

# AM/DMC/DMDAAC 三元共聚物粉剂的制备及应用

芦晓然, 王庆涛, 彭晓宏

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

**摘要:** 采用氧化还原引发体系, 利用水溶液绝热聚合的方法, 制备了一系列甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 (DMC)/二甲基二烯丙基氯化铵 (DMDAAC)/丙烯酰胺 (AM) 三元共聚物。研究了该三元共聚物干燥过程中控制双键交联的方法。通过比较不同干燥工艺的结果, 优化了三元共聚物粉剂的制备工艺。该三元共聚物絮凝剂在造纸污水处理中具有较好的絮凝效果。

**关键词:** 二甲基二烯丙基氯化铵; 三元共聚物; 干燥; 絮凝剂

中图分类号: X703.5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)05-0044-03

## Preparation and application of AM-DMC-DMDAAC terpolymer powder

LU Xiao-ran, WANG Qing-tao, PENG Xiao-hong

(College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The semi-enclosed solution polymerization is used with a redox system to produce a series of cationic coagulant with terpolymer of methyl acrylyl ethyl trimethyl ammonium chloride (DMC), dimethyl diallyl ammonium chloride (DMDAAC) and acryl amide (AM). And the way to control a few double bond crosslink in the drying process of the terpolymer is studied. From the analysis of different drying processes and conditions, the best production conditions of the terpolymer powder are found. The prepared terpolymer flocculant has good flocculent effect in dealing with papermaking wastewater.

**Key words:** dimethyl diallyl ammonium chloride; desiccation; ternary polymerization; flocculation

聚丙烯酰胺 (PAM) 作为高效絮凝剂广泛应用于工业污水及城市综合污水处理, 而阳离子共聚型产品更以电荷度可控、电荷分布均匀、制造工艺简单而备受瞩目。阳离子型高分子絮凝剂作为高分子聚电解质可与水中微粒起电荷中和及吸附作用, 使体系中的微粒脱稳、絮凝, 从而有助于沉降和过滤脱水<sup>[1-3]</sup>。近年来对丙烯酰胺-甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵-二甲基二烯丙基氯化铵三元共聚物 (CDPAM) 的研究已成为阳离子聚丙烯酰胺领域研究的热点之一<sup>[4-6]</sup>。但制备水溶性好的高分子质量 CDPAM 粉剂的方法国内外至今尚未见系统报道。笔者采用水溶液绝热聚合的方法制备了一系列 CDPAM 三元共聚物, 研究了该三元共聚物干燥过程中控制双键交联的方法, 并优化了 CDPAM 粉剂的制备工艺。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

二甲基二烯丙基氯化铵 (DMDAAC), 30% (质量分数) 水溶液, 聚合级, 低温储存; 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 (DMC), 60% (质量分数) 水溶液, 聚合级, 低温储存; 丙烯酰胺 (AM)、过硫酸铵

(APS)、甲醛合次硫酸氢钠二水 (SFS)、偶氮二异丁脒盐酸盐 (AIBA)、乙二胺四乙酸二钠 (EDTA), 均为分析纯。南通沪南科学仪器有限公司鼓风干燥箱 HN101-2 型; 上海谱露特种灯泡有限公司红外加热灯; 格兰仕微波炉 G70D20ASP 型。造纸污水来自珠江特种纸厂, pH = 6.0, 固含量 15.4% (质量分数)。

### 1.2 CDPAM 系列阳离子聚丙烯酰胺的合成及干粉制备

通过 AM/DMC/DMDAAC 三元共聚水溶液绝热反应制备 CDPAM 阳离子聚丙烯酰胺, 其基本合成路线如图 1。

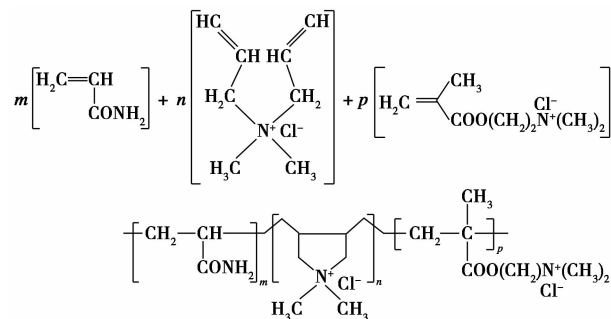


图 1 AM/DMC/DMDAAC 三元共聚物聚合反应路线

收稿日期: 2010-01-19

基金项目: 广东省科技计划项目 (2008B030302005)

