

四乙烯五胺型螯合纤维的制备与性能研究

孙耀冉¹, 张学红¹, 曾庆轩², 高岩磊¹, 于宏伟¹

1. 石家庄学院化工学院, 石家庄 050035

2. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081

摘要 以聚丙烯接枝苯乙烯纤维(PP-g-ST)为原料, 经过酰基化和胺基化反应制备了四乙烯五胺型螯合纤维(TEPACF), 并对酰基化和胺基化反应的条件进行了优化, 确定了TEPACF适合工业化生产的合成工艺。通过扫描电子显微镜、光电子能谱、红外光谱、热重分析、X射线衍射和机械强度测试进行了表征和性能测试。吸附性能测试结果显示, TEPACF对In(III)的吸附容量达到 $0.53 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 一定pH值条件下, TEPACF对In(III)具有很好的吸附选择性。

关键词 四乙烯五胺型螯合纤维; 聚丙烯接枝苯乙烯纤维; 制备; 性能测试

随着国民经济的迅猛发展, 铜和镓等三价稀散元素的应用越来越广泛, 然而稀散元素在地壳中的丰度很低, 不存在单独或主要成分的矿藏, 多数与二价金属离子锌、铅、铜和锡等共生。目前, 专门针对三价金属离子吸附材料的研究还较少。螯合纤维与金属离子的结合能力更强, 选择性也更高, 具有吸附容量大和稳定性好等优点, 但目前螯合纤维由于合成条件不成熟, 生产成本低, 未实现工业化生产和实际应用。本文旨在制备出三价离子高选择性的螯合纤维, 开发所需设备简单和成本低廉的合成工艺, 为将来工业化生产打下基础。同时研究制备出的纤维对共存的三价和二价金属离子选择吸附性能, 探索将螯合纤维技术应用到稀散元素富集分离的生产实践中。四乙烯五胺型螯合纤维(tetraethylene-pentamine phosphonic chelating fiber, TEPACF)是多胺型螯合纤维之一, 其结构中有多个胺基, 可以提供参加配位的N原子, 所以TEPACF能与多种金属离子形成非常稳定的螯合物^[1]。聚丙烯纤维通过辐照接枝苯乙烯-二乙烯基苯合成聚丙烯接枝苯乙烯纤维(polypropylene grafted styrene-divinylbenzene fiber, PP-g-ST), 再通过对苯环的功能化可以制备出各种离子交换纤维^[2]。目前, PP-g-ST中苯环进行胺基功能化的方法主要有3大类: 先氯甲基化、再胺化合成方法^[3], 直接胺化法^[4], Friedel-Crafts酰基化反应和Mannich反应的合成方法^[5-6]。第3类方法避免了强致癌性氯甲醚的使用, 消除了二次交联等副反应, 该方法使用的试剂便宜易得、反应条件温和, 适宜工业化生产, 是一种较为理想的合成方法。本文以

PP-g-ST为原料, 制备了TEPACF, 对其结构和性能进行研究, 还初步探索了TEPACF对In(III)的吸附性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

二氯甲烷、甲醇、乙酰氯、无水 AlCl_3 、多聚甲醛、四乙烯五胺(TEPA)和无水乙醇均为市售分析纯; PP-g-ST购自桂林正翰科技有限公司, 本文中所用PP-g-ST均为同一批次产品, 纤维的接枝率约为200%。

分析天平, AR2140型(中国奥豪斯仪器上海有限公司); 傅里叶变换红外光谱仪, Tensor27型(德国Bruker仪器有限公司); 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES), Optima 7000DV(美国PE公司); TG(Thermal Gravimetric analyzer)综合热分析仪, DTA6300(美国PE公司); 扫描电子显微镜, S-4700(日本Hitachi公司); 光电子能谱仪, EMAX(日本Horiba公司)。

1.2 TEPACF的制备

1.2.1 反应路线与机理

以PP-g-ST为原料, 经过酰基化得到乙酰基PP-g-ST, 再经胺基化生成TEPACF, 合成路线如图1所示。

第一步反应PP-g-ST在无水 AlCl_3 催化下经过Friedel-Crafts酰基化反应合成乙酰基PP-g-ST。TEPACF是由乙酰基PP-g-ST经Mannich胺化反应制备, 反应机理如图2所示。在酸的存在下, 胺与甲醛反应失去一分子水生成活泼中

收稿日期: 2016-10-23; 修回日期: 2016-11-24

基金项目: 北京理工大学基础研究基金项目(3020050320909); 石家庄学院博士科研启动基金项目(13BS015)

