

# 低黏度高稳定性非离子聚丙烯酰胺水分散体的合成

张彦昌<sup>1,2</sup>, 曹金丽<sup>2</sup>, 张 怡<sup>2</sup>, 王冬梅<sup>2</sup>, 赵献增<sup>2</sup>, 李天企<sup>2</sup>, 赵清香<sup>1</sup>

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001; 2. 河南省科学院 高新技术研究中心, 郑州 450002)

**摘 要:**采用水分散聚合法,以丙烯酰胺为单体,过硫酸铵为引发剂,衣康酸/次亚磷酸钠为链转移剂,聚丙烯酸钠为稳定剂,在硫酸铵/氯化钠水溶液中,制备了低黏度高稳定性的非离子聚丙烯酰胺水分散体系,考察了氯化钠、衣康酸、次亚磷酸钠对水分散体黏度、相对分子质量、颗粒形貌的影响.实验发现在30℃,300 r/min,当引发剂、稳定剂、硫酸铵、氯化钠、次亚磷酸钠、衣康酸与单体质量比为: $1.17 \times 10^{-4} : (3.25 \times 10^{-2} \sim 3.41 \times 10^{-2}) : 1.12 : (7.50 \times 10^{-2} \sim 7.75 \times 10^{-2}) : (1.25 \times 10^{-4} \sim 1.42 \times 10^{-4}) : (9.2 \times 10^{-3} \sim 1.17 \times 10^{-2}) : 1$ 条件下,可以制备低黏度、高稳定性的非离子型聚丙烯酰胺水分散体.

**关键词:**聚丙烯酰胺;水分散聚合;非离子型;低黏度;高稳定性

**中图分类号:**O631

**文献标志码:**A

聚丙烯酰胺是一种重要的水溶性线型高分子聚合物,具有良好的絮凝性能,被广泛地应用在采油、水处理、造纸等领域<sup>[1-3]</sup>,有百业助剂之称.自1952年在美国氢氨公司商业化以来,聚丙烯酰胺经历了如下几种产品形态:水溶液型、干粉型、“油包水”乳液或微乳液型、水分散型.水溶液型产品制备方法简单,但产品有效含量低、运输成本高;干粉型产品尽管大大降低了运输成本,但是溶解困难,使用时需要大型的溶解装置,不方便使用;“油包水”乳液或微乳液型产品含有大量的有机溶剂,使用过程污染环境;水分散型产品不使用有机溶剂<sup>[4]</sup>,溶解速度快,使用方便.

分散聚合体系主要由单体、分散介质、稳定剂和引发剂4个组分,在聚合反应开始之前,体系为均相,随着反应的进行,由于生成的聚合物不溶于反应介质,当高分子链达到临界链长后从介质中沉析出来,凭借稳定剂的作用,聚结成的小颗粒悬浮在反应介质中,呈现为乳液状的稳定体系.近年来,对聚丙烯酰胺水分散聚合的研究主要集中在阳离子型<sup>[5-9]</sup>、阴离子型<sup>[10-11]</sup>和两性型<sup>[12-14]</sup>产品,对于非离子型产品,研究报道较少<sup>[15]</sup>,尚处于探索阶段.这主要是因为带有电荷的水溶性单体由于静电排斥作用,更容易制备水分散型产品.不同离子形态的产品有不同的用途,在与聚合氯化铁复合作为絮凝剂时,非离子型产品能大大减少其用量,阴离子型次之,阳离子型较差<sup>[16]</sup>,因此对非离子型产品的研究也非常重要.本文中以丙烯酰胺为均聚单体,以自制聚丙烯酸钠为稳定剂,在硫酸铵/氯化钠水溶液中制备了有效含量20%,并且能够稳定存储12月的非离子聚丙烯酰胺水分散体系.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

丙烯酰胺(AM):工业品,江西昌九生物化工股份有限公司;氯化钠、硫酸铵:分析纯,北京化工厂;过硫酸铵、次亚磷酸钠:分析纯,洛阳化学试剂厂;衣康酸(IA):工业品,青岛琅琊台集团股份有限公司;聚丙烯酸钠水溶液:质量浓度16%,自制;去离子水:自制.

