

·研究简报·

## 聚丙烯表面接枝改性络合金的研究<sup>\*</sup>

李 凡<sup>1</sup> 李仙粉<sup>1\*\*</sup> 杨万泰<sup>2</sup>

(北京化工大学<sup>1</sup> 理学院<sup>2</sup> 材料科学与工程学院 北京 100029)

**摘 要** 探索了一种通过聚丙烯(PP)改性来络合金金属的新途径.首先在PP膜上经紫外光引发实施丙烯酸接枝聚合反应,得到表面带—COOH基团的改性PP膜.再用负离子开环聚合的方法在改性后的PP膜上接枝尼龙6.上述处理后的膜表面含有大量O、N的功能基团,故可将此膜用于对溶液中金络合.利用ATR、SEM、XPS等技术对改性及络合进行了表征.实验结果表明,此方法制备的PP膜对金的络合效果明显.

**关键词** 金络合, 聚丙烯, 丙烯酸, 尼龙6

聚丙烯(PP)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,一直是一个研究热点<sup>[1,2]</sup>.不论是通过改变PP分子结构达到改性目的的化学改性<sup>[3,4]</sup>,还是通过加入添加剂赋予PP新性能的物理改性<sup>[5]</sup>,改性后的PP应用于络合金金属的研究鲜见报道.本文对改性后的PP膜络合贵金属金进行了研究.首先通过紫外辐射方法在PP膜上接枝聚合丙烯酸(AA)<sup>[6,7]</sup>,经对聚丙烯酸上—COOH酰氯化后引入酰氯基团,以此作为活化剂,用负离子开环的方法接枝尼龙6<sup>[8~10]</sup>,改性后的膜片表面含有酰胺基团,其中—C—N—, —C=O基团中的N、O在酸性条件下,质子化成正电中心;金溶液中的金离子以氯金酸负离子存在,二者静电吸引形成含金离子缔合物,从而可以达到络合金(Ⅲ)溶液中金<sup>[11]</sup>的目的.

本文讨论了采用上述方法对PP进行接枝改性的实验条件,并通过衰减全反射(ATR)红外光谱、扫描电子显微镜(SEM)、X射线光电子能谱(XPS)等手段对改性、络合金的过程进行了表征.将改性后的PP膜浸入溶液中可实现对金(Ⅲ)的络合富集.这些研究成果在催化剂中贵金属的富集回收领域具有潜在应用价值,也可应用于贵金属冶炼过程中代替氰化法,避免采用剧毒的氰化物.特别是对大量的炼金废水以及尾矿中金的回收利用,提供了简便经济而且环保的有效途径.因其无毒无害,工艺简单,只需对吸附膜高温灼烧

即可得到贵金属,对环境保护和资源的有效利用具有深远的意义<sup>[12]</sup>.

### 1 试剂

聚丙烯膜(PP),厚度0.03 mm,广东佛山塑料集团股份有限公司;丙烯酸(AA),上海试剂一厂,化学纯,使用前经减压蒸馏精制;二苯甲酮(BP),北京化工厂,分析纯;丙酮,北京益利精细化学制品有限公司,分析纯;氯化亚砷,天津市化学试剂一厂,分析纯;己内酰胺(CL),北京西中化工厂,分析纯;氯金酸,国药集团化学试剂有限公司,分析纯.

### 2 PP膜接枝改性及其络合金

本文按照文献中UV紫外光接枝的方法<sup>[13,14]</sup>在PP膜上接枝聚合AA.将UV紫外光接枝后的PP-g-PAA膜片进行酰氯化的实验过程是将膜片放入锥形瓶中,加入适量氯化亚砷将其覆盖,加入少量吡啶,在60℃水浴中加热,接氢氧化钠尾气吸收装置吸收有毒酸性尾气.反应一定时间后将膜片取出放入石油醚中清洗.配制己内酰胺的乙酸乙酯溶液(100 mL乙酸乙酯加10 g己内酰胺)置于锥形瓶中,将酰氯化后的膜片放入,加入一定量己内酰胺钠盐(NaCL)做催化剂进行接枝反应,得到接枝改性膜,即为PP-g-PAA-g-PA6膜.反应结束后在60℃水浴中清洗,晾干后真空干燥至恒重,称量.

