

双水相聚合法合成阳离子聚丙烯酰胺及其絮凝性能

刘再满* 魏亚玲

(兰州交通大学化学与生物工程学院 兰州 730070)

摘 要 以聚乙二醇(PEG)水溶液为分散剂,过硫酸铵(KPS)为引发剂,采用双水相聚合法,用新型阳离子单体丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)与丙烯酰胺(AM)共聚,制备了一系列新型阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)类絮凝剂,讨论了单体含量对聚合物相对分子质量、转化率和阳离子度的影响。并对黄河水做了絮凝实验,讨论了 CPAM 投加量、pH 值、搅拌速率、搅拌时间及静置时间对絮凝效果的影响。所得 CPAM 的阳离子度随 DAC 含量增加而增大,CPAM 的平均相对分子质量和转化率随 DAC 含量增加略有下降。当 CPAM 投加量为 0.3 mg/L, pH = 6, 以 100 r/min 搅拌 15 min 后,再静置 10 min,絮凝效果最好,去除率达到 92%。

关键词 双水相聚合法, 丙烯酰胺, 阳离子单体, 絮凝性能

中图分类号: O631

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2011)08-0874-05

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2011.00551

双水相聚合法是一种制备水溶性聚合物的新型方法,是将一种或几种水溶性单体溶解在另一种水溶性聚合物的水溶液中,形成均相的混合体系,在一定条件下聚合,形成互不相溶的水溶性聚合物分散液的聚合方法^[1]。目前,对于双水相聚合法的报道还较少, Hosoda 等^[2]报道了丙烯酸钠在聚乙二醇水溶液中的均聚反应动力学;金正中等^[3]研究了丙烯酰胺在聚乙二醇水溶液中的聚合条件,并得到了体系在相图上稳定存在的区域。单国荣等^[4-7]对双水相聚合法的相图和聚合过程中的稳定性进行了研究。Ondaral 等^[8]用水分散聚合法,以叔丁醇水溶液为分散剂,研究了水溶性阳离子聚丙烯酰胺微凝胶的合成及其絮凝性能。双水相聚合法反应体系黏度较低,固含量大,可以制得相对分子质量较大的水溶性聚合物,它克服了传统水溶液聚合的缺点,在制备和使用过程中不存在有机溶剂污染问题,且聚合产品可以直接稀释使用,因此具有广阔的应用前景和环保价值。

采用双水相聚合法得到的阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)具有较低的表现粘度、在水中溶解快、水溶液中无凝胶、高效无毒、以及现场应用工艺比较简单等优点^[9]。目前,国内外对 CPAM 的合成方法进行了广泛的研究,但是工业开发还处于初步阶段。因此,进行阳离子型高分子絮凝剂的工业化开发有着广阔的发展前景。本文采用双水相聚合法,以丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)与丙烯酰胺(AM)为共聚单体,以聚乙二醇(PEG)为分散剂,以过硫酸铵(KPS)为引发剂,制备了一系列新型阳离子聚丙烯酰胺类絮凝剂,并对其絮凝性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

丙烯酰胺(AM)、过硫酸铵(KPS)、聚乙二醇(PEG,数均相对分子质量 20 000),均为分析纯试剂;丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC),工业级,配成质量分数 80% 水溶液。絮凝实验用水取自黄河兰州段,澄清 24 h 后使用,固含量 0.2 g/L。

将聚合物用丙酮沉析,乙醇抽提纯化,真空干燥,粉碎后,用 KBr 压片,用 VERTEX-70 型傅里叶变换红外光谱仪测定聚合物红外谱图。

1.2 CPAM 的合成

将装有电动搅拌、冷凝装置、N₂气导管和恒压漏斗的四口瓶置于恒温水浴中,按一定比例加入单体 AM 和 DAC、分散介质 PEG 和蒸馏水,搅拌溶解,通 N₂气 20 min,缓慢升温至 55 ℃,用恒压漏斗缓慢滴加引发剂 KPS 开始引发,恒温反应 5 h 后,冷却至室温即可得到 CPAM 乳液。反应体系中单体质量分数为 10%,PEG 质量分数为 15%,KPS 为单体质量的 0.05%。

1.3 CPAM 的特性粘数的测定

参照国家标准 GB1 2005.1-89,在 30 ℃ 恒温水浴中,以 1 mol/L 的 NaCl 水溶液为溶剂,用乌氏粘度计测定共聚物的特性粘数[η],根据 $[\eta] = 3.684 \times 10^{-2} M_r^{0.646}$ 计算共聚物的相对分子质量。

