Vol. 24 No. 6

Nov. 2018

沭 评

11月

2018年

疏水改性聚丙烯酰胺的合成方法研究进展

豹.闵凡飞.陈 军.杜 佳 (安徽理工大学 材料科学与工程学院,安徽 淮南 232001)

要:疏水改性聚丙烯酰胺(HMPAM)作为疏水缔合水溶性聚合物重要的分支,具有增黏性、抗盐 性和抗剪切性等特性,为研发低成本的 HMPAM,以解决工业废水高效处理的问题,通过分析共溶剂 法、胶束共聚法、乳液聚合法、自由基界面聚合法、超声波聚合发和超临界 CO, 聚合法等 HMPAM 合 成方法,明确了现阶段各种合成方法存在研发生产周期长、成本高、合成效率低和处理效果差等问题, 提出将计算机模拟技术和试验结果相结合,完善合成单体和合成方法的搭配系统,寻求更科学、快速 和低成本的 HMPAM 合成方法。

关键词:疏水改性聚丙烯酰胺;合成方法;共聚合;研究进展

中图分类号:TD91

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2018)06-0001-07

Research progress on synthesis of hydrophobically modified polyacrylamides

REN Bao, MIN Fanfei, CHEN Jun, DU Jia

(College of Material Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: In order to develop the low cost hydrophobically modified polyacrylamide (HMPAM) and to solve the problem of efficient treatment of industrial wastewater, the synthesis of hydrophobically modified polyacrylamides was discussed in this paper. HMPAM, as an important branch of hydrophobic associating water-soluble polymers, has the characteristics of viscosity enhancement, salt resistance and shear resistance. HMPAM synthesis methods such as co-solvent method, micellar copolymerization method, emulsion polymerization method od, free radical interfacial polymerization method, ultrasonic polymerization method and supercritical CO2 polymerization method were also analyzed. Clearly, various synthesis methods have long R & D production cycle and high cost. Besides, the synthesis efficiency is low and the treatment effect is poor. By combining computational simulation technology with experimental results, a more scientific, rapid and lowcost HMPAM synthesis method is proposed by perfecting the system of synthesis monomer and synthesis method.

Key words: hydrophobically modified polyacrylamide; synthetic methods; copolymerization; research progress

引 言 0

聚丙烯酰胺(PAM)是一类具有高化学活性的 水溶性共聚物,广泛应用于采矿、选矿和冶金等行 业[1]。其具有较强的吸附絮凝和选择絮凝作用,一 方面可对矿业废水中的固体悬浮物进行絮凝沉降, 减少尾矿排放对环境造成的污染,实现作业用水的 闭路循环;另一方面在选矿的浮选环节中对细粒级 煤颗粒进行选择性吸附,提高了浮选效率[2]。其具 有增稠、絮凝和流变性,可作为添加剂用于采油工 程。在水处理领域,PAM 是重要的絮凝剂[3-5]。但 随着我国工业发展,普通的 PAM 性能已无法满足生 产需求,其侧链上含有酰胺基,易形成氢键,可通过 接枝、交联和改性等方法得到多种衍生物[6]。 疏水 改性聚丙烯酰胺(HMPAM)具有的疏水缔合作用可 使主链的吸附桥联和增黏性能进一步增强,还可具

收稿日期:2018-06-02;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j. issn. 1006-6772.18060201

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51874011)

作者简介:任 豹(1993—),男,安徽淮北人,硕士研究生,从事煤泥水处理方面研究。E-mail;renbao0213@163.com。通讯 作者: 闵凡飞(1969—),男,教授,博士生导师。Tel: 0554-6668885, E-mail: ffmin@ aust. edu. cn

引用格式:任豹,闵凡飞,陈军,等. 疏水改性聚丙烯酰胺的合成方法研究进展[J]. 洁净煤技术,2018,24(1):1-7.

REN Bao, MIN Fanfei, CHEN Jun, et al. Research progress on synthesis of hydrophobically modified polyacrylamides [J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(1):1-7.