配制1 mg/mL的金溶液,将PP-g-PAA-g-PA6膜放入金溶液中络合金,一定时间后取出,用去离子水清洗,晾干后真空干燥至恒重,称量;同时测

定金溶液浓度变化.重复上述操作,直至溶液浓度基本不变.

3 表征

用 Nicolet Nexus-670 红外光谱仪测定膜接枝络合前后的衰减全反射(ATR)红外光谱.OCA20 接触角测定仪测定膜表面两次接枝前后对 1 μL 水滴的接触角的变化.HITACHI S-4700 扫描电镜观察膜表面的变化.CINTRA20 紫外可见分光光度计测定络合后金溶液的浓度变化.ESCALAB 250X 射线光电子能谱测定膜片表面的元素变化.

接枝率和膜片络合金测定结果的计算式如下:

$$G_1(\%) = 100 \times (m_1 - m_0)/m_0;$$
$$G_2(\%) = 100 \times (m_2 - m_1)/m_1;$$
$$G_3(\%) = 100 \times (m_3 - m_2)/m_2$$

其中, $G_1$  为第一次光接枝的接枝率; $G_2$  为第二次接枝的接枝率; $G_3$  为络合金后的增重情况; $m_1$  为光接枝后的 PP 膜的质量; $m_0$  为空白 PP 膜的质量; $m_2$  为接枝尼龙 6 后 PP 膜的质量; $m_3$  为络合金后 PP 膜的质量.

4 接枝络合效果评价

4.1 PP-g-PAA 接枝效果 改变光照强度和光照时间,结果如表 1 所示.相同光照时间下增加光照强度或相同光照强度下延长光照时间,接枝率一般会提高.但光照 90 s 后,光强太高会使膜片发生粘连损坏膜片,主要原因是接枝过程中均聚反应生成的聚合物引起膜片粘连.通过反复实验,在光照强度为 9500 μW/cm<sup>2</sup>,光照时间为 90 s 的条件下接枝效果较好,膜片不易发生粘连,接枝率达到 0.82%.

| Table 1 Result of photografting polymerization |                                                                     |                                                                     |                                                                      |
|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| <i>t</i><br>(s)                                | <i>G</i> <sub>1</sub> (%)<br>( <i>C</i> = 9000 μW/cm <sup>2</sup> ) | <i>G</i> <sub>2</sub> (%)<br>( <i>C</i> = 9500 μW/cm <sup>2</sup> ) | <i>G</i> <sub>2</sub> (%)<br>( <i>C</i> = 10000 μW/cm <sup>2</sup> ) |
| 50                                             | 0.25                                                                | 0.35                                                                | 0.45                                                                 |
| 70                                             | 0.29                                                                | 0.41                                                                | 0.53                                                                 |
| 90                                             | 0.55                                                                | 0.82                                                                | 0.72                                                                 |
| 120                                            | 0.64                                                                | 0.88 (adhesion)                                                     | 0.83 (adhesion)                                                      |

4.2 PP-g-PAA-g-PA6 接枝效果 进行了 3 组封端开环时间下接枝尼龙 6 的实验对比,结果如表 2 所示.封端开环时间延长接枝率会增加,其中封端开环 2 h,接枝率有明显提高.

4.3 络合金效果 配制浓度为 1,2,3,4,5 μg/mL 金标准溶液测定吸光度,绘制工作曲线<sup>[15]</sup>.结果如图 1 所示.

| Table 2 Result of grafting PA6 |                           |
|--------------------------------|---------------------------|
| <i>t</i> (h)                   | <i>G</i> <sub>2</sub> (%) |
| 1.5                            | 0.10                      |
| 2                              | 0.35                      |
| 2.5                            | 0.48                      |

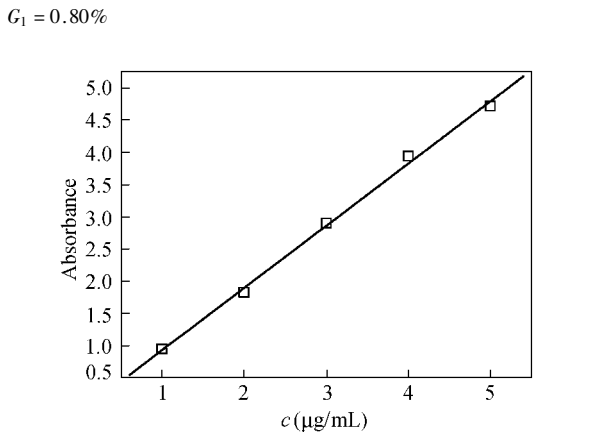


Fig. 1 Standard curve of aurum solution

线性回归方程  $A = -0.03444 + 0.96552 \times c$ , 回归系数  $R = 0.99871$ .由工作曲线可知,金标准溶液的浓度与其吸光度有着很好的线性关系.

