

丙烯酸胺与季铵类阳离子单体双水相共聚的二次相分离*

商宽祥 单国荣**

(化学工程联合国家重点实验室(浙江大学) 浙江大学化工系 杭州 310027)

摘要 以(2-甲基丙烯酰氧乙基)三甲基氯化铵(DMC)为例,用分光光度法研究了丙烯酸胺(AM)与季铵类阳离子单体在聚乙二醇(PEG)水溶液中双水相共聚的二次相分离.提出了二次相分离的机理,认为是阳离子单体单元的电离使得聚合物带上了正电荷,大分子间的静电排斥作用增加了其在PEG相中的溶解性(增容作用).讨论了反应条件对体系二次相分离的影响,发现二次相分离在一定的单体浓度和PEG浓度、以及适当的单体比例和PEG分子量条件下才能发生.总单体用量或PEG用量增加,第二次分相先出现后消失;PEG分子量增大,第二次分相逐渐明显;反应温度升高,两次分相更快完成.DMC摩尔分率为0.25~0.60时,第一次分相的临界转化率很小,第二次分相的临界转化率则随DMC摩尔分率的增加而增大;DMC摩尔分率超过0.60后,聚合反应主要在过渡区完成,第二次分相难以发生.

关键词 丙烯酸胺,季铵类阳离子单体,双水相共聚,二次分相,静电排斥

双水相聚合是基于双水相体系建立起来的一种新的聚合方法,具有环境友好、聚合过程黏度相对较低、聚合体系易控制等优势,主要用来制备水溶性高分子,如丙烯酸胺类聚合物等^[1~6].相分离是双水相体系形成的基础,也是双水相聚合正常进行的前提,对于有效控制聚合过程和聚合物质量十分重要.Kenkare等^[7]系统研究了聚乙二醇(PEG)/盐双水相体系,基于统计热力学的积分方程理论建立了相分离的分子模型.Shan等^[8,9]则实验测定了聚丙烯酰胺(PAM)-PEG-H₂O双水相体系的相图,从热力学上分析了相分离的机理.Kwok等^[10]在制备丙烯酸胺水凝胶时,研究了丙烯酸胺体系的聚合诱导相分离,绘制了不同转化率下的PAM-PEG-H₂O相图,发现AM单体的减少、PAM或PEG分子量的增加都会促进分相.

在双水相聚合体系中,一些季铵类阳离子单体会电离生成正、负离子,因此AM与季铵类阳离子单体的双水相共聚相分离与AM均聚存在较大差异.Song等^[11]研究了AM与丙烯酰氧乙基二甲基苯基氯化铵(AODBAC)在硫酸铵(AS)水溶液中的分散共聚,发现聚合物粒子分别分散在水溶液和丙酮中时粒径基本相同,说明有效正电荷主要存在于粒子内部,AS的存在阻碍了AODBAC的电离.Wu

等^[12]在AS水溶液进行了AM与(2-甲基丙烯酰氧乙基)三甲基氯化铵(DMC)的分散共聚,发现DMC摩尔分率超过25%时,不能得到稳定的分散体系,最终产物粒径很大.以上体系均以AS水溶液作为分散介质,因此阳离子的静电作用会被部分屏蔽,难以全面理解其作用方式.

本课题组采用中性的PEG水溶液作为分散介质,研究了不同反应条件下AM/DMC双水相共聚体系的临界转化率和临界分子量,发现单体比例的影响最为显著^[13].本文进一步用分光光度法在线检测AM与季铵类阳离子单体在PEG水溶液中双水相共聚过程的透光率变化,发现了二次相分离现象,提出了二次相分离的机理并用实验进行了验证.在此基础上讨论了反应条件对二次相分离过程的影响,发现在一定单体浓度和PEG浓度、以及适当的单体比例和PEG分子量条件下,二次相分离才会发生.而在两次相分离之间,体系处于均相水溶液聚合状态,会使体系黏度迅速增加,不利于反应热量的及时移出,使共聚过程 and 产品质量难以控制.文中为了验证该双水相共聚体系二次分相机理而在体系中加入少量无机盐的做法,也可以作为一种消除二次分相的方法.因此,该研究工作对此类阳离子聚丙烯酰胺的工业

* 2011-11-25 收稿,2012-02-15 修稿;国家自然科学基金(基金号 20776125 和 20876136)、教育部新世纪优秀人才支持计划项目(项目号 NCET-05-0512)、浙江省杰出青年基金(基金号 R4110199)资助.

