

羧化聚丙烯复合离子交换树脂*

吴锦远 杨超雄

(中国科学院广州化学研究所)

摘 要

以丙烯酸-甲基丙烯酸混合单体在聚丙烯颗粒表面进行非均相接枝聚合,得带有聚羧酸表层的聚丙烯复合离子交换树脂。和常见的交联型离子交换树脂不同,聚羧酸支链未经化学或物理交联,它仅以末端和聚丙烯链节中的叔碳原子相连而锚着于颗粒表面;在水溶液中,不仅每一链节可以适度旋转,而且整个支链可以自由伸展。这一结构赋予羧化聚丙烯复合离子交换树脂以优异的和吸附性能。

选择合适的功能性单体使在惰性物质表面进行非均相接枝共聚,可得复合离子交换材料^[1-4]。

本文是以丙烯酸-甲基丙烯酸混合单体,在聚丙烯颗粒表面进行非均相接枝聚合,得带有聚羧酸支链的聚丙烯复合离子交换树脂(以下简称羧化聚丙烯树脂或CPP),并且研究了它的交换和吸附性能。实验结果表明,羧化聚丙烯树脂具有较大的交换容量,较高的交换-洗脱速度和较佳的再生效率,适用于二价金属离子的回收和富集。

实 验 部 分

原料

聚丙烯:北京石油化工总厂向阳化工厂产品,筛选20—40目颗粒备用;丙烯酸和甲基丙烯酸:化学纯,使用前减压蒸馏;过氧化苯甲酰:分析纯,在丙酮中重结晶;其它试剂均为分析纯或化学纯级,直接使用。

接枝聚合

按 Stamicarbon^[5] 提出的方法改进后进行聚合^[6]。

$$\text{表观接枝率(\%)} = \frac{\text{羧化聚丙烯重量(g)} - \text{聚丙烯重量(g)}}{\text{聚丙烯重量(g)}} \times 100\%$$

羧基含量测定

在装有回流冷凝管的250ml圆底烧瓶中,加入4% NaOH溶液50ml,丙酮50ml和聚丙烯接枝产物3g,在水浴中加热回流1h,过滤除去水溶性非接枝聚合物,滤渣移入过

* 曾在中国化学会1981年功能高分子学术会议上宣读;1981年10月8日收到。

量的 1N HCl 溶液中室温下浸渍 24h, 过滤, 洗涤至中性, 烘干。

准确称取试样 1.0g, 置于 250ml 磨口三角锥形瓶中, 加入 0.1N NaOH 标准溶液 (含 0.5% NaCl) 100ml, 密闭, 间歇摇荡。24h 后, 吸取浸渍清液 10ml, 以溴甲酚绿/甲基红为指示剂, 用 0.05N HCl 标准溶液滴定。

$$\text{交换容量 (meq/g-R)} = \frac{(V_1 - V_2) \times N}{W} \times 10$$

式中: $V_1 = 10.00\text{ml}$ 交换前的 NaOH 溶液消耗的 HCl 溶液毫升数; $V_2 = 10.00\text{ml}$ 交换后的 NaOH 溶液消耗的 HCl 溶液毫升数; $N = \text{HCl}$ 当量浓度; $W = \text{干试样重量 (g)}$ 。

考虑到羧化聚丙烯树脂未经交联, 支链上的羧基可以定量地与 NaOH 反应, 因此 $\text{H}^+ - \text{Na}^+$ 交换容量相当于树脂的羧基含量。

按同法测定 E. Merck IV 树脂的交换容量。

金属离子交换容量的测定

试样依次用 1N HNO_3 和 1N NaOH 溶液处理, 并以蒸馏水洗至中性, 烘干。准确称取试样 0.2g 置于 60ml 磨口试剂瓶内, 加入 0.1M 盐溶液 25.00ml, 密闭浸渍 24h, 间歇摇荡。取清液 10.00ml 按 Pribil^[7] 和 Welcher^[8] 提出的方法以 EDTA 进行络合滴定。

$$\text{离子交换容量 (meq/g-R)} = \frac{(V_1 - V_2) \times M \times A}{W} \times 2.5$$

式中: $V_1 = 10.00\text{ml}$ 交换前盐溶液消耗的 EDTA 溶液毫升数; $V_2 = 10.00\text{ml}$ 交换后盐溶液消耗的 EDTA 溶液毫升数; $M = \text{EDTA}$ 溶液克分子浓度; $A = \text{离子价态}$; $W = \text{干试样重量 (g)}$ 。

$$\text{交换效率 (\%)} = \frac{\text{离子交换容量 (meq/g-R)}}{\text{羧化聚丙烯树脂羧基含量 (meq/g-R)}} \times 100\%$$

