

聚合方法对一种正离子聚丙烯酰胺结构与性能的影响*

申迎华** 张爱琴 武根壮 张向英

(太原理工大学化学化工学院 太原 030024)

摘 要 对相同进料比下,以过硫酸胺/亚硫酸氢钠为氧化还原引发剂,分别用溶液法和反相微乳液法合成的聚丙烯酰胺(AM)与2-甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化胺(MADQUAT)的共聚物 P(AM-MADQUAT),根据单体竞聚率计算了两种共聚物的序列分布和组成分布.考察了两种聚合物结构对高岭土絮体尺寸、zeta 电位降以及絮体压缩屈服应力的影响,初步建立了不同聚合方法合成的阳离子聚丙烯酰胺结构与絮凝性能之间的相关性.

关键词 反相微乳液聚合, 溶液聚合, 微结构, 絮凝, 结构与性能

聚丙烯酰胺(AM)与2-甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化胺(MADQUAT)共聚物 P(AM-MADQUAT)是一种正离子水溶性共聚物,一般通过水溶液法制得,由于溶液聚合中单体竞聚率相差较大,导致共聚物序列分布不均一.所以为了得到分布均一的共聚物,应使所选用单体的竞聚率尽可能地接近.近年来 Candau 等提出了一种新的聚合方法——反相微乳液法,他们对溶液和反相微乳液聚合中 AM 和 NaAMPS 两单体的竞聚率和共聚物微观结构进行了对比研究,发现反相微乳液聚合中单体竞聚率更趋于接近,且制备的共聚物组成比溶液法更均一^[1,2].对于 AM 和 MADQUAT 的单体竞聚率,溶液聚合^[3]和反相微乳液聚合^[4]均有报道;关于这两种单体在相同进料比下,在溶液聚合和反相微乳液聚合时的竞聚率,我们已进行了详细报道^[5](溶液聚合, $r_1 = 0.30$, $r_2 = 1.31$;反相微乳液聚合, $r_1 = 0.63$, $r_2 = 1.13$,下标 1,2 分别代表 AM 和 MADQUAT).但从竞聚率入手,研究正离子聚丙烯酰胺微结构对絮凝性能影响的文献则鲜有报道.

本论文在以前工作的基础上,在高转化率下通过末端模型^[6]编程计算了共聚物组成分布,通过单体竞聚率计算了共聚物的序列分布,在 pH 为 7 时通过对高岭土悬浮液进行絮凝,研究了絮体尺寸、zeta 电位降及压缩屈服应力,从结构上对比了溶液法和反相微乳液法所得共聚物的絮凝效果.

1 实验部分

1.1 实验药品及仪器

AM,南昌昌九农科;MADQUAT,72 wt% 水溶液,江苏锡山新宇化工有限公司,直接使用;(NH₄)₂S₂O₈,分析纯,天津化学试剂三厂,经用水重结晶后使用;NaHSO₃,分析纯,上海化学试剂,经用水重结晶后使用;环己烷,分析纯;失水山梨醇单月桂酸酯(Span20),化学纯,天津市泰兴试剂厂;聚氧乙烯山梨醇单油酸酯(Tween80),化学纯,天津市天大化工实验厂;高纯氮(99.999%),高岭土,密度为 2.6 g/cm³,粒度为 200 目,山西翼城粘土厂;试验用水均为去离子水.

超级恒温器,温控精度 ± 0.05 K;乌氏粘度计,内径 0.55 mm;JDL-508 型台式离心机,上海安亭科学仪器厂;JS94G+ 型微电泳仪,上海中辰数字技术设备有限公司.

1.2 聚合实验

共聚物 S-C8020 和 M-C8020 分别通过溶液法和反相微乳液法实验室自制,详细实验步骤参见文献[5].

1.3 计算和表征

共聚物组成根据 Harwood^[6]的高转化率终端模型通过计算机编程计算得出;共聚物的序列分布根据一级 Markov 模型^[7]通过单体竞聚率计算得出.

