

硫酸铵水溶液中分散聚合法制备两性共聚物

P(AM-co-AA-co-DAC-co-DMC)*

沈 忠 连虹艳 周艺峰** 聂王焰

(安徽大学化学化工学院 安徽省绿色高分子材料重点实验室 合肥 230039)

摘 要 利用分散聚合技术,在硫酸铵水溶液中以丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)为单体,合成了两性共聚物 P(AM-co-AA-co-DAC-co-DMC). 用 FTIR, $^{13}\text{C-NMR}$, TEM 等方法表征了聚合物的结构和组成. 考察了不同分散稳定剂、正负离子单体配比和 pH 对分散聚合的影响,并对 P(AM-co-AA-co-DAC-co-DMC) 水基分散聚合条件及稳定性进行了一些探讨. 实验表明,在硫酸铵水溶液中制得较稳定的 P(AM-co-AA-co-DAC-co-DMC) 分散体系,应选用非离子型或阳离子型的分散稳定剂,如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(PDMC)、聚丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(PDAC),而其 pH 应在 2 到 4 之间. 当选用占总质量 1.5% 的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为分散稳定剂,引发温度为 40℃,正负离子单体物质的量比值大于 1, pH = 3 时,可以制得总离子度超过 25% 的纳米级两性聚合物.

关键词 水基分散聚合, 两性共聚物, 丙烯酰胺, 分散剂

实现两性共聚物的水基分散聚合在石化印染、制浆造纸、污水处理等领域具有重要意义. 两性共聚物由于在分子链节上同时含有正、负两种电荷基团,常具有多种特殊功效,是功能分子的主要研究方向之一. 迄今为止已有很多两性共聚物聚合的报道,如水溶液聚合、反相悬浮聚合、反相乳液聚合等^[1]. 但两性共聚物的水溶液聚合常出现黏度过大,交联等现象,难以制得较大分子量的聚合物,而反相悬浮聚合、反相乳液聚合又引进大量溶剂,生产工艺复杂且易造成污染. 水分散聚合技术克服了传统聚合方法和产品剂型等诸多问题,属环境友好的绿色化工过程^[2].

水基分散聚合技术是在分散聚合的基础上发展起来的一种制备高分子的新方法. 其动力学行为类似于本体聚合,而聚合方式可看成是一种特殊的沉淀聚合^[3]. 用该法制备的聚合物具有单分散性、低黏度、分子量易调节,良好的剪切稳定性等优点而得到了较广泛的应用. 2002 年 Cho 等报道了丙烯酰胺在硫酸铵水溶液中进行的分散聚合^[4]后,盐水介质中通过分散聚合制备亲水性高聚物有了较快的发展,但从已公开文献看,利用水分散聚合技术制备聚合物大多集中在醇-水体系中制备阳离子型共聚物,产物分子量和适用性不

高,且选用的分散稳定剂较单一,如文献中多选用 PDAC 为分散稳定剂^[5]. 制备两性共聚物,特别是盐水介质下分散聚合的报道很少,多为国外专利^[6,7].

离子度作为聚电解质的一项重要性能指标,只有具有一定的离子度,特别是阳离子度时,两性共聚物才能表现出较良好的性能. 阳离子单体结构一般比较复杂,单凭一种阳离子单体较难有效的调节离子度和分子量. 本文通过选用多种分散稳定剂在硫酸铵的水溶液中以丙烯酰胺、丙烯酸、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵为单体制得一系列两性共聚物 P(AM-co-AA-co-DAC-co-DMC),采用 FTIR, $^{13}\text{C-NMR}$, TEM 等对共聚物进行了分析. 通过研究不同正负离子单体配比、pH 等因素对分散聚合体系稳定性的影响,确定了该体系下分散聚合的较佳条件,并对其分散聚合的稳定机理进行了一定探讨.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

丙烯酸(AA),化学纯,中国五联化工厂;丙烯酰胺(AM),分析纯,北京化学试剂公司;甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC),78%水溶液,

