

P(AM-AA)微球的合成及粒径影响因素

李秋月^{1,2}, 王涛^{2*}, 王成龙², 李月云¹

(1. 山东理工大学化学化工学院, 山东淄博255000; 2. 山东瑞海新材料科技有限公司, 山东淄博255000)

摘要:随着造孔剂法制备多孔陶瓷技术的进步,造孔剂的种类成为限制该行业发展的主要因素之一,为了解决这一问题,合成了一种粒径和吸水倍率适中的有机造孔剂。以丙烯酰胺(AM)和经氨水中和至一定中和度的丙烯酸(AA)为共聚单体,在油相正己烷中以失水山梨醇单油酸酯(Span 80)为分散剂、过硫酸铵(APS)为引发剂、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,采用反相悬浮聚合法制备了P(AM-AA)微球。研究表明,在优选条件下,合成了吸水倍率约为17 g/g、吸水后中值粒径约45 μm的PAM交联微球,表现出很好的吸水膨胀性,可用作某些特定领域的造孔剂。

关键词: 聚合物;反相悬浮聚合;粒度分布;造孔剂;化学反应

中图分类号:TQ317

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S1-0205-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.034

Synthesis of P(AM-AA) microspheres and factors affecting particle size

LI Qiu-yue^{1,2}, WANG Tao^{2*}, WANG Cheng-long², LI Yue-yun¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China;

2. Shandong Ruihai New Material Technology Co., Ltd., Zibo 255000, China)

Abstract: With the advancement of pore-forming agent (PFA) methods for preparing porous ceramics, the variety of available PFA has emerged as one of the key factors limiting the development of this industry. To address this challenge, a new organic pore-forming agent with moderate particle size and water absorption capacity was synthesized. The agent was produced through inverse suspension polymerization, using acrylamide (AM) and partially neutralized acrylic acid (AA) as copolymer monomers in *N*-hexane oil phase. The process employed sorbitan monooleate (Span 80) as dispersant, ammonium persulfate (APS) as initiator, and *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBA) as crosslinker. The study results indicate that under optimized conditions, PAM cross-linked microspheres with water absorption capacity of approximately 17 g/g and median particle size of about 45 μm after swelling were successfully synthesized. These microspheres exhibited excellent water absorption and swelling characteristics, making them suitable for use as pore-forming agents in specific applications.

Key words: polymers; inverse suspension polymerization; particle size distribution; pore-forming agent; chemical reaction

随着造孔剂法制备多孔陶瓷技术的发展,造孔剂的种类成为限制该行业发展的主要因素之一,传统的造孔剂如淀粉、纤维素等,在成孔过程中气孔与气孔之间的整体连通性较强,但微孔分布不规则^[1-2],形貌不能控制,因此形貌规整可控的有机合成微球形态的造孔剂成为研究的重点。国内外关于造孔剂制备的研究报道较少,且多侧重于造孔剂的应用,如吴亚茹等^[3]研究了稻壳粉、淀粉、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚苯乙烯(PS)4种造孔剂对多孔氮化硅(Si₃N₄)陶瓷性能的影响,研究结果显示,以PMMA和PS为造孔剂比天然造孔剂制备出的多孔Si₃N₄陶瓷的孔径更加均匀,孔隙边缘明显,陶瓷性能更好。

在制备高分子吸水微球的众多单体中,丙烯酰

胺(AM)来源广,价格低廉,成为首选。由亲水性单体丙烯酰胺(AM)均聚或与其他单体共聚反应而形成的一类高分子化合物,称为聚丙烯酰胺(PAM),现已被广泛应用于石油行业加工处理、污水处理、生物医学等领域,被称为“百业助剂”^[4]。根据其在水中电离时,电离出的离子所带正负电荷不同,可以分为阴离子型(HPAM)、阳离子型(CPAM)、非离子型(NPAM)和两性聚丙烯酰胺(AmPAM)^[5],PAM的主要合成方法包括水溶液聚合、乳液聚合、悬浮聚合、反相悬浮聚合等^[6]。

水溶液聚合是指丙烯酰胺与其他亲水性单体在水溶液中由引发剂或辐射诱导引发聚合的反应^[7]。水溶液聚合法操作简单,通过一定的搅拌能使物料混合更加均匀,更易实现工业化。但在聚合过程中

