

Synthesis and Characterization of Native Lignin/ Acrylamide-Based Copolymers Obtained by Graft Radical Polymerization

Maryam Pourmahdi¹, Mahdi Abdollahi^{1*}, and Ali Reza Nasiri²

1. Department of Polymer Reaction Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, PO. Box: 14115-114, Tehran, Iran

2. Research Institute of Petroleum Industry, P.O. Box: 14665-1998, Tehran, Iran

Received: 19 April 2017, accepted: 27 November 2017

ABSTRACT

Hypothesis: After cellulose, lignin is the most abundant natural polymer in the world. The chemical modification of lignin is the best way to improve its performance in the synthesis of the chemicals and polymeric materials. Among monomers employed in modification of the lignin, acrylamide (AAM) increases the highest yield in graft copolymerization reaction.

Methods: A native lignin was extracted from its black liquor derived from paper-making processes by precipitation with HCl, and then purified by dissolving in tetrahydrofuran (THF). Chemical modification of the lignin with acrylamide monomer was investigated in the presence of different initiators including hydrogen peroxide (H_2O_2)/calcium chloride ($CaCl_2$), H_2O_2 /Fe(II) chloride ($FeCl_2$), ammonium persulfate (APS), potassium persulfate (KPS), KPS/ammonium iron(II) sulfate hexahydrate ($AFS.6H_2O$) and ceric ammonium nitrate (CAN)/ HNO_3 . The graft copolymers were then characterized using Fourier transform infrared (FTIR) and proton nuclear magnetic resonance (1H NMR) spectroscopy methods.

Findings: The highest and lowest conversions of AAM monomer in the presence of different initiators used in synthesizing the lignin graft copolymers were observed for the APS and KPS systems to be 94.32% and 77.83%, respectively. Among all initiators used in the present study, only $H_2O_2/CaCl_2$ redox system led to a 100% grafting percentage at 30°C without any free homopolymer chain, while in the presence of other systems, free homopolymer chains were also formed in addition to the grafted chains. It was found from the results that, the graft polymerization did not proceed in the presence of CAN/ HNO_3 system.

Keywords:

native lignin,
acrylamide,
graft copolymerization,
redox polymerization,
synthesis and
characterization

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: abdollahim@modares.ac.ir

Please cite this article using:

Pourmahdi M., Abdollahi M., and Nasiri A.R., Synthesis and Characterization of Native Lignin/Acrylamide-Based Copolymers Obtained by Graft Radical Polymerization, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 501-516, 2018.

سنتز و شناسایی کوپلیمرهای برپایه لیگنین بومی و آکریل آمید به روش پلیمرشدن رادیکالی پیوندی

مریم پورمهدی^۱، مهدی عبداللهی^{۱*}، علیرضا نصیری^۲

۱- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی فرایندهای پلیمریزاسیون،

صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵

۲- تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پردیس پژوهش و توسعه صنایع بالادستی نفت،

صندوق پستی ۱۹۹۸-۱۴۶۶۵

دریافت: ۱۳۹۶/۱/۳۰، پذیرش: ۱۳۹۶/۹/۶

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی‌ام، شماره ۶

صفحه ۵۱۶-۵۰۱، ۱۳۹۶

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2018.1533

چکیده

لیگنین پس از سلولوز، فراوان‌ترین پلیمر طبیعی موجود در جهان است که اصلاح شیمیایی آن بهترین راه برای بهبود خواص این ماده به منظور استفاده در سنتز مواد شیمیایی و پلیمری است. از میان مونومرهایی که تاکنون برای اصلاح لیگنین استفاده شده‌اند، آکریل آمید (AAM) بازده بیشتری در کوپلیمرشدن پیوندی داشته است. در پژوهش حاضر، لیگنین بومی مصرفی با استفاده از کلریدریک اسید (HCl) به روش رسوبدهی اسیدی از مایع سیاه حاصل از صنعت کاغذسازی استخراج و سپس با انحلال در تتراهیدروفوران خالص‌سازی شد. اصلاح شیمیایی لیگنین با مونومر آکریل آمید در مجاورت آغازگرهای مختلف شامل هیدروژن پراکسید (H_2O_2) - کلسیم کلرید ($CaCl_2$)، هیدروژن پراکسید-آهن (II) کلرید ($FeCl_2$)، آمونیوم پرسولفات (APS)، پتاسیم پرسولفات (KPS)، پتاسیم پرسولفات-آمنیوم آهن (II) سولفات ۶ آبه ($AFS.6H_2O$) و سرب آمونیوم نیترات (CAN)-نیتریک اسید (HNO_3) بررسی شد. سپس، کوپلیمرهای پیوندی با روش‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه و رزونانس مغناطیسی هسته پروتون شناسایی شدند. بیشترین و کمترین درصد تبدیل مونومر با استفاده از آغازگرهای مختلف در گروه کوپلیمرهای سنتزی روی لیگنین، به ترتیب مربوط به سامانه‌های آمونیوم پرسولفات با مقدار ۹۴/۳۲٪ و پتاسیم پرسولفات با مقدار ۷۷/۸۳٪ بود. از میان انواع آغازگرهای استفاده شده فقط سامانه اکسایش-کاهش هیدروژن پراکسید-کلسیم کلرید در دمای $30^\circ C$ به بازده پیوندی ۱۰۰٪ و بدون تشکیل هیچ گونه زنجیر هوموپلیمر آزاد منجر شد، درحالی که در مجاورت سایر سامانه‌ها، زنجیرهای هوموپلیمر آزاد نیز افزون بر زنجیرهای کوپلیمر پیوندی تشکیل شدند. نتایج نشان داد، در مجاورت سامانه CAN/HNO_3 ، واکنش پیش نمی‌رود.

واژه‌های کلیدی

لیگنین بومی،

آکریل آمید،

کوپلیمرشدن پیوندی،

پلیمرشدن اکسایش-کاهش،

سنتز و شناسایی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

abdollahim@modares.ac.ir

مقدمه

در سال‌های اخیر، تلاش‌های گسترده‌ای برای استفاده هر چه بیشتر از پلیمرهای طبیعی به‌ویژه سلولوز و لیگنین، به‌جای استفاده از پلیمرهای سنتزی که به‌عنوان مواد تجدیدناپذیر شناخته می‌شوند، انجام شده است. لیگنین که پس از سلولوز، فراوان‌ترین پلیمر طبیعی روی کره زمین است، به دلیل ذخایر کافی، هزینه کم و زیست‌تخریب‌پذیری، در این زمینه جایگاه ویژه‌ای پیدا کرده است [۱]. افزودن لیگنین‌ها به مواد چندجزئی در طول ۱۰ سال گذشته، به علت دسترسی گسترده به آن‌ها، قیمت و چگالی کم، سختی زیاد، خواص گرمایی، اصطکاک و مقاومت شیمیایی و رطوبتی خوب، باعث تقویت آن‌ها شده است. کاربردهای احتمالی مختلفی برای مثال به‌عنوان عامل دباغی (tanning)، جزء رزینی پانل‌های برپایه چوب، ضد اکسندها، پیوندها (binders)، امولسیون‌کننده‌ها، مواد پرکننده و پراکنده‌سازها، پلاستیک‌ها و پلیمرهای اسفنجی، در کنترل گردوغبار، صنعت کاغذسازی، ساخت مواد شیمیایی، باتری، گریس و افزودنی در بتن، آسفالت، سیال حفاری و نیز به‌عنوان سوخت و منبع انرژی برای مقاصد مختلف مطالعه شده است [۲]. به‌طور کلی، لیگنین به دو حالت استفاده می‌شود: لیگنین اصلاح‌شده برای تهیه محدود شده گسترده‌ای از مواد شیمیایی، قطعات ساختمانی و پلیمرها و لیگنین اصلاح‌نشده شیمیایی که به‌طور مستقیم برای بهبود خواص به ماتریس افزوده می‌شود [۳].

