

文章编号: 1000-5862(2012)01-0021-04

响应曲面法优化聚丙烯酰胺的反相乳液聚合

王雪芳^{1,2}, 刘建平^{2*}, 杨小敏²

(1. 南昌大学共青城学院工程技术系, 江西 九江 332020; 2. 华东交通大学化学化工系, 江西 南昌 330013)

摘要: 通过二次回归正交旋转组合实验设计, 以单体质量分数、引发剂质量分数和反应温度为考察因素, 用响应曲面法分析了这 3 个因素对产物聚丙烯酰胺特性粘数的影响. 通过采用 DPS 数据处理软件, 建立了聚合工艺的预测模型, 预测最佳聚合工艺条件为: $\omega(\text{单体})=40.0\%$, $\omega(\text{引发剂})=0.2\%$, 反应温度 $41.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, 预测特性粘数为 $14.00\text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$, 验证实验所得的特性粘数为 $12.25\text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$. 两者结果相近, 说明响应曲面法优化得到的聚丙烯酰胺反相乳液聚合模型是适用可行的.

关键词: 聚丙烯酰胺; 反相乳液聚合; 响应曲面法; 特性粘数

中图分类号: TQ 316.3

文献标志码: A

0 引言

聚丙烯酰胺(Polyacrylamide, PAM)是丙烯酰胺(acrylamide, AM)及其衍生物的统称, 因其在石油、水处理、纺织、造纸、选矿、医药、农业等行业中得到广泛应用而获得“百业助剂”之称^[1-4]. 聚丙烯酰胺的生产一般是以丙烯酰胺为主要原料, 依据自由基聚合机理, 可采用水溶液聚合、反相乳液聚合、分散聚合、辐射聚合、光或微波辅助聚合等实施工艺^[5-9]. 在研究聚合工艺的过程中, 往往需要对实验进行设计并优化, 得到最佳工艺. 目前普遍采用的实验设计方法大多是单因素法^[10-11]、正交实验设计^[12-13]和均匀设计法^[14-15]. 随着计算机技术数据处理能力的不断提高, 一些高级实验技术也得到了实际应用. 二次回归正交旋转组合设计就是一种具有正交、回归、均匀和较高饱和程度的一种高级实验设计方法. 二次回归正交旋转组合设计通过较少的实验提供大量的信息, 它一方面基本保留了回归正交设计试验次数少、计算简单的优点, 克服了正交试验只能给出最佳因素水平组合, 而无法找出整个区域上因素的最佳组合和试验结果的最优值的缺陷. 另一方面, 相对于需要 5 个以上多因素、多水平的均匀设计而言, 它比较简单. 二次回归正交旋转组合设计法在食品、医药等行业的提取、分离过程的优化中

已经得到广泛应用, 而用于指导聚丙烯酰胺聚合过程的报道不多. 因此, 本实验采用 3 因素二次回归正交旋转组合设计及响应曲面分析方法, 对聚丙烯酰胺的反相乳液聚合工艺进行优化, 以确定最佳工艺, 为聚丙烯酰胺的生产提供一定的实验参考.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

丙烯酰胺(AM): 分析纯, 江西昌九生物化工股份有限公司产品; 偶氮二异丁脒唑啉盐酸盐(AIBI): 质量分数大于 98%, 青岛润兴光电材料有限公司产品; 失水山梨醇单油酸酯(Span80): 分析纯, 上海申宇医药化工有限公司产品; 环己烷、尿素、氨水、丙酮、甲醇、氯化钠、盐酸均为国产分析纯试剂.

1.2 实验过程

向 250 mL 三口瓶中加入一定质量的环己烷和 Span 80, 搅拌均匀后升至反应温度, 将溶解了丙烯酰胺和部分尿素的水溶液缓慢滴入连续相中, 通 N_2 后滴入 AIBI 和剩余尿素溶液, 调节 pH 值至 8, 继续通 N_2 一段时间, 继续反应约 5 h, 停止搅拌, 保温 0.5 h, 停止加热, 待冷却至室温, 取出胶块, 用甲醇、丙酮提纯后, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 6~8 h.

