



知识介绍

胺肟型螯合纤维

饶 蕾^{*} 石洪皋

(中国科学院长春应用化学研究所)

提要 胺肟型螯合纤维的胺肟螯合基团可以与某些金属离子发生螯合作用,增强了吸附金属离子的定向性和选择性。本文系统介绍了胺肟螯合纤维的定义、用途和研究进展。

关键词 胺肟,螯合纤维

1 胺肟螯合纤维的定义和用途

随着人类的发展,环境保护和能源已成为当今世界的两个首要问题。从1990年的科技战略来看,美、英、日及欧共体等国家和地区都非常重视环境保护。人类无穷,资源有限,大力开发新能源和充分利用现有的自然资源极其重要。因此,具有分离和提纯特性的离子交换树脂始终受到人们的关注。但是传统的离子交换树脂选择性差,逐渐发展起来的高分子离子交换树脂的定向性和选择性较好。近几年开发的螯合离子交换纤维以其比表面积大、具有更强的吸附能力和更快的吸附速度,且易装柱、易洗脱、易拉网,较螯合离子交换树脂优点更多。胺肟型螯合纤维是螯合离子交换纤维的一种,是

含有胺肟螯合基团($\text{—C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{NOH} \end{smallmatrix}$)的功能性纤维。该基团在一定条件下可以和某些金属离子发生螯合作用,生成相对稳定的螯合物,利用洗脱液可以得到较纯净的金属离子。

胺肟螯合纤维对铀和过渡金属元素的选择性较好,且具有吸附痕量元素的能力。

海水中铀资源丰富,总量约 $4 \times 10^9 \text{ t}$,但浓度低,约为 3.3 mg U/m^3 ,这给开发和利用海水中的铀资源带来了很大的困难。经过长期试验,人们发现含有胺肟螯合基团的吸附剂吸附海水中铀最有效,因此胺肟螯合树脂^[1~3]受到重视,该树脂于1977年已有市售商品^[4]。最近,胺肟螯

合纤维^[5~11]已试用于这一领域,它优点更多,有可能成为将来从海水中回收铀的主要吸附剂。日本海洋涡流处铀浓度较高,日本非常重视胺肟型螯合纤维的研制,现已到中试阶段。我国海洋资源丰富,从海洋开采铀资源有广阔的前景。

造成全球环境污染的主要因素是工业废气和含重金属离子的工业废水排放,利用胺肟螯合纤维可以回收工业废水中的某些贵重金属离子和重金属离子(如 Au、Pd、Hg、Cr 等),变废为宝,保护环境。

此外,制备高纯试剂、作除臭剂和催化剂载体,也是胺肟螯合纤维的重要用途。

2 胺肟螯合纤维的研究进展

1963年美国科学家 Fetscher^[12~14]选用聚丙烯腈、氰乙基化纤维素和氰乙基化的非水溶性聚乙烯醇纤维,通过与羟胺的水溶液或醇溶液作用,制备出含有胺肟螯合基团的粉末、颗粒、纤维和织物,并研究了其对铜、镍、金和铀等重金属和贵重金属离子的吸附性能。这是最早的有关胺肟螯合纤维的报导。随后,日本^[15]、前苏



饶 蕾 生于1964年10月,1987年毕业于吉林大学化学系,1990年获吉林大学化学系高分子专业硕士学位,现于中国科学院长春应用化学研究所从事高分子方面的研究工作。

