

粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶的制备及其溶胀性能

张军旗 金淑萍* 韩玉琦 禹兴海 岳国仁

(甘肃省河西走廊特色资源利用重点实验室,河西学院化学化工学院 甘肃 张掖 734000)

摘 要 粉煤灰(CFA)存在的情况下,采用自由基溶液聚合法,以过硫酸钾(KPS)为引发剂,*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(NNMA)为交联剂,制备了粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶(CFAPAA_{Na})。以丙烯酸单体质量为基准,当交联剂用量为0.08%,引发剂用量为0.4%,粉煤灰用量为3%,丙烯酸中和度为70%,聚合温度为70℃时,所合成的粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶在蒸馏水和生理盐水中平衡溶胀比最高,分别为1556(g/g)和168(g/g)。考察了复合凝胶在不同介质溶液中的溶胀动力学,保水性能以及在土壤中的降解行为。溶胀动力学研究表明,蒸馏水中溶胀初期复合凝胶聚合物链段的扩散运动能够调控凝胶溶胀的快慢及程度,而生理盐水中水分子的平移和对流运动在凝胶的溶胀过程中起着关键性作用。保水和降解实验结果表明,25℃时,50 h凝胶保水率为64%,土壤中50 d时降解率达60%。相比于聚丙烯酸钠凝胶,粉煤灰复合凝胶保水率提高了8%。

关键词 粉煤灰;聚丙烯酸;耐盐性;保水性;降解

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)04-0419-11

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.04.150196

合成类高吸水性凝胶是一类合成工艺简单、吸水率高、保水能力强的功能高分子材料,近年来研究和速度很快。在合成类高吸水性凝胶中,又以聚丙烯酸系凝胶具有吸水量大、合成简便、性能稳定等优点而广受人们青睐。然而,聚丙烯酸系凝胶也存在着诸多不足,譬如耐盐性差、吸水后的凝胶强度低、吸水速率慢等,无法满足在农林卫生等实际应用领域的要求。从环保角度而言,聚丙烯酸系凝胶生物降解性差^[1],难以被自然界中的微生物和细菌所分解,大量使用废弃后势必对环境造成巨大污染。此外,目前合成高分子材料的原料所依赖的石油工业资源也日渐枯竭。

大规模的燃煤发电始于上世纪20年代,粉煤灰(Coal fly ash, CFA)是热电厂粉煤在燃烧过程中产生的主要残留物之一。它是轻煤粉颗粒随着烟气在烟道中上升时形成,然后通过静电沉淀或者袋装过滤系统收集而获得^[2]。粉煤灰通常呈现一种粒径较为均匀的灰色超细微球形状,依赖于所燃烧煤的煤源和类型不同,粉煤灰的化学组成可能不同^[3],但主要含有60%以上的无定型硅铝玻璃相,约30%的莫来石和石英结晶相,以及少量的氧化钙(CaO)等其它成分^[2]。作为燃煤发电的副产物,目前全世界每年的粉煤灰产量大约6亿吨^[3-4],其中仅5%得到了再利用^[2],其余则以堆放或掩埋的方式处理,已造成严重的环境问题。我国也已成为世界最大的排灰国,灰渣占用了大量的土地,加剧了对环境的污染^[5]。

近年来,有关粉煤灰再利用方面的研究主要集中在建筑材料^[6]、吸附剂^[7]、肥料^[8]和聚合物填充料^[9-10]等领域开展^[11-12]。研究表明,粉煤灰具有很好的亲水性,在水溶液中能较好的分散^[2],而且粉煤灰具有多孔结构,有一定的吸水能力,吸水原理除靠颗粒之间的毛细管孔隙外,还能在玻璃颗粒的洞穴和蜂窝状孔隙内蓄水,与土壤水分相比,粉煤灰水分更易被作物吸收利用^[12];粉煤灰含有多种营养元素,可明显改良土壤的理化性质^[12-13];粉煤灰中种植的作物不会危害人体健康^[14]。

本文采用丙烯酸和粉煤灰为原料制备粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶(CFAPAA_{Na}),期望提高吸水溶胀后凝胶的强度、改善凝胶的降解性、提高凝胶耐盐性和环境相容性,降低凝胶生产成本,同时为粉煤灰的利用开辟一条新的途径。

2015-06-11 收稿,2015-09-01 修回,2015-12-01 接受

国家自然科学基金(51263008)、教育部科学技术研究重点项目(212181)资助

通讯联系人:金淑萍,教授; Tel:0936-8285381; Fax:0936-8285381; E-mail:zjxjsp@163.com; 研究方向:智能高分子材料

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

丙烯酸(Acrylic acid, AA):化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司,使用前减压蒸馏除去阻聚剂(bp 30~31 °C/666.6 Pa);过硫酸钾(Potassium Persulfate, KPS):分析纯,西安化学试剂厂产品,用前蒸馏水重结晶;*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(*N,N'*-methylene-bis-acrylamide, NNMA):化学纯,中国医药上海化学试剂公司,用前75%乙醇重结晶;聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA, 1799):直接使用;粉煤灰(CFA, 其中Al₂O₃、SiO₂和Fe₂O₃/Fe₃O₄质量分数分别为16.2%、34.8%和14.6%,其它MgO、MoO₂、K₂O、CaO和CuO等含量分别为2.4%、1.5%、1.3%、26.01%和3.1%);甘肃电投张掖发电公司,未经任何处理直接使用。蒸馏水;邻苯二甲酸氢钾等其它试剂均为分析纯,未经处理直接使用。

Quanta 450 FEG 型场发射扫描电子显微镜(捷克 FEI 公司);EDAXTEAM 型 X 射线能谱仪(捷克 FEI 公司);FTIR200 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 NICOLET 公司);LGJ-50F(硅油加热)压盖型(北京松源华兴);PHS 3B 型精密 pH 计(上海雷磁)。

1.2 不同 pH 值缓冲溶液和不同浓度 NaCl 溶液的配制

pH 值为 2.0 缓冲溶液的配制:准确量取磷酸溶液 16.6 mL,加水定容至 1000 mL,另取磷酸氢二钾 45.65 g,加水定容至 1000 mL,准确量取上述配制好的磷酸溶液 72.5 mL 与磷酸氢二钾溶液 27.5 mL 混合均匀。同上法依次取不同体积磷酸和磷酸氢二钾溶液配制 pH 值分别为 5.8、7.0、7.4 和 8.0 的缓冲溶液。

生理盐水的配制:准确称取 4.5000 g 氯化钠固体于 500 mL 的容量瓶中,加水稀释至刻度线。同种方法称取一定量氯化钠依次配制质量浓度为 0.1%、0.5%、1.4% 和 1.9% 的氯化钠溶液。

1.3 聚丙烯酸钠(PAANa)和粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶(CFAPAANa)的制备

用移液管准确移取 2.00 mL 丙烯酸于一支内径为 10 mm 的试管中,冰水浴冷却下,按丙烯酸中和度值分别为 30%、40%、50%、60%、70%、80% 和 90% 将一定量质量浓度为 20% NaOH 溶液边搅拌边缓慢滴加到丙烯酸中,溶解并降到室温后加入一定量的交联剂 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺和引发剂过硫酸钾(丙烯酸质量的 0%~1%, m/m_{AA}),溶解后称取适量粉煤灰(丙烯酸质量的 0%~10%, m_{CFA}/m_{AA})加入。