在金溶液中放入接枝率相近的膜片(膜片面积约为 3.36 cm<sup>2</sup>)进行实验,改变不同的络合时间,从表 3 可以看出膜片在金溶液中 6 h 后质量基本不再变化.按膜片增重的结果计算,接枝率为 0.5% 的改性膜络合金的吸附容量为 480 mg(100 g PP-g-PAA-g-PA6),如以 PA6 计则为 960 mg/g. 1 mg/mL 的金溶液中放入膜片络合,剩余溶液经稀释后测定其吸光度,由工作曲线得到其浓度降为 2.58 μg/mL.

| Table 3 Result of chelating aurum |                           |
|-----------------------------------|---------------------------|
| <i>t</i> (h)                      | <i>G</i> <sub>3</sub> (%) |
| 2                                 | 0.16                      |
| 4                                 | 0.33                      |
| 6                                 | 0.47                      |
| 8                                 | 0.48                      |

$G_2 = 0.48\%$

5 ATR 红外光谱

图 2 为 PP 膜两次接枝前后的红外吸收光谱,其中(a)为未接枝 PP 膜的红外谱图;(b)为光接枝 PAA 后 PP 膜的红外谱图,在 1708.7 cm<sup>-1</sup> 处出现明显的 AA 羰基伸缩振动吸收特征峰,说明 AA 已接枝到了 PP 膜表面.(c)为接枝 PA6 后的红外谱图,谱图中 1644.2,1575.6 cm<sup>-1</sup> 处的峰为酰胺的特征峰,说明膜表面上的官能团已由 -COOH 转

化为—CONH—,说明膜表面接枝上了 PA6. 这也可以从水在膜表面上接触角的变化得到进一步的验证,未接枝前 PP 膜是疏水性的,接触角 108.22°,接枝丙烯酸后为亲水性的,接触角显著降低,降到 54.39°,当进一步接枝 PA6 后,接枝膜的亲水性降低,接触角有所回升,变为 74.49°. (d) 为 PA6 络合金后的红外谱图,谱图中酰胺的特征峰减弱,说明酰胺官能团与氯金(Ⅲ)酸离子产生络合作用,引起其峰值变小.

6 SEM

图 3 中(a),(b),(c),(d)分别是空白 PP 膜,PP-g-PAA 膜,PP-g-PAA-g-PA6 膜,PP-g-PAA-g-PA6 膜片络合金后的扫描电镜图.可以看出,空白 PP 膜片表面干净平整,接枝 PAA 后表面有微小的连续突起,再接枝 PA6 后表面变化比较明显,有成片的纤维团状分布,络合金后膜片表面有亮点,为金的络合物被还原后,呈颗粒分散在胶膜状的

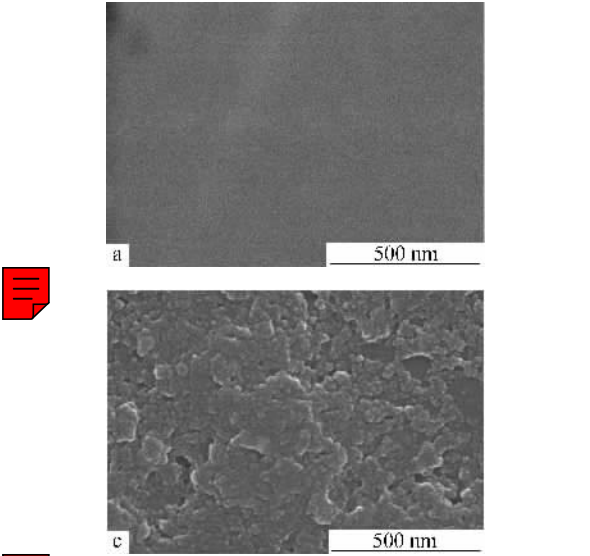


Fig. 3 SEM of PP (a),PP-g-PAA (b),PP-g-PAA-g-PA6 (c) and PP-g-PAA-g-PA6 film chelating aurum (d)

