

# 聚酰胺56纤维中铜离子含量测定的影响因素分析

耿娟, 吴友年, 邵静, 董飞

(江苏太极实业新材料有限公司, 江苏 扬州 225006)

**摘要:**分析样品制备、溶解和萃取的条件及步骤对聚酰胺56纤维中铜离子含量测定结果的影响。试验确定各步骤的优化条件如下:样品事先进行清洗,样品量为0.5~1 g;溶解聚酰胺56纤维的硫酸溶液的浓度为5~7 mol·L<sup>-1</sup>,溶解温度为50~80 ℃,溶解时间为50 min以上;萃取步骤的搅拌转速为600 r·min<sup>-1</sup>,采用中号转子,萃取时间为30 min,萃取液静置时间为8 min。以上优化条件下聚酰胺56纤维中铜离子含量测定结果较准确。

**关键词:**聚酰胺56纤维;铜离子含量;样品制备;溶解条件;萃取

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+9</sup>;TQ330.7<sup>+2</sup>

**文章编号:**2095-5448(2023)01-0044-04

**文献标志码:**A

**DOI:**10.12137/j.issn.2095-5448.2023.01.0044



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

20世纪30年代,美国杜邦公司介绍了可用于纤维制造的多种聚酰胺树脂,其中包括聚酰胺56,受制于当时的技术条件,只有聚酰胺66和聚酰胺6纤维相继实现了工业化生产,并得到了商业应用,至今几乎占据了绝大部分的纤维应用市场。聚酰胺56纤维的性能高于聚酰胺66纤维,但是聚酰胺56纤维的两种主要原料是戊二胺和己二酸,存在生产成本低及生产技术壁垒问题。

随着低碳、环保绿色发展的理念越来越深入人心,生物技术迅猛发展,另辟蹊径地解决了戊二胺工艺流程复杂、产品价格昂贵等问题。生物基戊二胺的出现,推动了聚酰胺56纤维的技术研究和市场发展。生物基聚酰胺56系列纤维采用生物发酵工艺和可再生原料生产1,5-戊二胺,其生物基组分质量分数可以达到45%,因此与现有制造二元胺的工艺相比,戊二胺的生产工艺可显著降低碳足迹<sup>[1]</sup>。

与使用石油不可再生资源生产的纤维材料相比,采用生物基原料的聚酰胺56纤维必然会在各

个领域扩大其应用市场<sup>[2-4]</sup>。

近年来,聚酰胺56浸胶帘线作为骨架材料在汽车轮胎中的使用正逐步被各大轮胎企业所接受<sup>[5-6]</sup>。对轮胎中应用的聚酰胺56浸胶帘线的强度和耐老化等性能要求较高。在聚酰胺56纤维的生产过程中添加铜离子可以提高聚酰胺56纤维的耐老化性能,故聚酰胺56纤维中铜离子含量的测定对保证其产品质量很重要。

铜离子含量测定的步骤繁琐,影响因素多,目前暂无聚酰胺聚合物中铜离子含量测定的国家标准或行业标准。本工作主要研究聚酰胺56纤维中铜离子含量测定的影响因素。

## 1 实验

### 1.1 主要试剂

浓度分别为3,5,7和10 mol·L<sup>-1</sup>的硫酸溶液,二乙基二硫代氨基甲酸锌-四氯乙烯溶液。

### 1.2 试验设备

TKSC-6型智能恒温水油槽,南京天科仪器科技有限公司产品;磁力搅拌器,上海尚普仪器设备有限公司产品;紫外分光光度计,上海美谱达仪器有限公司产品;电子天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司产品。

