

## 磺化木质素系聚合物的结构及其在氧化铝上的吸附特性\*

郭闻源 杨东杰 李 荣 邱学青\*\*

(华南理工大学化学与化工学院 制浆造纸工程国家重点实验室 广州 510640)

**摘 要** 以造纸黑液中的碱木质素为主要原料,通过磺化和缩聚反应制备了磺化木质素高分子聚合物 SBAL. TEM 和<sup>1</sup>H-NMR 测试结果表明 SBAL 是以木质素的疏水骨架为中心,以磺酸基和羧基组成亲水性侧链的球形结构. GPC 测试结果表明其重均分子量达到了 24880 Da,是碱木质素的 7.38 倍,电位滴定测试结果表明,其磺化度达到 2.70 mmol·g<sup>-1</sup>. 通过流变曲线、吸附等温线、zeta 电位、XPS 测试研究了其对氧化铝在水中的分散机理及其吸附特性. 掺 SBAL 的氧化铝浆体,在 pH = 3 ~ 12 范围内 SBAL 对其具有良好的分散降黏作用. 溶液 pH 对 SBAL 的分子构型和吸附特性有较大的影响,随 pH 增加,SBAL 中磺酸基、羧基和酚羟基逐渐电离,分子的伸展程度逐渐增大. 随 pH 增加,SBAL 在氧化铝上的吸附质量减少,吸附层由致密逐渐变得疏松,pH 小于等电点时以静电吸附为主,pH 大于等电点时以非静电的特性吸附为主. 当 SBAL 的用量小于临界值(0.5 wt%)时,其在氧化铝表面形成单分子层吸附,在颗粒间起到静电排斥作用;当用量大于临界值时,其在颗粒表面形成聚集体吸附而起到空间位阻作用.

**关键词** 碱木质素,磺化木质素系高分子聚合物,氧化铝,吸附,分散

木质素是自然界中含量仅次于纤维素的生物质资源,其含量在木材中达 20% ~ 35%,在草本植物中达 15% ~ 25%<sup>[1]</sup>,是造纸黑液的主要成分,近年来因其具有可再生特性而受到广泛关注. 木质素是一种芳香族高分子化合物,含酚羟基、醇羟基、羧基和甲氧基等多种官能团<sup>[2]</sup>,可以通过化学反应制备用途广泛的高分子聚合物.

氧化铝陶瓷因具有硬度高,强度大,化学稳定性好等优良的性能而被广泛应用于机械、电子、化工等领域. 添加分散剂是制备具有良好分散性和高浓度料浆的关键. 高分子聚合物因亲水性、疏水基和分子量大小可控,对微粒分散稳定性好而应用于分散陶瓷料浆<sup>[3-5]</sup>. 造纸黑液中的工业木质素主要包括来自亚硫酸法制浆红液的木质素磺酸盐和碱法制浆黑液的碱木质素. 研究表明,木质素磺酸盐可用于高岭土<sup>[6]</sup>、锆钛酸铅<sup>[7]</sup>和氧化铝<sup>[5,8]</sup>等陶瓷浆料的分散稳定,但性能较差,难以在工业上广泛应用. Prabhakaran 等<sup>[9]</sup>研究认为,木质素磺酸盐虽然能提供静电作用,但是由于其较大的分子体积及其团聚结构的限制,不能有效地覆盖颗粒表面,导致其分散作用较差. 我们前期

研究表明<sup>[10-13]</sup>,溶液的性质对木质素系聚合物的构型和表面带电性有较大的影响,此外,吸附特性也是影响木质素系聚合物效能的主要因素. 目前,关于木质素系高分子聚合物在氧化铝表面吸附特性的理论研究仍然欠缺,阻碍了其在陶瓷行业中的推广和应用.

碱木质素约占工业木质素总量的 90% 以上,是一种具有巨大网状空间结构的高分子聚合物<sup>[14]</sup>,因分子中缺少磺酸基等亲水性基团,不溶于水而限制了其工业应用,磺化或羧基化等反应可赋予其良好的水溶性、反应活性和吸附性能等<sup>[15]</sup>,我们的前期工作采用高效磺化法制备磺化木质素系聚合物用于制备具有优良性能的水泥减水剂<sup>[16]</sup>、水煤浆分散剂<sup>[17]</sup>和农药分散剂<sup>[18]</sup>等,得到广泛应用. 有关碱木质素改性作为陶瓷分散剂的报道很少,Cerrutti 等<sup>[19]</sup>制备了羧甲基碱木质素分散剂,用于氧化铝浆体的分散稳定,但其制浆浓度仅为 60%,还达不到木质素磺酸钠的效能,如何引入较多的亲水性官能团及增加分子量是制备高性能木质素分散剂的关键.

本研究以中国南方盛产的竹浆碱法造纸黑液

\* 2012-02-03 收稿,2012-03-20 修稿;国家杰出青年科学基金(基金号 20925622)、国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2010CB732205)、国家自然科学基金(基金号 21176096)和广东省科技计划项目(项目号 2010A080804020)资助.

\*\* 通讯联系人,E-mail:cexqiu@scut.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11411

中的碱木质素为主要原料,接入含羰基的活性单体对碱木质素进行活化改性,引入亲水性的长侧链,并通过缩聚反应,制备了具有高磺化度高分子量的磺化木质素系高分子聚合物. 采用 TEM、 $^1\text{H-NMR}$ 、FTIR、凝胶渗透色谱和自动电位滴定等测试技术对其结构和官能团的含量进行了表征,通过流变特性、吸附等温线、zeta 电位、XPS 等测试,研究其在氧化铝颗粒表面的吸附特性.