作者简介: 芦晓然 (1984-), 男, 硕士生; 彭晓宏 (1963-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为高分子材料合成与改性, 通讯联系人, 13668961588。

将 AM、DMDAAC、DMC、EDTA 和去离子水加入聚合瓶中,搅拌并充分溶解,加入主引发剂 AIBA,通氮气 10 min 后,加入 APS;再通氮气 1 min,加入 SFS;最后通氮气 5 min,密封聚合瓶,绝热反应 8 h,即可制得一系列阳离子聚丙烯酰胺。

将阳离子聚丙烯酰胺胶体用丙酮浸泡 2 min,除去残留单体后置于干燥仪器(烘箱、红外灯、微波炉)中干燥至恒重。将干燥后的固体放入球磨机中研磨成粉状,过筛后放入干燥器中保存备用。

### 1.3 絮凝实验

将 100 mL 污水加入到容量 100 mL 具塞量筒中,再加入配制好的质量分数为 1% 的絮凝剂 2~5 滴,翻转量筒 10 次,静置,记录试样絮凝时间和絮凝体积。将待测试的絮凝剂样品配制成质量分数为 1% 的溶液用以比较;絮凝时间为观察絮凝体积恒定不变,上层清液清澈的时间。此时用胶头滴管吸取清液,用分光光度计测其最小透光率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CPAM 系列阳离子聚丙烯酰胺的 3 种干燥工艺

大部分的悬浮胶粒都由带负电荷的离子的细纤维或活性污泥等所构成,当 DMDAAC 型阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂加入到含有这些悬浮乳胶粒的悬浮体系中时,絮凝剂长链被吸附到胶粒的表面形成“絮团”,通过静电和架桥作用的协同效应使悬浮胶粒连接成絮聚物,而进一步靠静电和架桥作用絮凝成簇,通过重力沉降分离。干燥过程中 DMDAAC 分子结构中残留双键的交联会使聚合物链形成网络,影响到溶解时间和特性黏度。而阳离子的含量与正电荷含量成正比。同时 DMDAAC 属于烯丙基类单体,由于单体烯丙基 C—H(连在  $\alpha$  位置上的 C—H) 键很弱,而链自由基活性大,结果向单体转移而终止。这种衰减转移造成了烯丙基类单体具有自阻聚作

用。体系中 DMDAAC 的比例过高使聚合物很难达到高的聚合度。

烘箱干燥过程中样品内部水分以气态或液态的形式向表面扩散,使样品干燥时间过长。在较高的温度和较长的干燥时间下,样品内双键易于交联,分子链交联网络化,影响产品的溶解时间和特性黏度。笔者实验得知,烘箱干燥的最佳条件为干燥温度  $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、干燥时间 240 min。

红外干燥法<sup>[7-8]</sup>因红外线有一定穿透力,会在样品内部形成热量积累。加之样品表面水分不断蒸发吸热,使样品表面温度降低,造成样品内部比外部温度高,使热扩散过程由内部向外部进行。高温和长的干燥时间会增加样品内部残留双键的交联度,影响到成品的溶解时间和特性黏度。实验得知,红外干燥的最佳条件为干燥温度  $45^\circ\text{C}$ 、干燥时间 120 min。

微波穿透力强<sup>[9]</sup>,样品整体受热均匀,不易产生局部过热的热效应,短时间内就可以达到水分干燥的目的。但是大量的热能会使 DMDAAC 中残留的双键快速交联,使产品难溶。本实验规模下,微波辐射干燥的最佳条件为电磁波频率 1 000~1 200 MHz、辐射时间 15 min、功率 700 W。

单体浓度为 30% (质量分数)/AM 单体占单体总含量 70% (摩尔分数)、DMC 和 DMDAAC 单体占单体总含量 30% (摩尔分数)、主引发剂 AIBA 质量分数为 0.044%、氧化还原引发剂质量分数为 0.0018%、APS 与 SFS 摩尔比为 3:2,通氮气除氧气时间为 5~10 min,聚合初始温度为  $30^\circ\text{C}$ 、聚合反应时间为 6 h,分别进行 3 种干燥工艺的干燥实验,结果见图 2 和表 1。可以看出烘箱干燥的温度较低,干燥效果最好,但干燥时间最长;红外干燥方式的干燥温度较高,干燥时间较短,但产品的特性黏度降幅大。由于微波均匀性,干燥可以在较高温度较短时间内完成,特性黏度降幅小。