** 通讯联系人,E-mail:shangr@zju.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11368

化生产具有重要的理论指导意义。

1 实验部分

1.1 实验原料

丙烯酰胺(AM),江西昌九农科化工有限公司提供,纯度 $\geq 99.9\%$ 。聚乙二醇(PEG),重均分子量分别为 2000、6000、10000、20000,中国医药集团上海化学试剂公司提供。(2-甲基丙烯酰氧乙基)三甲基氯化铵(DMC)(79 wt% 水溶液)、(丙烯酰氧乙基)三甲基氯化铵(DAC)(79 wt% 水溶液)、(2-甲基丙烯酰氧乙基)二甲基胺(DM)(99.5 wt% 水溶液),山东烟台开发区星火化工有限公司提供。2,2'-偶氮二异丙基咪唑啉二盐酸盐(VA044)、硫代硫酸钠、碘化钾、溴酸钾、溴化钾、盐酸、淀粉指示剂均为市售。聚合用水为去离子水。DMC、DAC 和 DM 的分子结构式分别为:
 $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Cl}^-$,
 $[\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Cl}^-$,
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 。

1.2 实验方法

透光率曲线的测定是采用带恒温水浴的紫外-可见分光光度计(Shimadzu UV-1800)在线检测共聚体系的透光率变化。称取一定量的 AM、季铵类阳离子单体、PEG、VA044 和去离子水,搅拌溶解,移取一定量上述溶液至 5 mL 玻璃比色皿中并排氧密封,放入恒定温度的检测槽中进行反应,每隔 30 s 自动记录体系的透光率。透光率突然下降的位置即为其分相点。依据国标 GB12005.3-89,用改进溴化法测定分相时的转化率,即为临界转化率(X_c)。

共聚组成的测定是准确称取适量样品,用无水丙酮/无水乙醇=1:1(体积比)混合溶剂沉淀,离心分离,取上层清液,以 5 wt% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ 水溶液作指示剂,在中性环境下用 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液滴定,至白色沉淀中出现砖红色。根据 AgNO_3 溶液的消耗量得到样品中残余 DMC 单体的量,再结合初始投料比和总单体转化率计算得到共聚组成。

各分相阶段的照片由数码照相机(SONY DSC-W80)拍摄得到。

2 结果与讨论

2.1 AM 与季铵类阳离子单体双水相共聚体系的二次分相现象

图 1 是 AM 与 DMC 在 PEG 水溶液中双水相

共聚典型的透光率变化曲线,呈现 3 个变化区间。

I 区:透光率开始保持不变,一段时间后迅速下降,体系变得不透明,可以认为共聚体系发生了第一次分相;II 区:透光率逐渐回升,直至接近 100%,体系变得完全透明;III 区:透光率先保持不变,后迅速下降,直至共聚体系变得完全不透明,共聚体系发生了第二次分相。

图 2 是不同单体组合下的透光率变化曲线。AM/DM 共聚时仅有一次分相;AM 与 DMC 或 DAC 共聚时则出现二次分相;AM/DM/DMC 三元共聚时,随着 DM 的增加,第二次分相逐渐消失。这说明二次相分离的发生与共聚单体的阳离子特

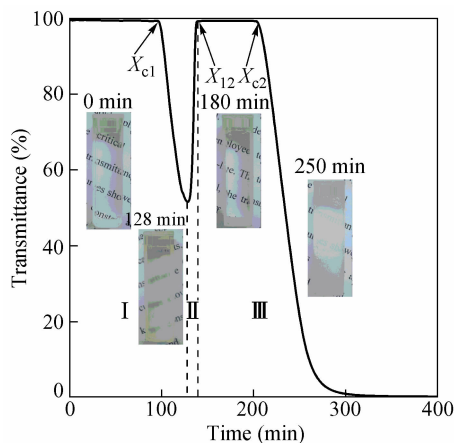


Fig. 1 Transmittance curve of aqueous two-phase copolymerization system with double phase separation process (AM: 2.22 g, DMC: 2.78 g, PEG20000: 10 g, H_2O : 35 g, VA044: 0.01 g, T : 45 $^{\circ}\text{C}$)

