

预辐射聚丙烯纤维接枝 N-异丙基丙烯酰胺 及其对 Fe(II)离子的吸附

王涛¹ 陈捷¹ 贺思敏² 杨黎明¹ 李志军¹ 王胜¹ 徐娇¹

¹(上海大学环境与化学工程学院化学工程系 上海 201800)

²(天祥技术服务有限公司 上海 200233)

摘要 采用预辐射接枝法,将 N-异丙基丙烯酰胺(N-Isopropylacryamide, NIPAAm)接枝于聚丙烯纤维。研究了不同条件下接枝纤维对亚铁离子的吸附和解吸附情况。结果表明,在较低温度(5)及 pH≈0 条件下,接枝纤维对金属离子(Fe²⁺)具有良好的吸附性能;而在较高温度(50)下 pH≈3 时,被吸附的 Fe²⁺几乎能被较完全解脱下来。

关键词 辐射接枝,聚丙烯纤维, N-异丙基丙烯酰胺, 吸附, 解吸附

中图分类号 TQ325

辐射接枝法是高分子材料改性的一种重要方法,同化学接枝相比具有技术先进、单体利用率高、节能、无污染等特点。辐射接枝法一般分为:预辐射接枝(包括过氧化辐射技术)和共辐射接枝。预辐射接枝的最大特点是在辐射场外接枝,利于控制和减少均聚物的生成,氧气条件下辐射产生的高分子过氧化物比较稳定可在室温下存放较长时间,便于运输。辐射接枝主要改变纤维的亲水性、染色性、吸湿性,阻燃性等性质。文献[1]利用辐射接枝将官能团引入到纤维材料上,制得具有离子交换性的纤维材料,该材料与粒状吸附剂相比有许多优点:(1)比表面积大,吸附速度快;(2)在介质浓度较低的情况下,仍有较好的吸附性能;(3)交换过程易于控制。因此,离子交换纤维在金属离子吸附^[2,3],水质及空气净化^[4-6],有色金属、贵金属的提炼及核工业污染处理等方面有着广泛的应用前景^[7,8]。

N-异丙基丙烯酰胺(N-Isopropylacryamide NIPAAm)的聚合物是一种典型的温度敏感性聚合物,具有低临界溶解温度(Lower critical solution temperature, LCST),其特点是在 32 附近有一相变温度,即由低温下的亲水状态变为高温下的疏水状态,这一特点引起了众多科学家的兴趣。近年来,它在生物医学、组织工程、化学反应控制及环境保护等方面的应用研究已取得了较大进展。本工作在利用 PNIPAAm 的温敏特性,通过预辐射法将

NIPAAm 接枝于聚丙烯(Polypropylene, PP)纤维表面,使之对某些金属离子具有吸附作用,同时利用温度变化达到对金属离子的解吸附并浓缩的效果。主要研究接枝 NIPAAm 的 PP 纤维对铁离子的吸附与解吸附功能,以探索去除电镀液中铁离子,提高电镀质量的可能性;同时为今后对含重金属离子废水的处理寻求新的方法。

1 实验材料和方法

1.1 试剂与仪器

PP 毡状纤维,规格 140 g/m²,韩国原子力研究所卢永畅博士赠送;(NIPAAm, CP 级),日本近畿大学嘉悦助教赠送,使用前重结晶法纯化处理;硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O, AR 级),上海第二钢铁厂;其他药品均为国产,分析纯,使用前未经任何纯化处理。

⁶⁰Co γ 辐射源(1.11×10¹⁶Bq,上海核新辐照厂);722 型光栅分光光度计(上海精密科学仪器有限公司);CS501 型超级恒温器(重庆试验设备厂);Agilen 8453 紫外-可见分光光度计及各种常规化学实验仪器,特制接枝管(自制)。

