

粘胶的紫外光谱分析

孔行权 朱勇林

(上海市化纤公司)(上海第十二化纤厂)

【提要】本文介绍了粘胶通过紫外光谱分析,可以测定粘胶溶液在动态平衡过程中游离 CS_2 、硫化物、黄酸纤维素酯及三硫代碳酸钠等四个组分含量,便于研究碱纤维素与 CS_2 的酯化-水解反应机理以及测定其物化参数,进行比较不同原料与工艺制造的粘胶在熟成过程中的变化规律。本研究还得到了四种不同工艺条件的粘胶在紫外光谱图上反映出来的差异,并作出相应的解释。

碱纤维素与 CS_2 的酯化反应是一平衡可逆反应,制成的粘胶在熟成过程中要不断进行皂化或水解。要研究熟成机理及测定其物化参数,便要连续测定粘胶中黄酸纤维素酯及其它含硫化合物的含量。早在1957年J. P. Dux^[1]提出用紫外光谱测定粘胶中黄酸纤维素酯的含量,其吸收峰顶波长为303纳米。近年来苏联人造纤维工作者^[2]亦发表了粘胶的紫外分光测定法。一致的意见是用光谱测定的结果与化学分析方法相接近。本研究的重点是应用紫外光谱测定粘胶熟成过程中黄酸纤维素酯及其它含硫化合物的含量,结合工艺条件,讨论其变化规律。为了提高测试结果精确度,对测试方法进行了验证。

一、实验部分

实验用 Varian 公司的 219 型紫外光谱仪,工作条件:狭缝为0.7纳米;扫描范围为400~200纳米;扫描速度为1纳米/秒;周期

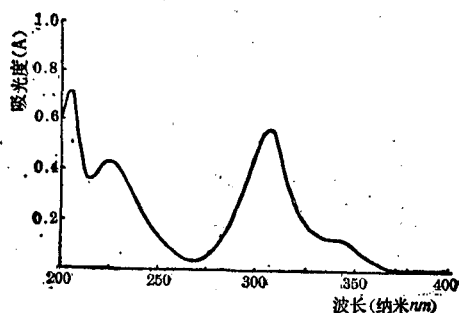


图1 粘胶紫外光谱图

为1秒,量程为2(吸光度);走纸速度为5纳米/厘米。将粘胶用煮沸并冷却后的蒸馏水配制成0.2%水溶液进行扫描,得如图1的紫外光谱图。标准工作曲线绘制是分别用 CS_2 , NaOH, Na_2S 及用阴离子交换树脂分离副反应物后的黄酸纤维素酯溶液进行作图,并从各自单组分紫外光谱图中,可得到各组分的主要吸收峰顶波长(纳米)如下: CS_2 为206.4;硫化物为228.4;黄酸纤维素酯为302.5;三硫代碳酸钠为336.0。

用乙醇、 CS_2 及 NaOH 反应可得黄酸乙醇钠,其吸收峰波长与黄酸纤维素酯相同,可见302.5是黄酸基团的主要吸收峰顶位置。三硫代碳酸钠最大吸收波长为336纳米,与302.5纳米的黄酸纤维素酯吸收峰靠得很近,发生叠加,峰形不易辨认;但可看出一台阶形状。氢氧根在206.4纳米处也有吸收,但其克分子吸收系数很小,仅为262.8。由于一般粘胶含有6%左右 NaOH,但对经稀释后的样品其吸光度仅约0.0018,所以对游离 CS_2 含量可不必进行校正。此外,其它三组分的吸收均发生互相干扰,要分别进行校正。因此,除测定本组分峰顶的克分子吸收系数外,还要测定其它组分在该峰顶位置处的克分子吸收系数,然后进行校正计算。现将结果讨论如下:

图2是 CS_2 的标准曲线,进行两次平行试验,两组数据的标准曲线几乎重叠,用最小

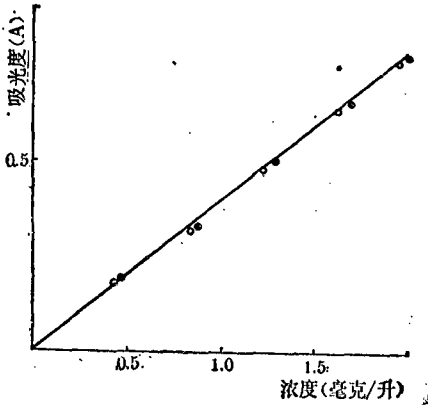


图2 CS₂ 的标准曲线

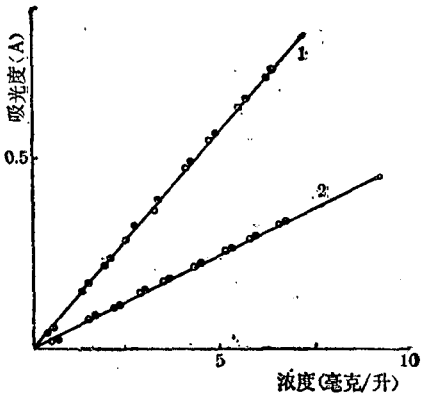


图3 Na₂S 的标准曲线
1—228纳米；2—206纳米。

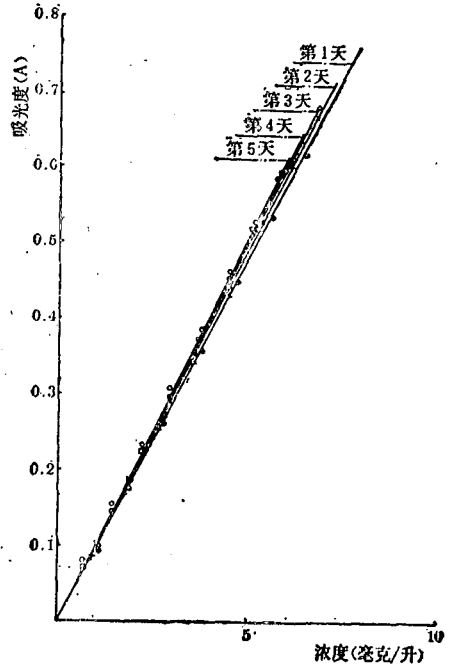


图4 黄酸纤维素酯的吸光度变化

二乘法算得CS₂在206.4纳米处的克分子吸收系数为58610。

将Na₂S浓度与其吸光度的关系作图，可得图3 Na₂S标准曲线，线性亦很好。算得在228纳米处的克分子吸收系数为7237。而其在206纳米处另一个峰的克分子吸收系数为3364。用阴离子交换树脂分离并用碘溶液标定后的粘胶稀溶液，用来绘制标准曲线如图4。测定时发现粘胶中黄酸纤维素酯的克分子吸收系数不是一个常数，而随溶后时间发生变化，即标准曲线的斜率发生变化，一般在溶后72小时后才趋向稳定。这一现象可能是新溶解的粘胶一方面继续发生黄化，而另一方面又发生皂化或水解，结合的黄酸基团分布趋向均一化而造成对紫外吸收发生变化。经阴离子交换树脂分离副反应后的光谱图也可

看到其在228纳米处也有吸收，这是黄酸纤维素酯的另一个吸收峰，峰顶位置在225.4纳米，对228纳米Na₂S测定计算中，应给予校正。与在302.5纳米处相似，在225.4纳米处的克分子吸收系数也随溶后时间不同而有变化，可见这一吸收并非阴离子交换树脂对硫化物分离不清，而确实是由黄酸纤维素酯所引起的。黄酸纤维素酯克分子吸收系数（在225.4纳米处）随溶后时间不同而变化的数值如下：第一天后为8160，第二天后为8624，第三天为9208。

黄酸纤维素酯溶液除302.5及225.4纳米处有吸收外，还在206.4纳米处也有吸收，经测定其克分子吸收系数为12500，而溶后时间对它没有影响，波动也很小。

与黄酸纤维素酯一样，没有现成的三硫代碳酸钠试剂可以直接配制系列标准溶液。因此采取先测定总硫量，然后减去其它含硫化合物，用其差值作为三硫代碳酸钠含量。此时若有其它某种未知含硫化合物存在，如二硫代碳酸钠，则也算到三硫代碳酸钠中去。

用差减法算得浓度再与 336 纳米处的吸光值作图，其标准曲线如图5，同时可算得 336 纳米处的克分子吸收系数为35680。根据文献报道，三硫代碳酸钠在302.5纳米处也有吸收，

其克分子吸收系数为3440，因此对黄酸纤维素酯的计算也要加以校正。

本实验测得的克分子吸收系数与其它文献比较见下表。

克分子吸收系数比较表

| 波长(nm) | 黄酸纤维素酯 | | | 硫化物 | | 三硫代碳酸钠 | |
|---------------------|-------------------|-------|-------|------|------|--------|------|
| | 303 | 228 | 206 | 228 | 206 | 336 | 303 |
| 实验结果 | 15257* 15870** | 7328* | 12500 | 7237 | 3364 | 17840 | |
| 文献数据 ^[3] | 15900 | 8920 | | 7730 | | 18200 | 3440 |