作者简介: 孙耀冉, 副教授, 研究方向为功能化学, 电子信箱: sunyan_970000@163.com; 曾庆轩(通信作者), 教授, 研究方向为应用化学, 电子信箱: zengqingxuan@bit.edu.cn

引用格式: 孙耀冉, 张学红, 曾庆轩, 等. 四乙烯五胺型螯合纤维的制备与性能研究[J]. 科技导报, 2017, 35(7): 93-99; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2017.07.012

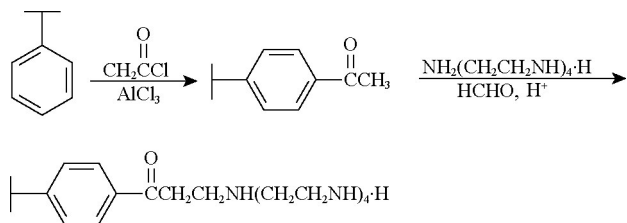


图1 TEPACF的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of TEPACF

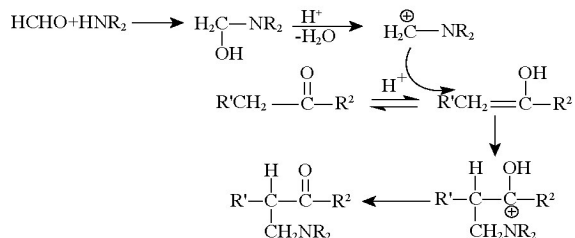


图2 TEPACF的合成反应机理

Fig. 2 Synthesis route of TEPACF

间体,生成亚甲胺碳正离子,同时酸催化酮转变为烯醇,烯醇与亲电试剂进行亲电加成反应,得到 β -氨基酮类化合物^[7]。

1.2.2 制备方法

1) 乙酰基 PP-g-ST 的制备。

将 12.50 g PP-g-ST 纤维于一定体积二氯甲烷中充分溶胀,加入 8.50 mL 乙酰氯和一定量的无水 AlCl_3 ,一定温度下反应 2 h,反应后用水洗至用硝酸银检验无 Cl^- ,再用甲醇洗涤后,60℃真空干燥得乙酰基 PP-g-ST。

2) TEPACF 的制备。

将 4.00 g 乙酰基 PP-g-ST 于一定体积无水乙醇溶胀一定时间,加入 4.00 g 多聚甲醛、25.00 mL 四乙烯五胺和 4.00 mL 浓盐酸回流一定时间。反应完毕后,分别用水和甲醇洗涤,60℃真空干燥得到 TEPACF。

反应后,各纤维的增重率根据式(1)计算

$$w = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, w 为纤维的增重率; m_1 和 m_2 分别为反应前后纤维的质量,g。

1.3 性能测试方法

1.3.1 扫描电子显微镜(SEM)分析与元素分析(EDX)

纤维经真空干燥后,取 3 mm 长的纤维,经表面喷金处理后,进行表面形貌分析,同时进行光电子能谱测试。

1.3.2 红外光谱(IR)测试

准确称取 0.0010 g 干燥后的纤维和 0.1000 g KBr 于研钵中,充分研磨(纤维长度 < 0.1 mm),以 KBr 为空白,用红外光谱仪进行测定。

1.3.3 热重分析(TG)测试

纤维样品经干燥后,在综合热分析仪中进行热重分析,实验中升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,温度范围为 50~600℃,氮气

流量 $50.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.3.4 机械强度测定

按照《GB/T 8834—2016 绳索有关物理和机械性能的测定》方法,采用单纤维强力机测试纤维的强度和伸长率。

1.3.5 X射线衍射(XRD)测试

采用 X 射线衍射仪,铜靶, $\text{K}\alpha$ 射线,波长 0.154 nm,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速度 $0.2\text{ s}\cdot\text{步}^{-1}$,步长 0.02° 。

1.3.6 静态吸附实验

将 $(0.0500 \pm 0.0010)\text{ g}$ 纤维加入到 25.00 mL 一定浓度金属离子的溶液中,置于恒温振荡器中振荡 24 h,ICP-OES 测试吸附前后的金属离子浓度。根据式(2)计算吸附容量 q_e 。

$$q_e = \frac{(c_0 - c_t)V}{Mm} \quad (2)$$

式中, q_e 为纤维静态平衡吸附容量, $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$; c_0 为吸附前溶液中金属离子浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; c_t 为吸附后 t 时刻溶液中金属离子浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, mL; m 为纤维质量, g; M 为金属离子的物质的量, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

1.3.7 ICP-OES 法检测 In(III)、Fe、Zn(II) 浓度

In、Fe 和 Zn 的最佳分析线分别为 325.609、238.204 和 213.857 nm,测定条件为泵进样量 $1.50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,辅助气流量 $0.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,射频功率 1300 W,等离子体 $15\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,雾化器 $0.80\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 TEPACF 的合成条件的优化

