

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

木质素磺酸盐由造纸废水中回收得到(工业级),黑龙江农垦局提供;丙烯酰胺、尿素、N,N-二甲基甲酰胺等试剂均为分析纯;JSM-6460LV型扫描电镜,JEOL公司;Spectrum One B型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Varian 公司;INOVA400超导核磁共振波谱仪,美国 Varian 公司;721型分光光度计,上海第三仪器厂。

1.2 LDA的合成

向装有搅拌装置的250 mL三口烧瓶中加入80 mL去离子水,加入4 g木质素磺酸盐,通入氮气,升温至50℃保持20 min,待木质素磺酸盐充分活化后加入0.1 g引发剂(0.067 g过硫酸铵,0.033 g尿素),然后加入5 g DMDAAC和10 g AM,恒温反应6 h,得到接枝共聚产物,产品经丙酮和甲醇数次洗涤,真空干燥,得到产品14.7 g。

1.3 产品的纯化

将共聚物的粗产品用预先经溶剂充分浸泡的滤纸包裹,置于索氏提取器中,以N,N-二甲基甲酰胺为溶剂,回流24 h,除去其中均聚物和AM、DMDAAC共聚物,再以丙酮为溶剂继续回流萃取12 h,除去N,N-二甲基甲酰胺,所得产品即为纯净接枝共聚物。

1.4 产品性质测定

(1) 固含量(X)

$$X = m_{s1} / m_s \times 100\%$$

式中: m_{s1} 为溶质的质量; m_s 为溶液的质量。

(2) 接枝效率(G)

$$G = [(m_2 - m_0) / (m_1 - m_0)] \times 100\%$$

式中: m_0 为木质素磺酸盐的质量; m_1 为粗产品质量; m_2 为抽提后产品质量。

(3) 阳离子度

参照莫尔法,测定 Cl^- 含量,计算阳离子度(D_c)。

$$D_c = M \times c(V - V_0) / 1000m \times 100\%$$

式中: V 为样品消耗的 $AgNO_3$ 的体积(mL); V_0 为空白实验消耗的 $AgNO_3$ 的体积(mL); m 为样品的质量(g); $M=161.5$ g/mol,为DMDAAC的摩尔质量; $c=0.05$ mol/g,为 $AgNO_3$ 物质的量浓度。

(4) 特性黏度(η)

参考《水处理剂 聚丙烯酰胺》(GB 17514—1998)进行测定。

(5) COD

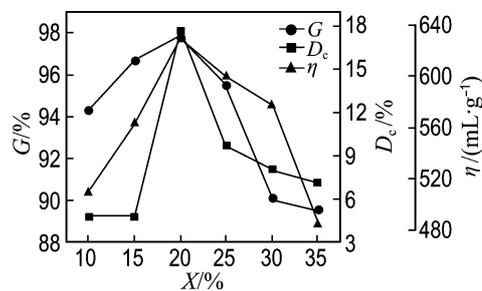
污水COD测定方法采用重铬酸钾法,按照《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(GB/T 11914—1989)测定。

2 结果与讨论

2.1 LDA合成条件确定

2.1.1 固含量对接枝共聚反应的影响 根据自由基聚合反应的动力学研究,随着固含量的增加,共聚单体量也增加,聚合反应速率加快,聚合度也增大。保持其他条件不变的情况下,考察固含量对共聚物特性黏度、接枝效率和阳离子度的影响。

从图1可以看出,随着固含量的增大,接枝效率与特性黏度出现了先增大后减小的变化趋势,这是因为:(1)单体用量增加,体系黏度增大,链自由基扩散重排受阻,活性末端可能被包埋,难以双基终止,链终止速率降低,自由基的寿命延长,共聚物的接枝效率与特性黏度增大;(2)当固含量过高(大于20%)时,即使在较低的转化率下,体系黏度也已经增至很大,凝胶效应出现,同时,聚合热不能及时散去,导致体系升温,链引发速率加快,自由基浓度增大,双基终止速率加快,大量均聚物生成,双重效应的共同作用最终使共聚物的接枝效率与特性黏度下降。由图1还可以看出,阳离子度随固含量的增加而增大,达到极大值后,又随固含量的增加而减小。原因是DMDAAC的空间位阻较大,当固含量增加到一定值时,体系黏度增大,空间位阻效应明显,从而阻碍聚合反应进行。综合考虑共聚物接枝效率和阳离子度以及特性黏度,选择固含量为20%较适宜。

