

污水处理用淀粉接枝共聚物的研究进展

范晓朋, 李丽华, 张金生*, 吴限, 马诚, 谢晓霞, 田中禾
(辽宁石油化工大学化学与材料科学学院, 辽宁抚顺 113001)

摘要:综述了近年来国内外利用淀粉接枝共聚物处理污水的研究状况,重点分析了反应溶剂、温度、时间、浓度配比等因素对接枝共聚反应的影响,对尚存在的问题提出了建议,并对使用新型功能化离子液体取代传统溶剂的前景进行了展望。

关键词:淀粉;溶剂;接枝共聚;离子液体

中图分类号:0636.1+2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)11-0051-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.11.012

Review of starch graft copolymers for wastewater treatment

FAN Xiao-peng, LI Li-hua, ZHANG Jin-sheng*, WU Xian, MA Cheng, XIE Xiao-xia, TIAN Zhong-he
(College of Chemistry and Materials Science, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: The recent process of starch graft copolymers for wastewater treatment is reviewed. The effects of reaction solvent, temperature, time and concentration ratio on the grafting copolymerization are mainly analyzed. Some advices are proposed for solving the existing problems. The prospects of the employment of task-specific ionic liquids for replacing traditional solvent in the future are also put forward.

Key words: starch; solvent; grafting copolymerization; ionic liquids

随着社会工业的蓬勃发展及人们生活水平的不断提高,对水资源的需求日益攀升,产生的工业废水及生活污水量也呈上升趋势,资源环境承载力承受着巨大考验,因此解决废水处理问题迫在眉睫。目前,在各类污水中投加絮凝剂这一环节显得尤为重要,而絮凝性能的好坏直接影响到后续的处理操作过程,现如今,絮凝剂的主要类型有无机絮凝剂、有机絮凝剂、天然复合高分子絮凝剂及微生物絮凝剂^[1],本文中主要综述了以淀粉为基质的接枝共聚物絮凝剂。此类天然有机复合絮凝剂通常是由2种或2种以上的单体絮凝剂通过化学改性而制得^[2],具有价廉、无毒、绿色、环保、易于生物降解^[3]等特点,满足了各行各业的废水处理需求。淀粉是一种来源丰富的生物质原料,由于价格低廉,具备杰出的生物降解性、生物相容性和无毒性^[4-5],可以用于药物输送、组织工程、废水处理工程等领域^[6]。由于淀粉的溶解性较差,提高其溶解能力对接枝率起着关键性作用,因此选择一种具有优异溶解性能的反应溶剂尤为重要。文献调研发现,近年来离子液体(IL)已成为一种有前途的可取代传统溶剂的绿色溶剂,离子液体是在室温或低于室温温度下,由阳离子和阴离子构成的盐类,相态通常包括液态盐及固态盐。它们拥有独特的性质,如不挥发性、低毒性、非易燃性、易于处理性和高离子电导率^[7],可用于改性淀粉接枝共聚物的研究。笔者从3个方面,阳

离子型、两性离子型、其他类型淀粉接枝共聚物,分别介绍近年来国内外污水处理用淀粉接枝共聚物絮凝剂的研究现状,重点分析反应溶剂、温度、时间、浓度对接枝效率的影响,对尚存在的问题提出建议,并对功能化离子液体取代传统类反应溶剂前景进行展望。

淀粉类型主要有阴离子型、阳离子型及两性型,其中阳离子淀粉接枝共聚物应用比较广泛,人们不断地对淀粉基衍生物进行相应的处理和研究。

1 阳离子型淀粉接枝共聚物

淀粉经季铵化与阳离子醚化两步反应后制得阳离子型淀粉^[8],经改性的淀粉再与其他物质如丙烯酰胺、聚丙烯酰胺、丙烯酸等接枝共聚。

1.1 淀粉接枝丙烯酰胺(BAM)类共聚物

唐宏科等^[9]以阳离子淀粉为基材,去离子水为溶剂,过硫酸钾为引发剂,合成了阳离子淀粉-丙烯酰胺絮凝剂,研究温度、时间及引发剂浓度等因素对接枝共聚反应的影响,确定最佳合成条件为:反应温度50℃,反应时间3 h, $m(\text{阳离子淀粉}):m(\text{BAM})$ 为1:4,引发剂浓度为丙烯酰胺质量的0.1%。通过絮凝实验发现,当絮凝剂投加量为4 mg/L时,剩余浊度达到最低值,絮凝效果最好,这表明通过改性的淀粉类絮凝剂絮凝能力有了很大改进。同样,韦晓燕等^[10]利用淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物吸附重金属

