

二乙基二烯丙基氯化铵均聚及其与丙烯酰胺或 丙烯酸共聚动力学研究^{*}

刘立华^{1**} 刘汉文¹ 龚竹青²

(¹湖南科技大学化学化工学院 湘潭 411201) (²中南大学冶金物理化学研究所 长沙 410083)

摘 要 采用膨胀计法研究了以过硫酸铵为引发剂,二乙基二烯丙基氯化铵(DEDAC)在水溶液中的均聚及其与丙烯酰胺(AM)和丙烯酸(AA)共聚动力学,测定了相应的聚合表现活化能;采用元素分析法测定了 DEDAC 分别与 AM 和 AA 在低转化率下共聚物的组成,并采用氯离子选择性电极法测定了 DEDAC-AM 共聚物中的氯离子含量,按 Kelen-Tudos 方法求得了相应的竞聚率.结果表明,DEDAC 均聚速率方程为 $R_p = k[M]^{0.99}[I]^{0.76}$,表现活化能 $E_a = 77.00$ kJ/mol,说明链终止为单基终止和双基终止并存,引发过程与单体浓度无关;DEDAC 与 AM 在摩尔比为 4:1 时,共聚动力学方程为 $R_p = [M]^{2.53}[I]^{0.90}$,表现活化能 $E_a = 67.06$ kJ/mol,单体竞聚率为 $r_{DE} = 0.31 \pm 0.02$, $r_{AM} = 5.27 \pm 0.53$;DEDAC 与 AA 在摩尔比为 4:1 时,共聚动力学方程为 $R_p = k[M]^{2.94}[I]^{0.83}$,表现活化能 $E_a = 70.07$ kJ/mol,竞聚率为 $r_{DE} = 0.28 \pm 0.03$, $r_{AA} = 5.15 \pm 0.28$;DEDAC 与 AM 和 AA 等共聚为非理想共聚,得到的产物均为无规共聚物.

关键词 二乙基二烯丙基氯化铵(DEDAC), 丙烯酰胺(AM), 丙烯酸(AA), 聚合动力学, 表现活化能, 竞聚率

二烯丙基季铵盐聚合物是一类多功能水溶性高分子,由于具有正电荷密度高、水溶性好、高效无毒、造价较低等优点^[1],在国外已广泛用于石油开采、造纸、采矿、纺织印染、日用化工、水处理、食品和医药工业等领域^[2,3],是美国食品和药品管理局(FDA)批准的第一个用于饮用水处理的有机高分子^[4].国内的研究始于 20 世纪 80 年代后期,虽然近年来研究报道逐渐增多,但对产品的开发、基础研究和应用都与国外有很大差距,大部分产品依赖进口.但无论国外还是国内,都主要集中在二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)及其聚合物的研究与应用上^[4~8],对通过改变季铵 N 原子所连烷基以合成新化合物的研究甚少^[1,2].

二乙基二烯丙基氯化铵(DEDAC)是一类新型二烯丙基季铵盐.目前对 DEDAC 及其聚合物的研究很少,至今鲜见其聚合动力学及其与烯基类单体共聚竞聚率的报道,而这些基础参数是进行聚合物的分子设计、组成及结构与性能控制的基础.本研究以自制高纯 DEDAC^[1]为原料,采用膨胀计法研究了均聚及其与丙烯酰胺(AM)和丙烯酸(AA)共聚动力学,测定了聚合表现活化能;

采用元素分析法测定了在低转化率下 DEDAC 分别与 AM 和 AA 的共聚物组成,并采用氯离子选择性电极法测定了 DEDAC-AM 共聚物中氯离子的含量,通过 Kelen-Tudos 方法求得相应的单体竞聚率(r).为此类聚合物的研究、开发与应用提供理论依据.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

高纯单体 DEDAC 晶体(自制)^[1];丙烯酰胺(AM,天津市大茂化学试剂厂)、丙烯酸(AA,淄博市兴鲁化工有限公司)、过硫酸铵(APS,淄博市兴鲁化工有限公司)、丙酮(湖南师范大学化学试剂厂)等均为分析纯;AM 在使用前经两次重结晶精制;AA 用活性炭吸附后再进行减压蒸馏,除去阻聚剂对苯二酚.实验用水为去离子水.

