

聚乙 烯 醇 钛 纤 维 含 钛 量 和 处 理 条 件 与 吸 铀 值 的 试 验

吕 美 玉

(上海纺织科学研究院)

【摘要】本文介绍了以聚乙 烯 醇 粒 子、凝 固 纤 维、拉 伸 纤 维、热 处 理 纤 维 及 维 纶 长 丝，经 钛 液 处 理 后 制 成 的 聚 乙 烯 醇 钛 纤 维 吸 取 海 水 中 铀 的 试 验 情 况。文 中 阐 述 了 钛 液 配 方，不 同 制 备 条 件 和 方 法 对 吸 铀 值 及 含 钛 量 的 影 响。

聚乙 烯 醇 中 的 羟 基 有 较 大 的 反 应 活 性 度，能 与 多 种 化 学 物 质 进 行 反 应 产 生 具 有 新 特 性 的 物 质。根 据 聚 乙 烯 醇 (PVA) 这 种 化 学 性 能，我 们 选 用 了 PVA 粒 子、凝 固 PVA 纤 维 和 拉 伸、热 处 理 的 PVA 纤 维 长 丝 等 为 原 料，制 成 不 同 类 型 的 聚 乙 烯 醇 钛 纤 维，并 进 行 了 吸 取 海 水 中 铀 的 试 验。现 将 试 验 分 述 如 下。

一、钛液配方与吸铀值的关系

配 置 了 八 种 硫 酸 钛 溶 液，对 PVA 粒 子 和 薄 膜 进 行 处 理，然 后 将 含 钛 聚 乙 烯 醇 样 品 直 接 放 到 海 水 中 进 行 吸 铀 试 验，表 1 系 在 海 水 中 浸 试 105 小 时 后，以 混 合 酸 解 析，在 30℃ 浸 解 8 小 时 后 的 吸 铀 值。

由 表 1 看 出，PVA 粒 子 以 处 方 4[#]、5[#] 为 好。在 TiOSO₄ 含 量 8%、H₂SO₄ 10~15%、Na₂SO₄·10H₂O 10% 时 可 得 到 较 高 的 吸 铀 值。而 处 理 PVA 薄 膜 则 2[#]、5[#] 处 方 为 好。

表 1 经不同配方处理后样品吸铀值

处方编号		1	2	3	4	5	6	7	8
钛液成 分(%)	TiOSO ₄	4	4	8	8	8	16	16	10
	H ₂ SO ₄	5	7.5	10	10	15	20	15	20
	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	5	5	5	10	10	10	10	20
样品的 吸铀值 (μg/g)	PVA 粒子	80	150.9	109.1	113.6	113.6	108.8	110.4	99.2
	PVA 薄膜	96	124.2	94.1	—	108.6	44.8	39.4	30.7

在 钛 液 中 加 与 不 加 硫 酸 钠 对 样 品 的 处 理 效 果 有 影 响。如 果 钛 液 中 酸 度 高，特 别 是 在 加 入 了 一 定 量 的 盐 酸 后，聚 乙 烯 醇 会 因 直 接 与 酸 的 作 用，较 快 地 脱 水 溶 缩。而 加 入 一 定 量 的 硫 酸 钠 后，溶 液 中 的 酸 度 得 到 了 缓 冲，聚 乙 烯 醇 直 接 与 酸 的 作 用 减 少，样 品 不 会 立 即 脱 水 溶 缩，与 钛 液 的 作 用 可 较 均 匀 地 进 行。

二、不同原料吸铀性能的对比

表 2 不同原料吸铀值的对比

样品编号	吸铀值(μg/g)			
	PVA粒子	凝固纤维	拉伸纤维	维纶长丝
1	70.30	73.50	64.00	32.00
2	95.60	86.30	101.60	64.00
3	75.30	79.00	55.60	42.30
4	81.60	82.60	82.60	69.60
平均值	80.70	80.35	75.95	51.98

对 聚 乙 烯 醇 粒 子 (分 子 量 1740)、凝 固 纤 维 (化 纤 厂 半 制 品)、拉 伸 纤 维 (半 制 品)、热 处 理 纤 维 及 维 纶 长 丝，在 同 一 处 方 的 钛 液 和 同 条 件 下 进 行 处 理，其 吸 铀 值 的 分 析 结 果 列 于 表 2。

由 表 2 看 出 聚 乙 烯 醇 粒 子、凝 固 纤 维 两 者 的 吸 铀 效 果

相近, 维纶长丝较差, 拉伸纤维介两者之间。而以未缩醛化聚乙烯醇为好。

三、水溶液预处理的影响

未缩醛化的聚乙烯醇粒子或纤维, 由于亲水性的羟基未被封闭, 所以亲水能力较强, 在温水中浸泡一定时间后, 纤维因吸水而发生溶胀, 将此溶胀后的纤维进行钛液处理, 表3是聚乙烯醇薄膜、拉伸纤维、热处理维纶长丝经热水溶胀后, 用4#处方钛液进行处理的样品含钛量的测定结果。

表3说明聚乙烯醇纤维本身的物理性能不同, 在与钛的结合量上有不同。而同种纤维经热水处理后, 纤维本身发生了不同程度的溶胀。不同原料在一定的溶胀范围内可提高与钛的结合量, 如过份溶胀或接近溶解状态时钛的结合量反而下降。如薄膜在80~90℃浸渍处理已接近溶解程度, 所以钛的结合量比在60~70℃时为低。拉伸纤维随浸渍处理温度和时间的升高增长, 在钛结合量上有所递增。但在80~90℃浸4小时后, 因溶胀过大, 钛含量下降。维纶长丝是经热处理的拉伸纤维, 有耐热水性能, 但在热水中浸泡一定时间后仍稍有变化, 含钛量随着处理温度和时间升高增长而有所提高。

