

聚丙烯接枝丙烯酸(PP-g-AA)对稀土离子 吸附反应的研究*

金明钟 吕 坤 施 鼎** 吴瑾光 徐端夫

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

谢立青

(北京师范大学射线束技术与材料改性教育部重点实验室 北京 100875)

摘 要 通过聚丙烯电子束预辐照接枝丙烯酸得到 PP-g-AA,对 PP-g-AA 在弱酸性溶液中对稀土离子的吸附规律进行了考察,测定了 PP-g-AA 对 11 种稀土离子的吸附速率常数 k 及吸附量 Q ,观察了在 PP-g-AA 吸附稀土离子反应中,可能存在的“斜 W 效应”和“四分组效应”。

关键词 聚丙烯, 吸附, 稀土离子, 斜 W 效应, 四分组效应

聚丙烯是当今世界五大通用塑料之一,通过
在非极性的聚丙烯的基体上接枝含有极性官能团
的单体,对其进行改性的研究工作,一直是高分子
材料科学的一个热点.本实验室应用电子加速器
电子,对粉末聚丙烯材料进行预辐射接枝(过氧化
法)改性,在聚丙烯基体上接枝了丙烯酸单体^[1].

接枝所获得的聚丙烯接枝丙烯酸(PP-g-AA)
作为一种离子吸附树脂,因稀土离子能与 PP-g-
AA 中羧基上的 H^+ 离子的交换,而对稀土离子有
较强的吸附作用,是一种具有应用前景的吸附材
料.本文对 PP-g-AA 在弱酸性溶液中对稀土离子
的吸附反应进行了研究.

1 实验部分

1.1 实验材料

等规聚丙烯粉末,燕山石化总公司,无任何添
加剂,粒径小于 0.5 mm,烘干后待用;丙烯酸、稀
土金属、稀土氧化物为分析纯;其他试剂也均为分
析纯.

1.2 实验方法

1.2.1 聚丙烯电子束预辐照接枝丙烯酸^[1]

按照文献[1]方法,接枝率按下式计算:

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

式中, W_0 和 W_g 分别为接枝反应前后样品的质

量.

1.2.2 稀土离子溶液的配制和标定 盐酸溶
解准确称量的稀土化合物后,稀释定容得稀土离
子溶液.用 0.5% 的二甲酚橙作指示剂,用锌标准
溶液标定 EDTA 的准确浓度.再用 EDTA 溶液滴
定稀土离子溶液,确定其浓度.

1.2.3 稀土离子浓度-吸光度标准曲线 移取
 2×10^{-3} mol/L 的稀土离子溶液 5.00 mL 至 100 mL
容量瓶中,稀释至刻度.从此溶液中分别移取
1.00、3.00、5.00、7.00、9.00 mL,置于 50 mL 容量瓶
中,分别加入 5.0 mL 一氯乙酸缓冲溶液和 2.0 mL
稀土络合滴定的金属指示剂偶氮砷Ⅲ溶液,加蒸
馏水稀释至刻度,分别测定吸光度.作稀土离子浓
度-吸光度标准曲线.

1.2.4 PP-g-AA 吸附稀土离子 在室温 25℃
下,每次称取接枝率为 70% 的 PP-g-AA 0.20 g,置
于 100 mL 烧杯中,加入 pH = 5.20 的 HAc-NaAc 缓
冲溶液 25.00 mL,搅拌 30 min 后,加入 2×10^{-3}
mol/L 的稀土离子溶液 25.00 mL.搅拌,在吸附进
行到 10、20、30、40、50、60 min 时,分别从反应液中
移取 0.500 mL 上层清液,加入到 50 mL 容量瓶中,
加一氯乙酸缓冲溶液 5.0 mL 和偶氮砷Ⅲ溶液
2.0 mL,定容后测定吸光度.

