

# 聚丙烯酰胺季铵化改性及吸附染料

林松柏<sup>①</sup> 姚康德<sup>②</sup> 李云龙<sup>①</sup>

(<sup>①</sup> 华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021; <sup>②</sup> 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

**摘要** 聚丙烯酰胺(PAM)通过胺甲基化反应后,以溴乙烷为季铵化试剂进行季铵化改性,对不同染料吸附能力的进行测试,以此评价季铵化树脂的改性程度.通过傅里叶红外对季铵化树脂分析表明,对 PAM 进行季铵化改性是可行的.用扫描电镜对树脂吸附染料的形貌表征表明,季铵化后的 AM 树脂对染料吸附性能良好,其吸附不仅有阴阳离子静电作用,还存在架桥和凝聚作用.

**关键词** 聚丙烯酰胺, 季铵化改性, 吸附容量, 染料

**中图分类号** TQ 326.4; TQ 316.6; X 791.03

**文献标识码** A

国内外对印染废水的处理已经做过大量的工作,主要的处理方法有物理法、化学法和生化法等.近年来的研究发现,真正具有工业化应用潜力的处理方法是,絮凝法与生化法的结合或物理法与絮凝法的结合<sup>[1~3]</sup>.聚丙烯酰胺是高分子絮凝剂中最有代表性的品种,它以优异的性能在水处理中得到广泛的应用.由于印染废水中的胶体带有负电荷,对此类污水的胶体悬浮物采用阳离子型絮凝剂,可以起到直接强化固液分离的效果<sup>[4,5]</sup>.季铵化物质对带负电荷的物质有很强的吸附能力<sup>[6,7]</sup>.本文研究了以溴乙烷为季铵化试剂,对聚丙烯酰胺的端基改性合成阳离子型的吸附材料,通过对不同染料吸附能力的测试来评价季铵化树脂的改性程度.

## 1 实验部分

### 1.1 材料的制备

取适量的二甲胺置于 150 mL 的三颈瓶中,加入少量的环己酮(溶剂),调节体系的 pH 值.量取定量的甲醛置于滴液漏斗中,在室温下边搅拌边滴入到二甲胺溶液中,反应一定时间.称取一定量 PAM(分子量超过 500 万)置于 250 mL 三颈瓶中,加入适量的水进行溶解,配成一定质量分数的分散溶液.升温至 50 ℃ 并保持恒温,加入胺醛反应液,搅拌,反应 1 h.冷却至室温,加入溴乙烷季铵化试剂,反应 3 h,用丙酮沉淀所得的反应产物,并用丙酮洗涤数次,干燥.采用四苯硼化钠沉淀法<sup>[8]</sup>测定季铵盐含量,计算得到材料的阳离子摩尔分数为 10%.

### 1.2 测试方法

1.2.1 红外分析 采用 Nicolet Magna-IR 750 红外分析测试仪,样品与 KBr 粉末研细压制成膜进行测试.

1.2.2 扫描电子显微镜 采用德国 LEO-1530 型扫描电镜仪,样品断面在氮气保护下喷涂黄金,在扫描电压为 5 kV 下观察产物的断面形貌.

1.2.3 吸附容量 将一定量的吸附剂与已知浓度的染料溶液混合,搅拌均匀,经过足够长的时间,使其达到吸附平衡.测定吸附前后溶液中溶质的浓度,从溶液浓度的改变可以求出每克吸附剂所吸附溶质的质量分数,即

$$a = V(C_0 - C)/m.$$

收稿日期 2005-09-03

作者简介 林松柏(1957-),男,教授,主要从事功能高分子材料的研究. E-mail: sblin@hqu.edu.cn

基金项目 福建省自然科学基金资助项目(E0510024);国务院侨务办公室科研基金资助项目(03QZR14)

上式中,  $a$  为吸附容量;  $V$  为溶液体积(L);  $C_0$  为溶质的起始质量分数( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $C$  为溶质的最终质量分数( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $m$  为吸附剂质量(g).

1.2.4 脱除率的计算 采用 UV-3101 分光光度法测定吸附前后溶液的吸光度, 根据标准曲线方程计算出染料的浓度, 则

$$Q = (A_0 - A) / A_0.$$

在上式中,  $Q$  为树脂对染料的吸收能力(脱除率);  $A_0, A$  分别为染料溶液初始和最终吸光度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

