

## 木质素磺酸盐接枝改性的条件优化

肖瑞芬, 田陈聃, 林继辉, 王秋婷

(福建师范大学闽南科技学院, 福建泉州 362332)

**摘要:** 以粘度和产率为表征, 研究不同引发剂、温度、单体丙烯酰胺用量、反应时间对木质素磺酸钠与丙烯酰胺接枝共聚反应的影响, 并对木质素磺酸钠接枝共聚条件进行优化。结论:  $K_2S_2O_8$  引发的接枝反应产物具有较大粘度和产率, 而  $(NH_4)_2S_2O_8$ 、 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  引发体系得到共聚物粘度和产率相对较小, 所以该研究采用  $K_2S_2O_8$  作为引发剂; 通过三因素三水平的正交试验得出对共聚物的产率与粘度的影响顺序为单体丙烯酰胺用量大于反应温度大于反应时间; 接枝共聚反应的优化条件是  $K_2S_2O_8$  引发剂浓度  $6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , 反应温度为  $45^\circ\text{C}$ , 反应时间为 4 h, 单体丙烯酰胺与木钠比为 4:1, 蒸馏水与木钠比 5:1。

**关键词:** 木质素磺酸钠; 丙烯酰胺; 接枝共聚; 条件优化

中图分类号: X703; O623.84 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2014)03-0034-04

### OPTIMIZATION OF GRAFT MODIFICATION CONDITIONS OF LIGNOSULFONATE

XIAO Rui-fen, TIAN Chen-dan, WANG Qiu-ting

(Minnan Science and Technology Institute Fujian Normal University, Quanzhou Fujian, 362332)

**Abstract:** With viscosity and yield rate as the characterization constants, the effects of different initiators, temperature, acrylamide monomer, reaction time on graft co-polymerization of sodium lignosulfonate and acrylamide were investigated, and the sodium lignosulfonate graft copolymerization conditions were optimized. It was concluded that initiators  $K_2S_2O_8$  can bring about larger viscosity and productivity. The effects of the monomer acrylamide amount, temperature and the reaction time were studied through three factors and three levels orthogonal test, as to the influence the monomer acrylamide amount was the primary, temperature was following and the reaction time was final, the optimum condition of graft co-polymerization was  $K_2S_2O_8$  dosage of  $6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , the reaction temperature of  $45^\circ\text{C}$ , the reaction time of 4 h, the monomer acrylamide and sodium lignosulfonate ratio of 4:1, distilled water and sodium lignosulfonate of 5:1.

**Key word:** Sodium lignosulfonate; Acrylamide; Graft copolymerization; Conditions for optimization

木质素磺酸盐是芳香族木质素磺化衍生物, 大量存在于造纸工业的废液中。我国除了亚硫酸盐木材纸浆厂和部分革浆纸浆厂回收废液生产

木质素磺酸盐制品外, 其他大量的纸浆废液仍当作燃料, 或被排弃于江河湖泊之中造成严重污染, 所以加强利用造纸纸浆废液、开发生产木质素磺酸盐制品显得十分有必要。

由于木质素在缓释、阻垢和分散等性能方面

不稳定、投加大量,对其进行改性可以提高其分子质量、表面活性等使用价值。对木质素磺酸盐进行化学改性的方法主要有功能化学改性和接枝共聚化学改性,接枝共聚化学改性是使木质素磺酸盐与烯类单体在引发剂的作用下发生接枝共聚反应,改变它的分子构型,改善它的分子质量分布不均一问题,赋予它一些特殊的物化性能<sup>[1]</sup>。本文将研究木质素磺酸钠与丙烯酰胺接枝共聚反应条件,以粘度和产率为表征量,研究不同引发剂在不同温度、单体丙烯酰胺用量和反应时间下对接枝共聚反应的影响。

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

(1)实验试剂:木质素磺酸钠,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,过硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,过硫酸钾 $(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ ,五水合硫代硫酸钠 $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ ,异丙醇,无水乙醇,甲醇。

以上试剂均为分析纯。

(2)实验仪器:NDJ-1 旋转式粘度计(上海精密科学仪器有限公司);DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(郑州长城科工贸有限公司);101-1AB 型电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司);电子万用炉(220V.AC.1000W)(天津市泰斯特仪器有限公司);SHB-III 循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司);电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)。

### 1.2 实验步骤

(1)接枝物的合成:在 250 ml 三口烧瓶中加入木质素磺酸钠 2.0 g 和蒸馏水 100 ml,搅拌 10 min,加入引发剂和单体丙烯酰胺,放在磁力搅拌器中,组装恒温冷凝回流装置,控制一定温度下,冷凝回流一定时间,得到深棕色溶液,即共聚物粗产品<sup>[2]</sup>。

