

The Synthesis of Methacryloyl Oxyethyl Dimethyl-Benzyl Ammonium Chloride

Qingxuan Zhang, Pujiang Yang

College of Science, China University of Petroleum (East China), Qingdao Shandong
Email: zhangqx@upc.edu.cn

Received: Oct. 15th, 2016; accepted: Nov. 5th, 2016; published: Nov. 8th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The synthesis of Methacryloyl Oxyethyl Dimethylbenzyl Ammonium Chloride (DMBC) was carried out with dimethylaminoethyl methacrylate and benzyl chloride as raw materials and the effects of reaction temperatures, ratio of raw materials, reaction time and solvent amounts on yields of DMBC as well as the relation of washing times to the purity of the product were studied. The result showed that the increase of reaction temperature and prolonging the reaction time are conducive to the improvement of product yields. The product yield increases and then decreases with the quantity increase of the solvent dichloromethane, but increases and then levels off with the amounts of benzyl chloride. The molecular structure of the product was determined by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and the optimum reaction conditions were obtained by orthogonal experiments.

Keywords

Methacryloyl Oxyethyl Dimethylbenzyl Ammonium Chloride, Dimethylaminoethyl Methacrylate, Benzyl Chloride, Quaternization

甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵的合成

张庆轩, 杨普江

中国石油大学(华东)理学院, 山东 青岛
Email: zhangqx@upc.edu.cn

收稿日期: 2016年10月15日; 录用日期: 2016年11月5日; 发布日期: 2016年11月8日

摘要

以甲基丙烯酸二甲胺基乙酯和氯化苄为原料合成了甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵, 分析了温度、原料配比、反应时间、溶剂量等因素对产品产率以及洗涤次数对产品纯度的影响。结果表明: 在试验条件下, 提高反应温度和延长反应时间有利于产品产率的提高; 产品产率随二氯甲烷用量的增加先增加后下降, 而随反应体系中氯化苄摩尔量的增加而先增大后趋于平稳。采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对产物进行了表征; 通过正交实验确定了最佳反应条件。

关键词

甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵, 甲基丙烯酸二甲胺基乙酯, 氯化苄, 季胺化

1. 引言

甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵(DMBC)是目前最具实用价值的反应型阳离子单体之一。其分子中的双键可与多种单体发生聚合反应, 它的均聚物及共聚物的大分子具有正电荷密度高、水溶性好、高效无毒等优点; 苯环的引入, 使聚合物易于磺化, 其磺化聚合物可被广泛应用于石油开采、造纸、煤炭浮选、水处理等领域中[1]。目前, 阳离子聚合物的合成通常采用天然高分子阳离子化、单体聚合后阳离子化等方法, 缺点是阳离子化程度低, 而反应型阳离子单体的直接聚合可制备高离子化程度的聚合物[2]。张红艳等[2]采用烷基仲胺、环氧卤丙烷、烯丙基叔胺和稀酸为原料, 通过取代反应、开环反应制备了一种可交联的季铵盐类水溶性阳离子单体。王湘英等[3]在磷酸三乙酯和二氯乙烷中合成了 N,N-二甲基-N-丙烷基十六烷基溴化铵。陶贤平等[4]以丙酮为溶剂合成了烯丙基二甲基烷基季铵盐单体。朱涛等[5]对季铵盐类阳离子单体的合成工艺进行了综述, 提出了季铵盐合成的发展方向。目前, DMBC 的合成研究国内外报道较少。朱驯等[6]以乙醚为溶剂, 丙烯酸二甲胺基乙酯与氯化苄反应制备了 N,N-二甲基-N-苄基-N-丙烯酰胺基氯化铵。赵文善等[7]采用二甲基烯丙基胺与氯化苄为原料在无水乙醇中合成了二甲基烯丙基苄基氯化铵。尹忠等[8]用烯丙基氯与 N,N-二甲基苄胺为原料合成了二甲基烯丙基苄基氯化铵。本文以二氯甲烷为溶剂, 甲基丙烯酸二甲胺基乙酯与氯化苄进行季胺化反应, 制备甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵阳离子单体, 讨论了合成因素对产品收率的影响, 并优化了合成条件。

