

---

**Key words:** ion chromatography; explosion residue; chlorate; perchlorate

本文编辑:张瑞

# 一种新淀粉接枝聚丙烯酰胺水包水乳液的合成及表征

康巍<sup>1,2</sup>,王光华<sup>1,2</sup>,李文兵<sup>1,2</sup>,李蕾<sup>3</sup>,李笑原<sup>1,2</sup>

(1. 武汉科技大学化学工程与技术学院,湖北 武汉 430081;2. 湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室,湖北 武汉 430081;3. 武汉工程大学分析测试中心,湖北 武汉 430074)

**摘要:**自制淀粉接枝聚丙烯酰胺乳液,得出最佳条件为  $A_2B_1C_2D_1$ ,即反应温度 55 ℃、引发剂量为 0.01 g、单体重为 6 g、硫酸浓度为 5% 时,淀粉接枝产物产率为 92.35%、溶解时间为 2 min。对该乳液的分散相与连续相进行了鉴定,确定其为水包水型;对分散相中的颗粒粒径进行了检测,粒径尺寸大小在 0.1~10 μm 范围内,确定其符合胶体化学对乳液的定义。

**关键词:**水包水乳液;淀粉接枝聚丙烯酰胺

中图分类号:O636.1~2

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.07.013

## 0 引言

聚丙烯酰胺(PAM)广泛应用于水处理、采油及造纸工业中,它的合成研究取得了一定的进展,如李立等<sup>[1]</sup>在微乳液合成 PAM,王晶琼等<sup>[2]</sup>应用神经网络辅助合成 PAM 等。

淀粉接枝聚丙烯酰胺是一类既具备很强的絮凝性能,又价格低廉的絮凝剂<sup>[3]</sup>。目前国内外的淀粉接枝聚丙烯酰胺均是以水溶液法<sup>[4]</sup>、油包水法<sup>[5]</sup>等制备。产物产率低、并且油相造成环境二次污染。

因此研发出一种新的淀粉接枝聚丙烯酰胺水包水乳液不仅在提高产率的同时,没有油相,不会造成环境二次污染,溶解时间短,提高了使用效率。

## 1 实验部分

### 1.1 药品及设备

温磁力加热搅拌器,江苏省金坛市宏华仪器厂生产;数字控制恒温水箱,北京市长风仪器仪表公司生产;四颈圆底烧瓶(250 mL)生产;电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产;D120-2F 电动搅拌机,杭州仪表电动有限公司生产;DDS-11A 型数字电导率仪,上海大普仪表有限公司生产;Impact420 型傅立叶红外光谱仪,美国 Nicolet 公司生产;JEOL-JSM-5510LV 型扫描电镜,日本电子公司生产;氮气瓶;BK-POL 偏光显微镜等。

### 1.2 淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物的合成

**1.2.1 水包水乳液的制备** 按一定质量比将 CTAB、淀粉、聚乙二醇、去离子水混合后搅拌均匀,得水包水乳液。

**1.2.2 接枝聚合物合成** 将水包水乳液经过硫酸酸化并中和后加入四口烧瓶,于一定温度下,通  $N_2$  驱逐氧气 30 min,搅拌。糊化一段时间,冷却到反应温度。在烧瓶中加入引发剂硝酸铈铵引发一段时间后,再加入丙烯酰胺单体,聚合一定时间后冷却,得到乳液。

**1.2.3 接枝聚合物提纯** 产品用乙醇沉淀,丙酮洗涤,40~60 ℃ 真空干燥,得粗品。然后用体积比为 6:4 的乙二醇、冰醋酸混合液抽提除去均聚物,干燥<sup>[6]</sup>。

### 1.3 主要指标的测定

#### 1.3.1 产率的测定

$$\text{产率} = m_1/m_2 \times 100\%$$

其中: $m_1$ —接枝的丙烯酰胺的质量,

$m_2$ —丙烯酰胺的质量。

**1.3.2 溶解时间的测定** 在恒温下,将一定量的产物加入定量的去离子水中。产物不断溶解中,溶液电导值会增加,全部溶解后,电导值恒定,所以溶解时间即电导值变为恒定的时间。电导值可由电导率仪测定<sup>[7]</sup>。

将盛有 200 mL 去离子水和磁力转子的 500 mL 烧杯放在具有恒温水槽的电磁搅拌器上。把电导仪的电导电极插入烧杯里,与烧杯壁保持

收稿日期:2010-03-31

作者简介:康巍(1982-),男,湖北恩施人,硕士研究生。研究方向:精细化学品的合成与应用。

指导老师:王光华,教授,博士研究生导师。研究方向:精细化学品合成及废水处理。\*通信联系人

1~1.5 cm的距离.启动磁力搅拌器,保持液面漩涡的深度为2 cm左右.启开恒温水浴槽,使恒温槽温度提升到30℃,恒温10 min,调整记录纸线速度,选择好电导率仪量程.称取0.080 g样品(误差控制在0.002 g之内),加入烧杯中.当记录仪指示的电导值在3 min内恒定时,既可以记录下溶解时间(不包括恒定的3 min).