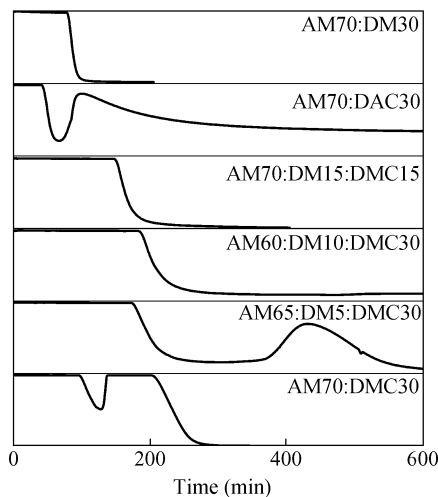
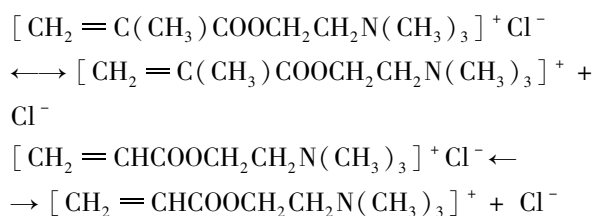


Fig. 2 Transmittance curves of aqueous two-phase copolymerization system with different cationic monomers (monomers: 5 g, PEG20000: 10 g, H_2O : 35 g, VA044: 0.01 g, T : 45 $^{\circ}\text{C}$)

性密切相关。

2.2 AM 与季铵类阳离子单体双水相共聚体系的二次分相机理

在本文的双水相共聚体系中,DMC、DAC 等单体单元会发生电离:



阳离子单体单元的电离使得共聚物链带上正电荷,大分子间的静电排斥作用会使其在 PEG 相中的溶解性增加^[14]。为了进一步验证二次分相现象与阳离子单体单元的直接相关性,测定了 $f_{\text{DMC}}=0.30$ 时共聚体系透光率与共聚物组成 F_{DMC} 的对应关系,发现第一次分相的最低点恰好是 F_{DMC} 突然增大的转折点,如图 3 所示。在共聚体系中加入少量无机盐(如 NaCl 和 NH_4Cl 等)时,由于抑制了阳离子单体单元的电离,第二次分相消失,原过渡区退化为一个透光率较低的平台,见图 4。测定添加不同无机盐时共聚体系的临界转化率,发现其变化不大(见图 4 数据),说明消失的确实是第二次分相。

在此基础上,提出了 AM 与季铵类阳离子单体双水相共聚体系的二次分相机理,如图 5(以 DMC 为例)。反应开始前,体系为均相水溶液。反应开始后,引发剂受热分解,产生初级自由基,进而与单体反应,生成聚合物。由图 3 可以看出,此时共聚物中 DMC 单元很少,大分子间的静电排斥作用还不显著。达到临界链长时,部分聚合物析出,形成分散相,即发生第一次相分离,见图 5 中的步骤 I。随着反应的进行,共聚物中 DMC 单元逐渐增多,大分子间的静电排斥作用逐渐增大,共聚物在 PEG 相中的溶解性增加。当转化率达到 X_{12} 时,共聚物完全溶解于 PEG 相中,两相合为一相,见图 5 中的步骤 II。反应继续进行,在大分子间静电排斥的作用下,共聚体系依然维持均相。直

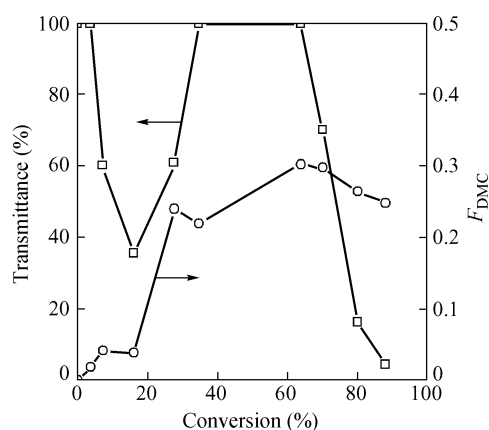


Fig. 3 Variation of transmittance and copolymer composition of DMC versus overall conversion (AM: 2.22 g, DMC: 2.78 g, PEG20000: 10 g, H_2O : 35 g, VA044: 0.01 g, T : 45 $^{\circ}\text{C}$)