图 1 为聚丙烯酰胺阳离子化改性前后的红外光谱图. 从图 1 谱线 a 可看出, 由于氢键的缔合作用,

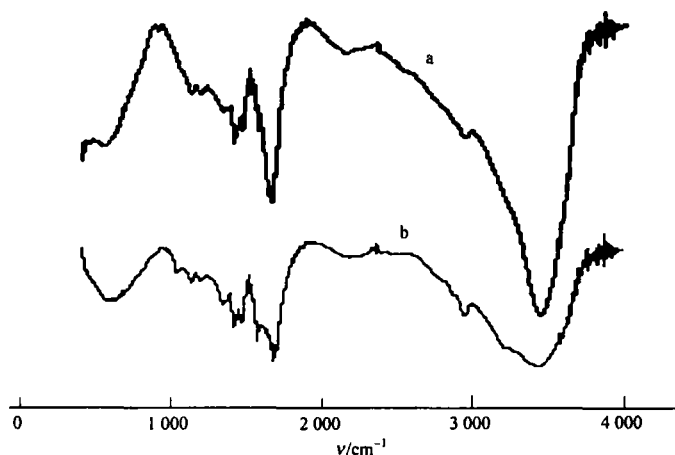


图 1 红外光谱图

在  $3400 \text{ cm}^{-1}$  处出现了酰胺基中  $\text{NH}_2$  的特征吸收峰, 在  $1660 \text{ cm}^{-1}$  处出现了酰胺基中羰基的吸收峰. 经阳离子化改性(谱线 b)后, 羰基的伸缩振动变为  $1680 \sim 1630 \text{ cm}^{-1}$  (宽峰); 仲酰胺基中的  $\text{NH}$  的伸缩振动由于共轭效应而向低移至  $3200 \text{ cm}^{-1}$ , 饱和碳链的碳氢伸缩振动为  $3000 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ ; 氮正离子的弯曲振动为  $1000 \text{ cm}^{-1}$  和  $1050 \text{ cm}^{-1}$ . 这说明, 聚丙烯酰胺树脂进行季铵化改性是可行.

### 2.2 树脂对染料的吸附性能的影响

由于染料的种类繁多、结构复杂, 本文选取直接冻黄、弱酸艳红(B)及直接大红(4B9)进行吸附性能研究, 分别考察季铵化树脂浓度和染料浓度对树脂的吸附性能的影响.

2.2.1 树脂质量分数对染料吸附性能的影响 在保持染料浓度( $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )不变的情况下, 改变树脂质量分数  $w$ , 测得几种不同类型的染料的吸附情况, 如图 2~4 所示. 从图可看出, 随着树脂质量分数

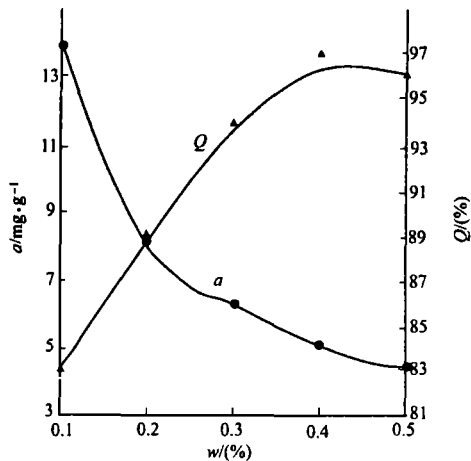


图 2  $w$  对直接冻黄吸附性能的影响

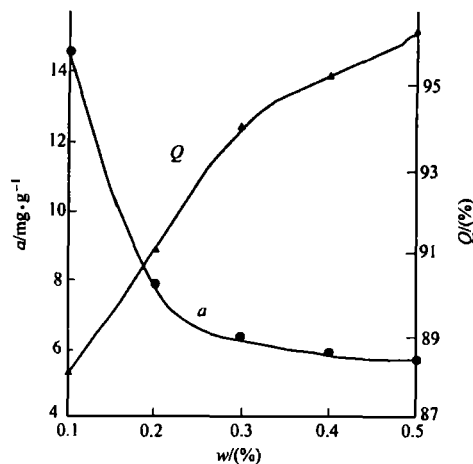


图 3  $w$  对弱酸艳红吸附性能的影响

的增大,染料的吸附容量有下降的趋势,而它的脱除率却呈上升趋势,脱除率可高达98%,吸附容量达 $15\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .这说明改性后的PAM对这3种染料的吸附能力均较强.因为改性后的PAM带有季铵阳离子的基团,当阳离子浓度一定时,随树脂质量分数的增加,阳离子基团总量也随之增加.而染料分子中大多含有 $-\text{SO}_3^-$ , $-\text{COO}^-$ 等阴离子基团,带有负电荷,大量阳离子的存在,增加了与 $-\text{SO}_3^-$ , $-\text{COO}^-$ 基团的作用,因而脱除率不断增大.当吸附的染料相同时,树脂质量分数越少,单位用量的树脂利用率反而越高,而吸附容量越大.随着改性PAM树脂质量分数进一步增加,吸附染料的量趋于平衡,此后再增加树脂质量分数,吸附剂量增大,吸附容量反而下降.说明季铵化树脂对阴离子染料的吸附作用是一个平衡过程.

