



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102587117 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201210048187. 3

B01J 20/30 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 02. 28

D06M 101/28 (2006. 01)

(71) 申请人 中国科学院上海应用物理研究所

地址 201800 上海市嘉定区宝嘉公路 2019 号

(72) 发明人 吴国忠 王谋华 张文礼 刘伟华

邢哲 叶泽文 何亚星

(74) 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

31002

代理人 钟华 徐颖

(51) Int. Cl.

D06M 10/00 (2006. 01)

D06M 13/368 (2006. 01)

B01J 20/26 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 1 页

(54) 发明名称

偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维的制备方法:(1) 在惰性气体保护下,辐照交联聚丙烯腈纤维,辐照剂量为 20-2000kGy;(2) 将经过辐照交联后的聚丙烯腈纤维进行偕胺肟化反应,即可。本发明还提供了由该方法制得的偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维以及该纤维作为金属离子吸附材料的用途。本发明采用了操作相对简单的制备方法,得到了具有很好的机械性能的偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维,其具有更大的纤维断裂强度和重复使用寿命,性能稳定,不易破损。本发明的偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维能够作为金属离子吸附材料,用于工业废水或矿渣的净化,或海水提铀等领域,对多种金属离子具有优异的吸附能力,能够大幅降低工业成本。

1. 一种偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维的制备方法,其包括下述步骤:(1) 在惰性气体保护下,辐照交联聚丙烯腈纤维,辐照剂量为 20-2000kGy;(2) 将经过辐照交联后的聚丙烯腈纤维进行偕胺肟化反应,即可。

2. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述的辐照剂量为 20-1700kGy,较佳地为 100-900kGy。

3. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述的辐照交联的辐照源为钴源。

4. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,所述的偕胺肟化反应按下述操作进行:在水中,在 pH 为 6~7 的条件下,将经过辐照交联后的聚丙烯腈纤维与盐酸羟胺进行偕胺肟化反应。

5. 如权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于:聚丙烯腈中的腈基与盐酸羟胺的摩尔比为 1 : 0.8 ~ 1 : 1.2,较佳地为 1 : 1。

6. 如权利要求 4 或 5 所述的制备方法,其特征在于:采用 pH 调节剂将 pH 控制在 6~7,所述的 pH 调节剂较佳地为无水碳酸钠;聚丙烯腈中的腈基与无水碳酸钠的摩尔比较佳地为 1 : 0.4 ~ 1 : 0.6。

7. 如权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于:水、盐酸羟胺以及 pH 调节剂的总质量为所述聚丙烯腈纤维质量的 45~55 倍。

8. 如权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于:所述偕胺肟化反应的温度为 65~75℃;所述偕胺肟化反应的时间以检测反应物消耗完为准,较佳地为 0.5~3 小时。

9. 一种由权利要求 1~8 中任一项所述的制备方法制得的偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维。

10. 如权利要求 9 所述的偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维作为金属离子吸附材料的用途;所述的金属离子较佳地包括 U^{6+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ce^{3+} 、 La^{3+} 和 Cu^{2+} 中的一种或多种。

偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子改性领域,尤其涉及一种偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着世界经济的发展,对自然资源的需求越来越多。资源的充分采集以及重复利用是缓解资源紧张的有效途径。其中,各种金属作为非可再生资源,普遍存在着储量较少或者冶炼加工较为困难的局面,在金属矿产采集、提取以及冶炼过程中,需要消耗大量煤炭、水等自然资源,而且对环境产生严重的污染。现代工业的快速发展是以消耗大量的自然资源、破坏自然环境为代价。为实现可持续发展,减少环境污染,现代工业需要环保技术的支持,减少资源消耗,发展新型能源,实现资源的可再生利用。

[0003] 在冶金矿渣和工业废水中,通常含有大量金属离子,将这些矿渣、废水直接排入环境中既会造成环境污染,又浪费了大量资源。因此,人类急需从矿渣、工业废水中将这些金属离子回收再利用的环保技术。目前,虽然有大量研究人员从事相关技术的研究,但是进展缓慢,相关技术还没有得到广泛应用。

[0004] 海水中很多资源的储备量远大于陆地上的储备量,直接从海水中提取资源,可以减少陆地环境的污染。其中,核能的主要原料—铀,在海水中的储量十分丰富,约有 40 亿吨,是陆地储量的 4000 倍。核能在现代已经成为了一种非常重要的能源,可代替化石能源,在未来的地位越来越重要,人类对铀的需求将日益增加。因此,实现海水提铀能够极大地缓解未来资源紧张的局面。

