

粉煤灰制备耐盐性复合高吸水性树脂的研究

贺龙强

(焦作大学化工与环境工程学院, 焦作 454000)

摘 要 在粉煤灰改性的基础上,通过与丙烯酸、丙烯酰胺共聚,水溶液聚合法制备了复合高吸水性树脂。通过对中和度、引发剂用量、交联剂用量、单体质量比和改性粉煤灰用量等实验条件的优化,确定了最佳反应条件。结果表明:在最佳反应条件下,该吸水树脂具有好的吸水性和耐盐性,其在蒸馏水和 0.9% NaCl 中的吸水率分别为 543.7 和 178.6g/g。并使用红外光谱法对其结构进行了表征与分析。

关键词 粉煤灰,丙烯酸,丙烯酰胺,复合高吸水性树脂

Study on synthesis of salt-tolerant composite super absorbent resin by fly ash

He Longqiang

(College of Chemical Industry and Environment Engineering, Jiaozuo University, Jiaozuo 454000)

Abstract The resin was synthesized by the aqueous solution copolymerization of acrylic acid, acrylamide and fly ash after pretreatment. The optimal reaction conditions were determined by optimizing the experimental conditions such as acrylic acid neutral degree, initiator and crosslinker dosages, the ratio of acrylamide to acrylic acid, and the amount of modified fly ash. Under the optimal reaction condition, the water absorbency was 543.7g/g for water and 178.6g/g for 0.9% salt solution, respectively. The resin had higher water absorbency and stronger salt resistance. The structure of resin was also characterized by FT-IR.

Key words fly ash, acrylic acid, acrylamide, composite super absorbent resin

高吸水性树脂有强的亲水性和保水性,为三维网状结构的功能高分子材料,在农林、医疗、卫生、石油、建筑和荒漠改造等方面应用广泛^[1-3]。传统的丙烯酸类高吸水性树脂在实际应用中多有限制^[4]。以废弃的无机矿物质为原料合成复合高吸水性树脂不仅能改善传统的丙烯酸类高吸水性树脂的缺陷,而且还能扩大废弃矿物资源的应用范围,从而变废为宝、保护环境。

粉煤灰是煤炭燃烧时从锅炉中排放出来的细粉状残留废弃物,目前利用率为 50% 左右^[5]。粉煤灰的主要成分为玻璃体,同时也含有一定量的由石英和莫来石形成的矿物晶体以及少量未燃烧的炭粒^[6]。然而石英和莫来石所形成的矿物晶体的活性较低,经湿法加碱煅烧,可提高其反应活性^[7]。为此,本研究以粉煤灰为原料,首先湿法加碱煅烧活化改性,然后利用水溶液聚合法使其与丙烯酸、丙烯酰胺共聚制备复合高吸水性树脂,着重考察

了中和度、引发剂用量、交联剂用量和改性粉煤灰用量等实验条件对吸水率的影响,在优化实验条件的基础上合成了吸水率高、耐盐性好的农用复合高吸水性树脂。并使用红外光谱法对其结构进行了表征与分析。

1 实验部分

1.1 主要原料

粉煤灰,河南焦作电厂;丙烯酰胺(AM,分析纯),天津市大茂化学试剂厂;丙烯酸(AA,分析纯),天津市博迪化工有限公司;过硫酸钾(KPS,分析纯),北京化工厂;*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA,分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 粉煤灰的成分分析及活化改性

1.2.1 粉煤灰的成分分析

河南焦作电厂粉煤灰的成分见表 1。

基金项目:河南省高等学校重点科研项目(16B150009);焦作市科技计划项目(20170155)

作者简介:贺龙强(1977-),男,硕士,讲师,主要从事高分子材料方面的教学及科研工作。

表 1 粉煤灰化学组成

化学成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	SO ₃	烧失量
含量/%	45.04	30.55	7.02	1.12	6.01	3.24	1.56	3.65

