

# 叔胺-磺酸型淀粉基高分子聚合物的合成及应用

宋 辉<sup>1</sup>, 张淑芬<sup>1</sup>, 马希晨<sup>2</sup>, 杨锦宗<sup>1</sup>

(1. 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012;

2. 大连轻工业学院化工与材料学院, 辽宁大连 116034)

**摘要:**用自制的引发剂通过溶液聚合反应制备了淀粉、丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)三元共聚物,并以此为原料进行 Mannich 反应,制备出叔胺-磺酸型淀粉基高分子聚合物,并得到了最佳反应条件。通过红外光谱仪和核磁共振波谱仪对其进行了表征。产物对印染和造纸污水的固体悬浮物和 COD 去除率优于聚丙烯酰胺(PAM)。

**关键词:**淀粉;丙烯酰胺;2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸;接枝共聚

中图分类号:X703.5

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)08-0032-05

## Synthesis of tertiary-aminated and sulfonate-type high molecular polymer with starch and its application

SONG Hui<sup>1</sup>, ZHANG Shu-fen<sup>1</sup>, MA Xi-chen<sup>2</sup>, YANG Jin-zong<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2. Department of Chemical Engineering, Dalian Institute of Light Industry, Dalian 116034, China)

**Abstract:** The amphoteric copolymer was synthesized with self-made initiator, starch, acrylamide and 2-acrylamino-2-methylpropanesulfonate by aqueous solution polymerization and Mannich reaction. The product was characterized by IR, <sup>1</sup>H-NMR. The optimum reaction conditions were obtained. The suspended substance and COD removal ratio of the polymer for dyeing factories' and paper mill wastewater is better than that of polyacrylamide.

**Key words:** starch; acrylamide; 2-acrylamino-2-methylpropanesulfonate; graft copolymerization

淀粉及其衍生物在众多领域有着广泛的应用<sup>[1]</sup>,淀粉接枝共聚物是一类新型的高分子材料,其产物既有多糖化合物的分子间作用力与反应性,又有合成高分子的机械与生物作用稳定性和线性链展开能力<sup>[2-6]</sup>。淀粉进行化学改性后,其活性基团数目大大增加,聚合物呈枝化结构,分散的絮凝基团对悬浮体系中颗粒物有较强的捕捉与促沉作用<sup>[7]</sup>。但目前国际、国内水处理剂市场,大多数改性有机絮凝剂都是单一的非离子、阳离子、阴离子型,由于许多污水中含有带正负电荷的微细颗粒与胶体,需要用同时具有阳离子基团与阴离子基团的两性絮凝剂处理,此种絮凝剂在处理印染废水和造纸厂污水方面,具有阳离子絮凝剂与阴离子絮凝剂无法比拟的优越性能<sup>[8-15]</sup>。目前国内外对淀粉基两性聚合物的研究报道甚少,笔者以淀粉、丙烯酰胺和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸为原料,通过接枝共聚和 Mannich 反应,合成了具有阴、阳离子基团的叔胺-磺酸型淀

粉基高分子聚合物,并就反应条件对产物性能的影响进行了讨论。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

淀粉(ST),工业级,长春黄龙食品有限公司;丙烯酰胺(AM),工业级,江西昌九农科化工有限公司;2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS),工业级,抚顺万邦化工有限公司;引发剂,自制,配比为  $m$ (过硫酸铵): $m$ (尿素): $m$ (偶氮二异丁脒盐酸盐) = 4.8:2.2:3;其他试剂均为分析纯。

Spectrum One-B 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Perkin Elmer 公司;INOVA 400 超导核磁共振波谱仪,美国 Varian 公司。

### 1.2 产品的合成

反应在装有搅拌的四口烧瓶中进行,淀粉在水中打浆后加入,通氮搅拌至所需温度,加入引发剂

收稿日期:2006-05-19

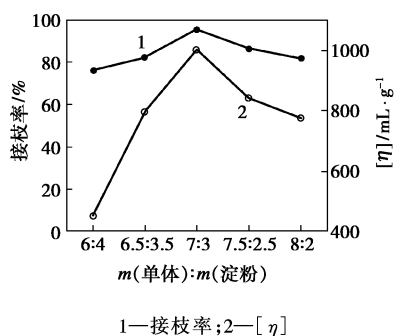
作者简介:宋辉(1975-),男,博士生;张淑芬(1960-),女,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为染料化学与光化学、生物质化学品开发应用基础研究、精细化工合成新技术,通讯联系人,0411-88993621。