收稿日期:2016-03-12

基金项目:辽宁省自然科学基金项目(201202124)

作者简介:范晓朋(1989-),男,硕士生;张金生(1960-),男,博士,教授,研究方向为微波化学在现代分析测试技术中的应用及材料分析,通讯联系人,024-56860918, xiaoen999@163.com。

废水中的 Cu^{2+} , 结果表明, 在 $\text{pH} = 6$, 温度为 15°C , 吸附时间 90 min 时, 吸附容量达最大值为 783.93 mg/g , 表明对水溶液中的 Cu^{2+} 有良好的吸附效果, 吸附能力有了很大提高。

此外, Fares 等^[11]以蒸馏水为溶剂, 丙烯腈为单体, 并在 N_2 的保护下, 合成了淀粉-叔丁基丙烯酸酰胺接枝共聚物。通过实验确定最优化条件: 温度 30°C , 时间 240 min , $[\text{BAM}]$ 浓度为 0.020 mol/L , $[\text{CAN}]$ 浓度为 $0.91 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。产品经红外光谱 (FTIR)、热重分析 (TGA)、X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 等手段表征分析, 研究发现, 通过接枝共聚反应, 其内部结构与性能发生了显著变化, 接枝效率达到 33% 。制备得到的水凝胶最大吸收水分和保留水分分别达到 162% 和 63% 。Sagar 等^[12]开发了支链淀粉-聚丙烯酰胺-聚丙烯酸 $[(\text{AP-g-PAM})\text{-g-PAA}]$ 二元聚合物絮凝剂, 产物经元素、FTIR、 $^{13}\text{CNMR}$ 、静态光散射技术 (SLS) 表征分析, 结果表明, 有效接枝率达到 84% 和 91% 。絮凝实验发现, 产物因具有较高的分子质量和回转半径, 大大提高了絮凝性能。

石茂键等^[13]以玉米淀粉为原料, 环氧丙烷为交联剂, 经交联、醚化反应, 制得二硫代氨基甲酸盐改性淀粉 (DTCS), 又以蒸馏水为溶剂, 丙烯酰胺为单体, 合成 DTCS-AM 改性淀粉絮凝剂。结果表明, 最佳合成条件为: 反应温度 40°C , 时间 3 h , 引发剂浓度 4 mmol/L , $m(\text{淀粉}): m(\text{AM})$ 为 $1:2.2$ 。产物对钻井废水具有较强的絮凝能力, 絮凝剂投加量为 80 mg/L 时, COD 去除率可达 95% 以上, 但此类絮凝剂只能局限于采油钻井液废水使用, 单一性、局限性仍待考究。

然而, 郭晓丹等^[14]研究了性能更优越的油田废水用絮凝剂, 以丙烯酰胺、阳离子二甲基丙烯基氯化铵、疏水性甲基丙烯酸氧乙二甲基十六烷基溴化铵为单体, 与纳米 SiO_2 合成了疏水缔合阳离子改性淀粉-纳米 SiO_2 复合絮凝剂 (CSSADD), 采用单因素变量法优化反应条件, 研究发现, 最佳反应条件为: 反应温度 45°C , 时间 3 h , 单体摩尔比 $n(\text{AM}): n(\text{DMAAC}): n(\text{C}_{16}\text{DMN}^+)$ 为 $84.5:15:0.5$ 。对模拟油田废水、高岭土悬浊液具有很高的絮凝效果, 弥补了以上絮凝剂的局限性、单一性, CSSADD 投加量只需 3 mg/L , 悬浊液处理后透光率可达 98.3% 。