收稿日期:2025-12-25;修回日期:2026-03-11

作者简介:李秋月(1991-),女,硕士生,研究方向为高分子材料,1442907221@qq.com;王涛(1986-),男,博士,高级工程师,研究方向为绿色化工、精细化工等,通讯联系人,WAT122308908@126.com。

聚合热不易快速散去,导致产物易发生爆聚,使得溶解性变差,产物分子量过低^[8],水溶液聚合法主要用于合成线性大分子量 PAM,产物多用作污水处理絮凝剂、油田压裂液、稠化剂等。由于线性水溶性 PAM 耐温及耐盐性能差^[9],所以常通过添加改性组分,使之应用于油田领域,如 Uranta 等^[10]通过向单体中添加 PVP,抑制了聚丙烯酰胺的水解,增大了在高温高盐环境中的粘度,提高了石油的采收率。

悬浮聚合法是指将引发剂溶解于油溶性单体小液滴中,并使整个反应体系悬浮在水或水溶性介质^[11-12]中进行聚合的反应。悬浮聚合制得微球粒径常常不均一,为了获得单分散微球,常通过一定的反应装置控制微球粒径,如 Tian 等^[13]受膜乳化方法的启发,在钛管上通过激光钻孔制备了均匀微孔膜管,通过这种简单装置最终可以得到不同粒径的单分散交联 PVA 微球。

反相悬浮聚合则是由水溶性单体液滴悬浮在油性有机溶剂中进行聚合的反应^[14-15],体系聚合过程中,反应热可及时移除,保证了反应安全。反相悬浮聚合的影响因素众多,例如,当有机溶剂用量过高时,会使得聚合物微球粒径较小,但同时生产成本相应增加^[16-17]。反相悬浮聚合法主要应用于合成微球聚丙烯酰胺,如 Tang 等^[18]以二氧化硅为增强材料,采用反相悬浮聚合法制备了一种改性微球,与传统的聚丙烯酰胺微球相比,其表现出更好的分散稳定性和粘弹性,极大增强了聚合物微球的抗剪切能力。

综合考虑水溶液聚合、悬浮聚合和反相悬浮聚合的优缺点,本研究确定了以 AM 和具有一定中和度的 AA 为共聚单体、失水山梨醇单油酸酯(Span 80)为分散剂、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂、过硫酸铵(APS)为引发剂,在油相正己烷中采用反相悬浮聚合法制备微米级聚丙烯酰胺交联微球。并考察了搅拌速率、交联剂用量、单体配比等因素对微球粒径以及吸水倍率的影响,为实际应用于造孔剂的制备提供了一定的技术保证。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

BSA124S 型电子分析天平[赛多利斯科学仪器(北京)有限公司];Rurostar 60 digital 型立式搅拌器(德国艾卡);DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器[林茂科技(北京)有限公司];欧美克 LS-POP(9)激光粒度分析仪。

正己烷(N-hexane),分析纯,烟台远东精细化工有限公司;失水山梨醇单油酸酯(Span 80),化学纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;丙烯酰胺(AM),工业级,山东瑞海新材料科技有限公司;*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),工业级,山东瑞海新材料科技有限公司;过硫酸铵(APS),分析纯,西陇科学股份有限公司;丙烯酸(AA),山东开泰石化丙烯酸有限公司;氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),质量分数为 25%~28%,烟台远东精细化工有限公司。

1.2 实验方法

室温下,将一定量的正己烷和 Span 80 预先加入装有搅拌器、温度计、导气管和冷凝回流装置的四口烧瓶中,调节至一定转速,将油相混合搅拌均匀。将烧瓶置于 50℃ 恒温水浴中,通 N_2 保护 1 h。将丙烯酰胺、丙烯酸和氨水溶于一定的去离子水中,配制成为具有一定中和度的水溶液。制备基本配方如表 1。

表 1 PAM 交联微球基本制备配方

$V(\text{N-hexane})/\text{mL}$	$m(\text{Span 80})/\text{g}$	$m(\text{AM})/\text{g}$	$m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$
480	3.11	51.60	120
$m(\text{AA})/\text{g}$	$m(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})/\text{g}$	$m(\text{MBA})/\text{g}$	$m(\text{APS})/\text{g}$
5.24	3.71	1.23	0.66

将溶液搅拌均匀后加入定量的 MBA 和 APS,搅拌溶解后,将所得水溶液加入四口烧瓶中。维持水浴温度,反应 2 h。反应结束后,关闭水浴加热装置,撤去冷凝回流和 N_2 保护装置,分离上层清液和下层沉淀,即得最终产物。

