

尿素改性制备螯合剂的研究

顾晓华¹, 周士静^{1*}, 张晓华², 李 付¹, 夏东波¹

(1. 齐齐哈尔大学材料科学与工程学院, 齐齐哈尔 161006;

2. 大庆油田建设集团庆升实业公司, 大庆 163712)

摘要:以玉米淀粉为原料, 分别制备交联淀粉、醚化淀粉、胺基淀粉和 DTC 改性淀粉, 并对四种改性淀粉的最佳制备条件进行了研究。通过对各样品进行 FTIR 和 SEM 分析, 并对 DTC 改性淀粉进行了 CuSO_4 溶液螯合实验。FTIR 和 SEM 分析均表明, 淀粉改性成功, 且通过螯合实验分析可知, 在中性 CuSO_4 溶液中, 螯合性能随 DTC 改性淀粉硫含量的增加而增加; 在不同 pH 的 CuSO_4 溶液中对螯合性能进行比较, 当 $\text{pH}=11$, 硫含量为 1.54% (wt), DTC 改性淀粉用量为 0.10g 时, 螯合性能达到最高值 500.9mg/g。

关键词:玉米淀粉; 重金属; 螯合剂; 螯合性能

引言

目前, 重金属螯合剂可分为黄原酸酯和二硫代胺基甲酸盐两大类。黄原酸酯是指醇与二硫化碳在碱性条件下反应生成的脂类物质。二硫代胺基甲酸盐则是指二硫化碳和胺类物质在碱性条件下反应生成的一类具有胺基和巯基的螯合剂。通常以淀粉作为此类螯合剂的改性基体, 而且由于淀粉无毒, 来源广, 具有良好的生物降解性能, 相对分子质量大, 价格低廉, 因而在重金属处理方面应用广泛。

宁杏芳^[1]利用木薯淀粉与甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)进行接枝反应, 所得到的改性淀粉在酸性条件下的吸附性能最好。也有研究者采用淀粉与不同用量高碘酸反应, 考察这种吸附剂的吸附效果, 并对其可循环使用进行了研究^[2]; 以木薯淀粉作为基体, 制备了 St-AM-TETA 木薯淀粉, 在 $\text{pH}=1\sim 2$ 的条件下, 研究改性后的木薯淀粉的吸附性能^[3]。此外, 制备羧甲基高吸水性树脂, 并对重金属离子进行吸附性研究也是目前研究的方向之一^[4]。胺化淀粉在 pH 值较低的情况下对 Cu(II) 具有非常高的去除率^[5], 而简化其生产工艺是当下的主要的研究目的。有研究表明, 在无水乙醇体系中制备的羧甲基淀粉, 对铜和镉的吸附能力随交联率升高而升高^[6]; 也有用葡萄糖单元上的羟基对天然淀粉进行改性, 实验证明, 该改性淀粉对污水处理具有良好的效果^[7]; 用一种新的阳离子淀粉——醚-淀粉亚甲基二甲胺盐酸盐(SMMAHC)用作絮凝剂处理染料(活性艳红 KE-3B)废水, 结果表明染料絮凝值达到最大为 209mg/g^[8]。目前, 各类螯合剂虽然可广泛地运用于各种污水环境, 但是由于螯合基团与基体的结合力不强, 在使用过程中易造成二次污染仍是一个亟待解决的问题。因此本课题的研究便是着手解决此类问题。

本文以玉米淀粉为原料, 先与 ECH(环氧氯丙烷)在碱性溶液中发生交联反应得到交联淀粉, 再以 ECH 为醚化剂, 在酸性条件下生成醚化淀粉, 醚化淀粉与尿素在碱性环境中生成胺基淀粉, 胺基淀粉再与二硫化碳在碱性条件下反应, 以此来增强反应基体和螯合基团之间的结合力, 并最终生成 DTC 改性淀粉重金属螯合剂。最后对交联淀粉、醚化淀粉、胺化淀粉和 DTC 改性淀粉最佳制备条件进行了研究, 得到了性能良好的螯合剂。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.03.007

收稿: 2016-10-09; 修回: 2016-12-10;

基金项目: 齐齐哈尔市科学技术计划项目(GYGG-201504);

作者简介: 顾晓华(1969—), 女, 教授, 主要从事高分子功能材料的研究;

* 通讯联系人, E-mail: 15093221600@163.com.

