

阳离子聚丙烯酰胺水包水乳液的制备及 结构与性能关系研究

郑艳, 沈一丁, 李培枝

(陕西科技大学轻化工助剂化学与技术教育部重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要:以丙烯酰胺(AM)、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DM)为共聚单体,通过在浓度较低的硫酸铵溶液(PS)中引入自制聚电解质分散剂(PDMC)和水溶性高分子稳定剂(PAB)获得了稳定的阳离子聚丙烯酰胺水分散液(CPAM),该CPAM表观黏度(η)为525 mPa·s,特性黏数($[\eta]$)为650 mL/g,储存稳定期达到90 d以上,并得出了最佳合成条件为 $w(\text{PAB})$ (占反应单体)=13%、 $w(\text{PDMC})$ (占水分散体系)=33%、 $[\eta](\text{PDMC})=35$ mL/g、 $w(\text{PS})$ (占水分散体系)=3%。分散稳定剂对CPAM的稳定性影响很大,且随着 $w(\text{CPAM})$ 的降低,CPAM水分散体系假塑性逐渐减弱,并表现出先迅速溶胀直至凝胶而后逐渐溶解的性质。

关键词:水包水乳液;阳离子聚丙烯酰胺;水分散体系;流变行为

中图分类号:TQ316.33

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)05-0051-04

Cationic polyacrylamide water-in-water-emulsion: Preparation and investigation of relationships between its structure and properties

ZHENG Yan, SHEN Yi-ding, LI Pei-zhi

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry and Technology for Chemical Industry of the Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A new stable cationic polyacrylamide water dispersed (CPAM) is prepared by the copolymerization of acrylamide (AM) and dimethylaminoethylacrylate (DM) with polyelectrolyte as dispersant (PDMC) and water soluble polymer as stabilizer (PAB). The apparent viscosity (η) and intrinsic viscosity ($[\eta]$) of the CPAM are respectively 525 mPa·s and 650 mL/g, and it can also be stored for more than 90 days. The optimal conditions are as follows: $w(\text{PAB})$ (ratio to monomer) = 13%, $w(\text{PDMC})$ (to the whole water dispersed) = 33%, $[\eta](\text{PDMC}) = 35$ mL/g, $w(\text{PS})$ (to the whole water dispersed) = 3%. The dispersion stabilizer has a great effect on the stability of CPAM, and as $w(\text{CPAM})$ reduces, the pseudoplastic of CPAM water dispersed is weakened, while the CPAM has a great change from water dispersed to a gelatin through a violent swelling and then it is dissolved gradually.

Key words: cationic polyamide; water dispersion system; rheological behavior

水分散型阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)通过双水相共聚法制备^[1],所得的乳液也被称为“水包水乳液”。目前CPAM水分散聚合技术已引起广泛重视^[2-7],但水分散CPAM的分子质量和储存稳定性还有待提高,其聚合过程中体系黏度的控制也是一大难点。在稳定剂方面有关聚乙烯吡咯烷酮与聚乙二醇的报道^[8-9]较多,且多以乙醇和甲醇作为溶剂^[10-11],但由于不能获得较高分子质量的CPAM产品而限制了其应用。现阶段以聚电解质作为稳定剂成为研究热点^[12-14],但这样获得的CPAM产品储存稳定性较差,而且需要使用大量的无机盐。笔者在使用自制阳离子聚电解质(PDMC)的基础上,在体系中加入一种反应性聚醚PAB作为大单体稳定剂,同时大大减少了无机盐的用量,获得了一种较高特性

黏数和储存稳定性的水分散CPAM产品。

1 实验部分

1.1 水分散型CPAM的合成

将一定量的DMC和去离子水加入装有温度计、搅拌装置的密闭烧瓶中,水浴加热到一定温度后加入过硫酸钾与亚硫酸钠,恒定温度反应若干小时即得PDMC。在装有温度计、搅拌器、冷凝回流管和氮气导管的四颈烧瓶中,将AM、DM、PDMC、EDTA、PAB以及去离子水按一定比例加入烧瓶里,置于恒温水浴中,搅拌溶解,然后加入硫酸铵,并通入氮气,30 min后升至一定反应温度,然后加入过硫酸钾。待一定时间后,再加入酸,继续反应若干小时,冷却至室温即可得到平滑的CPAM水分散液。实验

