

丙烯酸酰胺与4-乙烯基吡啶共聚物的季胺化及其若干性能*

高保娇** 曹霞*** 酒红芳

(华北工学院化学工程系 太原 030051)

摘 要 将丙烯酸酰胺(AM)与4-乙烯基吡啶(4VP)的共聚物(P(AM-co-4VP))用硫酸二甲酯季胺化,制备了系列吡啶季铵盐型阳离子丙烯酸酰胺共聚物,用 FTIR、 $^1\text{H-NMR}$ 和紫外分光光度法表征了其分子结构与组成,并重点研究了其絮凝与缓蚀性,考察了阳离子度与分子量对其各种功能的影响.研究表明,吡啶季铵盐型阳离子丙烯酸酰胺共聚物具有优良的絮凝-缓蚀等功能,且阳离子度越高,性能越好,而分子量对其性能亦有显著的影响.

关键词 阳离子丙烯酸酰胺共聚物,吡啶季铵盐,絮凝,缓蚀,多功能

丙烯酸酰胺(AM)及其衍生物的均聚物和共聚物是一类用途非常广泛的高分子聚合物,如何实现丙烯酸酰胺聚合物的阳离子化与多功能化是国内外学者的关切所在^[1-4].据文献报道^[5-7],季铵型阳离子聚合物具有缓蚀与杀菌等多种功能,但研究较多的是脂肪季铵盐型聚阳离子.与脂肪季铵盐型聚阳离子相比,吡啶季铵盐型聚阳离子具有更强的缓蚀、杀菌与吸附微生物的性能^[8].据此,我们制备了一种吡啶季铵盐型阳离子丙烯酸酰胺共聚物;先将丙烯酸酰胺与4-乙烯基吡啶(4VP)进行共聚合,然后使用季胺化试剂硫酸二甲酯使共聚物阳离子化,这样制得的共聚物不仅实现了丙烯酸酰胺共聚物的阳离子化,而且又将氮杂环季铵盐引入了高分子链上.研究表明,此种季铵盐共聚物具有优良的絮凝-缓蚀-杀菌等多种功能.

前文我们已较详细地报道了 AM 与 4VP 的共聚合反应^[9],并测得了两种单体的竞聚率.本文主要研究共聚物的季胺化反应,用多种测试手段表征了阳离子共聚物,并重点研究了吡啶季铵型阳离子丙烯酸酰胺共聚物的絮凝-缓蚀性能,探讨了阳离子度与分子量对其性能的影响规律.关于杀菌性能的实验结果将另文报道.

1 实验部分

1.1 原料

丙烯酸酰胺-4-乙烯基吡啶共聚物 P(AM-co-

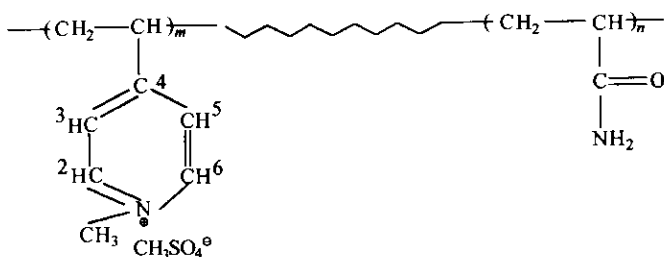
4VP)(简称 CPAV)的合成如下^[9]:在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管的四口反应烧瓶中,加入等体积的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)与蒸馏水的混合液为溶剂,再加入一定比例丙烯酸酰胺与4-乙烯基吡啶,以 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为引发剂,在 N_2 保护及 45°C 下,反应 6 h,以水为沉淀剂,制得不同组成的共聚物 P(AM-co-4VP).

丙烯酸酰胺用丙酮重结晶去除杂质,4-乙烯基吡啶(4-VP)在聚合前经减压精馏提纯.*N,N*-二甲基甲酰胺、硫酸二甲酯、甲醇、乙二醇、四氢呋喃、过硫酸钾等均为分析纯试剂.