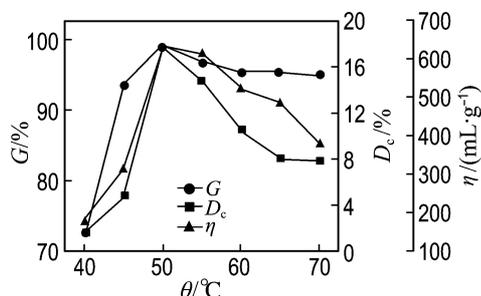


$\theta=50$ ℃; $t=6$ h; $m(\text{AM}) : m(\text{DMDAAC})=1 : 1$;
 $m(\text{单体}) : m(\text{木质素磺酸盐})=4 : 1$; 引发剂质量分数0.1%

图1 固含量对共聚物的影响

Fig. 1 Effect of the solid content on copolymer

2.1.2 温度对接枝共聚反应的影响 由热力学理论可知,温度对聚合反应速率和平均聚合度都有影响,低温不利于反应的引发,温度过高会使反应出现暴聚现象.因此本实验考察了40~70℃的共聚反应,结果见图2.



X=20%; t=6 h; m(AM): m(DMDAAC)=1:1; m(单体): m(木质素磺酸盐)=4:1; 引发剂质量分数0.1%

图2 温度对共聚物的影响

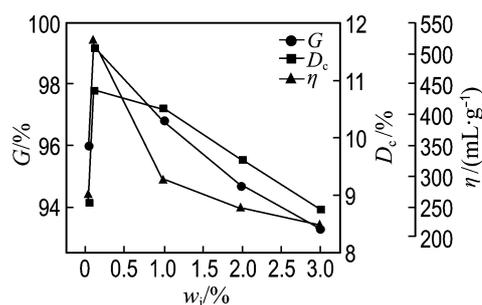
Fig. 2 Effect of the temperature on copolymer

从图2中不难发现,随着温度增加共聚物的接枝效率、特性黏度与阳离子度同步增加,在温度为50℃时均达到最大值;随着温度的继续增加,共聚物的接枝效率、特性黏度与阳离子度均出现下降趋势.这是因为,随着反应温度的升高,引发剂分解速率加快,反应体系中产生的自由基数目增多,聚合反应速率加快,单体的转化率增大;当反应达到一定的温度后,单体的转化率变化不大,当温度高于50℃时虽然上述倾向依然存在,但链终止速率大大加快,且均聚物生成量增加^[10],从而导致接枝效率、特性黏度与阳离子度均出现下降.因此,反应温度选择50℃较为合适.

2.1.3 引发剂用量对接枝共聚反应的影响 引发剂的用量决定了反应速率以及产品的相对分子质量,因此本实验考察了引发剂用量对接枝共聚反应的影响,结果如图3所示.

引发剂质量分数(w_i)较低时,接枝效率、特性黏度和阳离子度均较低,这是因为体系中自由基的浓度较低.随着引发剂质量分数的增加,体系中自由基数目增加,特性黏度、接枝效率和阳离子度都达到最大值.继续增大引发剂质量分数时,不仅单体自由基易发生相互终止,而且大量生成的木质素磺酸盐自由基之间、木质素磺酸盐自由基与单体自由基之间的终止反应概率增加,从而使接

枝效率、特性黏度和阳离子度均下降^[11].因此,选择引发剂质量分数为0.1%.