正离子度通过胶体滴定法^[8]测定,聚合物的特性粘度用乌氏粘度计在 30℃、1 mol/L NaCl 溶液

* 2007-09-10 收稿,2007-10-17 修稿;山西省青年基金(基金号 20031018)和山西省科技攻关项目(项目号 2006031139)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: shenyinhua@tyut.edu.cn

中测得,相应的数据见表 1.

Table 1 Copolymers and correlated parameters

Copolymer	Polymerization system	Conversion (%)	Cationic degree (mol%)	Intrinsic viscosity (mL/g)	Optimum dosage (mg/g)
S-C8020 *	Solution	99	19	486	3.85
M-C8020 *	Inverse microemulsion	100	18	536	2.31

* Feed mole ratio of AM to MADQUAT in C8020 is 80:20.

1.4 絮凝实验

1.4.1 絮体尺寸的测定 在 100 mL 具塞量筒中配制不同体积分率的高岭土悬浮液,在 pH 等于 7 时,将 0.1 wt% 的絮凝剂溶液以最佳投加量(见表 1)加入到相应体积分率的高岭土悬浮液中,反转量筒 10 次使之充分混合,沉降开始后,每隔 5 s 记录一次沉降体积,参照 Nasser 等^[9]的方法计算得出絮体尺寸.

1.4.2 zeta 电位的测定 在最佳投加量下,将絮凝剂溶液加入到 pH 为 7 的高岭土悬浮液中,以 120 r/min 的速度搅拌 1 h,静置 20 min 使大粒子充分沉降,从上清液中取适量液体用 JS94G + 型微电泳仪测量 zeta 电位.

1.4.3 压缩屈服应力的测定 压缩屈服应力的测定所用离心管体积为 10 mL,内径为 15mm,在 800 ~ 1000 r/min 范围内,以不同的旋转速率分别离心 20 min,记录其沉淀床高度,用 Buscall 等^[10]的方法计算得出压缩屈服应力.

2 结果与讨论

2.1 组成分布

在高转化率下,按照终端模型通过计算机编程计算,所得进料摩尔比为 80:20 (AM 摩尔分率为 0.8)的共聚物组成分布如图 1 所示,可以看出 S-C8020 的组成分布呈现 U 形,而 M-C8020 的组成分布呈 L 形,M-C8020 的共聚物组成分布比 S-C8020 更接近进料比 80:20,由此可见,M-C8020 的组成分布比 S-C8020 更均一,同时与进料比保持一致.

2.2 序列分布

根据一级 Markov 模型,共聚物中 AM 和 MADQUAT 数均序列长度 $\bar{l}_1$ 和 $\bar{l}_2$ (每个单体链段中单体单元数),按等式(1)、(2)^[11] 计算得出.

$$\bar{l}_1 = 1 + r_1 \cdot x \tag{1}$$

$$\bar{l}_2 = 1 + r_2/x \tag{2}$$

式中 x 为 AM 与 MADQUAT 摩尔进料比.

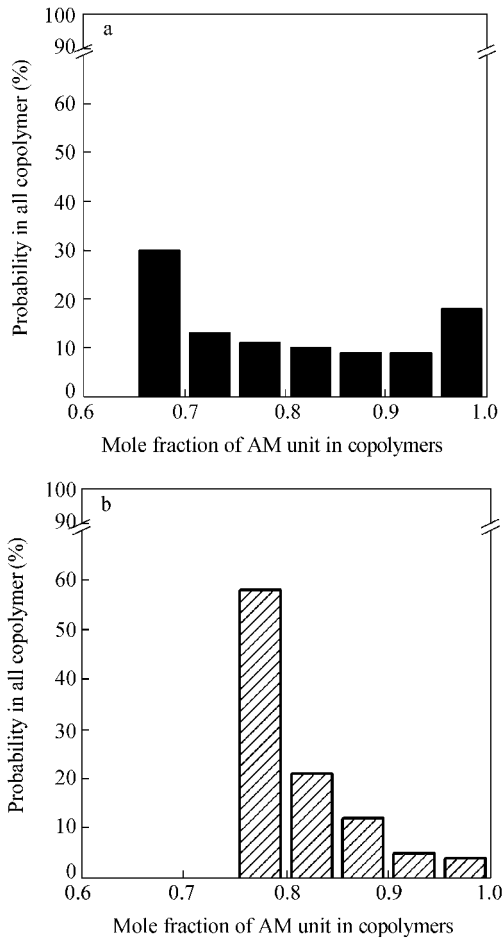


Fig. 1 Composition distribution of copolymers at feed composition 80:20(AM:MADQUAT) at 100% conversion
a) S-C8020 ;b) M-C8020

