

聚丙烯腈腈螯合纤维的辐射合成及其 对 Pb(II) 离子的吸附性能

陈来 陈捷 王亚华 刘引峰 李建军 张家宝

(上海大学材料科学与工程学院 上海 201800)

摘要 采用预辐照接枝法,在空气或氮气气氛下利用电子束对聚丙烯纤维进行辐照。然后,将样品置于4种不同溶剂(水、甲醇、正丁醇、10%甲醇水溶液)的丙烯腈溶液体系中进行接枝反应,并通过与盐酸羟胺溶液反应,引入胺基团,获得一种机械性能较好的偕胺腈螯合纤维(PPAO)。最后浸于硝酸铅标准溶液中,测定其对铅的吸附量。结果表明,接枝率与预辐照气氛、反应温度、反应液体积、单体浓度都有密切关系。聚丙烯纤维在水溶液和10%甲醇水溶液中接枝率较高。当纤维在空气中预辐照,丙烯腈单体浓度为30%,温度为70℃时,聚丙烯纤维的接枝率最高;对Pb(II)的吸附容量为0.362mg/g(纤维)。

关键词 预辐照接枝, 胺腈螯合纤维, 聚丙烯纤维, 铅离子 Pb(II) 吸附

中图分类号 O632.13, O631.3⁺4

近年来,螯合纤维的研究很受重视,国内外都有报道^[1-3]。螯合纤维是一类多配位型聚合物,是含有特殊功能基团的离子吸附纤维。它在工业废水处理以及离子分析、分离等方面有着广泛的应用。螯合纤维利用纤维上的特殊基团吸附金属离子,具有吸附速度快、吸附容量高、选择性好、易洗脱、容易再生等优点。本工作采用预辐照法将聚丙烯接枝于丙烯腈,接枝产物与羟胺溶液反应得到PPAO螯合纤维。研究了接枝率的影响因素,测定了PPAO对铅的吸附性能。

1 实验材料和方法

1.1 材料

接枝基质为聚丙烯纤维无纺布(30g/m²,市售)。将聚丙烯毡样品切成1×2cm的小片,浸入丙酮与乙醇体积比为1:1的溶液体系中,然后放入超声波清洗器中洗涤30min,再用丙酮与乙醇的混合液冲洗干净,并烘干、称重。

实验所用试剂(丙烯腈、甲醇、盐酸羟胺、硝酸铅和其它试剂)均为分析纯,使用前未经任何纯化处理。

1.2 辐照

将样品称重后放入聚乙烯薄膜袋中,分成两组。一组反复充氮以赶走空气,然后封口,样品在氮气气氛中辐照;另一组则不封口,样品在空气气氛中辐照。采用300keV 1mA电子束辐照,剂量为40kGy。

1.3 接枝反应

在自制的玻璃反应器中倒入一定量的丙烯腈溶液,鼓氮气10min,加入样品后再鼓氮气10min,关上活塞后迅速将反应器置于恒温水浴中进行接枝反应。一定时间后把样品取出并放入索氏提取器中,用DMF作溶剂加热回流4h除去均聚物,然后取出干燥,恒重后计算接枝率G。

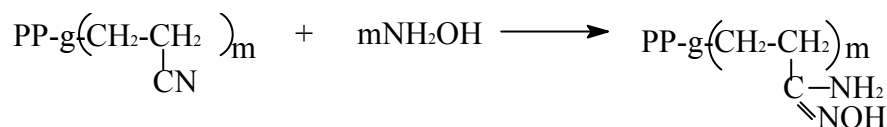
$$G = [(W_g - W_0) / W_0] \times 100$$

式中, W₀ 和 W_g 分别为接枝前后聚丙烯毡样品的重量。

1.4 胺腈化反应

接枝纤维与羟胺溶液(浓度为0.72 mol·L⁻¹)在80℃反应2h。反应结束后,取出纤维,水洗后烘干,得到PPAO纤维。

胺腈化反应示意图如下:



上海市教委基金(QN98A50)资助

第一作者:陈来,男,1964年9月出生,1997年在上海应用物理研究所获放射化学博士学位,现为上海大学材料科学与工程学院教师,从事功能材料研究

收稿日期:初稿2003-03-11,修回2003-04-14

1.5 PPAO 纤维对 Pb(II) 的吸附

采用双硫胺比色法测定 Pb(II) 的浓度^[4]。

分别测定静态和动态下 PPAO 对 Pb(II) 的吸附速度。

1.5.1 饱和吸附容量的测定 称取一定量纤维置于带塞的锥形瓶中, 加入硝酸铅标准溶液, 室温下静置 24h, 测定吸附前后溶液中 Pb(II) 离子浓度, 饱和吸附容量按下式计算

$$Q = (C_0 - C) V / W$$

式中, Q 为饱和吸附容量, C_0 和 C 分别为溶液中金属离子的初始浓度和吸附后的浓度, V 为溶液体积, W 为干纤维重。

1.5.2 在静态和动态下吸附速度的测定 静态: 将一定量纤维浸入 50mL 铅标准溶液 ($1\mu\text{g Pb/mL}$), 静置不动, 每隔一段时间, 测定溶液中的 Pb(II) 浓度。动态: 通过电磁搅拌使溶液不停转动, 其余与静态相同。