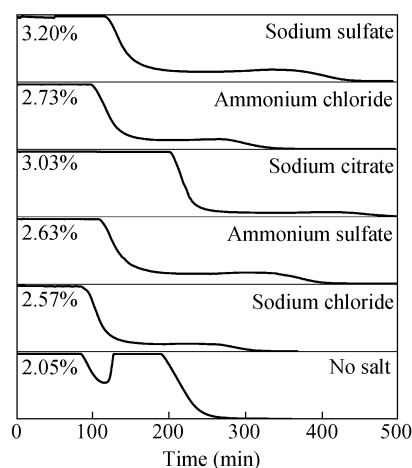


Fig. 4 Effect of salts on the transmittance curves and critical conversion of AM/DMC aqueous two-phase copolymerization system (AM: 2.22 g, DMC: 2.78 g, PEG20000: 10 g, H_2O : 35 g, VA044 = 0.01 g, salt: 0.25 g, T : 45 $^{\circ}\text{C}$)

到转化率达到 X_{c2} 时,高分子量、高浓度的共聚物链趋向蜷曲、聚并,并从 PEG 相中析出形成分散相,促使第二次相分离发生,见图 5 中的步骤 III。此后,残余单体继续反应,使分散相体积不断增大。

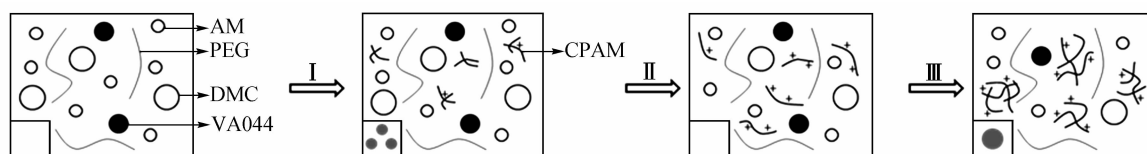


Fig. 5 Schematic model for the mechanism of double phase separation of aqueous two-phase copolymerization of AM and quaternary ammonium cationic monomer (● represents the polymer phase)

2.3 AM/DMC 双水相共聚体系二次分相的影响因素

2.3.1 单体比例的影响

图 6 是 DMC 摩尔分率增加时双水相共聚体系透光率曲线的变化,表 1 列出了不同 DMC 摩尔分率下各临界点的转化率.

当 $f_{\text{DMC}} < 0.25$ 时,共聚体系仅出现一次分相.图 7 是 $f_{\text{DMC}} = 0.20$ 时 F_{DMC} 随单体转化率的变化曲线,当转化率超过 3% 时, F_{DMC} 迅速增大,说明此时共聚物大分子间的静电排斥作用已经很强,能使共聚物全部溶解于 PEG 相中,因此理论上的第一次分相消失,体系直接进入过渡区,直到聚合物达到第二次分相的临界链长时才发生相分离.

当 $0.25 \leq f_{\text{DMC}} < 0.60$ 时,共聚体系出现明显的两次分相,最终的透光率随 f_{DMC} 的增大而增加,表明增容作用随 DMC 的增多而增强. X_{c1} 相近且较小, X_{12} 和 X_{c2} 则随 f_{DMC} 的增大而增大,说明随着 DMC 的增多,大分子间的静电排斥起到显著增容作用的临界点逐渐向较高转化率推移.

当 $f_{\text{DMC}} \geq 0.60$ 时,透光率变化曲线与 $f_{\text{DMC}} = 0.60$ 时的相似(故未在此列出),Ⅲ区透光率下降缓慢,第二次分相难以发生.注意到表 1 中 $f_{\text{DMC}} \geq 0.60$ 时 X_{12} 接近 95%,说明此时残余单体已经很少,后续反应中共聚物分子量增加很小,因此难以析出形成分散相.

Table 1 Critical conversion of AM/DMC aqueous two-phase copolymerization system with different mole fraction of DMC

f_{DMC}	0.10	0.20	0.25	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
$X_{c1}(\%)$	—	—	3.10	2.05	2.65	3.11	2.83	3.29	3.18
$X_{12}(\%)$	—	—	11.97	23.48	51.72	53.74	95.50	95.37	94.10
$X_{c2}(\%)$	39.55	49.20	52.24	50.20	63.48	79.60	—	—	—