1.2 共聚物 P(AM-co-4VP)的季胺化

称取一定量的共聚物 P(AM-co-4VP),溶解于甲醇或甲醇与乙二醇的混合溶剂中(视共聚物的组成情况而采用不同的溶剂),在搅拌下缓慢加入 5 倍于共聚物中吡啶环摩尔量的硫酸二甲酯,以保证使共聚物中的吡啶环全部被季胺化,于室温下反应约 11 h,用沉淀剂四氢呋喃沉淀出产物,并多次用四氢呋喃洗涤,将产品于室温下真空干燥 24 h,最后置于干燥器中保存备用.依上述操作步骤,制备了不同季胺化度(即季铵盐共聚物的阳离子度)与不同分子量的 A、B 两个系列的季铵盐共聚物(Quaternized copolymer of acrylamide and 4-vinyl pyridine,简称 QCPAV),其结构式为:

* 2001-08-31 收稿,2001-11-15 修稿;山西省青年科学基金项目(基金号 94013);** 通讯联系人;*** 现在太原市环境科学研究院工作



1.3 季铵盐共聚物的表征

用美国 Analect 公司的 RFX-65 型红外光谱仪 (KBr 压片法) 及瑞士 Broker-300 超导核磁共振仪表征阳离子共聚物的分子结构 (溶剂为体积比为 1:1 的 D_2O 和 CD_3CD_2OD 混合液, 内标为 4,4-二甲基-4-硅代戊碘酸钠, 简称 DSS), 用上海分析仪器厂的 751G 紫外分光光度计测定原共聚物中 4-VP 含量^[9]. 经 ^1H -NMR 证实, 由于季铵化试剂大量过量, 共聚物中的吡啶环全部被季铵化, 因此原共聚物 CPAV 中 4-VP 的摩尔百分数即为 QCPAV 的季铵化度, 亦为季铵盐共聚物的阳离子度.

1.4 絮凝性能的测试

将 QCPAV 溶解于水, 配制成浓度为 $5 \times 10^{-4} g/mL$ 的水溶液. 将含 0.2% 硅藻土的悬浮液置于具塞刻度管中, 加入一定体积的 QCPAV 水溶液, 并再加入悬浮液使其总体积为 50mL, 上下翻动 20 次, 然后静置 30 min, 取上层清液, 用 721 分光光度计在 420 nm 处测定透光率. 先在不同 pH 值及不同投加量下分别进行上述实验, 以确定对絮凝效果最适宜的 pH 值及最佳投加量, 然后对阳离子度不同与分子量不同的 A、B 两个系列的 QCPAV 分别进行絮凝性能试验.

1.5 缓蚀性能的测试

采用经典失重法对缓蚀性进行评价. 将 A₃ 铜片用碱液除油、用砂纸打磨致光亮平整, 清洗并干燥, 用分析天平准确称重后悬挂于加入一定量 QCPAV 水溶液的硫酸溶液 (硫酸浓度为 $0.5 mol \cdot L^{-1}$) 中, 静置一定时间后, 取出试片, 迅速清洗干燥后称重, 根据腐蚀试验前后试片失重计算缓蚀率^[7]. 在试验了适宜放置时间与最佳投药量的基础上, 对阳离子度不同与分子量不同的 A、B 两个系列的 QCPAV 分别进行缓蚀性能试验. 对典型的腐蚀试样用日立 S-530 扫描电镜观察表面组织腐蚀程度.

2 结果与讨论

2.1 季铵盐共聚物 QCPAV 的结构表征

2.1.1 FTIR 谱 我们分别测定了共聚物 CPAV 与季铵盐共聚物 QCPAV 的红外光谱 (图 1). 共聚物的红外谱图 (图 1a) 中, 波数为 $1602 cm^{-1}$ 和 $1557 cm^{-1}$ 的吸收峰来自于吡啶环中 $C=N$ 的伸缩振动, 波数为 $1452 cm^{-1}$ 和 $1417 cm^{-1}$ 的吸收峰来自于吡啶环中 $C=C$ 的伸缩振动. 将季铵盐的红外光谱图 (图 1b) 与之比较发现, $1557 cm^{-1}$ 和 $1417 cm^{-1}$ 两峰基本消失, 在 $1726 cm^{-1}$ 出现一尖锐的强峰, 这表明吡啶环上发生了季胺化反应生成了季胺盐.

2.1.2 ^1H -NMR 谱 用 ^1H -NMR 进一步表征了共聚物及其季胺盐 (图 2). 在 QCPAV 的 ^1H -NMR 谱图中 (图 2b), $\delta = 8.46$ 的峰为吡啶环上的 2,6 位上的质子峰 (见 1.2 中的结构式), $\delta = 7.49$ 的峰为吡啶环上的 3,5 位上的质子峰. 与共聚物的谱图 (图 2a) 相比, 在 $\delta = 4.20$ 处出现一新峰, 其归属于与 N 原子键合的甲基上的三个质子. 上述三个特征峰的峰面积之比为 2:2:3, 与季胺盐结构式中的相应基团 (分别为结构式中 2,6 位的 CH, 3,5 位的 CH 与 CH_3) 的质子数比例完全相同. 这充分表明, 由于季胺化试剂大大过量, 共聚物吡啶环上的 N 原子全部被季胺化了, 因此用紫外分光光度法测得的原共聚物 P(AM-co-4VP) 中 4VP 的含量 (摩尔百分数) 即为 QCPAV 的阳离子度.

