

水处理剂

阳离子型高分子絮凝剂 PDMDAAC 与 P(DMDAAC-AM) 的合成及分析

赵华章¹, 岳钦艳², 高宝玉², 于慧², 栾兆坤¹

(1. 中国科学院生态环境研究中心 环境水化学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 山东大学 环境科学与工程学院, 山东 济南 250100)

摘要:在低于 20 的温度下,向二甲胺溶液中同时滴加氯丙烯和 NaOH 溶液,保持 pH 值在 9.5 ~ 10.5 之间,待加料完毕后升温回流至反应完全,一步法合成了二甲基二烯丙基氯化铵 (DMDAAC),并采取减压蒸馏对其进行了提纯。然后采用水溶液自由基聚合方式,在 40 下用占单体总质量 1% 的复合引发剂引发 DMDAAC,或 DMDAAC 和丙烯酰胺 (AM) 聚合,反应 8 h 后得到了阳离子型高分子絮凝剂聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDMDAAC) 及 DMDAAC 与 AM 的共聚物 P(DMDAAC-AM)。其中 PDMDAAC 的特性黏度可达 1.96 dL/g,阳离子度为 10% 的 P(DMDAAC-AM) 的特性黏度可达 9.26 dL/g。发现元素分析法和沉淀滴定法均可用于 P(DMDAAC-AM) 阳离子度的测定,沉淀滴定法更简捷方便。采用 NMR 和 IR 对 PDMDAAC 和 P(DMDAAC-AM) 进行了详细的分析表征。

关键词:阳离子型高分子絮凝剂;二甲基二烯丙基氯化铵 (DMDAAC) 聚合物;自由基聚合;阳离子度;结构分析

中图分类号:TQ423.12 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-5214(2001)11-0645-05

二甲基二烯丙基氯化铵 (DMDAAC) 的均聚物 (PDMDAAC) 及 DMDAAC 与丙烯酰胺 (AM) 的共聚物 P(DMDAAC-AM),均为阳离子型有机高分子絮凝剂。由于它们具有正电荷密度高,水溶性好,相对分子质量易于控制,造价低廉等优点,而且在水处理中可同时发挥电中和及吸附架桥的功能,具有用量少,高效无毒的特点,因而在水处理领域得到越来越广泛的重视和应用。此外,这两种聚合物还被广泛应用到石油开采、造纸、采矿、纺织印染及日用化工等领域^[1]。

当前文献中报道的 PDMDAAC 和 P(DMDAAC-AM),其合成大多采用由两步法制备的 DMDAAC 为原料^[2]。作者采用一步法直接合成出 DMDAAC 溶液,并通过减压蒸馏对其提纯,然后采用水溶液自由基聚合方式,用复合引发剂引发 DMDAAC 聚合,得到了阳离子型高分子絮凝剂 PDMDAAC 与 P(DMDAAC-AM),对单体的转化率,产品特性黏度及阳离子度的测定方法进行了探讨,并用 NMR 和 IR 对产品进行了分析表征。

1 实验

1.1 实验仪器

501 型超级恒温器;通氮装置;D-7401 型电动搅拌机;Nicolet 20SX FT-IR 光谱仪;JEOL FX-90Q NMR 谱仪;2400C 元素分析仪(美国 P-E 公司生产);ZK-820 型真空干燥箱;乌氏黏度计(型号 4 mL-0.6 mm)。

1.2 实验材料

氯丙烯 [$w(\text{氯丙烯}) = 94.9\%$,工业品];二甲胺水溶液 [$w(\text{二甲胺}) = 33\%$,化学纯];NaOH 溶液 [$w(\text{NaOH}) = 500 \text{ g/L}$,化学纯];AM 溶液 [$w(\text{AM}) = 40\%$,工业品];复合引发剂(实验室配制);硝酸银、铬酸钾均为 AR 级;无水乙醇、丙酮、氯化钠均为 CP 级。

1.3 实验方法

1.3.1 DMDAAC 的合成与提纯^[3]

将装有搅拌器、冷凝管、温度计和加料漏斗的 250 mL 的四口烧瓶置于低于 20 的恒温水浴中,加入一定量的二甲胺后开始搅拌,同时滴加氯丙烯

* 收稿日期:2001-08-24

基金项目:山东省科技计划项目(981123004)