收稿日期:2010-01-28

基金项目:国家自然科学基金项目(20876093;50973057);陕西省“13115”重点项目(2007E118)

作者简介:郑艳(1984-),女,硕士生;沈一丁(1957-),男,教授,博士生导师,目前主要从事精细高分子、有机高分子功能材料合成以及天然产物化学等方面的研究,通讯联系人,029-86168002, ydshen@sust-edu.net。

所用丙烯酰胺、过硫酸钾、亚硫酸氢钠、柠檬酸、乙二胺四乙酸、硫酸铵,均为分析纯;甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、反应性聚醚均为工业品。

1.2 结构与性能表征

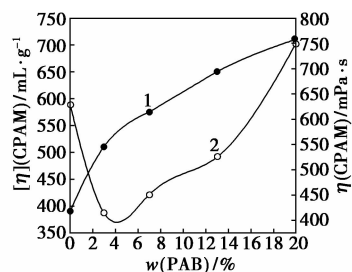
用 KBr 压片技术以 Vector-22 型傅里叶红外光谱仪(德国 Bruker 公司)测定聚合物红外光谱特征;使用美国 TA 公司 Ar2000ex 动态流变测试仪,测试剪切速率变化对不同浓度的产品表观黏度的影响;用逐步稀释法测定共聚物的特性黏数 $[\eta]$ 。乳液表观黏度用美国产 Brookfield DV-III Ultra 型共轴圆筒旋转式流变仪于 25℃ 下测定。用 ALV/CGS-3 激光光散射仪通过动态光散射的方法测量聚合物粒子的粒径分布情况。

2 结果与讨论

2.1 水分散体系稳定性及其共聚物黏度特性

2.1.1 PAB 对体系稳定性和聚合产物黏度特性的影响

固定 $w(\text{PDMC}) = 33\%$ (指相对于水分散体系的质量分数,下同)、 $[\eta](\text{PDMC}) = 35 \text{ mL/g}$ 、 $w(\text{PS}) = 3\%$ (指占水分散体系的质量分数,下同)、 $w(\text{PAB})$ (指占反应质量单体的质量分数,下同)对聚合产物特性黏数 $[\eta]$ 、表观黏度 η 的影响如图 1 所示。随着 $w(\text{PAB})$ 的增加, $[\eta](\text{CPAM})$ 逐渐增大, $\eta(\text{CPAM})$ 先减小后增大,CPAM 粒径减小,并且 PAB 的加入有利于 CPAM 乳液的储存稳定性。反应性聚醚 PAB 在体系中即是稳定剂,又是反应单体,改变了体系中组分的溶解度差异,增加了反应区域,形成的核变小,比表面积增大,CPAM 的分子质量增加,即 $[\eta](\text{CPAM})$ 增大。另一方面,PAB 的加入提高了聚合体系的分散稳定性,聚合物乳液得以及时分散, $\eta(\text{CPAM})$ 减小,但随着 $w(\text{PAB})$ 的进一步增加,聚合反应程度加大,在反应体系中由于可能



1— $[\eta](\text{CPAM})$; 2— $\eta(\text{CPAM})$

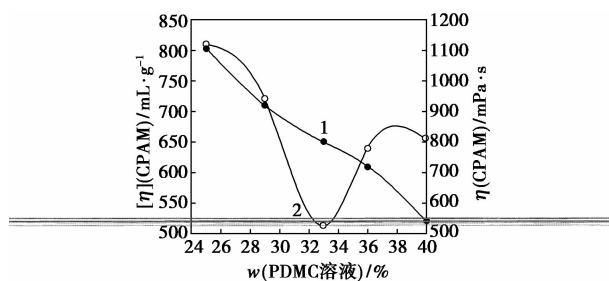
图 1 $w(\text{PAB})$ (占反应单体)对 CPAM $[\eta]$ 和 η 的影响

