

聚二烯丙基甲基苄基氯化铵的合成及粘度行为

刘立华* 李鑫 曹菁 令玉林

(湖南科技大学化学化工学院, 理论化学与分子模拟省部共建教育部重点实验室,
分子构效关系湖南省普通高等学校重点实验室 湘潭 411201)

摘要 以甲胺、烯丙基氯、NaOH、氯化苄和偶氮二异丙基咪唑啉盐酸盐为原料, 合成了聚二烯丙基甲基苄基氯化铵(PDAMABC), 采用 FT-IR、 ^1H NMR 和元素分析对其结构进行表征, 并考察了其在氯化钠、氯化钾、溴化钾、氯化钙、氯化镁、硫酸镁和硫酸钠溶液中的粘度行为。将所得水相和低沸点馏分回用, 二烯丙基甲基胺的收率从 72.79% 提高至 83.41%; 以水与乙醇为混合溶剂($V(\text{H}_2\text{O}):V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ 为 1:3 ~ 2:3), 合成的二烯丙基甲基苄基氯化铵收率较高且水溶性好。PDAMABC 的比浓粘度随外加盐浓度增加而降低。在 0.1 mol/L NaCl 溶液中, 当其质量浓度低于 0.031 25 g/L 时, 表现为聚电解质行为; 质量浓度大于 0.125 g/L 时, 表现为中性聚合物的粘度行为。外加盐对比浓粘度的影响顺序为: $\text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{NaCl} < \text{KCl} < \text{MgSO}_4 < \text{MgCl}_2 < \text{CaCl}_2 < \text{KBr}$ 。阴离子的屏蔽作用是导致比浓粘度降低的主要原因。

关键词 聚二烯丙基甲基苄基氯化铵, 粘度行为, 聚电解质效应, 比浓粘度

中图分类号: O631.5; O631.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2011)07-0777-08

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2011.00723

聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMDAAC)由于具有水溶性好、正电荷密度高、高效无毒、杀菌性能和较强的抗盐能力等优点^[1-2], 并能与无机高分子絮凝剂如聚合硫酸铁和聚合氯化铝复配制成复合絮凝剂^[3-4], 在水处理、石油开采、造纸、采矿、纺织印染、电镀、日用化工、杀菌灭藻与防腐等领域得到广泛应用^[5-6]。但由于季铵氮原子所连的是甲基, 亲脂性较差, 与一些物质特别是亲油性物质的亲和力较弱, 导致其某些性能较差^[5]; 如作为絮凝剂时, 其高分子链上甲基对有机污染物的亲和作用不强, 主要依赖于分子链上正电荷对带负电的污染物的电中和作用, 导致其去除有机污染物的能力较差, 如对制革废水的 COD 和悬浮物的去除率分别只达 75.7% 和 83.3%^[7], 对炼油废水的 COD 和油的去除率也分别只达 30.49% 和 65.65%^[8]; 作为杀菌剂时, 由于甲基短, 没有适宜的脂水分布系数, 与微生物细胞作用较弱, 且不能穿透细胞膜与胞内物质作用, 因此, 杀菌能力也不强^[6], 如高华星等^[8]报道 PDMDAAC 对生化池活性污泥中大肠杆菌的半致死量为 48.43 mg/L, 其杀菌效果比常用杀菌剂十二烷基二甲基苄基氯化铵和高分子吡啶季铵盐差^[9-10]。此外, 由于甲基是饱和基团, 不能在其上引入其它基团对分子结构进行改造以获得新的性能^[5]。通常是在合成二烯丙基季铵盐单体时, 以其它基团替代季铵氮原子所连甲基来改变分子结构, 如丁氧羰甲基^[6,9]、乙氧羰甲基^[11]、己基、十二烷基和十八烷基^[12]和磺丙基^[13-14]等。

本研究以苄基替代 PDMDAAC 中季铵氮所连的一个甲基, 合成了聚二烯丙基甲基苄基氯化铵(PDAMABC)。用元素分析、FT-IR 和 ^1H NMR 对其结构进行了表征, 研究了其在盐溶液中的粘度行为, 为进一步研究此类聚合物的性质和应用提供理论依据。类似工作目前尚未见文献报道。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

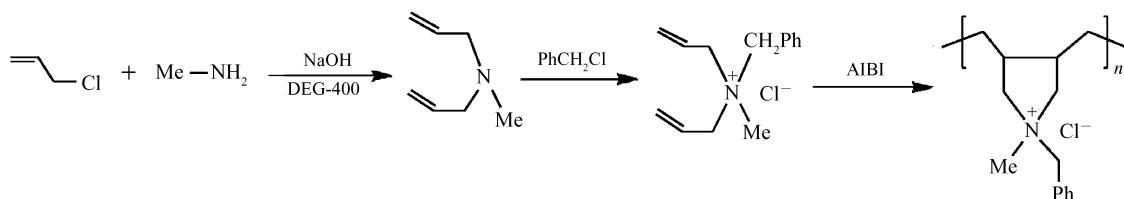
甲胺水溶液(w (甲胺)为 25.0% ~ 30.0%, 天津市光复精细化工研究所), 分析纯; 烯丙基氯(岳阳石油化工总厂)工业级二级品; NaOH, 工业级; 氯化苄(上海试剂三厂), 分析纯; PEG-400(天津市光复精细化工研究所), 分析纯; 偶氮二异丙基咪唑啉盐酸盐(AIBI, 青岛润兴光电材料有限公司), 分析纯; 乙

醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 氟化钾、氯化钾、EDTA、盐酸、溴酸钾、溴化钾、硫代硫酸钠、氯化钙、氯化镁、硫酸镁、氯化钠和硫酸钠等均为分析纯试剂。实验用水为去离子水。

76-1A 型玻璃恒温水浴; D-2 型无级恒速搅拌器; SHZ-D 型循环水式真空泵; DZF-3 型真空干燥箱; RE-52C 旋转蒸发器; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器; GC7900 型气相色谱仪(上海天美科学仪器有限公司), 柱温 $80\text{ }^\circ\text{C}$; 乌氏粘度计, 毛细管内径 φ 为 $0.50 \sim 0.60$, 测定温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$, 样品溶解于 0.1 mol/L NaCl 溶液中, 浓度为 0.5 g/L ; Spectrum One(B) 型 FTIR 红外光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司); AVANCE II 型超导核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司), 500 MHz ; Vario EL III 型元素分析仪(德国 Elementar 公司), 测试温度 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.2 实验方法

1.2.1 合成路线 PDAMABC 的合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthetic route of PDAMABC

由于烯丙基氯不溶于甲胺水溶液, 因此合成二烯丙基甲基胺(DAMA)是两相反应, 反应速度慢, 产率低。文献^[15-16]报道, 以甲胺、烯丙基氯和 NaOH 为原料, 采用 3 段逐渐升温反应, 实际反应时间达 20 h 以上, 产率 60% 左右。考虑到相转移催化法应用于多相反应具有条件温和、反应速度快且产率高的优点, 本研究采用相转移催化法合成 DAMA。由于聚乙二醇(PEG)能折叠成类似冠醚的螺旋结构而与 Na^+ 和中性分子甲胺以配合物的形式从水相迁移到有机相, 促进两相反应的进行, 因此本文参照文献[17], 选用 PEG-400 作为相转移催化剂。先合成 DAMA, 再与氯化苄季铵化合成单体二烯丙基甲基苄基氯化铵(DAMABC), 然后以 AIBI 为引发剂, 采用水溶液聚合合成聚二烯丙基甲基苄基氯化铵(PDAMABC)。

1.2.2 合成步骤 参照文献[17]方法, 按 $n(\text{甲胺}):n(\text{烯丙基氯}):n(\text{NaOH}) = 1:2.2:2.1$, 在带有冷凝管、恒压滴液漏斗和机械搅拌的 250 mL 四颈瓶中依次加入 40 mL 甲胺水溶液和 2 g PEG-400, 通过恒压滴液漏斗严格控制烯丙基氯和质量分数为 45% 的 NaOH 水溶液的滴加速度。先在 $42\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 6 h, 再在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 2 h, 然后冷却, 将所得液相分液, 有机相用片状或粒状 NaOH 干燥后蒸馏, 收集 $109 \sim 112\text{ }^\circ\text{C}$ 的馏分, 得无色透明液体(即 DAMA), 气相色谱分析其质量分数。再按 $n(\text{DAMA}):n(\text{氯化苄})$ 为 $1.0:1 \sim 1.1:1$ 和 $V(\text{DAMA} + \text{氯化苄}):V(\text{水-乙醇混合溶剂})$ 为 $1:1.0 \sim 1:1.5$, 在带有冷凝管和机械搅拌的 250 mL 三颈瓶中加入 DAMA、氯化苄和水-乙醇混合溶剂, 在 $70 \sim 90\text{ }^\circ\text{C}$ 下回流。取反应液滴于水中, 至清亮没有油珠为止。然后在 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 下旋蒸除去溶剂, 得淡黄色粘稠液(DAMABC 溶液), 溴化法^[6]分析其浓度。取所得 DAMABC 溶液 30 mL 加入到 100 mL 带机械搅拌、 N_2 气入口和恒压滴液漏斗的三颈瓶中, 按 DAMABC 质量的 0.05% ~ 0.1% 分别加入 EDTA 和 KF, 溶解后通入 N_2 气 30 min, 置于 $55 \sim 65\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中, 分段加入 DAMABC 质量 1.0% ~ 1.5% 的引发剂 AIBI 溶液, 先在 1 h 内缓慢滴加其量的 75%, 在 N_2 气气氛下反应 3 ~ 5 h, 再加入剩余的 AIBI 溶液, 升温至 $60 \sim 70\text{ }^\circ\text{C}$ 继续反应 1 ~ 3 h。滴入无水丙酮中沉析, 反复 4 次, 然后置于真空干燥箱中在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥至恒重, 得淡黄色吸湿性粉末, 采用乌氏粘度计^[18]测定其特性粘度。

1.3 粘度的测定

先将 PDAMABC 用 0.1 mol/L NaCl 溶液溶解配制成不同浓度的溶液, 用 G-3 型玻璃砂芯漏斗过滤, 以相同浓度的 NaCl 溶液作参比, 在 $(30 \pm 0.05)\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中, 用乌氏粘度计测定溶液流出时间, 以比浓粘度 η_{sp}/ρ 对浓度 ρ 作图; 再考察其在 0.05 和 0.15 mol/L NaCl 溶液中的粘度变化。按类似方法考察其在不同浓度的 KCl、KBr、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 MgSO_4 和 Na_2SO_4 溶液中比浓粘度 η_{sp}/ρ 随浓度 ρ 变化情况。