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 纯度  $\geq 95\%$  (中铝河南分公司生产), 其比表面积为  $74.40 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET,

Micromeritics FlowSorb III 2310, 美国麦克公司), 粒径为  $33.77 \mu\text{m}$  (Eye Tech Laser particle size analyzer, 荷兰 Ankersmid 公司), 等电点为 9.5. 竹浆碱木质素 (bamboo alkali lignin, 简称为 BAL), 广东封开华信纸业有限公司造纸厂生产, 碱法制浆黑液, 木质素的含量约 50 wt%, 经酸析分离过滤后溶于 pH 为 10 的碱液中, 木质素的含量为 90%, 其余为有机酸、糖分、低分子碳水化合物等杂质.

### 1.2 SBAL 的合成

反应历程及产物结构如图 1 所示. 常压下, 将 100 g BAL 溶于水, 浓度为 30%, pH 值为 10, 升温到  $85 \sim 90^\circ\text{C}$  后, 加入 20 g 37% 的甲醛溶液和 20

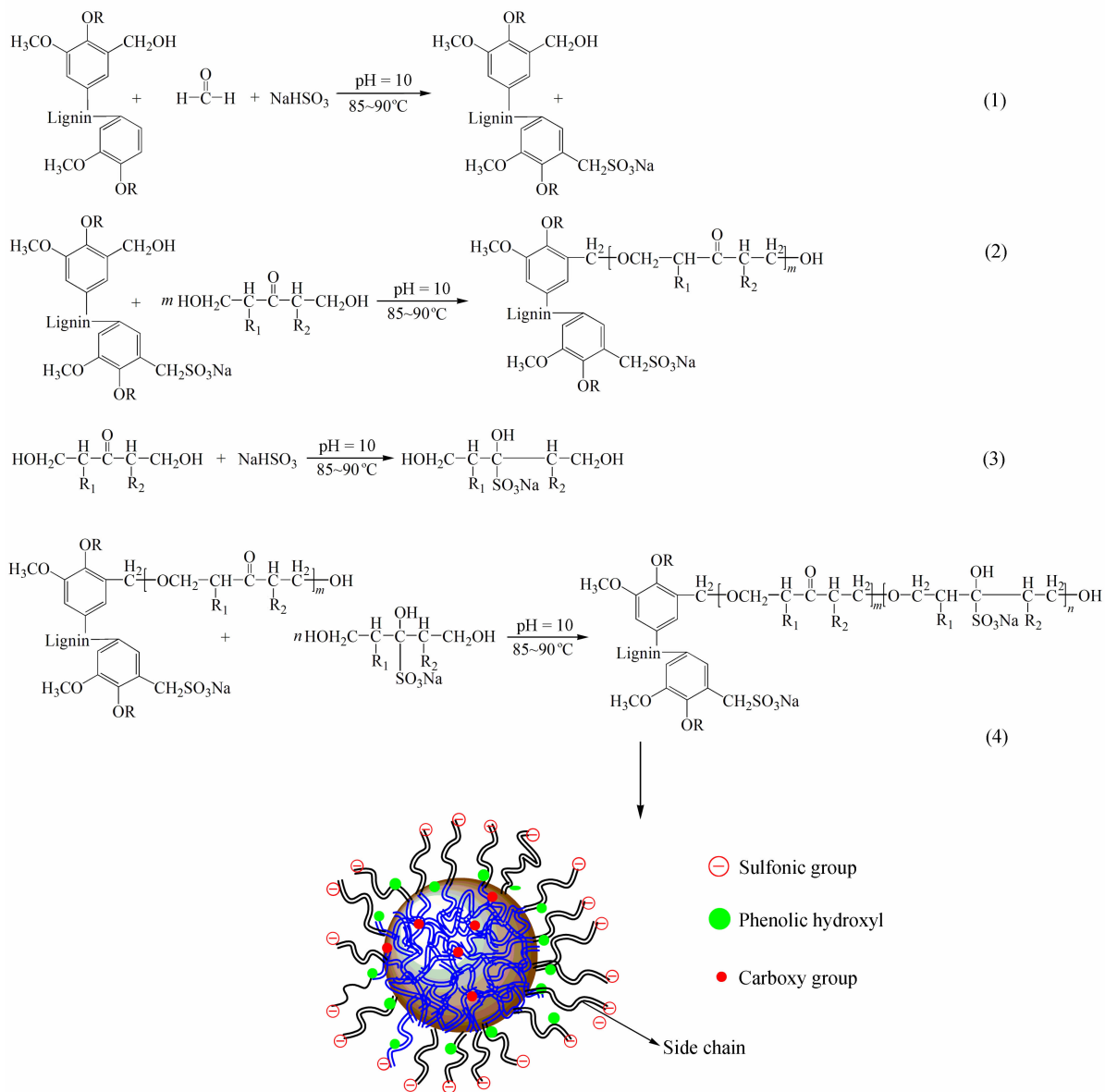


Fig. 1 Synthesis route and schematic structure of SBAL

g 无水亚硫酸氢钠,进行磺甲基化反应 60 min(如反应式(1));然后再与一定量的二羟基酮(1 mol 丙酮和 2 mol 甲醛的加成产物)进行醚化反应 60 min,在木质素羟基上引入含有活泼氢羰基和羟基的支链(如反应式(2));部分亚硫酸氢钠会和二羟基酮按 1:1 反应,通过亚硫酸氢根与羰基的加成反应引入磺酸根,生成羟基磺酸钠(如式反应式(3));滴加 10 g 37% 的甲醛溶液在 95℃ 反应 180 min,进一步接枝、缩聚并增加分子量,得到磺化木质素系聚合物 SBAL(如式反应式(4)). 所得产物采用 UF201 超滤机(1000 Da,赛普(无锡)膜科技发展有限公司)除去尚未参与反应的无机盐和低聚物等. SBAL 分子内部为木质素的疏水骨架组成的疏水核,外部为带亲水性官能团的侧链,磺酸基主要在芳香环 C5 和侧链上引入, $m$  和  $n$  分别表示长侧链的聚合度, $R$  代表—H 或—C, $R_1$  和  $R_2$  代表—H, —CH<sub>3</sub> 或—CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

