

N-异丙基丙烯酰胺/丙烯酸钠水凝胶的制备及正渗透应用

乐 妍 董爽爽 贡延滨*

(北京林业大学环境科学与工程学院,北京 100083)

摘 要 近年来,正渗透(FO)膜分离技术得到各研究领域的关注,而汲取剂的选取是研究关键点,以 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)和丙烯酸钠(SA)为水凝胶聚合单体,利用引发剂过硫酸铵(APS)和交联剂 N,N-亚甲基双(丙烯酰胺)(MBA)对单体进行物理交联,通过改变各组分浓度制备出不同的聚 N-异丙基丙烯酰胺-丙烯酸钠水凝胶(NIPAM/SA),并分析讨论其表面形貌和溶胀性能。结果表明:水凝胶制备剂最佳配比为 46.5% NIPAM+46.5% SA+3% MBA+2% APS。将最佳配比的水凝胶汲取剂与 3 种高渗透压的无机盐汲取剂和水凝胶汲取剂进行正渗透测试,结果表明水凝胶汲取剂的返盐量为零,水凝胶汲取剂完全可以克服液态汲取剂带来的粒子返渗的困扰,在正渗透领域有正面作用。

关键词 水凝胶,溶胀性,正渗透,返盐量

中图分类号 610

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0237-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.053

Preparation of N-isopropyl acrylamide/sodium acrylate hydrogel and application in direct penetration

Le Yan Dong Shuangshuang Yun Yanbin

(College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083)

Abstract In recent years, penetration (FO) get all the attention in the research field of the membrane separation technology, and selection of absorbing agent is the key point. N-isopropyl acrylamide (NIPAM) and sodium acrylate (SA) monomer were used, and using initiator ammonium persulfate (APS) and crosslinking agent N,N-methylene double (acrylamide) (MBA) to physical crosslinking the monomers, NIPAM/SA hydrogel was prepared by changing the concentration of different components. And the swelling performance and surface morphology of the hydrogel were analyzed. It was concluded that optimum proportion of the agent for hydrogel preparation as the following: 46.5% NIPAM+46.5wt.% SA+3wt.% MBA+2wt.% APS. The results of the positive osmosis test of the best ratio of hydrogel absorbent with three inorganic salt absorbent and hydrogel absorbent with high osmotic pressure shown that the return salt of hydrogel absorbent was zero, which can completely overcome the problem of particle regurgitation caused by liquid absorbent, and had a positive effect in the field of positive osmosis.

Key words hydrogel, swelling property, forward osmosis, amount of salt returned

近年来,正渗透(FO)膜分离技术因低能耗、高分离和回收率、膜污染小等优点得到各界关注,汲取剂的选取是正渗透技术研究中的关键,为获取高渗透压,通常将分子质量较小浓度较大的液态离子溶液作为汲取剂,但由此会产生无法避免的返盐现象^[1]。而水凝胶作为一种状态较为稳定的高分子聚合物,其胶束中的分子不会脱离分子链进入正渗透

膜,可以有效地避免返盐现象^[2],因此选用凝胶作为汲取剂可以克服部分液态汲取剂带来返盐的困扰,探究水凝胶的性能对正渗透技术的探索有积极意义。

N-异丙基丙烯酰胺/丙烯酸钠(NIPAM/SA)是一种具有特殊化学分散体系的温敏型水凝胶,主要由胶体颗粒或高聚物分子之间进行相互交联,形成

收稿日期:2020-03-23;修回日期:2021-02-21

基金项目:国家重点研发计划(2018YFB0604302-03)

作者简介:乐妍(1992-),女,硕士,主要从事环境功能材料制备与应用,E-mail:2548360803@qq.com。

通讯作者:贡延滨(1970-),男,教授,主要从事膜技术、分子印记、工业废水处理,E-mail:yunyanbin@bjfu.edu.cn。

空间网络结构,其网络由大分子主链构成,分子链含有亲疏水基团^[3]。在制备过程中,制备剂的不同对水凝胶性能的作用机制和内部形态有很大的影响^[4]。因此,考察水凝胶制备过程中的参数对其性能提升方面的研究有重要作用。