[0005] 目前,从矿渣和工业废水中提取金属离子,以及从海水中提取铀,最常用的方法就是使用吸附材料进行吸附富集。金属离子吸附材料主要分为无机和有机两大类。其中,无机吸附材料具有吸附速度快、制备简单、回收和洗脱都较容易的优点,但是也有易结晶、容易与其他盐类形成络合离子、吸附没有选择性等不足之处。有机类吸附材料有膦酸系列、氨基膦酸系列、胺肟基化合物系列。其中,偕胺肟基螯合纤维作为一类配位型聚合物,是含有特殊功能基团的金属离子吸附分离材料,可以选择性地吸附金属离子,在工业废水的处理、金属元素分离、分析等方面得到广泛应用。此种材料还可用于重金属离子(包括铀、金、稀土等)的吸收富集、放化分离、放射性废水处理等领域。同时偕胺肟基螯合纤维由于其特殊的官能团结构和优良的吸附性能,是从海水中提取铀的吸附材料。

[0006] 目前,制备偕胺肟基螯合纤维的方法主要有两种:一是采用化学引发或预辐照引发丙烯腈单体接枝在聚合物基材上,然后进一步与羟胺反应偕胺肟化;二是聚丙烯腈纤维直接偕胺肟化。中国专利(91103814.0)公开了聚丙烯腈纤维和羟胺反应制备偕胺肟基螯合纤维的方法。目前,已有很多文献证明这种吸附材料的广泛吸附效果,可以应用于多种工业场所,吸附回收各种金属离子。例如,文献(董永春,武金娜,孙苏婷,郑戌,韩振邦,刘春燕. 偕胺肟改性聚丙烯腈纤维与不同金属离子之间的配位反应性能[J]. 四川大学学报,2011,43(1):173~178)详细的分析了聚丙烯腈基偕胺肟化螯合纤维对多种金属离子

(Fe(III), Co(II), Ce(III), La(III), Cu(II) 等) 的吸附能力。但是,这两种方法制得的偕胺肟基螯合纤维材料机械性能较差,在反复使用与再生过程中易发生断裂破碎,材料的使用寿命短,使得材料难以在实际中运用。文献(吴航,辛浩波,杨锋,杨金凤,卢丹. 螯合纤维对海水中铀的吸脱附性能研究[J]. 合成纤维工业,2008,31(6):7~9)对聚丙烯腈基偕胺肟基螯合纤维吸附海水中铀离子的性能进行了较详细的分析,发现通过这种方法制备得到的吸附材料只能重复使用3次,使用3次以后就会由于材料被严重破坏而无法使用。

发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题在于克服现有的偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维机械性能差,重复使用3次就会发生断裂、破碎而无法继续使用的缺陷,提供一种重复使用性能得到大幅提高的偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维,及其制备方法和用途。本发明采用了操作相对简单的制备方法,得到了具有良好机械性能的偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维,其具有更大的纤维断裂强度和重复使用寿命,性能稳定,不易破损。本发明的偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维能够作为金属离子吸附材料,用于工业废水、矿渣的净化,海水提铀等领域,对多种金属离子具有优异的吸附能力,能够大幅降低工业成本。

[0008] 本发明提供了一种偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维的制备方法,其包括下述步骤:(1)在惰性气体保护下,辐照交联聚丙烯腈纤维,辐照剂量为20~2000kGy;(2)将经过辐照交联后的聚丙烯腈纤维进行偕胺肟化反应,即可。

[0009] 步骤(1)中,所述的惰性气体较佳地为氮气。

[0010] 步骤(1)中,所述的辐照交联的辐照源可选用本领域常用的辐照源,较佳地为钴源。

[0011] 步骤(1)中,所述的辐照剂量较佳地为20~1700kGy,更佳地为100~900kGy。

[0012] 步骤(1)中,所述的聚丙烯腈纤维可选用本领域各种常规的聚丙烯腈纤维,本发明对此没有特别要求。

[0013] 步骤(2)中,所述的偕胺肟化反应的方法和条件可采用本领域常规的方法和条件,本发明优选按下述操作进行:在水中,在pH为6~7的条件下,将经过辐照交联后的聚丙烯腈纤维与盐酸羟胺进行偕胺肟化反应。

[0014] 其中,所述的盐酸羟胺的用量为本领域的常规用量,较佳地使聚丙烯腈中的腈基(-CN)与盐酸羟胺的摩尔比为1:0.8~1:1.2,更佳地为1:1。在偕胺肟化反应过程中,偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维中偕胺肟基的含量随着反应时间的延长而增大,随盐酸羟胺浓度的增大而增大,但是偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维的力学强度会下降,当摩尔比在上述范围内时,效果最好。

[0015] 其中,可采用本领域中常规使用的pH调节剂将pH控制在6~7,只要该pH调节剂不会与盐酸羟胺中的羟胺发生反应从而妨碍偕胺肟化反应的进行即可,一般可选用无水碳酸钠。所述无水碳酸钠的用量为本领域的常规用量,较佳地使聚丙烯腈中的腈基(-CN)与无水碳酸钠的摩尔比为1:0.4~1:0.6。