یکی از راه‌های اصلاح شیمیایی لیگنین، اصلاح شیمیایی گروه‌های هیدروکسیل با روش پیوندزنی مونومرهای وینیلی است که از این راه می‌توان کارایی آن را افزایش داد. پلی‌آکریل‌آمید پلیمر آب‌دوست وینیلی است که با داشتن عاملیت‌های آمیدی، به‌خوبی قابلیت کوپلیمرشدن با سایر پلیمرهای آب‌دوست و نمک‌های فلزی را دارد. پلی‌آکریل‌آمید در محدوده گسترده‌ای از کاربردها همچون مواد آرایشی، رزین تبادل یون، حفاری چاه‌های نفت، کشاورزی و دارورسانی استفاده می‌شود [۲]. با وجود این، مشکلات اساسی در این روش پیوندزنی وجود دارد که از جمله آن، تشکیل مقدار زیادی هوموپلیمر، به‌عنوان واکنش جانبی است که جداسازی و خالص‌سازی آن کار مشکل و پیچیده‌ای است. افزون بر این، تشکیل هوموپلیمر به هدررفتن مونومرهای وینیلی گران‌قیمت منجر می‌شود. برای غلبه بر این مشکل، انتخاب سامانه آغازگر مناسب برای واکنش پیوندزنی که بتواند به‌طور انتخابی عمل کند و واکنش پیوندزنی را پیش ببرد، نقش مهمی ایفا می‌کند [۴]. آغازگرهای اکسایش-کاهش این قابلیت را دارند که در دمای کم با واکنش‌های جانبی اندک، مونومر وینیلی را به پلیمر طبیعی پیوند بزنند. آغازگرهای اکسایش-کاهش به جای

آغازگرهای رادیکالی متداول برای پیوند انواع مونومرها به پلیمرهای طبیعی استفاده می‌شوند [۵]. طی دو دهه گذشته، کوپلیمر پیوندی لیگنین-آکریل‌آمید با استفاده از زوج آغازگرهای پراکسید-آهن (II) کلرید [۶] و پراکسید-کلسیم کلرید [۷] و نیز پتاسیم پرسولفات [۸] در آب به‌عنوان محیط واکنش سنتز شدند.

Meister و همکاران گزارش دادند، منبعی که لیگنین از آن استخراج می‌شود، بر بازده واکنش اثر دارد. این درحالی است که روش استخراج لیگنین از منبع مدنظر نسبت به سایر متغیرهای واکنش، اثر چندانی بر خواص و بازده درصد تبدیل ندارد [۷]. به همین منظور، هدف از پژوهش حاضر استخراج لیگنین از مایع سیاه منبع داخلی با استفاده از فرایند رسوب‌دهی اسیدی و دستیابی به درصد تبدیل مونومر بیشتر، با استفاده از آغازگرهای مختلف در فرایند کوپلیمرشدن لیگنین-آکریل‌آمید است. کوپلیمر پیوندی سنتز شده با استفاده از روش‌های شناسایی وزن‌سنجی و طیف‌سنجی بررسی شده و نتایج با یکدیگر مقایسه شدند. در نهایت، آغازگر با بیشترین بازده درصد تبدیل مونومر شناسایی و معرفی شد.

تجربی

مواد

لیگنین بومی پس از استخراج از مایع سیاه و پیش از استفاده در سنتز کوپلیمر، برای جداسازی لیبیداها و چربی‌ها از آن، با انحلال در تتراهیدروفوران خالص‌سازی شد. جزئیات روش کار در بخش بعدی آمده است. آکریل‌آمید (AAM) به‌عنوان مونومر، هیدروژن پراکسید (H_2O_2) (محلول آبی ۳۰٪)، کلسیم کلرید خشک ($CaCl_2$) (۹۸٪)، آمونیوم پرسولفات (APS)، آمونیوم آهن (II) سولفات (AFS) ۶ آب ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$)، پتاسیم پرسولفات (KPS)، آهن (II) کلرید ۴ آب ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$)، سربک آمونیوم نترات (CAN) و نیتریک اسید (HNO_3) به‌عنوان اجزای استفاده شده در سامانه آغازگر اکسایش-کاهش همه از شرکت Merck، تتراهیدروفوران (THF) برای استفاده در مرحله خالص‌سازی لیگنین از شرکت Oxford و استون برای جداسازی کوپلیمر از محلول آبی و هیدروکلریک اسید (HCl) (محلول آبی ۳۲٪) به‌عنوان اسید رسوب‌دهنده در مرحله رسوب‌دهی لیگنین از مایع سیاه از شرکت مجلی (ایران) خریداری شدند.

دستگاه‌ها

در این مطالعه، طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه ساخت شرکت

جدول ۱- جزئیات شرایط پلیمرشدن آکریل آمید در نبود لیگنین.

زمان واکنش (h)	دمای واکنش (°C)	$[\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \times 10^{-3}$ (mol/L)	$[\text{CaCl}_2] \times 10^{-3}$ (mol/L)	$[\text{H}_2\text{O}_2] \times 10^{-3}$ (mol/L)	[AAM] (mol/L)	نمونه
۴۸	۳۰	-	۲/۸۲	۱۱/۷	۱/۴۰	PA-1
۴۸	۳۰	۱/۷۶	-	۱۱/۷	۱/۴۰	PA-2
۴۸	۵۵	۱/۷۶	-	۱۱/۷	۱/۴۰	PA-3

سنتر کولپمر پیوندی آکریل آمید-لیگنین

کولپمرهای پیوندی لیگنین-آکریل آمید با استفاده از آغازگرهای مختلف اکسایش-کاهش در محیط آبی در شرایط مختلف سنتز شدند (جدول های ۱ و ۲). پیش از استفاده، لیگنین و آکریل آمید ابتدا درون گرمخانه خلأ در دمای ۶۰°C خشک شدند تا رطوبت احتمالی خود را از دست بدهند.

