

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2017.05.016



阳离子聚丙烯酰胺水处理剂的聚合研究新进展

郑怀礼, 陈楠, 徐斌成, 冯力, 郑欣钰, 郑超凡, 张世欣, 刘泽楠

(重庆大学 城市建设与环境工程学院; 重庆市水处理混凝剂工程技术研究中心, 重庆 400045)

摘要: 絮凝法是最重要的水污染控制方法之一。絮凝剂是絮凝污染控制方法的关键部分和核心基础, 对最终的水处理效果起着至关重要的影响。其中, 阳离子聚丙烯酰胺是一类重要的水处理剂, 在水处理领域一直备受关注。综述了阳离子聚丙烯酰胺自由基共聚合的引发体系与研究进展, 主要介绍了偶氮类引发体系、氧化还原引发体系、复合引发体系和紫外光引发体系的特点和应用, 阐述了阳离子聚丙烯酰胺中常用的共聚阳离子单体的种类和应用, 对阳离子聚丙烯酰胺未来的发展趋势和研究方向进行了展望。

关键词: 阳离子聚丙烯酰胺; 水处理剂; 共聚合; 引发体系; 阳离子单体

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2017)05-0116-07

Literature review in the polymerization of cationic polyacrylamide water treatment agent

Zheng Huaili, Chen Nan, Xu Bincheng, Feng Li, Zheng Xinyu,
Zheng Chaofan, Zhang Shixin, Liu Zenan

(School of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University; Chongqing Engineering Research Center of Water Treatment Coagulant, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: Flocculation is one of the most important water pollution control methods. Flocculant is a key foundation of flocculation pollution control method, which plays a vital role in the final water treatment effect. Among these, cationic polyacrylamide is an important type of water treatment agent, which has been of concern in the field of water treatment. The initiation system in the free radical copolymerization and research progress of cationic polyacrylamide are summarized. Characteristics and application of initiation system in the polymerization, such as azo-initiator system, redox initiation system, complex initiation system and UV initiation system are introduced mainly. The types and application of common cationic monomers in the copolymerization are elaborated. Furthermore, its future development tendency and research direction are predicted.

Keywords: cationic polyacrylamide; water treatment agent; copolymerization; initiation system; cationic monomer

收稿日期: 2016-10-19

基金项目: 国家自然科学基金(21477010, 21677020)

作者简介: 郑怀礼(1957-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事水处理絮凝剂的开发与应用研究, (E-mail) 1223243605@qq.com。

Received: 2016-10-19

Foundation item: National Natural Science Foundation of China(No. 21477010, 21677020)

Author brief: Zheng Huaili(1957-), professor, doctoral supervisor, main research interest: development and application of water treatment flocculant, (E-mail) 1223243605@qq.com.

中国是一个严重缺水的国家,随着城市化和工业化的发展,污水排放量日益增加,水体污染问题日益严重,水资源短缺问题更加严峻,对人类的生产生活产生一系列不利影响。因此,选择合理的水处理方法以确保环境、人类健康安全和社会可持续发展至关重要。污泥是污水处理的副产物,在污水处理过程中,通常会生成约占污水处理总量 0.5%~1% 的污泥,其含水率高,成分复杂,脱水困难,如果不对污泥进行合理有效的处置,不仅会影响污水处理厂的出水水质,而且,会对周围环境造成严重污染,因此,污泥的处理处置已经逐渐引起人们的重视^[1-3]。

絮凝法是一种高效处理污水和污泥的方法^[4],絮凝法能否高效处理污泥或污水,关键在于絮凝剂类型的选择^[5-7]。有机高分子絮凝剂常用于处理污泥和工业废水,尤其是丙烯酰胺类聚合物。聚丙烯酰胺(PAM)是丙烯酰胺及其衍生的均聚物和共聚物的统称,根据分子链上的官能团在水溶液中不同的离解形态,PAM 可以分为非离子型(NPAM)、阳离子型(CPAM)、阴离子型(APAM)和两性离子型。

