

研究论文

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20160640

无稳定剂体系下的双水相聚相分离

范维晓, 单国荣, 潘鹏举

(化学工程联合国家重点实验室, 浙江大学化学工程与生物工程学院, 浙江 杭州 310027)

摘要: 以丙烯酰胺 (AM)、季铵类阳离子甲基丙酰氧乙基三甲基氯化铵 (DMC) 和丙酰氧乙基二甲基苄基氯化铵 (AODBAC) 为单体, 以 2,2'-偶氮双[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸化物 (VA044) 为引发剂, 在水溶液中进行无稳定剂体系下的双水相共聚。利用紫外分光光度计在线观察体系的相分离过程并测定体系的临界分相点。通过改进的溴化法测定临界转化率 (X_c)。利用黏度法测定临界分子量 (M_c)。并对各个因素对于 X_c 和 M_c 的影响进行研究。结果表明具有表面活性的阳离子单体 AODBAC 对体系的相分离具有较好的促进作用。引发剂的用量和 AODBAC 的摩尔分数 (f_{AODBAC}) 对于 X_c 的影响较小, 反应温度升高会使 X_c 增大。总单体浓度和 f_{AM} 的升高会使 X_c 减小。引发剂用量的增加、反应温度和 f_{AODBAC} 的升高都会使 M_c 减小。 f_{AM} 和单体浓度的增加会使 M_c 显著增加。

关键词: 无稳定剂体系; 双水相; 聚合; 相分离; 稳定性

中图分类号: TQ 326.4

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2017) 02—0781—07

Phase separation in aqueous stabilizer-free two-phase polymerization

FAN Weixiao, SHAN Guorong, PAN Pengju

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, College of Chemical and Biological Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

Abstract: Aqueous stabilizer-free two-phase copolymerization of acrylamide (AM), 2-methylacryloyloxyethyl trimethylammonium chloride (DMC) and acryloyloxyethyl dimethylbenzyl ammonium chloride (AODBAC) with initiator 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl) propane]-dihydrochloride was studied. UV spectrophotometer was used to monitor in-line transmittance change of reaction mixture and to detect critical point of phase separation. The conversion rate (X_c) and molecular weight (M_c) at the critical point were measured by improved brominating and viscometric methods, respectively, and were investigated on effect of various factors. The cationic surfmer, AODBAC, was found to have a good performance on promoting phase separation of the system. Change of initiator amount and molar fraction of AODBAC had minimal effect on X_c , which however increased linearly at increase of temperature. The increase of initiator amount, temperature, and molar fraction of AODBAC caused linear decrease of M_c . X_c decreased but M_c increased significantly when molar fraction of AM and overall monomer amount were increased.

Key words: stabilizer-free system; aqueous two-phase; polymerization; phase separation; stability

引 言

阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM) 广泛应用于造纸、

污水处理、石油开采等诸多领域, 具有极高的商业价值。CPAM 大多采用水溶液聚合^[1]、反相乳液聚合^[2-3]、沉淀聚合^[4]、分散聚合^[5]等方法制备, 这些

2016-05-09 收到初稿, 2016-08-18 收到修改稿。

联系人: 单国荣。第一作者: 范维晓 (1992—), 男, 硕士研究生。

Received date: 2016-05-09.

Corresponding author: Prof. SHAN Guorong, shangr@zju.edu.cn

方法存在反应过程传质和传热困难, 或使用有机溶剂等困难, 限制了 CPAM 的应用。盐水体系^[6-7]的分散聚合作为双水相聚合的一部分, 分散液黏度低, 固含量高, 分散液可直接使用, 具有广阔的前景。双水相聚合方法最早由单国荣等^[8]提出, 并从聚合机理出发, 将其定义为“双水相聚合”, 该方法是将一种或几种水溶性单体溶解在另一种水溶性聚合物(或盐)的水溶液中, 在一定条件下聚合, 并形成互不相容的水溶性聚合物分散液^[9-11]。但双水相聚合的不足是需要在反应体系中加入无机盐或聚合物作为稳定剂, 促进分相。这些稳定剂的加入对 CPAM 絮凝、增稠等作用没有贡献, 且增加生产成本、降低 CPAM 的有效含量, 甚至限制产品在某些场合的使用。