1.3 聚丙烯酰胺特性粘数的测定

按 GB 12005.1—89, 在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下采用稀释法测定

收稿日期: 2011-04-07

基金项目: 江西省教育厅科技课题(GJJ09511)和华东交通大学校立课题(10JC05)资助项目.

作者简介: 刘建平(1976-), 男, 安徽宁国人, 副教授, 博士, 主要从事功能高分子材料的设计与合成研究.

聚丙烯酰胺的特性粘数 η .

1.4 3 因素二次回归正交旋转组合设计

丙烯酰胺的反相乳液聚合属于自由基聚合反应,而在影响自由基聚合的众多因素中,对 ω (单体)、 ω (引发剂)和反应温度探讨得较多也较为重要,在前期工作^[16]的基础上,固定实验其他条件(油水质量比为 1:1, Span80 占油相质量 5.00%, 尿素占单体质量 0.05%, 反应时间 5 h),以单体质量分数 X_1 、引发剂质量分数 X_2 和反应温度 X_3 为考察因素,以产物聚丙烯酰胺的特性粘数为考察指标,设计 3 因素二次回归正交旋转组合的实验方案,实验的因素水平及编码见表 1.

表 1 二次回归正交旋转组合设计的实验因素水平编码表

水平	因素		
	X_1 [ω (单体)/%]	X_2 [ω (引发剂)/%]	X_3 [反应温度/]
-1.682	26.6	0.07	41.6
-1.000	30.0	0.10	45.0
0	35.0	0.15	50.0
1.000	40.0	0.20	55.0
1.682	43.4	0.23	58.4

2 实验结果和分析

2.1 实验结果的方差分析

表2是二次回归正交旋转组合实验设计的安排表及产物特性粘数表. 利用实验辅助软件DPS软件(Refine Information Tech. Co., Ltd, Hangzhou, China)对表2进行多元回归拟合,得到多元二次回归方程模型为

$$Y=9.997\ 77+0.243\ 72X_1+0.742\ 27X_2+0.493\ 54X_3-0.631\ 25X_1^2-0.746\ 95X_2^2+0.705\ 92X_3^2+1.318\ 96X_1X_2-0.317\ 04X_1X_3-1.257\ 11X_2X_3.$$

表 2 二次回归正交旋转组合设计实验安排及结果表

No.	X_1	X_2	X_3	特性粘数/(dL·g ⁻¹)
1	1	1	1	8.269
2	1	1	-1	10.065
3	1	-1	1	8.152
4	1	-1	-1	9.400
5	-1	1	1	10.449
6	-1	1	-1	7.936
7	-1	-1	1	4.479
8	-1	-1	-1	7.572
9	-1.681 8	0	0	7.708
10	1.681 8	0	0	9.419
11	0	-1.681 8	0	5.851
12	0	1.681 8	0	10.622
13	0	0	-1.681 8	6.757
14	0	0	1.681 8	9.947
15	0	0	0	10.882
16	0	0	0	10.864
17	0	0	0	10.949
18	0	0	0	9.310
19	0	0	0	9.433
20	0	0	0	10.118
21	0	0	0	9.982
22	0	0	0	9.958
23	0	0	0	8.363

表3是实验结果的方差分析表,由表3可知,方程的回归项 F_2 极显著(P 值小于0.05),失拟项 F_1 不显著(P 值大于0.10),经计算复合相关系数 $R=0.811$,故此模型可以应用. 回归方程系数平方项的统计学显著性结果分析表明,3个因素对反相乳液聚合工艺影响作用由大到小依次为: w (引发剂)>反应温度> w (单体). 因此,利用二次回归正交旋转组合实验设计对方程进行数据处理,以 $\alpha=0.10$ 为显著水平,剔除不显著项后,得到优化后的方程为

