

表面活性剂

## 聚甲基丙基二烯丙基氯化铵的合成及表征

张秀娟<sup>1</sup>, 贾旭<sup>1\*</sup>, 张跃军<sup>1\*</sup>, 陶贤平<sup>2</sup>

(1. 南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 南通职业大学 化学与生物工程学院, 江苏 南通 226007)

**摘要:** 以甲基丙基二烯丙基氯化铵 (MPDAAC) 为单体、2,2'-偶氮二异丁基脒二盐酸盐 (V50) 为引发剂, 通过水溶液聚合法制备了聚甲基丙基二烯丙基氯化铵 (PMPDAAC)。在单因素实验基础上, 以产物特征黏度值为考察指标, 采用响应分析法中的 Box-Behnken 模型对 PMPDAAC 的制备工艺进行了优化。得到最优条件为: 三步升温温度分别为 56.1、61.2、80.2 °C,  $w(\text{MPDAAC})=71.03\%$ 、 $w(\text{V50})=2.50\%$  和  $w(\text{Na}_4\text{EDTA})=0.0074\%$ 。得到 PMPDAAC 的特征黏度值平均为 1.17 dL/g, 单体转化率为 92.05%。采用 FTIR、NMR 和 GPC-MALLS 对其产物进行了结构表征及相对分子量测定, 测得  $M_w$  最高为  $2.658 \times 10^5$ , 多分散指数  $d(M_w/M_n)=1.358$ 。研究表明, 取代基丙基引入所带来的空间位阻和可能的溶剂效应是影响二烯丙基季铵盐聚合反应活性的主要因素。

**关键词:** 甲基丙基二烯丙基氯化铵; 均聚反应; 工艺优化; 响应曲面; 特征黏度; 聚合反应活性; 表面活性剂  
中图分类号: TQ316.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2019)03-0429-08

## Synthesis and Characterization of Poly (*N,N*-diallyl-*N*-methylpropylammonium Chloride)

ZHANG Xiu-juan<sup>1</sup>, JIA Xu<sup>1\*</sup>, ZHANG Yue-jun<sup>1\*</sup>, TAO Xian-ping<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, Jiangsu, China;  
2. College of Chemical and Biological Engineering, Nantong Vocational University, Nantong 226007, Jiangsu, China)

**Abstract:** Poly (*N,N*-diallyl-*N*-methylpropylammonium chloride) (PMPDAAC) was prepared using *N,N*-diallyl-*N*-methylpropylammonium chloride (MPDAAC) as monomer and 2,2'-azobis (2-methylpropionamide) dihydrochloride (V50) as initiator in aqueous solution. On the basis of single factor experiments, the Box-Behnken mathematical relational model between the intrinsic viscosity values of PMPDAAC and their affecting factors was established, and the preparation conditions of PMPDAAC were optimized. The optimum preparation conditions were as follows: the three-steps heating process temperature was 56.1 °C, 61.2 °C, 80.2 °C, respectively,  $w(\text{MPDAAC})=71.03\%$ ,  $w(\text{V50})=2.50\%$  and  $w(\text{Na}_4\text{EDTA})=0.0074\%$ . The average value of intrinsic viscosity of PMPDAAC and the conversion of monomer under optimal conditions reached 1.17 dL/g and 92.05%, respectively. The structure of the product was characterized by FTIR and NMR, and its  $M_w$  and polydispersity index,  $d(M_w/M_n)$ , was measured by GPC-MALLS. The results showed that the maximum  $M_w$  of PMPDAAC was  $2.658 \times 10^5$ , and the polydispersity index was 1.358. The research indicated that steric hindrance and possible solvent effect caused by substituent propyl group were the main factors affecting the polymerization activity of diallyl quaternary ammonium salt.

**Key words:** *N,N*-diallyl-*N*-methylpropylammonium chloride; homo-polymerization; process optimization; response surface methodology; intrinsic viscosity; polymerization activity; surfactant

**Foundation item:** National Natural Science Foundation of China (51503100)

水溶性阳离子聚电解质是一类重要的聚合物, 其中以二甲基二烯丙基氯化铵 (*N,N*-diallyl-*N*-dimethyl

收稿日期: 2018-06-27; 定用日期: 2018-12-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180472

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (51503100)

作者简介: 张秀娟 (1992—), 女, 硕士生。联系人: 贾旭 (1982—), 女, 副教授, E-mail: jiayu@njjust.edu.cn; 张跃军 (1959—), 男, 教授, E-mail: zhyuejun@mail.njust.edu.cn。

ammonium chloride, DMDAAC) 均聚物与共聚物的研究占有十分独特和重要的地位, 并已在水处理、石油开采、纺织印染和日用化工以及医药化工等领域得到广泛应用<sup>[1-5]</sup>。研究者除了致力于提高 DMDAAC 基聚合物的相对分子质量, 近年来发现季铵氮上的基团结构与其在相界面上的作用方式和效能直接相关, 特别是在某些亲脂性较强应用环境中, DMDAAC 聚合物的应用效果并不尽人意<sup>[6-9]</sup>。

鉴于 DMDAAC 单体已有的二烯丙基季铵盐结构, 研究者正尝试进行多途径的结构改性设计和相应聚合物合成, 以期扩展这类聚电解质在水处理、药物运输及燃料电池等领域的应用性能与效能<sup>[10-13]</sup>。刘立华<sup>[14]</sup>等合成了甲基苄基二烯丙基氯化铵及其均聚物、Timofeeva<sup>[8]</sup>等合成了 *N*-取代基二烯丙基三氟乙酸铵单体及其聚合物; Olsson<sup>[15]</sup>等合成了 *N,N*-二烯丙基氮杂环烷烃季铵盐单体及其聚合物。以上研究虽极大拓展了二烯丙基季铵盐单体及聚合物种类, 但由于引入基团或对烯丙基键的电子云密度影响过大, 或空间位阻过大, 并不利于高相对分子质量聚合产物的获得<sup>[16]</sup>, 对其聚合物应用性能的提高也有限。甲基丙基二烯丙基氯化铵 (*N,N*-diallyl-*N*-methylpropylammonium chloride, MPDAAC) 是将 DMDAAC 季铵氮上的一个甲基替换成碳链稍长的丙基, 空间位阻虽有增大, 但是对烯丙基双键上的电子云密度并无负面影响, 是以 DMDAAC 为基础进行构效关系拓展、探索其聚合工艺的较佳选择<sup>[16-18]</sup>。