单国荣等^[12-13]从热力学角度分析了聚丙烯酰胺(PAM)在聚乙二醇(PEG)水溶液中的相分离机理, 陈文彬等^[14]进一步讨论了 PAM 和 CPAM 在硫酸铵溶液中单体对相分离的影响, 商宽祥等^[15-17]详细讨论了 CPAM 在 PEG 水溶液中的临界相分离和二次相分离现象, 并发现阳离子单体对于分相的促进作用和 CPAM 的增溶作用。结合上述双水相聚合分相机理研究, 本文提出无稳定剂体系下的双水相聚合技术, 详细研究了反应温度、引发剂用量、单体配比等因素对临界转化率(X_c)和临界分子量(M_c)的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

丙烯酰胺(AM), Acros Organics(纯度 $\geq 99\%$); 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC), 山东烟台开发区星火化工有限公司(浓度 $\geq 78\%$); 丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵(AODBAC), 淄博万福化工有限公司(浓度 $\geq 80\%$); 2,2'-偶氮二异丙基咪唑啉二盐酸盐(VA-044), 青岛润兴光电材料有限公司(纯度 $\geq 98\%$); 硫代硫酸钠、碘化钾、溴化钾、溴酸钾、盐酸、乙醇等均为市售分析纯。所用去离子水为实验室自制。

1.2 阳离子聚丙烯酰胺的合成

称取一定量的 AM、阳离子单体和去离子水, 加入 500 ml 的夹套反应釜中, 边搅拌边通氮气 30 min, 升温至预设温度, 加入引发剂, 开始反应, 反应 8~10 h, 即可得到稳定的双水相阳离子聚丙烯酰胺分散液。

1.3 X_c 以及 M_c 的测定

称取一定量的 AM、阳离子单体、去离子水、引发剂溶解均匀, 用 200 目滤布过滤(粒径 74 μm), 加入 5 ml 石英比色皿并密封, 放入带有温控系统的紫外-可见光光度计(Shimadzu UV-1800)中, 在一定温度下进行反应。分光光度计可在线检测其透光率的变化, 透光率突然下降的时刻即为其临界分相点。

以国标 GB12005.3—1989 为依据, 用改进的溴化法对分相点时的转化率进行测试, 记为临界转化率(X_c), 计算公式如下

$$X_c = \left[1 - \frac{(V_0 - V)cm_0}{2000mn_0} \right] \times 100\%$$

式中, V_0 是滴定空白样品所消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液体积, ml; V 是滴定双水相聚合样品所消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液体积, ml; c 是 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; m 是双水相聚合样品取样量, g; m_0 是初始反应液总质量, g; n_0 是初始反应液中单体的总物质的量, mol。

在 303.15 K、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液为溶剂, 使用乌氏黏度计测定共聚物的特性黏度, 共聚物的平均重均分子量通过 Mark-Houwink 方程 $[M_w = (10000 \times [\eta]/3.73)^{1/0.66}]$ 计算^[7]。

2 结果与讨论

2.1 共聚体系组成对聚合体系相分离的影响

图 1 为丙烯酰胺与甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(AM/DMC)共聚体系在总单体加入量为 15 g 时, 两种单体不同配比对于体系相分离的影响。随着阳离子单体 DMC 加入量的增加, 体系最终透光率先下降后升高。在加入阳离子单体 DMC 占总单体的摩尔分数(f_{DMC})等于 0.50 时, 体系的最终透过率降至最低点, 相分离最为彻底。在 $f_{\text{DMC}}=0.25$ 时, 可以看到体系出现了二次相分离现象。Shang 等^[16]详细研究 AM/DMC 在 PEG 水溶液中共聚的二次相分离现象, 发现二次相分离是由阳离子单体的盐析作用、聚电解质浓度的促相分离作用和聚电解质的增溶作用三者协同所引起。由此可以看出在 AM/DMC 共聚体系中, 当 DMC 的摩尔分数较低时, 由于聚合物中带电单元较少, 反应刚开始阶段聚电解质浓度的促相分离作用较弱, 相分离主要依靠阳离子单体的盐析作用; 随着反应的进行, 体系中 DMC 含量逐渐降低, 阳离子单体的盐析作用减弱,

