

文章编号: 1000-5862(2021)01-0082-04

# 丙烯酰胺/氢氧化铝改性淀粉 两性絮凝剂的合成及表征

赵 君, 王 毓\*, 吴 坤, 任俊鹏, 马小云, 周进康

(贵州师范学院化学与材料学院, 贵州 贵阳 550018)

摘要: 以玉米淀粉、丙烯酰胺、氯化铝和碳酸铵为主要原料合成了一种新型有机-无机两性絮凝剂, 即丙烯酰胺-氢氧化铝改性淀粉絮凝剂。利用红外光谱仪、X-射线衍射仪、热重分析仪和扫描电镜对絮凝剂的结构进行了表征。研究表明: 在过硫酸铵和亚硫酸氢钠引发剂作用下丙烯酰胺与玉米淀粉发生聚合反应并与氢氧化铝胶体通过离子键键合, 絮凝剂明显具有反应物的特征吸收峰, 热稳定性优于淀粉, 并呈无晶型结构特征, 在水处理中能较好地发挥吸附作用。

关键词: 两性絮凝剂; 氢氧化铝; 淀粉; 表征

中图分类号: X 703.1 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2021.01.12

## 0 引言

絮凝剂法在水处理中具有性价比高、技术难度低的优点而备受关注, 复合絮凝剂因高效低廉、适用范围广等优势成为絮凝剂研究的热点和难点<sup>[1-2]</sup>。复合絮凝剂分为复合有机絮凝剂、复合无机絮凝剂、复合有机-无机两性絮凝剂 3 大类, 主要为铁盐、铝盐和有机硅酸盐类等复合絮凝剂<sup>[3-4]</sup>。通过氧化、酯化、醚化等方法将酰胺类嫁接到淀粉骨架上可克服合成高分子有机物价格昂贵、难降解的缺点, 铝、铁等无机絮凝剂可快速沉淀, 增加絮凝剂的絮凝能力, 因此有机-无机两性絮凝剂既可发挥有机絮凝剂的网捕作用, 又可解决水处理中絮凝剂稳定性不足等问题<sup>[5-7]</sup>。目前, 淀粉絮凝剂研究主要为聚硅酸盐、聚合铝铁改性, 对淀粉基、氢氧化铝类有机-无机两性改性淀粉絮凝剂的研究相对较少<sup>[8-9]</sup>。

本文以亚硫酸氢钠和过硫酸铵为引发剂, 以淀粉、丙烯酰胺、氢氧化铝胶体为主要原料合成丙烯酰胺-氢氧化铝改性淀粉两性絮凝剂。利用傅里叶红外光谱仪、X-射线衍射仪、热重分析仪和扫描电镜对絮凝剂的结构进行表征分析, 以期有机-无机两性絮

凝剂的研究和应用提供一定的参考和借鉴。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂材料

玉米淀粉, 食品级, 新郑市薛店中德产业园; 丙烯酰胺、亚硫酸氢钠, 分析纯, 致远化学试剂有限公司; 三氯化铝、碳酸铵、过硫酸铵, 分析纯, 科密欧化学试剂有限公司; 无水乙醇、丙酮, 分析纯, 重庆川东化工有限公司。

### 1.2 实验仪器

FD-27S 冷冻干燥机, 北京德天佑有限公司; D/MaxII-2500VB2 X-射线衍射仪, 日本理学公司; Nicolet iN10 MX 红外光谱仪, 美国赛默飞公司; STA409C 热重分析仪, 德国耐驰公司; KYKY-2800 扫描电镜, 中国科学仪器公司。

### 1.3 两性絮凝剂的合成

在剧烈搅拌下将 55 mL 质量分数为 15% 的碳酸铵溶液缓慢滴加入 95 mL 质量分数为 8% 的三氯化铝溶液中, 溶液出现丁达尔效应后停止搅拌。称取 10 g 玉米淀粉置于 1 000 mL 三口烧瓶内, 加 400 mL

收稿日期: 2020-08-25

基金项目: 国家自然科学基金(21464005), 贵州省教育厅青年科技人才成长课题(黔教合 KY 字[2018]263 号), 贵州省自然科学基金(黔科合基础[2018]1122, 黔科合基础[2019]1252), 贵州省教育厅特色重点实验室建设课题(黔教合 KY 字[2018]001)和贵州师范学院一流课程建设项目(贵师院发[2018]100 号)资助项目。

