

## 聚烯丙基胺的合成、表征及其与硫化氢反应

唐东林<sup>1</sup>, 出毅能<sup>2</sup>, 王 瞧<sup>1</sup>, 李瑞海<sup>2\*</sup>

(1. 西南石油大学 石油天然气装备教育部重点实验室, 四川 成都 610500; 2. 四川大学 高分子科学与工程学院, 四川 成都 610065)

**摘 要:**随着聚烯丙基胺在染整, 水处理, 气体吸附等领域的广泛应用, 聚烯丙基胺的需求越来越大。然而, 用烯丙基胺单体直接聚合会存在严重的衰减链转移现象, 而无法得到高分子量的产物, 用加氢方法制备, 实验过程繁琐。本文采用先对烯丙基胺单体进行盐酸化, 消除衰减链转移现象, 再利用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{NaHSO}_3$ 作为引发剂, 对烯丙基胺盐酸盐进行自由基聚合, 使用离子交换树脂对聚烯丙基胺盐酸盐进行离子交换处理, 获得聚烯丙基胺。对聚烯丙基胺进行红外光谱和核磁结构表征, 结果表明红外光谱在 $997\text{ cm}^{-1}$ 处对应的 $\text{C}=\text{C}$ 键和 $945\text{ cm}^{-1}$ 处对应的 $\text{C}-\text{H}$ 键消失, 说明单体被成功聚合。氢核磁谱图表明C上有3种氢, 这与聚合物的结构相对应, 也说明聚合物被成功合成。利用紫外光谱, X射线光电子能谱(XPS)和能量散射X射线能谱(EDX)探究聚合物与硫化氢的反应。紫外光谱显示, 聚合物与硫化氢反应后, 最大吸收峰的波长出现红移, 并且强度增加。EDX测试表明与硫化氢气体反应后的聚合物表面存在着硫元素, 并且表面硫原子百分率达到4.62%。XPS谱图表明, 聚合物与硫化氢气体反应后, 存在两种硫元素, 经过分析说明聚烯丙基胺与硫化氢气体反应既存在着化学反应过程, 同时还有物理吸附的过程。本文采用简单的自由基聚合制备聚烯丙基胺, 并将其与硫化氢气体反应, 实验表明聚烯丙基胺可以用作硫化氢气体的吸收剂。

**关键词:**聚烯丙基胺; 自由基聚合; 硫化氢; 烯丙基胺

中图分类号:TQ311

文献标志码:A

文章编号:2096-3246(2017)03-0197-05

### Synthesis, Characterization and Reaction with $\text{H}_2\text{S}$ of Poly(allylamine)

TANG Donglin<sup>1</sup>, CHU Yineng<sup>2</sup>, WANG Qiao<sup>1</sup>, LI Ruihai<sup>2\*</sup>

(1. Key Lab. for Petroleum-gas Equipment of EMC, Southwest Petroleum Univ., Chengdu 610500, China;

2. College of Polymer Sci. and Eng., Sichuan Univ., Chengdu 610065, China)

**Abstract:** With the widely used of polyallylamine in many areas, such as dyeing and finishing, water treatment, gas adsorption, the demand of polyallylamine is growing. However, there is a serious chain transfer reaction by directly polymerizing the monomer of allyl amine to get polyallylamine, so it is unable to get high molecular weight products. And also, the experiment is cumbersome by using hydrogenation methods to prepare polyallylamine. Therefore, it is necessary to develop new methods to prepare polyallylamine. Using allylamine hydrochloride as monomer,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  and  $\text{NaHSO}_3$  as initiating systems, Poly(allylamine) was prepared through the free radical polymerization at  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . The structure of poly(allylamine) was characterized by  $^1\text{H-NMR}$  and Fourier transform infrared (FTIR) spectrophotometer. The results of FTIR showed that the peaks at  $997\text{ cm}^{-1}$  (due to  $\text{C}=\text{C}$  bonds) and  $945\text{ cm}^{-1}$  (due to  $\text{C}-\text{H}$  bonds) disappear after polymerization. The  $^1\text{H-NMR}$  showed that there are three different hydrogen atoms on the prepared polyallylamine. The results of FTIR and  $^1\text{H-NMR}$  indicated that the polyallylamine was successfully synthesized. The polymer reaction with hydrogen sulfide was studied and UV absorption spectrum indicated the wavelength of maximal absorption peak has redshift after reaction as well as the absorption intensity was increased. Energy Dispersive X-ray Detector (EDX) showed that there has sulfur at the surface of polymer after exposed to  $\text{H}_2\text{S}$  with 1min. Besides, the result of EDX showed that there is 4.62 percent of sulfur atom on the surface of polymer after reacted with  $\text{H}_2\text{S}$ . X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) confirmed that there has chemical reaction and physical adsorption when the polymer exposed to  $\text{H}_2\text{S}$  atmosphere.