本文拟以自制 MPDAAC 为单体, 以 2,2'-偶氮二异丁基脒二盐酸盐 (V50) 为引发剂, 通过引发剂一次性加入三步升温的聚合方式<sup>[19]</sup>, 合成均聚物聚甲基丙基二烯丙基氯化铵 (PMPDAAC); 为优化制备工艺, 采用响应曲面法建立 Box-Behnken 模型<sup>[20-21]</sup>, 对工艺因素引发温度 ( $\theta_1$ )、聚合温度 ( $\theta_2$ )、熟化温度 ( $\theta_3$ ) 及单体质量分数、引发剂 (V50) 占单体质量分数和助剂乙二胺四乙酸四钠 ( $\text{Na}_4\text{EDTA}$ ) 占单体质量分数进行工艺优化, 确定出最优制备条件, 并对均聚产物进行结构和相对分子质量表征; 对取代基丙基的引入对单体聚合反应活性的影响进行了初步分析。以上工作可为取代基烯丙基季铵盐单体同系物及其聚合物结构的拓展以及应用性能的开拓研究奠定坚实的理论和实验基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

V50 (质量分数 98.0%), 萨恩化学技术 (上海) 有限公司;  $\text{Na}_4\text{EDTA}$  (质量分数 99.0%~100.0%)、 $\text{NaCl}$  (质量分数  $\geq 99.5\%$ )、丙酮 (质量分数  $\geq$

99.5%), 上海国药集团化学试剂有限公司; 以上均为分析纯。氮气, 体积分数为 99.9%, 南京文达特种气体有限公司; MPDAAC 溶液, 质量分数 87.0%, 南京理工大学; 蒸馏水, 自制。

Nicolet IS-10 型傅里叶红外变换光谱仪, 美国赛默飞世尔科技公司; Avance II 500MHz 超导核磁共振谱仪, 瑞士 Bruker 公司; DAWN HELLOS 凝胶渗透色谱-多角度激光光散射仪 (GPC-MALLS), 美国 Wyatt 公司。

### 1.2 PMPDAAC 的制备

取 5.0 g MPDAAC 置于带有搅拌的四口烧瓶中, 依次加入由通氮蒸馏水配制成一定质量分数的单体溶液、引发剂及助剂至设定值。搭建装置于通氮的环境下机械搅拌 20~30 min, 使体系物料混合均匀后, 恒温水浴中维持反应体系在引发温度、聚合温度和熟化温度下各保持 3 h, 反应共 9 h 结束后, 得到淡黄色黏稠液体产物, 冷却出料。测定产物特征黏度值和单体转化率, 并做相应结构表征和相对分子质量及其分布测试。

### 1.3 工艺优化实验

基于前期单因素探索实验获得的较佳实验条件  $\theta_1=55.0\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\theta_2=60.0\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\theta_3=80.0\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $w(\text{MPDAAC})=70.0\%$ 、 $w(\text{V50})=2.45\%$ 和  $w(\text{Na}_4\text{EDTA})=0.0071\%$ , 考虑到温度因素与其他工艺因素存在相互作用, 会对聚合产物 PMPDAAC 特征黏度值产生影响, 因此, 设计将以上 6 个因素分为两组, 选用 Design Expert 8.1 中 Box-Behnken 模型, 分别进行优化实验, 以产物的特征黏度值为响应值, 研究得到最优制备工艺。其中, 第一组考察工艺因素为温度  $\theta_1$  (A)、 $\theta_2$  (B) 和  $\theta_3$  (C); 第二组为  $w(\text{MPDAAC})$  (D)、 $w(\text{V50})$  (E) 及  $w(\text{Na}_4\text{EDTA})$  (F)。共 6 个因素, 设计因素编码及水平见表 1 及表 2。

表 1 设计温度因素编码及水平  
Table 1 Codes and levels of design *T* factors

因素	编码	水平		
		-1	0	1
$\theta_1/^\circ\text{C}$	A	52.5	55.0	57.5
$\theta_2/^\circ\text{C}$	B	57.5	60.0	62.5
$\theta_3/^\circ\text{C}$	C	77.5	80.0	82.5

表 2 设计其他工艺因素编码及水平  
Table 2 Codes and levels of design other factors

因素	编码	水平		
		-1	0	1
$w(\text{MPDAAC})/\%$	D	67.5	70.0	72.5
$w(\text{V50})/\%$	E	2.25	2.45	2.65
$w(\text{Na}_4\text{EDTA})/\%$	F	0.0035	0.0071	0.0107

#### 1.4 PMPDAAC 的特征黏度值和单体转化率测定

特征黏度 $[\eta]$ : 称取约 0.1 g 产物, 精确至 0.2 mg, 置于 100 mL 容量瓶中, 以溶剂 1.00 mol/L NaCl 定容至刻度, 摇匀。在水浴温度 (30.0±0.1) °C 的恒温条件下, 用乌氏黏度计测定留出时间, 按单点法计算<sup>[22]</sup>。

转化率 (Conv.): 称取约 0.04 g 产物, 准确 0.1 mg, 置于 250 mL 碘量瓶中, 加入 100 mL 去离子水, 至样品完全溶解。采用国标 GB/T 22312—2008<sup>[23]</sup> 中的溴化法测定体系中残余双键的含量。

#### 1.5 PMPDAAC 的结构和相对分子质量表征

样品精制: 称取适量产物放入 100 mL 烧杯中, 加入少量蒸馏水, 待其全部溶解后, 缓慢加入丙酮并充分搅拌, 倾滤得到无色黏稠物质, 将其放入 40 °C 真空干燥箱干燥至恒重。然后, 取出样品粉碎, 得到聚合物干粉, 放入干燥器中保存, 用于后续产物结构表征。

FTIR: 采用 KBr 压片法对精制后的样品进行 FTIR 测试, 波数范围 4000~400  $\text{cm}^{-1}$ 。<sup>1</sup>HNMR 及 <sup>13</sup>CNMR: 以 D<sub>2</sub>O 为溶剂, 四甲基硅烷为内标, 对精制后的样品进行结构表征。GPC-MALLS: 采用

0.50 mol/L NaNO<sub>3</sub> 的流动相, 将精制后的样品配制成质量浓度为 5 g/L 的溶液, 并用 0.45  $\mu\text{m}$  的针头式过滤器过滤后, 采用 GPC-MALLS 测定产物的相对分子质量  $M_w$  和多分散指数  $d (M_w/M_n)$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 响应面法优化 PMPDAAC 制备工艺