1.2.2 粉煤灰的湿法加碱煅烧活化改性

将 NaOH 和粉煤灰按碱灰比 1.0:0.8 进行混合,混合均匀后于 700℃ 条件下煅烧 1h,冷却研细过 200 目筛,其后水洗至中性,烘干,待用。

1.3 复合高吸水性树脂的制备

将一定量的上述改性粉煤灰和蒸馏水加入到三口烧瓶中;控制 AA 和 AM 单体总量保持不变,冰水浴条件下将丙烯酸用 30% (wt, 质量分数,下同) NaOH 溶液中和至一定中和度,其后加入适量的 AM 进行搅拌得混合液体;再将混合液体加入三口烧瓶与改性粉煤灰混合,搅拌状态下加入适量的引发剂 KPS 和交联剂 MBA,在 75℃ 下反应一段时间出料;最后干燥、粉碎、过筛得吸水树脂产品。

1.4 性能测试

1.4.1 吸水率的测试

按文献[8]方法测试树脂在蒸馏水或 0.9% NaCl 中的吸水率。

1.4.2 多次反复吸水能力测试^[2]

将充分吸水的树脂烘干测试吸水率,然后将充分吸水的树脂烘干后再经充分吸水进行下一次吸水测试,重复多次测试吸水率。

2 结果与讨论

2.1 实验条件对树脂吸水率的影响

2.1.1 改性粉煤灰用量的影响

粉煤灰具有一定的亲水性,但含有未燃烧炭粒及石英和莫来石所形成的低活性矿物晶体对树脂的吸水率有较大影响。实验考察了粉煤灰改性与否及其用量对树脂吸水率的影响,结果见图 1。

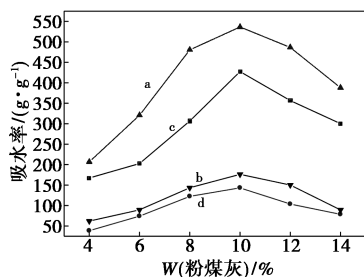


图 1 改性前后粉煤灰用量对树脂吸水率的影响

(a: 改性粉煤灰对蒸馏水的吸水率; b: 改性粉煤灰对 0.9% NaCl 的吸水率; c: 未改性粉煤灰对蒸馏水吸水率; d: 未改性粉煤灰对 0.9% NaCl 的吸水率)

由图可知,改性粉煤制备的树脂在蒸馏水和 0.9% NaCl 中有较高的吸水率。粉煤灰表面积大,本身具有一定的亲水性,可作为吸水材料,但粉煤灰含有未完全燃烧的炭粒,而炭粒有一定的疏水性,不利于吸水性的提高^[9]。粉煤灰经湿法加碱煅烧不仅能够除去未燃烧完全的炭粒,而且也能使其粗糙化,进一步形成洞穴和蜂窝状孔隙,更为关键的是通过湿法加碱煅烧能使粉煤灰中的石英和莫来石形成的矿物晶体活化,活性提高,有利于 Si—O 和 Al—O 键与单体中的酰胺基及羧基作用,从而使改性粉煤灰制备的复合高吸水性树脂的吸水率较高。

同时,由图 1 曲线(a)和(b)可知,改性粉煤灰的最佳用量为 10%,用量大于或小于 10% 时,吸水率都将减小。活化后的粉煤灰多活性点,易于接枝共聚,同时改性粉煤灰多羟基,能够与聚合物链中的—CONH₂、—COOH 等亲水基团形成氢键而有一定的交联作用,从而起到物理交联点的作用,其和交联剂 MBA 所形成的化学交联点相互协同,能够较好地提高复合高吸水性树脂的吸水能力。但当改性粉煤灰用量过多时,在其交联的同时,更多的是物理机械填充作用,导致聚合物链中交联点之间的距离偏小,网络微孔偏小,水分子不易扩散进入微孔内部,从而吸水率减小。再者改性粉煤灰本身的亲水性较树脂而言,亲水性低,使得用量过多,也会导致树脂吸水率降低。故此改性粉煤灰的适宜用量为 10%。