和 NaOH 溶液,保持 pH 值在 9.5 ~ 10.5 之间。在加入一定量的 NaOH 溶液和氯丙烯后,升温回流至反应完全。停止反应后,可以看到瓶底有 NaCl 生成,上部为淡黄色溶液,不分层,氯丙烯几乎全部反应。将得到的产品通过过滤或离心除去底部的 NaCl,然后转移到 250 mL 的烧瓶中减压蒸馏,以除去反应不完全的氯丙烯、二甲胺及副产物丙烯醛、丙烯醇、胺类物质等具有阻聚作用的杂质,同时由于溶液的浓缩除去 NaCl。

1.3.2 PDMDAAC 和 P(DMDAAC-AM) 的合成

取一定量的 DMDAAC 溶液置于 150 mL 三口圆底烧瓶中,加蒸馏水稀释至所需浓度,通 N₂ 0.5 h,然后加入占单体总质量 1% 的复合引发剂,置于 40 °C 的恒温水浴中,搅拌聚合 8 h 后停止,即得 PDMDAAC。将 DMDAAC 与 AM 按需要的比例混合,并按上述方法聚合,即得 P(DMDAAC-AM)。

1.3.3 提取方法

取“1.3.2”中得到的产品慢慢倒入盛有丙酮的烧杯中,边倒边搅。产品完全倒入后,搅拌几分钟,然后将上层丙酮倒出,加入无水乙醇继续搅拌,直至产品由液态变成固态,再用无水乙醇洗涤一遍,然后真空干燥。

1.3.4 单体转化率的测定方法

单体转化率在均聚反应中是指 DMDAAC 的转化率,在共聚反应中是指 DMDAAC 与 AM 二者的转化率。由于没有一种好的方法能单独测定聚合产品中残余单体的含量,因此可利用“1.3.3”中提取聚合物的方法测定单体转化率,公式如下:

$$\text{转化率} = \frac{m_0 \cdot m_2}{m_1 \cdot m} \times 100\%$$

式中: m_0 ——聚合产品总质量, g; m_1 ——用于提取聚合物的产品的质量, g; m_2 ——质量为 m_1 的产品中提取出的 PDMDAAC 或 P(DMDAAC-AM) 的质量(真空干燥后), g; m ——用于聚合的单体总质量, g。

1.3.5 PDMDAAC 或 P(DMDAAC-AM) 的特性黏度测定法^[4]

采用乌氏黏度计,在 (30 ± 0.1) °C 的恒温水浴中一点法测定 PDMDAAC 或 P(DMDAAC-AM) 的特性黏度^[],计算公式参照文献^[5]。

1.3.6 P(DMDAAC-AM) 的阳离子度测定方法

1.3.6.1 沉淀滴定法

准确称取适量干燥后的 P(DMDAAC-AM) 于 250 mL 锥形瓶中溶解,加入 K₂CrO₄ [$w(K_2CrO_4) = 5\%$] 指示剂 5 滴,用 $c(AgNO_3) = 0.05 \text{ mol/L}$ 的标准溶液滴定至砖红色(边摇边滴),即为终点。阳离子度(在本

文中均为摩尔分数)可按式计算:

$$\text{阳离子度} = \frac{CV}{CV + (m - CVM_1)/M_2} \times 100\%$$

式中: C ——AgNO₃ 标准溶液的浓度(mol/L); V ——试样所耗 AgNO₃ 溶液的体积(L); m ——试样质量(g); M_1, M_2 ——分别为 DMDAAC 和 AM 的相对分子质量。

1.3.6.2 元素分析法

准确取 1 ~ 3 mg 干燥后的 P(DMDAAC-AM),用 2400C 元素分析仪测定 C、N 的质量分数,分别为 $w(C)$ 和 $w(N)$ 。设试样中含 DMDAAC (C₈H₁₆NCl) a mol,含 AM (C₃H₅NO) b mol,这样就有下面三式成立:

$$w(C) = \frac{12(8a + 3b)}{161.5a + 71b} \times 100\%$$

$$w(N) = \frac{14(a + b)}{161.5a + 71b} \times 100\%$$

$$\text{阳离子度} = \frac{a}{a + b}$$

将三式整理计算得:

$$\text{阳离子度} = \left(\frac{0.233w(C)}{w(N)} - 0.6 \right) \times 100\%$$

1.3.7 PDMDAAC 和 P(DMDAAC-AM) 的 IR 和 NMR 光谱测定法

将“1.3.3”中提取出的聚合物真空干燥 10 h 后,取样与 KBr 压片,在 Nicolet 20SX FT-IR 光谱仪上测定红外吸收光谱。取样用 D₂O 溶解,以 4,4-二甲基-4-硅代戊酸钠(DSS)为参考标准,在 JEOL FX-90Q NMR 谱仪上测定¹H-NMR 谱;取样用 D₂O 溶解,用二氧六环为参考标准,测定¹³C-NMR 谱。

2 结果与讨论

2.1 引发剂的选择

有文献报道^[6],水溶性偶氮类引发剂可提高 PDMDAAC 的相对分子质量,因此作者曾试图采用偶氮类引发剂引发聚合。但由于水溶液偶氮类引发剂在国内较少,不易得到;一般的偶氮类引发剂如偶氮二异丁腈与 DMDAAC 溶液混合后不溶解,不能引发聚合,因此只能改用其他引发剂。实验中发现,使用本实验室配制的复合引发剂可得到较高相对分子质量的聚合物。

2.2 相对分子质量的表征

相对分子质量是衡量阳离子型聚合物的重要指标,但目前衡量 PDMDAAC 的相对分子质量却没有一个统一的标准。众所周知,相对分子质量有数均相对分子质量、重均相对分子质量、黏均相对分子质

量等,不同方法测出的相对分子质量是不同的。由于黏均相对分子质量与聚合物的特性黏度存在着对应关系,许多研究者用特性黏度来表征相对分子质量。但是,测定特性黏度的方法也不尽相同,这主要体现在测量介质的种类、浓度以及测量温度等方面。目前,最流行的一种表征 PDMDAAC 相对分子质量的方法是 Ch. Wandrey 等^[7]公布的,即用乌氏黏度计在 (30 ± 0.1) 的浓度为 1 mol/L 的 NaCl 溶液中测定 PDMDAAC 的特性黏度。他们还通过实验得出了特性黏度 $[\eta]$ 与黏均相对分子质量的关系式:

$$[\eta] = 1.12 \times 10^{-4} \overline{M}_v^{0.82}$$

通过本文所述方法得到的 PDMDAAC 的 $[\eta]$ 可达 1.96 dL/g ;阳离子度为 10% 的 P(DMDAAC-AM)的 $[\eta]$ 可达 9.26 dL/g 。单体转化率均在 90% 以上。

2.3 关于阳离子度测定方法的讨论

阳离子度是阳离子絮凝剂的一项重要指标,其测定方法比较多。沉淀滴定法是基于 DMDAAC 聚合物中始终存在与季铵正离子平衡的氯离子,这些 Cl^- 可用 AgNO_3 溶液来滴定,从而求得阳离子度。由于本实验中 DMDAAC 在聚合前用浓缩法去除了大部分 NaCl,因此 NaCl 几乎不会对 DMDAAC 聚合物中 Cl^- 浓度产生影响。这种测定方法比较简单,但不含 Cl^- 的聚合物却不能用此法测定。本文未特殊说明的阳离子度数据皆用此法所得。

用元素分析仪测定出聚合物的 C、H、N 元素的质量分数,然后通过联立方程可得到阳离子度的表达式。这种方法的测定费用比较昂贵,而且当阳离子聚合物的种类改变时,所测元素的种类和数目可能要改变,阳离子度的表达式也要改变。

三个不同阳离子度的 P(DMDAAC-AM) 样品分别用元素分析法和沉淀滴定法测定其阳离子度,测定的结果见表 1。由表 1 看出,两种方法测出的阳离子度值差别不大。此差别几乎不会对絮凝剂的性能产生影响,因此可以认为这两种方法的测定结果是一致的。

