

新型木质素基树脂的制备工艺优化及吸附性能评价

梁凤兵 宋彦磊 黄崇品* 陈标华

(北京化工大学 化学工程学院 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘 要:以木质素磺酸钠和葡萄糖为原料,采用溶液聚合法制备了一种新型球形木质素基树脂(LBR)。通过正交试验筛选制备 LBR 的工艺条件,得到制备 LBR 的优化工艺条件为:木质素磺酸钠用量 10 g,聚合反应温度 190 ℃,葡萄糖用量 5% (占木质素磺酸钠的质量分数),体系 pH 0.5。在此优化条件下,制备的 LBR 产率达到 37.75%。利用红外光谱、热重分析、X 衍射分析、扫描电镜及 Boehm 滴定等分析测试手段对 LBR 的结构和物性进行了表征和测定,结果表明所制备的 LBR 是由随机样式极强的无定形高聚物组成,且负载有大量酸性基团(羧基、内酯基和酚羟基);在低于 250 ℃时,LBR 具有良好的热稳定性;LBR 呈现球形颗粒状,具有发达的微孔结构,较大的比表面积,有效粒径范围在 1~10 μm 之间。此外,室温条件下,LBR 对 Cr(VI)的饱和吸附量高达 74.29 mg/g。

关键词:木质素磺酸钠;球形树脂;正交试验;结构表征;铬吸附

中图分类号: TQ326

引 言

作为地球上最丰富的可再生资源之一,木质素广泛存在于自然界植物中,数量非常庞大。目前工业木质素的主要来源是造纸产业。除大约 2% 的工业木质素被有效商业利用以外^[1],大部分被作为一种低价值燃料直接燃烧,从而造成了严重的环境污染和重大的资源浪费。此外,现有的木质素产品市场仍然受限且较集中在低价值的产品,如表面活性剂^[2]、减水剂^[3]和胶黏剂^[4]等。因此,研究开发利用工业木质素具有重要的经济和社会价值。

木质素磺酸盐作为工业木质素的一种,主要源于亚硫酸盐制浆的蒸煮废液,是木质素磺化的产物。在特定条件下,木质素磺酸盐可通过缩合或接枝共聚等反应进行化学改性,进而获得具有大量磺酸基、羧基和羟基等多种交换吸附基团的高分子吸附材料^[5-6]。近年来,我国科研工作者采用木质素磺酸盐及碱木质素为原料,以液体石蜡、变压器油等为分散相,在油水双相体系中通过反相悬浮缩聚反应成功合成了粒径可控的球形木质素基树脂^[7-8]。

本课题组采用溶液聚合的方法,以木质素磺酸钠和葡萄糖为原料,制备了一种新型木质素基树脂(LBR)^[9]。本文在此基础上,重点探讨了新型木质素树脂的聚合工艺优化及其结构表征,并讨论了其对水溶液中 Cr(VI)的吸附性能。

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

木质素磺酸钠、浓硫酸、浓盐酸、葡萄糖、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、重铬酸钾等药品,均为分析纯,购自天津市福晨化学试剂厂。

SHZ-D(III)型循环水式真空泵,巩义市予华仪器责任有限公司;KCF0025-1 型反应釜,天舟海泰(北京)科技有限公司;769YP-15A 型粉末压片机,天津市科器高新技术公司;DH101 型电热恒温鼓风干燥箱,天津市中环实验电炉有限公司;HJ-6 型六联恒温磁力加热搅拌器,江苏省金坛市宏华仪器厂。

1.2 木质素基树脂(LBR)的制备

在装有搅拌的间歇反应釜中依次加入一定配比的木质素磺酸钠、葡萄糖及 85 mL 一定浓度的硫酸溶液,搅拌均匀,使木质素磺酸钠和葡萄糖均匀地分散在水相中,并调整溶液酸度到达指定 pH。间歇反应釜按一定升温程序加热到指定温度,恒温 10 h。反应结束后,通过真空过滤分离出黑色粉末状的树脂产品,洗净、干燥备用^[9]。

