

二甲基二烯丙基氯化铵的合成及絮凝效果研究^{*}

田秉晖 栾兆坤^{**} 李明明 彭先佳

(中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京, 100085)

摘 要 采用微波辐射和固体 NaOH 联用的选择性加热方法, 在低温下 ($<5^{\circ}\text{C}$) 合成二甲基二烯丙基氯化铵 (DADMAC)。研究了微波辐射、超声辐射和固体 NaOH 溶解内加热对其化学反应过程的影响。结果表明, 生成叔胺的反应时间缩短为 7 min, 产率增加了 25%。以 DADMAC 作单体, 聚合得到聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDADMAC) 的特性粘度为 2.7, 絮凝效果大大提高。

关键词 二甲基二烯丙基氯化铵, 合成, 絮凝。

二甲基二烯丙基氯化铵 (diallyldimethylammonium chloride, 简称 DADMAC) 的均聚物是水溶性极强的阳离子型聚电解质。DADMAC 的合成分为一步法和二步法^[1]: 一步法工艺简单、产率高 (90% 以上), 但是, 这种方法得到的 DADMAC 溶液中含有大量副产物, 难以聚合得到高分子量的 PDADMAC^[1-3]。用两步法聚合可得到高分子量的 PDADMAC, 但是, 该方法总转化率低 ($<57\%$), 结晶时间长 ($>2\text{d}$), 成本高^[1, 4]。而且一步法和二步法都存在叔胺化反应时间长, 低温下 (5°C) 大于 6 h, 高温下 (60°C) 需 4 h 的问题。

20 世纪八十年代以来, 大量文献报道, 微波辐射 (MI)、超声辐射 (UI) 可使有机合成具有高选择性, 并大大缩短反应时间^[5, 6]。

本文通过微波辐射和固体 NaOH 联用合成 DADMAC, 目的是提高 DADMAC 的产率并减少反应时间。研究微波辐射、超声辐射和固体 NaOH 溶解内加热对其化学反应过程的影响, 并以合成的 DADMAC 为单体, 聚合得到高分子量的 PDADMAC, 研究它的絮凝效果。

1 实验部分

1.1 DADMAC 的合成

在改装的微波炉、超声反应器或磁力搅拌器中, 在冰水浴 ($<5^{\circ}\text{C}$) 下, 将 33% 的二甲胺水溶液 (0.1 mol) 加入到 250 ml 烧瓶中, 冷却后加入 0.1 mol 二烯丙基氯并冷却。最后加入等当量的 40% NaOH 溶液或固体 NaOH。

设置微波或超声辐射功率和时间, 启动微波炉或超声反应器, 数分钟后完成反应, 有大量 NaCl 析出。油水分层得到有机相, 有机相加入固体 NaOH, 干燥, 脱水, 分离。将上述干燥后的有机相与适量的二烯丙基氯加入等体积的丙酮中, 进行季铵化反应。恒温下静置 2—12 h, 得无色针状晶体即季胺盐单体; 过滤, 白色结晶用丙酮洗涤, 减压蒸馏精制得高纯结晶 DADMAC。

1.2 叔胺化反应^[2, 4, 7]

在改装的微波炉、超声反应器或磁力搅拌器中, 在冰水浴 ($<5^{\circ}\text{C}$) 下, 将 33% 的二甲胺水溶液 (0.1 mol) 加入到 250 ml 烧瓶中, 冷却后, 加入 0.1 mol 二烯丙基氯并冷却。然后, 加入所需总化学当量十分之一的 40% NaOH 溶液或固体 NaOH。

设置微波或超声辐射功率 150 W, 启动微波炉或超声, 反应至蓝色消失。再加入十分之一 40% 的 NaOH 溶液或固体 NaOH, 再次反应。直到不变色为止。

1.3 DADMAC 均聚物的絮凝除浊实验

高岭土悬浊液由高岭土 (分析纯, 北京化学试剂公司) 和去离子水制得, 浓度为 $100\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ 。高