**Key words:** Poly(allylamine); radical polymerization; hydrogen sulfide; allylamine

收稿日期:2016-10-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41474142); 石油天然气装备教育部重点实验室开放基金资助项目(OGE201402-04)

作者简介:唐东林(1970—),男,教授,博士.研究方向:高分子材料的共混改性、聚合物的接枝和表面改性. E-mail:tdl840451816@163.com

\* 通信联系人 E-mail: liruikai16@163.com

聚烯丙基胺是一种带有大量极性氨基基团的水溶性聚合物,聚烯丙基胺在不同领域有着广泛的应用,比如,水处理、纺织工业、添加剂和吸附剂等领域。然而,连接有氨基的烯丙基类单体,聚合过程存在着衰减链转移现象,氨基氮上孤电子对和自由基发生共轭,使自由基失活。因此,很难直接由烯丙基胺单体聚合而得到高分子量的聚烯丙基胺。为了获得大分子量的聚烯丙基胺,很多研究人员在聚合方面做出努力:Parker<sup>[1]</sup>通过聚丙烯腈的加氢方法获得聚烯丙基胺;Harada等<sup>[2]</sup>通过使用偶氮类引发剂,引发烯丙基胺单体聚合,从而获得聚烯丙基胺。虽然,上述两种方法可以获得聚烯丙基胺,但由聚丙烯腈加氢方法获得聚烯丙基胺的方法,实验条件苛刻,繁琐,且依然不能获得高分子量的聚合物。作者通过利用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{NaHSO}_3$ 作为引发剂,对烯丙基胺单体进行盐酸盐处理后再进行自由基聚合,消除烯丙基类单体存在的衰减链转移反应,从而获得聚烯丙基胺,该方法具有实验反应过程简单,容易控制,且可获得较高分子量的聚合物等特点。

硫化氢( $\text{H}_2\text{S}$ )气体是一种具有剧毒,腐蚀性和易燃的气体,硫化氢气体可以来源于下水道、煤矿、石油和天然气工业等。硫化氢气体可以导致败血症,并且在浓度高于 $250\ \mu\text{L}/\text{L}$ 是可以导致死亡<sup>[3]</sup>。而所使用的天然气中含有硫化氢气体<sup>[4]</sup>,为了健康安全,必须使得天然气中的硫化氢气体含量满足燃气管道运输规定小于 $20\ \mu\text{L}/\text{L}$ <sup>[5]</sup>。因此,为了满足这个标准<sup>[6]</sup>,对于开发可吸收硫化氢气体的材料是非常重要的。而目前,硫化氢气体的吸收材料主要是以液体吸收法和吸收氧化法为主,液体吸收法中大部分以碱性有机溶液作为吸收剂,而液体吸收剂存在不易运输,使用不方便,污染大等缺点;吸收氧化法,分为吸收和氧化2个过程,过程繁琐,吸收过程大部分使用液体吸收剂,污染大,且氧化过程使用重金属等催化剂。因此,作者将合成的聚烯丙基胺应用于硫化氢气体的吸收。由于聚烯丙基胺可以配成溶液或是制成固体,具有使用方便,简单特点,且由于聚烯丙基胺上存在大量可以和硫化氢发生化学反应的氨基,因此,聚烯丙基胺吸收硫化氢时,具有化学反应和物理吸附的过程。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

烯丙基胺:分析纯,西亚试剂有限公司,使用前蒸馏;硫化氢气体:成都科源气体有限公司;过硫酸铵、亚硫酸氢钠、盐酸、甲醇、三乙胺、去离子水:分析纯,成都科龙化工试剂厂;离子交换树脂:阿拉丁试

剂有限公司;其他实验试剂由成都科龙化工试剂厂提供。傅里叶变换红外光谱仪, Nicolet 6700, 美国尼高利公司;紫外光谱仪, UV3600, 日本岛津公司;X射线光电子能谱仪, AXIS Ultra DLD, 克雷斯托分析仪器公司;氢核磁共振波谱仪, DD2 600, 安捷伦科技有限公司;3扫描电子显微镜(配有EDX), Quanta250, 美国FEI公司。