的附聚作用而呈现出分散的不均匀性,聚合物粒子不能及时地分散开来,使 $[\eta](\text{CPAM})$ 增大。

$w(\text{PAB}) = 0$ 时所得 CPAM 在储存过程中流动性会逐渐变差,当加入 PAB 后体系中 PAB 与其他单体生成的接枝共聚物即作产物又充当稳定剂,但当 $w(\text{PAB}) > 13\%$ 时,CPAM 乳液稳定性变差。故选择 $w(\text{PAB}) = 13\%$ 最宜。

2.1.2 PDMC 浓度对体系稳定性和聚合产物黏度特性的影响

在聚丙烯酰胺水分散聚合反应中,聚电解质 PDMC 主要是通过其高分子链较大的空间位阻和静电稳定作用来阻止粒子发生凝聚,从而起到稳定剂的作用。固定 $w(\text{PAB}) = 13\%$ 、 $[\eta](\text{PDMC}) = 35 \text{ mL/g}$ 、 $w(\text{PS}) = 3\%$ 、 $w(\text{PDMC 溶液})$ 对聚合产物 $[\eta]$ 、 η 的影响如图 2。当 $25\% < w(\text{PDMC 溶液}) < 40\%$ 时, $[\eta](\text{CPAM})$ 随着 $w(\text{PDMC 溶液})$ 的升高而降低,同时 $\eta(\text{CPAM})$ 先减小后增大。在水分散体系中,聚电解质的浓度提高,体系黏度升高不利于单体扩散到聚合物粒子中,同时反应区域增多,CPAM 粒子吸附 PDMC 粒子速率加快,大量的聚合物粒子以低聚物的形式沉淀出来,导致 CPAM 的分子质量下降,从而降低特性黏数。此外大量的聚电解质在一定程度上起到链转移剂的作用,也使 $[\eta](\text{CPAM})$ 降低。



1— $[\eta](\text{CPAM})$; 2— $\eta(\text{CPAM})$

图 2 $w(\text{PDMC 溶液})$ 对 CPAM $[\eta]$ 和 η 的影响

当 $w(\text{PDMC 溶液}) = 33\%$ 时,CPAM 表观黏度最低,流动性最好,而且适量的 PDMC 为分散体系提供了熵稳定性,聚合反应进行较为平稳,聚合产物 CPAM 具有最好的储存稳定性。当 $w(\text{PDMC 溶液}) > 33\%$ 时,聚电解质较多,彼此交联聚并而影响 CPAM 分散液的稳定性。综合考虑,选择 $w(\text{PDMC 溶液}) = 33\%$ 最宜。

2.1.3 PDMC 特性黏数对水分散体系聚合稳定性的影响

固定其 $w(\text{PAB}) = 13\%$ 、 $w(\text{PDMC}) = 33\%$ 、

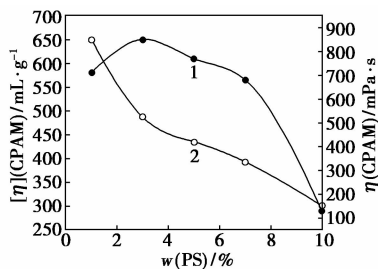
$w(\text{PS}) = 3\%$, $[\eta]$ (PDMC) 对该聚合体系稳定性及其流变性能的影响如表 1 所示, 可见当 $[\eta]$ (PDMC) = 35 mL/g 时, CPAM 聚合体系稳定性最佳。

表 1 $[\eta]$ (PDMC 溶液) 对 CPAM 分散聚合体系稳定性的影响

$[\eta]$ (PDMC 溶液) / mL·g ⁻¹	$H(\text{CPAM})$ / mPa·s	水分散体系储存稳定性
10	反应中黏度骤升, 凝结成团	—
20	120	反应结束后即分层, 上层黄色稀液, 下层凝胶
35	525	流动性好的平滑乳液, 静置 90 d 未分层
50 ~ 70	750 ~ 1100	平滑乳液, 静置 90 d 未分层, 但流动性变差
95	1300	体系中有小颗粒, 静置 0.5 h 分层
110	反应中黏度骤升, 凝结成团而中止	—