1.3 正交试验设计

在单因素实验基础上,以聚合物产率为试验控

收稿日期: 2013-02-02

基金项目: 国家自然科学基金(20806007); 国家“973”计划(2010CB226902)

第一作者: 男,1985 年生,博士生

* 通讯联系人

E-mail: huangcp@mail.buct.edu.cn

制目标,选取葡萄糖用量 w (占木质素磺酸钠的质量分数)(A)、体系 pH(B)、聚合温度 t (C) 和木质素磺酸钠用量 m (D) 为 4 因素,选用 $L_9(3^4)$ 正交试验表,进行正交试验,以期进一步优化合成工艺条件,制备出产率较高、性能较优的 LBR 材料。

1.4 LBR 的结构表征

采用美国 Veeco 公司的 DI 型扫描探针显微镜对 LBR 的外观形貌进行测试;采用法国 Setram 公司的 SETSOFT-2000 型热重分析仪对 LBR 样品进行热重分析,样品质量 10 mg,升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度范围为室温至 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$;采用德国 Bruker 公司的 D8FOCUS 型 X 射线衍射仪对 LBR 成品进行 XRD 分析,铜靶辐射源,管压 40 kV,管流 40 mA,扫描范围 $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$,步长 0.1° ;采用德国 Bruker 公司的 TENSOR27 型红外光谱分析仪对 LBR 样品表面官能团进行定性分析,仪器的分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描速度为 $1\text{ cm}/\text{s}$,波数范围 $4000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$,试样制备采用溴化钾压片;采用美国热电公司的 SPECTROMETER1990 型全自动物理吸附仪测定 LBR 样品 N_2 吸附-脱附等温线,由 BET 方程“多点”法计算孔径、比表面积;采用英国马尔文仪器有限公司的 EanoZS 型纳米粒度测定仪测试了球形 LBR 颗粒的有效粒径。

1.5 Boehm 滴定

分别配制浓度为 0.02 mol/L 的 NaOH 、 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 标准滴定溶液,准确称取 1.00 g LBR 样品,置入容积 100 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 上述标准碱溶液中的一种。恒温搅拌 24 h 后过滤,并用蒸馏水充分洗涤,收集所有滤液。然后以酚酞为终点指示剂,用 0.02 mol/L 的 HCl 标准溶液对滤液进行滴定,测定滤液中尚未被反应的量,从而推算材料表面酸性基团的含量。

单位质量 LBR 与各标准碱液反应的酸性官能团的含量 $N(\text{mmol/g})$ 按式(1)~(3)计算

$$N_{\text{NaOH}} = [c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} - c_{\text{HCl}} (V_{\text{HCl}} - V_b)]/m \quad (1)$$

$$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = [2c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - c_{\text{HCl}} (V_{\text{HCl}} - V_b)]/m \quad (2)$$

$$N_{\text{NaHCO}_3} = [2c_{\text{NaHCO}_3} V_{\text{NaHCO}_3} - c_{\text{HCl}} (V_{\text{HCl}} - V_b)]/m \quad (3)$$

其中: V_b 为蒸馏水空白值, mL ; V_{HCl} 为滴定所用的盐酸溶液体积, mL ; c_i 为下标对应的标准滴定溶液的浓度, mol/L ; m 为 LBR 样品质量, g 。

1.6 静态吸附性能测试

准确称量 0.10 g LBR 置于 100 mL 的具塞锥形

瓶中,然后加入 50 mL 一定浓度的 Cr(VI) 溶液。在恒温 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,将锥形瓶放在磁力搅拌器上以 150 r/min 的频率搅拌。吸附 5 h 后,采用美国 Thermo Elemental 公司的 IRIS INTREPID II 型等离子发射光谱仪(ICP-AES)测定了上层清液中剩余 Cr 离子浓度。

