

# 果聚糖接枝丙烯酰胺絮凝剂的制备研究

张 铭, 李凡修, 黄 健

(长江大学工程技术学院, 湖北 荆州 434020)

**摘要:**以果聚糖(F)、丙烯酰胺(AM)为原料,硝酸铈铵(CAN)为引发剂,利用微波辅助溶液聚合法制备了一种果聚糖接枝丙烯酰胺(F-g-PAM)新型絮凝剂,并通过红外光谱仪、扫描电子显微镜、热重分析仪对F-g-PAM的结构和热稳定性进行了表征。系统考察了AM质量、CAN质量对F-g-PAM的接枝率、特性黏度的影响,综合分析得出最佳工艺条件为: $m(\text{F}):m(\text{AM}):m(\text{CAN})$ 为1:16:0.2,对应F-g-PAM接枝率为1921.7%,特性黏度为2.48 dL/g。以质量分数为1%的煤粉悬浮液为模拟废水,通过絮凝和沉降实验探讨F-g-PAM的絮凝性能,结果表明,最佳絮凝质量浓度为1.0 mg/L,且接枝率越高,特性黏度越大,絮凝效果越好,絮凝体的沉降速度也越快。

**关键词:**果聚糖;丙烯酰胺;特性黏度;絮凝性能

**中图分类号:**TQ314.2

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2017)06-0090-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.06.021

## Study on preparation of fructan grafted acrylamide flocculant

ZHANG Ming, LI Fan-xiu, HUANG Jian

(College of Technology and Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434020, China)

**Abstract:** A novel acrylamide grafting fructan (F-g-PAM) flocculant is prepared by microwave assisted solution polymerization method with fructan (F), acrylamide (AM) as raw materials, ceric ammonium nitrate (CAN) as initiator. The chemical structure and thermal stability of F-g-PAM is characterized by infrared spectrometer, scanning electron microscopy and thermo gravimetric analyzer. The effects of AM dosage, CAN dosage on the grafting rate and intrinsic viscosity of grafting product are determined systematically. The comprehensive analysis shows that the optimum conditions are as follows:  $m(\text{F}):m(\text{AM}):m(\text{CAN})=1:16:0.2$ , and then the grafting rate and intrinsic viscosity of F-g-PAM is 1921.7 percent and 2.48 dL/g. The flocculation performance of F-g-PAM is studied by flocculation and sedimentation experiments with 1% mass fraction of coal powder suspension as a simulative wastewater. Results show that the best flocculation dosage is 1.0 mg/L. For the grafted product, the higher the grafting rate, the bigger the intrinsic viscosity, the better the flocculation effect, the faster the settling velocity of flocculating colloid.

**Key words:** fructan; acrylamide; intrinsic viscosity; flocculation performance

近年来,天然高分子因其广泛适用、环境友好、可生物降解和低成本等特点受到广泛关注和研究<sup>[1-3]</sup>,通常借助一定的物理化学方法对其进行改性以达到实际应用要求。接枝作为改性最常见和有效的方法,已经广泛地应用于淀粉、海藻酸钠、纤维素等天然高分子的改性研究,通过接枝反应能够在天然高分子骨架上引入聚合物链段,聚合物支链上存在的功能基团能够通过形成氢键、电荷中和、架桥交联或网络结构增加天然高分子的絮凝作用<sup>[4-6]</sup>。果聚糖作为植物中除淀粉外另一种能量储存的形式,也是一类可以充分利用的天然生物高分子。从植物中提取并精制得到果聚糖,多为聚合度不太均匀的果聚糖的混合物,其化学结构中含有大量的羟基和呋喃环,具有较好的反应活性。微波辅助合成技术因具有加热均匀,热效率高,受环境影响小等特点而受到研究者的青睐<sup>[7-8]</sup>。笔者以果聚糖和丙烯酰胺为原料,硝酸铈铵为引发剂,在微波辅助下通过

溶液聚合法制备一种F-g-PAM新型絮凝剂,对F-g-PAM的结构进行了分析,并将其应用于模拟废水的处理,取得了较好的效果。

## 1 实验部分

### 1.1 药品与仪器

果聚糖,食品级,陕西森弗天然制品有限公司生产;丙烯酰胺,化学纯,天津市北联精细化学品开发有限公司生产;硝酸铈铵,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;丙酮,分析纯,天津市河东区红岩试剂厂生产;去离子水,实验室自制。