移动阅读

有抗剪切、抗盐和抗温等能力,应用前景广阔。因此研发低价高效的 HMPAM 具有重要的意义。

1 疏水改性聚丙烯酰胺的结构特点及性质

1.1 疏水改性聚丙烯酰胺的结构特点

1987年 Evani 和 Rose 对疏水改性水溶性聚合物(HMWSP)的概念进行定义^[7]。HMWSP 是一种水溶性聚合物,其主要特征是通过在主链结构上引入少量疏水基团对原本亲水的聚合物进行疏水改性。

HMPAM 是 HMWSP 中最重要的一类,通过在

水溶性 PAM 主链上添加少量的疏水性基团或直接以丙烯酰胺单体(AM)与疏水性单体进行共聚合,合成不同性能的 HMPAM。引入甲基丙烯酸甲酯(MMA)等丙烯酸长链酯的 HMPAM(图1(a))具有较好的溶解性和耐电解质特性^[8];以二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)为阳离子单体、丙烯酸丁酯(BA)为疏水单体与 AM 进行共聚合形成阳离子型HMPAM(图1(b)),具有提高吸附桥接的作用^[9];引入3-[2-(N-甲基丙烯酰胺基)-乙基二甲基铵基]丙基磺酸盐(MAAEDAPS)等含磺酸基基团单体的 HMPAM(图1(c))对盐具有较强的敏感性^[10]。

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ H_2 \\ C-C \\ J_X \\ C-O \\ NH_2 \\ (a) \ \exists \mid \lambda MMA \end{array} \begin{array}{c} H_2 \\ H_2 \\ C-C \\ J_X \\ C-C \\ J_Z \\ C-C \\ J_X \\ C-C \\ J_Z \\ J_Z \\ C-C \\ J_Z \\ C-C \\ J_Z \\ C-C \\ J_Z \\ C-C \\ J_Z \\ J_Z \\ C-C \\ J_Z$$

图 1 引入 MMA、DMDAAC 和 BA、MAAEDAPS 的 HMPAM

Fig. 1 HMPAM introduced with MMA, DMDAAC and BA, MAAEDAPS

1.2 疏水改性聚丙烯酰胺的性质

HMPAM上的疏水基团使其具有独特的流变学特征,因为疏水基团可使聚丙烯酰胺在分子链内和分子间形成缔合作用,大分子链瞬间形成网状结构,从而增加溶液黏度;但 HMPAM 的水溶液在浓度较低时的特性黏度与 PAM 差别不大,但当达到某一临界浓度(临界缔合浓度(CAC))时,HMPAM 溶液的黏度急剧增大;由于分子间的缔合作用,即使加入电解质盐,溶液的黏度也不会受到影响,甚至出现盐增黏现象;而对于 PAM 水溶液,电解质盐的加入使溶液黏度降低,因而 HMPAM 具有良好的抗盐性;同时疏水缔合作用通常以非共价键形式存在,该结构可使 HMPAM 的缔合作用在剪切力作用下被破坏,撤去剪切力,缔合作用恢复,表现出一定的抗剪切能力。另外,主链上不同结构的疏水单体使 HMPAM性能强化倾向不同。

2 疏水改性聚丙烯酰胺的合成方法

目前 HMPAM 的合成方法主要包括大分子改性法和疏水单体共聚合法。大分子改性法的受限制因素较多,改性后聚丙烯酰胺的黏度和缔合能力随疏水单体的反应程度变化不稳定,工业应用较少,HMPAM 的合成还是以疏水单体共聚合法为主。本文主要介绍共溶剂法、胶束共聚法、乳液聚合法、自由基界面聚合法、超

声波聚合法和超临界 CO, 聚合法等方法。

2.1 共溶剂法

共溶剂法是将亲水单体(AM)和疏水单体加入到去离子水或有机溶剂中,利用机械搅拌或有机溶剂增加聚合单体相互碰撞的几率,通过引发剂作用进行聚合的方法。其合成条件简单,是合成 HMPAM 最常用的方法之一。但是以搅拌方式进行的共聚反应是非均相过程,聚合产物疏水基团含量低,缔合性能差;而以有机溶剂作用的共聚产物不溶于溶剂,合成的 HMPAM 平均分子量较低,疏水基团空间排布没有规则。

