

③  
117-122离子交换与吸附, 1992, 8(2), 117-122  
ION EXCHANGE AND ADSORPTION

弱酸型阳离子交换纤维, PP-g-PAA-DGA

弱酸型阳离子交换纤维聚丙烯纤维接枝聚丙烯酸  
共双丙烯酸二甘醇酯交换吸附性能的研究

## I. 与过渡金属离子的作用

陆 耘 张 柱 曾汉民

TA425.231

(中山大学材料科学研究所, 广州, 510275)

## 摘 要

本文系统地研究了用电子束预辐照引发接枝共聚反应制备的弱酸型阳离子交换纤维 PP-g-PAA-DGA 与过渡金属离子的交换性能。研究了纤维接枝率与交换容量的关系, pH 效应, 温度和溶液浓度的影响, 纤维对几种金属离子吸附的选择性, 以及吸附动力学和吸附机理。

纤维状离子交换剂即离子交换纤维由于它具有交换容量大、交换和解脱速度快, 并且能以线、织物、无纺布、毡等多种形式使用, 以满足交换工艺的不同要求等优点, 因此七十年代以来受到人们愈来愈大的重视<sup>[1]</sup>。我们先后以聚乙烯醇(PVA)为基体, 制备了强酸型和弱酸型阳离子交换纤维, 并研究了它们对各种金属离子的交换性能<sup>[2-4]</sup>。本文系统地研究了以疏水的聚丙烯(PP)无纺布为基体, 通过电子束预辐照引发接枝共聚反应制备的聚丙烯纤维接枝聚丙烯酸(PAA)共聚一缩二乙二醇双丙烯酸酯(DGA)弱酸型阳离子交换纤维(PP-g-PAA-DGA)对过渡金属离子的交换性能。

## 实验方法

1. 材料: 交换纤维 PP-g-PAA-DGA 是由经电子束预辐照的聚丙烯(PP)无纺布引发丙烯酸(AA)和一缩二乙二醇双丙烯酸酯(DGA)的接枝共聚反应的产物。均聚物经萃取分离, 接枝率 611%, 羧基含量 9.8mmol/g(Fiber)。

2. 交换容量的测定: 按[5]方法进行。

3. 纤维对金属离子的交换吸附量的测定: 先将 PP-g-PAA-DGA 纤维分别用 0.5 mol/L NaOH 或 NH<sub>4</sub>OH 溶液泡浸, 使之变成 Na<sup>+</sup> 或 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 型纤维, 洗净后置真空烘箱 60℃ 干燥至恒重。将纤维加入盛有 0.05mol/L 的金属离子溶液的碘量瓶中, 置恒温摇床(ZDI-水浴振荡器)振荡五小时, 过滤, 取出一定量滤液, 用络合滴定法测定溶液中离子浓度<sup>[6]</sup>。混合金属离子溶液中各种离子浓度用 ICP 法测定。按下式计算吸附量。

$$\text{吸附量 (mg/g)} = \frac{(M_0 - M)v}{W} \times W_m$$

M<sub>0</sub>, M 分别为吸附前后溶液浓度(mol), v 为取出吸附后的溶液的体积(ml), W 为纤维重(g), W<sub>m</sub> 为金属的原子量。

本文收到日期: 1991 年 1 月 9 日

4. 纤维对金属离子吸附动力学:将盛有已知浓度的金属离子溶液的碘量瓶置恒温摇床中振荡。将 0.2gNa 型纤维投入溶液中并记录时间,每隔一段时间用移液管从瓶中取出 0.1ml (或 0.05ml)溶液,按上述方法测定此时溶液的浓度,并计算吸附量。

5. PP-g-PAA-DGA 理论交换容量计算式

$$\frac{G}{1+G} \left(1 - \alpha \frac{M_{DGA}}{M_{AA}}\right) \div 72 \times 10^3 (\text{mmol/g})$$

G 为交换纤维的接枝增重,  $\alpha$  为纤维的表观交联度(即 DGA 在混合单体中的 mol%)。  $M_{DGA}$ ,  $M_{AA}$  分别为 DGA, AA 的分子量。

6. 试剂均为分析纯,除  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  为氯化物其余均为硫酸盐。

