

KMnO₄/H₂SO₄ 引发制备淀粉改性絮凝剂的研究

史俊杰¹ 孙承林^{*} 杨旭¹ 王斌² 戴锡海²

(1 中国科学院大连化学物理研究所, 大连, 116023 2 中国石油抚顺石化分公司, 抚顺, 113008)

摘 要 以高锰酸钾为引发剂, 制备淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物. 研究酸浓度、引发剂浓度、单体浓度、温度和加料方式对接枝反应的影响. 结果表明, 少量 KMnO₄ (0.45 mmol L⁻¹) 和 H₂SO₄ (0.8 mmol L⁻¹) 可有效引发淀粉-丙烯酰胺接枝共聚反应, 接枝效率达到 90% 以上, 分子量大大提高, 对高岭土的絮凝效果较好.
关键词 高锰酸钾, 淀粉, 丙烯酰胺, 接枝共聚, 絮凝剂.

近年来, 以淀粉为基质接枝丙烯酰胺等单体制备絮凝剂的研究已成为人们关注的焦点. Rath 等^[1]分别采用直链淀粉、支链淀粉与丙烯酰胺接枝共聚反应, 评价了产物对高岭土的絮凝性能. Kharil 等^[2-5]以淀粉-丙烯酰胺接枝物及其离子化产物, 各种氨基、羧甲基等淀粉衍生物和其它淀粉改性产品等作为絮凝剂, 对重金属、染料等废水进行处理, 考察了不同絮凝剂的絮凝效果. Kamakar 等^[6]采用支链和直链淀粉与丙烯酰胺的接枝物处理焦化废水.
本文选用廉价高效的高锰酸钾为引发剂, 研究了淀粉-丙烯酰胺的接枝共聚反应.

1 实验部分

1.1 合成与纯化

将一定量的玉米淀粉(含水率 8%)与去离子水混合均匀, 置于三口瓶中, 通入氩气, 于 85℃糊化 30 min, 冷却至反应温度, 加入一定量的高锰酸钾、酸和准确量的丙烯酰胺, 反应 3 h. 产物用丙酮反复沉淀、洗涤数次, 在 50℃的真空干燥箱中烘干至恒重, 得到粗产物. 用 60:40(体积比)的冰乙酸:乙二醇混合溶剂 350 mL 回流抽提 8—10 h, 用甲醇反复洗涤、沉淀后, 在 50℃真空条件下, 烘干至恒重, 得到精产物.

1.2 絮凝试验

在 250 mL 烧杯中, 加入 0.25% 的高岭土悬浊液和一定量的絮凝剂, 使用六联搅拌机首先以 200 r·min⁻¹ 的速度快搅 1 min, 再以 60 r·min⁻¹ 的速度慢搅 2 min, 静置 5 min, 取上层清液, 在 UV-200 型紫外可见分光光度计上测定透光率.

1.3 产物分析与表征

接枝率 按照 GB/T 5009.5-2003 的方法测定产物中的氮含量, 并按下列公式计算接枝率及接枝效率.

$$\text{接枝率 PG}(\%) = \frac{\text{支链聚丙烯酰胺质量}}{\text{淀粉质量}} \times 100$$

$$\text{接枝效率 GE}(\%) = \frac{\text{支链聚丙烯酰胺质量}}{\text{支链聚丙烯酰胺质量} + \text{均聚物质量}} \times 100$$

分子量 称取精产物 0.15 g, 用 2 mol L⁻¹ 盐酸在 70℃ 条件下水解后, 再用氢氧化钠调至中性. 按常规粘度法测定特性粘数 $[\eta]$, 根据 Mark-Houwink^[7] 公式: $[\eta] = KM^a$, 其中, $K = 3.73 \times 10^{-4}$, $a = 0.66$, 计算粘均分子量 M_v .

产物表征 取少量烘干的淀粉及接枝精产物制成溴化钾压片, 在 FTIR (EQUINOX55) 傅立叶变换红外光谱仪上定性观察结构.

2 结果与讨论

2.1 共聚物的表征

从图 1 可以看出, 淀粉在 1010cm^{-1} , 1080cm^{-1} , 1150cm^{-1} 附近有 C—O 特征吸收峰, 接枝共聚物除保留了淀粉以上特征峰外, 在 1615cm^{-1} 和 1650cm^{-1} 处分别出现了强的 —NH_2 变形振动特征峰和 C=O 伸缩振动特征峰, 证明了产物是淀粉与丙烯酰胺的接枝物^[8].

