

甲基丙烯酸甲酯与交联淀粉的 接枝共聚物的制备及产物 对水中微量金属离子的吸附

巫拱生 孙书莉 李梅 段盛慧

(吉林大学化学系)

摘 要

本文以硝酸铈铵为引发剂,制得了甲基丙烯酸甲酯与交联玉米淀粉的接枝共聚物,当 $[Ce^{4+}]$ 为 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 (MMA) 为 $7.52 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,于 50°C 反应4h,所得接枝共聚物的接枝率和接枝效率都较高。将接枝共聚物分别与 NH_2OH 及 NH_2NH_2 反应,所得的产物具有对 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} 等金属离子的吸附能力。

由改性淀粉、接枝淀粉经功能团转化反应所得的产物,作为金属离子的吸附剂及废水处理树脂的研究工作,近年来已引起人们的重视。如Wing等^[1]制得不溶性淀粉黄原酸酯,作为捕集剂处理含金属离子废水,效果甚佳, Rayford等^[2]、金婵等^[3]、邹新禧^[4]分别在不溶性淀粉骨架上引入活性基团,如羧基,制得的羧基淀粉也能有效地从水中去除重金属离子。近来,我们^[5]合成了丙烯酰胺与玉米淀粉的接枝共聚物,并初步研究了产物对含石油废水处理的效果。本文以硝酸铈铵为引发剂,制得了甲基丙烯酸甲酯与交联玉米淀粉的接枝或接枝共聚物,研究了反应条件对接枝率及接枝效率的影响。初步研究了接枝物的功能团转化产物对 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} 等金属离子的吸附行为。

实 验 部 分

试样、试剂及其处理

玉米淀粉(长春市淀粉厂产品);甲基丙烯酸甲酯(MMA, AR级,北京化工厂产品),用常法去除阻聚剂,在 N_2 气氛中减压蒸馏收集中间馏份,置于冰箱中备用; $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ (AR级,上海化学试剂厂产品),以 $1NHNO_3$ 配成所需浓度备用;环氧氯丙烷(EPH, AR级,上海化学试剂厂产品)。其他试剂用前均未再处理。

接枝共聚物的合成及产物的功能团转化反应

1. 交联玉米淀粉 以玉米淀粉为原料,按Rayford等^[2]的方法制得,将所得交联淀粉放置在 105°C 烘箱中干燥至恒重,备用。

2. 接枝共聚反应操作步骤 实验操作按我们已报导^[6]的方法，放在装有搅拌马达的三口瓶中进行。所得粗产物用丙酮在索氏萃取器中萃取48h以除去均聚物，并按常用公式求得接枝率及接枝效率。

3. 接枝共聚物支链的分离及结构测试方法 按我们已报导的方法^[6]进行，取烘干的交联玉米淀粉、丙酮萃取后的纯接枝共聚物、酸解后所得支链、接枝共聚物与羟胺及与水合联氨的反应产物，以溴化钾压片法，用 Perkm—Elmer 783型红外吸收光谱仪分别测得上述各种样品的红外吸收光谱，见图1和图2。用X-650扫描电镜观察表面形貌，SEM相片如图3。