**2.2.2 染料浓度对吸附性能的影响** 保持树脂质量分数不变( $w=0.4\%$ ),改变染料浓度( $M$ ),测得染料浓度对树脂吸附性能的影响,如图5~7所示.从图可以看出,脱除率及吸附容量都是随着染料浓度的增加而增加.在树脂质量分数不变的情况下,随着染料浓度增大,与单位活性基团发生作用的染料量也

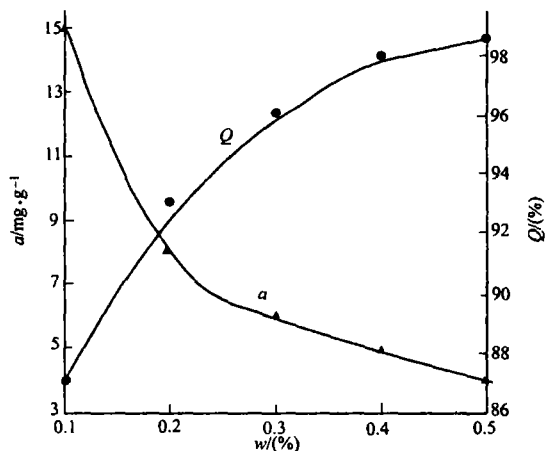
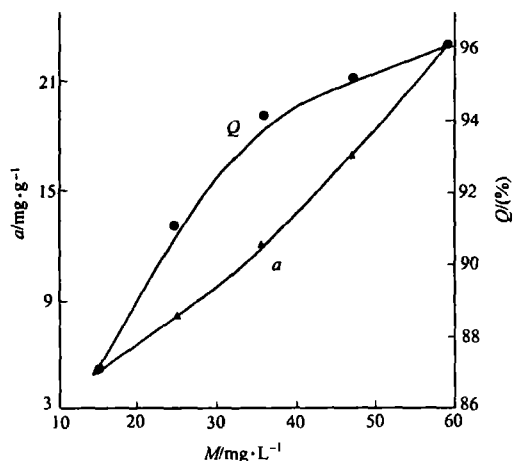
图4  $w$ 对直接大红吸附性能的影响

图5 染料浓度对直接冻黄吸附性能的影响

增大,所以吸附容量增大.同时,染料的脱除率也不断增加,在实验范围内脱除率高达98%以上.树脂对染料的脱除率不仅仅依靠吸附树脂中的季铵阳离子基团的作用,而且分子进一步聚集发生絮凝现象.当染料水溶液中加入改性PAM树脂后,染料分子迅速结合到树脂上.伸展的分子同时吸附多个染料分子,依靠高分子链的连接作用形成某种聚合体,结合成絮状物,即所谓的絮凝作用.同一染料分子同时被多个高分子链吸附,使得高分子部分发生交联,此时染料起到架桥作用.由图5~7可以看出,改性PAM树脂对于处理高浓度的染料溶液具有很大的优势.

### 2.3 扫描电镜分析

图8(a),(b)分别为未吸附染料的树脂与吸附直接冻黄染料后的树脂扫描电镜形貌图.对比两图可以看出,图8(a)中树脂形貌均匀,而图8(b)中树脂表面吸附上许多染料颗粒.染料颗粒起到架桥点的

