

阳离子聚丙烯酰胺的制备及其应用进展

马长坡 周翼洪 张 健 亢敏霞 宁 峰 邱祖民*

(南昌大学资源环境与化工学院,鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室,南昌 330031)

摘 要 阳离子聚丙烯酰胺是一种线性高分子材料,具有良好的去浊、粘合、脱色性能,广泛应用于化工环保、石油、造纸、建筑、食品等领域。综述了水溶液聚合法、反相乳液聚合法、反相微乳液聚合法、分散聚合法以及模板聚合法等阳离子聚丙烯酰胺的制备方法,介绍了阳离子聚丙烯酰胺在水处理、石油工业、造纸业等方面的应用并对其发展趋势进行了展望。

关键词 阳离子聚丙烯酰胺,絮凝,制备,应用

Research progress in the preparation and application of cationic PAGE

Ma Changpo Zhou Yihong Zhang Jian Kang Minxia Ning Feng Qiu Zumin

(Key Laboratory of Poyang Lake Environment and Resource Utilization, Ministry of Education, School of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031)

Abstract Cationic polyacrylamide(PAGE) is a linear polymer material, because of its good turbidity removal, adhesion and decolorization properties, it can be widely used in chemical environmental protection, petroleum, paper making, construction, food and other fields. The preparation methods of cationic PAGE, such as aqueous solution polymerization, inverse emulsion polymerization, inverse microemulsion polymerization, dispersion polymerization and template polymerization, etc. were mainly introduced. The application of cationic PAGE in water treatment, petroleum industry, paper industry and other fields was introduced, and the development trend of cationic PAGE was prospected.

Key words cationic PAGE, flocculation, preparation, application

阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)是一种线性高分子化合物,其分子链上含有正电荷基团,对含有负电荷的颗粒具有很强的絮凝作用,因此可用于净水处理。在石油开采领域,因 CPAM 具有絮凝性和流变性的特点,可作为添加剂应用于石油的三次采油阶段。CPAM 还可以用于絮凝纸浆和造纸产生的废水,并在建筑、食品、化妆品中有着广泛的应用^[1-3]。虽然我国 CPAM 产量较大,但产品质量与国外产品相比有较大差距,且因含有较多阳离子单体,所以价格较贵。目前我国 CPAM 的生产能力较低,因此需要进口。CPAM 的合成方法主要有水溶液聚合法、反相乳液聚合法、反相微乳液聚合法、分散聚合法、模板聚合法等,笔者对 CPAM 的制备方法和应用进行了综述。

1 CPAM 的制备方法

1.1 水溶液聚合法

水溶液聚合法是使用水作为溶剂聚合单体制备

CPAM 的方法。水溶液聚合法产率高,操作简便,反应设备简单,对环境的污染较小,产品性能稳定。尽管水溶液聚合法还存在单体残余量高、聚合釜不宜散热等问题,但仍是一种使用最广泛的方法。

Zheng 等^[4]以丙烯酰胺(AM)、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)、丙烯酸丁酯为单体,使用响应面法优化反应条件,通过光引发聚合制备 CPAM。结果表明,在光照强度为 $1491.67 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、光照时间 117.89min 条件下合成的 CPAM 性能较好且具有良好的脱水性能。光引发聚合具有受温度影响较小、引发剂用量少、单体转化率高、操作简单、绿色环保等优点,已被广泛应用于合成 CPAM。

Zhu 等^[5]以 AM、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)、DAC 为单体,采用光引发聚合制备 CPAM。通过实验确定的最佳合成条件为:光引发剂质量分数为 0.4%,反应时间为 1h, pH = 9, $m(\text{AM}):m(\text{DMC}):m(\text{DAC}) = 4:3:3$ 。在此条件

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51568048)