吸附量 $q(\text{mg/g})$ 和吸附率 $y(\%)$ 可按式(4)~(5)计算

$$q = V(\rho_0 - \rho_e)/m \quad (4)$$

$$y = (\rho_0 - \rho_e)/\rho_0 \quad (5)$$

其中: ρ_0 为 Cr(VI) 离子溶液的初始质量浓度, mg/L ; ρ_e 为 Cr(VI) 离子平衡质量浓度, mg/L ; V 为 Cr(VI) 离子溶液的体积, mL ; m 为投加 LBR 的质量, g 。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果分析

由已有的研究成果可知,在高温强酸实验条件下,葡萄糖水解成 5-羟甲基糠醛,进而生成乙酰丙酸等衍生物,同时木质素磺酸钠也发生反磺化反应,然后去磺化的木质素和羟甲基糠醛及乙酰丙酸等衍生物通过乙酰化反应聚合生成新型木质素基树脂 LBR^[9]。本文通过正交试验探讨了制备 LBR 的工艺优化。正交试验结果见表 1。

表 1 正交试验结果与分析

Table 1 Results and analysis of orthogonal tests

试验	A $w/\%$	B pH	C $t/^{\circ}\text{C}$	D m/g	LBR 产 率/ $\%$
1	0(1)	0.5(1)	150(1)	5(1)	27.5
2	0(1)	1(2)	170(2)	10(2)	25.45
3	0(1)	2(3)	190(3)	15(3)	26.67
4	5(2)	0.5(1)	170(2)	15(3)	30.97
5	5(2)	1(2)	190(3)	5(1)	26.6
6	5(2)	2(3)	150(1)	10(2)	3.2
7	10(3)	0.5(1)	190(3)	10(2)	32.7
8	10(3)	1(2)	150(1)	15(3)	18.73
9	10(3)	2(3)	170(2)	5(1)	10.3
K_1	0.265	0.304	0.165	0.215	
K_2	0.203	0.236	0.222	0.204	
K_3	0.206	0.134	0.287	0.255	
R	0.062	0.170	0.122	0.051	

相对标准偏差为 2.13%

由实验结果和极差分析可知, $R_B > R_C > R_A >$

R_0 , 因此 4 个因素对 LBR 产率影响的主次顺序为: $B > C > A > D$, 即体系 pH 对 LBR 产率的影响最大, 其次是聚合温度, 接下来为葡萄糖用量和木质素磺酸钠用量; 最优工艺组合为: $B_1-C_3-A_1-D_3$, 即采用体系溶液 pH 0.5、反应温度 190 °C、葡萄糖用量 0%、木质素磺酸钠用量 15 g 为宜。

但考虑到葡萄糖用量和木质素磺酸钠用量两个因素都是次要因素, 并结合单因素试验结果, 确定试验最佳配比为: 木质素磺酸钠 10 g, 葡萄糖用量 5%, 反应温度 190 °C, 溶液 pH 0.5。在此优选条件下, LBR 产率可高达 37.75%。

2.2 木质素基树脂(LBR)的表征

2.2.1 表面官能团

对木质素磺酸钠及 LBR 试样中存在的官能团进行表征(KBr 压片法)。红外光谱图如图 1 所示。

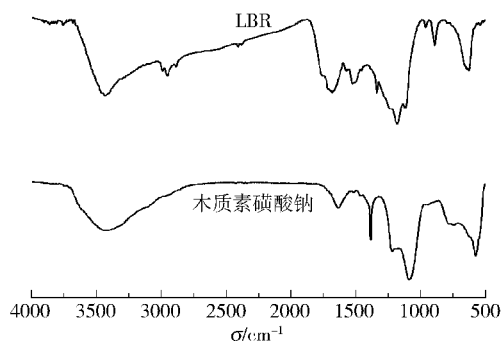


图 1 原料及木质素基树脂的 FT-IR 谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of sodium lignosulfonate and LBR

在原料木质素磺酸钠的红外光谱图中, 3420 cm^{-1} 处强而宽的吸收峰归属于醇羟基和酚羟基的伸缩振动; 1630 cm^{-1} 处的吸收峰归属于内酯基中羰基的伸缩振动; 1383 和 1219 cm^{-1} 处出现的吸收峰归属于磺酸基的特征吸收峰; 1083 cm^{-1} 处强吸收峰归属于碳氧醚键的伸缩振动峰。