#### 1.4 正交实验

选取反应温度A、引发剂质量B、丙烯酰胺质量C、酸化处理淀粉的硫酸溶液质量浓度D为因素,以产率、溶解时间为指标,选用 $L_9(3^4)$ 正交表,如表1.得出最佳条件为 $A_2B_1C_2D_1$ ,即反应温度55℃、引发剂量为0.01 g、单体量为6 g、硫酸质量分数为5%时,淀粉接枝产物产率为92.35%、溶解时间为2 min.

表1 因子水平表

Table 1 The factors and level of orthogonal experiments				
水平	A/℃	B/g	C/g	D/%
1	45	0.01	3	2.5
2	55	0.02	6	5
3	65	0.03	9	7.5

## 2 接枝产物的结构及水包水乳液的鉴定

### 2.1 接枝产物电子扫描电镜(SEM)分析

图1中,(a)为未反应的淀粉颗粒,其表面十分光滑;(b)为聚丙烯酰胺,其为层状结构;(c)为反应产物,其表面十分粗糙,在淀粉表面有多层层状物质,和(b)的聚丙烯酰胺相似,说明接枝成功.

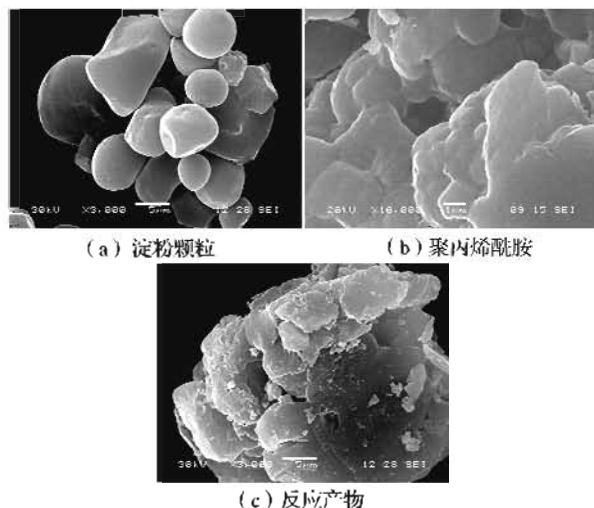


图1 扫描电镜照片

Fig.1 Photos of SEM

### 2.2 接枝产物红外光谱分析

图2为淀粉的红外光谱图,在 $3\,373.55\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为淀粉的—OH吸收峰.图3为聚丙烯酰

胺的红外光谱图, $3\,450\sim 3\,180\text{ cm}^{-1}$ 的双峰是由于—NH<sub>2</sub>的对称伸缩振动产生的.在图4上,在 $3\,373.55\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为淀粉的—OH吸收峰,而在其附近的肩峰为—NH<sub>2</sub>与—OH的伸缩振动吸收峰的相互叠加,在 $1\,659.60\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为丙烯酰胺基上的—C=O双键的吸收峰,而在 $1\,225.44\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为丙烯酰胺基上的—C—N键的吸收峰.在该产物上既有淀粉的特征峰,又有丙烯酰胺基的特征峰,表明接枝反应成功.