#### 2.1.1 温度的优化

按照温度因素优化实验设计, 采用 Design Expert8.0 软件对实验数据进行回归分析, 可得其温度因素的拟合方程:  $[\eta] = -211.3305 + 0.6319A + 0.9063B + 4.1644C + 0.0096AB + 0.0036AC - 0.0036BC - 0.01344A^2 - 0.00944B^2 - 0.0258C^2$ , 温度因素回归模型的方差分析见表 3。

从表 3 温度因素回归模型的方差进一步分析可知, 该模型的决定系数  $R^2 = 0.9159$ , 表明预测值和实测值的相关性良好, 有 9.41% 的响应值总变异不能用该模型表示。再对拟合方程做一阶偏导等于 0, 求解三元一次方程组, 即得各因素的最佳条件为:  $A = 56.1$  °C、 $B = 61.2$  °C 和  $C = 80.2$  °C。

表 3 温度因素回归模型的方差分析  
Table 3 Analysis of variance (ANOVA) of temperature parameters

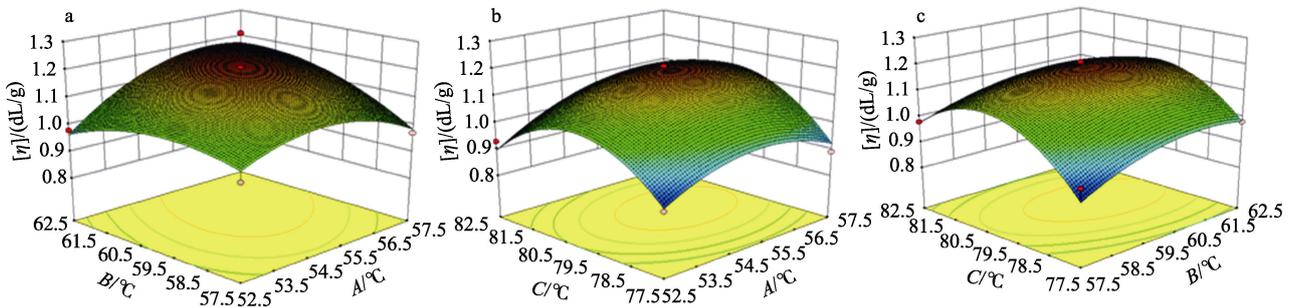
来源	平方和	自由度	均分	<i>F</i>	<i>P</i>	显著性
Model	0.22	9	0.024	8.470	0.0051	Significant
<i>A</i>	0.015	1	0.015	5.340	0.0540	
<i>B</i>	9.113×10 <sup>-3</sup>	1	9.113×10 <sup>-3</sup>	3.180	0.1177	
<i>C</i>	7.200×10 <sup>-3</sup>	1	7.200×10 <sup>-3</sup>	2.510	0.1569	
<i>AB</i>	0.014	1	0.014	5.030	0.0599	
<i>AC</i>	2.025×10 <sup>-3</sup>	1	2.025×10 <sup>-3</sup>	0.710	0.4283	
<i>BC</i>	2.025×10 <sup>-3</sup>	1	2.025×10 <sup>-3</sup>	0.710	0.4283	
<i>A</i> <sup>2</sup>	0.030	1	0.030	10.370	0.0146	
<i>B</i> <sup>2</sup>	0.015	1	0.015	5.120	0.0582	
<i>C</i> <sup>2</sup>	0.110	1	0.110	38.330	0.0004	
Residual	0.020	7	2.865×10 <sup>-3</sup>			
Lack of fit	0.011	3	3.525×10 <sup>-3</sup>	1.490	0.3456	Insignificant
Pure error	9.480×10 <sup>-3</sup>	4	2.370×10 <sup>-3</sup>			
Total	0.240	16				

图 1 为 *A*、*B*、*C* 固定在 0 水平条件下, 各温度对产物特征黏度值的交互影响。由图 1a 可以看出, 随着 *A* 和 *B* 的逐渐增加, 产物特征黏度值先升高而后下降, 当  $A = 56.1$  °C、 $B = 61.2$  °C 时达到最大; 图 1b 表明, 产物特征黏度值随着 *A* 和 *C* 的增加而先增后降, 最大值在  $A = 56.1$  °C、 $C = 80.2$  °C 附近; 图 1c 表明, 产物特征黏度值随 *B* 和 *C* 的增加同样先增加而后降低, 当  $B = 61.2$  °C、 $C = 80.2$  °C 时可达到响应值的最高点。由方差分析可知, 实验条件下, 温度因素

对聚合产物特征黏度值的影响顺序为  $A > B > C$ 。分析其原因在于, 根据 Arrhenius 经验式  $k = Ae^{-E_a/RT}$  和聚合反应速率方程可知<sup>[18]</sup>, 在单体起始含量确定的情况下, 聚合温度和体系内引发剂有效浓度是影响聚合反应速率的重要因素。本文采用引发剂一次性加入三步升温的方式进行聚合, 在反应前期引发剂一次性加入的前提下, 通过各阶段反应温度的合理递增, 实现聚合反应的进行。表现在  $\theta_1$  阶段后单体浓度和引发剂浓度较反应初期均降低, 提高聚合温

度至 $\theta_2$ ，可实现低浓度下引发剂的加速分解，从而维持聚合反应速率在较高值。在聚合反应后期升温

至 $\theta_3$ 阶段，可使引发剂分解完全，促使残余单体发生聚合，以提高聚合物的平均相对分子质量<sup>[19]</sup>。



a—引发与聚合温度；b—熟化与引发温度；c—聚合与熟化温度

图 1 温度因素交互影响特征黏度的响应面图

Fig. 1 Response surfaces (3D) showing reciprocal effects of temperature parameters on the intrinsic viscosity of PMPDAAC

2.1.2 其他工艺的优化

按照其他工艺优化实验设计，采用 Design Expert8.0 软件对实验数据进行回归分析，可得其他工艺因素的拟合方程： $[\eta] = -92.7520 + 1.8701D + 21.5522E + 165.4012F - 0.0600DE - 0.5556DF + 34.7222EF - 0.0121D^2 - 3.5125E^2 - 14313.2716F^2$ ，其他工艺因素回归模型的方差分析见表 4。

由表 4 其他工艺因素回归模型的方差进一步分析可知，该模型的决定系数  $R^2 = 0.9624$ ，表明预测值和实测值的相关性较好，仅有 3.76% 的响应值的总变异不能用该模型表示。再对拟合方程做一阶偏导等于 0，求解三元一次方程组，即得各因素的最佳条件为： $D = 71.03\%$ 、 $E = 2.50\%$ 、 $F = 0.0074\%$ 。