1.4 残余单体含量的测定

参照国家标准 GB1 2005.3-89,用溴化法测定产物中剩余单体的含量,用剩余单体的含量定性反映聚合反应的转化率。

1.5 CPAM 阳离子度的测定

用硝酸银法测定 CPAM 的阳离子度(DC)。称取 0.300 g 干燥的 CPAM,溶于装有 150 mL 蒸馏水的 250 mL 锥形瓶中,搅拌使之完全溶解后,加入 5 滴质量分数 10% 重铬酸钾指示剂,在磁力搅拌器下用 0.1 mol/L 硝酸银滴定,溶液呈砖红色为终点,同时做空白试验。

$$DC = M_r N (V - V_0) / m$$

式中,V 和 V₀分别为样品及空白试验消耗硝酸银的体积(mL),m 为样品质量(g),M_r为 DAC 的相对分子质量,N 为硝酸银标准溶液的浓度(mol/mL)。

1.6 絮凝效果测试

采用烧杯方法,取 500 mL 黄河水样,投加一定量的质量浓度为 1 g/L 的 CPAM 水溶液,在六联数显电动搅拌器上进行絮凝试验,搅拌 5~30 min,再静置 5~30 min,用注射器吸取距液面 2 cm 处的清液,用分光光度计测定其吸光度。絮凝效果用去除率(R,%)表示:

$$R = \frac{T_0 - T}{T_0} \times 100\%$$

式中,T₀为黄河水样的吸光度;T 为处理后黄河水样的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 单体比对聚合的影响

在单体总质量不变的条件下,考察了 2 种单体比对剩余单体含量、聚合物相对分子质量及阳离子度的影响,结果见表 1。由表 1 可以看出,聚合物相对分子质量随着单体 AM 的含量的增加而增加,即随着阳离子单体 DAC 含量的下降,聚合物相对分子质量增大。这与赵亮^[10]对 AM 和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)的双水相聚合体系研究结果类似。竞聚率的倒数可以表示单体的相对活性,丁伟等^[11]分别采用 Fineman-Ross 法、Kelen-Tudos 法和 Yezrielev-Brokhina-Roskin 法计算出单体 AM 和 DAC 的共聚竞聚率分别为 r_{AM}=0.383,r_{DAC}=2.286 4,即 DAC 的反应活性低于 AM。表 1 中,随着 DAC 含量的增加,剩余单体含量也有所增加,即转化率略有下降,这与 DAC 反应活性较低有关;聚合物阳离子度也随着 DAC 含量的增加而增加。一般的阳离子絮凝剂的阳离子度在 20% 以上,所以,当 m(AM):m(DAC)在 14:6~16:4 之间时,即 DAC 占单体总质量的 20%~30% 时,所得聚合物均可满足絮凝剂对阳离子度的要求。

表 1 单体比对聚合物相对分子质量、残余单体和阳离子度的影响
Table 1 Effect of monomer mass ratio on the M_r, residual monomer and cationic degree(DC)

m(AM):m(DAC)	10 ⁻⁶ M _r	Residual monomer/%	DC/%
14:6	1.85	1.5	34.22
15:5	2.16	1.2	26.47
16:4	2.33	1.0	25.18
17:3	2.72	0.8	16.14

2.2 共聚物的结构表征

所制备的共聚物 CPAM 的红外光谱见图 1。由图 1 可知, $1\,680\text{ cm}^{-1}$ 处为酰胺基特征吸收峰; $3\,412$ 和 $3\,182\text{ cm}^{-1}$ 处的宽吸收峰为酰胺基的 N—H 伸缩振动吸收峰; $1\,453\text{ cm}^{-1}$ 处为 DAC 中 $-\text{CH}_2-\text{N}^+$ 亚甲基的弯曲振动吸收峰, 说明产物分子结构中含有 AM 和 DAC 链节。

2.3 影响絮凝效果的因素

2.3.1 CPAM 投加量的影响

改变 CPAM 投加量 (质量浓度), 固定其它值: $\text{pH} = 6$, 100 r/min 下搅拌 10 min , 再静置 10 min , CPAM 溶液质量浓度对去除率的影响见图 2。由图 2 可知, 随着 CPAM 投加量的增加, 去除率开始呈上升趋势, 当 CPAM 质量浓度为 0.3 mg/L 左右时去除率为 92% , 絮凝效果最好, 再增加 CPAM 投加量, 去除率开始降低。这是因为 CPAM 在水样中的絮凝机理属吸附架桥机理, 当 CPAM 投加量适当时, 水样中悬浮的胶体粒子之间会产生有效的吸附架桥作用, 并形成絮体, 若过量, 大量高分子絮凝剂吸附在悬浮颗粒上, 将其包裹, 悬浮颗粒保持分散稳定而不能凝聚, 导致絮凝效果下降。所以体系中 CPAM 的质量浓度确定为 0.3 mg/L 。