* 2009-05-04 收稿,2009-06-22 修稿;安徽省人才培养及科研带头人专项资金资助; **通讯联系人, E-mail: yifengzhou@ahu.edu.cn

化学纯,上海攀峰精细化工厂;丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC),79%水溶液,法国阿托菲纳公司;氮气(普氮);去离子水;2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐(V-50),分析纯,常州市傲华化工有限公司;分散剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP,K30),分析纯,天津光复化学化工研究所;其他分散剂为自制;硫酸铵(AS)、过硫酸铵、亚硫酸氢钠、铬酸钾、硝酸银、丙酮等均为分析纯。

1.2 主要设备

Nicolet Nexus870 型傅立叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)、Bruker Avance¹400 型核磁共振谱仪(瑞士 Bruker 公司)、JEM-100SX 型透射电子显微镜(日本 JEOL 公司)、乌氏黏度计(上海前明玻璃仪器厂)。

1.3 共聚物的合成

在装有搅拌器、温度计和通氮装置的 250 mL 四口烧瓶中加入一定量的分散稳定剂(1.0 wt% ~ 2.0 wt%)、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (22 wt% ~ 23 wt%) 及适量水充分溶解混匀,后依次加入 AA,AM,DMC 和 DAC(一典型配比为 AM,AA,DMC,DAC 物质的量比 1.5/1/1/1,单体总量在 20 wt% 左右)以及少量脲和甲醇钠,通氮 40 min 后,加入复合引发剂(V-50/ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{NaHSO}_3$,质量比为 2/1/1,总用量 0.01 wt% ~ 0.1 wt%),恒温水浴 40℃ 反应,并通过添加氨水和稀硫酸调节 pH,15 h 停止反应,取出得到乳白色乳液。

样品的提纯是取一定量加水溶解,以丙酮沉淀洗涤数次,并用氯化钡溶液滴定,至无白色沉淀产生,表明硫酸铵已完全脱去,再用无水乙醇洗涤数次后,真空干燥到恒重,收率达 90%。

1.4 共聚物的表征

取少量干燥后的样品与溴化钾一起研磨均匀,然后压片进行红外光谱测试。将干燥后的样品以氘代水(D_2O)为溶剂,充分溶解后,在反门控去耦条件下进行¹³C-NMR 测试,扫描频率为 100 MHz,脉冲角为 30°,脉冲重复时间为 15 s,采样时间 0.5 s。透射电镜表征是将干燥后的样品在分散体系中分散稀释至一定倍数,超声分散 5 min,浸涂在铜网上,室温干燥后放入电镜观察,拍摄 TEM 照片。特性黏度的测定是将一定质量的样品溶于 1 mol/L 的 NaCl 溶液中用乌氏黏度计在 20℃ 恒温下以一点法进行测试。阴阳离子度的测定^[8],阴阳离子度为阴阳离子的摩尔分数。

阳离子度通过莫尔法测定 Cl^- 含量换算获

得。将产物配成溶液,以铬酸钾作指示剂,用硝酸银溶液滴定。当溶液变为砖红色时即为滴定终点,阳离子度(x)按下式计算:

$$x = \frac{Mc(V_1 - V_0)}{m} \times 100\%$$

式中 V_1 (mL) 为试样消耗 AgNO_3 标准溶液的体积, V_0 (mL) 为空白实验消耗 AgNO_3 标准溶液的体积, m (g) 为试样的质量, M 为共聚物分子量, c (mol/L) 为 AgNO_3 标准溶液的浓度。

阴离子度用酸碱中和法测定。取一定量的聚合物稀溶液,用稀 NaOH 调 pH 至 8 左右,加酚酞指示剂(显红色),然后用 0.1 mol/L 的盐酸滴至无色,以上加的盐酸量不计。加入甲基橙指示剂(显黄色),仍用 0.1 mol/L 的盐酸滴定(此时开始记消耗盐酸量),直至溶液颜色变为橙红色为滴定终点。

$$y = \frac{McV}{m} \times 100\%$$

式中 V (mL) 为加入甲基橙指示剂后试样消耗盐酸标准溶液的体积, m (g) 为试样的质量, M 为共聚物分子量, c (mol/L) 为盐酸标准溶液的浓度。