2.2 酸浓度对接枝反应的影响

保持其它条件不变 (淀粉 (St) 丙烯酰胺 (Am) = 1:1 (g/g), KMnO_4 为 $0.4\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, 60°C , 反应 3h), 酸浓度对接枝反应的影响见图 2 当 H_2SO_4 浓度为 $0.67\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 时接枝率达到最大值, 再增加酸浓度, 过量的酸对反应产生阻聚作用^[9]: $\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + [\text{O}]$, 使接枝率明显下降. 在本实验范围内, 引发剂浓度低的条件下产生的自由基浓度较低, 因此, 生成的均聚物少, 接枝效率达到 90% 以上, 当 H_2SO_4 浓度为 $0.8\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 时接枝效率取得最大值.

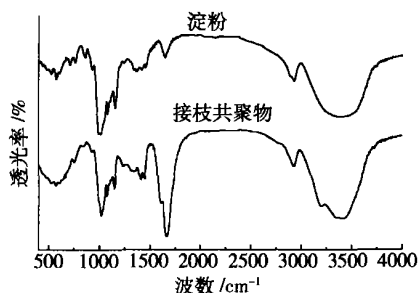


图 1 淀粉和淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物的红外光谱图

Fig 1 The infrared spectrum of St and St-g-AA

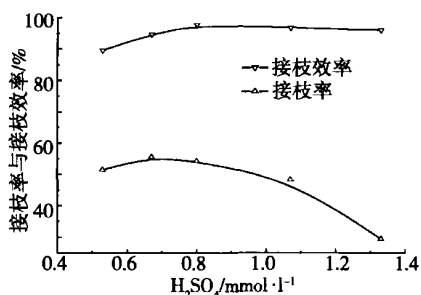


图 2 酸浓度对接枝反应的影响

Fig 2 Effect of sulfuric acid on grafting

2.3 高锰酸钾浓度对接枝反应的影响

由图 3 可知, 保持其它条件不变 ($\text{St/Am} = 1:1$ (g/g), H_2SO_4 为 $0.8\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, 60°C , 反应 3h), 改变高锰酸钾浓度, 当 $[\text{Mn}^{2+}]$ 小于 $0.4\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, 酸相对过量, 对反应产生阻聚作用, 因此, 接枝率较低. 接枝率及接枝效率随 $[\text{Mn}^{2+}]$ 增加而增大, 在 $[\text{Mn}^{2+}]$ 为 $0.45\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 时达到最大值, 继而保持稳定. 推测主要因为高锰酸钾相对酸过量时, 生成了过多的二氧化锰, 在中性条件下不能引发产生自由基, 因此, 接枝率保持稳定. 在 KMnO_4 过量的条件下接枝产物颜色为褐色, 说明产物中有残余的 MnO_2 , 测定 pH 为 7 左右. 另外, 在中性条件下, 采用实验室自制的二氧化锰作为引发剂时, 不能引发接枝反应. 由此可见, 高锰酸钾作为引发剂时, 过多与过少的酸都对接枝反应不利, 甚至导致反应不能发生, 适当的高锰酸钾与硫酸配比才能起到高效的引发作用.

2.4 单体浓度对接枝反应的影响

当 KMnO_4 为 $0.45\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, H_2SO_4 为 $0.8\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, 于 60°C 反应 3h, 丙烯酰胺浓度对接枝反应的影响如图 4 所示, 随着丙烯酰胺浓度的增加, 每个淀粉自由基平均引发单体的数目增多, 接枝率逐渐增大; 同时, 生成的单体自由基的数量也增多, 导致更多的丙烯酰胺发生自聚反应, 使接枝效率下降. 在本实验范围内, 保持其它条件不变, 当丙烯酰胺浓度在 $0.8\text{—}1.2\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 范围时, 可得到较高的接枝率和接枝效率.

2.5 温度对接枝反应的影响

当 $\text{St/Am} = 1:1$ (g/g), KMnO_4 为 $0.45\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, H_2SO_4 为 $0.8\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, 反应 3h, 由图 5 可知, 接枝率及接枝效率均随反应温度的升高而增大, 在 65°C 时达到最大值. 与相关文献^[10] 比较, 高温更有利于本实验条件下的接枝反应. 升高温度加快了单体及自由基的扩散, 使链引发速率和链终止速率同时增加, 当引发剂浓度低时, 产生的自由基数量少, 链增长速率占优势, 因此增加温度对接枝反应十分有利. 由于温度过高易导致交联反应, 最佳反应温度为 60°C .