膨胀计(容积为 10.27 mL,毛细管直径 1.1 mm,长 48 cm),501 型超级恒温水浴(控温精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$),DZF-6050MBE 真空干燥箱(上海精密仪器仪表有限公司),Vario EL 元素分析仪(德国 Elementar Co.),氯离子的测定装置由 pH-25 型酸

度计、双盐桥甘汞电极和氯离子选择电极组成(电磁搅拌器)。

1.2 聚合速率方程与表观活化能

采用膨胀计法测定聚合动力学参数.将单体和引发剂按一定配比溶解在去离子水中,通入纯 N_2 驱氧 30 min 后,倒入膨胀计中,装好毛细管,置于恒温水浴中,观察毛细管中液面随时间的变化情况.每隔 5 min 记录一次液面高度,将液面下降高度 Δh 按式(1)换算成转化率 α . α 与体积的变化 ΔV 和膨胀计毛细管刻度变化 Δh 成线性关系^[9]:

$$\alpha = \frac{1}{K} \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{1}{K} \frac{A \Delta h}{V_0} \quad (1)$$

式中 V_0 为聚合物溶液的初始体积, K 为体积收缩因子, A 为膨胀计毛细管的截面积. K 值的测定参照文献^[10]的方法进行.考虑反应物种浓度的变化对测定结果的影响,将转化率控制在 10% 以内,分别测定在 45、50、55 和 60℃ 下的 K 值.据式(1),在每个温度下,分别测定 5 组不同的 $\alpha \sim \Delta h$ 数据,以 α 对 Δh 作图,采用线性回归求出斜率

$\frac{d\alpha}{d\Delta h}$, 计算相应的 K 值.

据自由基聚合速率的一般表达式:

$$R_p = k [I]^n [M]^m \quad (2)$$

可知,探讨聚合动力学关系需确定聚合速率 R_p 与单体浓度 $[M]$ 、引发剂浓度 $[I]$ 和温度等参数间的定量关系.先在一定聚合温度下,固定 $[I]$, 改变 $[M]$ 进行实验,测定在每种浓度下,不同时间 t 时的 Δh ,按式(1)换算成 α 并对 t 作图,采用多项式拟合得 $\alpha-t$ 曲线图.对自由基聚合,在较低转化率时(5% ~ 10%),参与反应的各种物种的浓度变化不大,聚合速率基本保持不变,在 $\alpha-t$ 关系图上呈直线关系,对其求导可求出相应的 $\frac{d\alpha}{dt}$,按式(3)计算出相应的聚合初始速率 R_p .

$$R_p = - \frac{d[M]}{dt} = [M_0] \frac{d\alpha}{dt} \quad (3)$$

以 $\lg R_p$ 对 $\lg [M]$ 作图,通过线性回归求出直线的斜率即可得到相应的反应级数 m . 同法确定在相同的聚合温度下 R_p 对 $[I]$ 的级数 n ,从而确定聚合速率方程,求出该温度下的速率常数 k .

再改变聚合温度,测定不同温度下的速率常数 k ,根据 Arrhenius 方程:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

以 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图,由直线的斜率可求出表观活化能 E_a .

1.3 共聚物合成与组成测定以及竞聚率的测定

将 DEDAAC 分别与 AM 和 AA 按一定摩尔比配制总浓度为 1.5 mol/L 的溶液,加入引发剂 APS 使其浓度达 0.015 mol/L,转入聚合管中通 N_2 驱氧 30 min 后,置于 50℃ 恒温水浴中反应.在反应过程中用玻璃棒蘸取反应溶液浸入无水丙酮中,一旦出现白色沉淀,即倒入快速搅拌的丙酮液中终止反应,然后在丙酮中反复沉析 3 次,在真空干燥箱中于 60℃ 下干燥至恒重,称量所得样品质量以计算转化率.

元素含量采用 Vario EL 元素分析仪在 950℃ 下测定,仪器的检测精度 $\leq 0.2\%$ abs. 对 DEDAAC-AA 体系,依据 N 元素的含量计算共聚物的组成.而对 DEDAAC-AM 体系,由于共聚的两种单体单元都含 N 元素,仅根据 N 元素含量计算则误差较大.为此,本研究同时采用了氯离子选择性电极法测定了 DEDAAC-AM 共聚物中 Cl 元素的含量,再根据 N 和 Cl 的含量计算共聚物组成.氯离子选择性电极法是以反复提纯的聚二乙基二烯丙基氯化铵(PDEDAAC)为标准物质,测定溶液的电位随单体单元的物质的量浓度(即 Cl^- 的浓度)的变化情况,如图 1 所示.