(2)样品粘度测定:将部分共聚物粗产品放于高脚烧杯中,在 25℃条件下,用粘度计测量其粘度,记下读数。

$$\eta = k \cdot \alpha$$

式中: $\eta$  为绝对粘度; $k$  为系数; $\alpha$  为指针所指示读数(偏转角度)。

(3)接枝共聚物纯化:在共聚物粗产品中,加入适量异丙醇,静置,取其沉淀,在沉淀物种加入适量无水乙醇,静置,提取沉淀物,加入少许甲醇,放

在电炉上蒸发,得沉淀物,即为木质素磺酸盐-丙烯酰胺共聚物纯化产品。将沉淀物放于烘箱中烘干,称重。

(4)计算反应产率:

$$\text{产率} = [W / (W_L + W_A)] \times 100\%$$

式中: $W$  为产物重; $W_L$  为加入木质素磺酸钠的重量; $W_A$  为加入丙烯酰胺的重量。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同反应温度对接枝共聚反应的影响

分别取木质素磺酸钠 2.0 g, 丙烯酰胺 8.0 g, 蒸馏水 100 mL, 引发剂用量  $6.0 \times 10^{-3}$  mol/L, 在不同的温度下各反应 3 h, 研究反应温度对引发木质素接枝改性产生共聚物的影响。结果见图 1、图 2 所示。

由图 1 可知,在一定范围内随着温度的升高,样品粘度也随之增大。采用  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  作引发剂其产率变化趋势较平稳,但粘度在三者之间最高,后两者变化趋势是先速增后缓增。

由图 2 可知,三种不同引发剂引发生成的接枝产物,产率都随着温度的升高而缓慢下降。 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  作引发剂,其产率随温度上升而下降的幅度最大,但在三者之间仍然最高。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  作引发剂其产率下降幅度较平缓。

由此说明提高温度有利于自由基向单体转移、反应,但对木质素分子链的增长反应不利,所以一般接枝反应温度不宜过高。若采用  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  作为引发剂,反应温度选取 70℃~80℃ 为宜;若使用  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  作为引发剂,反应温度选取 40~50℃ 较好。所以综合考虑以上实验结果以及经济成本因素,实验的最佳条件是在 45℃ 下,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  作为引发剂。

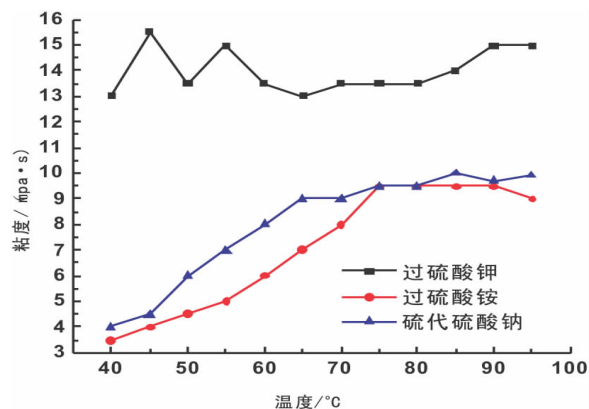


图1 不同反应温度对接枝物粘度的影响

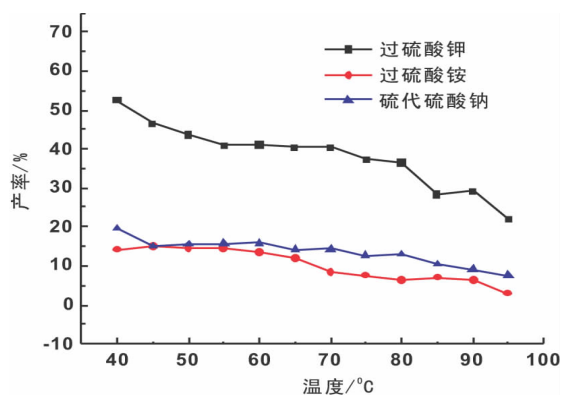


图2 不同反应温度对接枝产物产率的影响

## 2.2 不同单体丙烯酸用量对接枝共聚反应的影响

分别取木质素磺酸钠 2.0 g, 蒸馏水 100 mL, 引发剂用量  $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , 在  $45^\circ\text{C}$  下进行 4 h 接枝反应。考察不同单体丙烯酸用量对接枝反应产物的影响。结果见图 3、图 4 所示。