收稿日期:2016-03-18;修回日期:2016-04-18.

基金项目:河南省科技攻关项目(132102210077).

第1作者简介:张彦昌(1982—),男,河南原阳人,郑州大学博士研究生,研究方向:高分子材料,E-mail:zhyanchang@126.com.

通信作者:赵清香,E-mail:zhaqingxiang1@126.com.

NDJ-79 旋转黏度计:上海平轩科学仪器有限公司;BA310 数码光学显微镜;Motic 麦克奥迪实业集团有限公司;RW20 实验室搅拌器: IKA 公司,德国;数显恒温水浴锅: 郑州凯鹏实验仪器有限公司.

### 1.2 非离子聚丙烯酰胺水分散体的制备

在装有机械搅拌、氮气导入管、冷凝回流管和温度计的四口圆底烧瓶中加入 12.50 g 自制聚丙烯酸钠水溶液、60.00 g 丙烯酰胺、67.20 g 硫酸铵、4.45 g 氯化钠、0.60 g 衣康酸、0.75 g (质量浓度 1%) 次亚磷酸钠溶液及 152 g 去离子水. 反应混合物于水浴内升温稳定至反应温度,并于 300 r/min 机械搅拌下,通氮除氧 1 h 后,加入引发剂(质量浓度 1%)过硫酸铵溶液 0.1 g 反应 4 h,当乳液变为乳白色后,补加引发剂(质量浓度 1%)过硫酸铵溶液 0.1 g,反应 6 h,再次补加引发剂(质量浓度 1%)过硫酸铵溶液 0.5 g,反应 12 h 后停止搅拌,降温得到聚丙烯酰胺分散液.

### 1.3 测试与表征

将最终获得的分散体用大量丙酮沉淀、洗涤、脱水. 沉淀得到的聚合物样品在 40 °C 下真空干燥 60 h,按 GB/T12005.10-92 测定产物相对分子质量;按 GB12005.3-89 测定产物中丙烯酰胺单体残留率;在 25 °C 用 NDJ-79 型旋转黏度计测定产物黏度;将极少量分散体滴在干净的载玻片上,用盖玻片盖好后,采用 MOTIC-BA310 数码光学显微镜观察粒子形貌.

## 2 结果与讨论

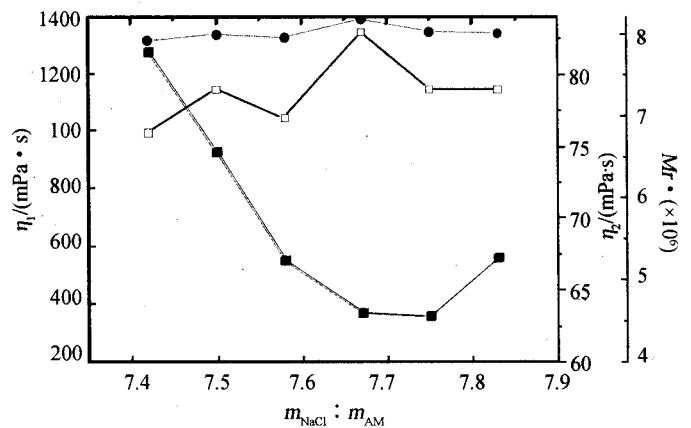
### 2.1 氯化钠用量对分散体的影响

由于聚丙烯酰胺耐盐性非常好,大部分无机盐在饱和状态下也无法使其水溶液相分离. 由 Hofmeister 序列可知,硫酸铵具有较强的盐析效应,同时又能常温下使聚丙烯酰胺水溶液相分离,被广泛用作聚丙烯酰胺水分散聚合的反应介质. 但硫酸铵过强的盐析效应使得其质量浓度稍低时,聚丙烯酰胺难以析出,体系黏度大,极易形成凝胶块;质量浓度稍高时,稳定剂卷曲程度增加,无法使析出的聚丙烯酰胺稳定分散. 合适的质量浓度非常窄,过程不易控制.

