

# 二甲基二烯丙基氯化铵/丙烯酰胺共聚物的合成

赵松梅 刘昆元

(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 以二甲基二烯丙基氯化铵为阳离子单体与丙烯酰胺共聚, 氧化还原剂-偶氮盐为引发体系, 采用水溶液法合成高相对分子质量的阳离子型聚丙烯酰胺(PDA)。研究了温度、氧化剂、还原剂和偶氮盐引发剂用量及阳离子单体/丙烯酰胺质量比对聚合物相对分子质量的影响。结果表明, 低温和高温引发反应适宜温度分别为 15、50℃, 氧化剂-还原剂最佳质量比为 7.5:1, 产品相对分子质量随阳离子单体/丙烯酰胺质量比增加而减小, 氧化-还原剂、偶氮盐与两种单体质量和的质量比分别为 0.155%~0.187% 和 0.0275%~0.0415% 时, 合成阳离子单体与两种单体质量和的质量比为 26%、30%、35% 的 PDA, 相对分子质量分别可达 1445 万、1000 万和 910 万。

**关键词:** 阳离子型; 水溶液法; 二甲基二烯丙基氯化铵; 丙烯酰胺; 氧化还原-偶氮盐引发体系

**中图分类号:** TQ326.4

## 引言

絮凝沉降法是目前国内外普遍用来提高水质处理效率的一种既经济又简便的水质处理方法之一。有机絮凝剂具有用量少, 絮凝速度快, 受盐类、pH 值及温度影响小, 生成污泥量少且易脱水等优点, 有着广泛的应用前景。近年来, 阳离子絮凝剂的研究开发倍受人们的重视, 开发二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)/丙烯酰胺(AM)共聚物是国内目前最为热门的课题之一<sup>[1]</sup>。由于 DMDAAC 的相对活性较差, 本身具有自阻聚作用, 如果 DMDAAC 比例高, 则很难获得高相对分子质量的 DMDAAC-AM 共聚物。本文用氧化还原剂-偶氮盐引发体系, 加入适当的助剂, 采用水溶液法制备阳离子型 PDA, 产品相对分子质量高, 而且工艺简单经济。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

丙烯酰胺(AM), 分析纯; 二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC), 30% 水溶液, 聚合级(低温储存); 过硫酸铵(PSAM), 分析纯; 雕白粉(CHONaS), 分析纯; 偶氮盐(AZO), 分析纯; 乙二醇四乙酸二钠(EDTA), 分析纯; 去离子水。

### 1.2 聚合实验

将 AM、去离子水、DMDAAC、EDTA 加入聚合瓶中, 搅拌使样品充分溶解, 冰水浴中降温(20℃以下)后加入引发剂, 通氮气除氧, 密封聚合瓶, 低于 20℃下恒温反应 3 h, 升温至 45~55℃再反应 2 h, 得到具有弹性的透明胶状体, 然后造粒、干燥粉碎即为产品。

### 1.3 检测方法

相对分子质量根据 GB 12005.2—89 规定, 使用型号为 I.D. 3-0.47 mm 的乌氏黏度计, NaCl 浓度 0.2 mol/L、PDA 质量浓度 0.26~0.27 g/L 的水溶液, 在 25℃下用一点法测特性黏度<sup>[2]</sup>。相对分子质量  $M_r$  根据公式<sup>[2]</sup>  $[\eta] = 3.684 \times 10^{-2} \times \overline{M_r}^{0.646}$  求得<sup>[2]</sup>。

阳离子度用 JIS 法测定<sup>[3]</sup>。

## 2 结果与讨论

DMDAAC 与 AM 的水溶液共聚合大多采用氧化-还原引发体系, 由于反应溶液中含有  $\text{Cl}^-$ , 氧化剂能使  $\text{Cl}^-$  氧化成  $\text{Cl}_2$ , 氯原子能充当链终止剂, 致使共聚物的相对分子质量不高; 也有使用不能氧化  $\text{Cl}^-$  的水溶性偶氮盐引发剂的, 能得到高相对分子质量聚合物, 但聚合速率不高<sup>[4]</sup>。本文中采用氧化-还原剂(PSAM + CHONaS)-偶氮盐(AZO)相结合的引发体系进行研究。

