

# 凹凸棒粘土接枝聚丙烯腈的条件优化及吸附性能研究

王晓鹏<sup>1,2</sup> 刘刚<sup>1\*</sup> 赵鑫<sup>1</sup> 耿庆芬<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要** 采用自由基聚合的方法在硅烷偶联剂改性凹凸棒粘土表面接枝聚合丙烯腈, 优化了反应条件: 引发剂浓度  $[K_2S_2O_8] = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , 单体浓度 40% (w/w), 聚合温度 60°C、聚合时间 5 h, 凹凸棒粘土的添加量 2%; 并考察了复合材料特性粘数及凹凸棒粘土添加量对其吸附性能的影响。结果表明, 随着复合材料特性粘数的增加, 复合材料对  $Pb^{2+}$  的平衡吸附量先降低后增加; 随着凹凸棒粘土添加量的增加, 复合材料对  $Pb^{2+}$  的平衡吸附量先增加后减小。

**关键词** 条件优化 特性粘数 凹凸棒粘土添加量 吸附性能

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2010)08-1828-05

## Conditions optimization of polyacrylonitrile grafted attapulgite and study on adsorption characteristic

Wang Xiaopeng<sup>1,2</sup> Liu Gang<sup>1</sup> Zhao Xin<sup>1</sup> Geng Qingfen<sup>1,2</sup>

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Graduate Schools of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** A novel polyacrylonitrile/attapulgite absorbent composite was successfully synthesized by radical polymerization with the optimal conditions as follows: the initiator concentration was  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , the concentration of monomer was 40% (w/w), the polymerization temperature was 60°C, the polymerization time was 5 h and the addition quantity of the attapulgite was 2% (w/w). Also the effects of the intrinsic viscosity and the addition quantity of attapulgite of the composite to the adsorption characteristic of  $Pb^{2+}$  were researched respectively. The results indicated that the equilibrium adsorption capacity of the composite to  $Pb^{2+}$  firstly decreased and then increased with the increasing of intrinsic viscosity of the composite, but it increased and then decreased with the increasing amount of attapulgite.

**Key words** condition optimization; intrinsic viscosity; amount of attapulgite; adsorption characteristics

凹凸棒粘土为层链状结构的镁铝硅酸盐矿物, 独特的纤维状或棒状晶体形态和层链状晶体结构赋予其很大的比表面积, 因而具有很好的吸附性能。凹凸棒粘土作为重金属离子吸附剂的研究已有报道<sup>[1-5]</sup>。由于凹凸棒粘土颗粒的悬浮性能好, 吸附污染物后难以与净化水分离, 前期研究我们合成了凹凸棒粘土接枝聚丙烯腈复合材料同时也给出了复合材料对  $Pb^{2+}$  的吸附机理, 当  $Pb^{2+}$  的初始浓度为 200  $\mu\text{g/mL}$  和 300  $\mu\text{g/mL}$  时, 经皂化后所得的复合吸附剂对  $Pb^{2+}$  的平衡吸附量分别为 31.925 mg/g 和 47.537 mg/g, 相比于凹凸棒粘土原土对  $Pb^{2+}$  的平衡吸附量 (分别为 29.296 mg/g 和 35.984 mg/g) 有了明显的提高; 同时, 在离心分离的过程中接枝后的凹凸棒粘土所需的离心力 (3 000 r/min) 明显小于

未改性的凹凸棒粘土 (5 000 r/min) 这证实了接枝的高分子长链所具有的吸附架桥作用, 使其絮凝能力有所提高<sup>[6]</sup>。为了提高凹凸棒粘土接枝聚丙烯腈复合材料的性能, 本文对反应条件进行了优化, 同时也考察了复合材料特性粘数及凹凸棒粘土添加量对其吸附性能的影响。

基金项目: 兰州市科技计划项目 (2008-1-11); 现代农业产业技术体系建设专项资金资助 (nycytx-15)

收稿日期: 2009-06-26; 修订日期: 2009-09-11

作者简介: 王晓鹏 (1983~), 女, 硕士研究生, 主要从事粘土基复合污水处理材料的制备。E-mail: wangxp-06@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: gangliu@lcp.cas.cn

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及试剂

凹凸棒粘土 (ATP): 江苏盱眙, 使用前用水悬浮法进行提纯并通过 2 mol/L 的盐酸活化; N, N-二甲基甲酰胺 (DMF): 分析纯, 天津福晨化学试剂有限公司, 新蒸; 丙烯腈 (AN): 分析纯, 天津福晨化学试剂有限公司, 新蒸; 过硫酸钾: 分析纯, 北京化工厂, 重结晶; 氢氧化钠: 分析纯, 北京化工厂; 硝酸铅: 分析纯, 北京化工厂。