2.2 季铵盐共聚物 QCPAV 的组成

在 AM 与 4VP 共聚时, 在固定引发剂用量条件下, 通过改变投料比, 制得了分子量 (用特性粘度 $[\eta]$ 表示) 大致相近, 而共聚物中 4VP 含量不同的样品, 从而得到季铵化度不同的 A 系列样品; 在 AM 与 4VP 共聚时, 在固定两单体投料比条件下, 通过改变引发剂用量, 制得了共聚物中 4VP 含量大致相近, 而分子量不同的 B 系列样品. 表 1 列出了这两个系列 QCPAV 的有关数据.

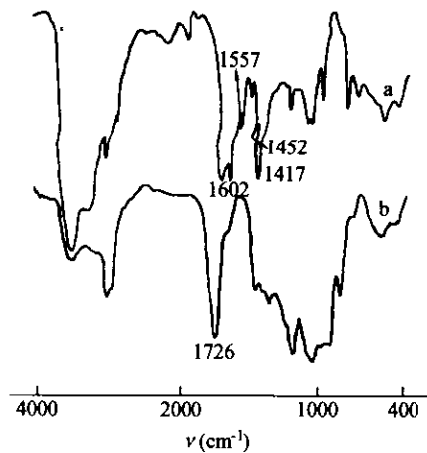


Fig. 1 FTIR spectra of P(AM-co-4VP) (a) and its quaternized product(b)

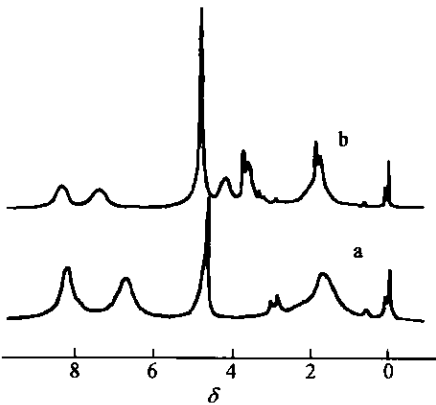


Fig. 2 ¹H-NMR spectra of P(AM-co-4VP) (a) and its quaternized product(b)

Table 1 Quaternizing degree and intrinsic viscosity of QCPAV

Quaternary amide salt	α(4-VP) in monomer (mol %)	Quaternizing degree (mol %)	Intrinsic viscosity [η](g/mL)
A-1	75.0	83.03	72.93
A-2	66.7	72.15	74.61
A-3	50.0	59.57	71.13
A-4	33.3	41.79	75.10
A-5	25.0	39.53	73.58
B-1	33.3	54.79	46.40
B-2	33.3	59.30	55.19
B-3	33.3	58.13	68.85
B-4	33.3	50.93	79.60
B-5	33.3	54.18	82.30

非离子性聚丙烯酰胺 ($M_q = 80 \times 10^5$) 进行了对比试验, 见图 3.

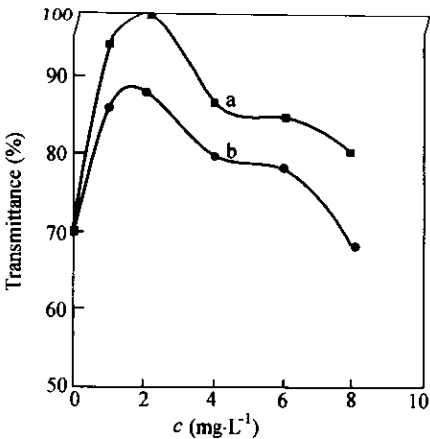


Fig. 3 Flocculation behavior
a) Quaternized P(AM-4-VP) (sample B-2);
b) Non-ionic PAM

悬浮于水中的胶体微粒一般带有负电荷, 本研究所用模拟工业废水——硅藻土悬浮液其微粒便带有负电荷, 阳离子聚丙烯酰胺共聚物可同时发挥吸附架桥和电性中和双重作用, 从而显示出优良的絮凝性能. 从图 5 中清楚看到, 本研究所制吡啶季铵盐型阳离子聚丙烯酰胺共聚物的絮凝性能远优于非离子性聚丙烯酰胺, 在最佳投加量处上清液的透光率几乎近于 100%.