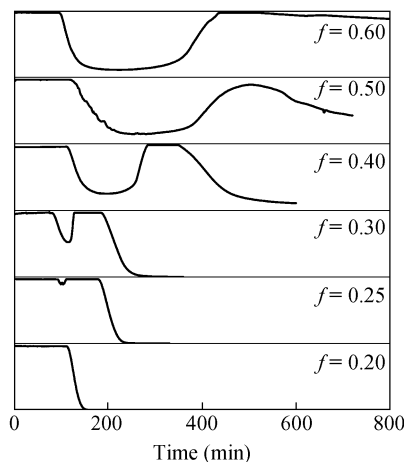


Fig. 6 Effect of DMC mole fraction on the transmittance curves of copolymerization system (AM + DMC: 5 g, PEG20000: 10 g, H₂O: 35 g, VA044: 0.01 g, T: 45°C)

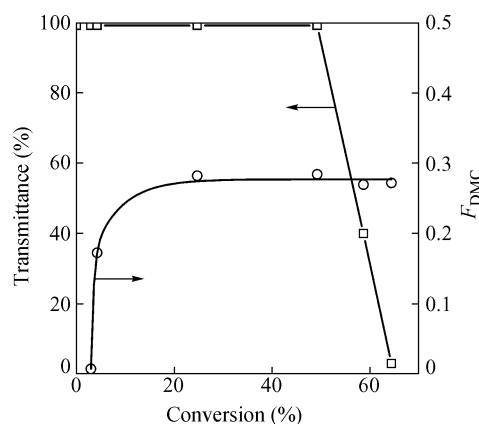


Fig. 7 Variation of transmittance and copolymer composition of DMC versus overall conversion (AM: 2.89 g, DMC: 2.11 g, PEG20000: 10 g, H₂O: 35 g, VA044: 0.01 g, T: 45°C)

2.3.2 总单体用量的影响

由于体系总质量恒定,总单体用量的增加将带来两方面的影响:一方面使聚合反应速率加快,共聚物分子量增加;另一方面使体系中水含量减少,共聚物在连续相中的溶解度减小.二者都有利于体系的相分离,为了方便讨论,统称为减容作用.图 8 是相同单体配比不同单体用量下 AM/DMC 双水相共聚体系的透光率变化曲线.随着总单体用量从 2.5 g 增加到 12.5 g,第一次分相从

无到有并逐渐变得明显,第二次分相则逐渐变得模糊直至最终消失.这说明减容作用随总单体用量的增加逐渐增强,并最终超过 DMC 单元的增容作用,在整个相分离过程中占据主导.

2.3.3 PEG 用量的影响

图 9 是 PEG20000 用量增加时双水相共聚体系透光率曲线的变化.两次相分离的演变过程与总单体用量增加时的相似.这是因为,体系总质量恒定时,PEG 用量的增加使得体系中水的含量减

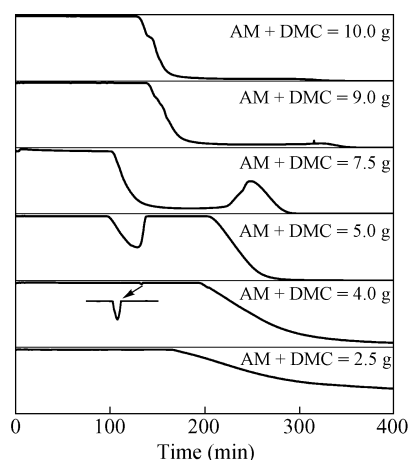


Fig. 8 Effect of monomers amount on the transmittance curves of AM/DMC aqueous two-phase copolymerization system (f_{DMC} : 0.30, AM + DMC + H_2O : 40 g, PEG20000: 10 g, VA044: 0.01 g, T : 45 $^{\circ}\text{C}$)

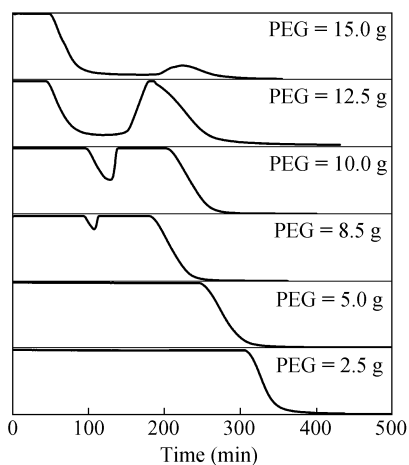


Fig. 9 Effect of PEG20000 amount on the transmittance curves of AM/DMC aqueous two-phase copolymerization system (AM: 2.22 g, DMC: 2.78 g, PEG20000 + H_2O : 45 g, VA044: 0.01 g, T : 45 $^{\circ}\text{C}$)

少,这不仅使聚合物在 PEG 水溶液中的溶解度下降,而且使总单体浓度增大,都会促进体系的相分离.随着反应的进行,这两方面的减容作用与 DMC 单元的增容作用相互竞争,从而使共聚体系在不同的 PEG 用量下表现出不同的相分离行为.

