⁻¹。

碳化纤维失量率的测定:将 PVA 合成纤维水洗、

烘干至恒重,得到纤维的净质量。经碳化脱水反应后的纤维放入干燥器中降至室温称重,得到碳化纤维的质量。失量率 W 的计算公式为

$$W = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中, m_0 为纤维净质量(g); m 为碳化纤维质量(g)。

交换容量的测定:测试样品在 1.0 mol L⁻¹ HCl 溶液中浸泡 24h,转为氢型。洗至中性,60 真空干燥至恒重。准确称取 0.5000g 左右,置于 250mL 锥形瓶中。移取 100.00mL 1.0mol L⁻¹ Na₂SO₄ 溶液浸泡过夜。取出 25.00mL,10% 铬酸钾作指示剂,以 0.1mol L⁻¹ AgNO₃ 滴定。交换容量计算公式如下

$$C = \frac{4N_{\text{AgNO}_3} V_{\text{AgNO}_3}}{w} \tag{2}$$

式中, C 为交换容量(mmol g⁻¹); N_{AgNO_3} 为标准 AgNO₃ 溶液的当量浓度(mol L⁻¹); V_{AgNO_3} 为所消耗 AgNO₃ 溶液的体积(mL); w 为测试样品的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 碳化纤维失量率与交换容量的关系

PVA 合成纤维中含有大量强亲水性的仲羟基,易膨润分解而失去纤维形态。为了使其既能引入功能基团,又能保持纤维形态,具有一定的机械性能,可利用高温下 PVA 分子链中羟基的脱水特性,使分子中羟基减少形成部分多烯化纤维,多烯中双键的共轭作用使脱水后纤维具有骨架碳结构,随后再引入功能基团。由于纤维的功能化反应是在碳化脱水后剩余羟基上进行的,因此碳化纤维的失量率与产品的交换容量有直接的关系。为了兼顾两者之间的关系,必须确定纤维碳化脱水的程度。表 1 考察了不同失量率纤维与产品交换容量的关系。

表 1 失量率与交换容量的关系

Table 1 Relation of W and C

$W/\%$	1.98	2.10	2.74	5.62	11.24	12.45	14.11	20.03	37.93	50.22
$C/(\text{mmol g}^{-1})$	3.48	2.66	2.51	2.21	1.65	1.40	1.25	0.71	0.56	0.39

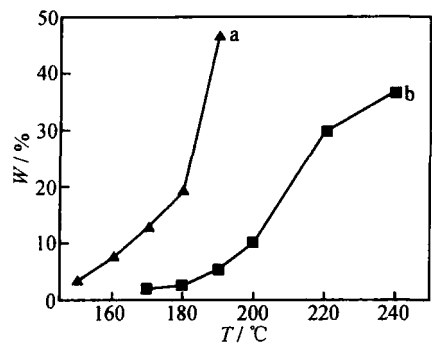
由表 1 可知,失量率大,纤维上剩余的羟基数量少,产品交换容量低。失量率小,虽然交换容量可以提高,但纤维经过功能化反应后力学性能较差。当失量率小于 5% 时,很难保持纤维的形状,纤维发粘,成胶状。因此,选择纤维失量率范围为 10%~ 15%。

2.2 碳化气氛对碳化脱水反应的影响

研究中发现,不同的碳化反应气氛对碳化反应影响很大。将 PVA 合成纤维在 7% 的 (NH₄)₂HPO₄ 中

浸渍 30~ 40min,分别在氮气气氛中和空气气氛中进行碳化反应。图 1 和图 2 分别给出了在不同气氛下碳化温度和碳化时间对失量率的影响。

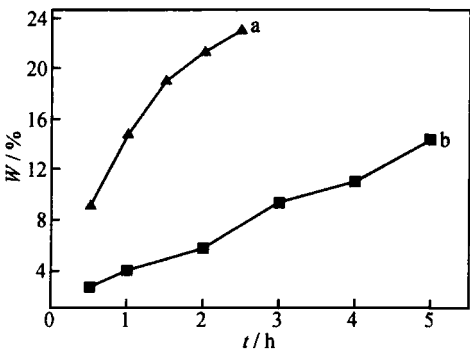
图 1 和图 2 中曲线 a 是纤维在空气中碳化后失量率的变化曲线,曲线 b 是在氮气中的变化曲线。结果表明,随着碳化反应温度和反应时间的增加,两种反应气氛下,纤维的失量率都增加,但在空气中,纤维的失量速度明显快,且当温度为 190 时,纤维出现部分焦