作者简介:马长坡(1995-),男,硕士研究生,研究方向为功能材料。

联系人:邱祖民(1963-),男,教授,博士生导师,主要从事固体废弃物处理与资源化应用、功能材料等研究工作。

下合成了相对分子质量为 1.27×10^7 、阳离子度为 30.7% 的 CPAM。污泥脱水评价实验结果表明,当 CPAM 用量为 1g/kg 时,滤饼含水量可降低到 63.5% (质量分数)。Liao 等^[6]以 AM、DAC 为单体,丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵(AODBAC)为疏水单体,通过光引发聚合制备了疏水改性 CPAM。改性 CPAM 由于分子链上含有疏水基团,因此具有一定的表面活性,CPAM 的疏水作用可以进一步提高污泥的脱水性能。

1.2 反相乳液聚合法

反相乳液聚合法是一种在连续的油相中加入水溶性单体和乳化剂形成“油包水”型乳液的聚合方法^[7]。陈勇^[8]将含有 AM 和 DMC 单体的水溶液与液体石蜡混合得到反相乳液,通过添加聚丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵(PAODBAC)制备 CPAM。结果表明,当乳化剂 Span80/Tween80 的亲水亲油平衡值(HLB)为 6 时,亲水亲油性达到平衡,制备的 CPAM 稳定性最好。乳化剂能够降低界面表面张力,油水比增加时体系亲水性增强、乳液稳定性提高;但油水比过大时不能形成稳定的反相乳液,因此油水质量比为 1 比较合适。单体 AM 具有助乳化性能,AM 的增加也能够提高乳液稳定性。添加适量 PAODBAC 可以使 CPAM 的稳定性从 0.9267 提高到 0.9667。

颜学敏等^[9]采用反相乳液聚合法,以 AM 和二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)为单体,在 HLB=4.5、油水质量比=1.5、乳化剂质量分数为 7% 条件下制备了稳定性良好的 CPAM。用 CPAM 处理油田污水,浊度去除率为 89.37%,化学需氧量(COD)为 89.76%,将 CPAM 与聚合氯化铝复合使用可使污水浊度去除率、COD 分别达到 95.28% 和 92.32%。Yoon 等^[10]以[2-(丙烯酰氧基)乙基]-三甲基氯化铵和 AM 为原料,与 SiO₂ 复合制备了 CPAM/SiO₂ 纳米复合材料。该纳米复合材料对由填料和纸浆组成的悬浮液具有良好的絮凝效果。

采用反相乳液聚合法能够制备高相对分子质量 CPAM,并且反应过程中体系的传热性良好,反应物混合均匀,缺点是由乳液制备固体 CPAM 工序较为复杂且产物中含有乳化剂和其他助剂。与水溶液聚合法相比,反相乳液聚合法反应条件温和,便于控制,散热良好且产品黏度小,溶解性能好。采用反相乳液聚合法制备的 CPAM 因成本较高,运输不方便,目前没有大规模生产。

1.3 反相微乳液法

反相微乳液法是使用乳化剂,将含有单体的水溶液在油相中乳化得到稳定胶体。

反相微乳液法是在反相乳液聚合法的基础上发展起来的,采用该方法制备的 CPAM 具有相对分子质量较大、絮凝性较好、稳定性强的特点。

李素莲等^[11]以 AM、DMDAAC 为单体,Isopar M 为油相,Span80/Tween60 为乳化剂,过硫酸铵与亚硫酸氢钠为引发剂制备 CPAM。通过实验确定的最佳合成条件为:温度 40℃,HLB=8.5, $m(\text{AM}):m(\text{DMDAAC})=8:2$,引发剂质量分数为 0.7%,乳化剂质量分数为 25%,在此条件下合成的 CPAM 无单体残留,阳离子度可达 30%。

Li 等^[12]以 AM、DMC 为原料,亚硫酸钠和过硫酸铵为引发剂, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,Span80/Tween60 为乳化剂,分别通过非均匀三步加成法和均匀五步加成法合成了 CPAM。制备的 CPAM 固含量可超过 35%,阳离子单体含量为 0%~40% (摩尔分数)。王永贵^[13]以 AM、甲醛、二甲胺为原料,Span80/Tween80 为乳化剂,饱和烃溶剂为油相制备 CPAM。结果表明,在油水质量比=1、乳化剂质量分数为 17.3%、单体质量分数为 50%、引发剂质量分数为 0.95% 条件下,制备的 CPAM 稳定性强,破乳速度快。