### 1.2 合成聚烯丙基胺

在100 mL的三口瓶中加入适量的烯丙基胺,冰浴,搅拌下缓慢滴加盐酸,直至混合液pH为6,获得烯丙基胺盐酸盐,将烯丙基胺盐酸盐的部分水分减压蒸去,通氮搅拌数分钟后,加入引发剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{NaHSO}_3$ (摩尔比为1:1)在 $50\ ^\circ\text{C}$ 下搅拌聚合30 h。聚合结束后,将聚合物用去离子水稀释,并滴加三乙胺直至pH为10左右<sup>[7]</sup>。之后将聚合物缓慢的滴加到大量甲醇中沉淀,搅拌,过滤,用甲醇洗涤3次,得到淡黄色的固体。将固体溶解在去离子水中,并缓慢通过充满离子交换树脂的柱子,得到的混合液经过蒸馏,甲醇沉淀,过滤洗涤,真空烘干后,得到聚烯丙基胺。烯丙基胺的聚合过程如图1所示。

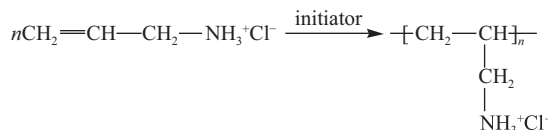


图 1 烯丙基胺的聚合

### Fig.1 Polymerization reaction of allylamine hydrochloride

### 1.3 聚烯丙基胺和硫化氢反应

将聚烯丙基胺溶解在去离子水中,配制成 $2\ \text{mg}/\text{mL}$ ,测试溶液的紫外吸收光谱。并取10 mL该溶液通纯硫化氢气体1 min,之后进行紫外吸收光谱测试<sup>[8]</sup>。并做对照实验,取10 mL去离子水通入1 min的硫化氢气体,之后进行紫外吸收光谱测试。由于聚烯丙基胺上存在大量的氨基,而氨基上有孤电子对( $n$ 电子),在波长为 $190\sim 230\ \text{nm}$ 范围上存在吸收峰,当聚烯丙基胺上的氨基与硫化氢发生化学反应时,存在电子的共用和转变,使得其在紫外光谱上出现变化。

### 1.4 测试表征

#### 1.4.1 红外分析

对聚烯丙基胺和丙烯胺单体进行红外表征,采用溴化钾压片法,扫描范围 $400\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 。

#### 1.4.2 氢核磁分析

对聚烯丙基胺进行氢核磁分析,采用 $400\ \text{MHz}$ ,溶剂重水。

#### 1.4.3 XPS和EDX分析

将聚烯丙基胺暴露在硫化氢气体氛围中5 min后,对样品进行XPS全谱和分谱分析和EDX测试。

### 1.4.4 紫外分析

测试溶液的最大吸收波长,范围190~700 nm,采样间隔1 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

图2为烯丙基胺和聚烯丙基胺的红外光谱图。由图2可以看出:烯丙基胺在 $997\text{ cm}^{-1}$ 和 $945\text{ cm}^{-1}$ 处有吸收,分别对应C=C键对应=C-H键的吸收峰,而聚合后的聚烯丙基胺的红外谱图的这两个峰都消失了,说明双键已经不存在,聚烯丙基胺被成功合成。其他位置的吸收峰分别是 $3\ 445\text{ cm}^{-1}$ 对应N-H的伸缩震动吸收峰, $2\ 935\text{ cm}^{-1}$ 对应 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩震动吸收峰。

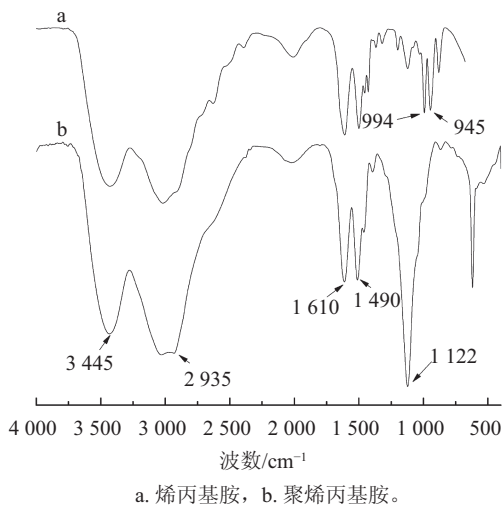


图2 烯丙基胺和聚烯丙基胺傅立叶红外光谱图

Fig.2 FTIR of allylamine hydrochloride and Poly(allylamine)