通信作者: 王 毓(1977-), 男, 山西忻州人, 教授, 博士, 主要从事高分子材料研究。E-mail: 279519385@qq.com

蒸馏水溶解后在 80 ℃、绝氧条件下糊化淀粉 30 min, 之后将反应温度降到 40 ℃后加入 30 g 丙烯酰胺、0.2 g 过硫酸铵、0.2 g 亚硫酸氢钠和 40 mL 氢氧化铝胶体, 在氮气保护下反应 6 h. 反应后产物用  $V(\text{丙酮}):V(\text{无水乙醇})=1:2$  的混合溶液洗涤后陈化 12 h 除去未反应的产物和均聚物, 冷冻干燥至恒质量即得两性絮凝剂.

#### 1.4 分析与测试

**红外分析(FT-IR):** 将粉碎后的样品与溴化钾以质量比 1:100 混合压片, 在波数范围为 400 ~ 4 300  $\text{cm}^{-1}$ 、分辨率为 1  $\text{cm}^{-1}$  的条件下利用红外光谱仪对压片后样品进行红外光谱扫描.

**X-衍射分析(XRD):** 将粉碎后的样品在  $\text{Cu } K_{\alpha}$  辐射、 $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ 、管电压为 40 kV、管电流为 30 mA、扫描速率为  $8^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$ 、扫描范围  $2\theta$  为  $4^{\circ} \sim 80^{\circ}$  的条件下, 采用连续记谱扫描的方式测定样品的特征衍射峰.

**热失重分析(TGA):** 在氮气气氛、升温速率为  $10^{\circ} \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的条件下, 利用热重分析仪测定样品从 25 ~ 900  $^{\circ}\text{C}$  的质量损失率.

**扫描电镜分析(SEM):** 喷碳处理后的样品在 20 kV 的电子加速电压下, 利用扫描电镜扫描样品的表面形貌.

## 2 结果与讨论

### 2.1 FT-IR 分析

两性絮凝剂在波数范围 400 ~ 4 300  $\text{cm}^{-1}$  内的红外光谱如图 1 所示. 由图 1 可知: 在 3 344  $\text{cm}^{-1}$  和 1 650  $\text{cm}^{-1}$  处分别为丙烯酰胺中 N—H 和 C=O 的伸缩振动特征峰, 在 3 188  $\text{cm}^{-1}$  和 1 024  $\text{cm}^{-1}$  处分别是淀粉 C—H 的伸缩吸收峰和葡萄糖环的特征吸收峰, 在 1 456  $\text{cm}^{-1}$  和 1 400  $\text{cm}^{-1}$  处是 S=O 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰. S=O 是引发剂过硫酸根被氢氧化铝胶体的 Stern 电层吸引转化为自由基, 自由基引发丙烯酰胺与淀粉发生聚合反应, 并以  $-\text{SO}_4^{\cdot -}$  的形式存在于丙烯酰胺末端; 在 400 ~ 1 000  $\text{cm}^{-1}$  内的多个弱吸收峰是由氢氧化铝中 Al—O 和 —OH 的伸缩振动和弯曲振动引起的<sup>[10-12]</sup>. 根据两性絮凝剂中官能团的特征吸收峰分析可知: 在亚硫酸氢钠和过硫酸铵引发剂作用下, 丙烯酰胺与玉米淀粉发生了共聚反应, 带正电的氢氧化铝胶体与丙烯酰胺末端的  $-\text{SO}_4^{\cdot -}$  形成了离子键.