### 1.3 BAL 和 SBAL 分子的结构表征

BAL 和 SBAL 样品经阴阳离子交换树脂纯化后,分别采用凝胶渗透色谱 GPC(1515 Isocratic HPLP pump and 2487 Dual  $\lambda$  Absorbance Detector, 美国 Waters 公司)测试其分子量分布;采用德国 Bruker 公司 400 MHz DRX-400 核磁共振仪测试其 <sup>1</sup>H-NMR 谱图(内标为 TMS,溶剂为 DMSO-d<sub>6</sub>);采用日立 H-7500 TEM 分别表征了 BAL 和 SBAL 在水溶液中的聚集体形貌;采用 809 Titrand 自动电位滴定仪(瑞士 Metrohm 公司)测试磺酸基、羧基和酚羟基的含量<sup>[20-22]</sup>;红外光谱的测试采用美国 Thermo NicoLet 380 傅里叶变换红外谱仪,样品处理采用溴化钾压片法. 采用  $\Phi$  0.8 mm 的乌氏黏度计测试 SBAL 水溶液的比浓黏度,温度控制在 (25 ± 0.1) °C.

### 1.4 氧化铝浆体流变性能及表观黏度测试

采用德国 Haake RV- I 流变仪(Z41 转子)测定不同 pH 和 SBAL 用量下氧化铝浆体的流变曲线,并取剪切速率为 100 s<sup>-1</sup> 处的黏度值作为表观黏度,评价聚合物对浆体的分散性能,温度为 (25 ± 0.1) °C.

### 1.5 聚合物和氧化铝颗粒表面 zeta 电位的测定

氧化铝和液体质量比为 0.05:1000,准确配制浓度为 50 mg/L, pH 分别为 2~12 的 SBAL 溶液,所用溶剂为 0.001 mol/L KNO<sub>3</sub> 溶液(以固定离子强度<sup>[23]</sup>),酸碱调节剂为分析纯 HNO<sub>3</sub> 和 NaOH 溶液. 稳定 2 h 后,采用美国 Brookhaven

Zeta Plus 电位测试.

### 1.6 表观吸附质量测试

氧化铝和液体质量比为 3:50,加入一定浓度和 pH 的 SBAL 溶液(用 0.001 mol/L KNO<sub>3</sub> 溶液固定离子强度),放入空气摇床中振荡吸附(30℃, 200 r/min),吸附平衡时间为 24 h,样品经离心处理后(10000 r/min, 10 min, 2 次),采用 UV-2450 紫外可见分光光度计(日本岛津公司)测量吸附前后溶液在 280 nm 处的紫外吸光度,通过残余质量浓度法<sup>[16]</sup>计算出聚合物在氧化铝上的表观吸附质量.

### 1.7 吸附层 XPS 测试

按 1.6 节的方法将样品恒温吸附 24 h 后,取抽滤所得滤饼进行真空干燥,测试其 X-射线光电子能谱(英国 Kratos 公司). 激发源单色化的 Al K $\alpha$  源能量 1486.6 eV, 10 mA × 15 kV;束斑大小 700 × 300  $\mu$ m;扫描模式 CAE.

## 2 结果与讨论

### 2.1 SBAL 的结构特征

图 2 为竹浆碱木质素和 SBAL 的红外谱图. 在 3420 cm<sup>-1</sup> 附近的宽吸收峰是 O—H 的伸缩振动吸收所引起的, SBAL 在此处的吸收峰较强,表明引入了较多的羟基;在 2935、2847 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰归属于甲基、亚甲基和次甲基中 C—H 的伸缩振动吸收<sup>[24]</sup>, SBAL 与 BAL 相比,在此处的吸收显著减弱,表明在该处发生了接枝反应. SBAL 在 1510 cm<sup>-1</sup> (芳香环骨架振动)、1660 cm<sup>-1</sup> (共轭羰基)、1460 cm<sup>-1</sup> (甲基 C—H 变形)、1260 cm<sup>-1</sup> (愈疮木酚中 C=O 拉伸) 处的吸收<sup>[25]</sup> 较碱木质素少,说明碱木质素接入了较长的亲水侧链,使苯环的吸收峰减弱;在 1600 cm<sup>-1</sup> 和 1425 cm<sup>-1</sup>

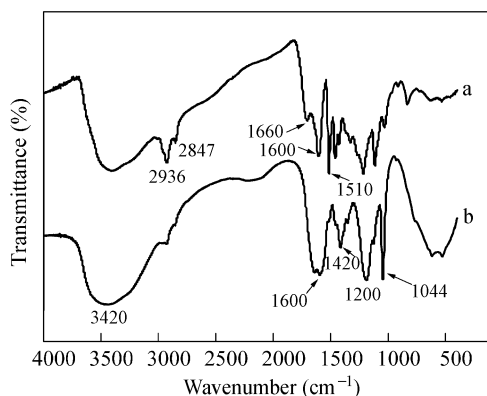


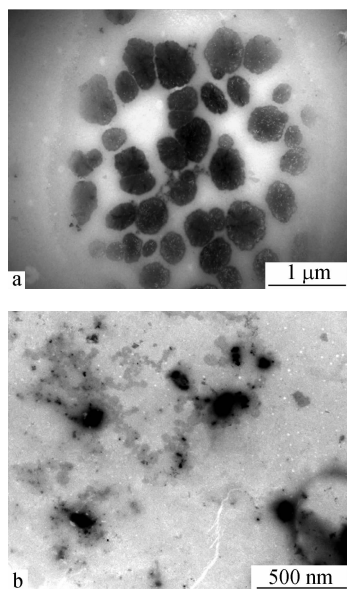
Fig. 2 FTIR spectra of BAL (a) and SBAL (b)

附近的吸收峰易受苯核上取代基的影响,反应后吸收峰的强度有较大的增加. SBAL 在  $1200\text{ cm}^{-1}$  (侧链上的磺酸基) 和  $1044\text{ cm}^{-1}$  (苯环上的磺酸基) 处有较强的吸收,说明 SBAL 分子中增加了较多磺酸基.