AL104型电子天平;恒温精密水浴槽;真空干燥箱;乌氏黏度计;JJ-1电动搅拌机;HACH 2100AN台式浊度仪;微波反应器(NJL07-4型)。

### 1.2 实验方法

在溶有1 g果聚糖的50 mL去离子水中加入定量的丙烯酰胺,充分混合后转移至250 mL的微波反

反应器专用器皿中,并向其中加入定量的引发剂硝酸铈铵,设置微波辐射加热功率为 600 W,待反应体系达到 60℃时暂停微波辐射加热,并启用冷水进行冷却,待温度降至 55℃时再启动微波辐射加热,这样做的目的在于减少反应体系中均聚物的形成。反复进行微波辐射加热-冷水冷却循环至反应体系形成凝胶状时停止辐射,待反应完成后取出凝胶状产物,加入过量的丙酮进行洗涤、过滤,烘干至恒重,粉碎过筛即得 F-g-PAM。

### 1.3 性能测试与结构表征

#### 1.3.1 特性黏度与接枝率

按照 GB/T 10247—2008 中所述的方法,利用乌氏黏度计进行特性黏度测定。

准确称取 F-g-PAM 质量,计算接枝率:

$$\text{接枝率}(\%) =$$

$$[(\text{接枝产物质量} - \text{果聚糖质量}) / \text{果聚糖质量}] \times 100\%$$

#### 1.3.2 红外光谱分析

用 FTIR920 型傅里叶红外光谱仪测定果聚糖和 F-g-PAM 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$  的红外光谱。

#### 1.3.3 TGA 分析

用 TG/DTA7200 型热分析仪对 F-g-PAM 进行热失重分析。升温范围从室温至 800℃,升温速度 20℃/min,  $\text{N}_2$  流速 20 mL/min。

#### 1.3.4 SEM 分析

用扫描电子显微镜 (JSM-5510LV, Japan) 对果聚糖和 F-g-PAM 的微观结构和表面形态进行测定。

#### 1.3.5 絮凝性能

配置质量分数为 1% 的煤粉悬浮液为模拟污

水。取上述 300 mL 污水于 500 mL 的烧杯中,加入一定量的果聚糖及接枝絮凝剂,180 r/min 搅拌 20 s,60 r/min 搅拌 5 min,静置 20 min,取上层清液,用浊度仪测定其浊度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 接枝率与特征黏度

考察了 AM 质量、CAN 质量对 F-g-PAM 接枝率与特性黏度的影响,结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,F-g-PAM 的接枝率和特性黏度随着 CAN 质量的增大先增大后减小,这是因为当反应体系中 CAN 质量增大时,果聚糖产生的自由基数量增多,反应活性中心数增大,加快了接枝共聚反应的进行;当 CAN 的质量进一步增大时,过多的自由基促使链增长提前终止,同时也加大了单体间生产均聚物的几率,CAN 的最佳质量为 0.2 g。此外,F-g-PAM 的接枝率和特性黏度随着 AM 质量的增大均表现出增大的特点,且当 AM 质量增大到一定值时,接枝率和特性黏度增加不再显著,AM 最适宜质量为 16 g。实验中测得果聚糖的特性黏度为 0.09 dL/g,AM 的接枝显著增大了其特性黏度,这是因为聚丙烯酰胺链段的引入而导致 F-g-PAM 的流体分子体积的增大,空间位阻的增大以及分子链段的伸展。特性黏度的增加归因于聚丙烯酰胺链段的接枝增大了分子质量,这与马克-霍温克方程  $[\eta] = KM^a$  表现出良好的一致性<sup>[9]</sup>。由上述分析可知,反应体系原料与引发剂最优质量比为  $m(\text{F}) : m(\text{AM}) : m(\text{CAN}) = 1 : 16 : 0.2$ 。

(上接第 89 页)

### 参考文献

- [1] 田君,金翼,官亦标,等.高电压正极材料在全固态锂离子电池应用中的展望[J].科学通报,2014,59(7):537-550.
- [2] Ohzuku T, Makimura Y. Layered lithium insertion material of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for lithium-ion batteries [J]. Chemistry Letters, 2001, 30: 642-643.
- [3] Sum Y K, Lee B R, Noh H J, et al. A novel concentration gradient  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.10}]_2\text{O}_2$  material for high-energy lithium-ion batteries [J]. Chemistry of Materials, 2011, 21, 10108-10112.
- [4] Lou G, Zhao J, Ke X, et al. Structure, electrode voltage and activation energy of  $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$  solid solutions as cathode materials for Li batteries from first-principles [J]. J Electrochem Soc, 2012, 159(8): A1203.

