

# 木薯淀粉改性絮凝剂的光谱研究<sup>①</sup>

李向红<sup>②</sup> 付惠 李云仙 赵宁

(西南林业大学基础部 昆明市白龙寺 300 号 650224)

**摘要** 采用氧化还原引发体系引发木薯淀粉与丙烯酰胺接枝共聚制备出天然木薯淀粉改性絮凝剂,用紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)、红外光谱(FTIR)和拉曼光谱(RS)详细对比研究了木薯淀粉、丙烯酰胺和接枝共聚物三者的光谱特征,并据此讨论了接枝共聚机理。

**关键词** 絮凝剂; 木薯淀粉; 接枝共聚物; 光谱分析

**中图分类号:** O657.61 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8138(2011)01-0124-04

## 1 引言

絮凝技术是一种既经济又简便的水处理方法,它被广泛应用于循环用水、工业废水的处理及污泥脱水等过程<sup>[1]</sup>。以木薯淀粉为原料,通过接枝共聚反应合成的絮凝剂能使污水中颗粒悬浮物絮凝成大颗粒沉淀,有较好的絮凝效果<sup>[2]</sup>。近年来,杨爱丽等<sup>[3]</sup>利用红外光谱对玉米淀粉接枝丙烯酰胺共聚物进行了结构表征,结果表明淀粉与丙烯酰胺共聚反应成功发生。然而,木薯淀粉接枝丙烯酰胺絮凝剂的光谱分析测试目前尚未见报道,为此,采用氧化还原引发体系引发木薯淀粉与丙烯酰胺接枝共聚制备出天然木薯淀粉改性絮凝剂,并利用紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)、红外光谱(FTIR)及拉曼光谱(RS)进行了光谱分析,据此探讨了接枝共聚机理,以便为木薯淀粉改性絮凝剂的制备和应用提供理论依据。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器、试剂及材料

UV-2401PC 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司);AVATAR-FTIR-360 型红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司);INVIA 显微拉曼光谱仪(英国 Renishaw 公司)。

丙烯酰胺、过硫酸铵、亚硫酸氢钠、无水乙醇、丙酮均为分析纯;淀粉为市售木薯淀粉。实验用水为蒸馏水。

### 2.2 木薯淀粉改性絮凝剂的制备

称取 10g 淀粉加入干燥的 250mL 三口烧瓶中,加入 100mL 蒸馏水,在恒温水浴中通 N<sub>2</sub> 搅拌糊化 30min,糊化温度为 80℃,冷却,加入 10g 的丙烯酰胺,搅拌约 10min,再加入 5g 过硫酸铵,缓慢滴加 10mL 1mol/L 亚硫酸氢钠,继续搅拌至 4h。待反应终止后,将反应液冷却至室温,用无水乙醇沉淀产物。过滤、洗涤后于真空干燥箱中 50℃干燥至恒重,得到接枝粗产物。定量称取接枝粗产

① 西南林业大学重点科研基金项目(200605Z);西南林业大学林产化工加工工程校级重点学科建设项目(XKX200907)

② 联系人,手机:(0)18987172120;E-mail:xianghong-li@163.com

作者简介:李向红(1981—),男,昆明市人,副教授,主要从事缓蚀剂和絮凝剂的研究工作。

收稿日期:2010-04-23;接受日期:2010-05-21

物,用索氏提取器以丙酮作为溶剂,抽提 24h,除去均聚物,于 50℃真空干燥至恒量,得到精制接枝共聚物。

### 2.3 实验方法

于 50mL 比色管中,配浓度均为 100mg/L 丙烯酰胺、木薯淀粉及改性絮凝剂,置于 1cm 厚的石英比色皿中,以蒸馏水为参比,扫描紫外吸收光谱。

红外吸收光谱测试最小分辨率是  $1\text{cm}^{-1}$ ,测量范围为  $400\text{—}4000\text{cm}^{-1}$ ,采用 KBr 压片法进行分析测试。