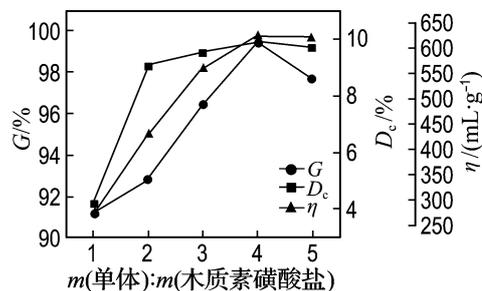


θ=50℃; t=6 h; m(AM): m(DMDAAC)=1:1; m(单体): m(木质素磺酸盐)=4:1; X=20%

图3 引发剂用量对共聚物的影响

Fig. 3 Effect of the initiator amount on copolymer

2.1.4 单体与木质素磺酸盐质量比对接枝共聚反应的影响 单体与木质素磺酸盐的不同配比可以得到不同阳离子度和相对分子质量的产品,保持其他条件不变,只改变单体与木质素磺酸盐的配比,考察其对接枝共聚反应的影响,结果如图4所示.



θ=50℃; t=6 h; m(AM): m(DMDAAC)=1:1; 引发剂质量分数0.1%; X=20%

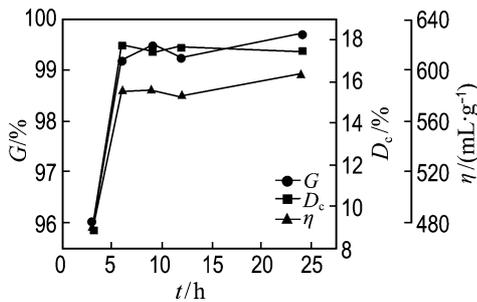
图4 单体与木质素磺酸盐质量比对共聚物的影响

Fig. 4 Effect of the mass ratio of monomer to lignosulfonate on copolymer

当木质素磺酸盐用量一定时,随单体量的增加,接枝效率、特性黏度和阳离子度增大,但超过一定值后随单体量的增加,接枝效率、特性黏度和阳离子度出现降低或趋于平缓.因为接枝共聚反应发生在木质素磺酸盐与单体界面上,当单体量少时,其与木质素磺酸盐结合的概率较低,这时随单体量加大,体系中单体自由基浓度也随之增大,接枝效率、特性黏度、阳离子度均增加;而继续增

加单体与木质素磺酸盐的比例,单体浓度过大,单体自由基间发生双基终止,使单体间发生均聚反应,从而导致接枝效率、特性黏度和阳离子度下降.故选择单体与木质素磺酸盐的质量比为 4 : 1.

2.1.5 共聚时间对接枝共聚反应的影响 保持其他条件不变,只改变反应时间,考察其对接枝共聚反应的影响,结果见图 5.



$\theta=50\text{ }^{\circ}\text{C}$; 引发剂质量分数 0.1%; $m(\text{AM}) : m(\text{DMDAAC}) = 1 : 1$; $m(\text{单体}) : m(\text{木质素磺酸盐}) = 4 : 1$; $X=20\%$

图 5 共聚时间对共聚物的影响

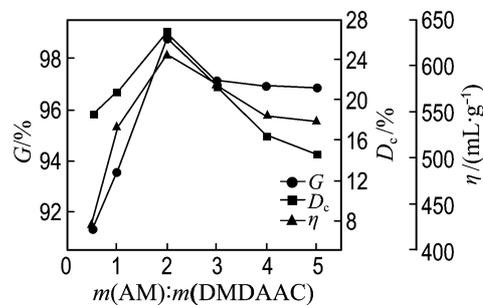
Fig. 5 Effect of the copolymerization time on copolymer

随着反应时间的增加,共聚物的特性黏度、阳离子度和接枝效率呈现先增加后平稳的变化趋势,这说明接枝共聚反应在前 6 h 内基本完成,继续增加反应时间特性黏度和接枝效率基本不变^[12].这是因为反应初始阶段,活性自由基较多,随着反应时间增加,自由基结合速率较快,共聚反应速率也较快,因此,接枝效率和特性黏度明显增加.但当反应时间超过 6 h 后,随着反应时间增加,反应活性基越来越少,自由基的结合速率变化不大,接枝效率和特性黏度基本不变.因此共聚时间定为 6 h.

2.1.6 单体质量比对接枝共聚反应的影响 AM 与 DMDAAC 的质量比对产品阳离子度、特性黏度有影响,保持其他条件不变,只改变 AM 与 DMDAAC 的质量比,考察其对接枝共聚反应的影响,结果如图 6 所示.