由于污水和活性污泥中存在着大量呈负电性的悬浮胶体颗粒,使得 CPAM 能够更加有效的发挥电中和及吸附架桥作用,故带正电的 CPAM 在絮凝应用方面因其突出的优越性而引起广泛关注。CPAM 的制备方式大体上可以分为聚丙烯酰胺的阳离子改性及丙烯酰胺单体和阳离子单体的共聚。相比于第一种方式,丙烯酰胺与阳离子单体共聚具有操作简单,产物水溶性好、阳离子度易于控制等优点,在 CPAM 的制备和生产中,单体共聚法是大规模生产 CPAM 的有效方法。在单体共聚合中,引发剂控制聚合的链引发反应,而链引发是影响聚合速率和聚合物分子量的关键一步,故 CPAM 的性能与聚合引发体系密切相关。因此,阳离子单体和共聚引发体系是影响聚合产物的最关键性因素。论文重点介绍 CPAM 合成中最为常用的引发体系:偶氮类引发体系、氧化还原引发体系、复合引发体系以及紫外光引发体系,并对共聚制备 CPAM 常用的阳离子单体种类进行介绍,最后,对阳离子聚丙烯酰胺未来的发展方向进行展望。

1 CPAM 的引发体系

1.1 偶氮类引发体系

偶氮类引发剂是 CPAM 聚合常用的引发剂,具有分解速率均匀,只形成一种自由基,无诱导分解等优点,近年来,偶氮类引发剂尤其是水溶性引发剂已

广泛应用于阳离子聚丙烯酰胺的合成中。但中国的偶氮类引发剂也存在品种较单一,且价格相对较高等问题。目前,广泛采用的水溶性有机偶氮类化合物有偶氮二异丁脒盐酸盐(V-50)、偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐(VA-044)、偶氮二氰基戊酸等^[8]。

段文猛等^[9]采用 V-50 为引发剂,通过反相乳液聚合法制备出高相对分子质量和高阳离子度的 CPAM,并研究了不同引发剂对单体转化率和 CPAM 的影响。实验结果表明,以无机水溶性过硫酸钾(KPS)及其构成的氧化还原体系(KPS/NaHSO₃、KPS/DM、KPS/NaHSO₃/V-50)为引发剂时,聚合产物 CPAM 的特性粘度低,与 KPS 和其他水溶性引发剂相比,水溶性偶氮类引发剂 V-50 分解平稳,可控性好,制备的 CPAM 特性粘度高。控制其他条件,在 V-50 质量分数为 0.09% 的条件下,合成的 P(AM-DAC)的特性粘度高达 13.78 dL/g,对含聚污水的絮凝效果好。

陈庆芬等^[10]在(NH₄)₂SO₄ 水溶液中,以二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)和丙烯酰胺(AM)为单体,VA-044 为引发剂,以聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(PDMC)为分散剂,采用水分散聚合法,合成 P(DMDAAC-AM)共聚物实验表明,获得水分散型阳离子聚丙烯酰胺的较佳工艺条件为:PDMC、(NH₄)₂SO₄ 和 VA-044 浓度范围分别是 1.0%~3.5%、22%~30% 和 $1.6 \times 10^{-4} \sim 4.2 \times 10^{-4}$ g(g 单体)⁻¹、反应时间 5~7 h 及反应温度 50~60 °C。

1.2 氧化还原引发体系

氧化还原引发体系通过氧化剂与还原剂之间单电子转移引起氧化还原反应,生成中间产物自由基而引发聚合^[11]。氧化还原引发体系的优点是引发反应的活化能较低,可在较低温度的下引发聚合,引发速率快,且受温度的影响较小。它的主要缺点是引发剂消耗速率快,从而使得单体的转化率降低,还原剂易于参与链转移反应,降低了聚合物的分子量。常用的氧化剂有过硫酸盐,过氧化氢,还原剂有亚硫酸盐、硫代硫酸盐。