离子交换速度的测定

按离子交换容量测定方法将盐溶液加入试样中, 在电磁搅拌下浸渍一定时间后, 吸取清液进行络合滴定。

交换与洗脱的动态测定

将经过酸-碱处理的羧化聚丙烯树脂 10.00g 用水浸渍溶胀, 倾入 $\phi 16 \times 640\text{mm}$ 的 100ml 碱性滴定管中, 俟树脂沉降后, 排出过量的水至刚好覆盖树脂为度。然后缓缓通入硫酸铜溶液使之流经柱体。每隔一定时间, 记录流出液的累积量和树脂色层扩散速度, 并检测流出液中 Cu^{++} 离子的出现时间 (穿过点), 计算穿过容量。继续操作至树脂完全变成深蓝绿色。用水淋洗除去柱中游离的 CuSO_4 溶液, 再以 1N HNO_3 作洗脱剂淋洗交换柱至蓝绿色完全褪去。按上述方法检测和记录 Cu^{++} 离子在洗脱液中消失的时间和洗脱液的累积量。

再生效率测定

将羧化聚丙烯树脂装入交换柱中, 用 CuSO_4 溶液淋洗至交换平衡, 然后以酸洗脱, 并进行碱处理使成 Na 型树脂。如此循环三次, 取出烘干, 按离子交换容量测定方法以 CuSO_4 和 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 溶液分别浸渍 24h, 测定再生后试样的交换容量, 计算再生效率。

$$\text{再生效率 (\%)} = \frac{\text{再生后试样交换容量 (meq/g-R)}}{\text{原试样交换容量 (meq/g-R)}} \times 100\%$$

结果与讨论

1. 视密度与溶胀率

聚丙烯的吸水率一般在 0.1% 以下,水分子只能在固体表面吸附而不能膨润渗透。以不饱和羧酸与聚丙烯在水溶液中进行非均相接枝聚合时,单体分子在固相表面和聚丙烯的叔碳原子通过自由基反应生成了带有聚羧酸支链的聚丙烯复合离子交换树脂,和常见的羧酸型阳离子交换树脂不同,羧化聚丙烯树脂表层的聚羧酸支链没有发生化学或物理交联,它仅仅是以链的末端和聚丙烯链节中某一叔碳原子通过共价键相联结而锚着于颗粒表面,因此可以在液相介质中自由伸展和运动,从而获得较大的接触表面并对水和其它极性分子或离子表现出较大的亲和力。

测定了聚丙烯和不同表观接枝率的羧化聚丙烯树脂的干、湿态视密度和溶胀率,结果列于表 1。

核的平均直径为 0.5mm 的 CPP-1 树脂,湿态时复盖层的厚度约为干态的 4 倍(图 1)。表明在水溶液中聚羧酸支链是以较大的自由度活动和伸展。

表 1 聚丙烯及羧化聚丙烯树脂的视密度的溶胀率

表观接枝率(%)		0 (PP)	16.0 (CPP-5)	35.6 (CPP-4)	43.6 (CPP-3)	54.0 (CPP-2)	61.6 (CPP-1)
羧基含量,测定值 (meq/g-R)		0	1.10	2.67	3.19	3.58	3.98
视密度 (g/ml)	干 态	0.42	0.46	0.51	0.52	0.53	0.53
	湿 态	—	0.37	0.30	0.29	0.28	0.26
溶胀率(%)		—	24	70	79	89	104

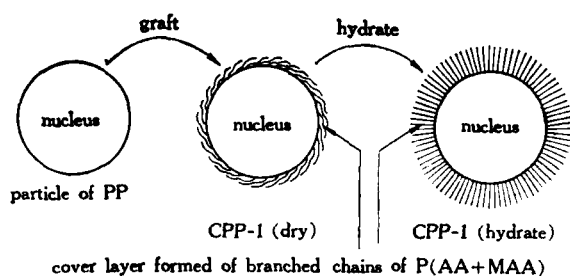


图 1 聚丙烯接枝及水化后颗粒尺寸变化示意图

2. 离子交换

选择了交联型和非交联型两组树脂作对比试验。前者是商品 E. Merck IV 羧酸型阳离子交换树脂(交换容量测定值是 10.4 meq/g-R),后者则是本实验室合成的羧化聚丙烯树脂 CPP-1 和 CPP-2(见表 1),分别测定了它们对 10 种金属离子的交换容量和交换效率,所得结果列于表 2。