表 1 不同样品分别用元素分析法和沉淀滴定法测定的阳离子度值

样品编号	元素分析法/ %	沉淀滴定法/ %
1	24.0	24.4
2	25.5	28.0
3	50.2	47.4

2.4 分析表征

2.4.1 PDMDAAC 的分析表征

图 1 为 PDMDAAC 的 ^{13}C -NMR 谱图。27.1 处是主链上 $-\text{CH}_2-$ 的吸收峰;71.2 处是 $-\text{CH}_3$ 的吸收峰;39.0,39.4 和 53.3,54.9 处分别是五元环中 CH 和 CH_2 的二重吸收峰,这说明 PDMDAAC 中存在着顺反异构体,与文献中的报道相符^[7]。

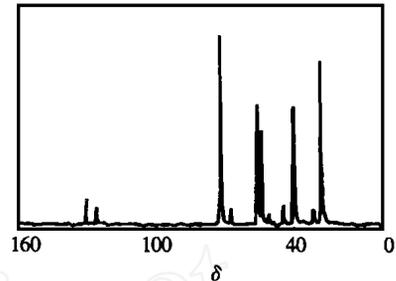


图 1 PDMDAAC 的 ^{13}C -NMR 谱图

图 2 为 PDMDAAC 的 ^1H -NMR 谱图。3.3 处为 $-\text{CH}_3$ 的吸收峰;3.9 处为 N^+-CH_2- 的吸收峰。与 DMDAAC 的 ^1H -NMR 谱图^[3]比较,PDMDAAC 在 1.5 和 2.7 处有吸收,分别是主链中 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}-$ 的吸收峰,DMDAAC 在 5.8 附近的 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 吸收峰已大大减弱,这说明 DMDAAC 已聚合成 PDMDAAC,之所以还有轻微的烯氢吸收,可能是在 PDMDAAC 的线型链中还存在少量的侧基双键^[7,8]。

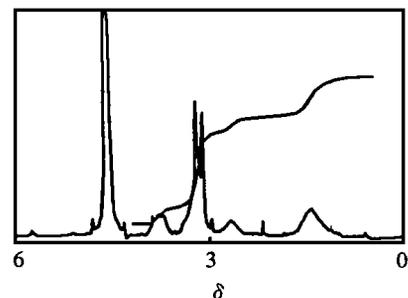


图 2 PDMDAAC 的 ^1H -NMR 谱图

图 3 为 PDMDAAC 的 IR 谱图。PDMDAAC 在 3087 cm^{-1} 处已经没有 $=\text{CH}_2$ 中 C-H 的伸缩振动峰,在 $877 \sim 990 \text{ cm}^{-1}$ 处的与双键有关的 C-H 变形振动峰也已消失。这说明不饱和双键已不存在,DMDAAC 已聚合成 PDMDAAC。C=C 伸缩振动峰和水峰同时出现在 1640 cm^{-1} 处,因此不能以此作为 DMDAAC 是否聚合的依据。

2.4.2 共聚物的分析表征

图 4 为 P(DMDAAC-AM) 的 ^1H -NMR 谱图。与 PDMDAAC 的 ^1H -NMR 谱图比较就会发现,除了在 1.5,2.7,3.3 和 3.9 处有与 PDMDAAC 相同的吸收峰外,P(DMDAAC-AM) 在 1.7 和 2.3 处还有吸收峰,分别是 AM 结构单元中的 CH_2 和 CH 的吸收峰。

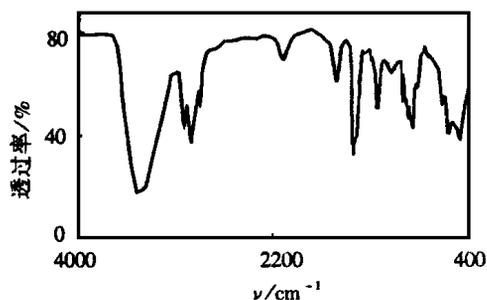


图 3 PDMDAAC 的 IR 谱图

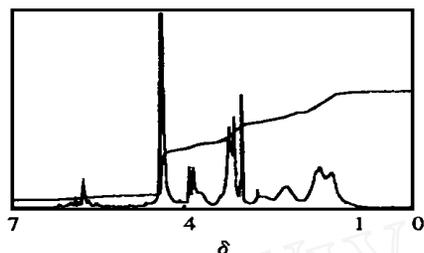
图 4 P(DMDAAC-AM) 的 ¹H-NMR 谱图

图 5 为 P(DMDAAC-AM) 的 IR 谱图。与 PDMDAAC 的 IR 谱图对照,就可发现,除了具有与 PDMDAAC 相同的吸收峰外,P(DMDAAC-AM) 在 3344 cm^{-1} 和 3170 cm^{-1} 处出现了 $-\text{NH}_2$ 吸收峰,在 1661 cm^{-1} 附近出现了 AM 结构单元中羰基的吸收峰。