2 结果与讨论

2.1 不同分散稳定剂对水基分散聚合共聚物稳定性的影响

分散聚合体系中所采用的分散稳定剂一般均为空间位阻型高分子,其作用是在聚合时吸附包裹在聚合物颗粒表面,形成双电层或产生空间位阻效应,防止聚合物胶粒相互接触而聚并沉淀,进而形成稳定的分散体系^[9]。分散稳定剂和聚合物粒子之间存在着较特殊的亲合力,则必须选择一种适合该体系的分散稳定剂。

如表 1 所示,研究中分别选用了非离子型的聚乙烯吡咯烷酮 PVP,阳离子型的聚丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 PDAC、聚二甲基二烯丙基氯化铵 PDMDAAC、聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 PDMC 和阴离子型的聚丙烯酸 PAA、聚丙烯酸钠 PANA 为分散剂,不同类型的分散剂对体系的分散作用区别很大。阴离子型分散剂很难成功通过分散聚合制得稳定的目标共聚物,而阳离子型分散稳定剂和非离子型则较易制得,其原因在于目标共聚物为强碱弱酸型,在以阴离子型分散剂的分散体系下,在最初的成核阶段形成的聚合物分子链伸展时,阴离子型分散剂过早与共聚物发

生吸附,使其不能充分地压缩聚合物粒子的扩散双电层,粒子间静电斥力减小幅度较小,无法达到临界尺寸成核而高分子链之间的桥联作用加剧,产生凝胶^[3]. 非离子型和阳离子型分散剂由于成

核初期与共聚物的吸附作用较小,共聚物到达临界尺寸后,需要吸附盐水介质中的稳定剂分子,从而进一步发生聚并,形成稳定的聚合物颗粒.

Table 1 The effects of different dispersants on dispersion polymerization process *

Dispersant	Dispersant [η] (dL/g)	Product [η] (dL/g)	Emulsion stability (kept at ambient temperature for 3 months)
PVP	0.292	0.752	Stable
PDAC	0.205	0.857	Phase separation 75 days later
	0.354	0.730	Stable
PDMC	0.348	0.743	Stable
	0.420	0.720	Crosslinking and phase separation 60 days later
PDMDAAC	0.180	0.181	Phase separation 30 days later
	0.312	0.181	Phase separation 15 days later
PANa	0.258	—	—
PAA	0.320	—	—

* Monomer: 18 wt% ; DAC/DMC/AA/AM: 1/1/1/1.5 ; AS: 22.8 wt% ; Initiator: 0.05 wt% ; Temperature: 40℃ ; Polymerization time: 15 h

而阳离子型分散剂中 PDAC 在分子结构上与 PDMC 结构类似,且均是反应单体的均聚物,共聚物以低聚物形式沉淀成核的同时,小部分活性自由基低聚物向分散剂分子链的活泼氢位置发生链转移反应形成接枝共聚物,接枝共聚物在稳定颗粒的同时也参与了成核. 而 PDMDAAC 具有较特殊的五元环结构,低聚物吸附 PDMDAAC 成核后,在分散介质中的 PDMDAAC 溶解段不能完全在粒子周围形成空间位垒,比 PDMC 和 PDAC 更易也更早地发生聚并,进而聚合物沉淀并与盐水介质的分离,分散相上浮,一段时间后出现分层. 研究也同时发现,分散稳定剂相对分子量与共聚物相对分子量呈一定的反比关系,但是影响较小. 非离子型的 PVP 也包含五元环,但不在主链上,内旋转阻力较小,分子链柔性大,比起 PDMDAAC 更容易形成空间位垒,更趋向形成稳定的分散体.

可得在上述体系中,PVP、PDAC、PDMC 均为较适宜的分散剂,而非 PDAC 单一一种. 最理想的分散稳定剂是能完全包覆住聚合物微粒,并带有适宜电荷的两亲性接枝或嵌段共聚物,上述分散剂需进行改性才可能得到最理想的分散稳定剂,这还有待进一步探索.

