

# 环境友好型 P(DMDAAC-AM) 的制备及其性能研究

牛心蕙\*, 周立山, 宋晓莉, 滕大勇, 滕厚开  
(中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300131)

**摘要:** 利用水溶液聚合法制备出一系列不同分子质量、不同阳离子度的二甲基二烯丙基氯化铵 (DMDAAC) 和丙烯酰胺 (AM) 的共聚物 P(DMDAAC-AM), 并对其进行红外光谱表征。考察了引发剂质量分数、pH、单体总质量分数对相对分子质量和转化率的影响, 以及 pH 对产物溶解度的影响。将其用于辽河含油污水的絮凝试验, 结果表明, 阳离子度为 15%, 相对分子质量为 430 万的 P(DMDAAC-AM) 产品絮凝效果最好, 投加量为 18 mg/L, 体系 pH = 7 时, 浊度去除率为 93%, 除油率达 98%。

**关键词:** 水溶液聚合; 二甲基二烯丙基氯化铵; 丙烯酰胺; 絮凝; 含油污水

中图分类号: TQ314.253

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)04-0113-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.04.027

## Preparation and properties of environmentally friendly poly (DMDAAC-co-AM)

NIU Xin-hui\*, ZHOU Li-shan, SONG Xiao-li, TENG Da-yong, TENG Hou-kai  
(CNOOC Tianjin Chemical Research & Design Institute Co., Ltd., Tianjin 300131, China)

**Abstract:** A series of poly (DMDAAC-co-AM) copolymers with different molecular weight and cationic degrees are synthesized through aqueous solution polymerization, using dimethyldiallylammonium chloride (DMDAAC) and acrylamide (AM) as monomers. Infrared spectrometry is used to determine its chemical structure. The effects of mass fraction of initiator, pH and total mass fraction of monomers on relative molecular weight of poly (DMDAAC-co-AM) and conversion of monomers are investigated. The influence of pH on the solubility of the product is also studied. The resultant poly (DMDAAC-co-AM) is applied in the flocculation experiments for oil-containing wastewater treatment in Liaohe Oilfield. The results show that when the cationic degree of poly (DMDAAC-co-AM) is about 15% and relative molecular weight is around 4.3 million, the flocculating effect is the best. When the dosage is 18 mg/L at pH of 7, the turbidity removal rate is 93% and the removal rate of oil content can be 98%.

**Key words:** solution polymerization; dimethyldiallylammonium chloride; acrylamide; flocculation; oilfield waster

随着工业生产的不断发展, 石油开采、石油化工、钢铁、机械加工等领域都会产生大量的含油废水。这种含油废水中不仅含有油类, 同时还有许多固体悬浮物、化学药剂、溶解性有机物等, 成分复杂, 黏度很大, 处理难度大。因此, 用相对低的成本以及简便环保的方法制备高效廉价的含油废水处理试剂, 对减少环境污染, 有效提升水资源利用率意义重大<sup>[1]</sup>。

聚二甲基二烯丙基氯化铵-丙烯酰胺 [P(DMDAAC-AM)] 是一种阳离子有机絮凝剂, 具有正电荷密度高, 阳离子单元结构稳定, 水溶性好, 用量少, 高效低毒的特点<sup>[2]</sup>, 可以絮凝含油废水中非极性物质, 其带有的季铵基团可以中和污水中的有机颗粒<sup>[3]</sup>, 这些特点使其广泛应用于含油废水的处理。

P(DMDAAC-AM) 的制备方法主要有水溶液聚合、反相微乳液聚合、悬浮聚合以及射线或超声波等引发聚合。引发聚合不利用工业化生产, 而反相微乳液聚合和悬浮聚合制备工艺复杂, 生产成本低, 而

且反相微乳液聚合用到大量的油类和乳化剂, 有可能引起二次污染的问题。水溶液聚合工艺简单, 成本低, 操作安全方便, 不必回收溶剂, 对环境较为友好。采用水溶液聚合法, 以二甲基二烯丙基氯化铵 (DMDAAC) 和丙烯酰胺 (AM) 为单体制备了 P(DMDAAC-AM), 引入过氧化氢叔丁基 (TBHP) 提高其转化率, 并以辽河油田含油废水对其进行絮凝性能研究, 得出聚合工艺的最佳条件以及不同条件对絮凝效果的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