本研究利用双水相共聚法制备出具有三维网络结构的 NIPAM/SA 水凝胶,通过改变参数(单体 NIPAM 与 SA、交联剂 *N,N*-亚甲基双丙稀酰胺、引发剂过二硫酸钾)制备不同的水凝胶,利用傅里叶红外光谱分析合成后水凝胶的官能团,利用扫描电镜对水凝胶进行形貌表征,采用质量测试法测定水凝胶的溶胀性能,考察不同浓度的组分对水凝胶性能的影响机制,通过调整制备条件制备优异的水凝胶。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM,98%),山东西亚化工工业有限公司;丙烯酸钠(SA,98%),天津西恩思生化科技有限公司;过二硫酸钾(APS,分析纯),国药集团化学试剂有限公司;*N,N*-亚甲基双丙稀酰胺(MBA,分析纯),麦克林试剂网。

真空干燥箱(CWE71-HTK091C 型),北京中西仪器有限公司;恒温摇床(HZQ-F160A 型),上海一恒科技有限公司;数显恒温水浴锅(HH-2 型),常州奥华仪器有限公司;磁力搅拌器(DF-101S 型),巩义市予华仪器有限责任公司;分析天平(TP-214 型),北京赛多利斯仪器系统有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Vertex 70 型),德国 Bruker 公司;扫描电子显微镜(SEM, SU80100 型),日本 Hitachi 高科技有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 制备剂的配制

将 NIPAM、SA、MBA 和 APS 按比例置于烧杯,加入去离子水,25℃,通入氮气 20min 后密封。后将烧杯放入 25℃ 恒温摇床震荡 30min,形成均匀、稳定的液体,得到所需制备剂。

1.2.2 水凝胶的制备

将制备剂置于水浴锅,90℃,待 2h 后得到均匀、透明的凝胶状物质,取出在常温下切块浸入去离子水中 5d 以去除未反应的试剂,中途每 8h 换 1 次去离子水,得到溶胀后的水凝胶。

1.2.3 水凝胶的保存

将水凝胶置于 70℃ 的真空烘箱中 48h,得到干

燥水凝胶,常温保存。

2 结果与讨论

2.1 单体比对水凝胶性能的影响

双水相共聚属于自由基聚合反应,其中单体配比直接决定了链反应的自由基数量^[5],故单体配比在很大程度上影响着聚合过程。

单体配比(1:2、1:1、2:1)对水凝胶官能团的影响见图 1。由图可知,NIPAM:SA=1:1 时在 1398cm⁻¹和 1452cm⁻¹处有明显峰值,说明聚合形成疏水基团—CH(CH₃)以及 1542cm⁻¹处的亲水基团—CONH₂,且在 3400cm⁻¹和 2975cm⁻¹处分别形成 N—H 和 C—H 的伸缩振动吸收峰,说明合成了水凝胶。3 条曲线在相同的特征峰处具有相似的波峰位置,即 3 种配比均合成了水凝胶。

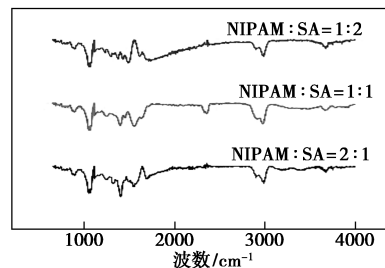


图 1 单体配比(1:2、1:1、2:1)对水凝胶官能团的影响

单体配比(1:2、1:1、2:1)对水凝胶表面形貌的影响见图 2。由图可见,SA 含量增加(NIPAM:SA 由 2:1 到 1:1),内部网络结构呈规则状,其中 1:1 时比 2:1 更密。随着 SA 增多,规则致密的网络结构消失,凝胶呈现出不规则的塌陷状。