1.2 实验方法

1.2.1 辐照 将 PP 纤维置于辐照架,在空气中,

国家自然科学基金(29774015)资助

第一作者:王涛,男,1980年11月出生,2003年毕业于山东轻工业学院,现为上海大学应用化学专业在读硕士研究生
通讯联系人:陈捷

收稿日期:初稿 2005-05-30,修回 2005-09-29

传动状态下辐照, 剂量为 25 kGy, 累计辐照时间为 48 h。辐照后的 PP 纤维放入冰箱, 在 -20 ℃ 下保存备用。

1.2.2 接枝反应 接枝反应在自制的带活塞的耐热玻璃接枝管中进行。依次向反应器中加入蒸馏水, 阻聚剂硫酸亚铁 (FeSO_4) ($2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), 接枝单体 NIPAAm, 均匀混合, 然后把已知重量预辐照的 PP 纤维浸入反应液中, 通氮气 10 min, 赶净反应容器中的空气后迅速关闭活塞, 防止空气重新进入容器, 然后放入 70 ℃ 水浴加热反应 3 h。取出样品, 用蒸馏水浸泡反复清洗去除均聚物及未反应的单体 (由于 NIPAAm 在高温 ($> \text{LCST } 32$ ℃) 下是不亲水的物质, 所以用索氏提取器不能将均聚物洗净。因为 NIPAAm 在紫外 220—260 nm 下有吸收, 所以用 Agilent 8453 紫外-可见分光光度计全程扫描监测洗涤过程, 当清洗样品的水与去离子水的紫外-可见吸收曲线基本重复时, 认为样品已清洗干净), 60 ℃ 下真空干燥, 恒重后, 按以下公式计算接枝率:

$$G = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100\%$$

式中, G 为接枝率 (%), W_0 和 W_g 分别代表接枝前和接枝后聚丙烯纤维的重量 (g)。

1.2.3 接枝纤维对金属离子吸附与解吸附的测定 将一定质量接枝纤维置于一定体积已知浓度的 Fe^{2+} 水溶液中, 待吸附一定时间后, 将纤维从溶液中取出, 用 722 型光栅分光光度计, 按照邻二氮菲吸光度法测定溶液中 Fe^{2+} 的浓度, 吸附容量按以下公式计算:

$$Q = \frac{(C_i - C_f)V}{m}$$

式中, Q (mg/g) 为纤维吸附容量; C_i 、 C_f (mg L^{-1}) 分别为水溶液中 Fe^{2+} 的初始浓度和最终浓度; V (mL) 为 Fe^{2+} 溶液体积; m (g) 为纤维质量。

2 结果与讨论

2.1 纤维的预辐射接枝

2.1.1 单体浓度对接枝率的影响 图 1 为单体浓度对接枝率的影响。随着单体浓度的增加, 接枝率也相应的增大, 由于反应体系为非均相接枝共聚, 反应受扩散控制, 单体浓度增大有利于扩散。因此, 在一定浓度范围内接枝率随单体浓度增大而相应的提高。从吸附离子意义上来说, 接枝率大于 100% 已经相当高了, 而此时吸附率很小因此本实验所用的最大单体浓度为 5%。

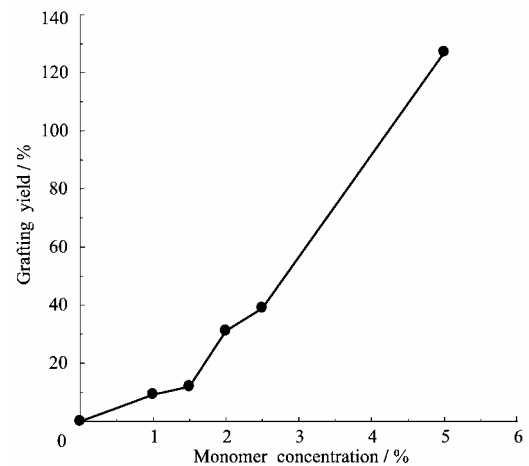


Fig.1 Effect of monomer concentration on grafting yield
Reaction temperature 70 ℃. Reaction time 3 h

2.1.2 反应时间对接枝率的影响 图 2 为接枝时间对接枝率的影响, 反应初期接枝率随时间增加而迅速增大, 3 h 后接枝率趋于平缓。这可能由于随着反应的进行, 活性自由基浓度相应减少, 接枝活性点减少, 于是接枝率几乎不再增加。这与大部分预辐射接枝反应相似, 反应开始时, 过氧化物或陷落自由基很快被活化与周围的单体反应, 随反应时间的增加, 一方面活性点慢慢耗尽; 另一方面材料表面区域单体随时间增加而减少可能也是导致接枝率的增加缓慢的原因。

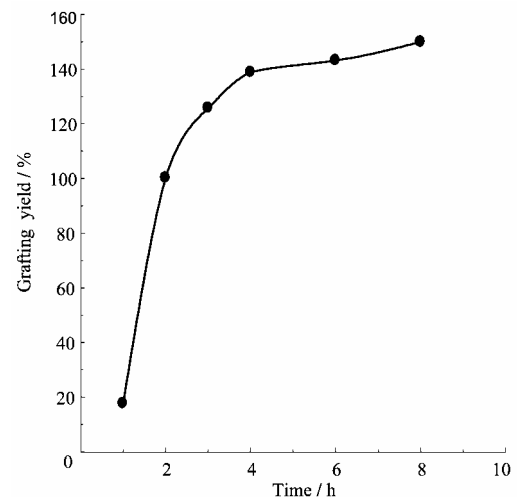


Fig.2 Effect of reaction time on grafting yield monomer concentration 5%. Reaction temperature 70 ℃