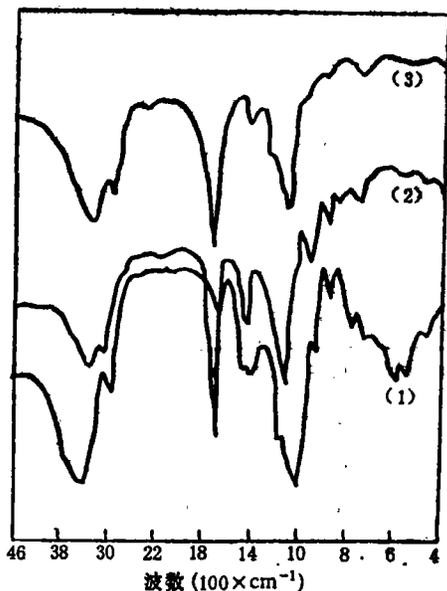


图1 红外吸收光谱

(1) 交联玉米淀粉, (2) 接枝共聚物,
(3) 接枝支链

Fig.1 IR spectra

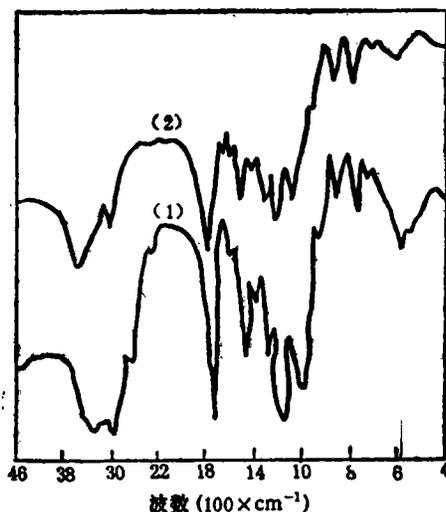


图2 红外吸收光谱

(1) NH_2NH_2 改性共聚物
(2) NH_2OH 改性共聚物

Fig.2 IR spectra

4. 接枝共聚物的官能团转化反应 按常法将适量的接枝共聚物与一定体积的20%

盐酸羟胺醇溶液，于80℃左右回流12h，将 —C(=O)—O—CH_3 转化为 —C(=O)—NHOH 。同样，按常法将适量的接枝共聚物与一定体积的水合联氨溶液在90—95℃回流12h，将

—C(=O)—O—CH_3 转化为 —C(=O)—NHNH_2 。将所得两种产物进行离心，用甲醇洗涤，真空干燥后备用。

改性接枝共聚物对某些金属离子吸附性能的实验方法

称取粒度为30目的一定量的树脂，装入简易玻璃吸附柱中，用无离子水将树脂充分浸润后，加入含金属离子的水溶液，待全部溶液流出后，用无离子水将柱冲洗数次，以一定体积的0.5N HCl淋洗树脂，用WYX-402型原子吸收分光光度计测定溶液中金属离

子的含量, 结果列于表 1。实验中, 对两种改性淀粉的最大吸附容量, 也采用了动态法和静态法进行测试。

表 1 接枝改性淀粉对铜、铅、锌的吸附率

Table 1 Adsorption of metal ion by graft modified starch

树脂类型	金属离子	加入量 (μg)	测得量 (μg)	吸附率 (%)
含-NHNH ₂ 树脂	Cu ²⁺	50.00	50.10	100.2
	Pb ²⁺	50.00	50.00	100.0
	Zn ²⁺	50.00	51.75	103.5
含-NHOH树脂	Cu ²⁺	50.00	52.00	104.0
	Pb ²⁺	150.00	125.00	83.3
	Zn ²⁺	50.00	51.75	103.0

采用静态法时, 先称取一定量的接枝改性淀粉, 置于干燥的250ml锥形瓶中, 加入被测离子溶液, 置于振荡器上振荡 15min, 再静置 10min, 过滤, 金属离子被吸附在淀粉上。用 0.5N HCl 洗淀粉, 洗脱液在 50ml 容量瓶中定容, 用原子吸收法测量离子浓度, 结果见表 2。

表 2 接枝改性淀粉吸附容量

Table 2 Adsorption capacity of graft modified starch

方法	树脂类型	Cu ²⁺ 吸附容量 (mg/g)	Pb ²⁺ 吸附容量 (mg/g)	Zn ²⁺ 吸附容量 (mg/g)
动态法	含-NHNH ₂ 树脂	2.794	5.689	0.148
静态法	含-NHNH ₂ 树脂	3.375	14.600	6.880
	含-NHOH树脂	1.040	20.520	8.050

结 果 与 讨 论

接枝物的结构分析

图 1 的红外吸收光谱指出, 纯交联玉米淀粉在 1740cm^{-1} 处无吸收峰, 而接枝玉米淀粉在 1740cm^{-1} 处有明显的 $>\text{C}=\text{O}$ 吸收峰, 且又在 570cm^{-1} , 750cm^{-1} , 850cm^{-1} 等处又出现淀粉的吸收峰, 这证明产物确实为交联玉米淀粉与 MMA 的接枝共聚物。酸解后剩余支链的红外吸收光谱在 1740cm^{-1} 处亦出现明显的 $>\text{C}=\text{O}$ 吸收峰, 而无淀粉吸收峰, 这证明酸解所得支链确为 MMA 的均聚物 PMMA。

从图 3 扫描电子显微镜图可以看到, 纯玉米淀粉的表面较平滑, 颗粒外观较呈圆球形, 而接枝后, 颗粒外观不平滑, 表面沉积着一层聚合物, 颗粒形状不均匀, 成粉末状的接枝树脂。将此粉末树脂研细, 分别用羟胺及联氨与之在适当的条件下进行功能团转化反应, 所得产物的红外光谱如图 2 所示。从图 2 可见, 除保留了接枝共聚物原来的红外光谱的特征吸收峰外, NH_2NH_2 与接枝共聚物的反应产物在 1100cm^{-1} , 2600cm^{-1} 处出现 $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$ 的吸收峰; NH_2OH 与接枝共聚物的反应产物在 2600cm^{-1} , 1600cm^{-1} 附近出现 $-\text{NHOH}$ 的吸收峰。

