

(2-甲基丙烯酰氧乙基)三甲基氯化铵-丙烯酰胺双水相共聚合*

赵 亮 单国荣** 翁志学

(浙江大学化学工程与生物工程学系 化学工程联合国家重点实验室聚合反应工程实验室 杭州 310027)

摘 要 将(2-甲基丙烯酰氧乙基)三甲基氯化铵(DMMC)与丙烯酰胺(AM)在聚乙二醇(PEG)水溶液中进行双水相共聚合(ATPC),并与 DMMC/AM 均相水溶液共聚合(HASC)进行比较.在均相水溶液共聚合体系中得到了 DMMC/AM 共聚合体系的竞聚率分别为 $r_{\text{DMMC}} = 1.77$ 、 $r_{\text{AM}} = 0.32$,并给出了竞聚率的 95%,99%联合置信区域.比较了两种共聚合体系的转化率-时间曲线和共聚组成,表明双水相共聚合体系初期反应速率高于均相水溶液共聚合体系,但最终转化率相似;两种共聚合体系得到的共聚物组成有较大差别.测得了 DMMC、AM 以及 DMMC-AM 共聚物(CPAM)在 65℃、反应条件下的相分配系数为 $K_1 = 0.035$ 、 $K_2 = 0.125$ 和 $K_p = 0.011$.结合双水相共聚合的本质以及单体和共聚物在两相的分配系数,提出了一个计算双水相共聚合组成的新方法,用该方法计算的双水相共聚合体系的共聚组成与实验点吻合较好.

关键词 双水相共聚合,(2-甲基丙烯酰氧乙基)三甲基氯化铵,丙烯酰胺

近年来,水溶性聚合物中,正离子均聚物及其与丙烯酰胺的共聚物的生产发展迅速.其中,季铵盐型正离子单体与丙烯酰胺的共聚物由于具有絮凝、缓释、杀菌等多种功能,应用十分广泛.

双水相聚合(ATPP)是一种新型的聚合体系,是将水溶性单体溶解在另一种高分子或小分子的水溶液中,形成均相的混合物体系,再在一定条件下聚合,形成互不相溶的水溶性聚合物分散液的聚合反应.反应体系粘度相对较低、含固量大,并且在聚合过程中不存在有机溶剂污染等问题,具有广阔的应用前景和环保价值.Hosoda^[1]、金正中等^[2]分别研究了丙烯酸钠、丙烯酰胺在聚乙二醇水溶液中的均聚反应动力学;我们对双水相聚合相图^[3]和聚合过程的稳定性进行了研究^[4].但对于双水相共聚合体系研究却鲜见报道.

本文主要研究了(2-甲基丙烯酰氧乙基)三甲基氯化铵(DMMC)-丙烯酰胺(AM)双水相共聚合,从共聚组成、转化率等角度比较了该体系的双水相共聚合和均相水溶液共聚合.

1 实验部分

AM,南昌两江化工有限公司;聚乙二醇(PEG,分子量 2×10^4),中国医药集团上海化学试剂公司进口分装;聚丙烯酰胺(分子量约 3×10^6):上海创新酰胺厂;纯净水自制;DMMC,无锡新宇

化工有限公司;硫代硫酸钠、碘化钾、溴酸钾、溴化钾、盐酸、淀粉指示剂、乙醇均为分析纯.

聚合反应在配有氮气导管、温度计、搅拌器、回流冷凝口、加料取样口的 500 mL 玻璃夹套反应釜中进行.依次按比例加入 AM、DMMC、PEG(如 $[\text{AM}] = 0.16 \text{ mol/L}$ 、 $[\text{DMMC}] = 0.04 \text{ mol/L}$ 、 $[\text{PEG}] = 4 \text{ mol/L}$)和蒸馏水,搅拌,通氮气,缓慢升温至 65℃,加入引发剂过硫酸铵(APS)(如 $[\text{APS}] = 5.10 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$),恒温反应.反应进行几分钟后出现浑浊,体系分相,PEG 的水溶液为连续相、形成共聚物的水溶液为分散相.聚合一定时间后,冷却出料,将液体倒入样品瓶中.

反应转化率用改进溴化法测定^[5].

共聚组成采用高效液相色谱(HPLC)法测定.先用 HPLC 法测定一系列已知浓度的单体色谱峰面积,得到峰面积比与浓度比的标准工作曲线.

$$\frac{A_{\text{DMMC}}}{A_{\text{AM}}} = 0.811 \times \frac{M_{\text{DMMC}}}{M_{\text{AM}}}$$

该直线的相关系数 $R^2 = 0.9993$.

在共聚合过程中,转化率低于 10%时取出一定量反应物,用 HPLC 测定各单体转化率及共聚组成.