赵文辉^[12]采用过硫酸铵-亚硫酸氢钠(0.02 mol/L(NH₄)₂S₂O₈ + 0.02 mol/LNaHSO₃)氧化还原引发体系,以 AM、DMC 为单体,采用反相乳液法制备分子量较高的阳离子聚丙烯酰胺 P(AM-DMC)。在 $m(\text{AM}):m(\text{DMC})=1$,聚合温度为 55 °C,pH 值为 7 的条件下,考察了氧化还原引发剂的用量对聚合反应的影响。研究表明,随着引发剂用量的逐渐添加,聚合产物相对分子质量先增加后减

小,在最佳合成条件下生成的聚合物分子量可以达到 1.5×10^7 。

段勇华等^[13]采用过硫酸钾-亚硫酸氢钠氧化还原引发体系,通过水溶液聚合法,合成胶态状阳离子聚丙烯酰胺,当 $\text{pH}=3$ 、引发剂浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、 $T=45\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 5 h 时,合成的 CPAM 相对分子质量和阳离子离子度最高。

1.3 复合引发体系

在 CPAM 的生产过程中,由于聚合热难以散出,聚合体系温度逐渐升高,引发剂分解速率加快,使得自由基浓度增加,不利于合成高分子量的聚合物。复合引发剂既可以降低前期的引发温度,同时,又可以提高后期的聚合转化率。因而,设计合理的复合引发体系,可制备出高分子量产物。

李田霞等^[14]采用复合引发体系,以 AM 与 DAC 为单体,聚合得到高分子量阳离子聚丙烯酰胺,在单体质量分数为 35%,引发剂质量分数为整个体系的 0.02%,V-50 为单体质量分数的 0.005%, pH 为 5.5~6.5,尿素为单体质量分数的 0.1%,EDTA 为单体质量分数的 0.02%的条件下,反应 5~6 h,制备的聚合物特性粘度达到 13.95 dL/g。

黄振等^[15]采用 VA-044 和过硫酸钾(KPS)/甲酰胺次硫酸氢钠(SFS)复合引发剂,在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度为 28%~32%时,同时添加少量硫酸锂或氯化钠,分散剂 0.5%~1.5%条件下,可在高转化率同时得到分子量较高、流动性良好的 CPAM 水分散液。

卢红霞等^[16]采用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{CH}_3\text{NaO}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和偶氮类化合物组成的复合引发体系,将 DMC、DAC、DMDAAC 分别和 AM 通过水溶液聚合法合成高特性粘度的阳离子聚丙烯酰胺,在其加入量为 0.027%的条件下处理污泥,上清液透光率达 99.6%,污泥脱水率达 90.5%。

1.4 紫外光引发体系

紫外光引发聚合 CPAM 的反应一般是指在聚合体系中加入光引发剂,然后通过紫外光的照射激发,反应体系分解产生自由基引发聚合^[17-18]。光引发优点是引发反应不受温度的影响、操作简便、易控制、产品纯度高、投资少和环保节能等优点。

郑怀礼等^[19]以 AM、DAC 和丙烯酸丁酯(BA)为单体,通过紫外光引发聚合法,在有有机引发剂作用下,合成了疏水缔合阳离子聚丙烯酰胺(HACPAM)。此外,研究了光照时间对 HACPAM

分子量的影响,实验表明,聚合物的分子量随着紫外光照射时间的增加先快速升高后缓慢下降,在光照时间为 100 min 时,聚合物分子量达到最高值。反应前期反应物的分子键在紫外光的作用下加快断裂,聚合反应快速进行,光照时间超过 100 min 时,原料的消耗和歧化反应、链转移作用等因素使得后期聚合物的分子量缓慢下降。因此,反应的最佳光照时间为 100 min。通过聚合物的红外光谱(FTIR)分析,表明聚合物 HACPAM 制备成功,差热热重(DSC-TGA)分析证明聚合物热稳定性良好。将制备的聚合物用于污泥脱水,当 HACPAM 投加量为 40 mg/L 时,上清液剩余浊度、固含量、胞外聚合物、污泥比阻分别为 5.5 NTU、32.2%、 $5.51 \times 10^{12} \text{ m/kg}$ 。结果表明,HACPAM 具有良好的污泥脱水性能。