### 2.1 反应温度对产品相对分子质量的影响

本研究的聚合反应是自由基聚合反应, 而且是

收稿日期: 2004-11-01

第一作者: 女, 1976 年生, 硕士生

E-mail: zsm0926@163.com

放热反应,体系引发时的反应温度对产品相对分子质量影响很大。氧化-还原引发剂和偶氮盐引发剂的引发-反应温度对产品相对分子质量的影响实验结果分别见表 1 和表 2。

表 1 氧化还原引发剂反应温度对产品相对分子质量的影响

Table 1 Effect of temperature on molecular weight of PDA with oxidizer-reductant

实验号	低温恒温 温度/	高温恒温 温度/	$M_r \times 10^{-4}$
1	12	50	833.00
2	17	50	877.67
3	20	50	781.84
4	25	50	649.64

聚合配方:反应体系单体质量分数为 35%;DMDAAC 与两种单体质量和的质量比  $w_D$  为 26%;PSAM,CHONaS,AZO,EDTA 与两种单体质量和的质量比  $w_1, w_2, w_3, w_4$  分别为 0.206%,0.0138%,0.0275%,0.06%。

从表 1 可以看出氧化-还原引发的反应温度应选择在 12~17,本文中以下研究选择在 15。

表 2 偶氮引发剂反应温度对产品相对分子质量的影响

Table 2 Effect of temperature on molecular weight of PDA with azo salt

实验号	低温恒温 温度/	高温恒温 温度/	$M_r \times 10^{-4}$
1	15	40	369.28
2	15	45	691.59
3	15	50	960.39
4	15	55	543.79

聚合配方:反应体系单体质量分数为 35%; $w_D$  为 26%; $w_1, w_2, w_3, w_4$  分别为 0.206%,0.0275%,0.0275%,0.06%。

从表 2 可以看出,偶氮盐引发-反应温度选择在 50 为宜。

## 2.2 氧化-还原剂质量比例的确定

氧化-还原引发体系可以降低反应体系聚合反应活化能,从而使反应可以在较低的温度下进行。本研究选择的氧化剂和还原剂都能分解产生引起单体聚合的活性中心,它的多少将明显影响产品相对分子质量的大小。实验结果见图 1。

从图 1 可以看出,当  $w_2, w_D$  分别为 0.0275% 和 26%时,聚合产品 PDA 相对分子质量先随  $w_1$  增加而增大,出现一个峰值后相对分子质量开始减小。从图 1 还可以看出出现相对分子质量峰值时  $w_1$  为

0.206%,此时,PSAM 与 CHONaS 质量比为 7.5/1。从而本文确定 PSAM 与 CHONaS 的最佳质量比例 7.5/1。

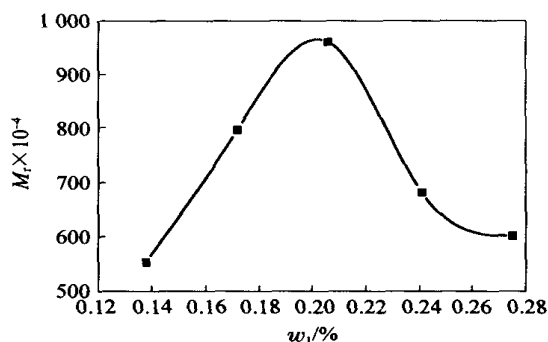


图 1  $w_1$  对产品相对分子质量的影响

Fig. 1 Effect of PSAM content on molecular weight of PDA

聚合配方:反应体系单体质量分数为 35%; $w_D$  为 26%; $w_1, w_3, w_4$  分别为 0.0275%,0.0275%,0.06%。

## 2.3 $w_D$ 对产品相对分子质量的影响

$w_D$  对产物相对分子质量影响如图 2 所示。

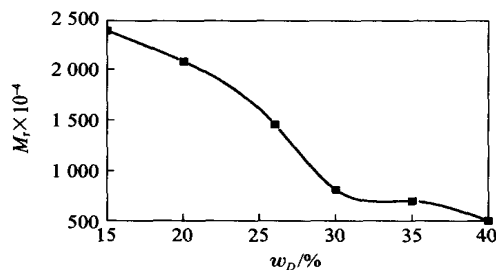


图 2  $w_D$  对产品相对分子质量的影响

Fig. 2 Effect of DMDAAC content on molecular weight of PDA

聚合配方:反应体系单体质量分数为 35%; $w_1, w_2, w_3, w_4$  分别为 0.138%,0.0184%,0.0275%,0.06%。

从图 2 的曲线趋势可以看出,在引发剂加入量和反应温度一定的情况下, $w_D$  的变化对产品相对分子质量影响非常大, $w_D$  逐步升高,产品相对分子质量从  $w_D$  为 15%时的 2380 万降至  $w_D$  为 40%时的 390 万。DMDAAC 带有较长的支链,聚合时由于单体本身空间位阻作用和具有一定的自阻聚作用<sup>[4]</sup>,所以  $w_D$  增加,则产品相对分子质量显著下降。但  $w_D$  少,则产品的阳离子度低,不能满足应用需求。因此聚合物必须适当提高  $w_D$ <sup>[5]</sup>。