1 实验部分

1.1 实验原料

玉米淀粉:工业级,熊猫化工;环氧氯丙烷:分析纯,上海阿拉丁有限公司;硫酸钠:分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;氢氧化钠:分析纯,天津市天力有限公司;二硫化碳:分析纯,北京化学试剂有限公司;高氯酸:分析纯,上海化学试剂公司;碳酰胺:化学纯,天津市富宇精细化工有限公司;乙醇:化学纯,天津市富宇精细化工有限公司。

1.2 实验设备及仪器

集热式磁力搅拌器:型号 DF-101S,河南省予华仪器有限公司;电子天平:型号 BS224S,北京赛多利斯科学仪器有限公司;超声波清洗器:型号 KQ-50,昆山市超声仪器有限公司;离心机:型号 TG12M,盐城凯特仪器设备有限公司;循环水式真空泵:型号 SHZ-D(222),巩义市予华仪器有限责任公司;真空干燥箱:型号 DZF-6020,上海精宏实验设备有限公司;傅里叶变换红外光谱仪:型号 Spectrum One,美国 PE 公司;扫描电镜:型号 S-3400,日本 HITACHI 公司。

1.3 实验过程

(1)交联淀粉的制备

将原玉米淀粉(玉米淀粉用量均为 100g)和 ECH(环氧氯丙烷)加入到三口烧瓶中,然后再加入事先配置好的碱性溶液(蒸馏水、Na₂SO₄ 和 NaOH 质量比为 150:25:1),搅拌,在相应的实验温度下反应,待反应结束后,将 PH 调至 6.0~7.0 之间,再经过抽滤、超声震荡、离心清洗、干燥、研磨得交联淀粉,并利用正交实验法来确定交联淀粉的最佳工艺条件。交联淀粉的梯度实验温度、时间等条件如表 1 所示。

反应化学方程式如图 1 所示:

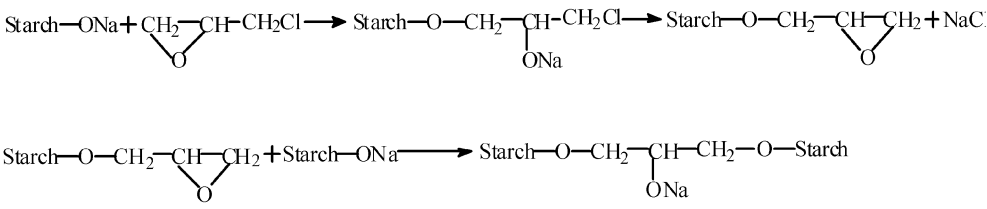
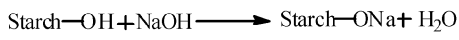


图 1 交联淀粉反应机理示意图

Figure 1 Reaction mechanism of the crosslinking starch

表 1 交联淀粉实验参数
Table 1 Experiment parameter of crosslinking starch

序号	温度/℃	碱液投加量/mL	ECH 投加量/mL	反应时间/h
1#	25	150	5.5	12
2#	25	160	6.0	15
3#	25	170	6.5	18
4#	30	150	6.0	18
5#	30	160	6.5	12
6#	30	170	5.5	15
7#	35	150	6.5	15
8#	35	160	5.5	18
9#	35	170	6.0	12

(2)醚化淀粉的制备

将 20g 的交联淀粉加入到三口烧瓶中,加入 50.8ml ECH(环氧氯丙烷),搅拌下,30min 内缓慢匀速滴加 0.62ml 的 HClO_4 ,在 86°C 反应 15h,反应结束后,用醋酸将调至 $\text{pH}=6.0\sim 7.0$ 之间,经抽滤、超声震荡、离心清洗、干燥、研磨,得到醚化淀粉。

反应化学方程式如图 2 所示:

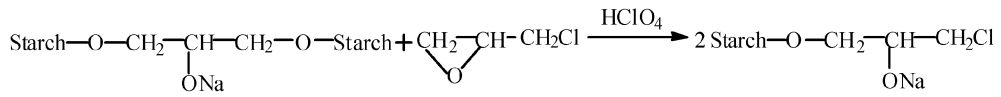


图 2 醚化淀粉反应机理示意图

Figure 2 Reaction mechanism of starch etherification

(3)胺化淀粉的制备

将 3g 醚化淀粉与 1.8583g 碳酰胺(尿素)加入三口烧瓶中,再加入 12ml 事先配置好的 40%NaOH 溶液,先在 85°C 下反应 5 和,然后升温至 90°C 、 95°C 各反应 5h,等反应结束后,用醋酸将其 pH 调至 $\text{pH}=6.0\sim 7.0$ 之间,再经过抽滤、超声震荡、离心清洗、干燥、研磨得胺化淀粉。

反应化学方程式如图 3 所示:

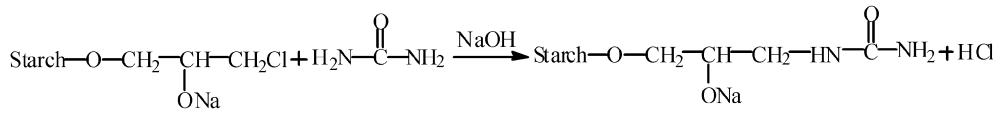


图 3 胺化淀粉反应机理示意图

Figure 3 Reaction mechanism of amination starch

(4)二硫代氨基甲酸盐(DTC 改性淀粉重金属螯合剂)的制备

称取 1g 的胺化淀粉于三口烧瓶中,加入 3ml 的 40%NaOH,搅拌均匀,再滴加 CS_2 和乙醇混合液(比例及用量见表 4),在 30°C 反应 30min。升至 45°C ,再反应 16h,最后以 50°C 反应 2h,去除多余的 CS_2 。反应结束后,用醋酸将其 pH 调至 $6.0\sim 7.0$ 之间,再经过抽滤、超声震荡、离心清洗、干燥、研磨得淀粉-二硫代氨基甲酸盐。淀粉-二硫代氨基甲酸盐的实验条件如表 2 所示。

反应化学方程式如图 4 所示:

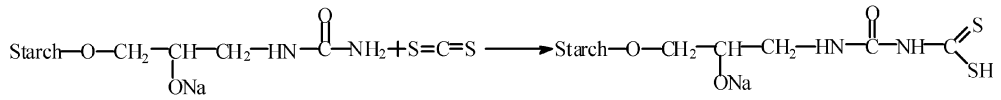


图 4 DTC 改性淀粉反应机理示意图

Figure 4 Reaction mechanism of DTC modified starch

表 2 淀粉-二硫代胺基甲酸盐实验参数

Table 2 Experiment parameter of DTC modified starch

胺基淀粉用量/g	40%NaOH 用量/mL	$V(\text{CS}_2):V(\text{乙醇})=3:2$ 混合液的用量/mL
1	3	5.0
		5.5
		6.0
		6.5
		7.0

1.4 测试与表征

(1) 红外光谱测试

采用 Spectrum One 傅里叶变换红外光谱分析了样品的结构和官能团,将溴化钾和和从复合材料中的抽取样品放在碾钵中,碾磨成细小粉末,混合均匀,压制成直径为 1cm 的薄片。

(2) 扫描电镜测试

采用日立 S-3400 型号电镜对静电纺丝纤维膜样品进行表面形貌观察。在测试过程中利用不同的放大倍数进行观察纺丝成膜之后的微观结构。

(3) DTC 改性淀粉重金属螯合剂螯合性能的测定

称取 DTC 改性淀粉(其质量用 m_0 表示)置于 100mL 的烧杯内,加入 50mL CuSO_4 溶液(可根据不同需求调节其 pH),在 20℃ 下搅拌 30min,在 4000r/min 下离心 10min,倒去上清液,称其螯合物与离心管的质量为 m_2 ,最后将离心管清洗并烘干之后,称其质量为 m_1 。(DTC 具体用量及 CuSO_4 的相应浓度列于表 3 表 4)

空白实验 1:称取相同质量的 DTC 改性淀粉(其质量用 m_0 表示)于 100mL 的烧杯内,加入 50mL 蒸馏水(与中性 CuSO_4 溶液作对比),在 20℃ 下搅拌 30min,在 4000r/min 下离心 10min,倒去上清液,称其沉积物与离心管的质量为 m_4 ,最后将离心管清洗并烘干之后,称其质量为 m_3 。