BAL 和 SBAL 的分子量分布和主要的活性官能团含量列于表 1 中,SBAL 比 BAL 的分子量增加了约 6 倍多,磺化度高于商品木质素磺酸盐<sup>[16]</sup>,达到了高磺化度木质素的范围,同时羧基的含量也有一定程度的增加,酚羟基的含量有所减少.

**Table 1** The molecular weight and content of function groups in BAL and SBAL

Sample	Molecular weight and polydispersity			Functional group content ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )		
	$M_w$ (Da)	$M_n$ (Da)	$M_w/M_n$	Sulfonic	Carboxy	Phenolic hydroxyl
BAL	3370	1151	2.93	—	2.21	2.55
SBAL	24880	10856	2.29	2.70	2.98	0.49

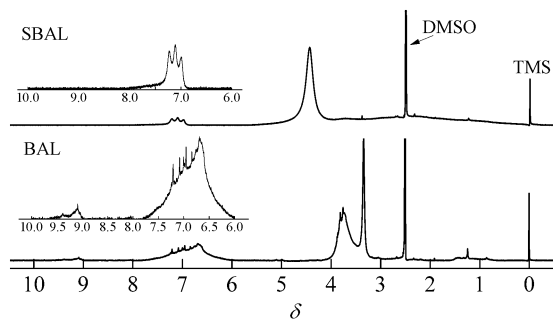


**Fig. 3** TEM micrography of the BAL (a, magnification 25000 $\times$ ), SBAL (b, magnification 80000 $\times$ )

TEM (透射电子显微镜) 能较好地反映共聚物在溶液中的形貌及其分子构型, BAL 和 SBAL 在水溶液中的 TEM 表征结果如图 3 所示,由图 3 (a) 可看出碱木质素在溶液中的构型为球形结构,这是由于其分子中缺少亲水性基团,在水溶液中主要由多个木质素分子聚集而成,直径约为  $2\sim 3\ \mu\text{m}$ . 从图 3 (b) 可看出改性后的 SBAL 在水溶液中的构型与碱木质素差别较大,没有形成较

大的聚集体,其构型为接近疏松的球形结构,中心颜色较深的部分为木质素分子的疏水骨架,外围分布的颜色较浅部分为亲水性侧链,粒径约几十到几百纳米,所观察到的现象进一步证实图 1 中的 SBAL 分子结构模型.

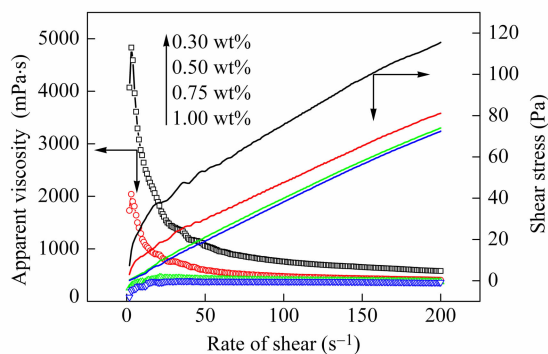
BAL 和 SBAL 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图如图 4 所示. 化学位移  $\delta = 7.00\sim 7.30$  代表芳香族、侧链上的  $\alpha$  质子信号, SBAL 在此区间的峰强度比 BAL 弱,表明芳香环上的质子有所减少,分子间发生缩合反应. 化学位移  $\delta = 6.69, 6.95$  和  $1.24$  分别代表紫丁香基、愈疮木基的芳香质子和木质素侧链的脂肪族质子<sup>[26,27]</sup>, 与 BAL 相比, SBAL 在此处的信号峰强度减弱,说明在该位置上发生了接枝反应. BAL 在  $\delta = 3.34$  和  $3.76$  处都显示出强的甲氧基信号峰,而这 2 个信号峰在 SBAL 中消失,说明反应过程中伴随着脱甲氧基过程. 在 SBAL 谱图中  $\delta = 4.21\sim 4.87$  处出现新的信号峰,此处为木质素侧链醇羟基的质子信号,由此可以推断,分子中接入了较多的脂肪族侧链. 另外, BAL 在  $\delta = 9.00\sim 9.50$  处显示出较弱的酚羟基质子信号<sup>[1]</sup>, 而在 SBAL 中未见此信号峰,表明有部分酚羟基参与与反应.



**Fig. 4**  $^1\text{H-NMR}$  spectra of BAL and SBAL in  $\text{DMSO-d}_6$

## 2.2 SBAL 对氧化铝浆体流变特性的影响

实验测定了制浆浓度为 65 wt%、掺 SBAL 氧化铝浆体的流变曲线,如图 5 所示.