* 2002-03-12 收稿,2002-06-03 修稿;国家自然科学基金(基金号 59733060)和国家重点基础研究发展规划项目“稀土功能材料的基础研究”
子课题(项目号 G1998061311)资助项目; ** 通讯联系人

2 结果与讨论

2.1 PP-g-AA 对 11 种稀土离子的吸附量 Q 的规律——“斜 W 效应”

实验所用的 PP-g-AA 的接枝率为 70%。此 PP-g-AA 的功能基容量 (Functional group capacity) 为 5.7 mmolCOOH/gPP-g-AA, 1.7 g 接枝率为 70% 的 PP-g-AA 含 PP 链节 23.8 mmol, AA 链节 9.71 mmol, 因此 PP 与 AA 链节比约为 10:4。可见实验所用的 PP-g-AA 的接枝率很高, —COOH 稠密。

将定量的固体吸附剂放入到已知浓度的稀土离子溶液中, 达到吸附平衡后, 测定溶液的浓度, 从浓度的变化就可以计算出每克固体吸附剂吸附溶质的量, 并可由下式计算吸附量:

$$Q = (c_0 - c_e) \times V \times M / m$$

式中 Q 为吸附量; c_0, c_e 分别表示吸附前后溶液的浓度; V 为溶液体积; M 是稀土离子的摩尔质量; m 为固体吸附剂的质量。在反应进行 60 min 时吸附量已基本达到了饱和值, 为了使实验易于进行, 以下的吸附反应均进行 60 min^[1]。分配比 D 为:

$$D = Q / c_e$$

表 1 列出了 11 种稀土离子在吸附反应中的吸附量 Q , 分配比 D 的对数值 $\lg D$, 以及它们的轨道角动量 L 。

Table 1 $Q, \lg D$ and L of the rare earth ions

Rare earth ions	Sorption quantity ($Q, \text{mg/g}$)	$\lg D$	Orbital angular momentum(L)
La^{3+}	29.5	1.30	0
Pr^{3+}	29.9	1.46	5
Nd^{3+}	30.5	1.30	6
Sm^{3+}	32.0	1.33	5
Eu^{3+}	33.0	1.40	3
Gd^{3+}	33.8	1.38	0
Tb^{3+}	34.0	1.40	3
Dy^{3+}	34.1	1.41	5
Er^{3+}	34.9	1.35	6
Tm^{3+}	36.1	1.40	5
Yb^{3+}	37.0	1.41	3

以吸附量 Q 对轨道角动量 L 作图时, 可得到一个“斜 W”形状的图形, 如图 1。

1975 年, Sinha^[2] 将镧系及铜系的某些物理化学性质, 如电离势、标准氧化还原电位、络合常数、有关的光谱参数等对相应元素的轨道角动量 (L)

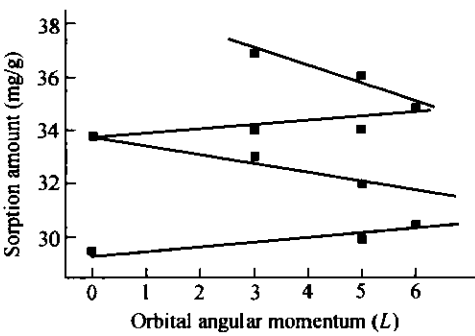


Fig. 1 The relationship between the sorption quantities of eleven rare earth ions and the orbital angular momentum (L)