1.4 分散聚合法

分散聚合体系通常包括单体、分散稳定剂、介质、引发剂等。聚合初期单体、分散稳定剂和引发剂均匀分散在介质中,一段时间后,由于不溶于介质,生成的聚合物析出,析出后聚合物相互缠绕形成颗粒并且吸附分散稳定剂,最终形成稳定体系。Xu 等^[14]以 AM 和 DMC 为单体,聚乙二醇(PEG)20000 为分散剂,V-50 为引发剂,聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(PDMC)为稳定剂制备 CPAM。结果表明,在单体质量分数为 8%~15%、PEG 质量分数为 15%~25%、PDMC 质量分数为 0.5%~1.5% 条件下制备的 CPAM 较稳定。单体浓度过低时,PEG 水溶液对单体有屏蔽作用;单体浓度太高时,PEG 分散不稳定,容易凝固。高浓度 PEG 会降低单体转化率,低浓度形成的分散体不稳定。PDMC 浓度对初始聚合速率影响不大,PDMC 浓度过高时,分散剂稳定性变差。

Liu 等^[15]以 AM 和 DAC 为单体,过硫酸钾(KPS)为引发剂,使用含有 PEG 和氯化聚乙二醇(CI-PEG)的溶液分别制备 CPAM。将 7.5g PEG,

8g AM, 2g DAC, 0.05g KPS 混合均匀, 加入 100mL 水配制成 PEG 水溶液, 在温度 70℃ 条件下合成的 CPAM 相对分子质量为 3.21×10^6 , 阳离子度为 24.4%, CPAM 能够稳定储存 3 个月。将 7.5g Cl-PEG、8g AM、2g DAC、0.05g KPS 混合均匀, 加入 100mL 水配制成 Cl-PEG 水溶液, 在温度 65℃ 条件下合成的 CPAM 相对分子质量为 3.68×10^6 , 阳离子度为 23.3%, CPAM 能够稳定储存 6 个月。

Wu 等^[16]使用 AM、DMC、十八烷基甲基丙烯酸酯为原料, 甲基丙烯酸丁酯为交联剂, 制备了稳定性和水溶性好、固含量高、黏度低的交联-疏水缩合型 CPAM。与市售 CPAM 相比, 制备的 CPAM 具有更好的抗盐、抗剪切性能和保留率。CPAM 的交联结构有助于提高其抗剪切能力, 分子间和分子内疏水缩合能够提高其耐盐性。

Zheng 等^[17]以 AM、DAC 为单体, 采用分散聚合法合成了相对分子质量为 1.000×10^7 , 阳离子度达 40% 的 CPAM。与其他工业絮凝剂相比, 制备的 CPAM 脱水效果好, 成本低, 减小了泥浆体积, 降低了设备损耗。

分散聚合法中最重要的是稳定剂, 稳定剂的加入能够有效提高单体转化率和产品质量。分散聚合法合成的 CPAM 黏度小、流动性强、稳定性高且不会对环境产生二次污染。但该方法存在工艺不成熟、形成的乳液不稳定的缺点^[18]。

1.5 模板聚合法

模板聚合法是一种新型聚合方法, 作为模板的高分子与单体通过作用力改变聚合反应速率或聚合物的分子结构, 达到改善聚合物性能的目的。Guan 等^[19]以 AM 和 DAC 为单体, 以离子型均聚丙烯酸钠(NaPAA)为模板, 在 $m(\text{AM}):m(\text{DAC})=3:1$ 、去离子水质量分数为 30%、共溶剂尿素质量分数为 4%、引发剂偶氮二异丁脒盐酸盐(AIBA)质量分数为 0.65% 的条件下合成 CPAM, 用其絮凝高岭土悬浮液效果良好。Zhang 等^[20]以 AM 和 DMDAAC 为单体, 聚丙烯酸钠为高分子模板, V-50 为引发剂, 采用光引发聚合制备 CPAM。结果表明, 高分子模板可以提高 DMDAAC 分子链的数量并增加 DMDAAC 分子链的长度; 在 CPAM 质量浓度为 9mg/L、pH=5~7 的条件下, CPAM 对煤矿废水的絮凝效果最好, 用其絮凝后絮体体积大、致密、沉降快。Li 等^[21]对共聚机理进行了研究。结果表明, 共聚法是按照模板聚合机理进行的。Feng 等^[22]以烯丙基三

