

④

123-127

离子交换与吸附, 1992, 8(2), 123-127

ION EXCHANGE AND ADSORPTION

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性能的研究

## II. 对稀土金属离子的交换作用

陆 耘 张 柱 曾汉民

(中山大学材料科学研究所, 广州 510275)

TQ 425.231

## 摘 要

本文系统研究了以聚丙烯(PP)无纺布为基体的,通过电子束预辐照引发接枝共聚的方法制备的丙烯酸(AA)和一缩二乙二醇双丙烯酸酯(DGA)与PP的接枝共聚物PP-g-PAA-DGA阳离子交换纤维对八种稀土离子的交换行为。发现交换量大,交换速度快,温度,溶液的pH值对交换的影响很大。吸附了稀土离子的纤维可用少量的稀HCl解吸,达到浓缩稀的稀土溶液的目的。经廿次交换—解吸循环后纤维的交换容量基本不变。表明它具有良好的交换稳定性。

纤维状离子交换材料与颗粒状离子交换材料比,由于它具有高的比表面积,因而交换量大,交换和洗脱速度也快。同时它可以线,织物,无纺布、毡等多种形式使用,以满足不同工艺的要求。因此它作为新一代的离子交换材料从七十年代以来受到人们的重视<sup>[1]</sup>。我们曾制备了以聚乙烯醇(PVA)无纺布为基体的强酸型和弱酸型阳离子交换纤维,并且研究了它们对金属离子的交换行为<sup>[2-4]</sup>。本文系统地研究了以疏水的聚丙烯(PP)无纺布为基体的,通过电子束预辐照引发丙烯酸(AA)和一缩二乙二醇双丙烯酸酯(DGA)接枝共聚制备的弱酸型阳离子交换纤维PP-g-PAA-DGA与稀土金属离子的交换行为。

## 实 验 方 法

一)材料:PP-g-PAA-DGA弱酸型阳离子交换纤维是通过电子束预辐照引发接枝共聚反应制得。DGA在混合单体中的含量为8mol%。接枝产物经萃取除去均聚物。接枝率为611%。交换纤维上羧基含量为9.8mmol/g(Fiber)。

二)试剂:稀土氧化物La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>均为分析纯试剂,纯度在99.9%以上。其余所用酸、碱均为AR级。

三)交换速度的测定:将盛有已知浓度的稀土离子溶液的碘量瓶置于ZDI—水浴振荡器中振荡。将0.2gNa型离子交换纤维投入碘量瓶溶液中。记下开始投入的时间,每隔一段时间用移液管取出0.1ml(或0.05ml)溶液。用分光光度计法<sup>[5]</sup>测定溶液此时的浓度。按下式计算交换量

$$\text{交换量} = \frac{(M_0 - M) \cdot V}{W} \cdot W_0 \quad (\text{mg/g})$$

本文收到日期:1991年1月9日

$M_0, M$  分别为交换前后金属离子的摩尔浓度,  $V$  为溶液体积 ( $ml$ ),  $W$  为 PP-g-PAA-DGA 纤维的重量 ( $g$ ),  $W_m$  为某金属离子的原子量。

四) 混合稀土溶液的吸附穿透曲线和洗出曲线:  $1g$  交换纤维经剪碎, 用湿法装入一支  $25ml$  的酸式滴定管中, 排除其中的空气, 压实。用  $1mol/L$  氨水过柱, 使之变成  $NH_4$  型纤维。用去离子水洗至中性。然后用一定浓度的稀土离子矿  $NH_4Cl$  浸出液 (含十五种稀土离子,  $pH=5$ ) 以一定速度过柱。用虹吸计量管收集每一组份流出液。用分光光度计测定稀土离子总浓度。当流出液含有稀土离子时, 表示开始穿透。流出液与过柱液浓度相等时停止实验。此时已完全穿透。流出液浓度与原始液浓度的百分比称为穿透率。穿透率对流出液体积作图便是穿透曲线。

上述交换纤维柱经吸附稀土离子并完全穿透后, 用去离子水洗至中性。然后用一定浓度的  $HCl$  溶液以一定流速过柱, 洗脱出稀土离子。收集每一组份洗脱液, 并测定其浓度。以洗脱液稀土浓度对洗脱液体积作图, 得洗脱曲线。