试验试剂: 丙烯酰胺 (AM), 分析纯, 日本三井化学生产; 二甲基二烯丙基氯化铵水溶液 (DMDAAC), 质量分数为 60%, 江苏富森科技有限公司生产; 过氧化氢叔丁基 (TBHP), 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 偶氮二异丁腈盐酸盐 (V44), 工业品; 溴酸钾、亚硫酸氢钠、氯化钠、硝酸银, 分析纯, 天津风船化学试剂有限公司生产; 实验

用污水来自辽河油田;固体悬浮物质量浓度为 422.5 mg/L;含油质量浓度为 853 mg/L;浊度为 580 NTU;pH=8.1;黏度为 1.24 mPa·s。

仪器:PL4002 型分析天平,Mettler Toledo 公司生产;0.5~0.6 mm 乌氏黏度计,天津天波玻璃仪器有限公司生产;IKA 欧洲之星机械搅拌器,艾卡仪器设备有限公司生产;DF-101S 集热式恒温磁力搅拌器,郑州长城科工贸有限公司生产;BT100-2J 精密蠕动泵,保定兰格恒流泵有限公司生产;76-1A 玻璃恒温水浴,金坛市梅香仪器有限公司生产;Bruker 红外光谱仪,布鲁克(北京)科技有限公司生产;UPH-I-20L 便携式浊度计,美国 HACH 生产;InfraCal 2 含油分析仪,美国 Wilks 生产。

### 1.2 P(DMDAAC-AM)的合成与表征

将 AM、DMDAAC 和去离子水按一定比例加入三口瓶,在体系中埋入水溶性偶氮 V44,低温放置(约 -10℃)2 h 后在常温下搅拌,调节 pH 并开始通氮气,30 min 后,依次滴加 50 mg/mL 的 KBrO<sub>3</sub> 水溶液(用量为单体质量的 0.06%)、TBHP 水溶液,当温度升至 10℃ 时开始滴加 2 mg/mL 的 NaHSO<sub>3</sub> 水溶液,温度升至 15℃ 停止滴加。温度回落于 60℃ 水浴中加热 3 h,冷却至室温,取出胶体,依次用甲醇和丙酮洗涤除去水分和未反应单体,真空干燥后得到固体产物并计算其转化率。

相对分子质量的测定:将产品用 1 mol/L 的 NaCl 缓冲液溶解后,30℃ 下用乌氏黏度计测定;阳离子度的测定:用硝酸银滴定法测定<sup>[4]</sup>;溶解性测定:将 2 g 产品溶解于 100 mL 蒸馏水中,在室温下搅拌,完全溶解后记录时间;产品结构分析:利用 Bruker Tensor 型红外光谱仪测定。

### 1.3 P(DMDAAC-AM)的絮凝实验

将 P(DMDAAC-AM)絮凝剂配置成 1 000 mg/L 的水溶液待用。量取 100 mL 辽河油田含油废水,调节 pH 后于 60℃ 水浴中恒温 30 min,再加入定量 P(DMDAAC-AM)的水溶液,用力摇动 50 下后放回 60℃ 水浴中恒温 1 h,取上层清澈液用浊度计测定浊度,用含油分析仪测定其油质量分数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 P(DMDAAC-AM)的红外表征

采用 KBr 压片法对样品进行红外谱图分析,结果如表 1 所示。AM 和 DMDAAC 2 种单体官能团的主要特征吸收峰均可见,由此可以确认产物为 AM 和 DMDAAC 的共聚物。

表 1 红外光谱分析数据及基团归属

峰位置/ cm <sup>-1</sup>	所处范围/ cm <sup>-1</sup>	对应 基团	备注
3438.62	3000~5000	N—H	AM 中—NH <sub>2</sub> 的伸缩振动峰
2924.39	2850~3150	C—H	DMDAAC 中与—N+ 相连的—CH <sub>3</sub> 的伸缩振动峰
1632.73	<1690	C=O	酰胺基团中 C=O 的伸缩振动峰,即不饱和的—CH <sub>2</sub> 的特征吸收峰
1455.43	1300~1500	C—H	五元氮杂环的伸缩振动峰,证明单体发生共聚