[0016] 其中,所述水的用量为本领域的常规用量,水、盐酸羟胺以及pH调节剂的总质量较佳地为所述聚丙烯腈纤维质量的45~55倍。

[0017] 步骤(2)中,所述偕胺肟化反应的温度为本领域的常规温度,较佳地为65~75℃。

[0018] 步骤(2)中,所述偕胺肟化反应的时间以检测反应物消耗完为准,较佳地为0.5~3小时。

[0019] 在所述的偕胺肟化反应结束后,可采用本领域常规方法进行后处理,本发明优选按下述操作进行:水洗后干燥。

[0020] 本发明还提供了由上述制备方法制得的偕胺肟基整合聚丙烯腈纤维。

[0021] 本发明还提供了所述的偕胺肟基整合聚丙烯腈纤维作为金属离子吸附材料的用途。所述的金属离子包括 U^{6+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ce^{3+} 、 La^{3+} 和 Cu^{2+} 中的一种或多种。

[0022] 本发明中,上述优选条件在符合本领域常识的基础上可任意组合,即得本发明各较佳实施例。

[0023] 本发明的原料和试剂皆市售可得。

[0024] 本发明的积极进步效果在于:

[0025] 1、本发明采用了操作相对简单的制备方法,但取得了意想不到的显著效果:制得了一种具有很好的机械性能的偕胺肟基整合聚丙烯腈纤维,其相比现有的偕胺肟基整合聚丙烯腈纤维具有更大的纤维断裂强度和重复使用寿命,性能稳定,不易破损,使用寿命延长了一倍甚至以上。

[0026] 2、将本发明的偕胺肟基整合聚丙烯腈纤维作为金属离子吸附材料,用于工业废水或矿渣的净化,或海水提铀等领域,对多种金属离子具有优异的吸附能力,能够大幅降低工业成本。

附图说明

[0027] 图1为聚丙烯腈凝胶含量和辐照剂量关系图。

[0028] 图2为偕胺肟化前后纤维的红外光谱谱图。

具体实施方式

[0029] 下面结合本发明的具体实施方式,对本发明的技术方案及有益效果做出进一步的详细说明,但本发明并不限于此。

[0030] 1、腈基的转化率:纤维中偕胺肟基的生成速率与盐酸羟胺浓度为0.9级的关系,反应的活化能为 62.4kJ/mol , 70°C 时偕胺肟基整合纤维中偕胺肟基的生成速率常数为

$$[0031] \quad 8.3 \times 10^{-4} \text{mmol} \cdot \text{L}^{0.9} / (\text{mol}^{0.9} \cdot \text{g} \cdot \text{s}) \quad (1)$$

[0032] 反应后偕胺肟基整合聚丙烯腈纤维中偕胺肟基含量(C_a ,单位为 mmol/g)的计算公式为:

$$[0033] \quad C_a = (W_1 - W_0) \times 1000 / 33W_1 \quad (2)$$

[0034] 式中: W_0 、 W_1 分别为聚丙烯腈纤维反应前后的质量。

[0035] 2、吸附脱附实验

[0036] 准确称量一定量的偕胺肟化的整合聚丙烯腈纤维,加入到一定浓度的金属离子溶液中,放入 30°C 恒温振荡器中吸附一定时间,滤出,测定吸附后溶液中金属离子的浓度。

[0037] 吸附量用以下公式计算:

$$[0038] \quad Q = (C_0 - C)V/W \quad (3)$$

[0039] 式中: Q 为吸附量(mmol/L); C_0 为吸附前溶液中金属离子的浓度(mmol/L); C 为吸

附后溶液中金属离子的浓度 (mmol/L) ;V 为溶液体积 (L) ;W 为干燥的螯合纤维的重量 (g)。吸附后的偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维用碳酸盐水溶液或者酸性硝酸盐溶液、硫酸溶液进行洗脱淋洗,金属离子与碳酸根生成稳定的络合物。脱附之后,将偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维水洗烘干,继续进行吸附脱附实验。

[0040] 3、金属离子浓度测定

[0041] 金属离子的浓度采用分光光度法测定。取一定量的金属离子标准液于比色管中,以试剂空白作参比,用紫外可见分光光度计测定吸收光谱。通过波长的扫描,确定金属离子溶液的最大吸收峰,选择此波长下测定金属离子的浓度。

[0042] 4、使用次数

[0043] 按照上述 2、3 两个步骤进行重复试验,观察偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维的变化。直到偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维被破坏,强度大幅下降甚至断裂不能使用为止,记录使用次数。

[0044] 对比实施例 1

[0045] (1) 原料 :2dtex 的聚丙烯腈纤维,断裂强度为 7.2cN/dtex。

[0046] (2) 制备方法 :按照聚丙烯腈纤维中的腈基、盐酸羟胺和无水碳酸钠摩尔比为 1 : 1 : 0.5 进行配置。准确称取 0.69g 盐酸羟胺和 0.53g 无水碳酸钠放入 24.8ml 的去离子水中配置成 pH 为 7 的溶液,将溶液加热到 70℃。将 0.53g 未经过辐照的聚丙烯腈纤维放入配置好的溶液中,反应 3h 后取出纤维,水洗,烘干,得到 0.63g 偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维,断裂强度为 6.1cN/dtex,相对于聚丙烯腈纤维断裂强度有较大幅度的降低。反应后螯合纤维的偕胺肟基含量 (C_0) 根据公式 (2) 计算为 4.9mmol/g。