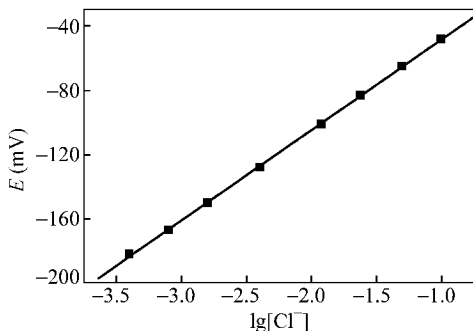


Fig. 1 Standard curve of chloride ion-selective electrode method for the determination of Cl^-

线性回归方程为:

$$E = 7.86582 + 56.31739 \lg [Cl^-] \quad (5)$$

(相关系数为 0.9998)

可见,在 $0.1 \sim 1 \times 10^{-4}$ mol/L 内,聚合物水溶液的电极电位 E 对 $\lg [Cl^-]$ 具有很好的线性关系,可作为共聚物 Cl^- 含量的检测方法.

对于二组分共聚体系,通过测定单体摩尔比

$$X = \frac{[M_1]}{[M_2]}, \text{低转化率下共聚物组成 } Y = \frac{d[M_1]}{d[M_2]},$$

采用 Kelen-Tudos 法可计算两单体的竞聚率^[11]. K-T 方程为：

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{a} \right) \xi - \frac{r_2}{a} \quad (6)$$

式中 $\eta = \frac{G}{a + F}$, $\xi = \frac{F}{a + F}$, $a = \sqrt{F_{\min} \times F_{\max}}$, $G = \frac{X(Y-1)}{Y}$, $F = \frac{X^2}{Y}$, r_1 、 r_2 为两种单体的竞聚率. 以 η 对 ξ 作图得直线, 由直线的斜率和截距可求得 r_1 和 r_2 .

2 结果与讨论

2.1 DEDAAC 聚合动力学

2.1.1 单体浓度的影响 固定温度为 55℃、APS 的浓度 [I] 为 0.0205 mol/L, 考察单体浓度 [M] 对聚合速率 R_p 的影响. 当 $\alpha \leq 10\%$ 时, α 与 t 具有良好的线性关系, 求出相应的 R_p . 以 $\lg R_p$ 对 $\lg [M]$ 作图并进行线性回归, 如图 2 所示, 相关系数为 0.9961.

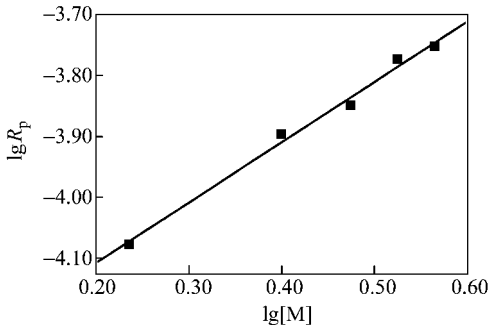


Fig. 2 Relationship between $\lg R_p$ and $\lg [M]$

图 2 中直线斜率为 0.99, 所以 $R_p \propto [M]^{0.99}$.

2.1.2 引发剂浓度的影响 固定 [M] 为 3.36 mol/L、反应温度为 55℃, 考察 [I] 对 R_p 的影响. 当 $\alpha \leq 10\%$ 时, α 与 t 具有良好的线性关系, 求出相应的 R_p . 以 $\lg R_p$ 对 $\lg [I]$ 作图并进行线性回归, 如图 3 所示, 相关系数为 0.9940.

图 3 中直线斜率为 0.76, 所以 $R_p \propto [I]^{0.76}$. 因此, DEDAAC 聚合速率方程可表示为：

$$R_p = k [M]^{0.99} [I]^{0.76} \quad (7)$$

可见, R_p 与 [I] 的 0.76 次幂成正比, 明显高于理论值 0.5, 表明链终止是单基终止和双基终止并存^[9]; R_p 对 [M] 基本上呈一级反应, 与理论值一致, 表明单体未参与引发过程.