联^[16]等国都开始了这方面的研究。但是胺脒螯合纤维发展很慢。与此同时,胺脒螯合树脂^[17,18]迅速发展,到1977年已形成商品^[4],现已广泛应用于各个领域。螯合树脂的比表面积较小,不利于提高吸附容量和吸附速度,使用时装柱、拉网也有一定难度。螯合纤维克服了这些缺点,因此,它的研制具有很大价值。1970年,D' Alelio^[19]分别采用共辐照接枝法和预辐照接枝法把螯合高分子接到中空纤维上,合成的均为氨基酸类螯合物。1973年,Norman G.^[20]合成出支链上含有交替共聚物单元的螯合物,他将苯乙烯-丙烯腈交替共聚物分别接枝到聚丙烯酸丁酯等聚合物和交替共聚物上。这两个发展虽未直接用于螯合纤维的制备,但对开发新型胺脒螯合纤维有重要意义。80年代以来,随着能源问题的升级和自然资源的减少,选择性螯合剂的研制工作得到更多重视,这方面的研究报导逐年增加。其中多数研究报道是用化学法使聚丙烯腈与羟胺溶液反应,制得聚丙烯腈胺脒螯合纤维^[21,22]。用化学法接枝易引入杂质,因此尚未见到用化学法接枝制备胺脒螯合纤维的报道。在众多的研究者中,最突出的是日本高崎原子能研究所的J. Okamoto 和他的合作者。他们在1983年^[23]报道了用预辐射接枝法制备胺脒螯合纤维的方法,并研究了纤维的吸附性能。该制备方法分为4步:(1)骨架纤维于氮气中预辐照,剂量 $2 \times 10^5 \text{ Gy}$; (2)在 107°C 通入丙烯腈(AN)气体进行气相接枝;(3)将接枝纤维浸入 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH} = 1:1$ 的羟胺溶液中,于 77°C 下进行胺脒化反应;(4)用2.5%的KOH溶液进行碱处理, $T = 80^\circ \text{C}$ 。如果需要改善亲水性,需在接枝丙烯腈之前先接上亲水基团,再按步进行反应。这一方法适合许多种胺脒螯合纤维的制备。继之,他们又探讨了胺脒螯合纤维^[24]的骨架、纤维的结构以及纤维中的沉积物等对吸附性能的影响。

国内胺脒型螯合纤维的研制始于1983年。兰州大学^[22]和厦门海洋研究所^[25]都研究了聚丙烯腈胺脒螯合纤维的制备。长春应用化学研究所从1984年开始研制聚乙烯醇胺脒螯合纤维,

业已报道了该纤维对钡^[26]和汞^[27]的选择性吸附性能。该纤维采用预辐照接枝法制备^[28],方法与日本的有所不同:(1)骨架材料在室温空气下辐照,剂量 $2 \times 10^5 \text{ Gy}$; (2) 80°C 下,骨架材料于AN/ H_2O 溶液中进行接枝;(3)接枝纤维在羟胺水溶液中进行胺脒化反应,温度为 80°C ,pH值为7~8。此方法较简单,不需碱化处理可直接用作吸附剂。

胺脒螯合纤维发展至今已经有许多品种,它们的主要区别是骨架材料不同。骨架材料有聚丙烯腈、聚丙烯、聚乙烯、聚胺、聚酯、聚乙烯醇、四氟乙烯-乙烯共聚纤维和碳纤维。

由聚丙烯腈纤维为骨架材料制备聚丙烯腈胺脒螯合纤维的报道居多。K. Sugasaki^[1]制备了聚丙烯腈胺脒螯合纤维,纤维直径为 $17 \sim 35 \mu\text{m}$,对 Cu^{2+} 离子的吸附容量为 $1.06 \sim 2.60 \text{ mmol/g}$ 纤维。他测定了20min内螯合纤维(PANAO-F)、螯合树脂(PAN-TEGDM-AO)和无机螯合剂(C-Ti-OH)对铀的吸附速率,发现螯合纤维的吸附速率远远大于螯合树脂和无机螯合剂。同时发现碱处理有利于提高纤维的吸附容量,但纤维的强度下降了(见表1)。这3种螯合剂在海水中对重金属离子的选择性列于表2。可见纤维对铀和过渡元素的选择性更好。

聚丙烯腈胺脒螯合纤维合成简便,只需一步胺脒化反应即可制得,但要改变纤维的亲水性,提高纤维的吸附容量、强度及耐环境稳定性都很困难。为了解决这些问题,接枝纤维的方法应运而生。其中辐射接枝法具有简便、易控、副

表1 碱处理对PAN-AO纤维的影响

处理时间 h	单纤维强度 g	Cu(II)吸附容量 mmol/g 纤维
0	5.2	0.7
4	4.6	1.7
8	4.5	2.1
12	3.8	2.2
24	3.2	4.6
48	2.6	4.3

表 2 不同类型螯合剂在海水中对元素的选择性

元素	元素在海水中的浓度 mg/L	浓缩系数 ml/g		
		PANAO -F	PAN-DVA -AO	Ci-Ti -OH
Mg	1.4×10^3	3.7×10	0.3	4.6
Ca	0.4×10^3	2.9×10	0.9	3.6×10
Cr	5.0×10^{-5}	4.0×10^4	—	1.6×10^6
Mn	2.0×10^{-3}	2.5×10^6	—	4.0×10^4
Fe	1.0×10^{-2}	2.5×10^5	1.4×10^4	5.3×10^4
Cu	3.0×10^{-3}	2.2×10^5	1.1×10^4	5.5×10^4
Zn	1.0×10^{-3}	1.5×10^5	9.4×10^3	7.4×10^4
U	3.0×10^{-3}	4.0×10^5	2.3×10^4	2.6×10^4

