

疏水缔合型阳离子聚丙烯酰胺的 溶液性能与应用研究

沈一丁, 李刚辉, 李培枝

(陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 咸阳 712081)

摘要:以丙烯酰胺(AM)、二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)、丙烯酸十八酯(OA)为单体,用氧化-还原引发体系,通过自由基胶束共聚法制得疏水缔合型阳离子共聚物 PADO。研究了共聚物组成对 PADO 溶液性能的影响,以及 PADO 对造纸中段废水的絮凝效果。结果表明,PADO 水溶液中存在强烈的分子间缔合作用,在处理造纸中段废水时,其应用效果优于聚合硫酸铁、聚合氯化铝和非离子 PAM。

关键词:疏水缔合作用;阳离子聚丙烯酰胺;絮凝剂;自由基胶束共聚

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)04-0038-03

Study on aqueous solution properties of hydrophobically associating cationic polyacrylamides and its application

SHEN Yi-ding, LI Gang-hui, LI Pei-zhi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xianyang 712081, China)

Abstract: Hydrophobically associating cationic polyacrylamide (PADO) was prepared by the free micellar copolymerization of acrylamide (AM), dimethyldiallylammonium chloride (DMDAAC) and octadecyl acrylate (OA) in aqueous solutions, initiated by the redox initiation. The aqueous solution properties of PADO were investigated. The effects of OA content, DMDAAC content, initiator content, surfactant to hydrophobic monomer molar ratio (SMR) on the copolymer solution were characterized. At the same time, application of PADO as flocculant in treatment of papermaking middle-stage effluent was also discussed. The results show that there are strongly intermolecular hydrophobically associating interactions in the copolymer aqueous solution. The hydrophobically associating cationic polyacrylamide brings excellent effects in the treatment of papermaking middle-stage effluent.

Key words: hydrophobically associating; cationic polyacrylamides; flocculant; free micellar copolymerization

疏水缔合型聚丙烯酰胺(HAPAM)是在聚丙烯酰胺的主链上引入少量的疏水基团而制成的一类新型水溶性聚合物,在污泥污水处理、油气开采、涂料工业等领域具有巨大应用价值^[1-5]。HAPAM 用作絮凝剂时,能提高絮凝剂吸附架桥能力、增强聚合物与有机物的相互作用、降低絮体的亲水性,增强对水体中有机物的去除能力,满足污泥脱水的需要^[6-7]。造纸中段废水(白水)是造纸工业废水的重要来源,具有细小纤维、填料颗粒、无机盐和水溶性有机物浓度较高的特点,目前所使用的絮凝剂主要有无机高分子、阳离子聚丙烯酰胺、改性淀粉等,具有良好的应用效果^[8-10]。采用疏水缔合型聚丙烯酰胺处理造纸中段废水的报道则很少,笔者采用自由基胶束共聚的方法,以丙烯酰胺(AM)、二甲基二烯丙基氯

化铵及丙烯酸十八酯(OA)为原料合成出疏水缔合型阳离子水溶性共聚物 PADO,研究了 PADO 的溶液性能及其对造纸中段废水的絮凝效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙烯酰胺(AM),分析纯,用氯仿重结晶后置于冰箱中冷藏备用;二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC),分析纯,进口分装;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、丙烯酸十八酯(OA)、过硫酸钾、亚硫酸氢钠、丙酮、乙醇、氢氧化钠、盐酸、NaCl,均为分析纯;实验用水均为高纯水(电阻率 18 MΩ·cm)。

pHS-10A 型酸度计;721 型分光光度计,上海第三分析仪器厂;NDJ-1 型旋转黏度计,上海第二分析

仪器厂。

1.2 疏水缔合共聚物的制备^[11]

将装有搅拌器、温度计、通氮管的三颈烧瓶置于恒温水浴槽中,并加入 AM、DMDAAC、CTAB 和水,搅拌并使之溶解,在通氮除氧 30 min 后加入 OA 搅拌 30 min,加入引发剂(其中氧化剂与还原剂摩尔比为 2:1)后于 45℃ 下保温 12 h 出料,即得共聚产物。将该共聚物烘干、研碎,用乙醇抽提纯化 12 h,真空干燥后即得样品。