2005 年 1 月 24 日收稿。

^{*} 国家“十五”科技攻关专题 (编号: 2002BA806B04-01B) 资助项目。 ^{**} 通信联系人。

岭土悬浊液的粒度分布用激光粒度仪 (Mastersizer 2000, Malvern CO., UK) 表征, 颗粒物粒径小于 $2\mu\text{m}$, 平均粒径为 $0.92\mu\text{m}$. 人工配水由高岭土悬浊液稀释得到, 其中 NaNO_3 和 NaHCO_3 的浓度均为 $5 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

在絮凝试验中, 人工配水的浓度为 $1500 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 以 $300 \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 快搅 1 min, 再以 $40 \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 慢搅 10 min, 絮体沉降 30 min 残余浊度 (RT) 用浊度计 (HACH 2100N Turbidimeter, HACH, Loveland, Ca) 测得.

2 结果与讨论

2.1 产物的表征

微波辐射和固体 NaOH 溶解产物的表征数据如下: ^1H NMR, δ : 3.0 ($-\text{CH}_3$), 3.9 ($\text{N}-\text{CH}_2-$), 5.8—6.0 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$); ^{13}C NMR: 50.4 ($-\text{CH}_3$), 66.9 ($-\text{CH}_2-$), 125.2 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 129.9 ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$); IR (U/cm^{-1}): 3087 ($=\text{C}-\text{H}$), 1680 ($\text{C}=\text{C}$), 1400 ($\text{N}-\text{H}$), 1015 ($\text{C}-\text{N}$), 990, 877 ($\text{C}-\text{H}$); m. p. ($^\circ$): 141.6—142.8; 元素分析 ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$, %) 实验值: C 59.9, H 10.2, N 8.52; 计算值: C 59.4, H 10.0, N 8.67. 结果表明: 微波未对化学键产生影响, 未改变化学反应.

2.2 不同温度下传统方法加热合成叔胺的反应

图 1 表明, 二甲胺的转化率随温度的增加而明显增加. 但是叔胺的产率随温度的增加并没有明显增加, 特别是当反应转化率超过 60% 后. 其原因在于温度升高, 季铵化反应和副反应的速率迅速增加, 其增速远远大于生成叔胺的反应速率的增速.

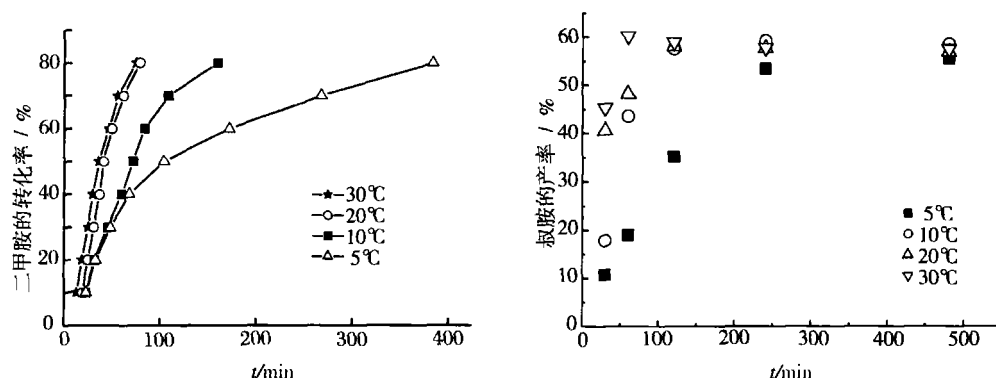


图 1 传统加热条件下二甲胺的转化率和叔胺产率的变化规律

Fig. 1 Variation of dimethyl amine conversion and tertiary amine yield using conventional method

2.3 微波、超声、固体 NaOH 对二甲胺转化率的影响

图 2a 显示了低温下, 不同方法 (MI, UI 和传统方法) 生成叔胺的产率. 可以发现, 在低温下, MI, UI 和固体 NaOH 均可增加叔胺的产率. 特别是 MI 和固体 NaOH 联用时, 最佳的叔胺产率可达 71%, 而反应时间仅为 7 min.