7 XPS 光电子能谱

图 4、5 是光电子能谱对照图.图 4 中(a)是 PP-g-PAA 膜,(b)是 PP-g-PAA-g-PA6 膜,(c)是络合金后的膜.接枝络合后 C1s 的峰形形状有明显变化,289 eV 处峰的变化为(a)是对称的独立峰,一般认为是—COOH 中的 C 原子,(b)中变成平台,为—CONH—和—COOH 叠加的结果,(c)中此处峰形进一步削弱,289 eV 处的峰消失,说明络合反应主要发生在—C=O 上,285 eV 处的峰为碳链中的 C 原子,在整个反应过程中没有变化,(c)中的峰形进一步加宽,说明有不同性质的 C 共存,主要是 O、N 参与络合反应后,引起与之相连

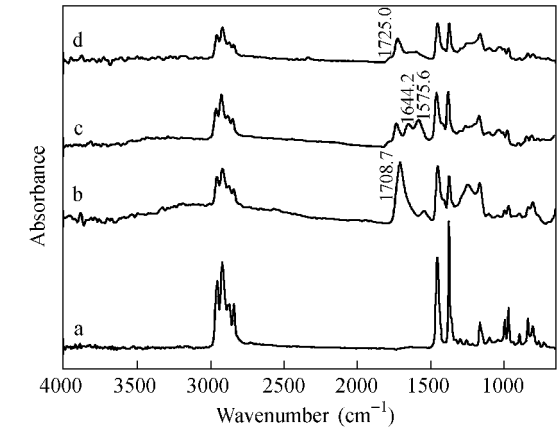
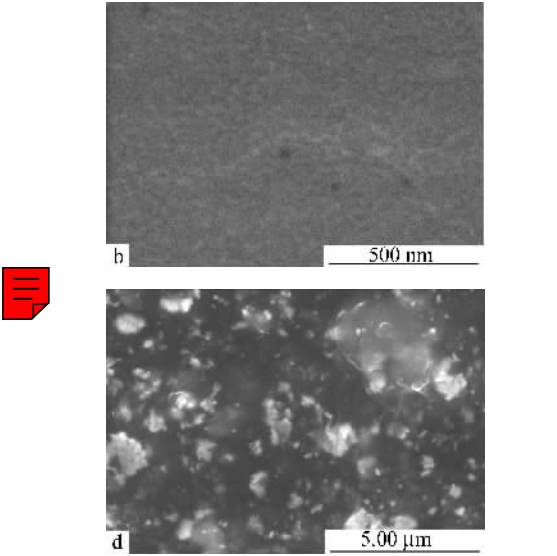


Fig. 2 ATR spectra of PP (a),PP-g-PAA (b),PP-g-PAA-g-PA6 (c) and PP-g-PAA-g-PA6 film chelating aurum (d)

PA6 中,PA6 的形态因络合金而展开,不再呈纤维团状.



的 C 原子随之改变.在 O1s 图中的峰由(a)向(c)依次向低位发生偏移,(b)中峰位置较(a)略微偏低,是由于接枝 PA6 后—COOH 转化为—CONH—,在(c)中出现双峰叠加,说明有不同性质的 O 原子出现,进一步证明 O 原子参与了络合金的反应.在 N1s 的图中(b)在 398 eV 处的峰,一般认为是反应的 N,在此是由接枝 PA6 后 PP 膜表面引入—C—N—基团中的 N 元素,(c)中 N1s 峰位置进一步降低说明 N 进一步参与了络合反应,引起结合能进一步降低.图 5 中(a)、(b)分别是 PP-g-PAA-g-PA6 络合金前后的电子能谱图,89 eV 和 85 eV 处的峰是 Au4f 的峰,验证了 PA6 中

—C—N—, —C=O 基团对金有较强的络合作用.

