

# 超声波辅助引发丙烯酰胺-二甲基二烯丙基氯化铵反相微乳液共聚合

王二平 张兴英\*

(北京化工大学 新型高分子制备和加工北京市重点实验室, 北京 100029)

**摘 要:** 借助超声波辅助引发, 采用反相微乳聚合法合成了丙烯酰胺(AM)-二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)的共聚物。研究了不同引发体系、超声波功率、单体、氧化还原引发剂用量及配比等因素对聚合物特性黏度和阳离子度的影响。结果表明: 采用超声波辅助引发聚合, 可以得到特性黏度大, 阳离子度高的共聚物; 超声波功率影响结果较为明显, 阳离子度在超声波功率为 175 W 时最大, 为 17.70% (摩尔分数), 特性黏度在超声波功率为 125 W 时最大, 为 3.9585 dl/g; 在超声波功率为 125 W,  $n(\text{AM}):n(\text{DMDAAC})=6:4$ , 单体用量为 25% (以水相总质量为基准),  $n_{\text{引发剂}}:n_{\text{单体}}=1.12\%$ ,  $n_{\text{氧化剂}}:n_{\text{还原剂}}=1:1$  时, 所得聚合物的特性黏度和阳离子度最佳, 值为 3.2747 dl/g 和 17.35%。

**关键词:** 丙烯酰胺; 二甲基二烯丙基氯化铵; 反相微乳聚合; 超声波

**中图分类号:** TQ 316.334

## 引 言

超声波是一种频率为 20 kHz~1000 MHz 的机械振动波, 当其作用于液体介质时, 能产生超声波空化现象。空化泡崩溃时, 很快在其周围极小空间内产生大约 5000 K 以上的高温 and  $5 \times 10^7$  Pa 的高压, 温度变化率高达  $10^9$  K/s, 并伴随有强烈冲击波和时速高达 400 km 的射流, 这为一般条件下难以实现或不可能实现的化学反应提供了一种新的物理化学环境。从 20 世纪 30 年代以来, 超声波的各种化学效应引起了人们的广泛关注。80 年代以来随着高聚物表征手段的发展, 超声波在聚合物合成中的应用研究也随之开展起来<sup>[1-3]</sup>。

丙烯酰胺(AM)-二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)共聚物是一种阳离子型絮凝剂, 为提高相对分子质量, 可采用反相微乳液聚合方法制得<sup>[4-5]</sup>。由于阳离子单体 DMDAAC 相对活性低, 无法得到特性黏度和阳离子度均高的共聚产物。为解决这一矛盾, 本文利用超声波辅助引发丙烯酰胺-二甲基二烯丙基氯化铵共聚, 研究了超声波对 AM 和 DM-

DAAC 反相微乳液自由基聚合的影响, 结果表明在超声波辅助引发下, 聚合物的特性黏度和阳离子度得到显著提高。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

石油醚(沸程 90~120 ℃)、正己醇、司班 80、吐温 80、丙烯酰胺(AM)、醋酸钠、还原剂亚硫酸氢钠(Re): CP, 北京益利精细化学品有限责任公司; 二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC), 质量分数为 60% 的水溶液, 河南新乡弘辰科技有限公司; 氧化剂(OX), 有机过氧化物; 高纯氮: 纯度大于 99.99%, 北京电子管厂。

超声波清洗仪, KQ-250DB, 昆山市超声仪器有限公司; 电导仪, DDS-11A 数显电导率仪, 上海雷磁新泾仪器有限公司; 红外光谱仪, Nexus670 FT-IR(波数测试误差为  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ )。

### 1.2 AM-DMDAAC 共聚物的制备

首先将一定量的司班 80、吐温 80、正己醇配成复合乳化剂(HLB=8)溶解在定量的石油醚中, 然后转移至四口瓶内; 在 45 ℃ 超声波场内机械搅拌 30 min 后, 将由单体、还原剂和去离子水组成的水相溶液加入四口瓶中, 乳化 30 min; 再加入氧化剂, 反应 4 h 后, 停止超声, 升温至 95 ℃, 共沸回流, 借助油水分离器进行脱水, 待脱除 80% 的水后停止反应, 用