2 结果与讨论

2.1 PDAMABC 的合成

2.1.1 水相和低沸点馏分回用对 DAMA 合成的影响 由于 DAMA、烯丙基甲基胺等在水相中有一定的溶解度,在合成时有少量留在水相中。文献[17]采用乙醚萃取回收,虽能提高 DAMA 的收率,但需使用乙醚,并增加了萃取操作。因此,本研究将分液所得水相回用做下一轮反应的介质,可使溶解在水相的物质得到回收。另外,蒸馏所得低沸点馏分中有未反应的原料、烯丙基甲基胺等,将低沸点馏分返回参与下一轮反应,可回收未反应的原料和烯丙基甲基胺。水相和低沸点馏分回用对收率的影响见表 1。

表 1 低沸点馏分和水相回用对收率的影响

Table 1 Effects of the reuse of the distillate with low boiling point and water phase on the yield of DAMA

No.	1	2	3	4	5	Average value of No. 2 ~ 5
Yield/%	72.79	83.15	83.47	83.68	83.32	83.41

No. 1 ~ 5 为实验序号。

可见,将分液所得水相和蒸馏所得低沸点馏分回用可明显提高 DAMA 的收率,收率从 72.79% 提高至 83.41%,平均提高了 10.62%,比文献[17]报道值 75.6% 高 7.81%,且不需消耗乙醚。

2.1.2 溶剂对合成 DAMABC 的影响 DAMABC 以 DAMA 和氯化苄为原料通过亲核取代反应合成,由于溶剂影响亲核取代反应的历程和反应速度,因此,选定适当的溶剂对合成 DAMABC 至关重要。本研究考察了水、乙醇、正戊醇、丙酮、水-乙醇混合溶剂及不加溶剂等情况对合成 DAMABC 的影响,结果见表 2。从表 2 可看出,在不加溶剂时,易生成粘度很大、颜色较深的粘稠物,水溶性不好;偶极非质子溶剂丙酮和极性较低的质子溶剂正戊醇,对反应不利;适当增加溶剂极性有利于反应,但极性过大(如水中)反应速度很慢。在水-乙醇混合体系中,乙醇量增加,反应速度加快,产物水溶性较好,但纯乙醇的效果比混合溶剂差,以水与乙醇体积比为 1:3 ~ 2:3 效果最好。因此,该反应介于 SN_1 与 SN_2 之间,偏向于 SN_1 。

表 2 溶剂对 DAMABC 合成的影响

Table 2 Effect of solvent on the synthesis of DAMABC

Solvent	Temp./ $^{\circ}C$	Time/h	Product properties	Water solubility	Yield/%
Without solvent	120	15	Brown viscous fluid	Insolub	35.2
Acetone	55	12	Dark brown hierarchical fluid	Insoluble	13.7
<i>n</i> -pentanol	130	11	Brown viscous fluid	Insoluble	33.2
<i>V</i> (water): <i>V</i> (ethanol)	1:0	90	Yellowish viscous fluid	Partly soluble	36.9
	3:1	80	Yellowish viscous fluid	Partly soluble	61.8
	1:1	90	Yellowish viscous fluid	Partly soluble	89.5
	1:3	80	Yellowish viscous fluid	Soluble	97.4
	2:3	80	Yellowish viscous fluid	Soluble	98.5
	0:1	80	Yellowish viscous fluid	Partly soluble	87.8

2.1.3 PDAMABC 的合成 采用混合水平的均匀设计表 $U_{12}(4^2 \times 3^4)$ 安排聚合实验,每次实验单体 DACBMAC 的质量为 27.1 g,结果见表 3。由表 3 可见, $c(\text{DAMABC}) \geq 4.0 \text{ mol/L}$,AIBI 的用量为单体质量的 1.0% ~ 1.5%,第一段反应温度为 55 ~ 60 $^{\circ}C$,时间为 4 ~ 6 h,第二段反应温度为 60 ~ 70 $^{\circ}C$,时间为 1 ~ 3 h 时,PDAMABC 的收率和特性粘数较高。

表 3 PDAMABC 的合成条件与结果

Table 3 Synthetic conditions and results of PDAMABC (the mass of monomer is 27.1 g)

$c(\text{DAMABC})/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$m(\text{AIBI})/\text{mg}$	First stage		Second stage		Yield/%	Intrinsic viscosity [η]/($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)
		Temp./ $^{\circ}C$	Time/h	Temp./ $^{\circ}C$	Time/h		
3.0	217	60	5	70	3	26.2	0.019 9
3.0	271	65	4	65	2	28.3	0.017 5
3.0	271	60	6	60	1	23.8	0.021 2

Continued from previous page

$c(\text{DAMABC})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$m(\text{AIBI})/\text{mg}$	First stage		Second stage		Yield/%	Intrinsic viscosity [η]/($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)
		Temp./ $^{\circ}\text{C}$	Time/h	Temp./ $^{\circ}\text{C}$	Time/h		
3.8	325	65	5	70	1	87.5	0.063 1
3.8	406	55	4	65	3	88.7	0.078 9
3.8	406	65	6	60	2	88.2	0.064 2
4.0	217	55	4	70	2	82.5	0.088 7
4.0	217	65	6	65	1	83.6	0.077 4
4.0	271	55	5	60	3	91.1	0.092 8
4.2	325	60	4	70	3	97.1	0.097 4
4.2	325	55	6	65	2	97.5	1.005 2
4.2	406	60	5	60	1	96.9	0.096 3