**Fig. 5** Rheological crives of SBAL on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  at  $\text{pH}=6$

可以看出, 掺 SBAL 的浆体呈现假塑性流型, 当所受的剪切应力超过临界剪切应力后, 变形流动, 并在第二牛顿区都出现了黏度平台, 即在高剪切速率时, 浆体呈现出牛顿型流体的特征. 以剪切速率为  $100 \text{ s}^{-1}$  处的表观黏度表征 SBAL 的分散性能, SBAL 的用量与浆体的表观黏度关系如图 6 所示. 当 SBAL 的用量小于  $0.50 \text{ wt}\%$  时, 随 pH 值增加, 浆体表观黏度降低即 SBAL 的分散性能增

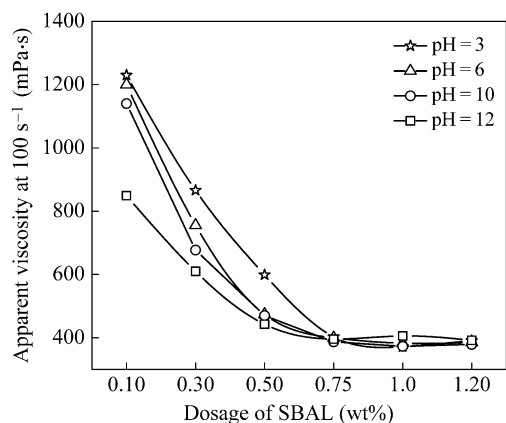


Fig. 6 The effects of pH on the apparent viscosity of alumina slurry added SBAL

强, 当用量大于  $0.50 \text{ wt}\%$  时, pH 值和用量对浆体的表观黏度影响较小.

### 2.3 pH 对 SBAL 表面电位和分子构型的影响

研究表明<sup>[28]</sup>, 溶液的 pH 对水溶性高分子在溶液中的构型有较大的影响, 从而影响其吸附分散性能. 实验测定了 SBAL 溶液在不同 pH 时的比浓黏度和表面电位, 如图 7 所示.

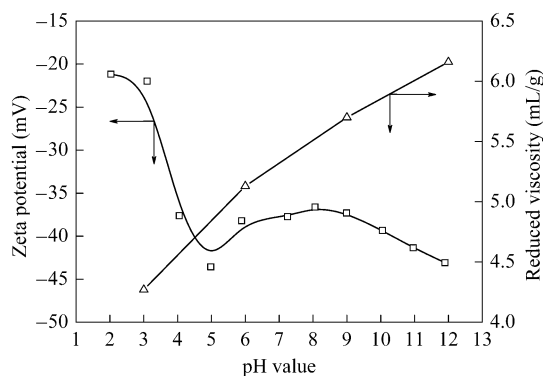


Fig. 7 The effects of pH on zeta potential and reduced viscosity of SBAL

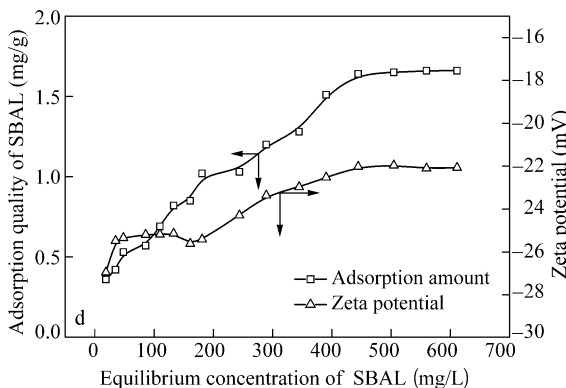
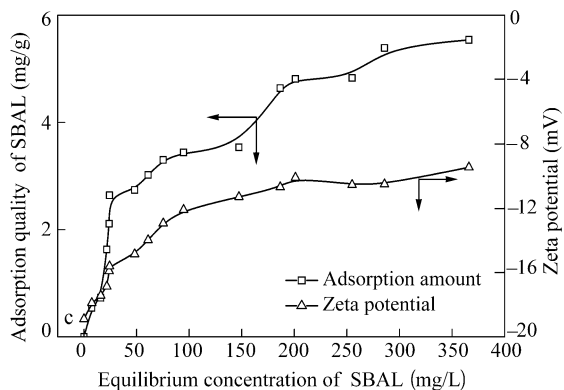
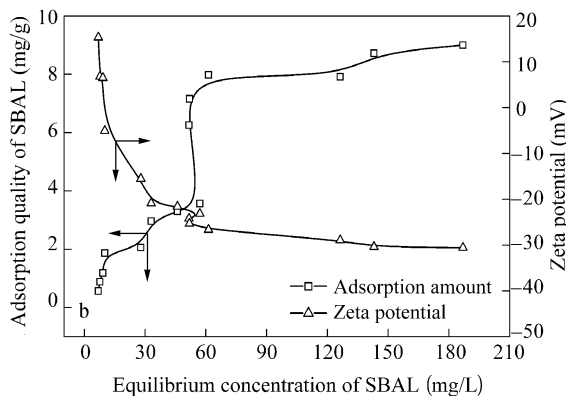
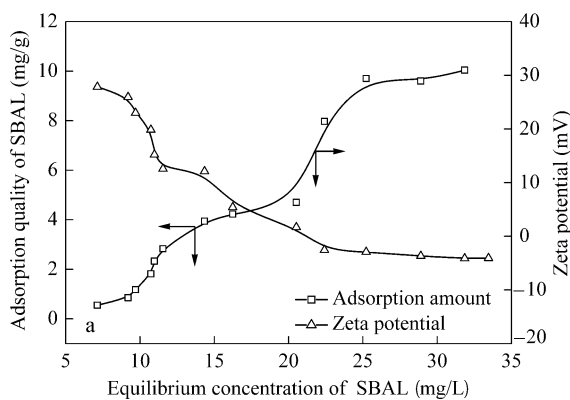


Fig. 8 Adsorption isotherms and zeta potential of SBAL on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  at different pH values (a) pH = 3, (b) pH = 6, (c) pH = 10 and (d) pH = 12

比浓黏度随着 pH 增加而增大,说明其分子构型由卷曲变得更伸展.当 pH 为 2~4 时,zeta 电位的绝对值随 pH 的增加有较大幅度的增大,这是由于 SBAL 的磺酸根大量电离使其分子表面负电性显著增大;当 pH 为 4~9 时,羧基开始电离,随 pH 增加 zeta 电位变化不大,因为羧基主要在木质素疏水骨架的内部;当 pH 为 9~12 时,酚羟基开始电离,表面负电性显著增大,官能团测试结果证明所接入的带亲水性官能团的侧链分布在聚合物的表面,研究结果进一步证实了图 1 中的分子结构模型.