Zhu 等^[20]采用紫外光引发聚合法,以 AM、DMC、DAC 为单体,制得阳离子聚丙烯酰胺 P(AM-DMC-DAC),得出最佳制备条件:光引发剂浓度为 0.40%,增溶剂质量分数为 0.10%,反应时间为 1 h, pH 值为 9.0,单体质量比 AM:DMC:DA 为 4:3:3。最佳聚合条件下制备的 P(AM-DMC-DAC)分子量高达 1 280 万,将其应用于污泥脱水实验,絮凝后的污泥滤饼含水率和上清液浊度分别为 63.5%和 2.95 NTU。

2 自由基共聚合法中常用的阳离子单体

CPAM 带有的正电荷基团通常有叔胺和季铵盐。按照聚合物中氨基上所链接烷基的个数分为伯胺、仲胺、叔胺及季铵四类。伯胺、仲胺和叔胺分散体在碱性条件下($\text{pH}>8$)氨基的解离效率低,不能充分发挥阳离子型聚合物的性能,而季铵型分散体则对体系的酸碱度不敏感,在酸性、中性和碱性条件下均能保持正电荷特性,很好地发挥其阳离子性能,因此,目前的阳离子单体大多是这种类型^[21]。常用的阳离子单体有丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)、二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)和甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵(MAPTAC)。

2.1 AM 和 DMDAAC 共聚

DMDAAC 和 AM 的共聚物 P(DMDAAC-AM)是一种线型阳离子高分子聚合物,具有正电荷密度高、单元结构稳定、相对分子质量容易控制、高效无毒、造价低廉等优点。但该类阳离子单体空间

位阻大,聚合活性不高,难以获得高分子量的聚合物产品。

Ma等^[22]以AM和DMDAAC为单体,在低压紫外光的照射下合成阳离子聚丙烯酰胺P(AM-DMDAAC),分析了单体浓度、引发剂含量、紫外光照时间和单体质量比 $m(\text{AM}):m(\text{DMDAAC})$ 对聚合物特性粘度和电荷密度的影响。研究表明,AM含量的增加导致聚合物具有较高的特性粘度和较低的电荷密度。在不同的合成条件下,聚合物的特性粘度和电荷密度可分别达到15.77 dL/g,4.43 mmol/g。通过对聚合物进行扫描电镜、红外光谱以及差热-热重分析,证明单体间合成了P(AM-DMDAAC),且聚合物具有良好的热稳定性。将制备的P(AM-DMDAAC)用于处理高岭土悬浊液,透光率可达82.12%~86.64%。

司晓慧等^[23]采用分散聚合法,以AM和DMDAAC为单体,在乙醇-水体系中制备了特性粘度为94.77 cm³/g、溶解迅速、易分离提纯的产品P(AM-DMDAAC)。进一步研究了 $m(\text{AM}):m(\text{DMDAAC})$ 对产品的特性粘度和阳离子度的影响。实验表明, $m(\text{AM}):m(\text{DMDAAC})$ 对产品的特性粘度和阳离子度的影响较大,AM所占比例越大,产品的特性粘度越大,DMDAAC含量越高,产品阳离子度越高。通过对P(AM-DMDAAC)的表征分析,证明AM和DMDAAC发生共聚反应,聚合物形成了稳定的单分散体系。

2.2 AM和DAC共聚

利用DAC制备CPAM,可以同时获得高的分子质量和阳离子度的产品,但是,该类产品生产成本高,阳离子单体具有一定的毒性,在稀溶液中容易水解而降低分子链长度,影响其絮凝效果。