2.2 结构表征

图 1 和图 2 分别为 DAMA、DAMABC 和 PDAMABC 的红外和¹H NMR 谱图,表 4 为元素分析结果。

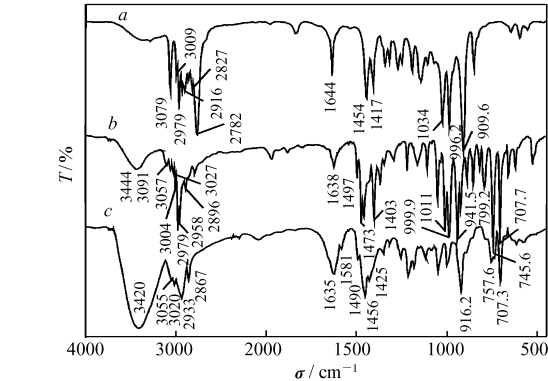


图 1 DAMA(a)、DAMABC(b)和 PDAMABC(c)的 IR 谱图

Fig.1 IR spectra of DAMA(a), DAMABC(b) and PDAMABC(c)

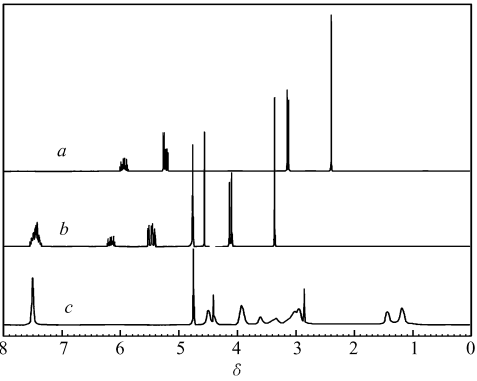


图 2 DAMA(a)、DAMABC(b)和 PDAMABC(c)的 ¹H NMR 谱

Fig.2 ¹H NMR spectra of DAMA(a), DAMABC(b) and PDAMABC(c)

表 4 元素分析结果
Table 4 Elemental analysis results

Compd.	Calculated value/%			Measured value/%		
	C	H	N	C	H	N
DAMA	75.62	11.79	12.60	75.47	12.01	12.52
DAMABC	70.72	8.48	5.89	70.41	8.59	5.79
PDAMABC	70.72	8.48	5.89	70.38	8.69	5.64

从图 1 谱线 a 和谱线 b 可看出,在 3 100~3 000 cm⁻¹处均有吸收峰,表明 DAMA 和 DAMABC 中均存在 CH₂=和=CH—中的 C—H 伸缩振动,而在 1 630 cm⁻¹左右有对应的 C=C 伸缩振动峰,在图 2 谱线 a 和谱线 b 中,在 δ 5.00~6.20 均有两组多重峰,表明分子中成功接上了烯丙基。图 1 谱线 a 中 1 034.7 cm⁻¹处的强吸收峰为=CH—的面内变形振动峰,996.2 cm⁻¹处为=CH—的面外变形振动峰,909.6 cm⁻¹处为 CH₂=的面外变形振动峰;同样,图 1 谱线 b 中 1 011.2 cm⁻¹处的强吸收峰可归属为=CH—的面内变形振动峰,999.9 cm⁻¹处为=CH—的面外变形振动峰,941.5 cm⁻¹处为 CH₂=的面外变形振动峰。对比图 1 谱线 a 和谱线 b,图 1 谱线 b 中 3 100~3 000 cm⁻¹比谱线 a 中多 2 个吸收峰,在 1 497.9 cm⁻¹处以及在 900~650 cm⁻¹出现系列强峰,且在图 2 谱线 b 中 δ 7.31~7.45 出现吸收峰,表明 DAMABC 中有苯环存在。图 1 谱线 c 和谱线 b 比较,在 3 100~3 000 cm⁻¹消失了 2 个峰,在 1 100~1 000 cm⁻¹和 1 000~900 cm⁻¹处的强吸收峰消失,在图 2 谱线 c 中 δ 5.00~6.20 的多重峰消失,表明 DAMABC 已经聚合;在图 1 谱线 c 中 3 100~3 000 cm⁻¹处 2 个吸收峰,在 1 581.8 和 1 490.9 cm⁻¹处中强吸收以及在 757.6 和 707.3 cm⁻¹处的强吸收,均表明聚合后分子中有苯环存在,而在图 2 谱线 c 中

δ 7.40 ~ 7.46 的多重峰证明了这点。

图 2 中各峰的归属,谱线 *a* 中 (CDCl_3), δ : 2.31 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{—N}$), 3.03 ~ 3.06 (d, 4H, $\text{N—CH}_2\text{—CH=CH}_2$), 5.11 ~ 5.19 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{=}$), 5.80 ~ 5.92 (m, 2H, =CH—); 谱线 *b* 中 (D_2O), δ : 3.27 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{—N}^+$), 4.02 ~ 4.04 (d, 4H, $\text{N}^+\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$), 4.48 (s, 2H, $\text{N}^+\text{—CH}_2\text{Ph}$), 5.34 ~ 5.45 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{=}$), 6.06 ~ 6.15 (m, 2H, —CH=CH_2), 7.31 ~ 7.45 (m, 5H, Ph—); 谱线 *c* 中 (D_2O), δ : 1.14 (主链 $\text{—CH}_2\text{—}$), 1.36 (主链 >CH—), 2.79 ~ 2.94 ($\text{—N}^+\text{—CH}_3$), 3.86 ($\text{N}^+\text{—CH}_2\text{—CH}$), 4.34 ~ 4.42 ($\text{N}^+\text{—CH}_2\text{Ph}$), 7.40 ~ 7.46 (—Ph)。表 4 中 DAMA、DAMABC 和 PDAMABC 的元素实测值与理论计算值较接近。以上结果表明,合成了相应的化合物。

