

# 油包水“多面液胞”中水滑石的接枝共聚合

祁佩时<sup>1</sup>, 綦 峥<sup>2</sup>, 刘云芝<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090, qipeishi@163.com;

2. 黑龙江省疾病预防控制中心 公共卫生监测所, 哈尔滨 150030)

**摘 要:** 为克服通常丙烯酰胺(AM)类油包水乳液的不稳定性及减少油相, 研究了在油包水“多面液胞”(W/O PHC)中进行的 AM 类水溶性单体的自由基接枝聚合反应. 首次引入水滑石(LDH3)作为接枝骨架, 合成一系列 W/O PHC 型阳离子、阴阳离子型的有机-无机两性 LDH3 接枝共聚产物. 重点报道该新型聚合反应过程, 从动力学角度研究其最佳反应条件; 用透射电镜(TEM)表征 PHC 在 W/O 乳液中的百分率和 PHC 的体积大小; 用红外表征最终产物的结构. 这类产物是目前最新开发的高效多功能水处理剂, 可用于絮凝剂和污泥脱水剂等.

**关键词:** 接枝聚合; 油包水“多面液胞”; 阳离子接枝共聚物; 阳离子丙烯酰胺

**中图分类号:** X13      **文献标志码:** A      **文章编号:** 0367-6234(2010)10-1555-04

## Grafting copolymerization onto LDHs within W/O polyhedral cell

QI Pei-shi<sup>1</sup>, QI Zheng<sup>2</sup>, LIU Yun-zhi<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, qipeishi@163.com; 2. Institute of Surveillance on Public Health, Heilongjiang Center for Disease Control and Prevention, Harbin 150030, China)

**Abstract:** In order to overcome the instability of usual kinds of acrylamide (AM) water in oil emulsion and reduce the dose of oil, a novel grafting copolymerization with cationic backbone of Layered Double Hydroxides (LDH3) which was first used within W/O polyhedral cell (PHC) has been further researched for kinds of AM water-soluble monomers. The use of LDH3 acted as a cationic backbone to produce the cationic, zwitterionic, amphiphilic graft copolymers easily. This article focused on the polymerization process. The percentage and the dimensions of W/O PHC were observed and three different lamellar micelles of LDH3 were characterized by transmission electron microscope (TEM). The structure of final copolymer was characterized by infrared (IR). The products can be used as flocculants and the sludge dewatering agent effectively.

**Key words:** grafting copolymerization; W/O PHC; cationic grafted copolymer; cationic acrylamide

多面液胞(Polyhedral Cell)是晶体结构中的一个概念, Lissant K J 等人在研究水包油(O/W)聚苯乙烯乳胶中借用此概念<sup>[1-2]</sup>, 来表征当分散相体积分数( $F_d$ )大于临界分散相体积分数 $F_{dc}$ ( $F_{dc} = 0.74$ )时, 分散相众多液滴被挤压而形成的一种紧密聚集状态. 在 W/O PHC (Polyhedral

Cell in the water in oil system)中的单体液滴或单体/聚合物凝胶滴(M/P)因被油膜分离和固定而不能单独运动, 只能以 PHC 整体平移. W/O PHC 的形成可用来制取超浓度 W/O 乳状液, 避免了普通 W/O 乳液因油相过多而带来析出油的不稳定性、成本的不必要增高和运输、储存安全系数低等弊病<sup>[3-7]</sup>. 本文首次应用阳离子型 LDH3 作为接枝骨架, 这是一种易得、无毒、环保型带永久正电荷的层状晶体骨架. LDH3 正电荷间的斥力能促进 PHC 的形成并增加其稳定性, 确保聚合反应平稳地进行. 水滑石(hydrotalcite,

收稿日期: 2008-07-15.

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2006BAC19B04). 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)自主课题(2010DX02).

作者简介: 祁佩时(1955—), 男, 教授, 博士生导师.