2.1.4 无机盐对体系稳定性和聚合产物黏度特性的影响

固定其他反应条件 ($w(\text{PAB}) = 13\%$ 、 $[\eta]$ (PDMC) = 35 mL/g、 $w(\text{PDMC}) = 33\%$), $w(\text{PS})$ 对聚合产物 CPAM $[\eta]$ 、 η 的影响如图 3 所示。随着 $w(\text{PS})$ 的增加, $[\eta]$ (CPAM) 呈现先增高后降低的趋势, η (CPAM) 则逐渐降低。 $w(\text{PS}) = 3\%$ 时, $[\eta]$ (CPAM) 达到极大值。实验结果也显示, 随着 $w(\text{PS})$ 的增加, 聚合物粒子在临界链长较短时便发生聚集, CPAM 的平均粒径呈降低的趋势。同时, 加入硫酸铵能够获得乳白分散液, 且对水分散体系的稳定性影响显著。当 $3\% \leq w(\text{PS}) \leq 7\%$ 时, 能得到乳白 CPAM 水分散液, 但为了获得特性黏数较高, 流动性与储存稳定性相对优良的 CPAM 水分散液, 以 $w(\text{PS}) = 3\%$ 最佳。



1— $[\eta]$ (CPAM); 2— η (CPAM)

图 3 $w(\text{PS})$ (占水分散体系) 对 CPAM $[\eta]$ 和 η 的影响

2.2 CPAM 水分散液结构与性能表征

2.2.1 CPAM 红外光谱分析

自制水分散型 CPAM 红外谱图见图 4。1 330.07 cm^{-1} , C—N 伸缩振动; 1 450.50 cm^{-1} , PDMC 中 $-\text{CH}_2-\text{N}^+$ 亚甲基弯曲振动吸收; 2 934.64 cm^{-1} , $-\text{N}^+(\text{CH}_3)$ 中的甲基; 1 111.10 cm^{-1} , C—O—C 的伸缩振动吸收; 1 671.59 cm^{-1} , 酰胺基的羰基, 3 186.74 cm^{-1} , 酰胺基的 N—H 伸缩振动; 1 724.68 cm^{-1} , 共聚物链接上酯羰基。各单体单元的特征吸收峰在谱图中均已出现, 同时在 1 620 ~ 1 670 cm^{-1} 处之间无 C=C 的强吸收峰出现, 证明单体几乎完全参加了共聚反应。

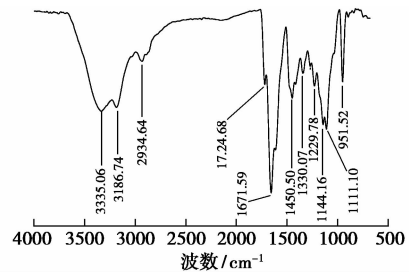
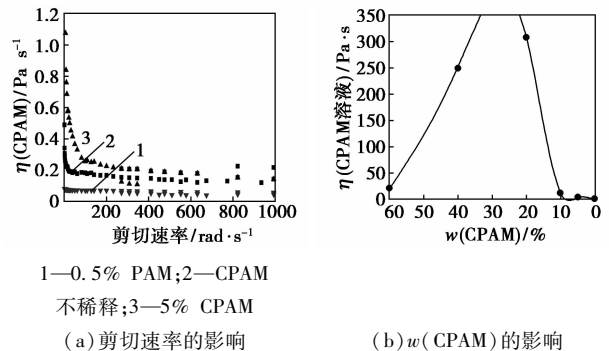


