

高沸醇木质素与丙烯酰胺接枝共聚的研究

陈耀庭¹, 程贤甦^{1,2*}

(1. 福州大学 材料科学与工程学院, 福建 福州 350002;

2. 闽江学院 化学化工系, 福建 福州 350011)

关键词: 高沸醇木质素 丙烯酰胺 接枝共聚

木质素是一种在植物中普遍存在的天然高分子, 其结构中含有酚羟基、醇羟基、羧基、甲氧基、乙酰基等化学官能团, 具有较好的反应性能^[1]。但它仅在碱性条件下溶于水, 而在酸性条件下不溶。高沸醇(HBS)木质素是从高沸醇溶剂法制备的一种新型木质素, 该方法是一种新型工艺, 具有无污染、零排放的特点。得到的HBS木质素灰分低、较好地保持了原有活性^[2-4]。HBS木质素已经制备成木质素-酚醛树脂、木质素-环氧树脂、木质素-聚氨酯树脂, 及用作橡胶补强剂。但为了合理利用HBS木质素并进一步提高其附加值, 对其分子设计, 通常要进行化学改性。与水溶性乙烯基单体(如丙烯酰胺^[5]、丙烯酸等)进行接枝共聚是重要的改性方法之一。本文用丙烯酰胺接枝HBS木质素, 合成的接枝共聚物, 由于其带有酰胺基, 可在与极性树脂如PA、PET、POM共混改性中用作相容剂。

准确称取一定量的HBS木质素和丙烯酰胺, 将其加入到烧杯中, 加二甲基亚砜, 搅拌使其溶解。将混合物转移到装有搅拌器, 并通N₂保护的三口烧瓶中, 三口烧瓶置于水浴中。加入准确称取的H₂O₂和FeSO₄·7H₂O, 搅拌, 调节水浴温度, 反应一定时间。将接枝产物用甲醇沉淀, 静置过夜, 离心分离沉淀。将沉淀于70℃干燥至恒重。将甲醇沉淀干燥物在脂肪抽出器用丙酮萃取12小时, 然后干燥至恒重^[6,7]。

考察了木质素/丙烯酰胺质量比、H₂O₂和FeSO₄·7H₂O用量、反应温度、反应时间和不同木质素种类对产率和木质素接枝效率的影响, 以确定接枝共聚的适宜条件^[6]。实验的基本反应条件为: HBS木质素 1.00g, 丙烯酰胺 2.00g, H₂O₂ (30%) 0.10g, FeSO₄·7H₂O 0.02g, T = 50℃, 反应时间 4h, DMSO 25mL, 研究某一条件对反应的影响时, 只改变这一条件, 而其余因素固定于基本条件。

试验结果表明, 在试验条件为: 丙烯酰胺: 木质素 = 2 - 4, H₂O₂ 6% - 14%, FeSO₄·7H₂O 1% - 2%, 温度 40 - 50℃, 反应时间 4h 时, 产率可达 90% 以上, 接枝效率 80% 以上。

红外光谱分析表明, 接枝共聚物具有木质素的特征峰, 在 1668cm⁻¹ 附近出现了 -C=O 基团的振动吸收峰, 在 1610cm⁻¹ 附近出现了酰胺 -CONH 的 N-H 变形振动吸收峰。证实了接枝共聚反应中 HBS 木质素—丙烯酰胺共聚物的生成。