## 2.4 SBAL 在氧化铝颗粒表面上的吸附性能

实验分别测定了 SBAL 在氧化铝上的吸附等温线及对应氧化铝表面的 zeta 电位,结果如图 8 所示.

氧化铝的等电点  $pI = 9.5$ ,由图 8 可见,当  $pH < pI$  时( $pH = 3, 6$ ),氧化铝表面带正电,随着吸附质量的增加,氧化铝表面的 zeta 电位降低并变为负值,说明 SBAL 与氧化铝发生了强静电吸附作用,随着 pH 由 3 增加到 6,SBAL 中的负电官能团不断电离,使颗粒表面的负电性显著增大.当  $pH > pI$  时( $pH = 10, 12$ ),随着吸附质量的增加,颗粒表面的负电位反而有少许的降低,原因是此时的氧化铝颗粒表面带负电,SBAL 分子也带负电,聚合物和氧化铝之间存在排斥力,此时吸附力不再以静电力为主,而是以特性吸附力如疏水作用力等为主,吸附质量较小,不足以改变氧化铝颗粒表面的电位,反而由于聚合物的吸附降低其颗粒本身的负电性.

由图 8 还可看出,不同 pH 条件下各吸附等温线均呈 LS 型,并且出现了两个吸附平台,这与其他研究者<sup>[29]</sup>的结果相似,第一个吸附平台为单分子层吸附,第二个吸附平台表明 SBAL 在氧化铝上的吸附不再属于单分子层吸附,有可能是多层吸附或聚集体吸附.

## 2.5 聚合物在氧化铝表面吸附层的 XPS 测试

进一步测试了 SBAL 在氧化铝表面吸附前后的 XPS 谱图(测量范围是厚度  $\leq 10$  nm 的表面元素),结果如图 9 和表 2 所示.对比吸附前后的 XPS 图谱可以发现,吸附后氧化铝表面出现了 S2p 峰,且与 SBAL 图谱中 S2p 的结合能相对应,均为 168.1 eV,Al2p 峰强度明显减弱且含量减少,C1s 峰强度和含量明显增大,进一步证明 SBAL 吸附到了氧化铝表面上.

**Table 2** XPS results giving the atomic composition of the surface of the  $Al_2O_3$  with and without SBAL

Sample	Atomic concentration (%)			
	C1s	O1s	Al2p	S2p
$Al_2O_3$	14.74	52.38	32.53	—
SBAL	46.49	38.94	—	3.36
$Al_2O_3 + 0.5$ wt% SBAL	33.06	43.29	21.87	0.54

“—” means the content below the instrument's detection accuracy.

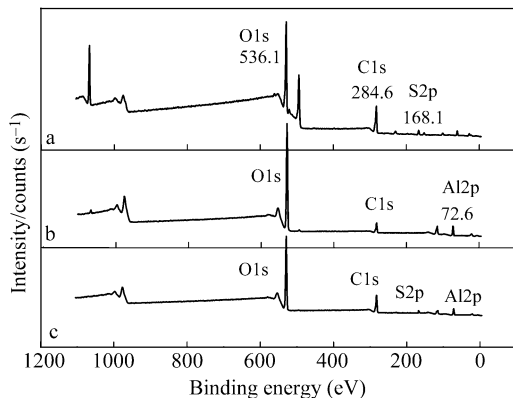


Fig. 9 XPS investigations of SBAL (a), pure alumina (b) and alumina with SBAL (c)

由于 Al 元素只存在于  $Al_2O_3$  中,可将其作为特征元素,吸附前后氧化铝表面 Al2p 的 XPS 谱图如图 10 所示.

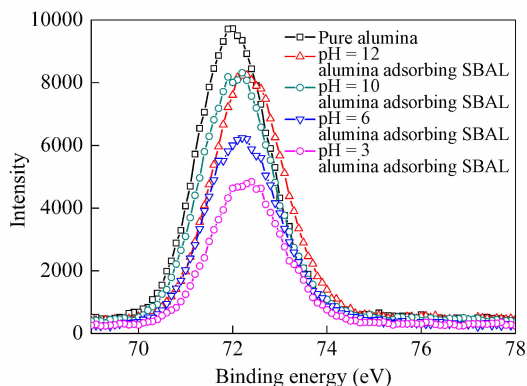


Fig. 10  $Al_{2p}$  XPS scanning spectra of alumina with and without SBAL

由图 10 可知, $Al_{2p}$  光电子通过吸附层后,强度均有不同程度降低.根据文献<sup>[30]</sup>可知,吸附前后  $Al_{2p}$  光电子强度与吸附层厚度的关系如式(1):

$$I_b = I_0 \exp[-b/\lambda(E_k)] \quad (1)$$

式中, $I_0$ 为吸附前光电子强度; $I_b$ 为经过厚度为  $b$  的吸附层后的光电子强度; $b$ 为吸附层厚度, nm; $\lambda(E_k)$ 为光电子的平均逸出深度, nm.