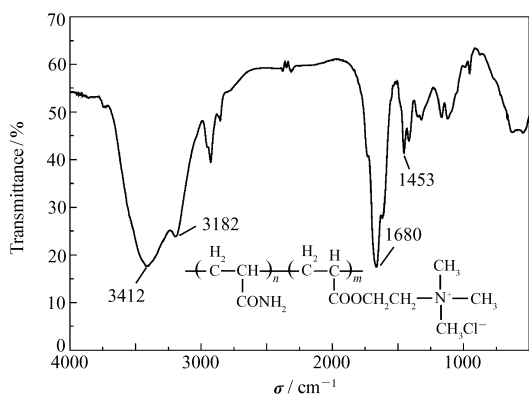


图 1 CPAM 的红外谱图

Fig. 1 IR spectrum of the CPAM

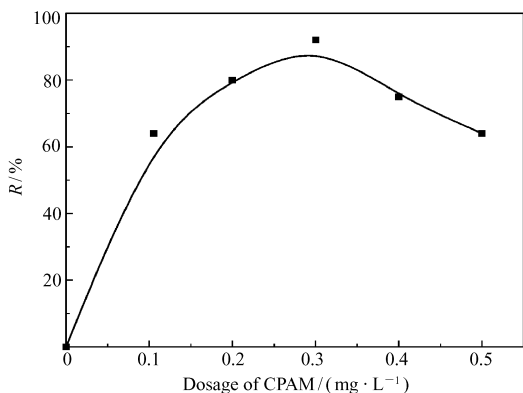


图 2 CPAM 投加量与去除率的关系

Fig. 2 Effect of the dosage of CPAM on the flocculating performance

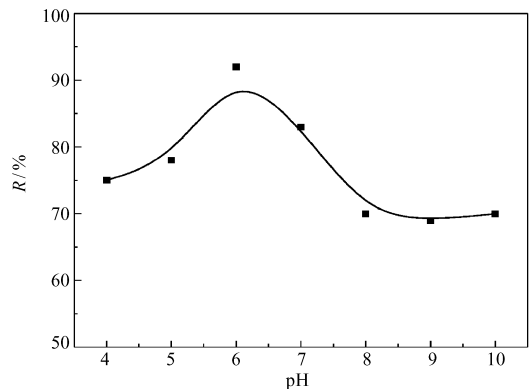


图 3 pH 值与去除率的关系

Fig. 3 Effect of the pH on the flocculating performance

2.3.2 pH 值对去除率的影响 用 NaOH 溶液和 HCl 溶液调节水样的 pH 值。在 CPAM 投加量为 0.3 mg/L , 100 r/min 速率下搅拌 10 min , 再静置 10 min 条件下, 水样的 pH 值对去除率的影响见图 3。由图 3 可知, 随着 pH 值的升高, 去除率开始呈上升趋势, 当 $\text{pH} = 6$ 时去除率最高, 达到 92% , 随后去除率开始下降。这可能是 pH 值过高或过低时, 水样中的电荷性质发生变化, 从而降低了聚合物分子的伸展程度, 颗粒之间相互分开, 聚合物大多吸附在同一颗粒上, 架桥效果降低, 从而影响絮凝效果。所以最佳 $\text{pH} = 6.0$ 。

2.3.3 搅拌速率 改变搅拌速率固定其它值: CPAM 投加量为 0.3 mg/L , $\text{pH} = 6$, 搅拌 10 min , 再静置 10 min 。搅拌速率对去除率的影响见图 4。由图 4 可知, 随着搅拌速率的升高, 去除率开始呈上升趋势, 直至搅拌速度为 100 r/min 时, 去除率达到最大值, 随后去除率开始下降。这是由于在絮凝沉降过程中, 要想使加入的絮凝剂与污染物充分接触, 使生成的絮体由小变大稳定的存在而不被破坏, 必须使二者碰撞接触作用力的大小适当。搅拌速度过小即相互作用力过小, CPAM 与污染物颗粒接触不够导致去除率下降。搅拌速度过大, 又会使生成的絮体被打碎, 降低絮凝效果。所以搅拌速度以 100 r/min 最佳。

