

# 新型絮凝剂 P(AM-DMC-VTMS) 的反相乳液聚合及其脱色性能研究

尚宏周<sup>1</sup>, 刘建平<sup>1,2</sup>, 郑玉斌<sup>1</sup>, 闫莉<sup>1</sup>, 王雷刚<sup>1</sup>

(1. 大连理工大学高分子材料系, 辽宁 大连 116012;

2. 温州大学化学与材料工程学院, 浙江 温州 325027)

**摘要:**以丙烯酰胺(AM)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)和乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)为共聚单体,利用反相乳液聚合法合成了一种新型的疏水型阳离子絮凝剂 P(AM-DMC-VTMS)。P(AM-DMC-VTMS)比 P(AM-DMC)具有更好的脱色效果,且随着 VTMS 的增加脱色效果增强;在疏水单体含量一定的情况下,随着阳离子度的增加,最佳剂量减小,脱色效果提高;NaCl 浓度的增加使脱色效果降低,但下降幅度不大;在酸性条件下 P(AM-DMC-VTMS)的脱色效果较好,且在 pH=5 时脱色效果最佳。

**关键词:**反相乳液;絮凝;疏水;阳离子

中图分类号:TQ085.412

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)06-0052-04

## Synthesis of a novel flocculant, P(AM-DMC-VTMS) in inverse emulsion and its decolorizing property

SHANG Hong-zhou<sup>1</sup>, LIU Jian-ping<sup>1,2</sup>, ZHENG Yu-bin<sup>1</sup>, YAN Li<sup>1</sup>, WANG Lei-gang<sup>1</sup>

(1. Department of Polymer Science, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2. Institute of Chemistry and Material Science, Wenzhou University, Wenzhou 325027, China)

**Abstract:** A novel hydrophobically cationic flocculant, poly(acrylamide/2-[(methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride/vinyl trimethoxy silane), viz. (P(AM-DMC-VTMS)), is synthesized in inverse emulsion with VA-044 as an initiator. The decolorization efficiency of P(AM-DMC-VTMS) is higher than that of P(AM-DMC), and the decolorization efficiency improves with the increase of VTMS content. While the content of VTMS is fixed, the optimal dosage decreases and the decolorization ratio is improved when the cationicity increases. With the concentration of NaCl increasing, the decolorization ratio decreases gently. When pH value is 5 the decolorization ratio can be the best.

**Key words:** inverse emulsion; flocculation; hydrophobic; cation

阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)近年来被广泛地应用于工业水处理、污泥调节和造纸等方面,但现有絮凝剂处理含有有机物质的废水絮凝效果并不理想,为了改善其对有机污水的絮凝效果,研究者通过化学改性<sup>[1-2]</sup>和自由基共聚<sup>[3]</sup>等方法在絮凝剂主链或者侧链上引入一些疏水基团,制备了水溶性疏水改性聚丙烯酰胺。目前疏水改性的单体大多是丙烯酸酯类、N-烷基或者芳香基取代的丙烯酰胺<sup>[4-6]</sup>和苯乙烯及其衍生物<sup>[7]</sup>,由于这些疏水单体和水溶性单体的极性差别很大,采用的聚合方法主要是胶束聚合<sup>[8-10]</sup>,而采用反相乳液聚合法制备疏水型聚丙烯酰胺的文献并不多<sup>[11]</sup>,特别是用乙烯基三甲氧基硅烷作为共聚单体的反相乳液聚合未曾见报道。笔者利用反相乳液聚合法,以丙烯酰胺(AM)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)和乙烯基三甲氧基硅

烷(VTMS)为共聚单体,合成了一种新型疏水阳离子聚丙烯酰胺 P(AM-DMC-VTMS),并考察了疏水单体含量、阳离子度、NaCl 浓度和染料溶液 pH 等因素对活性艳红 X-3B 的絮凝研究。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

丙烯酰胺(AM),分析纯;甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC),78%水溶液;乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS,95%),工业品;引发剂 2,2-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-代)丙烷]二氢氯化物(VA-044),上海广创景进出口公司;活性艳红 X-3B,工业纯;煤油,实验级;Span80 和 Tween80 均为化学纯;乙醇和丙酮为分析纯。