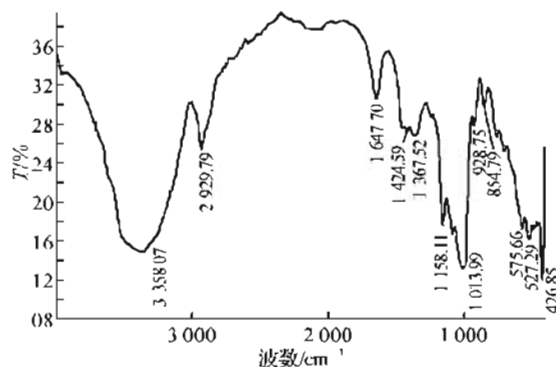


图2 淀粉的红外光谱图

Fig.2 FTIR Spectrum of acid modified starch

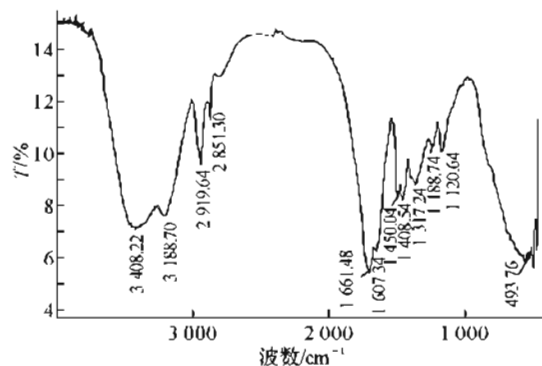


图3 聚丙烯酰胺的红外光谱图

Fig.3 FTIR Spectrum of PAM

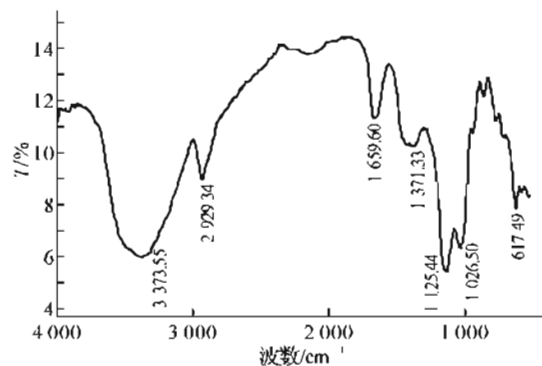


图4 接枝聚合物的红外光谱图

Fig.4 FTIR Spectrum of graft polymer

### 2.3 水包水乳液的鉴定

要鉴定该溶液为水包水乳液,需鉴定出其既属于乳液,也属于水包水型.

2.3.1 鉴定其为乳液 对该溶液进行偏光显微镜拍照,如图5所示。看出样品颗粒均匀分散于溶液之中,并且粒径尺寸大小在 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 范围内,符合胶体化学概念中乳液粒子的尺寸范围。因此,鉴定出该溶液为乳液<sup>[8]</sup>。

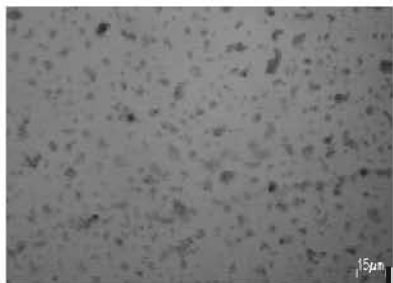
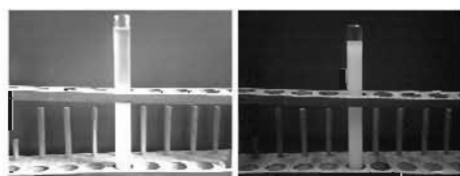


图5 水包水乳液的照片

Fig. 5 Photo of water-in-water emulsion

2.3.2 鉴定其为水包水型 配制两种溶液,均含有PEG、淀粉接枝聚丙烯酰胺、去离子水等水溶性物质,在试管中放置7 d以上,其中一种不含表面活性剂CTAB,另一种含CTAB。



(a) 不含CTAB的溶液 (b) 含CTAB的溶液

图6 对比照片

Fig. 6 Comparison photos

图6中不含CTAB的溶液(a)发生了分层,而含CTAB的溶液(b)没有分层。溶液(a)发生分层,说明溶液中含有两个相,而由于配制溶液时,没有加入油相物质,因此一定是两个水相,并且两水相由于缺少CTAB的乳化作用而分开;溶液(b)没有分层,说明溶液中的两水相均匀的混合在一起。

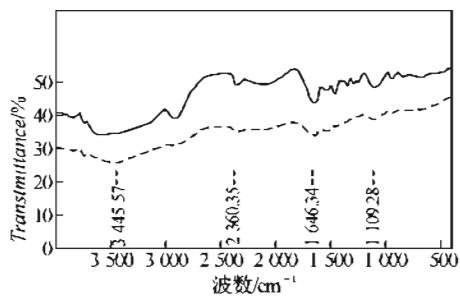


图7 红外光谱

Fig. 7 Infrared spectrum

对图6(a)中上层的清液进行红外光谱检测,并对聚乙二醇(PEG)进行红外光谱检测,进行对

比,如图7所示, $3445.57 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰为PEG羟基峰, $1092.28 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰为PEC中的C—O—C醚骨架特征吸收峰。图7中上面的谱线为上层清液,下面为PEG。清液会在上面,是因为经过稀释所致。由图可知,两条谱线十分相似,因此可以鉴定出上层清液为PEC水相。由此可以说明,在没有表面活性剂CTAB的作用下,溶液将分层成由PEG和淀粉接枝聚丙烯酰胺分别形成的两个不互溶的水相;而在有表面活性剂CTAB的乳化作用下,这两个不互溶的水相将会混合均匀,形成水包水溶液。