$$Y=9.997\ 77+0.742\ 27X_2-0.631\ 25\ X_1^2-0.7469\ 5\ X_2^2+0.705\ 92\ X_3^2-0.317\ 04X_1X_3-1.257\ 11X_2X_3.$$

表 3 实验结果方差分析表

变异来源	平方和	自由度	均方	比值 F	P 值	统计学显著性分析
模型	61.828 0	9	6.869 8	$F_2=6.199\ 0$	0.004 9	极显著
X_1	0.811 2	1	0.811 2	0.732 0	0.407 7	
X_2	7.524 4	1	7.524 4	6.789 5	0.021 8	显著
X_3	3.326 6	1	3.326 6	3.001 7	0.106 8	
X_1^2	6.133 6	1	6.133 6	5.534 5	0.035 1	显著
X_2^2	8.649 4	1	8.649 4	7.804 7	0.015 2	显著
X_3^2	7.707 9	1	7.707 9	6.955 1	0.020 5	显著
X_1X_2	13.917 3	1	13.917 3	12.558 0	0.409 7	
X_1X_3	0.804 1	1	0.804 1	0.725 6	0.003 6	极显著
X_2X_3	12.642 7	1	12.642 7	11.407 8	0.005 0	极显著
剩余	14.407 2	13	1.108 2			
失拟	8.492 8	5	1.698 6	$F_1=2.298\ 0$	0.105 4	
误差	5.914 3	8	0.739 3			
总和	76.235 2	22				

对此方程求解, 得 $X_1=1$, $X_2=1$, $X_3=-1.682\ 0$, 即 $\omega(\text{单体})$ 为 40.0%, $\omega(\text{引发剂})$ 为 0.2%, 反应温度为 41.6 °C, 该条件下产物特性粘数的预测值是 $\eta=14.00\ \text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$, 经验证, 产物的平均特性粘数 $\eta=12.25\ \text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$, 两者相接近, 说明该设计模型是可靠的。

2.2 响应曲面法分析各因素的相互作用

响应曲面法^[17-18](Response Surface Methodology, RSM)不仅能反映出实验中各个变量对指标的影响, 也能反应变量间交互作用, 还能在软件的辅助下通过3维立体图形直观揭示其内在联系。通过对二次回归旋转正交实验中聚丙烯酰胺的特性粘数进行响应曲面分析, 得到图1~图3。

图1为 $\omega(\text{单体})$ 和 $\omega(\text{引发剂})$ 对产物特性粘数的影响。由图1可见, 无论 $\omega(\text{引发剂})$ 如何改变, 产物特性粘数都随 $\omega(\text{单体})$ 增加先增加后减小; 而且无论 $\omega(\text{单体})$ 如何改变, 产物特性粘数随 $\omega(\text{引发剂})$ 也是先增加后减小。对于反相乳液聚合而言, 反相胶乳是反应的场所, 产物的特性粘数, 即粘均相对分子质量会随 $\omega(\text{单体})$ 或 $\omega(\text{引发剂})$ 的升高而增加的, 这符合自由基聚合的规律。但从图1可以看出, 当 $\omega(\text{单体})$ 超过35%, $\omega(\text{引发剂})$ 超过0.15%时, 再升高这2个因素的水平时, 反应加速后体系粘度会急剧增加, 聚合热难以及时除去, 会使链转移反应或链终止反应加速, 产物特性粘数反而会下降。