吸光度采用 HP8453 型紫外分光光度计测定,蒸

收稿日期:2008-02-22

作者简介:尚宏周(1982-),男,博士生;郑玉斌(1960-),男,教授,博士生导师,主要从事功能高分子材料的研究,通讯联系人,0411-88993832,zybw1@163.com。

馏水作空白样。使用 Optima 2000DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)测定 Si 元素含量,使用 JSM-5600LV 扫描电镜(SEM)观测胶粒的形貌。

### 1.2 三元共聚物的合成

在装有机械搅拌,冷凝管和氮气导管的三口烧瓶中,加入一定量的丙烯酰胺,甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵溶液和去离子水,配成 45% 的水相溶液,溶解后,加入由乳化剂、煤油和乙烯基三甲氧基硅烷配成的油相,快速搅拌并通氮气除氧 30 min。加入引发剂,并将装置移入预热的油浴中反应,在 45℃ 条件下反应 2 h、60℃ 条件下反应 1 h、80℃ 条件

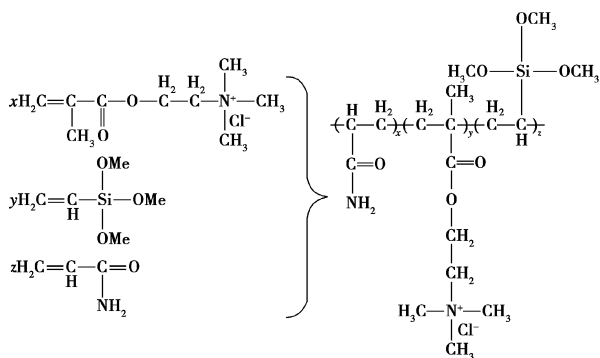


图 1 单体和共聚产物结构

下反应 1 h。反应后的乳液倒入快速搅拌的乙醇和丙酮的混合溶液中进行沉析,得到白色粉末,过滤并多次用丙酮洗涤以除去未反应的单体和乳化剂。产物在 75℃ 的烘箱中干燥至恒重。单体结构和共聚产物如图 1 所示。

### 1.3 特征黏数和阳离子度的测定

聚合物样品溶解在 0.01 mol/L 的 NaCl 中,在 (30 ± 1)℃ 条件下,利用乌氏黏度计测定。聚合物的阳离子度采用 AgNO<sub>3</sub> 滴定法测定。

### 1.4 絮凝过程及效果测定

在 250 mL 的三口烧瓶中,加入 100 mL 质量分数 1 × 10<sup>-4</sup> 的活性艳红 X-3B 的水溶液,然后加入一定量的絮凝剂,以 250 r/min 搅拌 7 min,再以 60 r/min 搅拌 8 min。絮凝后的溶液静置 30 min,取上层清液在 539 nm 处测染料溶液的吸光度。

用去离子水配成质量分数 1 × 10<sup>-4</sup> 的染料溶液,然后稀释成 8 × 10<sup>-5</sup>、6 × 10<sup>-5</sup>、4 × 10<sup>-5</sup>、2 × 10<sup>-5</sup> 的染料溶液。测定不同浓度的染料溶液在 539 nm 处测定吸光度,染料浓度和吸光度有良好的线性关系。利用吸光度和染料浓度的标准关系曲线,可以确定溶液中染料的浓度。絮凝剂的脱色效果利用脱色率(R)来表征。

(上接第 51 页)

### 3 结语

合适的颜基比能够使有机硅防污涂层形成与表面化学组成相匹配的微观几何结构,有效降低其表面能,提高其防污性能;PDMS 硅油和低苯基含量的 PDMDPS 硅油都不能渗出到涂层的表面,高苯基含量的 PDMDPS 硅油能够渗出到涂层的表面,并能够改变其表面性能;低表面能有机硅防污涂层在海水中具有良好的稳定性,经过海水的冲刷作用,污损海生物能够轻易脱落。

### 参考文献

[1] 李惠娟,王国建.船舶防污涂料研究进展[J].涂料工业,2005,35(3):45.  
 [2] 桂泰江.仿生海洋防污涂料[J].中国涂料,2005,20(10):26.  
 [3] Kiil S, Dam-Johansen K, Weinell C E, et al. Estimation of polishing and leaching behavior of antifouling paints using mathematical modeling: A literature review[J]. Biofouling, 2003, 19(S): 37.  
 [4] Alzieu C. Impact of tributyltin on marine invertebrates[J]. Ecotoxicology, 2000(9): 71 - 76.