甲基氯化铵和 AM 单体为原料, 以聚丙烯酸钠为模板, 采用超声波模板共聚法合成了具有微块结构的 CPAM。结果表明, 新型 CPAM 具有良好的絮凝性能, 该反应遵循模板聚合机理, 絮凝过程中, 阳离子微块可以加快电荷中和速度和桥联作用, 在色浆脱水絮凝中发挥了主要作用。

传统方法制备的 CPAM 随机散射的阳离子单元不能完全工作, 所以絮凝效率会降低。采用模板聚合法制备的 CPAM 对污泥脱水效果较好, 尤其是低相对分子质量的 CPAM 对污泥脱水的效率更高。

1.6 其他方法

反相悬浮聚合法具有聚合工艺简单、易于控制反应进程、产品性能优异的特点, 可用于制备 CPAM。Abdelkader 等^[23]通过微波辐射制备了 CPAM 复合材料。与传统水溶液聚合法采用的聚合釜不同, 反相悬浮聚合法采用微波连续化反应装置, 减少了单体的残余量, 生产效率大幅度提高, 且有效解决了聚合釜的散热问题。

2 CPAM 的应用

2.1 在水处理方面的应用

废水中通常含有悬浮物、无机和有机颗粒、金属等物质, 从废水中除去这些细小颗粒是当前面临的一个严峻挑战。长期以来聚氯化铝、氯化铁等无机絮凝剂因价格低的优势而被广泛使用, 但其所含的金属离子会影响人类健康。近年来, 许多高分子聚合物被用作絮凝剂, CPAM 由于具有较高的黏度和电荷密度、易溶于水、形成的絮凝体更大、成本较低的特点被用作絮凝剂沉降水中的悬浮物颗粒, 或者用于污泥脱水^[24-26]。

将 CPAM 类絮凝剂用于处理印染废水污泥中的悬浮物、COD、生物需氧量(BOD)时, 絮凝效果随絮凝剂投加量先增强后减小。这是因为絮凝剂投放初期由于中和作用, 絮凝剂吸附负电荷颗粒形成沉淀, 而絮凝剂过量时, 污泥中过多的正电荷与絮凝剂相斥, 降低了絮凝剂的吸附, 同时颗粒间的静电斥力也会增强。城镇生活污水中含有有机物、微生物、重金属等有害物质, 絮凝的效果也是随着絮凝剂投加量先增加再减小, 絮凝剂特性黏度和阳离子度的升高均有利于污泥颗粒的絮凝^[27]。高分子聚合物常用作絮凝胶体溶液, 高岭土是一种黏土矿物, CPAM 是絮凝高岭土悬浮液常用的絮凝剂, 桥联作用是絮凝高岭土悬浮液的主要原理^[28-29]。Zheng 等^[30]在高压条件下, 通过紫外光引发聚合得到 CPAM 并将

其用于污泥脱水。实验表明,制备的 CPAM 优于市售 CPAM,吸附桥连和电荷中和在污泥脱水中均发挥重要的作用。Ma 等^[31]以 AM、DMDAAC、椰油酰胺二乙醇胺(CDEA)为单体合成 CPAM,将其用于絮凝高岭土悬浮液。结果表明,当悬浮液浓度较低时,制备的 CPAM 比市售 CPAM 具有更好的絮凝性,但悬浮液浓度过高时优势不明显。Sun 等^[32]在使用 CPAM 进行污泥脱水时加入了阳离子表面活性剂。实验结果表明,表面活性剂的加入可以从固含量、上清液浊度、比过滤阻力、絮体大小等方面提高污泥脱水性能。