2.2 不同正负离子单体比对水基分散聚合共聚物的影响

在两性共聚物的水分散聚合过程中,不仅要考虑分散稳定剂对聚合的影响,同时要考虑正负离子单体物质的量比对共聚物离子度的影响. 要具有特殊功能,如在水处理中带有脱色助滤功能等,两性共聚物须具有一定离子度. 离子度是聚电

解质的一项重要性能指标,离子度越高,共聚物的电中和能力就越强,而且一般而言正离子基团高于负离子基团,则性能比较突出.

在 40℃,以 1.8 wt% PVP 为分散稳定剂,DAC 与 DMC 单体物质的量比固定为 1/1,AM 含量固定为总物质的量的 1/3 时,考察不同正负离子单体物质的量比对共聚物离子度的影响.

由表 2 可见正负离子单体物质的量比只有在一定范围内才能得到离子度较大的共聚物,同时随着阴阳总离子度的增加,共聚物的相对分子量呈一定程度的增加. 随着阳离子单体物质的量的增加,阳离子度变大,在正负离子单体物质的量比为 1.5/1 时,阳离子度达到最大值 20.2%,总离子度也达到最大. 而随着负离子单体物质的量的增加,阴离子度总体变化较小,共聚物分子量先大后小存在一定极值,到达 1/1 后就不再增加. 原因可能在于,一方面存在着一定程度的前末端效应,AA 这一强极性烯基单体的量越多,前末端单元对末端自由基影响越大,容易引起分子链卷曲. 而随着链卷曲,分子内氢键作用加强,导致大分子链进一步卷曲,形成内盐和发生自聚的可能性增大,表现为黏度下降,总离子度下降,产物多为 AM 和 AA 共聚物或共聚物和均聚物的混合物,如正负离子物质的量比为 1/2 时,正离子单体 DAC,DMC 基本未参与聚合反应,其阳离子度近似为零,而特性黏度反应的是 AM 和 AA 共聚物或共聚物和均聚物的混合物的分子量,故较大. 另一方面,4 种单体共聚时其中某种或几种单体可能还存在着解聚倾向,对体系竞聚率有一定影响,涉及

Table 2 The effects of the molar ratio of anionic monomer to cationic monomer on dispersion polymerization process *

The molar ratio (anionic monomer/cationic monomer)	Intrinsic viscosity [η] (dL/g)	Anionic content	Cationic content
1/2	0.640	16.4%	16.7%
1/1.5	0.752	18.1%	20.2%
1/1	0.724	18.5%	18.4%
1.5/1	0.642	12.3%	6.7%
2/1	0.855	20%	0

* Monomer: 18 wt%; AS: 22.8 wt%; Initiator: 0.05 wt%; PVP: 1.8 wt%; Temperature: 40℃; Polymerization time: 15 h

条件较复杂,还需进一步研究.

由此可得,适宜的正负离子单体物质的量比应保持在 2/1 ~ 1/1,这样才能保证较理想的共聚产生,并获得较高的产物离子度.

2.3 pH 对水基分散聚合的影响

实验中发现 pH 对能否得到稳定的水分散体系,是否发生交联有着较大作用.测得较稳定的分散体系的 pH 在 2 到 4 之间,而成胶或初始乳液表观较稳定但放置一段时间出现相分离的分散体的 pH 大都在 5 到 7 之间,其分子量(按特性黏度)比 pH 在 2 ~ 4 的共聚物相比相对较大.对比不同 pH 的透射电镜照片,图 1 为 pH 在 7 时的 TEM 照片,可观察到共聚物微球多为棒形,粒径分布宽,通过测算其平均粒径为 350 nm.图 2 为 pH 在 3 时的 TEM 照片,可以看到呈现一个个小球形状,这些小球的粒径大小比较均匀,微球呈单分散,粒径分布窄,且分散性比较好,平均粒径为 220 nm.

