

二烯丙基二甲基氯化铵-丙烯酰胺反相乳液聚合的动力学特征研究*

侯斯健 哈润华

(天津大学应用化学系 天津 300072)

摘 要 采用油酸失水山梨醇酯 (SPAN)-壬基酚聚氧化乙烯醚(OP)复合乳化剂与 $K_2S_2O_8$ - Na_2SO_3 氧化还原引发剂, 进行二烯丙基二甲基氯化铵-丙烯酰胺反相乳液共聚合, 测得单体的竞聚率为 $r_{DADMAC} = 0.14 \pm 0.11$, $r_{AM} = 5.05 \pm 0.66$; 在单体浓度为 25—45%, 引发剂浓度 0.06—0.1%, 乳化剂浓度为 5—9%, 聚合温度 303K 条件下, 得到了共聚反应动力学方程: $R_p = k[M]^{0.68}[I]^{1.11}[E]^{0.73}$, 文中对上述结果做了解释。

关键词 二烯丙基二甲基氯化铵; 丙烯酰胺; 反相乳液聚合

50 年代, 由 Butler 和 Ingley 发现二烯丙基季铵盐的溶液自由基聚合可以合成水溶性的聚电解质, 并由此产生了含非共轭双键的化合物环化聚合理论^[1,2]。

作为这类单体的代表二烯丙基二甲基氯化铵 (DADMAC), 由于带有阳电荷且具水溶性, 可广泛用作絮凝剂, 抗静电剂, 抗菌剂等。由于它无毒, 又在污水处理, 生活用水处理等方面有很大的应用^[3,4]。

本文通过 Griffin 方法选择了适当的复合乳化剂体系, 在稳定的聚合条件下研究 DADMAC 与丙烯酰胺 (AM) 的共聚反应动力学特征。

1 实验方法

1.1 原料

丙烯酰胺 (AM), A.R.; 二次重结晶。经活性炭及离子交换树脂处理, 水溶液电导值小于 $2\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; 二烯丙基二甲基氯化铵, A. R., 60% 水溶液, 经活性炭及离子交换树脂处理, 低温储存储备用; 乳化剂 SPAN80 和 OP 10 为实验试剂。引发剂 $K_2S_2O_8$, Na_2SO_3 及 EDTA 均为 A.R. 试剂, 白油, C_{12} — C_{16} 的饱和烷烃, b. p > 240℃。

1.2 动力学参数及共聚物组成的测定

竞聚率是在四口瓶中聚合进行测定的, 向含有一定量乳化剂的白油和单体水溶液分别鼓氮驱氧 30min, 然后在氮气保护下于四口瓶中充分乳化 30min, 在指定温度下加入 EDTA 及引发剂进行聚合。反应后在低转化率时终止反应(转化率低于 10%), 产物经汽油-丙酮混合物沉析, 用丙酮反复洗涤后干燥, 用离子选择电极法测定共聚物组成。

离子选择电极法测定是采用氯离子选择电极与有液接盐桥的参比电极测定含 DADMAC 聚合物的水溶液中的氯离子浓度, 进而计算出共聚物组成。

* 1994-08-30 收稿; 得到天津市青年科学基金资助

动力学参数采用膨胀计法测定,按上述方法制成稳定的乳液后,倒入膨胀计在搅拌下于水浴中恒温,测定毛细管中液面随时间下降的变化情况,用校正后的液面高度降 Δh 随时间 t 的变化表示聚合转化率-时间的变化。

2 结果与讨论

2.1 竞聚率的测定

准确测定瞬时的共聚物组成及选择适当的数据处理方法可有效地提高竞聚率数据可信度。本工作选择离子选择电极分析的方法测定共聚物组成,以 YBR 方法处理数据^[1],求出竞聚率。

2.1.1 标准曲线的测定

对 DADMAC 单体及聚合物的水溶液采用电极电位分析,其实验结果列于表 1 及表 2 中:

Tab. 1 Data of electroanalysis of DADMAC monomer

[Cl](mol/l)	E(mV)	[Cl](mol/l)	E(mV)
6.733×10^{-1}	5.5	9.860×10^{-3}	107.2
6.302×10^{-1}	7.7	7.888×10^{-3}	111.4
5.350×10^{-1}	11.2	5.916×10^{-3}	119.4
4.109×10^{-1}	17.3	3.944×10^{-3}	129.8
3.082×10^{-1}	24.0	1.972×10^{-3}	145.8
2.414×10^{-1}	29.7	9.860×10^{-4}	163.4
2.054×10^{-1}	33.9	7.888×10^{-4}	169.3
1.541×10^{-1}	40.5	5.916×10^{-4}	175.1
9.860×10^{-2}	52.7	3.944×10^{-4}	186.3
7.888×10^{-2}	56.8	1.972×10^{-4}	202.8
5.916×10^{-2}	63.3	9.860×10^{-5}	217.1
3.944×10^{-2}	72.6	7.888×10^{-5}	221.4
1.972×10^{-2}	90.9	5.916×10^{-5}	228.4