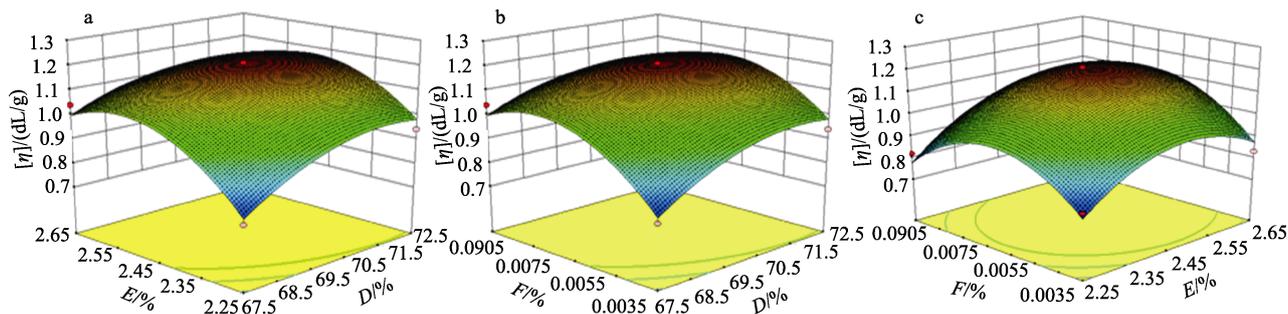
图 2 为  $D$ 、 $E$ 、 $F$  固定在零水平条件下，各工艺因素对产物特征黏度值的交互影响。由图 2a 可以看出，产物特征黏度值随着  $D$  和  $E$  的增加迅速提高，在  $D = 71.03\%$  和  $E = 2.50\%$  时，可达到响应值最高点；图 2b 表明，随着  $D$  和  $F$  的增加，产物特征黏度值先升高后下降，当  $D = 71.03\%$  和  $F = 0.0074\%$  时达到最

大；图 2c 表明，在  $E = 2.50\%$  和  $F = 0.0074\%$  时，可达到响应值最高点。由方差分析可知，实验条件下其他因素对产物特征黏度的影响顺序为  $E > D > F$ 。分析其原因在于：根据聚合度倒数方程可知<sup>[18]</sup>，引发剂含量低和单体起始含量高均有利于大分子聚合物的形成。针对本文研究，在已确定聚合温度的基础上，当引发剂质量分数为 2.45% 时，能够满足诱导分解和牢笼效应的损耗来引发单体聚合成大分子，使产物的相对分子质量（特征黏度值）增加。若引发剂浓度偏低，由于笼蔽效应，引发剂的引发效率低，聚合反应速率慢且反应不完全，引发剂浓度偏高，引发活性中心多，不利于大分子聚合物的形成，以上情况均使得聚合产物的特征黏度值较低。尽管单体质量分数在 67.5%~72.5% 内能使单体分子间碰撞的概率增加，产物特征黏度值也增加，但是在限定的研究范围内还是不及引发剂浓度的改变作用大；同时少量的助剂与反应体系中微量的金属离子络合后能够减少阻聚作用，使聚合反应顺利进行。

表 4 其他工艺因素回归模型的方差分析

Table 4 Analysis of variance (ANOVA) of other factors parameters

来源	平方和	自由度	均分	F	P	显著性
Model	0.38	9	0.042	19.900	0.0003	Significant
D	0.039	1	0.039	18.580	0.0035	
E	0.048	1	0.048	22.770	0.0020	
F	$7.20 \times 10^{-3}$	1	$7.20 \times 10^{-3}$	3.410	0.1072	
DE	$3.60 \times 10^{-3}$	1	$3.60 \times 10^{-3}$	1.710	0.2328	
DF	$1.00 \times 10^{-3}$	1	$1.00 \times 10^{-3}$	0.047	0.8339	
EF	$2.50 \times 10^{-3}$	1	$2.50 \times 10^{-3}$	0.180	0.3124	
D <sup>2</sup>	0.024	1	0.024	11.370	0.0119	
E <sup>2</sup>	0.083	1	0.083	39.390	0.0004	
F <sup>2</sup>	0.140	1	0.140	68.670	<0.0001	
Residual	0.015	7	$2.110 \times 10^{-3}$			
Lack of fit	0.010	3	$3.350 \times 10^{-3}$	2.840	0.170	Insignificant
Pure error	$4.720 \times 10^{-3}$	4	$1.180 \times 10^{-3}$			
Total	0.390	16				



a—V50 与 MPDAAC 质量分数; b—Na<sub>4</sub>EDTA 与 MPDAAC 质量分数; c—Na<sub>4</sub>EDTA 与 V50 质量分数

图2 其他工艺因素交互影响特征黏度的响应面图

Fig. 2 Response surfaces (3D) showing reciprocal effects of others factors parameters on the intrinsic viscosity of PMPDAAC

结合 2.1.1 及 2.1.2 的实验结果,得到 PMPDAAC 的最佳工艺条件为:  $\theta_1(A)=56.1\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\theta_2(B)=61.2\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\theta_3(C)=80.2\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $w(\text{MPDAAC})(D)=71.03\%$ 、 $w(\text{V50})(E)=2.50\%$ 和  $w(\text{Na}_4\text{EDTA})(F)=0.0074\%$ 。温度因素的影响顺序为  $\theta_1>\theta_2>\theta_3$ , 其他因素的影响顺序为  $w(\text{V50})>w(\text{MPDAAC})>w(\text{Na}_4\text{EDTA})$ , 在最佳工艺条件下进行 3 组平行实验, 得到聚合产物的特征黏度和单体转化率最高为 1.21 dL/g 和 92.85%, 平均值为 1.17 dL/g 和 92.05%。