与原料的红外光谱图对比, 可以发现, LBR 的红外光谱新出现了 4 个不同位置吸收峰, 分别为归属于羧酸基团的振动吸收峰 (1696、1439、1260 cm^{-1}) 和归属于碳氧醚键的振动吸收峰 (1033 cm^{-1}), 这说明在反应过程中大量羧酸基团通过聚合反应负载到 LBR 上。同时, 归属于磺酸基团的伸缩振动峰在 LBR 红外谱图中消失, 表示在 LBR 中不存在磺酸基团。

2.2.2 LBR 的热性能

采用热重法(TG)和微商热重法(DTG)研究了木质素基树脂的热稳定性, 结果如图 2 所示。

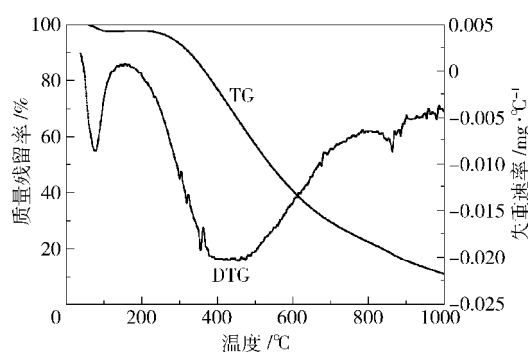


图 2 LBR 的热重曲线和微商热重曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of LBR

从室温至 110 °C 升温过程中, LBR 一直处于小幅度失重状态, 这主要是由于 LBR 中水分失去所致, 说明 LBR 中含水量仅为自重的 2.5%; 在温度 120 ~ 250 °C 范围内, 热重曲线趋于平稳, LBR 失重不明显, 这说明 LBR 材料在此范围内具有良好的热稳定性。当温度从 250 °C 继续升高时, LBR 样品持续失重, 最大失重速率发生在 350 ~ 500 °C 范围内, 此为 LBR 在高温下持续发生一系列降解反应所致。因此, 在低于 250 °C 的条件下, 所制备木质素基树脂不会发生热分解, 具有较好的热稳定性, 物质组成和结构性质均能保持稳定。

2.2.3 晶态结构

LBR 的 X 射线衍射图谱见图 3。由图 3 可知, 在 10° ~ 30° 范围内存在一个较宽的 C002 衍射峰, 这说明 LBR 不存在明显的晶体结构, 是一种随机样式极强的无定形高聚物。

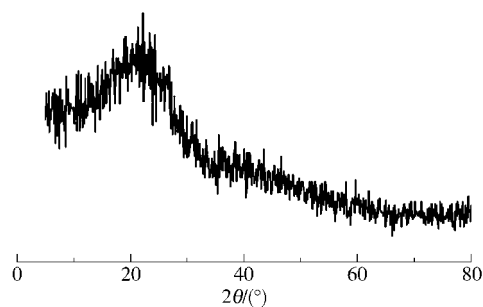


图 3 木质素基树脂的 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of LBR

2.2.4 木质素基树脂的微观形貌及基本物性

图 4 是 LBR 的扫描电镜图, 说明 LBR 外观呈球形颗粒状, 且球体表面无明显孔道结构。利用 Ean- α zS 型纳米粒度仪在悬浊液条件下测定了 LBR 样品的粒度分布, 测定结果表明: LBR 球形颗粒粒径均处于 1 ~ 10 μm 范围之间, 约 90% 左右 LBR 颗粒分