2.1.3 均聚表观活化能 固定 [M] 为 3.36

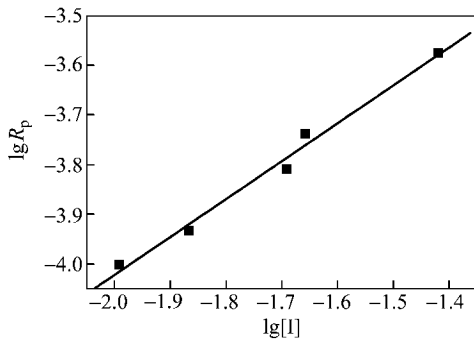


Fig. 3 Relationship between $\lg R_p$ and $\lg [I]$

mol/L, [I] 为 0.0205 mol/L, 按上述方法测定在 45、50、55 和 60℃ 的 R_p , 由式 (7) 计算出相应温度下的速率常数 k , 以 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图并进行线性回归, 如图 4 所示, 相关系数为 0.9947.

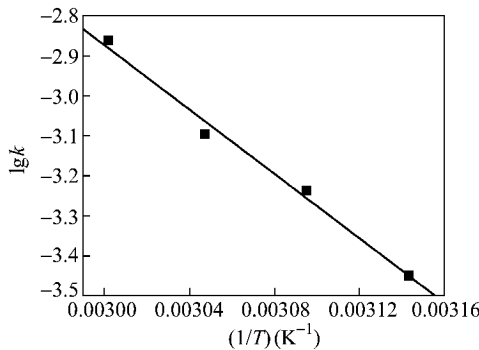


Fig. 4 Curve of $\lg R_p$ versus $1/T$

由直线的斜率 -4021.59, 计算得均聚表观活化能 $E_a = 77.00$ kJ/mol.

2.2 DEDAAC 与 AM 共聚动力学

两种单体共聚时, 单体间存在一定的相互作用. 由于活性大的单体消耗速度快, 使反应过程中单体摩尔比随着反应的进行而变化, 导致这种相互作用也随之变化, 从而使体积变化与转化率的关系发生改变而造成误差. 在本研究中, 两种单体的摩尔配比恒定, 转化率均控制在 5% 以内, 由于反应物种浓度、单体摩尔比和反应体系的性质等改变较小, 由此带来的影响较小.

2.2.1 单体总浓度对共聚速率的影响 固定单体摩尔比 $n(\text{DEDAAC}) : n(\text{AM}) = 4 : 1$, 反应温度为 55℃, [I] 为 0.015 mol/L, 考察单体总浓度 [M] 对共聚速率 R_p 的影响. 按上述类似方法, 求出在 $\alpha \leq 5\%$ 时的 R_p , 以 $\lg R_p$ 对 $\lg [M]$ 作图并进行线性回归, 如图 5 所示, 相关系数为 0.9947.

图 5 中的直线斜率为 2.53, 所以 $R_p \propto [M]^{2.53}$.

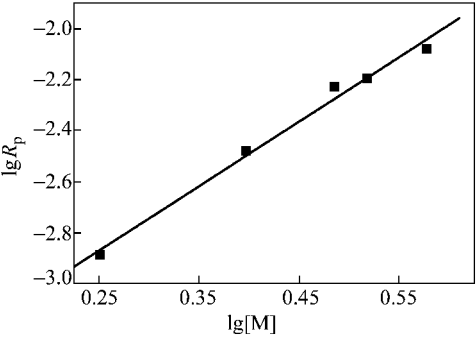


Fig. 5 Curve of $\lg R_p$ versus $\lg [M]$ for DEDAAC copolymerizing with AM

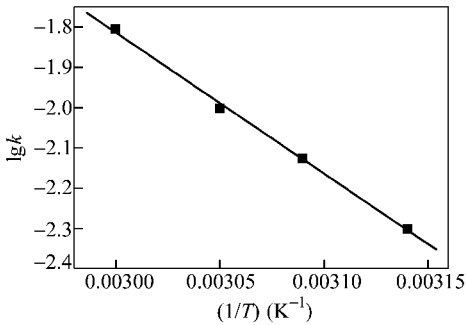


Fig. 7 Curve of $\lg R_p$ versus $1/T$ for DEDAAC copolymerizing with AM

2.2.2 引发剂浓度的影响 固定 $[M]$ 为 3.05 mol/L, $n(\text{DEDAAC}) : n(\text{AM}) = 4 : 1$ 、温度为 55℃, 测定 $[I]$ 对 R_p 的影响. 求得在 $\alpha \leq 5\%$ 时的 R_p , 以 $\lg R_p$ 对 $\lg [I]$ 作图并进行线性回归, 如图 6 所示, 相关系数为 0.9945.

