

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2017.04.013



超声波引发合成阳离子聚丙烯酰胺及其表征

唐晓旻^{1,2}, 张世欣^{1,2}, 谢俊怡³, 徐斌成^{1,2}, 郑怀礼^{1,2}, 冯力^{1,2}

(1. 重庆大学 城市建设与环境工程学院, 重庆 400045; 2. 重庆市水处理混凝剂工程技术研究中心, 重庆 400045; 3. 重庆市第一中学校, 重庆 401331)

摘要:在超声波和 VA-044 引发体系下, 丙烯酰胺 (AM) 单体和丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 (DAC) 阳离子单体通过共聚合成阳离子聚丙烯酰胺 P(AM-DAC), 该方法具有反应时间短、合成效率高等优点。研究了合成过程中的关键因素对 P(AM-DAC) 特性粘度的影响规律, 并对其合成条件进行优化。实验结果表明: 当 AM:DAC=3:2、引发剂浓度为 0.02%、超声 20 min、反应体系 pH 值为 4 时, 合成的 P(AM-DAC) 特性粘度最大。红外光谱表征结果表明, P(AM-DAC) 是 AM 与 DAC 的共聚物, 具有 $-NH_2$ 、 $C=O$ 、 $-CH_2-N^+$ 和 $-OH$ 等活性基团。P(AM-DAC) 在 30~200 °C 范围内具有良好稳定性。

关键词: 超声波; 阳离子聚丙烯酰胺; 丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵; 混凝

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2017)04-0083-06

Ultrasonic initiated synthesis and characterization of cationic polyacrylamide

Tang Xiaomin^{1,2}, Zhang Shixin^{1,2}, Xie Junyi³, Xu Bincheng^{1,2}, Zheng Huaili^{1,2}, Feng Li^{1,2}

(1. School of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China; 2. Chongqing Engineering Research Center of Water Treatment Coagulant, Chongqing 400045, P. R. China; 3. Chongqing No. 1 Middle School, Chongqing 401331, P. R. China)

Abstract: In this study, a cationic polyacrylamide (P(AM-DAC)) was synthesized via the copolymerization of acrylamide (AM) and acryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride (DAC) under the initiation system of ultrasonic with VA-044. In the synthesis, the short preparation time and high preparation efficiency were found. The effects of key factors in the preparation on the intrinsic viscosity of P(AM-DAC) were investigated, and the optimal synthesis condition was obtained. The results indicated that the highest intrinsic viscosity of P(AM-DAC) was reached at the molar ratio of AM to DAC of 3:2, the initiator concentration of 0.02%, and ultrasonic time of 20 min and pH of 4. It was confirmed that

收稿日期: 2016-12-18

基金项目: 国家自然科学基金 (21677020, 51608078)

作者简介: 唐晓旻 (1986-), 男, 博士, 主要从事水处理絮凝剂的开发与应用研究, (E-mail) txmno1@126.com.

郑怀礼 (通信作者), 男, 教授, 博士生导师, (E-mail) zhl6512@126.com.

Received: 2016-12-18

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 21677020, 51608078)

Author brief: Tang Xiaomin (1986-), PhD, main research interest: preparation and application of flocculant, (E-mail) txmno1@126.com.

Zheng Huaili (corresponding author), professor, doctoral supervisor, (E-mail) zhl6512@126.com.

P(AM-DAC) was the copolymer of AM and DAC, and the functional groups of $-\text{NH}_2$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{CH}_2-\text{N}^+$ and $-\text{OH}$ were found in it. P(AM-DAC) possessed the acceptable stability at the temperature range of 30 to 200 $^{\circ}\text{C}$.

Keywords: ultrasound; cationic polyacrylamide; acryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride; coagulation

聚丙烯酰胺是一类高效的有机高分子絮凝剂,已广泛用于工业废水处理以及污泥脱水前的污泥调理^[1]。废水中的胶体颗粒和污泥表面多带有负电荷,为进一步提高聚丙烯酰胺的电中和能力,进而提高其絮凝性能,有必要合成阳离子聚丙烯酰胺。阳离子聚丙烯酰胺的合成方法主要包括聚丙烯酰胺的阳离子改性法以及丙烯酰胺单体与一种或多种阳离子单体的共聚合成法^[2-3]。由于共聚合成法可制备出分子量、阳离子度更高的阳离子聚丙烯酰胺,得到较多的研究和应用^[1]。传统热引发水溶液共聚合成的阳离子聚丙烯酰胺具有较好的产品性能,且生产工艺成熟、适用范围广、投加量少、对处理后水体 pH 值基本无影响,但是,在其合成过程中,所需的反应时间较长、生产效率较低、能耗较高、残单可能超标^[4-6]。因此,通过研究其他引发方式来克服上述不足已成为研究的热点。