王红等^[8]采用共溶剂法,分别以 BA 和 MMA 为 疏水单体, AM 为亲水单体, 以 $K_2S_2O_8$ – $NaHSO_3$ 为 引 发 剂, 通 过 搅 拌 作 用 制 备 了 P (AM – BA) 和 P(AM – MMA), 反应机理如图 2 所示; 2 种产品对 生产现场较难沉降的尾矿浆进行沉降试验, 结果表明 2 种产品对云南东川包子铺褐铁矿尾矿浆具有很好的絮凝效果。

张鹏等[11]以丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)为阳离子单体,2-乙烯基吡啶(2-VP)为疏水单体,偶氮(azo)和 $K_2S_2O_8$ 为复合引发剂,合成了疏水改性阳离子聚丙烯酰胺 P(AM-DAC-2VP),反应机理如图 3 所示,通过结构表征和活性污泥絮凝性能测试表明,随着疏水单体含量的增加,特性黏度增加;当w(2-1)

图 2 P(AM-BA)、P(AM-MMA) 合成的反应机理
Fig. 2 Reaction mechanism of synthetic P(AM-BA) and P(AM-MMA)

VP)= 1.0%、w(DAC)= 30%、P(AM-DAC-2VP)加入量为 25 mg/L 时,对 PH= 5 的活性污泥沉降效果最好;与同条件下制备的普通阳离子聚丙烯酰胺相比,疏水改性共聚物具有更好的絮凝效果。

2.2 胶束共聚法

胶束共聚法是将 AM 溶于水相,加入表面活性剂后形成胶束,疏水单体被增溶于胶束中或直接与表面活性剂形成共混胶,这 2 种聚合单体均以分子的形式存在,并形成微观均相体系。在引发剂作用下,水溶液中的亲水单体形成活性自由基,与胶束中疏水单体形成的自由基在胶束界面处共聚合。由于胶束数量大,可提高共聚效率;由于表面活性剂用量多,增加了产品后期的分离和提纯难度,也会对HMPAM的疏水缔合效果造成不良影响。

图 3 P(AM-DAC-2VP) 合成的反应机理

Fig. 3 Reaction mechanism of synthetic P(AM-DAC-2VP)

宫瑞英等[12] 以 N, N - 二辛基丙烯酰胺(DiC₈ AM)为疏水单体,采用二元单体胶束共聚法,合成了非离子型孪尾二元共聚物 P(AM-DiC₈ AM);采用红外光谱(FTIR)对共聚物官能团归属分析,证明了疏水单体的成功引入;对特性黏数的测定显示,随共聚物疏水单体含量、分子量和疏水链嵌段

长度的增加,溶液的 CAC 降低,疏水缔合几率增大。 郭睿等[13]以甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵

(DMC)、甲基丙烯酸三氟乙酯(TFEMA)和 AM 共聚单体,以(NH₄)₂S₂O₈ 和 NaHSO₃ 为复合引发剂,采用胶束聚合法合成了疏水缔合型阳离子聚丙烯酰胺,反应机理如图 4 所示。

图 4 P(AM-DMC-FEMA) 合成的反应机理

Fig. 4 Reaction mechanism of synthesis P(AM-DMC-FEMA)

采用 FTIR、核磁共振氢谱(¹HNMR)和环境扫描电镜(ESEM)对聚丙烯酰胺结构进行表征,分析

得出合成的共聚物为 P。对硅藻土悬浮液的絮凝效果表明,絮凝时间仅为 20 s,絮凝后的上清液透过率

达 97. 31%, 说明其具有较好的絮凝性能。

Zhong 等^[9] 以 AM、DMDAAC 和 BA 为共聚单体,采用胶束共聚合技术合成了 P(AM-DMDAAC-BA),反应机理如图 5 所示。¹HNMR 的测定结果表

明,疏水缔合阳离子聚丙烯酰胺聚合成功;透射电子显微镜(TEM)测试结果显示,共聚物的吸附桥接性能随疏水基团含量的增加而增加;通过热重分析(TGA)可得出该共聚产物具有较强的热稳定性。

