

研究简报

# 反相乳液聚合制备 DMDAAC/AM 阳离子型共聚物

孟 昆 赵京波 张兴英\*

(北京化工大学北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室,北京 100029)

**摘 要:** 采用反相乳液聚合方法,在氧化-还原引发体系下,制备二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)/丙烯酰胺(AM)阳离子型共聚物。研究了乳化剂种类、配比和分散介质对体系稳定性的影响,以及乳化剂配比、单体摩尔比、单体浓度和 EDTA 量对产物特性黏度的影响。结果表明,当采用 Span80 与阳离子型乳化剂复合,石油醚为分散介质,亲水亲油值 HLB 值在 5.96 以下时,反相乳液体系稳定。聚合物的特性黏度随单体浓度的增加而增加,但当单体达到一定浓度后,产物的特性黏度开始下降。同时体系中 EDTA 用量增加或单体摩尔比中 DMDAAC 量增加,产物的特性黏度下降。

**关键词:** 二甲基二烯丙基氯化铵; 丙烯酰胺; 阳离子型共聚物; 反相乳液聚合

**中图分类号:** TQ316

近年来,丙烯酰胺与其它功能性单体共聚合的研究越来越受到人们的重视,其中研究较多的是与阴离子型单体的共聚合<sup>[1]</sup>,而对阳离子型单体的共聚合研究较少<sup>[2]</sup>。

本实验采用反相乳液法制备二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)/丙烯酰胺(AM)阳离子型共聚物。通常人们用溶液法制备该种水溶性高分子,其不足之处在于聚合单体浓度低,为了得到固体产品,需要经过长时间的干燥、粉碎,工艺过程较为复杂<sup>[3]</sup>。此外,也有人采用反相悬浮法<sup>[4]</sup>,该法存在受搅拌速率影响大、易聚结、共沸时体系不稳定、易产生凝胶、出水时间长等问题。本文所采用的反相乳液法<sup>[5]</sup>克服了上述缺点,从聚合到共沸出水体系均很稳定,能直接得到粉末状的聚合物,其特性黏度较高且溶解性较好。同时,以往的诸多文献报道合成 DMDAAC/AM 共聚物需将单体 DMDAAC 的溶液进行精制提纯,本文则直接采用工业级 DMDAAC60%的溶液进行聚合,进一步简化了工艺过程。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

本实验所用主要原料为丙烯酰胺(AM),

Span60, Span80, 亚硫酸氢钠,过氧化物,石油醚,正辛烷,环己烷,EDTA 等为分析纯;二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)为工业级 60%的溶液;阳离子型乳化剂为化学纯。

### 1.2 实验步骤

在 250 mL 反应瓶中,加入丙烯酰胺和 DMDAAC 的水溶液、阳离子型乳化剂和 EDTA,搅拌均匀,同时通氮除氧 20 min,加入还原剂、Span80、溶剂和氧化剂。将体系升温至反应温度,使单体聚合 4 h,再升温,共沸脱水,最后将固体物质过滤烘干,得到粉末状产物。

### 1.3 特性黏度的测定

取 0.02 g 样品溶于 50 mL 去离子水中,配置成聚合物溶液。将聚合物水溶液和 2 mol/L 氯化钠溶液各 25 mL 放入 50 mL 容量瓶中,混合均匀,静置 10 min。取适量的上述混合溶液加入乌氏黏度计,在(30 ± 0.1) 的恒温槽中,恒温 15 min 后,测定溶液的流出时间,计算出聚合物特性黏度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 乳化剂种类对体系稳定性的影响

在聚合反应温度为 45、氧化剂(占水相)浓度为 6.18 mmol/L、氧化剂/还原剂摩尔比为 1:1,单体摩尔比为 8:2 的实验条件下,保持乳化剂占油相质量分数为 3.8%,乳化剂的种类对体系稳定性的影响,如表 1 所示。

收稿日期: 2004-03-01

基金项目: 国家十五科技攻关项目(2002BA3131303)

第一作者: 女,1979 年生,硕士生

\*通讯联系人

E-mail: zhangxy@mail.buct.edu.cn

表 1 乳化剂种类对体系稳定性的影响

Table 1 Effect of the type of emulsifiers on the stability of system

乳化剂种类	体系稳定性	特性黏度[η]/ (dL/g)
Span60	聚合阶段不稳定	-
Span80	聚合阶段稳定	3.12
	脱水阶段产物黏釜	
Span80/ 阳离子型 乳化剂	稳定	4.70