1.3 实验表征

结构检测:采用欧美克 LS-POP(9)激光粒度分析仪,测定试样粒径分布;采用溴化钾压片法对 AM 和 PAM 样品进行傅里叶变换红外光谱(FT-IR)测试,波数范围 500~4 000 cm^{-1} ;扫描电子显微镜(SEM)测定试样粒径。

吸水倍率检测:用分析天平,量取一定质量的交联聚合物,在 120℃ 下烘干 2 h,烘干产物质量记作 m 。将烘干后的产物置于烧杯中加入 100 g 去离子水,搅拌均匀后,静置 1 h,使微球充分吸水膨胀。用去离子水润湿过滤筛,静置 2 min 后称取过滤筛质量记作 m_1 ,将静置 1 h 后烧杯中的混合物倒入过滤筛中过滤,当过滤筛不再滴水时,称量过滤筛与吸水后微球总重,质量记作 m_2 。吸水倍率 Q 计算方法^[19]如式(1)所示。

$$Q = (m_2 - m_1) / m \quad (1)$$

式中, Q 为吸水倍率, %; m_2 为过滤筛与吸水微球总质量, g; m_1 为过滤筛质量, g; m 为烘干微球质量, g。

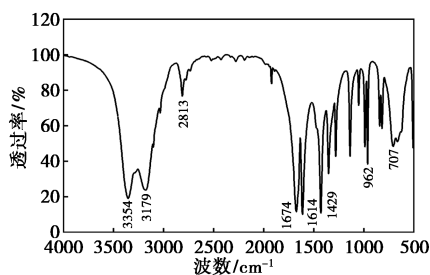
2 结果与讨论

2.1 反应过程

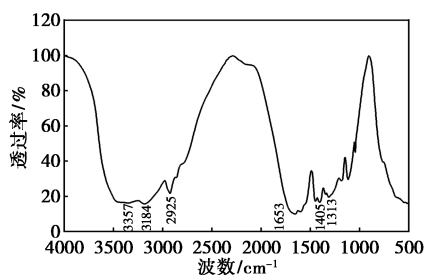
水溶液中丙烯酸与氨水反应生成丙烯酸铵后, 在高速搅拌作用下, 亲水性单体丙烯酰胺、丙烯酸与带有羧酸根的丙烯酸铵和交联剂形成具有一定反应空间的水溶性小液滴, 随后在引发剂和高温作用下发生聚合交联, 形成网状大分子链结构, 大分子链在单体液滴中逐渐相互交联缠绕, 最终形成微球形态产物。

2.2 结构表征

图1为亲水单体AM和聚合产物PAM微球的红外光谱图。由图1(a)可知, 3354 cm^{-1} 和 3179 cm^{-1} 处出现的双峰为伯酰胺基N—H伸缩振动吸收峰; 2813 cm^{-1} 是 $-\text{CH}_2$ 非对称伸缩振动吸收峰; 1674 cm^{-1} 是 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰; 1614 cm^{-1} 是N—H面内弯曲振动吸收峰; 1429 cm^{-1} 是C—N伸缩振动峰; 962 cm^{-1} 是烯羟基C—H键面外弯曲振动吸收峰; 707 cm^{-1} 是 $-\text{NH}_2$ 面外摇摆振动吸收峰。由图1(b)可知, 2925 cm^{-1} 是饱和C—H键对称伸缩振动吸收峰; 1405 cm^{-1} 是O—H键面内弯曲振动吸收峰; 1313 cm^{-1} 是C—O伸缩振动吸收峰, 同时可见在 $985\sim 1010\text{ cm}^{-1}$ 处红外吸收峰基本消失, 由此可知不饱和烯羟基转变为饱和C—C键, 为PAM



(a) 丙烯酰胺



(b) 聚丙烯酰胺微球

图1 红外光谱图

交联聚合物。

PAM微球完全干燥后在扫描电镜下放大500倍后的形貌图见图2。由图可知, 聚丙烯酰胺交联微球球形度和分散度较好, 微球尺寸不均一, 这是因为在搅拌过程中, 水溶性单体小液滴受力不均匀, 形成的反应空间大小不均, 且相继引发聚合的时间不同, 造成交联速率和形成的分子量大小不同, 因此形成的微球尺寸不均。少部分尺寸较小的微球发生团聚, 这是因为在干燥过程中, 粒径较小的微球比表面积大, 随着水分的挥发, 微球相互吸引并发生粘连。

