

光辅助引发制备聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵

李志文, 刘福胜, 于世涛, 胡智华
(青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042)

摘 要: 在紫外灯照射和引发剂作用下,通过水溶液聚合法制备聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(PDMC)。考察了氧化-还原引发体系、氧化-还原和偶氮类引发剂用量、单体浓度、溶液 pH、引发温度和络合剂用量等因素对产物特性黏数的影响,并与无光照条件下的聚合结果进行了对比。用红外光谱对所得产物进行了表征。结果表明:光辅助引发可以显著促进 DMC 的聚合反应。采用硫酸亚铁-过硫酸铵引发剂体系,在引发剂质量分数为 0.002 0%,单体质量分数为 75%,pH=4,引发温度为 10 ℃,络合剂质量分数为 0.003 0%时,所得聚合物的特性黏数达 8.4 dL/g 以上。
关键词: 光辅助引发;甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵;聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵
中图分类号: TQ316.31 **文献标志码:** A **文章编号:** 1008-9357(2009)03-0293-05

Polymerization of Methacryloxyethyltrimethylammonium Chloride Assisted by Photo-Initiation

LI Zhi-wen, LIU Fu-sheng, YU Shi-tao, HU Zhi-hua
(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology,
Qingdao 266042, Shandong, China)

Abstract: Polymerization of methacryloxyethyltrimethylammonium chloride assisted by photo-initiation was studied. The influences of factors, such as oxidant-reductant initiator systems, azo-compound and oxidant-reductant concentrations, monomer concentration, pH, initiation temperature and EDTA · 2Na concentration, on the intrinsic viscosity of product were examined. The structure of copolymer was characterized by FT-IR. Results show that the polymerization could be significantly accelerated by the assistance of photo-initiation and under the conditions of using $\text{FeSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ as initiator system, initiator mass fraction 0.002 0%, monomer mass fraction 75%, pH=4, initiation temperature 10 ℃, EDTA · 2Na mass fraction 0.003 0%, the intrinsic viscosity of obtained product is over 8.4 dL/g.

Key words: photo assisted initiation; methacryloxyethyltrimethylammonium chloride; poly(methacryloxyethyltrimethylammonium chloride)

甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)是带有不饱和乙烯基团和季铵盐基团的活性单体,该单体通过均聚或与其他乙烯基单体共聚可以合成各种功能性高分子^[1]。聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(PDMC)是一种性能优良的阳离子聚合物,广泛应用于水处理、造纸、石油开采等众多领域。

目前,国内外关于 DMC 的聚合研究多以共聚为主^[2-5],有关 DMC 均聚研究的报道较少。Kohai^[6]采用复合引发体系于 25 ℃反应 6 h 获得了表观黏度为 140 mPa · s 的 PDMC。张光学等^[7]通过对 DMC 原料进行重结晶和活性炭吸附处理后,采用非水溶性偶氮类引发剂,在 65 ℃下合成了特性黏数为 9.5 dL/g 的 PDMC。但在单体 DMC 不精制的情况下,所得产物的特性黏数仅为 7.2 dL/g。罗娅君等^[8]对原料单体进行精

收稿日期:2009-04-02

作者简介:李志文(1982-),男,山东烟台人,硕士生,研究方向:精细化工。E-mail: lzwenqust@yahoo. cn

通讯联系人:刘福胜, E-mail: 636390@public. qd. sd. cn

制后,采用 $K_2S_2O_8$ - $NaHSO_3$ 组成的氧化-还原引发体系,于 55 °C 下合成了特性黏数为 7 dL/g 的 PDMC。何彦刚等^[9]采用等离子体引发的方式合成了特性黏数为 5 dL/g 的 PDMC。可以看出,在 DMC 原料不精制的情况下目前的 PDMC 制备工艺存在引发温度高、产品特性黏数较低等缺点。本文采用工业级 DMC 为原料,不经任何处理,采用光辅助引发的方式对 DMC 的均聚反应进行了研究,制得了特性黏数大于 8.4 dL/g 的 PDMC。有关光辅助引发制备 PDMC 的研究目前鲜见文献报道。

1 实验部分

1.1 主要原料

DMC 水溶液:工业级,烟台星火化工公司;硫酸亚铁、过硫酸铵均为分析纯,烟台三和化学试剂有限公司;偶氮类引发剂 V-50:工业品,青岛润兴光电材料有限公司;乙二胺四乙酸二钠($EDTA \cdot 2Na$):分析纯,莱阳市双双化工有限公司。