由表 1 可知,当单独应用 Span60 为乳化剂时反相乳液体系在聚合阶段就不稳定。而单独应用 Span80 为乳化剂时反相乳液体系在聚合阶段稳定,脱水阶段体系变得不稳定,出现了产物黏釜现象。采用 Span80 与阳离子型乳化剂复合时,无论在聚合阶段还是脱水阶段,体系均很稳定。有人曾作过研究,在反相乳液聚合中,当被乳化物质的亲水亲油值 HLB 值与乳化剂的 HLB 值之间的差值大时,乳化剂对被乳化物质的亲和力小,其乳化效果差。另一方面,当乳化剂的 HLB 值很小时,则对水的亲和力小,其乳化效果亦差。若将两种或多种具有不同 HLB 值的乳化剂混合使用,构成复合乳化剂,使性质不同的乳化剂由亲油到亲水之间逐渐过渡,就会大大增进乳化效果<sup>[6]</sup>。本文使用的 Span80,其 HLB 值相对较小,亲油性好。而阳离子型乳化剂的 HLB 值较大,亲水性好。两者的复合使用达到了由亲油到亲水之间过渡,提高了乳化效果,使体系更加稳定。同时,阳离子型乳化剂吸附在液滴表面,降低了两相界面张力。在搅拌下,水相被分散成细小的液滴;而阳离子型乳化剂的疏水端和可溶于石油醚中的 Span80 共同作用,形成液滴保护层,在热引发聚合反应后,防止液滴的黏结。目前,这种复合乳化剂的应用未见文献报道。

## 2.2 乳化剂配比对体系稳定性和特性黏度的影响

在聚合反应温度为 45℃、氧化剂(占水相)浓度为 6.18 mmol/L、氧化剂/还原剂摩尔比为 1:1,单体摩尔比为 8:2 的实验条件下,保持乳化剂占油相质量分数为 3.8%,改变 Span80 与离子型乳化剂的配比,得到乳化剂配比对体系稳定性和特性黏度的影响规律,见表 2。

研究发现,虽然阳离子型乳化剂的加入,使乳液体系更加稳定,但其加入量达到一定值时,体系在出

表 2 乳化剂比对体系稳定性和特性黏度的影响

Table 2 Effect of the weight ratio of emulsifiers on the stability of system and [η] of the copolymer

$m(\text{Span80})/$ $m(\text{离子型乳化剂})$	HLB 值	体系稳定性	特性黏度[η]/ (dL/g)
5/1	5.13	稳定	5.70
2/1	5.96	稳定	4.87
1/1	6.80	脱水阶段少量粘釜	4.77
1/2	7.63	脱水阶段粘釜	2.69

水阶段出现粘釜现象,聚合物特性黏度也随之降低。这主要是因为反相乳液聚合中,乳化剂对分散粒子的稳定作用不同于常规乳液,主要还是依靠界面的空间位阻及降低油水界面的张力来稳定<sup>[7]</sup>。因此乳化体系亲油性要好,其 HLB 值范围一般为 3~6 之间。本实验的最佳 HLB 值应在 5.96 以下,反应体系稳定,聚合物特性黏度高。

## 2.3 分散介质种类对体系稳定性的影响

在反应温度为 45℃,乳化剂为 Span80/离子型复合乳化剂,引发剂量、乳化剂量以及油水体积比均保持不变的情况下,分散介质种类对体系的稳定性影响,如表 3 所示。

表 3 分散介质种类对体系稳定性影响

Table 3 Effect of the type of oil phase on the stability of system

分散介质	体系稳定性	产物外观
环己烷	不稳定	胶状物质
正辛烷	聚合阶段稳定	大块乳胶
	脱水阶段产物粘釜	
石油醚	稳定	白色颗粒

研究可知,环己烷为分散介质时,加入引发剂后,就马上在釜壁上形成白色聚合物,也就是说在反应初期体系就已经大部分聚合了,不能形成稳定的反相乳液体系。正辛烷为分散介质时,聚合阶段体系很稳定,但在脱水阶段产物黏釜。石油醚为分散介质时,体系不但在聚合阶段很稳定,而且在脱水阶段,石油醚和水能在温度为 70~80℃ 之间形成共沸物,体系稳定,达到共沸脱水的目的。