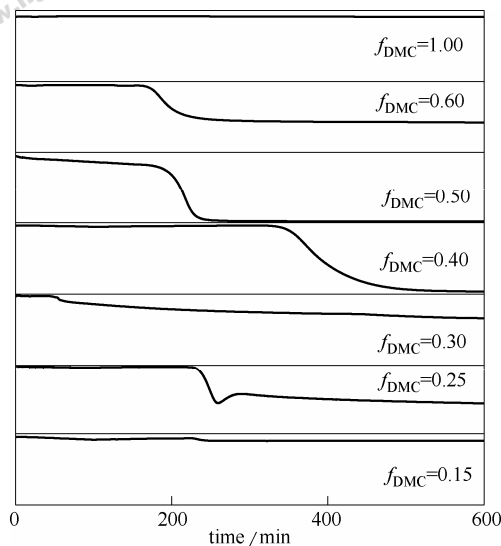


图1 AM与DMC双水相共聚体系中透光率随DMC摩尔分数的变化

Fig. 1 Transmittance change in aqueous two-phase copolymerization of AM and DMC with different f_{DMC} (AM+DMC: 15 g, H_2O : 35 g, VA-044: 0.02 g, $T=323.15\text{ K}$)

而聚电解质浓度的促相分离作用增强, 出现二次相分离现象。随着 f_{DMC} 的提高, 两种作用同时对体系的相分离起促进作用, 二次相分离现象消失。由此可见, 阳离子单体的盐析作用和聚电解质浓度的促相分离作用对无稳定剂的双水相聚合体系相分离都起着重要的作用。

图2为AM/DMC体系在总单体加入量为7.5 g时, 两种单体不同配比对于体系相分离的影响。图中3个体系的最终透光率约75%, 与图1相比, 图2体系的最终分相程度大大减弱, 可见体系中聚电解质的浓度对体系的相分离起着至关重要的作用。图2体系中聚电解质浓度降低, 使得体系相分离程度减弱; 同时, 单体浓度降低, 阳离子单体的盐析作用下降, 也使得体系最终分相不够彻底。

图3为AM/DMC/AODBAC体系在总单体加入量为7.5 g时, AM的摩尔分数固定为0.50, 两种阳离子单体不同配比对体系相分离的影响。与图2相比可以看出, 随着阳离子单体AODBAC的加入, 体系相分离现象更加显著。随着体系中AODBAC加入量的增加, 体系最终透光率先下降后升高, 在 $f_{\text{AODBAC}}=0.30$ 时, 体系相分离最为彻底。研究人员^[18-20]详细论证过苄基的存在可以提高阳离子丙烯酸胺的疏水性, 并指出AODBAC是一种具有表面活性的单体。可以看出具有两亲性的阳离子单

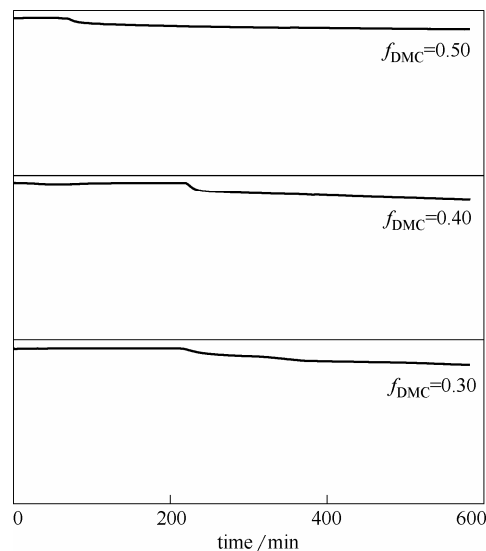


图2 AM与DMC双水相共聚体系中透光率随DMC摩尔分数的变化

Fig. 2 Transmittance change in aqueous two-phase copolymerization of AM and DMC with different f_{DMC} (AM+DMC: 7.5 g, H_2O : 42.5 g, VA-044: 0.02 g, $T=323.15\text{ K}$)