2.3.4 搅拌时间和静置时间 在 CPAM 投加量为 0.3 mg/L , $\text{pH} = 6$ 的条件下, 考察搅拌时间的影响时, 先搅拌 (100 r/min) 不同时间, 再静置 10 min 。考察静置时间的影响时, 在 100 r/min 转速下先搅拌

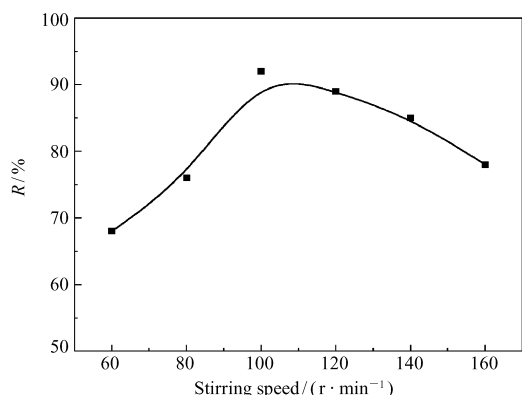


图 4 搅拌速率与去除率的关系

Fig. 4 Effect of the stirring speed on the flocculating performance

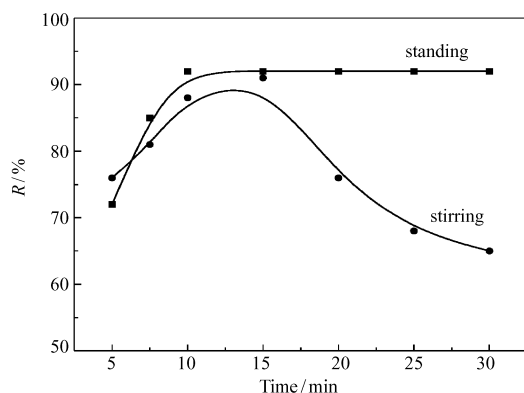


图 5 搅拌时间及静置时间与去除率的关系

Fig. 5 Effect of the stirring and standing time on the flocculating performance

10 min,再静置不同时间。搅拌时间和静置时间对去除率的影响结果见图 5。

由图 5 可知,随着搅拌时间的增长,去除率开始呈现上升趋势,搅拌时间为 15 min 左右时去除率最高,随后又开始下降。这是由于刚开始搅拌时间的延长对 CPAM 与污染物颗粒的接触有益,所以去除率升高,但达到一定程度后,持续的搅拌有可能对生成的絮体产生了破坏作用,静止后会影响水样的澄清度,从而导致去除率下降。所以搅拌时间以 15 min 最佳。随着静置时间的增长,去除率也越来越高,但当静置时间达到 10 min 后,去除率逐渐趋于平缓,所以最佳静置时间为 10 min。

3 结 论

以 PEG 水溶液为分散剂, KPS 为引发剂,采用双水相聚合合法,使 DAC 与 AM 共聚合制备了 CPAM。随着共聚单体中 DAC 含量增大,CPAM 的平均相对分子质量和转化率略有下降。但 CPAM 的阳离子度随着 DAC 含量的增加而增加。当 DAC 占单体总质量的 20% ~ 30% 时,所得聚合物的阳离子度大于 20%。絮凝实验表明,CPAM 投加量、水样 pH 值、搅拌速度、搅拌时间及静置时间对絮凝效果均有影响。当 CPAM 投加量为 0.3 mg/L, pH = 6, 以 100 r/min 搅拌 15 min 后,再静置 10 min, CPAM 对水样的絮凝效果最好。