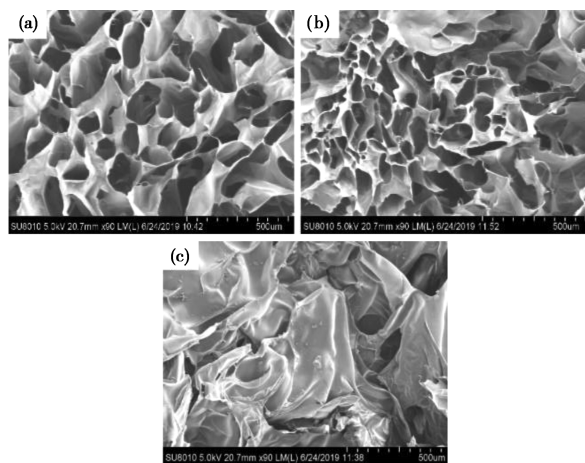


图 2 单体比对水凝胶内部结构的影响

[(a)NIPAM:SA=2:1;(b)NIPAM:SA=1:1;
(c)NIPAM:SA=1:2]

溶胀性能是水凝胶的重要性能指标^[6],为测试 3 种单体配比所制水凝胶的溶胀性能,利用称重法

计算分析水凝胶的溶胀性能。先称量一定质量的干燥水凝胶,室温,去离子水中浸泡 24h,待水凝胶完全吸水处于平衡溶胀状态时,用滤纸擦拭表面多余的去离子水,后用分析天平测试其质量,利用式(1)计算水凝胶的平衡溶胀率。

$$Q_e = \frac{W_T - W_0}{W_0} \quad (1)$$

式中, Q_e 为平衡溶胀率, g/g; W_0 为干燥水凝胶的质量, g; W_T 为完全溶胀后水凝胶的质量, g; $(W_T - W_0)$ 为凝胶的吸收水分的质量, g。

由式(1)可得,3种配比下所制水凝胶的平衡溶胀率分别为 131.7g/g、138g/g 和 82.5g/g。其中,配比从 2:1 到 1:1 时,平衡溶胀率上升了 4.6%,当 SA 含量升高到 1:2 时,溶胀率降低,较 1:1 时下降了 67.3%。结合 SEM 结果可知,2:1 和 1:1 时所制水凝胶内部网络结构较规则,而 1:2 时水凝胶内部网络结构消失。因此,大量 SA 的介入会破坏水凝胶的亲疏水平衡,并抑制网络结构的形成。因此,3种配比均能合成水凝胶,SA 含量的主要影响在于合成官能团的数量和内部网络结构。

综合比较,选择 1:1 为最佳的单体配比。

2.2 交联剂浓度对水凝胶性能的影响

交联剂在聚合反应过程中对大分子网络的密度有直接关联,选择 MBA 作为交联剂,配制 6 种浓度(1%、2%、3%、4%、5%、10%)的水凝胶。

交联剂浓度对水凝胶官能团的影响见图 3。由图可知,在 1390cm^{-1} 、 1450cm^{-1} 和 1540cm^{-1} 、 2975cm^{-1} 、 3400cm^{-1} 左右的位置处都出现了水凝胶的特征峰值,证明合成了水凝胶^[7]。

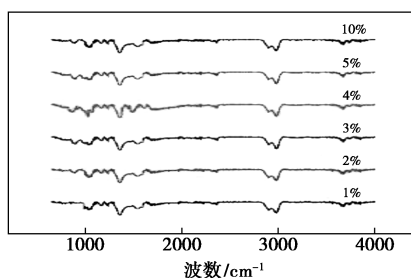


图3 交联剂浓度对水凝胶官能团的影响

交联剂会影响水凝胶内部网络结构^[8]。交联剂浓度对水凝胶内部结构的影响见图 4。

由图可见,交联剂浓度从 1% 增至 4%,内部网状结构变均匀。交联剂浓度增大到 10%,规则致密的网络边缘相互连接使大孔消失、小孔隙增加,因为过量的交联剂为水凝胶提供了大量的交联点,导致交联过密,破坏了网络结构。

