

文章编号:1000-582X(2011)05-118-05

AM/AMPS 二元聚合物的合成及絮凝性能评价

蒋山泉¹, 高俊敏², 宋力¹, 陈瑶¹

(1. 重庆文理学院 化学与环境工程学院, 重庆 永川 402168;

2. 重庆大学 城市建设与环境工程学院, 重庆 400045)

摘要:以 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)和丙烯酰胺(AM)为单体, 制备了一种水溶性的 AM/AMPS 共聚物, 对合成条件进行了分析, 探讨了单体比例、引发剂、温度等因素对聚合物絮凝特性的影响, 确立其最佳合成条件。研究发现合成反应温度 45 ℃, 反应时间 7 h, AMPS 与 AM 质量比 3 : 7, 引发剂过硫酸铵质量分数 0.02%, 溶液 pH 值 6~8, 该共聚物对污水的絮凝效果理想, 显示出良好的耐盐抗温能力。

关键词:AM/AMPS 二元聚合物; 合成; 絮凝

中图分类号:X703

文献标志码:A

Synthesis and flocculation performance evaluation of AM/AMPS binary polymer

JIANG Shan-quan¹, GAO Jun-min², SONG Li¹, CHEN Yao¹

(1. College of Chemistry and Environment Engineering, Chongqing University of Art and Sciences,

Yongchuan, Chongqing 402168, P. R. China; 2. Faculty of Urban Construction and Environmental

Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: With 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS) and acrylamide (AM) as raw materials, a water-soluble AM/AMPS copolymer is prepared. The factors effecting flocculation, such as the ratio of monomers, the amount of initiator, reaction temperature and reaction time have been investigated to obtain optimal polymerization condition. The optimal synthetic condition to flocculation is that reaction time is 7 h, $m(\text{AM}) : m(\text{AMPS})$ equals 7 : 3, reaction temperature is 45 ℃, the mass fraction of the reaction initiator, i. e. ammonium persulfate is 0.02% and pH is 6~8. The results show that the copolymer flocculant has good performance in resisting heat and salt.

Key words: AM/AMPS binary polymer; synthesis; flocculation

丙烯酰胺(AM)作为一种非离子型单体极易自聚、共聚,其均聚物对电解质有较强的抵抗力,常应用于各种水处理剂中。反应一般采用溶液聚合或反相悬浮聚合^[1],引发方式有化学引发、辐射引发、氧化还原引发和等离子体引发^[2-4]等。

2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)为一种强阴离子水溶性不饱和单体,分子中含有磺酸根基团($-\text{SO}_3^-$),其中共轭 d-p 大 π 键的存在增强了一 SO_3^- 的稳定性,使其对酸、碱和盐离子进攻不敏感。另外,AMPS 分子内空间位阻使它具有比丙烯

收稿日期:2010-12-18

基金项目:重庆市科委自然科学基金计划资助项目(CSTC,2009BB7351)

作者简介:蒋山泉(1969-),男,重庆文理学院教师,博士,主要从事水污染控制研究,(E-mail)jiangshange@163.com。

酰胺更好的水解稳定性和热稳定性^[5-9],因而 AMPS 的共聚物具有特殊的性能,得到广泛研究和应用^[10]。王中华等^[11]研究了 AMPS 共聚物在钻井液降粘剂的应用,任绍梅^[12]探讨了合成条件对 AMPS 共聚物耐温抗盐性能的影响,Bouhamed 等^[13]合成并评价了共聚物 AMPS-MPEG。

笔者以 AM 及 AMPS 作为单体,以过硫酸铵和亚硫酸氢钠为氧化还原引发剂,在水溶液中合成共聚物 P(AMPS-AM),首次探讨其在污水絮凝处理中的应用。通过正交实验,改变合成反应条件(单体比例、温度、引发剂、反应时间),以共聚物絮凝效果为参数指标得出最佳合成条件,并研究该共聚物对污水的絮凝特性。

1 材料和方法

1.1 主要试剂

2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS),北京化学试剂公司,分析纯;丙烯酰胺(AM)北京化学试剂公司,分析纯;引发剂:过硫酸铵,亚硫酸氢钠,氢氧化钠,分析纯。