واکنش کولپمرشدن پیوندی در جو نیتروژن درون بالن دودهانه در سه غلظت متفاوت از مونومر با ثابت نگاه داشتن سایر متغیرها برای بررسی اثر غلظت مونومر (جدول ۲) و نیز تغییر نوع آغازگر اکسایش-کاهش برای بررسی اثر نوع آغازگر بر بازده پیوندزنی و درصد تبدیل آکریل آمید (جدول ۳) انجام شد. ترتیب افزودن مواد به ظرف واکنش، بسته به نوع آغازگر متفاوت بود. به عنوان مثال، حین استفاده از هیدروژن پراکسید به عنوان آغازگر، محلول واکنش شامل مقدار لازم لیگنین، کلسیم کلرید و آب مقطر به ظرف مجهز به درپوش لاستیکی اضافه شد. در ظرف جداگانه ای مقدار آکریل آمید لازم در آب حل و به ظرف واکنش افزوده شد. محلول واکنش با گاز نیتروژن به مدت ۳۰ min هوازداپی شد، درحالی که با همزن مغناطیسی همزده می شد. سپس، هیدروژن پراکسید به محلول واکنش اضافه و محلول به مدت ۱۰ min دیگر هوازداپی شد. پس از آن، ظرف واکنش درون حمام ۳۰°C قرار گرفت و اجازه داده شد تا واکنش پیش رود.

پس از اتمام واکنش، حجم کمی از محلول آبی ۱٪ وزنی

Perkin-Elmer مدل 10.03.06 و طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ($^1\text{H NMR}$) مدل ۴۰۰ MHz ساخت شرکت Bruker Avance به کار گرفته شد.

روش ها

استخراج و خالص سازی لیگنین

برای استخراج لیگنین بومی از مایع سیاه، روش رسوب دهی اسیدی به کار گرفته شد. ابتدا، مایع سیاه به آرامی به محلول آبی ۱٪ وزنی کلریدریک اسید درحال هم خوردن اضافه شد، در حالی که و همواره pH محلول حدود ۲ ثابت نگه داشته شده بود [۹،۱۰]. مخلوط با کاغذ صافی صاف و رسوب لیگنین از مخلوط جدا شد. سپس، چند مرتبه با محلول اسیدی با pH برابر ۲ شسته شد که با استفاده از همان اسید مرحله قبل تهیه شده بود. پس از آن، رسوب حاصل در دمای ۶۰°C در خلأ تا رسیدن به وزن ثابت خشک شد.

برای خالص سازی لیگنین و جداسازی لپیدها و چربی ها از آن، رسوب خشک حاصل از مرحله قبل در تتراهیدروفوران حل و سپس صاف شد. در این مرحله، محلول تتراهیدروفوران دارای لیگنین حل شده بوده و رسوب برجا مانده از آن ناخالصی هایی است که همراه با لیگنین در مرحله قبلی رسوب داده شده بود. با تبخیر تتراهیدروفوران و جمع آوری حلال در سامانه مجهز به چگالنده، ماده جامدی بر جای ماند که همان لیگنین خالص است. لیگنین خالص به دست آمده در دمای ۶۰°C در خلأ تا رسیدن به وزن ثابت خشک شد [۱۱].

جدول ۲- جزئیات شرایط کولپمرشدن پیوندی آکریل آمید-لیگنین با تفاوت در نسبت وزنی آکریل آمید به لیگنین. الف

نمونه	$[\text{Lignin}] \times 10^{-3}$ (mol/L)	نسبت وزنی آکریل آمید به لیگنین	$[\text{H}_2\text{O}_2] \times 10^{-3}$ (mol/L)	$[\text{CaCl}_2] \times 10^{-3}$ (mol/L)
LA-1	۷/۹	۲	۱۱/۷	۲/۸۲
LA-2	۷/۹	۵	۱۱/۷	۲/۸۲
LA-3	۷/۹	۱۰	۱۱/۷	۲/۸۲

(الف) تمام واکنش ها در دمای ۳۰°C به مدت ۶ h انجام شدند.

W_L^0 وزن لیگنین اولیه و W_{AAM}^0 وزن آکریل آمید استفاده شده در واکنش کوپلیمرشدن پیوندی است. درصد وزنی پیوندزنی (G) نیز با استفاده از معادله (۲) محاسبه شد [۱۶]:

$$G(\%wt) = \frac{W_T - W_L^0 - W_H}{W_L^0} \times 100 \quad (2)$$

در این معادله، W_H وزن کل هوموپلیمر آزاد آکریل آمید تشکیل شده طی واکنش است. در ادامه، درصد بازده پیوندزنی (GE) واکنش کوپلیمرشدن از معادله (۳) محاسبه شد [۱۵]:

$$GE(\%) = \frac{W_T - W_L^0 - W_H}{W_T - W_L^0} \times 100 \quad (3)$$

با توجه به اینکه در این پژوهش، کوپلیمر پیوندی از هوموپلیمر جدا نشد، درصد وزنی پیوندزنی و همچنین درصد بازده پیوندزنی فقط برای واکنش‌هایی محاسبه شد که در آن‌ها احتمال تشکیل هوموپلیمر وجود نداشت (واکنش‌های LA-1، LA-2، LA-3 در جدول ۲). در این واکنش‌ها پیوندزنی ۱۰۰٪ در نظر گرفته شد.

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه به‌عنوان روش تحلیلی برای شناسایی ساختار و گروه‌های عاملی موجود در لیگنین و کوپلیمرهای پیوندی سنتزی استفاده شد. برای تشخیص پیوندهای شیمیایی در ساختار مولکولی لیگنین و کوپلیمر پیوندی لیگنین-آکریل آمید، طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه در محدوده اعداد موجی $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ انجام شد. برای آماده‌سازی نمونه، مقداری از نمونه پودر شده با پودر پتاسیم برمید (KBr) مخلوط و پس از تهیه قرص، طیف‌گیری در دمای محیط انجام شد.

طیف‌سنج رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ($^1\text{H NMR}$) برای مطالعه ترکیب کوپلیمرها و ریزساختار آن‌ها به‌کار گرفته شد. برای آماده‌سازی نمونه، مقداری از کوپلیمر سنتز شده و لیگنین اولیه پودر شده (حدود ۵٪ وزنی) به ترتیب در حلال‌های آب سنگین (D_2O) و دی‌متیل سولفوکسید دوتریم‌دار (DMSO-d_6) حل و طیف‌گیری انجام شد.

