

SA-APAM 膜的制备及其在电生成高铁酸盐中的应用

黄振霞 黄雪红 陈日耀 郑 曦 许彩霞 陈 震*

(福建师范大学化学与材料学院 福州 350007)

摘 要 以交联剂(HCHO)将海藻酸钠(SA)与阴离子聚丙烯酰胺(APAM)进行交联,用红外光谱和扫描电镜做膜成分与形态表征,测定了膜制备溶液的粘度和膜的含水率、总离子交换容量及温度、酸碱浓度对膜溶胀度的影响,将SA-APAM膜应用于电解制备高铁酸盐。实验结果表明,质量分数配比为1% PAM-3% SA时制备的SA-APAM膜能有效地阻止 FeO_4^{2-} 向阴极室扩散,同时阴极室中生成的 OH^- 及时地补充了阳极室中 OH^- 的消耗。

关键词 膜,海藻酸钠(SA),阴离子聚丙烯酰胺(APAM),交联,电生成高铁酸盐

中图分类号:O614.8

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2006)06-0626-06

高铁酸盐具有强氧化性^[1],可用于杀灭藻类和细菌,氧化降解水中的污染物等,还原后生成的氢氧化铁具有吸附和絮凝作用,是一种安全的水处理剂^[2]。但是由于其不稳定,易分解,难以大规模制备与贮存,因而作为水处理剂尚未得到工业化应用。以电解法制备高铁酸盐,原料消耗少,操作方便,得到的高铁可直接应用于水处理,避免了繁琐的提纯工艺和高铁本身的不稳定性所带来的贮存方面的问题^[3,4]。为了防止高铁酸盐在阴极被还原,采用隔膜电解槽,而Nafion膜价格昂贵,不便推广应用。本文利用Mannich反应原理,通过交联剂(HCHO)将海藻酸钠(SA)与阴离子聚丙烯酰胺(APAM)进行交联,以pH=5,质量分数配比为1%聚丙烯酰胺(PAM)-3% SA下制备的SA-APAM膜作为阴阳两室间的隔膜^[5]。由于离子体积大小的差异以及膜对离子的选择透过性,阴极室中生成的 OH^- 离子可以通过该膜进入阳极室及时地补充了阳极室中生成 FeO_4^{2-} 时的 OH^- 消耗^[6],在阳极电场(吸引)和膜中 $-\text{COO}^-$ (排斥)的双重作用下有效地阻止了阳极室中生成的 FeO_4^{2-} 向阴极室的扩散。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

海藻酸钠、聚丙烯酰胺(PAM) $M_w > 300$ 万;甲醛、二乙胺、NaOH、无水 Na_2SO_4 、HCl,均为分析纯试剂。

自制的带隔膜的两室电解槽;DF1720SB5A型直流稳压电源(宁波中策电子有限公司);NEXUS670智能型傅里叶红外光谱仪(尼高力公司);XL30ESEM/TMP环境扫描电子显微镜(日本PHILIPS公司);NDJ-7型旋转式粘度计(上海天平仪器厂)。

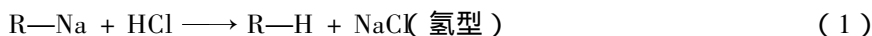
1.2 SA-APAM膜的制备

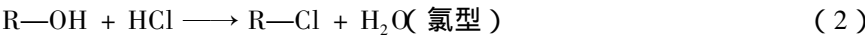
配制一定浓度配比的PAM溶液,加入适量的甲醛(甲醛与PAM结构单元的摩尔比为1:1.1),滴加二乙胺调节反应体系的pH=11,水浴恒温50℃反应2 h后^[7],加入一定浓度配比的SA溶液,用稀醋酸溶液调节pH=5后交联2 h,减压脱气后延流在平面玻璃上自然风干或低温烘干成膜,最后用 FeCl_3 溶液浸泡20 min后晾干。

1.3 SA-APAM膜的溶胀度和含水率及总离子交换容量测定

将量好面积的膜移入溶液中待膜溶胀平衡后测出溶胀前后面积变化的百分率。

膜用蒸馏水浸渍达到平衡,加入1 mol/L HCl使之转为氢型和氯型。式中R为膜的骨架基团:





再用蒸馏水洗涤至中性 ,用滤纸吸去膜面附着的水分 ,精确称取样品质量 ,置于恒重的称量瓶中 ,放入 100 ℃ 烘箱干燥至恒重。检测干燥前后膜质量的变化 ,以含水率 η (%) 表示 :

$$\eta \text{ (%)} = (W_{\text{失水}} / W_{\text{样品}}) \times 100 \% \tag{3}$$

对经过处理转为 H 型和 Cl 型的膜样品 ,用滤纸吸去膜面附着水分 ,精确称取质量 ,置于 250 mL 干燥的带磨口塞的三角瓶中 ,用吸管加入 0.1 mol/L NaOH 标准溶液 100 mL ,振摇后放置过夜 ,取 50 mL 用 0.1 mol/L HCl 标准溶液滴定。交换容量 IS 按照下式计算 :

$$IS = \frac{(V_{NaOH} \cdot c_{NaOH}) - (V_{HCl} \cdot c_{HCl})}{W_{\text{sample}} (1 - \eta / 100)} \text{ (m \cdot eq / g)} \tag{4}$$

1.5 膜的 OH⁻ 渗透性能测定

以 SA-APAM 膜作为阳极室与阴极室之间的隔膜 ,电解槽两极均为铂电极 ,阳极室电解液为饱和 Na₂SO₄ 溶液 ,阴极室为 14 mol/L 的 NaOH 溶液 ,容积均为 125 mL ,用恒电流仪作为电解电源 ,每 15 min 测定 1 次阳极室中的 [OH⁻]^[8]。

1.6 高铁酸盐的浓度测定

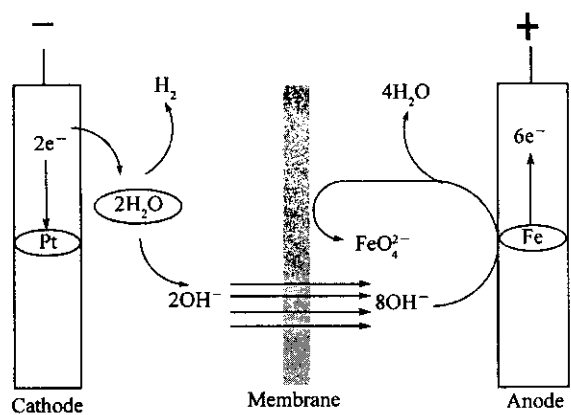
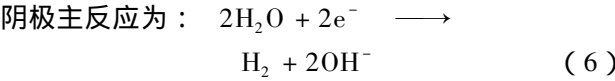
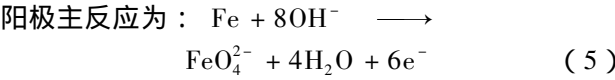


图 1 电解制备高铁盐示意图

Fig.1 Diagram of electro generation of FeO₄²⁻

如图 1 所示 ,以 SA-APAM 膜做为阳极室与阴极室之间的隔膜 ,铂电极为阴极 ,铁电极为阳极 ,阳极室和阴极室的电解液均为 14 mol/L 的 NaOH 溶液 ,每 30 min 用亚铬酸盐法测定一次阳极室中的高铁浓度 ,电解槽内的主要反应如下 :

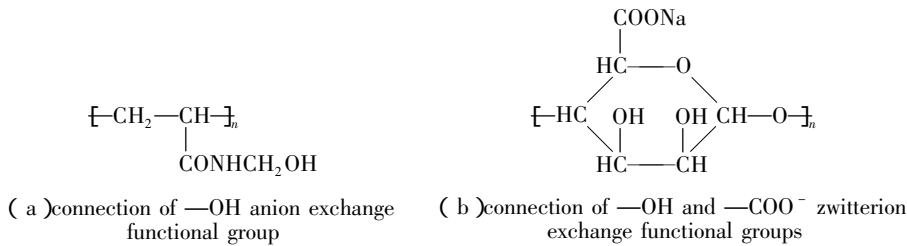


从 (5) (6) 式可知 ,在电解生成高铁过程中在阳极室中要消耗大量 OH⁻ ,因此阴极室中析氢后所生成的 OH⁻ 若能及时导入阳极室中补充阳极室中 OH⁻ 的消耗 ,是节能与提高电槽效率的重要举措^[8]。