1.2 AM-AMPS 二元聚合物的合成

将定量的 AMPS 用水完全溶解,加入 AM,缓慢搅拌,AM 完全溶解后,调节 pH 值为 7~8。在搅拌下通入氮气 30 min,先后加入引发剂溶液过硫酸铵和亚硫酸氢钠,封口,加热到 40℃,反应时间为 2~7 h。反应结束后将产物用无水乙醇沉淀,浸渍洗涤 3 次,然后过筛、烘干、粉碎,得到白色粉末状的 AM/AMPS 共聚物样品。

通过相同的步骤,相同的反应条件用丙烯酰胺制取自聚产物聚丙烯酰胺(PAM)用作对比试验。

1.3 合成实验设计

本实验采用正交试验探讨合成条件。以聚合时间、聚合温度、单体质量配比($m(\text{AM}) : m(\text{AMPS})$)、引发剂用量 4 个影响因素为参数,以共聚物的絮凝效果作为评价指标,设计四因素三水平的正交实验,研究 AMPS 和 AM 的共聚反应条件。

1.4 絮凝性能评价

本实验以某校园沟道中的污水作为实验水样,取适量的合成聚合物配制 0.1% 浓度溶液,加入装有模拟水样的 100 mL 具塞量筒中,调节至一定的 pH 值,将具塞量筒来回转动 15~20 次,静止 5 min 后,取液面下 2 cm 处清液在紫外-可见分光光度计中测其吸光度,计算其透光率(澄清度,%),并以此表征聚合物絮凝剂的絮凝性能。

别以絮凝剂投加量、污水 pH、污水温度作为变量,研究各因素对絮凝效果的影响。

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果

四因素三水平正交实验设计见表 1,絮凝效果为评价指标,实验结果见表 2、3(投加量 10 mg/L)。

表 1 正交实验设计表 $L_9(3^4)$

水平	A	B	C	D
	单体比 $m(\text{AMPS})/m(\text{AM})$	聚合 温度 /℃	引发剂 用量* /%	反应 时间 /h
1	1 : 9	35	0.02	3
2	1 : 4	45	0.04	5
3	3 : 7	55	0.06	7

说明:引发剂用量为过硫酸氢的质量,亚硫酸氢钠质量为过硫酸氢质量的一半。

表 2 正交实验结果

实验号	A	B	C	D	透光率 /%
1	1	1	1	1	68
2	1	2	2	2	61
3	1	3	3	3	56
4	2	1	2	3	72
5	2	2	3	1	52
6	2	3	1	2	62
7	3	1	3	2	51
8	3	2	1	3	82
9	3	3	2	1	58

表 3 正交表极差分析

水平	A	B	C	D
I	185	191	212	178
II	186	195	191	174
III	191	176	159	210
I/3	62	63	71	59
II/3	62	65	64	58
III/3	64	59	53	70
极差	2	4	18	12

正交实验结果表明,对于共聚物的絮凝性,反

应时间是主要影响因素,4 个因素的影响大小依次为 $C > D > B > A$,即引发剂用量、反应时间、反应温度、单体比。各因素的最佳组合为:质量比 3 : 7,反应温度 45 ℃,反应时间 7 h,引发剂用量 0.02 g/L,即 A(3),B(2),C(1),D(3)。

2.2 产品的检测

选取最优实验条件生产的样品,用国标(GB 12005.1—1989 聚丙烯酰胺分子量测定)测定其分子量^[14],结果显示,共聚物的分子量为 $(6 \sim 8) \times 10^6$ 。

共聚物的红外光谱见图 1,在 3 420、1 660 cm^{-1} 处出现酰胺基的特征吸收峰;1 190、1 041 cm^{-1} 处出现磺酸基的特征吸收峰;2 933、2 845、1 451 cm^{-1} 处出现长链亚甲基的特征吸收峰。说明单体 AM 和 AMPS 发生了共聚合反应,生成了 AM/AMPS 共聚物。