本文中以硫酸铵为主要无机盐,配以少量氯化钠作为辅助无机盐. 由图 1 和图 2 可知,通过调节氯化钠用量,发现在较宽的质量浓度范围内 ( $m_{\text{NaCl}} : m_{\text{AM}} = 7.58 \times 10^{-2} \sim 7.83 \times 10^{-2}$ ) 均能得到黏度低,相对分子质量高,颗粒表面光滑,稳定性强的聚丙烯酰胺水分散液,大大增强了反应的可操作性. 原因在于氯化钠对稳定剂聚丙烯酸钠在溶液中的构象影响较硫酸铵小,但对聚丙烯酰胺影响与硫酸铵相差不大,在适当增加氯化钠用量时,缩短了聚丙烯酰胺相分离的时间,使更多的链增长过程在乳液颗粒中进行,产品相对分子质量也得到明显提高.

### 2.2 聚丙烯酸钠对分散体的影响

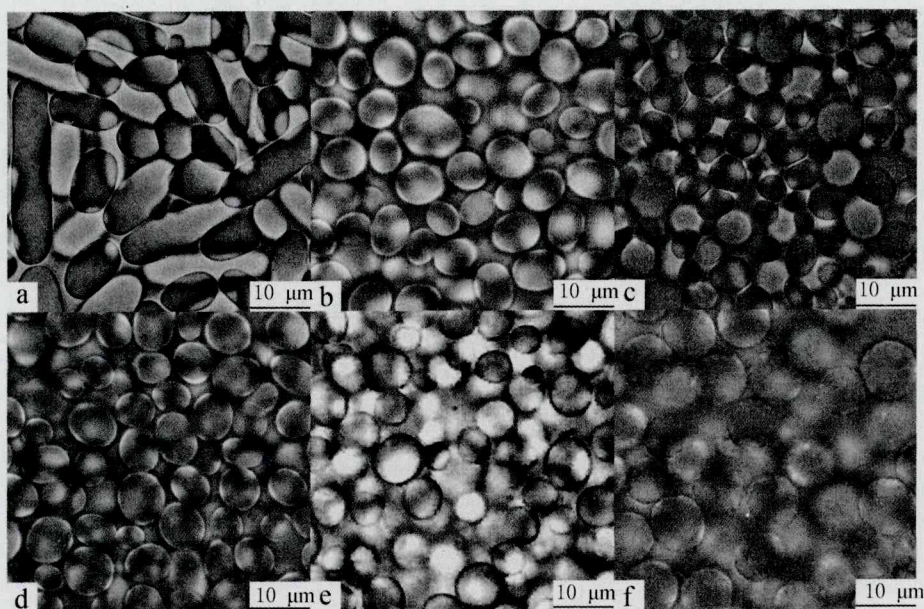
聚丙烯酰胺水分散体是一种胶体体系,具有动力学稳定而热力学不稳定的性质. 因此稳定剂必须能够提供体系的热力学稳定性,防止储存过程中的凝结. 本实验选择 3 种自制不同相对分子质量的聚丙烯酸钠为稳定剂,改变聚丙烯酸钠用量得到产品性能如表 1 所示. 从表 1 中可以看出,当选用相对分子质量 (Mr) 为 42 万聚丙烯酸钠作为稳定剂时,产品黏度较大,同时颗粒表面不光滑,产品不稳定;选用 102 万聚丙烯酸钠时,只能得到白色凝结块状产品. 当选用 87 万聚丙烯酸钠作为稳定剂时,能够制备出稳定的水分散液产品,并且产品相对分子质量随着稳定剂用量的增多先增大后减小,动力黏度变化趋势则与之相反. 稳定剂对颗粒形貌的影响与文献[3]报道一致,一定范围内,随着稳定剂质量浓度的增加,粒径先减小后增大. 当稳定剂质量浓



( $\eta_1$  为水分散体动力黏度;  $\eta_2$  为水分散体稀释为质量浓度 0.5% 时动力黏度)