布在 1 ~4 μm 之间。

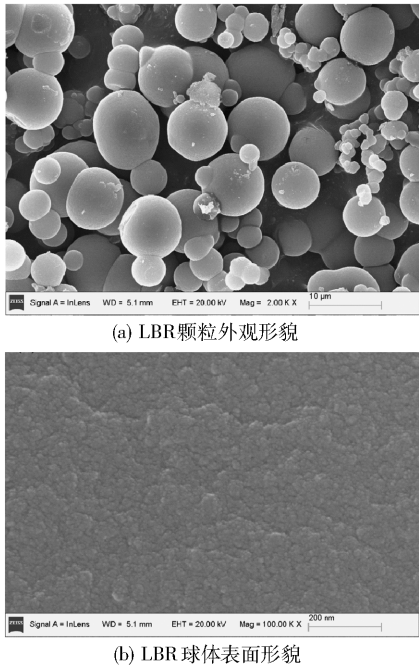


图 4 LBR 的扫描电镜图
Fig.4 SEM images of LBR

此外,LBR 样品经过预处理后,测定其基本物理性能,结果见表 2。利用 Boehm 滴定法对 LBR 表面酸性官能团的含量进行了测定。由于该工艺制备的 LBR 中并不存在强酸性磺酸基,故认为在 Boehm 滴定中,NaHCO₃仅中和 LBR 表面的羧基,Na₂CO₃可中和 LBR 表面的羧基和内酯基,而 NaOH 可中和 LBR 表面的羧基、内酯基和酚羟基^[10]。根据 3 种碱的消耗量不同,进而推算出 LBR 上羧基、内酯基、酚羟基含量(见表 2)。同时,根据孔径和比表面积的测试结果,可以判定本实验所制备的 LBR 具有发达的微孔结构,较大的比表面积。

表 2 LBR 样品的基本物理性能
Table 2 Characteristic properties of LBR

树脂	比表面积/ m ² ·g ⁻¹	总酸量/mmol·g ⁻¹			平均孔径/ nm
		羧酸基	内酯基	酚羟基	
LBR	13.56	2.60	0.50	1.00	0.6

2.3 木质素基树脂对六价铬的吸附性能

固定 LBR 用量和 Cr(VI)溶液的体积,改变溶液的初始质量浓度,在室温条件下恒温搅拌,测定溶液的平衡质量浓度,进而拟合计算得到 LBR 的最大吸附量。溶液初始质量浓度对吸附效果的影响如图 5 所示。

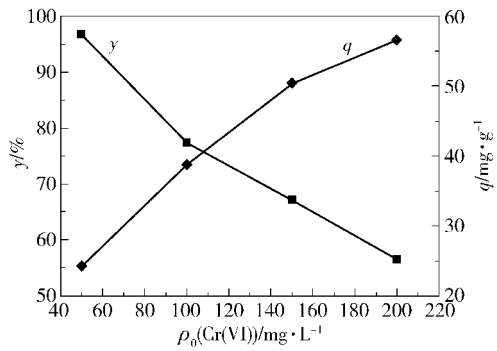


图 5 溶液初始质量浓度与吸附效果的关系
Fig.5 The relationship between the removal efficiency and the initial Cr(VI) mass concentration

由图 5 可知,当 Cr(VI)溶液的初始质量浓度从 50 mg/L 增加到 200 mg/L 时,LBR 的吸附率随着初始质量浓度的增加而逐渐降低,但其吸附量 q 却呈现逐渐增大的趋势,并在 200 mg/L 时达到峰值 55.67 mg/g。同时,用 Langmuir 吸附等温方程吸附数据进行拟合后得到 LBR 对 Cr(VI)的平衡吸附量为 74.29 mg/g。

3 结论

以木质素磺酸钠和葡萄糖为原料,以硫酸为催化剂,通过溶液聚合反应制备 LBR 的最优条件为:木质素磺酸钠用量 10 g,聚合反应温度 190 ℃,葡萄糖用 5%,体系 pH 0.5。在此条件下,LBR 产率高达 37.75%。所制备的 LBR 材料是由负载有大量酸性基团的无定形高聚物组成的球形颗粒物,具有发达的微孔结构、较大的比表面积、良好的热稳定性,其有效颗粒直径在 1 ~10 μm 范围内。此外,室温条件下,LBR 对 Cr(VI)吸附表现出很高的亲和力,饱和吸附量高达 74.29 mg/g。

参考文献:

[1] Gosselink R J A, de Jong E, Guran B, et al. Co-ordination network for lignin—standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN) [J]. Industrial Crops and Products, 2004, 20(4): 121-129.