[0047] (3) 吸附脱附试验 :

[0048] 将 0.63g 偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维加入到 1L 的 10mmol/L 铜离子溶液中,放入 30℃ 恒温振荡器中吸附 48h,滤出。用 5% 硫脲 +0.1mol/L 的硝酸解吸两次,脱附后洗涤烘干。测定吸附后溶液中铜离子的浓度以及洗涤干燥后的偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维的重量,测得纤维断裂强度为 5.6cN/dtex,纤维强度降低明显。

[0049] (4) 铜离子浓度的测定

[0050] 铜离子的浓度采用原子分光光度法测定。配置 25ml 铜标准溶液,在溶液中加入 3 毫克柠檬酸铵以掩蔽包括铁的干扰元素,调节 pH 为 9~10,再添加双环己酮草酰二脲溶液,用分光光度计测定其吸光度,并以吸光度和铜离子浓度制作工作曲线;在待测溶液中加入与上述步骤同样量的柠檬酸铵,调节 pH 为 9~10,再添加双环己酮草酰二脲溶液,用分光光度计测定其吸光度;再取待测溶液,加入与上述步骤同样量的柠檬酸铵,调节 pH 为 9~10,作为空白溶液,用分光光度计测定其吸光度;由工作曲线计算待测溶液的铜离子浓度。分析可得吸附后溶液铜离子的浓度约为 9.49mmol/l。吸附量 Q 用公式 (3) 计算,为 0.80mmol/g。

[0051] (5) 使用次数

[0052] 按照上述 (3)、(4) 两个步骤进行重复试验,观察偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维的变化。当吸附脱附反复进行 3 次时。纤维被严重破坏,强度大幅下降不能够再次使用。

[0053] 实施例 1

[0054] (1) 原料 :2dtex 的聚丙烯腈纤维,断裂强度为 7.2cN/dtex。

[0055] (2) 制备方法 :将 0.53g 在氮气保护下用钴源进行辐照交联,辐照剂量为 500kGy,

辐照后聚丙烯腈的纤维断裂强度为 7.0cN/dtex,与辐照前相比变化不大。按照聚丙烯腈纤维中的腈基、盐酸羟胺和无水碳酸钠摩尔比为 1 : 1 : 0.5 进行配置。准确称取 0.69g 盐酸羟胺和 0.53g 无水碳酸钠放入 24.8ml 的去离子水中配置成 pH 为 7 的溶液,将溶液加热到 70℃。将 0.53g 经过辐照的聚丙烯腈纤维放入配置好的溶液中。反应 3h 后取出纤维,水洗,烘干,得到 0.63g 偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维,纤维断裂强度为 6.8cN/dtex,可以发现纤维断裂强度降低的幅度很小。反应后纤维的偕胺肟基含量 (C_a) 根据公式 (2) 计算为 4.9mmol/g。

[0056] (3) 吸附脱附实验

[0057] 将 0.63g 偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维加入到 1L 的 10mmol/L 铜离子溶液中,放入 30℃ 恒温振荡器中吸附 48h,滤出。用 5% 硫脲 +0.1mol/L 的硝酸解吸两次,脱附后洗涤烘干。测定吸附后溶液中铜离子的浓度以及洗涤干燥后的螯合纤维的重量。同时测得螯合纤维的断裂强度为 6.5cN/dtex,纤维强度变化不大。

[0058] (4) 铜离子浓度的测定

[0059] 在铜标准溶液的中加适量柠檬酸铵以掩蔽包括铁的干扰元素,调节 pH 为 9 ~ 10,再添加双环己酮草酰二脲溶液,用分光光度计测定其吸光度,并以吸光度和铜离子浓度制作工作曲线;在待测溶液中加入与上述步骤同样量的柠檬酸铵,调节 pH 为 9 ~ 10,再添加双环己酮草酰二脲溶液,用分光光度计测定其吸光度;再取待测溶液,加入与上述步骤同样量的柠檬酸铵,以及调节 pH 为 9 ~ 10,作为空白溶液,用分光光度计测定其吸光度;由工作曲线计算待测溶液的铜离子含量。分析可得吸附后溶液铜离子浓度约为 9.45mmol/l。吸附量 Q 用公式 (3) 计算,约为 0.87mmol/g。

[0060] (5) 使用次数

[0061] 按照上述 (3)、(4) 两个步骤进行重复试验,观察偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维的变化。当吸附脱附反复进行 8 次时。纤维被严重破坏,强度大幅下降不能够再次使用。

[0062] 结合对比实施例 1,通过两种不同制备方法得到的吸附材料的性能如表 1 所示:

[0063] 表 1 偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维对铜离子的吸附性能 (吸附时间 48h)

[0064]