共聚物轮数 $R^{[12]}$ 是表征共聚物链段分布的重要参数,按等式(3)计算得出.

$$R = \frac{200}{\bar{l}_1 + \bar{l}_2} \tag{3}$$

计算结果如表 2 所示.

Table 2 Number average sequence length and run number

Copolymer	$\bar{l}_1$	$\bar{l}_2$	R (100 monomer unit)
S-C8020	2.20	1.33	56.70
M-C8020	3.52	1.28	41.64

根据表 2 的结果,其中 $\bar{l}_1 \approx 2.20$ 表示每个 AM 链段中平均含有 2.20 个 AM 单体单元,如果聚合物链以 20 个单体单元来计,聚合物链中 AM 链段与 MADQUAT 链段的排列情况可用图 2 表示^[13].

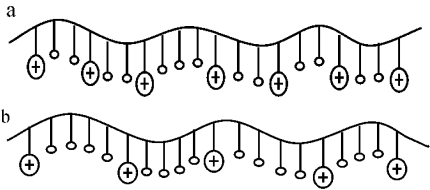


Fig. 2 Polymer chain model of copolymer at low conversion (○ AM monomer unit; ⊕ MADQUAT monomer unit)
a) The polymer chain model in S-C8020; b) The polymer chain model in M-C8020

图 2 所示的模型图反映了低转化率下聚合物链的电荷分布,可以看出,M-C8020 与 S-C8020 相比,电荷分布更均一,随着转化率提高,溶液聚合中两种单体的竞聚率相差较大,正离子单体活性相对较高,在聚合初期被迅速消耗,导致在聚合前期聚合物链中正离子基团分布较密集,聚合后期聚合物链中正离子基团很少;然而在反相微乳液聚合中,由于两种单体的竞聚率趋于接近,正离子单体的含量大致保持在初始进料分率,因此聚合物链上正离子基团在整个聚合过程中分布均匀,这一结论与我们前期的研究结果相一致^[14],与 Candau 等的碰撞理论^[15] 相符合,他们认为反相微乳液聚合主要是通过成核和未成核粒子之间的碰撞来完成的,整个聚合过程中聚合场所的单体比大致保持在进料初始值,因而形成了均一的电荷分布.

2.3 絮体尺寸

根据 Stokes 沉降定律,参照文献[8],由式(4)用 $Q_0^{1/4.65}$ 对相应的 ϕ_K 作图,拟合得到趋势线(如图 3).

$$Q_0^{1/4.65} = V_{SA}^{1/4.65} (1 - C_{AK} \phi_K) \tag{4}$$

式中, Q_0 为初始沉降速率 (cm/h); V_{SA} 为单个絮体的 Stokes 沉降速率 (cm/h) C_{AK} 为絮体的体积分率与高岭土体积分率之比; ϕ_K 为高岭土体积分率.

由图 3 趋势线的斜率和截距可得到参数 C_{AK} 和 V_{SA} 之值,再根据式(5)计算出絮体尺寸 d_A . 有关数据列于表 3 中.

$$V_{SA} = \frac{g(\rho_k - \rho_w) d_A^2}{18 \mu_w C_{AK}} \tag{5}$$

式中 d_A 是平均絮体直径 (μm); ρ_A 是絮体密度 (g/cm³); ρ_w 是水的密度 (g/cm³); μ_w 是水的动力学粘度 (25℃时为 0.893×10^{-3} Pa·s).