### 1.2 实验过程

将一定量溶剂 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 加入到装有磁力搅拌器、冷凝管、温度计和氮气导管的四口瓶中, 通入氮气排氧处理 30 min 后加入过硫酸钾, 搅拌溶解后向其中加入一定量改性凹凸棒粘土和丙烯腈。升温至一定温度反应一定时间, 产物经过离心处理后反复超声分散于 DMF 中, 直至离心后的清液倾入去离子水中无白色沉淀产生, 此时表明反应中形成的均聚物被完全除去。将产物用无水乙醇洗涤数次, 在真空干燥箱中 40℃ 干燥 5 h 得到聚丙烯腈接枝凹凸棒粘土 (PAN-ATP)。

将接枝产物用 1 mol/L 的 NaOH 溶液在 80℃ 皂化反应 1.5 h 通过离心分离后, 在 40℃ 干燥 5 h 得到皂化接枝改性凹凸棒粘土 (Sap-ATP)。

### 1.3 性能测试

#### 1.3.1 对 $Pb^{2+}$ 吸附性能的测定

准确称取 0.1 g 样品置于 50 mL 锥形瓶中, 加入一定浓度的  $Pb(NO_3)_2$  溶液 25 mL, 放入恒温振荡箱中, 40℃、120 r/min 振荡 5 h 后离心分离。

$Pb^{2+}$  的吸附量由下式计算:

$$q_e = (C_0 - C_e) V / m$$

其中:  $q_e$  为吸附剂对  $Pb^{2+}$  的吸附量, mg/g;  $m$  为吸附剂的质量, g;  $V$  为  $Pb^{2+}$  溶液的体积, mL;  $C_0$  为吸附前  $Pb^{2+}$  的浓度, mg/L;  $C_e$  为吸附后  $Pb^{2+}$  的浓度, mg/L。

吸附前和吸附后溶液中  $Pb^{2+}$  的浓度用采用日立 180-80 型原子吸收光谱仪测定。

#### 1.3.2 凹凸棒粘土接枝聚丙烯腈特性粘数的测定

Panduranga 等<sup>[7]</sup> 指出均聚物的链长与接枝链的链长相当, 因此我们通过测量均聚物的特性粘数来反映复合材料上所接枝的聚合物的链长。将一定量的实验所得均聚物 PAN 溶于一定量的 DMF 中配制成一定浓度的溶液, 测定不同浓度下的运动粘度, 并

按下式计算特性粘数  $[\eta]$  (dL/g)<sup>[8,9]</sup>。

$$[\eta] = [2(\eta_{sp} - h\eta_r)]^{0.5} / c \quad (1)$$

式中:  $\eta_{sp}$  为增比粘度, 即溶液粘度比溶剂粘度增加的分;  $\eta_r$  为相对粘度, 即溶液粘度与溶剂的比值;  $c$  为溶液浓度, g/mL。

运动粘度的测量采用 Anton paar 生产 SVM 3000 运动粘度测定仪在 30℃ 下测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 引发剂浓度对凹凸棒粘土接枝聚丙烯腈特性粘数的影响

当丙烯腈单体浓度为 40% (w/w)、聚合温度为 60℃、聚合时间为 5 h 凹凸棒粘土的含量为单体的 2%, 引发剂用量在  $[K_2S_2O_8] = 0.5 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3}$  mol/L 范围内变化时, 其聚合物的特性粘数随引发剂浓度的变化结果如图 1 所示。图 1 结果表明, 引发剂浓度低于  $1.5 \times 10^{-3}$  mol/L 时, 聚合物的特性粘数较低。这是因为引发剂浓度太低时反应往往难以引发或是反应速度太慢, 以致在反应时间内大部分的原料都未参与反应, 链增长不能顺利进行导致产物特性粘数较低。引发剂浓度大于  $1.5 \times 10^{-3}$  mol/L 时会提高聚合体系中初级自由基浓度, 增大了链终止几率, 导致聚合物的特性粘数下降。

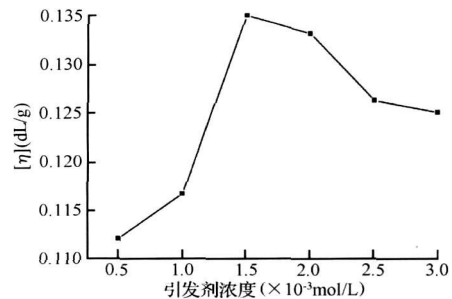


图 1 引发剂浓度对聚合物特性粘数的影响

Fig 1 Effect of the initiator concentration on intrinsic viscosity of the polymer