نتایج و بحث

شناسایی لیگنین خالص شده

همان‌طور که توضیح داده شد، از روش رسوب‌دهی اسیدی برای

هیدروکینون به‌عنوان بازدارنده به محلول واکنش افزوده شد. برای رسوب کوپلیمر پیوندی و هوموپلیمر (در صورت تشکیل) سنتز شده از محلول واکنش، ابتدا محلول با آب رقیق شد. سپس، محلول رقیق‌شده قطره‌قطره به مقداری استون معادل ۵ برابر حجم محلول واکنش در حال هم‌خوردن اضافه شد. جامد رسوب داده شده در ته ظرف با صاف‌کردن بازیابی شد و دوباره در آب حل و مرحله رسوب‌دهی مجدداً تکرار شد. سپس، درون گرم‌خانه خلأ در دمای 60°C تا رسیدن به وزن ثابت، خشک شد. رسوب به‌دست آمده در برخی موارد دارای هوموپلیمر سنتز شده احتمالی طی واکنش کوپلیمرشدن بود. اما، به دلیل نبود حلال مناسب برای جداسازی هوموپلیمر آکریل آمید از کوپلیمر سنتز شده و نیز وجود مشکلاتی در روش دیالیز که از جمله آن، عدم تفکیک کامل هوموپلیمر از کوپلیمر و نیز آبکافت بخشی از زنجیرهای آکریل آمید حین فرایند جداسازی بود، اقدامی برای جداسازی هوموپلیمر و کوپلیمر انجام نشد [۱۴-۱۲]. گفتنی است، واکنش در نبود لیگنین در دو دمای 30°C و 55°C با دو زوج آغازگر $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CaCl}_2$ و $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_2$ برای بررسی امکان هوموپلیمرشدن آکریل آمید نیز انجام شد. طی آن مشاهده شد، واکنش مربوط به زوج آغازگر $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CaCl}_2$ در دمای 30°C پیش نرفته است. به عبارت دیگر، مراکز رادیکال فعال در این شرایط فقط روی لیگنین تشکیل می‌شوند و در این دما احتمال تشکیل هوموپلیمر آکریل آمید با وجود این زوج آغازگر وجود ندارد. اما، در واکنش‌های PA-2 و PA-3 (جدول ۱) هوموپلیمر آکریل آمید تشکیل شد.

در روش سنتز کوپلیمر پیوندی با استفاده از سامانه آغازگرهای آهن (II)، پرسولفات و سریم (IV)، ابتدا محلول دارای لیگنین و آغازگر درون حمام واکنش با دمای مورد نیاز هوازادایی شده و برای ایجاد مکان فعال روی لیگنین ۱۰ min زمان داده شد [۸، ۱۵، ۱۶]. سپس، محلول مونومر به ظرف واکنش اضافه و مجدداً هوازادایی شد. سایر مراحل نیز به همان ترتیب پیش‌گفته انجام شد. گفتنی است، برخی از واکنش‌ها حداقل دو مرتبه تکرار شدند. نتایج آزمون‌های شناسایی نشان داد، واکنش‌های انجام شده از تکرارپذیری زیادی برخوردارند.

شناسایی

درصد تبدیل کلی آکریل آمید (X_{AAM}) به روش وزن‌سنجی با استفاده از معادله (۱) به‌دست آمد [۱۷]:

$$X_{AAM}(\%) = \frac{W_T - W_L^0}{W_{AAM}^0} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، W_T وزن نمونه رسوب داده شده پس از خشک‌کردن،

جدول ۳- جزئیات شرایط کopolyمرشدن پیوندی آکریل آمید روی لیگنین. الف

نمونه	[Lignin] × ۱۰ ^{-۳} (mol/L)	[H ₂ O ₂] × ۱۰ ^{-۳} (mol/L)	[KPS] × ۱۰ ^{-۳} (mol/L)	[APS] × ۱۰ ^{-۳} (mol/L)	[CAN] × ۱۰ ^{-۳} (mol/L)	[FeCl ₂ .4H ₂ O] × ۱۰ ^{-۳} (mol/L)	[AFS] × ۱۰ ^{-۳} (mol/L)	[HNO ₃] (mol/L)	دما (°C)
LA-4	۷/۹	-	-	۱/۸	-	-	-	-	۵۵
LA-5	۷/۹	-	۱/۸	-	-	-	-	-	۵۵
LA-6	۷/۹	۴۱/۱۵	-	-	-	۱/۷۶	-	-	۵۵
LA-7	۷/۹	۴۱/۱۵	-	-	-	۱/۷۶	-	-	۳۰
LA-8	۷/۹	-	۹/۲۱	-	-	-	۰/۵۱	-	۵۵
LA-9	۷/۹	-	-	-	۷/۰	-	-	۰/۲	۵۵

(الف) در همه واکنش‌ها، نسبت وزنی آکریل آمید به لیگنین برابر با ۱۰ و زمان واکنش ۴۸ h است.

تشکیل رادیکال برای واکنش آغاز می‌تواند هم روی زنجیر اصلی پلیمر (لیگنین در پژوهش حاضر) و هم در محلول (ناشی از تجزیه گرمایی آغازگر)، اتفاق بیفتد. در مجاورت مونومر آکریل آمید، درشت‌رادیکال لیگنین به پیوند دوگانه آکریل آمید افزوده شده، در نتیجه تشکیل پیوند کووالانسی بین مونومر و لیگنین با ایجاد رادیکال آزاد روی مونومر، آغاز می‌شود [۱۶]. سپس، مولکول‌های مونومر به زنجیر آغاز شده افزوده شده و پیوندزنی به زنجیر لیگنین پیش می‌رود و زنجیر کopolyمر رشد می‌کند.

همان‌طور که گفته شد، کopolyمرشدن پیوندی آکریل آمید روی لیگنین در آب با استفاده از آغازگرهای اکسایش-کاهش مختلف انجام شد (جدول ۳). هوموپلیمر آکریل آمید در آب محلول است، درحالی که لیگنین استفاده شده در محیط واکنش که pH آن کمتر از ۷ است (لیگنین خالص‌سازی شده دارای pH اسیدی است)، به‌طور جزئی حل می‌شود. ویژگی شاخص محصول واکنش انحلال‌پذیری در آب است و لیگنین موجود در محصول، در محلول واکنش رسوب نمی‌کند. این تغییر در رفتار انحلال‌پذیری نشان می‌دهد، لیگنین از راه شیمیایی با زنجیرهای آکریل آمید پیوند برقرار کرده و کopolyمر انحلال‌پذیر در آب تشکیل داده است [۱۴]. این فرضیه با استفاده از آزمون‌های تخصصی‌تر بررسی شده است.

همه نمونه‌ها مطابق با ترکیب گفته شده در جدول‌های ۲ و ۳ و دستور کار شرح داده شده در بخش تجربی، سنتز و بررسی شدند و

استیل‌دار شده انجام می‌شود. به‌طور کلی، لیگنین استیل‌دار شده دقت و وضوح طیف بهتری نسبت به حالت اولیه آن دارد [۲۰]. پس از استیل‌دارکردن لیگنین، مشخصات ساختاری آن با استفاده از رنگ‌نگاری ژل تراوایی و نیز طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته به‌دست آمد [۲۱]. جرم مولکولی متوسط عددی به‌دست آمده ۱۲۶۰ g/mol و شاخص چندتوزیعی ۱/۴ بود. افزون بر این، نسبت‌های مولی گروه هیدروکسیل به گروه متوکسی و گروه عاملی هیدروکسیل آروماتیک (متصل به حلقه بنزنی) به آلیفاتیک (متصل به زنجیر کربنی) به ترتیب برابر با ۱/۱۱ و ۱ و ۱/۱۲۸ به ۱ بود. از این دو گروه عاملی، گروه هیدروکسیل آلیفاتیک واکنش‌پذیری بیشتری نسبت به گروه هیدروکسیل آروماتیک دارد. تعداد کل مول‌های گروه هیدروکسیل (آلیفاتیک و آروماتیک) نسبت به مول لیگنین، ۷/۴۴ و نیز نسبت میلی‌مول گروه هیدروکسیل به گرم لیگنین برابر با ۵/۹۱ به‌دست آمد. با استفاده از این اطلاعات می‌توان تعداد مول‌های گروه متوکسی به ازای هر مول از لیگنین را برابر با ۶/۷ به‌دست آورد.