收稿日期: 2008-11-18

第一作者: 女, 1982 年生, 硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: zhangxy@mail.buct.edu.cn

等体积的甲醇和丙酮洗涤,抽滤,45℃真空干燥 48 h,得到白色微粒状产品,密封保存。

### 1.3 测试方法

**特性黏度测定:**按照 GB—12005.1-89,采用“一点法”,在 $(30 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ ,1 mol/L 的氯化钠水溶液中测定聚合物的特性黏度。溶液理论浓度为 0.6 g/L,测定是针对聚合物凝胶的可溶部分。

**阳离子度测定:**采用 0.05 mol/L  $\text{AgNO}_3$  溶液,电导滴定法测得<sup>[6]</sup>。阳离子度是指定量的聚合物溶解在定量的去离子水中,电导达到恒定时,由消耗  $\text{AgNO}_3$  溶液体积计算出来的所含 DMDAAC 的摩尔分数。

**FT-IR 分析:**采用 Nexus670 FT-IR 红外光谱仪测定聚合物的结构。

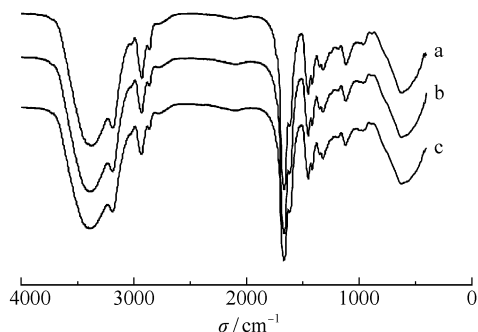
**溶解时间:**定量的试样溶解在定量的去离子水中,电导达到恒定时所需的时间。

**凝胶含量:**在试样和去离子水用量一定,溶解时间为 0.5 h 条件下,由称重法测得。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同引发体系对 AM-DMDAAC 共聚物性能的影响

为考查超声波对聚合产物的影响,研究了非超声波场内加入引发剂(样品 1)、超声波场内不加引发剂(样品 2)和加入引发剂(样品 3)聚合的对比实验。超声波功率为 175 W,其他反应条件同 1.2 节实验过程。图 1 为 3 种不同引发方法得到的 AM-DMDAAC 共聚物的红外光谱图。



a—无引发剂有超声; b—两者均有; c—有引发剂无超声

图 1 不同引发体系下聚合物的红外谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of copolymers obtained using different initiation systems

从图 1 可看出,三者的红外光谱基本相同。其中在  $621\text{ cm}^{-1}$  附近出现了 N—Cl 伸缩振动峰,在

$1452\text{ cm}^{-1}$  附近出现了 C—C, C—N 链节六元环<sup>[7]</sup>伸缩振动峰,在  $1668\text{ cm}^{-1}$  附近出现了 AM 结构单元中羰基的吸收峰。因聚合物具有强烈吸水性,在大于  $3000\text{ cm}^{-1}$  处出现了一OH 的伸缩振动宽峰。结果表明 3 种方法都得到了 AM 与 DMDAAC 的共聚产物。

表 1 不同引发体系对聚合物性能的影响  
Table 1 Effect of different initiation systems on polymer properties

样品	特性黏度/ $\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$	阳离子度/ %	溶解时间/ min	凝胶含量/ %	转化率/ %
1	2.2477	11.31	11	1	32.79
2	2.6565	19.72	13	6	70.17
3	3.3045	17.70	12	2	65.88

$m_{\text{正己醇}}:m_{\text{司班80和吐温80}}:m_{\text{石油醚}}=1:10:40$ ,  $m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{AM}):m(\text{DMDAAC})=15:2:3$ ,反应温度  $45^\circ\text{C}$ ,反应时间 4 h