### 2.2 单体浓度对凹凸棒粘土接枝聚丙烯腈特性粘数影响

当引发剂浓度  $[K_2S_2O_8] = 1.5 \times 10^{-3}$  mol/L, 聚合温度为 60℃、聚合时间 5 h 凹凸棒粘土的含量为 2%, 丙烯腈浓度在 10% ~ 50% 范围内改变时, 聚丙烯腈的特性粘数随单体浓度的变化如图 2 所示。随着单体浓度的增加, 产物的特性粘数逐渐增加, 当单

体浓度为 40% 时, 产物的特性粘数达到最佳值, 再进一步增加单体浓度, 聚合物的特性粘数反而降低。这是因为自由基聚合反应中, 在单体浓度较低的情况下, 单体浓度的提高, 有利于产物特性粘数的提高。

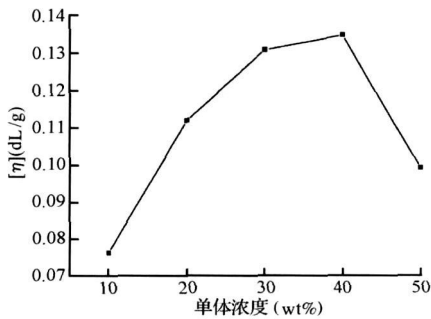


图 2 单体浓度对聚合物特性粘数的影响

Fig. 2 Effect of monomer concentration on intrinsic viscosity of polymer

但随着单体浓度的进一步提高, 一方面放出的聚合热使体系温度升高过快、过高, 降低聚合物分子量; 另一方面使链转移反应速率迅速增加, 聚丙烯腈分子结构支化严重, 导致聚合物水溶性变差, 出现大量不溶物, 以致分子量下降。

### 2.3 聚合温度对凹凸棒粘土接枝聚丙烯腈特性粘数影响

在引发剂  $[K_2S_2O_8] = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、丙烯腈单体浓度为 40% (w/w)、聚合时间为 5 h 凹凸棒粘土的含量为 2% 的条件下, 所得聚合物特性粘数随聚合温度的变化结果如图 3 所示。由图 3 可知, 随聚合温度的升高, 溶液粘度呈现先升高而后下降的趋势。虽然较低的聚合温度可相对减少链终止和链转移几率而增大聚丙烯腈的特性粘数, 但聚合反应温度过低时, 则无法启动链引发反应而导致聚合反应无法进行, 如 40℃ 时则观察不到丙烯腈的聚合反应。当温度升高到一定程度时, 虽然引发剂分解速度快, 但大分子降解也可能随着增加, 活性中心数目增加, 链终止速度快, 分子量降低最终影响聚合物的粘度。

### 2.4 聚合时间对凹凸棒接枝聚丙烯腈特性粘数影响

当引发剂  $[K_2S_2O_8] = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、丙烯腈单体浓度为 40% (w/w)、聚合温度为 60℃、凹凸棒粘土的含量为 2% 时, 考察了反应时间对产物特性粘数的影响, 结果如图 4 所示。对于自由基聚合反

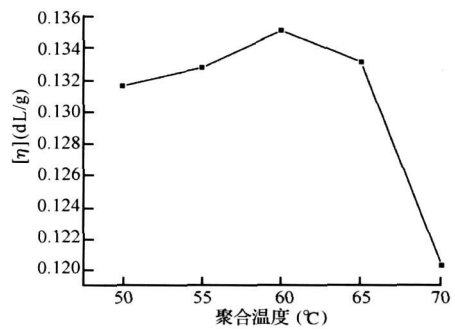


图 3 聚合温度对聚合物特性粘数的影响

Fig. 3 Effect of polymerization temperature on intrinsic viscosity of polymer

应, 反应时间主要影响单体的转化率。由图 4 的实验结果得知, 随着反应时间的增加, 产物的特性粘数逐渐增大, 在 6 h 时达到最佳值, 此时体系的转化率基本达到最高。但再进一步延长反应时间, 产物的特性粘数又略微降低。这可能是由于在反应的不同阶段链增长和链终止反应受反应体系粘数影响不同所致, 也就是说链增长和链终止的结果。