徐保明等^[24]以AM和DAC为单体,以KPS为引发剂,采用水溶液聚合法合成阳离子聚丙烯酰胺P(AM-DAC)。进一步研究了引发剂浓度、单体配比、单体浓度、反应时间和反应温度对CPAM性能的影响,在引发剂用量为0.16%,总单体浓度为20%,单体配比 $m(\text{AM}):m(\text{DAC})=1:8$,温度为70℃的条件下反应3h,制备的CPAM特性粘度高达18.69 dL/g。将制备的CPAM用于处理巡司河污水溶液,加入量为 $w=0.003\%$ 时,上清液透光率达90.7%,污泥脱水率达89.2%,絮凝效果较好。

Chen等^[25]以AM和DAC为单体,以聚丙烯酸钠(NaPAA)为模板剂,在紫外光的引发下,合成阳离子聚丙烯酰胺P(AM-DAC)。研究显示,随着

NaPAA用量的增加,DAC的竞聚率增大而AM的竞聚率随之减小。当 $m(\text{NaPAA}):m(\text{DAC})$ 为1.0时,可以在聚合物分子量上看到明显的嵌段结构。污泥脱水实验表明,P(AM-DAC)的最佳投加量为40 mg/L,在此条件下,污泥滤饼含水率可降至71%,污泥比阻可达 1.99×10^{12} m/kg,形成的絮体大而密实,制备的阳离子微嵌段聚合物具有很好的吸附和架桥能力。

2.3 AM和DMC共聚

DMC相比于DAC结构中多了一个疏水-CH₃支链,更易产生单体活性自由基,因而共聚产物P(AM-DMC)的聚合度更大,与其他共聚物相比,在阳离子度及分子量相当的条件,产物P(AM-DMC)的絮凝效果较优。但因为DMC结构中含有酯基,也存在着在常规使用浓度下易水解而使其絮凝性能降低等问题。

Liu等^[26]以AM和DMC为单体,以聚丙烯酸钠(NaPAA)为模板剂,采用光引发剂VA-044,通过紫外光模板聚合法合成具有微嵌段结构的阳离子聚丙烯酰胺P(AM-DMC),通过核磁共振氢谱、差热-热重表征手段对产物进行了表征。DMC质量分数为20%时,聚合物最佳投加量较低,絮体大而密实,沉降速率快。模板聚合物P(AM-DMC)最佳投加量约为40 mg/L,在此条件下选用最佳条件下合成的产品,污泥脱水后的污泥比阻为 1.69×10^{12} mg/L。

Shen等^[27]以K₂S₂O₈-尿素为引发剂,通过水溶液聚合法,在45℃下反应5h,制备得到阳离子聚丙烯酰胺P(AM-DMC)。研究发现,P(AM-DMC)可以有效的结合强水溶性的阴离子染料,通过烧杯试验、光谱分析和平衡透析实验揭示了阴离子染料和P(AM-DMC)之间的相互作用。在酸性、中性条件下,P(AM-DMC)可直接使染料水溶液脱色。研究表明,P(AM-DMC)可以有效的对印染废水进行脱色,且P(AM-DMC)阳离子度是影响脱色性能的关键因素。

2.4 AM和MAPTAC共聚

MAPTAC是一种酰胺类季铵盐单体,在共聚合合成中显示出和DAC、DMC相当的反应活性,且其耐酸碱稳定性理论上高于酰氧类阳离子聚丙烯酰胺,因此,酰胺类季铵盐将成为阳离子聚丙烯酰胺制备领域的另一类可选的具有较大潜力的阳离子单体。