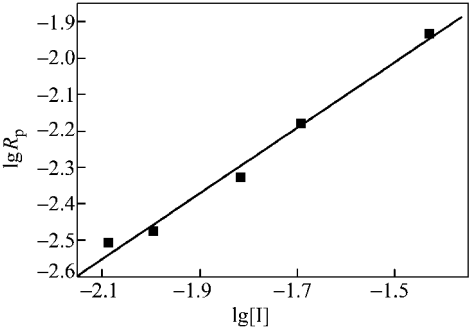


Fig. 6 Curve of $\lg R_p$ versus $\lg [I]$ for DEDAAC copolymerizing with AM

图 6 中直线斜率为 0.90, 所以 $R_p \propto [I]^{0.90}$. 因此, 当 $n(\text{DEDAAC}) : n(\text{AM})$ 为 4 : 1 时, DEDAAC 与 AM 共聚动力学方程为:

$$R_p = k [M]^{2.53} [I]^{0.90} \tag{8}$$

2.2.3 共聚反应活化能 固定 $[M]$ 为 3.05 mol/L, $n(\text{DEDAAC}) : n(\text{AM}) = 4 : 1$ 、 $[I]$ 为 0.015 mol/L, 测定在 45、50、55 和 60℃ 下的 R_p , 按式 (8) 求得相应温度下的速率常数 k , 以 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图并进行线性回归, 如图 7 所示, 相关系数为 0.9991.

直线的斜率为 -3502.43, 计算得共聚表观活化能 $E_a = 67.06 \text{ kJ/mol}$.

2.3 DEDAAC 与 AA 共聚动力学

DEDAAC 与 AA 共聚时, 与其和 AM 共聚时类似, 存在体积变化与转化率关系随反应进程而变化. 因此, 采取与 2.2 节相同方法, 即恒定配比, 并

控制转化率在 5% 以内, 来消除这种影响.

2.3.1 单体总浓度对聚合速率的影响 与上类似, 固定温度为 55℃、 $n(\text{DEDAAC}) : n(\text{AA}) = 4 : 1$ 、 $[I]$ 为 0.015 mol/L, 测得在 $\alpha \leq 5\%$ 时, $\lg R_p$ 与 $\lg [M]$ 的关系如图 8 所示, 相关系数为 0.9966.

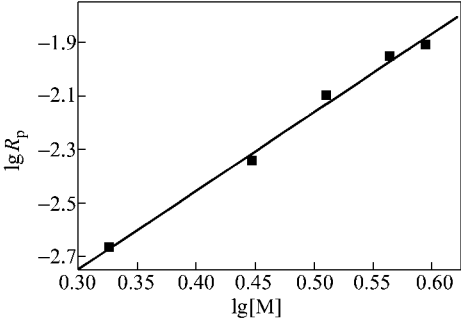


Fig. 8 Curve of $\lg R_p$ versus $\lg [M]$ for DEDAAC copolymerizing with AA

由直线的斜率 2.94, 可得 $R_p \propto [M]^{2.94}$.

2.3.2 引发剂浓度的影响 固定反应温度为 55℃、 $n(\text{DEDAAC}) : n(\text{AA}) = 4 : 1$ 、 $[M]$ 为 3.67 mol/L, 测得在 $\alpha \leq 5\%$ 时, $\lg R_p$ 与 $\lg [I]$ 的关系如图 9 所示, 相关系数为 0.9926.