$[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8](\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , LDH3) 以 Mg、Al 二元金属为主要成分, 结构为层状六面立方晶格, 由  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  两个八面体靠共用边连接而成<sup>[8-9]</sup>. 在  $\text{Al}(\text{OH})_3$  与  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  掺杂共生形成层状晶格时, 由于八面体中心的部分  $\text{Mg}^{2+}$  被  $\text{Al}^{3+}$  同晶置换, 而带永久性正电荷形成羟基内络离子, 是存在自然界的阳离子土<sup>[10-11]</sup>.

## 1 实验

### 1.1 主要试剂

EDTA2Na,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , NaAc, HAc, NaCl, 丙酮, 异丙醇均为 AR 级试剂; SPAN 类 - 失水山梨酸酯类 (SPAN-80 单油酸酯, SPAN-60 硬脂肪酸酯), TOWEN 类 - 失水山梨醇酯 - 聚氧乙烯醚类 (TOWEN-80: 倍半醚, TOWEN-85: 二倍半醚), OP-10: 聚氧乙烯(10) 辛烷基酚醚均为 CP 级试剂; 丙烯酰胺 (AM); 丙烯酸 (AA); 二甲基 - 二烯丙基氯化铵 (DMAAC) 30% 水溶液均为 CP 级试剂, 纯化后使用; 异链烷烃溶剂油 (IPS):  $\text{C}_{14}$  -  $\text{C}_{16}$  饱和烃, 硫质量浓度  $\leq 8$  mg/L; 去离子水: 电导值  $< 2$   $\mu\text{s}/\text{cm}^2$ , 高纯  $\text{N}_2$ :  $\text{O}_2$  (体积百分比)  $< 0.5\%$ , 水滑石 200 目超细粉, 大连富美达新材料有限公司提供, 纯化后使用.

### 1.2 单体 PHC W/O 超浓乳液制备和研究

单体 PHC W/O 超浓乳液的制备分为 3 个步骤: 油连续相的制备、单体分散相的制备和最终单体 PHC W/O 超浓乳液的样品制备. 首先将 IPS、SPAN-80、SPAN-60、TOWEN-80、TOWEN-85 按照表 1 的比例进行混合, 制成油连续相(O).

表 1 油连续相(O) 各组分比例关系

样品	IPS	SPAN-80	SPAN-60	TOWEN-80	TOWEN-85
1	1.0	0.08	0.04	0.02	0.01
2	1.0	0.10	0.05	0.03	0.02
3	1.0	0.12	0.06	0.05	0.04

将 AM 用丙酮重结晶 3 次使用, AA 减压蒸馏后使用, 丙烯酸与氢氧化钠反应生成丙烯酸钠 (SA), 磨口瓶中加入 0.5 g 水滑石超细粉, 在  $\text{N}_2$  气流保护下加入 250 mL 的醋酸 - 醋酸钠缓冲液/NaCl 的混合液 (醋酸 - 醋酸钠缓冲液的  $\text{pH} = 5.3$ ,  $[\text{AcOH}]/[\text{AcOH} + \text{AcONa}] = 0.12$ , NaCl 浓度为 1.0 mol/L), 将磨口瓶盖紧, 置于超声混合器中在轻微震荡下反应 16 h, 温度为 25  $^\circ\text{C}$ . 此后用 0.5 mol/L 的稀氨水中和至  $\text{pH}$  值为 9.0 ~ 9.2, 然后置于醋酸纤维素透析膜袋中, 用 0.05 mol/L

的稀氨水做流动相水透析 48 h, 用  $\text{AgNO}_3$  监控透析流出液中  $\text{Cl}^-$  浓度, 达到要求值时, 停止流动相的进入, 使袋内透析物浓缩至膏体状, 含固量约为 30%, 得到纯化处理的 LDH3. LDH3 与各单体的比例按表 2 制成 30% ~ 50% 的水溶液单体分散相(W). 为表征水滑石的层状结构, 在  $\text{pH}$  值为 4.8, 4.2, 3.8 时制得 3 种体积大小不同的试样.