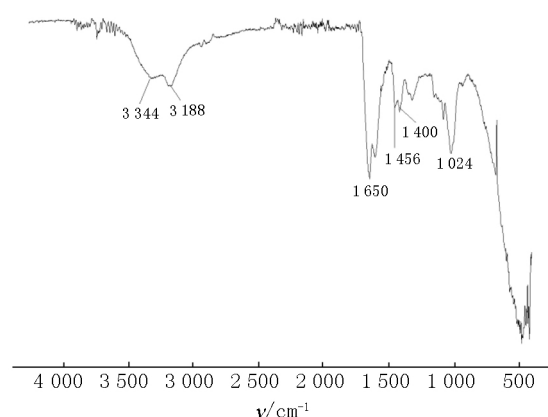


图1 两性絮凝剂的红外光谱图

### 2.2 XRD 分析

图 2 为玉米淀粉和两性絮凝剂的 XRD 衍射图谱. 由图 2 可知: 两性絮凝剂的 XRD 衍射图谱与玉米淀粉相似, 但晶体衍射峰强度明显低于玉米淀粉; 氢氧化铝胶体在  $2\theta = 18.8^{\circ}$ 、 $20.2^{\circ}$  和  $40.6^{\circ}$  处的特征衍射峰消失. 因为淀粉在糊化过程中颗粒被破坏导致晶型结构发生改变, 氢氧化铝胶体在反应中团聚现象消失、晶体度削弱, 所以两性絮凝剂中淀粉、氢氧化铝胶体的特征衍射峰消失, 絮凝剂呈现出无特定晶型的结构特征<sup>[13-14]</sup>. 结合两性絮凝剂的红外光谱分析可知, 反应物间形成了新的化学键, 最终产物是有机和无机的聚合物.

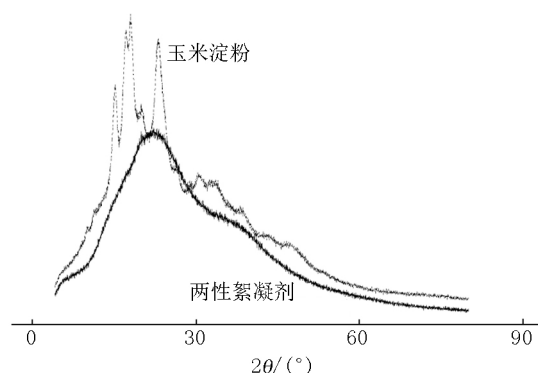


图2 玉米淀粉和两性絮凝剂的 XRD 图

### 2.3 TGA 分析

图 3 为玉米淀粉和两性絮凝剂的热重曲线. 由图 3 可知, 玉米淀粉的热重曲线可以分为 3 个阶段, 与文献[15]基本一致: (i) 当温度为 25 ~ 110  $^{\circ}\text{C}$  时质量损失约为 10%, 这主要是淀粉表面吸附的自由水在升温过程中损失造成的; (ii) 当温度为 300 ~ 350  $^{\circ}\text{C}$  时质量损失率最大(约为 60.8%), 这是因为阶段淀粉内的糖链、羟基迅速断裂导致分子结构被破坏; (iii) 当温度为 350 ~ 800  $^{\circ}\text{C}$  时质量损失约为 20.9%, 这是淀粉碳化导致分子内的 C—C 键断裂所致. 两性絮凝剂的热重曲线分为 4 个阶段: (i) 当

温度为 25 ~ 110 °C 时质量损失约为 6.4% ,这是絮凝剂表面吸附的水分蒸发所致; ( ii) 当温度为 110 ~ 230 °C 时质量损失约为 5.8% ,这是絮凝剂中的一H 在升温过程中脱落所致; ( iii) 当温度为 210 ~ 380 °C 时质量损失约为 24.8% ,这是丙烯酰胺化学键断裂、淀粉分子上糖链断裂、丙烯酰胺与淀粉交联链断裂造成的; ( iv) 当温度为 380 ~ 880 °C 时质量损失约为 37.6% ,这是淀粉大分子 C—C 键断裂、淀粉碳化及氢氧化铝变为氧化物造成的<sup>[16]</sup>. 在 TGA 分析中两性絮凝剂总体质量损失率明显低于玉米淀粉,因为氢氧化铝存在于丙烯酰胺末端导致有机大分子链