图 5 P(AM-DMDAAC-BA) 合成的反应机理

Fig. 5 Reaction mechanism of synthesis P(AM-DMDAAC-BA)

2.3 乳液聚合法

乳液聚合法可细分为反向乳液聚合法和反向微乳液聚合法。这2种合成工艺相似,都是将AM溶于水相疏水单体溶于油相,然后按照一定比例进行混合后加入油包型(W/O)乳化剂形成油包型乳液体系,共聚单体的水溶液分散在油的连续介质中进行聚合,乳化剂的种类和用量对产品性能和分子量的影响较大。反向乳液聚合法形成粒径为100~1000μm的亚微观油包型乳液体系,而反向微乳液聚合法则形成粒径均一的纳米级油包型微乳体系,具有反应速度快、稳定性好等特点,且合成的HM-

PAM 平均分子量大。

赵禧阳等^[14]以功能性疏水长链十八烷基二甲基烯丙基氯化铵(HM18)、AM 和 DMC 为原料,通过反向乳液聚合法合成了一种乳液型疏水缔合阳离子聚丙烯酰胺 HAM-D,反应机理如图 6 所示。采用FTIR、TGA 和动态流变仪对 HAM-D 的结构性能进行表征,分析结果表明,目标产物聚合成功,通过与普通聚丙稀铣胺的性能比较,HAM-D 表现出良好的耐热性;随质量浓度的升高,HAM-D 水溶液的表观黏度逐渐上升,在矿化水中具有较好的增稠和抗盐性能。

$$\begin{array}{c} O \\ O \\ NH_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ NH_$$

图 6 HAM-D 合成的反应机理

Fig. 6 Reaction mechanism of synthesis HAM-D

赵勇等^[15]采用反相微乳液聚合法合成了疏水缔合型聚丙烯酰胺,用 Brookfield 旋转黏度计测定黏度,与传统胶束共聚合法制备的 HMPAM 进行比较,改性后 PAM 的水溶液表观黏度随共聚单体浓度的增加持续增加,且具有更强的抗盐和抗剪切性能,在反向微乳液体系中,合成 HMPAM 的主链分子上疏水单体呈无规则分布,分子链以分子间的疏水缔合作用为主。

辜兴悦等[10]采用反相乳液聚合的方式,以苯乙烯、AM和3-[2-(N-甲基丙烯酰胺基)-乙基二甲

基铵基] 丙基磺酸盐为共聚单体合成一种疏水缔合的两性聚丙烯酰胺, 反应机理如图 7 所示。在 100 ℃和 80 ℃下, 采用 Brookfield 黏度计对聚合物溶液的耐温性能进行测定, 老化 48 h 后黏度保留率分别为 63% 和 87%, 表明聚合物的耐温性能显著。

2.4 自由基界面聚合法

自由基界面聚合法不同于传统的溶液共聚合法,采用具有表面活性剂结构的引发剂,同时作用在共聚单体界面上,或直接使用具有双亲性的大分子单体,在给定条件下形成共聚自由基进行溶液共聚

$$\begin{array}{c} O \\ O \\ NH_2 \end{array} + \begin{array}{c} O$$

图 7 P(AM-S-MAAEDAPS) 合成的反应机理

Fig. 7 Reaction mechanism of synthesis P(AM-S-MAAEDAPS)

合的方法,其工艺简单,操作方便,易于工业化生产, 但这种引发剂和活性大分子单体均不易合成,工业 成本较高。

Khai 等^[16]采用 3-丙烯酰胺基-2-羟丙基三烷基氯化铵(AHPTAAC)作为疏水性阳离子单体,其中烷基(R)为己基、辛基和十二烷基,反应机理如图 8 所示。采用自由基界面聚合法将一系列疏水性阳离子单体引入丙烯酰胺链中形成疏水改性的阳离子聚丙烯酰胺,通过改变疏水性阳离子基团、分子量和电荷密度,研究疏水改性阳离子聚丙烯酰胺对高岭土悬浮液絮凝的影响。结果表明,摩尔质量为 2.13×10⁶ g/mol 的己基共聚物通过絮凝作用可使高岭土悬浮液浊度降低 99%;1 mol/L的疏水基缔合共聚物被称为絮凝高岭土悬浮液的 最佳体系,"吸附桥联"是絮凝高岭土悬浮液的主要机制;引入十二烷基的共聚物在絮凝污泥中的保水性最小。

