

二甲基二烯丙基氯化铵的合成*

常 青 陈 野

(兰州铁道学院环境工程系, 兰州 730070 E-mail: kun@dnszri.edu.cn)

摘要 为制备聚二甲基二烯丙基氯化铵絮凝剂, 采用二步法制备了二甲基二烯丙基氯化铵单体, 即在强碱性条件下由烯丙基氯和二甲胺反应先生成二甲基一烯丙基叔胺, 将该叔胺分离出来并再次加入烯丙基氯, 于丙酮介质中结晶析出季胺盐晶体. 该法制备的单体具有很高的纯度, 产率可达 72%.

关键词 二甲基二烯丙基氯化铵, 水处理, 絮凝剂, 单体, 合成.

The Synthesis of Dimethyldiallylammonium Chloride

Chang Qing Chen Ye

(Department of Environmental Engineering, Lanzhou Railway College, Lanzhou 730070 E-mail: kun@dnszri.edu.cn)

Abstract Dimethyldiallylammonium chloride (DMDAAC) was prepared by two-step method. first, allyl chloride reacted with dimethylamine in the solution of strong alkali, producing dimethyallylammonium (tertiary amine). Secondly, the tertiary amine was separated and added along with allyl chloride to acetone then the DMDAAC crystallized from the acetone solution.

Keywords dimethyldiallylammonium chloride, water treatment, flocculant, monomer, synthesis.

70 年代, 国外对聚二甲基二烯丙基氯化铵 (polydimethyldiallylammonium chloride, PDMDAAC) 的均聚、共聚做了很多研究^[1,2]. 国内 80 年代末至 90 年代初迅速形成热点^[3-8]. 这些研究中, PDMDAAC 的单体 DM-DAAC 的制备一般采用一步法, 即用二甲胺和烯丙基氯在强碱性条件下一反应完成. 但该方法所得单体溶液中含有大量副产物如氯化钠、烯醇、烯醛、叔胺盐及未反应完的烯丙基氯等, 虽经减压蒸馏但不能完全去除或完全不能去除, 这将严重影响后续聚合步骤和作为给水絮凝剂的卫生性能. 本文采用二步法制备了纯度很高的单体, 并达到了较高的产率, 克服了以上缺点.

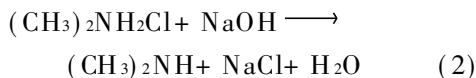
1 实验原理和方法

1.1 实验原理

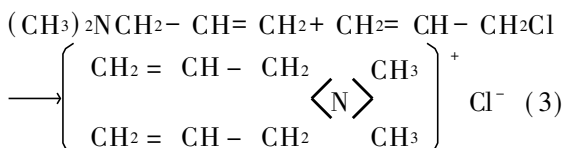
烯丙基氯和二甲胺发生亲核取代反应, 先生成叔胺, 再进一步反应得季胺盐. 步骤:

$$2(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl} \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl} \quad (1)$$

由该反应生成的二甲胺盐酸盐与氢氧化钠中和而恢复为二甲胺:



生成的叔胺再经以下反应而成为 DMDAAC:



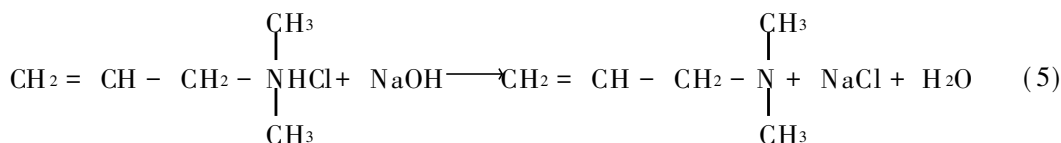
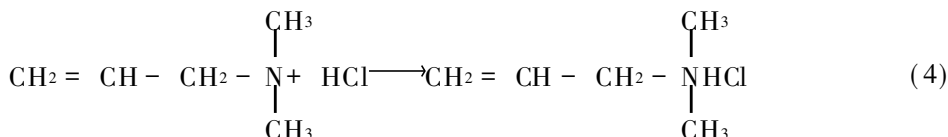
1.2 实验方法

