

## 木质素接枝改性影响因素的研究\*

穆环珍 郑涛 黄衍初 张春萍 刘晨

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

**摘 要** 对碱法麦草制浆黑液酸法回收的木质素与丙烯酰胺接枝共聚反应进行了试验研究. 结果表明, 接枝共聚反应的适宜条件为: 丙烯酰胺单体用量  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , 过硫酸钾引发剂浓度  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , 反应温度  $70^\circ\text{C}$ , 固液比 1:50 (W/W), 反应时间 4h. 木质素与木质素接枝聚合物以及聚丙烯酰胺的红外光谱表明, 木质素与丙烯酰胺之间发生了接枝共聚反应.

**关键词** 木质素, 麦草制浆黑液, 丙烯酰胺, 接枝共聚.

以植物纤维为原料的造纸制浆黑液中回收的木质素, 本身的某些固有特性, 如分子不均一性、在水中极低的溶解性等限制了其进一步的应用. 因此, 研究者采用氧化、磺化<sup>[1]</sup>、接枝等方法对木质素进行改性、合成<sup>[2-4]</sup>, 试图克服其某些固有的弱点, 提高其综合利用价值<sup>[3-5]</sup>.

本研究利用碱法麦草制浆黑液酸析法<sup>[6]</sup>提取的木质素与丙烯酰胺接枝共聚, 对接枝共聚反应过程中的木质素与单体用量比、固液比、引发剂浓度、反应温度、反应时间等影响因素进行了系统性的研究, 同时采用富里叶红外光谱对接枝共聚物进行了鉴定.

### 1 实验部分

用碱法麦草造纸制浆黑液以亚硫酸酸化法在酸性条件下析出木质素, 沉淀物经过滤分离后以热水充分洗涤至中性脱除灰分, 干燥、粉碎后备用. 木质素含量 86%、含水率 3.0%、灰分 6.0%.

按一定比例将木质素、蒸馏水和适量的  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaOH}$  溶液加入三口烧瓶中, 搅拌使木质素得到活化, 然后加入定量配比的丙烯酰胺单体, 在氮气保护下进一步搅拌使木质素与单体匀化, 之后加入一定量的过硫酸钾, 继续在氮气保护下进行搅拌反应. 反应结束以丙酮沉淀分离出合成产物木质素丙烯酰胺. 分离沉淀出的固体于温度  $60^\circ\text{C}$  下干燥至恒重. 根据下式计算合成聚合物产率:

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

式中,  $W$  为产物重量 (g),  $W_L$  为木质素的重量 (g),  $W_A$  为丙烯酰胺单体的重量 (g).

将产物等以 KBr 法压片, 利用 NEXUS-670 富里叶变换红外光谱仪分析测定红外吸收光谱.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 单体浓度对接枝反应的影响

以木质素与水的质量比为 1:50、过硫酸钾引发剂用量为  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 、反应温度  $70^\circ\text{C}$ 、反应时间 5h 为条件, 研究丙烯酰胺单体浓度对接枝共聚产率的影响, 结果如图 1 所示. 图 1 显示, 当单体浓度在  $0.28 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  至  $0.84 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  范围内, 木质素接枝产物的产率呈上升趋势, 其后产率出现平衡, 继续增加单体用量, 聚合物产率呈现出下降趋势. 这是因为在一定用量范围内, 当单体浓度逐步增大时, 增加了过程中木质素自由基与丙烯酰胺接触碰撞反应的机会, 单体分子更容易与木质素反应转化成为聚合物, 进而使产率提高. 当丙烯酰胺浓度继续增大到一定值后, 由于单体浓度增大可引发均聚反应而导致木质素聚合物产率下降. 研究结果表明, 单体用量以  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  为宜.

2004 年 10 月 15 日收稿.

\* 国家高新技术研究发展计划“863”项目 (2002AA601022-4).

## 2.2 引发剂用量对接枝反应的影响

图 2 表明, 当引发剂 ( $K_2S_2O_8$ ) 浓度  $< 0.6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  时, 木质素聚合物的产率增幅不大, 而后随引发剂浓度的增加, 聚合物产率迅速提高. 当引发剂浓度继续增加时, 聚合物产量呈现略微下降的趋势. 随  $K_2S_2O_8$  引发剂浓度的提高, 会产生更多的自由基, 木质素较容易与丙烯酰胺发生接枝共聚反应. 但是, 在引发剂的浓度增加到一定水平之后, 可能引发自由基间相互耦合作用而消耗体系中自由基的数量, 进而影响接枝共聚反应的效率, 导致聚合物产率增加变化不大. 研究结果表明, 引发剂用量以  $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  为宜.