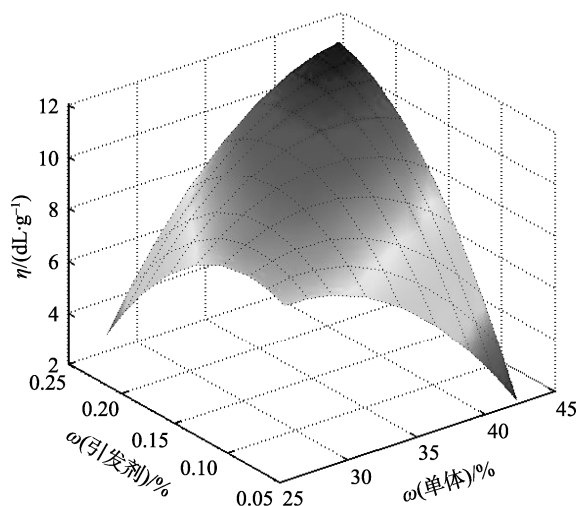


图1 单体质量分数与引发剂质量分数对产物特性粘数影响的响应曲面图

图2是 $\omega(\text{单体})$ 和反应温度对产物特性粘数的影响。不论 $\omega(\text{单体})$ 如何改变, 产物特性粘数都是先随

温度升高而降低, 然后再次增大。这是因为温度过低, 自由基生成速率慢且少, 对聚合不利; 温度过高, 不利于散热, 链转移和链终止速率加快, 链增长时间缩短, 故产物特性粘数低。从图2还可以看出, 不论反应温度如何改变, 产物特性粘数随 $\omega(\text{单体})$ 都有一个最佳值, 这可能是由于 $\omega(\text{单体})$ 较低时, 反应慢, 单体自由基彼此发生碰撞的几率较小, 产物特性粘数不高。 $\omega(\text{单体})$ 太高, 单体生产的活性自由基数目多, 反应会急剧放热, 也不利于大分子的生成, 故产物特性粘数也会降低。

从图3可以看出, 当反应温度较低时, 产物特性粘数会随 $\omega(\text{引发剂})$ 的提高而增加, 当反应温度较

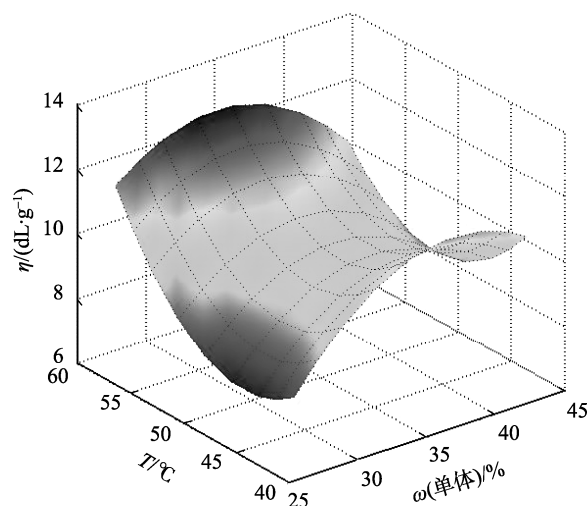


图2 单体质量分数与反应温度对产物特性粘数影响的响应曲面图

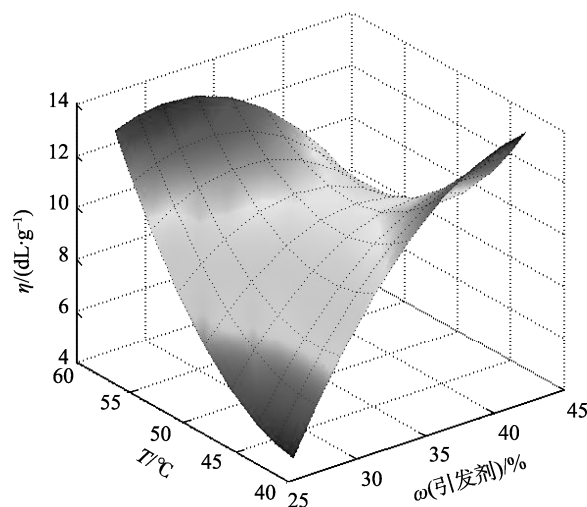


图3 引发剂质量分数与反应温度对产物特性粘数影响的响应曲面图

高时,产物特性粘数又会随 ω (引发剂)增加而降低;同样, ω (引发剂)较低时,产物特性粘数会随反应温度的升高而增大,当 ω (引发剂)较高时,产物特性粘数会随反应温度的升高而降低。这是因为低温下引发剂分解产生自由基活性中心的速率慢,若 ω (引发剂)低,则活性中心数更少,只能引发少数单体聚合,甚至不能引发,产物的特性粘数也很低。随着 ω (引发剂)的不断增加,自由基活性中心数变多,有利于聚合物的生成。反之,当反应温度较高时,引发剂分解速率加快,生成活性自由基的速率也急剧增加,聚合反应速率加快,聚合热大量放出,有可能使产物交联,同时也可能会使链终止反应提前,因此,产物特性粘数反而有所下降。