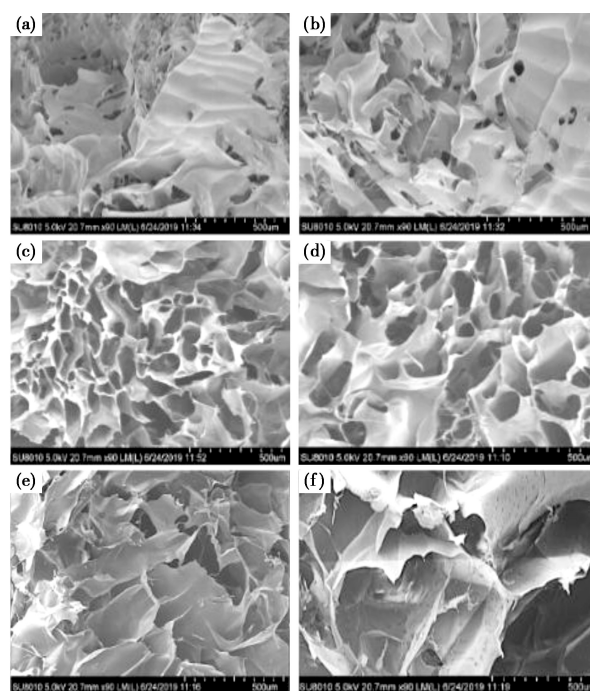


图4 交联剂浓度对水凝胶内部结构的影响

[(a) 1%; (b) 2%; (c) 3%; (d) 4%; (e) 5%; (f) 10%;]

通常水凝胶溶胀能力会随交联剂浓度的增加而增大^[9],进一步考察交联剂浓度对水凝胶平衡溶胀率的影响。根据式(1)计算,6种交联剂浓度下所得水凝胶的平衡溶胀率分别为 80.6g/g、110g/g、138g/g、134.3g/g、132g/g 和 111.7g/g。在交联剂浓度为 1%~3% 时,吸水率增加了 36.5%、25.8%。然而,超过 3% 时平衡溶胀率缓慢下降,从 3% 到 10%,下降了 13.4%。这可能是高浓度交联剂使水凝胶内的交联密度过高,从而影响了网络收缩性能并削弱了溶胀能力。

因此,最佳交联剂浓度选为 3%。

2.3 引发剂浓度对水凝胶性能的影响

在聚合反应中,引发剂在反应体系中会分解产生初始自由基从而引发共聚反应,其用量会影响聚合产物的分子链长度^[10]。以 APS 为引发剂,制备 4 种引发剂浓度(0.5%、1%、2%、10%)的水凝胶。

引发剂浓度对水凝胶官能团的影响见图 5。由

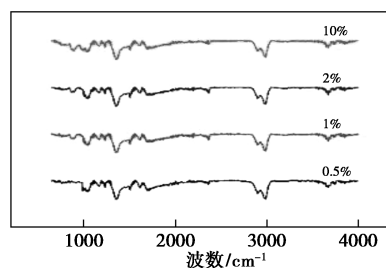


图5 引发剂浓度对水凝胶官能团的影响

图可知,在 1390cm^{-1} 、 1450cm^{-1} 、 1540cm^{-1} 、 2975cm^{-1} 和 3400cm^{-1} 左右的位置处都出现了水凝胶特有的特征峰,说明合成了水凝胶。

进一步考察引发剂浓度对水凝胶内部结构的影响,结果见图 6。

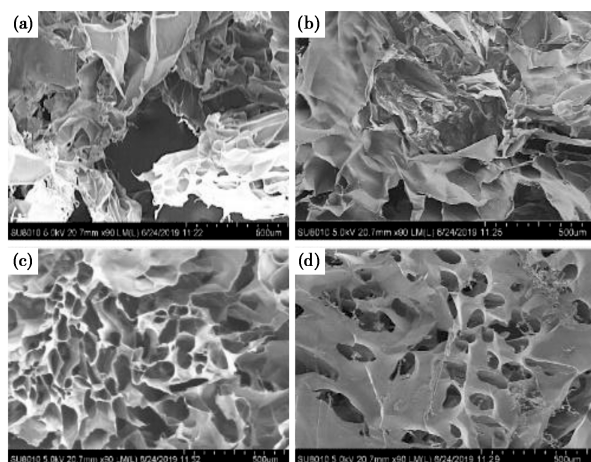


图 6 引发剂浓度对水凝胶内部结构的影响
[(a) 0.5%; (b) 1%; (c) 2%; (d) 10%]

由图可见,少量的引发剂(0.5%和1%)无法形成完整的网络结构,当含量增至2%时,内部结构较规律。然而过量的引发剂(10%)会造成聚合分子链变短,使孔径变小,孔洞排布变得稀疏,破坏网络结构。

