

聚二甲基二烯丙基氯化铵在聚合硫酸铁中的粘度行为

刘立华^{a*} 龚竹青^a 黄 坚^b 郑雅杰^a

(中南大学^a冶金物理化学研究所; ^b化学化工学院 长沙 410083)

摘 要 从分子结构上探讨了聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMAAC)在聚合硫酸铁(PFS)中的粘度变化。采用 FT-IR、SEM 和 X 射线衍射分析了 PDMAAC 与 PFS 的相互作用。结果表明, PDMAAC 由于其特定的吡咯环结构使之在 PFS 中保持分子链伸展构象; 铁的高电荷多核阳离子基团较强的静电排斥作用能促使高分子链扩张; 其粘度行为受 PFS 的总铁浓度和盐基度影响小, 但受本身浓度变化的影响大。在质量浓度大于 2.0 g/L 时, 表现为高分子链的物理缠结; 在 0.8~2.0 g/L 范围内, 表现为高分子链的伸展; 小于 0.8 g/L 时, 表现为聚电解质行为。FT-IR、SEM 和 XRD 分析结果表明, PDMAAC 与 PFS 中的主要物相 $\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 发生了相互作用。

关键词 聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMAAC), 聚合硫酸铁(PFS), 聚电解质效应

中图分类号: O631.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2004)10-1029-05

复合絮凝剂因兼具各组成成分的优点, 成为当前絮凝剂研究的热点之一。由于有机高分子在无机高分子溶液中普遍存在相溶性和稳定性差等问题, 因此, 对无机-有机复合型絮凝剂的研究甚少^[1], 仅有研究聚合铝和有机高分子复配的报道^[2~4]。与聚合铝相比, 聚合硫酸铁(PFS)具有低温除浊能力强、价廉、去除氨氮和总磷能力强, 特别是无毒等优点^[5], 但也存在分子量不够高、作用活性基团单一, 对胶体物质的吸附架桥能力比有机高分子差很多等缺点^[2,6]。因此, 通过与有机高分子复配的方式来克服其缺点、强化其效能和拓展其应用领域将具有十分重要的意义。

本文用聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMAAC)与 PFS 复配, 首次采用粘度法研究了 PDMAAC 在聚合硫酸铁溶液中的粘度性质, 从分子结构上探讨了它在 PFS 中的粘度行为。采用 FT-IR、SEM 和 X 射线衍射分析了 PDMAAC 与 PFS 的相互作用以及在 PFS 中的分子链运动形态, 为这类复合絮凝剂的制备、结构与性能关系的探讨提供理论基础。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硫酸铁、硫酸亚铁、氯酸钠、硫酸、丙酮、过硫酸铵(APS)、EDTA 等均为分析纯; 二甲胺(CP); 氢氧化钠(工业纯); 烯丙基氯(工业纯)。实验用水为去离子水。

稀释型乌氏粘度计(ϕ 0.65 mm)(上海前明玻璃仪器厂); WMZK-10 型恒温水浴(上海市精慧仪表公司); AVATAR 360FT-IR 红外光谱仪(美国 Varian Co.); 日本理学 X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 30 mA); KYKY-2800 型扫描电镜(美国 Arary Co.)。

1.2 聚合硫酸铁的合成

为减少杂质对后段研究的影响, 以分析纯试剂为原料采用部分氧化法合成聚合硫酸铁^[7]: 将硫酸铁加入到质量分数为 50% 的硫酸中, 加热到 90 °C 充分溶解, 配成 H^+ 和 Fe^{3+} 浓度分别为 1.57 和 3.17 mol/L 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液; 根据设定的盐基度, 加入适量硫酸亚铁, 待基本溶解后, 在 60 °C 下加入氯酸钠(加入量视盐基度而定^[7,14])将 Fe^{2+} 完全氧化, 约 1 h 后冷却, 静置 24 h 备用。PFS 溶液组成如表 1 所示。

2003-12-01 收稿, 2004-03-06 修回

广东云浮硫铁矿企业集团公司资助项目

通讯联系人: 刘立华, 男, 1969 生, 博士研究生, 现在湖南科技大学化学化工学院工作; E-mail: liulihualj@sina.com.cn; 研究方向: 环境化学、配位化学和化学传感器