2.2 在石油开采中的应用

CPAM 在油田中可用作驱油剂、堵水剂等,通常采用高相对分子质量 CPAM 用作驱油剂。由于油井出水导致产油量下降,为了减轻水淹、提高原油采出率,需要使用堵水剂封堵水层。张昊^[33]以 AM 为单体,DMC 为终止剂,超支化聚酯 BoltomH20 为支化剂,硝酸铈铵为引发剂合成了超支化结构的 CPAM 并确定了油田堵水剂的配方。实验结果表明,CPAM 对人造岩芯的封堵率达到了 80%,在岩芯中其流动性能稳定,堵水有效期超过 2 个月,耐冲刷性强。Li 等^[34]制备了新型环糊精改性 CPAM。研究结果表明,与聚丙烯酰胺相比,CPAM 具有更高的耐盐耐温性和水稳定性,可以使原油采收率提高 15.47%,在油田采收方面具有潜在的应用前景。

Yang 等^[35]以 AM、DMDAAC、丙烯酸丁酯为原料合成了疏水缔合型 CPAM,用于处理含油废水。结果表明,CPAM 质量浓度为 50mg/L 时,其除油效率可达 93.4%;同时加入 CPAM 和硫酸铝后,含油废水中形成了致密的絮凝体,沉降速度加快;CPAM 和硫酸铝协同使用除油效率比单独使用时更高。

2.3 在造纸中的应用

CPAM 除用于处理造纸废水外,也用作助留助滤剂或者用于提高填料的留存率,用作助留助滤剂时通常使用高相对分子质量 CPAM^[36]。造纸用助留助滤剂是高相对分子质量、低电荷密度的高分子,能够提高纸浆在滤布上的停留量和留存时间,尤其对一些小的纤维有优异的助留性能。利用废纸制浆造纸时,需要加入助剂以保证再造纸的强度。将 CPAM 用作助留助滤剂,浆料的流失大幅减小,可以降低生产成本,浆料的抗剪切、抗盐性能良好。Yoon 等^[10]制备了 CPAM/SiO₂ 复合材料,复合材料能够显著提高填料和纸浆的留存率。研究发现,

SiO₂ 颗粒与 CPAM 通过桥联和修补机制在固位体系中发挥作用。Petroudy 等^[37]探讨了蔗渣微纤化纤维素(MFC)和 CPAM 对造纸性能的影响。结果表明,在纸浆中添加适量高相对分子质量、低电荷密度的 CPAM,能够缩短浆料的脱水时间。使用 CPAM 作为助留助滤剂是因其可以通过电荷的中和作用将 MFC 与纸浆纤维结合在一起。

2.4 在其他方面的应用

除上述用途外,CPAM 还可应用于水运工程领域或作为抗菌剂使用。针对疏浚工程中底泥悬浮液扩散的问题,在水层中加入 CPAM 能够降低水体浊度和底部污泥颗粒扩散高度,进而提高水体质量。Xue 等^[38]合成了季铵盐型 CPAM。结果表明季铵盐的掺入可使 CPAM 具有抗菌和抗病毒活性的作用,从而使 CPAM 可用作抗菌/抗病毒增强剂、保藏剂或过滤助剂,还可用于净水/消毒工艺。Raj 等^[39]利用高相对分子质量 CPAM 加速了纳米纤维素悬浮液成膜的过程。CPAM 加入到工业溶解浆中能够提高纤维素酶的处理效率,从而降低溶解浆的黏度,提高反应活性,减少次氯酸盐的用量。修补/桥联机制使纤维素纤维对纤维素酶的吸附增加,因此添加适量 CPAM 可有效地提高纤维素酶的吸附量^[40]。