## 2.2 接枝共聚反应条件研究

### 2.2.1 AM、AMPS 与淀粉配对接枝共聚反应的影响

保持其他条件不变,只改变单体(AM、AMPS)与淀粉的配比,考察其对接枝共聚反应的影响,结果如图2所示。当淀粉一定时,随单体量的增加,接枝效率和特性黏数增大,但超过一定值后随单体量的增加,接枝效率和特性黏数降低。因为接枝反应发生在淀粉与单体界面上,当单体量很小时,不足以覆盖淀粉颗粒表面,这时随单体量加大接枝效率增加;当单体用量已足够覆盖淀粉颗粒表面,界面面积与单体量之比值大,则接枝效率大,因此随单体用量的增加,比值减小,淀粉外围单体层厚度增加,使单体发生均聚反应几率加大,从而导致接枝效率和特性黏数下降。故选择 AM、AMPS 与淀粉的质量比为7:3。



1—接枝率;2— $[\eta]$   
 $m(\text{AMPS}):m(\text{AM}) = 3:7$ , 引发剂质量分数 0.15%, 反应温度 50℃, 反应时间 4 h

图2 单体与淀粉配对接枝反应的影响

### 2.2.2 AMPS 与 AM 配对接枝共聚反应的影响

保持其他条件如图2以及  $m(\text{ST}):m(\text{AM} + \text{AMPS}) = 3:7$ , 只改变 AMPS 与 AM 的质量比,考察其对接枝共聚反应的影响,结果如图3、图4所示,聚合物的各反应参数随 AMPS 的增加呈现先增加后减少的趋势。因为随着混合单体中 AMPS 投加量的增加,聚合物自由基大分子链上 AMPS 含量增多,庞大侧基的位阻效应与磺酸根离子负电荷的静电相斥作用,使聚合物自由基双基链终止的几率减小,接枝效率、特性黏数和阴离子化度呈现增大的趋势;而当 AMPS 的投加量过大时,共聚物大分子链上键合了大量的 AMPS 链节,磺酸根负离子之间的静电相斥作用使聚合物大分子链变得十分伸展,而磺酸根离子又具有极强的水合作用,二者共同作用,使得共聚合体系变得十分黏稠,大分子自由基及单体的扩散变得较为困难,导致链增长速率下降,链转移速率加快,故共聚物的接枝效率、特性黏数和阴离子化度又呈现下降的趋势。因此选择 AMPS 与 AM 单体质量

比以 3:7 为宜。

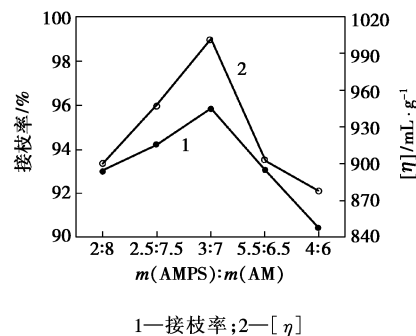


图3 AMPS 与 AM 配对接枝共聚反应的影响

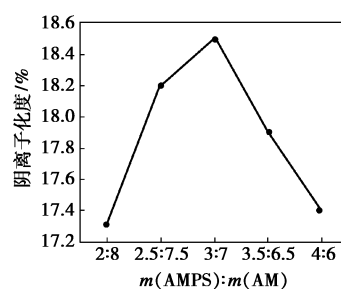


图4 AMPS 与 AM 配对接枝共聚反应的影响

### 2.2.3 引发剂用量对接枝共聚反应的影响

保持其他条件不变,只改变引发剂用量,考察其对接枝共聚反应的影响,结果如图5所示。引发剂浓度较低时,增加引发剂的浓度可以使淀粉大分子骨架上产生更多的自由基,继而引发更多的 AM、AMPS 进行接枝共聚,致使接枝反应的各个参数均同步提高;而引发剂用量增加到一定程度后,不仅初级自由基易发生相互终止,而且大量生成的淀粉自由基之间、淀粉自由基与初级自由基之间的终止反应几率增加,从而使接枝效率和特性黏数下降。故选定引发剂质量分数为反应物固含量的 0.15%。