شناسایی کopolyمرهای پیوندی سنتزی لیگنین-آکریل آمید

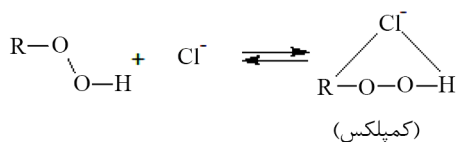
پلیمرشدن پیوندی، فرایندی است که طی آن یک یا چند زنجیر پلیمری جانبی به یک زنجیر پلیمری حاضر (لیگنین)، اضافه شده و یک مولکول دوجزئی به‌وجود می‌آورد که هر جزء آن دارای ترکیب یا ساختار شیمیایی متفاوت است [۲۲]. طی فرایند کopolyمرشدن،

جدول ۴- مقدار لیگنین به‌دست آمده در مراحل استخراج و خالص‌سازی.

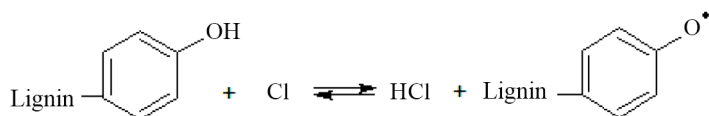
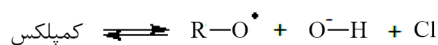
نمونه	مقدار جامد در مایع سیاه	لیگنین جامد استخراج شده از مایع سیاه	لیگنین موجود در جامد مایع سیاه	حداقل مقدار لیگنین خالص به‌دست آمده (با تراهِیدروفوران) نسبت به لیگنین استخراج شده
مقدار (%wt)	۴۱	۱۳/۲	۳۲/۱۹	۹۰

روی لیگنین، هوموپلیمر سنتز شده باید از کوپلیمر پیوندی جدا شود. همان‌طور که توضیح داده شد، فرایند جداسازی هوموپلیمر از کوپلیمر پیوندی با مشکلاتی مواجه است، ضمن اینکه تمام هوموپلیمر سنتز شده از محیط واکنش جدا نمی‌شود [۱۲-۱۴]. بنابراین جداسازی کامل

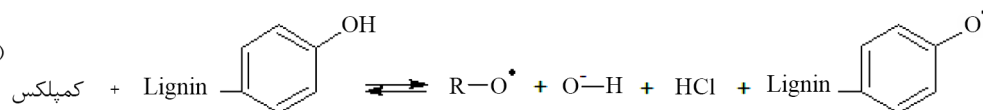
اثر پارامترهای مختلف در واکنش روی درصد پیوندزنی مطالعه شد که نتایج در ادامه به تفصیل بیان و بحث و بررسی شده است. با توجه به شرایط واکنش کوپلیمر شدن، احتمال تشکیل هوموپلیمر آکریل آمید وجود دارد که برای محاسبه درصد پیوندزنی آکریل آمید



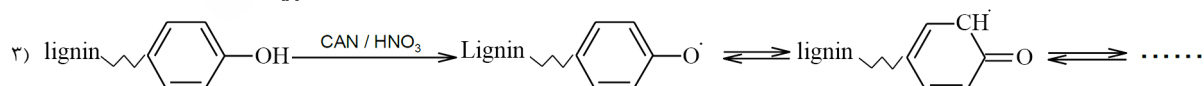
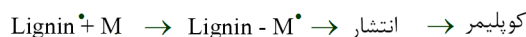
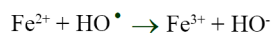
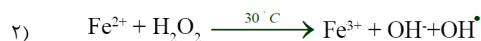
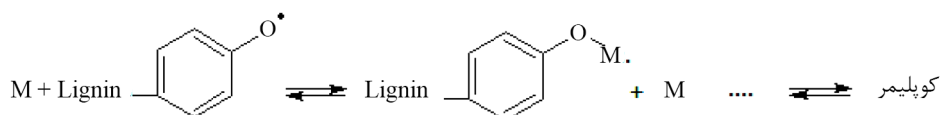
۱-۱)



۱-۲)



کوپلیمر شدن:



طرح ۱- سازوکار واکنش در بود و نبود لیگنین با سه زوج آغازگر اکسایش-کاهش: (۱) هیدروژن پراکسید-کلسیم کلرید، (۲) هیدروژن پراکسید- آهن (II) کلرید و (۳) سریک آمونیوم نترات-نیتریک اسید.

گروه‌های عاملی مختلف در **جدول ۵** آمده است. در طیف زیرقرمز لیگنین نوار پهن قوی بین $3500-3100 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های کششی OH است. این نوار به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل فنولی و الکلی در پیوندهای هیدروژنی است. نوارهای موجود در ناحیه 2844 و 2940 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی C-H گروه متوکسیل نسبت داده شد. طیف لیگنین در محدوده عدد موجی $2800-1800 \text{ cm}^{-1}$ هیچ نوار جذبی نشان نمی‌دهد [۲۳]. ارتعاش‌های کششی پیوند C=C از حلقه آروماتیک در لیگنین در ناحیه $1615-1600 \text{ cm}^{-1}$ نمایان شده است. ارتعاش‌های تغییرشکل پیوند C-H مربوط به پیوند دوگانه ترانس به‌طور معمول در ناحیه $988-960 \text{ cm}^{-1}$ قرار می‌گیرند، اما در اینجا در ناحیه 914 cm^{-1} ظاهر شده است. نوارهای جذبی در موقعیت $1516-1511 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های کششی حلقه آروماتیک موجود در لیگنین است. با توجه به نوارهای جذبی در 1427 و 1462 cm^{-1} موافقت عمومی درباره واگذاری این پیک‌ها به پیوند خاصی وجود ندارد. برخی پیک موجود در 1427 cm^{-1} را به ارتعاش‌های تغییرشکل گروه CH در حلقه آروماتیک مرتبط می‌دانند. از طرف دیگر، نوار جذبی در 1427 cm^{-1} را به ارتعاش‌های خمشی (δ) متقارن (s) پیوند C-H در گروه متوکسیل نسبت می‌دهند، درحالی که نوار موجود در 1462 cm^{-1} به هر دو گروه OCH_3 و CH_2 مربوط می‌شود. نشان داده شد که شدت نوار جذب در 1462 cm^{-1} طی فرایند متیل‌دار کردن، متیل‌زدایی کردن و استیل‌دار کردن لیگنین هیچ تغییری نمی‌کند، از این رو، این نوار را به ارتعاش‌های تغییرشکل گروه‌های CH_2 نسبت داده‌اند [۲۳].