图1 氯化钠对分散体的影响

度较低时,由于生成的聚合物析出后无法被稳定剂包裹,导致产品呈凝胶状。由于稳定剂本身为一种聚合物,当质量浓度较高时,部分稳定剂在颗粒之间起到架桥作用,使颗粒聚并,粒径增大。



( $m_{NaCl}:m_{AM}$  a:  $7.42 \times 10^{-2}$ , b:  $7.50 \times 10^{-2}$ , c:  $7.58 \times 10^{-2}$ , d:  $7.67 \times 10^{-2}$ , e:  $7.75 \times 10^{-2}$ , f:  $7.83 \times 10^{-2}$ )

图2 氯化钠对分散体颗粒形貌的影响

表1 聚丙烯酸钠对分散体的影响

$M_{rPAA-Na}$ ( $\times 10^5$ )	$m_{PAA-Na}:m_{AM}$ ( $\times 10^{-2}$ )	$\eta_1^a /$ ( $mPa \cdot S$ )	$\eta_2^b /$ ( $mPa \cdot S$ )	$M_{rPAM}$ ( $\times 10^6$ )
4.2	3.25	4 200	62	6.08
4.2	3.33	3 900	65	6.39
8.7	3.25	480	76	7.67
8.7	3.33	370	83	8.18
8.7	3.41	450	74	7.35
10.2	3.33	—	72	7.09

a 水分散体动力黏度, b 1 g 水分散体加入到 39 g 去离子水中稀释后溶液的动力黏度。

### 2.3 链转移剂用量对分散体的影响

在水分散聚合体系中,反应初期通常存在一个黏度迅速增加的过程,这主要是由于初期生成聚合物尚未析出,体系黏度大,反应热移除慢,自动加速现象明显。随着生成聚合物的析出,被稳定剂包裹形成颗粒,体系黏度下降,反应逐渐平稳。如果这个阶段聚合物析出速率远小于聚合反应速率,体系很快形成白色凝结块。在体系中加入链转移剂次亚磷酸钠(SPS)能够控制聚合反应增黏过程的平稳过渡。从图3可知,少量的次亚磷酸钠也能明显降低产品的动力黏度,但是产品相对分子质量随着次亚磷酸钠量的增加明显降低。

图4是在固定次亚磷酸钠用量的同时,加入少量衣康酸与其复配作为链转移剂的结果。从表中可知,少量衣康酸的复配加入,能够使产品相对分子质量保持在较高的范围而不明显下降,同时产品动力黏度较低,稳定性提高。

### 2.4 聚丙烯酰胺水分散体稳定性

对制备的非离子聚丙烯酰胺水分散体进行了稳定性放置实验,发现在6个月内观察乳液无明显变化,12个月时乳液上层有非常薄的透明水层析出,18个月时水层略有增厚,轻微振荡即消失,24个月时水层继续增厚,约为乳液总高度的1/10,轻轻振荡后同样能够消失,水层的析出仍以乳液颗粒沉降为主。30个月与24个月时水层厚度相当,但振荡时发现下层乳液黏度要明显大于接近水层的水层乳液黏度,出现了明显的聚合物破乳

现象,但用力振荡仍能使乳液呈现均匀状态.实验说明该体系制备的非离子型聚丙烯酰胺水分散体稳定性良好.