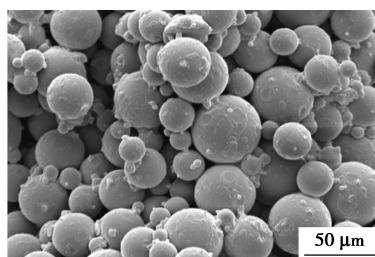


图2 PAM扫描电镜图

2.3 PAM交联微球平均粒径的影响因素

2.3.1 搅拌速率的影响

考察了聚合过程中搅拌速率对聚丙烯酰胺微球粒径的影响, 结果见图3。由图3可知, 随着搅拌速率的增大, 在一定转速范围内微球平均粒径明显减小, 这是由于反应过程中, 当搅拌速率逐渐增大时, 搅拌桨对悬浮液滴的剪切作用逐渐增强, 悬浮液滴在强剪切作用下被分散为更加微小的液滴, 使得反应活性中心增多, 同时反应空间变小, 最终制得微球粒径减小; 此外, 通过实验证明了, 当转速小于 200 r/min 时, 由于搅拌转速过低, 单体液滴之间相互接触融合的概率增大, 悬浮液滴的体积过大, 导致单体在液滴内发生爆聚, 使得产物粒径过大, 同时反应过程中瞬时放热过多, 易发生危险。因此为了获得粒径较小的聚合物微球, 应控制反应过程中转速不低于 700 r/min 。

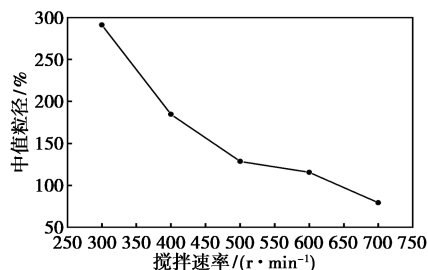


图3 反应转速对微球粒径的影响

2.3.2 引发剂用量的影响

在保持制备微球的其他组分基本用量(图4)不

变的情况下,考察了引发剂添加量对 PAM 微球粒径大小的影响,结果见图 4。由图可知,引发剂添加量(以占单体质量的百分比计)在 6.57×10^{-4} 到 2.63×10^{-3} 时,引发剂用量对微球粒径影响不明显。当用量超过 2.63×10^{-3} 时,随着用量增大,PAM 交联微球粒径明显增大。产生这种现象的原因是悬浮体系内短时间产生的自由基数目变多,大分子链聚合速率增大,放热增多,从而导致微粒间的布朗运动明显加快,粒子之间相互撞击的概率增大,因此成核速度加快,核聚集的几率增大,相对分子量也随之增大;此外在与 MBA 交联的过程中,交联点增多,更易产生交联,因此微球粒径会显著增大。因为最终要求微球中值粒径小于 $45 \mu\text{m}$,因此引发剂的添加量应不大于 2.63×10^{-3} 。

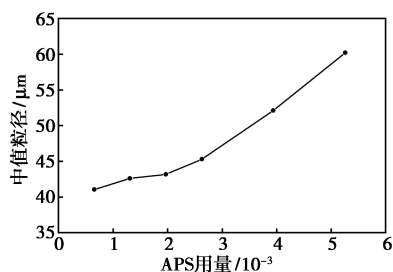
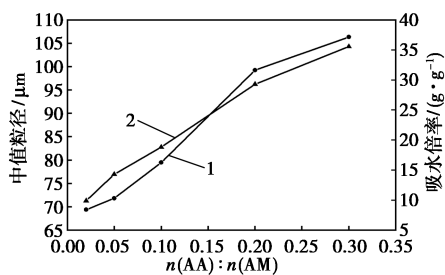


图 4 引发剂添加量对微球粒径的影响

2.4 PAM 交联微球吸水倍率的影响因素

2.4.1 单体配比的影响

在保持基本制备配方(表 1)不变的条件下,实验考察了单体配比对微球粒径和吸水倍率的影响,实验结果见图 5。单体配比是指单体 AA 与 AM 的摩尔比。由图可知,随着 AA 用量的增大,微球的中值粒径和吸水倍率显著增大,这是由于当 AA 用量增大时,—COOH 的占比增加,由于—COOH 的亲水性比—CONH₂ 更强,因此 PAM 的吸水倍率随之增大,吸水倍率和中值粒径在一定范围内呈现明显增大的趋势。此时,PAM 的吸水倍率越高,形成的聚合物微球的膨胀比越大,因此吸水后微球粒径明显增大。