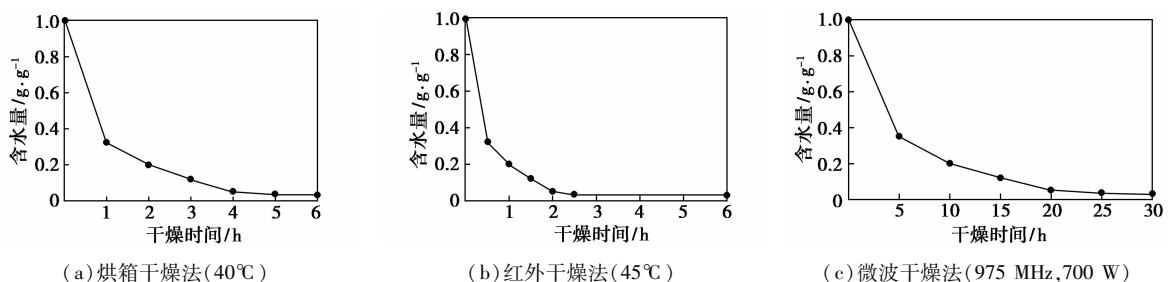


图2 三种干燥方法时间与样品失重曲线

表 1 3 种干燥方式的比较

干燥方式	干燥温度/℃	干燥时间/min	溶解时间/min	特性黏度/dL·g <sup>-1</sup>
烘箱干燥法	40~50	240	15	22(固定)
红外干燥法	60~80	120	20	18(骤降)
微波干燥法	—	20	15	20(下降)

## 2.2 CDPAM 系列阳离子聚丙烯酰胺的絮凝效果

### 2.2.1 CDPAM 用量对絮凝效果的影响

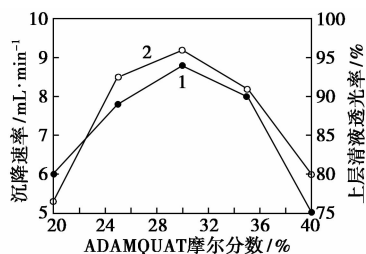
DMDAAC 型阳离子聚丙烯酰胺 CDPAM 样品: 单体浓度 30% (质量分数)、AM 单体占单体摩尔数的 70%、DMC 和 DMDAAC 单体占单体总摩尔数的 30%、主引发剂 AIBA 用量为质量分数 0.044%、氧化还原引发剂用量为质量分数 0.0018%、APS 与 SFS 摩尔比 3:2、通氮气除氧气 10 min、聚合初始温度 30℃、反应 6 h、微波 975 MHz 干燥 15 min (700 W)。从表 2 中可以看出,随着 DMDAAC 型阳离子聚丙烯酰胺微粒用量的增加,沉降速度和上层清液透光率都是先增大后减小。阳离子摩尔分数为 30% 时,絮凝剂用量以质量分数  $8 \times 10^{-6}$  最佳。

表 2 DMDAAC 型阳离子聚丙烯酰胺用量对造纸污水絮凝效果的影响

用量/ $\times 10^{-6}$	2	4	6	8	10	12
絮凝速度/mL·min <sup>-1</sup>	5.5	7.5	8.5	9.0	8.0	6.0
透光率/%	88	91	92	89	85	75

### 2.2.2 阳离子含量对絮凝效果的影响

单体质量分数为 30%,调节 AM 单体含量,通过改变单体组成中阳离子含量来考察聚合物中阳离子浓度对造纸污水絮凝性能的影响。实验中阳离子聚丙烯酰胺微粒质量分数为  $8 \times 10^{-6}$ ,环境温度为 30℃。从图 3 中可以看出,随着 DMDAAC 摩尔分数的增加,沉积速率和上层清液透光率都是先增大后减小,聚合物中阳离子摩尔分数为 30% 时,沉积