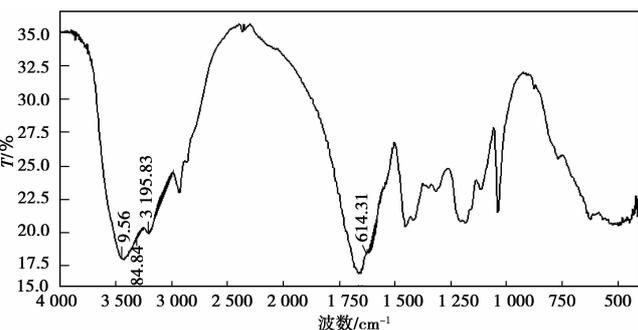


图 1 AM/AMPS 共聚物红外光谱

2.3 絮凝条件对絮凝效果的影响

2.3.1 絮凝剂投加量对絮凝效果的影响

在不同的 AM/AMPS 共聚物的投加量下,调节污水水样的 pH 值为 8,其实验结果如图 2 所示。

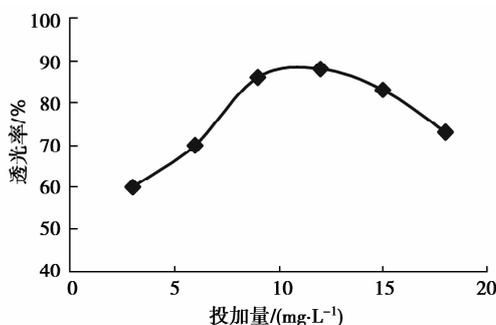


图 2 絮凝剂投加量与絮凝效果的关系

由图 2 可以看出,当 AM/AMPS 共聚物的投加量为 12 mg/L 时,对生活污水的处理效果达到最佳,透光率超过 90%,继续投加絮凝剂沉降率反而降低。分析其原因如下:絮凝剂用量太少,电性中和

少,吸附架桥作用较弱,起不到电荷中和与吸附架桥的作用;增大絮凝剂用量,初期吸附量增大,有利于电性中和与吸附架桥,使形成的絮体粒径增加,沉降速度增大。但用量过大时,大量的高分子絮凝剂吸附在悬浮颗粒上将其包覆,胶体颗粒表面吸附大量的高分子,会在表面形成空间保护层,阻止架桥结构的形成,使已经絮凝的絮体重新分散,因而絮凝性能反而变差。

2.3.2 污水 pH 对絮凝效果的影响

在 AM/AMPS 共聚物取投加量 10 mg/L (以下除说明外,投加量均为 10 mg/L)的情况下,调节原污水的 pH 值,其实验结果如图 3 所示。

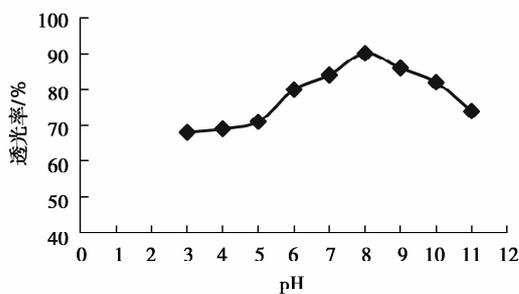


图 3 污水 pH 与絮凝效果的关系

由图 3 可以看出,随着污水 pH 值的不断升高,当 pH 值为 8 的时候絮凝效果较好,但是当 pH 值再逐渐升高时,絮凝率又开始下降。pH5.0~11.0 范围内絮凝率大于 70%,实际运行中可取 6.0 至 9.0 为适用 pH 值。

2.3.3 温度对絮凝效果的影响

图 4 为 AM/AMPS 共聚物和使用相同条件制得的 PAM 在不同温度下的对比试验。从图 4 可以看出,在温度为 30 ℃ 时透光率最高为 91%,随着污水温度(60 ℃ 以下)逐步上升,透光率略有下降,但总体处于 80% 以上。水温过高过低均不利于絮凝。水温过低,絮凝剂溶解性能下降,在水中分子链难以伸展;水温过高,絮凝体呈凝胶状,且絮凝体破碎不易沉降^[15]。

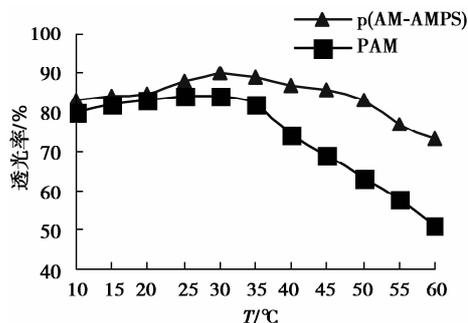


图 4 温度与絮凝效果的关系

从图4可发现AM/AMPS共聚物具有较好的热稳定性。其原因是AMPS具有较大的侧基,增加了大分子刚性^[16];其次由于磺酸基具有强电离作用,同样增大分子刚性。因此,温度升高时,AM/AMPS共聚物分子仍保持其较为伸展的状态,相对PAM,在30℃后透光率下降幅度较小。