2.1.2 AA 中合度的影响

AA 中和度是指 AA 中的羧基被碱所中和的摩尔分数,中和度的高低对树脂亲水性影响较大^[10]。AA 中和度对树脂吸水率的影响见图 2。由图可知,AA 中和度较低时,吸水率随 AA 中和度的增加而增大,当 AA 中和度为 75% 时,吸水率达最大值,之后随 AA 中和度的增加吸水率减小。AA 中和度较低时,体系中 AA 含量较丙烯酸钠含量高,而 AA 活性高,因而聚合速率较快,反应不易控制,容易形成过度交联的高聚物,导致吸水率低;同时 AA 中合度低,交联体系中电离出的 COO⁻ 含量相对较少,阴离子间静电斥力较弱,高分子网链伸展较为困难,静电斥力和渗透压小,也导致吸水率低;AA 中和度进一步增大时,体系能电离出较多的 COO⁻,从而静电斥力较大,网链较为伸展,渗透压增加,吸水率增加;但当 AA 中合度过大时,网链上过多的 COO⁻ 导致高分子链过分伸展,影响了邻近电荷间的协同

效应,从而导致吸水率降低;同时 AA 中和度过大,体系中存在过多的羧酸盐,导致树脂由于水溶性变大而部分溶解,也使得体系的吸水率减小。所以 AA 中和度以 75% 为佳,此时树脂具有较高的吸水性。

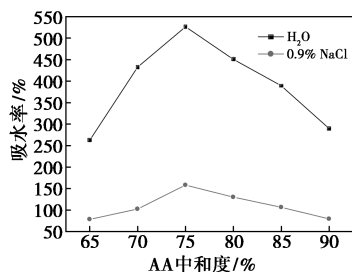


图 2 AA 中和度对树脂吸水率的影响

2.1.3 引发剂 KPS 用量的影响

引发剂为能够分解产生自由基的化合物。引发剂 KPS 用量对树脂吸水率的影响见图 3。由图可知,树脂在蒸馏水和 0.9% NaCl 中的吸水率变化趋势相同,均是随引发剂 KPS 用量的增加而出现先增加后降低的现象,中间存在最大值。这是由于引发剂 KPS 用量少时,单位时间内产生的自由基少,活性点少,接枝率低,吸水率低;随引发剂 KPS 用量增加,活性点增多,接枝率增多,形成的网络空间结构大小合适,因而吸水率变大;但当引发剂 KPS 用量过多时,活性点过于增加,接枝点间的距离过于偏小,网络结构过于紧凑,吸水率低。同时自由基聚合过程中,引发剂 KPS 用量与聚合度呈大体上的反向关系,即引发剂 KPS 用量大,聚合度低,因而随引发剂 KPS 用量的增加,聚合度也即分子量必然减小,导致树脂水溶性增加,吸水率减小。实验表明,引发剂 KPS 以 0.5% 的用量较为适宜。

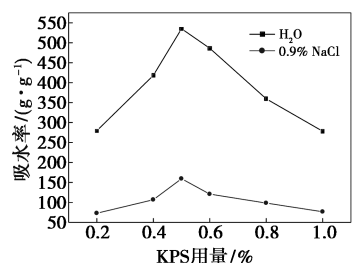


图 3 引发剂 KPS 用量对树脂吸水率的影响

2.1.4 交联剂 MBA 用量的影响

交联剂用量对树脂吸水率的影响见图 4。由图可知,交联剂 MBA 用量为 0.05% 时,树脂有高的吸水性,大于或小于 0.05% 时,树脂的吸水性都会降低。交联剂 MBA 用量少,体系的交联点少,交联网

孔疏松,树脂呈现一定的水溶性,因而吸水性不高;交联剂 MBA 用量合适,交联点数量合适,交联网孔大小合适,吸水性增加;但交联剂 MBA 用量过多,交联度过大,交联网孔过于狭小,吸水阻力增加,吸水率因而减小。综上所述,交联剂 MBA 以 0.05% 的用量较为适宜。