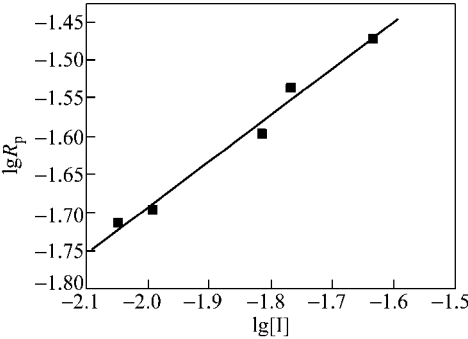


Fig. 9 Curve of $\lg R_p$ versus $\lg [I]$ for DEDAAC copolymerizing with AA

由直线的斜率 0.83, 可得 $R_p \propto [I]^{0.83}$. 所以,

当 $n(\text{DEDAAC}):n(\text{AA})=4:1$ 时,DEDAAC 与 AA 共聚动力学方程为:

$$R_p = k [I]^{0.83} [M]^{2.94} \tag{9}$$

2.3.3 共聚反应活化能 固定 $[M]$ 为 3.67 mol/L、 $n(\text{DEDAAC}):n(\text{AA})=4:1$ 、 $[I]$ 为 0.015 mol/L,测定在 45、50、55 和 60℃ 下的 R_p ,按式(9) 求出相应的速率常数 k ,以 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图,如图 10 所示,相关系数为 0.9953.

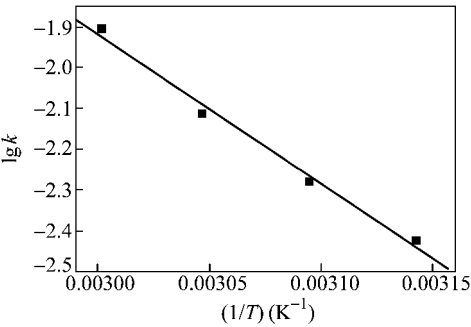


Fig. 10 Curve of $\lg R_p$ versus $1/T$ for DEDAAC copolymerizing with AA

图 10 中直线的斜率为 -3659.57 ,计算得 DEDAAC 与 AA 共聚反应的活化能 $E_a=70.07$ kJ/mol.

2.4 共聚物组成与竞聚率

测定在低转化率下,DEDAAC 分别与 AM 和 AA 在不同的摩尔比下共聚物 P(DE-AM)和 P(DE-AA)的组成,并将 DEDAAC 在单体混合物中的摩尔配比 X 、摩尔分率 f_{DE} ,DEDAAC 结构单元在共聚物上的摩尔比 Y 和摩尔分率 F_{DE} 及按 K-T 方法计算的参数 η 与 ξ 一并列表 1 和表 2.

分别以表 1 和表 2 中数据 F_{DE} 对 f_{DE} 、 η 对 ξ 作图,得共聚物 P(DE-AM) 和 P(DE-AA)的组成曲线图 11 和两个共聚体系单体的竞聚率关系图 12.

从图 12 可见,两个共聚体系的参数 η 与 ξ 都具有良好的线性相关性.由直线的斜率和截距可分别求出 DE-AM 体系的竞聚率 $r_{DE}=0.31$ 、 $r_{AM}=5.27$,其偏差分别在 ± 0.02 和 ± 0.53 以内,DE-AA 体系的竞聚率 $r_{DE}=0.28$ 、 $r_{AA}=5.15$,其偏差分别

Table 1 The composition of DEDAAC-AM copolymer and the related parameters η and ξ of the K-T method

$X=[DE]/[AM]$	8.0615	5.9989	4.0180	2.0011	1.0020	0.4988	0.2494
f_{DE}	0.8896	0.8572	0.8007	0.6668	0.5005	0.3328	0.1996
Conversion (%)	10.1	9.5	8.9	9.1	7.9	8.7	6.5
$Y=d[DE]/d[AM]$	2.3704	1.4225	0.9150	0.4308	0.2179	0.1100	0.04745
F_{DE}	0.7033	0.5872	0.3733	0.3011	0.1789	0.0991	0.0453
η	0.1395	0.05694	-0.01579	-0.1729	-0.3392	-0.5376	-0.6853
ξ	0.8206	0.8084	0.7464	0.6079	0.4346	0.2739	0.1794

Table 2 The composition of DEDAAC-AA copolymer and the related parameters η and ξ of the K-T method