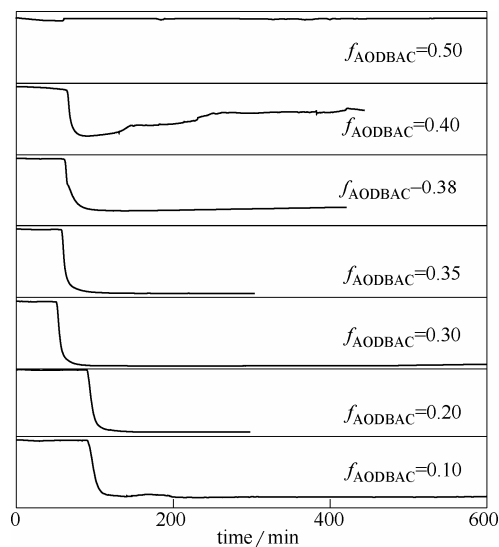


图3 AM、DMC与AODBAC双水相共聚体系透光率随AODBAC摩尔分数的变化

Fig. 3 Transmittance change in aqueous two-phase copolymerization of AM, DMC and AODBAC with different f_{AODBAC} (AM+DMC+AODBAC: 7.5 g, H_2O : 42.5 g, VA-044: 0.02 g, $f_{\text{AM}}=0.5$, $T=323.15\text{ K}$)

体AODBAC对于体系的相分离有着极好的促进作用, 使体系在低固含量下发生相分离, 并大大降低体系黏度。

图4为AM/DMC/AODBAC体系中, AM加入量对聚合体系最终透光率的影响。随着AM加入量

的增加, 聚合体系最终透光率先下降后上升, 说明体系相分离程度先增强然后减弱。这是由于 AM 单元在共聚物中对于阳离子的成核起着重要作用^[21], 聚合物中 AM 链段的疏水骨架可以进入到两亲性的阳离子链段形成的疏水微区中, 促进成核, 促进体系发生相分离。但是 AM 加入量过多, 阳离子单体的比例减小, 阳离子单体的盐析作用减弱, 不利于体系的稳定。

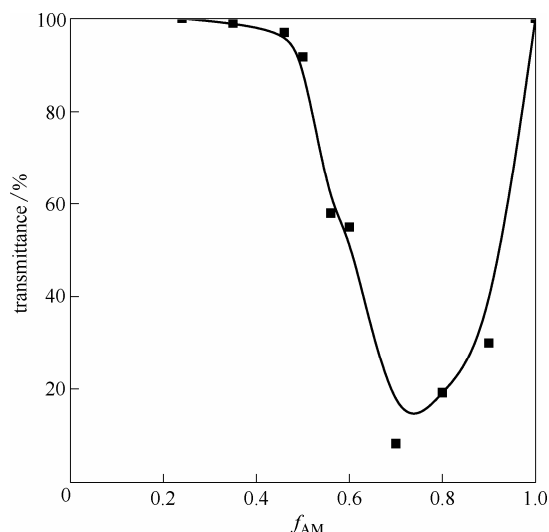


图 4 AM、DMC 与 AODBAC 双水相共聚最终透光率随 AM 摩尔分数的变化

Fig. 4 Final transmittance for aqueous two-phase copolymerization system of AM, DMC and AODBAC (total monomers: 5.25 g, H₂O: 44.75 g, VA-044: 0.02 g, $f_{\text{DMC}}=f_{\text{AODBAC}}$, $T=323.15$ K)

2.2 引发剂用量对 X_c 、 M_c 的影响

图 5 为临界转化率和临界分子量随引发剂用量的变化, 引发剂用量由 0.005 g 增加到 0.05 g, 体系的 X_c 变化不大, 维持在 70% 左右。体系 M_c 随引发剂加入量增加而明显下降。这是因为引发剂浓度增大, 短链聚合物分子增多, 对体系混合熵贡献增大, 对相分离有促进作用, X_c 不变的情况下, M_c 下降^[15]。

2.3 反应温度对 X_c 、 M_c 的影响

图 6 为 X_c 和 M_c 随反应温度的变化, 随反应温度的升高, 体系 X_c 明显上升, 而 M_c 则显著下降。这是由于温度升高, 引发剂分解速率加快, 使得体系中短链聚合物增多, 虽然短链聚合物分子增多, 但是体系中共聚物分子量过低, 无法达到体系相分离所需要的临界链长, 以至于 X_c 升高, 不利于相分离的发生。