2 结果与讨论

2.1 竞聚率的测定

采用均相水溶液共聚合(HASC)测定 DMMC/

* 2005-07-04 收稿,2005-08-01 修稿;国家自然科学基金(基金号 20276059)和教育部新世纪优秀人才支持计划(项目号 NCET-05-0512)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: shangr@zju.edu.cn

AM 的共聚合竞聚率. 对不同单体配比于低转化率下获得的产物进行 HPLC 分析, 测定 2 种单体的残留量, 与标准曲线对照, 换算后得到共聚物中各单体单元含量, 共聚组成曲线如图 1 中空点所示.

由 Mayo-Lewis 方程, 采用非线性最小二乘法得到 DMMC/AM 共聚竞聚率为:

$r_1 = 1.77, r_2 = 0.32$

竞聚率是两个参数, 它们的估计值是彼此相关的随机变量, 不能用通常求单个参数置信区间的方法, 而应用联合置信区域. 有了置信区域后, 可以在相同置信水平下比较不同实验的误差大小, 以期反应所测得的竞聚率的精确程度^[7]. 图 2 给出的是在置信水平为 95%、99% 时的联合置信区域, 其意义是, 在该区域内有 95%、99% 的可能包括竞聚率的真值.

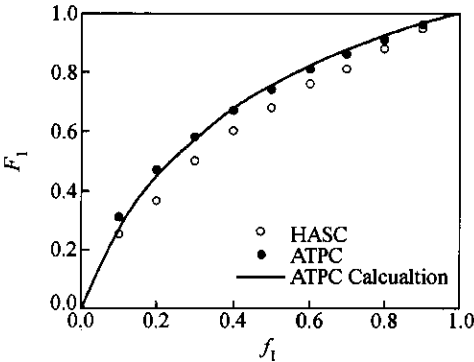


Fig. 1 DMMC/AM copolymer composition for homogeneous aqueous solution copolymerization and aqueous two-phase copolymerization (Temperature = 65 °C)

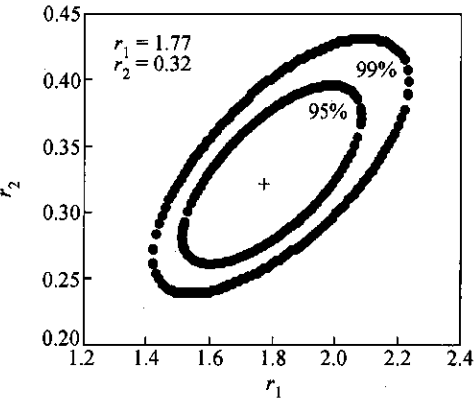


Fig. 2 Joint confidence regions for the reactivity ratios of DMMC and AM in homogeneous aqueous solution copolymerization (Temperature = 65 °C)

2.2 均相水溶液共聚与双水相共聚的比较

在聚合反应开始时, 双水相共聚体系粘度主要由 PEG 水溶液粘度决定, 而均相水溶液共聚体系粘度主要由水的粘度决定, 因此, 双水相共聚体系聚合初期粘度高于均相水溶液共聚体系, 导致双水相共聚体系的终止速率常数小于均相水溶液共聚体系, 使双水相共聚体系的初始聚合速率高于均相水溶液体系, 如图 3.

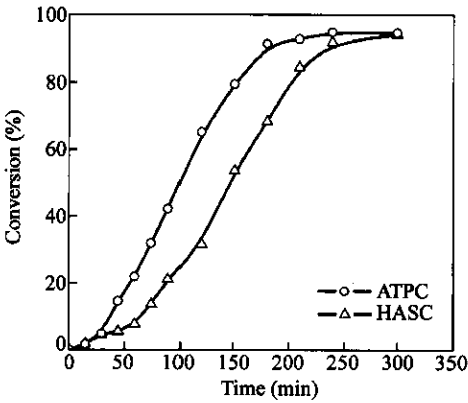


Fig. 3 Comparison of aqueous two-phase copolymerization with homogeneous aqueous solution copolymerization of DMMC/AM ([M] = 0.2 mol/L, [APS] = 5.10 × 10⁻⁵ mol/L, f₁ = 0.2, Temperature = 65 °C)

由图 4 可见, DMMC/AM 的双水相共聚体系的聚合速率在较低温度下很慢, 如在 50 °C 反应 5 h 后, 转化率只有 30% 左右; 而在 65 °C 下反应 4 h 后转化率可达 90% 以上. 以各温度下的初始聚合速率的对数与聚合温度的倒数作图, 如图 5, 得到 APS 为引发剂的 DMMC/AM 双水相共聚体系的表观共聚反应活化能为 60.4 kJ/mol.

2.3 双水相聚合体系中单体和聚合物相分配系数的测定

在反应条件下测定 AM、DMMC、DMMC/AM 共聚物 (CPAM) 的分配系数, 分配系数定义为分配物质在双水相体系上、下相的摩尔浓度比 ($K = c_{up}/c_{down}$), 其中 c_{up} 和 c_{down} 是某种物质在上相 (连续相) 和下相 (分散相) 的平衡浓度.