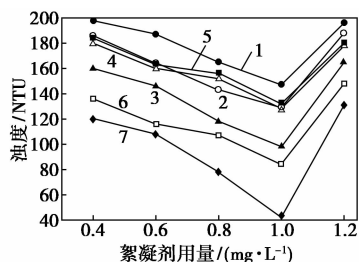
- [5] 周友元,何敏,周耀,等.高容量球形  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  锂电正极材料的制备[J].矿业工程,2012,32(5):113-116.
- [6] 潘晓勇,彭玲,卢潇,等.废旧锂离子电池正极活性材料的焙烧及其浸出[J].广州化工,2014,42(7):42-45.
- [7] 吴越,裴锋,贾璐,等.废旧锂离子电池中有价金属的回收技术进展[J].稀有金属,2013,37(2):320-329.
- [8] 湛谷春,唐新村,王志敏,等.废旧锂电池中镍钴锰的回收及正极材料  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  的制备[J].无机化学学报,2011,27(10):1987-1992.
- [9] 马全新,孟军霞,杨磊,等.锂离子电池正极材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的制备及电化学性能[J].中国有色金属学报,2013,23(2):456-462.
- [10] 钟盛文,金柱,梅文捷,等.高容量锂离子电池正极材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  的制备与性能[J].电源技术,2016,40(1):23-26.
- [11] 杨祖光,缙泽博,张军,等.铅掺杂以提升  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  正极材料的高温电化学性能[J].物理化学学报,2016,32(5):1056-1061. ■

表 1 原料用量对产物接枝率和特性黏度的影响

序号	$m(\text{AM})/\text{g}$	$m(\text{CAN})/\text{g}$	接枝率/ %	特性黏度/ ( $\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ )
1	10	0.1	1168.2	0.85
2	10	0.2	1587.4	1.58
3	10	0.3	1463.9	1.42
4	7	0.2	896.5	1.05
5	13	0.2	1785.6	1.96
6	16	0.2	1921.7	2.48
7	19	0.2	1952.3	2.51

## 2.2 絮凝性能

原料果聚糖及 No. 1~6 F-g-PAM 的絮凝性能测试结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,所有 F-g-PAM 的絮凝性能较果聚糖均有所提高, No. 6 制备的接枝絮凝剂具有最高的流体力学体积(特性黏度)而表现出最好的絮凝效果。这是因为其具有更大的流体力学体积,这也与表 1 中的结论相一致,流体力学体积越大,絮凝效果越好。这也直接证明了接枝率越高,特性黏度越大,絮凝效果越好。絮凝实验表明, F-g-PAM 絮凝剂在絮凝应用中都存在其最佳质量,在最佳质量点前絮凝性能增加,继续增加絮凝剂质量则絮凝降低。这是因为在絮凝剂投加量增加过程中,由于分子链以线状或树枝网络状结构在水溶液中展开,对颗粒具有很大的包容性,能够通过架桥作用将分散在水溶液中的悬浮颗粒聚集起来,从而达到絮凝作用。当絮凝剂质量进一步增大时,絮凝效果反而减弱,这是因为此时颗粒完全被絮凝剂的长链或网络结果所包覆,由于分子链段之间排斥作用的增大,微粒都表现出独立的絮团结构,架桥絮凝效果减弱或消失。F-g-PAM 的絮凝曲线证实了接枝产物对煤粉的絮凝作用主要是通过桥接机制行为、网络包覆作用及与煤粉表面产生的氢键来实