1.3 特性黏数和表观黏度的测定

用 Ubbelohde 毛细管黏度计测定 PADO 系列共聚物在 1 mol/L 的 NaCl 溶液中的特性黏数 $[\eta]$,实验温度为 $(30 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ ^[12]。采用 NDJ-1 型旋转黏度计测定共聚物水溶液的表观黏度,转速 30 r/min^[13]。

1.4 絮凝性能测试

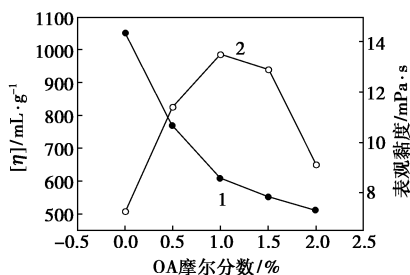
在 6 个 250 mL 烧杯中加入原始废水样(透光率 3.0%)同时进行絮凝试验,以一定递增量依次加入絮凝剂后,先在 350r/min 下搅拌 1 min,使絮凝剂充分分散,随后降低转速在 120 r/min 下搅拌 5 min,停止搅拌后静置沉降 10 min,取上清液测透光率^[14]。

2 结果与讨论

2.1 共聚物溶液性能

2.1.1 疏水单体含量的影响

疏水单体含量对共聚物 PADO 特性黏数 $[\eta]$ 和表观黏度(PADO 质量浓度 1.5 g/L,下同)的影响见图 1。共聚物溶液的 $[\eta]$ 值逐步下降归因于共聚物的分子内缔合,随着疏水单体含量的增加,分子内缔合增强,导致共聚物大分子链的卷曲收缩,流体力学体积减小,宏观上则表现为 $[\eta]$ 值下降^[15]。亚浓溶液中在较小疏水单体含量范围内,共聚物分子嵌段上疏水单体含量少,主要发生分子间的疏水缔合作用;随着疏水单体含量的增加,这种分子间的疏水缔合作用加强,表观黏度上升;而当疏水单体含量增加到一定量之后,分子嵌段上疏水单体含量增加,同一



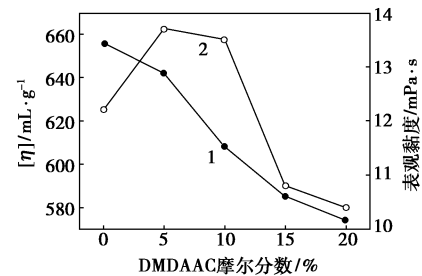
1—特性黏数;2—表观黏度

图 1 OA 摩尔分数对特性黏数和表观黏度的影响

共聚物分子链上的疏水侧基间的距离减小,易于形成分子内的疏水缔合,分子链卷曲,溶液黏度趋于下降^[16]。实验表明 OA 摩尔分数为 1.0% 时比较合适。

2.1.2 阳离子单体含量的影响

图 2 是阳离子单体含量与共聚物 PADO 特性黏数 $[\eta]$ 值和表观黏度的关系曲线。



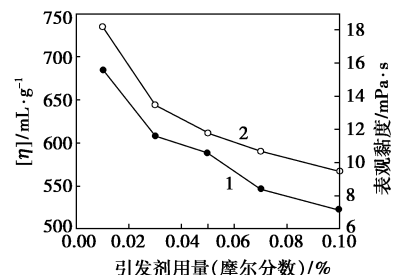
1—特性黏数;2—表观黏度

图 2 DMDAAC 摩尔分数对特性黏数和表观黏度的影响

DMDAAC 的烯丙基具有的自阻聚作用使产品相对分子质量和特性黏数下降,阳离子基团使共聚物分子链完全伸展、特性黏数增加,在这个双重作用下,共聚物的特性黏数变化不大^[17]。在亚浓溶液中 DMDAAC 摩尔分数较低时,共聚物分子链伸展状态对表观黏度的影响大于相对分子质量的影响,共聚物表观黏度有较大幅度的提高;当 DMDAAC 摩尔分数增加到一定量后,共聚物相对分子质量对表观黏度的影响大于分子链伸展状态的影响,共聚物水溶液的表观黏度下降。另外当 PADO 作为絮凝剂应用时,其分子链上适当增加阳离子基团有利于提高应用效果,鉴于此,最佳的 DMDAAC 摩尔分数为 10%。