2.3.4 PEG 分子量的影响

PEG 的加入是双水相体系得以形成的关键因素,它能有效降低聚合物在连续相中的溶度参数,从而实现体系的相分离. PEG 分子量越高,对溶度参数的改变越显著,相分离越容易.图 10 是 PEG 分子量增大时共聚体系透光率曲线的变化. PEG 分子量较低时,体系对共聚物的相容性好,

再加上 DMC 单元的增容作用,因此共聚体系在转化率很高时才发生相分离. PEG 分子量超过 10000 后,PEG 连续相与共聚物的相容性显著下降,第一次分相逐渐明显,临界转化率大大降低,此时 DMC 单元的增容作用尚不显著,因此随着反应的进行又出现过渡区及第二次相分离.

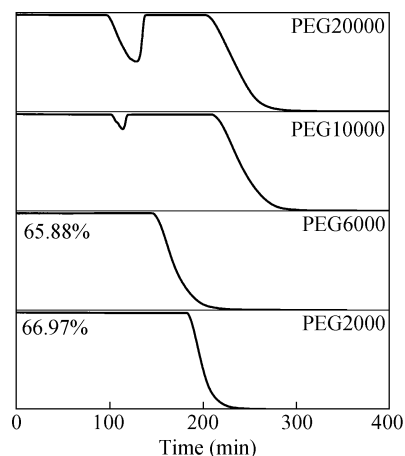


Fig. 10 Effect of PEG molecular weight on the transmittance curves of AM/DMC aqueous two-phase copolymerization system (AM: 2.22 g, DMC: 2.78 g, PEG: 10 g, H_2O : 35 g, VA044: 0.01 g, T : 45 $^{\circ}\text{C}$)

2.3.5 温度的影响

图 11 是反应温度升高时双水相共聚体系透光率曲线的变化.随着反应温度升高,聚合反应速率加快,因此两次分相均更早出现;与此同时,聚合物在体系中的溶解度增加,因此第一次分相时透光率下降的幅度减小.

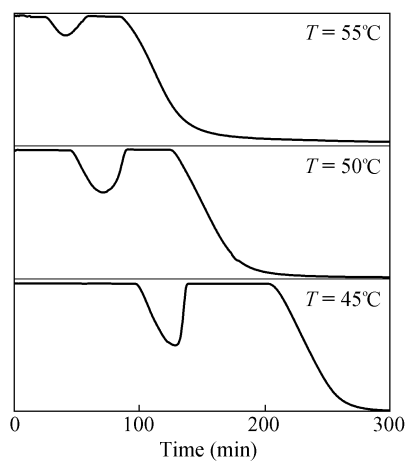


Fig. 11 Effect of temperature on the transmittance curves of AM/DMC aqueous two-phase copolymerization system (AM: 2.22 g, DMC: 2.78 g, PEG20000: 10 g, H_2O : 35 g, VA044: 0.01 g)

3 结论

AM/DMC 和 AM/DAC 在 PEG 水溶液中双水相共聚时,出现二次分相现象,这是阳离子单体单元使聚合物带上了正电荷,大分子间出现静电排斥作用的结果.将阳离子单体单元的这种阻碍相

分离的作用称为增容作用,而将共聚物分子量、PEG 分子量等促进相分离的作用称为减容作用.不同的反应条件下,两种作用的相对强弱不同.因此,在一定的单体浓度和 PEG 浓度、以及适当的单体比例和 PEG 分子量条件下,二次分相才会出现.

