

新型絮凝剂聚环氧氯丙烷胺的合成研究*

高宝玉^{1**} 张 华¹ 岳钦艳¹ 邹新华² 王曙光¹

(1 山东大学环境科学与工程学院, 济南, 250100; 2 山东滨州嘉源环保有限公司, 滨州, 256619)

摘 要 以环氧氯丙烷和二甲胺为原料, 乙二胺为交联剂, 制备有机阳离子聚合物, 研究乙二胺加入量、反应温度、环氧氯丙烷和二甲胺的摩尔比、聚合时间等对聚合物粘度和阳离子度的影响. 利用电子透射电镜 (TEM) 和电子扫描电镜 (SEM) 对聚合物的结构形貌进行了表征. 结果表明, 环氧氯丙烷和二甲胺的摩尔比为 1.5:1, 乙二胺加入量为 3% 时, 聚合物的粘度和阳离子度最大, 具有较强的吸附架桥和电中和作用, 对染料废水有较好的脱色效果.

关键词 环氧氯丙烷, 二甲胺, 乙二胺, 聚合, 粘度, 阳离子度.

目前, 研究和使用较多的有机阳离子主要有三大类^[1]: 一是季铵盐聚合物, 二是季磷盐聚合物, 三是铈盐聚合物.

本文以环氧氯丙烷和二甲胺为原料, 乙二胺为交联剂, 合成了季铵盐聚环氧氯丙烷胺, 考察了环氧氯丙烷和二甲胺的摩尔比、乙二胺加入量、聚合温度等条件对聚合物粘度和阳离子度的影响, 利用电子透射电镜 (TEM) 和电子扫描电镜 (SEM) 讨论了聚合物的结构形貌, 并对染料废水进行了脱色效果实验.

1 实验部分

1.1 聚环氧氯丙烷胺的合成

在 25℃—35℃ 的恒温条件下, 向置于水浴中带有冷凝管的四颈瓶中加入一定质量的环氧氯丙烷, 于搅拌下慢慢滴入二甲胺, 滴加完毕, 再加入一定量的乙二胺. 继续搅拌, 恒温反应一定时间 (5—8h), 得到聚环氧氯丙烷胺.

将合成的产品用无水乙醇提纯, 沉淀物于 65℃ 下真空干燥 24h, 得到固体产品, 因为有较强的吸水性, 所以产品应贮存于干燥器中.

准确的向 $1\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 的聚环氧氯丙烷胺溶液中加入过量的四苯硼钠溶液, 调节 pH 值, 以达旦黄为指示剂, 用十六烷基三甲基溴化胺标准溶液反滴, 从而计算季铵盐含量.

1.2 聚环氧氯丙烷胺结构的形貌分析

将聚环氧氯丙烷胺溶液滴到有支撑网的铜网上, 晾干后, 采用 JEM-100CX II 型透射电镜, 观察、拍照.

将真空干燥后的聚环氧氯丙烷胺研磨后, 在试样表面喷涂一层金膜, 然后用 S-520HITACHI 型扫描电镜观察固体表面形貌.

1.3 聚环氧氯丙烷胺对模拟染料废水的絮凝脱色实验

利用六联搅拌机对模拟染料废水进行絮凝效果实验. 六联搅拌机设置为 $200\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 快搅 1min, $40\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 慢搅 12min, 静置 15min. 取液面 2cm 以下清液用 UV-754 分光光度计测定吸光度, 以计算脱色率.

2 结果与讨论

2.1 环氧氯丙烷、二甲胺摩尔比对粘度和阳离子度的影响

2004 年 6 月 11 日收稿.

* 山东省科技攻关项目 (030306). ** 通讯联系人 (bygao@sdu.edu.cn).

在反应温度为 65℃, 乙二胺占反应单体总量 3%, 聚合时间 5h 的条件下, 测定环氧氯丙烷、二甲胺摩尔比对聚合产物粘度和阳离子度的影响, 结果见图 1. 由图 1 可见, 聚合物粘度和阳离子度随环氧氯丙烷和二甲胺摩尔比的变化趋势基本一致. 在摩尔比小于 1.5:1 的范围内, 二者均在增大, 且在摩尔比为 1.5:1 时, 粘度和阳离子度都达到最高值; 当摩尔比大于 1.5:1 时, 二者都呈下降趋势. 以下实验没有特殊说明时环氧氯丙烷与二甲胺的摩尔比均采用 1.5:1.