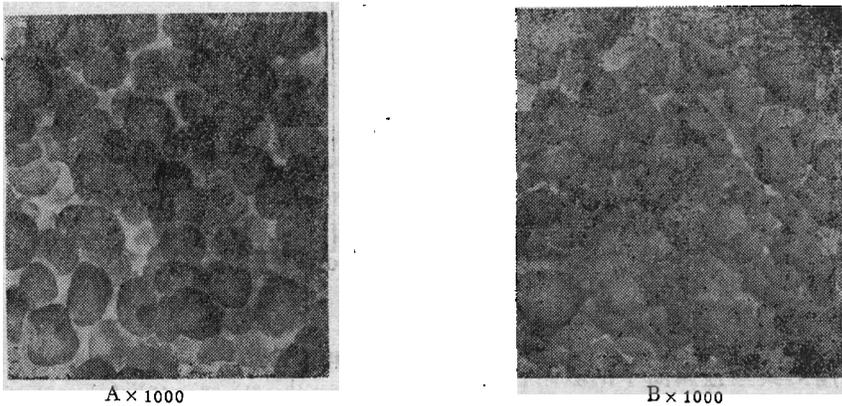


图 3 扫描电镜图
(A) 纯玉米淀粉 (B) 接枝共聚物

Fig.3 Photograph of SEM

反应条件对接枝共聚反应的影响

着重研究了引发剂浓度、单体浓度、反应温度及时间对接枝率和接枝效率的影响。

1. 引发剂浓度对反应的影响 改变引发剂用量 ($[MMA] = 7.52 \times 10^{-1} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 交联淀粉 = 2g/50ml) 对接枝率及接枝效率影响的结果, 如图 4、图 5 所示。由图可见, 在所选取的 $[Ce^{4+}]$ 范围内, 由反应所得接枝共聚物的 $G\%$ 及 $E\%$ 值均随 $[Ce^{4+}]$ 的增加而上升。

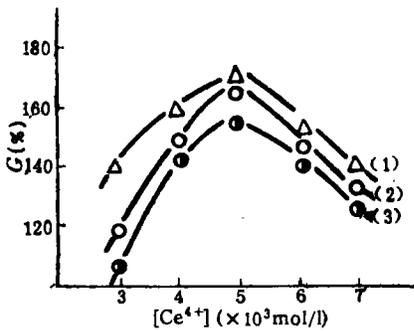


图 4 引发剂浓度与接枝率的关系
(1) 50°C, (2) 40°C, (3) 30°C, 时间 = 4h

Fig.4 Effect of $[Ce^{4+}]$ on $G\%$

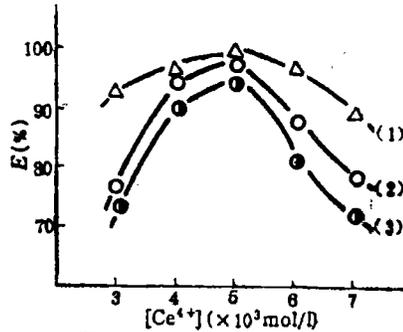


图 5 引发剂浓度与接枝效率的关系
(1) 50°C, (2) 40°C, (3) 30°C, 时间 = 4h

Fig.5 Effect of $[Ce^{4+}]$ on $E\%$

当 $[Ce^{4+}]$ 为 $5.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $G\%$ 及 $E\%$ 为最高, $[Ce^{4+}]$ 继续增加, $G\%$ 及 $E\%$ 却随 $[Ce^{4+}]$ 的增加而下降。这是由于在一定浓度范围内, $[Ce^{4+}]$ 的增加有利于在淀粉分子上产生自由基, 增加接枝活性中心, 因此有利于 $G\%$ 及 $E\%$ 的提高。但当 $[Ce^{4+}]$ 继续增加, 过量的 Ce^{4+} 离子与自由基反应, 起到链终止剂的作用, 致使 $G\%$ 及 $E\%$ 下降。

2. 单体浓度对反应的影响 改变单体浓度 ($[Ce^{4+}] = 5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 交联淀粉 = 2g/50ml) 对接枝效率影响的结果, 如图 6 所示。由图可见, 随着单体浓度的增加, 接枝效率也增加; 但当浓度超过 $8 \times 10^{-1} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 接枝效率却逐渐下降, 这显然是由于单体浓度过大时, 单体被自由基引发而均聚反应的几率迅速增加而造成的。