表 2 水溶液单体分散相(W) 各组分比例关系

样品	AM	LDH3	AA	SA	DMDAAC
1	1.0	0.15	0.15	0.35	0.35
2	1.0	0.20	0.20	0.25	0.25
3	1.0	0.25	0.25	0.15	0.15

在通入氮气并以 200 r/min 搅拌的情况下, 按照表 3 中的比例将 W 滴入 O 中, 在 2 000 ~ 6 000 r/min 下均化 20 min, 制得 W/O PHC. W/O PHC 试样用液氮冷冻, 切片用测量显微镜进行观测, 以求出 PHC%.

### 1.3 LDH3 的表征

用 LDH3 溶胶制备的粉体仔细研磨后, 放入电热鼓风干燥箱内烘干 4 h 后进行 IR 测定, 分析羟基伸缩振动的变异. 使用红外分光光度计为 PE FT-IR (US Spectrum One), 波数范围为 4 000 ~ 450  $\text{cm}^{-1}$ .

### 1.4 不同条件制得聚合产物的表征

#### 1.4.1 聚合物带电性能的确

向 DXD-U 形管微量电泳仪中加入适量的 W/O PHC 聚合乳液, 用亚甲基蓝水溶液进行染色, 只有水溶性的聚合颗粒可被染色, 然后用 100 倍的 IPS 冲淡后进行电泳, 电泳电压 300 V DC, 电流 10 mA DC, 在室温下进行.

#### 1.4.2 聚合物粒子电荷/质量的电泳层析

DXD-U 形管微量电泳仪测定聚合物乳胶粒子带电性能的后, 打开阳极臂的注液管与阴极臂的溢流管, 用阳极臂注入的 IPS 将泳动至阴极区的乳胶粒子通过溢流管定时引出, 作为试样进行纸上电泳层析. 平板纸上电泳仪的电泳电压 500 V DC, 电流 30 mA DC, 在室温下进行, 取蓝带滤纸裁成适当的长条, 浸入醋酸 - 醋酸钠水溶液中 3 次消除吸附性后使用, 电泳条用红外线灯烘干, 用测量显微镜观测试样泳动的距离.

#### 1.4.3 聚合物结构的 IR 表征

为表征聚合物的结构, 试样经丙酮沉淀, 沉淀用去离子水和异丙醇混合溶液 (20:80 体积百分比) 萃取, 进一步纯化, 使用红外分光光度计 PE FT-IR (US Spectrum One), 波数范围 4 000 ~

450  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 1.4.4 聚合物流变性能测定

乳液的流变学行为,是乳液的物理参数,与乳液的使用方法密切相关. W/O PHC 的流变性能通过 NDJ-79 型四速旋转式流量黏度仪进行测量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 W/O PHC 体系的形成与稳定性

#### 2.1.1 $F_d$ 对 PHC% 形成的影响

表 3 中列出了在固定 LDH3%、M%、E% 的情况下,  $F_d$  的变化对 PHC% 的影响. 可以看出,随着  $F_d$  值的增大,PHC 形成的多. PHC% 呈现出线形单调递增关系.

表 3  $F_d$  对 PHC% 形成的影响

样品	$F_d$	LDH3%	M%	E%	PHC%
1	0.76	15	50	15	76
2	0.77	20	50	15	86
3	0.78	20	50	15	90
4	0.79	20	50	15	94

LDH% 为水滑石在反应中所占的质量百分比;M% 为单体在反应中所占的质量百分比;E% 为乳化剂在反应中所占的质量百分比;PHC% 为生成的多面液胞在生成物中所占的质量百分比.