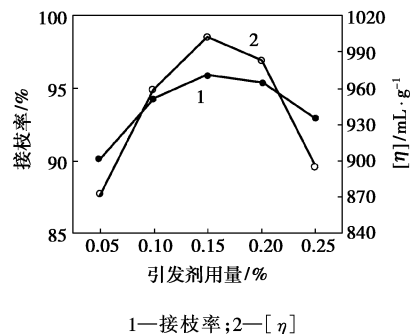


图5 引发剂用量对接枝共聚反应的影响

### 2.2.4 反应温度对接枝共聚反应的影响

保持其他条件不变,只改变反应温度,考察其对接枝共聚反应的影响,结果如图6。接枝聚合反应参数在 50℃时达到最大值,起初温度的升高有利于

促进引发剂的分解,产生初级自由基,引发淀粉与AM、AMPS的聚合反应;当温度高于50℃时虽然上述倾向依然存在,但链终止速率大大加快,使得各参数下降。

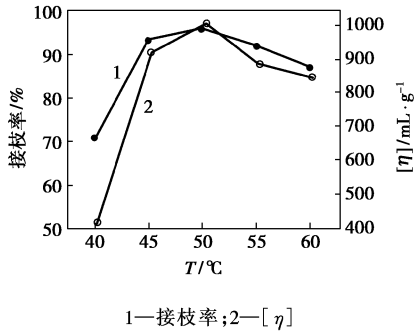


图6 反应温度对接枝共聚反应的影响

### 2.2.5 反应时间对接枝共聚反应的影响

保持其他条件不变,只改变反应时间,考察其对接枝共聚反应的影响,结果显示随着反应时间的延长,聚合物的反应参数不断上升,当反应进行到4 h以后,各个反应参数变化不大。4 h聚合反应时间为最佳。

### 2.3 TA(ST-g-AM-AMPS)的合成研究

以甲醛、二甲胺为基本原料,采用Mannich反应对ST-g-AM-AMPS进行改性。首先制备羟甲基二甲胺,然后将羟甲基二甲胺与ST-g-AM-AMPS进行胺化反应的分步投料方式,制备叔胺型强阴弱阳型聚合物TA(ST-g-AM-AMPS)。

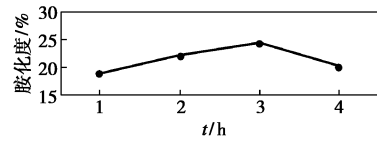
#### 2.3.1 反应物配比对胺化度的影响

研究了反应物配比对TA(ST-g-AM-AMPS)胺化度的影响,结果显示随着二甲胺用量的增加,TA(ST-g-AM-AMPS)胺化度增加,这说明二甲胺几乎全部参与了反应。但二甲胺的用量也不能过多,否则会造成二甲胺残余,产品中会散发出二甲胺特有的刺激性气味,危害人体和环境。所以实验中选择 $n(\text{ST-g-AM-AMPS}):n(\text{甲醛}):n(\text{二甲胺})=1.0:1.0:1.1$ ,既保证二甲胺充分反应,又保证了TA(ST-g-AM-AMPS)的胺化度。

#### 2.3.2 醛胺反应时间和温度对胺化度的影响

醛胺反应时间对TA(ST-g-AM-AMPS)胺化度的影响如图7所示。当反应时间为3 h时,胺化度达到最大值。这时甲醛与二甲胺已经充分反应,生成了羟甲基二甲胺,当反应时间超过3 h,可能少量生成的羟甲基二甲胺自身进行分解,重新生成了甲醛与二甲胺,使得参与第2步反应的羟甲基二甲胺的数量下降,导致胺化度下降。因此选择醛胺反应时

间为3 h。



$n(\text{ST-g-AM-AMPS}):n(\text{甲醛}):n(\text{二甲胺})=1.0:1.0:1.1$ ,  
醛胺反应温度25℃,胺化反应温度60℃,胺化反应2 h