图 4 CPAM 的红外谱图

2.2.2 CPAM 流变性能分析

固定 $w(\text{PAB}) = 13\%$ 、 $w(\text{PDMC}) = 33\%$ 、 $[\eta]$ (PDMC) = 35 mL/g、 $w(\text{PS}) = 3\%$, 得到的 CPAM 水分散产品用去离子水稀释成不同浓度, 见图 5。图 5 显示 CPAM 水分散液属于假塑性流体, 并且随着剪切速率的不断增大, 表观黏度下降均渐缓, 假塑性逐渐减弱。但 $w(\text{CPAM}) = 0.5\%$ 时, CPAM 粒子已几乎被水溶解, 故表现出乎近似牛顿流体的特征。图 5(b) 显示, 随着 $w(\text{CPAM})$ 的升高, CPAM 分散液先迅速溶胀至凝胶状, 而后 CPAM 粒子逐渐溶解, 黏度下降, 下降趋势渐弱, 当 $w(\text{CPAM}) = 0.1\%$ 时, η (CPAM 溶液) 只有 54.90 mPa·s。当 $20\% < w(\text{CPAM}) < 40\%$, CPAM 粒子已充分溶胀, 高分子链相互黏结缠绕, CPAM 水分散体系出现最大黏度值, 流变仪已无法稳定测量。



1—0.5% PAM; 2—CPAM 不稀释; 3—5% CPAM

(a) 剪切速率的影响

(b) $w(\text{CPAM})$ 的影响

图 5 剪切速率和 $w(\text{CPAM})$ 对 η (CPAM) 的影响

3 结语

在使用自制阳离子聚电解质 PDMC, 加入反应性聚醚 PAB 作为大单体稳定剂, 获得了一种较高特性黏数和储存稳定性的水分散 CPAM 产品。单体几乎完全参加了共聚反应, 产物为 DM/AM/PAB 共聚物, 是一种假塑性流体; 随着 $w(\text{CPAM})$ 的降低, CPAM 水分散体系表现出先溶胀直至凝胶而后逐渐溶解的性质。最佳合成条件为: $w(\text{PAB})$ (占水分散体系) = 13%, $w(\text{PDMC}) = 33%$, $[\eta](\text{PDMC}) = 35 \text{ mL/g}$, $w(\text{PS}) = 3%$ 。

参考文献

- [1] 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, 2007, 23(6): 51-55.
- [2] Kawaguchi S, Ito K. Dispersion polymerization[J]. Adv Polym Sci, 2005, 175: 299-328.
- [3] 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]. Separ Purif Technol, 2009, 7(3): 331-335.
- [4] 冯玉军, 吕永利, 等. 一种阳离子聚丙烯酰胺水包水乳液的合成方法: 中国, 101016352A[P]. 2007-08-15.
- [5] Wang zhao. Synthesis and characterization of PAA-g-NPEO copolymers and evaluation as dispersants in aspersion polymerization of acrylamide[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2005, 21(3): 89.
- [6] Guha S, Mandal B M. Dispersion polymerization of acrylamide: III. Partial isopropyl ester of poly(vinyl methyl ether-altmaleic anhydride) as a stabilizer[J]. Colloid Interface Sci, 2004, 271(1): 55-59.
- [7] 陶征红, 彭晓宏, 李立, 等. 泡沫体系分散聚合制备两性聚丙烯酰胺[J]. 石油化工, 2006, 35(9): 877-880.
- [8] 汪艳, 蒋平平. 水包水型阳离子乳液絮凝剂的合成及其应用[J]. 高分子学报, 2007, 33(4): 421-425.
- [9] 段明, 刘长坤, 付秀峰, 等. 分散聚合法制备聚丙烯酰胺水分散体[J]. 石油化工, 2007, 36(10): 1006-1011.
- [10] 韩磊, 宁荣昌. 分散聚合法制备聚丙烯酰胺水包水乳液[J]. 功能高分子学报, 2004, 9(17): 493-495.
- [11] 曹康丽, 史铁钧, 翟林峰, 等. 乙酸乙酯/乙醇混合溶液中分散聚合制备单分散亚微米级聚丙烯酰胺微球[J]. 高等学校化学学报, 2007(1): 193-198.
- [12] 王玉峰, 胡惠仁. 分散聚合法制备聚丙烯酰胺水包水乳液[J]. 中国造纸学报, 2008, 23(2): 75-78.
- [13] Chen Dongnian, Liu Xiaoguang, Yue Yumei, et al. Dispersion copolymerization of acrylamide with quaternary ammonium cationic monomer in aqueous salts solution[J]. European Polymer Journal 2006, 42: 1284-1297.
- [14] 毕建美, 李华. 水分散型聚丙烯酰胺的合成[J]. 青岛科技大学学报, 2008, 29(4): 298-301. ■