由图 6 可见,接枝效率、阳离子度与特性黏度的变化趋势大致相同,都是随着 AM 与 DMDAAC 的质量比增大而先增大后减小.这是因为^[13], AM 与 DMDAAC 的质量比较小时,

DMDAAC 用量过多,不利于反应进行,它能在链引发阶段产生 Cl 自由基,是接枝反应的抑制剂,使反应提前结束或终止,所以接枝效率、阳离子度以及特性黏度都很小;随着 AM 与 DMDAAC 的质量比增大,DMDAAC 量减少,产生的 Cl 自由基也减少,抑制作用减小,则产品的接枝效率、阳离子度与特性黏度增大;但当 AM 与 DMDAAC 的质量比超过 2 后,产品的接枝效率、阳离子度与特性黏度越来越小,这是因为 DMDAAC 是提供阳离子基团的单体,比例降低后阳离子度自然会下降,另外虽然 DMDAAC 比例降低,但单体与木质素磺酸盐的质量比不变,所以产品的接枝效率与特性黏度变化逐渐平稳.因此选择 AM 与 DMDAAC 的质量比为 2.



$\theta=50\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t=6\text{ h}$; 引发剂质量分数 0.1%; $m(\text{单体}) : m(\text{木质素磺酸盐}) = 4 : 1$; $X=20\%$

图 6 AM 和 DMDAAC 质量比对接枝共聚物的影响
Fig. 6 Effect of the mass ratio of AM to DMDAAC on copolymer

2.2 LDA 的结构表征

将提纯后的接枝共聚物进行红外光谱、核磁共振光谱与扫描电镜的分析,结果见图 7~9 和表 1.

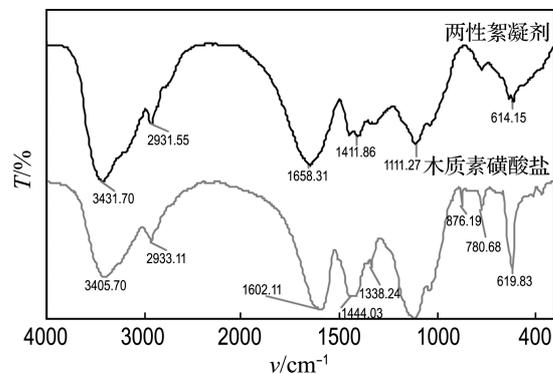
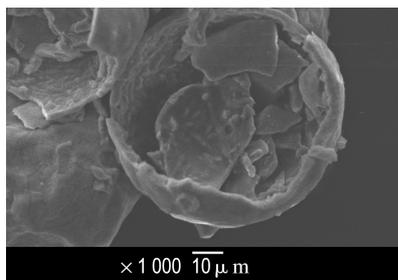
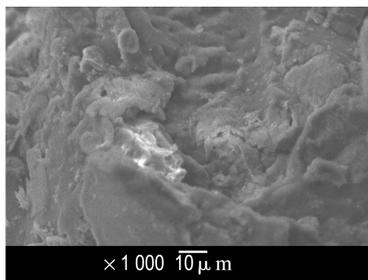