## 结果与讨论

### 1. 交换纤维的接枝率与交换容量的关系

图 1 是表观交联度为 8mol% 的 PP-g-PAA-DGA 交换纤维的接枝率与交换容量的关系。曲线 1 为用 NaOH 与之交换的实测值。从结果可见,在低接枝率时,交换容量随接枝率增加而迅速上升,接枝率高时交换容量的上升趋势缓和。超过 800% 以后交换容量基本不随接枝率增加而继续上升。曲线 2 是按上述公式计算的接枝率与交换容量的理论计算值。比较两条曲线可见,实测值较理论值低,而且随着接枝率增加它们之间的差值增大。这里可能有两方面的原因,其一是表观交联度  $\alpha$  值要比实际交联度小。即由于接枝共聚过程中 DGA 的活性大于 AA。因此共聚物组份中 DGA 的比例大于投料比,造成计算值比实际的偏高。其二是由于基体高分子链的疏水作用,造成实验值偏低。由亲水基体 PVA 无纺布制成的交换纤维 PVA-g-PAA-DGA 接枝率与交换容量的关系曲线中(图 2)可以看到接枝率低时交换容量的实测值与计算值基本吻合,只有在高接枝率时实测值才小于计算值。这与以 PP 为基体的交换纤维的情况不同,PVA 亲水作用使 NaOH 溶液可以渗透到基体内部,故接枝率低时羧基可全部与 NaOH 作用,但当接枝率高时,可能由于接枝链与基体链之间的纠缠,使接枝共聚物的溶胀度降低,导致一部份羧基无法与 NaOH 作用,故实测值低于计算值。

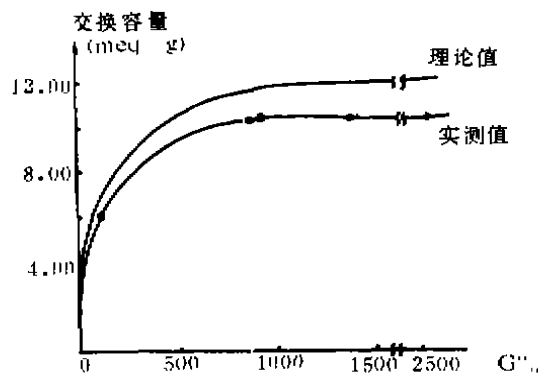


图 1 PP-g-PAA-DGA(8%交换)交换容量与接枝率(G)的关系(30°C)

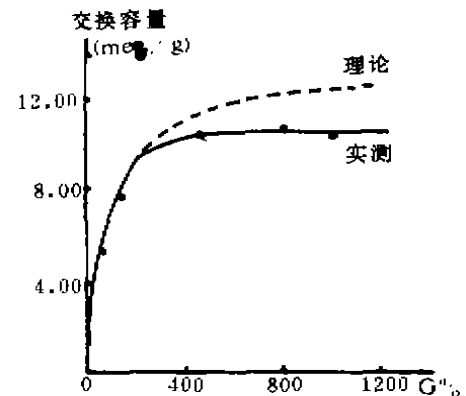


图 2 PP-g-PAA-DGA 交换容量与接枝率(G)的关系(20°C)

2. 交换纤维对过渡金属离子的交换吸附作用

表 1 列出 H<sup>+</sup>型和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>型 PP-g-PAA-DGA 纤维对某些金属离子的交换吸附量, 比较两种纤维可见 H<sup>+</sup>型纤维对金属离子的吸附量很小, 但是 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>型纤维的交换吸附量却很大, 其原因可能是 PP-g-PAA-DGA 是一种弱聚电解质, 它与金属离子交换反应达到平衡需要几天, 甚至几个星期, 而把它变成盐以后再与其它金属离子交换则可以在几分钟或几小时内达到平衡<sup>[7]</sup>。

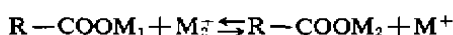
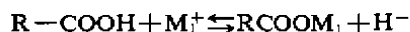


表 1 PP-g-PAA-DGA 对过渡金属离子的交换吸附量(30℃)

金属离子		Fe <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>
H <sup>+</sup> 型纤维	吸附量	mg/g	29	18	10	22	50	53	43	
		m mol/g	0.52	0.28	0.28	0.37	0.79	0.47	0.21	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 型纤维	吸附量	mg/g	150	311	245	285	286	501	958	958
		m mol/g	2.69	4.76	4.46	4.86	4.50	4.46	4.78	4.62