### 2.2 P(DMDAAC-AM)合成影响因素分析

为了得到相对分子质量合适、转化率高、溶解性好的产品,主要考察引发剂质量分数、pH、单体总质量分数对分子质量和转化率的影响,另外,pH 对溶解性影响较大,同时考察了 pH 对产品溶解性的影响。

#### 2.2.1 引发剂质量分数对分子质量和转化率的影响

采用 KBrO<sub>3</sub>-NaHSO<sub>3</sub> 氧化还原体系为引发剂,其中为了反应更完全且控制反应速度得到理想的产品,提前埋入了水溶性偶氮 V44,并且在氧化还原引发剂的基础上引入过氧化氢叔丁基 TBHP。固定反应条件:n(DMDAAC):n(AM)=1:3,单体总质量分数为 35%,调节体系 pH=4,分别考察 TBHP 和 V44 质量分数对共聚产物分子质量和转化率的影响,结果分别如图 1、图 2 所示。

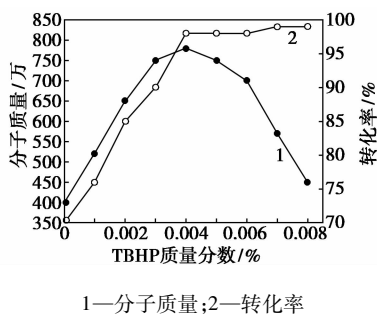


图 1 TBHP 质量分数对分子质量和转化率的影响  
(固定 V44 质量为单体质量的 0.008%)

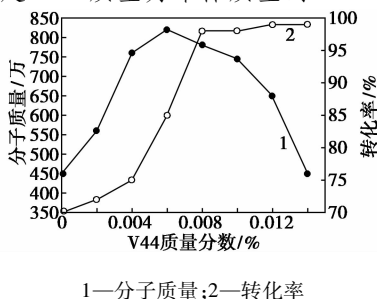


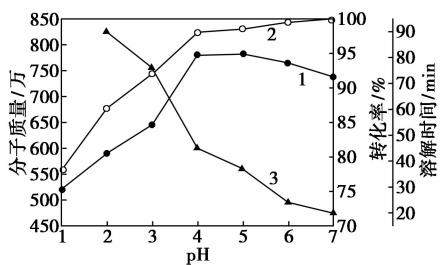
图 2 V44 质量分数对分子质量和转化率的影响  
(固定 TBHP 质量为单体质量的 0.004%)

由图1、图2可知,随着引发剂TBHP和V44质量分数的增加,产物分子质量先增大后减小,转化率随引发剂质量分数的增大急速增加,后慢慢趋于稳定。DMDAAC和AM聚合属于自由基聚合反应,引发剂是自由基聚合反应的活性中心<sup>[5]</sup>,其质量分数越低,活性中心就越少,链引发受到限制,自由基碰撞几率降低造成转化率降低;而当引发剂质量分数过大时,虽然活性中心多,反应速率大使得转化率增大,但过多的活性自由基也会使单个活性中心分配到的单体变少,同时链转移和链终止的几率增加,从而造成相对分子质量降低。

当TBHP质量为单体质量的0.004%,V44质量为单体质量的0.007%~0.008%时,可以使产物基本全部转化,并且获得较高的相对分子质量。由此可知,引入微量TBHP可以使产物转化完全,提前埋入V44进行二次引发,让聚合反应分两步进行,可避免反应速率过快造成分子质量降低。

### 2.2.2 pH对分子质量、转化率和溶解性的影响

在P(DMDAAC-AM)的制备中,体系的酸碱度可通过改变单体的存在形式、自由基稳定性、引发剂的分解速率和溶剂链的转移效应等对反应过程和产物性质产生影响,因此,固定反应条件: $n(\text{DMDAAC}):n(\text{AM})=1:3$ ,单体总质量分数为35%,V44和TBHP的质量分别为单体质量的0.008%和0.004%,考察pH对共聚产物分子质量、转化率和溶解性的影响。结果如图3所示。