3 结语与展望

水溶液聚合法操作方便,聚合反应设备简单,产品性质稳定,安全环保,但是合成的 CPAM 相对分子质量和固含量都较低,解决合成过程中的散热问题,提高 CPAM 相对分子质量是未来重要的研究方向。反相乳液聚合法制备的 CPAM 固含量和相对分子质量都较高,而且产品的溶解性能好,但是生产成本低,且含有机溶剂,不利于保护环境。此外,乳液的稳定性与油相的重复利用还有待完善。反相微乳液法是对反相乳液聚合法的补充,反相微乳液法合成的 CPAM 粒径更小、稳定性更高,但是成本高,因此寻求更适合的微乳液体系或引入功能性的单体将是其研发的方向。分散聚合法合成的 CPAM 黏度小、固含量大、安全环保,但该方法尚未大规模产业化,原因在于产品的性能还需提高,分散聚合的机理还有待深入研究,其绿色、低能耗的优势将成为未来合成 CPAM 的重要趋势。模板聚合法能够有效地提高 CPAM 的絮凝作用,但产能不易放大且生产成本低,故工艺-黏度、模板-性能的研究及产能的放大是今后关注的重点。

未来的研究重点是协同多种聚合方法制备具有特殊性质或特定结构的 CPAM。在 CPAM 的应用中,需要结合相关理论研究不同 CPAM 结构与应用之间的关系,针对不同领域或不同要求确定 CPAM 适宜的黏度、相对分子质量、阳离子度等。新型 CPAM 产品将朝着单体残留率更低、溶解性能更好、相对分子质量更高、绿色环保的方向发展,拓展优质的引发方式、开发新型聚合方法、寻找更好的反应介质等是研发新型 CPAM 的重要途径。