2.3 PDAMABC 的粘度行为

2.3.1 PDAMABC 在 NaCl 溶液中的粘度变化 特性粘数为 0.105 2 L/g 的 PDAMABC 在 0.1 mol/L NaCl 溶液中比浓粘度随浓度的变化情况见图 3。当 PDAMABC 的质量浓度大于 0.125 g/L 时,比浓粘度随浓度的增大而增大;当质量浓度小于 0.125 g/L 时,比浓粘度随浓度的降低反而增大。以 PDAMABC 质量浓度低于 0.031 25 g/L 的比浓粘度的倒数 ρ/η_{sp} 对 $\rho^{0.5}$ 作图,如图 4 所示。可见 ρ/η_{sp} 与 $\rho^{0.5}$ 呈现良好的线性关系,符合 Fuoss 等^[19]提出的聚电解质效应方程,说明在此浓度范围内,PDAMABC 表现出明显的聚电解质行为。这是因为 PDAMABC 是一种季铵盐聚合物,在溶液中由于电离作用而离解成聚季铵阳离子基团和反离子 Cl^- 并被溶剂化,溶剂化的离子半径较大,削弱了聚季铵阳离子基团对 Cl^- 的束缚,因此 Cl^- 易向溶剂区扩散。当这种扩散作用大于聚季铵阳离子基团对反离子的吸引,PDAMABC 分子链上即会带有剩余的正电荷;溶液浓度愈低,这种扩散作用愈明显,高分子链固定的反离子愈少,致使净电荷增多,溶液中聚合物粒子的 ζ 电位增高,产生的电粘效应导致其比浓粘度增高^[20]。此外,正电荷的静电斥力增加,加上聚季铵阳离子的溶剂化作用使高分子链更加伸展,分子线团扩大,也促进了比浓粘度升高^[21]。在浓度高于 0.125 g/L 时,聚季铵阳离子基团对反离子的吸引随浓度增加而逐渐增加,聚合物链上净电荷随之减少,从而表现出类似于中性聚合物的粘度行为^[22-23]。

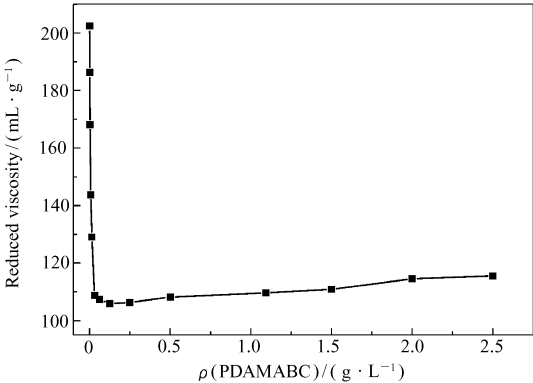


图 3 NaCl 溶液中 PDAMABC 比浓粘度随浓度的变化

Fig. 3 Reduced viscosity of PDAMABC vs concentration variation

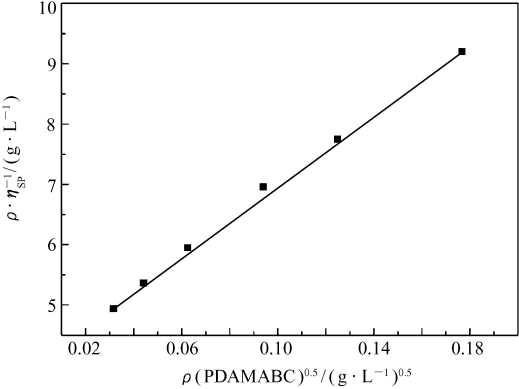


图 4 ρ/η_{sp} 与 $\rho^{0.5}$ 关系

Fig. 4 Relationship between ρ/η_{sp} and $\rho^{0.5}$ in NaCl solution

图 5 给出了特性粘数为 0.105 2 L/g 的 PDAMABC 在不同浓度的 NaCl 溶液中,比浓粘度随浓度的变化情况。由图 5 可知,NaCl 溶液摩尔浓度越大,比浓粘度降低程度越大;而在每一个 NaCl 浓度下,比浓粘度随聚合物浓度线性增加,类似于中性聚合物的粘度变化特性。这是由于 NaCl 浓度越大,溶液中反离子 Cl^- 浓度增加, Cl^- 摆脱聚季铵阳离子的束缚向溶剂区扩散的难度增加,因此分子链上净正电荷减少,静电斥力减小,导致高分子链收缩蜷曲程度增大,比浓粘度降低。同时,溶液的离子强度增加,促进了溶剂化的聚季铵阳离子基团的去溶剂化作用,也在一定程度上促使高分子链收缩^[24]。由于这 3 种浓度的 NaCl 均能较好地抑制 PDAMABC 的电离,致使高分子链上净正电荷均较少,表现出类似于中性聚合物的粘度行为。