从表 1 可看出,对只有引发剂引发的常规聚合(样品 1)而言,因  $r_{\text{DMDAAC}}=0.06 \pm 0.03$ ,  $r_{\text{AM}}=6.4 \pm 0.4$ <sup>[8]</sup>,DMDAAC 活性低,不易参加共聚反应,导致聚合物阳离子度低,且特性黏度和转化率低。

样品 2 表明不加引发剂,只依靠超声波作用同样可以引发聚合。这可能是由于两种单体在超声空化所产生的局部高温高压作用下形成自由基,引发聚合所致。与只有引发剂引发相比,超声波引发生成聚合物的阳离子度、转化率有明显提高,特性黏度有一定提高,但溶解时间加长。分析原因:在超声场内,一方面 AM 生成单体自由基,引发聚合,另一方面由于 DMDAAC 中存在两个双键和弱的碳-氮键,在超声波作用下可能形成多自由基,尽管 DMDAAC 活性低,生成相对分子质量较小的共聚物,但多个活性中心的存在很可能使产物发生局部交联、支化。因此两种单体在超声波作用下形成自由基,反应的结果使共聚物中 DMDAAC 相对含量高,转化率高但溶解性下降<sup>[9]</sup>。

当两种引发作用均存在时(样品 3),体系中既有由引发剂引发,主要形成 AM 自由基,又有由超声波形成的 AM 自由基和 DMDAAC 多自由基。AM 自由基生成相对分子质量较大的分子链,而多自由基引发单体生成相对分子质量较小的分子链并与其它自由基发生偶合支化反应。与只有超声波作用相比,一方面较大分子链间的交联支化比例上升,使最终产物特性黏度明显加大;另一方面由 DMDAAC 多自由基生成的相对分子质量较小分子链的

交联支化反应比例下降,导致溶解性有所好转且阳离子度和转化率仍保持较高水平。因此,用超声波辅助引发聚合,可以得到特性黏度大,阳离子度高的产物。

## 2.2 超声波功率对 AM-DMDAAC 共聚物性能的影响

考察不同超声波功率对共聚产物性能的影响,反应条件同前,结果列于表 2。由表 2 可看出随着超声波功率的增加,产物特性黏度稍有下降,在功率为 125 W 时达到最大;阳离子度在超声波功率为 175 W 时最大。

表 2 不同超声波功率对聚合产物性能的影响

Table 2 Effect of different ultrasonic power on polymer properties

超声波功率/W	特性黏度/ $\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$	阳离子度/%	溶解时间/min
100	3.4540	13.84	9
125	3.9585	14.61	11
175	3.3045	17.70	12
225	3.2367	16.31	12
250	3.0806	15.84	11

## 2.3 单体浓度和单体投料比对 AM-DMDAAC 共聚物性能的影响

### 2.3.1 单体投料比不变,改变单体浓度

单体投料比不变,改变单体浓度。超声功率为 125 W。AM 单体在氧化剂加入前分两批投料,其他反应条件不变。所得结果见表 3。可看出,在超声功率和外加引发剂量恒定、单体投料比不变的情况下,随单体浓度增加,产物特性黏度和离子度均增加。这符合自由基共聚合的一般规律<sup>[10]</sup>。

表 3 不同单体浓度对聚合物性能的影响

Table 3 Effect of different monomer concentration on polymer properties

$\omega(\text{单体})^*/\%$	特性黏度/ $\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$	阳离子度/%	溶解时间/min
50	3.3347	21.02	10
37.5	2.8115	18.79	13
25	2.6814	17.35	9
18.8	2.2497	14.28	7
12.5	1.6159	13.40	12

\* 占水相质量分数

### 2.3.2 单体浓度不变,改变单体投料比

以两种单体质量占水相总质量的 25% 为基准,改变两种单体投料的物质的量比。其余同 2.3.1 节。所得结果见表 4。

表 4 不同单体投料比对聚合产物性能的影响

Table 4 Effect of different monomer ratio on polymer properties

$n(\text{AM}):n(\text{DMDAAC})$	特性黏度/ $\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$	阳离子度/%	溶解时间/min
10:0	6.2659	0	8
9:1	4.4647	5.58	12
8:2	3.7270	8.62	13
7:3	2.7004	13.95	10
6:4	2.6814	17.35	9
5:5	2.5934	21.02	12
4:6	1.9626	24.97	7