**作者简介:**耿娟(1986—),女,江苏扬州人,江苏太极实业新材料有限公司助理工程师,学士,主要从事橡胶骨架材料的质量管理工作。

**E-mail:**286973202@qq.com

### 1.3 试验方法

称取0.5~1.0 g聚酰胺56纤维放入试剂瓶中,加入20 mL硫酸溶液,放入磁力搅拌恒温浴槽中加热搅拌溶解;然后向溶液中加入20 mL四氯乙烯溶液,放入磁力搅拌器进行搅拌并萃取;萃取完成后,倒入分液漏斗中静置分层后取下层清液,使用紫外分光光度计测试其吸光度;最后根据用铜标准溶液测定得到的铜离子吸光度-质量分数对照表计算其含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品制备

#### 2.1.1 样品量

样品量对萃取时间及萃取效果有一定影响,样品量越大,萃取所需时间越长,若萃取时间控制不当,则会影响萃取效果。样品量分别为0.5,0.8,1.0,1.5和2.0 g时(样品溶解时间30 min以上至样品溶解,溶解温度为50 °C以上,萃取时间为50 min以上直至分层清晰),铜离子质量分数测定结果分别为 $87.91 \times 10^{-6}$ 、 $88.63 \times 10^{-6}$ 、 $89.42 \times 10^{-6}$ 、 $89.42 \times 10^{-6}$ 和 $89.44 \times 10^{-6}$ 。由此可见,随着样品量的增大,铜离子含量测定结果有增大的趋势。当样品量从1 g增大至2 g时,铜离子含量测定结果增大不明显,且样品量增大,其他试剂量也会相应增大,因此将样品量设定为0.5~1 g较为合理。

#### 2.1.2 样品清洗

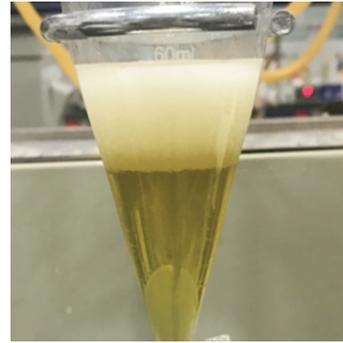
聚酰胺56纤维在生产过程中会添加其他组分,这些组分的存在可能会对铜离子含量测定产生影响。用洗洁精对样品进行清洗对铜离子含量测定结果的影响见表1,萃取液外观对比见图1。

由表1和图1可知,样品未清洗会导致萃取液混浊有气泡,造成吸光度偏大,从而导致铜离子含量测定结果明显偏高。因此应对样品进行清洗,以减少对铜离子含量测定的影响。

表1 样品清洗对铜离子含量测定结果的影响

样 品	铜离子质量分数 $\times 10^6$	萃取液外观
未清洗	112.52	混浊有气泡
清洗	89.28	澄清透明

注:样品量为1 g。



(a) 样品未清洗



(b) 样品清洗

图1 萃取液外观对比

### 2.2 样品溶解条件

聚酰胺56纤维为固体纤维,需将其彻底溶解后方可进行铜离子含量测定。使用硫酸溶液进行加热溶解,聚酰胺56纤维溶解程度受硫酸溶液浓度、溶解时间及溶解温度的共同影响。

#### 2.2.1 硫酸溶液浓度

理论上而言,溶剂浓度越高,溶解效果越好。本试验溶剂为硫酸溶液,其浓度越高,腐蚀性越强,操作危险性也会提高,因此需要选择合适的硫酸溶液浓度。硫酸溶液浓度分别为3,5,7和 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,铜离子质量分数测定结果分别为 $78.12 \times 10^{-6}$ 、 $93.84 \times 10^{-6}$ 、 $95.31 \times 10^{-6}$ 和 $95.51 \times 10^{-6}$ (样品量为0.5 g,溶解温度和时间相同)。由此可知,硫酸溶液浓度越高,样品溶解越完全,铜离子含量测定结果越大。当硫酸溶液浓度从 $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增大至 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,铜离子含量测定结果无明显增大,因此硫酸溶液浓度为 $5 \sim 7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 较为合理。

#### 2.2.2 溶解温度

温度越高,样品溶解所需时间越短,溶解效

果越好。但聚酰胺56纤维可能会因为高温而发生其他反应,导致测定数据偏差。结合聚酰胺56纤维自身特性及溶解情况,将样品溶解温度设定为50~80℃,既可以缩短溶解时间,也可以不破坏聚酰胺56纤维内部结构。