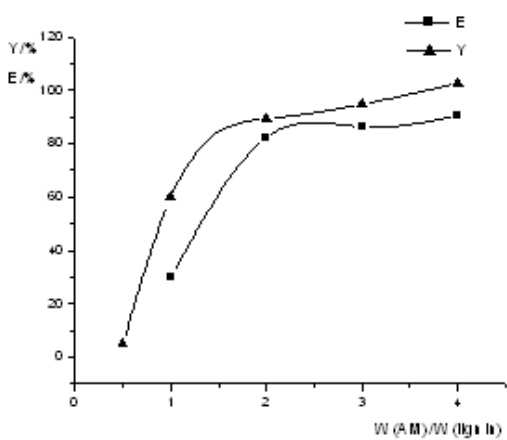


Fig1 Effect of AM dose on graft reaction

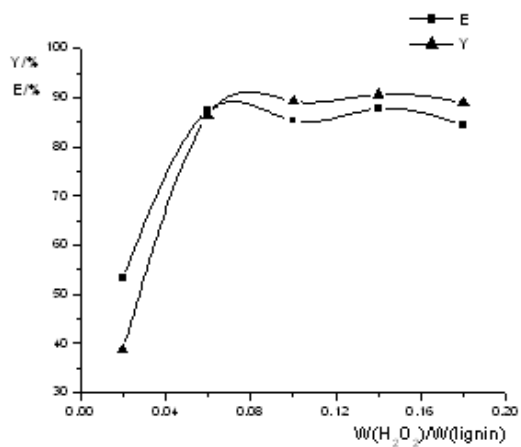


Fig2 Effect of H₂O₂ dose on graft reaction

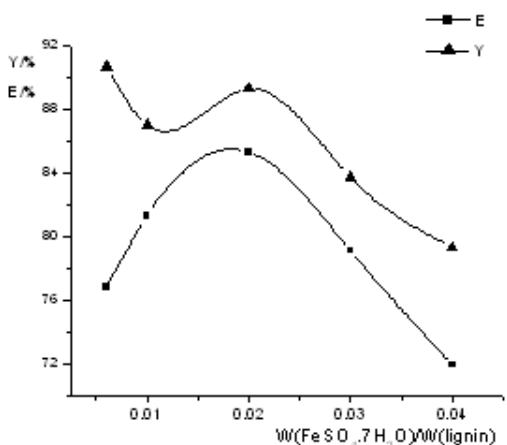


Fig3 Effect of FeSO₄·7H₂O dose on graft reaction

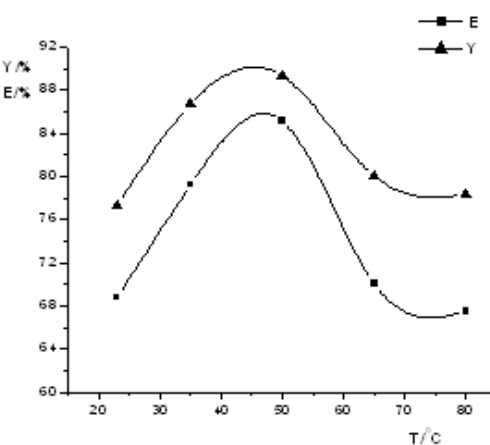


Fig4 Effect of temperature on graft reaction

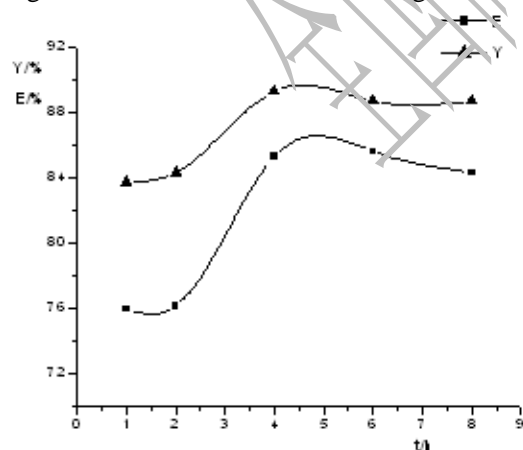


Fig5 Effect of reaction time on graft reaction

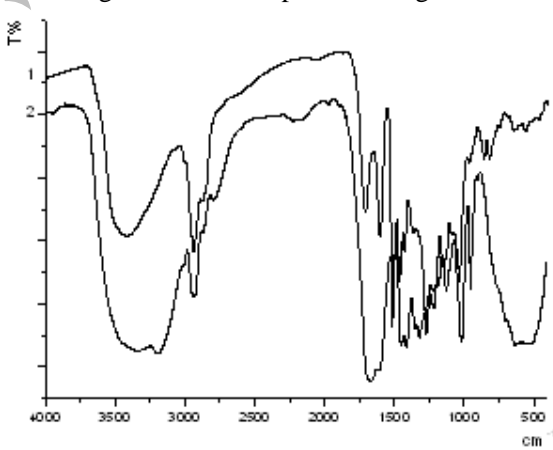


Fig6 FT-IR spectrum of lignin and lignin graft copolymer 1.lignin; 2.lignin-g-AM

*通讯联络人：chengxi ansu@fzu.edu.cn

参考文献：

- [1] 蒋挺大, 木质素, 北京: 化学工业出版社, 2001, 19 - 23
- [2] 程贤甦, 吴韶华, 许金仙等, 精细化工, 2003, 20(5): 296 - 2991 .
- [3] 陈为健, 程贤甦, 林产化学与工业, 2004, 24(1): 34-38
- [4] Xiansu Cheng, Weijian Chen, Yunping Chen et al, CHEMICAL RESEARCH IN CHINESE UNIVERSITY, 2004,20(2): 225-228
- [5] Meister J. J. , Patil D. R. , et al, Polymer Chemistry , 1984 , 22(9) ; 1963-1980
- [6] 谌凡更, 马宝岐, 西安石油学院学报, 1992, 7(1): 52 - 57
- [7] 雷中方, 陆雍森, 化学世界, 1998, 30(11): 585-589

GRAFT COPOLYMERIZATION OF HIGH BOILING SOLVENTS LIGNIN AND ACRYLAMIDE

CHEN Yao-ting¹, CHENG Xian-su^{1,2}

(1 College of Material Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002;

2 Department of Chemistry and Chemical Engineering, Minjiang University, Fuzhou
350011)

Abstract: Graft copolymerization of acrylamide(AM) onto high boiling solvents(HBS) lignin initiated by H_2O_2 and $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ was investigated. The experimental results showed that the yield and graft efficiency were affected by mass ratio of lignin and AM, contents of initiator, reaction temperature and copolymerization time. The structure of copolymer was characterized by FT-IR. Suitable conditions for graft copolymerization are: AM:HBS lignin=2-4(w/w), H_2O_2 6-14%, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 1-2%, temperature 40-50 , reaction time 4h.The yield and graft efficiency were respectively obtained more than 90% and 80%. The graft copolymer can be used as the compatibilizer in blend polyamide and lignin.

Key words: high boiling solvents lignin acrylamide graft copolymerization