图 8 P(AM-AHPTAAC) 合成的反应机理

Fig. 8 Reaction mechanism of synthetic P(AM-AHPTC)

El-hoshoudy等[17-18]采用自由基界面聚合法以丙烯酰胺(AM)为亲水单体,以二乙烯基砜(DVS)为疏水交联剂,在双亲性的表面活性剂4-十二烷基苯磺酸盐-1-乙烯基咪唑-3-鎓(DBSV)作用下,制备了新型 HMPAM(AM-DBSV-DVS),反应机理如图9所示。在设定浓度下,通过改变盐度、温度和剪切速率来评估模拟储层条件下的流变和溶液性

$$O = S = O$$

$$HN^{+}O^{-}$$

$$O = S = O$$

$$H = H_{2} \times H = H_{$$

图 9 P(AM-DBSV-DVS) 合成的反应机理

Fig. 9 Reaction mechanism of synthetic P(AM-DBSV-DVS)

能,结果表明,共聚产物除了具有较好的耐盐、抗温性能,切剪后还可恢复黏度。此外,在模拟油藏条件下,通过一维砂岩模型进行驱油试验,验证了其具有提高产油量的能力。

2.5 其他聚合法

超声波聚合法是借助超声波打断共聚单体分子上的化学键,生成聚合物自由基,使溶于溶剂的共聚单体形成乳液体系,最终实现共聚的方法。该方法主要辅助其他合成方法到达合成的目的,但该方法较难控制聚合物的组成,得到的共聚产物平均相对分子质量较低。王晨等[19]以丙烯酸十八酯(ODA)为疏水单体、AM为疏水单体、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)为阴离子单体,采用超声波辅助自由基共聚法制得了疏水缔合聚丙烯酰胺(UHAPAM)。

超临界 CO₂ 聚合法是将疏水单体和 AM 溶解在 超临界状态下的 CO₂ 中,该状态下的 CO₂ 作为分散 介质可使极性差别很大的共聚单体达到分子水平上 的均匀分散混合,然后在引发剂的作用下实现共聚 合。采用该方法合成的 HMPAM,产物后处理简单,利于工业化生产,但共聚产物不溶于 CO₂ 连续相,得到的产品相对平均分子量较低。郑岚^[20] 以 AM 与甲基丙烯酸十二氟庚酷(GO4)为聚合单体,超临界 CO₂ 与丙酮为分散介质,过氧化苯甲酞(BPO)为引发剂,合成了新型的 HMPAM。

3 疏水改性聚丙烯酰胺合成存在的问题

HMPAM 的性能强弱主要取决于疏水单体类型、分子量大小、疏水基团含量及疏水基团的空间排布等^[21]。虽然近些年 HMPAM 的合成方法取得很大进步,但仍存在以下问题:

- 1)不同疏水单体聚合形成的 HMPAM 性能增强倾向不同。不同疏水单体进行共聚合成 HMPAM 的方法不同,单体如何搭配组合还有待研究;另外疏水单体成本过高限制了 HMPAM 市场。
- 2) 共聚合法生产过程中需要引发剂和表面活性剂等药剂,其决定了合成的难易程度和聚合物平均分子量的大小。采用复合药剂和具有表面活性剂结构的引发剂,其共聚产物难分离提纯或产率太低。
- 3) HMPAM 的每种合成方法均存在一定的问题,限制了 HMPAM 合成的发展,且高效合成方法从设计试验到实现投产需要很长的时间,消耗大量的资源。