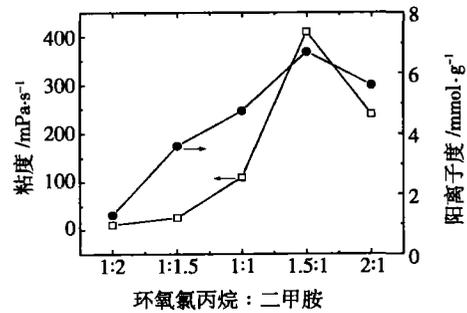


图 1 环氧氯丙烷、二甲胺摩尔比对粘度和阳离子度的影响

Fig. 1 The influence of molar ratio of epichlorohydrin and dimethylamine on viscosity and cationic degree

2.2 乙二胺用量对粘度和阳离子度的影响

在反应温度为 70℃, 聚合时间 5h 的条件下, 考察乙二胺用量对聚合物粘度和阳离子度的影响, 结果见图 2. 由图 2 可见, 随乙二胺用量的增加, 粘度逐渐增大. 当乙二胺用量超过 4% 时, 粘度升到 1200mPa·s⁻¹ 以上 (图中未标出), 产品水溶性变差. 阳离子度在乙二胺用量小于 3% 时呈上升趋势, 在乙二胺为 3% 时最大, 当乙二胺高于 3% 时, 阳离子度呈下降趋势.

在反应中, 乙二胺用量增加, 提高了聚合反应的速率, 聚合程度增强, 但过多的乙二胺会使聚合反应十分迅速, 导致聚合过程凝胶化, 过早进入链终止阶段, 会出现粘度增加但阳离子度减小的情况. 因此, 乙二胺用量的最佳值为 3%. 以下实验乙二胺用量均采用 3%.

2.3 聚合反应温度 (T) 对粘度和阳离子度的影响

在聚合时间为 5h 的条件下, T 对聚合物粘度和阳离子度的影响见图 3. 由图 3 可见, 聚合物粘度和阳离子度随 T 的变化趋势基本一致. 在 T ≤ 70℃ 范围内, 二者均随 T 的升高而增大, 且在 70℃ 时达到最大值; 当 T > 70℃ 时, 粘度和阳离子度随 T 的升高呈下降趋势.

对于聚合反应, 反应温度升高, 聚合速率变大, 聚合度提高, 熵逐渐减小, 即 $\Delta S < 0$, 且反应为放热过程, $\Delta H < 0$; 由吉布斯方程 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可知, 随着 T 的升高, ΔG 由负值逐渐接近于零, 当 T 达到某一值时, $\Delta G = 0$, 聚合反应终止^[4]. 所以, 应控制聚合温度在 60℃—75℃.

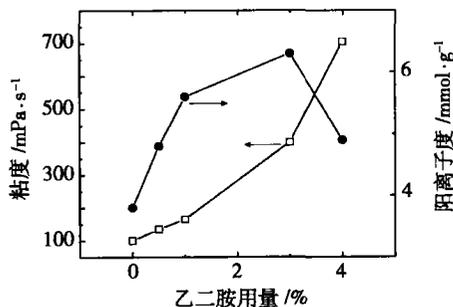


图 2 乙二胺用量对粘度和阳离子度的影响

Fig. 2 The influence of the amount of

1,2 - Diaminoethane on viscosity and cationic degree

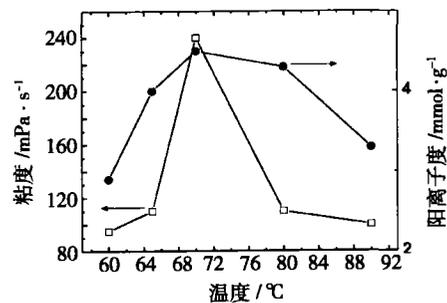


图 3 反应温度对粘度和阳离子度的影响

Fig. 3 The influence of temperature on viscosity and cationic degree

2.4 聚合物的结构形貌分析

用 TEM 观察聚环氧氯丙烷胺溶液, 结果见图 4. 由图 4 可以看出, 聚合物在水中呈现枝网状结构, 说明交联剂的加入使聚合物聚集, 颗粒变大, 相互交联在一起, 这种结构有利于提高聚合物的吸附架桥性能.

用 SEM 观察固体样品, 结果见图 5. 由图 5 可以看出, 放大 1100 倍, 聚合物表面是一些比较光滑的褶皱, 有较大的比表面积. 放大倍数提高 (6000 倍), 可以看出聚合物呈现纤维状的结构.

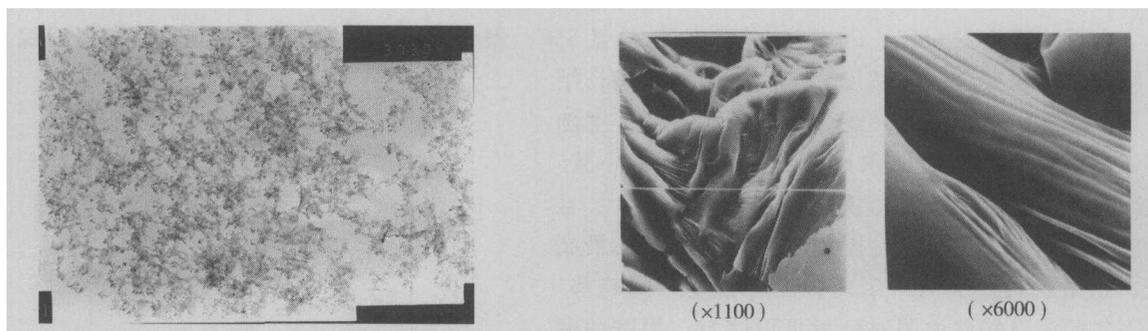


图4 聚环氧氯丙烷胺的结构形貌 (透射电镜)