2. 实验部分

2.1. 主要原料

甲基丙烯酸二甲胺基乙酯(DMAEMA)(分析纯, 上海阿拉丁生化科技有限公司), 氯化苄(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 对苯二酚(分析纯, 中国医药(集团)上海化学试剂公司), 二氯甲烷(分析纯, 利安隆博华(天津)医药化学有限公司), 乙醚(分析纯, 天津化学试剂有限公司), 丙酮(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 四硼酸钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

2.2. 合成方法

在装有搅拌器, 回流冷凝管, 温度计和滴液漏斗的 250 mL 的四口烧瓶中, 加入适量的 DMAEMA、对苯二酚和适量的二氯甲烷, 搅拌混合均匀, 在通氮气保护和冷凝回流条件下, 缓慢滴加氯化苄, 水浴控温, 待氯化苄滴加完并继续反应一定时间后终止反应, 冷却结晶, 抽滤得到白色针状晶体, 用乙醚洗

涤晶体 3 次, 得到粗产品。

2.3. 产品 DMBC 的提纯

用一定体积比的丙酮对粗产品进行浸泡洗涤 1 小时, 分离后, 用丙酮依次进行多次洗涤。

2.4. DMBC 的纯度测定

四苯硼钠返滴定法测定季铵盐含量[9]。四苯硼钠在碱性介质中与待测季铵盐反应形成白色沉淀, 过量的四苯硼钠用十六烷基三甲基溴化铵滴定, 十六烷基三甲基溴化铵与达旦黄形成粉红色物质即为终点, 按下式计算季铵盐的质量分数。

$$w = \frac{20 \times (V_1 c_1 - V_2 c_2)}{W} \times M \times 100\%$$

其中: M 为待测季铵盐的相对分子质量; V_1 、 c_1 分别为四苯硼钠溶液的体积(mL)和浓度(mol/L); V_2 、 c_2 分别为十六烷基三甲基溴化铵的体积(mL)和浓度(mol/L); W 为所取待测季铵盐的质量。

2.5. 产品的表征

将提纯后的产品用 Nicolet 560 傅立叶变换红外光谱(FT-IR)对产品进行结构表征。

3. 结果与讨论

3.1. 反应温度对产品 DMBC 产率的影响

在阻聚剂用量一定的条件下、DMAEMA 与氯化苄摩尔比为 1:1、溶剂用量与反应物(DMAEMA 和氯化苄)用量为等体积比、反应时间 10 h 时, 产品 DMBC 的产率随反应温度的变化如图 1 所示。

由图 1 可以看出, DMBC 的产率随反应温度的升高而增加, 温度从 20℃ 提高到 40℃ 时, 产品收率从 77.5% 升至 83.7%。但温度再升高时, 产品颜色逐渐变深。这可能是由于 DMBC 活性较高, 升高温度会导致 DMBC 发生聚合反应所致。该反应为放热反应, 且考虑到所用溶剂二氯甲烷的沸点较低(39.8℃), 因此本实验未考察大于 40℃ 时的反应情况。

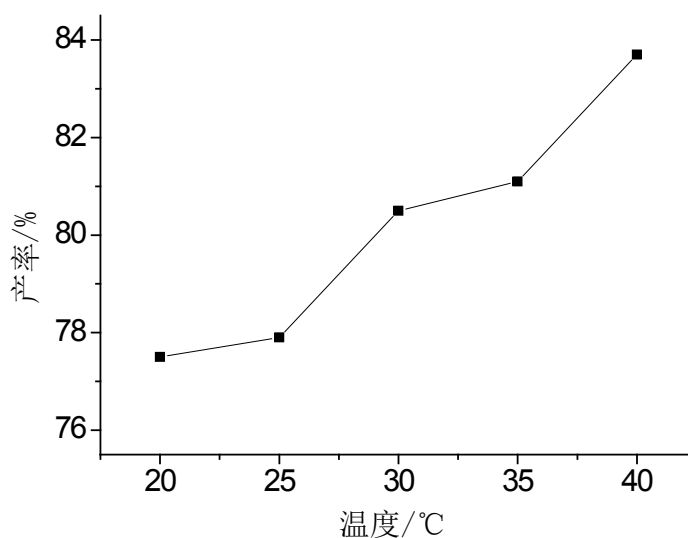


Figure 1. The effects of temperatures on DMBC product yields

图 1. 温度对产品 DMBC 产率的影响

3.2. 溶剂用量对 DMBC 产率的影响

实验选用既与氯化苄、DMAEMA 互溶, 在低温下 DMBC 又可析出的二氯甲烷做溶剂。在反应温度为 30℃、DMAEMA 与氯化苄摩尔比为 1:1, 反应 10 h 时, 考察溶剂用量(以反应物总体积与二氯甲烷体积比计)的变化对 DMBC 产率的影响, 结果见图 2。