从表 4 可看出,随体系中低活性单体 DMDAAC 浓度的增加,产物特性黏度逐渐降低,相应阳离子度逐渐增大。这也与一般共聚合的反应规律相符。

## 2.4 引发剂浓度和 OX/Re 投料比对 AM-DM-DAAC 共聚物性能的影响

### 2.4.1 OX/Re 投料比不变,改变引发剂浓度

保持  $n(\text{AM}):n(\text{DMDAAC})$  为 6:4,  $n(\text{OX}):n(\text{Re})$  为 1:1,改变反应溶液中两者的总摩尔浓度,其余同 2.3.2 节。所得结果见表 5。

表 5 不同浓度对聚合物性能的影响

Table 5 Effect of different concentration of initiator on polymer properties

$x(\text{引发剂})^*/\%$	特性黏度/ $\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$	阳离子度/%	溶解时间/min
0.056	2.5946	18.27	7
0.11	2.6814	17.35	9
0.22	2.7073	17.00	9
0.56	3.1103	16.31	10
1.12	3.2747	17.35	11

\* 占单体总量摩尔分数

从表 5 可看出,随着引发剂用量增加,产物特性黏度增加,阳离子度稍有变化。引发剂用量增加,由引发剂生成的大分子数量增加而分子量下降,这里特性黏度加大则可能是由于当大分子数目增多后,由 DMDAAC 生成的多自由基使大分子链间的交联支化作用比例加大所致,也可说明随引发剂用量增加产物溶解时间加大的现象。

### 2.4.2 Re 浓度不变,改变 OX/Re 投料比

以 Re 用量占单体总量的摩尔分数 0.56% 为基准,改变 OX 用量。其余同 2.4.1 节。所得结果见

表 6。

表 6 不同 OX 浓度对聚合物性能的影响  
Table 6 Effect of different concentration of oxidant on polymer properties

$n(\text{OX}):n(\text{Re})$	特性黏度/ $\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$	阳离子度/%	溶解时间/min
1:1	3.2747	17.35	9
1.15:1	2.9522	16.65	11
1.5:1	2.9437	15.28	13
1.75:1	2.7538	14.49	12

从表 6 可看出,随着 OX 用量增加,产物特性黏度和阳离子度均有所降低。这可能是由于过多的 OX 在超声波作用下直接分解形成自由基,导致体系内活性中心数目加大所致。

### 3 结论

(1)与单独使用引发剂引发和超声波引发相比,用超声波辅助引发剂引发 AM-DMDAAC 共聚,产物具有特性黏度大、阳离子度高、溶解性能好的特点。当超声波功率为 125 W 时,产物特性黏度最大 3.9585 dl/g;在超声波功率为 175 W 时,产物阳离子度最大 17.70%。

(2)提高单体浓度,产物特性黏度和阳离子度均增加;增加 DMDAAC 的投料比例,产物特性黏度降低,而阳离子度增大。

(3)随引发剂用量增加,产物特性黏度增加,阳离子度稍有变化;增加氧化剂用量比例,产物特性黏度和阳离子度均有所降低。

#### 参考文献:

[1] 马素德, 钟力生, 王薇, 等. 超声波技术在高分子合成中的应用研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(5): 15-18.  
Ma S D, Zhong L S, Wang W, et al. Application research evolution of ultrasonic technology in fabrication of polymers[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2007, 23(5): 15-18. (in Chinese)

[2] 张海荣, 刘琴, 艾照全. 超声波在聚合物合成中的研究[J]. 胶体与聚合物, 2007, 25(4): 41-43.  
Zhang H R, Liu Q, Ai Z Q. Studies on ultrasound in polymer synthesis[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2007, 25(4): 41-43. (in Chinese)