[5] Garaventa F, Pellizzato F, Faimali M, et al. Imposex in Hexaplex trunculus at some sites on the North Mediterranean Coast as a base-line for future evaluation of the effectiveness of the total ban on organotin based antifouling paints[J]. Hydrobiologia, 2006, 555(17): 281 - 287.  
 [6] 李正炎,周名江,李钧,等.三苯基氯化锡对等鞭金藻生理功能的影响[J].海洋科学集刊,1996(37):115 - 120.  
 [7] 王永芳.有机锡化合物的污染及其毒性[J].中国食品卫生杂志,2003,15(3):244 - 247.  
 [8] 宋美芳,李杰.有机锡的污染及其生殖毒性[J].环境与职业医学,2005,22(6):549 - 551.  
 [9] 洪峰,赵中华,桂泰江.仿生防污涂料的发展概况[J].现代涂料与涂装,2002(5):7.  
 [10] Gustavson K, Petersen S, Pedersen B, et al. Pollution-induced community tolerance (PICT) in coastal phytoplankton communities exposure to copper[J]. Hydrobiologia, 1999, 416(1): 125 - 138.  
 [11] Dobretsov S, Dahms H-U, Qian P Y. Inhibition of biofouling by marine microorganisms and their metabolites[J]. Biofouling, 2006, 22(1/2): 43 - 54.  
 [12] Brady R F, Singer I. Mechanical factors favoring release from fouling release coatings[J]. Biofouling, 2000, 15(1/2/3): 73 - 81.  
 [13] Brady R F. Clean hulls without poisons: Devising and testing nontoxic marine coatings[J]. Journal of Coatings Technology, 2000, 72(900): 51. ■

## 2 结果与讨论

### 2.1 单体投料率对产物特征黏数和阳离子度的影响

单体投料率和共聚产物列在表 1。由于 VTMS 投料率较小(不超过 1%),故单体投料率对共聚产物的产率影响不大。随着 VTMS 投料率的增加,特征黏数增加,这主要是因为 VTMS 引入到分子链上,增加了分子链的疏水性,使分子间产生了疏水缔合作用,因此共聚物的特征黏数增加,但是共聚物的水溶性也逐渐变差,当 VTMS 的投料率大于 1% 时,部分 Si—OCH<sub>3</sub> 基团水解进而分子间交联形成 Si—O—Si,导致共聚物只能溶胀。共聚产物的阳离子度测定值比理论值略大,这主要是因为 DMC 单体的反应活性比 AM 单体的活性大<sup>[12]</sup>。

表 1 AM,DMC 和 VTMS 的三元共聚物性质

样品	AM 摩尔分数/%	DMC 摩尔分数/%	VTMS 摩尔分数/%	产率/%	$[\eta]$ /dL·g <sup>-1</sup>	阳离子度/%
1	80.00	20.00	0	98.70	9.51	45.71(42.21)
2	79.84	19.96	0.2	89.88	9.81	43.24(42.07)
3	79.68	19.92	0.4	87.62	9.98	42.14(41.93)
4	79.52	19.88	0.6	86.96	10.31	41.90(41.82)
5	79.36	19.84	0.8	84.40	11.09	41.28(41.65)
6	79.20	19.80	1.0	89.23	12.13	41.07(41.51)
7	59.52	39.68	0.8	87.77	12.64	67.30(65.40)
8	69.44	29.76	0.8	83.96	11.78	56.43(54.98)
9	89.28	9.92	0.8	85.14	8.23	23.19(24.14)

注:括号内是按照投料比计算出的阳离子度理论值;  $[\eta]$  于 0.01 mol/L NaCl 溶液中测定。

### 2.2 结构表征

VTMS 的含量太少,在红外和核磁谱图上都没有出现特征峰,笔者利用 ICP 法测定了 Si 元素含量(质量分数),测试结果为:5 号样品,0.1461% (0.2356%);6 号样品,0.2047% (0.2815%),括号内为理论值。