两组树脂的羧基含量比平均为 2.8,而交换容量比约为 1.5。可见羧化聚丙烯树脂的

交换效率要比 E. Merck IV 树脂高出近 90%。

表 2 金属离子在树脂上的交换

项 目	树 脂	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺
交换容量 (meq/g-R)	CPP-1	3.58	3.46	2.60	3.24	3.18	4.90	3.80	3.05	3.24	3.56
	CPP-2	3.32	3.50	2.59	3.20	3.14	4.44	3.64	2.99	3.20	3.46
	E. Merck IV	4.64	4.80	4.44	4.48	4.54	8.75	5.16	5.17	4.58	4.96
交换效率(%)	CPP-1	89.9	86.9	65.3	81.4	79.9	123.1	95.5	76.6	81.4	89.5
	CPP-2	92.7	97.8	72.3	89.4	87.7	124.0	101.7	83.5	89.4	96.7
	E. Merck IV	44.6	46.2	42.7	43.1	43.7	84.1	49.6	49.7	44.0	47.7

羧酸型阳离子交换树脂的每一个单体单元均有可供交换的羧基。从交换能力考虑, 则交联型与非交联型树脂的交换容量应是等同的。但在交换反应到达平衡点之前, 交换速度是一个十分重要的因素。在离子交换过程中, 外来离子从树脂表面到内层的扩散速度是决定性步骤, 这取决于树脂的传质阻力。如所周知, 水合离子的体积是比较庞大的, 它们不易穿过交联型树脂的层层网络而进入其内, 因此要达到完全交换将是极其困难的。与此相反, 羧化聚丙烯树脂壳层上的聚羧酸支链的每一链节不仅可以适度旋转, 而且可以自由伸展, 在水溶液中形成松散的绒毛状物, 水合离子尽管体积较大, 但仍可畅通无阻地在其间自由穿越, 进行充分的交换, 这样就有可能以较高的速度达到交换平衡。另一方面, 聚羧酸支链在液相中运动时有较大的自由度, 不但容易集结一起和某些多价金属离子进行充分交换, 而且有可能发生螯合吸附(参看图 2)。如果羧化聚丙烯树脂同时具有羧酸型和螯合型树脂的功能, 可以理解, 它将获得较高的表观交换容量。

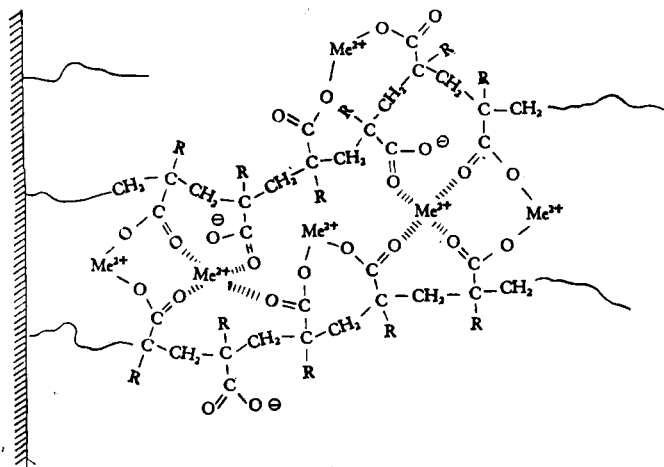


图 2 二价金属离子在 CPP 支链上进行交换和螯合吸附示意图

3. 交换速度

交换速度对离子交换树脂的实用价值有着十分重要的意义。由于各种因素的相互影

响, 离子交换树脂对不同金属离子的交换速度是有所差别的。为了确定动态交换时通入液的流速, 测定有关离子的交换速度是必要的。

CPP-1 树脂对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 离子的交换速度见图 3。实验结果表明, 试样在离子溶液中接触 20min 后的交换容量接近 24h 静态交换容量的 50%。

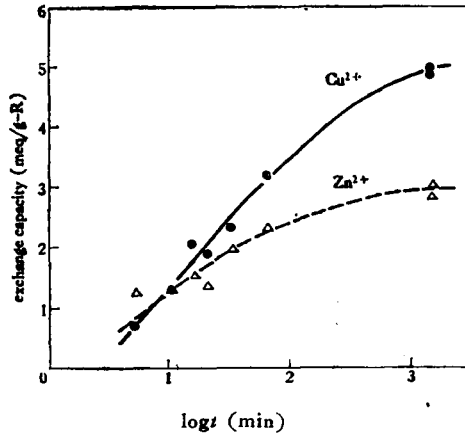


图 3 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 离子在 CPP-1 树脂上的交换速度

4. 交换、洗脱和再生

令 0.0758M CuSO_4 溶液以 3h^{-1} 的空间速度流经装有 CPP-1 树脂的交换柱。穿过容量是 $2.78\text{ meqCu}^{2+}/\text{g-R}$, 相当于 24h 时静态交换容量的 50%, 和上述交换速度的测定结果是一致的。