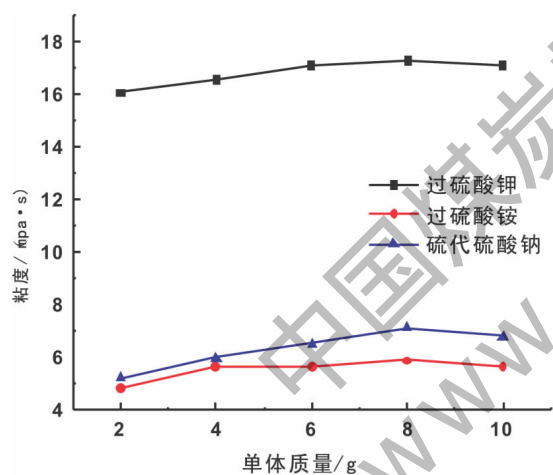


图3 不同单体丙烯酸用量对接枝产物粘度的影响

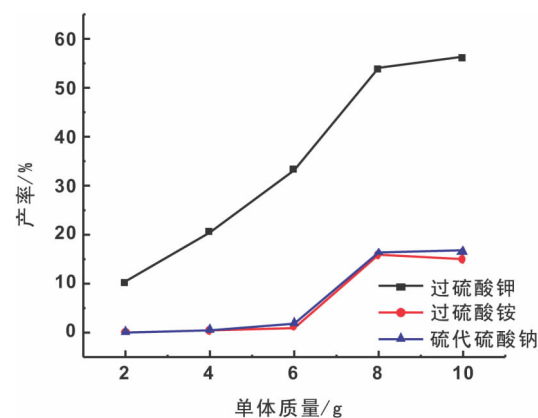


图4 不同单体丙烯酸用量对接枝产物产率的影响

由图 3 和图 4 可知, 反应物中不同用量的单体丙烯酸对产物的粘度影响较小, 但对产率的影响

影响较大, 在三种不同引发剂下的产率都随着一定范围内的单体丙烯酸用量的增加而增大。推测其原因可能是单体用量增大, 增加了木质素自由基与丙烯酰胺的碰撞机会, 相当于多个丙烯酰胺分子包围着一个木质素自由基, 使单体与自由基进行更为充分的反应。根据图 4, 选择最佳反应条件是在  $45^\circ\text{C}$  的反应温度下,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  作为引发剂, 单体丙烯酸质量为 7~9 g。

## 2.3 不同反应时间对接枝共聚反应的影响

分别取木质素磺酸钠 2.0 g, 丙烯酸 8.0 g, 蒸馏水 100 mL, 引发剂用量  $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , 在  $45^\circ\text{C}$  下进行接枝反应。考察不同的反应时间对接枝反应产物的影响。结果见图 5、图 6 所示。

由图 5 和图 6 可知, 三种不同引发剂条件下, 在一定范围内随着反应时间的增加, 其产率与粘度都随之增大, 在 5 h 左右接近最大值。这是由于在一定范围内反应时间越长, 木质素自由基与单体的反应就越充分, 当自由基与单体反应稳定后, 其产率和粘度接近最大值。根据图 6, 选择最佳反应条件是在  $45^\circ\text{C}$  的反应温度下,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  作为引发剂, 单体丙烯酸质量 8 g, 反应时间最佳为 3~5 h。

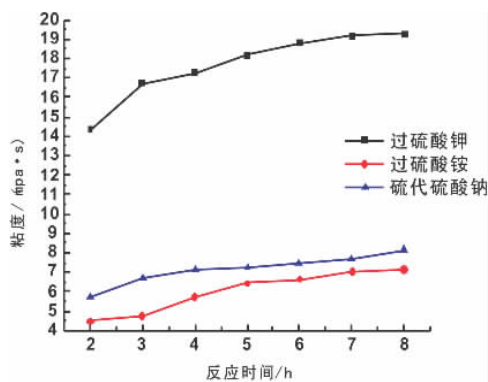


图5 不同反应时间对接枝产物粘度的影响

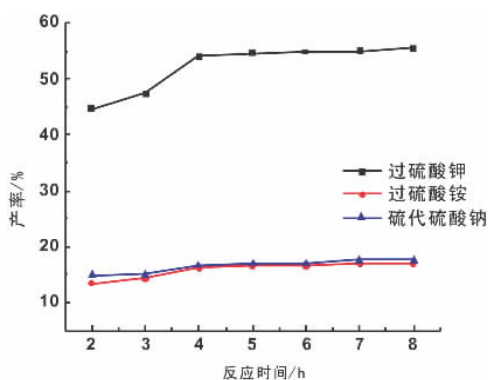


图6 不同反应时间对接枝产物产率的影响

## 2.4 正交试验的分析

根据单因素实验结果分析可知,单体丙烯酸酰胺用量、反应时间、反应温度等因素均对产物性能产生影响。将反应物质量拟为定值,采用三因素三水平的正交实验确定优化的工艺条件,即:木质素磺酸钠 2.0 g,蒸馏水 100 mL,过硫酸钾  $6 \times 10^{-3}$  mol/L。设 A 为反应温度, B 为丙烯酸酰胺质量, C 为反应时间。正交试验的设计和实验结果如表 1。