参考文献

- [1] Razali M A A, Ahmad Z, Ahmad M S B, et al. Treatment of pulp and paper mill wastewater with various molecular weight of polyDADMAC induced flocculation[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 166(2): 529-535.
- [2] Zhang W, Ma H, Wang Q, et al. Pretreatment technology for suspended solids and oil removal in an ethanol fermentation broth from food waste separated by pervaporation process[J]. Desalination, 2012, 293: 112-117.
- [3] Wiśniewska M, Chibowski S, Urban T. Effect of the presence of cationic polyacrylamide on the surface properties of aqueous alumina suspension-stability mechanism[J]. Applied Surface Science, 2014, 320: 843-851.
- [4] Zheng H, Sun Y, Tang X, et al. UV-initiated polymerization of cationic polyacrylamide: synthesis, characterization, and sludge dewatering performance[J]. Scientific World Journal, 2013, 2013: 1-7.
- [5] Zhu J, Zheng H, Jiang Z, et al. Synthesis and characterization of a dewatering reagent: cationic polyacrylamide [P(AM-DMC-DAC)] for activated sludge dewatering treatment[J]. Desalination and Water Treatment, 2013, 51(13/14/15): 2791-2801.
- [6] Liao Y, Zheng H, Qian L, et al. UV-initiated polymerization of hydrophobically associating cationic polyacrylamide modified by a surface-active monomer: a comparative study of synthesis, characterization, and sludge dewatering performance[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(27): 11193-11203.
- [7] Barari M, Abd E M, Hemati M. Synthesis and characterization of high molecular weight polyacrylamide nanoparticles by inverse-emulsion polymerization[J]. Iranian Polymer Journal, 2011, 21(1): 65-76.
- [8] 陈勇. 丙烯酸胺/甲基丙烯酸氧乙基三甲基氯化铵反相乳液聚合[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [9] 颜学敏, 匡绪兵. 阳离子聚丙烯酰胺的反相乳液合成及其絮凝性能[J]. 石油与天然气化工, 2010, 39(4): 20.
- [10] Yoon D H, Jang J W, Cheong I W. Synthesis of cationic polyacrylamide/silica nanocomposites from inverse emulsion polymerization and their flocculation property for papermaking[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 411: 18-23.
- [11] 李素莲, 刘伟. 反相微乳液制备无单体残留阳离子聚丙烯酰胺[J]. 信阳师范学院学报: 自然科学版, 2015, 28(3): 389-392.
- [12] Li G, Zhang G, Wang L, et al. Cationic microgel emulsion with a high solid content by a multistep addition method in inverse microemulsion polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(15): 40585-40590.
- [13] 王永贵. 反相微乳液法合成阳离子型和两性聚丙烯酰胺[D]. 西安: 西北大学, 2012.
- [14] Xu J, Zhao W P, Wang C X, et al. Preparation of cationic polyacrylamide by aqueous two-phase polymerization[J]. Express Polym Lett, 2010, 4(5): 275-283.
- [15] Liu Z, Wei Y, Li B, et al. Synthesis of cationic polyacrylamide by aqueous two-phase polymerization in poly(ethylene glycol) chloride solution[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(1): 593-598.
- [16] Wu W B, Gu J, Jing Y, et al. Preparation and retention performance of cross-linked and hydrophobically associating cationic polyacrylamide[J]. Bio Resources, 2012, 7(4): 4926-4937.
- [17] Zheng H L, Zhu J R, Jiang Z Z, et al. Research on preparation and application of dewatering agents for tailings water treatment[J]. Advanced Materials Research, 2012, 414: 172-178.
- [18] 卜道露, 万涛, 宋茂生, 等. 分散聚合法聚丙烯酰胺微球调剖剂的研究[J]. 化工新材料, 2013, 41(3): 42-44.
- [19] Guan Q, Zheng H, Zhai J, et al. Effect of template on structure and properties of cationic polyacrylamide: characterization and mechanism[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(14): 5624-5635.
- [20] Zhang Z, Zheng H, Huang F, et al. Template polymerization of a novel cationic polyacrylamide: sequence distribution, characterization, and flocculation performance[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(37): 9819-9828.
- [21] Li X, Zheng H, Gao B, et al. UV-initiated template copolymerization of AM and MAPTAC: microblock structure, copolymerization mechanism, and flocculation performance[J]. Chemosphere, 2017, 167: 71-81.
- [22] Feng L, Zheng H, Gao B, et al. Enhancement of textile-dyeing sludge dewaterability using a novel cationic polyacrylamide: role of cationic block structures[J]. RSC Advances, 2017, 7(19): 11626-11635.
- [23] Abdelkader R, Mohammed B. Green synthesis of cationic polyacrylamide composite catalyzed by an ecologically catalyst clay called maghnite- H^+ (algerian MMT) under microwave irradiation[J]. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 2016, 11(2): 170-175.
- [24] Lee C S, Robinson J, Chong M F. A review on application of flocculants in wastewater treatment[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2014, 92(6): 489-508.
- [25] Ma J, Fu K, Fu X, et al. Flocculation properties and kinetic investigation of polyacrylamide with different cationic monomer content for high turbid water purification[J]. Separation and