2.3.2 小分子盐类对 PDAMABC 溶液粘度行为的影响 图 6 为不同外加盐对特性粘度为 0.1052 L/g 的 PDAMABC 在浓度为 1.0 g/L 时的比浓粘度的影响。从图 6 可看出,随外加盐浓度增加,PDAMABC 溶液的比浓粘度均较快地下降;不同类外加盐的影响差异较大,在 KCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 MgSO_4 和 KBr 溶液中,比浓粘度随盐浓度的增加下降快。在 CaCl_2 、 MgCl_2 和 KBr 溶液中,当盐浓度 $>0.6 \text{ mol/L}$ 时,产生盐析;在 NaCl 和 KCl 溶液中,当盐大于 0.9 mol/L 时产生盐析;在 MgSO_4 溶液中虽然比浓粘度随盐浓度增加下降很快,但在浓度为 1.0 mol/L 时还未出现盐析。外加盐对其比浓粘度的影响顺序为: $\text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{NaCl} < \text{KCl} < \text{MgSO}_4 < \text{MgCl}_2 < \text{CaCl}_2 < \text{KBr}$ 。这是因为外加盐对聚电解质比浓粘度的影响主要来自两个方面:1) 外加盐对高分子链上离子基团的中和或屏蔽作用^[20],屏蔽作用越大,则高分子链上的净电荷越少,静电斥力越小,因而高分子链越收缩蜷曲,分子线团越小,导致比浓粘度越低;2) 外加盐对溶液离子强度的影响^[24],离子强度越大,对溶剂化离子基团的去溶剂化作用越强,高分子链上离子基团周围的溶剂化层变薄甚至破坏,使分子链收缩蜷曲,比浓粘度降低。 Cl^- 属于硬碱,更易与半径较小的 Na^+ 结合,因此在 NaCl 溶液中,高分子链上与 Cl^- 结合的阳离子基团比 KCl 溶液中少,受到的屏蔽小从而比浓粘度大。在 CaCl_2 和 MgCl_2 溶液中,在相同摩尔浓度下, Cl^- 浓度是 NaCl 和 KCl 的 2 倍,此外,由于 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 均是二价离子,使溶液的离子强度增加较多,对阳离子基团的溶剂化层的破坏更强,因此对比浓粘度的影响比 NaCl 和 KCl 大;由于在相同浓度下, CaCl_2 和 MgCl_2 溶液的 Cl^- 浓度和离子强度差不多,因此二者的影响较接近。 SO_4^{2-} 是一个硬碱,电荷密度高,难以被极化,在 Cl^- 、 Br^- 和 SO_4^{2-} 3 种阴离子中, SO_4^{2-} 与季铵阳离子的结合力最弱,对聚季铵阳离子主链的屏蔽效果最差,因此,在 Na_2SO_4 溶液中的比浓粘度最大。对 KCl 和 KBr 而言,由于半径较大的 Br^- 易被极化,与体积较大且易极化的季铵阳离子结合更紧一些,对季铵阳离子的屏蔽更强,因此其比浓粘度较 KCl 中低。 MgCl_2 和 MgSO_4 比较,虽然在相同摩尔浓度下, MgSO_4 溶液的离子强度大于 MgCl_2 ,但由于 SO_4^{2-} 与季铵阳离子的结合比 Cl^- 弱,因此对比浓粘度的影响较 MgCl_2 小,也说明反离子对季铵阳离子的屏蔽作用是影响聚电解质比浓粘度的主要因素。上述结果表明,PDAMABC 溶液的比浓粘度受 NaCl 浓度的影响很明显,在 1.0 mol/L 时即出现盐析,而结构类似的 PDMDAAC 在此浓度下仍保持良好的伸展性^[25]。原因主要是 PDAMABC 以一个疏水性很强且体积较大的苄基代替 PDMDAAC 的一个甲基,因此季铵阳离子周围的水化层较薄弱,易被外加盐破坏。

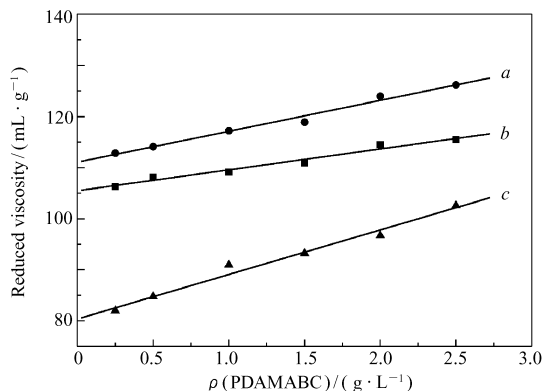


图 5 NaCl 的浓度对比浓粘度与浓度关系的影响
Fig. 5 Effect of NaCl concentration on the relationship between reduced viscosity and its concentration
 $c(\text{NaCl})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: a. 0.05; b. 0.10; c. 0.15

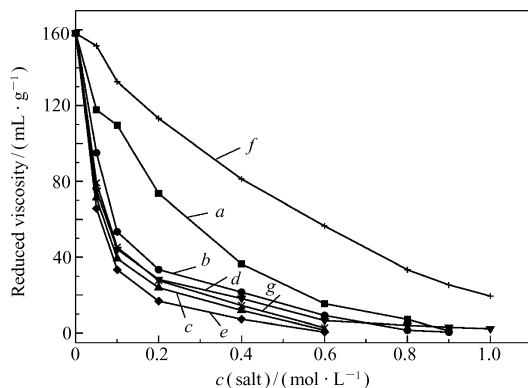


图 6 不同外加盐浓度对比浓粘度的影响
Fig. 6 Effect of concentration of various salt solutions on the reduced viscosity of PDAMABC
Added salt: a. NaCl ; b. KCl ; c. CaCl_2 ; d. MgSO_4 ; e. KBr ; f. Na_2SO_4 ; g. MgCl_2