Li等^[28-29]采用紫外光模板聚合法,以AM和MAPTAC为单体,VA-044为引发剂,合成出阳离

子聚丙烯酰胺。采用核磁共振碳谱等表征手段对产品进行分析,证明 P(AM-MAPTAC)合成,且具有微嵌段结构。SEM 分析显示 P(AM-MAPTAC)结构规则、呈链状、表面多孔,具有很大的比表面积。污泥脱水实验表明,具有微嵌段结构的絮凝剂的絮凝效果比随机排列的絮凝剂好。在 pH 为 6 的条件下,添加 40 mg/L 的 P(AM-MAPTAC),污泥脱水后上清液浊度、滤饼含水率和污泥比阻可分别达到 9.37 NTU、68.01% 和 6.24(10¹² m/kg)。

原金海等^[30]采用过硫酸铵-亚硫酸氢钠为引发剂,以 AM 和 MAPTAC 为单体,通过水溶液共聚合成了阳离子聚丙烯酰胺 P(AM-MAPTAC),并对合成工艺进行了研究,实验结果表明:在引发剂用量为单体总质量的 0.04%, $m(\text{AM}):m(\text{MAPTAC})=3$,pH 值为 4,反应温度 55 ℃ 的条件下反应 2 h,产物相对分子质量可达 3.73×10^6 ,丙烯酰胺的聚合度为 12 200,甲基丙烯酰丙基三甲基氯化铵聚合度为 14 700,阳离子度为 38.71%,P(AM-MAPTAC)粗产率达 81.63%。絮凝剂用量为 200 mg/L,絮凝温度 50 ℃,染料废水 pH 值为 3 时,废水 COD 由原液的 1 648 mg/L 降至 490 mg/L,脱色率可达 54.45%。

3 结论

中国水资源缺乏,经济发展产生了大量的污废水和污泥,对阳离子型聚丙烯酰胺的需求量和应用领域也逐步扩大。但中国对 CPAM 的研究还存在着很多问题,如专用品种少、溶解速率低、相对分子质量偏低等。近几年来,对 CPAM 的研究主要集中在引发体系、聚合单体、聚合方法等方面,寻求经济高效的引发体系、聚合单体和阳离子絮凝剂对污水、污泥的处理尤为重要。CPAM 未来的发展趋势主要有以下几个方面:

1) 紫外光引发聚合法是一种新兴的聚合方法,因其突出的优点正受到愈来愈多的重视和应用,但其聚合机理有待于进一步研究。

2) 开发新型、经济、高效、多功能的阳离子单体。

3) 模板聚合能合成具有特定序列结构的聚合物,可以提高阳离子聚丙烯酰胺的絮凝性能,深入研究模板聚合也是未来研究方向之一。

4) 中国天然高分子改性絮凝剂近几年来发展迅速,但多数处于实验室研究阶段,进一步研究开发出更多高效、低廉、无毒环保的天然高分子改性阳离子型絮凝剂,以适用于工业生产和应用,十分

必要。

参考文献:

- [1] 余杰,田宁宁,王凯军,等. 中国城市污水处理厂污泥处理、处置问题探讨分析[J]. 环境工程学报,2007,1(1): 82-86.
YU J, TIAN N N, WANG K J, et al. Analysis and discussion of sludge disposal and treatment of sewage treatment plants in China [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, 1(1): 82-86. (in Chinese)
- [2] 傅大放,蔡明元,华建良,等. 污水厂污泥微波处理试验研究[J]. 中国给水排水,1999,15(6):56-57.
FU D F, CAI M Y, HUA J L, et al. Study of sludge dewatering by microwave heating [J]. China Water & Wastewater, 1999, 15(6): 56-57. (in Chinese)
- [3] 于小娟. 污泥与城市生活垃圾混填的力学特性及稳定性[J]. 土木建筑与环境工程,2016,38(3):80-89.
YU X J. Mechanical properties and stability analysis of sludge-municipal solid waste mixture landfill [J]. Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering, 2016, 38(3): 80-89. (in Chinese)
- [4] WANG J, YUAN S, WANG Y, et al. Synthesis, characterization and application of a novel starch-based flocculant with high flocculation and dewatering properties [J]. Water Research, 2013, 47(8): 2643-2648.
- [5] XU Y, CHEN T, CUI F, et al. Effect of reused aluminum-humic-flocs on coagulation performance and floc characteristics formed by aluminum salt coagulants in humic-acid water [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 287: 225-232.
- [6] ZHENG H, ZHU G, JIANG S, et al. Investigations of coagulation-flocculation process by performance optimization, model prediction and fractal structure of flocs [J]. Desalination, 2011, 269(1/2/3): 148-156.
- [7] 孙永军,任梦娇,徐炎华,等. 光聚合壳聚糖基絮凝剂及其絮凝性能[J]. 土木建筑与环境工程,2016,38(3): 58-64.
SUN Y J, REN M J, XU Y H, et al. UV induced synthesis of chitosan flocculants and its flocculation performance [J]. Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering, 2016, 38(3): 58-64. (in Chinese)
- [8] 刘建平,杨小敏,王雪芳,等. 水溶性偶氮引发剂的合成与应用进展[J]. 化学试剂,2011,33(4):317-320.
LIU J P, YANG X M, WANG X F, et al. Recent research progress on the synthesis and application of