空白实验 2:称取相同质量的 DTC 改性淀粉(其质量用 m_0 表示)于 100mL 的烧杯内,加入 50mL 蒸馏水(根据需求调节与之相对应的 pH),在 20℃ 下搅拌 30min,在 4000r/min 下离心 10min,倒去上清液,称其沉积物与离心管的质量为 m_6 ,最后将离心管清洗并烘干之后,称其质量为 m_5 。

中性溶液螯合性能 $\omega(\text{mg/g})$ 按以下公式计算:

$$\omega = \frac{(m_2 - m_1) - (m_4 - m_3)}{m_0} \times 1000$$

不同 pH 值溶液螯合性能 $\eta(\text{mg/g})$ 按以下公式计算:

$$\eta = \frac{(m_2 - m_1) - (m_6 - m_5)}{m_0} \times 1000$$

2 结果与讨论

2.1 红外光谱(FTIR)分析

由红外图谱(见图 5)可看出,原玉米淀粉与交联淀粉的红外图谱差别不大,而醚化淀粉与交联淀粉相比,在 688.14cm^{-1} 处出现了 C—Cl 的特征吸收峰,说明成功地将 Cl 原子接在了淀粉上面。在 $1452\sim 1453\text{cm}^{-1}$ 和 881cm^{-1} 处分别出现了酰胺基和—NH—结构的特征峰,表明尿素成功地与醚化淀粉端基—Cl 反应;而 DTC 改性淀粉在 1413.00cm^{-1} 处出现了 C=S 的特征峰,说明了 CS_2 成功与胺化淀粉中的胺基反应。

2.2 扫描电镜(SEM)分析

如图 6 所示,原玉米淀粉(1)的扫描电镜图呈完整的球状结构,并且颗粒表面圆润光滑;经淀粉交联之后所得的交联淀粉(2),其表面形态发生了变化,颗粒表面出现了棱角;经交联淀粉醚化之后所得的醚化淀粉(3),颗粒形态发生明显变化,其表面出现凹凸状结构,可说明引进了新的取代基;经醚化淀粉胺化所得的胺化淀粉(4)在醚化淀粉的基础之上,其形态变化进一步加大,表面凹凸增多,说明取代基增多;经胺化淀粉与二硫化碳反应制得的 DTC 改性淀粉(5)与胺化淀粉(4)相比,除了表面凹凸状结构增多之外,而且部分呈团状结构,说明了其功能基团发生了变化;而 DTC 改性淀粉与 CuSO_4 形成的团状螯合物(6),其形貌发生了巨大的变化,粒度比表面积增大,出现了更多的凸起,并且有一定程度的聚集,这些都源自于 DTC 改性淀粉与 CuSO_4 形成的螯合物。