PP-g-PAA-DGA 接枝率 611%, pH 4~5, 8 hr

1) 金属离子的交换吸附动力学

图 3 为 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>型 PP-g-PAA-DGA 纤维对 Cu<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 在不同温度下的交换吸附动力学曲线。由图可见交换吸附过程是非常快的, 其中对 Mg<sup>2+</sup> 的交换吸附最快, 只需要两分钟即可达到饱和和吸附量。提高温度可以加快 Cu<sup>2+</sup> 的交换速度。

2) pH 效应

对于具有弱酸性基团的离子交换材料, 溶液的 pH 值对其交换吸附性能影响很大。因为 H<sup>+</sup> 与弱酸根的结合力较强, 随着溶液酸度增高, 这种结合力更强。因此金属离子更难与弱酸根作用, 交换反应受阻, 导致交换吸附量下降。图 4 为 Na 型 PP-g-PAA-DGA 纤维对五种过渡金属离子吸附量与溶液 pH 值的关系曲线。由图可见, 随着 pH 值降低, 交换吸附量都下

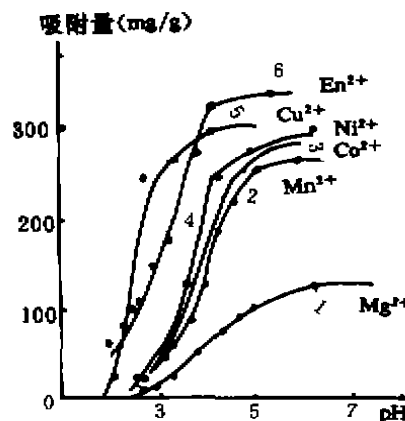
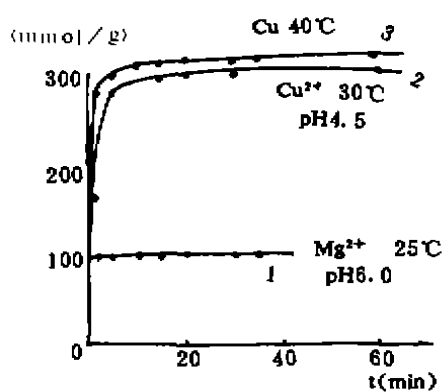


图 3 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>型 PP-g-PAA-DGA(接枝率 611%) 对 Cu<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 的交换动力学曲线  
图 4 金属离子交换吸附量与 pH 值的关系(20℃)  
1, Mg<sup>2+</sup>; 2, Mn<sup>2+</sup>; 3, Co<sup>2+</sup>; 4, Ni<sup>2+</sup>; 5, Cu<sup>2+</sup>; 6, Zn<sup>2+</sup>

降,大多数离子在  $\text{pH} < 2$  时便不能被纤维吸附。因此吸附了金属离子的纤维可用浓度大于  $0.01 \text{ mol/L}$  的  $\text{HCl}$  溶液进行脱附再生。

吸附量与  $\text{pH}$  值的关系反映了交换纤维与金属离子作用的稳定程度。如果在低  $\text{pH}$  值下纤维仍有较大的吸附量,说明这种金属离子与纤维的作用力较强,稳定性高。根据图 4 列出这几种金属离子与交换纤维的作用的稳定性大小顺序为  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。这同 PMAA 与二价金属离子络合常数大小的顺序相符<sup>[8]</sup>。

### 3) 温度的影响

用  $\text{H}^+$  型和  $\text{NH}_4^+$  型交换纤维分别于室温 ( $30^\circ\text{C}$ ) 和  $60^\circ\text{C}$  对  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  进行静态吸附,考查温度对其交换吸附量的影响。表 2 列出的结果表明温度对  $\text{Fe}^{3+}$  的交换吸附影响最大,无论是  $\text{H}^+$  型纤维还是  $\text{NH}_4^+$  型纤维,提高温度都有利于吸附量的增加。而且  $\text{H}^+$  型纤维增加的幅度更大,对  $\text{Mn}^{2+}$  只有  $\text{NH}_4^+$  型纤维在  $60^\circ\text{C}$  下吸附量略有增加,对  $\text{Zn}^{2+}$  则提高温度吸附量基本不变。

表 2 吸附温度对交换纤维吸附量的影响

纤维类型		$\text{H}^+$ 型		$\text{NH}_4^+$ 型	
离子	吸附量	$30^\circ\text{C}$	$60^\circ\text{C}$	$30^\circ\text{C}$	$60^\circ\text{C}$
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{mg/g}$	29.2	123.6	149.5	261.1
	$\text{m mol/g}$	0.523	2.12	2.68	4.68
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{mg/g}$	17.8	17.5	311.3	311.4
	$\text{m mol/g}$	0.27	0.27	4.76	4.76
$\text{Mn}^{2+}$	$\text{mg/g}$	10.0	7.6	245.4	261.5
	$\text{m mol/g}$	0.18	0.14	4.48	4.76