a- under air atmosphere; b- under N₂ atmosphere

图 1 碳化温度与失量率的关系

Fig. 1 Relation of mass loss rate and temperature

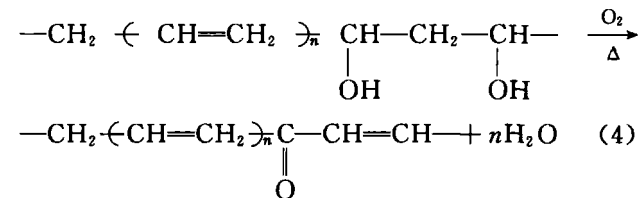
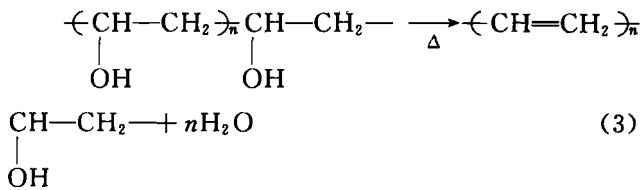


a- under air atmosphere; b- under N₂ atmosphere

图 2 碳化时间与失量率的关系

Fig. 2 Relation of mass loss rate and time

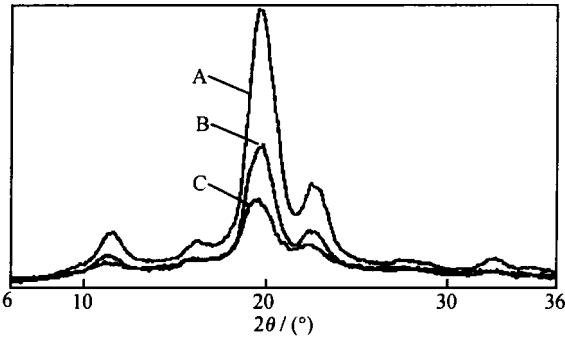
糊现象。这种现象是由于不同气氛下碳化脱水反应的机理不同所致。在氮气中碳化, 水分子从聚合物链中逸出, 残留物主要是含共轭不饱和结构的聚合物, 反应式如(3)。在空气中碳化, 空气中的氧参与反应, 脱水反应过程中含不饱和双键的聚合物会发生氧化反应, 将酮羰基引入聚合物主链, 这些酮羰基促使相邻的醇羟基脱水形成共轭结构, 反应式如(4)。



所以, 在氮气中进行碳化脱水反应, 失量率主要体现分子间和分子内脱水反应的程度, 长链上形成共轭双键。在空气中进行碳化脱水反应, 氧的参与使得羟

基不同程度地变为羰基官能团, 羰基具有强电负性, 对碳原子上的 H 有强吸电子作用, 加速了脱水反应。因此, 空气中氧的存在对碳化脱水反应影响非常大。

选择失量率为 11.27% 的空气中碳化纤维样品和失量率为 11.50% 的氮气中碳化纤维样品, 通过 X 射线衍射实验, 考察 PVA 纤维在空气中和在氮气中碳化脱水后的晶形变化情况。图 3 给出了 X 射线衍射试验结果。