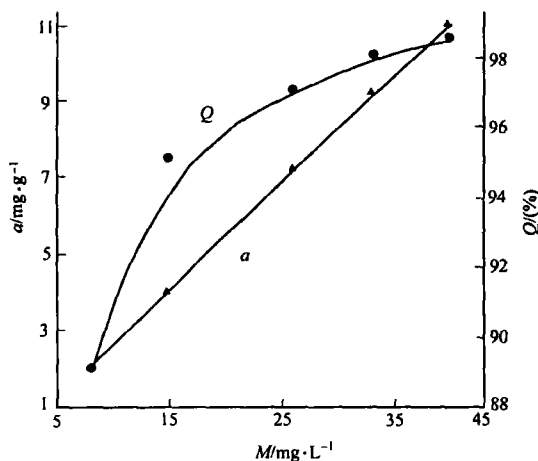


图6 染料浓度对弱酸艳红吸附性能的影响

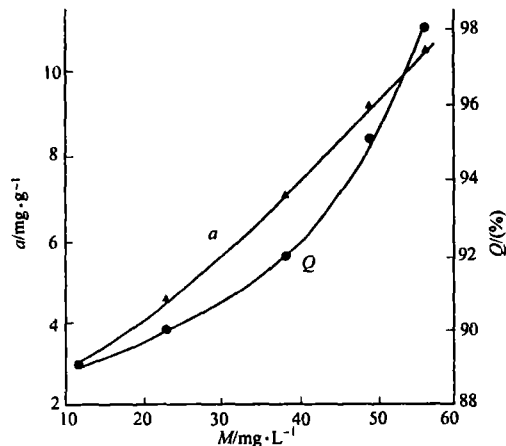
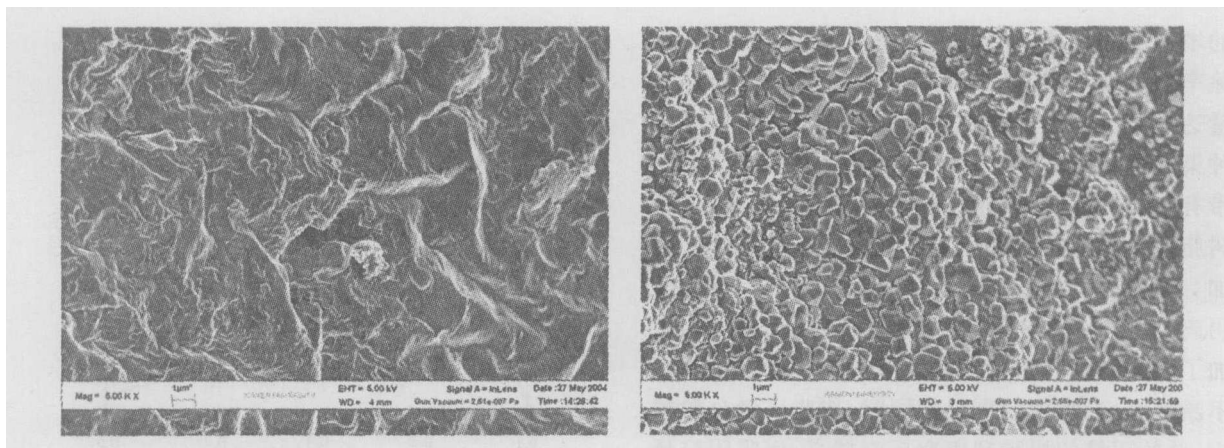


图7 染料浓度对直接大红吸附性能的影响



(a) 未吸附染料的树脂

(b) 吸附直接冻黄染料的树脂

图8 树脂吸附染料前后的扫描电镜照片( $\times 5\,000$ )

作用,使聚合物部分发生交联,形成网状结构.说明经季铵化改性后,PAM树脂对染料的吸附性能良好,而且树脂对染料的吸附不仅仅靠阴、阳离子的静电力作用,还存在着架桥及凝聚作用.

### 3 结束语

(1) 红外光谱分析表明,聚丙烯酰胺已获得季铵化处理.(2) 季铵化改后的 PAM 树脂对染料的吸附能力较强,其脱除率可达到 98%,吸附容量可达到  $15\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,并且吸附性能随染料浓度增加而提高.(3) 电镜分析表明,季铵化改性的 PAM 树脂对染料的吸附依靠静电、架桥及凝聚作用.

### 参 考 文 献

- 1 王 萍. 印染废水处理方法的研究进展[J]. 化工环保, 1997, 17(5): 273~277
- 2 周年深,路建美. 高吸水性树脂的合成及其吸附染料性能的研究[J]. 苏州丝绸工学院学报, 1998, 18(1): 9~12
- 3 肖子敬,戴劲草,叶 玲,等. 膨润土基多孔材料对红色染料的脱色作用[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2000, 21(2): 144~148
- 4 席雁生,张志俊,李 健. 聚丙烯酰胺 MANNICH 反应动力学的研究[J]. 青岛化工学报, 1998, 15(3): 231~237
- 5 郭玲香,郭世金. 新型阳离子絮凝剂在煤泥水治理中的应用研究[J]. 太原理工大学学报(自然科学版), 1999, 30(12): 170~174
- 6 Simonsson D. Electrochemistry for cleaner environment[J]. Chemical Society Reviews, 1997, 26(3): 181~190
- 7 吴超飞. 高浓度印染废水强化混凝脱色的研究[J]. 环境保护, 1997, (9): 8~10
- 8 阎 醒. 二甲基二烯丙基氯化铵的聚合与交联[J]. 油田化学品, 1992, 9(3): 22~25

## Quaternized Modification of Polyacrylamide and Adsorptive Capacity of Different Types of Dyes

Lin Songbai<sup>①</sup> Yao Kangde<sup>②</sup> Li Yunlong<sup>①</sup>

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China;

<sup>②</sup> School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, 300072, Tianjin, China)

**Abstract** After amine methylation, polyacrylamide (PAM) was subjected to quaternized modification, with ethyl bromide as quaternizing agent. The modification degree of quaternized resin was evaluated by testing adsorptive capacity of different type of dyes. The quaternized resin was characterized by FTIR and the results showed good adsorptive property to dyes.

**Keywords** polyacrylamide, quaternized modification, adsorptive capacity, dye