## 2.2 产物 PMPDAAC 的结构表征

### 2.2.1 FTIR 光谱分析

单体 MPDAAC 和均聚物 PMPDAAC 的 FTIR 谱图如图 3 所示,从 MPDAAC 中可看出:  $3329\text{ cm}^{-1}$  处有 O—H 的伸缩振动吸收峰,表明产物中仍有溶剂水存在;  $2997\text{ cm}^{-1}$  是=C—H 伸缩振动吸收峰,  $2880\text{ cm}^{-1}$  是烷基链中 C—H 的伸缩振动吸收峰,  $1641\text{ cm}^{-1}$  是 C=C 双键伸缩振动吸收峰,  $1472$  和  $1426\text{ cm}^{-1}$  是烷基链中 C—H 的面内弯曲振动吸收峰,  $998$ 、 $959$ 、 $907\text{ cm}^{-1}$  是=C—H 的面外弯曲振动吸收峰,这些特征峰说明在 MPDAAC 中包含有=C—H、C=C、C—H 基团<sup>[24]</sup>。与 MPDAAC 相比,PMPDAAC 在  $2939$ 、 $1626$ 、 $994\sim 902\text{ cm}^{-1}$  处对应的单体双键吸收峰均已消失或大大减弱,且在  $1458\text{ cm}^{-1}$  处为单体双键断裂后新生成主链上亚甲基 C—H 的面内弯曲振动吸收峰,说明单体已聚合成为 PMPDAAC。

### 2.2.2 <sup>1</sup>HNMR 和 <sup>13</sup>CNMR 谱图分析

图 4 为 MPDAAC 和 PMPDAAC 的 <sup>1</sup>HNMR 谱图。由图 4 可见, PMPDAAC 中于  $\delta 1.37\sim 1.59$  (a 峰) 处出现新的吸收峰,为聚合产物主链—CH<sub>2</sub>—上 H 原子的吸收峰,  $\delta 2.71$  (b 峰) 是产物五元环上—CH—上 H 的吸收峰,  $\delta 3.87\sim 3.93$  (c 峰) 是产物五元环上与 N 相连的—CH<sub>2</sub>—上 H 的吸收峰。同时,对比 MPDAAC,与 C=C 双键上 H 相关的吸收峰  $\delta 5.69$  (a 峰)、 $6.01$  (b 峰) 已经基本消失。

图 5 为 MPDAAC 和 PMPDAAC 的 <sup>13</sup>CNMR 谱图。由图 5 可见, PMPDAAC 中处于  $\delta 26.80$  (a 峰)

为主链—CH<sub>2</sub>—的吸收峰,  $\delta 37.51$ 、 $38.97$  (b 峰) 和  $48.71$ 、 $51.36$  (c 峰) 分别为五元环上—CH—和—CH<sub>2</sub>—的二重吸收峰。同时,对比 MPDAAC 单体碳谱,与 C=C 双键上 C 相关的  $\delta 124.4$  (a 峰) 及  $128.73$  (b 峰) 两个吸收峰也基本消失,这表明双键已打开并完成聚合。

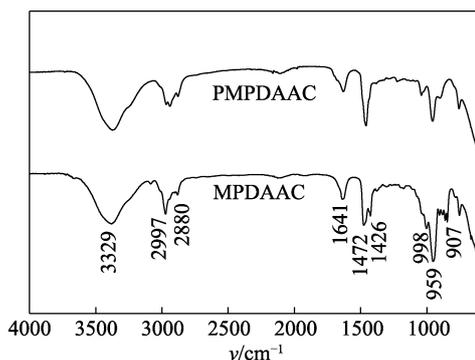


图3 MPDAAC 和 PMPDAAC 的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of MPDAAC and PMPDAAC

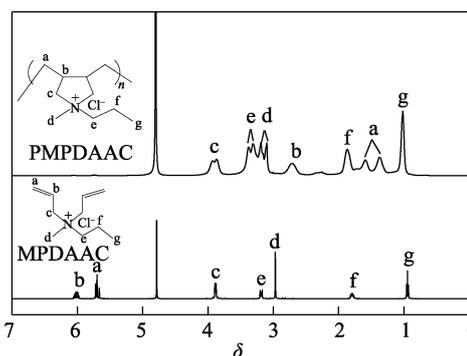


图4 MPDAAC 和 PMPDAAC 的 <sup>1</sup>HNMR 谱图

Fig. 4 <sup>1</sup>HNMR spectra of MPDAAC and PMPDAAC

### 2.2.3 PMPDAAC 的 GPC-MALLS 谱图分析

如图 6 所示,根据 GPC-MALLS 检测原理<sup>[25]</sup>,测定精制后样品 PMPDAAC ( $[\eta]=1.21\text{ dL/g}$ ,  $\text{Conv.}=92.85\%$ ) 的相对分子质量,得到 PMPDAAC 的流出时间和相对分子质量累积分布曲线,其流出时间范围为  $17.7\sim 24.0\text{ min}$ ,当流出时间在  $20.8\text{ min}$  时达到

峰值, 产物相对分子质量  $M_w=2.658 \times 10^5$ , 多分散性指数  $d(M_w/M_n) = 1.358$ 。

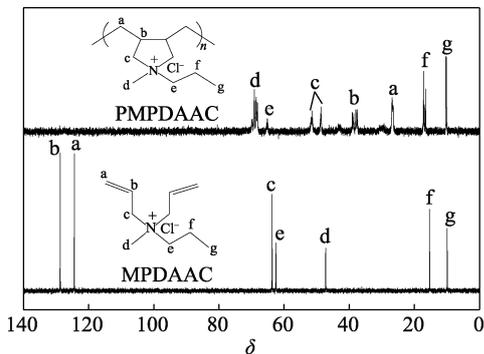


图 5 MPDAAC 和 PMPDAAC 的  $^{13}\text{C}$ NMR 谱  
Fig. 5  $^{13}\text{C}$ NMR spectra of MPDAAC and PMPDAAC

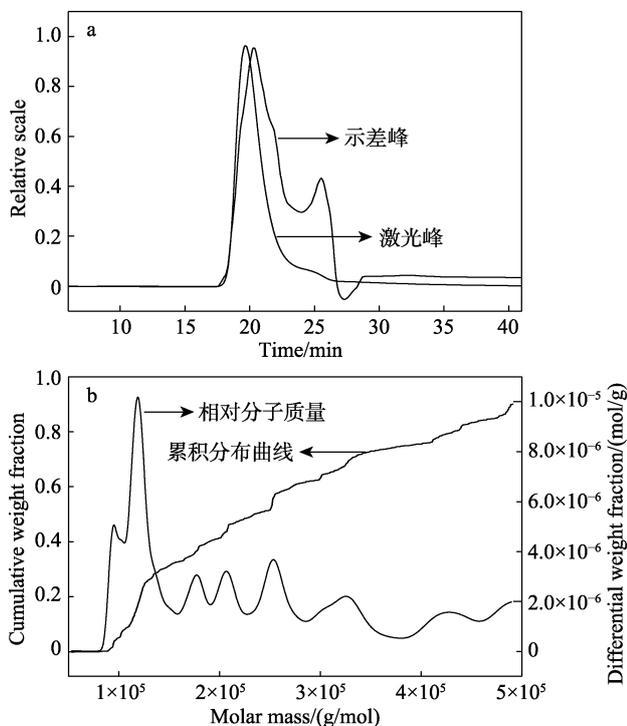


图 6 PMPDAAC 的流出时间 (a) 和相对分子质量累积分布 (b) 曲线  
Fig. 6 Elution time (a) and molecular weight distribution (b) curves of PMPDAAC