超声波作为一种可行的、高效的、易于控制的引发方式已被用于有机高分子絮凝剂的共聚合成^[7-8]。通过超声波引发、接枝共聚合成的阳离子型壳聚糖絮凝剂具有较好的絮凝性能,可用于污泥脱水^[8]。将超声波引发用于阳离子聚丙烯酰胺的共聚合成有望得到相对分子质量高的阳离子絮凝剂,相关研究较少有报道。

实验采用新颖的超声波引发方法,以 AM 和 DAC 为单体,偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐(VA-044)为引发剂,合成阳离子聚丙烯酰胺 P(AM-DAC)。在合成 P(AM-DAC)过程中,着重考察影响合成的关键因素(超声波引发时间、AM 单体与 DAC 单体的质量比、VA-044 浓度、反应体系 pH 值)对 P(AM-DAC)特性粘度的影响,并对合成条件进行优化。另外,通过红外光谱和差热-热重分析对 P(AM-DAC)的分子结构、特性进行了研究。

1 实验材料、仪器与方法

1.1 实验材料与仪器

AM 单体(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)、DAC(工业纯,上海麦克林生化科技有限公司)、VA-044 引发剂(分析纯,上海瑞龙生化有限公

司)、尿素(分析纯,天津市北辰方正试剂厂)、无水乙醇(分析纯,天津市北辰方正试剂厂)、氮气(纯度为 99.9%,重庆液化气厂),其他化学试剂均为分析纯。超声波仪(KQ2200E,中国昆山超声仪器有限公司)、乌氏粘度计($\Phi=0.55\text{ mm}$,上海申谊玻璃制品有限公司)、电热恒温震动水槽(DK-S22,上海精宏实验设备有限公司)、pH 计(PHS-3E,上海雷磁公司)、红外光谱仪(550 Series II,梅特勒-托利多仪器有限公司)。

1.2 P(AM-DAC)的制备

实验将一定量的单体 AM 与 DAC 加入玻璃反应器,AM 和 DAC 的总质量为 12 g,定量加入蒸馏水使总单质量分数达到 30%,不断搅拌均匀;待两者完全溶解,加入 0.6 mmol 尿素,再加入适量 VA-044 引发剂,调节溶液的 pH 值;通入氮气 15 min 后,迅速密封反应器,并将其置于超声波反应装置中;超声波引发聚合反应完成后,得到透明胶体状 P(AM-DAC);将其静置、熟化 2 h 后取出,并加入去离子水使之完全溶解,用盐酸调节溶液 pH 值小于 2;用无水乙醇反复清洗、提纯;最后,将提纯后的 P(AM-DAC)在 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中烘干,可得固态 P(AM-DAC)。

1.3 特性粘度的测定

P(AM-DAC)的特性黏度是表征其性能的重要因素^[1-2]。有机絮凝剂的相对分子质量和结构决定了其特性黏度的大小。通常情况下,有机絮凝剂的特性黏度与其相对分子质量呈正相关性。有机絮凝剂的特性黏度越高,其相对分子质量越大,絮凝剂的絮凝性能越好^[1,9]。本实验测定 P(AM-DAC)的特性黏度,并用以描述 P(AM-DAC)的性能。P(AM-DAC)特性黏度测定方法如下:首先,准确称量 0.02 g 的 P(AM-DAC),将其完全溶解于 100 mL 去离子水中;再加入 100 mL 浓度为 2 mol/L 的 NaCl 溶液,在磁力搅拌器作用下完全搅匀;然后,将混合溶液用砂芯漏斗过滤,滤液定量移入乌氏粘度计;最后,在 $30\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴条件下测定混合液流出时间,并通过计算得到 P(AM-DAC)的特性黏度^[1,10]。

1.4 P(AM-DAC)表征方法

将合成的固态 P(AM-DAC) 与 KBr 混合、研磨、压片,在 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 波长范围内对 P(AM-DAC) 的红外光谱进行测定。通过对 P(AM-DAC) 的红外光谱图进行分析,可探究 P(AM-DAC) 的结构和组成^[7]。