1.2 淀粉-聚丙烯酰胺 (PAM) 类共聚物

沈一丁等^[15]采用无皂乳液两步聚合法合成腈乙基淀粉-阳离子聚丙烯酰胺共聚物, 以阳离子淀粉、丙烯腈、丙烯酰胺单体等为原料, 蒸馏水为溶剂,

制得腈乙基淀粉-阳离子聚丙烯酰胺共聚物, 实验确定了最佳工艺条件: 反应温度 $80 \sim 85^\circ\text{C}$, 时间 5 h , $m(\text{阳离子淀粉}): m(\text{丙烯酰胺})$ 为 $1:1$ 。产物经过处理可用于纸张增强剂, 通过 XRD 衍射分析表明, 产物结构纸张环压强度增强 29.5% , 耐破度提高 45% 左右。研究发现, 阳离子淀粉与阳离子聚丙烯酰胺最佳配比为 $1:1$ 。此类产品的研究会给纸浆废水的后续处理提供帮助, 增强纸张强度, 节约治理成本。Guo 等^[16]以玉米淀粉为基材, 丙烯酰胺为单体, 蒸馏水为溶剂, KMO_4 、 HIO_4 、 H_2SO_4 为引发体系, 通过氧化生成淀粉自由基, 提供嫁接点位, 合成淀粉-聚丙烯酰胺共聚物, 获得最佳合成条件: 反应温度 $65 \sim 85^\circ\text{C}$, 时间 3 h , 高锰酸钾 0.15 mmol 和偏高碘酸 0.11 mmol 。实验发现, 当 HIO_4 从 0.1 mmol 增加到 0.15 mmol 时, 接枝效率增加 3% , 但此时均聚物降低, 当 HIO_4 从 0.15 mmol 增加到 0.20 mmol 时, 接枝率却显著下降 2% , 均聚物略有增加, 这种现象表明, 过量引发剂会导致一些残余物掺杂于接枝产物中, 加入偏高碘酸后, 接枝率提高, 然而产物重量会增加, 因此要想达到理想的接枝状态, 控制引发剂用量是关键。

Tan 等^[17]制备了黄药 (ISX) 和交联性的淀粉-聚丙烯酰胺-黄原酸钠 (CSAX), 结果表明, CSAX 因含有更多的 N 和 S 元素, 对铜 (II) 具有更高的吸附性能。随着 pH 的增大, CSAX 和 ISX 对铜 (II) 的去除效率都有显著提高。ISX 对铜 (II) 吸附的机制是通过离子交换实现的, CSAX 则是利用离子交换和物理吸附 2 种方式完成, Cu (II) 去除率达到 96.98% , 浊度去除率超过 98.28% , 对废水中的重金属离子具有很强的吸附性能。相比二元共聚物而言, 三元共聚物逐渐成为研究热点, 近年来有研究人员合成了一种新型可生物降解的三元共聚物絮凝剂, 如 Sasmal 等^[18]通过溶液聚合技术, 以支链淀粉为基材, 蒸馏水为溶剂, 丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺为单体, 合成支链淀粉-聚(丙烯酰胺-N-甲基丙烯酰胺)共聚物, 考察了不同温度、时间等因素对聚合反应的影响, 研究发现, 实验最佳合成条件为: 反应温度 75°C , 时间 7 h 左右。絮凝实验表明, 由于支链上含有较多的极性-CONHMe 基团, 絮凝性能更好, 絮凝能力达到 99.1% 。此类共聚物最大的特点是具有可生物降解性, 产物经 FTIR、XRD 衍射、SEM 等表征手段分析, 验证了其生物降解性, 是一类环境友好型絮凝剂。

1.3 淀粉与丙烯酸类接枝共聚

申艳敏等^[19]以芋头淀粉为原料, 丙烯酸为中和

溶液,丙烯酰胺为单体,在反相乳液体系中合成芋头淀粉-丙烯酸-丙烯酰胺接枝共聚物,产品性能测试结果表明,吸水倍率达到 129 g/g,具有较强的吸水性和再生能力,单因素实验确定最佳工艺合成条件:反应温度 60℃,时间 2.5 h,单体中和度 70%,油水比 1.3:1。国外也有研究者通过利用其他辅助手段合成类似的共聚物,其不同之处在于用茄替胶代替了淀粉,如 Mittal 等^[20]采用微波辅助技术合成茄替胶-聚(丙烯酰胺-丙烯酸)共聚物水凝胶絮凝剂,实验表明最佳条件为:反应时间 90 s, pH = 7.0, 功率 80 W, 丙烯酰胺浓度为 0.9859 mol/L, *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺浓度为 0.097 4 mol/L, 引发剂摩尔比(KPS: 抗坏血酸)为 1:0.5。作者的研究目的在于开发一种可生物降解的絮凝剂和吸附剂。产物经 FTIR、TGA 和 SEM 表征分析,水凝胶在 50℃ 时显示出最大溶胀能力,可达 2 547%。絮凝实验发现,投加量为 20 mg/L 时,可获得最佳絮凝效果。吸附试验表明,对孔雀石绿和甲基紫吸附率分别为 96%、99%。60 d 生物降解实验获得 91.77% 的降解率,此类共聚物作为废水处理用絮凝剂和吸收剂具有很大的实用潜力。