在交换过程中, Cu^{2+} 离子在树脂上形成鲜明的色柱, 它的整齐的切面以稳定的速度向前推进 (图 4)。当色层的前锋到达交换柱底部之前, 流出液中 Cu^{2+} 离子的漏泄无法检出。

树脂上吸附的阳离子极易被酸洗脱。用过量的 CuSO_4 溶液流过交换柱使达到交换平衡以后, 再用 1N HNO_3 溶液作洗脱剂、空间速度为 30h^{-1} 进行洗脱。洗脱液收集至 163ml 时, CPP-1 树脂的颜色基本褪去, 洗脱液中 Cu^{2+} 离子开始消失。从动态交换的结果可见, 交换和洗脱的效率是令人满意的。

试样经过 $\text{CuSO}_4\text{-HNO}_3\text{-NaOH}$ (交换-洗脱-再生) 循环处理三次后, 所得 Na 型树脂分别用 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 和 CuSO_4 溶液浸渍 24h 进行静态交换, 并与原试样进行对比 (参看表 2), 表明再生效率达到 95% 以上 (表 3)。

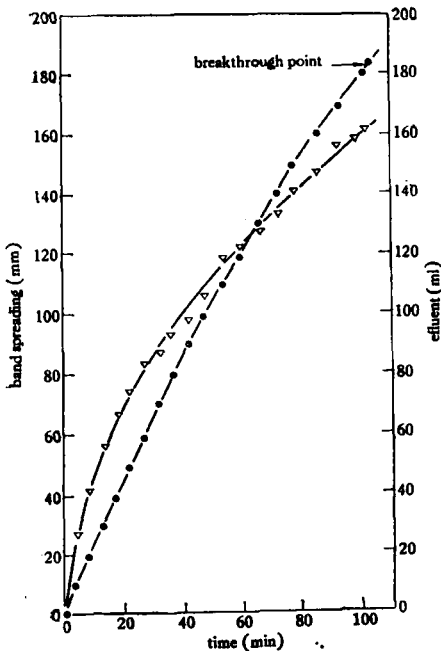


图 4 Cu^{2+} 离子在 CPP-1 树脂上的动态吸附过程

表 3 CPP-1 树脂的再生效率

离子溶液	交换容量 (meq/g-R)		交换效率(%)		再生效率(%)
	第一次交换	第四次交换	第一次交换	第四次交换	
Zn ²⁺	2.88	2.77	61.9	59.6	96.2
Cu ²⁺	4.96	4.71	106.7	101.3	95.0

参 考 文 献

- [1] Эторов, Э. В., Морозов, Ю. Л., Хомутов, А. И., И, АН, СССР, Серия Хим, 1965 (11), 2071.
 [2] Колесников, Г. С., Тевлина, А. С., Сивидова, С. Н., Высокомолек. Соед., Серия В, 9(6), 472(1967)
 [3] Кузнецова, В. А., Кряжев, Ю. Г., Ротовин, З. А., Торонцева, Т. Н., Ж. Прикл. Хим., 37 (6), 1334 (1964).
 [4] Лысенко А. А.; Ефимова Н. А.; Емец Л. В. и Вольф Л. А., Хим. Волокна, 1979 (5), 13.
 [5] Japan Kokai TokkyoKoho 79-56693 (1979), Chem. Abstr., 91, 57855 (1979).
 [6] 吴锦远、杨超雄, “吸湿性聚丙烯”, 待发表.
 [7] Pfibil, R., 讲授, 陈永兆等译“络合滴定及其应用”, 科学出版社, 北京, 1961.
 [8] Welcher, F. J., 著, 刘福官译“乙二胺四乙酸在分析化学中的应用”, 科学出版社, 北京, 1965.

CARBOXYLATED POLYPROPYLENE COMPOSITE CATION EXCHANGE RESIN

Wu Chinyung and Yang Chaoshiung

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The carboxylated polypropylene composite cation exchange resin is obtained by heterogeneous graft copolymerization of a mixture of acrylic acid and methacrylic acid onto the particles of polypropylene. Each of the branched chains is linked together with the tertiary carbon atom of polypropylene through primary valence bond, but with no crosslinking between them. They are therefore almost completely extended and rotate freely in ionic solution and thus confer good exchange and chelating adsorption properties on the resin.