图 7 木质素磺酸盐与 LDA 的 IR 谱图
Fig. 7 IR spectrum of lignosulfonate and LDA



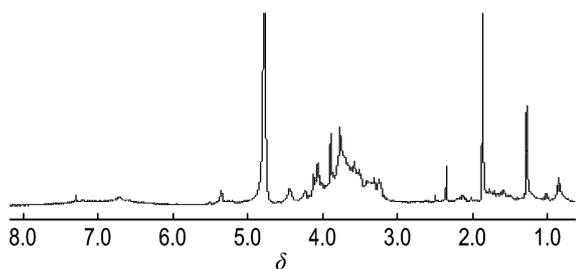
(a) 木质素磺酸盐



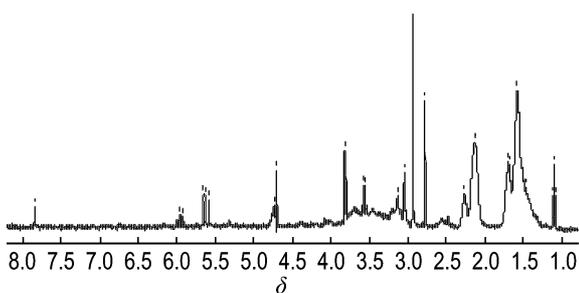
(b) LDA

图 8 木质素磺酸盐与 LDA 的 SEM

Fig. 8 SEM of lignosulfonate and LDA



(a) 木质素磺酸盐



(b) LDA

图 9 木质素磺酸盐与 LDA 的核磁共振氢谱图

Fig. 9 ¹H NMR spectrum of lignosulfonate and LDA

从红外光谱数据与核磁共振光谱分析可知，木质素磺酸盐与 AM、DMDAAC 发生共聚，季铵阳离子被引入到木质素磺酸盐骨架上，合成了两性絮凝剂。在图 9 中，将 7.8 处归属于木质素磺酸盐中芳环的质子化学位移，3.1~3.8 处归属于与 N⁺ 相连的—CH₂—、—CH₃ 上的质子化学位移，

4.6 处归属于—CONH₂ 中 N—H 质子化学位移，5.5~5.9 处归属于 LDA 共聚物末端—CH=CH₂ 的质子化学位移，从而进一步确认了产物 LDA 的结构。

从图 8 中可以看出，木质素磺酸盐是表面较为光滑的空心球形结构，是一种刚性结构；合成的 LDA 具有较大面积的网状结构，作为絮凝剂这种结构可以在絮凝过程中发挥网捕作用，可对污水中的悬浮颗粒进行絮凝。

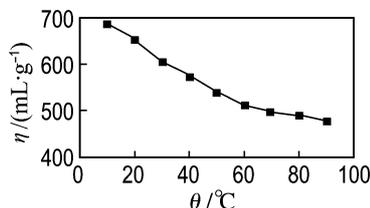
表 1 木质素磺酸盐与 LDA 红外光谱分析

Tab. 1 The IR spectrum analysis of lignosulfonate and LDA

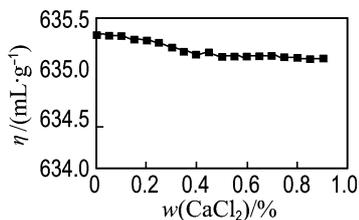
ν/cm^{-1}	木质素磺酸盐	LDA
3 405	O—H 伸缩振动	O—H 伸缩振动
2 931	—CH ₂ —, —CH ₃ 伸缩振动	—CH ₂ —, —CH ₃ 伸缩振动
1 658	—	酰胺基—C=O 伸缩振动
1 602	芳环 C=C 伸缩振动	芳环 C=C 伸缩振动
1 040	磺酸基—S=O 伸缩振动	磺酸基—S=O 伸缩振动

2.3 产品稳定性测试

为了考察 LDA 的稳定性，本文在不同温度和盐度下以 LDA 的特性黏度变化情况来考察其耐温性和抗盐性，实验结果见图 10 ($w(\text{LDA}) = 0.5\%$)。



(a) 温度



(b) 盐度

图 10 LDA 的稳定性测试结果

Fig. 10 The test results of LDA stability

从图 10(a)中可以看出，LDA 的特性黏度随着温度升高而逐步降低，但在 10~70 °C 特性黏度均高于 500 mL/g，这是因为 LDA 分子稳定的网络结构，使其具有良好的耐温性；同时 LDA 中含

有磺酸基,可以与水中的 Ca^{2+} 结合形成磺酸钙盐,使 LDA 具有较好的耐盐性,这可以从图 10(b)中看出,在 CaCl_2 质量分数为 0~1.0%(一般污水中 Ca^{2+} 质量分数)时,LDA 特性黏度基本平稳不变.实验结果表明,木质素磺酸盐经过改性后,具有了稳定的高分子结构和不同的活性基团,同时具有较强耐温、抗盐性,因此,LDA 是一种良好的两性高分子絮凝剂.