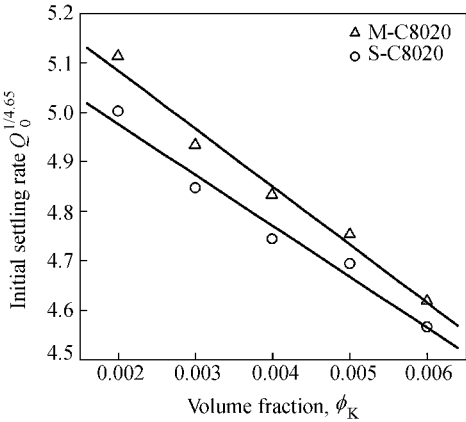


Fig. 3 Initial settling rates as a function of kaolinite volume fraction

由图 3 可以看出,由 M-C8020 絮凝产生的高岭土絮体尺寸比 S-C8020 大,这一结果一方面与共聚物的组成分布有关,另一方面也与序列分布(正离子电荷分布)有关.

Table 3 Floc structure parameters obtained from settling rate data at pH 7

Copolymer	Slope	Intercept	C_{AK}	V_{SA} (cm/h)	d_A (μm)
M-C8020	- 117.28	5.3195	22.031	2380	388
S-C8020	- 103.09	5.1834	19.888	2103	346

从图 1 可知,共聚物 S-C8020 中 MADQUAT 单元摩尔分率高的共聚物几率远高于 M-C8020 (S-C8020 中,AM 单元摩尔分率为 0.675 和 0.725 的共聚物之和占到所有共聚物的 43%,相应的 MADQUAT 单元摩尔分率为 0.325 和 0.275 的共聚物之和占到所有共聚物的 57%;而在 M-C8020 中,AM 单元摩尔分率为 0.775 和 0.825 的共聚物之和占到所有共聚物的 79%,相应的 MADQUAT 单元摩尔分率为 0.225 和 0.175 的共聚物之和占到所有共聚物的 21%). MADQUAT 单元摩尔分率高的共聚物,聚合物链相对较短.这是由于在共聚过程中,MADQUAT 单元摩尔分率高的聚合物增长链空间位阻较高,不利于链的增长,使得最终的聚合物链相对较短,导致 S-C8020 的絮凝架桥能力比 M-C8020 弱,故较强的絮凝架桥能力使 M-C8020 产生了比 S-C8020 较大的絮体尺寸.

另外,S-C8020 大分子链上电荷分布不均匀,电荷密度大的部分,在吸附了带负电的高岭土微粒后,由于其庞大的正离子基团侧基位阻效应,影响其它带电粒子的靠近;电荷密度小的部分则会发生链收缩现象,裸露出来的活性电荷点较少,不能吸附较多的带电粒子,导致其絮凝能力弱,所产生的絮体尺寸较小.

2.4 zeta 电位

为考察两种絮凝剂压缩双电层的能力,本实验在各自的最佳投加量下测定了絮凝前高岭土悬浮液和絮凝后高岭土上清液的 zeta 电位,其值 ζ 及相应的 zeta 电位降 $\Delta\zeta$ 列于表 4 中.

结果表明,M-C8020 絮凝高岭土悬浮液前后的 zeta 电位降较大,这与共聚物的电荷分布有关.如上所述,M-C8020 中共聚物的电荷分布要比 S-C8020 均一,对于电荷分布均匀的 M-C8020,聚合物与带负电的高岭土微粒表面有效接触点较多,压缩双电层的能力相对较强^[16],即降低 zeta 电位的能力较强,导致 M-C8020 絮凝高岭土后产生了较大的 Zeta 电位降.

Table 4 Magnitude of zeta potential and reduction of zeta potential

Copolymer	ζ_0^a (mV)	ζ_1^b (mV)	$\Delta\zeta^c$ (mV)
M-C8020	-27.2360	-2.0254	25.2106
S-C8020	-27.2360	-7.2859	19.9501

^a Before flocculation ; ^b After flocculation ; ^c $\Delta\zeta = \zeta_1 - \zeta_0$

2.5 压缩屈服应力

絮体的压缩行为可以用压缩屈服应力来表征,固液分离的脱水过滤要求絮体具有较高的压缩屈服应力.为对比两种共聚物絮凝产生的絮体强度,本实验中考察了两种共聚物在最佳投加量下沉淀床的压缩屈服应力 $p_y(\phi)$ 与固相体积分数 ϕ 的关系,根据文献[9], ϕ 与 $p_y(\phi)$ 可分别通过式 (6)和(7)求得,结果如图 4 所示.