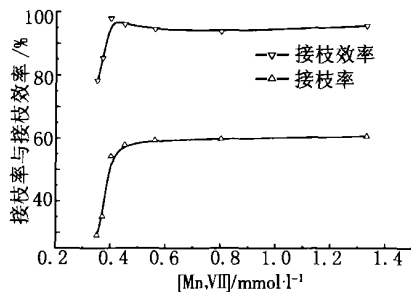


图 3 高锰酸钾浓度对接枝反应的影响
Fig 3 Effect of $[\text{Mn}^{VII}]$ on grafting

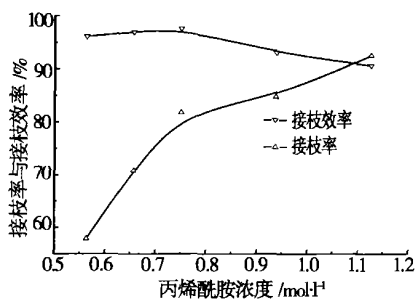


图 4 丙烯酰胺浓度对接枝反应影响
Fig 4 Effect of $[\text{Am}]$ on grafting

2.6 加料方式对接枝反应的影响

当 $\text{St}/\text{Am} = 1:1$ (g/g), KMnO_4 为 $0.45\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, H_2SO_4 为 $0.8\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, 于 60°C 反应 3h 通过比较 A (酸/引发剂 $\rightarrow$ 单体), B (单体 $\rightarrow$ 酸 $\rightarrow$ 引发剂), C (引发剂 $\rightarrow$ 单体 $\rightarrow$ 酸), D (引发剂 $\rightarrow$ 酸 $\rightarrow$ 单体) 四种不同加料方式对接枝率及接枝效率的影响 (图 6), 得到最佳加料方式为 (B), 接枝率较 A 方式可提高 10%. 最后加入引发剂, 使反应初期产生的大量自由基与单体碰撞的几率大, 链增长反应优势较大, 因此, 接枝率及接枝效率较高.

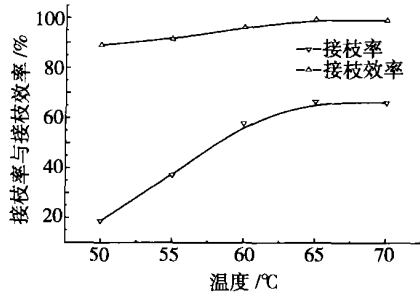


图 5 温度对接枝反应的影响
Fig 5 Effect of temperature on grafting

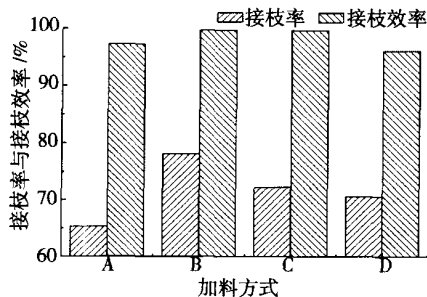


图 6 加料顺序对接枝反应的影响
Fig 6 Effect of adding sequence on grafting

2.7 引发剂浓度对分子量的影响

在聚合反应中, 引发剂的浓度对产物的分子量有很大影响. 本实验采用的引发剂用量比已报道的优化条件^[9-12]减小多倍的条件下, 配以少量的酸, 合成 St-g-Am_1 与其它优化条件下得到 St-g-Am_2 相比, 接枝率相差不大, 分子量提高了 150 万. 在自由基反应中, 链增长速率: $V_p = k_p[\text{M}\cdot][\text{M}]$, 链终止速率: $V_t = k_t[\text{M}\cdot]^2$, 当引发剂的浓度增加时, 初级自由基 $[\text{M}\cdot]$ 的浓度较大, 链终止速率比链增长速率上升快, 从而导致产品的分子量降低. 因此, 在其它条件不变的情况下, 适当减少引发剂的用量, 可得到高分子量的产品, 并达到原有的转化率. 值得注意的是, 在高锰酸钾浓度较低的情况下, 接枝率受酸浓度的影响较大 (见图 2), 因此, 只有配以适量的酸才能使接枝反应有效发生.