拉曼光谱测试在室温条件下进行,激发波长为 514.5nm,激光器输出功率为 20mW,扫描范围为  $100\text{—}3000\text{cm}^{-1}$ ,曝光时间为 60s,2 次积累(累加),狭缝宽度为  $50\mu\text{m}$ ,显微镜物镜放大倍数为 20 倍。

## 3 结果与讨论

### 3.1 紫外光谱(UV-Vis)

图 1 是丙烯酰胺、淀粉和接枝共聚物的紫外光谱。丙烯酰胺在 204nm 处有最大紫外吸收,与 N 上无取代的  $\alpha, \beta$  不饱和酰胺的吸收峰是一致的<sup>[2]</sup>。丙烯酰胺分子中存在共轭的色生团  $\text{C}=\text{C}$  双键和  $\text{C}=\text{O}$  双键,因而会产生  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$  等电子跃迁, $\alpha, \beta$  不饱和酰胺由于  $\text{C}=\text{C}$  双键和  $\text{C}=\text{O}$  共轭效应,其紫外吸收在 200nm 左右<sup>[3]</sup>。淀粉结构中所含 O 原子上未成对的 p 电子可产生  $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁,在 200nm 处有最大紫外吸收。接枝共聚物最大吸收波长为 194nm,与丙烯酰胺相比吸收波长变短,这可能与接枝共聚物的共轭体系空间位阻大,共轭体系的共平面性差,共轭效应减弱有关。

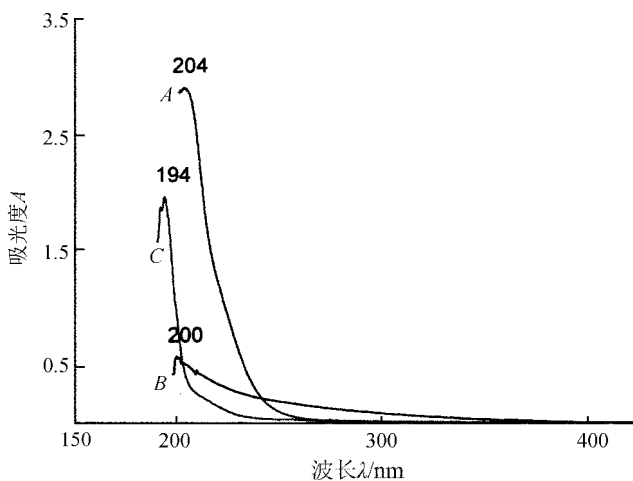


图 1 紫外吸收光谱

A——丙烯酰胺; B——木薯淀粉; C——接枝共聚物。

### 3.2 红外光谱(FTIR)

图 2A 为丙烯酰胺的红外光谱,在  $3186, 3353\text{cm}^{-1}$  处的强吸收双峰为 N—H 对称和不对称伸缩振动吸收峰,  $1674\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰,  $1621\text{cm}^{-1}$  处为 N—H 弯曲振动和  $\text{C}=\text{C}$  的伸缩振动吸收峰,  $1429\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_2$  的剪式变形振动吸收峰,  $1352\text{cm}^{-1}$  处为  $=\text{CH}$  摇摆振动吸收峰,  $1137\text{cm}^{-1}$  为 N—H 摇摆振动吸收峰。图 2B 为木薯淀粉的红外光谱,在  $3446\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰为 O—H 伸缩振动吸收峰,  $2927\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{CH}_2$  的 C—H 伸缩振动吸收峰,  $1376\text{—}1460\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{CH}_2$  的变形振动吸收峰,  $1021\text{—}1156\text{cm}^{-1}$  为醚键的 C—O 伸缩振动吸收峰。图 2C 是接枝共聚物的红外光谱,在  $3447\text{cm}^{-1}$  的强吸收峰为 O—H 的伸缩振动;  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰从  $1674\text{cm}^{-1}$  移向  $1645\text{cm}^{-1}$  处,峰形变宽,  $1408\text{cm}^{-1}$  为  $-\text{CO}-\text{NH}_2$  的特征峰;从图 2C 中可以清楚地看出,随着接枝共聚物的形成, N—H 伸缩振动在  $3186, 3353\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰消失了,这是因为木薯淀粉宽而强的 O—H 吸收峰掩盖了 N—H 吸收峰<sup>[4]</sup>。