Sarkar 等^[21]合成了支链淀粉-聚丙烯酸共聚物,通过改变反应参数,由过硫酸钾(KPS)自由基作为引发剂,蒸馏水为溶剂,研究了不同温度、时间等因素对接枝反应的影响,结果表明,最佳接枝条件为: N_2 氛围,油浴反应温度 65℃,时间 1.5 h。絮凝实验发现,剩余浊度降至最低值 64.7 NTU,总悬浮固体量(TSS)为 135 mg/L, COD 去除率达 72.4%,共聚物具有较大的流体力学半径以及流体力学体积,实用性更加广泛。

2 两性离子型淀粉接枝共聚物

两性离子型淀粉接枝共聚物是指由阴、阳离子醚化剂对淀粉进行醚化或两亲离子处理而制得。两性淀粉基絮凝剂适用于处理含有正负电荷的悬浮颗粒与胶体的污水,因此在工业脱水、油田废水等方面具有单纯阳离子或阴离子絮凝剂无法替代的优势。目前,国内外对两性淀粉接枝共聚物絮凝剂的研究报道较少。

2.1 淀粉接枝丙烯腈两性絮凝剂

唐宏科等^[22]以阳离子淀粉为原料,丙烯腈为单体合成具有两性的淀粉-丙烯腈絮凝剂。作者将共聚物支链中的—CN 基团部分水解成—COO⁻基团,使共聚物呈现两性的状态。考察了不同原料配比,引发剂浓度,反应温度、时间、水解条件等因素对接枝

反应的影响,研究确定了最佳聚合条件: m (丙烯腈): m (阳离子淀粉)为 1.6:1,引发剂浓度 6 mmol/L,反应时间 2.5 h,反应温度 40℃,NaOH 用量 10%,pH = 12,水解时间 1.5 h。絮凝实验研究发现,共聚物投加量为 4 mg/L 时,剩余浊度为 3 左右,絮凝效果最佳。

2.2 两性淀粉-丙烯酰胺/聚丙烯酰胺接枝共聚物

宋辉等^[23]采用溶液聚合法,以羧甲基淀粉为基材,丙烯酰胺和二甲基二烯丙基氯化铵为聚合单体,自制复合引发剂作用下,合成了高分子接枝共聚物,产物经 mannich 胺化反应,制得阴阳两性型羧甲基淀粉接枝共聚物,经 FTIR 表征分析,确定最佳工艺条件: m (AM + DMDAAC): m (CMS)为 1.5:1, m (AM): m (DMDAAC)为 7:3,引发剂用量 0.15%,反应时间 4 h,反应温度 50℃,单体转化率 99.85%,接枝率达 148.22%,接枝效率为 98.96%。通过对油田废水进行絮凝实验发现,油度去除率为 99.8%,COD 去除率达 92.4%,浊度去除率为 99.7%,比单一聚丙烯酰胺絮凝剂絮凝效果要好。不仅如此,Song 等^[24]采用反相乳液聚合法,以淀粉和聚丙烯酰胺为原料,经 Mannich 和水解反应,合成两性淀粉-聚丙烯酰胺(S-g-PAM)接枝共聚物。两性共聚物处理工业废水显著优于单纯阳离子聚丙烯酰胺、两性聚丙烯酰胺。

马希晨等^[25]通过胺甲基化、磺化和季胺化反应,制得两性强阳离子型絮凝剂(淀粉-聚丙烯酰胺),研究了不同配比、温度、pH、时间等因素对胺化度、季胺化度的影响,结果表明,磺化最佳合成条件:原料配比 n (St-g-PAM): n (HCHO): n (二甲胺): n (NaHSO₃): n (环氧氯丙烷)为 1.0:1.2:0.7:0.4:0.4,反应温度 65℃,pH 12,时间 3 h,季胺化最佳工艺条件:温度 50℃,pH = 11,时间 3.5 h,胺化度为 5.55 mmol/g,季胺化度为 2.55 mmol/g。此类絮凝剂水溶性好,絮凝效果强,适用范围广。