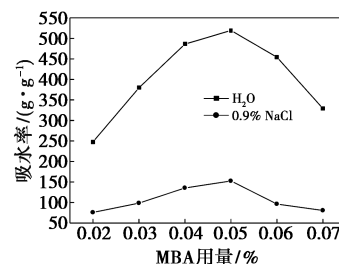


图 4 交联剂 MBA 用量对树脂吸水率的影响

2.1.5 单体质量比的影响

若使树脂在含有羧基、磺酸基等阴离子亲水性基团的同时还含有羟基、酰胺基等非离子型的亲水性基团,则其吸水性和耐盐性会得到明显改善^[11]。实验考察了 AM 与 AA 质量比对树脂吸水性和耐盐性的影响,结果见图 5。

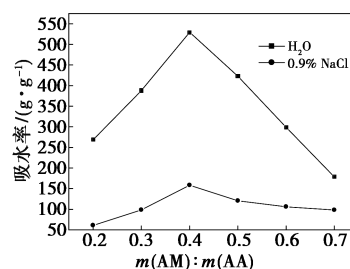


图 5 AM 与 AA 质量比对树脂吸水率的影响

由图可知,AM 与 AA 的最佳质量比为 0.4。质量比较小时,树脂中—CONH₂ 和—COO⁻ 相互协同,共同促进吸水性和耐盐性的提高;但当质量比过大时,树脂中—CONH₂ 存量过多,—COO⁻ 量相应减少,此时—CONH₂ 较—COO⁻ 亲水性小的特性就显现出来,从而吸水率低;同时质量比过大,树脂网链中—COO⁻ 含量较少,阴离子间的静电排斥力和渗透压较小,也使得吸水率降低。因而 AM 和 AA 的质量比以 0.4 较为合适。

综上,最佳实验条件为改性粉煤灰用量 10%,AA 中和度 75%,引发剂 KPS 用量 0.5%,交联剂 MBA 用量 0.05%,AM:AA=0.4。

2.2 树脂综合性能测试及红外光谱分析

2.2.1 综合性能测试

在最佳实验条件下制备树脂,并对其进行性能

测试,结果见表 2。

表 2 吸水树脂的吸水能力

吸水率/ (g·g ⁻¹) (蒸馏水)	吸水率/ (g·g ⁻¹) (0.9% NaCl 溶液)	重复 5 次吸水率/ (g·g ⁻¹) (蒸馏水)	重复 5 次吸水率/ (g·g ⁻¹) (0.9% NaCl 溶液)
543.7	178.6	486.1	148.5

由表可知,吸水树脂在蒸馏水和 0.9% NaCl 中的吸水率为 543.7 和 178.6g/g,说明树脂有好的吸水性和耐盐性;多次重复吸水实验,吸水率降低不明显说明树脂的保水性和耐热性好。