产物少等优点,是普遍采用的方法。

四氟乙烯-乙烯(PTFE-E)共聚纤维强度高,耐腐蚀性好,但其亲水性能较差。H. Omi-chi^[5~7,24]等证明 PTFE-E 共聚物的接枝率、胺基团含量、吸附容量和吸附速度等性能均较好,吸附反应在3h 以内完成,对 Cu^{2+} 的吸附容量约为 3.4 mmol/g 纤维。为了提高 PTFE-E 纤维的亲水性,引入了丙烯酸(AAc)和 *N,N*-二甲基丙烯酰胺(DMAAm)等。实验表明对铀的吸附容量 $\text{AOF-AAc} > \text{AOF-DMAAm} > \text{AOF}$ 。pH 值对吸附容量的影响很大,pH 值在4.6~6.0之间为最佳范围;原纤维直径对吸附容量有直接影响,直径越小,吸附容量越大。

强度较好的还有聚丙烯(PP)纤维。H. Omichi 等^[8]研究表明含羧基的聚丙烯胺基螯合纤维的性能优于不含羧基的。研究含羧基的不同结构的聚丙烯纤维^[9](圆纤维和十字型纤维),发现十字型纤维对铀的吸附速率和吸附容量远远高于圆型纤维。PPAO 纤维在25℃、流速100 ml/min、经28天从海水中吸附各种金属离子的情况列于表3。表中浓缩系数是吸附金属容量与溶液初始浓度之比。可以看出该纤维对铀和过渡金属的浓缩系数均为 10^5 级,选择性较好。

采用中空纤维做母体是扩大吸附剂比表面积的方法之一。Kyoichi Saito^[10]找到了用预辐射接枝法制备聚乙烯胺基中空纤维的最佳条

表 3 PPAO 纤维对金属离子的吸附性能

元素	元素在海水中的浓度 mg/L	吸附容量 mmol/g 纤维	浓缩系数 ml/g
Na	1.05×10^4	0.11	2.5×10^{-1}
K	3.8×10^2	2.56×10^{-3}	2.5×10^{-1}
Mg	1.35×10^3	0.50	9.0
Ca	4×10^2	0.19	1.9×10
Zn	1×10^{-2}	0.14	8.9×10^5
Ni	2×10^{-3}	0.01	3.6×10^5
Co	1×10^{-4}	6.78×10^{-4}	4.0×10^5
Cu	3×10^{-3}	9.84×10^{-3}	2.0×10^5
Fe	1×10^{-2}	3.57×10^{-3}	2.0×10^4
Mn	2×10^{-3}	$< 1.82 \times 10^{-4}$	—
Cr	5×10^{-5}	$< 1.92 \times 10^{-4}$	—
V	2×10^{-3}	0.02	5.0×10^5
U	3×10^{-3}	3.40×10^{-3}	2.7×10^5

件,并测定了它对铀的吸附性能(见表4)。其中反应比率是柱子的总吸附量与海水流经柱子的总元素量之比。

表 4 PPAO 中空纤维的吸附性能

元素	元素在海水中的浓度 mg/L	吸附容量 mmol/g 纤维	浓缩系数 ml/g	反应比率 %
U	3.3×10^{-3}	1.04×10^{-3}	7.5×10^4	6.5
Mg	1.4×10^3	0.15	2.6	2.3×10^{-4}
Ca	4.0×10^2	0.10	9.8	8.5×10^{-4}

另一种聚乙烯的胺基纤维^[11]是将含有胺基团的细粉沉积在纤维上,形成沉积纤维吸附剂,该纤维在海水中浸泡3个星期吸附铀 $6.55 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$ 纤维。

碳纤维强度最大,可在许多恶劣条件下使用。但在碳纤维上进行接枝比较困难^[24],人们多采用沉积等方法利用该纤维的优点^[29]。

本实验室用水溶性聚乙烯醇为母体,合成了胺基螯合纤维^[28]。该纤维亲水性好,吸附速度快,对 Cu^{2+} 的吸附容量可控在 $0.10 \sim 1.20 \text{ mmol/g}$ 纤维之间。实验测得该纤维对汞^[27]和钼^[26]有很好的选择性,分离因数为 $\alpha_{\text{Pd/Cr}} = 6750$ 、 $\alpha_{\text{Pd/Fe}} = 386$ 、 $\alpha_{\text{Pd/Pb}} = 3400$ 、 $\alpha_{\text{Pd/Sn}} = 520$ 、 $\alpha_{\text{Pd/Ni}} = 394$ (pH=3)。对汞的分离因数为 $\alpha_{\text{Hg/Cr}} = 636$ 、 $\alpha_{\text{Hg/Fe}} = 56$ 、 $\alpha_{\text{Hg/Pb}} = 409$ 、 $\alpha_{\text{Hg/Sn}} = 78$ 、 $\alpha_{\text{Hg/Ni}} = 89$ (pH=4)。该纤维的耐溶性也较好。