1.2 实验步骤

首先准确称量一定量的 DMC,加入一定量的去离子水配成设定浓度的溶液,加入 $EDTA \cdot 2Na$,搅拌均匀,调 pH 至设定值,再将溶液转移至特制的玻璃反应瓶内。通氮气 30 min 后,加入一定量的引发剂,搅拌均匀,将反应瓶转移至光源(250 W 中压汞灯)下 20 cm 处进行聚合。待体系温度达到最高点并开始降温时停止光照,将产物冷却至室温。将胶体造粒,烘干粉碎,即得到粉状聚合物产物 PDMC。

1.3 特性黏数的测定

参照 GB12005.1-89,采用一点法在 (30 ± 0.05) °C 测定 PDMC 的特性黏数。

1.4 溶解时间的测定

称取 0.050 0~0.060 0 g 的粉末状产物,加入不断搅拌的 50 mL 的蒸馏水中,记录样品粉末完全溶解的时间,以此来评价聚合物的溶解性。

1.5 红外光谱表征

采用 KBr 压片法,用 Nicolet 510P FT-IR 红外光谱仪。

2 结果与讨论

2.1 引发方式对 DMC 聚合的影响

单体质量分数为 70%,引发剂采用质量比为 1:1 的过硫酸铵-吊白块和 V-50 复合引发体系,其质量分数为 0.007%,引发温度为 20 °C,引发方式对聚合反应结果的影响见表 1。

表 1 引发方式对聚合反应结果的影响

Table 1 Effect of initiating method on polymerization result

Way of initiation	Reaction time/min	Polymerization results
Only by ray radiation	—	Unpolymerized
Only by initiator	80	Polymerized partially
Initiator and ray radiation	70	Polymerized completely

从表 1 中可以看出,仅依靠光的照射或引发剂引发都很难达到完全聚合,而在引发剂和光的共同作用下聚合可以在较短的时间内聚合完全。说明光辅助引发对 DMC 的均聚反应具有明显的促进作用。这是因为光可以诱发引发剂或(和)单体化学键的断裂,从而促进聚合。因此,以下反应都在光辅助的条件下进行。

2.2 氧化-还原剂体系的选择

在氧化剂和还原剂质量分数各为 0.001 5%,偶氮类引发剂 V-50 质量分数为 0.004 0%条件下,氧化-还原剂组合对聚合结果的影响见表 2 所示。

表 2 氧化-还原引发剂组成对聚合反应结果的影响
Table 2 Effect of component of oxidant-reductant on polymerization results

Component	Polymerization result	Polymerization time/min	$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	Dissolving time/min
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-FeSO}_4$	Completely	22	2.32	5
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3$	Partially	106	—	—
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-FeSO}_4$	Completely	37	4.87	6
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-CH}_3\text{NaO}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Partially	74	—	—
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-CH}_3\text{NaO}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Partially	72	—	—
$\text{NaHSO}_3\text{-(NH}_3)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Partially	104	—	—
$\text{FeSO}_4\text{-(NH}_3)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Completely	62	6.23	9
$\text{NaHSO}_4\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Partially	57	—	—

表 2 中的结果表明,氧化-还原引发剂采用双氧水-硫酸亚铁、过硫酸钾-硫酸亚铁、硫酸亚铁-过硫酸铵时,聚合反应能达到完全,所得聚合物溶解性极好。综合考虑,选取氧化-还原剂组成为硫酸亚铁-过硫酸铵较适宜。

2.3 偶氮类引发剂 V-50 用量对聚合反应的影响

V-50 在复合引发体系中起后期引发的作用,可以提高后期的聚合转化率。在单体质量分数 60%,过硫酸铵质量分数 0.001 5%,硫酸亚铁质量分数 0.001 5%,EDTA·2Na 质量分数 0.003 0%,引发温度 25℃,pH=4 和光辅助条件下,考察了 V-50 的质量分数对聚合反应的影响,结果如图 1。

由图 1 可以看出,随着 V-50 质量分数的增加,聚合反应的时间缩短;但聚合物的特性黏数先稍有增加然后减小,说明偶氮类引发剂的加入可以加快反应速率,但不利于聚合物特性黏数的提高。原因在于 DMC 的活性高,一旦引发成功,会在较短的时间内反应完全^[10]。加入偶氮类引发剂会急剧加快反应速率,从而导致聚合物的分子量降低。因此,对于 DMC 在光辅助条件下的均聚反应,直接采用硫酸亚铁-过硫酸铵组成的氧化-还原体系即可。