在确定了适宜 pH (pH = 8 左右) 及最佳投加量 ($c = 1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$ g/g) 的前提下, 对 A、B 两系列的 QCPAV 进行了絮凝性能试验, 试验结果分别示于图 4 与图 5.

由图 3 可见, 阳离子度对 QCPAV 的絮凝性能影响很大, 在所研究的阳离子范围内, 随着阳离子度的增大, A 系列 QCPAV 的絮凝性能增强. 一方面因为随着电荷密度的增大, 聚合物链节之间静电排斥作用增强, 高分子链变得更加伸展, 有利于架桥效应^[10], 另一方面是因为随着高分子链上正电荷密度的增大, 加强了对荷负电胶体粒子的中和作用, 使其双电层受到压缩, ξ 电位变小, 有利于胶体粒子之间的聚集而絮凝沉降.

由图 4 可见, 对于 B 系列 QCPAV, 随着分子量的增大其絮凝性能呈现先增强后减弱的变化规律, 并有一最佳的分子量区域 ($[\eta] = 65 \sim 70$ g/mL). 这是因为分子量太小时, 架桥作用较弱, 随着分子量增大, 吸附架桥作用增强. 但是若

2.3 QCPAV 的絮凝性能

在对 QCPAV 絮凝性能进行试验的同时, 还以

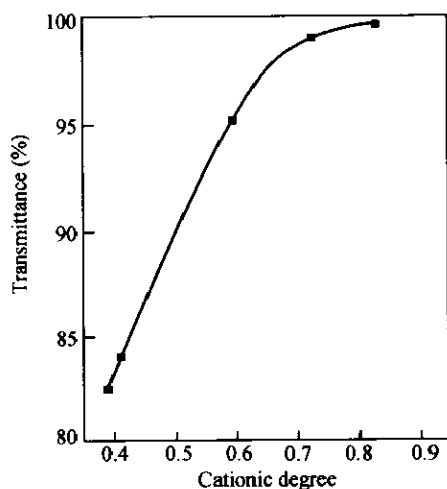


Fig. 4 Effect of the cationic degree of QCPAV on flocculation

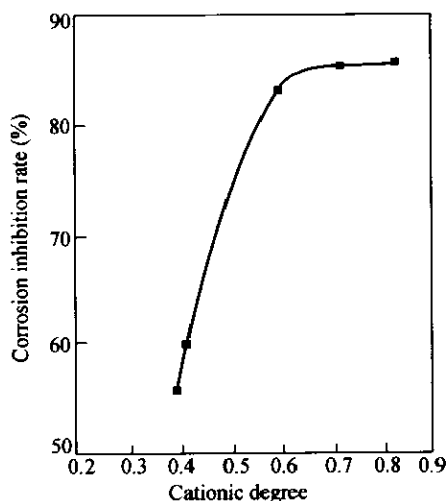


Fig. 6 Effect of the cationic degree of QCPAV on corrosion inhibition

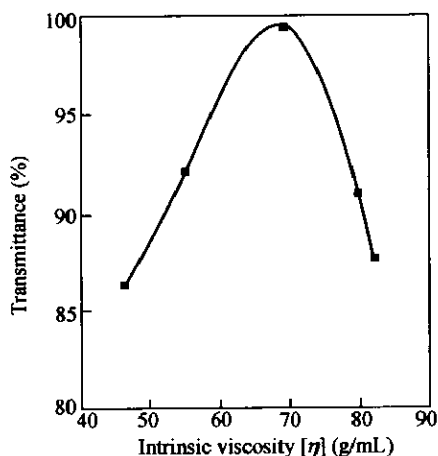


Fig. 5 Effect of the molecular weight of QCPAV on flocculation

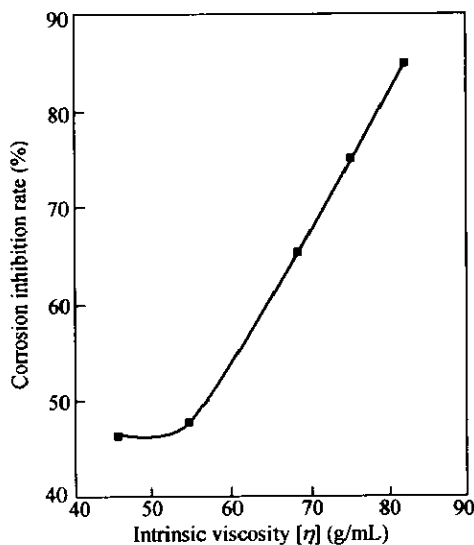


Fig. 7 Effect of the molecular weight of QCPAV on corrosion inhibition

分子量太大时,絮团沉降效果反而降低,其原因有待进一步研究探明。

2.4 QCPAV 的缓蚀性能