表 1 PFS 溶液组成
Table 1 The composition of PFS solutions

Sample	Basicity/ %	$c(\text{Fe})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{NaCl})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{SO}_4^{2-})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$
PFS (I)	6.40	2.518	0.187	3.538
PFS (II)	8.40	2.518	0.204	3.461
PFS (III)	10.40	2.518	0.221	3.388
PFS (IV)	12.40	2.518	0.239	3.313
PFS (V)	14.40	2.518	0.256	3.232

1.3 聚二甲基二烯丙基氯化铵的合成

以二甲胺、烯丙基氯和氢氧化钠为原料按二步法^[8]合成高纯二甲基二烯丙基氯化铵单体(DMDAAC)。将 DMDAAC 配成 3.2~4.5 mol/L 的水溶液,加入少量 EDTA 和助剂,通 N₂气除氧 30 min(1 L/min),在搅拌下分段加入单体量 0.35%~0.70%的过硫酸铵(APS)。先在 55~60 ℃下,于 40~60 min 内加入 85%的 APS,反应 4.5~5.0 h 后,将剩余 15%的 APS 加完,升高温度至约 75 ℃反应约 40 min,产物用甲醇稀释,在丙酮中沉析提纯即可得高纯产物^[8],真空干燥得到白色粉末。测得其残余单体的含量小于 0.30%。

1.4 PDMDAAC-PFS 复合絮凝剂的制备

取 200 mL PFS 溶液于烧杯中,在恒温磁力搅拌器上搅拌加热到 50~60 ℃,缓慢加入不同特性粘数 η 的 PDMDAAC 粉末,搅拌 1 h 即得均相透明复合溶液。将一部分用于粘度的测定,另一部分在 60 ℃下干燥制成固体粉末,用于结构分析。

1.5 粘度的测定

待测样品经 G-2 型玻璃砂芯漏斗过滤,以相同浓度和盐基度(B)的 PFS 作参比,在 (30 ± 0.05) ℃ 的恒温水槽中,用稀释型乌氏粘度计一点法测定,以比浓粘度 η_{sp}/c 对浓度 c 作图。

2 结果与讨论

2.1 PDMDAAC 在 PFS 中的粘度

特性粘数分别为 0.45、0.69、1.21 和 1.45 dL/g 的 PDMDAAC 与 PFS(III)的复配溶液的比浓粘度 η_{sp}/c 随 PDMDAAC 质量浓度 c 的变化见图 1。当质量浓度大于 2.0 g/L 时,比浓粘度随着浓度增大而增大,且特性粘数越大,增加得越显著;质量浓度在 0.8~2.0 g/L 时,比浓粘度基本上不变;当质量浓度小于 0.8 g/L 时,比浓粘度随着浓度增加而降低。其原因可能是在 0.8~2.0 g/L 时,高分子链基本呈伸展状态,分子链上被固定的反离子数变化不大,比浓粘度基本保持不变;当质量浓度大于 2.0 g/L 时,分子链开始发生物理缠结,随着浓度增加,物理缠结加剧。显然,高分子的特性粘数越大,分子链越长,其物理缠结越厉害,所以,比浓粘度的增加幅度随特性粘数增加而增加。当质量浓度小于 0.8 g/L 时,由于分子链上被固定的反离子减少,分子链上净电荷增多,链内和链间离子基团的排斥作用增大,使分子线团更为伸展;且 PDMDAAC 的特性粘数越大,主链上阳离子基团越多,其离解度受浓度减少的影响越大,链内和链间离子基团之间的静电斥力增加得越显著,使链更加伸展,比浓粘度更快地上升。

以质量浓度低于 0.8 g/L 的比浓粘度的倒数 c/η_{sp} 对 $c^{0.5}$ 作图,如图 2 所示。

可见 c/η_{sp} 与 $c^{0.5}$ 呈现良好线性关系,符合 Fuoss^[9]提出的聚电解质效应方程,说明在此浓度范围

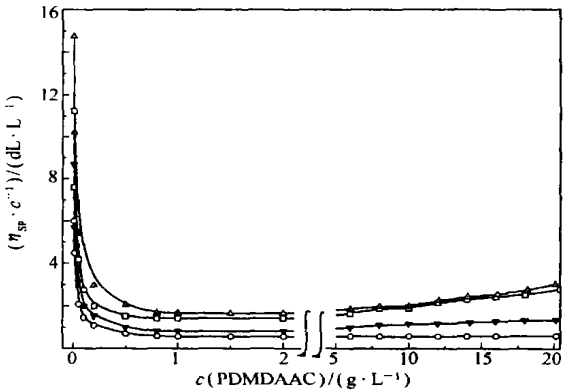


图 1 PFS 溶液中 PDMDAAC 的比浓粘度随浓度的变化
Fig. 1 The reduced viscosity of PDMDAAC vs its concentration in PFS solution
[η]/(dL·g⁻¹): $\triangle$ 1.45; $\square$ 1.21; $\blacktriangledown$ 0.69; $\circ$ 0.45