2.1.1 影响乙酰化反应因素的研究

1) 溶比对乙酰化反应的影响。

取 PP-g-ST 2.00 g,先后加入乙酰氯和无水 AlCl_3 ,25℃下反应 2 h,改变反应浴比。图 3 给出了浴比对乙酰化反应的影响结果。由图 3 可以看出,当反应浴比在 12.5:1~50:1 范围内,随着反应浴比的增加,纤维的增重率增加到 29% 左右,这是因为反应为非均相放热反应,溶剂量过少时纤维无法与溶液中的反应物充分接触,所以在此范围内随着溶剂量的增加纤维的增重率增大。而当浴比继续增加到 60:1 时,增重率下

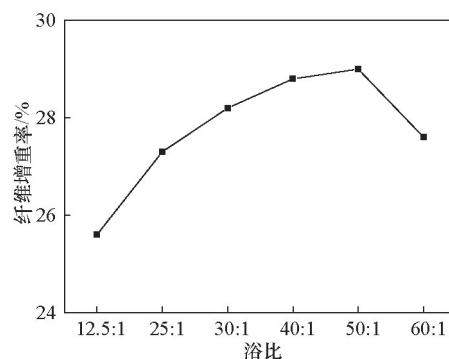


图3 浴比对乙酰化反应的影响

Fig. 3 Influence of the solvent amount on acetylation reaction

降到27%以下,这是因为溶剂量过大导致溶液中各反应物的浓度下降所致。所以选择反应浴比为50:1为宜。

2) 反应温度的影响。

取2.00 g PP-g-ST,改变反应温度,图4给出了反应温度对PP-g-ST纤维乙酰化反应的影响。由图4可以看出,纤维的增重率随着反应温度的升高先升后降,这是因为在一定范围内,温度升高有利于提高反应物的活性和扩散速度,温度升高有助于反应的进行。但是 AlCl_3 催化的Friedel-Crafts酰基化反应是放热反应,因此,温度过高不利于反应,所以本文中选用25~30℃为反应温度。

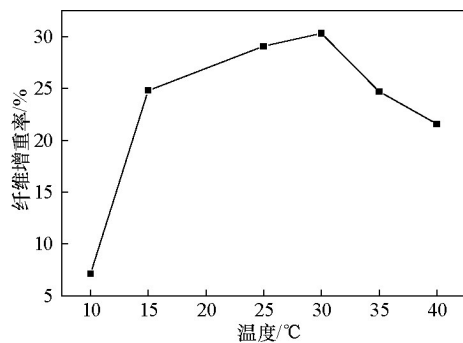


图4 反应温度对乙酰化反应的影响

Fig. 4 Influence of temperature on acetylation reaction

3) 催化剂的影响。

取2.00 g PP-g-ST,改变 AlCl_3 用量,图5给出了 AlCl_3 用量对PP-g-ST乙酰化的影响。从图5可以看出,在 AlCl_3 用量为1.75~3.00 g时,纤维的增重率随着 AlCl_3 的增加而增大。该反应为苯环的Friedel-Crafts酰基化反应,催化剂 AlCl_3 先与乙酰氯作用生成络合物再与苯环发生亲电取代反应,完成苯环的酰基化。在一定范围内,中间体络合物的数量会随着 AlCl_3 的浓度增大而增加,从而加速酰基化反应的进行。但随着 AlCl_3 的继续增加, AlCl_3 有很强腐蚀性,过多的 AlCl_3 将导致纤维的机械强度下降,后处理时损失增加,所以本文中选择的 AlCl_3 用量为2.93 g^[8]。

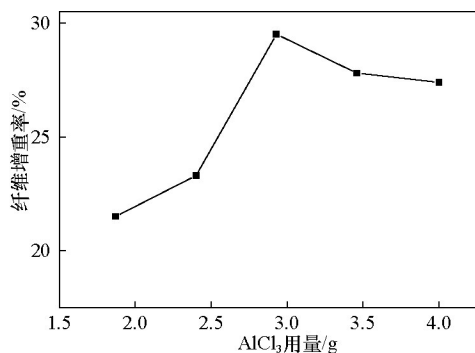


图5 AlCl_3 用量对乙酰化反应的影响

Fig. 5 Influence of the amount of AlCl_3 on acetylation reaction

2.1.2 胺化反应影响因素的研究

1) 溶胀时间。

纤维为聚合物,分子链间结合紧密,溶胀有利于功能化试剂与聚合物分子链充分接触发生反应,增大单体扩散速率。采用反应溶剂无水乙醇作为纤维溶胀剂,研究溶胀时间对胺基化反应的影响。取0.40 g乙酰基PP-g-ST于无水乙醇中溶胀,再加入多聚甲醛0.81 g,四乙烯五胺5.10 mL,浓盐酸0.23 mL,78℃回流反应9 h。图6给出了不同溶胀时间与纤维增重率的关系。从图6中可以看出,溶胀时间达到12 h后,胺基化反应后纤维的增重率不再增加,所以本文中均采用12 h为乙酰基PP-g-ST的溶胀时间。