2 结果与讨论

2.1 SA-APAM 膜的制备

以 HCHO 将 PAM 改性成 APAM 后再与 SA 交联 ,—OH 为阴离子交换官能团 ,—COO⁻ 为阳离子交换官能团 ,二者交联后可形成强阴离子型-弱阳离子型的隔膜。聚合物膜中连接阴阳离子交换基团的单元分别如式 (a) 和式 (b) 所示 :



SA 与 PAM 都是高粘稠性物质 ,实验证明 SA 质量分数超过 3% ,PAM 质量分数超过 2% 的水溶液过于粘稠 ,二者难以混合。提高温度有利于高分子聚合物的交联反应 ,也可以缩短反应时间 ,但温度过高会造成高聚物的降解、水解等副反应 ,交联温度应控制在 50 ℃ 以下为宜。碱性过强容易使高聚物降解 ,酸性过强 ,海藻酸钠易形成凝胶 ,反应时应均匀搅拌且逐步调节溶液 pH = 5。膜浸泡 FeCl₃ 溶液后 ,

Na^+ 与 Fe^{3+} 相交换,1 个 Fe^{3+} 能与 3 个 $-\text{COO}^-$ 形成络合物,使膜结构紧缩,不容易溶胀。膜浸泡 FeCl_3 溶液的时间越长,溶胀度越小,但膜易变得硬脆,浸泡时间一般为 20 min。

2.2 SA-APAM 膜的性能表征

2.2.1 FTIR 分析 从图 2 的红外谱图可以看出,SA 与 APAM 直接共混产物(图 2 谱线 c)同时具备 SA (图 2 谱线 a)的 $1\,081\text{ cm}^{-1}$ 处的 C—H 变角振动特征吸收峰及 $1\,026\text{ cm}^{-1}$ 处的环内 C—O—C 特征吸收峰和 APAM(图 2 谱线 b)的 $1\,657$ 及 $1\,551\text{ cm}^{-1}$ 处的—CONH 的特征吸收峰,没有出现新的红外吸收峰。在图 2 谱线 c 中加入 HCHO 交联后形成的 SA-APAM 聚合物(图 2 谱线 d),也没有出现新的红外吸收峰。图 2 谱线 d 中 SA 的 $1\,595\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{RCOO}-$ 不对称伸缩振动的吸收峰及 $1\,416\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{RCOO}-$ 对称伸缩振动的吸收峰位置均发生偏移,SA 的 $3\,311\text{ cm}^{-1}$ 处及 APAM 的 $3\,342\text{ cm}^{-1}$ 处的—OH 伸缩振动吸收峰向高波数方向偏移且因发生众多羟醛缩合,吸收峰减弱^[9]。说明 SA 与 APAM 直接共混产物还只是简单的物理共混。SA 单膜与 APAM 单膜均可溶于稀碱液中,而 SA-APAM 复合膜却不溶,证明了 SA、APAM 与甲醛发生交联。

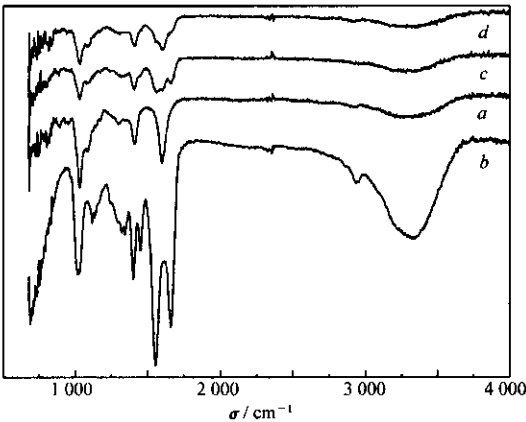


图 2 SA-APAM 膜与单一成分的红外光谱
Fig. 2 IR spectra of (a)SA , (b)APAM ,
(c)SA + APAM and (d)SA-APAM