Tab. 2 Data of electroanalysis of Poly(DADMAC)

[Cl](mol/l)	E(mV)	[Cl](mol/l)	E(mV)
2.168×10^{-1}	38.7	2.298×10^{-3}	148.9
8.670×10^{-2}	57.6	1.532×10^{-3}	160.3
6.500×10^{-2}	63.9	7.660×10^{-4}	172.2
3.384×10^{-2}	79.6	3.830×10^{-4}	185.7
2.820×10^{-2}	84.1	3.064×10^{-4}	191.4
1.410×10^{-2}	99.8	2.298×10^{-4}	201.9
1.128×10^{-2}	103.0	1.532×10^{-4}	209.9
8.460×10^{-3}	109.4	7.660×10^{-5}	219.2
3.830×10^{-3}	137.5	3.064×10^{-5}	142.6

对上述表中的数据做最小二乘处理,得到 DADMAC 单体及聚合物的离子选择电极分析方法的工作曲线如图 1, 图 2 及表达式(1),(2):

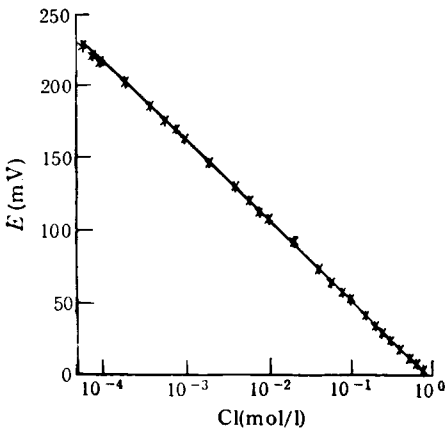


Fig. 1 Standard curve for electro analysis of DADMAC monomer

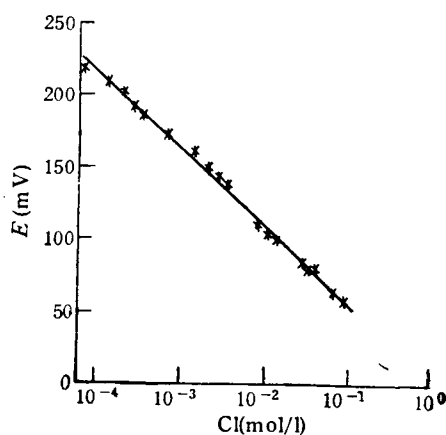


Fig. 2 Standard curve for electro analysis of Poly(DADMAC)

$$E(\text{mv}) = -4.08 - 24.06 \text{Ln}[\text{Cl}]$$

(DADMAC 单体) (相关系数 $r = 0.999$)

$$E(\text{mv}) = +0.32 - 23.80 \text{Ln}[\text{Cl}]$$

(DADMAC 聚合物) (相关系数 $r = 0.998$)

由工作曲线及其表达式可以看出，在较宽的浓度范围内，DADMAC 单体及聚合物的水溶液的电极电位对氯离子浓度有相当好的 Nernst 响应，因此可以做为检测单体浓度、聚合物含量及共聚物组成的有效手段。

2.1.2 竞聚率及共聚物组成曲线

依实验方法所述，对在不同单体配比下，DADMAC-AM 反相乳液共聚合在低转化率(小于 10%)的产物进行分析，并与图 2 的工作曲线相对照，就得到共聚物中各单体单元的含量，数据如表 3 所列：

Tab. 3 Result of the electroanalysis of copolymer

No.	(DADMAC/AM)	$f_1(\text{AM})$	$F_1(\text{AM})$
1	9.00	0.10	0.513
2	4.00	0.20	0.572
3	2.33	0.30	0.648
4	1.50	0.40	0.708
5	1.00	0.50	0.770
6	0.67	0.60	0.852
7	0.43	0.70	0.919
8	0.25	0.80	0.943
9	0.11	0.90	0.984

采用 Yezrielev 修正的 Fineman-Ross 方法 (即 YBR 法) 处理表 3 中数据,得到 DADMAC-AM 反相乳液聚合的竞聚率为:

$$\gamma_{\text{DADMAC}} = 0.14 \pm 0.11; \gamma_{\text{AM}} = 5.05 \pm 0.66$$

($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-Na}_2\text{SO}_3$ 引发, 299K)

Tab. 4 Monomer reactivity ratios of DADMAC-AM in different copolymerization systems