根据以上实验探索确定了乳化剂为 Span80/阳离子型复合乳化剂,分散介质为石油醚,此时体系稳定。

## 2.4 单体摩尔比对特性黏度的影响

在聚合反应温度、氧化剂(占水相)浓度、氧化剂/还原剂摩尔比、乳化剂量及配比、油水体积比以及单体浓度均不变的实验条件下,改变单体 DMDAAC 与 AM 的配比,所得到的共聚产物特性黏度情况,见图 1。

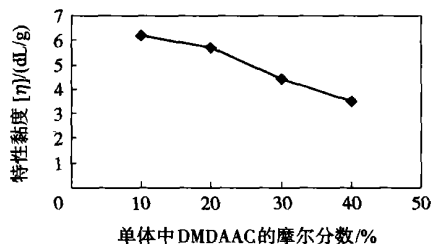


图 1 单体摩尔比对特性黏度的影响

Fig. 1 Effect of the molar ratio of two monomers on  $[\eta]$  of the copolymer

由图 1 可知,随单体摩尔比中 DMDAAC 量的增加,共聚产物的特性黏度下降。由于反相乳液聚合的引发及粒子成核都是在单体液滴内进行的,未成核的单体不断扩散到成核的液滴中成长为乳胶粒<sup>[8]</sup>。而单体 DMDAAC 带有电荷,使得增长链与单体间相互排斥,其竞聚率低,不利于分子链的增长,因此随着单体摩尔比中 DMDAAC 量的增加,聚合物相对分子质量降低。

## 2.5 单体浓度对特性黏度的影响

在聚合反应温度、氧化剂(占水相)浓度、氧化剂/还原剂摩尔比、乳化剂量及配比、单体摩尔比的实验条件下,单体浓度(占水相)对特性黏度的影响,见图 2。

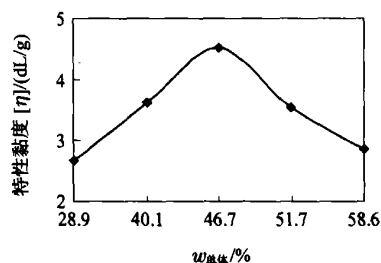


图 2 单体浓度对特性黏度的影响

Fig. 2 Effect of monomer concentration on  $[\eta]$  of the copolymer

从图 2 可见,当单体浓度增加到 46.7% 时,产物的特性黏度最大,单体浓度达到 51.7% 时,特性

黏度却降低了。对 AM 自由基聚合而言,聚合产物的相对分子质量随单体浓度的增加而增加。但当单体达到一定浓度后,共聚物产物相对分子质量呈下降趋势,其原因可能是因为单体浓度增加以后,聚合阶段反应不完全,在脱水阶段继续聚合,而脱水时体系的温度高,造成产物的特性黏度下降。

## 2.6 EDTA 用量对产物溶解性和特性黏度的影响

其他条件不变,EDTA 加入量发生变化,产物特性黏度也会发生变化,见表 4。

表 4 EDTA 用量对产物溶解性和特性黏度

Table 4 Effect of the amount of EDTA on the solubility and  $[\eta]$  of the copolymer

$m_{\text{EDTA}}/g$	产物溶解性	特性黏度 $[\eta]$ (dL/g)
0.2	差	-
0.3	差	-
0.4	良好	4.78
0.5	良好	3.44
0.6	良好	2.67

由表 4 可知随着 EDTA 用量的增加,共聚产物的溶解性提高。其原因主要是本实验所用的单体未经提纯,单体里含有的杂质会与单体发生各种反应,而影响产物的溶解性。EDTA 的加入,能够络合单体中的多价金属离子杂质,减少副反应的发生。但 EDTA 量增加同时也可能会使增长链发生转移反应,引起产物特性黏度的下降。

## 3 结论

(1) 乳化剂为 Span80/ 离子型复合乳化剂,分散介质为石油醚,DMDAAC/AM 共聚乳液体系稳定。

(2) 阳离子型乳化剂的加入,使乳液体系更加稳定,但其加入量超过一定值时,体系在出水阶段出现粘釜现象,聚合物特性黏度也随之降低。体系的最佳 HLB 值在 5.96 以下。