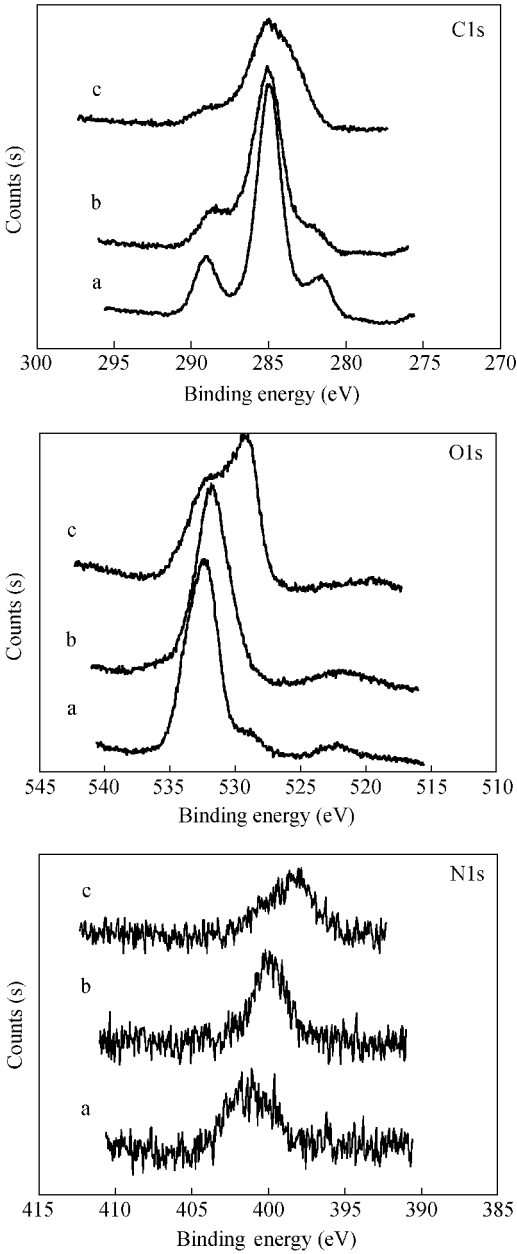


图 4 XPS 谱图: (a) PP-g-PAA; (b) PP-g-PAA-g-PA6; (c) PA6 络合金后的膜片

元素的峰,在 O1s 的图(c)中出现了强的—C—O—醚键的峰(528 eV),与(a)中该处的弱峰(—COOH 中—C—O—形成的)形成对照,同时—C=O 对应的峰(532.5 eV)削弱,我们认为金(III)在络合的过程中易从氧原子上获得电子而被还原成金单质,而参与络合的 O 由—C=O 原子变为—C—O—中 O 原子,从扫描电镜图中也可以看到,金是以颗粒状分布在 PA6 中,进一步验证了我们的设想.

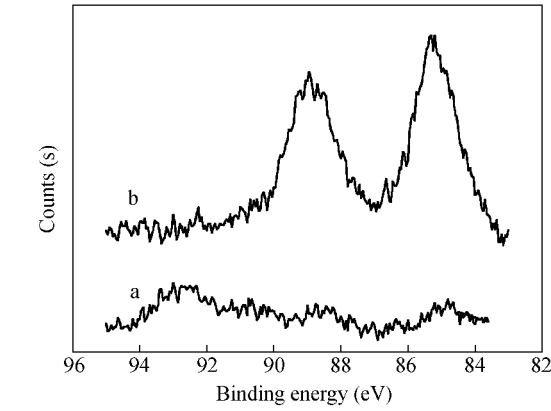


图 5 XPS 谱图: (a) PP-g-PAA-g-PA6; (b) PP-g-PAA-g-PA6 膜络合金后的膜片

综上所述,本文利用紫外光引发聚合技术,在 PP 膜上先接枝聚合丙烯酸 AA,将—COOH 基团引入膜表面,然后通过羧基的酰氯化,再与己内酰胺结合,形成羰基己内酰胺,以 NaCL 为催化剂,利用己内酰胺的负离子开环聚合反应,在低温条件下,成功地在 PP 膜上接枝了 PA6,实现了 PP 膜表面的官能化.接枝了 PA6 的膜表面,含有—C—N—, —C=O 等官能团,在酸性介质中质子化,形成正电中心,与金(III)形成的氯金酸负离子之间有较强的静电吸引作用,从而形成含金的离子缔合物,经放置后还原为单质金,这些研究结果为开展改性 PP 在络合贵金属方面的应用打下了基础.