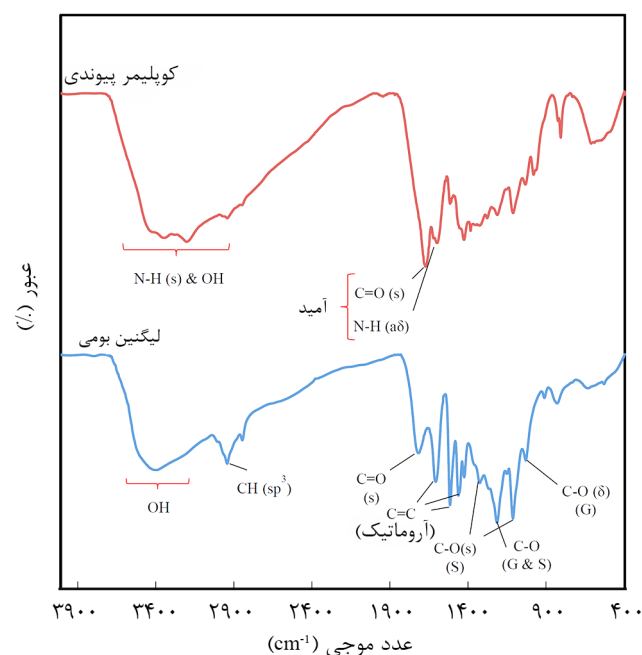
نوار جذبی در $1420-1460 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های حلقه آروماتیک است، درحالی که نوار جذبی در 1427 cm^{-1} به هر دو ارتعاش‌های تغییرشکل نامتقارن (a) پیوند C-H در گروه متوکسیل و ارتعاش‌های حلقه آروماتیک برمی‌گردد [۲۳].

پیک جذبی مشاهده شده در محدوده $1219-1211 \text{ cm}^{-1}$ از ارتعاش کششی گروه‌های C-C، C-O، و C=O در واحدهای گویاسیل (G) پدید آمده، درحالی که نوار جذبی که در ناحیه $1123-1110 \text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود، از تغییرشکل C-H آروماتیک در واحدهای سیرینگیل (S) به‌وجود آمده است [۲۴]. نسبت شدت نوار موجود در 1670 cm^{-1} به شدت نوار 1218 cm^{-1} به دلیل هم‌پوشانی گروه CONH_2 لیگنین، با پیوندزدن افزایش می‌یابد [۱۶]. پیک موجود در ناحیه 1042 cm^{-1} به دلیل ارتعاش کششی پیوند C-O الکل نوع اول است. آکریل‌آمید نوارهایی را در 3199 و 3356 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن و متقارن پیوند NH نشان داده است که به دلیل هم‌پوشانی با پیک مربوط به ارتعاش OH، به‌خوبی مشاهده نمی‌شود. نوارهای گروه آمید در 1670 و 1606 cm^{-1} به ترتیب مربوط به

هوموپلیمر احتمالی تشکیل شده از کopolymer پیوندی امکان‌پذیر نیست. برای بررسی احتمال تشکیل هوموپلیمر آکریل‌آمید در واکنش‌های کopolymer شدن، واکنش هوموپلیمر شدن آکریل‌آمید در نبود لیگنین با دو سامانه آغازگر هیدروژن پراکسید-کلسیم کلرید در دمای 30°C (PA-1) و هیدروژن پراکسید-آهن (II) کلرید در دماهای 30 و 55°C (به ترتیب PA-2 و PA-3) با همان شرایط فرایند کopolymer شدن، انجام شد. مشاهده شد، در واکنش انجام شده با سامانه آغازگر هیدروژن پراکسید-کلسیم کلرید در دمای 30°C ، هیچ هوموپلیمری تشکیل نمی‌شود (طرح ۱).

مطابق آنچه در طرح ۱ نشان داده شده است، در دمای 30°C امکان تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل که هوموپلیمر شدن را پیش می‌برند، وجود ندارد. در نتیجه، همه محصول واکنش با وجود لیگنین در این شرایط، همان کopolymer پیوندی است. اما، در سامانه هیدروژن پراکسید و آهن (II) کلرید در هر دو دمای 30 و 55°C هوموپلیمر آکریل‌آمید تشکیل شد، زیرا Fe^{3+} ضمن ایفای نقش آغازگر، نقش کاتالیزور را نیز دارد که این یون حتی در دمای 30°C نیز باعث تولید رادیکال شده و پلیمر شدن را پیش می‌برد [۶].

طیف‌های زیرقرمز تبدیل فوریه مربوط به لیگنین و کopolymerهای پیوندی در **شکل ۲** نشان داده شده و نوارهای جذبی مربوط به ارتعاش



شکل ۲- طیف FTIR لیگنین بومی و کopolymer پیوندی LA-1 (s) ارتعاش کششی، δ ارتعاش خمشی، S گروه سیرینگیل و G گروه گویاسیل).

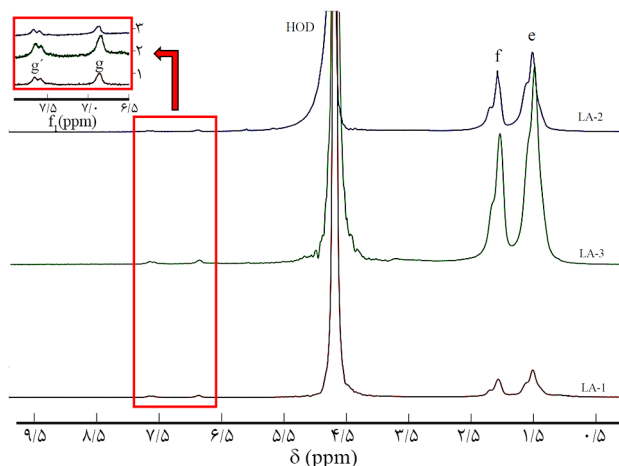
جدول ۵- پیک‌های جذبی مشاهده شده در طیف‌های زیرقرمز تبدیل فوریه لیگنین و کوپلیمر پیوندی آکریل آمید سنتزی روی آن‌ها.