[2] 李凤起, 朱书全. 木质素表面活性剂及木质素磺酸盐的化学改性方法[J]. 精细石油化工, 2001(2): 15-17.

Li F Q, Zhu S Q. Lignin surfactants and chemical modification of lignin sulfonate[J]. Speciality Petrochemicals,

- 2001(2): 15–17. (in Chinese)
- [3] 江嘉运, 荣华, 盖广清. 工业木质素化学改性与制备减水剂的研究进展[J]. 新型建筑材料, 2010, 37(11): 57–60.
- Jiang J Y, Rong H, Gai G Q. Research progress of industrial lignin in chemical modification and preparation for water reducers[J]. New Building Materials, 2010, 37(11): 57–60. (in Chinese)
- [4] 刘纲勇, 邱学青, 邢德松. 工业木质素在木材胶粘剂中应用的研究进展[J]. 精细化工, 2007, 24(2): 190–193.
- Liu G Y, Qiu X Q, Xing D S. Research progress in applications of industrial lignins to wood adhesives[J]. Fine Chemicals, 2007, 24(2): 190–193. (in Chinese)
- [5] Liu Q J, Liu G G, Li Z P, et al. Preparation of sorbents with liginosulfonate[C]//5th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, 2011: 1–4.
- [6] 李爱阳, 宋楚华, 蔡玲. 改性木质素磺酸盐对水中 Cr^{6+} 的吸附[J]. 过程工程学报, 2008, 8(5): 877–881.
- Li A Y, Song C H, Cai L. Adsorption of Cr^{6+} in water by modified liginosulfonate[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008, 8(5): 877–881. (in Chinese)
- [7] 黎先发, 罗学刚. 球形多孔木质素颗粒的制备及表征[J]. 功能材料, 2011, 42(2): 256–259.
- Li X F, Luo X G. Preparation and characterization of spheric micoporous ligin beads[J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(2): 256–259. (in Chinese)
- [8] 范娟, 詹怀宇, 尹覃伟. 球形木质素基离子交换树脂的合成及其对阳离子染料的吸附性能[J]. 造纸科学与技术, 2004, 23(5): 26–28.
- Fan J, Zhan H Y, Yin Q W. Preparation of spherical ligin-based ion exchange resin and its adsorption properties for cationic dye[J]. Guangdong Pulp & Paper, 2004, 23(5): 26–28. (in Chinese)
- [9] Liang F B, Song Y L, Huang C P, et al. Synthesis of novel ligin-based ion-exchange resin and its utilization in heavy metals removal[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(3): 1267–1274.
- [10] Boehm H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons[J]. Carbon, 1994, 32(5): 759–769.

Optimization of preparation technology and performance evaluation of a new ligin-based resin

LIANG FengBing SONG YanLei HUANG ChongPin CHEN BiaoHua

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Chemical Engineering,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A new ligin-based resin (LBR) was prepared by condensation polymerization of sodium liginosulfonate with glucose under acidic conditions, and the process conditions for the preparation of LBR were optimized by orthogonal experiments. The results show that the optimum conditions are: a mass of sodium liginosulfonate of 10 g, temperature of 190 °C, mass percentage of glucose in sodium liginosulfonate of 5%, and pH value of the reaction solution of 0.5. And the yield of LBR can reached 37.75% under the optimum conditions. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Boehm titration were used to characterize the structure and properties of LBR. The analysis results reveal that LBR appears to be composed of microcellular-structure spherical particles with grain sizes in the range of 1 to 10 μm , which are composed of amorphous high polymers that have a high density of acidic groups and high thermal stability under 250 °C. Moreover, at the room temperature, the maximum adsorption capacity of LBR for Cr(VI) adsorption was 74.29 mg/g.

Key words: liginosulfonate; spherical resin; orthogonal experiment; structure characterization; Cr(VI) adsorption