2.3.4 耐盐性能比较

图5是非离子型PAM絮凝剂和AM/AMPS絮凝剂分别处理污水的絮凝率数据比较。

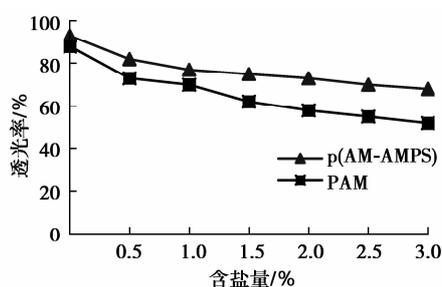


图5 含盐量与絮凝的关系

从图5可以看出,在盐(NaCl)溶液中,2种絮凝剂絮凝效果均变差,原因在于聚合物分子水化层被压缩,分子链之间的排斥力减小,造成大分子卷曲,其流体力学体积减少^[9],从而分子架桥和网捕能力下降。

从以上数据分析中还可以发现,AM/AMPS共聚物的耐盐性能优于PAM。共聚物分子链上的一SO₃⁻是较强的亲水基团,它使线型分子在空间自由展开,在水溶液中组成一个空间网络,这样的结构有利于捕集悬浮粒子,可以部分抵消高浓度盐带来的影响。

3 结论

1)正交实验考察了反应条件对溶液共聚物絮凝剂性能的影响。结果表明,对絮凝影响从大到小的顺序为:引发剂用量>反应时间>反应温度>单体比。

2)对生活污水进行了絮凝实验,AM/AMPS共聚物的投加量、pH及温度都对絮凝率产生影响。实验证明共聚物的最优投加量为12 mg/L, pH在6.0~9.0之间,温度<45℃时可取得较高的絮凝率。其耐温,抗盐效果优于常见的PAM絮凝剂。

参考文献:

[1] 马贵平,陈荣华,喻发全. 正交实验法在AA/AM/AMPS超浓反相乳液聚合中的应用[J]. 精细石油化工

进展,2007,8(1):1-4.

MA GUI-PING, CHEN RONG-HUA, YU FA-QUAN. Application of orthogonal experiment in super-concentrated inverse emulsion polymerization of AA / AM/ AMPS [J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2007,8(1):1-4.

[2] WANG L J, WANG J P, ZHANG S J, et al. A water-soluble cationic flocculant synthesized by dispersion polymerization in aqueous salts solution[J]. Separation and Purification Technology, 2009,67(3): 331-335.

[3] FENG Y J, BILLON L, GRASSL B, et al. Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification. 2. Properties of non-hydrolyzed polymers in pure water and brine[J]. Polymer, 2005, 46(22): 9283-9295.

[4] CAMPOS E, ALMIRALL M, MTNEZ-ALMELA J, et al. Feasibility study of the anaerobic digestion of dewatered pig slurry by means of polyacrylamide[J]. Bioresource Technology, 2008,99(2):387-395.

[5] 朱华,姚晓,马雪,等. AM/AMPS/高岭土耐盐性高吸水性树脂的合成与性能研究[J]. 化工新型材料, 2007, 35(5):70-81.

ZHU HUA, YAO XIAO, MA XUE, et al. Research on synthesis and properties of AM/AMPS/kaolin super absorbent of salt tolerance [J]. New Chemical Materials, 2007,35(5):70-81.

[6] 徐玉文,林建明,李玲,等. 膨润土/丙烯酸/丙烯酰胺三元共聚物的合成与吸水性能研究[J]. 矿物学报, 2006, 26(2): 224-228.

XU YU-WEN, LIN JIAN-MING, LI LING, et al. Synthesis of bentonite/acrylic acid/ acrylamide tricopolymer and its super-absorbent properties [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2006,26(2):224-228.

[7] 蒋山泉,陈馥,张红静,等. 新型聚合物压裂液的研制及评价[J]. 西南石油学院学报, 2004,26(4):44-47.

JIANG SHAN-QUAN, CHEN FU, ZHANG HONG-JING. Study and evaluation of a new polymer fracturing fluid [J]. Journal of Southwest Petroleum University, 2004, 26(4):44-47.

[8] 范青玉,杨小华. AM/AMPS/DEDAAC共聚物的合成[J]. 精细石油化工进展, 2003,4(7):80-81.

FAN QING-YU, YANG XIAO-HUA. Synthesis and properties of AM/AMPS /DEDAAC copolymer for drilling fluid [J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2003,4(7):80-81.