### 3 结论

a. 制备了淀粉接枝聚丙烯酰胺溶液,经过检测,在反应温度 $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、引发剂量为 $0.01 \text{ g}$ 、单体量为 $6 \text{ g}$ 、硫酸浓度为 $5\%$ 时,淀粉接枝产物产率为 $92.35\%$ 、溶解时间为 $2 \text{ min}$ 。

b. 通过扫描电镜及红外光谱鉴定出接枝反应成功。

c. 通过偏光显微镜、红外光谱等检测方法鉴定出该溶液为水包水溶液。

参考文献:

- [1] 李立,王光华,高祥,等. 含功能性单体引发剂在微乳液中合成PAM的研究[J]. 武汉工程大学学报, 2008, 30(3): 29-32.
- [2] 王晶琼,王光华,李方兵,等. 功能性单体引发聚合PAM及其神经网络的预测应用[J]. 武汉工程大学学报, 2009, 31(7): 41-43.
- [3] 刘晓艳,刘全校,曹国荣,等. 淀粉接枝聚丙烯酰胺在造纸废水中的应用[J]. 包装工程, 2007, 28(12): 54-56.
- [4] 刘汉兵,王光华. 淀粉接枝型絮凝剂的合成及在废水中的应用[J]. 工业安全与环保, 2004, 30(8): 7-9.
- [5] 巩冠群,王瑞雪,胡勇,等. 反相乳液共聚淀粉-丙烯酰胺-丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵的合成及应用[J]. 化工文摘, 2009(1): 28-30.
- [6] 曹亚峰,秋闯,李沅,等. 反相微乳液法合成淀粉接枝丙烯酰胺-丙烯酰亚胺乙酯三甲基氯化铵共聚物[J]. 大连工业大学学报, 2008, 27(3): 256-259.
- [7] 李文兵,王光华. 速溶聚丙烯酰胺的表征[J]. 武汉化工学院学报, 2004, 26(1): 19-21.
- [8] 冯玉军,吕胜利,张胜,等. 阳离子聚丙烯酰胺"水包水乳液"的制备及在油田污水处理中的应用[J]. 油田化学, 2007, 24(1): 42-47.

---

## Synthesis and characteristics of a new water-in-water type starch-AM emulsion

*KANG Wei<sup>1,2</sup>, WANG Guang-hua<sup>1,2</sup>, LI Wen-bing<sup>1,2</sup>, LI Lei<sup>3</sup>, LI Xiao-yuan<sup>1,2</sup>*

(1. College of Chemical Engineering and Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Hubei Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Materials, Wuhan 430081, China;

3. Analytical and Test Center of Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Starch-AM emulsion was made in the laboratory, and the best condition is A2B1C2D1. When reaction temperature is 55 °C, quality of monomer is 6g, induced dose is 0.01 g, consistence of vitriol is 5%, production efficiency of St-AM is 92.35%, dissolved time is 2min. Dispersed phase and continuous phase of the emulsion was identified and it was water-in-water type. Particle size of dispersed phase was in the range of 0.1 – 10 μm, and it was conformed with the definition of colloid chemistry to emulsion.

**Key words:** water-in-water emulsion; St-AM

本文编辑:张瑞

---

☆

(上接第 45 页)

## Synthesis of capsicum N-vanillyl nonoyl amide

*YUAN Yu-bin, XIE Xian-jun, HAN Yong-he, XIN Bing-zhong, WANG Jun-dan*

(Hubei Nanxing General Chemical Factory, Zhijiang 443200, China)

**Abstract:** A facile synthesis of N-vanillyl nonoyl amide was developed. Vanillin, the starting reagent, was in turn oximated with  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , reduced with  $\text{Al-Ni/NaOH}$  and acidified with hydrochloric acid to convert to vanillin hydrochloride, which subsequently reacted with nonoyl acyl chloride in a inorganic-organic biphasic system in the presence of base and was dealt with dealt strong base and acid solution to yield N-vanillyl nonoyl amide confirmed by means of IR, MS and  $^1\text{H}$  NMR with high purity and an excellent total yield of 48.5%. The materials used are available and inexpensive and the work-up procedure is simple.

**Key words:** capsicum; N-vanillyl nonoyl amide; synthesis

本文编辑:张瑞