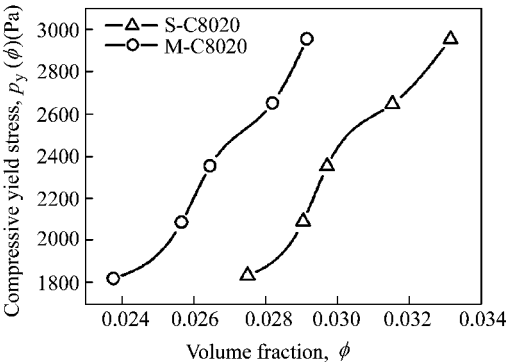
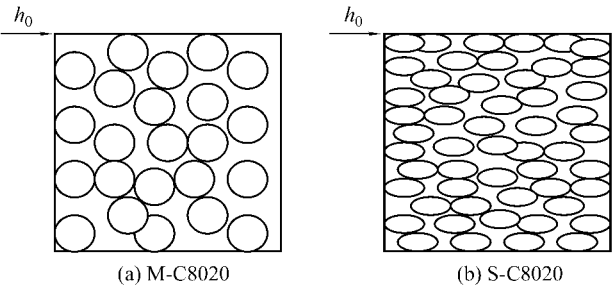


Fig. 4 Compressive yield stress $p_y(\phi)$ as functions of volume fraction ϕ

$$\phi = \frac{\phi_0 h_0 \left[1 - \left(\frac{h_\infty + s}{2R} \right) \right]}{\left[(h_\infty + s) \left(1 - \frac{h_\infty}{R} \right) + \frac{h_\infty^2}{2R} \right]} \tag{6}$$

$$p_y(\phi) = \Delta\rho a \phi_0 h_0 \left(1 - \frac{h_\infty}{2R} \right) \tag{7}$$

(A) Starting with similar initial volume fraction of kaolinite and suspension height



(B) Sediment bed behavior after centrifugations in a similar compression load

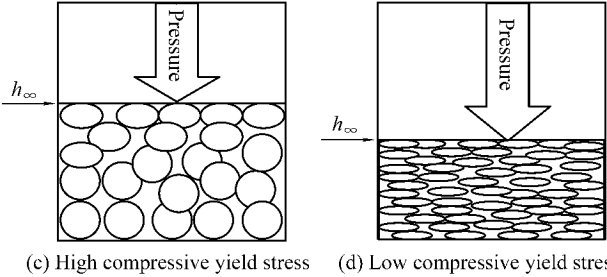


Fig. 5 Schematic diagram showing ways which different flocs structure produces different equilibrium sediment height

式中 ϕ_0 是固体初始体积分率; h_0 是分散体系的初始高度 (m); h_∞ 是离心后的平衡高度 (m); $s = \frac{dh_\infty}{d\ln a}$, $a (a = \omega^2 R)$ 为离心加速度, R 是旋转半径; $\Delta\rho$ 是固液密度差.

由图 4 可以看出, M-C8020 絮凝产生的絮体压缩屈服应力比 S-C8020 高, 其原因可通过图 5 示意解释, 二者离心前有着相近的体积分率和沉淀床高度, 但有着不同的絮体结构, M-C8020 有较强的压缩双电层能力, 更易使高岭土悬浮液脱稳而有利于絮凝, 同时又有较强的絮凝架桥能力, 使 M-C8020 产生了比 S-C8020 较大絮体尺寸和较大的絮体空隙. 如图 5(A) 所示, M-C8020 产生了强度小而空隙率高的絮体, 而 S-C8020 产生了强度小而空隙率低的絮体, 在相同的压力负载下, 正如图 5(B) 所示, M-C8020 产生的大强度絮体有较强

的抗形变能力, 因而产生了相应于较高压缩屈服应力的非密实沉淀床, S-C8020 产生的弱强度絮体抗形变能力差, 因此产生了相应于较低压缩屈服应力的密实沉淀床.