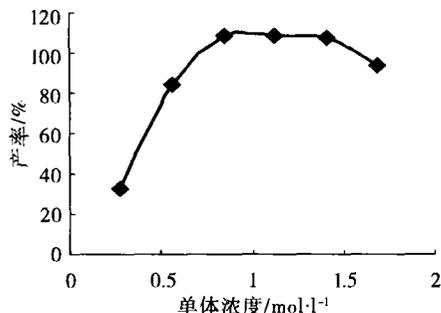


图 1 单体浓度对聚合物产率的影响

Fig. 1 Effect of monomer dose on production yield

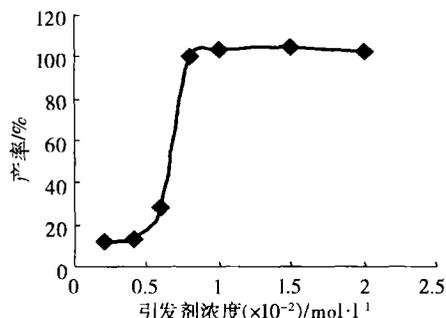


图 2 引发剂浓度对聚合物产率的影响

Fig. 2 Effect of initiator dose on production yield

## 2.3 反应温度对接枝反应的影响

由图 3 可以看出, 在较低的反应温度范围内, 木质素聚合物产率增加的变化比较缓慢. 随着温度升高, 反应体系内活性中心的活化能量增大, 使产率增幅加大, 随后趋于稳定. 进一步提高反应温度时, 木质素聚合物的产率呈现下降趋势. 由此可见, 提高反应温度有利于自由基向单体转移, 对接枝共聚反应不利. 因此, 一般情况下, 接枝反应温度不宜过高.  $70^\circ\text{C}$  左右为适宜的反应温度.

## 2.4 固液比对接枝反应的影响

在丙烯酰胺浓度为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , 引发剂浓度为  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , 反应温度  $70^\circ\text{C}$ , 反应 4h 的条件下, 改变木质素与水的用量比例 (质量比), 研究反应体系固液比对木质素接枝共聚反应的影响, 结果见图 4. 由图 4 可以看出, 固液比在 1:40 至 1:60 之间, 随固液比增大, 接枝共聚物的产率缓慢降低; 当固液比达到 1:60 后, 聚合物产率出现迅速下降. 结果表明, 反应体系中固液比太小, 反应过程中流体稠度过高使操作不便且可能影响反应速度, 因此, 固液比以 1:50 为宜.

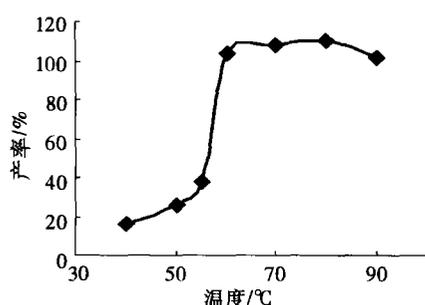


图 3 反应温度对聚合物产率的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on production yield

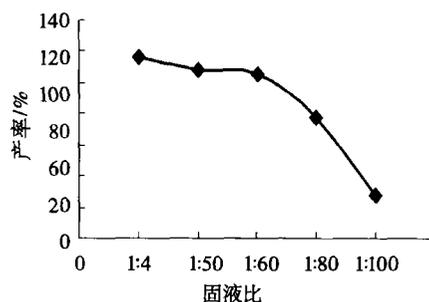


图 4 固液比对聚合物产率的影响

Fig. 4 Effect of solid-liquid ratio on production yield

## 2.5 反应时间对接枝反应的影响

从图 5 可以看出, 随着反应时间的延长, 木质素聚合物的产率呈现迅速增加的趋势, 3h 以后, 聚合物产率趋于稳定. 一般条件下, 反应时间选择 4h 左右, 可以获得较高产率的接枝共聚物产品.