2) 浴比对胺化反应的影响。

取0.40 g乙酰基PP-g-ST于无水乙醇中溶胀12 h,再加入多聚甲醛、四乙烯五胺和浓盐酸,78℃回流反应9 h,改变浴比。图7给出了不同浴比与纤维增重率的关系。由图7可知,当反应浴比从20:1增大到50:1时,纤维的增重率有所增大,因为溶剂量过小时,纤维不能完全浸没,反应不完全所以随着溶剂量增大纤维增重率上升。浴比继续增大到60:1时,溶液中各反应物浓度下降增重率下降。所以选择反应浴比为50:1。

3) 反应时间的影响。

反应时间是影响胺基化反应的关键因素,改变反应时间

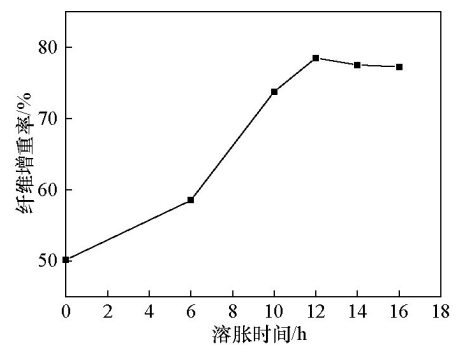


图6 溶胀时间与纤维增重率的关系

Fig. 6 Relationship of swelling time and weight gain rate of fiber

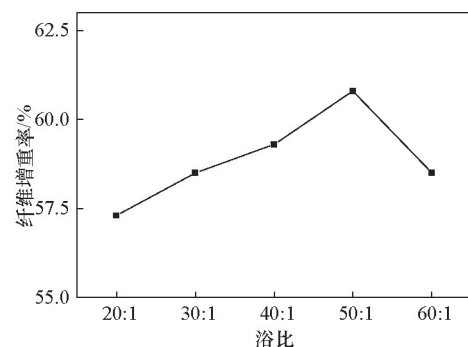


图7 浴比对纤维增重率的影响

Fig. 7 Influence of the solvent amount on weight gain rate of fiber

进行研究,图8给出了研究的结果。从图8中可以看出,随着反应时间的延长,纤维的增重率逐渐增大,当反应时间达到10 h后,增重率达到68%。Mannich反应为三组分反应,必须有充足的反应时间来保证反应的进行。但由于反应的产物为 β -氨基酮衍生物,在盐酸和加热条件下易分解为胺和 α 、 β -不饱和酮,所以时间过长产物分解增重率反而下降,本文选择反应时间为10 h^[9]。

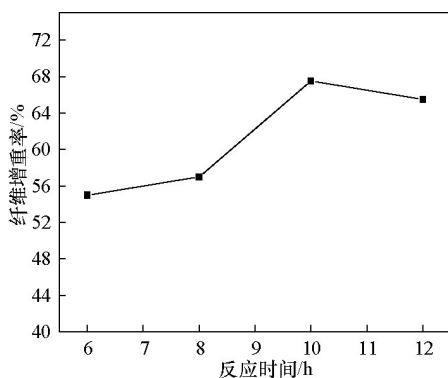


图8 反应时间对反应的影响

Fig. 8 Influence of reaction time on the reaction

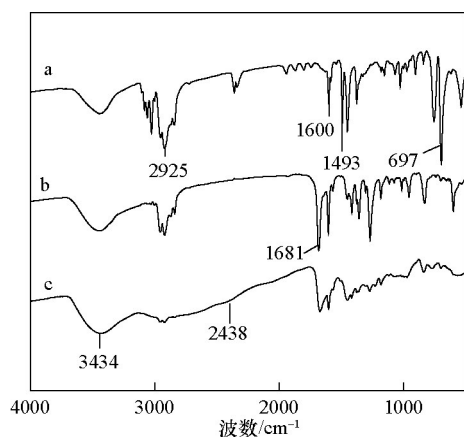
4) 重复性实验。

综合以上影响因素的研究结果,进行大量重复性实验。将纤维用量增大到30.00 g,平行进行4次实验,反应的增重率分别为72.7%、71.2%、69.6%和73.8%。从4次反应的增重率可以看出,产品增重率基本一致,验证了TEPACF的合成工艺的稳定性。