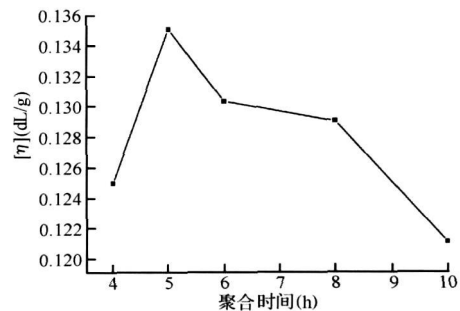


图 4 聚合时间对聚合物特性粘数的影响

Fig. 4 Effect of polymerization time on intrinsic viscosity of polymer

### 2.5 凹凸棒添加量对凹凸棒接枝聚丙烯腈特性粘数影响

当引发剂  $[K_2S_2O_8] = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、丙烯腈单体浓度为 40% (w/w)、聚合温度为 60℃、聚合时间为 5 h, 凹凸棒粘土的添加量在单体浓度的 0.0% ~ 4.0% 范围内变化时, 其聚合物的特性粘数随凹凸棒粘土的添加量的变化结果如图 5 所示。从图中可以看出, 改性凹凸棒粘土的加入可以提高聚丙烯腈溶液的粘度, 并且其粘度随土量的增加先增高后降低。这是因为: 一方面凹凸棒粘土与丙烯腈单体接枝共聚, 这样就形成了一个以凹凸棒粘土为核的微

交联的高分子体系,改性聚丙烯腈的粘度自然会提高。另一方面凹凸棒粘土具有很强的吸附能力,能吸附  $-NH_2$ 、 $-OH$  等极性基团,聚丙烯腈的分子链聚集在凹凸棒的棒晶表面,使得聚合物的分子尺寸变大,流体力学体积增大,粘度提高。但是当土量增至一定量时,随交联的程度、物理吸附作用的增大,聚合物的分子链可能发生团聚,使流体力学体积减小,粘度降低。

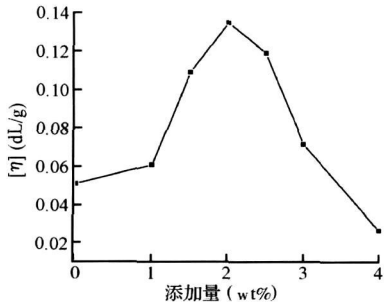


图 5 凹凸棒粘土添加量对聚合物特性粘数的影响

Fig 5 Effect of addition quantity of attapulgite on intrinsic viscosity of polymer

## 2.6 复合材料对 $Pb^{2+}$ 的吸附研究

我们考察了优化实验条件时所制备的各种不同特性粘数和不同凹凸棒粘土添加量的样品在一定实验条件下对  $Pb^{2+}$  平衡吸附量的影响。

### 2.6.1 复合材料特性粘数对 $Pb^{2+}$ 平衡吸附量的影响

图 6 为复合材料特性粘数对  $Pb^{2+}$  的平衡吸附量的影响,随着特性粘数的增加复合材料对  $Pb^{2+}$  的

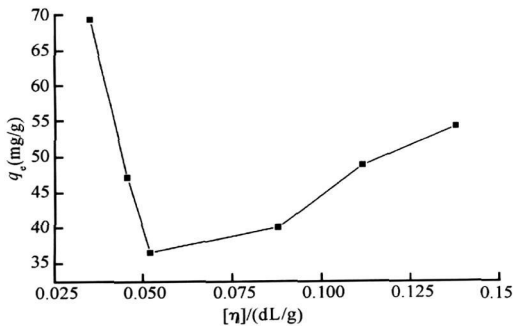


图 6 复合材料特性粘数对  $Pb^{2+}$  的平衡吸附量的影响

Fig 6 Effect of the intrinsic viscosity of composite on equilibrium adsorption capacity of  $Pb^{2+}$

平衡吸附量先降低后增加。复合材料对  $Pb^{2+}$  的吸附作用是由凹凸棒粘土和皂化后的聚丙烯腈高分子链这两方面共同作用的结果。当复合材料的特性粘

数较低时,凹凸棒粘土自身对  $Pb^{2+}$  的吸附占主要地位;而当复合材料的特性粘数比较大时,皂化后的聚丙烯腈高分子链对  $Pb^{2+}$  的吸附占主要地位;当特性粘数处于这两者之间时,一方面凹凸棒粘土表面被聚合物链所包围不能很好地发挥自身对  $Pb^{2+}$  的吸附,另一方面此时的聚合物链不够长也不能很好地发挥对  $Pb^{2+}$  的吸附,由于这两方面的因素导致此时的平衡吸附量较低。