#### 2.1.2 LDH3% 对 PHC% 的形成与稳定的影响

当  $F_d$  取值固定为 0.76 和 0.78 时,LDH3% 对 PHC% 的影响关系见表 4. 可以明显看出,LDH3% 的增加对 PHC 的形成有明显的促进作用. 破乳试验证明,LDH3% 的增加还能促使高浓度的 PHC 更加稳定. 理论推测可能是因 PHC 中 LDH3 带的永久性阳电荷相互排斥作用,使被挤压的聚集“多面液胞”更具弹性的缘故.

表 4 LDH3 的用量对 PHC% 的形成与稳定的影响

样品	$F_d$	LDH3%	M%	E%	PHC%
1	0.76	15	50	15	76
2	0.76	18	50	15	80
3	0.76	20	50	15	86
4	0.78	22	50	15	88
5	0.78	25	50	15	90
6	0.78	28	50	15	92
7	0.78	30	50	20	94
8	0.78	32	50	20	96
9	0.78	35	50	20	98

### 2.2 LDH3 的表征

将 LDH3 干燥制成粉末与 KBr 混合压片进行 IR 分析,结果如图 1 所示. 可以看出,LDH3 羟基

的伸缩振动峰变宽并向高波数方向移动. 这是因为  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  处在同一层中由氢氧根离子组成的八面体空隙中,由于  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  的离子半径及所带电荷的差异,造成了八面体晶格的畸变,羟基所处的环境有变化,造成羟基峰的分裂,使谱峰变宽,这是主要的原因. LDH3 表面的羟基所处环境更加趋向于  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  表面的羟基, $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在 3 529.85  $\text{cm}^{-1}$  处有一尖而锐的吸收峰,说明与镁配位的羟基比与铝配位的羟基更具有碱性,因此,整个羟基的伸缩振动峰向高波数方向移动. 这说明 LDH3 表面羟基的碱性有明显的增加.

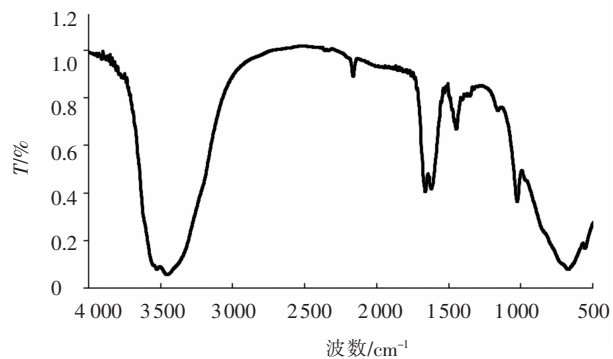


图 1 LDH3 的 IR 谱图(PE FT-IR 红外分光光度计美国 Spectrum One)

### 2.3 聚合物带电性能的确定

#### 2.3.1 聚合物粒子带电验证

亚甲蓝染色的聚合乳胶颗粒在 U 形管电泳仪中电泳 30 min 后,染色的聚合乳胶颗粒基本都趋向阴极区域,说明聚合物粒子带有正电荷.

#### 2.3.2 聚合物粒子平均电泳淌度的求取

根据样品中心点在电泳条上泳动的距离、时间与电压可求出样品的平均电泳淌度. 实验测得的结果在 0.005% NaCl 盐桥水中 LDH3-PAM 聚合乳胶粒子(未加 OP-10 转型)的平均电泳淌度为 2.12  $\text{cm} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ .

#### 2.3.3 纸上层析测得的聚合物粒子分布

在电泳电压、电流相同情况下,由于粒子的电泳淌度与粒子的电荷/质量密切相关,根据样品点在电泳条上泳动后散布的状态,可以求出试样粒子的电荷/质量分布. 实验测得的结果在 0.005% NaCl 盐桥水中 LDH3-PAM 聚合乳胶粒子(未加 OP-10 转型)的电荷/质量分布为近似的正态分布.