2.8 接枝物对高岭土的絮凝效果试验

在 pH 值为 6 的条件下, 分别考察了 St-g-Am_1 和 St-g-Am_2 对 0.25% 高岭土悬浊液的絮凝效果, 结

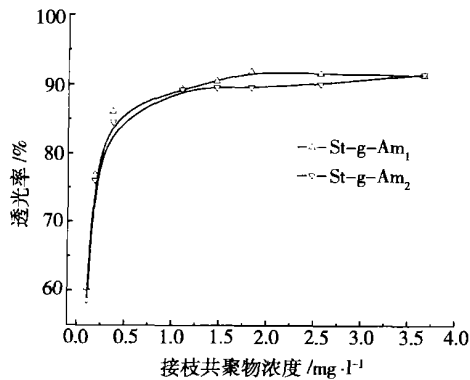


图 7 两种接枝物对高岭土的絮凝效果
Fig 7 Flocculating effects of two copolymerizations on the kaolin suspension

果如图 7 所示. 当 St-g-Am₁ 的用量为 $1.8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 高岭土悬浊液的上清液的透光率达到最大值 92%, 而 St-g-Am₂ 的消耗剂量为 $3.6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 才达到相同的处理效果. 因此, 少量的引发剂引发得到的接枝产物 St-g-Am₁ 支链少而长, 分子量较大, 对高岭土的絮凝性能较好.

3 结论

(1) 本实验条件下, 优选出的理想加料方式为: 单体→酸→引发剂.

(2) 优化条件下的引发剂用量为 $0.45 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ 、硫酸用量为 $0.8 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$, 得到的产物接枝效率达 90% 以上, 接枝率及分子量均较高, 对高岭土的絮凝效果较好.

(3) 通过减少引发剂用量, 提高了淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物的分子量, 优化了产品性能.

参 考 文 献

- [1] Rath S K, Singh R P. Flocculation Characteristics of Grafted and Ungrafted Starch Amylose and Amylopectin. *J. Appl Polym. Sci.*, 1997, **66**: 1721—1729
- [2] Khalil M I, Farag S. Utilization of Some Starch Derivatives in Heavy Metal Ions Removal. *J. Appl Polym. Sci.*, 1998, **69**: 45—50
- [3] Khalil M I, Abdel Halim M G. Preparation of Anionic Starch Containing Carboxyl Groups and Its Utilization as Chelating Agent. *Starch / Starke*, 2001, **53**: 35—41
- [4] Khalil M I, Aly Amal A. Evaluation of Some Starch Derivatives Containing Amide Groups as Flocculants. *Starch / Starke*, 2001, **53**: 323—329
- [5] Khalil M I, Aly Amal A. Use of Cationic Starch Derivatives for the Removal of Anionic Dyes from Textile Effluents. *J. Appl Polym. Sci.*, 2004, **93**: 227—234
- [6] Kamakar N C, Rath S K, Sastry B S et al., Investigation on Flocculation Characteristics of Polysaccharide-based Graft Copolymers in Coal Fines Suspension. *J. Appl Polym. Sci.*, 1998, **70**: 2619—2625
- [7] 虞志光编, 高聚物分子量及其分布的测定. 上海: 科学教育出版社, 1984, 19—80
- [8] 柯以侃主编, 分析化学手册. 北京: 化学工业出版社, 1998, 1091—1098
- [9] Zhang Li Ming, Chen Dan-Qing. Grafting of 2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate onto Potato Starch Using Potassium Permanganate/Sulfuric Acid Initiation System. *Starch / Starke*, 2001, **53**: 311—316
- [10] 潘松汉, 王真智, 王贞. 锰盐引发淀粉-丙烯酰胺接枝共聚的研究. 高分子材料科学与工程, 1991, **4**: 17—21
- [11] 常文越, 林阳, 王英健. 淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物的合成及其污水絮凝实验研究. 环境保护科学, 2000, **26**: 9—10
- [12] Mostafa Kh M., Graft Polymerization of Acrylic Acid onto Starch Using Potassium Permanganate Acid (Redox System). *J. Appl Polym. Sci.*, 1995, **56**: 263—269

STARCH MODIFIED FLOCCULANTS INITIATED BY $\text{KMnO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$

SHI Jun-jie¹ SUN Cheng-lin¹ YANG Xu¹ WANG Bin² DAI Xihai²

(1 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023;

2 Petrochina Fushun Petrochemical Company, Fushun, 113008)

ABSTRACT

The graft copolymerization of acrylamide onto starch was initiated by potassium permanganate and sulfuric acid. The effects of reaction conditions such as the concentrations of reactants, reaction temperature and the adding sequence of reactants on the grafting were studied. It was concluded that a smaller quantity of potassium permanganate ($0.45 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$) and sulfuric acid ($0.8 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$) could initiate starch and acrylamide graft copolymerization effectively, the copolymerization has the higher molecular weight and better flocculating effect on kaolin, and the grafting efficiency is more than 90%.

Keywords potassium permanganate; starch; acrylamide; graft copolymerization; flocculant