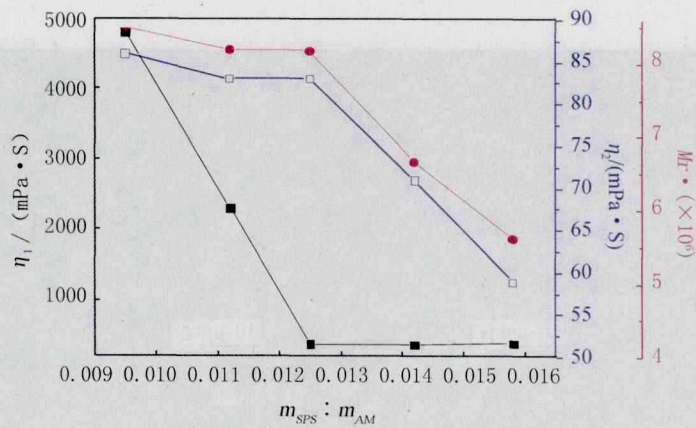
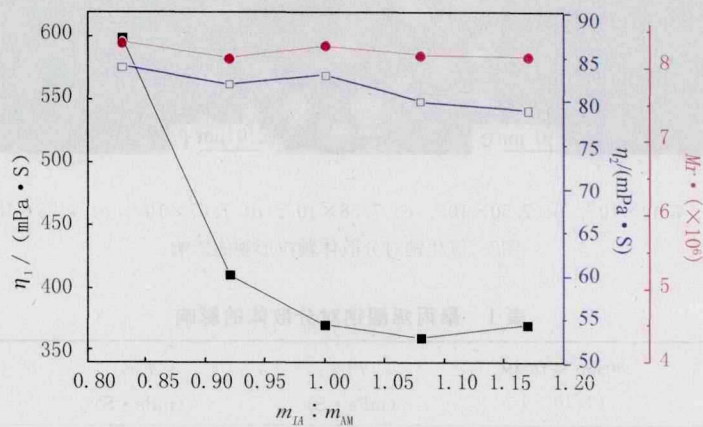


图3 次亚磷酸钠对分散体的影响



( $\eta_1$ 为水分散体动力黏度,  $\eta_2$ 为水分散体稀释为质量浓度0.5%时动力黏度)

图4 衣康酸对分散体的影响

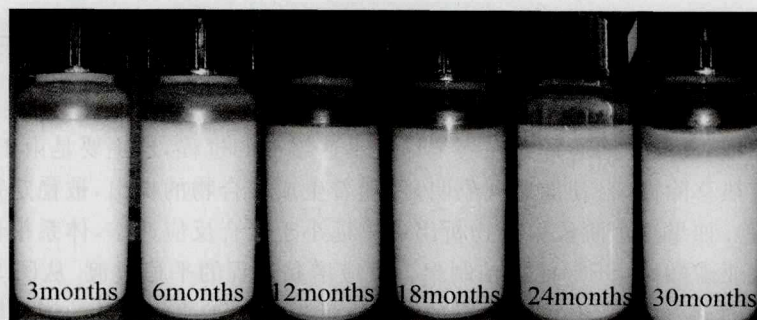


图5 水分散体外观随时间变化

### 3 结论

以聚丙烯酸钠为稳定剂,过硫酸铵为引发剂,次亚磷酸钠和衣康酸为链转移剂,在硫酸铵和氯化钠水溶液中,能够得到稳定性良好的非离子型聚丙烯酰胺水分散体.少量氯化钠的加入拓宽了合适的无机盐质量浓度范围,使得配方可操作性明显提高,并且提高了产品相对分子质量和稳定性.少量衣康酸的加入在降低产品动力黏度的同时,而不导致相对分子质量的明显下降.