另取一支干净的试管,加入 1 mL 蒸馏水和 0.0210 g 聚乙烯醇(增加溶液粘度,减缓聚合过程中粉煤灰沉降),90 °C 的水浴加热,待聚乙烯醇完全溶解后,降温至 60 °C,将聚乙烯醇溶液移入上述丙烯酸溶液中,混匀,70 °C 的水浴反应 6 h,得不同结构粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶。将凝胶切成直径 10 mm、厚度 2 mm 的圆形薄片,置于 70 °C 干燥箱中干燥至恒重。

丙烯酸中和度按式(1)计算:

$$ND_{AA}/\% = \frac{\rho_{AA} \times V_{AA} \times M_{NaOH}}{M_{AA} \times m_{NaOH}} \times 100 \quad (1)$$

式中, ND_{AA} 为丙烯酸中和度; ρ_{AA} 为丙烯酸密度; V_{AA} 为丙烯酸体积; m_{AA} 为丙烯酸摩尔质量; M_{NaOH} 为 NaOH 摩尔质量; m_{NaOH} 为 NaOH 质量。

1.4 断面 SEM 形貌观察与 FTIR 结构分析

取新制粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶样品,在蒸馏水中溶胀达到平衡,期间每 2 h 换水 1 次,液氮快速冷冻后用冷冻干燥仪冷冻干燥 48 h,选择比较规整的冻裂面,用粒子喷镀仪喷涂金粉,场发射扫描电子显微镜观察样品的断面形貌。

取新制 PAANa 凝胶和粉煤灰用量为 3% 的粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶样品干燥至恒重,研成粉末,与 KBr 混合压片,傅里叶变换红外光谱仪测定其红外吸收光谱。扫描波长范围为 4000~400 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹。

1.5 粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶溶胀行为

1.5.1 常压下的吸液溶胀行为 不同溶胀介质中凝胶的平衡溶胀比(SW_{eq})采用重量法测定,所有溶胀试验均在室温下进行:准确称取已恒重粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶样品(记为 m_1),放入自制孔径为

250 μm 尼龙网袋称重,记为 m_2 ,将样品连同尼龙网袋浸入蒸馏水、NaCl 溶液或不同 pH 值的缓冲溶液(溶液体积(mL)与干凝胶质量(g)之比为 1000:1)中使其吸液溶胀。待样品吸液达到平衡,取出尼龙网袋,静置 2 min,用湿的滤纸吸去网袋表面多余水分后称重,记为 m_3 ,按式(2)计算凝胶的平衡溶胀比。

$$SW_{eq} = \frac{m_3 - m_2}{m_1} \tag{2}$$

1.5.2 给定压力下凝胶的溶胀行为 准确称取已恒重粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶样品(记为 m_1),放入自制孔径为 250 μm 尼龙网袋称重,记为 m_2 ,将样品连同尼龙网袋浸于一定量溶胀介质(溶液体积与样品质量比为 1000:1),样品上面压上装有一定质量细沙的烧杯(细沙与烧杯总质量相当于 1.1 N),待样品吸液达到平衡,取出尼龙网袋,静置 2 min,湿滤纸吸去网袋表面多余水分后称重,记为 m_3 ,按式(2)计算给定压力下凝胶的平衡溶胀比。

1.6 粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶保水性能的测定

分别准确称取已恒重聚丙烯酸钠和粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶样品,放入自制孔径为 250 μm 尼龙网袋中,将样品连同尼龙网袋静置于一定量蒸馏水中(体积与样品质量比为 1000:1),待样品吸水达到平衡后,取出尼龙网袋,静置 2 min,用湿滤纸吸去多余水分,称重,记为 m_0 ,然后将凝胶置于 25 ℃ 的干燥箱中,每隔 30 min 称重,记为 m_i ,按式(3)计算凝胶保水率(%)。

$$R_i/\% = \frac{m_i}{m_0} \times 100 \tag{3}$$

式中, R_i 为保水率(%); m_0 为水凝胶的质量(g); m_i 为每隔 30 min 称得水凝胶的质量(g)。

1.7 土壤降解行为

选择河西学院重点实验室楼前花园进行 CFAPAANa 凝胶的土壤降解试验。试验期为 2014 年 3 月至 5 月,期间平均最低气温 4.85 ℃,最低气温 -11 ℃;平均最高气温 20.8 ℃,最高气温 35 ℃。河西学院地处甘肃省张掖市,黑河水系冲积形成的走廊平原(即张掖盆地),属内陆干旱地区,少雨,但地下水丰富。试验期间花园尚未有种植,未曾浇水。

将花园圈划出一块 4 m×4 m 的土地,整平。取已恒重粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶样品 50 份,放入自制孔径为 250 μm 尼龙网袋准确称重(记为 m_1)后,按宽度 20 cm、深度 15 cm 的布局埋于土壤中,标记,整平。此后每隔两天取出样品一份,用水洗涤,烘干,称重,记为 m_i 。按式(4)计算凝胶在土壤中的降解百分数(DG)。

$$DG/\% = \frac{m_1 - m_i}{m_1} \times 100 \tag{4}$$

2 结果与讨论

2.1 凝胶的结构表征

图 1 谱线 a 所示是粉煤灰的 FTIR 谱图。约 3444 cm⁻¹处弱吸收峰是与粉煤灰硅羟基及其吸附水相关的吸收峰;1070 cm⁻¹附近对应T—O—Si(T 为 Al 或 Si)键的反对称伸缩振动吸收峰;895 cm⁻¹处的吸收峰对应Si—O或Al—O键的拉伸振动;794 cm⁻¹处的吸收峰对应Si—O—Si键的对称伸缩振动,与粉煤灰中的 α-石英对应;550 cm⁻¹处的峰与粉煤灰中的莫来石对应;457 cm⁻¹处的吸收峰为T—O—Si键的弯曲振动吸收峰^[5,14-16]。

图 1 谱线 b 所示是 PAANa 凝胶的红外光谱图。由图中可知,3446 cm⁻¹处为羧基和吸附水中羟基的伸缩振动吸收峰;2946 cm⁻¹附近是烷烃C—H伸缩振动吸收峰;1709 cm⁻¹处为未中和羧基 COOH 中羰基C=O的伸缩振动吸收峰;1566 cm⁻¹可归属为 COO⁻的不对称伸缩振动峰,是羧酸盐的特征吸收峰,表明部分丙烯酸与氢氧化钠发生了中和反应生成了丙烯酸钠;1410 cm⁻¹处为 COO⁻的对称伸缩振动吸收峰。

图 1 谱线 c 所示是粉煤灰含量为单体质量 3% 的复合聚丙烯酸钠凝胶的红外光谱图。与图 1 谱线 b 比较,OH 的伸缩振动峰变宽,蓝移。这是由于粉煤灰的加入,部分破坏了氢键,氢键数目和强度的减少

使得游离态羟基数目增加,因而导致吸收峰向高波数移动,说明凝胶网络中基于氢键的交联密度降低。由于粉煤灰的用量仅为丙烯酸质量的3%,所以图1谱线c中粉煤灰的特征吸收峰可能被聚合物的吸收峰掩盖。