但 MI 对二甲胺的转化率有明显的影响 (图 2b), 尤其在转化率超过 40% 以后. 这是因为生成叔胺的反应是非均相反应. 反应体系由水相和油相组成. 生成叔胺的反应在两相界面上发生, 而生成 DAD-MAC 的季铵化反应在油相中发生. 因为水相的电介质常数大, MI 能迅速加热水相而使叔胺化反应加快. 同时, 油相的电介质常数极小, 很难被 MI 加热, 虽然油相也会通过从水相热传导被加热. 在低温下, MI 能通过选择性加热水相和加速水相的传质, 加速叔胺化的反应. 而且因为反应系统和油相的低温, 季铵化反应和副反应被明显抑制, 结果生成叔胺的产率和纯度都显著增加. 当 MI 和固体投碱联用时, 二甲胺的转化率和叔胺的产率都急剧增加. 原因在于, 低温下加入的固体 NaOH 在溶于水相时产生溶解热. 溶解热同 MI 加热相似, 也只选择性加热水相, 通过加热水相加速了相界面上的叔胺化反应和强化了水相中二甲胺的传质. 结果表明, 当 MI 和固体 NaOH 联用时选择性加热的作用被显著地加强.

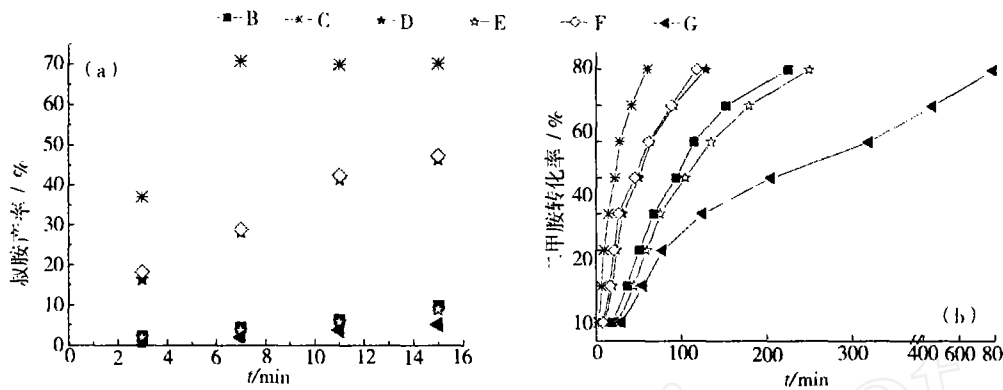


图 2 低温下，微波、超声和传统加热方法叔胺的产率和二甲胺转化率的变化规律

B: MI, 40% NaOH 溶液; C: MI, 固体 NaOH; D: 固体 NaOH; E: UI, 40% NaOH 溶液; F: UI, 固体 NaOH; G: 40% NaOH 溶液

Fig. 2 Variations of dimethyl amine conversion with reaction time by MI, UI and conventional method at low temperature (< 5)

图 2 还表明，在实验中，用 40% 的 NaOH，U 对二甲胺的转化率和叔胺的产率也有明显的影响。原因在于 U 能通过“热点作用”和加速传质作用，加速非均相反应的反应速度。但是当 U 和固体 NaOH 联用时，对反应没有明显的加强。原因在于，低温下 U 没有选择性加热的作用。

2.4 混凝除浊效果实验

以上述合成的单体，采用复合引发剂，氮气保护条件下，自由基低温水溶液聚合，得到的 PDADMAC 特性粘度是 2.7，远远高于一步法单体聚合而成的 DADMAC 特性粘度（对于溶解性高分子，一般用特性粘度表示高分子的分子量大小比较方便和准确。市售的 PDADMAC 特性粘度为 0.7—1.0，文献报道的 PDADMAC 特性粘度都小于 1.4^[2, 3, 7]）。絮凝除浊实验表明（见图 3），特性粘度 2.7 的 PDADMAC 和市售特性粘度 0.7 的 PDADMAC（Florage, SNF, 法国）相比，出水残余浊度显著降低，最佳投药量降至 0.1mg · l⁻¹ 左右。实验表明，特性粘度大，分子量高，絮凝架桥作用增强，絮凝效果好。特性粘度 2.7 的 PDADMAC 和特性粘度 3.31、阳离子度 37.5% 的 PDADMAC-PAM 共聚物相比，特性粘度虽小，但阳离子度高，电中和作用强，所以除浊效果好于共聚物。实验表明，本文合成的 DAMDAC，易聚合出高特性粘度的阳离子型絮凝剂 PDADMAC，絮凝效果大大提高。