### 3.3 拉曼光谱(RS)

图 3A 为丙烯酰胺的拉曼光谱,在  $3335, 3165\text{cm}^{-1}$  处的吸收双峰为 N—H 不对称和对称伸缩振动,  $3035\text{cm}^{-1}$  处为烯烃中  $\text{CH}_2$  对称伸缩振动,  $1637\text{cm}^{-1}$  为  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰,  $1585\text{cm}^{-1}$  处为

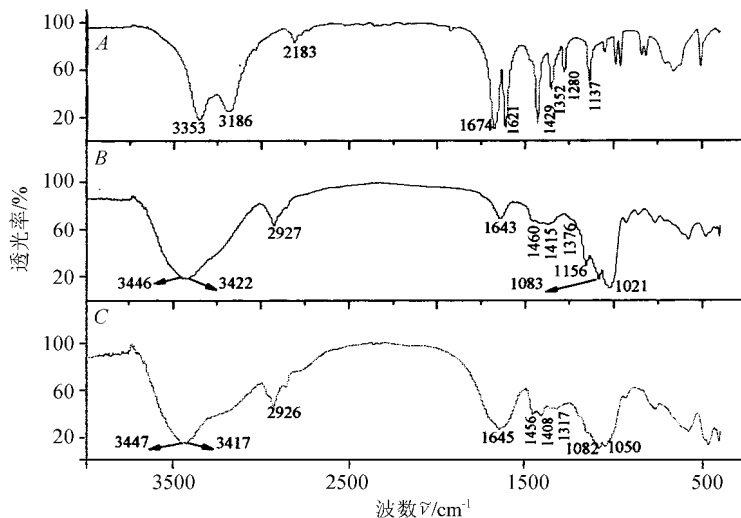


图 2 红外吸收光谱

A——丙烯酰胺; B——木薯淀粉; C——接枝共聚物。

N—H 变形振动,  $1435\text{cm}^{-1}$  处为 C—N 的伸缩振动吸收峰,  $1144, 1284\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{NH}_2$  的平面摇摆吸收峰。图 3B 为木薯淀粉的拉曼光谱, 在  $474, 941\text{cm}^{-1}$  处为淀粉的主链骨架特征吸收峰,  $871\text{cm}^{-1}$  处为  $\beta$ -果糖特征吸收峰<sup>[5]</sup>。图 3C 是接枝共聚物的拉曼光谱, 在  $480, 941\text{cm}^{-1}$  处为淀粉的主链骨架特征吸收峰,  $845\text{cm}^{-1}$  处为  $\alpha$ -葡萄糖特征吸收峰。 $1607, 1658\text{cm}^{-1}$  处为酰胺 I 带(C=O 伸缩振动), 接枝共聚物形成后使丙烯酰胺在  $3335, 3165\text{cm}^{-1}$  处的 N—H 不对称和对称伸缩振动吸收峰消失, 可能是丙烯酰胺与木薯淀粉接枝共聚后, 分子中含有大量极性基团, O—H, N—H 的伸缩谱带在拉曼光谱是弱带故不显示<sup>[6]</sup>, 而  $3035\text{cm}^{-1}$  处烯烃中  $\text{CH}_2$  对称伸缩振动有可能双键断裂形成共聚物。