Lin 等^[26]以玉米淀粉、2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(GTA)为原料,采用微波辐射两步聚合法,首先辐射淀粉产生自由基位点,与 GTA 相互作用,得到阳离子接枝共聚物。同时,阳离子淀粉自由基位点和磷酸盐发生作用,制得两性共聚物絮凝剂。研究发现,此类絮凝剂适用于吸附废水中的重金属离子,可用于废水治理的进一步开发。

3 其他类型淀粉接枝共聚物

Kolya 等^[27]采用高铈离子氧化还原聚合技术,合成了支链淀粉(AP)-聚丙烯酰胺(PAM),支链淀

粉(AP)-聚(*N,N*-二甲基丙烯酰胺)(PDMA)共聚物,研究了不同温度、时间、单体浓度等因素对接枝反应的影响,结果表明,合成最佳工艺条件为:反应温度 35℃,时间 5 h,单体(DMA/AM)浓度为 0.107 mol/L,引发剂(CAN)浓度为 4.8×10^{-4} mol/L。产物经 FTIR、TGA、SEM 表征分析,结果表明,AP 成功接枝 PAM 和 PDMA。通过絮凝实验发现,AP-G-PDMA 比 AP-G-PAM 表现出更好的絮凝性能,AP-G-PDMA 性能更优越于其他商品絮凝剂。Razali 等^[28]以木薯淀粉、聚二烯丙基二甲基氯化铵为原料,合成了淀粉-聚二烯丙基二甲基氯化铵共聚物。研究了原料不同配对接枝反应的影响,结果表明,接枝率分别为 1.76%、14.84% 和 21.98%。通过对模拟高岭土悬浮液的絮凝实验表明,TSS 去除率最高达 98%,浊度去除率达 99%,有效降低了其浊度和总悬浮固体(TSS)量,制得较为理想的目的产物。

Wang 等^[29]研究了不同温度、时间、pH 等因素对可溶性淀粉与甲基丙烯酸酯(PMA)接枝反应的影响,产物经 FTIR、¹HNMR、¹³CNMR 等表征分析,结果表明,当温度为 40℃,时间 5.7 h,pH 为 7 时,共聚物接枝率和接枝效率分别为 30.21%、45.13%。Fares 等^[30]合成了淀粉-叔丁酯、淀粉-丙烯酸正丁酯共聚物,考察了不同单体浓度、温度等因素对接枝反应的影响,研究发现,接枝叔丁酯最优化条件为:温度 20℃,m(淀粉)1.0 g,叔丁酯浓度 0.04 mol/L,硝酸铈铵浓度 9.0×10^{-4} mol/L,接枝丙烯酸正丁酯最佳工艺条件:温度 30℃,丙烯酸正丁酯浓度 0.04 mol/L,硝酸铈铵浓度 4.0×10^{-3} mol/L。经 FTIR、SEM、XRD、TGA 等表征分析,结果表明,淀粉与单体成功接枝。但是,该学者未提到絮凝剂的再生性能研究。

董锐等^[31]合成了一种新型二元接枝共聚物,即改性阳离子淀粉(CS-DMDAAC)-凹凸棒土高效复合絮凝剂,采用单因素法探讨了 CS 和 CS-DMDAAC 对小球藻的絮凝能力,并且通过复配凹凸棒土,研究了阳离子淀粉投加量、CS-DMDAAC-凹凸棒土复配比、pH、沉降时间等因素对小球藻絮凝效率的影响,研究表明,絮凝处理最佳实验条件为:pH=9,阳离子淀粉投加量为 0.04 g,CS-DMDAAC/凹凸棒土复配比为 1:9,沉降时间为 210 min,最大絮凝率为 99.1%。实验结果表明,此类絮凝剂非常适用于藻类的絮凝采收工作。

Amir 等^[32]以淀粉为原料,淀粉羟基基团为引发剂,离子液体为酸催化剂,促使己内酯发生开环聚合反应,合成淀粉-聚己内酯接枝共聚物,所得产品

具有高产率和高特性黏度(0.10~0.18 dL/g)。作者对 ϵ -己内酯的开环聚合反应进行研究,结果表明,淀粉的亲水性减小,机械性能提高,共聚物具有较强生物降解性。