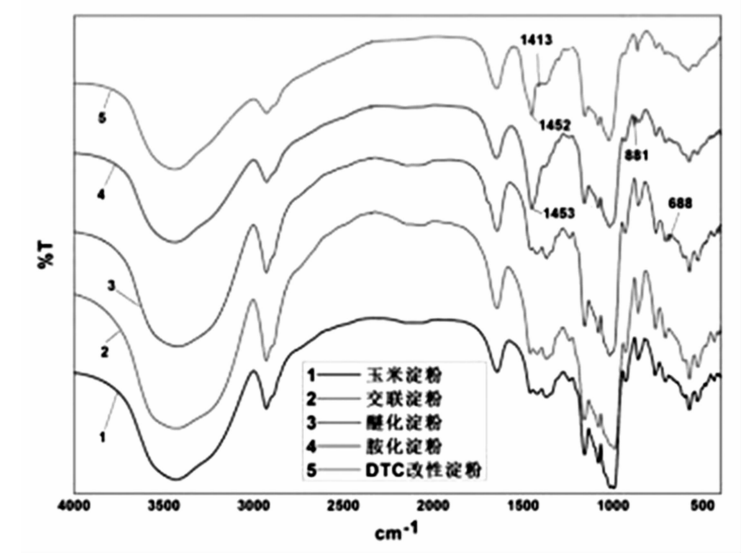


图 5 各样品红外图谱

Figure 5 FT-IR spectrum of each sample

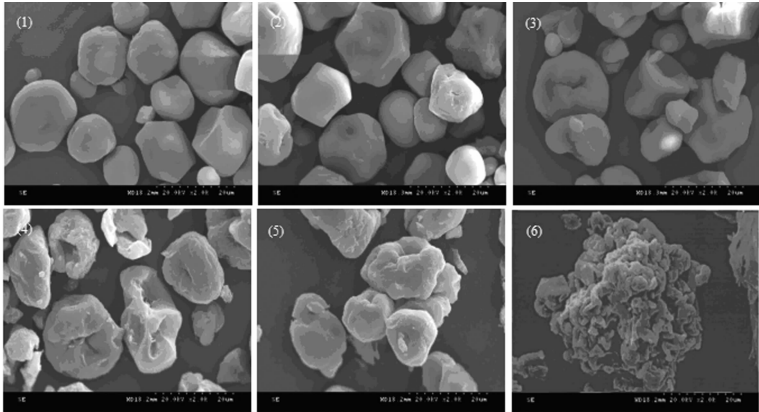


图 6 各样品扫描电镜图(×2.0k)

(1)原玉米淀粉的扫描电镜图;(2)交联淀粉的扫描电镜图;(3)醚化淀粉的扫描电镜图;(4)胺化淀粉的扫描电镜图;
(5)DTC 改性淀粉的扫描电镜图;(6)DTC 改性淀粉螯合 CuSO_4 的扫描电镜图

Figure 6 SEM_s of each sample

(1) SEM of raw corn starch; (2)SEM of crosslinking starch; (3) SEM of etherified starch; (4)SEM of amination of starch; (5)SEM of starch modified with DTC; (6)SEM of starch modified with DTC chelating CuSO_4

2.3 DTC 改性淀粉重金属整合剂整合性能的分析

2.3.1 不同硫含量%(wt)DTC 改性淀粉重金属整合剂整合性能的分析 如图 7 所示,重金属的整合性能随着 DTC 改性淀粉硫含量%(wt)的增加而增加,相同硫含量的 DTC 改性淀粉的整合性能随着 DTC 改性淀粉用量的增加呈先上升后逐渐平缓的趋势。硫含量的增加相当于在整合过程中增加了与中心原子 Cu^{2+} 整合配体的数量,因此随着硫含量的增加 DTC 改性淀粉的整合性能随之增加;相同硫含量%(wt)DTC 改性淀粉用量的增加,同样也是增加了整合配体的数量,因此整合性能随之加强,最后随着 DTC 改性淀粉用量的增加其整合性能趋于平缓是因为 CuSO_4 溶解平衡与整合剂抗衡的结果。

由图 7 和表 3 可知,硫含量为 0.92%(wt),1.05%(wt)和 1.54%(wt)的 DTC 改性淀粉的最佳用量均为 0.10g,其整合性能分别为 275.1mg/g,300.5mg/g 和 340.0mg/g。

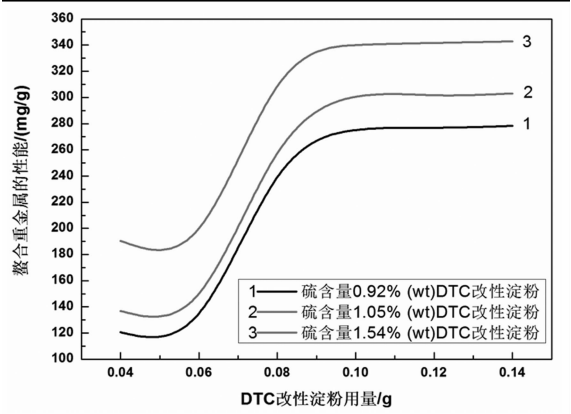


图 7 不同硫含量% (wt)DTC 改性淀粉重金属螯合剂与螯合性能的关系

Figure 7 The relationship between starch heavy metal chelating agent modified with DTC and chelating properties at different sulfur content % (wt)

表 3 不同硫含量% (wt)DTC 改性淀粉重金属螯合剂螯合性能对照表

Table 3 Chelating properties table of different sulfur content% (wt) DTC modified starch of heavy metal chelating agent

序号	1	2	3	4	5	6
DTC 改性淀粉用量/g	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14
硫含量 0.92% (wt)DTC 改性淀粉螯合性能/(mg/g)	120.6	135.1	239.0	275.1	276.9	278.3
硫含量 1.05% (wt)DTC 改性淀粉螯合性能/(mg/g)	136.9	150.2	257.3	300.5	301.7	303.1
硫含量 1.54% (wt)DTC 改性淀粉螯合性能/(mg/g)	190.5	200.0	308.6	340.0	341.7	342.9