2.4 引发剂用量对产品相对分子质量的影响

2.4.1 ( $w_1 + w_2$ ) 对产品相对分子质量的影响

从图 3 实验结果发现,在偶氮盐引发剂加入量不变情况下, $w_D$  增加的同时,适当增加氧化-还原引发剂的加入量,可以提高产品相对分子质量,从而达到产品具有高阳离子度和较高相对分子质量的双赢目的。其原因可能是增加氧化-还原引发剂加入量可以弥补阳离子单体的自阻聚效应,提高其聚合活性。

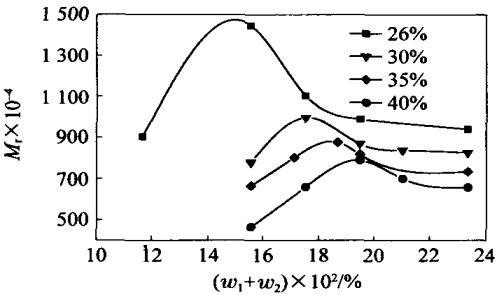


图 3 ( $w_1 + w_2$ ) 对相对分子质量的影响

Fig. 3 Effect of PSAM and CHONaS content on molecular weight of PDA

聚合配方:PSAM 与 CHONaS 的质量比为 7.5 1;反应体系单体质量分数为 35 %; $w_3, w_4$  分别为 0.027 5 %,0.06 %。

从图 3 还可看出,按前文确定的 PSAM 与 CHONaS 最佳质量比 7.5 1,在  $w_D$  为 26 %、30 %、35 %和 40 %的情况下, ( $w_1 + w_2$ ) 分别为 0.156 %、0.175 %、0.187 %和 0.195 %时获得的产品相对分子质量较高。

2.4.2  $w_2$  对产品相对分子质量的影响 偶氮盐(AZO)引发剂一般需在大于 40 的条件下才可以分解,只形成一种自由基,对产物不发生链转移。本研究聚合反应先在低温(15 )下进行,然后升温,利用 AZO 在高温分解形成自由基继续引发聚合反应的进行来提高产品相对分子质量。实验结果见表 3。

从表 3 可以看出, ( $w_1 + w_2$ ) 不变的条件下,添加偶氮盐引发剂对产品相对分子质量的影响。为提高产品相对分子质量,不同的阳离子单体比例有不同的偶氮盐引发剂加入量最佳范围。表 3 可见,  $w_D$  为 26 %、30 %、35 %和 40 %之下,  $w_3$  分别为 0.027 5 %、0.034 4 %、0.041 3 %和 0.034 4 %时获得的产品相对分子质量较高。还可以看出,  $w_D$  为 26 %、30 %时,偶氮盐引发剂对产品相对分子量的影响较明显;而  $w_D$  为 35 %时,  $w_3$  为 0.027 5 %~0.041 3 %范围

内对产品相对分子质量的影响较小;  $w_D$  为 40 %时, 0.027 5 %~0.048 1 %范围内对产品相对分子质量的影响均不太明显。

表 3  $w_3$  对产品相对分子质量的影响

Table 3 Effect of AZO content on molecular weight of PDA			
$w_D$ / %	实验号	$w_3$ / %	$M_r \times 10^{-4}$
26.0	1	0.017 2	746.1
	2	0.027 5	960.4
	3	0.037 8	828.6
	4	0.048 1	640.4
30.0	1	0.027 5	825.2
	2	0.034 4	843.3
	3	0.041 3	745.4
	4	0.048 1	706.2
35.0	1	0.027 5	814.2
	2	0.034 4	825.6
	3	0.041 3	835.7
	4	0.048 1	677.0
40.0	1	0.027 5	616.7
	2	0.034 4	656.4
	3	0.041 3	621.5
	4	0.048 1	634.3