在确定了最佳投加量 ($c = 5 \times 10^{-6}$ g/g)、适宜放置时间(4天)的前提条件下,对 A、B 两系列的 QCPAV 进行了缓蚀性能试验,其结果分别示于图 6 与图 7。从两图中可明显看到, QCPAV 具有优良的缓蚀性能,在硫酸中对 A₃ 钢的缓蚀率可达 85% 以上。

由图 6 可以看到,随分子链上阳离子度的增加, QCPAV 对 A₃ 钢的缓蚀率按先快后慢的规律增强,最后趋于稳定,这是由氮杂环季铵盐的缓蚀机理所决定的。季铵盐属于吸附膜型缓蚀剂,而吡啶季铵盐缓蚀剂则会在物理吸附与化学吸附的共

同作用下,在金属表面形成致密的保护膜,抑制酸液对金属的腐蚀。

QCPAV 分子链上吡啶季铵基团所带的正电荷,会因静电引力作用物理吸附于金属铁片表面的阴极区,由于屏蔽作用阻碍了氢离子向阴极区的扩散,增大了析氢反应的过电位,从而减缓了酸腐蚀的阴极过程,抑制了金属的腐蚀。另一方面, QCPAV 分子链上吡啶环的大 π 键电子可与 Fe 原子的空 d 轨道配位^[12],从而使 QCPAV 分子与金属 Fe 表面之间产生较强的化学键合作用,有利于形成强度高致密性好的吸附膜,既可阻滞酸腐蚀

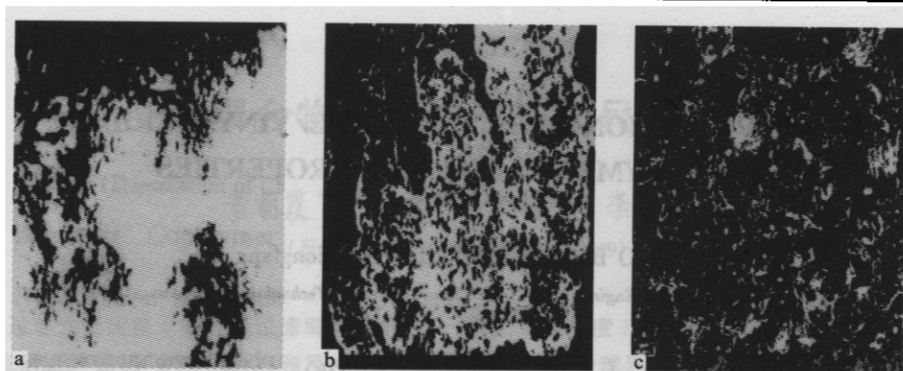


Fig. 8 SEM image of corrosion samples

a) Control sample; b) Non-ionic polyacrylamide; c) Quaternized P(AM-co-VP)

的阴极过程,亦可阻滞阳极腐蚀产物铁离子向酸液中的扩散,即亦可有效地抑制腐蚀反应的阳极过程.根据上述氮杂环季铵盐的缓蚀机理,显然 QCPAV 阳离子度越高,吸附点越多,吸附膜强度越高,致密性越好,故缓蚀率越高.不过当阳离子度达到 55% 以后,由于钢片表面已形成了一层致密的缓蚀膜,再增大阳离子度已无多大作用,故缓蚀率趋于稳定.

由图 7 可见,随着 QCPAV 分子量的增大,缓蚀率增强,只是分子量很低时变化缓慢.吸附性缓蚀剂的缓蚀效率取决于它在金属表面成膜的保护程度,即吸附成膜的覆盖度及吸附膜的强度.当 QCPAV 分子量较小时,形成的吸附膜不够致密,膜中有间隙,使铁片易受到酸液的腐蚀,随着分子

量的增大,吸附膜变得更为致密,因此缓蚀性能增强.分子量很低时,成膜性很差,即使分子量稍有增大,吸附膜仍不能致密地覆盖在铁片表面,因此缓蚀性能变化缓慢.由图可见,当特性粘数 $[\eta] > 55 \text{ g/mL}$ 后缓蚀率急剧增大,说明此时已开始形成较致密的保护膜.