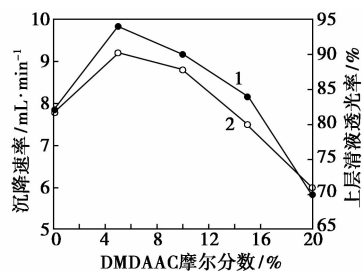
1—沉降速率;2—上层清液透光度

图 3 阳离子含量对造纸污水絮凝效果的影响

速度达到最大值 9 mL/min,上层清液透光率高达 90%。这是因为 DMDAAC 链节含量增加使阳离子聚合物电荷密度增大,对纤维的吸附作用增强,但随着 DMDAAC 含量的进一步增加,聚合产物的分子质量降低,导致分子链长度较短,架桥效应变弱。

### 2.2.3 DMDAAC 阳离子含量对絮凝效果的影响

单体质量分数为 30%、AM 单体占单体总摩尔数的 70%、DMC 和 DMDAAC 单体占单体总摩尔数的 30%,调节 DMC 含量改变单体组成中 DMDAAC 阳离子含量,研究 DMDAAC 阳离子含量对絮凝效果的影响。实验中阳离子聚丙烯酰胺质量分数为  $8 \times 10^{-6}$ ,环境温度为 30℃。从图 4 中可看出,随着 DMAAC 含量的增加,沉积速率和上层清液透光率先增加后急剧降低,DMDAAC 的摩尔分数为 5% 时造纸废水的沉降速率和上层清液透光度达到最大值,絮凝效果最好。



1—沉降速率;2—上层清液透光度

图 4 DMDAAC 含量对造纸白水絮凝效果的影响

## 3 结语

对烘箱、红外、微波 3 种干燥方式进行了对比实验:烘箱干燥的温度较低,干燥效果较好,但是干燥时间最长;红外干燥方式的干燥温度较高,干燥时间较短,产品的特性黏度降低很多;微波干燥方式干燥效果最好,干燥在电磁波频率为 1 000 ~ 1 200 MHz 时,干燥时间小于 30 min,CPAM-8 样品溶解时间小于 20 min,干燥前后样品的特性黏度降低小于 10%。

絮凝效果随阳离子含量和 DMDAAC 含量增加先增强后减弱,当 DMDAAC 含量增加时,阳离子聚合物电荷密度增大,对纤维的吸附作用增强,对污水的絮凝作用也会加强。但随着 DMDAAC 含量的进一步增加,聚合产物的分子质量降低,导致分子链长度变短,架桥效应变弱。

(下转第 46 页)

双螺杆挤出机, KSD2.0 型, 昆山科信橡塑机械有限公司; 塑料注塑成型试验机, CJ150M3V 型; 拉伸试验机, LJ-500 型; 冲击试验机, XJU-2.75 型; 差示扫描量热分析仪 (DSC), Pyris1 型, 美国 P-E 公司; 扫描电子显微镜 (SEM), JSM-6360LA 型, 日本电子公司。

## 1.2 试样的制备

LLDPE-g-MAH、POE-g-MAH 的制备: 将 LLDPE 和 POE 分别与一定量的马来酸酐、引发剂 DCP、抗氧剂 1010 及少量石蜡, 在高混机中混合 1 min, 利用双螺杆挤出机挤出造粒。挤出机各段温度分别为 160、170、175、180、180℃, 转速为 200 r/min。

复合材料的制备: 将尼龙-6 在 110℃ 真空干燥箱中干燥 8 h 后与 LLDPE-g-MAH、POE-g-MAH 和芳纶浆粕分别按一定配比在高速混合机中预混合, 用双螺杆挤出机挤出造粒。挤出机各段温度分别为 210、220、230、240、240℃, 转速为 200 r/min。粒料干燥后用注塑机注塑成标准样条。注塑温度分别为 220、230、230℃, 注塑压力 8 MPa。试样样条在干燥环境中至少放置 24 h, 用于性能测试。

## 1.3 性能表征

按照 GB/T1040—1992 测试拉伸性能; 按照 GB/T 1043—1993 测试冲击性能; 按照 GB/T 9341—1988 测试弯曲性能。将样品在液氮中冷冻折断, 断面喷金后, 用扫描电子显微镜观察拍照等。