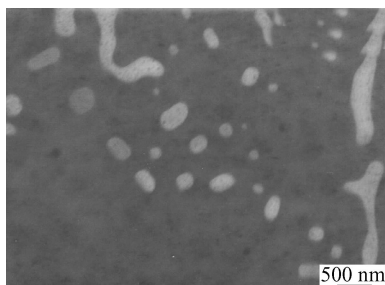


Fig. 1 The TEM image of the dispersion particles of copolymer at pH = 7

出现上述情况原因可能为,当 pH 较低时, H^+ 及 Cl^- 使介质离子强度增加,对聚合物侧基电荷的屏蔽作用增强,在最初的成核阶段,离子强度增加使得电性斥力作用减弱,有利于分散稳定剂链扩张,分散稳定剂可以覆盖的面积增加,分散稳定效率也相应较高,这降低了初级粒子间的聚并.成核阶段中,聚合物颗粒在粒径较小时就能沉淀出来,进一步较快地吸附分散剂分子而稳定,聚

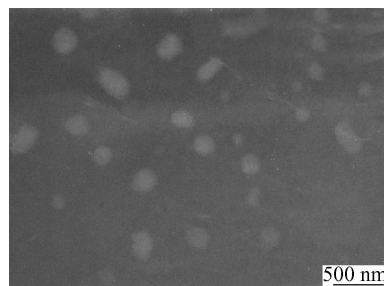


Fig. 2 The TEM image of the dispersion particles of copolymer at pH = 3

合物颗粒捕捉介质中单体和自由基的核增长阶段被缩短,分子量相对较低,微球粒径较小.而 pH 较大时,分散稳定剂链扩张程度降低,分散稳定效率随之降低,初级粒子间的聚集严重,分散体系较难稳定,较难形成粒径分布较窄的微球.因此,该体系较适宜的 pH 应在 4 以下.

2.4 其他因素对水基分散聚合的影响

实际实验操作中分散体系如长时间搅拌使之充分混合和加入(抗交联)链转移剂都可以较有效的防止凝胶,得到稳定体系.充分混合可以使分散剂更为有效地吸附共聚物颗粒,防止聚并.而加入甲醇钠、脲或预聚体等链转移助剂可以较有效地防止凝胶,加入链转移剂后,使得部分反应的链自由基发生链转移,聚合物链的长度降低,可防止聚合物因化学键键合成立体交联结构的发生,但会较大幅度的降低分子量^[10].另外,硫酸铵、引发剂和分散剂的浓度均为水分散聚合的重要影响因素.

2.5 共聚物红外谱图和核磁共振谱图分析

由图 3 可以看出,1670 cm^{-1} 为 AM 单元中 $C=O$ 的伸缩振动吸收峰,1648 和 756 cm^{-1} 分别为伯酰胺特有的 $N-H$ 面内弯曲和面外弯曲振动吸收峰.而 1716 cm^{-1} 为 AA 单元中 $C=O$ 的伸缩振动吸收峰,1400 cm^{-1} 为 $C-O$ 的伸缩振动吸收峰,2570 cm^{-1} 为亚甲基肩峰. DAC 和 DMC 结构类似,多数吸收峰重叠,如 1100 cm^{-1} 为两者 $C-$

O—C 的不对称伸缩振动吸收峰, 1735 cm^{-1} 为 C=O 的伸缩振动吸收峰, 2924 和 2856 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 对称和不对称伸缩振动吸收峰, 两者也有一定区别, 1454 cm^{-1} 为 DMC 中与 N^+ 相连的

$-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动吸收峰, 1474 cm^{-1} 为 DAC 中与 N^+ 相连的 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动吸收峰, 区别较小, 由此可以得到至少 3 种单体发生了共聚.