将一定质量的 P(AM-DAC) 固体粉末置于氧化铝坩埚。在 $20\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内进行差热扫描(DSC)以及热重分析(TGA),以表征 P(AM-DAC) 的热稳定性。测试需在氮气的保护下进行,并严格控制升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

2 实验结果与讨论

2.1 超声波引发合成 P(AM-DAC) 的影响因素

在超声波引发合成 P(AM-DAC) 过程中,可省去持续搅拌过程,简化了操作步骤。而且,在此合成过程中,聚合反应时间大大缩短,提高了阳离子聚丙烯酰胺的制备效率。另外,超声波引发合成的 P(AM-DAC) 具有较高的特性粘度。实验以特性粘度为指标,探究影响合成的主要因素对 P(AM-DAC) 性能的影响。

2.1.1 AM 与 DAC 单体质量比对 P(AM-DAC) 特性粘度的影响 当 AM 与 DAC 单体质量比过小(小于 3:2)时,P(AM-DAC) 的特性粘度较低(如图 1 所示)。其主要原因在于,阳离子单体 DAC 的反应活性较低。当 DAC 含量过高时,AM 与 DAC 共聚反应所需的诱导期较长。同时,反应达到其活化能的时间也增长^[12]。因此,在同一超声波引发时间下,其共聚产生的 P(AM-DAC) 分子链较短。而当 AM 与 DAC 单体质量比过大(大于 3:2)时,反应活性较高的 AM 单体会在超声波引发体系下发生快速的均聚和共聚反应。较快的聚合反应速率使得反应体系中积累大量的反应热,反应体系温度随之升高。相关研究表明,过高的反应体系温度可能导致阳离子有机高分子絮凝剂产生凝胶和交联效应,从而大幅降低 P(AM-DAC) 的特性粘度^[11]。另外,AM 单体质量分数远远高于 DAC 单体质量分数时,P(AM-DAC) 上的阳离子单元数量较少,无法较好取得增强其电中和能力的效果。因此,最优的 AM: DAC 单体质量比为 3:2。

2.1.2 引发剂浓度对 P(AM-DAC) 特性粘度的影响 引发剂是产生自由基聚合反应活性中心的物质,也是影响共聚反应速率和 P(AM-DAC) 相对分子质量的重要因素^[1]。VA-044 为偶氮类引发剂,其

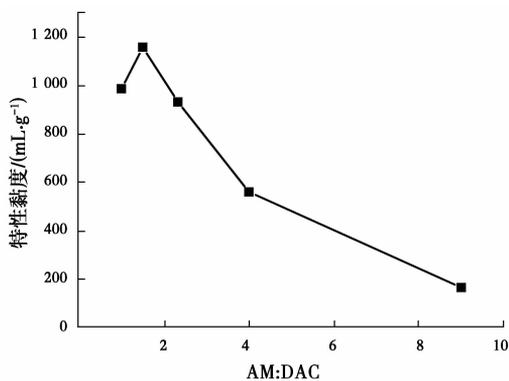


图 1 AM: DAC 单体质量比对 P(AM-DAC) 特性粘度的影响

Fig. 1 Effect of monomer mass ratio of AM to DAC on the intrinsic viscosity of P(AM-DAC)

具有用量少、引发效率高、转化率高、分解平稳、合成的聚合物性能(分子量高、水溶性好)好等优点^[10]。不仅引发剂种类会对 P(AM-DAC) 的特性粘度产生影响,引发剂浓度也是关键的影响因素。由图 2 可以看出,当引发剂浓度低于 0.02% 时,超声波引发的活性自由基较少,共聚反应中链增长速率缓慢,导致 P(AM-DAC) 特性粘度较低。此时,引发剂浓度也是影响反应速率的决定性因素。另外,当浓度较低的引发剂浓度及其产生的初级自由基被高黏度聚合物溶液包围时,容易产生笼蔽效应,从而导致引发剂效率大幅降低^[10]。而当反应体系中引发剂浓度高于 0.02% 时,超声波引发产生过多的活性自由基,显著增加了聚合反应速率,大量反应热在此过程中产生并积累,部分分子链发生断裂,从而导致 P(AM-DAC) 的特性粘度降低^[1,13-14]。因此,引发剂浓度不宜过高。共聚反应最优的引发剂浓度为 0.02%。