2.1.3 引发剂用量的影响

引发剂用量对共聚物 PADO 特性黏数 $[\eta]$ 值和表观黏度的影响如图 3 所示。引发剂用量的增加,使共聚物相对分子质量降低,在水溶液中分子尺寸变小,最终导致特性黏数和表观黏度降低。但引发剂用量过小(如摩尔分数 0.01%)导致反应速率缓慢。



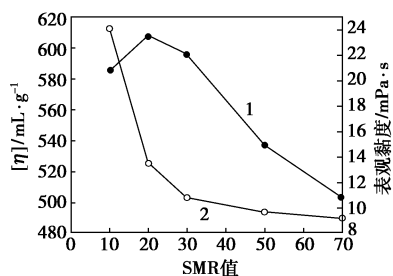
1—特性黏数;2—表观黏度

图 3 引发剂用量对特性黏数和表观黏度的影响

故在该实验中引发剂用量摩尔分数在 0.03% 左右时比较合适。

2.1.4 SMR 值的影响

图 4 是 SMR 值与共聚物 PADO 特性黏数 $[\eta]$ 和表观黏度的关系曲线。SMR 值适当增加, 每个胶束中疏水单体初始数 (N_H) 减小, 大分子链内疏水嵌段间的缔合作用减弱, 使大分子链扩张, $[\eta]$ 值有所增大; 当 SMR 值继续增加, 大分子链中疏水嵌段数增加, 这一效应导致大分子链内的疏水缔合作用增强, 导致 $[\eta]$ 值不断减小。在一定范围内, SMR 值越大, N_H 越小, 疏水嵌段尺寸减小, 分子间疏水缔合强度越弱, 溶液表观黏度越小。



1—特性黏数; 2—表观黏度

图 4 SMR 值对特性黏数和表观黏度的影响

2.2 絮凝性能

2.2.1 共聚物添加量的影响

在絮凝实验中, 所使用的共聚物 PADO 的组成 (摩尔分数) 为: OA 1.0%, 阳离子单体 10%, 引发剂 0.03%, SMR 值 20。结果显示该实验中最佳絮凝剂添加量约为 20 mg/L, 絮凝剂用量较低时, 其在悬浮粒子上的吸附量随之增大, 有利于电性中和与吸附桥架, 但絮凝剂用量过大时, 吸附在悬浮粒子上的高分子絮凝剂起到分散、保护作用, 使颗粒无法凝聚, 故絮凝效果变差。

2.2.2 絮凝体系 pH 的影响

pH 对絮凝效果的影响是多方面的。在造纸白水中, pH 不但影响阳离子高分子絮凝剂分子的带电性质和构象特性, 而且还决定白水中 Al^{3+} (来源于硫酸铝)、 Ca^{2+} (来源于碳酸钙) 等无机离子的存在形式, 进而影响絮凝效果。用 HCl 和 NaOH 调节白水的 pH, 测量不同 pH 时的絮凝效果。结果显示随着 pH 的提高, 透光率增加, 并存在最大值, 较佳的 pH 为 6 左右。

pH 很低时, 大量的 H^+ 、 Al^{3+} 及 Ca^{2+} 屏蔽了阳离子高分子链中的阳离子基团, 使高分子链卷曲, 不利于架桥, 絮凝能力不高。随着 pH 的提高, 一方