4 絮凝机理

笔者通过对大量文献的调研,絮凝剂的絮凝机理大体分为以下几种作用。

(1)压缩双电层作用。由于胶粒离子之间带有电荷,相互产生排斥作用,为了增加胶体粒子的相互碰撞率而相互抱团凝聚下来,必须要降低或消除这种排斥能。当投加絮凝剂之后,水中的反相粒子浓度上升,使得胶体扩散层变薄, ζ 电位降低,排斥能随之降低。当排斥能降为零的时候,胶粒之间容易相互碰撞而凝聚下来,此时胶体稳定性最差,继续添加絮凝剂时, ζ 等电位趋向为零,胶体层层压缩抱团凝聚沉淀下来。

(2)电中和吸附作用。胶体离子通常与高分子聚合物带有相反的电荷,相互之间具有静电吸引作用,从而产生电中和作用, ζ 电位降低。由于分子或离子间形成氢键、共价键、极性键,局部带有静电引力等,胶体粒子和聚合粒子相互吸附,抱团凝聚下来,这就是电中和吸附作用产生的絮凝效果。

(3)架桥联接作用。高分子聚合物分子链同时与多种离子发生吸附作用,形成多条如桥梁般的分子长链,将胶粒束缚形成絮团,并联结在一起,称作架桥联接作用,使得悬浮液中的不同胶粒相互架桥联接,抱团絮凝沉淀下来。

5 前景展望

综上所述,天然高分子复合絮凝剂较好地克服了单一絮凝剂在絮凝过程中存在的一些固有缺陷,如絮凝剂单一性、局限性。但同时也应该看到,由于许多复合絮凝剂还处于实验研究阶段,尚有许多工作亟待展开。

(1)积极开发合成成本较低,溶解性能优异且可替代传统溶剂(如蒸馏水)的功能型离子液体,解决淀粉的溶解速度慢和结块问题,有利于提高接枝产率。

(2)利用计算机模拟技术,对不同淀粉基复合絮凝剂的絮凝机理进行深入研究,从机理上揭示复合体系内不同工质之间的相互作用和规律,比如接枝聚合机理,絮凝-沉淀机理等,为设计合成高效性能的复合絮凝剂提供理论基础。