4 展 望

完善疏水单体与合成方法的搭配系统,实现低成本设计生产聚合单体和新型高效的聚合药剂等是急需解决的问题。通过密度泛函、分子力学和分子动力学等计算机模拟方法,从原子水平研究复杂分子体系的性质、结构特征和相行为等,设计模拟出合理的聚合单体结构^[22-23]和聚合反应过程机理^[24-26],从而选择适合的聚合单体或合成方法,使整个研发进程更加科学、快速和低成本。随着计算机科学技术的日益更新,计算机模拟方法在研究HMPAM的结构、性能和合成上会更加深入,最终实现 HMPAM 工业化生产并广泛应用于各行业。

参考文献 (References):

- [1] 潘金禾,周长春,张宁宁,等. 絮凝剂复配在铝土矿浮选尾矿沉降中的应用研究[J]. 矿产保护与利用,2016(4):28-32.

 PAN Jinhe, ZHOU Changchun, ZHANG Ningning, et al. Experimental research on the flotation tailing sedimentation of bauxite with composite flocculation [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2016(4):28-32.
- [2] 张超国. 探讨不同性质药剂对煤泥水沉降效果的影响[J]. 选煤技术,2016(2):313-314.
 ZAHNG Chaoguo. Investigate influence of different nature chemical reagents on coal slurry setting effect[J]. Coal Preparation Technology,2016(2):313-314.
- [3] 邹文杰. 炼焦中煤选择性絮凝一浮选分离研究[D]. 徐州:中国矿业大学,2014.
- [4] 丁川,张倩,黄福堂. 国内外三次采油助剂聚丙烯酰胺生产技术及其发展[J]. 大庆石油地质与开发,2014,33(4):131-135. DING Chuan, ZHANG Qian, HUANG Futang. Producing technique and development for eor agent PAM at home and abroad[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2014,33(4): 131-135.
- [5] 代字,孙庆业. 聚丙烯酰胺对沉积物理化性质和氮转化的影响 [J]. 环境科学与技术,2016,39(7):28-33.

 DAI Yu, SUN Qingye. Effect of polyacrylamide on the physicochemical properties of sediment and nitrogen transformation [J]. Environmental Science & Technology,2016,39(7):28-33.
- 戴力,郑怀礼,廖熠,等. 疏水缔合聚丙烯酰胺的合成和表征的研究进展[J]. 化学研究与应用,2014,26(5):608-614.

 DAI Li,ZHENG Huaili,LIAO Yi, et al. Research progress of synthesis and characterization of hydrophobically associating polyacrylamide[J]. Chemical Research and Application, 2014, 26(5):608-614.
- [7] EVANI S, ROSE G D. Water soluble hydrophobe associ-ation polymers [J]. Polym. Mater. Sci. Eng., 1987, 57; 477-481.
- [8] 王红,朱丽娜,孙彦琳. 疏水改性聚丙烯酰胺的制备及其对难

沉降尾矿的絮凝性能研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版),2013,38(5):101-105.

WANG Hong, ZHU Lina, SUN Yanlin. Flocculation properties of hydrophobically modified polyacrylamides for tailing slurry with difficult sedimentation [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2013, 38 (5): 101 – 105.

- [9] ZHONG L Y, BAO Y G, CHUN X L. Synthesis and characterization of hydrophobically associating cationic polyacrylamide [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 161:27-33.
- [10] 辜兴悦,刘川,李瑞海,等. 疏水缔合两性聚丙烯酰胺的合成与性能研究[J]. 塑料工业,2016,44(1):16-20.
 GU Xingyue,LIU Chuan,LI Ruihai, et al. Synthesis and performance research of hydrophobically associating amphoteric polyacrylamide[J]. China Plastics Industry,2016,44(1):16-20.
- [11] 张鹏,王洪运,秦绪平. 疏水改性阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂的制备及其絮凝性能[J]. 化工环保,2010,30(3):265-269.