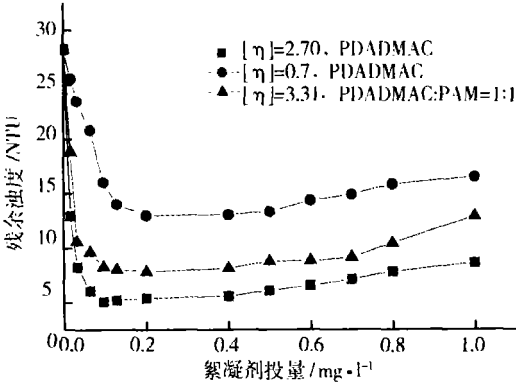


图 3 不同分子量的 PDADMAC 对高岭土悬浊液絮凝的影响

Fig. 3 Effect of different molecular weight PDADMAC on the flocculation of kaolin suspensions

3 结论

采用微波辐射和固体 NaOH 联用，在低温下 (< 5) 合成了二甲基二烯丙基氯化铵。结果表明，在低温下，微波辐射和固体 NaOH 可以通过选择性加热作用，显著地加速非均相反应的反应速度，提

高反应的选择性以及产品的产率和纯度. 生成叔胺的反应时间缩短为 7min, 产率增加了 25%. 以二甲基二烯丙基氯化铵为单体, 聚合得到的 PDADMAC 的特性粘度为 2.7, 絮凝效果大大提高.

参 考 文 献

- [1] Wandrey C, Hernández-Barajas J, Hunkeler D, Diallyldimethylammonium Chloride and Its Polymer *Advances in Polymer Science*, 1999, **145** (2) 125—182
- [2] Hunter, Preparation of Diallyl Dimethyl Ammonium Chloride and Polydiallyl Dimethyl Ammonium Chloride [P]. USE 4, 151, 202, 1979
- [3] Boothe J E, Synthesis of Dimethyl Diallyl Ammonium Chloride [P]. USE 3, 461, 163, 1969
- [4] 常青, 陈野, 韩相恩, 聚二甲基二烯丙基氯化铵的合成及水处理絮凝效能研究. 环境科学学报, 2000, **20** (2) 168—172
- [5] Vama R S, Solvent-Free Accelerated Organic Syntheses Using Microwaves *Pure Appl Chem.*, 2001, **73** 193—198
- [6] Caddick S, Microwave Assisted Organic Reactions *Tetrahedron*, 1994, **51** 10404—10432
- [7] Zhao H Z, Luan Z K, Gao B Y, Synthesis and Flocculation Properties of Poly (Diallyldimethyl Ammonium Chloride-Vinyl Trimethoxysilane). *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, **84** 335—342
- [8] 黄卡玛, 刘永清, 唐敬贤, 电磁波对化学反应非致热作用的实验研究. 高等学校化学学报, 1996, **17** (5) 764—768

SYNTHESIS OF D IALLYLD METHYLAMMONIUM CHLORIDE AND FLOCCULATION EFFICIENCY OF ITS POLYMER

TIAN Bing-hui LUAN Zhao-kun LIM ing-m ing PENG Xian-jia

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

ABSTRACT

Diallyldimethylammonium chloride was synthesized by selective heating under microwave irradiation and using solid NaOH at low temperature ($< 5^\circ\text{C}$). A series of studies were conducted on the effect of microwave irradiation, ultrasound and solid NaOH addition on the reaction process. The result shows that reaction time for tertiary amine formation is only 7min, and the yield is increased by 25%. PDADMAC with intrinsic viscosity 2.7 is polymerized in the aqueous solution. The flocculation efficiency is obviously increased.

Keywords: diallyldimethylammonium chloride, flocculation