使用次数	偕胺肟基螯合纤维对 Cu^{2+} 的吸附性能			
	聚丙烯腈纤维未经辐射交联		聚丙烯腈纤维经过辐射交联	
	吸附量 mmol/g	脱附后纤维断裂强度 cN/dtex	吸附量 mmol/g	脱附后纤维断裂强度 cN/dtex
1	0.80	5.6	0.87	6.8
2	0.79	3.5	0.84	6.3
3	0.68	1.3	0.81	5.7
4	—	—	0.76	4.9
5	—	—	0.71	4.4
6	—	—	0.63	3.8
7	—	—	0.61	3.1
8	—	—	0.51	2.0

[0065] 由表 1 中可以看出,在吸附铜离子的情况下,经过辐照交联制备得到的偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维材料在使用寿命上大大增加,吸附脱附一次后,偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维的断裂强度缓慢降低。而采用传统方法制备得到的纤维在吸附脱附一次后,断裂强度就大幅下降,使用寿命只有 3 次。并且辐射交联并没有影响材料的吸附性能,吸附量没有发生明显变化。

[0066] 对比实施例 2

[0067] (1) 原料:2dtex 的聚丙烯腈纤维,断裂强度为 7.2cN/dtex。

[0068] (2) 制备方法:按照聚丙烯腈纤维中的腈基、盐酸羟胺和无水碳酸钠摩尔比为 1 : 1 : 0.5 进行配置。准确称取 0.69g 盐酸羟胺和 0.53g 无水碳酸钠放入 24.8ml 的去离子水中配置成 pH 为 7 的溶液,将溶液加热到 70℃。将 0.53g 未经过辐照的聚丙烯腈纤维放入配置好的溶液中,反应 3h 后取出纤维,水洗,烘干,得到 0.63g 偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维,纤维断裂强度为 6.1cN/dtex,可以发现纤维的断裂强度明显降低。反应后纤维的偕胺肟基含量 (C_a) 根据公式 (2) 计算,可得 4.9mmol/g。

[0069] (3) 吸附脱附试验

[0070] 将 0.63g 偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维加入到 1L 的 10mmol/L 铀离子溶液中,放入 30℃ 恒温振荡器中吸附 48h,滤出。使用 1.5mol/L 的碳酸氢钠溶液淋洗,脱附后洗涤烘干。测定吸附后溶液中铀离子的浓度以及洗涤干燥后的纤维重量。测得纤维断裂强度为 5.6cN/dtex,纤维强度变化明显。

[0071] (4) 铀离子浓度的测定

[0072] 铀离子的浓度采用偶氮胂分光光度法测定。取铀离子标准液于 25mL 比色管中,加入 0.4mL 偶氮胂(III) 溶液,用 pH = 2 的硝酸溶液定容,以空白试剂做参比,用紫外可见分光光度计测定吸收光谱。通过波长的扫描,铀溶液在 650nm 有一个最大吸收峰,因此选择 650nm 波长下测定铀的浓度。在选定实验条件下,U(VI) 含量在 0 ~ 1mmol/L 内符合比尔定律线性回归方程,吸光度 $A = -0.001 + 0.205C$, $R = 0.999$ 。分析可得吸附后溶液铀离子浓度约为 9.18mmol/L。吸附量 Q 用公式 (3) 计算,为 1.30mmol/g。

[0073] (5) 使用次数

[0074] 按照上述 (3)、(4) 两个步骤进行重复试验,观察偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维吸附量和强度的变化。当吸附脱附反复进行 3 次时。纤维被严重破坏,强度大幅下降,不能够再次使用,结果见表 2。

[0075] 表 2 聚丙烯腈纤维直接偕胺肟化制备的纤维的吸附性能 (吸附时间 48h)

[0076]

吸附脱附次数	1	2	3
吸附量 (mmol/g)	1.30	1.05	0.71
脱附后纤维断裂强度 (cN/dtex)	5.6	3.8	1.4

[0077] 由表 2 可以看出,在吸附铀离子的情况下,采用传统工艺制备的吸附纤维只能使用三次,吸附脱附一次,纤维的断裂强度就大幅下降,与对比实施例 1 的表现相同。

[0078] 实施例 2

[0079] (1) 原料 :2dtex 的聚丙烯腈纤维,断裂强度为 7.2cN/dtex。

[0080] (2) 制备方法 :将聚丙烯腈纤维在氮气保护下用钴源进行辐照交联,辐照剂量为 500kGy,辐照后的聚丙烯腈纤维的断裂强度为 7.0cN/dtex,与辐照前相比变化不大。按照聚丙烯腈纤维中的腈基、盐酸羟胺和无水碳酸钠摩尔比为 1 : 1 : 0.5 进行配置。准确称取 0.69g 盐酸羟胺和 0.53g 无水碳酸钠放入 24.8ml 的去离子水中配置成 pH 为 7 的溶液,将溶液加热到 70℃。将 0.53g 经过辐照的聚丙烯腈纤维放入配置好的溶液中,反应 3h 后取出纤维,水洗,烘干,得到 0.63g 偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维,纤维断裂强度为 6.8cN/dtex,有小幅下降。反应后偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维的偕胺肟基含量 (Cx) 根据公式 (2) 计算,可得 4.9mmol/g。