3) 电镜观察交换纤维形态, 用 HITACHIS-450 型扫描电镜观察, 样品经喷金处理。

## 结果与讨论

### 一. PP-g-PAA-DGA 纤维与稀土离子的交换

#### 1. 交换量与交换速度

用 Na 型 PP-g-PAA-DGA 交换纤维分别与  $La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+}, Ho^{3+}, Tm^{3+}, Er^{3+}, Y^{3+}$  八种稀土离子进行离子交换。并测定它们的交换速率。表 1 列出了在  $30^\circ C$  时各种离子交换达到平衡时的饱和交换量。衡量交换速度的依据是达到一半饱和交换量所需要的时间, 即  $t_{1/2}$  ( $min$ )。由表 1 中结果可见交换纤维对这八种稀土离子的交换量均在  $3mmol/g$  以上。交换量大小的次序为  $Y^{3+} = Nd^{3+} > Tm^{3+} > La^{3+} > Eu^{3+} > Pr^{3+} = Er^{3+} > Ho^{3+}$ 。同时交换速度也非常快,  $t_{1/2}$  在  $1.39 \sim 4.00$  分钟范围内。其顺序为:  $Nd^{3+} > Ho^{3+} > La^{3+} = Eu^{3+} = Er^{3+} > Tm^{3+} > Pr^{3+} > Y^{3+}$

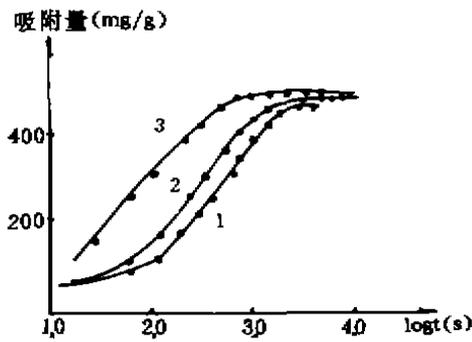
表 1 Na 型交换纤维对稀土离子的交换量和交换速度

| 稀土离子           | $La^{3+}$ | $Pr^{3+}$ | $Nd^{3+}$ | $Eu^{3+}$ | $Ho^{3+}$ | $Tm^{3+}$ | $Er^{3+}$ | $Y^{3+}$ |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| 饱和交换量<br>mg/g  | 480       | 465       | 540       | 510       | 500       | 600       | 545       | 335      |
| mmol/g         | 3.46      | 3.30      | 3.74      | 3.36      | 3.03      | 3.55      | 3.26      | 3.77     |
| $t_{1/2}, min$ | 2.10      | 3.56      | 1.39      | 2.10      | 1.87      | 2.96      | 2.10      | 4.00     |

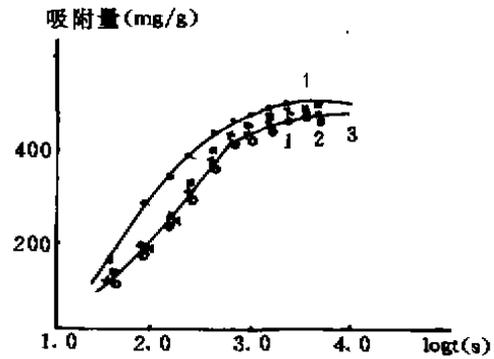
纤维接枝率 611%, 羧基含量  $9.8mmol/g$ , 温度  $30^\circ C$ ,  $pH=5$

#### 2. 温度的影响

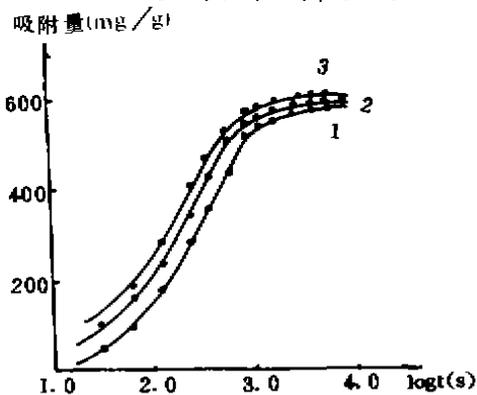
图 1, 2, 3 均为使用接枝率为 611% 的 Na 型交换纤维, 于  $pH=5.0$  的  $Pr^{3+}, Nd^{3+}, Y^{3+}$  溶液中于不同温度下 ( $20^\circ C, 30^\circ C, 40^\circ C$  或  $50^\circ C$ ) 分别测得其交换速率曲线。由结果可见温度上升交换纤维对  $Pr^{3+}$  的交换速率明显增大, 但饱和交换量基本不变。交换纤维对  $Tm^{3+}$  的交换速率也随温度上升略有增大。同时饱和交换量也有所增加。但对  $La^{3+}$  的交换速率在  $25 \sim 40^\circ C$  的温度范围内基本不变。只有当交换温度提高到  $50^\circ C$  时, 交换速率才明显增快。