Condition	r_{DADMAC}	r_{AM}
Microsuspension (50°C) ^[6]	0.06±0.03	6.4±0.4
Solution (20°C) ^[7]	0.58	6.7
Solution (35°C) ^[8]	0.22	7.14
Emulsion (47°C) ^[9]	0.049	7.54

其共聚物组成曲线如图 3 所示。

在表 4 中给出其他一些人的有关 DADMAC-AM 竞聚率的结果。

由表 4 中可以看到, AM 的竞聚率较其它体系有较大幅度的降低,而 DADMAC 的竞聚率相差较多,究其原因,可能是与 DADMAC 的环化聚合有关。对于非均相体系,共聚单体在乳胶粒及乳化层中的不同分配系数会产生局部单体比例与投料比例有差异,这是导致竞聚率数据变化的原因(这一点在文献[6]中也有所论述),我们也认为对乳液聚合而言,单体比例在溶液聚合中更加接近投料比例。在水溶液聚合条件下的 AM 单体要比在乳液聚合条件下更容易接到大分子链上,而在乳液体系中,乳胶粒中的 DADMAC 的环化聚合更强烈地阻碍着 AM 的加成。另外,这还与所选的引发体系是水溶性的还是油溶性的有关。

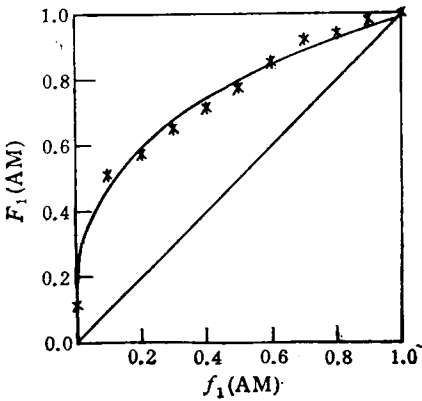


Fig. 3 Copolymer composition curve

2.2 共聚反应动力学

在该工作中,我们研究了单体浓度 [M], 引发剂浓度 [I] 和乳化剂浓度 [E] 对聚合反应速率 R_p 的影响。具体反应条件如下:

单体浓度 [M] 是水相溶液的重量浓度,两共聚单体 DADMAC 与 AM 的相对浓度为 1:1 (摩尔比),分散相(水相)与连续相(油相)的比例是 1:1.2 (体积比),引发剂浓度以单体的重量为准,浓度为 0.1—0.06%。乳化剂浓度以油相重量为基准,浓度在 5%—9% 之间。

2.2.1 共聚单体浓度的影响

当两种单体的摩尔比恒定时,可以不考虑单体对之间的相互作用影响。我们选择 DADMAC/AM = 1:1(mol),共聚单体总浓度在 25—45% 范围内,其共聚反应速率 R_p 随 [M] 的变化情况,采用数值微分法对所得数据进行处理得到不同浓度下 R_p , 数据列于表 5。

将表中数据用最小二乘法处理得到 R_p 对 [M] 的关系为:

$$R_p \sim [M]^{0.68} \quad (\text{相关系数 } r = 0.91) \quad (3)$$

2.2.2 引发剂浓度的影响

Tab. 5 The data of R_p -[M]*

No.	1	2	3	4	5
[M](wt%)	45	40	35	80	25
$R_p(-d\Delta h/dt)$	0.941	0.843	0.671	0.659	0.635

* Conditions: [I] = 0.1%; [E] = 8%; DADMAC/AM = 1/1; $t = 30 \pm 0.1^\circ\text{C}$

采用类似的方法,固定 [M], [E], 改变引发剂浓度(0.06—0.1%),测其共聚反应速率 R_p 随 [I] 的变化情况,采用数值微分法对所得数据进行处理得到不同引发剂浓度下 R_p , 数据列于表 6:

Tab. 6 The data of R_p -[I]*

No.	1	2	3	4	5
[I](wt%)	0.1	0.09	0.08	0.07	0.06
$R_p(-d\Delta h/dt)$	0.843	0.717	0.669	0.506	0.435

* Conditions: [M] = 40%; [E] = 8%; DADMAC/AM = 1/1; $t = 30 \pm 0.1^\circ\text{C}$

类似方法处理表 6 中所列数据,得 R_p -[I] 关系为:

$$R_p \sim [I]^{1.31} \quad (\text{相关系数 } r = 0.99) \quad (4)$$

2.2.3 乳化剂的影响

采用类似的方法,固定 [M], [I], 改变乳化剂浓度(9—5%),测其共聚反应速率 R_p 随 [E] 的变化情况,采用数值微分法对所得数据进行处理得到不同乳化剂浓度下 R_p , 数据列于表 7:

Tab. 7 The data of R_p -[E]*

No.	1	2	3	4	5
[E](wt%)	9	8	7	6	5
$R_p(-d\Delta h/dt)$	0.900	0.843	0.677	0.620	0.607

* Conditions: [M] = 40%; [I] = 0.1%; DADMAC/AM = 1/1; $t = 30 \pm 0.1^\circ\text{C}$

类似方法处理表 7 中所列数据,得 R_p -[E] 关系为:

$$R_p \sim [E]^{0.73} \quad (\text{相关系数 } r = 0.94) \quad (5)$$

从计算结果可知,在单体总浓度 25—45% 范围内,以 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-Na}_2\text{SO}_3$ 为引发剂,温度 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 条件下,聚合反应速率 R_p 与单体浓度 [M] 的 0.68 次幂成正比。此方次低于一般自由基聚合的理论值 (R_p -[M]^{1.0}) 及反相乳液聚合的方次关系 (R_p -[M]^{1.5}), 出现这种现象的原因可能是在聚合体系中阳离子单体的加入引起的,因其电荷间的相互作用,使得整个聚合行为不同于非离子型单体自由基聚合过程,据文献^[10]报道, DADMAC 在聚合引发阶段生成的 $\text{Cl} \cdot (\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{SO}_4^- + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^-)$ 能充当阻聚剂。故 R_p 随浓度变化的方次较低。另外,这一结果还与烯丙基单体的自阻聚作用有关,因形成的烯丙基自由基很稳定,不能再引发,而相互或与其它增长自由基终止。

聚合速率与引发剂浓度的 1.31 次幂成正比。此值较常规自由基聚合条件下的理论

值差别较大,可以认为链终止反应中单基终止比例较多。其原因是与所取的单体浓度有关,我们知道,指数反映了速率对 $[I]$ 的敏感程度,因为单体浓度大(40%),反应速率很快,直接导致反应区域的粘度增加,使终止困难(类似凝胶效应)。即 $[I]$ 的增加对反应速率的影响是使自由基数目增加和使体系粘度增加速度加快的双重效应所致。

在乳化剂浓度为 5—9% 的范围内,聚合速率正比于乳化剂浓度的 0.73 次幂,在反相乳液聚合中,以 R_p 对 $[E]$ 的关系最为复杂,它与所选乳化剂体系,浓度范围均有很大的关系。在该反应体系的乳化剂浓度范围内,随乳化剂浓度的增大,乳胶粒数目增加,而使每个粒子中的终止机会减少, R_p 因此而增大。

参 考 文 献

- [1] Butler G B, Ingly F L. *J Am Chem Soc*, 1951, **73**:895
- [2] Butler G B, Angelo R. *J Am Chem Soc*, 1957, **79**:3128
- [3] Hoover M F. *J Macromol Sci-Chem*, 1970, **24**(6): 1419
- [4] Hoover M F, Butler G B. *J Polym Sci Symp*, 1974, **45**:1—37
- [5] Joshi R M. *J Macromol Sci Chem*, 1973, **A7**:123
- [6] Baade W, Hunkeler D. *J Appl Polym Sci*, 1989, **38**:185
- [7] Tanaka H. *J Polym Sci Chem*, 1986, **24**:29
- [8] Wandrey Ch, Jaeger W. *Acta Polym*, 1985, **36**:100
- [9] Huang P C, Reichert K H. in *Polymer Reaction Engineering* Reichert K H Eds. Huthig and Wepf verlag, New York: 1986, p125
- [10] Jaeger W, Hahn M. *J Macromol Sci Chem*, 1984, **A21**(5):593

STUDIES ON KINETICS OF INVERSE EMULSION COPOLYMERIZATION OF DIALLYLDIMETHYL AMMONIUM CHLORIDE AND ACRYLAMIDE

HOU Sijian, HA Runhua

(Applied Chemistry Department, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Using SPAN-OP composite emulsifier and $K_2S_2O_8$ - Na_2SO_3 redox initiator, the inverse emulsion copolymerization of diallyldimethyl ammoniumchloride (DADMAC) and acrylamide (AM) was developed. The monomer reactivity ratios are $\gamma_{DADMAC} = 0.14 \pm 0.11$, $\gamma_{AM} = 5.05 \pm 0.66$; Under the conditions of total concentration of monomer being 25—45%, initiator concentration being 0.06—0.1%, emulsifier concentration being 5—9% and polymerization temperature being 303K, the kinetic equation of copolymerization can be expressed: $R_p = k[M]^{0.68}[I]^{1.31}[E]^{0.73}$. In this paper, above results are explained.

Key words Diallyldimethyl ammonium chloride, Acrylamide, Inverse emulsion polymerization