### 2.2 氢核磁共振谱分析

图3为聚烯丙基胺的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。由图3可以看出,在化学位移为1~3处出现3个峰,分别为1.4、1.9、3.0 ppm,因此,可以判断出结构中的碳上含有3种不同化学位置的氢,分别为 $-\text{CH}_2-\text{R}$ 、 $\text{R}-\text{CHR}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ,并且它们的个数比为2:1:2,与核磁谱图中的峰面积比值相同。而在化学位移4.7处的峰为氨基上的氢。由氢核磁共振谱图,也可以看出聚烯丙基胺被成功地合成。

### 2.3 与硫化氢气体反应分析

图4分别为聚烯丙基胺溶液中通入1 min硫化氢气体、聚烯丙基胺溶液、去离子水中通入1 min的硫化氢气体的紫外吸收光谱。由图4可以看出,聚烯丙基胺溶液、去离子水中通入1 min的硫化氢气体的紫外最大吸收峰出现在波长为198 nm处,并且强度在1左右,这是因为N上的n电子向 $\delta^*$ 轨道跃迁,而导致的吸收峰。而聚烯丙基胺溶液中通入1 min硫化氢气体的溶液紫外最大吸收峰出现在波长为220 nm处,

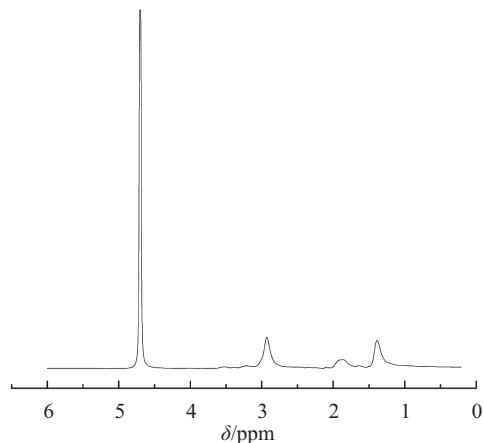
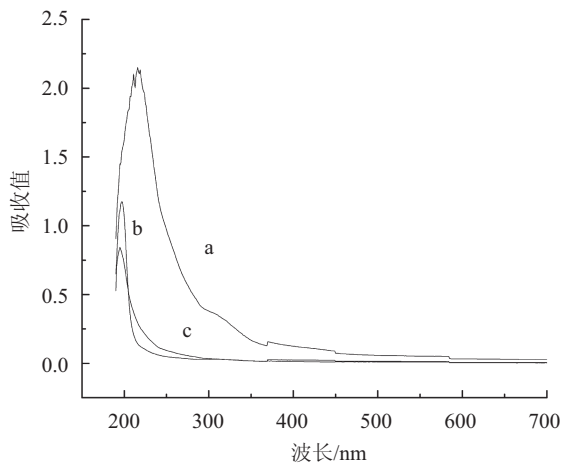


图3 聚烯丙基胺的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig.3  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of poly(allylamine) in deuterium oxide ( $\text{D}_2\text{O}$ )

并且强度增大到2.2左右。这可能是由于硫化氢与聚烯丙基胺反应后,氨基上的氮原子的孤电子对发生电子共用而造成的<sup>[9-10]</sup>。图5为聚烯丙基胺与硫化氢反应原理图。对暴露在硫化氢气体气氛下的聚烯丙基胺进行EDX测试,结果如表1所示。可以看出在EDX测试下,与硫化氢反应后的聚烯丙基胺表面含有S元素的重量百分比达到10.43%。



a. 通1 min硫化氢气体, b. 聚烯丙基胺溶液, c. 去离子水中通入1 min的硫化氢气体。

图4 聚烯丙基胺溶液中的紫外吸收光谱

Fig.4 UV absorption spectrum of poly(allylamine) solution

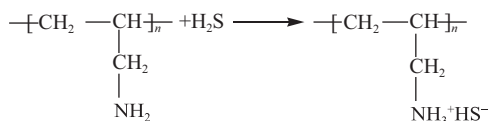


图5 聚烯丙基胺与硫化氢反应原理图

Fig.5 Processes of reaction with  $\text{H}_2\text{S}$  of poly(allylamine)

图6~8分别为聚烯丙基胺与硫化氢反应后的C 1s, N 1s和S 2p的XPS谱图。谱图经过分峰拟合,XPS谱图结果通过对照XPS元素数据表分析<sup>[11]</sup>,从图6中可以