## 2 结果与讨论

### 2.1 马来酸酐接枝物对 PA6/PPTA-pulp 复合材料力学性能的影响

固定 PPTA-pulp 质量分数为 4.5%, 考察马来酸酐接枝物对复合材料力学性能的影响, 结果如图 1 所示。加入 POE-g-MAH 以后, 复合材料的冲击强度和断裂伸长率均得到显著提高; 复合材料的拉伸强度、弯曲强度在 POE-g-MAH 质量分数为 3% 之

前, 随 POE-g-MAH 含量的增加而增加, 且在 3% 时达到实验范围内的最佳值, 此时断裂伸长率和冲击强度分别较未加 POE-g-MAH 体系分别提高了 57.9% 和 28.8%, 之后随着 POE-g-MAH 含量的增加呈下降趋势<sup>[14]</sup>; 而 LLDPE-g-MAH 对 PA6/PPTA-pulp 力学性能的影响除了冲击强度和断裂伸长率有一定程度的提高外, 拉伸强度和弯曲强度几乎没有得到改善, 且其各项力学性能值均低于 POE-g-MAH 体系。

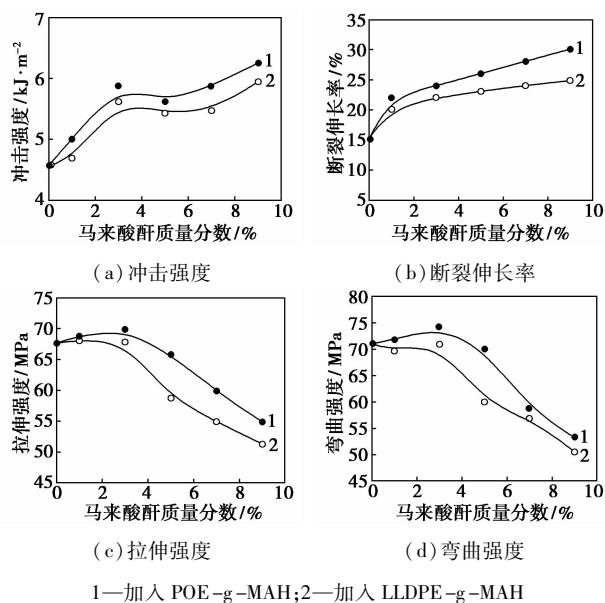


图 1 马来酸酐接枝物对复合材料力学性能的影响

将马来酸酐接枝物加入到 PA6/PPTA-pulp 复合材料中, 在高温混炼过程中可与 PA6、PPTA-pulp 分子链中的亚氨基反应, 增强了 PA6 与 PPTA-pulp 的界面结合力, 在材料受外力作用时其应力能更好地在两相之间传递, 从而使复合材料的力学性能得到提高<sup>[15]</sup>。由于 POE-g-MAH 中的 POE 具有高弹性, 能表现出较好的橡胶弹性体特性, 因此其加入可有效改善材料的冲击韧性。

(上接第 48 页)

## 参考文献

- [1] Donaldson J D, Grimes S. Lifting the scales from our pipes[J]. New Scientist, 1988, 117(18): 43-46.
- [2] Huang Shu-Jen W. Reducing turbidity in turbid waters: US, 4450092 [P] 1984-05-22.
- [3] Richardson P F, Bhattacharyya B R. Acrylamide diallyl dimethyl ammonium chloride copolymers as improved dewatering acids for mineral processing: US, 4673511 [P]. 1987-06-16.
- [4] 赵松梅, 刘昆元. 二甲基二烯丙基氯化铵/丙烯酰胺共聚物的合

- 成[J]. 北京化工大学学报, 2005, 32(4): 29-32.
- [5] 徐雄立. AM/DMDAAC 共聚物的合成[J]. 合成化学, 2003, 11: 509-512.
- [6] 许家友, 李良学等. 高分子量 AM/DMDAAC 共聚物的合成[J]. 荆州师范学院学报, 2002, 25(2): 62-64.
- [7] 夏朝勇, 朱文学. 红外干燥谷物机理分析[J]. 干燥技术与设备, 2007, 5(4): 199-201.
- [8] 刘万兵, 邓健, 刘传湘. 红外干燥在溶胶-凝胶法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 中的应用[J]. 南华大学学报: 自然科学版, 2006, 20(3): 5-11.
- [9] 胡建人. 微波快速烘干硅胶的生产工艺研究[J]. 包装工程, 1999, 20(1): 14-18. ■