2.4 LDA 应用性能测试

用 LDA 与聚合氯化铝复配对 4 种废水进行絮凝处理,考察 LDA 的通用性,结果如表 2 所示;并比较 LDA 与另外几种自制絮凝剂(LA 为木质素磺酸盐与丙烯酰胺二元共聚物)在不同 pH 下对造纸黑液的絮凝效果,实验结果如图 11 所示(R 为 COD 去除率).

表 2 LDA 对 4 种废水的絮凝效果

Tab.2 Effect of LDA flocculation in four kinds of wastewaters

污水类型	$\rho_{\text{COD}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	
	处理前	处理后
造纸黑液	8 735	296
垃圾渗滤液	17 382	4 060
印染废水活性红 218 [#]	2 508	406
印染废水分散橙 97 [#]	3 863	558

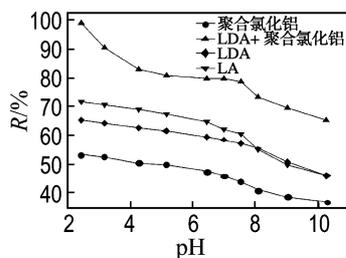


图 11 不同絮凝剂絮凝效果对比

Fig. 11 Effect of the different flocculants on flocculation

由表 2 和图 11 实验结果发现,复合絮凝剂对 4 种废水 COD 的去除率均可达到 75% 以上,效果较好,这是因为 LDA 同时含有阴阳离子基团,且自身具有大面积的网状结构,可同时发挥电中和与网捕作用,因此 LDA 具有良好的通用性,可针对多种废水进行处理;LDA 由于在木质素磺酸盐上引入了阳离子基团,增强了对悬浮物的吸附性,絮凝效果优于同类絮凝剂 LA 和聚合氯化铝.

3 结 论

(1)合成 LDA 的最佳条件为反应温度 50 °C,共聚时间 6 h,固含量 20%,引发剂质量分数 0.1%,总单体与木质素磺酸盐的质量比 4 : 1,AM 与 DMDAAC 的质量比 2 : 1,在上述条件下,可制备特性黏度为 635.2 mL/g、接枝效率为 99.2%、阳离子度为 26.8% 的 LDA.

(2)合成的 LDA 经红外、氢核磁共振以及扫描电镜进一步分析,证明木质素磺酸盐与 AM、DMDAAC 发生接枝共聚,生成高分子聚合物,并且结构发生变化,由空心球形结构合成为网状结构.

(3)LDA 具有较强的耐温性和抗盐性,并且可对造纸黑液、垃圾渗滤液、印染废水活性红 218[#]、印染废水分散橙 97[#] 4 种不同废水进行絮凝处理,效果良好;LDA 絮凝效果优于同类型絮凝剂和其他无机絮凝剂.

(4)以木质素磺酸盐为原料制絮凝剂,实现了以废制废的目标,符合可持续发展的经济原则.

参考文献:

- [1] Eriksson H, Harve S. Black liquor gasification-consequences for both industry and society [J]. *Energy*, 2004, **29**(4):581-612.
- [2] 李志礼,庞煜霞,李晓娜,等. 木质素磺酸钠的结构特征及用作烯酰胺水分散剂分散剂[J]. *化工学报*, 2008, **59**(8):2127-2133.
LI Zhi-li, PANG Yu-xia, LI Xiao-na, et al. Structural characteristics of sodium lignosulfonates and its use as dispersant of dimethomorph water-dispersible granules [J]. *CIESC Journal*, 2008, **59**(8):2127-2133. (in Chinese)
- [3] Felicetta V F, Peacock R O. Recovery of proteinaceous material from waste effluent: US 3 6225 10 [P]. 1971-11-23.
- [4] Askvik K M, Are Gundersen S, Sjoblom J, et al. Complexation between lignosulfonates and cationic surfactants and its influence on emulsion and foam stability [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, **159**(1):89-101.
- [5] Karmakar N C, Sastry B S, Singh R P. Flocculation of chromite ore fines suspension using polysaccharide based graft copolymers [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2002, **25**(6):477-478.