2.2 聚丙烯酸钠和粉煤灰复合凝胶的断面形貌

图2A所示为粉煤灰的SEM图,图B和图C分别为蒸馏水中溶胀平衡的聚丙烯酸钠凝胶和粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶冻干后断面的SEM图。图2A表明粉煤灰颗粒大多数呈规则而粒径不均的球形,只有很少一部分粉煤灰呈柱状、纤维状、扁平状等不规则的形状,形成这些不规则形状的原因可能是由于煤粉燃烧过程中,由于粉煤细度和锅炉条件的影响,粉煤中的炭没有充分燃烧造成的。

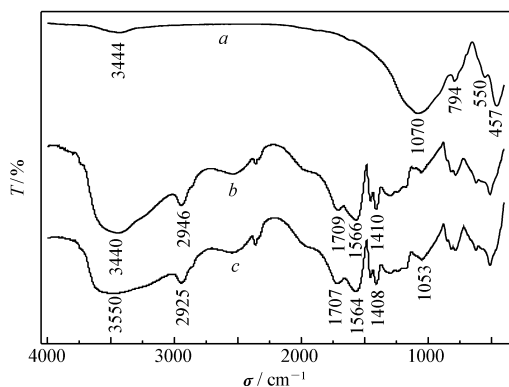


图1 粉煤灰(a)、聚丙烯酸钠(b)、粉煤灰复合聚丙烯酸钠(c)的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of CFA (a), PAA Na gel (b) and CFAPAA Na gel (c)

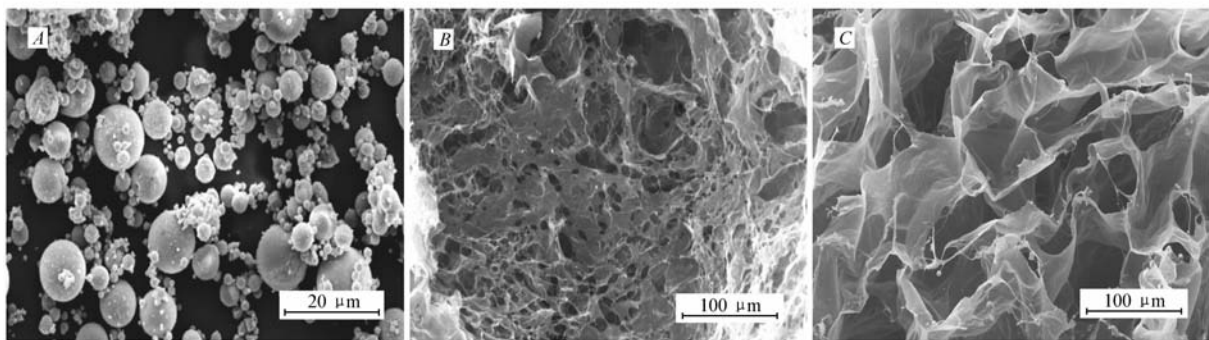


图2 粉煤灰(A)、聚丙烯酸钠水凝胶断面(B)和粉煤灰复合聚丙烯酸钠水凝胶断面(C)的SEM照片

Fig. 2 SEM images of fly ash (A), fracture surface of PAA Na gel (B) and fracture surface of CFAPAA Na gel (C)

图2C表明,粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶具有三维网络结构,粉煤灰颗粒主要以两种形式分布于凝胶中,一是颗粒分散于凝胶的三维网络结构中,二是镶嵌于凝胶孔壁内部。与图2B聚丙烯酸钠水凝胶断面形貌相比,粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶三维网络孔洞更大。这是由于粉煤灰的存在一方面阻碍了聚合过程中化学交联键的形成,一方面又破坏了聚丙烯酸链之间基于氢键的交联作用,使交联密度降低造成的。同时更大的网络孔洞,以及粉煤灰的吸液储液能力,使复合凝胶的平衡溶胀比比聚丙烯酸钠凝胶更高。

2.3 粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶在蒸馏水中的溶胀行为

图3所示是粉煤灰用量对凝胶平衡溶胀比的影响。由图3可以看出,在粉煤灰用量少于单体质量3%的实验条件下,一方面粉煤灰具有一定的吸液能力,其吸收水分除靠颗粒之间的毛细管孔隙外,还可在破碎颗粒的洞穴和蜂窝状空隙内蓄水,另一方面,由于粉煤灰能为复合凝胶提供较大的内表面积,使其能与溶液充分接触,容纳更多的水分,使凝胶的平衡溶胀比增加。但是当粉煤灰用量增加到一定程度时,平衡溶胀比又开始下降。这是因为刚性的粉煤灰颗粒可能会产生压迫作用,限制柔性聚丙烯酸链段的进一步伸展,从而影响聚合物网络孔洞的增大,

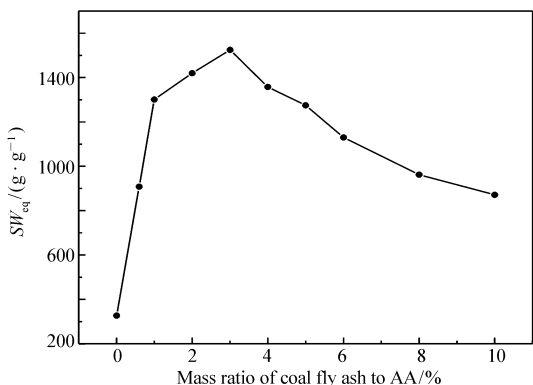


图3 粉煤灰用量对粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶蒸馏水中平衡溶胀比的影响

Fig. 3 Mass ratio of CFA to AA dependence of SW_{eq} for CFAPAA Na gel in distilled water

更为重要的是,更多的粉煤灰成分可能影响了聚合物链的增长与交联,导致凝胶中可溶性分子的增加,同时粉煤灰阻碍了聚丙烯酸分子链段间氢键以及物理缠结作用,降低了凝胶的交联密度,从而使其吸液能力降低,溶胀比减小。因此,本实验粉煤灰的最佳用量为丙烯酸质量的 3%。

水凝胶是一种具有有效三维网络结构并含有亲水性基团的聚合物,引发剂的用量不仅影响反应的速率、单体转化率,更会影响聚合物分子量的大小及水溶性聚合物含量,从而影响凝胶的吸液倍数。图 4 所示为引发剂用量对凝胶平衡溶胀比的影响。从图 4 可以看出,凝胶的平衡溶胀比随着引发剂用量的逐渐增加而升高,当引发剂用量大于丙烯酸质量的 0.4% 后,凝胶的平衡溶胀比又开始下降。这是由于引发剂用量较小时,反应活性中心少,形成的大分子链少,反应速率慢,导致转化率和交联度较低,故平衡溶胀比也低。当引发剂用量过多时,反应活性中心多,反应速率快,反应转化率也高,但生成的聚合物相对分子质量较小,水溶性成分相应增多,凝胶强度差,不利于形成有效大分子网络,结果导致平衡溶胀比降低。因此,引发剂的最佳用量为单体质量的 0.4%。