### 2.4 接枝聚合产物的红外表征

将 LDH3-PAM 接枝聚合产物干燥制成粉末与 KBr 混合压片进行 IR 分析,结果如图 2 所示. 图中也可以看出,LDH3 羟基的伸缩振动峰变宽并向高波数方向移动,羟基所处的环境有变化使

之更为突出;AM 中的酰胺基的伸缩振动峰稍有位移;—CH—与—CH<sub>2</sub>—的伸缩振动峰基本未有变异。

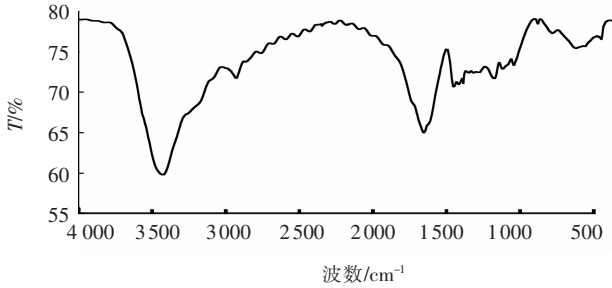


图2 聚合产物 LDH3 - PAM 的 IR 谱图 (PE FT - IR 红外分光光度计美国 Spectrum One)

### 3 结 论

1) 在油包水“多面液胞”中进行丙烯酸胺类水溶性单体的反向接枝聚合是一种新的特殊的自由基接枝聚合过程,可制备含有效份高、含油少的超浓 W/O 乳液。

2) 使用的原料易得、无毒、环保型带永久正电荷的铝镁水滑石骨架,因其所带正电荷间的斥力而使“多面液胞”更加稳定,是保证在 W/O PHC 中聚合反应顺利进行的创新手段。

3) 实验证实了这种新的骨架可以和 AM 类水溶性单体接枝,包括阳离子型的 DMDAAC、阴离子型的 SA、非离子型的 AM,通过接枝容易制备阳离子型和阴阳离子型的有机-无机两性分子型接枝共聚物,这类产物是目前最新开发的高效多功能的水处理剂,可用于絮凝剂和污泥脱水剂等。

### 参考文献:

[1] LISSANT K. The geometry of high - internal - phase - ratio emulsions [J]. Colloid Interface Science, 1966, 92 (22): 492 - 496.

[2] PHRINCEN H. Rheology of foams and highly concentrated emulsions I. Elastic properties and yield stress of a cylindrical model system [J]. Colloid Interface Science, 1983, 91(12):160 - 164.

[3] SEOKJONG B, JAE K. Automatic control of polymer dosage using streaming potential for waterworks sludge conditioning[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 57(14): 230 - 236.

[4] 王风贺, 卢时, 雷武, 等. 丙烯酸胺反相微乳液聚合体系及其微观结构[J]. 化工学报, 2006, 27(6): 1447 - 1452.

[5] ZENG Defang, WU Juanjuan. Application of a chitosan flocculant to water treatment [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 4(16): 7 - 15.

[6] 易昌凤, 徐祖顺, 程时远, 等. 丙烯酸胺和阳离子型单体反相乳液共聚合的研究[J]. 高分子学报, 1999, 3(3): 291 - 296.

[7] 张连生. 分散相为“多面液胞”的丙烯酸胺超浓 W/O 乳液聚合特征研究[J]. 高分子学报, 1996, 4(12): 8 - 12.

[8] 韩书华. MMH 的机构与提粘提切机理研究[J]. 石油化学, 1997, 14(4): 299 - 303.

[9] LI F, TAN Q, EVANS D G, *et al.* Synthesis of carbon nanotubes using a novel catalyst derived from hydrotalcite - like Co - Al layered double hydroxide precursor [J]. Catal Lett, 2005, 99(3): 151 - 156.

[10] 刘亚辉, 郭玉华, 吴静怡, 等. n(Mg)/n(Al) = 3 的水滑石层板结构及层间距的阴离子调控[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(6): 1171 - 1175.

[11] STEVEN K, MOHAMMAND M. Optimization of slurry flocculation and dewatering based on electrokinetic and rheological phenomena [J]. Chemical Engineering Journal, 2000, 80(120): 65 - 72.

(编辑 刘 彤)