2 结果和讨论

2.1 不同辐照气氛以及不同溶剂对接枝率的影响

2.1.1 配制 1—4[#] 溶液 1[#]: 16mL 水+4mL AN; 2[#]: 16mL 甲醇+4mL AN; 3[#]: 16mL 正丁醇+4mL AN; 4[#]: 14.4mL 水+1.6mL 甲醇+4mL AN。

2.1.2 在 3 种不同的反应条件下, 利用 1—4[#] 溶液进行接枝 第 I 种反应条件 样品在氮气氛下辐照, 室温 25℃下接枝反应 15h。第 II 种反应条件: 样品在空气中辐照, 室温 25℃下接枝反应 15h。第 III 种反应条件: 样品在空气中辐照, 70℃恒温水浴中接枝反应 8h。第 IV 种反应条件: 样品在氮气中辐照, 70℃恒温水浴中接枝反应 8h。

测量样品的接枝率结果见表 1。

Table 1 The influence of irradiation atmosphere and solvents on degree of grafting

$G / \%$	Reaction conditions*			
	I	II	III	IV
1 [#] Solution	58.2	21.4	112.8	< 1
2 [#] Solution	18.1	1.4	24.5	< 1
3 [#] Solution	17.2	5.6	35.3	< 1
4 [#] Solution	14.2	8.6	173.4	< 1

I, irradiated in N_2 , grafted at 25℃ for 15h

II, irradiated in air, grafted at 25℃ for 15h

III, irradiated in air, grafted at 70℃ for 8h

IV, irradiated in N_2 , grafted at 70℃ for 8h

条件 I 下的接枝率优于条件 II 的接枝率。因为在 25℃时, 主要是陷落自由基引发接枝反应。而条件 II 是在空气下辐照, 样品中一部分自由基会与氧发生反应, 生成过氧化物, 过氧化物在 25℃下是稳定的, 从而陷落自由基的量少于条件 I 的情况, 导致接枝率少于条件 I。条件 IV 下接枝率最低, 因为样品中的陷落自由基在 70℃下迅速衰变, 失去活性。

从表 1 中可以比较得出, 在第 III 种反应条件下样品的接枝率较高。1[#] 和 4[#] 溶液中接枝效果好。因为条件 III 下样品中的过氧化物在 70℃能分解产生自由基, 引发接枝反应。

甲醇是自由基清除剂, 可以阻止自由基链增长反应。溶液中甲醇浓度过高会降低接枝率, 如 2[#]、3[#] 溶液所示。但是, 少量的甲醇能够减少 AN 均聚反应, 从而有利于接枝反应, 如 4[#] 溶液所示。

基于此, 实验条件应选在空气中辐照, 采用水或 10% 甲醇水溶液作溶剂, 在 70℃下进行接枝反应。

2.2 不同反应液体体积对接枝率的影响

配制浓度为 20% (V/V) 丙烯腈溶液, 溶液中加入浓度为 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L FeSO}_4$ 。往反应器中加入不同体积的溶液, 放入样品进行反应, 测量接枝率 G 。测量数据见表 2。

Table 2 Effect of different reagent volume on grafting degree

	W_0	V / mL	$G / \%$	$V / W_0 (\times 10^2)$
1	0.0316	5	146.8	1.58
2	0.0218	10	147.0	3.56
3	0.0263	15	149.4	5.70
4	0.0275	20	150.0	7.27
5	0.0265	25	117.9	9.43
6	0.0301	30	79.4	9.97
7	0.0285	35	54.4	12.3

W_0 为接枝前聚丙烯纤维样品的重量。

在 $V/W=7.2710$ 之前, 即溶液体积达到 20mL 之前时, 接枝率变化不大; 当体积超过 20mL 后, 接枝率随体积增大而明显下降。

这一实验现象可以用如下理论解释: 聚丙烯纤

维(无纺布)在40kGy电子束的照射下,产生大量陷落自由基和过氧化物,在70℃条件下,由于陷落自由基很快失活,主要是过氧化物引发接枝反应^[1]。在本接枝条件下,丙烯腈单体是过量的,接枝率主要受过氧化物分解速度的影响。 FeSO_4 的作用是防止丙烯腈的自聚反应,但 FeSO_4 也可阻止接枝反应进行。当溶液体积超过20mL, FeSO_4 的总量较多时,其阻止接枝反应的情况就明显了。