2.2 TEPACF的性能测试

2.2.1 IR分析

图9给出了原料PP-g-ST和各步合成产物的IR谱图。从图9曲线a和曲线b对照看出,曲线b最强吸收峰出现在1681 cm^{-1} 处,为羰基的伸缩振动的特征吸收峰,从而验证了PP-g-ST的有效酰基化^[7],从图9曲线c看出,曲线中N—H伸



a—PP-g-ST;b—乙酰基PP-g-ST;c—TEPACF

图9 纤维的IR谱图

Fig. 9 IR of fibers

缩振动由于氢键的产生,在3000 cm^{-1} 以上出现强且宽的吸收峰,成为最强吸收峰,其他峰的强度相应变小,胺盐的N—H的伸缩振动还在2000~1700 cm^{-1} 区域产生一个复合谱带,伯胺盐在3100~2900 cm^{-1} 出现一个宽大的峰,仲胺盐在2700~2200 cm^{-1} 出现一组吸收峰,所以在谱图上3100~1700 cm^{-1} 出现一系列宽峰,验证了伯胺和仲胺盐的存在^[10]。

2.2.2 SEM分析

扫描电镜是研究纤维表面形态的有效工具,图10是PP-g-ST、乙酰基PP-g-ST和TEPACF的SEM图。从图10可以看出,三种纤维都呈规则的圆柱状,图10(b)和图10(c)中,乙酰基PP-g-ST和TEPACF表面整洁光滑。PP-g-ST的直径为27.4 μm ,经过乙酰化反应后,纤维的直径为26.9 μm ,变化不大,TEPACF的直径为50.9 μm ,与PP-g-ST相比,直径增大近一倍。图10(d)是TEPACF将图10(c)继续放大8倍后的SEM图,从图10(d)中可以看出,纤维表面粗糙,呈现鳞片状态,分布基本一致,有利于增大纤维的表面积。

2.2.3 TG分析

热分析测试能够反应出纤维改性前后热稳定性和热效应的变化,图11给出了PP-g-ST、乙酰基PP-g-ST和TEPACF的TG和DTA曲线图。

从图11(c)看出,与图11(a)和图11(b)不同,TEPACF的TG和DTA曲线存在5个失重平台,在350 $^{\circ}\text{C}$ 时,总失重率为30.3%,DTA曲线上有弱的吸热峰出现,说明在此区间随着温度升高,样品中胺基化后的胺链脱落,该过程中有吸热效应。温度410 $^{\circ}\text{C}$ 以上,与图11(a)、(b)变化相同,总失重率为88.5%。TEPACF与前二者具有明显的差别,经过胺基化反应后,在一定程度上降低了纤维的耐热性。但以上3种纤维在200 $^{\circ}\text{C}$ 以下都具有比较好的热稳定性,可以满足实际应用。

2.2.4 元素分析

表1是采用光电子能谱对PP-g-ST、乙酰基PP-g-ST和TEPACF进行元素分析的结果。从表1可以看出,乙酰基PP-g-ST中O元素含量从原料PP-g-ST中的0增加到20.66%,验证了乙酰基化的引入;乙酰基PP-g-ST胺基化反应生成的TEPACF后,N元素含量从0增加到21.76%,验证了乙酰基PP-g-ST的成功胺基化。

2.2.5 XRD分析

X射线衍射是研究纤维的聚集态结构的重要有效的方法之一,图12给出了PP-g-ST、乙酰基PP-g-ST和TEPACF的X射线衍射测试结果。从图12可以看出,PP-g-ST纤维经过酰基化和胺基化反应后,衍射峰强度增大,衍射峰峰形变窄,这主要是因为反应过程中新基团的引入导致纤维中晶粒尺寸有所增大,PP-g-ST、乙酰基PP-g-ST和TEPACF这三者衍射峰的峰面积相近,说明PP-g-ST酰基化和胺基化改性后其结晶度基本不变。衍射峰的2 θ 位置没有变化,说明结晶主体没有改变。由此可见在酰基化和胺基化反应过程中,乙酰基和胺基的引入,没有对纤维骨架的晶型和结晶度产生明显的破坏作用。