A- PVA synthetic fiber; B- under nitrogen atmosphere; C- under air atmosphere

图 3 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction spectrum of fiber

由图 3 可知, PVA 纤维经过碳化脱水反应, 2 的位置没有变化, 说明各主要晶面的间距基本不变, 结晶主体没有改变, 但是晶面的衍射峰的相对强度发生了变化, 空气中碳化的纤维比氮气中碳化的纤维的衍射峰相对强度减弱更大, 结晶度下降更为严重。表明碳化脱水反应对纤维的结构有损伤, 在空气中碳化损伤的程度更大。对其进行力学性能的测定(表 2), 结果表明, 在氮气中碳化纤维有比较好的力学性能, 可以满足后续功能化反应的要求。在空气中碳化纤维的力学性能在测试仪器上无法测试, 纤维的力学性能较差。

表 2 碳化气氛对纤维的力学性能的影响

Table 2 Effect of dehydrated atmosphere on mechanical properties

Sample	f/ cN	d/ m	l (cN m ⁻²)
PVA synthetic fiber	4.58	14.0	0.030
Dehydration fiber under nitrogen atmosphere	3.13	16.3	0.015
Dehydration fiber under air atmosphere	-	15.8	-

以上研究表明, 在失量率相近的情况下, 碳化纤维的力学性能在氮气中比在空气中好, 结构损伤小, 因此, 制备机械强度和交换性能兼容的离子交换纤维, 采用氮气保护是十分必要的。

2.3 功能化反应条件对交换容量的影响

2.3.1 硫酸浓度的影响

本工作选择硫酸作为醚化反应的酸性介质。取 3.0 g 碳纤维 4 份,分别浸渍 15% (质量分数,下同)和 30% 硫酸溶液,5min 后取出纤维,抽滤,热风吹干,通过醚化反应和胺化反应制备离子交换纤维。表 3 给出了硫酸溶液对交换容量的影响。结果表明,在醚化反应和胺化反应条件一定时,硫酸溶液浓度为 30%,制备的阴 IEF 交换容量较高。

表 3 硫酸浓度对交换容量的影响
Table 3 Effect of vitriol concentration on ion-exchange capacity

Sample	Vitriol concentration/%	Gaining in mass of fiber/%	$C/(\text{mmol g}^{-1})$
1	30	47.68	1.96
2	30	49.08	2.21
3	15	22.90	1.69
4	15	29.26	1.87

2.3.2 醚化反应条件对交换容量的影响

取 3.0g 酸化纤维 4 份,分别在反应温度为 65 、不同反应时间以及反应时间 2h、不同反应温度条件下进行醚化反应,结果(见表 4,5)表明,醚化反应时间控制在 1.5~ 2.0h 时,产品的交换容量较高。反应时间长,易发生环氧氯丙烷自聚,使交换容量降低。随着反应温度的增加,产品的交换容量增加,当温度大于 65 时,交换容量增加的不大。本工作选择反应温度为 65 ,反应时间为 2h。

表 4 醚化时间对交换容量的影响

Table 4 Effect of time on ion-exchange capacity				
t/h	1.5	2.0	3.5	5.0
$C/(\text{mmol g}^{-1})$	2.26	2.31	1.69	1.54

表 5 醚化反应温度对交换容量的影响

Table 5 Effect of temperature on ion-exchange capacity				
$T/$	45	55	65	75
$C/(\text{mmol g}^{-1})$	1.32	2.12	2.27	2.31

2.3.3 胺化反应

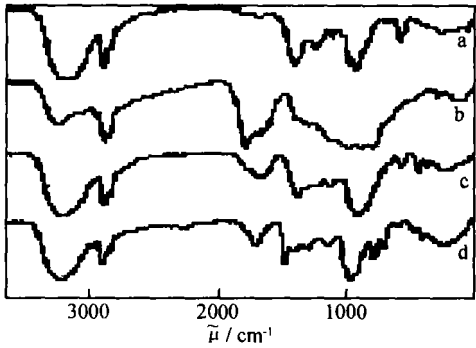
胺化反应是一个比较容易进行的反应,该反应对外界条件(催化剂、温度等)要求不高。本实验采用了两种原料进行胺化反应。第一种是采用 30% 的三甲胺水溶液进行胺化反应。第二种是采用三甲胺盐酸盐