第十届世界制药原料中国展暨 2010 世界制药机械、包装设备与材料中国展

2010 年 6 月 2 日, 由中国医药保健品进出口商会和欧洲博闻展览咨询有限公司共同主办, 上海博华国际展览有限公司协办的“第十届世界制药原料中国展(CPhI & ICSE China 2010)”暨“2010 世界制药机械、包装设备与材料中国展(P-MEC China 2010)”, 即将迎来 10 年盛典。

2001 年我国医药保健品进出口总额仅 103.8 亿美元, 2009 年这一数字已突破 500 亿美元, 达到 531.5 亿美元, 创历史新高。中国已发展成为世界最大的原料药生产国和出口国。行业的蓬勃发展, 给世界制药原料中国展提供了良好的发展契机。2001 年第一届世界制药原料中国展展出面积为 6 200 m², 而即将召开的第十届世界制药原料中国展(CPhI & ICSE China 2010) 预计展出面积达到 60 000 多 m²。本届展会预计将有 20 多个国家和地区的 1 400 余家企业参展。由于展位供不应求, 展会主办方已先后 2 次增加了总面积近 4 000 m² 的 2 个室外馆并已售罄, 目前仍有不少企业在排队等候展位。

历经 10 年精心培育, 世界制药原料中国展的品牌效应日益明显, 现已深深吸引了众多的国内外知名医药企业。Merck(默克)、Roquette(罗盖特)、Johnson Matthey(庄信万丰)、Rohm & Haas(罗门哈斯)、Evonik Degussa(赢创德固赛)、Novasep(诺华赛)、华药、石药、哈药、东药、上药、海正、华海、鲁抗等国内外领军企业, 均已成为世界制药原料中国展的固定参展客商。而国内中小医药企业在后危机时代为了抓住机遇加快复苏, 更是踊跃参加世界制药原料中国展这样的国际大展, 不少企业目前已经提交了 2011 年的展位申请表。作为亚洲地区同类展会中的佼佼者, 世界制药原料中国展已经成为广大医药企业“展示、交易、交流、合作”的重要国际平台。世界制药原料中国展在加快推动国内医药企业走向国际市场的同时, 也促进了医药外贸的繁荣与

整个医药行业的快速发展。

展会期间, 主办单位将组织主题为“感恩十年, 感谢有您”大型庆典活动。庆典晚宴现场还将颁发“十年有您·感恩”奖杯给 10 家参展企业, 以回馈 10 年来一直伴随着世界制药原料中国展成长, 见证世界制药原料中国展壮大的老展商的厚爱。

2006 年世界制药机械、包装设备与材料展(P-MEC)首次进入中国, 并与世界制药原料中国展同期同地举办, 经过中外主办单位的精心培育, 世界制药机械、包装设备与材料中国展(P-MEC China)得到了快速发展。2010 年的第五届展会的展出面积预计将达 23 500 m², 中外参展商将达到 400 余家。

今年主办方将会在世界制药机械、包装设备与材料中国展上新辟“世界生化、分析仪器与实验室装备”专区, 集中展示生化仪器、分析仪器、实验室成套设备、行业专用仪器设备等产品。届时将有著名企业 Mettler-Toledo, L. B. T., Hamilton, Agela, Malvern, Akzo Nobel, SiberHegner, Tegment 等同台竞技。

展会同期, 中国医药保健品进出口商会将邀请中国商务部、中国信息产业部、国家食品药品监督管理局, 上海医药工业研究所, 美国食品药品监督管理局(FDA), 欧洲药品监督管理局(EDQM)等权威部门, 举办“中国·世界医药论坛”, 围绕全球医药市场热点问题, 深度解剖行业政策。2010 年为了满足“天然提取物专区”、“世界生化、分析仪器与实验室装备”专区观众与展商的要求, 此次主论坛上还特设了“中国植物提取物发展与创新”分论坛和“生化仪器与实验室装备”分论坛。

趁着世博会的东风, 第十届世界制药原料中国展也将向所有参展商和参观商提供金牌服务, 彰显国际大展风采, 为世博会添光增彩。(张昭)