综上所述, 和溶液法制备的共聚物相比, 反相微乳液法制备的共聚物显示了更均一的组成分布和序列分布. 絮体尺寸对聚合物微结构有很强的依赖性, 反相微乳液法制备的共聚物由于具有更均一的组成分布, 所以其絮凝产生的絮体尺寸较大. 共聚物的微结构对 zeta 电位有很强的影响, 反相微乳液法制备的共聚物由于具有更均一的序列分布, 所以其絮凝前后的 zeta 电位降要明显偏大; 压缩屈服应力对絮体结构有很强的依赖性, 与溶液法产生的低强度絮体相比, 反相微乳液法产生的高强度絮体表现出较高的压缩屈服应力.

REFERENCES

1 Candau F, Zekhnini Z, Heately F, Franta E. Colloid Polym Sci, 1986, 264 376 ~ 682
2 Corpart J M, Selb J, Candau F. Polymer, 1993, 34(18) 3873 ~ 3886
3 Tanaka H. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1986, 24 29 ~ 36
4 Ha Runhua(哈润华), Hou Sijian(侯斯健). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1993, (5) 570 ~ 574
5 Shen Yinghua(申迎华), Wu Genzhuang(武根壮). Poly Mater Sic Eng(高分子材料科学与工程), 2008, (2) 23 ~ 26
6 Harwood H J. J Polym Sci C, 1968, 25 37 ~ 42
7 Koenig J L. Chemical Microstructre of Polymer Chains. New York :Wiley, 1980. 39 ~ 41
8 Terayama H. J Polym Sci, 1952, 8 243 ~ 253
9 Nasser M S, James A E. Sep Purif Technol, 2006, 52 241 ~ 252
10 Buscall R, White L R. Adv Colloidal Interface Sci, 1994, 51 175 ~ 246
11 Pynn C W. J Polym Sci, 1970, A2(8) 1111 ~ 1121
12 Harwood H J, Ritchey W M. Polym Lett, 1964, (2) 601 ~ 612
13 Ying Shengkang(应圣康), Yu Fengnian(余丰年). Copolymerization Principle(共聚原理), 1st ed (第一版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1984. 199 ~ 203
14 Shen Yinghua(申迎华), Xie Long(谢龙), Wang Zhizhong(王志忠). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (6) 846 ~ 850
15 Candau F, Leong Y, Fitch R. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1985, 23 193 ~ 214
16 Gao Baojiao(高保娇), Cao Xia(曹霞), Jiu Hongfang(酒红芳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (4) 487 ~ 492

EFFECT OF POLYMERIZATION METHOD ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF A CATIONIC POLYACRYLAMIDE

SHEN Yinghua, ZHANG Aiqin, WU Genzhuang, ZHANG Xiangying

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract A cationic polyacrylamide was synthesized by polymerization of acrylamide and 2-(methacryloyloxy)-ethyltrimethylammonium chloride (AM/MADQUAT) in solution or by inverse microemulsion polymerization using $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{NaHSO}_3$ as redox initiator. The sequence distribution and composition distribution were calculated from monomer reactivity ratios of different polymerization methods. The results show that charge distribution is more uniform for the copolymer prepared in inverse microemulsion, and copolymer composition distribution is close to unity and maintains approximately at feed ratio. Furthermore, influence of the structure of cationic polyacrylamides on kaolinite flocs size, reduction of zeta potential and flocs compressive yield stress has been investigated at pH 7. The results show that the kaolinite flocs size is strongly dependent upon copolymer microstructure; with greater flocs size being observed for copolymer prepared in inverse microemulsion than for that in solution. Copolymer microstructure has a marked effect on the zeta potential, whose decrease in magnitude was much greater in the presence of copolymer prepared in inverse microemulsion than that in solution. Greater compressive yield stress was achieved for the strong flocs produced by copolymer prepared in inverse microemulsion. The difference in flocs compressive yield stress may be attributed to the flocs structure. Therefore, in this paper, a strong correlation between the cationic polyacrylamide structure and flocculation property for kaolinite suspension was established.

Keywords Inverse microemulsion polymerization, Solution polymerization, Microstructure, Flocculation, Structure-property