2.1.3 反应温度对接枝率的影响 图 3 为反应温度对接枝率的影响。从图 3 中可以看出, 在 50—80 ℃ 范围内接枝率随温度的升高而增大。60 ℃ 以上接枝率随温度的升高而增加, 可以解释为过氧化物经热分解生成含氧自由基引发的结果。60 ℃ 以下接枝率之所以随温度增加而增大, 翟茂林等^[9]认为: PNIPAAm 是一种温度敏感性聚合物, 当温度超过

它的 LCST 时，聚合链呈收缩状态，不利于链终止反应，而温度增加，单体向基材扩散速度增加，有利于接枝链的增长。

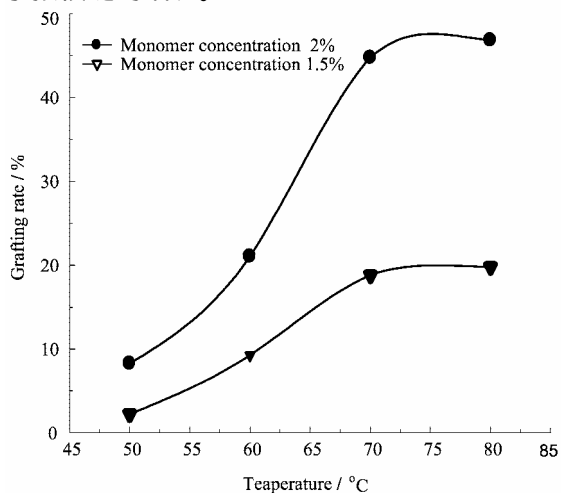


Fig.3 Effect of temperature on grafting yield
Reaction time 3 h

2.2 对 Fe²⁺的吸附研究

2.2.1 接枝率及 pH 对纤维吸附 Fe²⁺的影响 图 4 为不同接枝率的 PP 纤维在不同的 pH 条件下对 Fe²⁺离子的静态吸附性能比较。由图 4 可见，在 pH 为 0—4 时，当接枝率为 13% 时，对离子吸附容量较大，最大可达 4.5 mg/g 左右；接枝率为 5%、51% 和 154% 时纤维对金属离子的去除率大大低于 13% 的接枝纤维。结果表明，接枝率过高或过低都不利于离子的吸附。接枝率过低，官能团过少，不利于吸附；接枝率过高，接枝聚合物相互缠绕，裸露在外的、有吸附能力的官能团较少，同时接枝纤维变粗，比表面积减少，也不利于吸附。另外接枝纤维的吸附效能力随 pH 值的增加而降低。

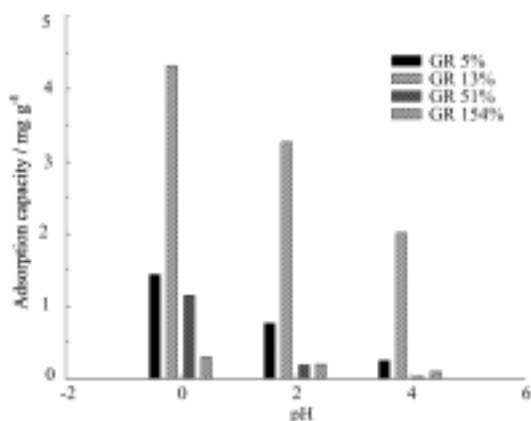


Fig.4 Effect of pH on the adsorbability of NIPAAm grafted PP fabric with different grafting yield temperature (25 °C). Adsorption time 5 h, Fabric 1g concentration Fe²⁺ 114 mg/L, Solution volume 500 mL

2.2.2 温度对 Fe²⁺吸附的影响 图 5 为不同环境温度对 Fe²⁺吸附性能的影响。本实验测定了接枝率为 13% 的 PP-g-NIPAAm 纤维的吸附性能。结果在 5 的纤维对 Fe²⁺离子的吸附性较好；随着温度的上升吸附能力下降，在接近 NIPAAm 的 LCST 温度附近 (30 °C) 时纤维对 Fe²⁺离子的吸附性已经较差；到 50 °C 时纤维对 Fe²⁺离子几乎不吸附。