## 2.6 红外光谱分析

图 6 为木质素 (1)、木质素丙烯酰胺聚合物 (2) 与聚丙烯酰胺 (3) 的红外光谱图. 由图 6 可以看出, 木质素接枝共聚物中出现了多处与聚丙烯酰胺相同或近似的特征吸收, 同时也保留有一部分

木质素的特征吸收, 木质素中原有的特征吸收峰  $3400\text{ cm}^{-1}$  (缔合羟基), 在木质素接枝共聚物中已被  $-\text{CONH}_2$  的强吸收峰所掩盖<sup>[5]</sup>, 同时在  $1650\text{ cm}^{-1}$  附近出现  $-\text{C}=\text{O}$  基团的振动吸收峰, 在  $1454\text{ cm}^{-1}$  附近出现  $-\text{CONH}$  的 N-H 变形振动吸收峰<sup>[7]</sup>, 由此证实木质素与丙烯酰胺实现了接枝共聚反应。

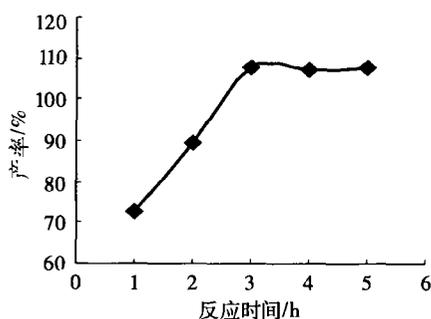


图5 反应时间对聚合物产率的影响

Fig. 5 Effect of reaction times on production yield

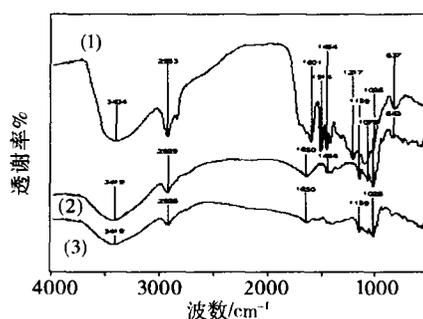


图6 接枝共聚物红外光谱分析谱图

Fig. 6 Infra-red spectrum of the graft polymer

### 3 结论

(1) 本文在常规试验条件下, 以碱法麦草制浆黑液中回收的木质素与丙烯酰胺接枝共聚反应的适宜条件为: 丙烯酰胺单体用量  $1.0\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 、过硫酸钾引发剂浓度  $1.0 \times 10^{-2}\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 、反应温度  $70^\circ\text{C}$ 、固液比 1:50 (W/W)、反应时间 4h。

(2) 红外光谱分析结果表明, 木质素接枝共聚物中出现了多处与聚丙烯酰胺相同或近似的特征, 同时也保留着部分木质素的自有结构特征, 由此证实木质素与丙烯酰胺实现了接枝共聚反应。

#### 参 考 文 献

- [1] 穆环珍, 黄衍初, 杨问波等, 碱法蔗渣制浆黑液木质素磺化反应研究 [J]. 环境化学, 2003, 22 (4): 377—379
- [2] 穆环珍, 杨问波, 黄衍初, 造纸黑液木质素利用研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2 (3): 26—30
- [3] 陈克利, 任承霞, 石疏兰等, 桦木硫酸盐木素的改性及树脂的合成研究 [J]. 环境化学, 1999, 18 (5): 464—470
- [4] Meister J J, Patie D R, Properties and Application of Lignin-Acrylamide Graft Copolymer. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, 29 (11): 3456—3477
- [5] 雷中方, 陆雍森, 木质素与丙烯酰胺的接枝改性及产物水处理性能 [J]. 化学世界, 1998, 39 (11): 585—589
- [6] 穆环珍, 杨问波, 姚春丽等, 碱法造纸制浆黑液良性循环处理技术研究 [J]. 环境保护, 2000, (6): 14—16
- [7] 刘千钧, 詹怀宇, 刘明华, 木质素磺酸镁接枝丙烯酰胺的影响因素 [J]. 化学研究与应用, 2003, 15 (5): 737—739

## STUDIES ON THE EFFECTING FACTORS OF THE GRAFT REACTION OF LIGNIN MODIFICATION

MU Huan-zhen ZHENT Tao HUANG Yan-chu ZHANG Chun-ping LIU Chen

(Research Centre for Eco-Environmental Sciences, Academy of China, Beijing, 100085)

#### ABSTRACT

Study on the effecting factors of the graft reaction of lignin from treating paper-pulping black liquor in acidification with acrylamide was accomplished. The results showed that the feasible conditions were  $1.0\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  of the acrylamide and  $1.0 \times 10^{-2}\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  of the initiating agent and  $70^\circ\text{C}$  of the reaction temperature and 1:50 about the solid-liquor ratio (W/W) and the 4h on the reaction time. The infrared absorption spectrums of the lignin, the lignin copolymer with acrylamide and polyacrylamide confirmed that the graft reaction of the lignin with acrylamide was accomplished.

**Keywords:** lignin, paper-pulping black liquor, acrylamide, graft copolymer.