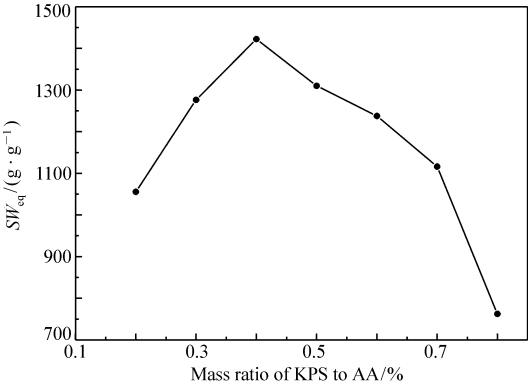


图 4 引发剂用量对粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶蒸馏水中平衡溶胀比的影响

Fig. 4 Mass ratio of initiator to AA dependence of SW_{eq} for CFAPAANa gel in distilled water

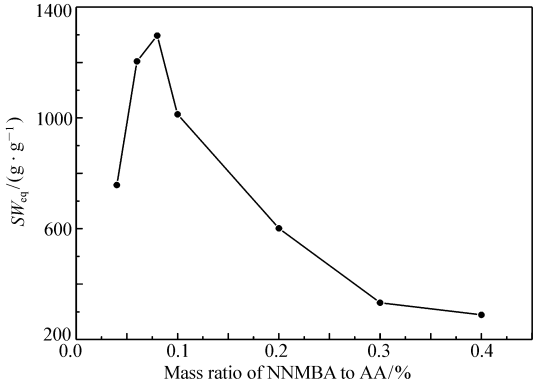


图 5 交联剂用量对粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶蒸馏水中平衡溶胀比的影响

Fig. 5 Mass ratio of crosslinker to AA dependence of SW_{eq} for CFAPAANa gel in distilled water

图 5 所示是交联剂用量对粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶吸蒸馏水倍率的影响。由图 5 可见,当交联剂用量小于 0.08% 时,平衡溶胀比随交联剂用量的增加而上升,但当交联剂用量大于 0.08% 时,平衡溶胀比呈下降趋势。这是由于交联剂用量过小,凝胶形成的交联点太少,不能形成理想的三维网状结构,凝胶中水溶性成分比例大,易溶于水,导致吸水率下降并影响到吸水后的凝胶强度。若交联剂用量过大,复合凝胶网络结构的化学交联密度大,交联点之间的相对分子质量小,所形成的凝胶网络空间变小,聚合物链段的弛豫运动受到限制,溶胀时不易扩张,溶胀比相应较小^[17]。因此,当交联剂用量为单体总质量的 0.08% 时平衡溶胀比最佳。

图 6 所示是丙烯酸中和度对复合凝胶平衡溶胀比的影响。聚合反应是先将丙烯酸按中和度用一定量碱中和后再引发进行聚合,而中和前丙烯酸的聚合活性和聚合速率高于丙烯酸钠^[18]。因此当中和度较低时,丙烯酸的聚合反应容易形成有效地聚合物三维网络,但由于高分子链—COOH 基团含量较高,—COOH 之间形成氢键,一方面基于氢键的物理交联作用增加了凝胶的交联度,三维网络结构孔洞减小;另一方面—COOH 之间的氢键必然导致—COOH 和水分子之间的氢键数目减少,吸附的水分子数减少,平衡溶胀比较低。中和度增加时,由于氢键作用将随着—COOH 数目的减少而减弱,物理交联作用因此减弱,聚合物链段亲水性增加,同时,COO⁻ 基团之间的静电排斥作用增大,聚合物链段伸展,导致平衡溶胀比增加。而中和反应引入的游离 Na⁺ 使凝胶内部渗透压增大,在渗透压差的作用下,水由外而内扩散,平衡溶胀比增加。当中和度过高时,聚合反应速率较低,单体转化率降低,不能形成理想的三维网络结构,凝胶的可溶性成分增多,吸水后凝胶强度低,限制了分子链的伸展,使凝胶的微孔不能充分发挥其贮水能力,故平衡溶胀比降低。

图 7 所示是聚合温度对凝胶平衡溶胀比的影响。由图 7 可以看出,在 70 ℃ 左右聚合时,所得凝胶

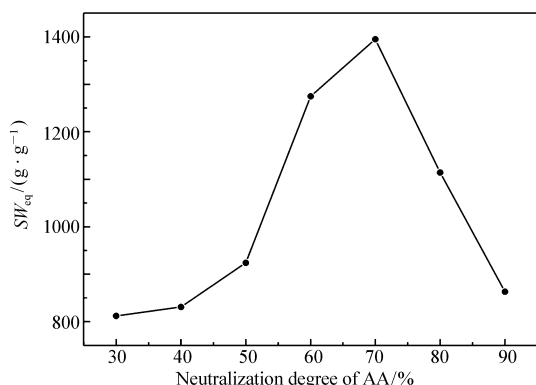


图6 丙烯酸中和度对粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶蒸馏水中平衡溶胀比的影响

Fig. 6 Neutralization degree of AA dependence of SW_{eq} for CFAPAANa gel in distilled water

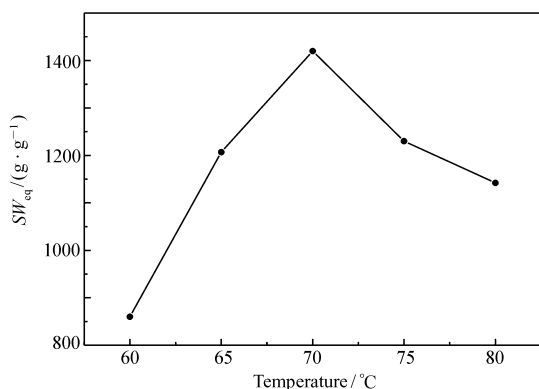


图7 聚合温度对粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶蒸馏水中平衡溶胀比的影响

Fig. 7 Polymerization temperature dependence of SW_{eq} for CFAPAANa gel in distilled water

的平衡溶胀比最高。这是由于反应温度较低时,自由基活性低,引发剂分解速率相对也低,因此产生的自由基浓度较低,链增长反应不能顺利进行,致使单体反应不完全,导致凝胶的交联度较低,不能使聚合物形成有效的三维网状结构。升高反应温度对加快自由基引发聚合反应的进程是有利的,引发剂分解的速率随着反应温度的升高呈级数增加。但反应温度过高时,聚合反应速度迅速增加,甚至会引起爆聚,交联密度急剧增加,爆聚引起的复杂副反应可能导致主链上的亲水基团相对较少,导致复合凝胶平衡溶胀比下降。

2.4 粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶在不同介质溶液中的溶胀行为

图8所示为粉煤灰复合凝胶在不同pH值溶胀介质中的溶胀行为。从图8可以看出,粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶的平衡溶胀比受溶液pH值的影响显著,随溶液pH值的逐渐增大,平衡溶胀比呈先增大后减小的趋势。这是因为,在酸性较强的溶液中,—COOH的解离程度小,凝胶网络聚合物链的侧基团主要为—COOH,—COOH之间形成了氢键,网络交联密度增加,凝胶的孔洞减小,溶胀能力较小;而当溶液pH值增加至4.0以上时开始有更多的—COOH解离成 COO^- ,此时,聚合物链段之间氢键作用减弱,而 COO^- 之间的静电排斥作用增强,聚合物链段伸展,导致平衡溶胀比增大。由于—COOH与缓冲溶液中阳离子之间的缓冲作用,直到溶液pH值大于7.0以后,凝胶的溶胀比达到最大,此后又随着pH值的增大逐渐减小。这可能是因为pH值较高的溶液容易使交联的酰胺键水解断裂,凝胶的有效交联密度降低,吸液率降低。同时介质中的金属离子可能扩散到凝胶内部,使阴离子电场得到平衡,聚合物链蜷缩,吸液率下降^[19-20]。