由图 2 可以看出, DMBC 的产率随溶剂二氯甲烷用量的增加先升高后下降, 当溶剂体积为反应物总体积的 1.5 倍时, DMBC 的产率达最高。理论上, 溶剂量增加对反应有利, 但过量的溶剂会溶解部分产品, 使产率下降。而在实验过程中, 溶剂过少会使反应物和产物粘附在容器壁上, 造成反应转化率下降和产品的损失。因此, 溶剂二氯甲烷用量过多或过少都不利于反应产率的提高, 适宜的溶剂用量为总反应物体积: 溶剂体积 = 1:1.5。

3.3. 反应物配比对 DMBC 产率的影响

在反应温度为 30℃、溶剂用量与反应物(DMAEMA 和氯化苄)等体积比, 反应 10 h 时, 考察反应物 DMAEMA 和氯化苄的摩尔比对产品产率的影响, 结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 随着氯化苄用量的增加, DMBC 的产率逐渐增加, 表明增加氯化苄用量有利于提高 DMAEMA 的转化率。当 DMAEMA 与氯化苄的摩尔比为 1:1.5 时, DMBC 产率为 81.4%, 再继续增加氯化苄的量, 产率增加不明显, 故反应物摩尔比 1:1.5 为最佳配料比。并且实验发现, 氯化苄用量过多, 会增加后续纯化处理难度。

3.4. 反应时间对 DMBC 产率的影响

在反应温度为 30℃、DMAEMA 与氯化苄摩尔比为 1:1.5、溶剂与反应物(DMAEMA 和氯化苄之和)等体积比的条件下, 考察反应时间对产品产率的影响, 结果见图 4。

由图 4 可知, 随反应时间的延长, 产品产率增加。但当反应时间超过 15 小时, 再延长反应时间, 产品产率增加不明显, 故选 15 小时为最佳反应时间。研究发现反应时间过长, 不仅产品收率提高不大, 还会使一些副反应的反应程度增加, 造成反应物浪费且不利于产品的提纯。