عدد موجی (cm ⁻¹)		نوع ارتعاش
کوپلیمر پیوندی	لیگنین	
۳۱۰۰-۳۵۰۰	۳۱۰۰-۳۵۰۰	کششی گروه‌های OH فنولی و الکی درگیر با پیوند هیدروژنی
۳۱۹۹ و ۳۳۵۶	-	کششی متقارن و نامتقارن پیوند NH نوع اول
۲۸۳۴-۲۸۴۹	۲۸۳۴-۲۸۴۹	کششی متقارن و نامتقارن CH در OCH ₃
۲۸۴۱-۲۸۴۳	۲۸۴۱-۲۸۴۳	متقارن و نامتقارن CH ₂ و CH ₃ در زنجیر جانبی
۱۶۷۷-۱۶۷۰	-	کششی گروه C=O (آمیدی)
۱۶۰۶	-	تغییرشکل زاویه‌ای گروه NH ₂ (آمیدی)
-	۱۷۲۰-۱۶۶۰	C-O در ترکیبات کربونیلی مزدوج با حلقه آروماتیک
۱۴۲۲-۱۴۲۶	۱۴۲۲-۱۴۲۶	کششی C=C در حلقه آروماتیک
۱۵۱۱-۱۵۱۶	۱۵۱۱-۱۵۱۶	
۱۶۰۰-۱۶۱۵	۱۶۰۰-۱۶۱۵	
۱۴۶۰-۱۴۷۰		خمشی C-H در گروه متیل و متیلن
۱۴۲۵-۱۴۲۷		تغییرشکل C-H در لیگنین
-	۱۳۶۶	نامتقارن و متقارن COO در گروه کربوکسیلات
۱۱۱۴-۱۱۱۷	۱۱۱۴-۱۱۱۷	
۱۳۲۵-۱۳۳۰	۱۳۲۵-۱۳۳۰	کششی C=O در واحدهای سیرینگیل
۱۲۱۵-۱۲۲۰	۱۲۱۵-۱۲۲۰	کششی C-C، C-O و C=O در واحدهای گویاسیل
۱۱۵۲-۱۱۵۸	۱۱۵۲-۱۱۵۸	تغییرشکل C-O در واحدهای گویاسیل
۱۱۱۰-۱۱۲۳	۱۱۱۰-۱۱۲۳	تغییرشکل C-H آروماتیک در واحدهای سیرینگیل
۱۰۳۰-۱۰۳۸	۱۰۳۰-۱۰۳۸	خمشی C-O جانبی صفحه آروماتیک برای حلقه گویاسیل
۱۰۴۲	۱۰۴۲	کششی C-O اتری از الکل‌های نوع اول
۹۱۴	۹۱۴	تغییرشکل خارج صفحه‌ای HC=CH ترانس در حلقه آروماتیک
۸۳۰-۸۳۵	۸۳۰-۸۳۵	خمشی C-H در واحدهای سیرینگیل

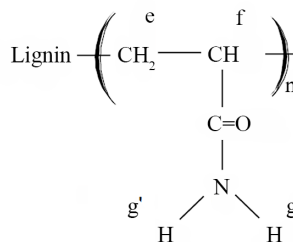
پس از سنتز کوپلیمر پیوندی روی لیگنین، باز هم در دو ناحیه پیک شاخص و جدیدی مشاهده می‌شود که این دو ناحیه عبارت از $1606-1602$ cm^{-1} و $1670-1677$ cm^{-1} بوده که به ترتیب به تغییرشکل زاویه‌ای گروه NH_2 (آمیدی) و ارتعاش کششی گروه $C=O$ (آمیدی) مربوط است. وجود نوار جذب مزبور در این ناحیه در طیف کوپلیمر سنتزی که امکان تشکیل هوموپلیمر وجود نداشت (LA-3) در شکل ۲، نشان می‌دهد، کوپلیمرشدن با موفقیت انجام شده است. ضمن اینکه در سایر نمونه‌های سنتزی می‌توان گفت، در محصول نهایی هر دو زنجیر لیگنین و پلی‌آکریل آمید قابل مشاهده‌اند. برای تفسیر بهتر و درک کامل طیف‌های مربوط به رزونانس مغناطیسی هسته پروتون کوپلیمرهای سنتز شده، ساختار کوپلیمر

ارتعاش کششی گروه $C=O$ (آمیدی) و تغییرشکل زاویه‌ای گروه NH_2 (آمیدی) است. براساس مشاهدات به دست آمده، طیف کوپلیمر مشاهده شده، ترکیبی از نوارهای مربوط به طیف لیگنین پیوند زده نشده و طیف پلی‌آکریل آمید است که در نمونه‌هایی که احتمال تشکیل هوموپلیمر آکریل آمید وجود نداشت، حاکی از انجام موفق پیوندزنی است [۲۵].

سه نوار جذب در ناحیه 1515 ، 1425 و 1606 cm^{-1} مشخصه ارتعاش حلقه آروماتیک به دلیل ارتعاش پیکره آروماتیک و نوار 832 cm^{-1} ارتعاش خمشی C-H از واحدهای سیرینگیل است. پیک مشاهده شده در 1328 cm^{-1} و $1115-1117$ cm^{-1} ممکن است به دلیل ارتعاش گروه OH فنولی یا ارتعاش $C_{aryl}-O$ از مشتقات سیرینگیل باشد [۲۶].



شکل ۳- ساختار شیمیایی کوپلیمر پیوندی لیگنین-آکریل آمید به همراه دسته پروتون‌های نامعادل در بخش پلی آکریل آمید.

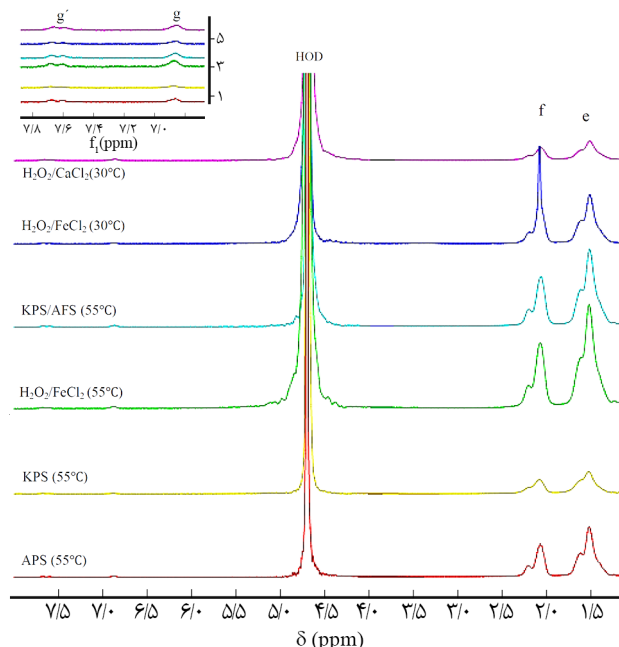


پیوندی در شکل ۳ رسم شده است.

شکل ۵- طیف‌های $^1\text{H NMR}$ کوپلیمرهای پیوندی آکریل آمید-لیگنین در غلظت‌های مختلف مونومر با ثابت نگه‌داشتن سایر متغیرهای واکنش.

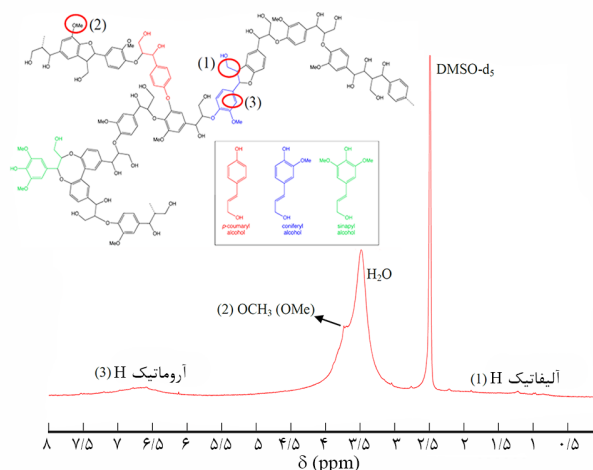
شاخص در محدوده ۴/۵-۵ ppm مربوط به آب دوتریم‌دار به‌عنوان حلال استفاده شده در ثبت طیف کوپلیمرهای پیوندی است که به دلیل تبادل کند پروتون‌های گروه آمید از پلی آکریل آمید با دوتریم آب دوتریم‌دار به شکل HOD با شدت زیادی پدیدار شده است. این خود دلیلی بر وجود پلی آکریل آمید در کوپلیمر سنتز شده است.