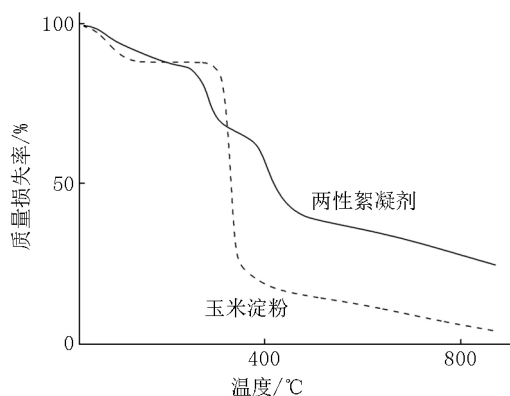


图3 玉米淀粉和两性絮凝剂的热重曲线

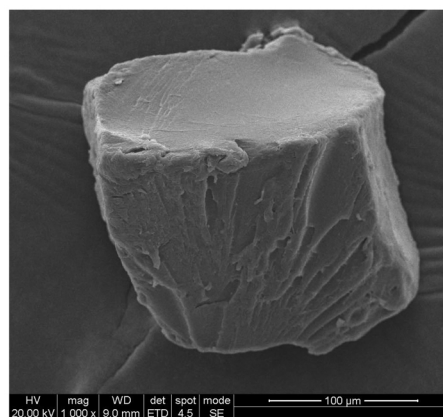
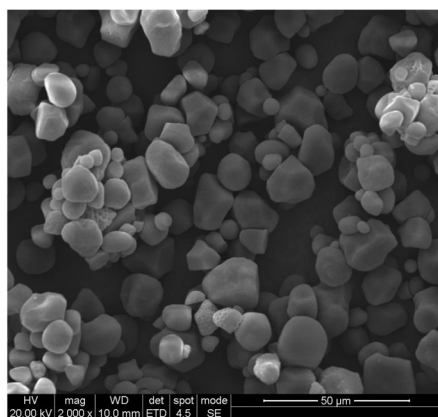


图4 玉米淀粉和两性絮凝剂的扫描电镜图

### 3 结论

利用氯化铝和碳酸铵合成氢氧化铝胶体,然后在亚硫酸氢钠和过硫酸铵引发剂作用下以丙烯酰胺为中间体、糊化后玉米淀粉的有机单体和氢氧化铝胶体的无机组分发生聚合反应生成一种丙烯酰胺-氢氧化铝改性淀粉的有机-无机两性絮凝剂。红外光谱、X-射线衍射、热重分析和扫描电镜对两性絮凝剂的相关结构表征结果显示: 丙烯酰胺与淀粉发生聚合反应,带正电的氢氧化铝胶体与丙烯酰胺末端的

热运动减弱,丙烯酰胺与淀粉间形成新化学键、氢氧化铝胶体与丙烯酰胺间形成了离子键,需更高的温度才能破坏分子内的结构<sup>[17]</sup>,所以两性絮凝剂的热分解温度上升、质量损失率减少。

### 2.4 SEM 分析

玉米淀粉和两性絮凝剂扫描电镜微观形貌如图4所示。通过 SEM 分析发现: 玉米淀粉是表面光滑、呈球形或鹅卵石形、分散度良好、作用力较小、立体晶型结构的小颗粒物质,两性絮凝剂则是表面粗糙、有凹凸褶皱、结构交叠、大颗粒块状的有机高分子和无机物的聚合物。因为淀粉在糊化过程中颗粒发生破裂、颗粒结构消失转变为片状的粗糙结构,之后与丙烯酰胺反应生成有裂痕或褶皱的高聚物;带正电的氢氧化铝胶体粒子与丙烯酰胺末端的 $-\text{SO}_4^{2-}$ 形成离子键,最终生成大分子量、高黏度、无晶型、结构层叠、大颗粒聚集的团状聚合物<sup>[18-19]</sup>。结合 FT-IR、XRD 和 TGA 分析结果可知: 糊化后淀粉与丙烯酰胺、氢氧化铝胶体发生了共聚反应改变了原产物的表面形貌;两性絮凝剂的层叠结构有利于絮凝剂增加与水体中污染物的接触面积使絮凝剂形成大而实的絮凝体。因此,该絮凝剂对水中污染物的吸附和网捕作用增强,能更好地达到净化水体的效果。

$-\text{SO}_4^{2-}$ 以离子键键合;两性絮凝剂明显具有反应物的特征吸收峰,呈现出无特定晶型结构、热稳定性高、褶皱层叠、大颗粒聚集的聚合物结构特征,在水处理中对污染物的网捕和吸附能力增强。

### 4 参考文献

- [1] 刘洲洲. 新型改性淀粉混凝剂对地表水处理的应用及机理研究 [D]. 南京: 南京大学, 2018.
- [2] 马长坡, 周翼洪, 张健, 等. 阳离子聚丙烯酰胺的制备及其应用进展 [J]. 化工新型材料, 2020, 48 (6): 226-