与氢氧化钠溶液反应生成三甲胺后再进行反应。采用两种方法制备的强碱性阴 IEF 的交换容量基本一致。在生产中,胺化反应可以随着原料的不同而采用适宜的方法。本实验选择 30% 的三甲胺溶液进行胺化反应,胺化反应温度 30 ,反应时间 1.5~ 2.0h。制备的强碱性阴离子交换纤维的交换容量可以达到 2.0 mmol g^{-1} 。

2.4 产品的结构表征及性能

2.4.1 红外光谱分析

利用红外图谱(图 4)观察纤维制备过程的官能团变化,结果发现:



a- PVA synthetic fiber; b- dehydration fiber;
c- chloromethyl fiber; d- ion-exchange fiber

图 4 纤维的 IR 谱图
Fig.4 IR spectra of fiber

图 4a 中 PVA 合成纤维的红外光谱图有 3 个特征谱带,即 3330, 1100 cm^{-1} 和 850 cm^{-1} ,这些均与羟基基团相关联。2918 cm^{-1} 处的吸收峰是分子链中亚甲基- CH_2 - 的伸缩振动吸收峰,出峰位置小于 3000 cm^{-1} ,说明是饱和碳上的亚甲基吸收峰。图 4 b 可知,2920 cm^{-1} 位置的分子链中亚甲基(CH_2)的 C- H 伸缩振动峰仍然不变,但 PVA 的 3 个特征谱带已不明显,尤其是在 3200~ 3400 cm^{-1} 处的羟基伸缩振动吸收峰明显变窄,这表明分子链上的羟基数目减少。在 1629 cm^{-1} 处出现了 $\text{C}=\text{C}$ 双键的伸缩振动峰,表明纤维脱水后形成了共轭 $\text{C}=\text{C}$ 双键。图 4 c 可知,703, 745 cm^{-1} 处的吸收峰反映了长链烷烃的存在。800~ 600 cm^{-1} 是- C- Cl 引起的振动峰。1099 cm^{-1} 处的强峰是醚基- C- O- C- 的特征峰。图 4d 可知,谱图中 745 cm^{-1} 处 C- Cl 伸缩振动峰的强度变小,说明大部分 Cl 原子被三甲胺所取代。1479 cm^{-1} 处的峰是与基团 $^+\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ 相连的- CH_2^- 的 C- H 弯曲振动峰,胺化后的纤维在 1347 cm^{-1} 和 1441 cm^{-1} 处出现的 2 个新峰对应的是引入的季铵基中甲基上 C- H

面内弯曲振动吸收峰, 证明了醚化纤维中有效地引入了胺基, 说明纤维带上具有交换功能的胺基基团, 同时也说明设定的反应能够正常进行。

2.4.2 滴定曲线

取 16 个经真空干燥的 PVA 强碱性阴 IEF 样品, 向这些样品中加入各自定量的 1mol L^{-1} KCl 和 0.1mol L^{-1} HCl 1mol L^{-1} KCl 溶液, 在室温下放置, 并不时搅动, 平衡后(5~10d), 测定上清液的 pH 值。图 5 给出了滴定曲线。结果表明, 曲线在 pH 值为 2~7 之间有一个大的突跃, 相应于阴离子基团的中和, 该强碱性阴 IEF 的交换容量为 $1.25\sim 2.00\text{mmol g}^{-1}$, 该阴 IEF 使用的最佳 pH 值范围为 2.0~7.0。

2.4.3 对 HCl 的吸附动力学性能

将 PVA 强碱性阴 IEF 经转型成氢氧型后, 取一定量的 IEF 加入 0.1mol L^{-1} 的 HCl 溶液中, 在一定的时间间隔内, 测定溶液的 pH 值。图 6 给出了 IEF 的吸附动力学曲线。结果表明, 纤维中的阴离子交换基团对 HCl 溶液的吸附交换速度比较快, 15min 后基本达到吸附平衡。