图7 醛胺反应时间对胺化度的影响

胺化度随着反应温度的升高先增大后降低。甲醛与二甲胺的反应属于剧烈放热反应,当在室温25℃反应时得到的胺化度最高。

#### 2.3.3 胺化反应时间和温度对胺化度的影响

固定其他条件不变,研究了反应温度对TA(ST-g-AM-AMPS)胺化度的影响,结果如图8。ST-g-AM-AMPS的大分子链缠绕在一起,运动较难,它与羟甲基二甲胺进行脱水反应需要体系提供能量。但当温度大于60℃时,TA(ST-g-AM-AMPS)之间以及ST-g-AM-AMPS之间会产生部分热交联,使得胺化度下降。故选择胺化温度为60℃。

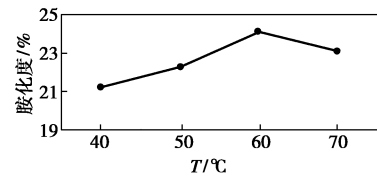


图8 胺化反应温度对胺化度的影响

产品TA(ST-g-AM-AMPS)的胺化度随胺化时间的延长而增大,但当反应超过2 h以后,继续延长时间,胺化度升高并不明显。胺化反应时间以2 h为宜。

## 3 产物应用实验

用自制产品TA(ST-g-AM-AMPS)与市售的聚丙烯酰胺(PAM)分别对针织厂印染废水和造纸厂污水进行处理,其结果见表1。

表1 絮凝效果对比

水样	絮凝剂	沉降速度/ cm·min <sup>-1</sup>	固体悬浮物 去除率/%	COD去 除率/%
印染废水	PAM	3.5	67.4	73.8
印染废水	TA(ST-g-AM-AMPS)	7.2	93.1	91.2
造纸污水	PAM	4.7	65.1	84.0
造纸污水	TA(ST-g-AM-AMPS)	6.3	83.5	95.7

注:印染废水的固体悬浮物含量为500 mg/L,造纸污水的固体悬浮物含量为2300 mg/L,印染废水的COD值为464 mg/L,造纸污水的COD值为685 mg/L。

由表 1 可见,产品对印染废水和造纸污水的处理效果远远好于 PAM。因为淀粉的刚性主链配以强阴、弱阳离子的柔性支链,形成一种刚柔相济的大分子,具有较高的相对分子质量和较好的絮凝效果。其絮体形成快,颗粒大,密实程度较高,沉降速度较快,固体悬浮物和 COD 去除率高,应用于工业废水处理的前景乐观。

#### 4 结语

以淀粉、丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸为原料,用自制引发剂通过溶液聚合制备三元共聚物,确定了最佳工艺条件: $m(\text{淀粉}):m(\text{AM} + \text{AMPS}) = 3:7$ , $m(\text{AM}):m(\text{AMPS}) = 7:3$ ,引发剂占反应物固含量的 0.15%,反应温度 50℃,反应时间为 4 h,上述工艺条件下进行接枝共聚反应,可获得接枝效率为 95.86%,特性黏数为 1 002.04 mL/g,阴离子化度为 18.50% 的 ST-g-AM-AMPS。

以 ST-g-AM-AMPS、甲醛、二甲胺为基本原料,采用 Mannich 反应对 ST-g-AM-AMPS 进行改性。预先制备羟甲基二甲胺,然后将羟甲基二甲胺与 ST-g-AM-AMPS 进行胺化反应的分步投料方式,其反应的最佳工艺条件: $n(\text{ST-g-AM-AMPS}):n(\text{甲醛}):n(\text{二甲胺}) = 1.0:1.0:1.1$ ,醛胺反应温度 25℃,醛胺反应时间 3 h,胺化反应温度 60℃,胺化反应时间 2 h。最佳工艺条件下获得 TA(ST-g-AM-AMPS)胺化度为 24.17%。