- Purification Technology, 2017, 182: 134-143.
- [26] Zhao C, Zheng H, Gao B, et al. Ultrasound-initiated synthesis of cationic polyacrylamide for oily wastewater treatment: enhanced interaction between the flocculant and contaminants [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 42: 31-41.
- [27] 孙永军. 紫外光引发聚合 P(AM-DAC-BA) 及其污泥脱水研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
- [28] Lee K E, Morad N, Poh B T, et al. Comparative study on the effectiveness of hydrophobically modified cationic polyacrylamide groups in the flocculation of kaolin [J]. Desalination, 2011, 270(1/2/3): 206-213.
- [29] Abdollahi Z, Frounchi M, Dadbin S. Synthesis, characterization and comparison of PAM, cationic PDMC and P (AM-co-DMC) based on solution polymerization [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2011, 17(3): 580-586.
- [30] Zheng H, Liao Y, Zheng M, et al. Photoinitiated polymerization of cationic acrylamide in aqueous solution: synthesis, characterization, and sludge dewatering performance [J]. Scientific World Journal, 2014, 2014: 1-11.
- [31] Ma J, Shi J, Ding H, et al. Synthesis of cationic polyacrylamide by low-pressure UV initiation for turbidity water flocculation [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 312: 20-29.
- [32] Sun Y, Zheng H, Zhai J, et al. Effects of surfactants on the improvement of sludge dewaterability using cationic flocculants [J]. Plos One, 2014, 9(10): 111036.
- [33] 张昊. 超支化聚丙烯酰胺的合成与双重交联凝胶堵水剂的研究 [D]. 大庆: 东北石油大学, 2017.
- [34] Li X, Zou C, Cui C. Synthesis and characterization of a novel β -cyclodextrin modified cationic polyacrylamide and its application for enhancing oil recovery [J]. Starch-Stärke, 2015, 67(7/8): 673-682.
- [35] Yang Z L, Gao B Y, Li C X, et al. Synthesis and characterization of hydrophobically associating cationic polyacrylamide [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 161(1/2): 27-33.
- [36] Peng Y, He B, Zhao L. Lime mud CaCO_3 for use as a filler material in papermaking: impact of its preflocculation with cationic polyacrylamide [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(11): 41640-41647.
- [37] Petroudy S R D, Syverud K, Chinga-Carrasco G, et al. Effects of bagasse microfibrillated cellulose and cationic polyacrylamide on key properties of bagasse paper [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 99: 311-318.
- [38] Xue Y, Pan Y, Xiao H, et al. Novel quaternary phosphonium-type cationic polyacrylamide and elucidation of dual-functional antibacterial/antiviral activity [J]. RSC Advances, 2014, 4(87): 46887-46895.
- [39] Raj P, Varanasi S, Batchelor W, et al. Effect of cationic polyacrylamide on the processing and properties of nanocellulose films [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 447: 113-119.
- [40] Wang Q, Liu S, Yang G, et al. Cationic polyacrylamide enhancing cellulase treatment efficiency of hardwood kraft-based dissolving pulp [J]. Bioresource Technology, 2015, 183: 42-46.

收稿日期: 2019-01-19

修稿日期: 2020-02-22

合肥研究院固体所在高通量筛选二元硫族化合物热电材料研究中取得进展

近日, 中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所研究员张永胜课题组在高通量筛选二元硫族化合物热电材料研究中取得新进展。该工作基于热电理论方法的发展, 通过高通量计算手段筛选出了具有高效热电性能的二元硫族材料。

寻找性能良好的新型热电材料是促进热电器件大规模商业应用的重要手段。在高通量研究材料的热电性能中, 需要高效计算材料的电学性质和声学性质。但由于理论计算材料载流子弛豫时间和晶格热导率的复杂与困难, 先前的很多高通量研究工作均没有充分考虑材料的电声相互作用和非简谐效应强度对其热电性能的影响。

为了提高高通量工作的可靠性, 研究团队将形变势理论和弹性性质计算方法应用到了高通量研究中, 评估了材料的电声相互作用和非简谐效应强度, 并定义和验证了可以用来表征材料电学性能的热电参数 c , 和可以表征材料声学性能的热电参数 g 。同时编写了高通量热电材料筛选程序 TEMG, 实现了对无机晶体数据库中 cif 晶体结构

文件的自动识别、筛选, 并将其自动转化为 DFT 计算程序需要的结构输入文件 (如 POSCAR), 自动配置相应的 DFT 的计算参数 (如赝势、平面波截断能和 k 点个数), 并自动提交计算作业, 大批量 DFT 计算完成后, 能够自动对产生的大量数据 (能态密度和弹性性能等) 进行后处理分析: (a) 得到每个材料的带隙和计算出材料的空穴有效质量和电子有效质量, 用于表征材料的电学性质 (Seebeck 系数、电导率和功率因子); (b) 通过弹性性能估算出材料的 Grüneisen 参数, 用于表征材料的声学性能 (热导率)。

在此基础上, 研究团队高通量计算分析了 243 种二元硫族化合物的热电性质, 预测出 50 种热电性能良好的二元硫族化合物, 其中也包含了以往实验和理论研究过的热电材料, 证明了方法的准确性。此外还有 9 种 p 型和 14 种 n 型化合物是未被报道过的新型热电材料。根据研究结果, 研究人员通过对材料晶体结构空间群和分子式中原子的比例进行分析, 提出了简单预判热电性能的标准。

(新型)