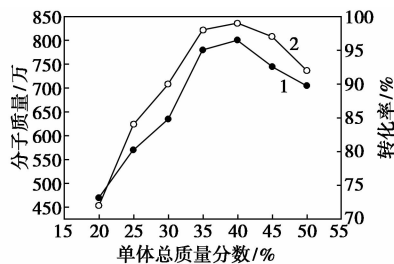
1—分子质量;2—转化率;3—溶解时间

图3 pH对分子质量、转化率和溶解时间的影响

由图3中可以看出,pH=4~5时,产物的转化率和分子质量均达到理想水平;产物溶解性随pH增大而增大。主要原因在于pH较低时,分子间会发生酰亚胺化反应,形成支链或交联型产物,使聚合物的溶解性变差;随pH的增加,反应体系中的丙烯酰胺可以生成一种链转移剂次氨基丙酰胺(NTP)<sup>[6]</sup>,且其生成速率会随着pH的增加而增快,从而使转化率增高,但过高的pH会使分子质量降低。综合考虑,pH=4对反应最为有利。

### 2.2.3 单体总质量分数对分子质量和转化率的影响

固定反应条件: $n(\text{DMDAAC}):n(\text{AM})=1:3$ ,V44和TBHP质量分别为单体质量的0.008%和0.004%,调节体系pH=4,考察单体总质量分数对产物分子质量和转化率的影响,结果如图4所示。



1—分子质量;2—转化率

图4 单体总质量分数对分子质量和转化率的影响

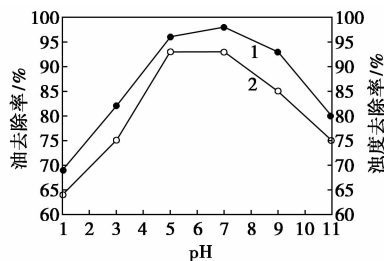
由图4可知,单体质量分数较低时,分子质量和转化率都较低,这是由于溶剂的笼蔽效应使链引发过早终止<sup>[7]</sup>。而随着单体质量分数的增大,溶剂干扰效应变得微弱,对链引发限制作用降低,故产物分子质量不断升高。同时,单体质量分数大使得活性自由基碰撞频率增加,反应速率增大,转化率随之增大。但单体质量分数过高时,反应速率增大反而使链终止变得更加容易,分子质量反而降低,且活性自由基碰撞过于剧烈,也会使聚合体系失去稳定性,发生爆聚,使一部分单体来不及反应,分子质量和转化率都有所下降。因此,单体总质量分数选择35%~40%较为适宜。

### 2.3 P(DMDAAC-AM)处理含油污水的试验

辽河油田污水具有成分复杂,有机物质量分数高,生化降解性差,难絮凝等特点。笔者以浊度和油质量分数为评价标准,利用静态絮凝实验法考察pH、分子质量、投加量等因素对絮凝效果的影响。

#### 2.3.1 pH对絮凝效果的影响

在含油废水中投加18 mg/L的P(DMDAAC-AM),阳离子度为15%,相对分子质量为430万的条件下,考察pH对絮凝效果的影响,结果如图5所示。



1—油去除率;2—浊度去除率

图5 pH对絮凝效果的影响

由图 5 可知,油去除率和浊度去除率均随 pH 的增加先增大后减小。pH 较低时,絮凝效果差,这是由于酸性环境使聚合物中的高分子链—CONH<sub>2</sub> 水解后以羧基形式存在,不利于高分子链的延伸,影响絮凝效果。pH 过大时,絮凝效果下降,这是由于阳离子数量增加,使高分子链中活性基团吸附力减弱,从而影响聚合物对胶体颗粒的吸附和网捕作用。因此,针对实验含油污水,pH 为 5~7 时絮凝效果最好。

### 2.3.2 阳离子度和分子质量对絮凝效果的影响

不同的含油污水都有其对应的最佳阳离子度产品。合成出阳离子度为 5%、15%、25% 和 35% 的 P(DMDAAC-AM),控制分子质量在 400 万~450 万之间,调节体系 pH 为 7,投加量为 18 mg/L,考察阳离子度对絮凝效果的影响。结果是 15% 阳离子度的 P(DMDAAC-AM) 产品絮凝效果最好,阳离子度过高或过低都不利于絮凝。从电中和作用的角度考虑,阳离子度越高,电吸附作用越强,絮凝效果越好,但阳离子度过高使体系中阳离子过量,这些阳离子会包裹胶体颗粒,使这些颗粒间相互排斥,从而造成絮凝时间长,效率低。