面, 阳离子高分子链的阳电荷性增加, 分子链伸展, 中和及架桥能力提高; 另一方面, 白水中 Al^{3+} 及 Ca^{2+} 的存在形式从简单的金属离子变为络合体, 尤其是 Al^{3+} , 所形成的 $[Al(OH)_{1-3}]^{(2-0)+}$ 具有较好的絮凝能力, 故在一定范围内提高 pH 能够大大改善体系的絮凝效果。当 pH 大于 7.0 后仍继续提高时, 体系中将出现越来越多的 OH^- 离子, 使白水中 Al^{3+} 及 Ca^{2+} 成为沉淀颗粒; 另外, OH^- 离子对高分子絮凝剂中的阳离子基团的屏蔽程度越来越大, 高分子的分子链卷曲、絮凝效果下降。

2.2.3 不同絮凝体系的比较

比较了共聚物 PADO、聚合硫酸铁 (PFS)、聚合氯化铝 (PAC)、非离子 PAM (相对分子质量 1 200 万)、进口 P(DMC-AM) 型絮凝剂 (PDA) 对造纸白水的处理效果, 结果如表 1 所示, 其中絮凝剂添加量为 20 mg/L、白水体系 pH = 6.0。实验表明对于细小纤维、填料颗粒等负电性悬浮物及水溶性有机物浓度较高的造纸白水而言, 疏水缔合性阳离子共聚物 PADO 具有优异的絮凝效果。

表 1 不同絮凝剂应用效果的对比

絮凝剂	PFS	PAC	PAM	PDA	PADO
透光率/%	77	82	94	99	99

3 结语

用丙烯酰胺、二甲基二烯丙基氯化铵 (DM-DAAC)、丙烯酸十八酯 (OA) 为聚合单体, 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为乳化剂, 通过自由基胶束聚合在 45℃ 下反应 12 h 即可制备出疏水缔合型阳离子水溶性共聚物 PADO。

与几种重要的市售絮凝剂相比, 疏水缔合型阳离子共聚物 PADO 在处理造纸中段废水时, 其应用效果优于聚合硫酸铁、聚合氯化铝和非离子 PAM, 与进口 PDA 絮凝剂相当。

参考文献

- [1] Cram S L, Brown H R, Spinks G M, et al. Hydrophobically modified dimethylacrylamide synthesis and rheological behavior [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(7): 2981 - 2989.
- [2] 钟传蓉, 黄荣华, 代华. 疏水缔合丙烯酰胺共聚物浓度对其在水溶液中聚集态的影响 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(1): 168 - 171.
- [3] Aubry T, Bossard F, Moan M. Laponite dispersions in the presence of an associative polymer [J]. *Langmuir*, 2002, 18(1): 155 - 159.

(下转第 42 页)

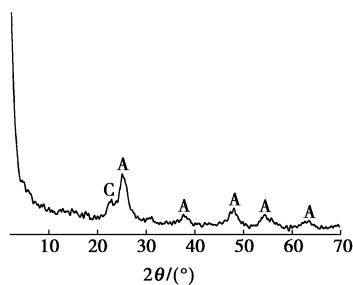
1.2 光催化性能的评价

采用甲基橙作为光降解对象来评价样品在紫外光下的光催化性能。将 0.08 g 方形纳米二氧化钛粉末加入到 50 mL 质量浓度 20 mg/L 甲基橙溶液中,搅拌,以使催化剂与甲基橙充分接触,然后用 250 W 的紫外高压汞灯进行照射,光照距离 13 cm,每隔 5 min 取一次样,经离心分离后,用 Shimadzu UV-2550 型分光光度计测定其吸光度。通过吸光度与浓度的线性关系,得到甲基橙的降解率。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和形貌分析

图 1 为 X 射线衍射图,可见纳米二氧化钛为具有光催化活性的锐钛型(特征峰 2θ 为 $25^\circ, 38^\circ, 48^\circ, 55^\circ, 64^\circ$),并出现纳米纤维素的特征峰(特征峰 2θ 为 23°)。