### 2.3 取代基结构对聚合反应活性的影响分析

#### 2.3.1 取代基电子效应及其光谱解析

与 DMDAAC 单体及其均聚反应相比, 本文是将其季铵氮上的一个甲基替换成丙基, 成为 MPDAAC 单体。为了尝试考察这一取代基变化的电子效应对其结构在红外谱图上解析结果的影响, 即取代基变化的电子效应, 可从两种单体及其聚合物红外光谱中相应的特征吸收峰强度变化和波数值的偏移 (红移或蓝移) 得以体现。参考文献[19]中 DMDAAC 与均聚物 PDMDAAC 的红外光谱, MPDAAC 相较于

DMDAAC 单体及均聚物红外谱图的特征吸收峰变化汇总如表 5 所示。

表 5 MPDAAC 相较于 DMDAAC 单体及均聚物红外谱图的特征吸收峰变化

Table 5 Comparison of absorption peaks change of monomer and homopolymer in MPDAAC and DMDAAC by FTIR spectra

分类	变化	
	化学键类型	特征吸收峰位移/ $\text{cm}^{-1}$
MPDAAC	$=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动	-83
相比于	烷基链中 $\text{C}-\text{H}$ 的面内弯曲振动	+48
DMDAAC	$=\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动	+50~118
PMPDAAC	主链上 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动	+5~14
相比于	PDMDAAC 烷基链中 $\text{C}-\text{H}$ 的面内弯曲振动	+1

注: “-”表示红移; “+”表示蓝移。

由表 5 可知, 对于单体引入电子基团取代基丙基之后, MPDAAC 较 DMDAAC 的  $=\text{C}-\text{H}$  伸缩振动吸收峰红移  $83 \text{ cm}^{-1}$ , 表明可能有利于官能团或体系的能量降低, 从而有利于烯丙基双键自由基环状加成反应的进行; 但是,  $=\text{C}-\text{H}$  面外弯曲振动吸收峰和烷基链中  $\text{C}-\text{H}$  的面内弯曲振动吸收峰较 DMDAAC 蓝移了  $50\sim 118$  和  $48 \text{ cm}^{-1}$ , 则说明官能团或体系能量增加对反应的不利。对于聚合物, PMPDAAC 主链上的  $\text{C}-\text{H}$  伸缩振动吸收峰较 PDMDAAC 蓝移了  $+5\sim 14 \text{ cm}^{-1}$  也说明丙基的引入带来的官能团或体系能量的增加。除了官能团对单体体系能量产生的影响之外, 在单体自由基聚合反应过程中, 取代基的改变对  $\text{C}=\text{C}$  双键电子云密度也会造成变化, 进而影响聚合反应活性是众所周知的, 具体可通过单体和聚合反应中聚合物过渡态结构的优化分析, 甚至聚合反应活化能的量子化学计算等进行数值模拟比较<sup>[26]</sup>。

#### 2.3.2 单体结构对其聚合反应活性影响的可能性分析和验证

##### 2.3.2.1 单体结构影响的可能性分析

对于自由基聚合反应, 当引发剂和溶剂体系确定后, 单体的聚合反应活性与其结构有主要关系, 通常被认为有空间效应、电子效应和溶剂效应<sup>[18]</sup>。对于 MPDAAC 而言, 将 DMDAAC 季铵氮上的甲基替换成丙基, 单体的结构变化势必对聚合反应活性存在一定的影响。一方面, 通过电子效应及其 FTIR 谱图对比可知, 虽然丙基为给电子基团, 可能使烯丙基上的电子云密度有所增加, 有利于自由基聚合反应的进行。但是, 随着丙基取代基碳数的增加, 基团体积增大也将引起单体成环聚合过程中的空间

位阻变大<sup>[17]</sup>。此外, 单体极性随着碳数的增加而降低, 不利于分子在体系中的分散和分子间的碰撞。这些均不利于单体自由基聚合反应的进行, 进而不利于获得较高相对分子质量的聚合产物。

当然, 丙基取代基较甲基取代基仅差两个碳原子, 因此, 其对于烯丙基双键上电子效应的影响是有限的。这样, 在 MPDAAC 的自由基聚合过程中,

取代基空间效应和溶剂效应带来的影响可能会占主要地位, 而不利于自由基聚合反应的进行。

### 2.3.2.2 单体结构影响的实验验证

为验证以上分析, 本文选用等摩尔 DMDAAC 单体在本文得到的最佳均聚反应工艺条件下进行聚合反应, 又选用等摩尔 MPDAAC 单体在文献[19]最佳工艺条件下进行聚合反应对比, 结果见表 6。

表 6 单体 DMDAAC 与 MPDAAC 的验证实验

Table 6 Validation homo-polymerization experiments of DMDAAC and MPDAAC monomer

单体	聚合条件	现象描述	实验结果
DMDAAC	本文工艺	$\theta_1$ 反应 10min 后爆聚, 体系温度迅速上升 11.1℃, 完成反应	$[\eta]=0.90$ dL/g, Conv.=88.09% (原最佳工艺下: $[\eta]=3.43$ dL/g, Conv.=100%)
MPDAAC	文献[19]工艺	未发生爆聚, 体系反应较为平缓	$[\eta]=0.76$ dL/g, Conv.=56.65% (原最佳工艺下: $[\eta]=1.21$ dL/g, Conv.=92.85%)