2.4 氧化-还原引发剂的用量对聚合反应的影响

在单体质量分数 60%,EDTA·2Na 质量分数 0.003 0%,引发温度 25℃,pH=4 和光辅助条件下,氧化-还原引发剂质量分数对聚合反应的影响见图 2。

由图 2 看出,随着氧化-还原引发剂质量分数的增加,聚合反应速率加快,但聚合物的特性黏数先增加然后减小,在 $w(\text{Initiator})=0.002\ 0\%$ 时出现最大值。原因在于引发剂质量分数增加,产生的初级自由基的量增加。当自由基浓度低于某一特定值时,随着引发剂用量增加,链增长速率显著大于链终止速率,此时所得的产物特性黏数会增加。但当引发剂用量过多时,会导致聚合速率增长而使链终止速率加快,最终导致产物特性黏数降低。因此,引发剂质量分数以 0.002 0% 为宜。

2.5 单体质量分数对聚合结果的影响

在硫酸亚铁质量分数 0.001 0%,过硫酸铵质量分数 0.001 0%,EDTA·2Na 质量分数 0.003 0%,引发温度 25℃,pH=4 和光辅助条件下,DMC 的质量分数对聚合结果的影响见图 3。

图 3 表明,随着单体质量分数的增加,聚合物的特性黏数增加显著。所得产物的溶解时间都在 15 min 以内,且随单体质量分数的增加而缓慢增加。原因是单体质量分数的增加有利于链增长反应,从而导致聚合物的特性黏数逐渐增加。

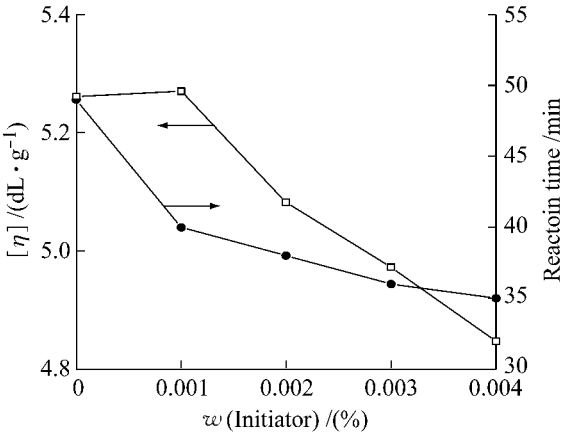


图 1 偶氮类引发剂质量分数对反应时间和产物特性黏数的影响

Fig. 1 Effect of azo-compound mass fraction on reaction time and the intrinsic viscosity of PDMC

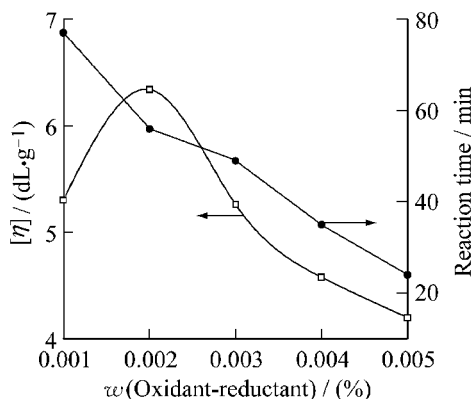


图2 氧化-还原剂质量分数对反应速率和产物特性黏数的影响

Fig. 2 Effect of oxidant-reductant mass fraction on reaction time and the intrinsic viscosity of PDMC

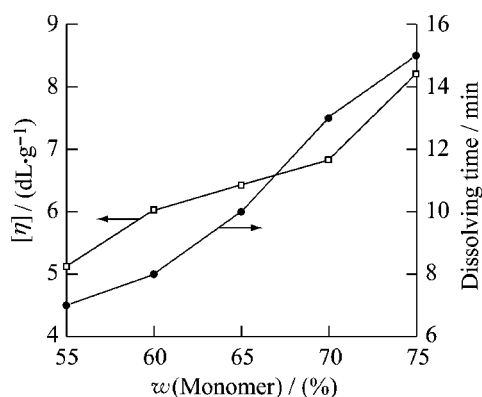


图3 单体质量分数对产物特性黏数和溶解性的影响

Fig. 3 Effect of monomer mass fraction on the intrinsic viscosity and dissolving time of PDMC