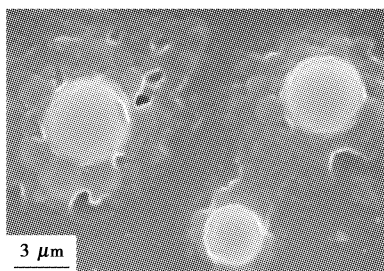


图 2 胶粒 SEM 照片

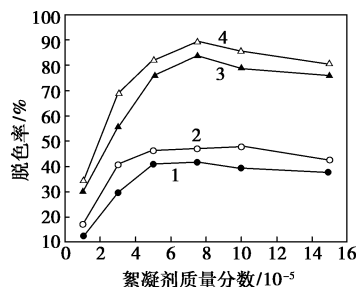
图 2 是反应结束后的聚合物乳液用煤油稀释

后,滴在盖玻片上自然晾干后测得的电镜扫描照片。从 SEM 照片上可以看出反相乳液聚合后的胶粒为 3.45~7.01 μm 的球形。

### 2.3 絮凝

#### 2.3.1 疏水单体投料率对脱色效果的影响

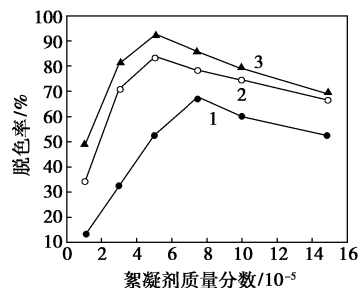
图 3 显示了 P(AM-DMC) 和 P(AM-DMC-VTMS) 的絮凝效果。结果显示 P(AM-DMC-VTMS) 比 P(AM-DMC) 具有更好的脱色效果,且随着 VTMS 投料率的增加,P(AM-DMC-VTMS) 的脱色效果越好,这是因为随着 VTMS 含量增加,分子间疏水缔合作用增强,因疏水作用而发生缔合形成超分子结构的能力增强,使得聚合物的架桥吸附能力显著提高,导致了更好的脱色效果。从图 3 也可看出,每种絮凝剂的絮凝效果都存在一个最佳剂量,随着絮凝剂剂量的增加,脱色效率先增加后降低。在絮凝剂剂量较低的情况下,产生的絮体较大,但是没有足够的絮凝剂分子与染料分子作用,因此脱色率不高。但在絮凝剂过量的情况下,每个絮凝剂分子吸附的染料分子少,絮体偏小,而且过量的絮凝剂分子不仅中和了染料分子表面负电荷,而且使染料分子表面重新带上了正电荷而重新稳定,也不易于沉降。



VTMS 质量分数:1—0;2—0.4%;3—0.8%;4—1.0%

图 3 VTMS 含量对脱色效果的影响

#### 2.3.2 阳离子单体投料率对脱色效果的影响



阳离子度:1—10%;2—20%;3—30%

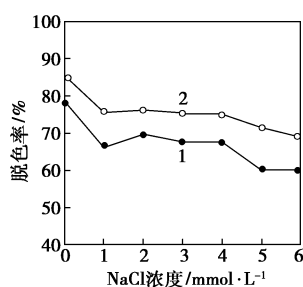
图 4 阳离子度 VTMS 含量对脱色效果的影响

具有不同阳离子度的 P(AM-DMC-VTMS) 对染料的絮凝效果如图 4。随着阳离子密度增加,絮凝

效果也增加,而且最佳剂量也逐渐变小。这主要是因为聚合物中阳离子单体越多,大分子链的正电荷密度越大,对负电性染料分子的中和能力增强,更有利于它们发生絮凝。从表1中也得知,阳离子度越大,特性黏数越大,分子量越大,因此随着阳离子度的增加,絮凝剂的架桥能力增强,脱色效果增强。

### 2.3.3 NaCl 浓度对脱色率的影响

图5是絮凝剂剂量在质量分数  $1 \times 10^{-4}$  时测定的 NaCl 浓度对脱色效率的影响。投加顺序为先加入一定量的 NaCl, 然后加入絮凝剂。在本研究的浓度范围内,随着 NaCl 浓度的增加絮凝剂的脱色效率略微降低,但下降幅度不大。这可能是因为 NaCl 的存在逐渐屏蔽了阳离子絮凝剂离子基团的电荷,使得离子之间的静电排斥作用减弱,分子链卷曲,絮凝剂分子不能有效的和絮凝剂分子接触,导致脱色率下降。