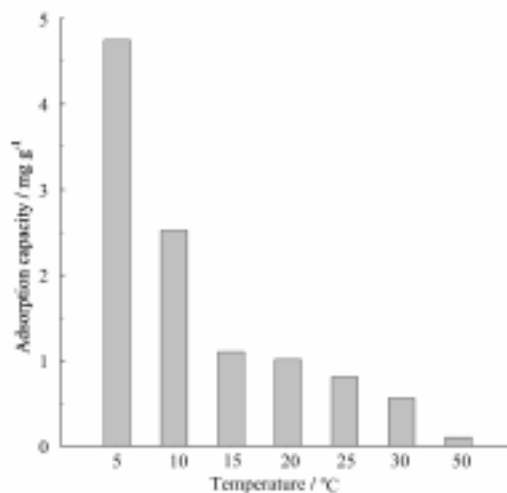


Fig.5 Effect of temperature on adsorption Fe²⁺ Fabric 1g, GR 13%. Adsorption time 5 h, pH=0

2.2.3 吸附速率 将 0.51 g 接枝率为 15% 的离子吸附纤维置于锥形瓶中，倒入 pH 为 0，Fe²⁺浓度为 25 mg/L 的溶液 100 mL，在恒温 5 °C 水浴中静态吸附，定时取样分析，结果如图 6 所示，图 6 中可见，接枝 NIPAAm 的纤维对 Fe²⁺的吸附很快达到平衡，仅 5 min 左右，吸附容量已达 4 mg/g 以上，30 min 后对 Fe²⁺的吸附基本达到平衡。可见，该纤维对 Fe²⁺具有较快的吸附速率。

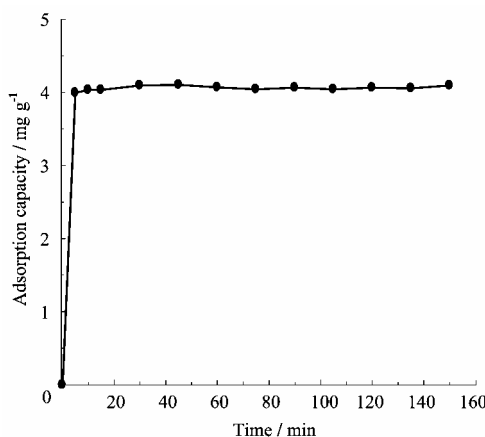


Fig.6 The effect of adsorption time on the amount of Fe²⁺
Fabric 0.51 g, GR15%, pH=0, Temperature 5 °C

2.3 Fe²⁺的解吸附

2.3.1 pH 值对纤维解吸附的影响 将吸附饱和的纤维, 浸入 20 mL 浓度为 25 mg/L 的 Fe²⁺ 溶液, 置于 50 °C 恒温水浴中, 24 h 后测定溶液中 Fe²⁺ 的浓度变化, 以此推测纤维的解吸附情况, 结果如图 7 所示。从图 7 中可以看到, 当 pH=3 时, 纤维的解吸附效果最好。

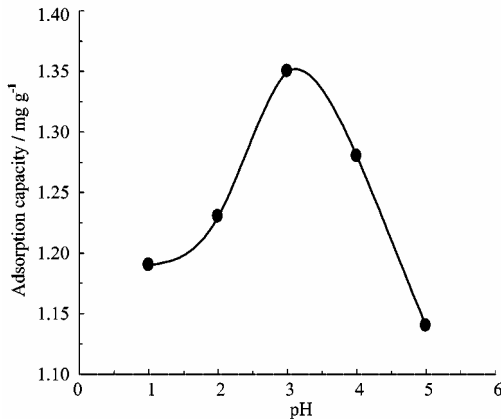


Fig.7 Effect of pH on desorption temperature 50 °C time 24 h

2.3.2 不同解吸附方式的比较 接枝率为 13% 的纤维在 500 mL, 114 mg/L 的 Fe²⁺ 溶液中低温 5 °C 吸附, 然后浸入在 50 mL, 620 mg/L 的 Fe²⁺ 溶液中, 在 50 °C 下解吸附。一段时间后, Fe²⁺ 溶液的浓度增至 711 mg/L, 通过溶液浓度的变化, 清楚地说明纤维原先吸附的 Fe²⁺ 几乎是 100% 解脱; 另外也说明采用 NIPAAm 接枝改性的 PP 纤维对某些金属离子可进行分离、浓缩。

本实验将温度解吸附法与通常的离子交换树脂再生法(酸碱洗涤)进行比较。

接枝纤维吸附饱和后的经过 4% 的盐酸、去离子水、4% 的氢氧化钠溶液, 交替浸泡冲洗, 反复三次, 每次解吸附的 Fe²⁺ 的量如图 8 中柱 3、4、5 所示。