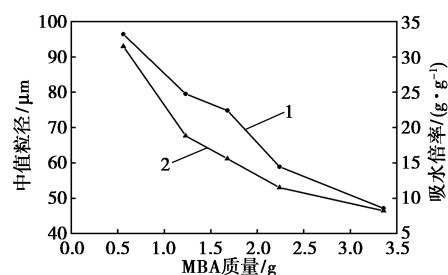


1—中值粒径;2—吸水倍率

图 5 单体配比对粒径和吸水倍率的影响

2.4.2 交联剂用量的影响

考察了交联剂的添加质量对 PAM 微球粒径和吸水倍率的影响,结果见图 6。由图可知,随着交联剂用量的增大,微球粒径和吸水倍率在一定的添加量范围内呈现明显减小的趋势,当交联剂的添加质量大于 3.36 g 时,交联微球产物几乎不具备吸水能力。这是因为随着 MBA 添加量的逐渐增大,分子之间的交联作用增强,分子与分子之间的交联点增多,分子体系呈现出过度交联的趋势,从而导致形成的三维交联网络结构过于致密,长链分子间更易发生卷曲变形,形成的网格空间体积过小,当吸水膨胀时便没有足够的吸水空间。并且交联密度越大,膨胀能力越差,最终导致所得产物粒径变小。因此,想要获得粒径足够小的微球时,应适当增加交联剂的添加质量。



1—中值粒径;2—吸水倍率

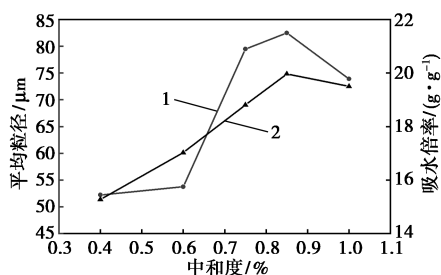
图 6 交联剂用量对粒径和吸水倍率的影响

由 Flory-Huggins 公式可知,吸水膨胀比与离子渗透压及所带基团的亲水疏水性有关。膨胀比与交联密度成反比。当交联剂用量越大时,交联密度越大,则吸水膨胀比越小,吸水倍率越低。因此,可以通过改变交联点之间的分子量和亲水性基团的数量,达到控制聚合物吸水网络结构和吸水倍率的目的。

2.4.3 中和度的影响

考察了 PAM 交联微球在不同中和度下,粒径和吸水倍率的变化情况。由图 7 可知当中和度逐渐增大时,PAM 微球的粒径和吸水倍率都呈现先增大后减小的趋势,当中和度约为 85% 时,吸水倍率达到最高值,当大于该中和度时,吸水倍率降低,粒径相应的逐渐变小。这是因为吸水材料的吸水能力与聚合物的亲水基团的种类和数量有关,并且由 Flory 公式可知,聚合物的电荷密度影响聚合物的吸水性能,当中和度较低时,随着中和度的增大,—COOH 的数目减少,形成的亲水性更好的—COO⁻ 数目增加,且酸根离子之间的电荷密度适中,交联产物网络结构

中的网格空间具有足够强的吸水能力,因此吸水性变好。当中和度大于85%时,生成的 $-\text{COO}^-$ 数目急剧增多,酸根离子间斥力急剧增大,分子链逐渐卷曲,聚合物的网格结构发生形变,微球粒径在一定程度上减小,吸水倍率也随之降低。因为产品最终要求吸水倍率约为17 g/g左右,所以选取反应中和度为75%。



1—中值粒径;2—吸水倍率

图7 中和度对粒径和吸水倍率的影响

3 结论

(1)以AM和具有一定中和度的AA为水溶性单体、MBA为交联剂、Span 80为分散剂、APS为引发剂,在正己烷中进行反相悬浮聚合,红外光谱图和扫描电镜图显示,合成了微米级粒径的PAM交联微球。由电镜图可知,PAM微球形貌规整,球形度好,粒径分布不均,吸水后膨胀倍数适中,满足某些特殊种类多孔陶瓷造孔剂的要求。