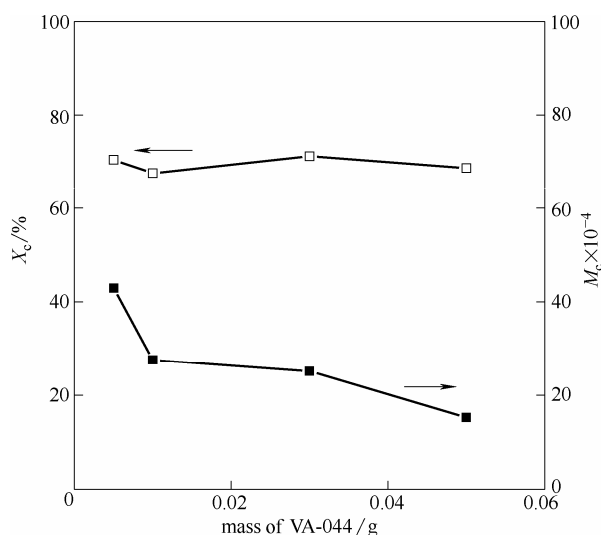


图 5 引发剂用量对临界转化率和临界分子量的影响

Fig. 5 Effect of initiator amount on critical conversion and molecular weight (AM+DMC+AODBAC: 7.5 g, H₂O: 42.5 g, $f_{\text{AM}}=0.5$, $f_{\text{DMC}}=0.2$, $T=323.15$ K)

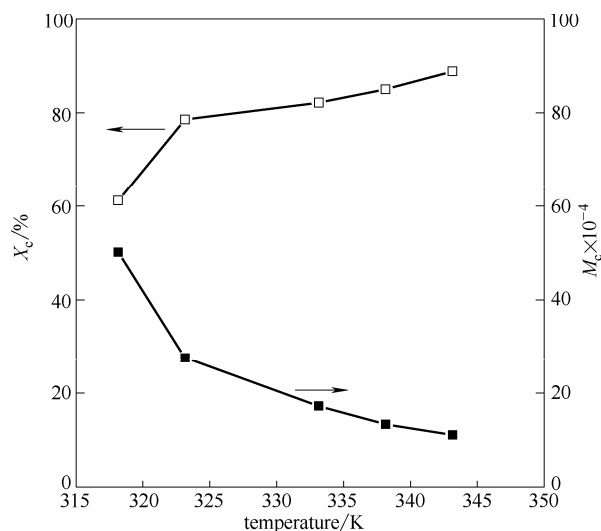


图 6 反应温度对临界转化率和临界分子量的影响

Fig. 6 Effect of temperature on critical conversion and molecular weight (AM+DMC+AODBAC: 7.5 g, H₂O: 42.5 g, VA-044: 0.02 g, $f_{\text{AM}}=0.5$, $f_{\text{DMC}}=0.2$)

2.4 单体浓度对 X_c 、 M_c 的影响

图 7 为 X_c 和 M_c 随单体浓度的变化, 体系总单体加入量由 7.5 g 增加到 15 g, X_c 由 67.57% 降低到 48.54%。保持体系总质量一定, 当单体浓度增加, 水含量减小, 与单体浓度低时相比, 相同转化率时生成聚合物浓度高, 使 X_c 降低。单体浓度增加, 聚合速率加快, M_c 增加, 也会促进分相, 使得 X_c 降低, 这也解释了前面不同单体浓度下, 体系分相程度不同的原因。在单体浓度较大时, 聚合物浓度增大的同时, 体系聚电解质分子量变

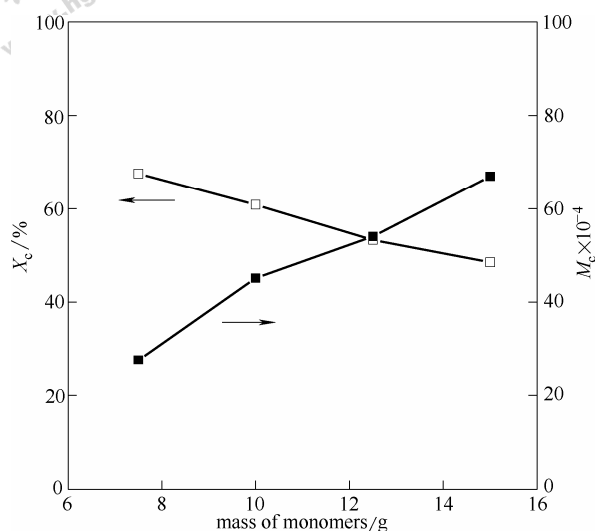


图7 单体浓度对临界转化率的影响

Fig. 7 Effect of monomers concentration on critical conversion (AM+DMC+AODBAC+H₂O: 50 g, VA-044: 0.02 g, $f_{AM}:f_{DMC}:f_{AODBAC}=5:2:3$, $T=323.15$ K)