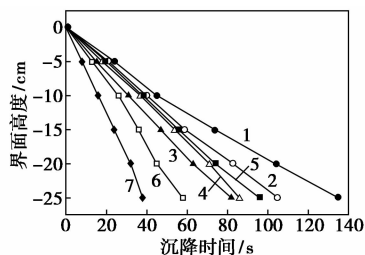


1—果聚糖;2—No. 1;3—No. 2;4—No. 3;5—No. 4;  
6—No. 5;7—No. 6

图 1 絮凝剂种类及用量的絮凝效果

现。对于 1% 的煤粉悬浮液, F-g-PAM 的最佳质量浓度为 1.0 mg/L。

用 100 mL 带刻度具塞量筒测试了果聚糖及 F-g-PAM 的沉降速度。最佳用量的絮凝剂加入到 1% 的煤粉悬浮液中,上下倒置 20 次进行充分混合后将量筒直立放置,记录清液与絮凝物界面下降一定高度所需时间,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,在一定的高度前界面为线性下降,之后为非线性下降。这表明絮凝过程的初期沉降速度是恒定的,随后逐渐降低。通过沉降曲线可以计算絮凝沉降速度,其中煤粉悬浮液中果聚糖絮凝煤粉的沉降速度最小,为 0.185 cm/s, No. 6 F-g-PAM 絮凝剂的絮凝沉降速度最大,为 0.658 cm/s。No. 6 F-g-PAM 具有最高的接枝率和沉降速度,这种接枝率与沉降速度的对应关系在其他 F-g-PAM 中也存在。这表明 F-g-PAM 絮凝剂接枝率越高,特性黏度越大,絮凝效果越好,絮凝中形成的絮凝体沉降速度也越快。



1—果聚糖;2—No. 1;3—No. 2;4—No. 3;5—No. 4;  
6—No. 5;7—No. 6

图 2 沉降时间与界面高度关系曲线

## 2.3 FTIR 分析

果聚糖及 No. 6 F-g-PAM 的红外光谱如图 3 所示。由图 3(a)可以看出,在  $3\ 315\ \text{cm}^{-1}$  处为 O—H 宽广的伸缩振动峰,  $2\ 868\ \text{cm}^{-1}$  处为 C—H 伸缩振动峰,  $1\ 128$ 、 $1\ 062\ \text{cm}^{-1}$  和  $935\ \text{cm}^{-1}$  处为果聚糖中呋喃环的特征吸收峰。由图 3(b)可以看出,在  $3\ 100\sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$  处形成了强而宽的吸收峰,这是因为果聚糖中 O—H 伸缩振动峰和酰胺基中 N—H 伸缩振动峰的相互重叠所致;  $2\ 837\ \text{cm}^{-1}$  处为 C—H 伸缩振动峰,这是与接枝物聚丙烯酰胺中 C—H 伸缩振动耦合的结果;  $1\ 678$ 、 $1\ 608$ 、 $1\ 350\ \text{cm}^{-1}$  处分别为接枝聚丙烯酰胺链段上 C=O 伸缩振动峰、N—H 弯曲振动峰、C—N 伸缩振动峰。  $1\ 454\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 327\ \text{cm}^{-1}$  处为  $\text{CH}_2$  中 C—H 剪式振动峰和 C—H 弯曲振动峰,  $1\ 130\ \text{cm}^{-1}$  和  $938\ \text{cm}^{-1}$  处为 C—O—C 的伸缩振动峰。  $500\sim 650\ \text{cm}^{-1}$  区域中等强度宽吸收峰为 N—H 面外摇摆振动峰。红外光谱证实了果聚糖接枝聚

丙烯酰胺产物已经生成,微波辅助加热没有破坏果聚糖的分子结构。

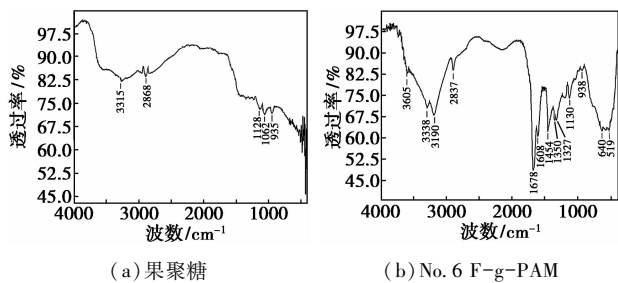


图3 红外光谱图

## 2.4 TGA 分析

对 No. 6 F-g-PAM 的热稳定性进行测试,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,F-g-PAM 的热重分析曲线大致分为 4 个阶段:初始质量损失(25~130℃)为 F-g-PAM 中水分的失去,失重率约为 11.1%,表明了网络结构的 F-g-PAM 吸附了一定量的水分;第 2 阶段(130~350℃)的失重主要为 F-g-PAM 中果聚糖主链的燃烧和降解,失重率为 30.2%;第 3 阶段(350~500℃)的失重为 F-g-PAM 中 PAM 链段的降解,失重率为 43.6%;第 4 阶段(500~800℃)失重为聚合物的完全降解,失重率为 11.2%。总体表明 F-g-PAM 具有良好的热稳定性,在通常条件下使用是非常稳定的。