2.3.2 DTC 改性淀粉重金属螯合剂对不同浓度 CuSO_4 溶液螯合性能的分析 如图 8 所示,硫含量为 1.54% (wt) 的 DTC 改性淀粉的用量为 0.10g 时,其螯合性能与 CuSO_4 浓度呈线性关系,因为随着 CuSO_4 浓度的增加,中心原子 Cu^{2+} 的含量随之增加,其螯合性能随之增加。原始数据如表 4 所示。

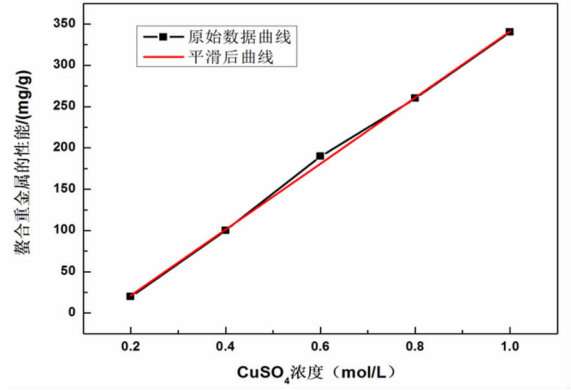


图 8 硫含量为 1.54% (wt) 的 DTC 改性淀粉重金属螯合剂对不同浓度 CuSO_4 溶液螯合性能的关系

Figure 8 The relationship between starch heavy metal chelating agent modified with DTC and different concentration of CuSO_4 solution chelating properties at sulfur content 1.54% (wt)

表 4 DTC 改性淀粉重金属螯合剂对不同浓度 CuSO_4 溶液螯合性能对照表

Table 4 Chelating properties table of DTC modified starch of heavy metal chelating agent for different concentration of CuSO_4 solution

序号	1	2	3	4	5
CuSO_4 溶液浓度/(mol/L)	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
螯合性能/(mg/g)	20.1	100.3	189.2	261.0	340.2

2.3.3 DTC 改性淀粉重金属整合剂对不同 pH CuSO₄ 溶液整合性能的分析如图 9 所示,硫含量为 1.54%(wt)DTC 改性淀粉随着 CuSO₄ 溶液 pH 的增加总体呈先上升后下降的趋势。由表 3 可知,在中性条件下,0.10g 的硫含量为 1.54%(wt)的 DTC 改性淀粉的整合性能为 340.0mg/g,随着 pH 值的降低,CuSO₄ 溶液的酸性增强,DTC 改性淀粉逐渐降解,当 pH 值为 3 时,其整合性能为 199.8mg/g,之后随着 pH 值下降,DTC 改性淀粉整合性能迅速下降,这是因为酸性过强,DTC 改性淀粉迅速降解;当 CuSO₄ 溶液的碱性增加时,在 pH=7~9,整合性能增加缓慢,pH=9~11 时,整合性能迅速增加,达到最高值 500.9mg/g,这是因为,Cu²⁺ 在碱性条件下自身就能生成 Cu(OH)₂ 凝胶而沉淀,在 pH 值为 9~11 时,生成的整合物与 Cu(OH)₂ 凝胶产生协同作用,使得整合性能迅速增强,当 pH 值继续增加时,DTC 改性淀粉整合性能呈迅速下降的趋势,这是因为在 pH 为 11~14 时,由于碱性过强,所生成的整合物与 Cu(OH)₂ 凝胶由协同作用转变为拮抗作用的结果。

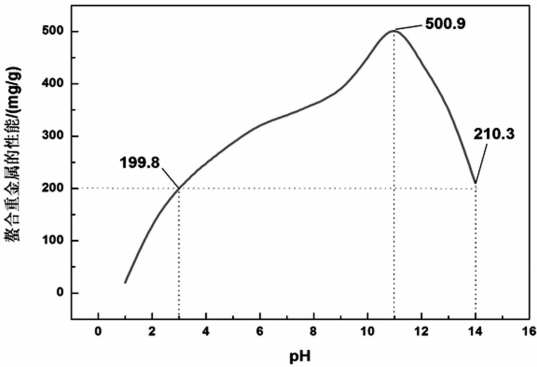


图 9 不同 pH 值硫含量为 1.54%(wt)CuSO₄ 与整合性能之间的关系

Figure 9 The relationship between the CuSO₄ and chelating properties at different pH of sulfur content 1.54%(wt)