大, 从而促进体系相分离的发生, 使分相进行得更为彻底。

2.5 单体比例对 X_c 、 M_c 的影响

图8为 X_c 和 M_c 随阳离子单体比例的变化, 随 f_{AODBAC} 的增加, X_c 先略有下降, 然后上升, M_c 不断下降。这是由于 f_{AODBAC} 增加, 其表面活性促进了体系相分离, 但是 DMC 的反应活性高^[22], 随 AODBAC 比例增加, DMC 含量随之减小, 使得聚合速率下降, M_c 下降, 不利于相分离的发生, 所以

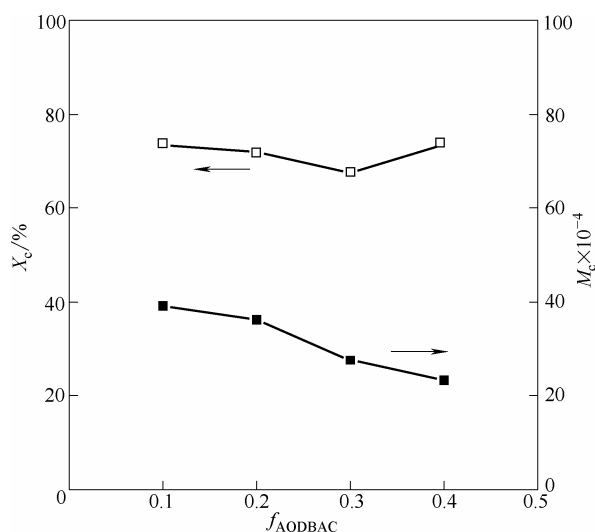


图8 阳离子单体比例对临界转化率和临界分子量的影响

Fig. 8 Effect of AODBAC molar fraction on critical conversion and molecular weight (AM+DMC+AODBAC: 7.5 g, H₂O: 42.5 g, VA-044: 0.02 g, $f_{AM}=0.5$, $T=323.15$ K)

X_c 会出现先下降后上升的现象。从而解释了 AODBAC 单体对体系最终分相程度的影响, AODBAC 具有两亲性, 可以促进相分离的发生, 使最终分相进行得更为彻底; 但是随着 f_{AODBAC} 增大, 导致最终体系的聚电解质分子量降低, 从而使得体系最终分相进行得不够彻底。所以会出现图3中当 $f_{AODBAC}=0.35$ 时, 体系相分离进行得最为彻底的结果, 与图8中临界转化率的变化相吻合。

图9为 X_c 和 M_c 随 f_{AM} 的变化, 随 f_{AM} 增加, X_c 由 86.76% 降低到 59.56%, M_c 由 1.11×10^5 增加到 8.99×10^5 。这是由于 AM 的分子量较小, 在固含量相同的情况下, f_{AM} 越大, 则体系中单体浓度越大, 有利于临界分子量的增大, 对相分离有促进作用。所以随 f_{AM} 的增加, X_c 不断减小; 且 f_{AM} 越大, 体系黏度增加, 凝胶化作用增强, 使得临界分子量急剧增加。也就出现了图4中, 当 f_{AM} 增大, 体系最终分相程度先增强后降低的结果。当 AM 增大时, 体系最终的聚合物分子量变大, 促进相分离进行得更为彻底; 但是当 f_{AM} 增大到一定程度时, 聚合物的阳离子程度开始降低, 聚电解质的促相分离作用减弱, 使得体系最终的分相程度又减弱。