[0081] (3) 吸附脱附实验

[0082] 将 0.63g 偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维加入到 1L 的 10mmol/L 铀离子溶液中,放入 30℃ 恒温振荡器中吸附 48h,滤出。使用较浓的碳酸盐溶液淋洗纤维,脱附后洗涤烘干。测定吸附后溶液中铀离子的浓度以及洗涤干燥后的偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维的重量。测得纤维断裂强度为 6.5cN/dtex,纤维强度变化不大。

[0083] (4) 铀离子浓度的测定

[0084] 铀离子的浓度采用偶氮胂分光光度法测定。取铀标准液于 25mL 比色管中,加入 0.4mL 偶氮胂(III) 溶液,用 pH = 2 的硝酸溶液定容,以试剂空白作参比,用紫外可见分光光度计测定吸收光谱。通过波长的扫描,铀溶液在 650nm 有一个最大吸收峰,因此选择

650nm 波长下测定铀的浓度。在选定实验条件下, U(VI) 含量在 0 ~ 1mmol/L 内符合比尔定律线性回归方程, 吸光度 $A = -0.001 + 0.205C$, $R = 0.999$ 。分析可得吸附后溶液铀离子浓度约为 9.18mmol/l。吸附量 Q 用公式 (3) 计算, 约为 1.31mmol/g。

[0085] (5) 使用次数

[0086] 按照上述 (3)、(4) 两个步骤进行重复试验, 观察偕胺肟基纤维吸附量和强度的变化。当吸附脱附反复进行 8 次时。纤维被严重破坏, 强度大幅下降不能够再次使用。

[0087] 表 3 聚丙烯腈纤维经辐射交联后制备的纤维的吸附铀能力 (吸附时间 48h)

[0088]

吸附脱附次数	1	2	3	4	5	6	7	8
吸附量 (mmol/g)	1.31	1.25	1.16	1.09	1.02	0.94	0.85	0.78
脱附后纤维断裂强度 (cN/dtex)	6.5	6.0	5.7	5.1	4.3	3.5	2.6	1.5

[0089] 由表 3 可以看出, 在吸附铀离子的实验中, 经过辐照制备得到的偕胺肟基整合聚丙烯腈纤维能够使用 8 次。吸附脱附一次, 纤维的断裂强度降低很小。并且纤维的吸附量也只有小幅度的降低, 对比表 2 可以看出, 经过交联的偕胺肟基整合聚丙烯腈纤维具有非常明显的性能优势。

[0090] 实施例 3

[0091] (1) 原料 2dtex 的聚丙烯腈纤维, 断裂强度为 7.2cN/dtex。

[0092] (2) 制备方法:

[0093] 准确称取 27 份 0.53g 聚丙烯腈纤维, 将聚丙烯腈纤维在氮气环境下使用钴源在进行辐照交联, 分成 9 组, 每组三份纤维, 每组的辐照剂量分别为 100kGy、300kGy、500kGy、700kGy、900kGy、1100kGy、1300kGy、1500kGy 和 1700kGy。每组纤维断裂强度分别为 7.1cN/dtex、7.1cN/dtex、7.0cN/dtex、6.9cN/dtex、6.8cN/dtex、6.7cN/dtex、6.6cN/dtex、6.5cN/dtex、6.3cN/dtex, 与聚丙烯腈纤维相比强度变化不大。

[0094] 按照聚丙烯腈纤维中的腈基、盐酸羟胺和无水碳酸钠摩尔比为 1 : 1 : 0.5 进行配置。准确称取 0.69g 盐酸羟胺和 0.53g 无水碳酸钠各 15 份, 放入 15 份 24.8ml 的去离子水中配置成 pH 为 7 的溶液, 将溶液加热到 70℃。将 15 份 0.53g 经过不同剂量辐照的聚丙烯腈纤维放入配置好的溶液中。反应 3h 后取出纤维, 水洗, 烘干, 得到 0.63g 偕胺肟基整合聚丙烯腈纤维。

[0095] (3) 吸附脱附实验

[0096] 将 27 份 0.63g 偕胺肟基整合聚丙烯腈纤维分别加入到 15 份 1L 的 10mmol/L 铀离子溶液中, 放入 30℃ 恒温振荡器中吸附一定的时间, 然后滤出。使用较浓的碳酸盐溶液淋洗纤维, 脱附后洗涤烘干。测定吸附后溶液中铀的浓度以及洗涤干燥后的纤维重量。吸附量用公式 (3) 计算。

[0097] (4) 铀离子浓度的测定

[0098] 铀离子的浓度采用分光光度法测定。测试方法和实施例 2 相同。

[0099] (5) 使用次数

[0100] 按照上述 (3)、(4) 两个步骤进行重复试验, 观察偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维的变化, 直到纤维被严重破坏, 强度大幅下降不能够再次使用, 结果见表 4。