2.2.2 膜制备溶液粘度的测定 由于 SA-APAM 聚合物没有出现新的红外吸收峰,仅是 SA 与 APAM 的一系列特征吸收峰发生偏移,不足以说明 SA 与 APAM 是如何交联。通过表 1 中一系列项目的粘度对比测试可以看出,SA 加入 HCHO 后粘度明显增强^[10]说明 HCHO 主要是在 SA 分子链中的—OH 间起羟醛缩合作用。由于 APAM 是由 HCHO 改性 PAM 而得到的,所以 APAM 加入 HCHO 后粘度影响不大。在不加入 HCHO 的前提下,SA 与 APAM 等体积混合溶液粘度明显增大,说明 SA 与 APAM 间存在很强的氢键作用。加入 HCHO 后粘度进一步增强说明 HCHO 分别与 SA、APAM 长链中众多—OH 羟醛缩合使得二者高分子化合物紧密地缠绕在一起,进一步增强溶液的交联度,从而改善膜的机械性能。

表 1 膜制备溶液的粘度
Table 1 Viscosities of solutions for preparing film

Solution	10^{-1} Viscosity/(mPa · s)(22 ℃)	Solution	10^{-1} Viscosity/(mPa · s)(22 ℃)
SA	215.0	1/2APAM	5.0
1/2SA	24.7	1/2APAM + HCHO	5.3
1/2SA + HCHO	38.3	SA + APAM	45.7
APAM	7.5	SA + APAM + HCHO	60.3

$\alpha(\text{SA})=3\%$; $\alpha(1/2\text{SA})=1.5\%$; $\alpha(\text{APAM})=1\%$; $\alpha(1/2\text{APAM})=0.5\%$; SA + APAM blend SA and APAM isometrically.

2.2.3 SA-APAM 膜的表面形态 电镜下观察的 SA-APAM 膜与 Nafion 膜表面形态对比如图 3 所示。图中可见,SA-APAM 膜(图 3a)表面较为粗糙,说明 SA 与 APAM 二者高分子化合物共混还未达到分子级别的融合,只是长链在甲醛的作用下二者产生分子间交联,而 Nafion 膜(图 3c)是单一物质,所以表面较为致密平整。从电镜图看出 Nafion 膜(图 3d,厚约 $180\text{ }\mu\text{m}$)比 SA-APAM 膜(图 3b,厚约 $40\text{ }\mu\text{m}$)厚度要厚些。除了膜的溶胀性等因素之外,膜的厚度是关系到电解槽中槽电压即能量消耗的因素之一。Nafion 膜比较厚,压降较大,消耗的能量较高。

2.2.4 SA-APAM 膜溶胀性 实验结果表明,SA-APAM 膜在浓酸、浓碱条件下溶胀度较小,而在稀酸、稀碱条件下溶胀度较大(图 4),这是因为在酸性条件下 H^+ 置换出膜中的 Na^+ ,SA 链段中的 RCOO^- 与 H^+ 结合成 RCOOH ,所以溶液中 $[\text{H}^+]$ 增大,膜溶胀度减小。在碱性条件下 $[\text{OH}^-]$ 越高,体系的极性越强,高分子链的疏水作用越强^[11]。溶胀度随着温度的升高而升高^[12](图 5)。

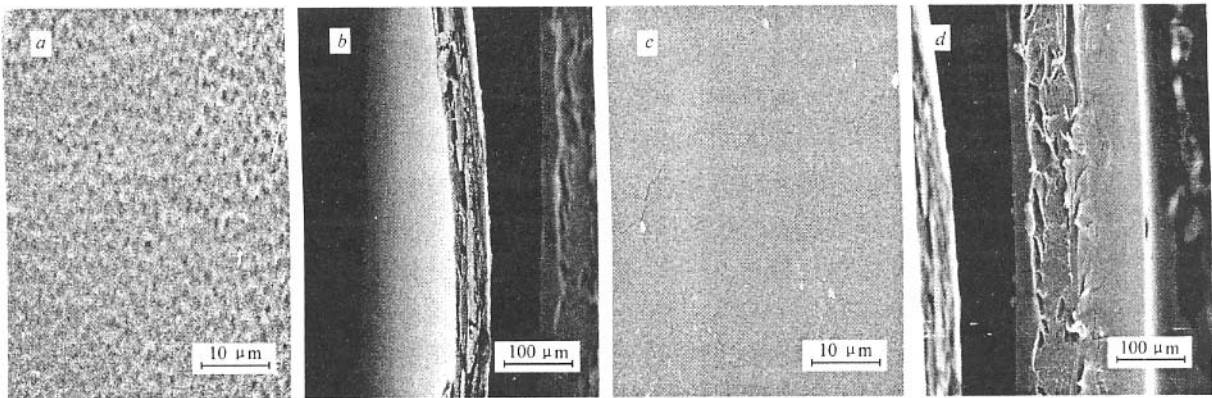


图 3 电镜观测 SA-APAM 膜与 Nafion 膜的表面形态和厚度

Fig. 3 SEM micrographs of SA-APAM and Nafion membranes

a. surface of SA-APAM ; *b.* Thickness of SA-APAM ; *c.* Surface of Nafion ; *d.* Thickness of Nafion