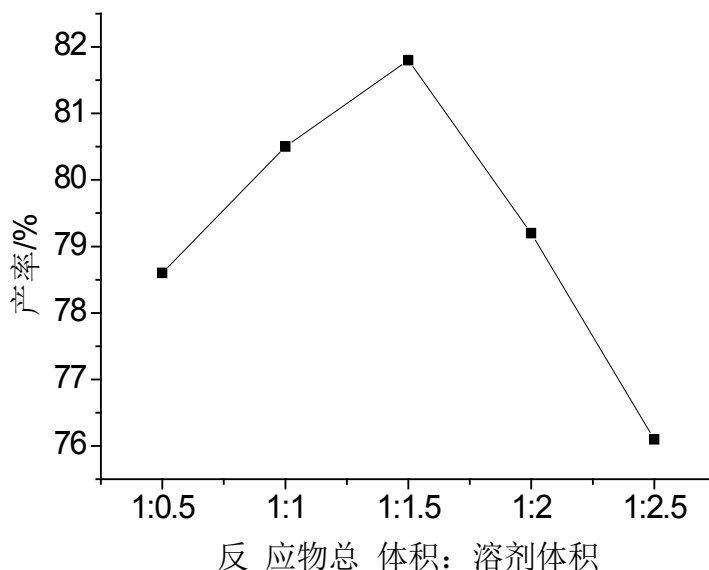


Figure 2. The effects of solvent amounts on DMBC product yields

图 2. 溶剂用量对产品 DMBC 产率的影响

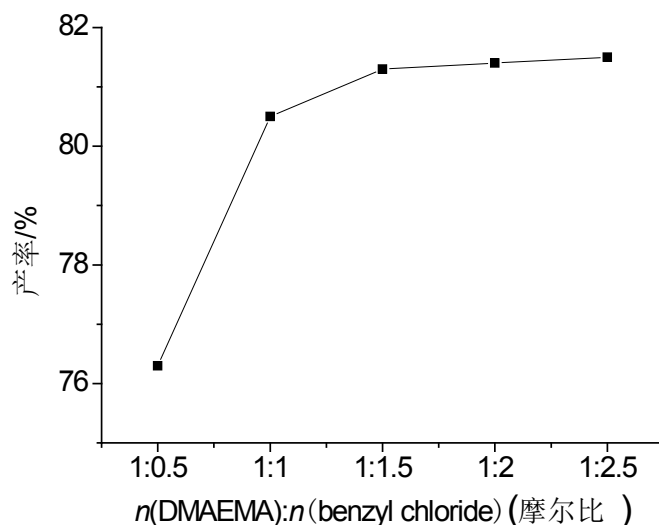


Figure 3. The effects of reactant mole ratios on DMBC product yields
图 3. 反应物摩尔比对产品 DMBC 产率的影响

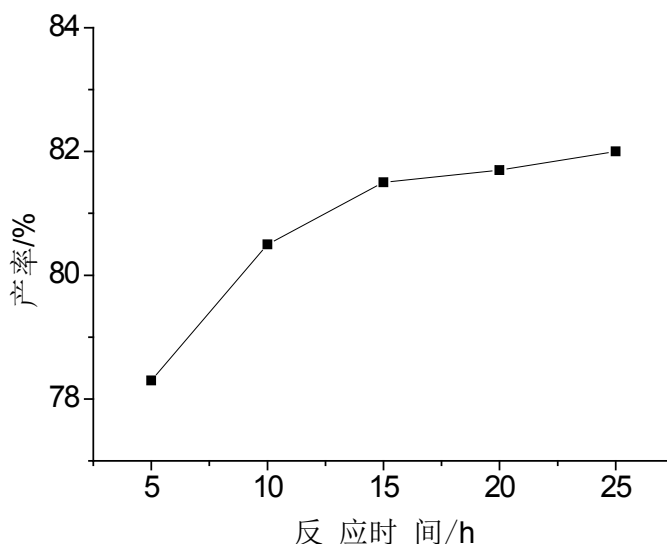


Figure 4. The effects of reaction times on DMBC product yields
图 4. 反应时间对产品 DMBC 产率的影响

3.5. 丙酮洗涤次数对 DMBC 纯度的影响

在室温下, 取 10 克粗产品分别用 40 mL 丙酮洗涤不同次数, 过滤后, 常压蒸出少量残留丙酮, 再真空干燥纯化产物, 产品纯度为干燥纯化后的产品质量与所取粗产品的质量之比, 产品纯度与洗涤时间的关系如图 5 所示。

由图 5 可以看出, 随丙酮洗涤次数的增加, 产品纯度提高, 当洗涤三次时, 纯度达 95.2%, 再增加洗涤次数, 产品纯度改善不大。因此, 最佳洗涤次数为 3 次。

3.6. DMBC 合成条件的优化

以产品 DMBC 的产率为目标, 选定 $n(\text{DMAEMA}):n(\text{氯化苄})$ 、 $V(\text{反应物}):V(\text{溶剂})$ 、反应时间、温度为影响产品产率的 4 个因素, 取五个水平, 进行正交优化实验, 试验设计及实验结果见表 1。

Table 1. Orthogonal experimental design and results
表 1. 正交实验设计及结果

序号	$N(\text{DMAEMA}):n(\text{氯化苄})$	$V(\text{反应物}):V(\text{溶剂})$	时间/h	温度/ $^{\circ}\text{C}$	产率/%
1	1:2.5	1:2.5	5	20	82.93
2	1:2.5	1:2	10	25	82.12
3	1:2.5	1:1.5	15	30	79.54
4	1:2.5	1:1	20	35	92.10
5	1:2.5	1:0.5	25	40	82.46
6	1:2	1:2.5	10	30	83.86
7	1:2	1:2	15	35	77.59
8	1:2	1:1.5	20	40	90.56
9	1:2	1:1	25	20	81.21
10	1:2	1:0.5	5	25	73.89
11	1:1.5	1:2.5	15	40	78.96
12	1:1.5	1:2	20	20	72.02
13	1:1.5	1:1.5	25	25	83.28
14	1:1.5	1:1	5	30	74.51
15	1:1.5	1:0.5	10	35	79.90
16	1:1	1:2.5	20	25	64.33
17	1:1	1:2	25	30	83.15
18	1:1	1:1.5	5	35	79.45
19	1:1	1:1	10	40	83.73
20	1:1	1:0.5	15	20	77.73
21	1:0.5	1:2.5	25	35	70.65
22	1:0.5	1:2	5	40	81.20
23	1:0.5	1:1.5	10	20	72.29
24	1:0.5	1:1	15	25	73.40
25	1:0.5	1:0.5	20	30	76.36
均值 1	83.8	76.1	78.4	77.2	
均值 2	81.4	79.2	79.4	75.4	
均值 3	77.7	81.0	77.4	79.5	
均值 4	77.7	80.9	79.1	79.9	
均值 5	74.8	77.5	80.2	82.4	
极差	9.0	4.9	2.8	7.0	