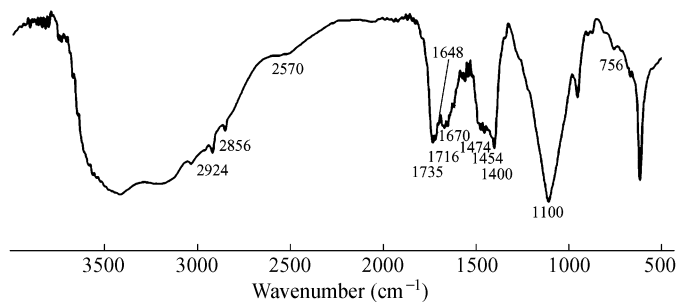


Fig. 3 FTIR spectrum of P(AM-co-AA-co-DAC-co-DMC)

Monomer: 18 wt%; DAC/DMC/AA/AM: 1/1/1/1.5; AS: 22.8 wt%; Initiator: 0.05 wt%; PVP: 1.8 wt%; Temperature: 40°C ; Polymerization time: 15 h

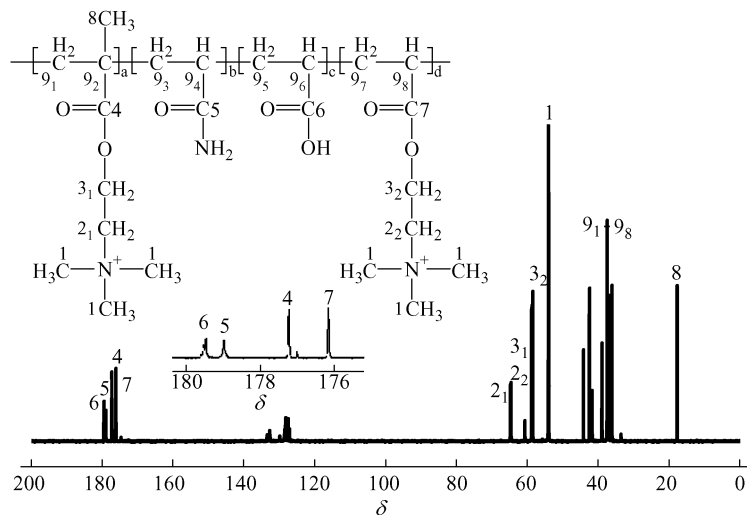


Fig. 4 ^{13}C -NMR spectrum of P(AM-co-AA-co-DAC-co-DMC)

Monomer: 18 wt%; DAC/DMC/AA/AM: 1/1/1/1.5; AS: 22.8%; Initiator: 0.05 wt%; PVP: 1.8 wt%; Temperature: 40°C ; Polymerization time: 15 h

图 4 为样品的 ^{13}C -NMR 谱图和各峰归属, 表征了聚合物的基本组成. 由峰 4, 7, 8 可以得出 DMC 和 DAC 都参与了共聚. $\delta = 130$ 左右处为未参加反应的残留单体上双键的化学位移; $\delta = 45 \sim 40$ 为共聚物分子链中次甲基和季碳的特征峰; $\delta = 40 \sim 32$ 为共聚物分子链中亚甲基的特征峰. $\delta = 130$ 与 $\delta = 45 \sim 32$ 峰积分面积比为 1:65, 由此可以说明残留单体含量为 1.5%. 通过 4, 7, 6, 5 这 4 个峰峰积分面积比比值我们得出产物中 DAC/DMC/AA/AM 的结构单元数之比为 1/1/1/1.4 左右, 而实际投料比为 1/1/1/1.5, 考虑到实际操作和单体残留的影响, 可以看出得到的样品为四元共聚的预期产物.

3 结论

通过水分散聚合, 以硫酸铵水溶液为分散介质制备了一系列两性共聚物聚(丙烯酸-co-丙烯酰胺-co-丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵-co-甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵), 得到了具有单分散性, 良好稳定性的平滑乳液. 红外光谱和核磁共振谱证明了该共聚物为预期产物. 通过对比筛选得出阴离子分散稳定剂不适宜应用于盐水介质中 P(AM-co-AA-co-DAC-co-DMC) 的分散聚合, 而非离子分散稳定剂 PVP、阳离子分散稳定剂 PDAC、PDMC 为较适宜的分散稳定剂, 对合成工艺具有

一定的现实意义. 适宜的正负离子单体物质的量比应保持在 2/1 ~ 1/1, 这样才能得到较大特性黏度和较高离子度的产品. 通过观测 TEM 照片可

知, 要得到稳定的分散体系, pH 应在 2 ~ 4 左右, 可以得到粒径为 220 nm 左右的共聚物微球, 在许多领域有着广阔的应用前景.