(1) 将一定量和一定浓度的二甲胺溶液, 氢氧化钠溶液和总配比量一半的烯丙基氯加入

* 甘肃省科技攻关项目
常青: 男, 50 岁, 硕士, 教授
收稿日期: 1998-04-30

500ml 容积并配有回流冷凝装置的三颈烧瓶中,置于恒温水浴中在磁力搅拌器的搅拌下反应一定时间,得油水两相,以分液漏斗分出油相即叔胺,加入一定量固体氢氧化钠经一定时间干燥脱水后分离。

(2) 将经(1)步骤干燥后的叔胺与另一半烯丙基氯加入一定体积的丙酮中,于常温下静置一定时间,得无色针状晶体即季胺盐。



用岛津 FTIR-8101 红外光谱测定 DM DAAC 的红外光谱,如图 1 所示。从图 1 中可以看出,在 $\sim 1400\text{cm}^{-1}$ 处有氮原子上的 C—H 吸收峰,在 $\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 和 $\sim 800\text{cm}^{-1}$ 处有双键碳原子上的 C—H 吸收峰,在 $\sim 1680\text{cm}^{-1}$ 处有 C=C 伸缩振动吸收峰,在 $3000 \sim 3400\text{cm}^{-1}$ 范围有较宽的 HO—H 吸收峰,这是由于该物质吸湿性强,在测定压片过程中吸收了空气中的水分所致。表 1 为 DM DAAC 元素分析结果。同样由于该物质吸湿性强,所以在元素分析结果中氢的百分含量略高,而碳、氮、氯的百分含量相应略低。红外光谱与元素分析结果均与

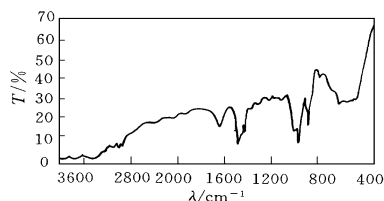


图 1 DM DAAC 红外光谱图

表 1 元素分析结果/%

元素	C	N	H	Cl
理论值	59.4	8.67	10.0	21.9
实测值	59.2	8.49	11.8	21.6

2 结果与讨论

2.1 产品鉴定

根据叔胺可溶于酸而不溶于碱的性质,取一定量叔胺加入 0.1mol/L 的 HCl 溶液,叔胺即溶解于其中,再加入等摩尔量的 NaOH 溶液,叔胺复析出分层,反应如(4)和(5),反应可作为叔胺存在的证据之一。

DM DAAC 的结构相符。

2.2 叔胺制备方法研究

采用 3 种方式制备叔胺,产生了显著不同的效果。

(1) 将一定量的二甲胺水溶液加入三颈瓶,在磁力搅拌作用下加入一定量的氢氧化钠固体,然后缓慢分批加入总配比量一半的烯丙基氯,加样完毕后将温度升至 60°C ,加热回流 4h,冷却后分出叔胺。

(2) 将一定量的二甲胺水溶液加入三颈瓶,在磁力搅拌作用下加入一定量的氢氧化钠固体,然后逐步缓慢地加入总配比量一半的烯丙基氯,反应数分钟后分离出油相(未经 60°C 条件下的加热回流反应)。

(3) 在三颈瓶上安装两只滴液漏斗,采用滴加方式。在加入上述数量的二甲胺后,首先用装有烯丙基氯的滴液漏斗加入数毫升烯丙基氯,反应数分钟后用另一只滴液漏斗加入数毫升一定浓度的氢氧化钠溶液,反应数分钟。如此反复交替滴加,2h 加完。反应数分钟后分离出油相。

3 种方式所得实验结果如表 2 所示,表 2 中第 3 种方式中 C_1 为常温下的实验, C_2 为低温下的实验。比较这几种实验方式的结果,可得出:①由二甲胺和烯丙基氯生成二甲基一烯丙

基叔胺的亲核取代反应很容易发生,不必用加热回流的方法,在较低的温度下就可完成.原因是烯丙基氯分子中的氯非常活泼,二甲胺碱性较强,是较强的亲核试剂.而且在低温下,烯丙基氯和叔胺的挥发性降低,因而使收率有所提高.②滴加方式对提高叔胺的收率起着决定性