由表 1 可见, 影响反应产率大小顺序 $n(\text{DMAEMA}):n(\text{氯化苄}) > \text{温度} > V(\text{反应物}):V(\text{溶剂}) > \text{反应时间}$ 。合成 DMBC 的最佳条件为: $n(\text{DMAEMA}):n(\text{氯化苄}) = 1:2.5$, $V(\text{反应物}):V(\text{溶剂}) = 1:1.5$, 反应时间 25 小时, 反应温度 40°C 。

3.7. 产物的分子结构表征

将产品用丙酮洗涤, 再真空蒸馏除去残余丙酮, 得白色晶体产物。将处理后的产物进行红外光谱测定, 如图 6 所示。

其振动频率在 1726.00 cm^{-1} 处为酯羰基吸收峰, 在 1168.67 cm^{-1} 为酯基碳-氧键吸收峰; 在 1637.30 cm^{-1} 处为双键吸收峰, 在 3088.48 cm^{-1} 处为 $\text{CH}=\text{CH}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰, 在 1411.67 cm^{-1} , 890.97 cm^{-1} 处分别为双键碳-氢面内伸缩振动和面外弯曲振动吸收峰; 在 1294.02 cm^{-1} , 1045.25 cm^{-1} 处为季铵基团中碳-氮键的伸缩振动吸收峰; 在 1594.87 cm^{-1} , 1575.58 cm^{-1} , 1506.16 cm^{-1} , 1429.02 cm^{-1} 等处为苯环骨架振动吸收峰, 在 1218.81 cm^{-1} 和 1000.89 cm^{-1} 处为苯环上的碳-氢键的面内弯曲振动吸收峰, 在 941.17 cm^{-1} 处为苯环上的碳-氢键的面外弯曲振动吸收峰; 在 2981.51 cm^{-1} 处有 CH_3 -上 C-H 伸缩振动吸收峰。红外光谱图信息证明所合成的化合物为甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵。