REFERENCES

- 1 Liu Minghua(刘明华). Preparation and Application of Organic Macromolecular Flocculating(有机高分子絮凝剂的制备及应用). Beijing(北京): Chemical Industrial Press(化学工业出版社), 2006. 1 ~ 93
- 2 Chen Qingfen(陈庆芬), Xu Jun(许军), Wang Chuanxing(王传兴), Ge Chengyue(戈成岳), Wu Yumin(武玉民). Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities(高校化学工程学报), 2007, 21(4): 705 ~ 709
- 3 Zhang Kai(张凯), Lei Yi(雷毅), Jia Lijun(贾利军), Jiang Luxia(江璐霞). Chemistry World(化学世界), 2002, 7: 378 ~ 381
- 4 Cho M S, Yoon K J, Song B K. J. Appl Polym Sci, 2002, 83: 1397 ~ 1405
- 5 Kubota I, Koshio H. JP patent, C08L, 2002-005166. 2002-05-28
- 6 Ohara T. JP patent, C08L, 2005-96920 A. 2005-07-21
- 7 Mori Y. JP patent, C08L, 2005-00635. 2006-07-20
- 8 Wang Xiaona(王晓娜), Yue Qinyan(岳钦艳), Gao Baoyu(高宝玉), Yu Hui(于慧), Zhang Shengxiao(张升晓). Journal of Chemical Industry and Engineering(化工学报), 2007, 58(7): 1868 ~ 1873
- 9 Dang Gaofei(党高飞), Fu Zhifeng(付志峰). Chinese Polymer Bulletin(高分子通报), 2008, 10: 41 ~ 46
- 10 Cao Tongyu(曹同玉), Dai Bing(戴兵). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 1998, 14(1): 31 ~ 34

PREPARATION OF AMPHOTERIC COPOLYMER P(AM-co-AA-co-DAC-co-DMC) BY DISPERSION POLYMERIZATION IN AMMONIUM SULFATE AQUEOUS SOLUTIONS

SHEN Zhong, LIAN Hongyan, ZHOU Yifeng, NIE Wangyan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Environment-friendly

Polymer Materials of Anhui Province, Anhui University, Hefei 230039)

Abstract The amphoteric copolymer P(AM-co-AA-co-DAC-co-DMC) was synthesized by dispersion polymerization in ammonium sulfate aqueous solutions, in which no ionic monomer acrylamide (AM), anionic monomer acrylic acid (AA), cationic monomer acryloyloxyethyltrimethyl ammonium chloride (DAC) and cationic monomer methacryloyloxyethyltrimethyl ammonium chloride (DMC) were used as raw materials. The characteristics of copolymers were studied by means of FTIR, ^{13}C -NMR, transmission electron microscopy (TEM) and other methods. The effects of different dispersants, the molar ratio of anionic monomer to cationic monomer and pH on the dispersion polymerization process and the stability of the dispersion system were investigated. The results showed that when the amphoteric copolymer P(AM-co-AA-co-DAC-co-DMC) was synthesized in the ammonium sulfate aqueous solution, to obtain a relatively stable dispersion system, it should choose to use non-ionic dispersion stabilizer or cationic dispersion stabilizer as polymeric stabilizer, such as polyvinylpyrrolidone (PVP), poly(methacryloyloxyethyltrimethyl ammonium chloride) (PDMC) and poly(acryloyloxyethyltrimethyl ammonium chloride) (PDAC) should be used, and its pH should be between 2 and 4. Amphoteric nano-copolymers with more than 25% total ion exponent can be obtained under the following optimized conditions: a mass fraction of polymeric stabilizer polyvinylpyrrolidone (PVP) is 1.5%, an initiation temperature is 40°C, pH = 3, the molar ratio of ionic monomer to cationic monomer is less than 1.

Keywords Aqueous dispersion polymerization, Amphoteric copolymer, Acrylamide, Dispersant