[9] 赵田红,王忠信,谷秋志,等. 阴离子型AM/AMPS共聚物的合成及性能评价[J]. 精细石油化工进展, 2006, 7(12):21-24.

- ZHAO TIAN-HONG, WANG ZHONG-XIN, GU QIU-ZHI, et al. Synthesis and evaluation of anionic AM/AMPS copolymer [J]. *Advances in Fine Petrochemicals*, 2006, 7(12): 21-24.
- [10] TIAN D, XIE H Q. Synthesis and flocculation characteristics of konjac glucomannan-g-polyacrylamide [J]. *Polymer Bulletin*, 2008, 61(3): 277-285.
- [11] 王中华, 杨小华. AMPS/DMAM/AM 共聚物钻井液降粘剂的合成与性能 [J]. *石油化工应用*, 2009, 28(2): 20-22.
- WANG ZHONG-HUA, YANG XIAO-HUA. Synthesis and properties of AMPS/DMAM/AM copolymer viscosity reducer for drilling fluid [J]. *Petrochemical Industry Application*, 2009, 28(2): 20-22.
- [12] 任绍梅. 合成条件对 AMPS 共聚物耐温抗盐性能的影响 [J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2007, 27(4): 1-4.
- REN SHAO-MEI. Influence of synthesis conditions to the heat-resistance and salt-tolerance properties of the AMPS copolymer [J]. *Journal of Liaoning University of Petroleum and Chemical Technology*, 2007, 27(4): 1-4.
- [13] BOUHAMED H, BOUFI S, MAGNIN A. Alumina interaction with AMPS - MPEG copolymers produced by RAFT polymerization: stability and rheological behavior [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 333(1): 209-220.
- [14] 国家技术监督局. GB/T 12005 聚丙烯酰胺分子量测定方法 [S]. 北京: 国家技术监督局, 1989.
- [15] AGARWAL M, SRINIVASAN R, MISHRA A. Synthesis of plantago psyllium mucilage grafted polyacrylamide and its flocculation efficiency in tannery and domestic wastewater [J]. *Journal of Polymer Research*, 2002, 9(1): 69-73.
- [16] 宋春雷, 安会勇, 张文德, 等. P(AM/AMPS/NVP) 降失水剂合成与耐温性能研究 [J]. *应用化工*, 2009, 38(9): 1254-1256.
- SONG CHUN-LEI, AN HUI-YONG, ZHANG WEN-DE, et al. Study on the synthesis and temperature-resistant of P(AM/AMPS/NVP) as filtrate reducer [J]. *Applied Chemical Industry*, 2009, 38(9): 1254-1256.
- (编辑 张 苹)
-
- (上接第 117 页)
- [7] MORITA Y. Noncatalytic Curing of an epoxy siloxane monomer with 1, 2, 4-cyclohexanetricarboxylic anhydride: properties and light-emitting diode encapsulation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(4): 2301-2306.
- [8] 刑其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 等. 基础有机化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [9] KARRASCH A, WAWRZYN E, SCHARTEL B, et al. Solid-state NMR on thermal and fire residues of bisphenol A polycarbonate/silicone acrylate rubber/bisphenol A Bis (diphenyl-phosphate) (PC/SiR/BDP) and PC/SiR/BDP/zinc borate (PC/SiR/BDP/ZnB), Part II: the influence of SiR [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(12): 2534-2540.
- [10] LEE T M, MA C C M, HSU C W, et al. Syntheses of epoxy-bridged polyorganosiloxanes and the effects of terminated alkoxy silanes on cured thermal properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99(6): 3491-3499.
- [11] SAXENA K, BISARIA C S, SAXENA A K. Studies on the synthesis and thermal properties of alkoxy silane-terminated organosilicone dendrimers [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2010, 24(3): 251-256.
- [12] YANG X, HUANG W, YU Y Z. Synthesis, characterization, and properties of silicone-epoxy resin [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 20(2): 1216-1224.
- [13] CHAKRABORTY R, SOUCEK M D. Synthesis of telechelic methacrylic siloxanes with cycloaliphatic substituents groups for UV-curable applications [J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(10): 3326-3334.
- [14] 王德海. 紫外光固化材料理论与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [15] SELVARAJ M, MARUTHAN K, PALRAJ S, et al. Preparation and characterization of thermally stable epoxy-titanate coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2010, 67(3): 339-347.
- (编辑 张 苹)