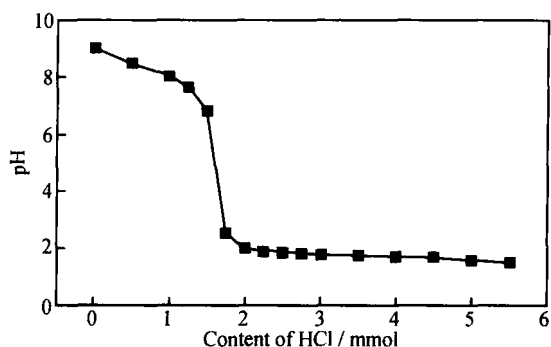


图 5 滴定曲线

Fig. 5 Titration curve of strong anion exchange fiber

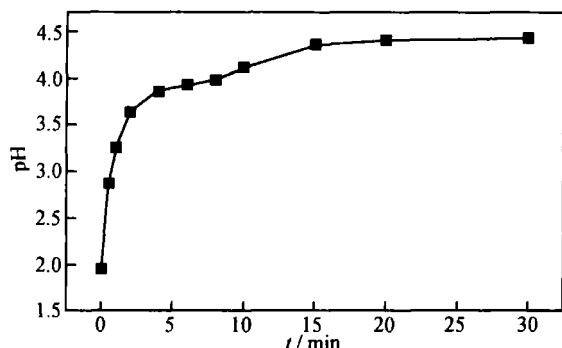


图 6 IEF 的吸附动力学曲线

Fig. 6 Adsorption kinetic curve of strong anion exchange fiber

3 结论

(1) 以 PVA 纤维为原料直接经碳化脱水反应和醚化、胺化反应可制得交换容量达 2.0mmol g^{-1} 的强碱性阴离子交换纤维。

(2) 制备过程中, 控制碳化脱水反应的条件和实施氮气保护是得到适宜失量率和良好力学性能的碳化纤维的关键。

(3) 其吸附动力学性能表明, 纤维具有吸附速度快的特点。

参考文献

- [1] ALLEN A O. The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions [M]. New York: Van Nostrand, 1961. 33, 62.
- [2] 武荣瑞, 张苓, 高绪珊. 化学纤维变形的研究[J]. 高分子通讯, 1965, 7(6): 421~431.
- [3] 姚占海, 饶蕾, 杨慧丽, 等. 聚乙烯醇纤维辐射接枝丙烯腈的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(4): 43~45.
- [4] 涡卷光孝. 交换能 有 纖維 制造方法[P]. 日公开特許公报, 昭 49-21394, 1974.
- [5] 涡卷光孝. 炭素纖維 制造方法[P]. 日公开特許, 昭 50-35431, 1975.
- [6] 涡卷光孝, 高塩正彦. 耐药品性、耐热性、化学的反应及 机械的强度 优 成品型 制造方法[P]. 日特許公报, 昭 51-44712, 1976.
- [7] TADAO A, TETSURO S, HISAO I, et al. Method for separating rare earth metals [P]. UK Pat: GB2139 915A, 1984.
- [8] MITSUTAKA U, MASAHICO T, TADAYOSHI U. Partially polyenized polyvinyl alcohol fibers with ion-exchange capacity and process for the production thereof [P]. United States Patent: 4, 125, 486, 1978.
- [9] 黄玉梅. 离子交换纤维用于糖浆脱色的实验研究通过中试鉴定[J]. 离子交换与吸附, 1987, 3(4): 42~45.
- [10] 骆大星, 范国萍, 葛兴安. PVA 离子交换纤维的理化性能[J]. 水处理技术, 1984, 10(5): 31~35.

收稿日期: 2005-11-28; 修订日期: 2006-03-17

作者简介: 邓琼(1964-), 女, 副教授, 博士, 研究方向: 材料力学性能、材料化学与应用, 联系地址: 西北工业大学航空学院航空结构工程系 118 信箱(710072)。