图1  $\text{Pr}^{3+}$  交换速率曲线

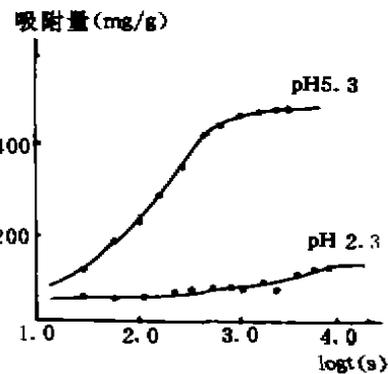
1: 25°C; 2: 30°C; 3: 40°C

图2  $\text{La}^{3+}$  交换速率曲线

1: 25°C; 2: 30°C; 3: 40°C; 4: 50°C

图3  $\text{Tm}^{3+}$  交换速率曲线

1: 25°C; 2: 30°C; 3: 40°C

图4 不同 pH 值时  $\text{La}^{3+}$  的交换速率曲线  
(30°C)

### 3. 溶液 pH 值的影响

图4是  $\text{La}^{3+}$  溶液 pH 值对交换速率和交换量的影响。pH 值增大交换速率和交换量都明显增大。这种现象在用本交换纤维与过渡金属离子  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  交换时均被发现。即随着溶液中 pH 值增大, 交换量上升。一般都在  $\text{pH}=4\sim 5$  之间有最大的交换量。交换量与 pH 值之间的关系反映了离子交换纤维与金属离子作用(吸附)的稳定程度。溶液的酸度愈高, 交换纤维对金属离子的吸附能力愈小。

### 4. 与颗粒状离子交换材料的比较

在相同的条件下对比了两种材料即 Na 型 D151 弱酸型离子交换树脂(曲线 1)和 Na 型 PP-g-PAA-DGA 纤维(曲线 2)的交换速率和交换量。由结果可见纤维状交换材料对  $\text{La}^{3+}$  的交换无论从饱和交换量或交换速率来看都优于颗粒状离子交换树脂。

### 二. 对混合稀土溶液的动态交换和脱附

图6为含有十五种离子的混合稀土溶液通过  $\text{NH}_4^+$  型 PP-g-PAA-DGA 交换纤维柱的穿透曲线。从图可见从开始穿透到穿透率达 60% 左右这一区间穿透速度比较迅速。尤其是用较高浓度的溶液过柱时更为明显。随着过柱液的起始浓度不同, 开始穿透时的交换量也不同, 低浓度(478 ppm)的交换量大(350 mg/g)。高浓度(1050 ppm)的交换量较小(300 mg/g)。可

能是由于高浓度溶液过柱时流速过快,纤维尚来不及充分交换之故。

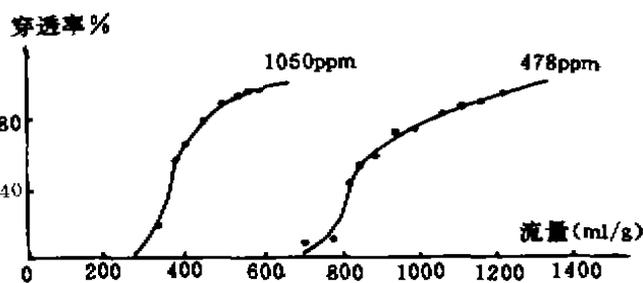
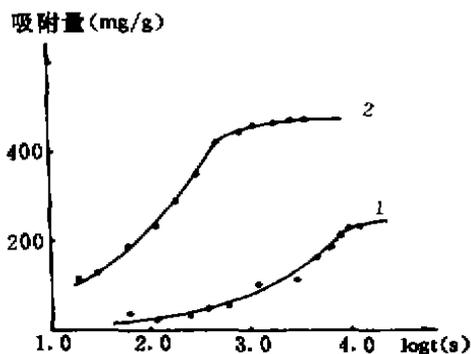


图5 比较两种材料对  $\text{La}^{3+}$  的交换速率曲线(30°C) 图6 PP-g-PAA-DGA 对混合稀土(pH5)的穿透曲线  
(1)弱酸性离子交换树脂(2)本交换纤维 (20°C)流出速度 3.8ml/min,接枝率 611%

图7是用不同浓度的HCl溶液对吸附了混合稀土离子的纤维进行脱附时洗出液的体积与其含有稀土离子浓度的关系,比较几条曲线可以看出,用HCl稀溶液可将吸附在交换纤维上的稀土离子完全洗脱出来,达到交换纤维再生的目的。而且所用的HCl溶液的浓度愈高,消耗的溶液量愈少。因此可以用较高浓度的HCl液洗出吸附在纤维上的稀土离子,以达到浓缩的目的。

### 三. 交换纤维的稳定性

作为离子交换材料不仅要求其交换容量高,再生容易。而且还要求其交换稳定性好,使用寿命长。离子交换和再生的过程使聚合物骨架经受多次收缩和扩张的循环。此时高聚物主链可能受张力而断裂。作为交换基团的功能基也可能脱落,致使其交换容量降低。评价材料交换稳定性的尺度是考察其经过若干次交换—脱附循环后材料的交换性能(交换量),重量的变化以及交换基团的数目与纤维形态的变化。