表3 热水溶胀样品含钛量的变化

处理条件	含钛量(%)		
	PVA薄膜	拉伸纤维	维纶长丝
未处理	0.89	0.14	0.04
60~70℃浸2h	2.27	1.27	0.31
60~70℃浸4h	2.97	1.88	0.54
80~90℃浸2h	1.80	2.80	0.88
80~90℃浸4h	1.59	1.65	1.70

四、制备方法与吸钛情况

采用了直接处理法、涂层刮浆法(烘干法和凝固法)等制备聚乙烯醇钛。制备方法不同对吸钛值有一定影响。直接处理法是最简单的方法, 吸钛情况主要取决于原料本身及钛液配

方, 与处理方法本身没有很大关系。表4是直接处理法的样品吸钛值。

表4 直接处理法样品吸钛值

样品名称	吸钛值(μg/g)	
	处理2h	处理22h
PVA粒子	202.9	300
拉伸纤维	113.5	232.5
PVA浆+拉伸纤维	242.2	334.7

涂层刮浆法因浆的干固方法不同影响聚乙烯醇的性能, 其吸钛情况也因此而不同, 同时与所用载体也有一定关系。表5是载体、干固方法与吸钛值的变化。

表5说明同样载体涂刮同样浓度的PVA浆液、凝固干固方法比烘干法为好。

表5 载体、干固方法与吸钛的关系

载体	干固法	PVA浆浓度(%)	吸钛值(μg/g)
尼纶帐网	凝固	15	108.8
尼纶帐网	烘干	15	20.8
丝绸筛网	凝固	15	214.4
丝绸筛网	烘干	15	13.4
脱脂棉花	凝固	10	72
国产羊毛	凝固	10	84.8
涤纶纤维	凝固	10	87.04
粘胶纤维	凝固	10	84.04
腈纶纤维	凝固	10	88

五、不同凝固浴对含钛量的影响

聚乙烯醇纤维性质与凝固剂性质及凝固浴浓度有一定关系, 为比较凝固浴对聚乙烯醇钛的影响, 以不同的凝固剂制备了不同的凝固浴, 对经凝固后样品进行钛液处理, 各样品含钛量的变化见表6。

在凝固过程中 H_2BO_4 的凝固能力最强, 聚乙烯醇液滴接触4~6% H_2BO_4 外层立即结成白色球珠状, 而内层的水份被包围在其中, 当干燥收缩后, 断面成空腔形。 $ZnSO_4$ 的凝固能力较差, 从60% $ZnSO_4$ 的浴中取出的样品仍为凝胶状。而 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 的凝固能

力较适中。在 30% 或 40% $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 浴中，聚乙烯醇能较快凝固，且内外层的脱水及收缩较均一。从表 6 中同样可看出，凝固适中的聚乙烯醇与硫酸钛液的作用较好，其含钛量也相应提高。

表 6 不同凝固浴对含钛量的影响

凝固浴	含钛量(%)
40% ZnSO_4	1.86
50% ZnSO_4	3.20
60% ZnSO_4	2.06
2% H_2BO_2	2.20
4% H_2BO_2	1.54
6% H_2BO_2	2.50
20% $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	2.75
30% $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	3.50
40% $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	3.60

六、盐类溶液对钛纤维吸铀的影响

凝固纤维在进行钛液处理前后进行盐类溶液的浸渍处理，可使吸铀值得到提高。表 7 是经盐类溶液处理后样品吸铀值的变化。

从表 7 中说明纤维经钛液处理后，再经盐类溶液处理，在吸铀值上都有显著提高。先经盐类处理后的纤维再进行钛液处理，其吸铀效果也比未经盐类处理好。

七、结 论

1. 聚乙烯醇粒子、薄膜、纤维等经钛液

表 7 盐类溶液与钛纤维吸铀的关系

盐类溶液	吸 铼 值 ($\mu\text{g/g}$)			
	硫酸氧钛溶液		四氯化钛溶液	
	先盐* 后钛	先钛* 后盐	先盐 后钛	先钛 后盐
10% Na_2CO_3	74	132	132	197
5% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	83	102	57	112
10% NH_4NO_3	42	42	62	135
5% CaCl_2	58	48	52	88
10% NaCl	52	219	42	195
未经盐溶液处理		37		44

*：先盐后钛是聚乙烯醇样品先经盐类溶液浸渍处理后再经硫酸氧钛(或四氯化钛)溶液处理。先钛后盐即样品先经钛液处理再经盐类溶液处理。

处理后，可吸取海水中的铀。其吸铀值的高低与聚乙烯醇样品形式、本身经不同处理及钛液成分、处理时间等有关。

2. 聚乙烯醇纤维本身的物理性能不同，在与钛的结合量上有不同，聚乙烯醇薄膜、粒子和拉伸纤维因未经缩醛化，在热水中浸泡处理后，其含钛量随着浸渍处理的温度升高和时间增长有所提高。

3. 制备聚乙烯醇钛的方法、凝固浴、干燥方法及经不同盐类溶液的处理都会影响样品的含钛量与吸铀值。制备吸铀效果好的聚乙烯醇钛纤维，必须根据聚乙烯醇原料性能、钛液配方、制备条件及处理方法，同时还应考虑实际吸铀方式对样品坚牢度的要求。