表 1 正交实验设计及结果

序号	A 温度/°C	B 丙烯酸酰胺质量/g	C 反应时间/h	产率/%	粘度/(mpa·s)
1	45	6	3	23.437	6.54
2	45	8	4	54.063	17.31
3	45	10	5	53.919	17.26
4	55	6	4	30.041	7.92
5	55	8	5	42.706	16.29
6	55	10	3	41.212	15.57
7	65	6	5	29.066	7.59
8	65	8	3	40.303	13.00
9	65	10	4	43.058	14.29
K <sub>1</sub> /3	43.806	27.515	34.984		
产 K <sub>1</sub> /3	37.986	45.691	42.387		
率 K <sub>1</sub> /3	37.476	46.063	41.897		
R	6.33	18.548	7.403		
K <sub>2</sub> /3	13.703	7.350	11.703		
粘 K <sub>2</sub> /3	13.260	15.533	13.173		
度 K <sub>2</sub> /3	11.627	15.707	13.713		
R	2.076	8.357	2.010		

通过以上分析得出,三因素对共聚物的产率的影响顺序为单体丙烯酸酰胺用量大于反应时间大于反应温度。对共聚物粘度的影响顺序为单体丙烯酸酰胺用量大于反应温度大于反应时间。接枝共聚物的最优反应条件为:  $K_2S_2O_8$  作引发剂,反应温度为 45°C、单体丙烯酸酰胺质量为 8 g、反应时间为 4 h。

## 3 结论

(1) 实验结果表明,反应温度、单体丙烯酸酰胺浓度、反应时间对木质素磺酸钠接枝共聚反应都有影响。为保证较高的产率与粘度,和较低的成本:最佳反应温度为 40°C~50°C,单体丙烯酸酰胺用量 7~9 g,反应时间 3~5 h。

(2) 木质素磺酸钠与丙烯酸酰胺的接枝共聚反应的最佳条件为  $K_2S_2O_8$  引发剂浓度  $6 \times 10^{-3}$  mol/L,反应温度为 45°C,反应时间为 4 h,单体丙烯酸酰胺与木钠比为 4:1,蒸馏水与木钠比 5:1。

## 参考文献

- [1] 贾陆军,王海滨,霍冀川,吕淑珍,雷永林,刘树信.接枝改性木质素磺酸钙的制备与应用[J].中国造纸学报,2009,(3):112-115.
- [2] 王晓红,刘静,李春,催恒律,郝臣.木质素磺酸盐与丙烯酸酰胺接枝改性研究[J].安徽农业科学,2010(16):8680-8682,8686.

(上接第 25 页)

- [3] 袁峰.黔西南煤矸石制备 4A 分子筛研究[J].环保科技,2009,1(15):4-6.
- [4] 廉先进.用煤矸石作原料合成 A 型沸石分子筛工艺条件的探讨[J].郑州大学学报(自然科学版),1998,2(30):36-37.
- [5] 付克明,路迈西.煤矸石制备 4A 分子筛研究[J].中国煤炭,2006,5(32):53-54.
- [6] 杨建利,杜美利.煤矸石制备 4A 分子筛的研究[J].西安科技大学学报,2013,1(33):64.
- [7] 许红亮.煤矸石制备 4A 分子筛工艺研究[J].非金属矿,2011,2(34):16.
- [8] 马艳然,于伯藻.从煤矸石中制备聚合氯化铝及应用研究[J].化学世界,2004,2:64-66.

- [9] 杨正虎,蔡会武.晋城煤矸石制备聚合氯化铝的研究[J].非金属矿,2012,2(35):30-32.
- [10] 张锦瑞,李玉凤.利用煤矸石制取造纸涂料的研究[J].选煤技术,2005,3:16-17.
- [11] 张银年,张鸿源.煤系高岭土制取造纸涂料的研究[J].矿产保护与利用,1997,2:22-23.
- [12] 徐竞.纳米白炭黑的气相—液相法制备[J].炭素,2008,136(4):38-40.
- [13] 薛彦辉,薛大兵,崔涛.利用煤矸石生产白炭黑和氢氧化铝的研究[J].能源环境保护,2008,5(22):28-29.
- [14] 刘广义,戴塔根.富镓煤矸石的综合利用[J].中国资源综合利用,2000,12:16-17.
- [15] 田爱杰.煤矸石/粉煤灰中镓的提取与分离[D].山东科技大学,矿物加工工程,2005.