[0101] 表 4 经过不同辐照剂量的吸附材料的性能

[0102]

辐照剂量 (kGy)	吸附时间 h					
	24		48		72	
	吸附量 mmol/g	脱附后断裂强 度 cN/dtex	吸附量 mmol/g	脱附后断裂强 度 cN/dtex	吸附量 mmol/g	脱附后断裂强 度 cN/dtex
100	1.07	6.1	1.29	5.8	1.33	5.7
300	1.09	6.3	1.30	6.0	1.34	5.9
500	1.12	6.6	1.31	6.6	1.35	6.5
700	1.12	6.5	1.32	6.4	1.35	6.4
900	1.11	6.5	1.31	6.4	1.34	6.4
1100	1.10	6.3	1.28	5.9	1.33	5.9
1300	1.09	6.0	1.28	5.7	1.30	5.5
1500	1.09	5.8	1.26	5.2	1.29	5.2
1700	1.07	5.3	1.25	4.8	1.27	4.7

[0103] 由表 4 可以看出: 1、经过辐照交联制备得到的偕胺肟螯合聚丙烯腈纤维的吸附量不会随着辐照剂量的改变而发生明显变化, 说明辐照剂量对螯合纤维的吸附能力没有明显的影响。

[0104] 2、随着吸附时间的增加, 偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维的吸附量也随之增加, 但是在 48 小时之后增加的吸附量很少。因此, 在 48 小时之内就螯合纤维对铀的吸附就可以达到饱和。

[0105] 3、随着辐照剂量的增加, 在吸附脱附一次后, 偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维的断裂强度会有明显改善。但是, 当辐照剂量超过 700kGy, 这种改善效果明显降低, 这与图 1 所表现的情况相同。

[0106] 实施例 4

[0107] (1) 原料: 2dtex 的聚丙烯腈纤维, 断裂强度为 7.2cN/dtex。

[0108] (2) 制备方法:

[0109] 准确称取 5 份 0.53g 聚丙烯腈纤维, 在氮气环境下使用钴源进行辐照交联, 辐照剂量为 500kGy, 辐照后的聚丙烯腈纤维断裂强度为 7.1cN/dtex, 纤维断裂强度变化不大。按

照聚丙烯腈纤维中的腈基、盐酸羟胺和无水碳酸钠摩尔比为 1 : 1 : 0.5 进行配置。准确称取 0.69g 盐酸羟胺和 0.53g 无水碳酸钠各 5 份,放入到 5 份 24.8ml 的去离子水中配置成 pH 为 7 的溶液,将溶液加热到 70℃。将 5 份 0.53g 经过辐照的聚丙烯腈纤维放入配置好的溶液中,反应 3h 后取出纤维,水洗,烘干,得到偕胺肟基整合聚丙烯腈纤维,每份 0.63g。

[0110] (3) 吸附脱附实验

[0111] 将 5 份 0.63g 偕胺肟基整合聚丙烯腈纤维分别加入到 1L 的 10mmol/L 的 Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ce^{3+} 和 La^{3+} 溶液中,放入 30℃ 恒温振荡器中吸附一定时间,滤出。使用较浓的碳酸盐溶液淋洗纤维,脱附后洗涤烘干。测定吸附后溶液中铈的浓度以及洗涤干燥后的纤维重量。吸附量用公式 (3) 计算。

[0112] (4) 金属离子浓度的测定

[0113] 金属离子的浓度采用分光光度法测定。

[0114] (5) 使用次数

[0115] 按照上述 (3)、(4) 两个步骤进行重复试验,观察偕胺肟基纤维吸附量和强度的变化。直到纤维被严重破坏,强度大幅下降不能够再次使用。

[0116] 表 5 吸附材料对不同金属离子的吸附性能 (吸附时间 48h)

[0117]

吸附的金 属离子	吸附时间对吸附量和吸附材料的影响					
	24		48		72	
	吸附量 mmol/g	脱附后纤维断裂 强度 cN/dtex	吸附量 mmol/g	脱附后纤维断裂 强度 cN/dtex	吸附量 mmol/g	脱附后纤维断 裂强度 cN/dtex
Fe^{3+}	1.02	6.4	1.05	6.4	1.05	6.4
Cu^{2+}	0.77	6.6	0.87	6.6	0.87	6.5
Co^{2+}	0.61	6.6	0.77	6.5	0.85	6.4
Ce^{3+}	0.42	6.7	0.57	6.6	0.68	6.5
La^{3+}	0.35	6.7	0.48	6.7	0.59	6.5

[0118] 由表 5 可以看出,经过辐照交联的聚丙烯腈基偕胺肟整合功能纤维对多种金属离子具有良好的吸附效果。

[0119] 1、本发明的偕胺肟基整合聚丙烯腈纤维对铁离子具有非常好的吸附效果,在 24 小时内就可以达到饱和吸附。

[0120] 2、本发明的偕胺肟基整合聚丙烯腈纤维对于不同的金属离子,吸附速度有明显差别,如表 5 所示,功能纤维对各种金属离子的吸附速度依次为 $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ce}^{3+} > \text{La}^{3+}$ 。