3 结 论

胺肟螯合纤维是近几年发展起来的新材料,现在正向完备化和多样化发展,以适应不同的使用环境和特殊条件要求。它比以前的螯合剂性能好,可应用于提取、回收和纯化某些贵重金属和重金属离子,节约资源,保护环境。但其吸附容量还较低,价格也较常规离子交换树脂高,需要进一步发展高吸附容量的胺肟螯合纤维,深入开发它的潜在应用价值。

4 参 考 文 献

- 1 K Sugasaki, et al. Sep. Sci. Technol, 1981, 16(9): 971
- 2 P H. Koske, et al. Sep. Sci. Technol, 1988, 23(12&13): 1929
- 3 Takahiro Hirotsu, et al. Sep. Sci. Technol, 1988, 23(1-3): 49
- 4 F Vernon and T W Kyffin. Anal Chim Acta, 1977, 94: 317
- 5 H Omichi, et al. J. Polym. Sci., polym. Chem. Ed, 1982, 20: 521
- 6 H Omichi, et al. Sep. Sci. Technol, 1985, 20(2&3): 163
- 7 H Omichi, et al. Sep. Sci. Technol, 1986, 21(3): 299
- 8 H Omichi, et al. Sep. Sci. Technol, 1988, 23(10&11): 1133
- 9 H Omichi, et al. Sep. Sci. Technol, 1987, 22(4): 1313
- 10 Kyoichi Saito, et al. J. Appl. Polym. Sci, 1990, 39: 2153
- 11 Yoshiaki Kobuke, et al. Ind. Eng. Chem. Res, 1990, 29: 1662
- 12 Charles A. Fetscher, U. S. 1963, 3088798
- 13 Charles A. Fetscher, U. S. 1963, 3088799
- 14 Charles A. Fetscher, U. S. 1964, 3154499
- 15 Masao Mori, et al. Japan 1964, 10590
- 16 S A Inkina, et al. U. S. S. R. 1966, 190521
- 17 F L M Schouteden. Makromol. Chem, 1957, 24: 25
- 18 H Tani, et al. Japan Kokai, 1975, 75-134911
- 19 D' Alelio, Gaetano F. U. S. 1970, 3522141
- 20 Gaylord, Norman G. U. S. 1973, 3740362
- 21 Sumitomo. JP. 1983, 83-49620
- 22 罗兴寅等. 分析实验室. 1984, 5: 52
- 23 J Okamoto, et al. Polym. Prep, 1983, 32(8): 1977
- 24 J Okamoto, et al. J. Appl. Polym. Sci, 1985, 30: 2967
- 25 付文同等. 海洋学报. 1986, 8(6): 701
- 26 牛春吉等. 稀有金属. 1989, 13(2): 124
- 27 班明昭等. 分析化学. 1989, 17(10): 928
- 28 石洪皋等. 功能高分子学报. 1992, 3(1): 42
- 29 Richard L, Brachy, et al. J. Appl. Polym. Sci, 1990, 39: 1873

Amidoxime Chelate Fiber

Rao Lei, Shi Honggao

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, Changchun 130022)

Summary Chelation can be taken between amidoxime group in amidoxime chelate fiber and some metal ions. The adsorbent has better adsorbability. This paper is outlined the development and usage of all kinds of amidoxime chelate fibers.

Key words Amidoxime, Chelate fiber

(上接第252页)

Gaseous Phase Polymerization of Ethylene with Ziegler - Natta Catalysts

Wu Qing, Wang Haihua

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Summary This paper presents a review concerning the Ziegler - Natta catalysts for gaseous phase polymerization of ethylene and typical methods of preparing the catalysts. The effects of prepolymerization and the differences in apparent kinetics between gaseous phase polymerization and slurry polymerization are also briefly described.

Key words Ethylene, Gaseous phase polymerization, Ziegler - Natta catalyst.