由表 6 实验现象可知, DMDAAC 在本文最佳均聚反应工艺条件的  $\theta_1$  反应 10 min 后就发生爆聚现象, 体系由  $\theta_1$  温度迅速上升了 11.1 °C。然而, MPDAAC 单体在文献[19]最佳工艺条件的  $\theta_1$  反应 3 h 内体系温度未发现明显升温, 且整个聚合反应阶段温度变化较为平缓, 得到 PMPDAAC 产物特征黏度值和单体转化率分别为 0.76 dL/g 和 56.65%, 而 DMDAAC 在本文工艺条件下得到的均聚物特征黏度值为 0.90 dL/g, 对应的单体转化率为 88.09%与文献值的 3.43 dL/g 和 100.00%形成了鲜明对比。验证实验证明, 当烯丙基季铵盐的取代基由甲基变为丙基时, 在单体自由基聚合反应中, 相较于电子效应而言, 取代基碳链的增加带来的空间效应和溶剂效应起主要作用, 体现在单体的聚合反应活性降低, 制备得到的均聚产物相对分子质量 (特征黏度值) 明显降低。

## 3 结论

(1) 以实验室合成 MPDAAC 单体为原料, V50 为引发剂, 采用水溶液聚合方式, 引发剂反应前期一次性加入, 分三阶段梯度升温引发聚合制备 PMPDAAC 的工艺, 采用响应面优化法对制备工艺进行了优化, 获得 PMPDAAC 的最佳工艺条件, 经 3 次平行实验验证得到产物 PMPDAAC 的特征黏度值平均为 1.17 dL/g, 单体转化率 92.05%。

(2) 采用 FTIR、NMR 对产物 PMPDAAC [ $[\eta]=1.21$  dL/g, Conv.=92.85%] 进行结构表征、GPC- MALLS 对产物相对分子质量进行测定。结果表明, 此法成功合成了高相对分子质量的 PMPDAAC 产物, 测得  $M_w=2.658 \times 10^5$ , 多分散指数  $d(M_w/M_n)=1.358$ 。

(3) 相较于 DMDAAC 而言, 单体取代基由甲

基更换为丙基后, 从取代基的空间效应、电子效应及溶剂效应综合分析, 预测取代基碳链的增加带来的空间效应和溶剂效应起主要作用, 单体的聚合反应活性和制备得到的均聚产物相对分子质量 (特征黏度值) 会有明显降低, 并采用实验方法验证了上述预测。

以上工作为甲基取代基二烯丙基季铵盐单体同系物及其聚合物结构的拓展以及应用性能的开拓研究奠定了坚实的理论和实验基础。

## 参考文献:

- [1] Li X X, Zhang Y J, Zhao X L, *et al.* The performance of several enhanced treatment processes for treatment of algae-containing raw water in typical seasons[J]. *Desalination Water Treatment*, 2017, 60: 1-10.
- [2] Du L, Kong F P, Chen G Y, *et al.* A review of applications of poly(diallyldimethyl ammonium chloride) in polymer membrane fuel cells: From nanoparticles to support materials[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(7): 1025-1036.
- [3] Zhang Z J, Zhang Q L, Chen Y Z, *et al.* Poly (dimethyldiallylammonium chloride) (polyDADMAC) assisted cellulase pretreatment for microfibrillated cellulose (MFC) preparation and MFC analysis[J]. *Holzforchung*, 2018, 72(7): 531-538.
- [4] Zhou J H, Wu C H, Cheng G F, *et al.* Impact of poly dimethyldiallylammonium chloride on membrane fouling mitigation in a membrane bioreactor[J]. *Environmental Technology*, 2018, 1: 1-7.
- [5] Liao Y, Zheng X Y, Zhang Z Q, *et al.* Ultrasound-assisted polymerization of P (AM-DMDAAC): Synthesis, characterization and sludge dewatering performance[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(6): 5439-5447.
- [6] Zhu Tao (朱涛). Research progresses of synthetic processes for cationic monomers with quaternary ammonium groups[J]. *Chemical Research and Application (化学研究与应用)*, 2014, 26(10): 1527-1533.
- [7] Tao Xianping (陶贤平), Zhang Yuejun (张跃军), Zhu Beibei (朱蓓蓓). Synthesis and properties for cationic monomers of allyldimethylalkyl quaternary ammonium salt[J]. *Speciality Petrochemicals (精细石油化工)*, 2016, 33(2): 27-31.
- [8] Timofeeva L M, Kleshcheva N A, Shleeva M O, *et al.* Nonquaternary poly (diallylammonium) polymers with different amine structure and their biocidal effect on *Mycobacterium tuberculosis* and *Mycobacterium smegmatis*[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2015, 99(6): 2557-2571.
- [9] Liu Cheng (刘程), Zhang Yuejun (张跃军). Research progress in the