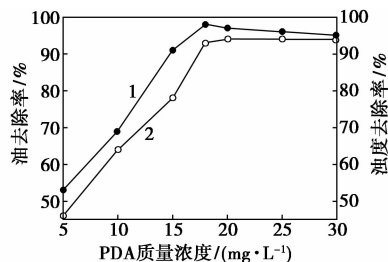
固定阳离子度为 15%,合成出一系列分子质量为 155 万、230 万、347 万、430 万、530 万、650 万、720 万的不同 P(DMDAAC-AM) 产品。其他条件不变,进行絮凝实验,考察分子质量对絮凝效果的影响。结果发现,油去除率和浊度去除率均随着分子质量的增大呈现先增大后减小的趋势。分子质量为 430 万时,絮凝效果最好。一定范围内,絮凝效果与分子质量正相关,这是由于分子质量较小时,分子链短,桥连作用弱,絮体小,对絮凝沉降不利。而分子质量过大时,P(DMDAAC-AM) 上的阳离子数减少,会减弱电中和作用,且过高的分子质量使 P(DMDAAC-AM) 的溶解时间增加,不利于现场应用。

综合考虑,针对辽河污水,选择阳离子度为 15%,相对分子质量为 430 万左右的产品。

### 2.3.3 产品质量浓度对絮凝效果的影响

调节体系 pH 为 7,采用阳离子度为 15%,相对分子质量为 430 万的 P(DMDAAC-AM) 产品,考察产品质量浓度对絮凝效果的影响,结果如图 6 所示。

由图 6 可知,对辽河油田污水,在实验条件下絮凝剂的最佳质量浓度为 18~20 mg/L,在此质量浓度下,油去除率和浊度去除率均达到理想水平。絮凝效果开始随质量浓度增加而加强,当质量浓度超过 18 mg/L 后,油去除率稍微有些下降,浊度达到最



1—油去除率;2—浊度去除率

图 6 产品质量浓度对絮凝效果的影响

大值后基本不变。主要原因是超过最佳质量浓度后,污水中阳离子过量,带负电的胶体颗粒表面被过多的阳离子包裹,颗粒间产生排斥力,造成絮体较小难以沉降,因此油去除率有所降低。

## 3 结论

采用水溶液聚合法通过改变不同的反应条件制备了一系列不同分子质量、不同阳离子度的 P(DMDAAC-AM) 高分子絮凝剂,合成方法简单易操作,成本低,引发剂质量分数低,对环境友好。当  $n(\text{DMDAAC}) : n(\text{AM}) = 1 : 3$ , 单体总质量分数为 35%, V44 和 TBHP 的质量分别为单体质量的 0.008% 和 0.004%, 体系 pH = 4 时,合成出的 P(DMDAAC-AM) 产品分子质量约为 780 万,转化率可达 98%。用辽河含油污水进行絮凝评价试验,结果显示,制备的 P(DMDAAC-AM) 具有高效去油除浊性能。当体系 pH 为 7,投加 18 mg/L 的阳离子度为 15%,相对分子质量为 430 万的 P(DMDAAC-AM) 产品时,对辽河油田污水的除油率为 98%,浊度去除率为 93%。

## 参考文献

- [1] 王临红,赵振兴,韩桂华,等. 含油污水除油净水技术研究与发展[J]. 工业水处理,2005,25(2):5-8.
- [2] 毕可臻,张跃军. 二甲基二烯丙基氯化铵和丙烯酰胺共聚物的合成研究进展[J]. 精细化工,2008,25(8):799-805.
- [3] 舒型武,郑怀礼. 阳离子型有机絮凝剂研究进展[J]. 现代化工,2001,21(10):13-16.
- [4] 徐俊英,滕大勇,牛心蕙,等. P(DAC-AM) 反相微乳液的制备与絮凝性能研究[J]. 工业水处理,2015,35(11):71-75.
- [5] 黄鹤,李建宗,廖水蛟. 非水分散聚合[J]. 中国胶粘剂,1997,6(2):46-50.
- [6] 张鹏. PDA 的制备及对水中有机污染物的絮凝去除[D]. 重庆:重庆大学,2011.
- [7] Guha S, Mandal B M. Dispersion polymerization of acrylamide: III. Partial isopropyl ester of poly(vinyl methyl ether-alt-maleic anhydride) as a stabilizer[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2004,271(1):55-59. ■