3. 反应温度及时间对接枝共聚物的影响
从图4—6中可以看出,在相同的反应条件下,当温度为50°C时,接枝效率及接枝率均较高。虽然温度较高时,Ce⁴⁺离子引起的链终止几率较大,但50°C时,对交联淀粉的膨胀较为有利,从而利于引发剂及单体的扩散,渗透到交联淀粉的骨架中,有利于接枝率及接枝效率的提高。本文的研究也表明,反应时间在4h前,接枝率及接枝效率随时间的增长而上升,但超过4h后则趋于稳定。

接枝共聚树脂对某些金属离子的吸附性能

接枝共聚物用NH₂OH及NH₂NH₂分别进

行反应后,可以得到含部份 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—NHOH} \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—NHNH}_2 \end{array}$ 功能基的交联淀粉。这两种功能基在接枝共聚树脂中的含量与接枝共聚物的接枝率、功能团转化时的反应条件都有关系。用G%为78.0%的接枝共聚产物进行功能团转化实验,所得改性产物含氮量较低,如用G%高于78.0%的产物,则含氮量会更高。纵然如此,本实验所得粉末状的改性接枝共聚物,对铜、锌、铅等金属离子的吸附性能甚好,回收率也较高,具有一定的吸附容量(见表1和表2)。实验表明,含—NHNH₂基团的改性淀粉,在中性介质中吸附率可达100%以上,而含—NHOH的改性淀粉在中性介质中吸附率较低,我们通过实验选择条件,当pH值在13—14范围内时,吸附率可达到80%以上。我们用含—NHNH₂基团的改性淀粉粉末状树脂,富集、分析了长春市南湖水样中所含某些金属离子的含量(表3),结果甚好。

表3 水样中某些金属离子的吸附分析结果

Table 3 Adsorption analytical data on metal ions in water

实验号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pb ²⁺	未检出									
含量(μg/ml)	0.017	0.019	0.015	0.019	0.019	0.019	0.015	0.019	0.015	0.015
Zn ²⁺ 平均(μg/ml)	0.0172									
标准偏差(%)	0.199									
含量(μg/ml)	0.015	0.014	0.015	0.015	0.014	0.0144	0.0144	0.014	0.0144	0.015
Cu ²⁺ 平均(μg/ml)	0.0145									
标准偏差(%)	0.044									

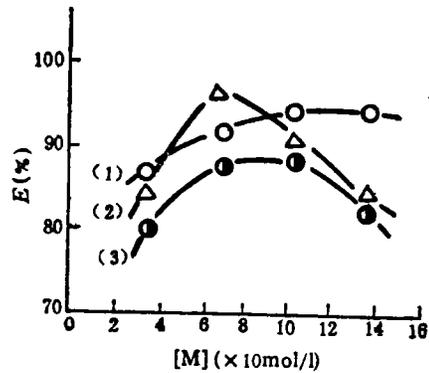


图6 单体浓度与接枝效率的关系
时间=4h, (1) 50°C, (2) 40°C, (3) 30°C
Fig.6 Effect of [M] on E%

参 考 文 献

- [1] Wing R E, Doane W M, Russell C R, 1975, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19:847
[2] Rayford W E, Wing R E, Doane W M, 1979, *J. Appl. Polym. Sci.*, 24:105
[3] 金焯, 尤宏, 杨玉霞等, 1985, 环境化学4 (1), 25
[4] 邹新禧, 1986, 全国精细高分子化学学术论文报告会预印集, 117页
[5] 鲁德忠, 岳贵春, 胡应模等, 全国精细高分子化学学术论文报告会予印集, 147页
[6] 巫拱生, 黄英, 1986, 吉林大学自然科学学报, (4), 79

1987年7月20日收到。

STUDIES ON THE GRAFT COPOLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE ONTO CROSSLINKED CORN STARCH AND THE ADSORBABILITY OF THE MODIFIED GRAFTS FOR METAL IONS

Wu Gongsheng Sun Shuji Li mei Duan Senghui

(Department of Chemistry, Jilin University)

ABSTRACT

The graft copolymerization of methyl methacrylate (MMA) onto crosslinked corn starch with ceric ammonium nitrate as the initiator was studied. It was shown that the percent of grafting ($G\%$) and graft efficiency ($E\%$) were considerably affected by $[Ce^{4+}]$, $[MMA]$, temperature, and reaction time. The maximum $G\%$ and $E\%$ were obtained at $[Ce^{4+}]$ of $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[MMA]$ of $7.52 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ at 50°C for 4h. It was found that the graft copolymer can be modified with hydroxylamine and hydrazine, respectively. The modified copolymers can adsorb metal ions of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , and others.