由图 9 可知,DTC 改性淀粉在碱性中的整合效果较好,在 pH=11 时,整合性能达到最高值 500.9mg/g,且 pH 范围在 3~14 之间的整合效果不低于 99.8mg/g。

3 结论

(1)本文制备并研究了 DTC 改性淀粉,样品的红外光谱分析表明,在醚化淀粉、胺化淀粉和 DTC 改性淀粉中分别出现了一Cl 的特征峰、酰胺基和—NH—结构的特征峰以及 C=S 的特征峰,证明成功制备出了 DTC 改性淀粉。样品的 SEM 分析表明,DTC 改性淀粉成功地与 CuSO₄ 形成团状整合物;

(2)通过对 DTC 改性淀粉整合 CuSO₄ 溶液的性能研究发现,在中性 CuSO₄ 溶液中,整合 CuSO₄ 的性能随着 DTC 改性淀粉硫含量%(wt)的增加而增加,相同硫含量的 DTC 改性淀粉的整合性能,随着 DTC 改性淀粉用量的增加,呈先上升后逐渐平缓的趋势,而整合性能与 CuSO₄ 浓度呈线性关系;硫含量为 1.54%(wt)DTC 改性淀粉随着 CuSO₄ 溶液 pH 的增加,总体呈先上升后下降的趋势,pH=11 时,整合性能达到最高值 500.9mg/g,且 pH 范围在 3~14 之间的整合性能不低于 199.8mg/g,DTC 改性淀粉重金属整合剂反应基体和整合基团之间的结合力强,因此,DTC 改性淀粉对污水处理具有良好的效果。

参考文献:

[1] 宁杏芳. 改性木薯淀粉重金属整合剂的合成及其应用. 南宁市: 广西大学硕士学位论文, 2013.

[2] 王柔. 改性淀粉吸附剂的制备及其对重金属离子的吸附性能研究. 兰州市: 兰州大学硕士学位论文, 2014.

[3] 冯波. 科学技术与工程, 2014, 14(14): 298~302.

[4] 张思思, 温国华, 付渊, 张媛, 邢建霞, 目仁更, 林波, 李东芳. 功能材料与器件学报, 2013, 19(1): 26~29.

[5] 相波,李义久,倪亚明. 有色金属,2003,55(4):54~59.

[6] Pant B R, Jeon H J, Park C I, Lee B C, Park J H, Song H H. Starch/Starke,2010,62:11~17.

[7] Moellmer J,Celer E B,Luebke R,Cairns A J,Staudt R. Microporous Mesoporous Mater,2010,129:345~353.

[8] Jiang Y, Ju B, Zhang S,Yang J. Carbohydr Polym, 2010, 80(2): 467~473.

Study on Preparation of Chelating Agent by Urea Modification

GU Xiao-hua¹, ZHOU Shi-jing¹, ZHANG Xiao-hua², LI Fu¹, XIA Dong-bo¹

(1. School of Materials Science and Engineering ,Qiqihar Universit , Qiqihar 161006, China;

2. Daqing oilfield Construction Corporation Qingsheng Industrial Corporation , Daqing 163712, China)

Abstract; In this paper, we used corn starch as raw material, and then preparation the crosslinked starch, the etherified starch,the amino starch and the DTC modified starch, then study the best preparation conditions of the four kinds of starch. The FTIR and SEM analysis were carried out on all of this samples. Analyze DTC modified starch by sulfur element analysis and conducted the chelating CuSO₄ solution experiments. The FTIR and SEM analysis showed that the starch was modified successfully,in neutral CuSO₄ solution, the chelating properties increased with the increase of the sulfur content of DTC modified starch,then compared chelating propertie in different CuSO₄ of pH solution, when pH=11,sulfur content of 1.54% (WT) of the DTC modified starch dosage of 0.10g, the chelating properties reached the highest value of 500.9mg/g.

Key words:Corn starch; Heavy metal; Chelating agents; Chelating propertie