作图, 发现图形呈 4 段直线的斜 W 形, 称为“斜 W 效应”(Inclined W Effect)。PP-g-AA 吸附溶液中稀土离子时 Q 所呈现的“斜 W 效应”也可通过离子半径的递变来解释。镧系三价离子的半径从镧到镱单向缩小。稀土离子与 PP-g-AA 的 —COO⁻ 间的静电引力随稀土离子半径的减少而增加。另一方面, 在 PP-g-AA 中, 由于接枝率较高, 分子链上的吸附位点即羧基排列紧密。当其中一些羧基上的 H⁺ 被稀土离子取代后, 由于稀土离子较之 H⁺ 体积大得多, 具有很大的空间位阻, 且所带的三个正电荷会在其周围形成电场, 阻止其他稀土离子靠近, 所以处于被吸附的稀土离子附近的羧基就会成为无效的吸附反应位点, 其上的 H⁺ 难以进一步有效地与溶液中的稀土离子发生交换。当 PP-g-AA 对稀土离子的吸附反应达到平衡时, 被吸附的稀土离子之间的静电斥力也达到了平衡, 空间排列趋于稳定。由于同为三价离子, 各离子产生的静电场大小极为近似, 此时, 稀土离子的半径就显得十分重要。在吸附反应初期, 由于 PP-g-AA 的分子链上存在大量的吸附位点, 稀土离子平均分布在其中一些位点上, 被吸附的离子之间距离较远, 离子半径的影响相对来说比较小; 而随着反应继续进行, 大量稀土离子被吸附到 PP-g-AA 上, 此时, 离子半径的差别就成了关键性的因素, 显然, 离子半径越大, 所产生的位阻也就越大, 单位质量的 PP-g-AA 吸附稀土离子的量即 Q 也就越少。电荷效应和空间位阻效应大致解释了随稀土元素原子序数的增加, PP-g-AA 的吸附量 Q 增大的现象。

2.2 PP-g-AA 吸附稀土离子反应中的四分组效应

以 PP-g-AA 对 11 种稀土离子吸附反应中的

分配比的对数 $\lg D$ 对稀土原子序数 Z 作图,可得到图 2.

图 2.表明,在 PP-g-AA 对镧系离子的吸附反应中,似乎也存在四分组效应(Tetrad effect). Peppard 等^[3-5]在总结某些镧系离子的液-液萃取体系的分配比或分离因素的变化趋势时,首先提出了这种看法.即“15 个镧系元素的液-液萃取体系中,以 $\lg D$ (分配比对数)对 Z (原子序数)作图,能用 4 条平滑的曲线将图上标出的 15 个点分成 4 组,钆的那个点是第 2 组和第 3 组的交点.第 1 组和第 2 组曲线的延长线在 60 号和 61 号元素之间的区域相交,第 3 组和第 4 组曲线的延长线在 67 号和 68 号元素之间的区域相交”.四分组效应实际上是镧系元素 $4f$ 电子性质的反映^[6,7].

图 3 示出 PP-g-AA 及其吸附 Gd^{3+} 、 Na^+ 后的红外光谱.

图中(a)为 PP-g-AA 吸附 Gd^{3+} 的红外光谱,(b)为 PP-g-AA 吸附 Na^+ 的红外光谱,(c)为 PP-g-AA 的红外光谱.比较(a)、(b)与(c)的光谱,可以看到在 1545 cm^{-1} 处出现 $-COO^-$ 的吸收峰.

2.3 PP-g-AA 对 11 种稀土离子的吸附速率常数

由稀土离子溶液浓度随反应时间的变化,以 $-\ln(1 - F)$ 对反应时间 t 作图.其中, $F = Q_t/Q_e$ 为吸附反应时间为 t 时的吸附量 Q_t ,与吸附达到平衡时的吸附量 Q_e 的比值.将曲线进行直线拟合,斜率即为吸附反应的速率常数 k ^[8]. 所得结果如表 2 所示.

Table 2 Sorption rates of the rare earth ions

Rare earth ions	Sorption rate (k , min^{-1})
La^{3+}	0.103
Pr^{3+}	0.092
Nd^{3+}	0.108
Sm^{3+}	0.087
Eu^{3+}	0.088
Gd^{3+}	0.111
Tb^{3+}	0.089
Dy^{3+}	0.112
Er^{3+}	0.088
Tm^{3+}	0.097
Yb^{3+}	0.102

在水溶液中,三价稀土离子最普遍的存在形式是水合离子 $\text{RE}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$. 有人根据电导确定,