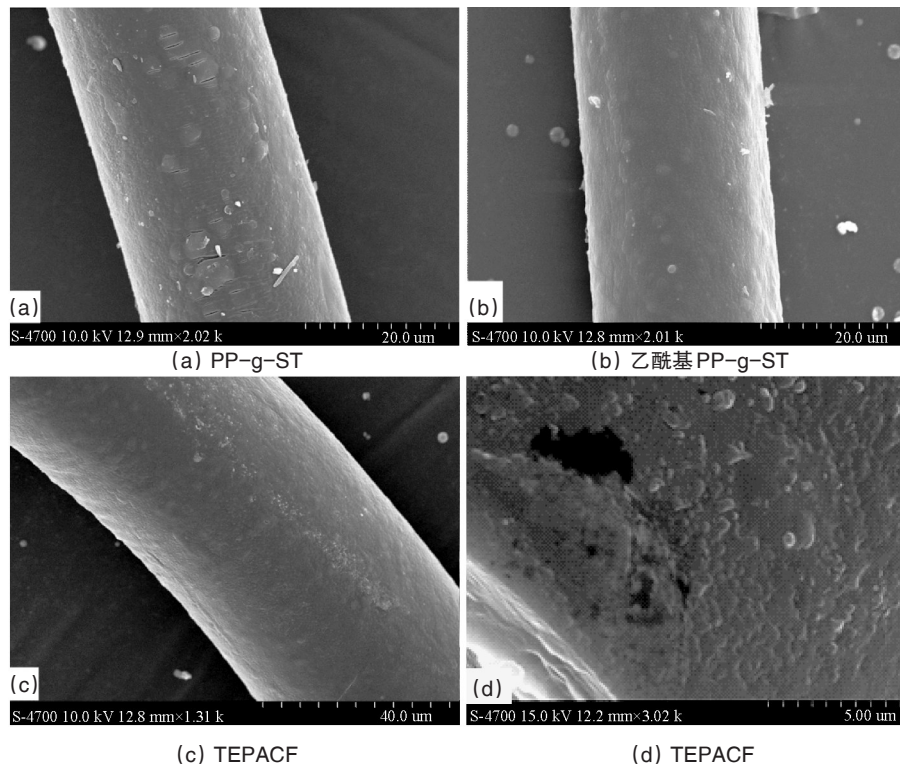


图10 纤维的SEM图
Fig. 10 SEM of fibers

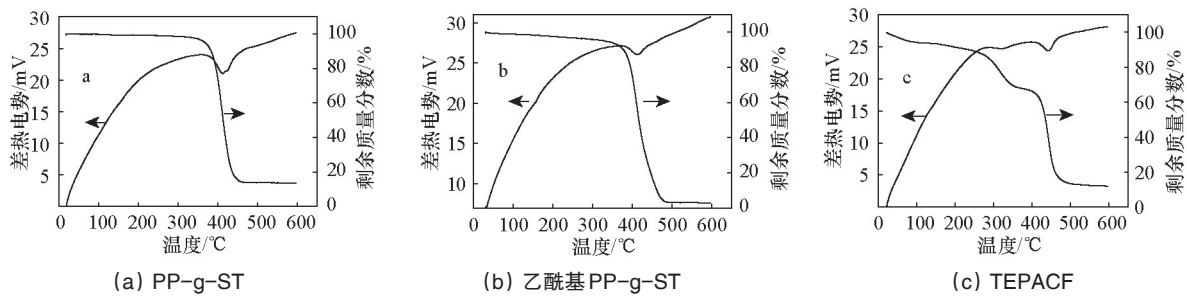


图11 纤维的TG和DTA曲线
Fig. 11 TG和DTA of fibers

表1 元素分析结果
Table 1 Results of element determination

纤维名称	质量分数/%			
	C	N	Cl	O
PP-g-ST	95.00	0	0	0
乙酰基PP-g-ST	78.66	0	0.69	20.66
TEPACF	74.64	21.76	1.11	2.49

2.2.6 力学性能

弹性模量和断裂强度是高分子材料重要的性能参数。在相同条件下对PP-g-ST、乙酰基PP-g-ST、和TEPACF进行测试10次,结果取平均值,测得弹性模量、断裂强度和伸长率如表2所示。