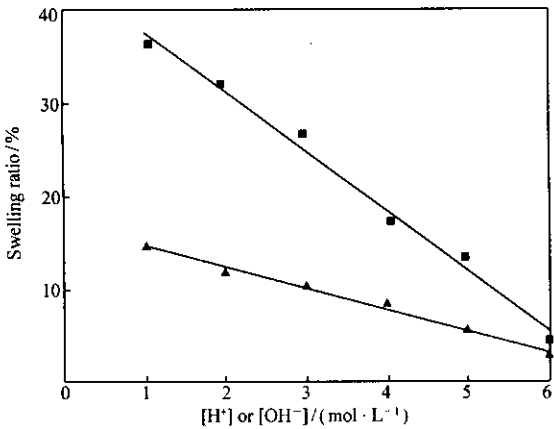


图 4 膜在不同浓度酸、碱溶液中的溶胀度

Fig. 4 Swelling ratios of membrane SA-APMA

as a function of $[H^+]$ or $[OH^-]$

■ alkali ; ▲ acid ,room temperature

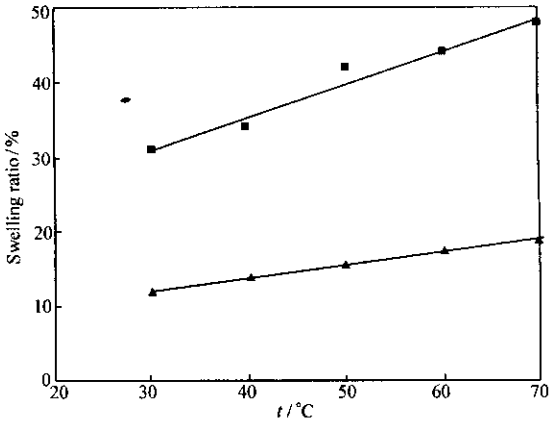


图 5 膜在不同温度下的溶胀度

Fig. 5 Swelling ratios of membrane SA-APMA

as a function of temperature in an acid or a base

■ 1 mol/L $[OH^-]$; ▲ 1 mol/L $[H^+]$

图 6 为不同配比浓度的 SA-APAM 膜在酸溶液中的溶胀度对比。从图中可以看出,SA 含量增大时溶胀度减小。同时由于高分子化合物之间不容易混合,浓度小有利于共混,交联效果越好^[13],所以 PAM 浓度配比较低时制得的膜的溶胀度较小。

2.2.5 SA-APAM 膜的含水率及离子交换容量 从表 2 可看出,SA 配比浓度越大,其亲水性基团—OH

表 2 膜的含水率及总离子交换容量

Table 2 Water ratio and total ion exchange capacity of membrane SA-APAM

PAM/%	SA/%	η /%	IS/($m \cdot eq \cdot g^{-1}$)
1	1	83.03	11.71
1	2	83.45	11.87
1	3	85.67	12.50
2	1	78.00	2.69
2	2	80.88	7.10
2	3	83.36	8.06