## 参 考 文 献

- [1] Hu Z Q, Chen G M. Aqueous dispersions of layered double hydroxide/polyacrylamide nanocomposites; preparation and rheology[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2:13593-13601.
- [2] KARTHIKEYAN S, ANANDAN C, SUBRAMANIAN J, et al. Characterization of iron impregnated polyacrylamide catalyst and its application to the treatment of municipal wastewater[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(35):15044-15057.
- [3] 陈冬年, 刘晓光, 岳玉梅, 等. 硫酸铵水溶液中丙烯酰胺与正离子单体的分散共聚研究[J]. *高分子学报*, 2006, (9):1074-1077.
- [4] Wang Y F, Chen K F, Mo L H, et al. A cationic polyacrylamide dispersion synthesis by dispersion polymerization in aqueous solution[J]. *BIORESOURCES*, 2011, 6(3):3087-3095.
- [5] Wu Y M, Chen Q F, Xu J, et al. Aqueous dispersion polymerization of acrylamide with quaternary ammonium cationic comonomer[J]. *J Appl Polym Sci*, 2008, 108(1):134-139.
- [6] Chen D N, Liu X G, Yue Y M, et al. Dispersion copolymerization of acrylamide with quaternary ammonium cationic monomer in aqueous salts solution[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(6):1284-1297.
- [7] Song B K, Cho M S, Yoon K J, et al. Dispersion polymerization of acrylamide with quaternary ammonium cationic comonomer in aqueous solution[J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, 87(7):1101-1108.
- [8] Wang L J, Wang J P, Zhang S J, et al. A water-soluble cationic flocculant synthesized by dispersion polymerization in aqueous salts solution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 67(3):331-335.
- [9] 张彦昌, 王冬梅, 赵献增, 等. “水包水”型阳离子聚丙烯酰胺乳液的合成[J]. *化学研究与应用*, 2010, 22(4):519-520.
- [10] Liu X G, Chen D N, Yue Y M, et al. Dispersion copolymerization of acrylamide with acrylic acid in an aqueous solution of ammonium sulfate; synthesis and characterization[J]. *J Appl Polym Sci*, 2006, 102(4):3685-3690.
- [11] Liu X G, Xiang S, Yue Y M, et al. Preparation of poly(acrylamide-co-acrylic acid) aqueous latex dispersions using anionic polyelectrolyte as stabilizer[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng Aspects*, 2007, 311(1-3):131-139.
- [12] Wu Y M, Wang C X, Xu J. Aqueous dispersion polymerization of amphoteric polyacrylamide[J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, 115(2):1131-1137.
- [13] Wang L Y, Li D, Sun J M, et al. Preparation and characterization of amphoteric poly(acrylamide-itaconic acid-diallyl dimethyl ammonium chloride) uniform spherical particles by aqueous dispersion polymerization[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2015, 52(7):523-531.
- [14] 王丽英, 张旭, 孙俊民, 等. 高分子量两性聚丙烯酰胺长时间稳定的水分散体制备[J]. *高分子材料科学与工程*, 2014, 30(8):43-47.
- [15] Cho M S, Yoon K J, Song B K. Dispersion polymerization of acrylamide in aqueous solution of ammonium sulfate; synthesis and characterization[J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, 83(7):1397-1405.
- [16] 方道斌, 郭睿威, 哈润华, 等. 丙烯酰胺聚合物[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

## Synthesis of Low-viscosity and Longtime-stable Nonionic Polyacrylamide Water Dispersion

ZHANG Yanchang<sup>1,2</sup>, CAO Jinli<sup>2</sup>, ZHANG Yi<sup>2</sup>, WANG Dongmei<sup>2</sup>,  
ZHAO Xianzeng<sup>2</sup>, LI Tianxian<sup>2</sup>, ZHAO Qingxiang<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. High & New Technology Research Center of Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** Nonionic polyacrylamide water dispersion was prepared using acrylamide as monomer, ammonium persulfate as initiator, sodium hypophosphite and itaconic acid as chain transfer agent, sodium polyacrylate as the stabilizer, ammonium sulfate and sodium chloride solution as reaction medium by water dispersion polymerization. The effects of sodium chloride, chain transfer agent, stabilizer on viscosity, molecular weight and particle morphology of the product were investigated. Low-viscosity and longtime-stable product can be prepared under the following conditions: 30 °C, 300r/min, weight ratio of initiator, stabilizer, ammonium sulfate, sodium chloride, sodium hypophosphite, itaconic acid and monomer are  $1.17 \times 10^{-4} : (3.25 \times 10^{-2} \sim 3.41 \times 10^{-2}) : 1.12 : (7.50 \times 10^{-2} \sim 7.75 \times 10^{-2}) : (1.25 \times 10^{-4} \sim 1.42 \times 10^{-4}) : (9.2 \times 10^{-3} \sim 1.17 \times 10^{-2}) : 1$ .

**Keywords:** polyacrylamide; water dispersion polymerization; nonionic; low-viscosity; longtime-stable