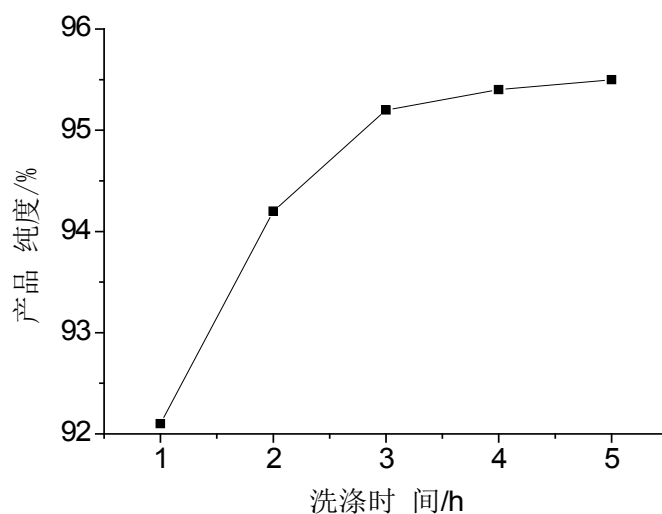


Figure 5. The effects of washing times with acetone on DMBC product purity

图 5. 丙酮洗涤次数对产品 DMBC 纯度的影响

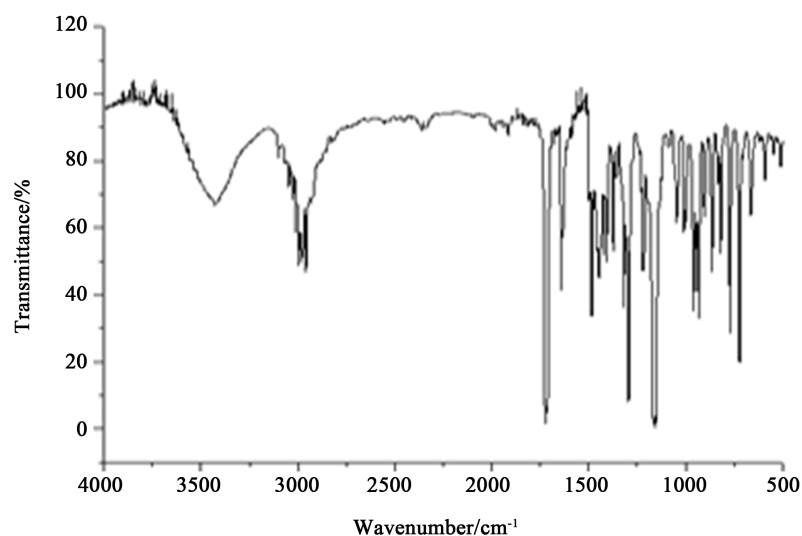


Figure 6. Fourier transform Infrared spectrum of product DMBC

图 6. 产品 DMBC 的红外光谱图

4. 结论

温度、反应物配比、溶剂用量、反应时间等因素对合成反应的产品产率有显著影响。在试验温度范围内, 提高反应温度有利于产品产率提高, 但温度过高, 会导致产品颜色变深。延长反应时间也会提高产品产率, 但反应时间超过 15 h, 产率随时间变化缓慢。溶剂二氯甲烷与反应物的体积比为 1.5 和 DMAEMA 与氯化苄的摩尔比为 1:1.5 时, 产品产率最高。增加洗涤次数可提高产品纯度, 但超过三次时对纯度影响不大。正交实验结果表明各因素对产品产率的影响程度大小顺序为: $n(\text{DMAEMA}):n(\text{氯化苄}) > \text{温度} > V(\text{反应物}):V(\text{溶剂}) > \text{反应时间}$, 最佳合成条件为: $n(\text{DMAEMA}):n(\text{氯化苄}) = 1:2.5$, $V(\text{反应物}):V(\text{溶剂}) = 1:1.5$, 反应时间 25 小时, 反应温度 40℃。

参考文献 (References)

- [1] Lee, K.E., Morad, N., Teng, T.T., *et al.* (2012) Development, Characterization and the Application of Hybrid Materials in Coagulation/Flocculation of Wastewater: A Review. *Chemical Engineering Journal*, **203**, 370-386. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.109>
- [2] 张红艳, 金鲜花, 项宝军, 等. 一种可交联的季铵盐类水溶性阳离子单体及其制备方法和应用[P]. CN1039-22944A. 2014-07-16.
- [3] 王湘英, 朱建林. N,N-二甲基-N-丙基十六烷基溴化铵的合成及表征[J]. 材料研究与应用, 2008, 2(1): 47-50.
- [4] 陶贤平, 张跃军, 朱蓓蓓. 烯丙基二甲基烷基季铵盐阳离子单体的合成与性能研究[J]. 精细石油化工, 2016, 33(2): 27-31.
- [5] 朱涛, 李潇潇, 曾碧涛. 季铵盐类阳离子单体的合成工艺研究进展[J]. 化学研究与应用, 2014, 26(10): 1527-1533.
- [6] 朱驯, 王风云, 项东升. 新型阳离子型絮凝剂聚(N,N-二甲基-N-苄基-N-丙烯酰胺基氯化铵/丙烯酰胺)的合成[J]. 石油化工, 2008, 37(1): 90-94.
- [7] 赵文善, 许英, 李德亮, 等. 二甲基烯丙基苄基氯化铵的合成及表征[J]. 化学研究, 2005, 16(4): 34-35.
- [8] 尹忠, 梁发书. 二甲基烯丙基苄基氯化铵的合成及其表征[J]. 化学试剂, 2004, 26(4): 195-196.
- [9] 李彦, 谢娟, 屈撑囤, 等. 四苯硼钠返滴定法测定季铵盐研究[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2009, 24(4): 62-64.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjctet@hanspub.org