3 结 论

将分液所得水相和蒸馏所得低沸点馏分回用,DAMA 收率平均提高 10.62% ;溶剂对 DAMABC 合成的影响很大,以 $V(\text{H}_2\text{O}):V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ 为 $1:3 \sim 1:23$ 的混合溶剂效果最好。PDAMABC 的比浓粘度受外加盐种类及其浓度的影响较明显,在 0.1 mol/L NaCl 溶液中,当其浓度 $<0.03125 \text{ g/L}$ 时,表现为聚

电解质行为;浓度 $> 0.125 \text{ g/L}$ 时,表现为中性聚合物的粘度行为。外加盐对比浓粘度影响的顺序: $\text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{NaCl} < \text{KCl} < \text{MgSO}_4 < \text{MgCl}_2 < \text{CaCl}_2 < \text{KBr}$ 。外加盐对 PDAMABC 比浓粘度的影响主要有阴离子对聚阳离子基团的屏蔽作用和对溶液离子强度的增强使离子基团去溶剂化作用,其中阴离子的屏蔽作用是主要因素;分子链上苄基的存在削弱了聚阳离子的溶剂化层,使其比浓粘度对外加盐的变化敏感。

参 考 文 献

- [1] Liu L H, Liu Z Q, Gong Z Q. Reactivity Ratios of Diethyldiallylammonium Chloride with Acrylamide or Acrylic Acid[J]. *Chinese Chem Lett*, 2006, **17**(11):1523-1526.
- [2] ZHAO Xiaolei, ZHANG Yuejun, ZHU Lingling. Bactericidal Performance of PDM with Series Intrinsic Viscosity[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2009, **26**(1):27-30 (in Chinese).
赵晓蕾,张跃军,朱玲玲. 特征黏度系列化聚二甲基二烯丙基氯化铵的杀菌性能[J]. *应用化学*, 2009, **26**(1):27-30.
- [3] LIU Lihua, GONG Zhuqing, HUANG Jian, et al. Viscosity Behavior of Poly (dimethyldiallylammonium chloride) in Polyferric Sulfate[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2004, **21**(10):1029-1033 (in Chinese).
刘立华,龚竹青,黄坚,等. 聚二甲基二烯丙基氯化铵在聚合硫酸铁中的粘度行为[J]. *应用化学*, 2004, **21**(10):1029-1033.
- [4] LU Lei, GAO Baoyu, XU Chunhua, et al. Municipal Wastewater Treatment Using a Composite Flocculant Made of Polyaluminum Chloride and Polydimethyldiallylammonium Chloride[J]. *Chinese J Environ Sci*, 2007, **28**(9):2035-2040 (in Chinese).
卢磊,高宝玉,许春华,等. 聚合铝基复合絮凝剂用于城市纳污河道废水处理[J]. *环境科学*, 2007, **28**(9):2035-2040.
- [5] LIU Lihua, LI Jing, LI Jiaqiu. Research Progress in the Synthesis and Fundamentals of Diallyldialkyl Quaternary Ammonium Polymer[J]. *Chinese Polym Bull*, 2006, (5):86-93 (in Chinese).
刘立华,李菁,李佳秋. 二烯丙基二烷基季铵盐高分子的合成与基础研究进展[J]. *高分子通报*, 2006, (5):86-93.
- [6] LIU Lihua, XIAO Tile, WU Jun, et al. Synthesis and Characterization of *N,N*-Diallyl-*N*-carbobutoxymethylammonium Chloride[J]. *Fine Chem*, 2009, **26**(7):702-706, 710 (in Chinese).
刘立华,肖体乐,吴俊,等. *N,N*-二烯丙基-*N*-羧丁氧甲基氯化铵的合成与表征[J]. *精细化工*, 2009, **26**(7):702-706, 710.
- [7] CHANG Qing. Process for Treating Effluent from the Tanning Industry by Flocculation with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -PDADMA-PAM Methods[J]. *Acta Sci Circumst*, 1994, **14**(2):216-221 (in Chinese).
常青. 用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -PDADMA-PAM 法絮凝处理制革废水[J]. *环境科学学报*, 1994, **14**(2):216-221.
- [8] GAO Huaxing, CHENG Shujun, RAO Ju, et al. Study on the Treatment of Refinery Water with HCA Polymeric Cationic Flocculant[J]. *Chinese J Funct Polym*, 1996, **9**(4):544-550 (in Chinese).
高华星,程树军,饶炬,等. 高分子阳离子絮凝剂用于炼油废水处理研究[J]. *功能高分子学报*, 1996, **9**(4):544-550.
- [9] LIU Lihua, XIAO Tile, CHEN Jinwen, et al. Synthesis and Sterilizing Property of Poly (*N,N*-Diallyl-*N*-carbobutoxymethylammonium Chloride) [J]. *Chinese J Appl Chem*, 2010, **27**(8):887-892 (in Chinese).
刘立华,肖体乐,陈金文,等. 聚(*N,N*-二烯丙基-*N*-羧丁氧甲基氯化铵)的合成及其杀菌性能[J]. *应用化学*, 2010, **27**(8):887-892.
- [10] WANG Ruixin, GUO Jianfeng, GAO Baojiao. Antibacterial Property and Mechanism of Macromolecular Quaternary Pyridine Salt[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2006, **23**(2):184-187 (in Chinese).
王蕊欣,郭建峰,高保娇. 高分子吡啶季铵盐的抗菌性能及机理的探讨[J]. *应用化学*, 2006, **23**(2):184-187.
- [11] Al-Muallem H A, Wazeer M I M, Ali S A. Synthesis and Solution Properties of a New pH-Responsive Polymer Containing Amino Acid Residues[J]. *Polymer*, 2002, **43**:4285-4295.
- [12] Rullens F, Devillers M, Laschewsky A. New Regular, Amphiphilic Poly(ampholyte)s: Synthesis and Characterization[J]. *Macromol Chem Phys*, 2004, **205**:1155-1166.
- [13] Mazumder M A J, Umar Y, Ali Sk. Synthesis and Solution Properties of a New Poly (electrolyte-zwitterion) [J]. *Polymer*, 2004, **45**:125-132.
- [14] Armentrout R S, McCormick C L. Water Soluble Polymers: 76. Electrolyte Responsive Cyclocopolymers with Sulfobetaine Units Exhibiting Polyelectrolyte or Polyampholyte Behavior in Aqueous Media[J]. *Macromol*, 2000, **33**:419-424.
- [15] Chang Y, McCormick C L. Water-soluble Copolymers: 57. Amphiphilic Cyclocopolymers of Diallylalkoxybenzyl-