[3] 肖文静, 李建彤, 吕效平. 超声促进聚合物合成研究进展[J]. 江苏化工, 2004, 32(3): 11-14.  
Xiao W J, Li J T, Lv X P. Progress in ultrasonic-enhanced polymer synthesis[J]. Jiangsu Chemical Industry, 2004, 32(3): 11-14. (in Chinese)

[4] 徐生, 郭玲香. 丙烯酰胺/二甲基二烯丙基氯化铵共聚物的反相微乳液聚合研究[J]. 精细石油化工, 2006, 23(1): 22-25.  
Xu S, Guo L X. Inverse microemulsion polymerization of acrylamide and dimethyldiallylammonium chloride[J]. Speciality Petrochemicals, 2006, 23(1): 22-25. (in Chinese)

[5] 蔡英明, 张兴英. 丙烯酰胺-二甲基二烯丙基氯化铵反相微乳液体系的制备及表征[J]. 石油化工, 2007, 36(6): 579-583.  
Cai Y M, Zhang X Y. Preparation and characterization of inverse microemulsion system of acrylamide—dimethyldiallylammonium chloride[J]. Petrochemical Technology, 2007, 36(6): 579-583. (in Chinese)

[6] 王正辉, 胡星琪. 水溶性阳离子和两性聚电解质及其应用[J]. 高分子材料科学与工程, 1994(4): 8-16.  
Wang Z H, Hu X Q. Water-soluble cationic polyelectrolytes and polyampholytes and their applications[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 1994(4): 8-16. (in Chinese)

[7] Butler G B, Angelo R J. Preparation and polymerization of unsaturated quaternary ammonium compounds VIII. A propose alternating intramolecular-intermolecular chain propagation[J]. Journal of the American Chemical Society, 1957, 79: 3128-3130.

[8] Baade W, hunkeler D, Hamielec A E. Copolymerization of acrylamide with cationic monomers in solution and inverse-microsuspension[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1989, 38: 185-201.

[9] 刘明华. 有机高分子絮凝剂的制备及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 44-48.  
Liu M H. Preparation and application of organic polymer flocculant[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 44-48. (in Chinese)

[10] 李先红, 李国栋, 赵燕萍. 超声波辅助合成低分子量聚丙烯酸钠[J]. 化学研究与应用, 2007, 19(4): 450-453.  
Li X H, Li G D, Zhao Y P. Synthesis of low molecular weight polyacrylic acid sodium under ultrasonic [J]. Chemical Research and Application, 2007, 19(4): 450-453. (in Chinese)



## Inverse microemulsion copolymerization of acrylamide and dimethyldiallylammonium chloride by assist-initiation with ultrasonic waves

WANG ErPing ZHANG XingYing

(Key Laboratory for Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The copolymer (acrylamide-dimethyldiallylammonium chloride) (AM-DMDAAC) has been synthesized by inverse microemulsion polymerization by assist-initiation with ultrasonic waves. The effects of different initiatory systems, ultrasonic output power, amount and molar ratio of monomer and initiator on the intrinsic viscosity and cationic degree of the polymer were investigated. The results indicated that the synergy between initiator and ultrasonic waves led to copolymers with larger intrinsic viscosity and higher cationic degree. The influence of ultrasonic output power on polymer properties was significant: the maximum cationic degree was 17.70% (molar fraction) with an ultrasonic output power of 175 W, while the maximum intrinsic viscosity was 3.9585 dl/g with an ultrasonic output power of 125 W. For an ultrasonic output power of 125 W, monomer ratio  $n(\text{AM}):n(\text{DMDAAC})$  of 6:4, with the weight of monomer being 25% of that of the water phase, the molar concentration of initiator being 1.12% of that of the monomer and a molar ratio  $n(\text{reducer}):n(\text{oxidizer})$  of 1:1, the optimal combination of intrinsic viscosity and cationic degree, 3.2747 dl/g and 17.35% respectively, were obtained.

**Key words:** acrylamide; dimethyldiallylammonium chloride; inverse microemulsion polymerization; ultrasonic wave