[0121] 3、吸附不同的金属离子对整合纤维的机械性能没有明显影响。

[0122] 效果实施例 1

[0123] 对实施例 1-4 的偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维以及未经过偕胺肟化的聚丙烯腈纤维进行红外光谱检测, 见图 2。其中, 曲线 1 是偕胺肟基螯合聚丙烯腈纤维的红外谱图, 曲线 2 是未偕胺肟化的聚丙烯腈纤维的红外谱图。曲线 1 和 2 中在 $2220 \sim 2250\text{cm}^{-1}$ 都有 $-\text{CN}$ 强吸收峰, 表明存在腈基。将曲线 1 与曲线 2 对比可以发现: 曲线 1 在 $1620 \sim 1680\text{cm}^{-1}$ 有强吸收峰, 是偕胺肟基团中 $\text{C}=\text{N}$ 键的伸缩振动峰。曲线 1 在 $930 \sim 960\text{cm}^{-1}$ 处出现新的吸收峰, 是偕胺肟基团中 $\text{N}-\text{O}$ 键的伸缩振动峰。上述特征吸收峰证明实施例 1-4 的纤维中含有偕胺肟基团。

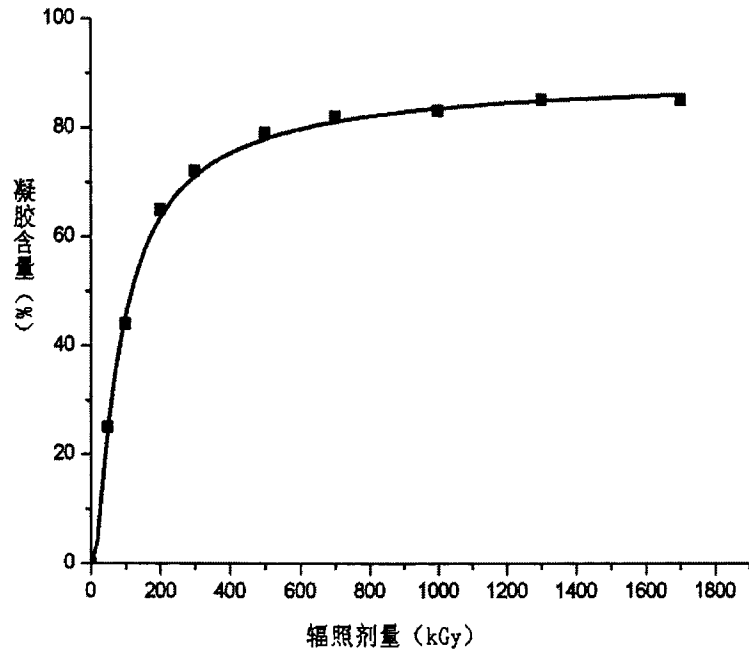


图 1

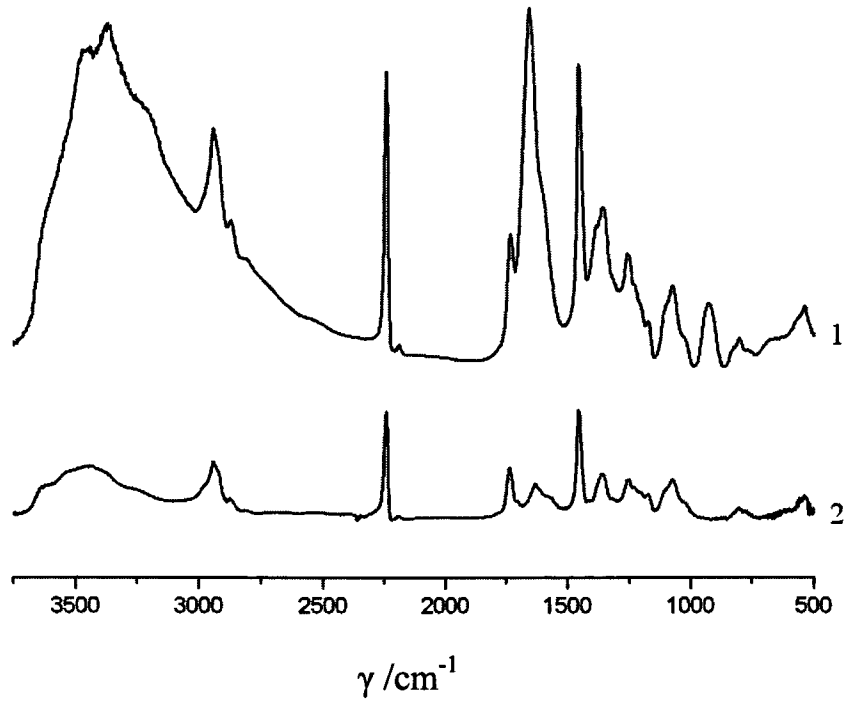


图 2