称取一定量的 AM (或 DMMC) 以及 CPAM、PEG 溶液倒入小试管中, 加热到反应温度, 充分混合后, 恒温静置一昼夜使其达到平衡. 读出上、下相体积数, 分别取上、下相, 用改进溴化法滴定分析其中的 AM (或 DMMC) 含量, 从而确定其分配系数. DMMC 和 AM 在 65 °C、反应条件下的分配系数分别为 $K_1 = 0.035$ 和 $K_2 = 0.125$, 其中下标 1 代表

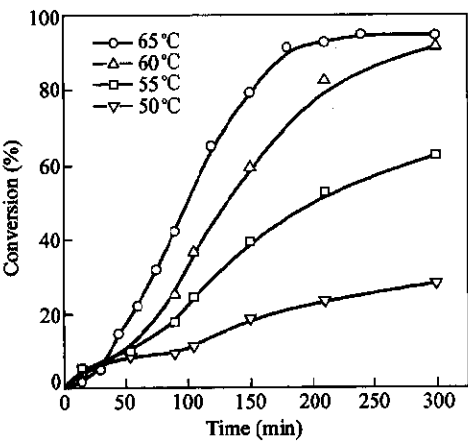


Fig. 4 Effect of temperature on conversion of DMMC/AM aqueous two-phase copolymerization
([M] = 0.2 mol/L, [APS] = 5.10 × 10⁻⁵ mol/L, f₁ = 0.2)

DMMC、2 代表 AM。

DMMC/AM 共聚物 (CPAM) 的分配系数采用 HPLC 法, 首先测定 CPAM/PEG 峰面积比与浓度比的标准工作曲线:

$$\frac{A_{\text{CPAM}}}{A_{\text{PEG}}} = 0.4778 \times \frac{M_{\text{CPAM}}}{M_{\text{PEG}}}$$

该直线的相关系数 $R^2 = 0.9931$

称取一定量的 CPAM、PEG 溶液倒入小试管中, 按上述方法使其达到相平衡, 读出上、下相体积数, 分别取上、下相, 用 HPLC 测定 CPAM/PEG 峰面积比, 通过标准曲线确定上、下相的 CPAM/PEG 质量比, 结合物料衡算, 可确定 CPAM 在上、下相的浓度, CPAM 在 65℃、反应条件下的分配系数为 $K_p = 0.011$, 其中下标 P 代表 CPAM 共聚物。

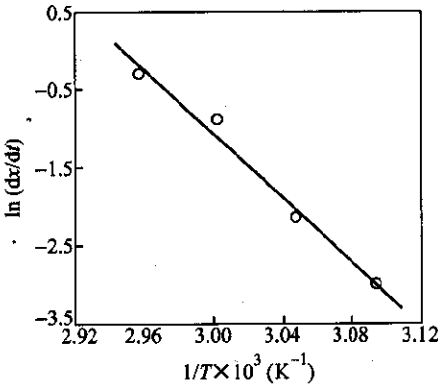


Fig. 5 Relationship between $\ln(dx/dt)_0$ and temperature of DMMC/AM aqueous two-phase copolymerization
([M] = 0.2 mol/L, [APS] = 5.10 × 10⁻⁵ mol/L, f₁ = 0.2)

2.4 均相水溶液共聚与双水相共聚物的共聚组成比较

对于双水相共聚合体系, 同样可以按 HPLC 法测定其共聚组成, 图 1 中的实心点为 DMMC/AM 双水相聚合得到的共聚组成, 可以看出双水相共聚合体系中的共聚组成与均相水溶液共聚合的共聚组成有差别. 这是由于 AM、DMMC 两种单体在双水相聚合体系中具有不同的分配系数, 导致各单体在连续相(上相)、分散相(下相)中的浓度产生变化, 使上、下相中的单体组成偏离投料组成, 进而使上、下相中产生的共聚物组成偏离均相水溶液聚合。