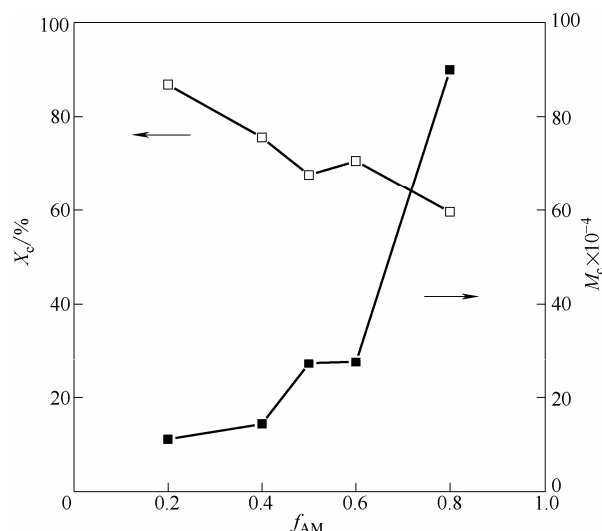


图9 AM 的摩尔分数对临界转化率和临界分子量的影响

Fig. 9 Effect of AM molar fraction on critical conversion and molecular weight (AM+DMC+AODBAC: 7.5 g, H₂O: 42.5 g, VA-044: 0.02 g, $f_{DMC}:f_{AODBAC}=2:3$, $T=323.15$ K)

3 结 论

通过紫外分光光度计在线监测 AM、DMC 和 AODBAC 在水溶液共聚过程中透光率的变化, 并确

定了临界分相点。验证了阳离子单体的盐析作用和聚电解质浓度的促相分离作用对体系的相分离起着重要的作用。与加入稳定剂的体系相比,无稳定体系的相分离过程更加依赖于聚电解质的促相分离作用。并且发现具有表面活性的阳离子单体 AODBAC 对体系的相分离具有较好的促进作用。引发剂的用量和 f_{AODBAC} 对于 X_c 的影响较小,反应温度升高会使 X_c 增大,单体浓度和 f_{AM} 的升高会使 X_c 减小。引发剂用量的增加、反应温度和 f_{AODBAC} 的升高都会使 M_c 减小, f_{AM} 和单体浓度的增加会使 M_c 显著增加。当引发剂用量 VA-044 为总单体用量的 0.07%~0.40%,反应温度在 318.15~333.15 K, f_{AM} 在 0.50 左右, f_{AODBAC} 在 0.30 左右, f_{DMC} 在 0.2 左右,在无稳定剂存在下,聚合体系能够形成稳定的双水相分散体系。在该双水相体系的制备过程中不外加任何无机盐,也不外加任何聚合物稳定剂,生产成本低,得到的水溶性聚合物分散液的有效固含量高,不仅可用于造纸行业中的白水回收,印染工业、建材产业中的废水处理等,而且还可以应用于选矿、化妆品增稠、高档纸质增强等禁用无机盐、禁用聚合物稳定剂的场合,拓宽阳离子型水溶性聚合物水分散液的应用领域。