凝胶溶胀能力的大小一方面受到网络交联密度的限制,一方面也取决于凝胶内外渗透压差的大小^[16]。当溶胀介质中含有NaCl等小分子电解质时,凝胶内外渗透压差减小,凝胶在电解质溶液中的吸液倍数减小。研究表明,聚丙烯酸系凝胶在蒸馏水中吸液倍率可达自身质量的几百甚至几千倍,然而在电解质溶液中的吸液倍率不足100倍,凝胶耐盐性差。粉煤灰的主要化学成分是占80%以上的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 等,其它还有CaO、MgO、 K_2O 和未燃尽炭等^[21]。这些成分赋予粉煤灰超强亲水性,将粉煤灰与聚丙烯酸复合制备成粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶,有望大大提高复合凝胶的吸液能力,也可

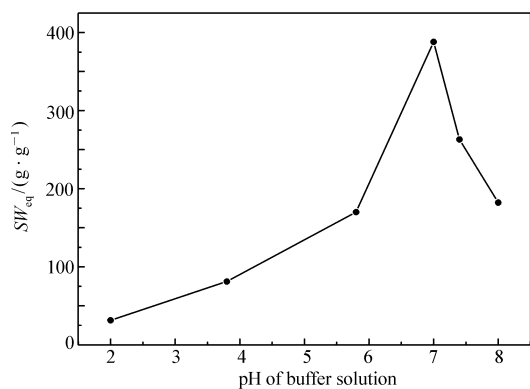


图8 粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶平衡溶胀比随溶胀介质pH值的变化

Fig. 8 SW_{eq} as a function of the pH of buffer solution for CFAPAANa gel

能改善电解质溶液中凝胶内外的渗透压差,促使液体从电解质溶液向凝胶内部渗透,从而提高复合凝胶在电解质溶液中的吸液能力,改善聚丙烯酸系凝胶的耐盐性。

图9所示是溶胀介质中NaCl浓度对凝胶平衡溶胀比的影响。从图9可以看出,随着NaCl浓度从0.1%逐渐增大到1.9%,凝胶的平衡溶胀比从546 g/g逐渐下降到98 g/g。一方面,随着NaCl浓度增大,溶液中的金属阳离子对凝胶三维网络结构中COO⁻基团的屏蔽作用增强,高分子链的伸展受到限制而扩张程度下降,因此平衡溶胀比下降;另一方面,凝胶吸水主要靠内部由于自由离子存在而与外界形成的渗透压差。外界离子浓度越大则凝胶内外的渗透压差越小,凝胶的平衡溶胀比下降越多。与PAANa凝胶在生理盐水中的平衡溶胀比92 g/g相比(图11C),粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶在相同浓度的NaCl溶液中平衡溶胀比为168 g/g,凝胶耐盐性有较大幅度的提高。

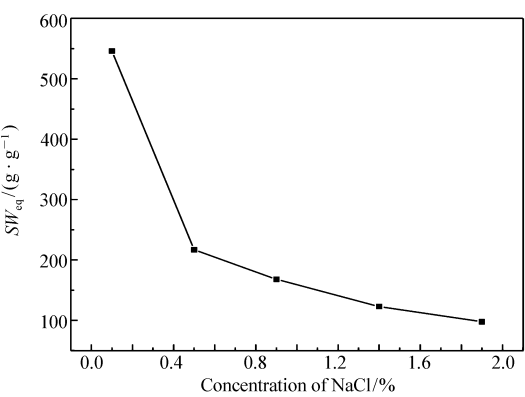


图9 NaCl浓度对粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶平衡溶胀比的影响

Fig.9 Concentration of NaCl dependence of SW_{eq} for CFAPAANa gel

2.5 粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶在不同溶胀介质中的溶胀动力学

图10A所示是粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶在蒸馏水和生理盐水中的溶胀速率。由图10A可知,溶胀起始阶段复合凝胶在蒸馏水中的吸水速率较快,这是因为凝胶表面的亲水基团和水分子之间的氢键作用以及凝胶内外渗透压差,导致凝胶迅速吸水。但随着时间的推移,凝胶吸水逐渐达到饱和,吸水速率变小,凝胶溶胀趋于平衡。高分子凝胶吸水能力的大小,一方面受到网络交联密度的限制,另一方面取决于凝胶内外渗透压差。当溶胀介质中含有NaCl等小分子电解质时,凝胶内外渗透压差减小,凝胶在电解质溶液中的吸液倍数减小。由图10A可以看出,凝胶在NaCl溶液中的吸液能力降低,溶胀速率的变化与在蒸馏水中的趋势一致,先快后慢,但达到溶胀平衡的时间不一致,蒸馏水中复合凝胶溶胀6 h

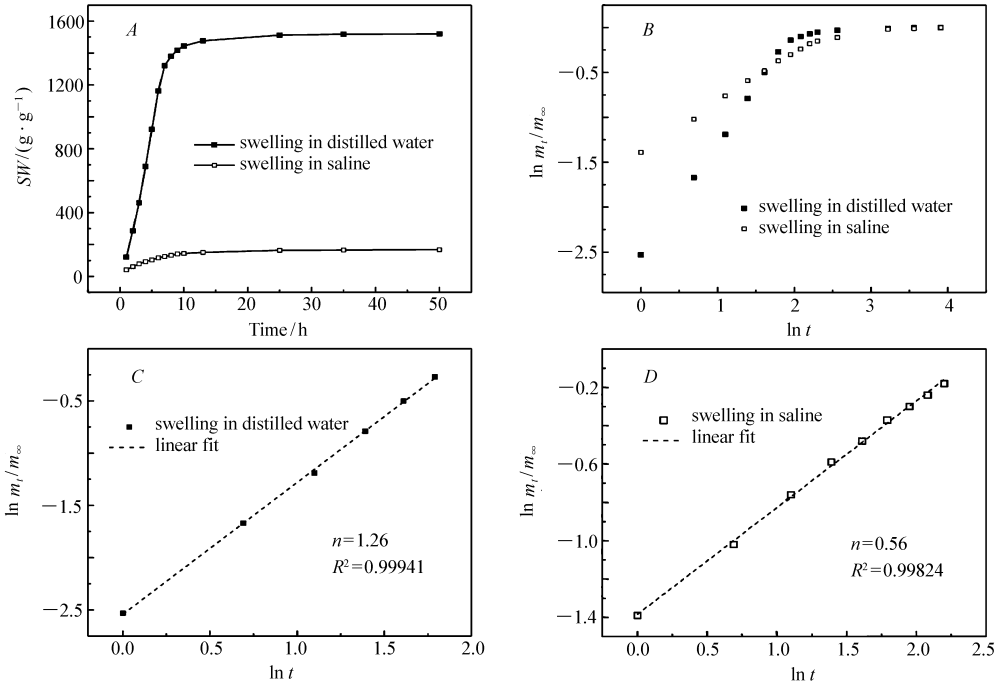


图10 粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶溶胀过程中水的质量变化分数与溶胀时间的关系
Fig.10 Polts of $\ln (m_t/m_\infty)$ versus $\ln t$ for CFAPAANa gels in distilled water and saline

后基本平衡,而生理盐水中却需要大约9 h。这种情形是否说明在不同介质中溶胀,复合凝胶的溶胀机理不相同呢?