表 1 与硫化氢反应后的聚烯丙基胺的EDX分析

Tab.1 EDXresultsofpoly(allylamine)afterreactionwithH<sub>2</sub>S

元素	重量百分比/%	原子百分比/%
C	76.03	89.95
S	10.43	4.62
Cl	13.54	5.43
总量	100.00	—

看出C1s谱图中有3种不同位置的峰,说明存在着3种不同化学位置的C原子。其中,最大的峰出现在284.73 eV,对应为聚烯丙基胺骨架中没有连接取代基团的C-C键<sup>[12]</sup>。在285.92 eV的第2个峰可以归因于连接氨基的C原子(C-NH<sub>2</sub>),由于氨基的强电子效应,使得其峰位出现在较高的键能处。而第3个峰处于288.61 eV,可以归于连接着铵根离子的C原子。图7为N1s的XPS谱图,图7中存在着3种不同位置的峰,分别在397.63、400.28和401.50 eV处,分别对应C-NH<sub>2</sub>、-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>HS<sup>-</sup>和-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>键中的N原子<sup>[13]</sup>,由于聚烯丙基胺的部分氨基与硫化氢反应生成离子以及在合成过程中部分盐酸盐没有完全交换出来,所以导致存在着两种铵根离子,它们的N原子XPS谱图的峰位出

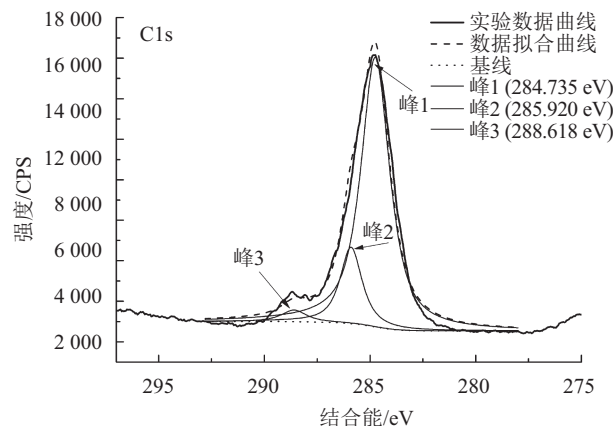


图 6 聚烯丙基胺C1s的XPS谱图

Fig.6 XPS scan results for C1s

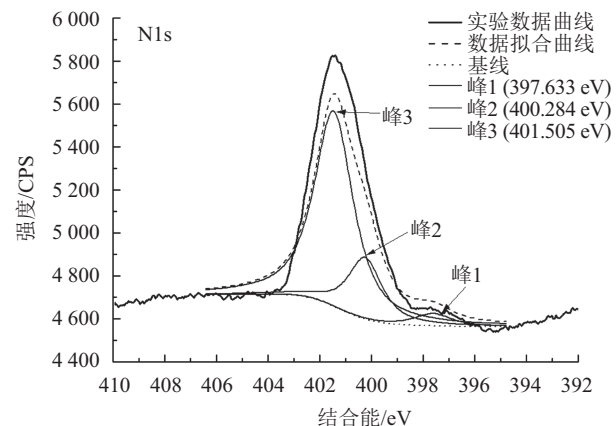


图 7 聚烯丙基胺N1s的XPS谱图

Fig.7 XPS scan results for N1s

现在较高的键能处<sup>[14]</sup>。图8为S2p的谱图,从图8中可以看出存在2个峰,分别在167.94和169.16 eV,可知与硫化氢反应后的聚烯丙基胺表面存在2种不同化学位置的S元素,其中,包括与硫化氢气体发生化学反应后生成的HS<sup>-</sup>以及直接物理吸附的H<sub>2</sub>S。对比2个峰的峰面积可知,聚烯丙基胺表面的S元素大部分以HS<sup>-</sup>的形式存在,说明聚烯丙基胺暴露在H<sub>2</sub>S气体中,主要以化学反应为主,这也说明聚烯丙基胺可以作为硫化氢气体的吸收剂。