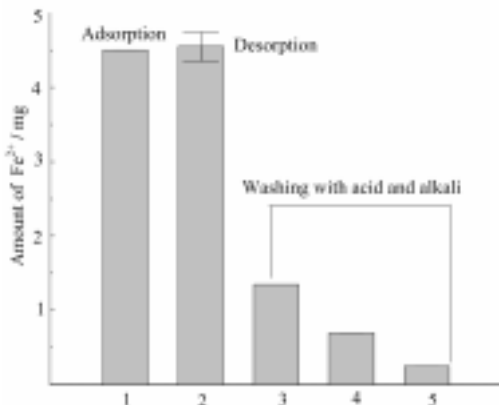


Fig.8 Comparison of desorption effect on different method

从图 8 中可以看出, 利用温度的变化来进行解吸附, 操作方便, 省略了酸、碱反复洗涤的步骤, 避免了二次污染。并且有节水, 解吸附效果好等优点。吸附后的纤维可以在较高浓度溶液中进行解吸附, 利用这一特点可达到浓缩和回收金属离子的目的。

3 结论

(1) 采用预辐射接枝法将 NIPAAm 接枝于聚丙烯纤维, 得到了一种随温度变化, 吸附、释放金属离子的纤维。

(2) 本实验利用 NIPAAm 的 LCST 特性, 通过调节温度来控制对 Fe(II) 离子的吸附与解吸附, 初步结果表明, 温度 5 °C, pH≈0 时, 接枝纤维对 Fe²⁺ 吸附效果较好。而在温度为 50 °C, pH≈3 时解吸附效果较佳。

(3) 当 NIPAAm 的接枝率为 15% 左右时, 纤维对 Fe(II) 离子有较好的吸附作用。

参考文献

- 1 陈德峻, 傅万飞, 施露明, 等. 华南理工大学学报(自然科学版), 1994, 22(6): 19-24
CHEN Dejun, FU Wanfei, SHI Luming, *et al.* J South China Univ Technol (Nat Sci). 1994, 22(6):19-24
- 2 Zhang B W, Fischer K, Bieniek D, *et al.* React Polym, 1994, 24(1): 49-58
- 3 Liu Ruixia, Guo Jinlong, Tang Hongxiao. J Colloid Interface Sci, 2002, 248(2): 268-274
- 4 刘瑞霞, 王亚雄, 汤鸿霄. 环境科学, 2002, 23(5): 88-91
LIU Ruixia, WANG Yaxiong, TANG Hongxiao. Environ Sci, 2002, 23(5): 88-91
- 5 Soldatov V S. Stud Environ Sci, 1984, 23(3): 353-364
- 6 Soldatov V S, Shunkevich A A, Sergeev G I. React Polym, 1988, 7(3): 159-172
- 7 李云, 王丽琼, 曾庆轩, 等. 北京理工大学学报, 2003, 23(2): 255-258
LI Yun, WANG Liqiong, ZENG Qingquan, *et al.* Trans Beijing Inst Technol. 2003, 23(2): 255-258
- 8 Chang Xijun, Li Yanfeng, Zhan Guangyao. Talanta, 1996, 43(3): 407-413
- 9 翟茂林, 李军, 刘建琴, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1998, 17(3): 140-144
ZHAI Maolin, LI Jun, LIU Jianqin, *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 1998, 17(3): 140-144

Grafting copolymerization of N-isopropylacryamide onto preirradiated polypropylene fabric and Fe(II) adsorption

WANG Tao¹ CHEN Jie¹ HE Simin² YANG Liming¹ LI Zhijun¹ WANG Sheng¹ XU Jiao¹

¹(Department of Chemical Engineering and Technology, School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800)

²(Tianxiang Technology Service Co. LTD, Shanghai 200233)

ABSTRACT An ion adsorbed fabric of PP-g-NIPAAm was prepared by grafting N-isopropylacryamide (NIPAAm) onto PP (polypropylene) fabric pre-irradiated by ⁶⁰Co γ -rays. The ion adsorbility were studied on the Fe²⁺ aqueous solution with different conditions, such as temperature, pH and ion concentration etc. The results indicated that the NIPAAm grafted PP fabric possess the ability of adsorbing the Fe²⁺ ions at lower pH (around pH 0) and lower temperature(5). The adsorbed Fe²⁺ ions were easily desorbed at higher temperature (50).

KEYWORDS Radiation grafting, Polypropylene(PP) fabric, NIPAAm, Adsorption, Desorption

CLC TQ325