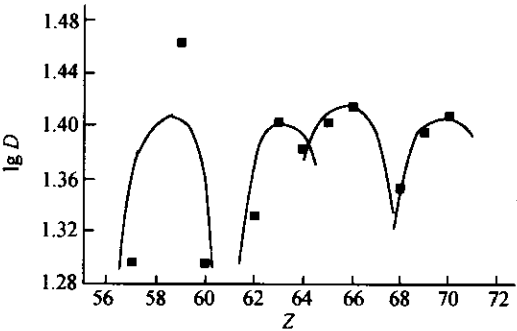


Fig. 2 $\lg D$ -atomic number(Z) diagram

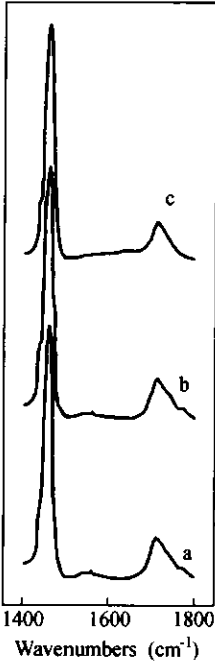


Fig. 3 FT-IR spectra of three PP-g-AA samples

随着稀土离子半径的减小,表面电荷密度增大,水合程度增大,稀土离子的水合数增加,例如 La^{3+} - Nd^{3+} 是 12.8 ± 0.1 , Sm^{3+} 为 13.1, Eu^{3+} 为 13.3, Gd^{3+} 为 13.4, Dy^{3+} - Yb^{3+} 是 13.9 ± 0.1 ^[9]. 尽管各种文献中的数据不完全一致,甚至相差较大,但规律却是相同的,即三价稀土离子的水合半径是从 La^{3+} 到 Lu^{3+} 逐渐增大的.但是,从表中实验数据来看,单从离子水合半径的变化也不足以解释吸附反应速率 k 的变化规律.影响 PP-g-AA 对稀土离子吸附反应速率的因素较为复杂.

REFERENCES

- 1 Lu Kun, Peng Hailin, Chen Daitao, Shi Nai, Xu Duanfu. *J Appl Polym Sci*, 2000, 76: 1549 ~ 1553
- 2 Sinha S P. *Helv Chim Acta*, 1975, 58: 1978 ~ 1983
- 3 Peppard D F, Mason G W, Lewey S. *J Inorg Nucl Chem*, 1969, 31: 2271 ~ 2272
- 4 Roy A, Nag K. *J Inorg Nucl Chem*, 1978, 40: 331
- 5 Peppard D F, Bloomquist C A A, Horwitz E P, Lewey S, Mason G W. *J Inorg Nucl Chem*, 1970, 32: 339 ~ 343
- 6 Nugent L J. *J Inorg Nucl Chem*, 1970, 32: 3485 ~ 3491
- 7 Jorgensen C K. *J Inorg Nucl Chem*, 1970, 32: 3127 ~ 3128
- 8 Xiong Chunhua(熊春华), Shu Zengnian(舒增年), Chen Yiyong(陈义镛). *Ion Exch Adsorp(离子交换与吸附)*, 1997, 13(1): 1 ~ 8
- 9 Zhang Ruohua(张若桦). *The Chemistry of The Rare-Earth Elements(稀土元素化学)*. Tianjin(天津): Tianjin Science and Technology Press (天津科学技术出版社), 1987. 216

INVESTIGATION OF RARE EARTH ION SORPTION PROPERTIES OF PP-*g*-AA

JIN Mingzhong, LÜ Kun, SHI Nai, WU Jinguang, XU Duanfu

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

XIE Liqing

(The Key Laboratory of Beam Technology and Materials Modification of Ministry of Education, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract Acrylic acid (AA) was grafted onto the powdered isotactic polypropylene (*i*-PP) by using the electron-beam-induced preirradiation method. Eleven rare earth ions, including La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} and Yb^{3+} , were adsorbed on the graft product PP-*g*-AA. The properties of RE^{3+} adsorbed were investigated in detail. These properties include the sorption quantity, the distribution ratio and the sorption rate. We found that "Inclined W Effect" and "Tetrad Effect" exist in the sorption behavior.

Key words Polypropylene, Rare earth ions, Sorption, Inclined W effect, Tetrad effect