纤维接枝率 963%, DGA 4mol%,  $\text{pH}$  4~5

### 4) 浓度的影响

表 3 的结果表明,即使在极低的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中交换纤维仍能吸附  $\text{Cu}^{2+}$ ,但随着溶液浓度变稀,吸附率下降。

表 3 Na 型纤维在低浓度  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中的吸附

编号	溶液体积 (ml)	吸附前浓度 (ppm)	吸附后浓度 (ppm)	吸附率 %
1	500	43.6	1.78	95.9
2	2500	8.07	1.18	85.4

纤维重 0.2114g, 接枝率 611%, 吸附时间 8hr,  $20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 4.5$

### 5) 交换吸附选择性

将  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  五种离子(均为硫酸盐)溶液混合,用  $\text{Na}^+$  型纤维进行交换吸附,用 ICP 测定吸附前后各种离子浓度,并计算出吸附量。离子交换纤维对离子吸附选择性的大小反映了纤维与不同金属离子吸附亲和性的差别,可用  $[\text{吸附量 } A]/[\text{离子浓度 } M_0]$  的比值来衡量纤维对某种金属离子选择性的大小,比值越大表示纤维对这种金属离子的亲和力越强,尽管在单一离子的吸附中对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量不是最大的,但是在混合离子溶液中纤维对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量比单一离子吸附时吸附量最大的  $\text{Ni}^{2+}$  要超过一个数量级,这可能是由于羧基对  $\text{Cu}^{2+}$  的亲和力特别大的缘故。由此可见选择性是与化学亲和力有关。下面是不同温度下五种离子吸附选择性大小顺序。

$20^\circ\text{C}$   $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+}$

$50^\circ\text{C}$   $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$

表 4 Na<sup>+</sup>型纤维对混合金属离子的吸附

金属离子		Zn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	合计
初始浓度 C <sub>0</sub> (mM)		16.5	8.89	12.2	12.8	11.1	68.39
20 C	吸附量 A (m mol/g)	0.839	0.274	0.362	3.29	0.257	5.02
	A/C <sub>0</sub>	0.0508	0.0308	0.0297	0.258	0.0299	0.1299
55 C	吸附量 A (m mol/g)	1.55	0.399	0.706	2.56	0.321	5.48
	A/C <sub>0</sub>	0.0937	0.0381	0.0579	0.200	0.0287	0.1294

纤维接枝率 611%，交换时间 8hr。

由表 4 中结果还可看到随着吸附温度升高,总吸附量增大。但对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附量却下降了。

### 3. 交换纤维对金属离子交换吸附机理的探讨

用不同交换容量的 Na 型 PP-g-PAA-DGA 纤维对二价的 Cu<sup>2+</sup> 和三价的 La<sup>3+</sup> 进行交换吸附,测定每一种纤维分别对 Cu<sup>2+</sup> 和 La<sup>3+</sup> 的吸附量。以吸附量对交换容量作图得图 5,它们是两条斜率分别为 0.5 和 0.33 的直线。它表明了纤维上每两个可以利用的羧基吸附一个 Cu<sup>2+</sup>,每三个可以利用的羧基吸附一个 La<sup>3+</sup>。羧基与金属离子的作用符合电价规律,说明吸附作用是化学吸附过程。

## 结 论

PP-g-PAA-DGA 纤维的交换容量的大小依赖于其接枝率。但接枝率达到 800% 左右,交换容量不再随接枝率增加而升高。交换纤维只有转变成 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 型或 Na<sup>+</sup> 型后才对过渡金属离子有较大的吸附量(在 2.69—4.86 m mol/g)。吸附速度很快,吸附温度、溶液 pH 值对其吸附量和吸附速度都有影响。过渡金属离子与纤维作用的稳定性大小次序: Cu<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Co<sup>2+</sup> > Mn<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup>。纤维对 Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> 五种离子混合液的交换吸附表明它具有一定的选择性。并且这种选择性大小次序随吸附温度变化稍有改化。但是无论吸附温度高低, Cu<sup>2+</sup> 的吸附选择性都是最大的。这种交换纤维可用来吸附极低浓度的 Cu<sup>2+</sup>,即使浓度低达 0.07 ppm,吸附率也可达 85.4%。PP-g-PAA-DGA 纤维与金属离子的吸附是化学吸附,羧基与金属离子的作用符合电价规律。