Fig. 4 TEM of polyamine flocculants

图5 聚环氧氯丙烷胺的结构形貌 (扫描电镜)

Fig. 5 SEM of polyamine flocculants

2.5 絮凝实验

分别采用浓度为 $100\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的活性艳红、活性金黄和还原黄染料模拟废水, 聚环氧氯丙烷胺对三种染料废水的脱色效果见图 6. 由图 6 可见, 聚环氧氯丙烷胺的投加量在 $100\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 对三种染料的脱色率都接近于 100%, 但在低于 $100\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的投加量时, 聚环氧氯丙烷胺对还原性染料的处理效果较活性染料好.

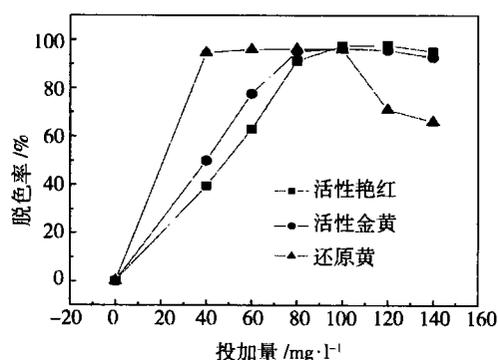


图6 聚环氧氯丙烷胺对染料模拟废水的处理效果

Fig. 6 The efficiency of treating dye wastewater

聚环氧氯丙烷胺的分子量与其它有机高分子相比不是很高, 但它有较高的阳离子度, 这使其絮凝特性不同于其它脱色剂. 在其脱色过程中, 吸附架桥和电中和作用同时存在, 但是处理不同结构的染料时, 这二者所起的作用又不相同.

另外, 不同阳离子度的聚环氧氯丙烷胺在处理活性艳红和还原黄染料废水时, 随着阳离子度的增加, 脱色率均在升高, 但阳离子度对活性艳红染料废水脱色的影响比还原黄染料大, 这与染料分子的结构有关.

3 结论

(1) 环氧氯丙烷和二甲胺摩尔比为 1.5:1 时, 加入 3% 的乙二胺, 在 70°C 左右恒温反应 5h 以上, 可以得到粘度和阳离子度均较高的聚环氧氯丙烷胺.

(2) 乙二胺的加入增强了聚合物的枝网状结构, 提高了它的分子量和阳离子度, 使其吸附架桥和电中和作用增强.

(3) 聚合物能够有效的处理活性和还原性染料废水.

参 考 文 献

- [1] 马喜平, 胡星琪, 环氧氯丙烷—二甲胺阳离子聚合物的合成 [J]. 高分子材料科学与工程, 1996, 12 (4) : 50—54
- [2] 马喜平, 邵定波, PA 阳离子聚合物的合成及抑制性研究 [J]. 钻采工艺, 1999, 22 (1) : 47—48
- [3] 马喜平, 胡星琪, 杨斌, 有机阳离子聚合物 PQ 的合成及应用 [J]. 精细石油化工, 1996, 7 (4) : 18—20
- [4] 石国乐, 张凤英. 给水排水物理化学 (第一版) [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1989, 35—37

SYNTHESIS OF POLYAMINE FLOCCULANT

GAO Bao-yu¹ ZHANG Hua¹ YUE Qin-yan¹ ZOU Xin-hua² WANG Shu-guang¹

(1 School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan, 250100;

2 Jiayuan Environmental Protection Limited Corporation of Shandong, Binzhou, 256619)

ABSTRACT

Polyamine flocculants were synthesized by polycondensation of dimethylamine and epichlorohydrin with 1,2-diaminoethane as modifying agent. The influences of the amount of 1,2-diaminoethane, temperature, molar ratio of epichlorohydrin and dimethylamine, and time on the viscosity and cationic degree of polyamine flocculants were investigated. TEM and SEM were used to test the structure and figure of polyamine flocculants. The results show that when molar ratio of epichlorohydrin and dimethylamine is set as 1.5:1 and the amount of 1,2-diaminoethane is 3%, polyamine flocculants get the best viscosity and cationic degree and have excellent decoloration efficiency through the adsorption and subsequent formation of particle-polymer-particle bridges.

Keywords: epichlorohydrin, dimethylamine, 1,2-diaminoethane, polycondensation, viscosity, cationic degree.