表 2 不同制备方式的实验结果

方 式	油相体积/ ml		颜色	挥发	叔胺收率/ %	季胺收率/ %
	干燥前	干燥后				
A	15	7	黄	严重	12. 7	9. 77
B	37	0	黄	严重	0	0
C ₁ (15)	42	35	白, 浊	微弱	63. 6	49. 0
C ₂ (1—5)	44	40	白, 浊	极微弱	72. 7	55. 4

这些副反应均是在碱性条件下发生的,所以应避免烯丙基氯与氢氧化钠同时存在于体系中.滴加方式满足了这一反应条件.因为每当滴加氢氧化钠溶液时,烯丙基氯已与二甲胺充分反应而不存在,氢氧化钠的唯一作用即是与二甲胺盐酸盐反应释放出二甲胺.下一次烯丙基氯的滴加也是在氢氧化钠消耗完后进行的,烯丙基氯可完全用于生成叔胺.由此可看出每 2 次滴加之间的时间间隔即反应时间的确定是相当重要的.

2. 3 干燥对叔胺的影响

以上法制得的叔胺必须用 NaOH 固体干燥,否则会使后续结晶过程不良,甚至完全不结晶析出季胺盐.从干燥前后油相体积的对比可看出,在方式 A 中副反应过多,致使叔胺产率很低,干燥后体积减少很多,在方式 B 中,反应不充分而没有得到叔胺,油相体积减少为零,这说明此时氢氧化钠干燥剂的作用不仅仅是吸收油相中难以分离的水分,还与原料及反应生成的副产物发生了反应.而在方式 C₂ 中干燥前后油相体积仅有少量变化,用 SHIMADZUGC-14A 型气相色谱仪对方式 C₂ 所得叔胺做了气相色谱的分析比较.实验柱温 90 ,气化温度 150 ,检测温度 150 ,以中性硅藻土为担体测得结果如表 3.从表 3 中可以看出干燥前后峰未发生变化,说明干燥剂只是除去了叔胺中的水分,而对反应产物并无影响.

的作用.在制备叔胺的过程中常发生一些副反应,使叔胺收率降低.如:

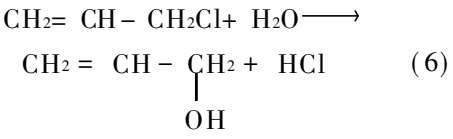


表 3 气相色谱分析结果

状 况	峰 1		峰 2	
	t/ min	含量%	t/ min	含量%
干燥前	0. 833	99. 97	1. 184	0. 0301
干燥后	0. 830	99. 97	1. 184	0. 0255

2. 4 季胺的制备

制得叔胺后,加入与叔胺同体积量的烯丙基氯,在丙酮介质中静置得无色针状晶体.

(1) 结晶时间对季胺产率的影响 在室温 25 下,按上法制备季胺,静置不同时间后,测其收率,如图 2 所示.由图 2 可见结晶时间越长,收率越高,但从第 10d 起,收率增长渐缓,趋于一极限值,由此还可以看出,生成季胺盐的反应较慢,不易发生.这是由于二甲基-烯丙基叔胺碱性较弱,是一种较弱的亲核试剂,加上分子较大,空间位阻效应较强,因而比叔胺化反应困难.

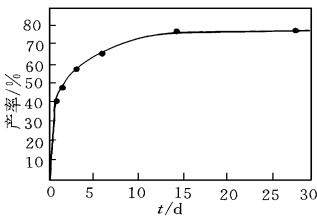


图 2 结晶时间的影响

(2) 丙酮用量的影响 丙酮是季胺化的良溶剂,但丙酮的用量对季胺盐的分离有显著的

影响. 当丙酮用量过少时, 生成的季胺盐与丙酮凝结在一起, 不能分离, 但丙酮用量过多时, 生成的晶体过于松散极易流失. 为此采用不同丙酮用量对结晶效果进行了研究. 从表 4 可看出, 当丙酮与叔胺的体积比在 3—5 倍时, 效果最好, 晶体较密实, 且易分离.