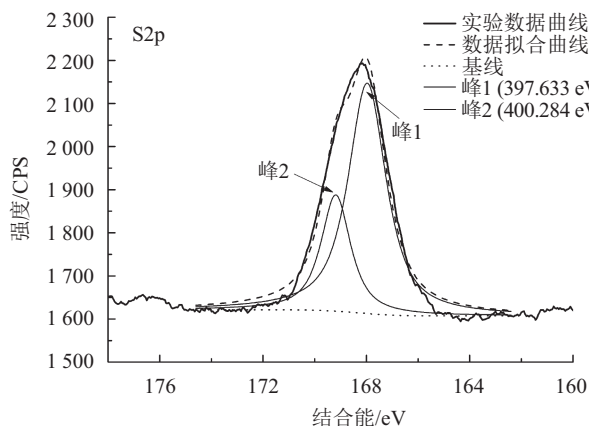


图 8 聚烯丙基胺S2p的XPS谱图

Fig.8 XPS scan results for S2p

### 3 结 论

通过利用(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>和NaHSO<sub>3</sub>作为引发剂聚合烯丙基胺,再经过离子交换获得聚烯丙基胺。红外光谱和氢核磁共振谱图证明了聚烯丙基胺被成功合成,紫外吸收光谱和XPS测试聚烯丙基胺和硫化氢反应,聚烯丙基胺溶液在与硫化氢气体反应前后有明显的变化,而XPS也证明了聚烯丙基胺能与硫化氢反应,并且接触过程存在化学反应和物理吸附,主要以化学反应为主。EDX测试显示聚烯丙基胺与硫化氢反应后表面的S元素重量百分比约为10.43%。因此,证明聚烯丙基胺可以作为一种硫化氢的潜在吸收剂。

#### 参考文献:

- [1] Parker J H. Polyallyl amine and related polymeric amines: U.S. Patent 2456428[P]. 1948-12-14.
- [2] Harada S, Hasegawa S. Process for producing a polymer of an inorganic acid salt of monoallylamine: U.S. Patent 4569 979[P]. 1986-02-11.
- [3] Shirsat M D, Bangar M A, Deshusses M A, et al. Polyaniline nanowires-gold nanoparticles hybrid network based chemiresistive hydrogen sulfide sensor[J]. Applied Physics

- Letters,2009,94(8):083502.
- [4] Hao J,Rice P A,Stern S A.Upgrading low-quality natural gas with H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> selective polymer membranes:Part I.Process design and economics of membrane stages without recycle streams[J].Journal of Membrane Science, 2002,209(1):177–206.
- [5] Mandal B,Bandyopadhyay S.Simultaneous absorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S into aqueous blends of N-methyldiethanolamine and diethanolamine[J].Environmental Science & Technology,2006,40:6076–6084.
- [6] Youssef B,Nicolas H.Simultaneous adsorption of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> on triamine-grafted pore-expanded mesoporous MCM-41 silica[J].Energy Fuels,2011,25:1310–1315.
- [7] Suh J,Paik H,Hwang B K.Ionization of poly (ethylenimine) and poly (allylamine) at various pH's[J].Bioorganic Chemistry,1994,22(3):318–327.
- [8] Ballantine D S,Callahan D,MacLay G J,et al.An optical waveguide acid vapor sensor[J].Talanta,1992,39(12):1657–1667.
- [9] Noor U M,Uttamchandani D.Sol-gel derived thin films for hydrogen sulphide gas sensing[J].Journal of Sol-gel Science and Technology,1998,11(2):177–183.
- [10] Wang Y,Iqbal Z,Malhotra S V.Functionalization of carbon nanotubes with amines and enzymes[J].Chemical Physics Letters,2005,402(1):96–101.
- [11] Olivares O,Likhanova N V,Gomez B,et al.Electrochemical and XPS studies of decylamides of  $\alpha$ -amino acids adsorption on carbon steel in acidic environment[J].Applied Surface Science,2006,252(8):2894–2909.
- [12] Boussu K,De Baerdemaeker J,Dauwe C,et al.Physicochemical characterization of nanofiltration membranes[J].ChemPhysChem,2007,8(3):370–379.
- [13] Tang C Y,Kwon Y N,Leckie J O.Probing the nano-and micro-scales of reverse osmosis membranes—A comprehensive characterization of physiochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS,TEM,ATR-FTIR,and streaming potential measurements[J].Journal of Membrane Science,2007,287(1):146–156.
- [14] Vanini A S,Audouard J P,Marcus P.The role of nitrogen in the passivity of austenitic stainless steels[J].Corrosion Science,1994,36(11):1825–1834.

(编辑 黄小川)

引用格式:Tang Donglin,Chu Yi'neng,Wang Qiao,et al.Synthesis,characterization and reaction with H<sub>2</sub>S of poly(allylamine)[J].Advanced Engineering Sciences,2017,49(3):197–201.[唐东林, 出毅能, 王瞧, 等. 聚烯丙基胺的合成、表征及其与硫化氢反应[J].工程科学与技术,2017,49(3):197–201.]