REFERENCES

- 1 Tanaka H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1986, 24(1): 29 ~ 36
- 2 Shan Guorong(单国荣), Cao Zhihai(曹志海), Huang Zhiming(黄志明), Weng Zhixue(翁志学). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (6): 784 ~ 788
- 3 Chen D N, Liu X G, Yue Y M, Zhang W D, Wang P X. Eur Polym J, 2006, 42(6): 1284 ~ 1297
- 4 Zhao Liang(赵亮), Shan Guorong(单国荣), Huang Zhiming(黄志明). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (8): 944 ~ 947
- 5 Lü T, Shan G R. J Appl Polym Sci, 2009, 112(5): 2859 ~ 2867
- 6 Lü Ting(吕挺), Shan Guorong(单国荣), Shang Kuanxiang(商宽祥). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (6): 647 ~ 652
- 7 Kenkare P U, Hall C K. AIChE J, 1996, 42(12): 3508 ~ 3522
- 8 Shan Guorong(单国荣), Cao Zhihai(曹志海), Huang Zhiming(黄志明), Weng Zhixue(翁志学). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报), 2005, 26(7): 1348 ~ 1351
- 9 Shan G R, Cao Z H. J Appl Polym Sci, 2009, 111(3): 1409 ~ 1416
- 10 Kwok A Y, Prime E L, Qiao G G, Solomon D H. Polymer, 2003, 44(24): 7335 ~ 7344
- 11 Song B K, Cho M S, Yoon K J, Lee D C. J Appl Polym Sci, 2003, 87(7): 1101 ~ 1108
- 12 Wu Y M, Chen Q F, Xu J, Bi J M. J Appl Polym Sci, 2008, 108(1): 134 ~ 139
- 13 Shang Kuanxiang(商宽祥), Shan Guorong(单国荣). CIESC J(化工学报), 2012, 63(2): 647 ~ 652
- 14 Iliopoulos I, Frugier D, Audebert R. Polym Prepr, 1989, 30(2): 371 ~ 372

DOUBLE PHASE SEPARATION OF AQUEOUS TWO-PHASE COPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE WITH QUATERNARY AMMONIUM CATIONIC MONOMERS

Kuan-xiang Shang, Guo-rong Shan

(State Key Laboratory of Chemical Engineering (Zhejiang University), Department of Chemical Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract In the aqueous two-phase copolymerization of acrylamide (AM) with quaternary ammonium cationic monomers, such as 2-methylacryloylxyethyl trimethyl ammonium chloride (DMC), in aqueous poly-(ethylene glycol) (PEG) solution a double phase separation process was observed. In order to fix the critical points, the spectrophotometer was employed to detect the transmittance of the copolymerization system on-line. The transmittance curves showed three intervals. At the first interval, the transmittance keeps constant at the beginning, and then drops off quickly. At the second interval, the transmittance stops dropping and begins to increase. And at the last interval, the transmittance stops to keep constant for a moment, and then drops rapidly to nearly zero. When acrylamide was copolymerized with different monomers, the double phase separation process can be observed only for DMC and acryloylxyethyl trimethyl ammonium chloride (DAC). It confirms that the double phase separation is attributed to the cationic nature of DMC and DAC. Then the mechanism of the double phase separation process of the aqueous two-phase copolymerization system was brought up. At the beginning of the aqueous two-phase copolymerization, the growth of copolymer chains is the key factor, so the 1st phase separation occurs when they achieve a critical length. With the copolymerization progressing, the DMC amount in the chains increases and the electrostatic repulsion effect is strengthened, so the precipitated chains begin to dissolve again. However, when the conversion is too high, the molecular weight of the copolymers becomes large, and then the chains precipitated again, so the 2nd phase separation occurs. To validate the mechanism, different inorganic salts were added into the system respectively, and the transmittance curves were investigated. The results showed that the 2nd phase separation process of the aqueous two-phase system disappeared after added some inorganic salts. Therefore, the electrostatic repulsion effect of cationic monomer species is the true reason for double phase separation process. Lastly, the effect of reaction conditions on the double phase separation process was discussed. With the increase of overall monomers amount or PEG amount, the double phase separation process appeared and became obvious gradually, but it disappeared when the amount was too large. With the increase of PEG molecular weight, the double phase separation process became obvious. Raising the copolymerization temperature from 45°C to 55°C, the double phase separation process was accelerated only. When the mole fraction of DMC is between 0.25 and 0.60, the double phase separation process can be observed, and the first critical conversions were very small, but the second critical conversions were high. When the mole fraction of DMC is above 0.60, the copolymerization finished mainly at the second interval, and the 2nd phase separation is difficult to be observed.

Keywords Acrylamide, Quaternary ammonium cationic monomer, Aqueous two-phase copolymerization, Double phase separation, Electrostatic repulsion