A—锐钛型二氧化钛;C—纤维素

图 1 方形纳米二氧化钛的 XRD 图

图 2 为纳米微晶纤维素诱导得到的方形纳米二氧化钛的 TEM 和 SAED 图。由图 2 TEM 图可见,所

得的二氧化钛为方形,形貌规整且边缘较光滑,颗粒尺寸分布比较均匀,都约为 200 nm。结合图 2 左上小图(选区电子衍射图),衍射点排列规整,可知该方形二氧化钛为锐钛型单晶。

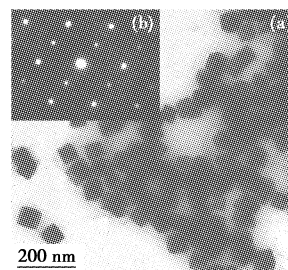
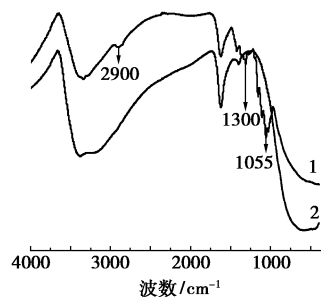


图 2 方形纳米二氧化钛的 TEM 和 SAED 图

2.2 IR 和 TGA 分析

由图 3 可见,谱线 1 中 3300 cm^{-1} 为 TiO_2 表面吸附水和 CNC 的—OH 伸缩振动吸收峰, 1600 cm^{-1} 为水分子—OH 的弯曲振动峰, $400 \sim 800\text{ cm}^{-1}$ 宽而



1—CNC 诱导制备的方形纳米二氧化钛,温度 90°C ,反应时间 4.5 h;
2—未加 CNC 而制备的二氧化钛,温度 90°C ,时间 12 h

图 3 不同制备方法的二氧化钛红外谱图(IR)

(上接第 40 页)

[4] 冯志强,辛伟,孔瑛,等. DBA-AM 共聚物驱油剂分子结构对其耐温耐盐性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(6): 150-153.

[5] 戴玉华,吴飞鹏,李妙贞,等. 新型缔合聚合物 P(AM/POEA) 溶液的流变性质[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3): 121-124.

[6] 唐善法,罗平亚. 疏水缔合水溶性聚合物的研究进展[J]. 现代化工, 2002, 22(3): 10-15.

[7] 陈鸿,张熙,梁兵. 疏水改性阳离子型高分子絮凝剂 P(AM-DM-DAAC-BA) 的合成与性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(2): 97-100.

[8] 郑怀礼,舒型武. 阳离子型有机絮凝剂研究进展[J]. 现代化工, 2001, 21(10): 13-16.

[9] 王琛. 天然改性淀粉絮凝剂的研制与应用[J]. 现代化工, 2001, 21(10): 17-20.

[10] 杨福廷. 疏水缔合型聚丙烯酰胺共聚物在水处理中的应用[J]. 精细化工, 2001, 18(3): 144-147.

[11] 耿同谋,吴文辉. 李尾疏水缔合丙烯酰胺/丙烯酸钠/*N,N*-二辛基丙烯酰胺共聚物的合成与性能[J]. 应用化学, 2005, 22(10): 1112-1116.

[12] 步怀天,杨振忠,章云祥. 氟碳改性聚丙烯酰胺共聚物的溶液性质[J]. 化学学报, 2002, 60(9): 1707-1711.

[13] 王云芳,孔瑛,杨金荣,等. 氟碳丙烯酸酯对聚丙烯酰胺的改性[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(1): 145-148.

[14] 郑怀礼,舒型武. 新型高效复合絮凝剂 PFCNS 的制备与性能研究[J]. 现代化工, 2001, 21(11): 28-30.

[15] 马俊涛,赵林,张熙,等. 非离子型疏水缔合聚合物 PBAM 的合成[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(4): 89-92.

[16] 罗开富,叶林,黄荣华. AM/MEDMDA 阳离子型疏水缔合水溶性聚合物溶液性能的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(1): 145-148.

[17] Xiong Fei, Li Jing, Wang Hao, et al. Synthesis, properties and application of a novel series of one-ended monooleate-modified poly(ethylene glycol) with active carboxylic terminal[J]. Polymer, 2006, 47(19): 6636-6641. ■