将溶胀时凝胶中水的质量变化分数(m_t/m_∞)与溶胀时间(t)用 Fick's 扩散定律方程(5)拟合,可以求得表征凝胶溶胀机理的扩散指数(n):

$$\frac{m_t}{m_\infty} = kt^n \quad (5)$$

式中, k 为表征体系结构或几何形状的常数, n 为扩散指数。对于圆形的片状凝胶,当 $n=0.5$ 时,凝胶中水的质量变化分数与溶胀时间的平方根成线性关系,表明凝胶的溶胀过程遵循 Fick's 扩散定律。在这种情形下,水分子的平移和对流运动在凝胶的溶胀过程中起着关键性的作用^[22-23];当 $n=1.0$ 时,凝胶的溶胀过程遵循 case II 扩散定律,凝胶中水的质量变化分数与溶胀时间成线性关系,聚合物链段的弛豫运动调控水分子的渗入以及扩散的快慢^[24];而当 $0.5 < n < 1.0$ 时,凝胶的溶胀过程遵循 non Fick 扩散定律,此时聚合物链段的弛豫运动和溶剂的扩散运动共同控制凝胶的整个溶胀过程。通过对不同结构凝胶之间扩散系数及扩散指数的比较分析发现,凝胶的溶胀机理与凝胶的网络结构即孔径尺寸、孔壁厚度、聚合物链段堆积结构有密切关系^[25]。

图 10C 为蒸馏水中复合凝胶溶胀时水的质量变化分数与 Fick's 扩散定律方程的拟合结果。在溶胀进行的 6 h 以内,以 $\ln(m_t/m_\infty)$ 对 $\ln t$ 做图得到了直线,从直线的斜率获得扩散指数 n 值为 1.25,表明复合凝胶在溶胀初期遵循 case II 扩散定律,聚合物链段的扩散运动调控凝胶溶胀的快慢及程度。

复合凝胶在生理盐水中溶胀时水的质量变化分数与 Fick's 扩散定律方程的拟合结果如图 10D 所示。在溶胀进行的 9 h 以内,扩散指数 n 值约为 0.56,接近 0.5,表明复合凝胶的溶胀遵循 Fick's 扩散定律。与复合凝胶在蒸馏水中的溶胀比较,生理盐水中水分子的平移和对流运动在凝胶溶胀过程中起着关键性作用,聚合物链段的伸展弛豫由于小分子电解质的屏蔽效应而被抑制,聚合物链段与水分子的相互作用减弱,吸液倍数较小、溶胀速率较慢。

无论在蒸馏水还是在生理盐水中,如图 10B 所示,复合凝胶在溶胀接近平衡时,溶液分子的平移和对流运动是凝胶继续缓慢溶胀的主要因素,聚合物链段的弛豫运动停止。

以上结果说明,凝胶的溶胀机理不仅与凝胶的网络结构即孔径尺寸、孔壁厚度、聚合物链段堆积结构有密切关系,同时也与凝胶所处的溶胀介质有关,在蒸馏水和电解质溶液中凝胶的溶胀机理是不同的。

2.6 给定压力对粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶溶胀行为的影响

图 11 所示是不同粉煤灰用量复合凝胶在未加压和压力为 1.1 N 下分别在蒸馏水、自来水以及生理盐水中的吸液溶胀行为。从图 11 可以看出,在承受压力 1.1 N 的情况下复合凝胶平衡溶胀比仍比较高,但比未加压时的吸液能力较低。这是因为凝胶的分子链上存在大量的亲水性基团(羧基离子等),和水接触时,水能在很短的时间内大量进入聚合物网络而使分子链扩张,而且外部溶胀介质和凝胶内部存在一定的离子浓度差,导致凝胶吸水。在承受压力时,外在的宏观压力阻碍了分子链的扩张,使凝胶三

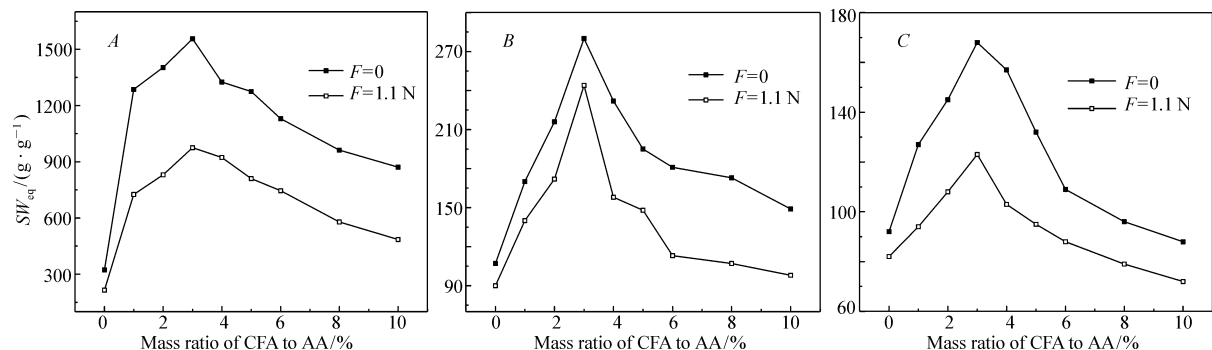


图 11 1.1 N 压力下粉煤灰用量对复合凝胶在蒸馏水(A)、自来水(B)和生理盐水(C)中平衡溶胀比的影响

Fig. 11 Mass ratio of CFA to AA dependence of SW_{eq} for CFAPAANa gel in distilled water(A), tap water(B) and saline(C) under pressure of 1.1 N

维网状结构的膨胀受到限制,致使进入凝胶内部的水量也就大大减少,此外,分子内部同性基团的相互排斥力也会在外力作用下减小,不能进一步促使聚合物链扩张,所以使凝胶的平衡溶胀比降低。然而刚性的粉煤灰颗粒分散于聚合物基体中,增加了凝胶三维网络骨架的强度,即使在给定压力下聚合物分子链段也有一定程度的伸展运动,赋予凝胶在一定压力下也具有较好的吸水性能。

2.7 粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶的保水性能和在土壤中的降解行为

图 12 所示为粉煤灰复合凝胶在 25 ℃ 时的保水行为。由图 12 可知,随着时间的延长,粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶和聚丙烯酸钠凝胶的保水率都呈现逐渐下降的趋势,但是,两种凝胶有不同的保水能力。25 ℃ 和 50 h 时,粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶的保水率为 64%,而聚丙烯酸钠凝胶的保水率为 56%。这说明,聚丙烯酸系吸水树脂具有一定的保水能力,而添加粉煤灰可以改善凝胶的保水性能。这可能是由于粉煤灰中无定型的硅铝玻璃相以及石英等结晶相对水分的束缚作用更强,从而降低了凝胶的失水速率,提高了凝胶的保水性能^[26]。