2.6 pH 对聚合结果的影响

在单体质量分数 70%，硫酸亚铁质量分数 0.001 0%，过硫酸铵质量分数 0.001 0%，EDTA·2Na 质量分数 0.003 0%，引发温度 25℃ 和光辅助条件下，pH 对聚合结果的影响见图 4。

图 4 表明，随着 pH 的增大，聚合物的特性黏数先增加后减小，在 pH=4 处存在最大值。这是因为引发剂体系中的过硫酸铵在强酸性条件下易发生离子化作用而使引发效率降低，导致后续的链增长反应受到抑制，使得聚合物特性黏数较低^[11]。而在弱酸性条件下，DMC 溶液的黏度有所增加，导致自由基链增长速率降低。聚合物溶解性的变化趋势与分子量的变化趋势相同，溶解时间都在 12 min 以内。因此，适宜的 pH 为 4。

2.7 引发温度对聚合结果的影响

在单体质量分数 70%，硫酸亚铁质量分数 0.001 0%，过硫酸铵质量分数 0.001 0%，EDTA·2Na 质量分数 0.003 0%，pH=4 和光辅助下，引发温度对聚合结果的影响见图 5。

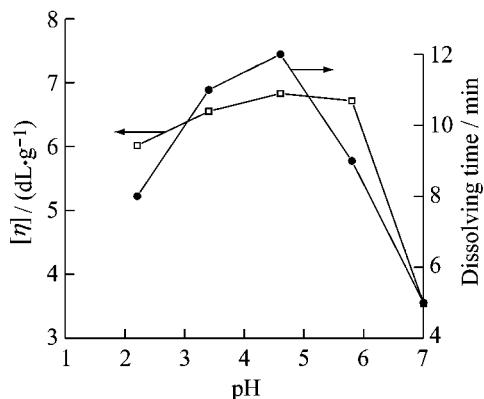


图4 pH 对产物特性黏数和溶解性的影响

Fig. 4 Effect of pH on the intrinsic viscosity and dissolving time of PDMC

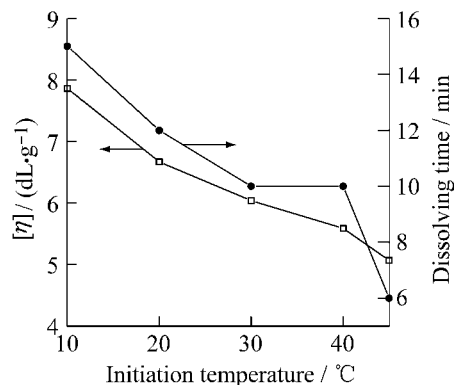


图5 引发温度对产物特性黏数和溶解性的影响

Fig. 5 Effect of initiation temperature on the intrinsic viscosity and dissolving time of PDMC

图 5 表明，随着引发温度的升高，聚合物的特性黏数显著降低。相应的溶解时间也随分子量的降低而降低。这是因为温度的升高，引发剂分解生成自由基的速率加快，从而导致聚合物的特性黏数降低。

2.8 络合剂用量对聚合结果的影响

在单体质量分数 70%，硫酸亚铁质量分数 0.001 0%，过硫酸铵质量分数 0.001 0%，引发温度 10℃，pH=4 和光辅助下，络合剂质量分数对聚合结果的影响见图 6。

从图 6 可以看出，随着络合剂质量分数的增加，聚合物的特性黏数和溶解性都呈现先增加后减小的趋势，在 0.003 0% 时具有最佳值。原因是络合剂能有效地减少溶液中的金属离子对聚合反应的影响，但是当络合剂加入量过剩时，多余的络合剂就会影响聚合反应的进行，导致聚合物分子量降低。

2.9 较佳条件下的重复实验

在单体质量分数 75%,硫酸亚铁质量分数 0.001 0%,过硫酸铵质量分数 0.001 0%,EDTA·2Na 质量分数 0.003 0%,引发温度 10℃,pH=4 和光辅助的条件下,进行了数次重复性实验,所得结果见表 3。

表 3 表明,在上述条件下,聚合结果的重复性较好,所得产物的特性黏数可达 8.4 dL/g 以上。

表 3 较佳条件下的重复性实验

Table 3 Experiment repeatedly under the optimum reaction conditions

Number	Reaction time/min	$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	Dissolving time/min
1	20	8.5	11
2	24	8.4	10
3	20	8.6	12