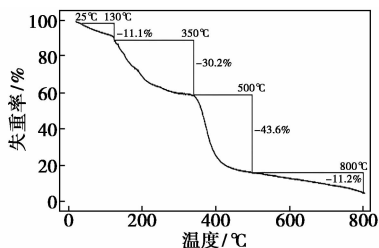
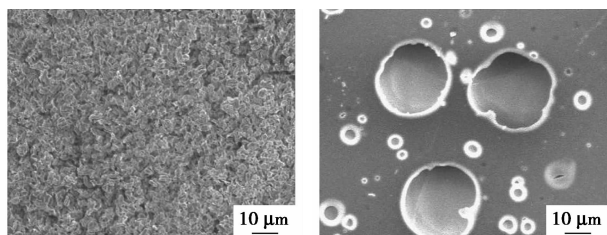


图4 No. 6 F-g-PAM 的 TGA 曲线分析

## 2.5 SEM 分析

果聚糖及 No. 6 F-g-PAM 的 SEM 图如图 5 所示。由图 5(a)可以看出,原料果聚糖的表面形态为



(a) 果聚糖

(b) No. 6 F-g-PAM

图5 SEM 图

不规则的紧密相连的近似平面的颗粒状。而由图 5 (b)可以看出,F-g-PAM 的表面形态为多孔的网络结构,这也进一步证实了果聚糖通过聚丙烯酰胺接枝后微观结构及表面形态发生了变化,聚丙烯酰胺链段的引入加大了链段的伸展及空间网络结构的形成。

## 3 结论

(1) 利用微波辅助溶液聚合法制备了 F-g-PAM 絮凝剂,并通过红外光谱证实了 F-g-PAM 的生成,且微波辅助加热没有破坏果聚糖的分子结构,能有效辅助溶液聚合。SEM 分析表明,聚丙烯酰胺链段的引入改变了分子的微观结构,形成了空间网络状结构。TGA 分析表明,AM 接枝果聚糖絮凝剂具有较好的热稳定性。

(2) F-g-PAM 对 1.0% 的煤粉悬浮液浊度和沉降实验表明, $m(F) : m(AM) : m(CAN)$  为 1:16:0.2 时,F-g-PAM 的接枝率为 1921.7%,特性黏度为 2.48 dL/g。F-g-PAM 具有最高的沉降速度而表现出最佳的絮凝效果,其最佳质量浓度为 1.0 mg/L。

## 参考文献

- [1] Pérez S, Bertoft E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review [J]. Starch-Starke, 2010, 62(8): 389-410.
- [2] 陈诗琪,张贤明.天然高分子壳聚糖的特性及其应用[J].应用化工,2016,45(1):152-155.
- [3] 赵俭波,沈红玲.天然高分子絮凝剂对葡萄酒泥分离脱汁的研究[J].食品科技,2014,39(9):255-258.
- [4] Guo W, Peng B. Synthesis and characterization of starch-graft-polyacrylamide copolymers and their application as filtration control agents in drilling fluid [J]. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2012, 18(4): 261-266.
- [5] 赵升云.接枝改性羧甲基竹纤维素对铜离子的吸附研究[J].现代化工,2012,32(11):70-74.
- [6] 林勇新.海藻酸钠对改性黏土絮凝特征的影响[J].中国环境科学,2013,33(2):263-269.
- [7] 王忠杰.阳离子型淀粉接枝共聚物絮凝剂的合成研究与评价[D].北京:中国石油大学,2007.
- [8] Singh V, Maurya S. Microwave synthesis, characterization, and zinc uptake studies of starch graft poly(ethylacrylate) [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2010, 47: 348-355.
- [9] 潘祖仁.高分子化学[M].第5版.北京:化学工业出版社,2014. ■