 ZHANG Peng,WANG Hongyun,QIN Xuping. Preparation of hydrophobically modified cationic polyacrylamide flocculant and its flocculation capability[J]. Environmental Protection of Chemical Industry,2010,30(3):265-269.
- [12] 宫瑞英, 吴文辉, 史学峰, 等. 疏水改性聚丙烯酰胺 P(AM/DiC8AM)的合成及性能[J]. 化工新型材料, 2009, 37(3):76-79.
 - GONG Ruiying, WU Wenhui, SHI Xuefeng, et al. Synthese and characterization of twin-tailed hydrophobic associating water-soluble copolymers $P(AM/DiC_8AM)[J]$. New Chemical Materials, 2009, 37(3):76-79.
- [13] 郭睿,王映月,郭煜.疏水缔合型阳离子聚丙烯酰胺的合成及絮凝性能[J]. 日用化学工业,2017,47(7):373-383.

 GUO Rui, WANG Yingyue, GUO Yu. Synthesis and flocculation performance of hydrophobically associating cationic polyacrylamide[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics,2017,47(7): 373-383.
- [14] 赵禧阳,沈一丁,马国艳. 阳离子疏水缔合聚丙烯酰胺的合成及性能[J]. 现代化工,2018,38(2):70-74.

 ZHAO Xiyang,SHEN Yiding,MA Guoyan. Synthesis and properties of hydrophobically associating cationic polyacrylamide
 [J]. Modern Chemical Industry,2018,38(2):70-74.
- [15] 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. ZHAO Yong, HE Binglin. Study on synthesis and properties of hydrophobically associating polyacrylamide in inverse microemulsion [J]. ACTA Polymerica Sinica,2000(5):550-553.
- [16] KHAI E L, NORHASHIMAH M, BENG T P, et al. Comparative

- study on the effectiveness of hydrophobically modified cationic polyacrylamide groups in the flocculation of kaolin[J]. Desalination, 2011, 270; 206–213.
- [17] EL-HOSHOUDY A N, DESOUKY S E M, AL-SABAGH A M, et al. Synthesis and characterization of polyacrylamide crosslinked copolymer for enhanced oil recovery and rock wettability alteration [J]. International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering, 2015, 3(4):47-59.
- [18] EL-HOSHOUDY A N, DESOUKY S E M, AL-SABAGH A M, et al. Evaluation of solution and rheological properties for hydrophobically associated polyacrylamide copolymer as a promised enhanced oil recovery candidate [J]. Egyptian Journal of Petroleum, 2017,26(3):779-785.
- [19] 王晨,李小瑞,沈一丁,等. 离子型表面活性剂与疏水缔合聚 丙烯酰胺的相互作用[J]. 功能材料,2012,23(43):3316-3321.
 - WANG Chen, LI Xiaorui, SHEN Yiding, et al. Interactions between ionic surfactants and hydrophobically associating polyacrylamide in aqueous solution [J]. Journal of Functional Materials, 2012,23(43):3316-3321.
- [20] 郑岚. 超临界 CO₂ 中疏水改性聚丙稀铣胺及复合材料的研究 [D]. 西安: 西北大学, 2009.
- [21] 程广春. 辐射接枝制备疏水改性聚丙烯酞胺[D]. 天津:天津大学,2010.
- [22] 王惠厦,姚林,丁彬,等. 疏水改性聚丙烯酰胺溶液的分子模拟[J]. 高等学校化学学报,2013,34(5):1295-1302. WANG Huixia, YAO Lin, DING Bin, et al. Molecular simulation study on hydrophobically modified polyacrylamide solutions[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2013,34(5):1295-1302.
- [23] MA Qisheng, PATRICK J S, CARL W A, et al. Theoretical studies of hydrolysis and stability of polyacrylamide polymers [J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 121:69-77.
- [24] OSCAR F O, ARIEL M, RICARDO M, et al. Influence of diosgenin structure on the polymerization kinetics of acrylamide; An experimental and theoretical approach [J]. Journal of Molecular Structure, 2011, 985(1):34-47.
- [25] GÜLRU K, NURCAN Ş. Stereoselective propagation in free radical polymerization of acrylamides; A DFT study [J]. Journal of Molecular Graphics and Modelling, 2014, 49:55-67.
- [26] TUGBA FÖ, BERKEHAN K, SARON C, et al. Effect of lewis acids on the stereoregularity of N, N-dimethyl acrylamide; A computational approach [J]. European Polymer Journal, 2016, 83: 67-76.