- [6] Hoftiezer H W, Watts D J, Takahashi A. Cationic reaction product of kraft lignin with aldehyde and polyamine; US 4 455 257 [P]. 1984-06-19.
- [7] 彭福勇, 乔瑞平, 卢庆亮, 等. 木质素絮凝剂的制备及处理造纸废水的研究[J]. 工业水处理, 2008, **28**(5):24-27.
PENG Fu-yong, QIAO Rui-ping, LU Qing-liang, *et al.* Studies on the lignin-based flocculant synthesis and its use in the treatment of paper effluent [J]. **Industrial Water Treatment**, 2008, **28**(5):24-27.
- [8] Dilling P, Prazak G. Process for making sulfonated lignin surfactants; US 4 001 202 [P]. 1977-01-04.
- [9] 叶凌, 陈桐. 丙烯酰胺与木质素磺酸盐共聚接枝的研究[J]. 贵州工业大学学报(自然科学版), 2007, **36**(5):35-39.
YE Ling, CHEN Tong. Research of the graft polymerization about acrylamide and lignin [J]. **Journal of Guizhou University of Technology (Natural Science Edition)**, 2007, **36**(5):35-39. (in Chinese)
- [10] 成青, 于黄含. 木薯淀粉接枝丙烯酸-丙烯酰胺吸水剂合成研究初探[J]. 现代化工, 2008, **28**(2): 265-267.
CHENG Qing, YU Huang-han. Preliminary study on synthesis of graft copolymerization of acrylic acid and acrylamide onto maniocca [J]. **Modern Chemical Industry**, 2008, **28**(2):265-267. (in Chinese)
- [11] 宋辉, 张淑芬, 马希晨, 等. 叔胺-磺酸盐型淀粉基高分子聚合物的合成及应用[J]. 现代化工, 2006, **26**(8):32-36.
SONG Hui, ZHANG Shu-fen, MA Xi-chen, *et al.* Synthesis of tertiary-amine and sulfonate-type high molecular polymer with starch and its application [J]. **Modern Chemical Industry**, 2006, **26**(8):32-36. (in Chinese)
- [12] 李爱阳, 李大森, 蔡玲, 等. 丙烯酰胺改性木质素磺酸盐处理含铜废水的研究[J]. 黄金, 2008, **29**(8):51-54.
LI Ai-yang, LI Da-sen, CAI Ling, *et al.* Study on copper-containing wastewater treatment by acrylamide modification lignosulfonate [J]. **Gold**, 2008, **29**(8):51-54. (in Chinese)
- [13] 吉永超, 张立武, 李重, 等. ABEP-NaHSO₃ 引发 AM/DMDAAC 反相微乳液共聚的研究[J]. 精细石油化工进展, 2008, **9**(3):44-47.
JI Yong-chao, ZHANG Li-wu, LI Chong, *et al.* Study on inverse microemulsion copolymerization initiated by ABEP-NaHSO₃ [J]. **Advances in Fine Petrochemicals**, 2008, **9**(3):44-47. (in Chinese)

Synthesis and application of amphoteric macromolecular polymer based on lignosulfonate

SUN Yan-feng^{*1,2}, SHI Yong-an³, ZHANG Yu-cang³, ZHAO De-feng¹

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Hangzhou Jihua Chemical Industrial Co. Ltd., Hangzhou 311200, China;

3. School of Light Industry and Chemical Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: A lignosulfonate amphoteric flocculant(LDA) is synthesized by graft copolymerization of lignosulfonate with acrylamide(AM) and diallyl dimethyl ammonium chloride (DMDAAC). The optimum reaction conditions are obtained as follows: reaction temperature is 50 °C, copolymerization time is 6 h, solid content is 20%, initiator mass fraction is 0.1%, mass ratio of monomer to lignosulfonate is 4 : 1, mass ratio of AM to DMDAAC is 2 : 1. The intrinsic viscosity of LDA is 635.2 mL/g, the grafting efficiency is 99.2%, cationic degree is 26.8%. The structure is confirmed by IR, ¹H NMR and SEM. Four kinds of waste water are treated by flocculation, and their CODs are up to the standards. And the results show that the flocculant can still hold the good flocculation efficiency under the operating conditions of high temperature and high salt.

Key words: amphoteric flocculant; lignosulfonate; diallyl dimethyl ammonium chloride; acrylamide