2.3 不同反应单体浓度对接枝率的影响

配制不同浓度的AN水溶液,取20mL加入反应器中,放入样品进行反应,测量结果见图1。

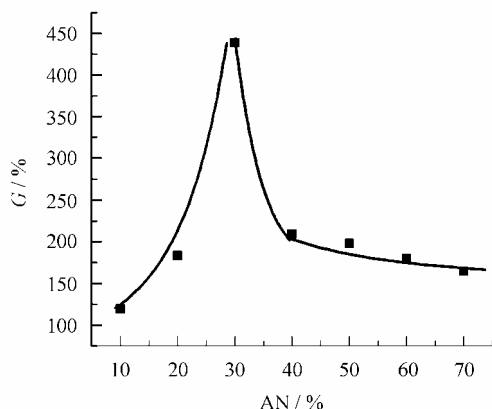


Fig.1 Relations of grafting ratio with monomer concentration

从图1可看出:预辐射聚丙烯纤维样品在丙烯腈水溶液体系中具有明显的 Trommsdorff 效应^[1]。并不是单体浓度越高,接枝率就越高。当丙烯腈浓度体积达到30%之前,接枝率与AN的体积浓度成正比;但当AN体积浓度达到30%之后,接枝率与AN的体积浓度成反比,且迅速下降。因此,本实验的单体浓度应选择为30%。

2.4 合成 PPAO 纤维

一定量聚丙烯纤维经辐照,接枝AN,得到丙烯腈接枝聚丙烯纤维PPAN,接枝率为79%。最后进行胺化反应,得到PPAO。从PPAN→PPAO,反应物增重率为28%。计算表明,PPAN上的AN基团100%转化为AO基团。

2.5 对 Pb(II) 的吸附

PPAO对Pb(II)的吸附容量达0.362mg Pb(II)/g(fibre)。静态和动态时,PPAO对Pb(II)的吸附速度见图2。

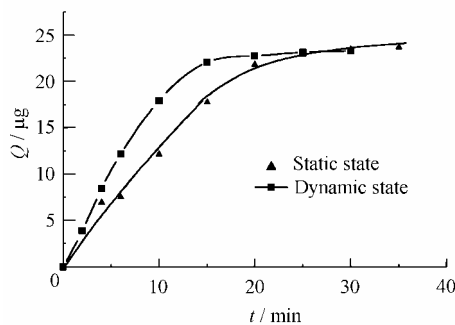


Fig.2 Relations of adsorption weight with time

静态时,约20min纤维毡的吸附已趋于饱和;动态时,约15min纤维毡的吸附趋于饱和。即:动态时纤维毡达吸附饱和和所需时间短于静态时,但两者相差不大。

3 结论

(1) 聚丙烯纤维毡接枝丙烯腈的接枝率与预辐照的气氛、单体浓度、溶剂有关。接枝率较高的反应条件是:PP纤维在空气中预辐照,采用水或10%甲醇水溶液作溶剂,AN体积浓度为30%,接枝反应温度为70℃。

(2) PPAO纤维能吸附Pb(II)离子。吸附速度不快。

参考文献

- 1 陈捷, 卢永畅. 核技术, 1998, 21(8): 498-502
CHEN JIE, LU Yongchang. Nucl Tech, 1998, 21(8): 498-502
- 2 姚占海, 饶蕾, 徐俊. 辐射研究与辐射工艺学报, 1997, 15(2): 65-70
YAO Zhanhai, RAO Lei, XU Jun. J Radiat Res Radiat Process, 1997, 15(2): 65-70
- 3 Rekso G T, Ichsan E A. Radiation graft copolymer of acrylamide onto polypropylene fibres for metal uptake. International symposium on radiation technology for conservation of the environment. Zakopane, Poland, Sept. 1997
- 4 水质分析大全编写组. 水质分析大全, 重庆: 科学技术文献出版社重庆分社, 1989. 280
Water quality analysis encyclopedia compiling group. Water Quality Analysis, Chongqing: Science and Technology literature Press, Chongqing Branch, 1989. 280

Radiation synthesis of polypropylene amidoxime chelate fibre and its adsorption properties for Pb(II) ions

CHEN Lai CHEN Jie WANG Yahua LIU Yinfeng LI Jianjun ZHANG Jiabao

(School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800)

ABSTRACT Polypropylene amidoxime (PPAO) chelate fibre is synthesized by pre-irradiation graft polymerization and amidoximation. Influences of irradiation atmosphere, type of solvent, solution volume and monomer concentration on degree of grafting were studied. Experimental results show that higher degree of grafting could be achieved by irradiating the PPAO fibres in air at 70°C and grafting the samples in a monomer solution of 30% acrylonitrile in concentration solved in water or 10% methanol aqueous solution. Adsorption of Pb(II) by the grafted PPAO was tested, and Pb(II) adsorption capacity of 0.362 mg per gram of the fibre (dry weight) could be obtained.

KEYWORDS Preirradiation grafting, Amidoxime chelate fibre, Polypropylene fiber, Pb(II) ion adsorption

CLC O632.13, O631.3⁺4