注：* 为第1~4天平均值； ** 为第3~5天平均值。

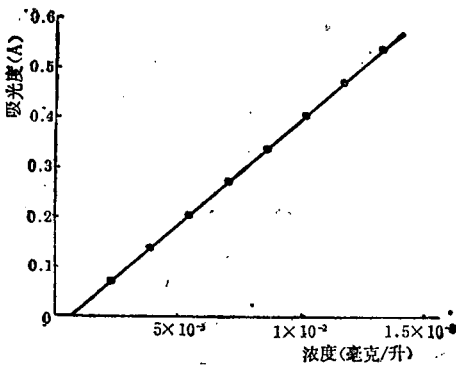


图5 三硫代碳酸钠标准曲线

二、不同工艺生产的粘胶测定

图6是用经典式浸渍粉碎设备，碱纤维素在立式半湿法黄化机内黄化，粘胶在20°C下熟成时连续测得的数据所作的图。黄化工艺条件：时间为60分钟；CS₂用量为对甲纤的

36%；黄化开始温度为22°C，终了温度为25°C。碱纤维素组成为：NaOH16%； α -Cell32%。从图中可看出，开始时游离CS₂含量很高，继而迅速下降，同时结合二硫化碳含量上升，说明溶解胶还在进一步黄化反应，约在溶后10小时左右结合CS₂含量为最高，也即粘胶 γ 值上升到最大，在此以前黄化反应占优势，过后水解与皂化反应便明显，这时游离CS₂含量虽然下降，实是硫化物与三硫代碳酸钠含量增高，消耗了部分游离CS₂，所以游离CS₂含量仍然在下降。到了20小时以后，硫化物与三硫代碳酸钠含量增高趋势缓和。这时游离CS₂含量便开始稳定。待溶后40小时后，结合CS₂、硫化物与三硫代碳酸钠含量明显下降，游离CS₂含量便迅速回升，所以在20~40小时这一段时间内熟成反应比较稳定。此粘胶溶后酯化度较低，游离CS₂含量偏高，说明黄化不足，实际黄化终了温度25°C是偏低的。

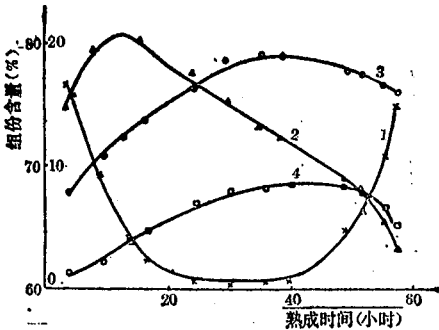


图6 经典法生产粘胶熟成变化曲线

1—游离二硫化碳；2—结合二硫化碳；3—硫化物；4—三硫代碳酸钠。注：2*曲线CS₂组分含量大于60%，其余均在23%以下(图7、8、9、10同)。

图7是采用浸压粉连续工艺，在半湿法黄化机内黄化，粘胶在20°C下熟成时连续测得的数据所作的图。黄化工艺条件：时间为90分钟；CS₂用量为35.5% (对甲纤)；开始温度为20°C，终止温度30°C。碱纤维素组成：NaOH17%； α -Cell 29%。与图6比较，溶后游离CS₂含量比上例低，后黄化现象不显著，熟成稳定期也比上例短，30小时后游离

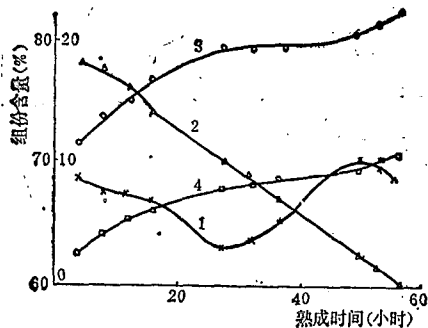


图7 浸压粉连续法制备粘胶熟成变化曲线

CS₂含量开始回升。整个熟成期短,要求粘胶过滤脱泡停留时间要缩短。图6、7二例粘胶均生产长丝,CS₂用量都较高,所以在熟成中有较多的游离CS₂,使得熟成变化稳定。