对于无机化合物材料,可由式(2)求出<sup>[31]</sup>:

$$\lambda(E_k) = 2170E_k^{-2} + 0.72(aE_k)^{1/2} \quad (2)$$

式中,  $E_k$  为光电子动能, eV, 由  $h\nu = E_k + E_b$  求出 ( $h\nu$  为入射光子的能量, 1486.6 eV;  $E_b$  为 Al2p 的结合能, 72.5 eV, 可得  $E_k = 1414.1$  eV);  $a$  为单原子层厚度, nm, 由  $a^3 = 10^{24}M/(\rho mN)$  求出, 其中,  $M$  为氧化铝的相对原子量或相对分子质量, 为 102;  $m$  为铝原子在分子中的个数, 为 2;  $N$  为阿佛加德罗常数;  $\rho$  为氧化铝的密度, 4000 kg/m<sup>3</sup>. 由此得出, 吸附前后 Al2p 光电子强度与吸附层厚度的关系为:  $b = 14.24 \times [-\ln(I_b/I_0)]$

通过对图 10 吸附前后的峰面积进行积分, 可求出吸附前后 Al2p 的光电子强度, 计算出 SBAL 的吸附层厚度, 并与采用残余质量浓度法测试的吸附质量进行对比, 结果列于表 3. 当 pH = 6 时, 用量由 0.3 wt% 增大到 0.5 wt% (在第一吸附平台) 时, 吸附质量和吸附层厚度都增加, 增加的幅度相近; 而当 SBAL 用量增加到 1.0 wt% (在第二吸附平台) 时, 吸附质量增大近 1 倍, 而吸附层厚度却有少许的降低, 这说明当聚合物的浓度过高时并未形成多层吸附, 而主要是以表面聚集的形式吸附.

**Table 3** The adsorption layer thicknesses and adsorption amounts of SBAL on alumina

pH	Dosage of SBAL (wt%)	Adsorption layer thickness (nm)	Adsorption quality <sup>a</sup> (mg/g)
3	0.50	8.45	4.75
	0.30	3.19	2.74
6	0.50	6.30	4.12
	1.00	5.77	8.15
10	0.50	2.97	3.44
12	0.50	2.96	1.03

<sup>a</sup> Measured by residual concentration method

由表 3 的数据可见, 随 pH 增加, 吸附质量减少, 而吸附层厚度先显著降低, 然后基本不变, 这是由于聚合物随着 pH 增加, 其构型由卷曲状态变得更为伸展, 吸附层密度降低, 即由紧密变得疏松.

综上所述, 由于磺化木质素系聚合物 SBAL 接入了带磺酸基团的侧链, 其在水溶液中随 pH

的增加由卷曲状态逐渐变得伸展, 当其用量小于临界值 0.5 wt%, 主要以单分子形式在氧化铝表面吸附, 对颗粒的分散作用以静电排斥力为主; 当其用量大于 0.5 wt%, SBAL 主要以聚集体形式在氧化铝表面吸附, 分散作用以吸附层的空间位阻为主; 当 pH 小于氧化铝的等电点时, SBAL 与氧化铝颗粒之间以静电吸附为主, 吸附质量大、结构致密, 吸附层接触时不会发生穿插作用, 只引起吸附层内聚合物分子之间的相互压缩, 从而在颗粒间产生空间位阻; 当 pH 在大于氧化铝的等电点时, 聚合物在颗粒表面产生特性吸附, 吸附质量较小、吸附密度较低, 吸附层结构疏松, 吸附层分散剂分子之间相互穿插可形成较大的空间位阻. 这说明 SBAL 的分子构型、亲水基团的电离程度及其在颗粒表面的吸附构型是影响其分散性能的主要因素.

### 3 结论

(1) 以竹浆造纸黑液中的碱木质素为主要原料, 通过磺化和缩聚反应制备了磺化木质素系高分子聚合物 SBAL, SBAL 的重均分子量达到了 24880 Da, 是碱木质素的 7.38 倍, 磺化度达到 2.70 mmol · g<sup>-1</sup>.

(2) SBAL 分子内部为木质素的疏水骨架, 表面为带亲水性官能团的长侧链, 亲水官能团如磺酸基、羧基和酚羟基随 pH 的增加而逐渐电离, 使其在水溶液中由卷曲状态逐渐伸展.

(3) 当 pH 低于氧化铝的等电点时, SBAL 在氧化铝表面的吸附以静电吸附为主, SBAL 的吸附有利于增大颗粒表面的负电性; 当 pH 大于等电点时, 静电吸附作用减弱, 随着 SBAL 分子不断伸展, 吸附质量减少, 吸附层结构疏松, 对氧化铝表面的负电性影响程度降低.

(4) SBAL 在水溶液中的分子构型和亲水官能团的电离情况对氧化铝的分散性能有较大的影响, 低用量时其对颗粒的分散作用以静电排斥力为主, 高用量时则以空间位阻为主.