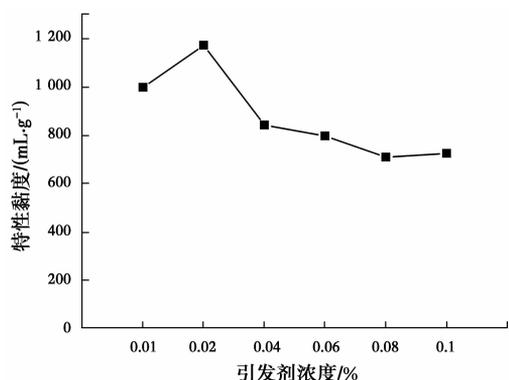


图 2 引发剂浓度对超声波引发合成 P(AM-DAC) 特性粘度的影响

Fig. 2 Effect of initiator concentration on the intrinsic viscosity of P(AM-DAC) synthesized under the ultrasonic initiation system

2.1.3 超声时间对 P(AM-DAC) 特性粘度的影响

超声波在 P(AM-DAC) 合成过程中, 具有引发聚合反应, 提高反应速率和单体转化率的作用。此外, 超声波还兼具搅拌、分散和混合的作用。在聚合反应初期, 可通过提高超声时间来提高反应体系中自由基数量, 从而提高聚合反应效率。P(AM-DAC) 的特性黏度在此过程中得到增大(如图 3 所示)。而过长的超声时间并不能继续提高 P(AM-DAC) 的特性黏度, 其反而导致反应体系逐渐胶体化。这使得超声波的空化效应难以进行, 自由基的形成以及聚合反应受阻, P(AM-DAC) 特性黏度随之降低。

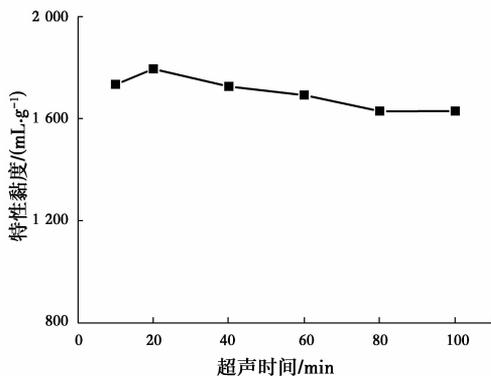


图 3 超声时间对超声波引发合成 P(AM-DAC) 特性粘度的影响

Fig. 3 Effect of ultrasonic time on the intrinsic viscosity of P(AM-DAC) synthesized under the ultrasonic initiation system

2.1.4 反应体系 pH 值对 P(AM-DAC) 特性粘度的影响 研究发现, 反应体系 pH 值会直接影响共聚反应历程^[10]。较小的反应体系 pH 值(pH 小于 4)容易使得 P(AM-DAC) 上产生支链, 也容易在聚合反应过程中产生交联反应, 从而降低了 P(AM-DAC) 的特性黏度(如图 4 所示)。而当 pH 值大于 4 时, 聚合反应中链转移速率过快。由此形成的高分子数目增加, 而 P(AM-DAC) 的分子量、聚合度则下降^[15], 从而特性黏度显著下降。所得反应体系最优的 pH 值为 4。

2.2 P(AM-DAC) 的结构、特性分析

2.2.1 P(AM-DAC) 的红外光谱分析 在 P(AM-DAC) 的红外光谱图中(如图 5 所示), 3 433 和 1 662 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 P(AM-DAC) 中酰胺基 $-\text{NH}_2$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰。2 934 cm^{-1} 不对称吸收峰是 $-\text{CH}_3$ 和 CH_2- 的伸缩振动吸收峰。1 452 cm^{-1} 处的吸收峰为 $-\text{CH}_2-\text{N}^+$ 基团中的 $-\text{CH}_2-$ 的对称弯曲振动吸收峰^[16-17]。1 169 cm^{-1} 附近的吸收峰为碳氧键在酯基团的吸收峰。