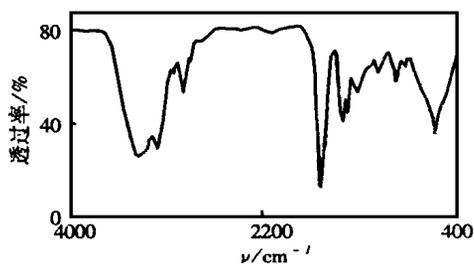


图 5 P(DMDAAC-AM) 的 IR 谱图

由 NMR 和 IR 谱图可以看出,DMDAAC 与 AM 已经发生了共聚。

3 结论

(1) 采用一步法合成 DMDAAC,并通过减压蒸馏

对其提纯,此生产工艺较为简单;使用实验室配制的复合引发剂,可使 PDMDAAC 及 P(DMDAAC-AM) 达到较高的相对分子质量。

(2) 利用本文所述方法得到的 PDMDAAC 的 $[\eta]$ 可达 1.96 dL/g ,阳离子度为 10% 的 P(DMDAAC-AM) 的 $[\eta]$ 可达 9.26 dL/g ,说明此合成法较为理想。

(3) 元素分析法和沉淀滴定法均可用于 P(DMDAAC-AM) 阳离子度的测定,二者的测定结果相差不大。沉淀滴定法更简捷方便。

(4) 用 NMR 和 IR 对 PDMDAAC 和 P(DMDAAC-AM) 做了详细的表征。由谱图可以看出,聚合得到的产品确实为 PDMDAAC 和 P(DMDAAC-AM),而且不含明显杂质。这说明本文所述的合成方法是成功的。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 田立颖,杜杨,吉吉祥,等. 二甲基二烯丙基氯化铵-丙烯酰胺共聚物的合成与结构表征[J]. 精细化工,2000,17(10):567-569.
- [3] 赵华章,高宝玉,岳钦艳,等. 二甲基二烯丙基氯化铵的合成及分析[J]. 油田化学,2000,17(2):184-187.
- [4] GB 12005.1-89. 聚丙烯酰胺特性黏数测定方法[S].
- [5] 曲文超. 聚二烯丙基二甲基氯化铵的合成研究—固色剂 F 的工艺优化和水处理剂的探索[D]. 南京:南京理工大学,1999.
- [6] Jeffrey R Cramm, Fran K Kravitz. Polymerization of diallyldialkylammonium halide compounds with azo compound and inorganic salt [P]. US:5 422 408,1995-06-06.
- [7] Jaeger W, Hahn M, Wandrey Ch, et al. Cyclopolymerization kinetics of dimethyl diallyl ammonium chloride [J]. J Macromol Sci. - Chem, 1984, A21(5):593-614.
- [8] 阎醒. 二甲基二烯丙基氯化铵的聚合与交联[J]. 油田化学,1992,9(3):259-261.

作者简介:赵华章(1974-),男,山东昌邑人,2000年毕业于山东大学环境工程系,获硕士学位,现为中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室博士研究生,主要从事环境水化学及水处理药剂的研究,电话:010-62849150;E-mail:hzzhao@263.net。

Synthesis and Analysis of PDMDAAC and P(DMDAAC-AM) as Cationic Polymeric Flocculants

ZHAO Hua-zhang¹, YUE Qin-yan², GAO Bao-yu², YU Hui², LUAN Zhao-kun¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