双水相聚合反应的本质是单体分别在上、下两相中的水溶液聚合, 因此均相水溶液聚合体系所测得的共聚合竞聚率适用于双水相聚合的上、下两相聚合体系. 按照均相水溶液聚合计算方法, 结合单体分配系数 K_1 、 K_2 可分别计算双水相聚合体系中的上、下相生成共聚物的共聚组成:

$$m_{up1} = m_1 \times \frac{\frac{v_{up}}{v_{down}} K_1}{1 + \frac{v_{up}}{v_{down}} K_1}$$

$$m_{up2} = m_2 \times \frac{\frac{v_{up}}{v_{down}} K_2}{1 + \frac{v_{up}}{v_{down}} K_2}$$

$$m_{down1} = m_1 \times \frac{1}{1 + \frac{v_{up}}{v_{down}} K_1}$$

$$m_{down2} = m_2 \times \frac{1}{1 + \frac{v_{up}}{v_{down}} K_2}$$

$$f_{up1} = \frac{m_{up1}}{m_{up1} + m_{up2}} = 1 - f_{up2}$$

$$f_{down1} = \frac{m_{down1}}{m_{down1} + m_{down2}} = 1 - f_{down2}$$

$$F_{up1} = \frac{r_1 f_{up1}^2 + f_{up1} f_{up2}}{r_1 f_{up1}^2 + 2 f_{up1} f_{up2} + r_2 f_{up2}^2} = 1 - F_{up2}$$

$$F_{down1} = \frac{r_1 f_{down1}^2 + f_{down1} f_{down2}}{r_1 f_{down1}^2 + 2 f_{down1} f_{down2} + r_2 f_{down2}^2} = 1 - F_{down2}$$

其中下标 1、2 分别代表 DMMC、AM; 下标 up、down 分别代表双水相共聚合体系中的上、下相; m 代表摩尔数; v 代表体积。

得到上、下相共聚组成后, 结合共聚物在双水相聚合体系上、下相中的分配系数 K_p , 可计算双

水相共聚体系的总共聚组成 F_1 :

$$F_1 = F_{upl} \times \frac{\frac{v_{up}}{v_{down}} K_p}{1 + \frac{v_{up}}{v_{down}} K_p} + F_{downl} \times \frac{1}{1 + \frac{v_{up}}{v_{down}} K_p}$$

图 1 中的实线是用上式计算得到的双水相共聚体系的总共聚组成线,与实验点吻合较好,说明用分配系数校正的办法可以理论计算双水相共聚体系的共聚组成。

REFERENCES

- 1 Hosoda Y, Ueshima T, Ishihara S, Inamura K. In: Bailey W J, Tsuruta T, eds. Contemporary Topics in Polymer Science, Vol 4. New York and London: Plenum Press, 1980. 575 ~ 586
- 2 Jin Zhengzhong(金正中), Zhu Yong(朱永), Hu Yongdong(胡涌东). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1991, 12(7): 942 ~ 945
- 3 Shan Guorong(单国荣), Cao Zhihai(曹志海), Huang Zhiming(黄志明), Weng Zhixue(翁志学). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2005, 26(7): 1348 ~ 1351
- 4 Shan Guorong(单国荣), Cao Zhihai(曹志海), Huang Zhiming(黄志明), Weng Zhixue(翁志学). Acta Polymer Sinica(高分子学报), 2005, (5): 769 ~ 773
- 5 Shan Guorong(单国荣), Cao Zhihai(曹志海), Huang Zhiming(黄志明), Weng Zhixue(翁志学). Acta Polymer Sinica(高分子学报), 2003, (6): 784 ~ 788
- 6 Li Zuobang(李佐邦), Zhu Fukun(朱普坤). Polymeric Materials Science And Engineering(高分子材料科学与工程), 1990, (6): 58 ~ 65

AQUEOUS TWO-PHASE COPOLYMERIZATION OF (2-METHACRYLOYLOXYETHYL) TRIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE AND ACRYLAMIDE

ZHAO Liang, SHAN Guorong, WENG Zhixue

(Department of Chemical and Biochemical Engineering, State Key Laboratory of Chemical Engineering,
Polymer Reaction Engineering Division, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The aqueous two-phase copolymerization (ATPC) of (2-methacryloyloxyethyl) trimethylammonium chloride (DMMC) and acrylamide (AM) in the aqueous solution of poly(ethylene glycol) (PEG) is studied and compared with homogeneous aqueous solution copolymerization (HASC). The reactivity ratios of DMMC/AM homogeneous aqueous solution copolymerization are $r_{DMMC} = 1.77$ and $r_{AM} = 0.32$. The 95% and 99% joint confidence regions are also calculated. The conversion versus time curves and the composition of DMMC-AM copolymers are compared in two copolymerization systems, which shows that the reaction rate of ATPC is more quickly than that of HASC, but the final conversions are almost the same; the composition of DMMC-AM copolymers in ATPC is obviously different from that of in HASC. The partition coefficients of DMMC, AM and the copolymer of DMMC-AM at 65°C, under the reaction condition are determined, $K_1 = 0.035$, $K_2 = 0.125$ and $K_p = 0.011$, respectively. Base on the polymerization mechanism of ATPC and the partition coefficients of monomers and copolymer, a new method of calculating the copolymer composition is presented for ATPC. The copolymer composition calculated by this method is in agreement with the experiment data.

Key words Aqueous two-phase copolymerization, (2-Methacryloyloxyethyl) trimethylammonium chloride, Acrylamide