2.2.2 红外光谱图分析

粉煤灰和吸水树脂的红外谱图见图 6。

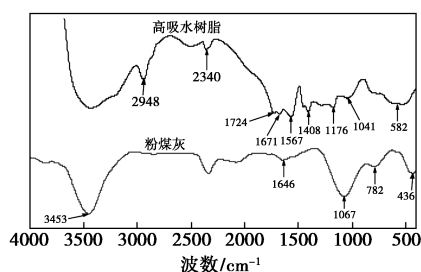


图 6 粉煤灰和高吸水性树脂的红外谱图

在图 6 中,3453cm⁻¹处为粉煤灰中—OH 伸缩振动吸收峰,1646cm⁻¹处为粉煤灰结合水的—OH 弯曲振动吸收峰,1067cm⁻¹处为 Si—O 的伸缩振动峰,而 782 和 436cm⁻¹处分别为 Si—O—Al 和 Si—O—Si 的弯曲振动峰。由图 6 可知,粉煤灰的特征峰在树脂中减弱甚至消失殆尽,说明粉煤灰参与了反应。3453cm⁻¹附近出现吸收峰说明树脂产品中引入了一定数量的—OH,2948cm⁻¹处为树脂中饱和—CH₂ 的伸缩振动峰,1724 和 1671cm⁻¹处为树脂中羧酸基和酰胺基中的羰基伸缩振动峰,1567 和 1176cm⁻¹处为酰胺 II 带和酰胺 III 带的特征吸收峰,1408cm⁻¹处为—COO⁻ 的对称伸缩振动峰,582cm⁻¹处为 C=C=O 的面内弯曲振动吸收峰,这些都说明 AM 和 AA 进行了共聚反应。

红外分析表明粉煤灰与 AA 及 AM 进行了接枝共聚,合成了复合高吸水性树脂。

3 结论

(1)水溶液聚合法制备复合高吸水性树脂的最佳实验条件为改性粉煤灰用量 10%,AA 中合度

75%,引发剂 KPS 用量 0.5%,交联剂 MBA 用量 0.05%,AM:AA=0.4。

(2)对复合高吸水性树脂进行红外分析,表明粉煤灰与 AA 及 AM 进行了接枝共聚,形成了复合高吸水性树脂。该树脂在蒸馏水和 0.9% NaCl 中的吸水率分别为 543.7 和 178.6g/g,说明树脂吸水性好,耐盐性强。重复多次吸水,吸水率减小不明显,说明树脂保水性好,耐热性强。

(3)湿法碱熔煅烧活化改性能够提高粉煤灰的活性。以来源丰富的工业废弃物粉煤灰为原料,以 AA 和 AM 为有机单体共聚合成了复合高吸水性树脂,不仅降低成本、变废为宝,而且也使得该树脂综合性能得到改善。

(4)粉煤灰中含有植物所需的多种养分元素,可以明显改良土壤理化性质,使得该复合高吸水性树脂在农用方面具有一定的潜在价值。

参考文献

- [1] 徐继红,许少薇,周加深,等.GA-g-PAMPS/APT 高吸水性树脂的合成和溶胀行为[J].精细化工,2016,33(7):753-760.
- [2] 贺龙强,胡鹏,刘中阳.绿色耐盐性淀粉/膨润土基复合高吸水性树脂的制备[J].现代化工,2015,35(6):84-87.
- [3] 孟龙,孙宾宾,高红军.高吸水性树脂的研究进展[J].广东化工,2014,41(3):92-93.
- [4] 梁瑞婷,李锦凤,周新华,等.凹凸棒/膨润土/聚丙烯酸钠复合吸水树脂的合成及其吸水速率[J].化工新型材料,2008,36(3):36-38.
- [5] 刘艳军,李亚峰,张佩泽.改性粉煤灰处理含铬废水的研究[J].工业安全与环保,2008,34(6):45-45.
- [6] 周托,张忠孝,乌晓江,等.粉煤灰合成沸石去除废水中铜离子的研究[J].煤炭转化,2011,34(2):76-81.
- [7] 付克明,朱虹,张勤善,等.湿法加碱-煅烧粉煤灰合成 P 沸石的研究[J].武汉理工大学学报,2010,32(6):32-35.
- [8] 李铭杰,李仲谨,郝明德,等.AC/XG-g-PAA 复合高吸水性树脂的制备及性能研究[J].精细化工,2010,27(10):947-952.
- [9] 凌辉,沈上越,范力仁,等.粉煤灰煅烧除碳对高吸水树脂复合材料的影响[J].矿产综合利用,2006(5):13-16.
- [10] 柳明珠,曹丽歆.丙烯酸与海藻酸钠共聚制备耐盐性高吸水树脂[J].应用化学,2002,19(5):455-458.
- [11] 张立颖,廖朝东,尹沾合,等.高吸水树脂的吸水机理及吸盐性的改进[J].应用化工,2009,38(2):282-285.

收稿日期:2017-01-14