络合金后的膜片的 XPS 图中并没有出现 Cl

REFERENCES

1 ChLiu Weiping(刘卫平).Plastics Science and Technology(塑料科技),2001,(2) 29~32  
2 Cui Xiaoming(崔小明).Ningbo Chemical Industry(宁波化工),2005,(1) 1~7  
3 Sun Yufeng(孙玉凤),Yang Wantai(杨万泰).Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程),2003,19(1) 89~91  
4 Jin Mingzhong(金明钟),Lü Kun(吕坤),Shi Nai(施霏),Wu Jinguang(吴谨光),Xu Duanfu(徐端夫),Xie Liqing(谢立青).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(1) 93~95  
5 Wang Juanjuan(王娟娟),Ma Xiaoyan(马晓燕),Feng Liqi(冯立起).Plastics Science and Technology(塑料科技),2003,4(2) 53~57  
6 Yang Wantai(杨万泰),Yin Meizhen(尹梅贞),Deng Jianyuan(邓建元),Du Jiuming(杜久明).Polymer Bulletin(高分子通报),1999,(1) 60~

7 Yang W T,Ranby B. *Macromolecules*,1996,29 3308 ~ 3310

8 Gu Xuerong(顾雪蓉),Lu Yun(陆云). *The Foundation of Polymer Science(高分子科学基础)*. Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2003. 199 ~ 200

9 Lin Zhiyong(林志勇),Ye Wei(叶葳),Lin Jinqing(林金清),Zeng Hanmin(曾汉民). *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*,2004, 21(9) 928 ~ 931

10 Jiang Chanjie(蒋婵杰),Zhuang Jianping(庄建平),Lin Zhiyong(林志勇),Zeng Hanmin(曾汉民). *Plastics(塑料)*,2002,5(31) 50 ~ 52

11 Sun Lingao(孙龄高),Liu Chun(刘春),Yin Dongxia(阴东霞),Li Shusen(李树森),Du Shutian(杜书田),Yuan Yuxia(袁玉霞),Cong Dayi(丛大义),Chen Chaoyan(陈潮炎). *Rock and Mineral Analysis(岩矿测试)*,1999,18(4) 247 ~ 252

12 Huang Wenqiang(黄文强),Li Chenxi(李晨曦). *Absorption and Separation Materials(吸附分离材料)*. Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2005. 60 ~ 85

13 Sun Yiming(孙义明),Zou Xiaoming(邹小明),Peng Shaoxian(彭少贤),Chi Caiyun(池彩云),Ying Jiru(应继孺). *Journal of Hubei University of Technology(湖北工业大学学报)*,2005,20(4) 62 ~ 64

14 Sun Yiming(孙义明),Zou Xiaoming(邹小明),Peng Shaoxian(彭少贤),Hu Shengfei(胡圣飞),Chi Caiyun(池彩云). *Modern Plastics Processing and Applications(现代塑料加工应用)*,2006,18(2) 9 ~ 11

15 Zhuge Qin(诸葛芹),Kang Yongfeng(康永峰). *Journal of Salt Lake Research(盐湖研究)*,1998,6(2-3) 61 ~ 65

CHELATING AURUM WITH PP FILM CONTAINING PA6 CHAINS

LI Fan<sup>1</sup>, LI Xianfen<sup>1</sup>, YANG Wantai<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> School of Science, <sup>2</sup> College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

**Abstract** A novel approach to chelating aurum (Au) by modified polypropylene (PP) was developed. Photo-induced grafting polymerization of acrylic acid (AA) on PP was carried out first, followed by anionic ring-opening polymerization of caprolactam on the above modified film to introduce PA6 chains onto the PP films. By this method, functional groups containing N and O were introduced on PP films. Because these functional groups and chloroauric acid formed the ion-association complex in acid solution, the prepared PP film was used to chelate Au. The obtained films after each treatment step were characterized with attenuated total reflectance (ATR) IR spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques. After chelating Au, the concentration of Au in the solution decreased from 1 mg/mL to 2.58 μg/mL. The results showed that the films prepared possessed good effect on chelating Au. This study suggested a new approach of chelating Au by modified PP which may have potential applications in reclaiming noble metals from smelt waste water.

**Keywords** Aurum chelated, Polypropylene, Acrylic acid, Polyamide6