从表2中各参数的变异系数可知,改性后纤维的不匀率

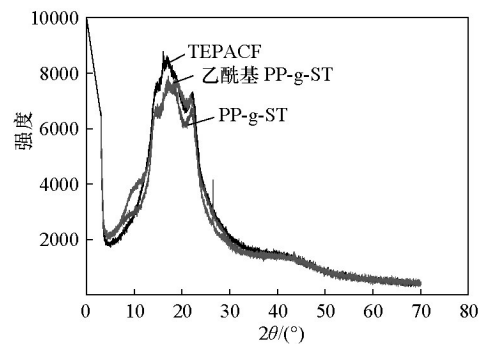


图12 PP-g-ST、乙酰基PP-g-ST和TEPACF的XRD
Fig. 12 XRD of PP-g-ST, acetyl PP-g-ST和TEPACF

略高,平均直径增大幅度较大。原料PP-g-ST弹性模量最大,断裂强度最高,断裂伸长率也最大,符合硬而韧型材料的

表2 纤维的弹性模量、断裂强度和伸长率

Table 2 Elastic modulus, breaking strength and elongation of fibers

纤维名称	弹性模量		断裂强度		断裂伸长率	
	平均值/MPa	变异系数/%	平均值/MPa	变异系数/%	平均值/%	变异系数/%
PP-g-ST	4411.23	48.05	272.16	11.24	66.71	43.49
乙酰基PP-g-ST	4742.24	18.59	152.29	16.06	13.50	29.30
TEPACF	3674.92	22.09	158.73	16.31	8.75	19.49

特征。在酰基化生成乙酰基PP-g-ST时,纤维的弹性模量变化不大,断裂强度和断裂伸长率却急剧下降,乙酰基PP-g-ST转变成了硬而脆型的材料。随着胺基化反应的进行,纤维的弹性模量从4742.24 MPa下降到3674.92 MPa,TEPACF的断裂强度低,断裂伸长率小,这与图10中看到TEPACF的直径明显增大相一致。TEPACF的断裂伸长率虽然比原料下降很多,但是仍然大于5%,可以满足实际应用的需要。

2.2.7 吸附性能

1) 对In(III)的静态吸附。

按上述方法实验,图13给出了pH值对In(III)静态吸附性能的影响曲线。从图13可以看出,TEPACF对In(III)的吸附从pH值为1.50开始,随着溶液的pH值升高而增加,因为pH

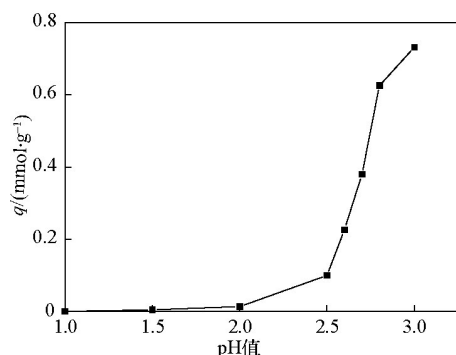


图13 TEPACF对In(III)的静态吸附

Fig. 13 Static adsorption of In(III)

3 结论

1) 经过对乙酰基PP-g-ST合成反应中浴比、反应温度和AlCl₃用量影响因素的研究,确定了乙酰基PP-g-ST的合成工艺。TEPACF的合成反应中溶胀时间、浴比、反应时间影响因素的研究后,选择溶胀时间为12 h,浴比50:1,反应时间10 h。重复性实验的纤维的增重率均在70%~80%。确定了TEPACF合成工艺,为工业化生产打下基础。

2) 通过SEM、EDX、IR、TG、XRD和机械强度仪等对制得的TEPACF进行了表征和力学性能测试,实验结果验证了酰基化和胺基化反应的有效进行,纤维的外形、热稳定性和力学性能可以满足实际应用的需要。

3) 静态吸附实验表明,在pH值为3.00时TEPACF对钢铁吸附容量q达到0.53 mmol·g⁻¹,一定条件下TEPACF对溶液中

值大于3.00时In(III)开始大量水解,所以实验选择的pH值为3.00。在pH值为3.00时,吸附容量q达到0.53 mmol·g⁻¹。

2) 对混合液中In(III)、Fe(II)、Zn(II)的静态吸附。

量取质量浓度为100 mg·L⁻¹的FeSO₄、ZnSO₄和In₂(SO₄)₃溶液各25.00 mL,调节溶液pH值范围1.00~3.00,按上述方法实验,得出pH值范围内TEPACF对溶液中In(III)、Fe(II)和Zn(II)静态吸附曲线(图14)。从图14可以看出,在pH值为2.50~3.00时TEPACF对溶液中In(III)和具有很好的吸附选择性,在此条件下,TEPACF可能将In(III)与Fe(II)、Zn(II)分开。以往研究中,未见报道离子交换纤维对混合溶液中的钢铁锌离子的选择性吸附。TEPACF对混合溶液中In(III)、Fe(II)和Zn(II)离子的最佳静态吸附容量分别为0.50、0.22和0.19 mmol·g⁻¹。

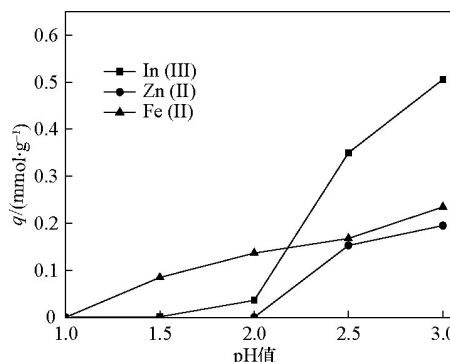


图14 对混合液中In(III)、Fe(II)、Zn(II)的静态吸附

Fig. 14 Static adsorption from the mixture of In(III), Fe(II), zinc(II)