#### 参考文献

- [1] Kerr R W. Chemistry and Industry of Starch[M]. New York: Academic Press, 1950:325 - 328.
- [2] Lindstrom T, Soermark C J. Adsorption of cationic polyacrylamides on cellulose[J]. Colloid and Interface Sci, 1976, 55(2):305 - 311.
- [3] 邓宇. 淀粉化学品及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 101 - 108.
- [4] 宋辉, 马希晨. 丙烯腈接枝淀粉合成强阴离子絮凝剂[J]. 精细石油化工, 2003, 20(3):30 - 33.
- [5] 张敏, 张淑芬, 具本植, 等. 阳离子化淀粉的制备方法及其应用[J]. 现代化工, 2006, 26(2):67 - 69.
- [6] 吴念, 高保娇, 徐立, 等. 强阴离子型丙烯酰胺共聚物 P(AM-co-NaAMPS) 的结构与性能[J]. 高分子学报, 2004, 24(3):355 - 360.
- [7] 尹华, 彭辉. 淀粉改性阳离子絮凝剂的制备及其絮凝性能研究[J]. 环境科学与技术, 2000, 18(1):13 - 15.
- [8] Gruber E, Bothor R. Cationisation of starch granules by graft copolymerization[J]. Starch, 1998, 50:257 - 264.
- [9] Haack V, Heinze T, Oelmeyer G, et al. Starch derivatives of high degree of functionalization, synthesis and flocculation behavior of cationic starch polyelectrolytes[J]. Macromol Mater Eng, 2002, 287:495 - 502.
- [10] Grano H, Hase A, Yli-Kauhaluma, et al. New cationic starch, its preparation and use: WO, 2000015669[P]. 2000 - 03 - 23.
- [11] Lu Shaojie, Lin Tong, Cao Deyong. Inverse emulsion of starch-graft-polyacrylamide[J]. Starch, 2003, 55:222 - 227.
- [12] Khalil M I, Farag S. Preparation and characterization of some cationic starches[J]. Starch, 1998, 50(6):267 - 271.
- [13] Bache D H. Development of a system for evaluating floc strength[J]. Water Sci Technol, 1989, 23:529 - 531.
- [14] Varma I K, Singh O P, Sandle N K. Graft copolymerization of starch with acrylamide[J]. Macromol Chem, 1983, 119:83 - 84.
- [15] Yoon K J, Carr M E, Bagly E B, et al. Preparation and characterization of some cationic starches[J]. J Appl Polym Sci, 1992, 45(6):85. ■
- [1] Kerr R W. Chemistry and Industry of Starch[M]. New York: Academic

### 最新研究表明在电视生产中使用阻燃化学物质可以保护生命财产

最近,瑞典国家检测局(SP)与世界卫生组织环境健康风险评估合作中心共同进行了一项研究,创立了火灾成本-收益评估模型(Fire-CBA),用来分析在有环保规定限制下产生的所有社会成本与收益。

欧盟于 2004 年完成并于 2005 年审议了对于十溴二苯醚这种最常用阻燃剂的评估,瑞典国家检测局的部分研究依据的就是这项评估。根据欧盟风险评估的研究和结论,十溴二苯醚符合严格的环保要求。研究证明,使用这种阻燃剂,整个欧盟地区每年可收益 5.2 亿 ~ 11 亿欧元(合 6.5 亿 ~ 13 亿美元),收益的大部分来自节省下来的医疗费用和与财产损失相关的成本。行业使用阻燃剂和废物处理也被考虑在内。欧盟对十溴二苯醚进行了长达 10 年的广泛的风险评估,对 580 项针对十溴二苯醚的研究进行了审查,得出的结论是:十溴二苯醚不对人体或环境构成风险,不必另做规定。根据这项研究结果,欧盟委员会规定,将在电子电气设备中使用的商用十溴二苯

醚从《限制使用某些有害物质指令》(RoHS)中豁免。

瑞典国家检测局研究的目的是将在电视中使用阻燃剂的收益予以量化。一些国家,比如瑞典,对阻燃剂的态度非常苛刻,但同时又面临着电视机时常失火的问题。欧盟对于电视机塑料外壳内使用高标准的阻燃剂没有法规作为保障。在欧洲市场上销售的电视机中,只有一部分的塑料外壳使用了阻燃剂,这是由于个别电视机生产商自愿遵循较高的防火标准。

该火灾成本-收益评估模型总共检验了电视机可能发生火灾的 8 种情形。在所有情形中,高标准的防火性能带来的收益都远远大于由于采用高防火标准带来的成本。建立火灾成本-收益评估模型是要将下列成本包括进去:在产品中添加阻燃剂相对于不添加所产生的成本增幅;在产品生命周期结束后由于废物处置所产生的额外成本。与此类似,模型包括的收益分析有:挽救的生命,未发生的伤害,避免火灾而没有产生资产成本。(博雅公关公司供稿)