References

- [1] TANAKA H. Copolymerization of cationic monomers with acrylamide in an aqueous solution [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1986, **24**(1): 29-36.
- [2] 侯斯健, 哈润华. 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 [J]. 高分子学报, 1995, (3): 349-354.
HOU S J, HA R H. Studies on kinetics of inverse emulsion copolymerization of diallyldimethyl ammonium chloride and acrylamide [J]. Acta Polymer Sinica, 1995, (3): 349-354.
- [3] GE X W, YE Q, XU X L, *et al.* Studies of inverse emulsion copolymerization of (2-methacryloyloxyethyl) trimethyl ammonium chloride and acrylamide [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, **67**(6): 1005-1010.
- [4] TAKEDA H. Process for preparation of dispersion of water-soluble cationic polymer the dispersion produced thereby and its use: US 5587415[P]. 1996-12-24.
- [5] RAY B, MANDAL B M. Dispersion polymerization of acrylamide [J]. Langmuir, 1997, **13**(8): 2191-2196.
- [6] SONG B K, CHO M S, YOON K J, *et al.* Dispersion polymerization of acrylamide with quaternary ammonium cationic comonomer in aqueous solution [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, **87**(7): 1101-1108.
- [7] KABANOV V A, TOPCHIEV D A, KARAPUTA T M. Some features of radical polymerization of acrylic and methacrylic acid salts in aqueous solutions [J]. Journal of polymer science Part C: Polymer symposium, 1973, **42**(1): 173-183.
- [8] 单国荣, 曹志海, 黄志明, 等. 丙烯酰胺双水相聚合体系稳定性研究 [J]. 高分子学报, 2005, (5): 769-773.
SHAN G R, CAO Z H, HUANG Z M, *et al.* Stability of aqueous two-phase polymerization for acrylamide [J]. Acta Polymer Sinica, 2005, (5): 769-773.
- [9] SHANG K X, SHAN G R, PAN P J. Stabilizer-free aqueous two-phase copolymerization of acrylamide and cationic monomer: role of electrostatic interactions in the phase separation, colloid morphology, and stability [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, **53**(38): 14664-14672.
- [10] 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.
- [11] ZHANG Y L, YE L, DIAO Y F, *et al.* RAFT polymerization of acrylamide manipulated with trithiocarbonates in poly(ethylene glycol) solution [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, **133**(7): 43000.
- [12] SHAN G R, CAO Z H. A new polymerization method and kinetics for acrylamide: aqueous two-phase polymerization [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, **111**(3): 1409-1416.
- [13] 单国荣, 曹志海, 黄志明, 等. 聚丙烯酰胺-聚乙二醇-水体系相图及丙烯酰胺单体在两相中的分配 [J]. 高等学校化学学报, 2005, **26**(7): 1348-1351.
SHAN G R, CAO Z H, HUANG Z M, *et al.* Phase diagram of poly(acrylamide)-poly(ethylene glycol)-water and partition coefficient of acrylamide [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2005, **26**(7): 1348-1351.
- [14] 陈文彬, 单国荣. 硫酸铵-水-聚丙烯酰胺及阳离子型聚丙烯酰胺体系相分离 [J]. 化工学报, 2010, **61**(6): 1560-1564.
CHEN W B, SHAN G R. Phase separation of ammonium sulfate-water-polyacrylamide and cationic polyacrylamide aqueous two-phase systems [J]. CIESC Journal, 2010, **61**(6): 1560-1564.
- [15] 商宽祥, 单国荣. 丙烯酰胺与甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵双水相共聚临界相分离研究 [J]. 化工学报, 2012, **63**(2): 647-652.
SHANG K X, SHAN G R. Critical phase separation of two-phase copolymerization of acrylamide and methacryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride [J]. CIESC Journal, 2012, **63**(2): 647-652.
- [16] SHANG K X, SHAN G R, PAN P J. Unique multiple soluble-insoluble phase transitions in aqueous two-phase copolymerization of acrylamide and a weakly charged comonomer [J]. Soft Matter, 2014, **10**(44): 8913-8922.
- [17] SHANG K X, SHAN G R, PAN P J. Unusual soluble-insoluble-soluble phase transition in two-phase copolymerization of acrylamide and an anionic comonomer in a poly(ethylene glycol) aqueous solution [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, **53**(26): 10681-10687.
- [18] LIAO Y, ZHENG H L, 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.
- [19] KOTLYAREVSKAYA O O, NAVROTSKII V A, ORLYANSKAYA

- M V, *et al.* Flocculation properties of polyelectrolytes based on 2-(*N,N*-dimethyl-*N*-benzylammonio) ethyl methacrylate chloride [J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2004, 77(4): 622-628.
- [20] BRANHAM K D, DAVIS D L, MIDDLETON J C, *et al.* Water-soluble polymers(59): Investigation of the effects of polymer microstructure on the associative behavior of amphiphilic terpolymers of acrylamide, acrylic acid and *N*-[(4-decyl) phenyl] acrylamide [J]. Polymer, 1994, 35(20): 4429-4436.
- [21] DAS S, DONALDSON S H Jr, KAUFMAN Y, *et al.* Interaction of adsorbed polymers with supported cationic bilayers [J]. RSC Advances, 2013, 3(43): 20405-20411.
- [22] 赵亮, 单国荣, 翁志学. (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 [J]. 高分子学报, 2006, (8): 944-947.
- ZHAO L, SHAN G R, WENG Z X. Aqueous two-phase copolymerization of (2-methacryloyloxyethyl) trimethylammonium chloride and acrylamide [J]. Acta Polymer Sinica, 2006, (8): 944-947.