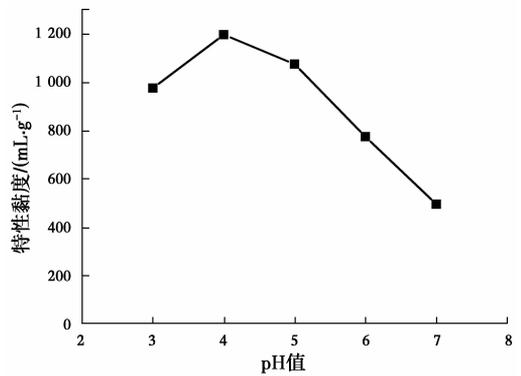


图 4 反应体系 pH 值对超声波引发合成 P(AM-DAC) 特性粘度的影响

Fig. 4 Effect of pH on the intrinsic viscosity of P(AM-DAC) synthesized under the ultrasonic initiation system

953 cm^{-1} 吸收峰为季铵基团的特征吸收峰。红外光谱表明, 所合成的 P(AM-DAC) 为 AM 与 DAC 的共聚产物, 其具有包括阳离子基团在内的多种活性基团。

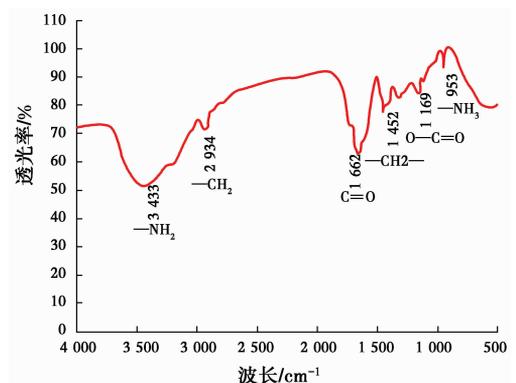


图 5 P(AM-DAC) 的红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectra of P(AM-DAC)

2.2.2 P(AM-DAC) 的差热-热重分析 共聚物的热稳定性可由 TGA 分析得到。P(AM-DAC) 的热分解主要分为 3 个阶段(如图 6 所示)。第 1 个阶段范围划分在 30~200 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内。此阶段大约有 6.5%~14.8% 的质量损失, 该质量损失可以归因于分子间水分的蒸发。此部分水分子主要被 P(AM-DAC) 中的强亲水性基团所吸附。第 2 阶段失重发生在 180~330 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内, 样品质量快速下降, 有 27.3%~33.9% 的质量损失。这部分质量损失对应于酰胺基的亚胺反应和甲基中的季铵基团的热分解^[1]。在反应超出 340 $^{\circ}\text{C}$ 的最后阶段, 会有 35.9%~44.6% 的质量损失, 这主要涉及到 P(AM-DAC) 主链的热分解反应。当温度超过 470 $^{\circ}\text{C}$ 时, 热重曲线变得温和, 不再改变, 表明该 P(AM-DAC) 基

本完全分解。

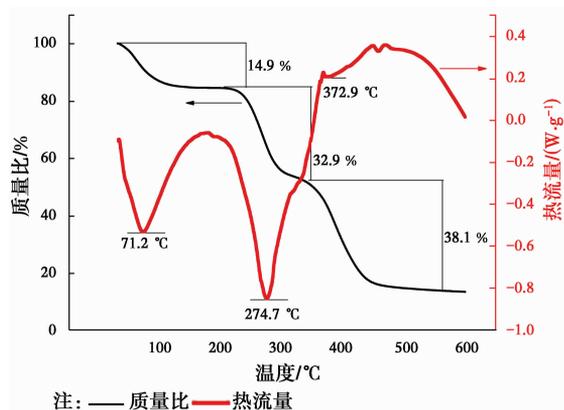


图6 P(AM-DAC)热重分析图

Fig. 6 Thermogravimetric analysis of P(AM-DAC)

3 结论

1) 在新颖的超声波引发体系下, AM 和 DAC 单体通过共聚合成得到 P(AM-DAC)。超声波具有引发聚合、搅拌、分散、混合等多种作用。而且, 超声波引发提高了 P(AM-DAC) 合成反应速率、缩短了共聚反应时间, 提高了单体转化率和合成效率。通过单因素实验确定了主要合成因素对 P(AM-DAC) 特性粘度的影响规律, 并得到合成的最优条件, 即 AM: DAC = 3: 2、引发剂浓度 0.02%、超声时间为 20 min、反应体系 pH 值为 4。

2) P(AM-DAC) 的红外光谱图表明其具有 $-NH_2$ 、 $C=O$ 、 $-CH_2-N^+$ 和 $-OH$ 等活性基团。P(AM-DAC) 在低于 200 °C 的温度下, 分子链及分子链上的基团不会发生分解。

参考文献:

[1] 关庆庆. 阳离子聚丙烯酰胺序列结构对污泥调理性能影响研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
GUAN Q Q. Effect of cationic polyacrylamide microstructure on sludge conditioning performance [D]. Chongqing: Chongqing University, 2014. (in Chinese)

[2] MA J, SHI J, DING H, et al. Synthesis of cationic polyacrylamide by low-pressure UV initiation for turbidity water flocculation [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 312: 20-29.