Abstract: The cationic monomer dimethyldiallylammonium chloride (DMDAAC) was synthesized by one step reaction. The method involved adding allylchloride and NaOH solution drop by drop to the dimethylamine solution under the

conditions of temperature < 20 and pH from 9.5 to 10.5 and heating and refluxing to complete the reaction after the addition of allylchloride and NaOH solution was finished at the same time. Then DMDAAC was purified by vacuum distillation. Polydimethyldiallylammonium chloride (PDMDAAC) and copolymer of dimethyldiallylammonium chloride and acrylamide (P(DMDAAC-AM)) were obtained by radical polymerization of DMDAAC or DMDAAC and AM initiated by 1% (based on the total weight of monomers) of composite initiator at the constant temperature of 40 for 8 h. The intrinsic viscosity of PDMDAAC and P(DMDAAC-AM) with cationicity of 10% could reach 1.96 dL/g and 9.26 dL/g, respectively. It was found that both the elementary analysis method and the precipitation titration method could be used to measure the cationicity of P(DMDAAC-AM) and the precipitation titration method was simpler and more convenient. The structures of PDMDAAC and P(DMDAAC-AM) were characterized in detail by NMR and IR techniques.

Key words: cationic polymeric flocculants; dimethyldiallylammonium chloride (DMDAAC) polymer; radical polymerization; cationicity; structural analysis

Foundation item: Scientific and Technological Project of Shandong Province (981123004)

欢迎订阅《上海化工》半月刊

展示新世纪化工行业研发成果,传递海内外最新市场信息精粹

《上海化工》杂志创刊于 1972 年,大 16 开,48 页,国内外公开发行,是目前中国石油化工行业中的大型综合性半月刊。2002 年,《上海化工》杂志将出版 24 期,全年订价 192 元。

三大特色版块:1. 论文园地:分为“环境保护、技术进步、综述、情报调研、译海撷英、技术经济、热点项目评析”等栏目,特邀专家学者撰写文章,展示化工行业海内外最新科研成果。2. 信息精粹:设立“要闻与动态”、“海外化工”等特色专栏,关注化工行业之动态,传递信息之精粹。3. 化工市场:设“市场动态”、“市场焦点”、“进出口信息”、“会员供求”等栏目,汇总上海化工市场 84 种商品价格行情,聚焦市场热点,发布企业商品信息,分析行情,前瞻走势,执化工市场之牛耳。

订阅方法:1. 邮发代号为:4-501,订户可前往当地邮局办理订阅手续。2. 银行账号为:上海市化工科学技术情报研究所,1001251109008961061,工行卢办海分处,发票备案。3. 发行地址为:200020 上海市思南路 30 号 周慧君收。订户可邮寄订费并附函注明详细地址、邮编以及联系人。发票备案。

欢迎订阅 2002 年《化工时刊》

传播化学化工知识,推动行业技术进步,汇聚经济市场信息,促进企业科学管理

《化工时刊》是国内首家综合化工科技、市场、经济信息于一体的权威性科技月刊,发行涵盖全国 30 多个省市的大中型化工生产企业、高等学校、科研院所。国际标准刊号:ISSN 1002-154X;国内统一刊号:CN 32-1320/TQ;邮发代号:28-256。单价 8 元,全年订价 96 元。本刊聚集了 11 位中科院院士、工程院院士,48 位教授及教授级高工组成编委会,以使“更新、更快、更权威”的办刊方针的付诸实施。本刊作者遍布全国各主要城市,为确保及时、迅速、准确地收集、传播大量国内外化学化工及相关科学领域的科技、经济、市场管理方向的宏观和微观信息。

本刊紧盯化工科技界热点、剖析难点、发现新点,集权威性、专业性于一身,汇信息与市场于一体。地址:南京鼓楼邮局 198 信箱;邮编:210008;电话:025-3794956;联系人:周戎。

2002 年《胶体与聚合物》征订启事

《胶体与聚合物》前身是中国胶粘剂工业协会的会刊《聚合物乳液通讯》,现经批准国内外公开发行。

本刊是《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊“中国期刊网”入网期刊,“中国学术期刊综合评价数据库”来源期刊,“万方数据资源系统(ChinaInfo)数字化期刊群”入网期刊,主要报道国内外聚合物乳液等胶体及其他聚合物科学领域的理论研究、生产应用、分析测试、科技成果和市场动向等内容。本刊专业覆盖面广、信息量大、内容翔实、可操作性强。

本刊为季刊,大 16 开 3 印张,国内订价 24 元/年,国外订价 28 美元/年,读者可直接汇款到编辑部订阅,可随时补订或索取样刊试看。通讯地址:湖北武汉学院路 11 号湖北大学《胶体与聚合物》编辑部;邮编:430062;联系人:保本桥;电话:027-88663045。