为了更好地考察 QCPAV 的缓蚀性能,将经腐蚀实验的试片用蒸馏水冲洗后,通过扫描电镜观察其表面的组织形态,图 8 为其中 3 张典型照片.

从图中可清楚地看到,未加缓蚀剂的空白试片表面大面积地被强烈腐蚀;投加了非离子 PAM 的试片表面亦很粗糙,也受到了较严重的腐蚀;而投加了 QCPAV 的试片,表面的点状物(点蚀)很细小均匀,说明腐蚀过程受到了很大的抑制.

REFERENCES

- 1 Ni Huaifang, David H. J. Polymer, 1997, 38(3): 667 ~ 675
- 2 Lucien L, Christing D, Alain B, Robert C, Pierre L. J. Eur Polym, 1997, 33(7): 1099 ~ 1103
- 3 Yi Changfeng(易昌凤), Xu Zushun(徐祖顺), Cheng Shiyuan(程时远), Chen Zhengguo(陈正国). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (3): 291 ~ 296
- 4 Wang Hongzuo(王洪柞), Liu Shiyong(刘世勇), Wang Ying(王颖). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (6): 641 ~ 645
- 5 Patric M. US patent, 4 297 848. 1981-10-27
- 6 Kulicke W M, Kotter M, Grujer M. Adv Polym Sci, 1989, (1): 1 089
- 7 Huang Shaobin(黄少斌), Xiao Jin(肖锦), Ye Zhenhua(叶振华). Journal of South China University of Technology(华南理工大学学报), 1996, 24(2): 107 ~ 112
- 8 Itabashi Osamu. Chem Ind(London), 1992, (12): 450 ~ 451
- 9 Jiu Hongfang(酒红芳), Gao Baojiao(高保娇), Cao Xia(曹霞). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (4): 438 ~ 442
- 10 Wang Xiaojun(王晓军), Xiao Jin(肖锦). J Modern Chemical Industry(现代化工), 1998, (4): 23 ~ 25
- 11 Wang Yaqiong(王雅琼). Technology of Water Treatment(水处理技术), 1994, 20(5): 294 ~ 297
- 12 Fang Jingli(方景礼). Chemistry(化学通报), 1992, (6): 5 ~ 13

QUATERNIZATION OF ACRYLAMIDE/VINYLPYRIDINE COPOLYMERS AND SOME PROPERTIES

GAO Baojiao, CAO Xia, JIU Hongfang

(Department of Chemical Engineering, North China Institute of Technology, Taiyuan 030051)

Abstract Copolymer of acrylamide and 4-vinyl pyridine (CPAV), which had been synthesized by radical copolymerization in solution of DMF/water (volume/volume = 1 : 1) using potassium persulfate as initiator, was quaternized using dimethyl sulphate, and a series of copolymers having pendent quaternary pyridinium group have been synthesized, which have different degree of cationization and different molecular weight. The cationic copolymer was characterized by FTIR, ^{13}C -NMR and UV analysis and its flocculation and corrosion inhibition properties were studied in detail. The cationic copolymers QCPAV displayed good properties in the experiments. The experimental results of flocculation for siliceous earth suspension showed that the transmittance of the supernatant layer of the siliceous earth suspension after being flocculated could come up to 100%; without need of adding any other coagulation aids. QCPAV has good flocculation effect under weak alkline condition (Optimum pH is about 8 and Optimum added amount is $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6} \text{ g/g}$), and its performance was superior to that of non-ion polyacrylamide(PAM). The experiments results of corrosion inhibition in 0.5 mol/L sulfuric acid solution showed that QCPAV was effective for the corrosion prevention of A_3 steel in sulfuric acid solution and corrosion inhibition rate to steel A_3 can reach 85%. It was found that the higher the degree of cationization is, the better flocculation and corrosion inhibition functions is, and the molecular weight of the copolymers also affects these functions obviously. The research results of the flocculation mechanism showed that the reason that the QCPAV has good flocculation property is the synergistic reaction of charge neutralization and bridging absorption. In the research of corrosion inhibition mechanism, the conclusions could be arrived at that QCPAV could form a compact adsorption film on the metal surface. The formation process of the film was closely associated with the physisorption through electrostatic gravitation and the chemisorption through coordination of π electrons of pyridine and d orbit of atom Fe.

Key words Cationic copolymer of acrylamide, Quaternary pyridinium, Flocculation, Corrosion inhibition, Multiple function