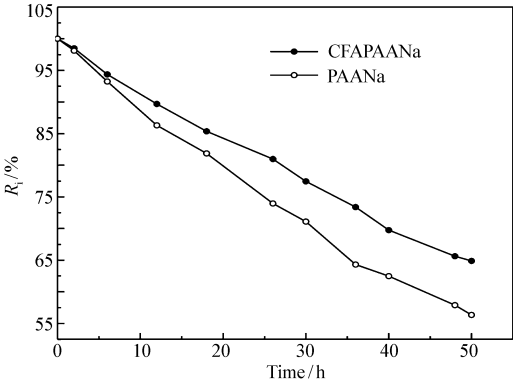


图 12 聚丙烯酸钠凝胶和粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶的保水性能

Fig. 12 Water retention capacities of PAA Na and CFAPAA Na hydrogels

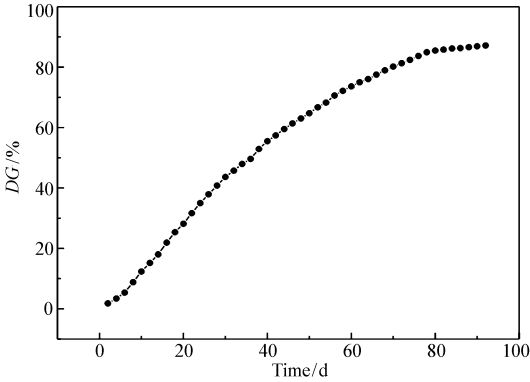


图 13 粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶在土壤中的降解行为

Fig. 13 Degradation percentage of CFAPAA Na hydrogels in soil

图 13 所示为粉煤灰复合凝胶在土壤中的降解行为。由图 13 可以看出,凝胶在土壤中的降解率随时间呈现增大的趋势。降解 50 d 时,与文献报道^[27]的纯聚丙烯酸钠凝胶在土壤中仅降解约 17% 比较,粉煤灰复合凝胶的降解率可达 60% 左右,同时降解率随着时间的延长增长很快,80 d 时降解率已达 85%,此后降解速率逐渐减缓。这可能和粉煤灰对凝胶形成化学交联键的阻碍作用有关,代之的是粉煤灰与聚丙烯酸分子链之间较弱的物理缠结和氢键等相互作用。相对于化学交联,物理交联作用更容易受到环境的影响而破坏,因此使凝胶容易降解。

3 结 论

粉煤灰复合结构不仅可以提高聚丙烯酸钠凝胶在蒸馏水中的吸液倍率,凝胶平衡溶胀比最高可达 1556 g/g,同时也可改善聚丙烯酸钠凝胶的耐盐性,生理盐水中的吸液倍率可达 168 g/g,比复合前的 92 g/g 有较大提高;压力下的溶胀实验结果表明复合后凝胶具有一定程度的强度,1.1 N 的压力下蒸馏水和生理盐水中仍分别具有 975 和 123 g/g 的吸液倍率,表明该凝胶可用于土壤保水和医药卫生等领域。与纯聚丙烯酸钠凝胶比较,粉煤灰复合可提高凝胶的保水性,25 ℃ 下 50 h 时,复合凝胶的保水率为 64%,比聚丙烯酸钠凝胶提高 8%;可能由于粉煤灰影响了凝胶的化学交联程度,所以复合凝胶在土壤中的降解比纯凝胶的降解更快更容易。凝胶在溶液中的溶胀机理不仅与凝胶结构有关,同时也取决于溶胀介质,蒸馏水中凝胶的溶胀行为受聚合物链段的弛豫运动控制,而电解质溶液中溶液的扩散与对流是决定溶胀程度和速率的主要因素。

我国粉煤灰的资源非常丰富,利用粉煤灰制备复合聚丙烯酸钠凝胶不仅提高了吸水性能,而且降低了成本,同时制备工艺简单,可望进行大规模推广利用。

致谢:感谢河西学院化学化工学院曹成副教授的无私提供粉煤灰。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Xiaohong, CUI Yingde. Study on the Properties and Structure of Sodium Alginate Superabsorbent[J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2006, **22**(4): 91-94 (in Chinese).
张小红, 崔英德. 可生物降解海藻酸钠高吸水性树脂的性能与结构[J]. *高分子材料科学与工程*, 2006, **22**(4): 91-94.
- [2] van der Merwe E M, Prinsloo L C, Mathebula C L, *et al.* Surface and Bulk Characterization of an Ultrafine South African Coal Fly Ash with Reference to Polymer Applications[J]. *Appl Surf Sci*, 2014, **317**(10): 73-83.
- [3] Kruger R A. Fly Ash Beneficiation in South Africa: Creating New Opportunities in the Market-place[J]. *Fuel*, 1997, **76**(8): 777-779.
- [4] Joshi R C, Lothia R P. Fly Ash in Concrete: Production, Properties and Uses[M]. *Advances in Concrete Technology*, vol. 2. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1997.
- [5] BAI Guanghui, XU Peng, TENG Wei, *et al.* Preparation 4A-Molecular Sieve with Sulfate Residue from Fly Ash Extraction of Aluminum[J]. *Coal Convers*, 2009, **32**(2): 81-82 (in Chinese).
白光辉, 徐鹏, 腾玮, 等. 粉煤灰提取硫酸铝的残渣制备 4A 分子[J]. *煤炭转化*, 2009, **32**(2): 81-82.
- [6] Skorina T, Tikhomirova I. Flue Gas Desulfurization Gypsum and Coal Fly Ash as Basic Components of Prefabricated Building Materials[J]. *Waste Manage*, 2013, **33**(3): 628-633.
- [7] Gonzalez A, Moreno N, Navia R, *et al.* Development of a Non-conventional Sorbent From Fly Ash and Its Potential Use in Acid Wastewater Neutralization and Heavy Metal Removal[J]. *Chem Eng J*, 2011, **166**(3): 896-905.
- [8] Qiu Q, Hlavacek V. Energy Estimation on CRN Process of Fly Ash as a Slow Release Nitrogen Fertilizer[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2010, **49**(12): 5939-5944.
- [9] Liu P, Zhong W. Novel Magnetic Crosslinked Composites with Fly Ash as Filler *via* Facile “one-pot” *in-situ* Radical Bulk Polymerization[J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2014, **45**(9): 1098-1104.
- [10] LIU Yongjuan, ZHANG Zhihong. A Research of Technological Conditions on Modified Fla Ash Filled Sodium Polyacrylate Superabsorbent Polymer[J]. *Energy Environ Prot*, 2011, **25**(4): 29-32 (in Chinese).
刘永娟, 张治红. 改性粉煤灰填充聚丙烯酸钠高吸水性凝胶合成工艺研究[J]. *能源环境保护*, 2011, **25**(4): 29-32.
- [11] Ahmaruzzaman M. A Review on the Utilization of Fly Ash[J]. *Prog Energy Combust Sci*, 2000, **36**(3): 327-363.
- [12] GENG Pengfei, GAO Shuai, CHU Fengge. Comprehensive Utilization of Fly Ash[J]. *Clean Coal Technol*, 2012, **18**(2): 102-104 (in Chinese).
耿鹏飞, 高帅, 楚风格. 粉煤灰的综合利用[J]. *洁净煤技术*, 2012, **18**(2): 102-104.
- [13] SHEN Junfeng. Study on Lean Soil Improvement for Planting in Baotou Trialarea, Inner Mongolia, China, by Adding Coal Ash, Reservoir Sediments and Sewage Sludge[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2002 (in Chinese).
申俊峰. 粉煤灰水库淤积物和污水沉淀物改良砂质贫瘠土壤植树种草的研究—以内蒙古包头试验区为例[D]. 北京: 中国地质大学, 2002.
- [14] LING Hui, SHEN Shangyue, FAN Liren, *et al.* Preparation for Fly Ash/Sodium Polyacrylate Super Absorbent Polymer Composite Material[J]. *Funct Mater*, 2006, **11**(37): 1812-1815 (in Chinese).
凌辉, 沈上越, 范力仁, 等. 粉煤灰/聚丙烯酸钠高吸水复合材料的研制[J]. *功能材料*, 2006, **11**(37): 1812-1815.
- [15] XU Jieming, XIE Jimin, Zhu Jianjun. Study on Preparing Nanosized $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ from Fly Ash by Gas-phase Method[J]. *Inorg Chem Ind*, 2006, **38**(7): 54-56 (in Chinese).
徐洁明, 谢吉民, 朱建军. 粉煤灰气相法制备纳米白炭黑研究[J]. *无机盐工业*, 2006, **38**(7): 54-56.
- [16] AN Jinpeng, LU Zhongyuan, YAN Yun. Fly Ash Based Geopolymers Solidification Material Modified by Blending with Natural Zeolite[J]. *J Nucl Radiochem*, 2008, **30**(3): 134-141 (in Chinese).
安金鹏, 卢忠远, 严云. 沸石改性粉煤灰地聚物水泥固化材料的研究[J]. *核化学与放射化学*, 2008, **30**(3): 134-141.
- [17] LIU Shuqiong, LIN Qiuyue. Discussion on Absorbency of the Poly(acrylic acid-acrylamide) Resin[J]. *Guangdong Chem Ind*, 2013, **40**(24): 193-195 (in Chinese).
刘淑琼, 林秋月. 聚丙烯酸凝胶吸液性能的条件探讨[J]. *广东化工*, 2013, **40**(24): 193-195.
- [18] ZHANG Xiaohong, CUI Bijiang, CUI Yingde. Synthesis and Characterization of Poly(sodium acrylate)/Kaol in Superabsorbent Composite[J]. *Fine Chem*, 2003, **22**(6): 602-605 (in Chinese).
张小红, 崔笔江, 崔英德. 聚丙烯酸钠/高岭土复合高吸水性凝胶的制备、结构与性能[J]. *精细化工*, 2003, **22**(6): 602-605.
- [19] JIN Shuping, YUE Guoren, ZHANG Feng, *et al.* Salt Resistance Improvement of Poly acrylic Acid Gel by Activated Carbon Complexand Its Swelling Mechanism[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2012, **29**(2): 166-173 (in Chinese).
金淑萍, 岳国仁, 张锋, 等. 活性炭复合改善聚丙烯酸凝胶耐盐性及其溶胀机理[J]. *应用化学*, 2012, **29**(2): 166-173.
- [20] LI Xiang, LI Xiaoyan. Preparation of Highly Bibulous and Moist-holding Composite Materials and Effects of pH Values on