(2)通过考察搅拌速率、中和度、单体配比、分散剂和引发剂添加量等条件可调整交联微球的粒径大小和吸水倍率。实验确定了优选条件为搅拌速率为700 r/min、 $V(\text{N-hexane}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 4 : 1$ 、 $n(\text{AA}) : n(\text{AM}) = 1 : 10$ 、 $n(\text{MBA}) : n(\text{AM}) = 1 : 33$ 、 $n(\text{APS}) : n(\text{AM}) = 1 : 250$ 、中和度75%、反应温度60℃、反应时间3 h。合成的吸水倍率约17 g/g、吸水后中值粒径约47 μm 的PAM交联微球。

(3)在制备过程中,温度的控制成为反应过程的重点,同时在生产过程中,外界温度同样影响重大,在后续的中试或反应中应考虑反应装置的改进和完善,使得能够实现对反应温度的精准控制。

参考文献

[1] 付春伟,刘立强,于平坤,等.造孔剂种类对粉煤灰多孔陶瓷性能的影响研究[J].粉煤灰综合利用,2011,(2):12-15,19.

[2] 王竞一,杨一帆,段国林.SiC多孔陶瓷的绿色制备及性能优化[J].硅酸盐通报,2025,44(5):1869-1877.

[3] 吴亚茹,张振雨,张扬泽,等.造孔剂种类对数字光处理成形多孔 Si_3N_4 陶瓷性能的影响[J].机械工程学报,2024,60(11):273-282.

[4] 崔宝玉,王小宇,张云海,等.聚丙烯酰胺在矿物加工领域的应用现状及策略[J].中国矿业,2022,31(4):109-115,123.

[5] 杨博,孙宾宾.聚丙烯酰胺合成研究进展[J].当代化工,2017,46(2):286-288.

[6] 康传宏,周久娜,郭继香.超高分子量聚丙烯酰胺的合成方法综述[J].应用化工,2022,51(11):3310-3313.

[7] 张海波,陈岚岚,杨艳平,等.聚丙烯酰胺的合成及应用研究进展[J].高分子材料科学与工程,2016,32(8):177-181,190.

[8] 李依帆,苗家兵,高蕾,等.两性聚丙烯酰胺合成的研究进展[J].高分子材料科学与工程,2018,34(10):184-190.

[9] 郭辉,王作堯,王新声,等.耐高温聚丙烯酰胺基压裂液的合成与应用研究[J].生物化工,2024,10(2):243-246.

[10] Uranta K G, Gomari S R, Russell R, et al. Application of polymer integration technique for enhancing polyacrylamide (PAM) performance in high temperature and high salinity reservoirs[J]. Helvion, 2019, 5(7): e02113.

[11] 林楚宏,杨绍武,郭冰之,等.甲基丙烯酸甲酯悬浮聚合影响因素研究[J].石化技术,2024,31(12):9-11,26.

[12] 张洪艳,付建伟,谢哲俨,等.悬浮聚合制备窄尺寸分布聚甲基丙烯酸甲酯高分子微球[J].潍坊学院学报,2020,20(6):10-14.

[13] Tian P, Zhao X, Liu W, et al. Preparation and application of cross-linked PVA microspheres with narrow particle size distribution by suspension polymerization using uniform porous tube[J]. Reactive and Functional Polymers, 2022, 171: 105153.

[14] 成明.水溶性聚丙烯酰胺的制备方法及工艺[J].山西化工,2025,45(6):27-28,34.

[15] 尚成新,伏露瑶,范旭泽,等.聚丙烯酰胺树脂的反相悬浮聚合制备及吸水性能研究[J].化学研究与应用,2024,36(8):1861-1867.

[16] 刘建平,王雪芳,杨小敏.高分子量聚丙烯酰胺的合成与应用进展[J].化学工程师,2010,(8):26-28,46.

[17] 杨红丽,李一轩,武世新,等.超高分子量聚丙烯酰胺合成方法研究与应用[J].云南化工,2025,52(7):9-13.

[18] Tang X C, Yang H B, Gao Y B, et al. Preparation of a micron-size silica-reinforced polymer microsphere and evaluation of its properties as a plugging agent[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 547: 8-18.

[19] 唐群委,吴季怀,林建明,等.聚(丙烯酸盐共聚聚丙烯酰胺)/膨胀蛭石高吸水性复合材料的制备[J].材料导报,2007,21(4):147-150. ■