内, PDMDAAC 表现出明显的聚电解质行为。

表 2 给出了特性粘数分别为 0.45、0.69、1.21 和 1.45 dL/g 的 PDMDAAC 在质量浓度为 1.0 g/L

表 2 不同溶液中 PDMDAAC 的比浓粘度
Table 2 Reduced viscosity of PDMDAAC in different solutions

[η] / (dL·g ⁻¹)	Reduced viscosity (η_{sp}) / (dL·g ⁻¹)		
	A	B	C
0.45	0.59	0.50	0.47
0.69	0.87	0.76	0.70
1.21	1.44	1.34	1.27
1.45	1.75	1.52	1.47

A is the PFS(III) solution; B is the solution with the same acidity and NaCl concentration as PFS(III) solution; C is the NaCl solution of 1.0 mol/L.

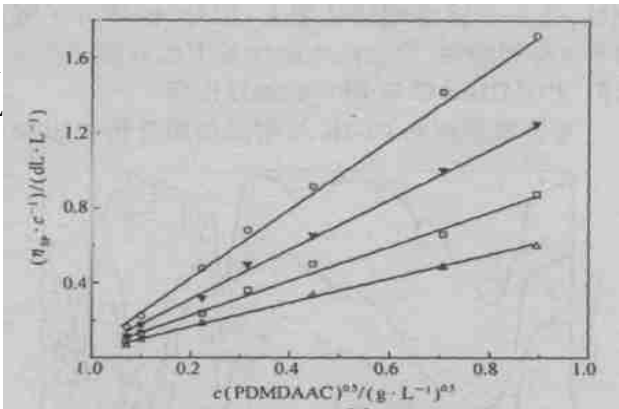


图 2 c/η_{sp} 与 $c^{0.5}$ 的关系

Fig. 2 Relationship between c/η_{sp} and $c^{0.5}$

[η] / (dL·g⁻¹): $\triangle$ 1.45; $\square$ 1.21; $\blacktriangledown$ 0.69; $\circ$ 0.45

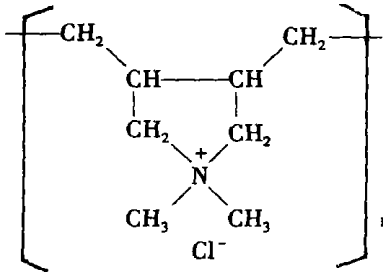
时,在 A、B 和 C 3 种溶液中的比浓粘度。其中溶液 A 为 PFS(III), B 为酸度和 NaCl 浓度分别与 PFS(III)溶液相同的溶液, C 为 1.0 mol/L NaCl 溶液。

从表 2 可见, PDMDAAC 在 PFS 溶液(A)中的比浓粘度比在溶液 B 和 C 中高得多,而在溶液 B 中仅比溶液 C 中稍大。因为在相同浓度时,聚电解质的粘度一般随外加盐浓度的增加而下降。由于溶液 B 中 NaCl 浓度为 0.221 mol/L, 低于 C 中 NaCl 浓度(1.0 mol/L), 因此, 在其中的比浓粘度大于在溶液 C 中的比浓粘度。但在 PFS 溶液(A)中, 总的盐浓度高达 2.74 mol/L, 其比浓粘度不是降低, 反而升高了很多。这可能是由于 PFS 中铁的高电荷多核阳离子基团促使了分子链伸展^[10]。因为铁的高电荷多核阳离子基团对高分子链上的正电荷基团排斥作用大, 促使高分子链的电荷更分散, 从而使分子链线团更扩展。以上研究表明, PDMDAAC 在 PFS 这种高酸度、高盐浓度的体系中是伸展的, 而不是蜷缩的。