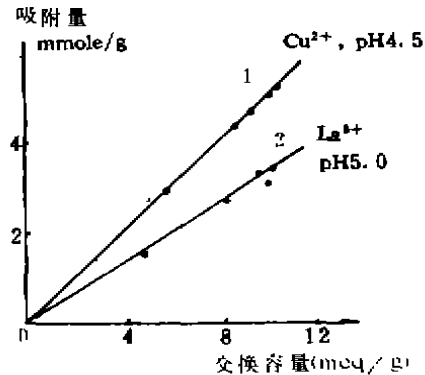


图 5 吸附量与交换容量的关系

Na 型-PP-g-PAA-DGA 纤维

1: Cu<sup>2+</sup>, pH 4.5; 2: La<sup>3+</sup>, pH 5.0

## 参 考 文 献

- [1] А. Н. Барач, Т. ф. Костина, М. п. Зверел. Хим. Волокна, 1989, 2, 7
- [2] 陆耘, 汤丽鸳, 曾汉民; 离子交换与吸附, 1987, 5, 12
- [3] 陆耘, 汤丽鸳, 曾汉民, 叶挺恩; 合成纤维工业, 1988, 6, 1
- [4] 陆耘, 汤丽鸳, 伍东阳, 曾汉民; 合成纤维工业, 1989, 1, 6

[5]杭州大学化学系分析教研室编 分析化学手册, 第二分册 (p616), 第三分册 (p410)

[6]陈永兆, 络合滴定, p208, 科学出版社, 1986年

[7]R. 柯宁 离子交换树脂, p51, 科学出版社, 1960年

[8]R. L. Gastafson, J. A. Lario, *J. Phys. Chem.* 1965, 69, 2849

INVESTIGATION ON THE EXCHANGE PROPERTIES OF WEAKLY ACIDIC CATION EXCHANGE FIBER OBTAINED BY GRAFTING POLYACRYLIC ACID CO POLYDGLYCOL ACRYLATE ONTO POLYPROPENE NON-WOVEN FABRIC PP-g-PAA-DGA I. Adsorption towards Transition Metal Ions

Lu Yun            Zhang Zhu            Zeng Hanmin

(Material Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou, 510275, China)

#### ABSTRACT

In this paper, the adsorption behaviours of the weakly acidic cation exchange fiber PP-g-PAA-DGA, which was synthesized by pre-irradiation induced graft copolymerization, towards transition metal ions have been systematically investigated. Relationship between the graft percentage of fiber and the exchange capacity, the effects of pH value, temperature, and concentration of solution on adsorption, as well as the adsorption selectivity and kinetics and mechanism of adsorption were also studied.

#### 《反应釜》一书即将出版

由南开大学化学系渠川谨同志编写的《反应釜》一书最近将由高等教育出版社出版。反应釜是染料、制药、试剂、食品及合成树脂等工业中普遍使用的反应设备。

在某些有机单元过程中我们也会发现,例如苯的氯化,甲苯硝化以及磺化、聚合等反应也大都发生在反应釜内进行。

因此,反应釜在精细化工生产中占有相当重要地位。研究和探讨反应釜结构、性能至为重要。

反应釜所以能在化工生产中获得普遍使用,还与自身特点有很大关系。与塔式及管式反应器相比反应釜具有如下特点:

- ①温度易于控制;
- ②反应釜可以间歇、半间歇或连续操作;
- ③可以灵活进行两相或多相反应;
- ④对于反应体积大或需要反应时间长的化学反应,使用反应釜最为相宜。

本书从反应釜结构,搅拌类型出发,针对不同化学反应举例说明如何完善反应釜操作和提高反应釜管理水平。同时为工程技术人员提供必要的基础数据,以备他们遇到有关问题时可以及时从本书中得到答案。同时它是工程技术人员的必读参考书及手册。

本书还从不同类型化学反应出发,研究和分析不同化学反应类型的数学模型,故可为设计工业反应釜的基础理论依据。

反应釜由于设备结构简单,为化工企业经常选用的设备。本书将为您提供如何根据反应物料的不同性质来确定搅拌器类型,搅拌器分离功率及最后确定反应釜全部尺寸。

凡欲预订本书的单位或个人可直接与作者或“离子交换与吸附”编辑部联系。

《反应釜》一书 12 万字左右,售价约 1.90 元。

(车荣睿)