### 2.2.3 溶解时间

样品溶解时间越长,溶解效果越好。但该测定方法步骤多,且每一步都耗时较长,因此通过增大硫酸溶液浓度和升高溶解温度从而缩短溶解时间,以提高测定效率,样品溶解条件对聚酰胺56纤维中铜离子含量测定结果的影响如表2所示。

表2 样品溶解条件对铜离子含量测定结果的影响

溶解温度/℃	溶解时间/min	铜离子质量分数×10 <sup>6</sup>
50	30	85.21
	50	93.84
	70	95.37
60	30	90.16
	50	95.31
	70	95.34

注:萃取时间为50~70 min,硫酸溶液浓度为5 mol·L<sup>-1</sup>,样品量为0.5 g。

由表2可知,样品溶解时间为50 min以上、溶解温度为50℃以上时,样品溶解效果可达到要求。

## 2.3 萃取

### 2.3.1 萃取条件

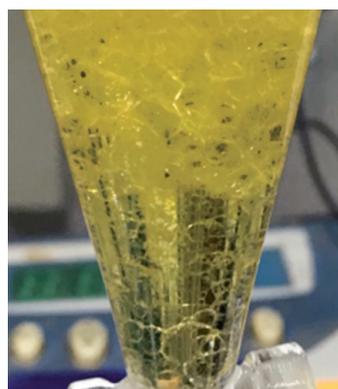
萃取效果受搅拌转速、萃取时间和转子大小等共同影响。理论上而言,萃取时间越长、搅拌转速越大,萃取效果越好。不同萃取条件下铜离子含量测定结果如表3所示。

表3 不同萃取条件下铜离子含量测定结果

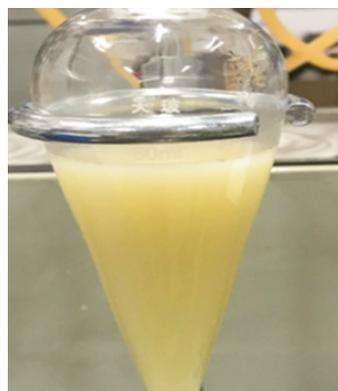
搅拌转速/(r·min <sup>-1</sup> )	萃取时间/min	转子大小	铜离子质量分数×10 <sup>6</sup>	萃取液外观
600	15	小	75.31	清澈
		中	80.22	清澈
		大	90.15	清澈
	30	小	79.17	清澈
		中	92.50	清澈
		大	92.49	清澈
		大	109.37	清澈,少量气泡
800	15	小	85.11	清澈,少量气泡
	30	中	100.26	清澈,大量气泡
	60	大	—	混浊
1 100	15	小	—	混浊

注:样品量为0.5 g,样品溶解时间为50 min以上,样品溶解温度为50℃以上,硫酸溶液浓度为5 mol·L<sup>-1</sup>。

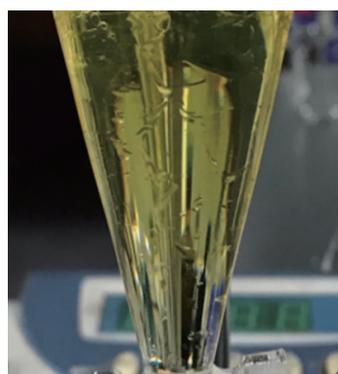
由表3可知,当搅拌转速或转子较大时,萃取液外观或有气泡或者混浊[见图2(a)和(b)]。铜离子含量测定是通过紫外分光光度计测量其吸光度计算对应含量,当萃取液中有气泡或混浊时,所得样本应为无效。综上所述,搅拌转速为600 r·min<sup>-1</sup>、采用中号转子、萃取时间为30 min是最优萃取条件方案,萃取液清澈[见图2(c)],测定快速、结果准确。