参 考 文 献

- [1] SHAN Guorong, CAO Zhihai, HUANG Zhiming, *et al.* Stability of Aqueous Two-phase Polymerization for Acrylamide[J]. *Acta Polym Sin*, 2005, (5): 769-773 (in Chinese).
单国荣, 曹志海, 黄志明, 等. 丙烯酰胺双水相聚合体系稳定性研究[J]. *高分子学报*, 2005, (5): 769-773.
- [2] Hosoda Y, Ueshima T, Ishihara S, *et al.* New Emulsion System—Polymeric “water in water” Emulsion[M]//Bailey W J, Tsuruta T, Contemporary Topics in Polymer Science. Vol. 4. New York and London: Plenum Press, 1980: 575-586
- [3] JIN Zhengzhong, ZHU Yong, HU Yongdong. Studies on the Synthesis and the Phase Components of the Water in Water Emulsions[J]. *Chem J Chinese Univ*, 1991, 12(7): 942-945 (in Chinese).
金正中, 朱永, 胡永东. 水包水乳液的合成及其相组成的研究[J]. *高等学校化学学报*, 1991, 12(7): 942-945.
- [4] SHAN Guorong, CAO Zhihai, HUANG Zhiming, *et al.* Kinetics of Acrylamide Polymerization in Polyethyleneglycol Aqueous Solutions[J]. *Acta Polym Sin*, 2003, (6): 784-788 (in Chinese).
单国荣, 曹志海, 黄志明, 等. 丙烯酰胺在聚乙二醇水溶液中的聚合动力学[J]. *高分子学报*, 2003, (6): 784-788.
- [5] SHAN Guorong, CAO Zhihai, HUANG Zhiming, *et al.* Phase Diagram of Poly(acrylamide)-poly(ethylene glycol)-water and Partition Coefficient of Acrylamide[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2005, 26(7): 1348-1351 (in Chinese).
单国荣, 曹志海, 黄志明, 等. 聚丙烯酰胺-聚乙二醇-水体系相图及丙烯酰胺单体在两相中的分配[J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(7): 1348-1351.
- [6] LV Ting, SHAN Guorong. Monomer Partitioning Behavior in Acrylamide Aqueous Two-phase Polymerization in Poly(ethylene glycol) Aqueous Solution[J]. *J Chem Ind Eng*, 2009, 60(6): 1581-1586 (in Chinese).

- 吕挺,单国荣. 丙烯酰胺在聚乙二醇水溶液双水相聚合过程中的单体分配[J]. 化工学报,2009,**60**(6):1581-1586.
- [7] Lv T, Shan G R. Droplet Size and Morphology for the Aqueous Two-phase Polymerization of Acrylamide in an Aqueous Poly (ethylene glycol) Solution[J]. *J Appl Polym Sci*,2010,**116**(3):1747-1758.
- [8] Ondaral S, Usta M, Gumusderelioglu M. The Synthesis of Water Soluble Cationic Microgels by Dispersion Polymerization: Their Performance in Kaolin Deposition onto Fiber[J]. *J Appl Polym Sci*,2010,**116**(2):1157-1164.
- [9] PAN Min, CHEN Dajun. Synthesis of Cationic Polyacrylamide by Aqueous Two-phase Polymerization[J]. *Acta Petrol Sin* (Pet Processing Sect),2007,**23**(6):51-55 (in Chinese).
- 潘敏, 陈大钧. 双水相共聚法合成阳离子聚丙烯酰胺[J]. 石油学报(石油加工),2007,**23**(6):51-55.
- [10] ZHAO Liang. Aqueous Two-phase Copolymerization of Acrylamide and Cationic Monomers [D]. Hangzhou: Zhejiang University,2006 (in Chinese).
- 赵亮. 丙烯酰胺与阳离子单体的双水相共聚[D]. 杭州:浙江大学,2006.
- [11] DING Wei, YU Tao, QU Guangmiao, *et al.* Investigation of the Reactivity Ratios of Acrylamide and 2-Acryloyloxyethyl Trimethylammonium Chloride Copolymerization[J]. *Chinese J Appl Chem*,2009,**26**(4):392-395 (in Chinese).
- 丁伟,于涛,曲广淼,等. 丙烯酰胺-丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵共聚的竞聚率测定[J]. 应用化学,2009,**26**(4):392-395

Synthesis and Flocculating Properties of Cationic Polyacrylamide by Aqueous Two-phase Polymerization

LIU Zaiman*, WEI Yaling

(School of Chemical and Biological Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070)

Abstract An aqueous two-phase polymerization of acrylamide (AM) with 2-(acryloyloxy) ethyl trimethylammonium chloride (DAC) was carried out using polyethylene glycol (PEG) as dispersant and ammonium persulfate as the initiator. A series of cationic polyacrylamide (CPAM) flocculants was prepared. Effects of the ratio of monomers on the relative molecular mass, monomer conversion and cationic degree were studied. The CPAM was used as flocculating agent for the Yellow River water. The influence of the dosage of CPAM, the pH value of water sample, the stirring speed, the mixing and standing time on the flocculating performance were studied. The results shows that the cationic degree of CPAM increases with the decrease of $m(\text{AM})/m(\text{DAC})$, while the relative molecular mass and conversion slightly decrease. The flocculating efficiency depends on the dosage of CPAM, the pH, stirring speed, and the stirring and standing time. The removal rate of the impurities in the water samples is 92% under the optimum conditions: pH = 6, stirring speed 100 r/min, stirring time 15 min, standing time 10 min, CPAM 0.3 mg/L.

Keywords aqueous two-phase polymerization, acrylamide, cationic monomer, flocculating performance