图 3 是保持 PDMDAAC 质量浓度为 1.0 g/L、PFS 盐基度(B=10.40%)和 $c(\text{Cl}^-)$ 不变, 比浓粘度随总铁浓度 $c(\text{Fe})$ 变化的情况。同时考察了 PFS 总铁浓度 $c(\text{Fe})$ 和 $c(\text{Cl}^-)$ 相同时, 盐基度对 PDMDAAC 的比浓粘度的影响。结果表明, 当盐基度 B 由 6.40% 增加到 14.40% 时, 比浓粘度由 1.74 dL/g 线性增加到 1.75 dL/g。可见, PDMDAAC 的比浓粘度在一定条件下, 受 PFS 浓度和盐基度的影响较小, 但分别随二者的增加而稍有增加。其主要原因是 PDMDAAC 分子链在 PFS 中的伸展程度受其中铁的高电荷多核阳离子基团的影响, 且其伸展程度随阳离子基团含量的增加而增加。但在所考察的范围内, 铁的高电荷多核阳离子基团的含量变化不大^[11], 且其量大大超过了 PDMDAAC 的量。因此, 铁的高电荷多核阳离子基团含量的变化, 对分子链的伸展影响不大。

2.2 分子结构对粘度的影响

PDMDAAC 具有五元吡咯环结构, 且顺反异构体的比例为 6:1^[12]:



由于①杂环周围的疏水基构成了对正电荷的天然屏障, 产生“冰岛效应”^[13], 使电场斥力区始终存在; ②环状

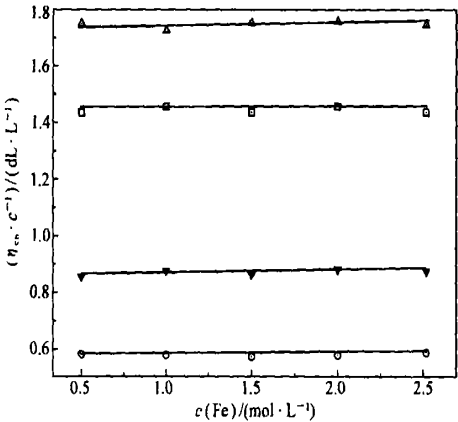


图 3 PDMDAAC 的比浓粘度随 PFS 总铁浓度的变化

Fig. 3 Plots of reduced viscosity of PDMDAAC vs concentration of total iron

[η] / (dL·g⁻¹): $\triangle$ 1.45; $\square$ 1.21; $\blacktriangledown$ 0.69; $\circ$ 0.45

阳离子侧基分布均匀,保持了较大的链刚性,使分子链蜷缩的位阻大,因此,保持分子链的伸展构象。这种特殊的分子结构使 PDMDAAC 在 PFS 这样强酸性、高盐浓度的体系中也能够保持良好的分子链伸展构象。

2.3 PDMDAAC 与 PFS 的相互作用

复合絮凝剂的 FT-IR、X 射线衍射分析和 SEM 结果分别如图 4、图 5 和图 6 所示。

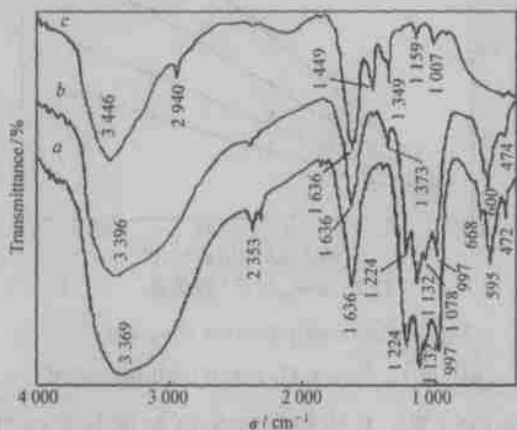


图 4 PFS(a)、PDMDAAC-PFS 复合絮凝剂(b)和 PDMDAAC(c)的红外光谱

Fig. 4 FT-IR spectra of (a) PFS, (b) PDMDAAC-PFS composite flocculant and (c) PDMDAAC