- water soluble azo initiators [J]. *Chemical Reagents*, 2011, 33(4): 317-320. (in Chinese)
- [9] 段文猛, 邓清月, 李爽, 等. 反相乳液聚合制备高相对分子质量和高阳离子度的聚丙烯酰胺[J]. *石油化工*, 2011, 40(9): 968-973.
- DUAN W M, DENG Q Y, LI S, et al. Preparation of polyacrylamide with high relative molecular mass and high cationic degree through inverse emulsion polymerization [J]. *Petrochemical Technology*, 2011, 40(9): 968-973. (in Chinese)
- [10] 陈庆芬, 许军, 王传兴, 等. 水分散聚合法制备 DMDAAC/AM 共聚物[J]. *高校化学工程学报*, 2007(4): 705-709.
- CHEN Q F, XU J, WANG C X, et al. Preparation of DMDAAC/AM copolymer by aqueous dispersion polymerization [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2007(4): 705-709. (in Chinese)
- [11] 吴蓉, 宋瑾, 翟光群, 等. 可聚合的氧化还原引发体系[J]. *高分子通报*, 2011, (5): 39-50.
- WU R, SONG J, ZHAI G Q, et al. Polymerizable redox initiating systems [J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2011(5): 39-50. (in Chinese)
- [12] 赵文辉. 新型阳离子聚丙烯酰胺的制备工艺研究[J]. *化工管理*, 2015(35): 210.
- ZHAO W H. Study on the preparation of novel cationic polyacrylamide [J]. *Chemical Enterprise Management*, 2015(35): 210. (in Chinese)
- [13] 段勇华, 曹文仲, 王磊. PDA 的合成及其对污泥深度脱水作用[J]. *工业水处理*, 2014, 34(1): 58-61.
- DUAN Y H, CAO W Z, WANG L. Synthesis of PDA and its effect on the advanced dewatering of sludge [J]. *Industrial Water Treatment*, 2014, 34(1): 58-61. (in Chinese)
- [14] 李田霞, 陈峰, 胡瑞. 高分子质量阳离子聚丙烯酰胺的合成[J]. *工业水处理*, 2011, 31(4): 55-58.
- LI T X, CHEN F, HU R. Synthesis of high molecular weight cationic polyacrylamide [J]. *Industrial Water Treatment*, 2011, 31(4): 55-58. (in Chinese)
- [15] 黄振, 舒鑫, 冉千平, 等. 阳离子聚丙烯酰胺水分散液的制备及表征[J]. *高分子学报*, 2013(8): 1013-1019.
- HUANG Z, SHU X, RAN Q P, et al. Synthesis and characterization of cationic polyacrylamide aqueous dispersion [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2013(8): 1013-1019. (in Chinese)
- [16] 卢红霞, 刘福胜, 于世涛, 等. 阳离子聚丙烯酰胺的制备及其絮凝性能[J]. *应用化学*, 2008, 25(1): 101-105.
- LU H X, LIU F S, YU S T, et al. Preparation and flocculating performance of cationic polyacrylamide [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2008, 25(1): 101-105. (in Chinese)
- [17] ZHENG H, MA J, ZHU C, et al. Synthesis of anion polyacrylamide under UV initiation and its application in removing dioctyl phthalate from water through flocculation process [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 123: 35-44.
- [18] TAN J, WU B, YANG J, et al. Photoinitiated dispersion polymerization using polyurethane based macrophotoinitiator as stabilizer and photoinitiator [J]. *Polymer*, 2010, 51(15): 3394-3401.
- [19] 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]. *土木工程*, 2014, 36(4): 104-108, 114.
- ZHENG H L, XIONG Z P, SUN Y J, et al. Synthesis and characterization of hydrophobic associating cationic polyacrylamide flocculants for sludge dewatering [J]. *Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering*, 2014, 36(4): 104-108, 114. (in Chinese)
- [20] 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 and Water Treatment*, 2013, 51(13/14/15): 2791-2801.
- [21] 朱涛, 李潇潇, 曾碧涛. 季铵盐类阳离子单体的合成工艺研究进展[J]. *化学研究与应用*, 2014(10): 1527-1533.
- ZHU T, LI X X, ZENG B T. Research progress of synthetic processes for cationic monomers with quaternary ammonium groups [J]. *Chemical Research and Application*, 2014(10): 1527-1533. (in Chinese)
- [22] 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.
- [23] 司晓慧, 岳钦艳, 高宝玉, 等. 阳离子型高分子絮凝剂 P(DMDAAC-AM) 的分散聚合制备初探[J]. *山东大学学报(理学版)*, 2008, 43(1): 28-32.
- SI X H, YUE Q Y, GAO B Y, et al. Synthesis of P(DMDAAC-AM) as cationic polymeric flocculants by dispersion polymerization [J]. *Journal of Shandong University(Natural Science)*, 2008, 43(1): 28-32. (in Chinese)
- [24] 徐保明, 张旺喜, 柴周东, 等. 阳离子絮凝剂 P(AM-DAC) 的合成、表征及应用[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(8): 154-157.
- XU B M, ZHANG W X, CHAI Z D, et al. Synthesis, characterization and application of cationic