2.10 所得产物的红外表征

由图 7 可以看出,在 $3\,100\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,680\sim 1\,620\text{ cm}^{-1}$ 两个烯烃特征区域都没有吸收峰出现,说明产物中不存在双键。在 $2\,972\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰, $1\,453\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CH}_3$ 的弯曲振动吸收峰, $1\,727\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 954 cm^{-1} 处为季铵盐的特征吸收峰, $3\,421\text{ cm}^{-1}$ 处的强峰为水的吸收峰。红外分析表明产物确为 DMC 均聚物。

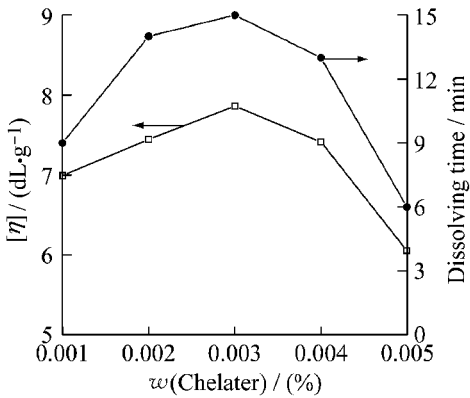


图 6 络合剂质量分数对产物特性黏数和溶解性的影响
Fig. 6 Effect of chelator mass fraction on the intrinsic viscosity and dissolving time of PDMC

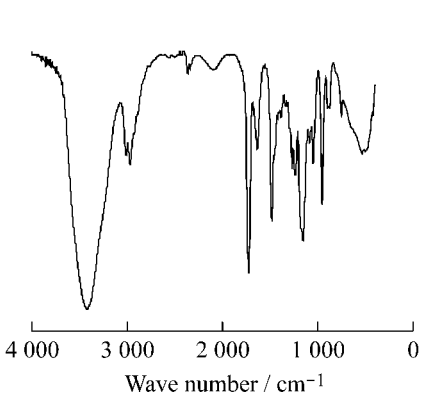


图 7 PDMC 的红外光谱图
Fig. 7 FT-IR spectrum of PDMC

3 结 论

- (1) 光辅助引发可以显著促进 DMC 的聚合反应,可以实现低温引发聚合而获得较高分子量的 PDMC。
- (2) 在所考察的条件范围内,引发剂用量、pH 和络合剂用量均有最佳值,单体质量分数与产物特性黏数成正比,引发温度与产物特性黏数成反比。
- (3) 采用未经精制处理的工业级 DMC 为原料,在硫酸亚铁-过硫酸铵引发剂质量分数为 0.002 0%,单体质量分数为 75%,pH=4,引发温度 10℃,络合剂质量分数为 0.003 0%的最佳条件下,进行了重复实验,所得产物的特性黏数可达 8.4 dL/g 以上。

参考文献:

[1] 朱明,赵仕林. 甲基丙烯酸氧乙基三甲基氯化铵的合成[J]. 四川师范大学学报:自然科学版,2002,25(4):397-399.
[2] Ge Xuewu, Ye Qiang, Xu Xiangling, *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.
[3] Ni Huafang, Hunkeler David. Prediction of copolymer composition driftusing artificial neural networks; Copolymerization of acrylamide with quaternary ammonium cationic monomers [J]. Polymer, 1997, 38(3): 667-675.
[4] 李兰廷,赵湛琛,段明华,等. 阳离子聚丙烯酰胺的研制[J]. 精细与专用化学品,2007,15(24):19-22.

- [5] 卢红霞,刘福胜,于世涛. 阳离子聚丙烯酰胺 P(AM-DMC)的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程,2008,24(4):46-49.
- [6] Kohai Tokkyo Koho. Water-soluble cationic polymers:JP,59149903[P]. 1984-8-28.
- [7] 张光学,李绵贵. 阳离子聚电解质(PDMC)的合成与表征[J]. 咸宁师专学报,1999,19(3):69-73.
- [8] 罗娅君,王照丽. 阳离子高分子絮凝剂 P(DMC)的合成研究[J]. 四川师范大学学报:自然科学版,2003,26(3):279-281.
- [9] 何彦刚,黎钢,杨超,等. 等离子体引发聚合 2-甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵的研究[J]. 高分子材料科学与工程,2006,23(1):41-44.
- [10] 李素真,张博,岳秀英. 高效液相色谱法分析甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵中的阻聚剂[J]. 山东化工,2004,33:34-35.
- [11] 李明明. 二甲基二烯丙基氯化铵的均聚[J]. 黑龙江科技学院学报,2006,16(6):392-395.