(a) 有气泡



(b) 混浊



(c) 清澈

图2 不同萃取液状态

### 2.3.2 静置时间

萃取液放入紫外分光光度计测定前,需静置分层,取下层清液进行测定,静置时间长短对测定结果也有影响。样品量为0.5 g、硫酸溶液浓度为 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、溶解时间为50 min以上、溶解温度为 $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上、萃取时间为30 min以上,静置时间分别为5, 8, 9, 10, 12和15 min时,铜离子质量分数测定结果分别为 $80.25 \times 10^{-6}$ ,  $90.32 \times 10^{-6}$ ,  $85.33 \times 10^{-6}$ ,  $82.16 \times 10^{-6}$ ,  $75.31 \times 10^{-6}$ 和 $59.28 \times 10^{-6}$ 。由此可知,静置时间对铜离子含量测定结果影响较大,静置8 min后萃取液已完全分层,继续静置,铜离子含量测定结果会大幅下降,因此萃取液静置8 min后需立即进行测定。

### 3 结论

试验研究了样品制备、溶解条件和萃取等步骤和条件对聚酰胺56纤维中铜离子含量测定结果的影响,得到优化条件如下。

(1) 样品制备。对样品事先进行清洗,样品量为0.5~1 g。

(2) 样品溶解。硫酸溶液浓度为 $5 \sim 7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,溶解温度为 $50 \sim 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,溶解时间为50

min以上。

(3) 萃取条件为搅拌转速  $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,转子型号 中号,萃取时间 30 min,萃取液静置时间 8 min。

聚酰胺56纤维中铜离子含量极小,些许的测定偏差都将导致数据的偏移,除按优化条件进行测定外,还应特别注意规范样品清洗、溶解、萃取等操作,尽量消除人为因素的影响,有问题及时发现并做出适当调整,以保证数据的准确性。

### 参考文献:

- [1] 朱存彬,张叶,王倩,等.芳香族聚酰胺合成及改性研究进展[J].塑料科技,2022,50(6):124-128.
- [2] 孙朝续,刘修才.生物基聚酰胺56纤维在纺织领域的应用研究进展[J].纺织学报,2021,42(4):26-32.
- [3] 张瀚誉,钱思琦,朱瑞淑,等.抗菌生物基聚酰胺56及纤维的制备与性能研究[J].合成纤维,2020,49(12):1-7.
- [4] 戴美萍,王晓龙,陆福梅,等.生物基聚酰胺56帘线的性能研究[J].橡胶科技,2021,19(9):433-435.
- [5] 王晓龙,刘全来,江晓峰,等.轮胎纤维骨架材料的差异化发展[J].轮胎工业,2021,41(11):674-678.
- [6] 齐亮,余旷.芳香族聚酰胺纤维在汽车胶管中的应用[J].橡胶工业,2020,67(12):954-959.

收稿日期:2022-10-02

## Analysis of Influencing Factors for Determination of Copper Ion Content in Polyamide 56 Fiber

GENG Juan, WU Younian, SHAO Jing, DONG Fei

(Jiangsu Taiji Industry New Materials Co., Ltd, Yangzhou 225006, China)

**Abstract:** The influence of the conditions and steps of sample preparation, dissolution and extraction on the test results of copper ion content in polyamide 56 fiber was analyzed. The optimized conditions of each step were determined as follows: the sample was cleaned in advance, and the sample amount was 0.5~1 g; the concentration of sulfuric acid solution to dissolve polyamide 56 fiber was  $5 \sim 7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , the dissolution temperature was  $50 \sim 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , and the dissolution time was more than 50 min; in the extraction step, the stirring speed of was  $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  using a medium rotor, the extraction time was 30 min, and the standing time of the extraction liquid was 8 min. The determination results of copper ion content in polyamide 56 fiber under above optimized conditions were accurate.

**Key words:** polyamide 56 fiber; copper ion content; sample preparation; solution condition; extraction

欢迎在《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》上刊登广告