3 结论

(1)聚丙烯酰胺反相乳液聚合工艺的优化数学模型为 $Y=9.997\ 77+0.742\ 27X_2-0.631\ 25X_1^2-0.746\ 95X_2^2+0.705\ 92X_3^2-0.317\ 04X_1X_3-1.257\ 11X_2X_3$,此模型在实验范围内能够较好地预测产物特性粘数。

(2)回归方程系数显著性结果表明,影响聚合工艺的因素由大到小依次为: ω (引发剂)>反应温度> ω (单体)。响应曲面分析结果表明,3因素间存在高度显著的交互影响。

(3)优化得到的最佳实验条件为: ω (单体)为40.0%, ω (引发剂)为0.2%,反应温度为41.6℃;实际所得产物特性粘数平均值为12.25 dL·g⁻¹。

4 参考文献

- [1] 严瑞璫. 水溶性高分子 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [2] 方道斌, 郭睿威, 哈润华. 丙烯酰胺聚合物 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [3] 张桐郡, 张明恂, 姜轶辉. 聚丙烯酰胺产业现状及发展趋势 [J]. 化学工业, 2009, 27(6): 26-33.
- [4] 张学佳, 纪巍, 康志军, 等. 聚丙烯酰胺应用进展 [J]. 化工中间体, 2008(5): 34-39.
- [5] 于晖. 改性聚丙烯酰胺共聚物的合成及水溶液性质 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2004.
- [6] Capek I, Fialová L, Berek D. On the kinetics of inverse emulsion polymerization of acrylamide [J]. Designed Monomers and Polymers, 2008, 11(2): 123-137.
- [7] Xu Jun, Wu Yumin, Wang Chuanxing, et al. Dispersion polymerization of acrylamide with 2-acrylamide-2-methyl-1-propane sulfonate in aqueous solution of sodium sulfate [J]. Journal of Polymer Research, 2009, 16(5): 569-575.
- [8] Wu Yumin, Zhang Nana. Aqueous photo-polymerization of cationic polyacrylamide with hybrid photo-initiators [J]. Journal of Polymer Research, 2009, 16: 647-653.
- [9] 张卫华, 後晓淮. 等离子体引发丙烯酰胺水溶液聚合 [J]. 高分子学报, 2000(5): 577-579.
- [10] 赵勇, 何炳林. 反相微乳液中疏水缔合型聚丙烯酰胺的合成及其性能研究 [J]. 高分子学报, 2000(5): 550-553.
- [11] 惠泉, 刘福胜, 于世涛. 阳离子聚丙烯酰胺反相胶乳的制备及其絮凝性能 [J]. 化工进展, 2008, 27(6): 881-887.
- [12] Pinotti A, Bevilacqua A, Zaritzky N. Comparison of the performance of chitosan and a cationic polyacrylamide as flocculants of emulsion systems [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2001(1): 57-63.
- [13] 降林华, 徐初阳, 邹立壮, 等. 高分子絮凝剂淀粉接枝丙烯酰胺的合成与应用 [J]. 化学研究与应用, 2007, 19(10): 1070-1075.
- [14] 王永斌, 马政生. 应用均匀设计研究低分子量聚丙烯酰胺的合成工艺 [J]. 西安石油大学学报: 自然科学版, 2004, 19(2): 48-50.
- [15] 孟昆, 赵京波, 张兴英. 反相乳液聚合法制备聚丙烯酰胺 [J]. 石油化工, 2004, 33(8): 740-742.
- [16] 刘建平, 王雪芳, 杨小敏, 等. 基于 AIBA 引发体系的聚丙烯酰胺合成与性能研究 [J]. 华东交通大学学报, 2010, 27(5): 43-47.
- [17] Raymond H Myers, Douglas C Montgomery, Christine M Anderson-Cook. Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments [M]. 3 ed. New York: John Wiley and Sons, 2009.
- [18] André I. Khuri. Response surface methodology and related topics [M]. Singapore: World Scientific, 2006.