[3] WANG J, CHEN C, GAO Q, et al. Relationship between the characteristics of cationic polyacrylamide and sewage sludge dewatering performance in a full-scale plant [J]. Procedia Environmental Sciences,

2012, 16: 409-417.

[4] 崔佳. 新型污泥脱水剂 P(AM-DAC-DMDAAC) 对污泥脱水性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
CUI J. Research on the sludge dewatering ability of the novel sludge dehydrating agent P(AM-DAC-DMDAAC) [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012. (in Chinese)

[5] LEE K E, MORAD N, TENG T T, et al. Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater; a review [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 203: 370-386.

[6] CHEN D, LIU X, YUE Y, et al. Dispersion copolymerization of acrylamide with quaternary ammonium cationic monomer in aqueous salts solution [J]. European Polymer Journal, 2006, 42 (6): 1284-1297.

[7] 张照清. 超声波辅助合成 PDA 及其表征、应用研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
ZHANG Z Q. Preparation of PDA under ultrasonic and applications of it for sludge dewatering [D]. Chongqing: Chongqing University, 2012. (in Chinese)

[8] WANG D, ZHAO T, YAN L, et al. Synthesis, characterization and evaluation of dewatering properties of chitosan-grafting DMDAAC flocculants [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 92: 761-768.

[9] WOO S, LEE J Y, CHOI W, et al. Characterization of ultrahigh-molecular weight cationic polyacrylamide using frit-inlet asymmetrical flow field-flow fractionation and multi-angle light scattering [J]. Journal of Chromatography A, 2016, 1429: 304-310.

[10] 廖熠. 紫外光引发疏水缔合阳离子聚丙烯酰胺及其絮凝性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
LIAO Y. UV-initiated polymerization of hydrophobically associating cationic polyacrylamide and its flocculation performance [D]. Chongqing: Chongqing University, 2015. (in Chinese)

[11] SEABROOK S A, GILBERT R G. Photo-initiated polymerization of acrylamide in water [J]. Polymer, 2007, 48(16): 4733-4741.

[12] 马江雅, 郑怀礼, 卢伟, 等. 紫外光引发合成阴离子聚丙烯酰胺及其表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(12): 3385-3389.
MA J Y, ZHENG H L, LU W, et al. Ultraviolet-initiated synthesis and characterization of anionic polyacrylamide [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(12): 3385-3389. (in Chinese)

- [13] ZHU J, ZHENG H, JIANG Z, et al. Synthesis and characterization of a dewatering reagent: cationic polyacrylamide P(AM-DMC-DAC) for activated sludge dewatering treatment [J]. *Desalination & Water Treatment*, 2013, 51(13/14/15): 2791-2801.
- [14] 郑怀礼,熊祖平,孙永军,等. 疏水缔合阳离子聚丙烯酰胺污泥脱水剂的合成及其表征[J]. *土木建筑与环境工程*, 2014, 36(4):104-108.
ZHENG H L, XIONG Z P, SUN Y J, et al. Synthesis and characterization of hydrophobic associating cationic polyacrylamide flocculant for sludge dewatering [J]. *Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering*, 2014, 36(4):104-108. (in Chinese)
- [15] MA J, ZHENG H, TAN M, et al. Synthesis, characterization, and flocculation performance of anionic polyacrylamide P (AM-AA-AMPS) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129(4):1984-1991.
- [16] WANG X, YUE Q, GAO B, et al. Dispersion copolymerization of acrylamide and dimethyl diallyl ammonium chloride in ethanol-water solution [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 120(3): 1496-1502.
- [17] ZHENG H, SUN Y, ZHU C, et al. UV-initiated polymerization of hydrophobically associating cationic flocculants: Synthesis, characterization, and dewatering properties [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 234:318-326.

(编辑 王秀玲)