为了考察引发剂浓度对水凝胶溶胀性能的影响,根据式(1)计算4种引发剂浓度下所制水凝胶的平衡溶胀率,依次为 113.34g/g 、 123.21g/g 、 138g/g 和 102.1g/g 。水凝胶的溶胀能力随着引发剂浓度的增加而上升,从0.5%到2%分别增加了5.6%、12%。通常增加引发剂浓度可增加自由基的浓度,促进单体聚合的速率,进而形成不规则的内部网络结构,网络结构间的交联点距离较大可以促进凝胶的吸水性能^[11]。在溶胀能力达到最佳值($\text{APS}=2\%$)后,过量的引发剂会破坏网络结构导致溶胀性能下降。然而过低或过高的浓度会降低分子链长度,尽管孔隙率不变,但网络结构的孔径变窄,从而导致吸水性能变差^[12]。

综上,选择2%为最佳引发剂浓度制备条件。

结合引发剂、交联剂的最佳浓度值和最佳单体配比得到单体最佳浓度值为:46.5% NIPAM + 46.5% SA。

2.4 水凝胶在 FO 中的应用效果

选取上述最佳配比的水凝胶(46.5% NIPAM + 46.5% SA + 3% MBA + 2% APS)作为汲取剂。另选用3种高渗透压的无机盐汲取剂(NaCl、 MgCl_2 和 MgSO_4)和水凝胶汲取剂进行正渗透测试,考察

4种汲取剂的返渗现象,结果见图7。

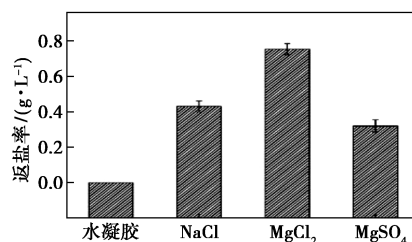


图 7 水凝胶、NaCl、 MgCl_2 和 MgSO_4 对返盐率的影响

由图可见,水凝胶汲取剂的返盐率为零,即不发生返盐现象,这是因为水凝胶汲取剂为半固体,网络结构较稳定,亲疏水分子牢牢连接于三维网络中,不易解离扩散到溶液中。然而,其他3种高渗透压汲取剂都出现返盐现象,特别是 MgCl_2 ,返盐量达到 0.74g/L ,比 MgSO_4 高 0.32g/L ,主要是因为 SO_4^{2-} 为多原子阴离子,在渗透过程中有较大的有效半径,透过膜有较大的阻力,因此相对于 Cl^- 不容易扩散到膜的另一侧^[13]。综上所述,水凝胶汲取剂完全可以克服液态汲取剂带来的粒子返渗的困扰,在正渗透领域有积极作用。

3 结论

利用溶液法通过改变各参数(NIPAM/SA、MBA、APS)配比,制备出内部网络结构不同的水凝胶,各性能测试结果表明:各参数的组成成分通过影响水凝胶三维网空间结构而影响凝胶的性能,而浓度的变化不会对凝胶产生化学性的影响。其中,单体比对凝胶性能的影响体现为SA在聚合物合成过程中提供较多的疏水基团而改变凝胶的溶胀性,若SA加入量过大会干扰水凝胶的疏水平衡而降低溶胀速率;交联剂MBA通过影响制备过程中分子链的交联密度和网络完整性而影响溶胀性能;引发剂APS作用于聚合过程的链式反应阶段,通过影响分子链长度而改变网络孔径,即使孔隙率不受影响,高浓度的引发剂会降低分子链长度而抑制吸水性能。最终得到凝胶的最佳配制条件为:46.5% NIPAM + 46.5% SA + 3% MBA + 2% APS。选取最佳配比的水凝胶作为汲取剂和3种高渗透压的无机盐汲取剂和水凝胶汲取剂进行正渗透测试,结果表明水凝胶汲取剂的返盐量为零,在正渗透领域有正面作用。

[致谢:国家重点研发计划(燃煤机组烟气水分和余热复合膜法高效回收技术,2018YFB0604302-03)资助]

(下转第244页)