$X=[DE]/[AA]$	7.9970	6.0124	4.0309	2.0410	1.0914	0.4571	0.2607	0.1096
f_{DE}	0.8888	0.8574	0.8012	0.6712	0.5218	0.3137	0.2068	0.09877
Conversion (%)	8.7	10.9	9.5	9.9	8.8	8.1	7.5	6.9
$Y=d[DE]/d[AA]$	2.1087	1.5786	0.9673	0.4533	0.2093	0.0966	0.0506	0.02213
F_{DE}	0.6783	0.6122	0.4917	0.3119	0.1731	0.0881	0.04816	0.02165
η	0.1222	0.08174	-0.00654	-0.1858	-0.4229	-0.6872	-0.9056	-1.0527
ξ	0.8820	0.8494	0.8054	0.6936	0.5838	0.3477	0.2487	0.1180

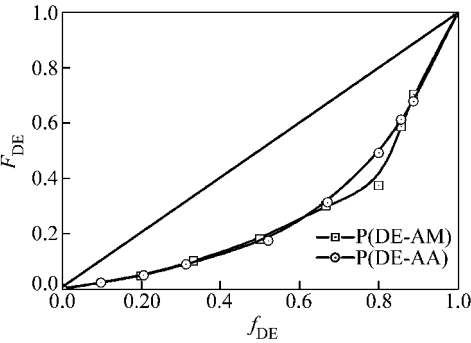


Fig. 11 Composition curves of the copolymers

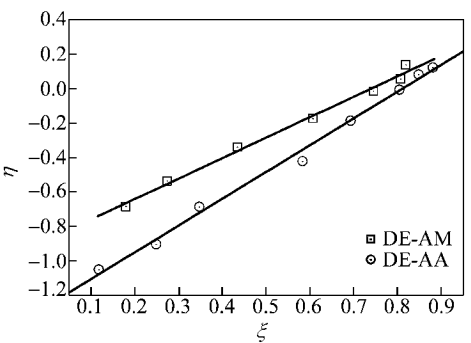


Fig. 12 The relationship between η and ξ

在 ± 0.03 和 ± 0.28 以内. 可见, DEDAAC 的活性远比 AM 和 AA 低. 其主要原因是 (1) DEDAAC 是烯丙基单体, 具有较强的自阻聚和链转移作用^[12]; (2) DEDAAC 的体积大且带正电荷, 由于位阻和电性斥力较大, 产生的末端和前末端效应较大, 使链自由基与之作用活化能升高, 活性显著下降^[13]. 由于以上体系中两单体的竞聚率的积均大于 1, 所以 DEDAAC 与 AM 和 AA 共聚均为非理想共聚, 共聚物 P(DE-AM) 和 P(DE-AA) 均为无规共聚物.

由于活性差异, 上述共聚体系中单体的消耗速度不同, 反应混合物中单体比例随反应的进行而变化, 共聚物的组成也随之改变, 造成共聚物的结构不均匀. 因此, 要获得一定阳离子度且结构均匀的共聚物, 除根据竞聚率和共聚物组成微分方程确定单体配比外, 还应根据单体比例随反应进程变化的特点, 选择适当的加料方式和加料速度, 确保反应中单体比例维持在计算值附近. 在实际

聚合过程中, 可采取先加活性低的 DEDAAC 单体, 再按一定速度逐步加入活性高的单体 AM 和 AA 的方式来控制.

综上所述, (1) 采用膨胀计法测定以过硫酸铵为引发剂, DEDAAC 水溶液聚合的聚合动力学方程为 $R_p = k [M]^{0.99} [I]^{0.76}$, 表观活化能 $E_a = 77.00$ kJ/mol; DEDAAC 与 AM 按摩尔比 4:1 的投料比, 共聚动力学方程为 $R_p = k [M]^{2.53} [I]^{0.90}$, 表观活化能 $E_a = 67.06$ kJ/mol; DEDAAC 与 AA 按摩尔比 4:1 的投料比, 共聚动力学方程为 $R_p = k [M]^{2.94} [I]^{0.83}$, 表观活化能 $E_a = 70.07$ kJ/mol. (2) DEDAAC 与 AM 的共聚竞聚率为 $r_{DE} = 0.31 \pm 0.02$ 、 $r_{AM} = 5.27 \pm 0.53$, 与 AA 的竞聚率为 $r_{DE} = 0.28 \pm 0.03$ 、 $r_{AA} = 5.15 \pm 0.28$, 表明 DEDAAC 的活性远低于 AM 和 AA; DEDAAC 与 AM 和 AA 共聚为非理想共聚, 形成的共聚物为无规共聚物.