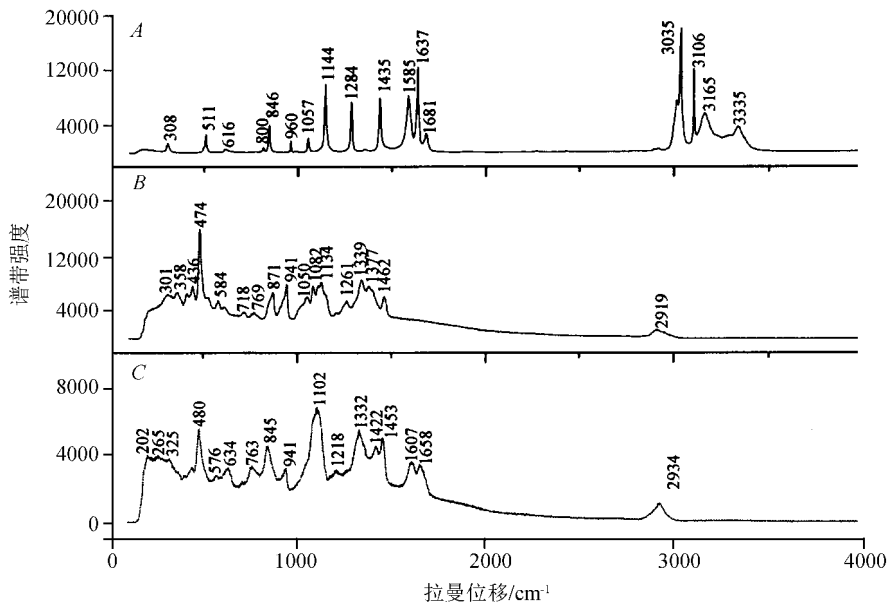


图 3 拉曼吸收光谱

A——丙烯酰胺; B——木薯淀粉; C——接枝共聚物。

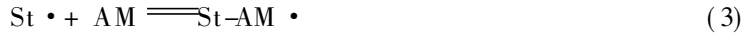
### 3.4 接枝共聚机理

木薯淀粉(St)与丙烯酰胺(AM)形成接枝共聚产物(SGA)经历了链反应历程:

链引发:



链传递:



链终止:



接枝共聚产物的红外光谱及拉曼光谱均表明了丙烯酰胺与木薯淀粉接枝反应已发生,接枝共聚物的紫外吸收光谱最大吸收峰在 194nm 处,可能是丙烯酰胺与淀粉接枝共聚后,丙烯酰胺双键打开,共轭效应减弱所致。拉曼光谱中 C=C 吸收峰的消失进一步佐证了接枝反应为淀粉大分子自由基引发丙烯酰胺聚合,形成了接枝共聚物。

### 参考文献

- [1] 张志斌, 邱宏俊, 康兴生等. 絮凝技术在污水强化一级处理中的应用[J]. 水处理技术, 2007, **33**(6): 10—13.
- [2] 焦亦正, 尚小琴, 郭宇衡等. 改性淀粉絮凝剂的制备及絮凝性能研究[J]. 广州大学学报(自然科学版), 2006, **5**(1): 57—60.
- [3] 杨爱丽, 蒋文举. 淀粉接枝丙烯酰胺共聚物与聚氯化铝复合絮凝剂的合成[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, **24**(7): 52—55.
- [4] 蒋龙平, 王颖, 李润卿等. 有机化合物电子光谱中的助色基及其作用机理探讨( I ) [J]. 光谱学与光谱分析, 2003, **23**(1): 17—21.
- [5] 叶彦春, 谭惠民, 张军良等. 双丙酮丙烯酰胺的紫外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, **28**(6): 1356—1358.
- [6] 张毅民, 李潇, 孙聪善等. 羟丙基-β-环糊精/格列吡嗪包结物的制备及其光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, **28**(3): 711—714.

## The Spectrum of the Cassava Starch Flocculent Agent

LI Xiang-Hong FU Hui LI Yun-Xian ZHAO Ning

(Department of Fundamental Courses, Southwest Forestry University, Kunming 650224, P.R. China)

**Abstract** Starch flocculent agent was prepared by grafting acryl amide onto starch with oxidization reduction reaction. The spectra of starch, acryl amide and starch flocculent agent were investigated by ultraviolet and visible spectrophotometry (UV-Vis), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy (RS), and the graft mechanism was discussed according to the spectra results.

**Key words** Flocculent Agent; Cassava Starch; Graft Copolymer; Spectral Analysis