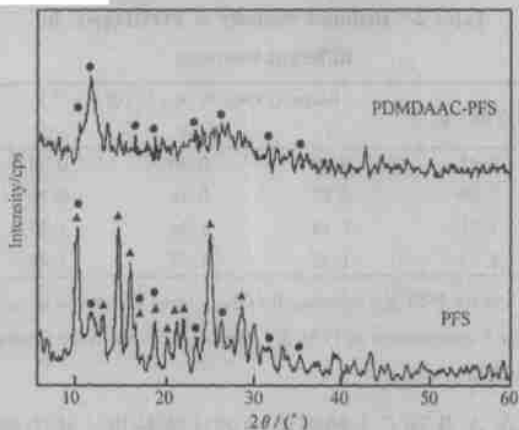


图 5 PFS 和 PDMDAAC-PFS 复合絮凝剂的 X 射线衍射谱

Fig. 5 XRD spectra of PFS and PDMDAAC-PFS composite flocculant
 $\blacktriangle \text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$; $\bullet \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

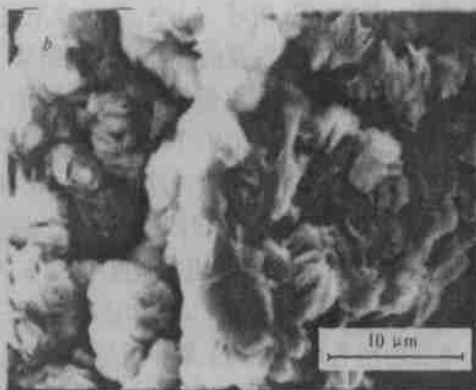
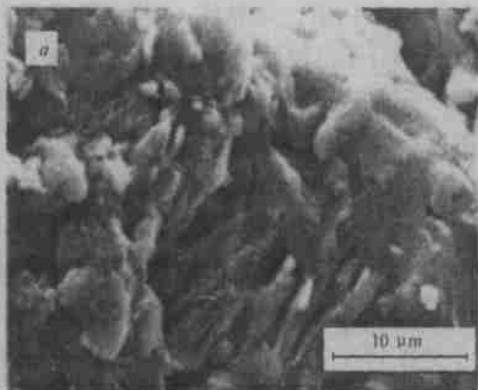


图 6 PFS(a)和 PDMDAAC-PFS 复合絮凝剂(b)的 SEM 形貌

Fig. 6 SEM images of (a) PFS and (b) PDMDAAC-PFS composite flocculant

从图 4 可以看出,复合絮凝剂的红外光谱与 PFS 基本上相似^[14],在复合絮凝剂中归属于 PFS 中的 HSO_4^- 的吸收峰($2\,353\text{ cm}^{-1}$)基本消失,在 $1\,373\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 PDMDAAC 中的 $-\text{CH}_2-$ 的吸收峰,但对比 PDMDAAC 的谱图,该峰发生了明显的蓝移,同时与 N 相连的双甲基在 $1\,449\text{ cm}^{-1}$ 的不对称弯曲振动吸收峰,在复合絮凝剂中很难看出,也可能由于发生了一定程度的位移而被 PFS 中的吸收峰所遮盖,其它表征 C—N 键的吸收峰都被 PFS 中的 SO_4^{2-} 在 $1\,224$ 和 $1\,000\text{ cm}^{-1}$ 左右处的吸收峰遮盖。以上说明了 PDMDAAC 所处的化学环境发生了改变,复合絮凝剂不是由 PDMDAAC 与 PFS 简单的机械混合,而是互相融合的复合体系。这可从 X 射线衍射图(图 5)和 SEM 照片(图 6)得到证实。从 SEM 照片可以看出, PFS 复配前后的形貌发生了很大改变, PFS 为钟乳石状,复配后变成了絮团状。可见加入 PDMDAAC,促使 PFS 颗粒成团分瓣,扩大了颗粒的表面。由图 5 可见, PFS 为明显的晶态结构,其主要物相为隶属于三斜晶系、PT(2)空间群的 $\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 和隶属于三方晶系、R $\bar{3}$ 空间群的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。当 PDMDAAC 加入量达 20.0 g/L 时,衍射峰向非晶态转变,主要物相 $\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 消失。可见, PDMDAAC 优先与 $\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 物相发生作用,影响其结晶或促使它发生转化,但对 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 物相的影响小。以上结果说明, PDMDAAC 是均匀分散在 PFS