表 4 丙酮用量的影响

体积比(丙酮/ 叔胺)	1	2.5	3	5	7.5
效果	不能分离	较难分离	适中	稍松	松

2.5 原料的重复利用

丙酮作为介质, 从理论上讲并不会被消耗, 如果能重复使用试验, 则会降低产品的生产成本, 为此进行了丙酮的重复使用.

(1) 当季胺盐从丙酮中结晶析出后, 将丙酮分出, 发现其体积有所增加, 弃去增加部分, 取原体积量的丙酮在下次实验中重复使用, 如此进行到第 4 次重复使用时, 发现季胺盐晶体与丙酮介质的分离出现困难, 因此停止重复使用. 出现这种情况的原因是由于随着一次又一次地弃去增加部分, 而使介质中的丙酮含量逐渐降低到了一个极限. 以此法制得的季胺盐产率如表 5 所示.

表 5 等体积丙酮重复利用季胺盐产率

次数	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次
产率/ %	55. 92	62. 33	57. 35	49. 74

从表 5 中可以看出, 随着重复使用次数的增加, 产率最终越来越低, 而且分离发生困难, 因此做为丙酮的重复利用, 此法不可取.

(2) 当季胺盐从丙酮中结晶析出后, 分出丙酮介质, 并全部用于下次实验, 如此进行数次. 此法制得的季胺盐产率如表 6 所示. 从表 6 中可以看出, 由于丙酮的重复使用, 产率也有显著提高, 且未发现分离困难, 但随着重复使用丙酮的次数逐渐增多, 析出的晶体逐渐变得较为松

表 6 丙酮全部利用时季胺盐的产率

次数	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	平均
产率/ %	59. 7	62. 6	82. 5	83. 2	72. 0

散, 如操作不当则容易流失. 作为丙酮的重复使用可用此法.

(3) 氢氧化钠的综合利用. 在实验中 NaOH 不仅是制备叔胺的反应剂, 又是叔胺的干燥剂. NaOH 作为干燥剂仅用于除去叔胺中的水分, 实验证明使用反应剂用量的 70%—80% 的 NaOH 作为干燥剂在完成干燥作用后, 加入一定量的水制成溶液再作为反应剂也丝毫未影响反应的效果.

3 工艺流程

DMDAAC 制备流程如下图 3.

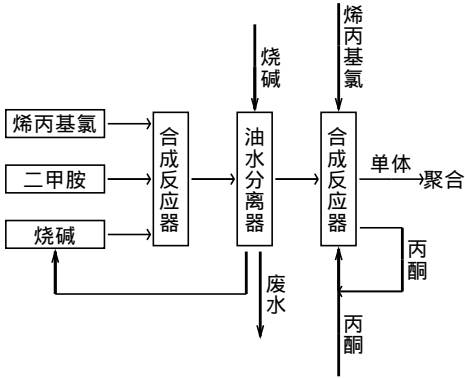


图 3 DMDAAC 制备流程

参 考 文 献

1 Jerry E Boothe. Some homo-and copolymerization studies of dimethyldiallylammonium chloride. J. Macromol. Sci-Chem., 1970, A4(6) : 1419—1430

2 YOUJI NEGI. Cyclopolymerization of diallylamine derivatives in dimethyl sulfoxide. J. Polyme. Science, 1967(5) : 1951—1965

3 俞一平. 聚二甲基二烯丙基氯化铵的合成研究. 浙江化工, 1990, 22(4) : 1

4 权艳梅. 二甲基二烯丙基氯化铵的合成鉴别及聚合研究. 西安石油学院学报, 1992, 7(1) : 58

5 王萍, 常青. 新型有机高分子絮凝剂 PDADMA 对印染废水的处理. 工业水处理, 1993, 1: 20

6 常青. 用 Ca(OH) ₂-PDADMA-PAM 法絮凝处理制革废水. 环境科学学报, 1994, 14(2) : 216

7 阎醒. 二甲基二烯丙基氯化铵的聚合与交联. 油田化学, 1992, (3) : 259

8 王雅琼, 王保成, 温亚龙. 二甲基二烯丙基氯化铵的合成. 太原工业大学学报, 1996, 27(2) : 86