- synthesis of cationic polymers containing dimethyldiallylammonium chloride[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2011, 28(5): 417-423.
- [10] Timofeeva L M, Balakaeva I V, Lileev A S, *et al.* General trends in concentration and temperature behavior of equivalent conductance of *N,N*-diallylammonium polymers aqueous solutions: Effect of counterion nature and amine structure[J]. *Polymer Science Series C*, 2017, 59(1): 141-148.
- [11] Gao D G, Ma J Z, Guo H Q. Swelling properties of pH-responsive hydrophobically modified hydrogels of poly (methacrylic acid-co-diallylammonium salt) in aqueous solution[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2012, 23(11): 1494-1499.
- [12] Mahdavi H, Mahdi M. Synthesis and applications of cross-linked poly (diallyldimethyl ammonium chloride) and its derivative copolymers as efficient phase transfer catalyst for nucleophilic substitution reactions[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2011, 29(2): 165-172.
- [13] Liu Lihua (刘立华), Xiao Tile (肖体乐), Chen Jinwen (陈金文), *et al.* Synthesis and sterilizing property of poly (*N,N*-diallyl-*N*-carbobutoxymethylammonium chloride)[J]. *Chinese Journal of Apply Chemistry (应用化学)*, 2010, 27(8): 887-892.
- [14] Liu Lihua (刘立华), Li Xin (李鑫), Cao Jing (曹菁), *et al.* Synthesis and viscosity behavior of poly(diallylmethylbenzylammonium chloride)[J]. *Chinese Journal of Apply Chemistry (应用化学)*, 2011, 28(7): 777-784.
- [15] Olsson J S, Pham T H, Jannasch P. Poly(*N,N*-diallylazacycloalkane)s for anion-exchange membranes functionalized with *n*-spirocyclic quaternary ammonium cations[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(7): 2784-2793.
- [16] Losada R, Wandrey C. Copolymerization of a cationic double-charged monomer and electrochemical properties of the copolymers [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(9): 3285-3293.
- [17] Azab M M. Study of the copolymerization parameters of 2-thiozyl methacrylamide with different alkyl acrylates[J]. *Journal of Polymer Research*, 2005, 12(1): 9-15.
- [18] Pan Zuren (潘祖仁). *Polymer Chemistry [M]*. Beijing: Chemical Industry Press (北京: 化学工业出版社), 2011:85-92
- [19] Jia X, Zhang Y J. Preparation and characterization of poly (dimethyldiallylammonium chloride) with high molar mass using high purity industrial monomer[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 118(2): 1152-1159.
- [20] Jiang Shaojie (蒋绍阶), Feng Xinrui (冯欣蕊), Li Xiaoen (李晓恩), *et al.* Preparation of PAC-PDMDAAC hybrid flocculant by response surface method and its characterization[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (化工学报)*, 2014, 65(2): 731-736.
- [21] Hao Haiyan (郝海艳), Wang Gang (王刚), Xu Min (徐敏), *et al.* Optimization of preparation conditions of chelating flocculant with mercaptoacetyl polyacrylamide by response surface methodology[J]. *Environmental Chemistry (环境化学)*, 2016,35(6): 1269-1279.
- [22] Standardization Administration of the People's Republic of China (中国国家标准化管理委员会). *Water treatment chemicals-poly (diallyldimethylammonium chloride): GB/T 33085-2016 [S]*. Beijing: Standards Press of China (北京: 中国标准出版社), 2016:4-7.
- [23] Standardization Administration of the People's Republic of China (中国国家标准化管理委员会). *Plastics- polyacrylamide-determination for residual acrylamide: GB/T 22312-2008 [S]*. Beijing: Standards Press of China (北京:中国标准出版社), 2008: 3-4.
- [24] Tao Xianping (陶贤平), Zhang Yuejun (张跃军). Synthesis and characterization of diallylmethylalkyl quaternary ammonium salts[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2014, 31(7): 931-936.
- [25] Wang Xiyun (王喜云), Wang Yuanliang (王远亮), Wu Yanglan (吴扬兰), *et al.* Use of gel permeation chromatography/eighteen-angle laser scattering (GPC/MALLS)[J]. *The Journal of Light Scattering (光散射学报)*, 2007, 19(1): 49-54.
- [26] Tuezuen N S, Aviyente V, Awei D, *et al.* A computational approach to the polymerizabilities of diallylamines[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2001, 7(7): 257-264.
- (上接第 386 页)
- [9] Li Hui (李辉), Gao Zhihui (高致慧), Lin Weihao (林伟豪), *et al.* Research on desorption of gas sensing properties based on grapheme[J]. *Chinese Journal of Sensors and Actuators(传感技术学报)*, 2016, 29(7): 990-993.
- [10] Sun Yufeng (孙宇峰), Liu Shaobo (刘少波), Li Huihua (李会华), *et al.* Synthesis of graphene oxide and its gas sensing properties to NH<sub>3</sub>[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2012, 43(6): 712-714.
- [11] Feng Q, Li X, Wang J. Percolation effect of reduced graphene oxide (rGO) on ammonia sensing of rGO-SnO<sub>2</sub>, composite based sensor[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2017, 243: 1115-1126.
- [12] Han M, Liu W, Qu Y, *et al.* Graphene oxide-SnO<sub>2</sub> nanocomposite: Synthesis, characterization, and enhanced gas sensing properties[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2017, 28(2): 1-8.
- [13] You R C, Yoon Y G, Choi K S, *et al.* Role of oxygen functional groups in graphene oxide for reversible room-temperature NO<sub>2</sub> sensing[J]. *Carbon*, 2015, 91: 178-187.
- [14] Omidvar A, Mohajeri A. Edge-functionalized graphene nanoflakes as selective gas sensors[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2014, 202(10): 622-630.
- [15] Wang X, Li X, Zhao Y, *et al.* The influence of oxygen functional groups on gas-sensing properties of reduced graphene oxide (rGO) at room temperature[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(57): 52339-52346.
- [16] Wang Qunjun (王泉珺), Sun Hongjuan (孙红娟), Peng Tongjiang (彭同江), *et al.* Influence of oxidation degree of graphene oxide on adsorption performance for methylene blue[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (化工学报)*, 2017, 68(4): 1712-1720.
- [17] Xu J, Hu Y, Song L, *et al.* Thermal analysis of poly(vinyl alcohol)/graphite oxide intercalated composites[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2001, 73(1): 29-31.
- [18] Chen Jungang (陈军刚), Peng Tongjiang (彭同江), Sun Hongjuan(孙红娟), *et al.* Influence of reductiontemperature on functional groups, structures and humidity sensitivity of graphite oxide[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2014, 30(4): 779-785.
- [19] Wang X, Dou W. Preparation of graphite oxide (GO) and the thermal stability of silicone rubber/GO nanocomposites[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 529(529): 25-28.
- [20] Han Z D, Wang J Q. XRD/XPS study on oxidation of graphite[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, 19(12): 1366-1370.
- [21] Acik M, Mattevi C, Gong C, *et al.* The role of intercalated water in multilayered graphene oxide[J]. *Acs Nano*, 2010, 4(10): 5861-5868.
- [22] Tiwari D C, Atri P, Sharma R. Sensitive detection of ammonia by reduced graphene oxide/polypyrrole nanocomposites[J]. *Synthetic Metals*, 2015, 203: 228-234.
- [23] Sun Hongjuan (孙红娟), Peng Tongjiang (彭同江). *Preparation of graphene materials by graphite oxidation reduction[M]*. Beijing: Science Press (科学出版社), 2015: 220-221.
- [24] Dimiev A M, Alemay L B, Tour J M. Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model[J]. *Acs Nano*, 2013, 7(1): 576-588.
- [25] Rozada R, Paredes J I, López M J, *et al.* From graphene oxide to pristine graphene: Revealing the inner workings of the full structural restoration[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(6): 2374-90.
- [26] Ranjan P, Kumar A, Thakur A D. Free standing graphene oxide films for gas sensing applications[J]. *Materials Today Proceedings*, 2018, 5(1): 732-736.
- [27] Lu G, Ocola L E, Chen J. Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors.[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(44): 445502.
- [28] Peng Y, Junhua L I. Ammonia adsorption on graphene and graphene oxide:A first-principles study[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2013, 7(3): 403-411.
- [29] Anastasiya A N A, Khaneja M, Jeyaprakash B G. Electronic structure calculations of ammonia adsorption on graphene and graphene oxide with epoxide and hydroxyl groups[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2017, 46(10): 5642-5656.
- [30] Tang S, Cao Z. Adsorption and dissociation of ammonia on graphene oxides: A First-Principles Study[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(15): 8778-8791.