图8亦是采用浸压粉连续法生产粘胶,在20°C下熟成时连续测得的结果。黄化设备是捏和式黄化机。黄化工艺条件:时间为80分钟,CS₂用量为32%(对甲纤);开始和终了温度均为22°C。碱纤维素含碱量21.5%。粘胶是用来生产人造毛的。图9是采用五合机设备生产人造毛用粘胶,在20°C下熟成时连续测得的结果。黄化工艺条件:时间为50分钟;CS₂用量为32%(对甲纤);开始温度为21°C,终了温度为24°C,浴比为1:24。上二例看不出有明显的后黄化过程,结合CS₂含量一开始便下降,其中游离CS₂含量在后阶段先上升后又开始下降。

对二次浸渍低CS₂黄化的粘胶也进行取样测定,测定发现CS₂对甲纤投料用量从30%

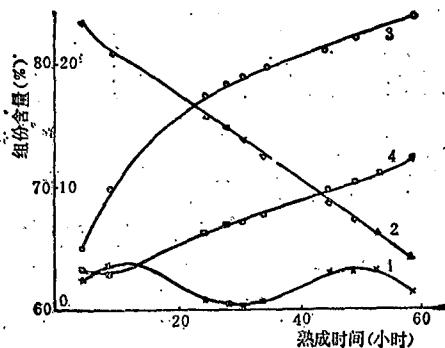


图8 捏和机黄化生产粘胶熟成变化曲线

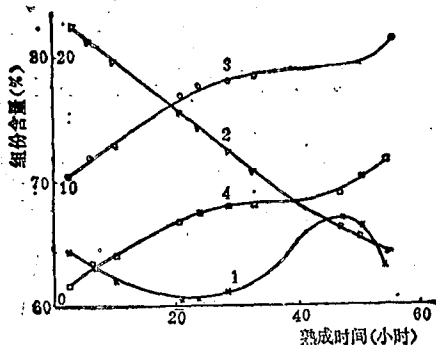


图9 五合机工艺法制备粘胶熟成变化曲线

减少到25%,其结合CS₂含量没有明显的变化,主副反应比例仍很高,说明大部分CS₂都消耗在主反应中,由于CS₂用量低,溶后粘胶中没有游离CS₂,它在20°C下熟成时连续测定的结果见图10。黄化工艺条件:设备为五合机;二次浸渍碱纤维素为1130千克;CS₂用量为66升,温度为25±3°C;时间为50分钟;后溶解2.5小时。二次浸渍法粘胶的结合CS₂克分子吸收系数变化与常规粘胶有些差异,溶后第二天克分子吸收系数为最大。二次浸渍粘胶黄酸纤维素酯克分子吸收系数(302.5纳米处)随溶后时间而变化的数值如下:第一天为15040,第二天为15633,第三天为15466。

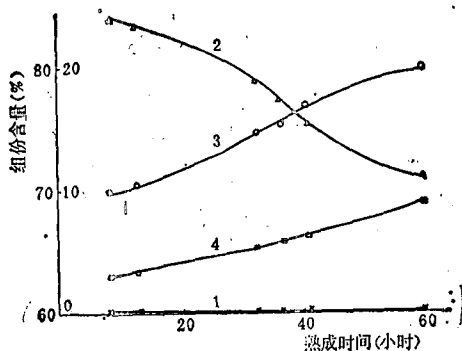


图10 二次浸渍法制备粘胶熟成变化曲线

必须指出光谱法测定的结合CS₂含量对粘胶中总CS₂含量所占的百分比可高达80%以上。如果以投料CS₂量计,则不会如此高,因在黄化与溶解过程中CS₂均有损失,一般黄化会有10%左右的损失,考虑到这一点,结

合硫对投料 CS_2 的占有率便下降到75%以下,这与一般资料介绍是相符的。

三、结 论

1. 应用紫外光谱分析,在同一样品中可测定粘胶中结合 CS_2 、游离 CS_2 、硫化物及三硫代碳酸钠四个组成的含量。如果在熟成过程中对粘胶进行连续测定,可研究熟成反应机理,寻找熟成稳定期,考察 CS_2 投料用量是否合适等。

2. 研究中发现黄酸纤维素酯克分子吸

收系数随熟成时间发生变化。常规粘胶变化每天上升约5%,待第四天后趋向稳定,而对二次浸渍低 CS_2 黄化的粘胶第二天上升4%,第三天便下降1%,与常规粘胶比较有些不同,这反映两者在结构上可能有差异。

3. 测定工艺有差异的粘胶,在光谱图上都有反映,并能得到与工艺相应的合理解释。

参 考 资 料

- [1] «Anal. Chem», 1957, No.29, P.1842.
- [2] «Хим. Волокна», 1982, No.2, P.53.
- [3] «人纤通讯», 1978, No.,6 P.42.