- Their Bibulous Properties[J]. *Chem Ind Times*, 2011, **25**(5):22-24 (in Chinese).
- 李翔, 李晓燕. 高吸水保水复合材料的研究及 pH 值对其吸水性能的影响研究[J]. *化学时刊*, 2011, **25**(5):22-24.
- [21] Wdowin M, Franus Ma, Panek R, et al. The Conversion Technology of Fly Ash into Zeolites[J]. *Clean Technol Environ Policy*, 2014, **16**(1):1217-1223.
- [22] Yung K T. Mri Measurements of T_1 , T_2 and D for Gels Undergoing Volume Phase Transition[J]. *Magn Reson Imaging*, 2003, **21**(2):135-144.
- [23] Falk B, Garramone S, Shivkumar S. Diffusion Coefficient of Paracetamol in a Chitosan Hydrogel[J]. *Mater Lett*, 2004, **58**(26):3261-3265.
- [24] Hopkinson I, Jones R A L, Black S, et al. Fickian and Case II Diffusion of Water into Amylose: A Stray Field NMR Study [J]. *Carbohydr Polym*, 1997, **34**(1):39-47.
- [25] Jin S P, Bian F L, Liu M Z, et al. Swelling Mechanism of Porous P(VP-co-MAA)/PNIPAM Semi-IPN Hydrogels with Various Pore Sizes Prepared by a Freeze Treatment[J]. *Polym Int*, 2009, **58**(2):142-148.
- [26] TIAN Yilong, FU Guorei. Research on Properties of Superabsorbent Polymler[J]. *New Chem Mater*, 2003, **31**(9):22-25 (in Chinese).
- 田义龙, 付国瑞. 高吸水性凝胶的性能研究[J]. *化工新型材料*, 2003, **31**(9):22-25.
- [27] Jin S P, Wang Y S, He J F, et al. Preparation and Properties of a Degradable Interpenetrating Polymer Networks Based on Starch with Water Retention, Amelioration of Soil, and Slow Release of Nitrogen and Phosphorus Fertilizer[J]. *J Appl Polym Sci*, 2013, **128**(1):407-415.

Preparation and Swelling Properties of Coal Fly Ash Compositated Sodium Polyacrylate Hydrogel

ZHANG Junqi, JIN Shuping*, HAN Yuqi, YU Xinghai, YUE Guoren
(Key Laboratory of Hexi Corridor Resources Utilization of Gansu, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hexi University, Zhangye, Gansu 734000, China)

Abstract Coal fly ash compositated sodium polyacrylate superabsorbent polymer hydrogel (CFAPAANa) was prepared by free radical solution polymerization of acrylic acid (AA) using potassium persulfate (KPS) as an initiator and *N, N'*-methylene-bis-acrylamide (NNMBA) as a crosslinker in the presence of coal fly ash (CFA). The CFAPAANa gel has the highest equilibrium swelling degree of 1556 g/g and 168 g/g in distilled water and physiological saline, respectively, when the mass ratio of cross linker to AA is 0.08%, initiator to AA is 0.4%, fly ash to AA is 3%, the neutralization degree of acrylic acid is 70% and polymerization temperature is 70 °C. The swelling kinetics of gel in different media solution, the water retention properties and degradation behavior in soil were also studied, respectively. Results of the swelling kinetics show that the water absorbent capacity and rate are limited by the expanding polymer segment in distilled water, but the translation and convective diffusion of water play an important role during the swelling process in saline. The results obtained from tests of water retention and degradation show that water retention ratio of hydrogel is 65% after 50 h at 25 °C, and the degradation percent is about 60% after 50 days in soil. Water retention ratio increases by 8% compared with that of PAAANa hydrogel.

Keywords fly ash; poly(acrylic acid); salt resistance; water retention; degradation

Received 2015-06-11; Revised 2015-09-01; Accepted 2015-12-01

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51263008), the Key (Key grant) Project of Chinese Ministry of Education (No. 212181).

Corresponding author: JIN Shuping, professor; Tel: 0936-8285381; Fax: 0936-827667; E-mail: zjxjsp@163.com; Research interests: intelligent polymer materials