- methylammonium Chloride and Diallyl-dimethylammonium Chloride[J]. *Polymer*, 1994, **35**:3503-3512.
- [16] Wang G J, Engberts J B F N. Synthesis and Catalytic Properties of Hydrophobically Modified Poly(alkylmethyldiallylammonium bromides)[J]. *J Org Chem*, 1994, **59**:4076-4081.
- [17] XIAO Yi, LAN Zhili, YIN Dulin, *et al.* Synthesis of Diallylmethylamine by Phase Transfer Catalysis[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2004, **21**(8):818-820 (in Chinese).
- 肖毅, 兰支利, 尹笃林, 等. *N,N*-二烯丙基甲基胺的相转移催化合成[J]. *应用化学*, 2004, **21**(8):818-820.
- [18] Nishida K, Kaji K, Kanaya T, *et al.* Determination of Intrinsic Viscosity of Polyelectrolyte Solutions[J]. *Polymer*, 2002, **43**(4):1295-1300.
- [19] Fuoss R M, Strauss U P. Polyelectrolyte II. Poly-4-vinylpyridonium Chloride and Poly-4-vinyl-*N-n*-butylpyridonium Bromide[J]. *J Polym Sci*, 1948, **3**:246-263.
- [20] WANG Hongzuo, LIU Shiyong, WANG Ying. Study on the Solution Properties of P(TM-co-AAM) Cationic Polymers[J]. *Acta Polym Sin*, 1998, (6):641-645 (in Chinese).
- 王洪祚, 刘世勇, 王颖. 聚阳离子三甲基烯丙基氯化铵-丙烯酰胺共聚物的溶液性质[J]. *高分子学报*, 1998, (6):641-645.
- [21] Takahashi A, Nagasawa M. Excluded Volume of Polyelectrolyte in Salt Solutions[J]. *J Am Chem Soc*, 1964, **86**(4):543-548.
- [22] Moore W R. Viscosities of Dilute Polymer Solutions[J]. *Prog Polym Sci*, 1967, **1**:1-43.
- [23] Yan Yunfei, Zhu Pingping, Li Hao, *et al.* Studies on the Viscosity Behavior of Polymer Solutions at Low Concentrations[J]. *Eur Polym J*, 2005, **41**(2):329-340.
- [24] Cox R A. The Influence of Ionic Strength on the Viscosity of Ribonucleic Acid and Other Polyelectrolytes[J]. *Polym Sci*, 1960, **46**(3):441-447.
- [25] Wandrey C, Jaegar W, Reinisch G. Determination of the Relative Molecular Weight of Poly(dimethyldiallyl ammonium chloride) by Viscosimetry of Solution[J]. *Acta Polym*, 1982, **33**(2):156-158.

Synthesis and Viscosity Behavior of Poly(diallylmethylbenzylammonium chloride)

LIU Lihua*, LI Xin, CAO Jing, LING Yulin

(Key Laboratory of Theoretical Chemistry and Molecular Simulation of Ministry of Education and Hunan Province, Hunan Province College Key Laboratory of QSAR/QSPR, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201)

Abstract Poly(diallylmethylbenzylammonium chloride) (PDAMABC) was synthesized using methylamine, allyl chloride, NaOH, benzyl chloride and 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride as raw materials. The structure of PDAMABC was characterized by FT-IR, ¹H NMR and elemental analysis. The viscosity behaviors of the polymer in sodium chloride, potassium chloride, potassium bromide, calcium chloride, magnesium chloride, magnesium sulfate and sodium sulfate solutions were investigated. The results show that the yield of diallylmethylamine increases from 72.79% to 83.41% by reusing the water phase and the collected distillate with low boiling point; the yield of diallylmethylbenzylammonium chloride is high and the product has a good water-solubility using the mixed solvents with a volume ratio in the range of 1:3 ~ 2:3 as solvents. The reduced viscosity of PDAMABC decreases with increasing the concentration of added salt. In 0.1 mol/L NaCl solution, it behaves as a polyelectrolyte with a mass concentration below 0.031 25 g/L, and a neutral polymer when the concentration is above 0.125 g/L. The influence order of added salts is as follows: Na₂SO₄ < NaCl < KCl < MgSO₄ < MgCl₂ < CaCl₂ < KBr. The shielding effect of anion to quaternary ammonium cation is the main reason for the decrease of reduced viscosity.

Keywords poly(diallylmethylbenzylammonium chloride), viscosity behavior, polyelectrolyte effect, reduced viscosity