## REFERENCES

- 1 Jyunzou Nakano (中野準三). Chemistry of Lignin—Basis and Application (木质素的化学——基础与应用). Translated by Gao Jie (高洁), Bao He (鲍禾), Li Zhongzheng (李忠正). Beijing (北京): Light Industry Press (轻工业出版社), 1988. 22 ~ 23; 230
- 2 Stewart D. Ind Crop Prod, 2008, 27: 202 ~ 207
- 3 Tomasik P, Schilling C H, Jankowiak R, Kim J C. J Eur Ceram Soc, 2003, 23 (6): 913 ~ 919
- 4 Jr Cesarano J, Aksay I A, Bleier A. J Am Ceram Soc, 1988, 71 (4): 250 ~ 255
- 5 Santhiy D, Nandini G, Subramanian S, Natarajan K A, Malghan S G. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, 133: 157 ~ 163
- 6 LeBell J C, Hurskainen V T, Stenius P J. J Colloid Interface Sci, 1976, 55: 60 ~ 68
- 7 Ratinae K R, Standard O C, Bryant P J. J Colloid Interface Sci, 2004, 273 (2): 442 ~ 454
- 8 Wang Anan (王安安), Qiu Xueqing (邱学青), Pang Yuxia (庞煜霞), Deng Yonghong (邓永红). China Ceramics (中国陶瓷), 2010, 46 (9): 38 ~ 41
- 9 Prabhakaran K, Raghunath S, Melkeri A, Gokhale N M, Sharma S C. J Am Ceram Soc, 2008, 91: 615 ~ 619
- 10 Yan M F, Yang D J, Deng Y H, Chen P, Zhou H F, Qiu X Q. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2010, 371: 50 ~ 58
- 11 Qiu X Q, Kong Q, Zhou M S, Yang D J. J Phys Chem B, 2010, 114 (48): 15857 ~ 15861
- 12 Deng Y H, Wu Y, Qian Y, Ouyang X P, Yang D J, Qiu X Q. Bioresources, 2010, 5 (2): 1178 ~ 1196
- 13 Qiu Xueqing (邱学青), Wu Yuan (吴渊), Deng Yonghong (邓永红), Yang Dongjie (杨东杰), Ouyang Xinping (欧阳新平), Yi Conghua (易聪华). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2010, (6): 699 ~ 704
- 14 Dong D, Fricke A L. Polymer, 1995, 36: 2075 ~ 2078
- 15 Yasuyuki M, Seiichi Y. Bioresour Technol, 2005, 96 (4): 465 ~ 470
- 16 Ouyang X P, Ke L X, Qiu X Q, Guo Y X, Pang Y X. J Dispersion Sci Technol, 2009, 30: 1 ~ 6
- 17 Zhou M S, Kong Q, Pan B, Qiu X Q, Yang D J, Lou H M. Fuel, 2010, 89: 716 ~ 723
- 18 Li Z L, Pang Y X, Lou H M, Qiu X Q. Bioresources, 2009, 4 (2): 589 ~ 601
- 19 Cerrutti B M, de Souza C S, Castellan A, Ruggiero R, Frollini E. Ind Crop Prod, 2012, 36: 108 ~ 115
- 20 Pang Yuxia (庞煜霞), Yang Dongjie (杨东杰), Qiu Xueqing (邱学青), Zhang Nana (张娜娜). China Pulp & Paper Industry (中华纸业), 2006, 27 (11): 38 ~ 40
- 21 Gosselink R J A, Abächerli A, Semke H, Malherbe R, Käuper P, Nadif A, van Dam J E G. Ind Crop Prod, 2004, 19 (3): 271 ~ 281
- 22 Lai Yurong (赖玉荣), Zhang Zeng (张曾), Huang Ganqiang (黄干强), Chi Congcong (迟聪聪). Transactions of China Pulp and Paper (中国造纸学报), 2007, 22 (1): 54 ~ 58
- 23 Saravanan L, Subramanian S. J Colloid Interface Sci, 2005, 284: 363 ~ 377
- 24 Tejado A, Peña C, Labidi J, Echeverria J M, Mondragon I. Bioresour Technol, 2007, 98 (8): 1655 ~ 1663
- 25 Košíková B, Gregorová A. J Appl Polym Sci, 2005, 97: 924 ~ 929
- 26 Faix O, Grünwald C, Beinhoff O. Holzforschung, 1992, 46 (5): 425 ~ 432
- 27 Marchessault R H, Coulombe S, Morikawa H, Robert D. Can J Chem, 1982, 60 (18): 2372 ~ 2382
- 28 Tjipangandjara K F, Somasundaran P. Colloids Surf, 1991, 55: 245 ~ 255
- 29 Somasundaran P, Fuerstenau D W. J Phys Chem, 1966, 70 (1): 90 ~ 96
- 30 Hill J M, Royce D G, Fadley C S, Wagner L F, Grunthaner F J. Chem Phys Lett, 1976, 44 (2): 225 ~ 231
- 31 Tanuma S, Powell C J, Penn D R. Surf Interface Anal, 1994, 21 (3): 165 ~ 176

## THE STRUCTURE CHARACTERISTICS OF SULFONATED LIGNIN-BASED POLYMER AND ITS ADSORPTION PROPERTIES ON ALUMINA

Wen-yuan Guo, Dong-jie Yang, Rong Li, Xue-qing Qiu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering,  
South China University of Technology, Guangzhou 510640)

**Abstract** A sulfonated lignin-based polymer, SBAL, was prepared by sulfomethylation, etherification and polycondensation reaction using alkali lignin from the alkaline pulping spent liquor of bamboo as main material. TEM and  $^1\text{H-NMR}$  results showed that the structure of SBAL was loose spherical, the center of which was the hydrophobic skeletons of lignin, the long side chains with sulfonic and carboxyl groups were distributed on its surface. GPC and potentiometric titration results showed that the  $M_w$  of SBAL reached 24880 Da, 7.38 times of the alkali lignin, and the sulfonic group content was  $2.70 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ . The adsorption properties and the dispersion efficiencies of SBAL were investigated by means of isothermal adsorption, XPS, zeta potential and rheological experiments. At pH 3 ~ 12, the SBAL as dispersant can remarkably reduce the viscosity of alumina slurry. The sulfonic, carboxyl and phenolic hydroxyl groups of SBAL are ionized gradually as pH increasing, which makes the SBAL molecule chains spread well in the alkali condition. With the increase of pH, the adsorption amount of SBAL on alumina particles decreases and the adsorption configuration changes from compact to loose. When pH is lower than isoelectric point of alumina, the main adsorption force between SBAL and alumina particle is electrostatic adsorption, however, when pH is more than isoelectric point, non-static specific adsorption dominates the main force. When the dosage of SBAL is less than the critical dosage (0.5 wt%), SBAL generates an electrostatic repulsion between particles by monolayer adsorption on alumina surface, moreover, when the SBAL dosage is more than the critical one, SBAL may adsorb on alumina particles in the form of aggregation and improve the steric hindrance action.

**Keywords** Alkali lignin, Sulfonated lignin-based polymer, Alumina, Adsorption, Dispersion