### 2.6.2 凹凸棒粘土添加量对 $Pb^{2+}$ 平衡吸附量的影响

图 7 为凹凸棒粘土添加量对  $Pb^{2+}$  的平衡吸附量的影响,从图中可以看出随着凹凸棒粘土添加量的增加,复合材料对  $Pb^{2+}$  的平衡吸附量先增加后减小。这是因为在复合材料中凹凸棒粘土作为物理交联点,随着凹凸棒粘土添加量的增加复合材料的特性粘数增加,也就是接枝的高分子链变长,增加了吸附活性点;随着凹凸棒粘土添加量的进一步增加,大量的物理交联点使高分子链发生团聚,不利于对  $Pb^{2+}$  的吸附。合适的凹凸棒粘土添加量为单体的 2%。此时,复合材料对  $Pb^{2+}$  的平衡吸附量最大,这可能也是由于此时复合材料的特性粘数最大的原因所致。

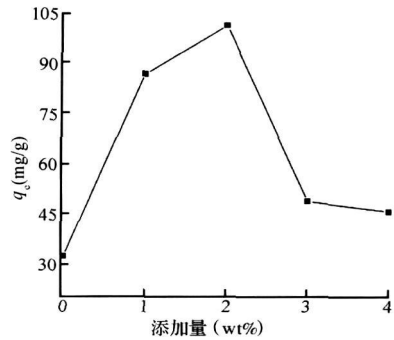


图 7 凹凸棒粘土的添加量对  $Pb^{2+}$  的平衡吸附量的影响

Fig 7 Effect of addition quantity of attapulgite on equilibrium adsorption capacity of  $Pb^{2+}$

在上述最优条件下制备所得的复合材料,测定其特性粘数为 0.13516 dL/g。从以上实验及对结果的分析说明:复合材料对  $Pb^{2+}$  平衡吸附量的关键在于复合材料的特性粘数,而凹凸棒粘土的添加量又影响着复合材料的特性粘数的提高,这主要是凹凸棒粘土所吸附的各种金属离子对自由基聚合的阻聚所引起的。

### 3 结论

本文通过实验给出了制备凹凸棒粘土接枝聚丙烯腈复合材料的最优条件,即引发剂浓度  $[K_2S_2O_8] = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、单体浓度为 40% (w/w)、聚合温度为 60°C、聚合时间为 5 h 和凹凸棒粘土的添加量为 2%,并考察了复合材料的特性粘数及凹凸棒粘土添加量对  $Pb^{2+}$  的平衡吸附量的影响,复合材料特性粘数的增加有利于复合材料对  $Pb^{2+}$  的吸附,同时当凹凸棒粘土添加量为单体的 2% 时,复合材料对  $Pb^{2+}$  的平衡吸附量最大,因此如何提高复合材料的特性粘数和如何确定复合材料中粘土与单体的适宜比例及其皂化程度是开发这类材料的关键。复合材料的皂化程度对  $Pb^{2+}$  的平衡吸附量的影响还有待于进一步的研究。

### 参考文献

- [1] Chen H., Zhao Y. G., Wang A. Q. Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto acid activated palygorskite. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 149(2): 346~354
- [2] 王文已, 陈浩, 王爱勤. 热酸处理凹凸棒石黏土对  $Pb^{2+}$  吸附性能的研究. *非金属矿*, **2006**, 29(4): 42~46
- [3] 周守勇, 薛爱莲, 张艳, 等. 磷酸改性凹凸棒粘土对  $Pb^{2+}$  的吸附研究. *环境污染治理技术与设备*, **2006**, 7(5): 31~34
- [4] Potgieter J. H., Potgieter-Vernaaak S. S., Kalbantonga P. D. Heavy metals removal from solution by palygorskite clay. *Minerals Engineering*, **2006**, 19(5): 463~470
- [5] Wang W. J., Chen H., Wang A. Q. Adsorption characteristics of Cd(II) from aqueous solution onto activated palygorskite. *Separation and Purification Technology*, **2007**, 55(2): 157~164
- [6] 王晓鹏, 于波, 刘刚, 等. 凹凸棒黏土接枝聚丙烯腈的制备及其对  $Pb^{2+}$  的吸附性能. *非金属矿*, **2008**, 31(6): 52~54
- [7] Panduranga Rao K., Kannappan E. P., Jayaraman K. S., et al. Synthesis and characterization of mica vinyl graft copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, **1981**, 26(10): 3343~3354
- [8] 程镭时. 粘度数据的外推和从一个浓度的溶液粘度计算特性粘数. *高分子通讯*, **1960**, 4(3): 159~163
- [9] 钱锦文, 杜志强. 一个适用于 Huggins 常数  $K'$  较大的一点法特性粘数方程. *高分子学报*, **1988**, (2): 113~119