- 231.
- [3] Li Yuying ,Zhang Hao ,Wang Xiyue ,et al. Preparation and flocculation performance of polysilicate aluminum-cationic starch composite flocculant [J]. Water ,Air and Soil Pollution 2020 ,231( 7) : 105-119.
- [4] 唐晓东 ,邓杰义 ,李晶晶 ,等. 复合高分子絮凝剂的制备及研究进展 [J]. 工业水处理 2015 ,35( 2) : 1-5.
- [5] 丁立稳 ,汤建萍 ,王雷. 功能性交联木薯淀粉微球对  $\text{Cr}^{3+}$  的吸附行为及吸附动力学研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版 2016 ,40( 4) : 420-423.
- [6] 劳德平 ,丁书强 ,倪文 ,等. 含铝铁硅固废制备 PSAF 絮凝剂 RSM 优化与结构表征 [J]. 中国环境科学 2018 ,38( 10) : 3720-3728.
- [7] Huang Mu ,Liu Zhouzhou ,Li Aimin ,et al. Dual functionality of a graft starch flocculant: flocculation and antibacterial performance [J]. Journal of Environmental Management 2017 ,196: 63-71.
- [8] 刘伟 ,马金菊 ,姚新鼎 ,等. 淀粉絮凝剂在水处理中的研究进展 [J]. 化工环保 2018 ,38( 2) : 141-147.
- [9] 刘敏洁 ,王鸿儒. 天然高分子改性两性絮凝剂的研究进展 [J]. 中国皮革 2018 ,47( 8) : 36-40.
- [10] 粟燕 ,杨红芸 ,陈振玲. 氧化-还原引发合成纳米氢氧化铝-聚丙烯酰胺复合絮凝剂及其表征研究 [J]. 化工新型材料 2016 ,44( 7) : 171-173.
- [11] 王爱民 ,白妮 ,孙志勇 ,等. PSAF@ 淀粉无机-有机杂化絮凝剂的合成与表征 [J]. 硅酸盐通报 2018 ,37( 4) : 1474-1479 ,1486.
- [12] 何玉凤 ,何文娟 ,刘世磊 ,等. 聚合氯化铝复合羧甲基淀粉絮凝剂的制备及絮凝性能 [J]. 化工新型材料 ,2014 ,42( 1) : 104-106.
- [13] 张婧. 淀粉改性丙烯酰胺与铝配合物絮凝剂的合成及性能研究 [D]. 西安: 陕西科技大学 2017.
- [14] 杨岳洋 ,江书安 ,李建军 ,等. pH 对氢氧化铝晶型影响分析 [J]. 无机盐工业 2017 ,49( 11) : 39-41.
- [15] 邹静. 新型无机-有机复合高分子絮凝剂的制备及性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学 2012.
- [16] 刘娅. 聚丙烯酰胺基无机-有机杂化材料的制备及性能研究 [D]. 北京: 中国科学院大学( 中国科学院过程工程研究所) 2018.
- [17] Ramesh S ,Sivasamy A ,Rhee K Y ,et al. Preparation and characterization of maleimide-polystyrene/ $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  hybrid nanocomposites by an in situ sol-gel process and its antimicrobial activity [J]. Composites Part B: engineering 2015 ,75: 167-175.
- [18] 秦贞贞. 高分子絮凝剂的制备及其对重金属离子吸附性能的研究 [D]. 扬州: 扬州大学 2015.
- [19] 蒋绍阶 ,王昕蕾. 有机-无机杂化絮凝剂 PAM-PAFC 的合成与表征 [J]. 环境工程学报 2017 ,11( 12) : 6301-6308.

## The Synthesis and Characterization of Amphoteric Flocculant of Starch Modified by $\text{Al}(\text{OH})_3$ and Acrylamide

ZHAO Jun ,WANG Yu\* ,WU Kun ,REN Junpeng ,MA Xiaoyun ,ZHOU Jinkang

( School of Chemistry and Materials Science ,Guizhou Education University ,Guizhou Guiyang 550018 ,China)

**Abstract:** A new organic-inorganic amphoteric flocculant ,which modified by acrylamide and alumina hydroxide ,is synthesized from corn starch ,acrylamide ,aluminum chloride and ammonium carbonate. The structure of the flocculant is studied by fourier transform infrared spectrometer ,X-ray diffractometer ,thermogravimetric analyzer and scanning electronic microscope. The results show that acrylamide and corn starch are polymerized and then formed the ionic bond with aluminium hydroxide under the action of ammonium persulfate and sodium bisulfate. The flocculant which reserves more obvious characteristic absorption peaks has laminar structure without crystal accumulation and good thermal stability ,so the flocculant can better play roles of adsorption in the water treatment.

**Key words:** amphoteric flocculant; aluminium hydroxide; starch; characterization

( 责任编辑: 刘显亮)