聚合配方:反应体系单体质量分数为 35 %;  $w_1, w_2, w_4$  分别为 0.206 %,0.027 5 %,0.06 %。

2.4.3 选择引发剂最佳加入量的实验结果 前文研究可以看出,如果要获得聚合产品在特定阳离子比例下具有较高相对分子质量,氧化-还原引发剂和偶氮盐引发剂分别有较佳的加入量。据北京、山东等地污水处理厂了解到,阳离子度 30 %左右的产品较适用于污泥处理,本文中即对  $w_D$  为 26 %~35 %的体系进行聚合试验,结果见表 4。

表 4 AZO、PSAM 和 CHONaS 最佳用量

Table 4 Effect of the optimum content of AZO , PSAM AND CHONaS					
实验号	$w_D$ / %	$w_1$ / %	$w_2$ / %	$w_3$ / %	$M_r \times 10^{-4}$
1	26.0	0.137 5	0.018 2	0.027 5	1445.2
2	30.0	0.154 7	0.020 6	0.034 4	1001.0
3	35.0	0.165 0	0.022 0	0.041 3	914.2

聚合配方:反应体系单体质量分数为 35 %;  $w_4$  为 0.06 %。

从表 4 结果可以看出,选择前文考察的最佳 ( $w_1 + w_2$ ),  $w_3$  量进行聚合反应,产品的相对分子

质量均有所提高。

### 3 结论

本文以氧化还原剂-偶氮盐为引发体系,采用水溶液法成功地合成出高相对分子质量和高阳离子单体比例的阳离子型聚丙烯酰胺。

氧化-还原剂(PSAM + CHONaS)、偶氮盐与两种单体质量之和的质量比分别为 0.155 % ~ 0.187 % 和 0.0275 % ~ 0.0415 % 时,合成阳离子单体与两种单体质量之和的质量比为 26 %、30 %、35 % 的 PDA,相对分子质量分别可达 1445 万、1000 万和 910 万。

本研究低温(氧化还原)引发-反应温度选择在 15 ,而高温(偶氮盐)引发-反应温度可选择在 50 ,PSAM-CHONaS 的适宜质量比为 7.5 : 1。

在引发剂加入量一定的情况下,产品相对分子质量随阳离子单体/丙烯酰胺质量比增加而减小。实验发现,不同阳离子单体加入量,有不同最佳范围

的( $w_1 + w_2$ )或  $w_3$ ,为了使高阳离子单体/丙烯酰胺质量比时提高产品相对分子质量,可以适当增加( $w_1 + w_2$ )或  $w_3$ 。

### 参 考 文 献

- [1] 赵谨. 国内有机高分子絮凝剂的开发及应用[J]. 工业水处理, 2003, 23(3): 9 - 12
- [2] 杨凤艳. 反相悬浮法合成超高分子量 AM/AA/AMPS 及盐的共聚物[J]. 北京化工大学学报, 2003, 30(2): 5 - 9
- [3] 北源义雄. 表面活性剂分析和试验法[M]. 毛培坤译. 北京:轻工业出版社, 1998, 156 - 157
- [4] 赵华章,高宝玉,岳钦艳. 二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)聚合物的研究进展[J]. 工业水处理, 1999, 19(6): 1 - 4
- [5] 吕生华,孙根行,马建中,等. 新型高分子絮凝剂的合成及应用[J]. 咸阳师范学院学报, 2000, 15(6): 22 - 25

## Synthesis of copolymer of DMDAAC and AM

ZHAO Song-mei LIU Kun-yuan

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Cationic polyacrylamide (PDA) with high molecular weight was prepared by copolymerization of dimethyldiallylammonium chloride (DMDAAC) as cationic monomer with acrylamide (AM) in a water solution using oxidizer, reductant and azo salt as initiators. The effects of the temperatures, oxidizer, reductant, azo salt and the proportion in quality of DMDAAC to AM on the molecular weight of PAD were studied. The results show that the proper low-temperature and high-temperature for the reaction were 15 and 50 respectively; the optimum proportion in quality of oxidizer to reductant was 7.5 to 1; when the reaction condition and the content of initiators kept constant, the molecular weight of PDA reduced with increasing in the content of DMDAAC in PDA; when the ratios in quality of oxido-reductive initiator and azo salt initiator to total quality of two monomer were respectively 0.155 % ~ 0.187 % and 0.0275 % ~ 0.0415 %, molecular weight of PDA in which the contents of DMDAAC were respectively 26 %, 30 %, 35 %, 40 % could reach  $14.45 \times 10^4$ ,  $10.0 \times 10^4$ ,  $9.1 \times 10^4$ .

**Key words:** cationic; water solution technique; dimethyldially lammonium chloride; acrylamide; system for oxidizer-reductant and azo salt initiator

(责任编辑 云志学)