中, 而不是蜷缩成团分布在 PFS 中; 与 PDMDAAC 高分子链发生作用的是铁的高电荷多核阳离子基土, 而不是单核的 Fe^{3+} 。从 PDMDAAC 的分子结构和 PFS 的主要组成物相来看, 二者很难发生化学反应或配位作用生成新物质。因此, PDMDAAC 在 PFS 中仍然保持相对的独立性, 但又通过静电作用与 PFS 中的主要物相发生相互作用, 它在 PFS 中形成了有机-无机穿插网络结构^[15]。

参 考 文 献

1 TANG Hong-Xiao(汤鸿霄). *China Water Wastewater*(中国给水排水)[J], 1999, **15**(2): 1

2 GAO Bao-Yu(高宝玉), WANG Yan(王燕), YUE Qin-Yan(岳钦燕), *et al.* *China Environm Sci*(中国环境科学)[J], 2002, **22**(5): 472

3 SHI Bao-You(石宝友), TANG Hong-Xiao(汤鸿霄). *Environm Sci*(环境科学)[J], 2000, **21**(1): 18

4 SHI Bao-You(石宝友), TANG Hong-Xiao(汤鸿霄). *Environm Chem*(环境化学)[J], 1999, **18**(4): 302

5 LI Feng-Ting(李风亭). *Ind Water Treat*(工业水处理)[J], 2002, **22**(1): 5

6 LIU Li-Hua(刘立华), ZHENG Ya-Jie(郑雅杰), GONG Zhu-Qing(龚竹青). *Mod Chem Ind*(现代化工)[J], 2002, **22**(10): 18

7 ZHENG Ya-Jie(郑雅杰), GONG Zhu-Qing(龚竹青), CHEN Bai-Zhen(陈白珍). *Chem World*(化学世界)[J], 2003, **44**(1): 5

8 CHANG Qing(常青), CHEN Ye(陈野). *Environm Sci*(环境科学)[J], 1999, **20**(1): 87

9 Fuoss R M. *J Polym Sci*[J], 1948, **3**(2): 246

10 TANG Hong-Xiao(汤鸿霄). *Environm Chem*(环境化学)[J], 1990, **9**(3): 1

11 ZHENG Ya-Jie(郑雅杰), GONG Zhu-Qing(龚竹青), LIU Li-Hua(刘立华), *et al.* *Transact Nonferrous Metals Soc China*(中国有色金属学会会刊)[J], 2002, **12**(5): 983

12 Jaeger W, Hahn M, Wandrey C. *J Macromol Sci, Chem*[J], 1984, **A21**(5): 593

13 Frank H S, Evans M W. *J Chem Phys*[J], 1945, **13**(11): 507

14 ZHENG Ya-Jie(郑雅杰), GONG Zhu-Qing(龚竹青), CHEN Bai-Zhen(陈白珍), *et al.* *Transact Nonferrous Metals Soc China*(中国有色金属学会会刊)[J], 2003, **13**(3): 690

15 Novak B M. *Adv Mater*[J], 1993, **5**(6): 422

Viscosity Behavior of Poly(dimethyldiallylammonium chloride) in Polyferric Sulfate

LIU Li-Hua^{a *}, GONG Zhu-Qing^a, HUANG Jian^b, ZHENG Ya-Jie^a

(^a*Institute of Metallurgical Physical Chemistry*, ^b*College of Chemistry and Chemical Engineering*,
Central South University, Changsha 410083)

Abstract The viscosity behavior of poly(dimethyldiallylammonium chloride) (PDMDAAC) in polyferric sulfate solutions(PFS) have been investigated as a function of interactions between PDMDAAC and PFS by FT-IR, SEM and X-ray diffractometry. The results show that the PDMDAAC chains adopt stretching conformation in PFS solution because of their special pyrrole ring structure and become larger in size due to stronger electrostatic repulsion of the polyferric cations. The viscosity behavior of PDMDAAC in PFS solution is less affected by the total iron concentration and basicity of the PFS solution, but affected by the concentration of PDMDAAC in PFS. The PDMDAAC chains present physical entanglement when the concentration of PDMDAAC is above 2.0 g/L, stretch in the concentration range of 0.8~2.0 g/L, and behave as a polyelectrolyte at below 0.8 g/L. The FT-IR, SEM and XRD results indicate that PDMDAAC interacted with the main phase $\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ of PFS.

Keywords poly(dimethyldiallylammonium chloride), polyferric sulfate, polyelectrolyte effect