曾分别用NaOH,  $\text{Cu}^{2+}$ , 和  $\text{La}^{3+}$  三种溶液与PP-g-PAA-DGA交换纤维进行动态交换(过柱),经廿次交换—脱附循环后,纤维的交换容量都保持不变。纤维的重量也基本保持恒定。用扫描电镜观察比较20次交换—脱附前后纤维的形态,发现有少量纤维出现裂纹,但对其交换性能影响不大。由此可见,PP-g-PAA-DGA交换纤维的稳定性是好的。作为优质的离子交换材料具有一定的应用价值。

PP-g-PAA-DGA交换纤维对稀土金属离子有比较大的交换量(在3.0~3.77mmol/g)。其交换量大小的次序为: $\text{Y}^{3+} = \text{Nd}^{3+} > \text{Tm}^{3+} > \text{La}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Pr}^{3+} = \text{Er}^{3+} > \text{Ho}^{3+}$ 。同时其交换速度也很快。 $T_{1/2}$ 在1.39—4.0min之间。其交换速度快慢的顺序为: $\text{Nd}^{3+} > \text{Ho}^{3+} > \text{La}^{3+} = \text{Eu}^{3+} = \text{Er}^{3+} > \text{Tm}^{3+} > \text{Pr}^{3+} > \text{Y}^{3+}$ 。温度和溶液pH值对交换速度和交换量都有影响。吸附了稀土离子的纤维可以用HCl溶液稀土离子全部洗脱出来而达到纤维再生的目的。而且HCl液的浓度愈高,完全洗脱所用的HCl液愈少。因而可以用这种方法达到浓缩稀土稀溶液的目的。PP-g-PAA-DGA交换纤维较之具有同样功能基的离子交换树脂有交换速度快和交换量大的优点。并且它有良好的交换稳定性,经交换—脱附廿次循环后,其交换能力、重量,交换基团等都是没有明显的变化。

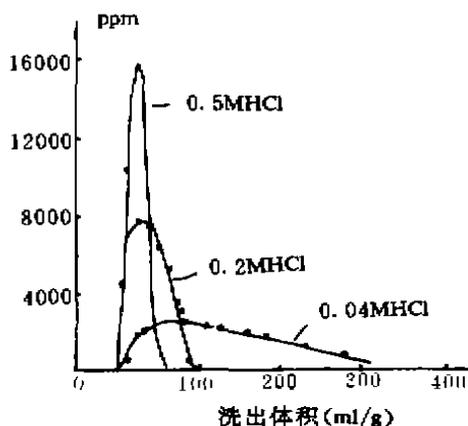


图7 混合稀土的洗出曲线(20) C 流速 6.4ml/min

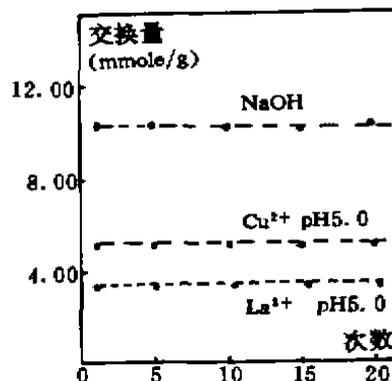


图8 纤维离子交换稳定性试验

## 参考文献

- [1] М. П. Зверев Хим. Волокна, No3 Стр. 1989.32.32  
 [2] 陆耘 汤丽鹭 曾汉民, 离子交换与吸附, 1987, 5.12  
 [3] 陆耘 汤丽鹭 曾汉民 叶挺恩, 合成纤维工业, 1988, 6.1  
 [4] 陆耘 汤丽鹭 伍东扬 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)第二分册(P410)

## STUDY THE SORPTION BEHAVIOUR OF WEAK ACIDIC CATION — EXCHANGE FIBER POLYACRYLIC ACID AND DIGLYCOLIC CARYLATE GRAFTING INTO POLYPROPENE FIBER

### II. Sorption behaviour towards rare earth metal ions

Lu Yun      Zhang Zhu      Zeng Hanmin

(Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou, 510275)

#### ABSTRACT

The sorption behaviour of weak acidic cation — exchange fiber containing carboxy group PP — g — PAA — DGA, which has been obtained by the preirradiated induce graft copolymerization of acrylic acid (AA) and diglycolic carylate (DGA) into polypropene (PP) non — woven fabrics, towards rare earth metal ions has been investigated in this paper. The results indicated that the sorption amount is suitably large and the sorption rate is very fast. Temperature, ( ) specially the pH value of the solution significantly influences them. Fiber, which has absorbed rare earth metal ions, can be desorbed by using dilute acid HCl. This result demonstrated the possibility of concentration of dilute rare earth metal ions solution using this material. After 20 times sorption — desorption cycles the cation — exchange fiber still possessed the same exchange capacity as original. It demonstrates that the ion exchange stability of this fiber is very good.