In(III)具有很好的吸附选择性,有望应用于稀散元素富集分离的生产实践中。

参考文献(References)

- [1] Shin D H, Ko Y G, Chio U S, et al. Design of high efficiency chelate fibers with amine group to remove heavy metal ions and pH-related FT-IR analysis[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2004, 43(9): 2060-2066.
- [2] 冯长根,周从章,曾庆轩,等.聚丙烯基离子交换纤维的研究进展[J].化工进展,2003,22(6):568-572.
Feng Changgen, Zhou Congzhang, Zeng Qingxuan, et al. Progress on the studies of polypropylene ion exchange fibers[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2003, 22(6): 568-572.
- [3] 申东升.芳香烃氯甲基化反应的综述[J].化学研究与应用,1999(3):11-16.

- Shen Dongsheng. Review of chloromethylation methods [J]. *Chemical Research and Application*, 1999(3): 11-16.
- [4] 陆妙龙, 徐荣南, 饶国宣, 等. 亚胺二乙酸基型螯合离子交换树脂(D-751)的合成方法[J]. *化学世界*, 1984(10): 369-373.
- Lu Miaolong, Xu Rongnan, Rao Guoxuan. Synthesis methods of imine iminodiacetic acid type chelating ion exchange resin (D-751)[J]. *Chemistry World*, 1984(10): 369-373.
- [5] Bayer E, Liu X N, Tallarek U, et al. Polystyrene-immobilized poly(ethylene imine) chains - a new class of graft copolymers[J]. *Polymer Bulletin*, 1996, 37: 565-572.
- [6] Robbie A J, Cowley A R, Jones M W, et al. Complexes of sterically-hindered diaminothiophosphate ligands with Rh(I), Ni(II) and Pd(II)[J]. *Polyhedron*, 2011(30): 1849-1856.
- [7] Trochimczuka A W, Jezierska J. New amphoteric chelating/ion exchange resins with substituted carbamylethylenephosphonates; synthesis and EPR studies of their Cu(II) complexes[J]. *Polymer*, 2000, 41(9): 3463-3470.
- [8] 孙天旭, 王立. 三氯化铝系列催化剂在Friedel-Crafts酰基化反应中的应用进展[J]. *精细石油化工*, 2006, 23(1): 57-62.
- Sun Tianxu, Wang Li. A review of aluminium chloride based catalysts used in Friedel-Crafts acylation reactions[J]. *Speciality Petrochemicals*, 2006, 23(1): 57-62.
- [9] 王利民, 韩建伟, 盛佳, 等. Yb(OTf)₃催化苯乙酮、芳香醛和芳香胺的Mannich反应: 三组分“一锅法”合成β-氨基酮衍生物[J]. *有机化学*, 2005, 25(5): 591-594.
- Wang Limin, Han Jianwei, Sheng Jia, et al. Yb(OTf)₃ catalyzed Mannich reaction of acetophenone with aromatic aldehydes and aromatic amines: three component one-pot synthesis of β-amino ketone derivatives[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2005, 25(5): 591-594.
- [10] 黄军, 翟华敏, 王晓钧. 多胺型纤维素基螯合纤维的合成和光谱学研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(6): 1606-1609.
- Huang Jun, Zhai Huamin, Wang Xiaojun. Synthesis and spectroscopic study of polyamine-type cellulose-based chelating fiber[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(6): 1606-1609.

Preparation and properties of tetraethylenepentamine chelating fiber

SUN Yaoran¹, ZHANG Xuehong¹, ZENG Qingxuan², GAO Yanlei¹, YU Hongwei¹

1. School of Chemical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035, China

2. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract Tetraethylenepentamine chelating fiber (TEPACF) has been successfully prepared after acylation and amination of propylene fiber grafted with styrenylbenzene(PP-g-ST). The reaction conditions of acylation and amination are optimized. The synthesis technology of TEPACF is suitable for industrialized production. SEM, photoelectron spectroscopy, IR, TG, XRD and mechanical strength test are used to investigate the structure and properties of TEPACF. The result of adsorption performance test shows that the best adsorption capacity of In(III) on TEPACF is 1.53 mmol·g⁻¹, and that TEPACF has good adsorption selectivity to In(III).

Keywords tetraethylenepentamine chelating fiber; polypropylene grafted styrene fiber; preparation; property

(责任编辑 田恬)