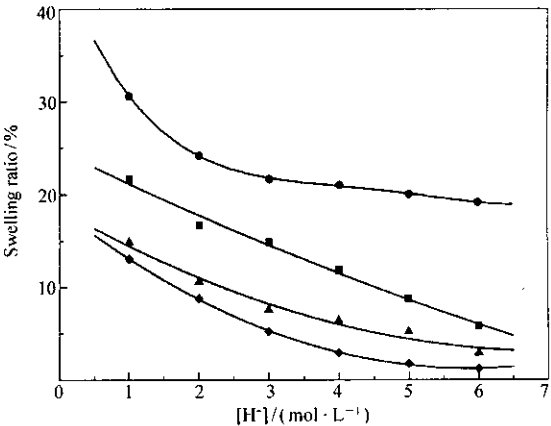


图 6 不同膜在不同 $[H^+]$ 下的溶胀度

Fig. 6 Swelling ratios of different membranes

as a function of $[H^+]$

● 2% PAM-1% SA ; ■ 1% PAM-1% SA ;
▲ 1% PAM-2% SA ; ◆ 1% PAM-3% SA

和 $-\text{COO}^-$ 含量越高,结合水越多,所以膜的含水率和总离子交换能力越高。

2.2.6 SA-APAM 膜在电生成高铁酸盐中的性能 根据法拉第定律,当电流密度为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$, 通电 0.5 h 时,理论上每生成 $1.32 \times 10^{-4} \text{ mol FeO}_4^{2-}$ 时应消耗 $1.06 \times 10^{-3} \text{ mol OH}^-$, 故应及时补充阳极室中的 OH^- [8]。图 7 分别以 SA-APAM 膜和 Nafion 膜作为电解隔膜时在不同电流密度下测得的阳极室中 OH^- 浓度的变化。实验表明,在同一电解条件下,SA-APAM 膜 OH^- 渗透通量比 Nafion 膜大很多,说明作为离子交换膜 SA-APAM 膜的选择性不如 Nafion 膜,但在电合成高铁体系,需消耗大量 OH^- ,阴极析氢后产生的 OH^- 在电场的作用下通过 SA-APAM 膜及时地向阳极室迁移,而阳极室中的 FeO_4^{2-} 因阳极电场作用和 SA-APAM 膜中阴离子官能团 $-\text{COO}^-$ 的排斥作用保留在阳极室。透过 SA-APAM 膜的 OH^- 不但及时补充了生成 FeO_4^{2-} 时所消耗的 OH^- ,同时还起到了阴阳两极间的离子导电作用 [14],从而显示出了 SA-APAM 膜在电生成高铁电槽中的优越性。

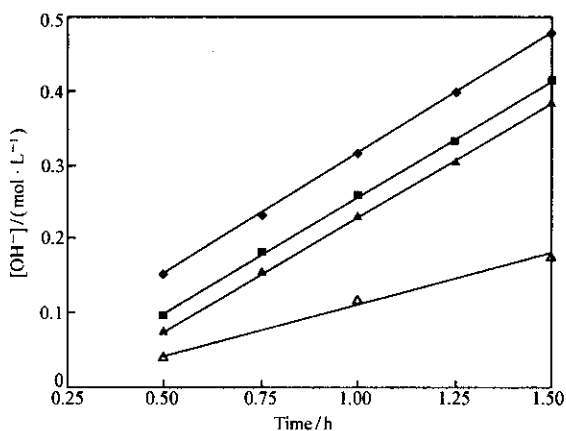


图 7 不同电流密度下 $[\text{OH}^-]$ 的变化

Fig. 7 Variations of $[\text{OH}^-]$ under different current densities

$10^{-3} I / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$ SA-APAM: $\blacktriangle$ 5; $\blacksquare$ 10; $\blacklozenge$ 15;
Nafion $\triangle$ 5

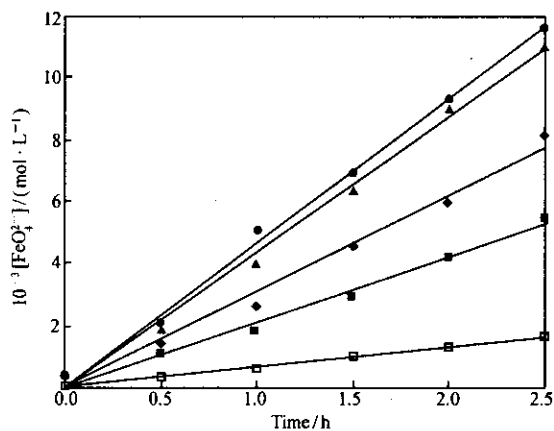


图 8 不同电流密度下 $[\text{FeO}_4^{2-}]$ 的变化

Fig. 8 Variations of $[\text{FeO}_4^{2-}]$ under different current densities

$10^{-3} I / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$ SA-APAM: $\bullet$ 40; $\blacktriangle$ 30; $\blacklozenge$ 20; $\blacksquare$ 10;
Nafion $\square$ 10