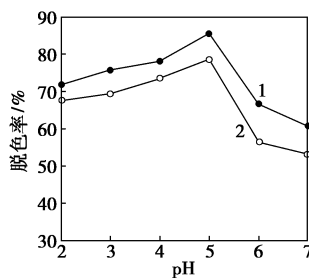


VTMS 质量分数:1—0.8%;2—1.0%

图5 NaCl 浓度对脱色效率的影响

### 2.3.4 pH 对脱色性能的影响

在 P(AM-DMC-VTMS) 投加剂量为  $1 \times 10^{-4}$  质量分数的条件下,考察了 pH 对脱色率的影响,结果如图6。随着 pH 增加,脱色率先增大后减小。在  $\text{pH} < 5$  时,溶液的酸碱度对脱色效率的影响较小,而在  $\text{pH} > 5$  时,溶液的酸碱度对脱色效率的影响较大,这主要是因为分子链中 VTMS 链节的部分水解,使得疏水基团的有效成分降低。VTMS 的水解程度越大,脱色效率降低的越多。



VTMS 质量分数:1—0.8%;2—1.0%

图6 pH 对脱色率的影响

## 3 结论

利用反相乳液聚合法制备了一种新型的疏水型阳离子絮凝剂 P(AM-DMC-VTMS)。VTMS 的引入提高了絮凝剂的特征黏数,但随着 VTMS 投料率的增加,共聚物的水溶性变差。对活性艳红的脱色实验中,P(AM-DMC-VTMS)的脱色效果优于 P(AM-DMC);在疏水单体固定的条件下,随着阳离子电荷密度的增大,P(AM-DMC-VTMS)的脱色效果提高,且最佳剂量降低;随着 NaCl 浓度的增加,絮凝剂的脱色效率有下降趋势,但下降幅度不大;P(AM-DMC-VTMS)的脱色效果随 pH 先增大后减小。

## 参考文献

- [1] Bratskaya S, Avramenko V, Schwarz V, *et al.* Enhanced flocculation of oil-in-water emulsions by hydrophobically modified chitosan derivatives [J]. *Colloids Surf A*, 2006, 275: 168 - 176.
- [2] Dragan S, Maftuleac A, Dranca I, *et al.* Flocculation of montmorillonite by some hydrophobically modified polycations containing quaternary ammonium salt groups in the backbone [J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, 84 (4): 871 - 876.
- [3] Zhao H Z, Luan Z K, Gao B Y, *et al.* Synthesis and flocculation properties of poly(diallyldimethyl ammonium chloride-vinyl trimethoxysilane) and poly(diallyldimethyl ammonium chloride-acrylamide-vinyl trimethoxysilane) [J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, 84(2): 335 - 342.
- [4] Ye L, Mao L J, Huang R H. Synthesis and aqueous solution behavior of hydrophobically modified polyelectrolytes [J]. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82(14): 3552 - 3557.
- [5] Kaçmaz A, Gürdağ G. Swelling behavior of n-t-butylacrylamide copolymer and terpolymers [J]. *Macromol symp*, 2006, 239(1): 138 - 151.
- [6] Yahaya G O, Ahdab A A, Ali S A, *et al.* Solution behavior of hydrophobically associating water-soluble block copolymers of acrylamide and n-benzylacrylamide [J]. *Polym*, 2001, 42(8): 3363 - 3372.
- [7] Zhong C R, Luo P Y. Characterization, solution properties, and morphologies of a hydrophobically associating cationic terpolymer [J]. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2007, 45(7): 826 - 839.
- [8] 戴玉华, 吴飞鹏, 李妙贞, 等. 新型疏水缔合丙烯酰胺/2-苯氧乙基丙烯酸酯共聚物的合成与性质 [J]. *高分子学报*, 2003(4): 525 - 529.
- [9] 钟传蓉, 罗平亚, 胡晓斌, 等. 丁基苯乙烯疏水改性阳离子型丙烯酰胺共聚物的合成 [J]. *石油学报: 石油加工*, 2007, 23(5): 49 - 54.
- [10] 李刚辉, 沈一丁, 李付莹, 等. 氟碳改性疏水缔合型阳离子聚丙烯酰胺的特性黏数及絮凝作用 [J]. *石油化工*, 2007, 36(5): 492 - 496.
- [11] 赵勇, 何炳林, 哈润华. 反相微乳液中疏水缔合型聚丙烯酰胺的合成及其性能研究 [J]. *高分子学报*, 2000(5): 550 - 553.
- [12] Tanaka H. Copolymerization of cationic monomers with acrylamide in an aqueous solution [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1986, 24(1): 29 - 36. ■