(3)加快实验成果转变为生产力及建立和完善

天然高分子复合絮凝剂数据库,使得复合絮凝剂的工业规模化应用早日取得突破性进展。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 杨晓霞,华涛,周启星,等.水处理复合絮凝剂的研究及应用进展[J].水处理技术,2007,33(12):11-18.
- [3] Dharaskar Swapnil A. Ionic Liquids (A Review): The green solvents for petroleum and hydrocarbon industries [J]. Journal of Chemical Sciences, 2012, 2(8): 80-85.
- [4] Xiong Z, Ma S, Fan L. Surface hydrophobic modification of starch with bio-based epoxy resins to fabricate high-performance polyacrylate composite materials [J]. Composites Science and Technology, 2014, 94(4): 16-22.
- [5] Ali A, Ali M, Malik N A, et al. Polymeric chain dependent anomalous solvatochromism of ionic liquid plus poly(ethylene glycol) mixtures [J]. Fluid Phase Equilibria, 2014, 382: 31-41.
- [6] Chen Q, Yu H, Wang L. Recent progress in chemical modification of starch and its applications [J]. Rsc Advances, 2015, 5(83): 67459-67474.
- [7] Mallakpour S, Rafiee Z. Ionic liquids as environmentally friendly solvents in macromolecules chemistry and technology, Part I [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2011, 19(2): 447-484.
- [8] Pal S, Mal D, Singh R P. Cationic starch: an effective flocculating agent [J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 59(4): 417-423.
- [9] 唐宏科,周鹏刚.阳离子淀粉-丙烯酸接枝共聚物絮凝剂的制备及其絮凝性能[J].化工环保,2006,26(3):246-249.
- [10] 韦晓燕,谭军,欧阳玉霞,等.淀粉接枝丙烯酸胺吸附铜离子性能研究[J].工业水处理,2014,34(2):15-18.
- [11] Fares M M, El-Faqeeh A S, Osman M E. Graft copolymerization onto Starch - I. Synthesis and optimization of starch grafted with *n*-tert-butylacrylamide copolymer and its hydrogels [J]. Journal of Polymer Research, 2003, 10(2): 119-125.
- [12] Sagar Pal, Pal A. Synthesis and characterizing a novel polymeric flocculant based on amylopectin-graft-polyacrylamide-graft-polyacrylic acid [(AP-g-PAM)-g-PAA] [J]. Polymer Bulletin, 2012, 69(5): 545-560.
- [13] 石茂健,王慧云,全先高,等.改性淀粉絮凝剂 DTCS-AM 的制备及絮凝性能[J].中国石油大学学报:自然科学版,2014,38(3):157-163.
- [14] 郭晓丹,诸林,焦文超.疏水缔合阳离子改性淀粉-纳米 SiO₂ 絮凝剂 CSSADD 的制备和性能测试 [J]. 精细化工, 2015, 32(12): 1402-1407.
- [15] 沈一丁,刘宝华,费贵强.胍乙基淀粉接枝阳离子聚丙烯酰胺纸张增强剂的制备及性能 [J]. 现代化工, 2009, 29(2): 156-159.
- [16] Guo Q, Wang Y, Fan Y, et al. Synthesis and characterization of multi-active site grafting starch copolymer initiated by KMnO₄ and HIO₄/H₂SO₄ systems [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 117: 247-254.
- [17] Tan J, Wei X, Ouyang Y, et al. Evaluation of insoluble xanthate and crosslinked starch-graft-polyacrylamide-co-sodium xanthate for the adsorption of Cu(II) in aqueous solutions [J]. Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, 2015, 21(4): 465-476.
- [18] Sasmal D, Singh R P, Tripathy T. Synthesis and flocculation characteristics of a novel biodegradable flocculating agent amylopectin-g-poly(acrylamide-co-*n*-methylacrylamide) [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 482: 575-584.
- [19] 申艳敏,刘文举,朱春山,等.反相乳液法芋头淀粉/丙烯酸/丙烯酸酰胺接枝共聚[J].热固性树脂,2014,29(1):21-24.
- [20] Mittal H, Maity A, Ray S S. Gum ghatti and poly(acrylamide-co-acrylic acid) based biodegradable hydrogel-Evaluation of the flocculation and adsorption properties [J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 120: 42-52.
- [21] Sarkar A K, Mandre N R, Panda A B. Amylopectin grafted with poly(acrylic acid): Development and application of a high performance flocculant [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 95(2): 753-759.
- [22] 唐宏科,张瑜.阳离子淀粉接枝丙烯酸两性絮凝剂的制备及性能研究[C].郑州:2007中国水处理技术研讨会暨第27届年会,2007.
- [23] 宋辉,马希晨.两性羧甲基淀粉改性高分子聚合物的合成及应用[J].精细石油化工,2006,23(6):25-29.
- [24] Song H, Wu D, Zhang R Q. Synthesis and application of amphoteric starch graft polymer [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 78(2): 253-257.
- [25] 马希晨,秦鹏,聂新卫,等.淀粉基强阳离子两性絮凝剂的合成[J].应用化学,2004,21(12):1253-1256.
- [26] Lin Q, Qian S, Li C. Synthesis, flocculation and adsorption performance of amphoteric starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(1): 275-283.
- [27] Kolya H, Tripathy T. Biodegradable flocculants based on polyacrylamide and poly(*N,N*-dimethylacrylamide) grafted amylopectin [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 70(8): 26-36.
- [28] Razali M A A, Ariffin A. Polymeric flocculant based on cassava starch grafted polydiallyldimethylammonium chloride: Flocculation behavior and mechanism [J]. Applied Surface Science, 2015, 35: 189-94.
- [29] Wang S, Wang Q, Fan X. Synthesis and characterization of starch-poly(methyl acrylate) graft copolymers using horseradish peroxidase [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136: 1010-1016.
- [30] Fares M M, El-Faqeeh A S, Ghanem H, et al. Hydrogels of starch-g-(tert-butylacrylate) and starch-g-(*n*-butylacrylate) copolymers [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010, 99(2): 659-666.
- [31] 董锐,王元,刘婷婷.改性阳离子淀粉-凹凸棒土复合絮凝剂絮凝采收小球藻[J].化工进展,2015,34(5):1433-1439.
- [32] Amir Abdolmaleki, Zahra Mohamadi. Acidic ionic liquids catalyst in homo and graft polymerization of ϵ -caprolactone [J]. Colloid and Polymer Science, 2013, 291(8): 1999-2005. ■