图 8 给出分别以 SA-APAM 膜和 Nafion 膜作为隔膜,在不同电流密度下电生成 FeO_4^{2-} 的浓度。高铁的浓度随电解时间增长而增大,在同一电解条件下,由于 SA-APAM 膜 OH^- 渗透通量比 Nafion 膜大很多,所以 SA-APAM 膜能保证在电生成 FeO_4^{2-} 过程中,阳极室始终处于高浓碱的状态下以减小 FeO_4^{2-} 的自身分解,而以 Nafion 膜作为隔膜电生成 FeO_4^{2-} 时,阳极室中随着 OH^- 的消耗碱性降低从而导致生成 FeO_4^{2-} 稳定性的降低,故而电生成 FeO_4^{2-} 的浓度反而降低。综上所述,SA-APAM 膜具有离子交换和选择渗透的性能,能有效地防止 FeO_4^{2-} 向阴极室扩散还原,可替代 Nafion 膜作为隔膜电解制备高铁。

参 考 文 献

- Schreyer J M, Thompson G W, Ockerman L T. *Anal Chem* [J], 1950, 22: 426
- Murmann R K, Robinson P R. *Water Res* [J], 1974, 8(1): 543
- Soria J, Conesa J C, Augugliaro V, et al. *J Phys Chem* [J], 1991, 95(1): 274
- Sharma V K, Smith J O, Millero F J. *Environ Sci Tech* [J], 1997, 31: 2486
- Shao Y J, Starre M, Kaporis K, et al. *Water Environment Res* [J], 1997, (1): 25
- Fujishima S, et al Auths(著). CHEN Zhen(陈震), YAO Jian-Nian(姚建年) Trans(译). Determination method of Electro-Chemistry(电化学测定方法) [M], 1st ed. Beijing(北京): Peking University Press(北京大学出版社), 1995: 3563
- WANG Ya-Qiong(王雅琼), XU Weng-Lin(许文林). *Speciality Petrochem*(精细石油化工) [J], 2002, (5): 17
- LIN Zhi-Hong(林智虹), ZHENG Xiao-Hong(郑晓虹), CHEN Zhen(陈震), et al. *Inorg Chem*(无机化学学报) [J], 2002, 18(2): 214

9 WU Jin-Guang(吴瑾光). Technology and Application of Modern Fourier Infrared Spectroscopy Part I(近代傅立叶变换红外光谱技术及应用第 1 册 [M]. Beijing(北京) Science and Technology Literature Press(科学技术文献出版社), 1994 503

10 ZHANG Hu-Cheng(张虎成) ZHENG Hong-He(郑洪和) ZHANG Qing-Zhi(张庆芝). *Acta Physico-Chim Sin*(物理化学 [J]),1998 ,**14**(9) :789

11 Park T G ,Hoffman A S. *Macromolecules*[J] ,1993 ,**16** 5 045

12 Zhang J ,Peppas N A. *Macromolecules*[J] 2000 ,**33** :102

13 ZHANG Gao-Qi(张高奇) ZHA Liu-Sheng(查刘生) ZHOU Mei-Hua(周美华) , *et al. Func Polym*(功能高分子学报 [J]) 2004 (1) 41

14 Chen Z ,Mizoe T ,Okumi Z , *et al. Bull Chem Soc Japan*[J] ,1991 ,**64** 537

Preparation of Sodium Alginate-Anion Polyacrylamide Membrane and Its Application in Electro-Generated Ferrate

HUANG Zhen-Xia , HUANG Xue-Hong , CHEN Ri-Yao , ZHENG Xi , XU Cai-Xia , CHEN Zhen*
(College of Chemistry and Materials Science ,Fujian Normal University ,Fuzhou 350007)

Abstract Sodium alginate and anion polyacrylamide were crossed by HCHO. The effects of the viscosity of the preparation solution , water ratio , total ion exchange capacity , temperature and acid-base concentration on the swelling ratio of membrane SA-APMA were investigated. SA-APAM membrane was characterized by means of FTIR and SEM and applied in electro-generated ferrate. The experiment results show that SA-APAM membrane of 1% PAM-3% SA could prevent FeO_4^{2-} diffusion to cathode chamber and the OH^- consumed in the anode chamber could be continuously feeded from cathode chamber.

Keywords membrane , sodium alginate(SA) , anion polyacrylamide(APAM) , cross linking , electro-generated ferrate