(3) 随着单体摩尔比中 DMDAAC 量的增加,共聚产物的特性黏度下降。

(4) 共聚产物的特性黏度随单体浓度的增加而增加。当单体浓度达到一定值,特性黏度呈下降趋势。

(5) 随着 EDTA 用量的增加,共聚产物的溶解性提高,特性黏度降低。

## 参 考 文 献

- [1] 刘庆普. 聚丙烯酰胺及其衍生物的应用[J]. 石油化工, 1991, 20(5): 345
- [2] 哈润华, 侯斯健. 二烯丙基二甲基氯化铵-丙烯酰胺反相乳液聚合的动力学特征研究[J]. 高分子学报, 1995(3): 349 - 354
- [3] Reimschuessel. Cationic nitrogen acrylamide polymers [P]. USA, 4777218. 1988-09-11
- [4] 唐善法. DMDAAC/AM 絮凝剂的合成与性能评价[J]. 精细石油化工进展, 2003, 4: 26 - 28
- [5] 赵 勇, 李维云, 哈润华, 等. (AM/AA/DADMAC) 共聚物堵水剂的反相乳液法制备研究[J]. 精细化工, 1997, 6: 35 - 37
- [6] 曹同玉, 刘庆普, 胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997, 165
- [7] 耿耀宗, 曹同玉. 合成聚合物乳液制造与应用技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999, 64
- [8] 胡金生. 乳液聚合[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987, 362

## Preparation of cationic copolymer of DMDAAC/AM by inverse emulsion polymerization

Meng Kun Zhao Jing-bo Zhang Xing-ying

(The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Cationic copolymer of DMDAAC/AM was synthesized by inverse emulsion polymerization. This polymerization was initiated by a redox system. The influence of the type of emulsifiers, weight ratio of emulsifiers and the oil phase on the stability of the system was studied. The influence of various factors on the intrinsic viscosity was discussed. The factors included the weight ratio of emulsifiers, molar ratio of two monomers, concentration of monomers and the amount of EDTA. It is concluded that the system is stable when the compounding emulsifier is Span80/cationic emulsifier, the oil phase is petroleum ether and the value of HLB is below 5.96. The intrinsic viscosity was enhanced when the monomer concentration increased. But when the monomer concentration raised to the certain value, the intrinsic viscosity began to reduce. The intrinsic viscosity of copolymer decreased when the amount of DMDAAC in the molar ratio of two monomers or the amount of EDTA in the system raised.

**Key words:** DMDAAC; AM; cationic copolymer; inverse emulsion polymerization

(责任编辑 朱晓群)

## 翻袋过滤式离心机技术简介

翻袋过滤式离心机是北京化工大学专利产品, 专利申请号 02257165, 授权日: 2003 年 10 月 01 日。翻袋过滤离心机除具有常规过滤式离心机的优点, 还具有自动出渣、不留残余滤饼、不损坏固体颗粒、操作简单、对物料适应性强、全密闭结构等优点, 是一种理想的固液分离设备。适用于分离含固相颗粒 0.005 mm 的悬浮液。翻袋式离心机可处理需要余湿量很低的滤渣和纤维状物料。是一种间歇自动出渣过滤式离心机。在化工、医药、食品等工业部门具有广泛的使用前景。结构特点: 翻袋过滤离心机的回转构件分为同步旋转的内、外轴两部分, 内轴可在一个的机械装置的作用下沿轴向在外轴内运动。滤布为袋状, 一端固定在转鼓大端, 另一端固定在内轴系的推盘。该离心机利用转鼓的高速回转产生离心力, 将注入转鼓里的滤液通过衬在转鼓里的滤布分离, 滤渣留在转鼓里, 逐渐形成滤饼, 滤饼在加料过程中不断增厚, 滤液经出水口流至收集器, 加料至滤饼达一定厚度后, 停止加料, 然后洗涤, 洗涤后提高转速, 全速甩干。卸料时, 内轴系沿轴向运动并带动滤袋翻转, 同时完成滤饼卸出和滤布再生操作。内轴收回, 则进入下一个工作循环。