REFERENCES

- 1 Liu L H, Gong Z Q, Zheng Y J. Journal of Central South University of Technology, 2003, 10(4): 347 ~ 352
- 2 Al-Muallem H A, Wazeer M I M, Ali S A. Polymer, 2002, 43: 1041 ~ 1051
- 3 Ren J, Zhang Y Q, Li J Q, Ha H F. Radiation Physics and Chemistry, 2001, 62: 277 ~ 281
- 4 Ren Jing (任静), Zhang Yang (张扬), Yi Min (伊敏), Ha Hongfei (哈鸿飞). Acta Chimica Sinica (化学学报), 2002, 60(8): 1507 ~ 1512
- 5 Schwarz H H, Lukáš J, Richau K. Journal of Membrane Science, 2003, 218: 1 ~ 9
- 6 Lei J P, Ju H G, Ikeda O. Electrochimica Acta, 2004, 49: 2453 ~ 2460
- 7 Marcelo G, Tarazona M P, Saiz E. Polymer, 2004, 46: 2584 ~ 2594
- 8 Yoon S Y, Deng Y L. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 278: 139 ~ 145
- 9 Pan Zuren (潘祖仁). Polymer Chemistry (高分子化学), 2nd ed. (第 2 版). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1997. 36 ~ 40
- 10 Gao Baojiao (高保娇), Wang Xupeng (王旭鹏), Li Yanbin (李延斌). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2005, (3): 453 ~ 457
- 11 Tudos F, Kelen T. J Macrom Sci Chemistry A, 1976, 10: 1513 ~ 1519
- 12 Pan Zuren (潘祖仁), Yu Zaizhang (于在璋). Free Radical Polymerization (自由基聚合). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1983. 214 ~ 216
- 13 Pan Zuren (潘祖仁). Polymer Chemistry (高分子化学), 2nd ed. (第 2 版). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1997. 82 ~ 83

KINETICS STUDIES ON POLYMERIZATION OF DIETHYLDIALLYLAMMONIUM CHLORIDE AND ITS COPOLYMERIZATION WITH ACRYLAMIDE AND ACRYLIC ACID

LIU Lihua¹, LIU Hanwen¹, GONG Zhuqing²

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201)

(² Metallurgical Physical Chemistry Institute, Central South University, Changsha 410083)

Abstract The kinetics of diethyldiallylammonium chloride (DEDAAC) polymerization and its copolymerization with acrylamide (AM) and acrylic acid (AA) initiated by ammonium persulfate (APS) in aqueous solution was studied by dilatometer method, and the apparent activation energy was measured. In the meantime, the compositions of copolymers of DEDAAC with AM or AA at low conversion were determined by elemental analysis, and the content of chloride ions of the DEDAAC-AM copolymer was determined by chloride ion-selective electrode method, and the reactivity ratios of monomers in copolymerization were obtained by Kelen-Tudos method. The results show that the polymerization rate equation for DEDAAC is $R_p = k [M]^{0.99} [I]^{0.76}$ and the apparent activation energy is 77.00 kJ/mol, which displays that the chain termination reaction is according to the modes of mono- and bi-molecule termination, and the initiating process is independent of monomer concentration. When the monomer feed ratio $n(\text{DEDAAC}) : n(\text{AM})$ is 4:1, the copolymerization rate equation for DEDAAC with AM is $R_p = k [M]^{2.53} [I]^{0.90}$, the apparent activation energy is 67.06 kJ/mol, and the values of reactivity ratios r_{DE} and r_{AM} are 0.31 ± 0.02 and 5.27 ± 0.53 , respectively. While the copolymerization rate equation for DEDAAC with AA is $R_p = k [M]^{2.94} [I]^{0.83}$ at the monomer feed ratio $n(\text{DEDAAC}) : n(\text{AA}) = 4:1$, the apparent activation energy is 70.07 kJ/mol, and the values of reactivity ratios r_{DE} and r_{AA} are 0.28 ± 0.03 and 5.15 ± 0.28 , respectively. The copolymerization for DEDAAC with AM or AA is a non-ideal copolymerization, and the products are random copolymers.

Key words Diethyldiallylammonium chloride (DEDAAC), Acrylamide (AM), Acrylic acid (AA), Polymerization kinetics, Apparent activation energy, Reactivity ratios