- polyacrylamide P (AM-DAC) [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 35 (8): 154-157. (in Chinese)
- [25] CHEN W, ZHENG H, GUAN Q, et al. Fabricating a flocculant with controllable cationic microblock structure: characterization and sludge conditioning behavior evaluation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(10): 2892-2902.
- [26] LIU B, ZHENG H, DENG X, et al. Formation of cationic hydrophobic micro-blocks in P(AM-DMC) by template assembly: characterization and application in sludge dewatering [J]. RSC Advances, 2017, 7 (10): 6114-6122.
- [27] SHEN J, REN L, ZHUANG Y. Interaction between anionic dyes and cationic flocculant P(AM-DMC) in synthetic solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(3): 809-815.
- [28] LI X, ZHENG H, GAO B, et al. UV-initiated template copolymerization of AM and MAPTAC: microblock structure, copolymerization mechanism, and flocculation performance [J]. Chemosphere, 2017, 167: 71-81.
- [29] LI X, ZHENG H, GAO B, et al. Optimized preparation of micro-block CPAM by response surface methodology and evaluation of dewatering performance [J]. RSC Advances, 2017, 7(1): 208-217.
- [30] 原金海, 程燕. 阳离子高分子絮凝剂的制备及絮凝性能研究[J]. 化学工业与工程技术, 2011, 32(5): 5-10.
- YUAN J H, CHENG Y. Study on preparation and flocculation performance of cationic macromolecule flocculant [J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2011, 32(5): 5-10. (in Chinese)

(编辑 王秀玲)