با توجه به شکل‌های ۵ و ۶ می‌توان مشاهده کرد، در تمام



شکل ۶- طیف‌های $^1\text{H NMR}$ کوپلیمرهای پیوندی آکریل آمید-لیگنین با سامانه آغازگرهای مختلف.

طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته پروتون مربوط به لیگنین در شکل ۴ و کوپلیمرهای پیوندی برپایه لیگنین در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده‌اند. سطح زیر منحنی پیک‌ها در طیف‌های شکل ۵ نیز در جدول ۶ آمده است. پیک‌های مشاهده شده در ناحیه ۶/۰-۷/۵ ppm و ۳/۵-۴/۰ ppm به ترتیب متعلق به پروتون‌های حلقه آروماتیک و گروه متوکسیل از لیگنین است. پیک ضعیف مربوط به ناحیه ۱/۰-۲/۰ ppm نیز متعلق به پروتون‌های آلفاتیک است. از مقایسه طیف لیگنین و کوپلیمرهای سنتز شده می‌توان متوجه شد، پیک‌های مربوط به لیگنین در طیف‌های مربوط به کوپلیمرهای سنتز شده نسبت به سایر پیک‌ها که به دلیل وجود آکریل آمید نمایان شده‌اند، ضعیف‌تر شده و تقریباً ناپدید شده‌اند. ناپدید شدن پیک‌های مربوط به لیگنین می‌تواند اولاً ناشی از نسبت وزنی زیاد پلی آکریل آمید تشکیل شده به لیگنین باشد (جدول ۷) و ثانیاً ناشی از انحلال ضعیف بخش لیگنین موجود در کوپلیمر پیوندی در حلال استفاده شده یعنی آب دوتریم‌دار باشد. حلال لیگنین در ثبت طیف، DMSO دوتریم‌دار بود (شکل ۴). پیک



شکل ۴- طیف $^1\text{H NMR}$ از لیگنین استخراج و خالص‌سازی شده از مایع سیاه.

آمده است. تعیین درصد مولی و وزنی پیوندزنی آکریل آمید روی لیگنین و در پی آن بازده پیوندزنی و درصد تبدیل مونومر با استفاده از طیف $^1\text{H NMR}$ برای نمونه‌ها در صورتی که پروتون‌های گروه متوکسی لیگنین در طیف قابل مشاهده باشد (در ناحیه ۴-۳/۵ ppm)، امکان پذیر و قابل مقایسه با یکدیگر است. اما، با توجه به اینکه پیک مشخصه گروه متوکسی در شکل‌های ۵ و ۶ به دلیل درصد زیاد آکریل آمید در نمونه (جدول ۷) به وضوح مشاهده نمی‌شود، در عمل امکان محاسبه کمی درصد مولی و وزنی پیوندزنی آکریل آمید روی لیگنین و در پی آن بازده پیوندزنی و درصد تبدیل مونومر با استفاده از طیف $^1\text{H NMR}$ وجود ندارد.

اثر متغیرهای واکنش بر درصد پیوندزنی و تبدیل آکریل آمید

کوپلیمرشدن پیوندی با تغییر در غلظت مونومر اولیه و نیز نوع آغازگر مطالعه شد تا مقدار اثرپذیری بازده و درصد پیوندزنی نسبت به این دو متغیر روشن شود.

اثر غلظت مونومر (آکریل آمید)

از سه غلظت متفاوت مونومر آکریل آمید، با نسبت آکریل آمید به لیگنین (W_{AAM}/W_L) برابر با ۲، ۵ و ۱۰ در غلظت ثابت لیگنین، آغازگر (H_2O_2) و کمک‌آغازگر (CaCl_2) و دما و زمان ثابت، برای بررسی اثر غلظت مونومر روی بازده کوپلیمرشدن استفاده شد (جدول ۲). در این نمونه‌ها مشاهده شد، درصد پیوندزنی با افزایش نسبت مونومر به لیگنین از ۲ به ۱۰ مطابق شکل ۷ افزایش می‌یابد. این عامل با افزایش واحدهای آکریل آمید برای اتصال به زنجیر اصلی لیگنین طی واکنش کوپلیمرشدن پیوندی، روی کوپلیمرشدن اثر می‌گذارد [۲۸]. این نوع رفتار بدین دلیل مشاهده می‌شود که مقادیر بیشتری از مونومر، برای واکنش با زنجیر اصلی لیگنین، برای شروع و رشد پیوند، تمایل دارند [۲۹]. این موضوع می‌تواند به دلیل افزایش غلظت مونومرهای آکریل آمید در مجاورت گروه‌های هیدروکسیل روی زنجیر لیگنین باشد که واکنش کوپلیمرشدن پیوندی را سرعت بخشیده و درصد پیوندزنی را افزایش می‌دهد [۲۸].

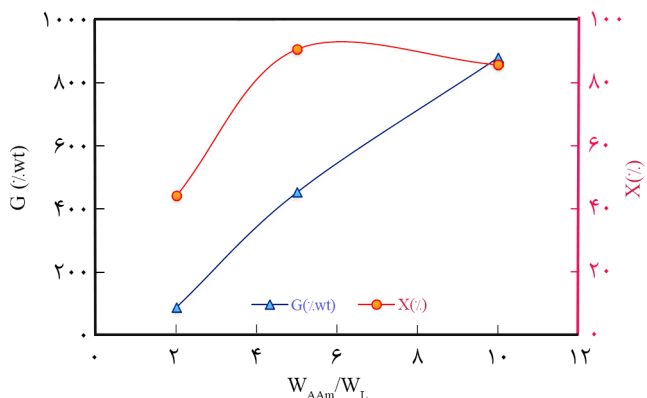
جدول ۶- سطح زیر منحنی پیک‌ها در طیف‌های شکل ۵.

نمونه	سطح زیر منحنی پیک، e	سطح زیر منحنی پیک، f
LA-1	۱/۹۵	۱/۰۰
LA-2	۱۲/۵۴	۶/۲۶
LA-3	۳۰/۲۶	۱۵/۱۰

کوپلیمرهای پیوندی سنتز شده با لیگنین، تمام پروتون‌های گروه آمید مربوط به پلی آکریل آمید با پروتون‌های آب دوتریم‌دار مبادله نشده‌اند و جفت پیک ضعیفی حدود ۶/۸ و ۷/۶ ppm (پیک‌های g و g') مشاهده می‌شود. این مشاهدات را می‌توان به زیادبودن مقدار پلی آکریل آمید در همه کوپلیمرهای سنتزی نسبت داد. به عبارت دیگر، در این واکنش‌ها، تبدیل مونومرها زیاد بوده است که در بخش بعدی بررسی می‌شود. همچنین، پیک‌های نسبتاً پهن مشاهده شده در حدود ۲ و ۱/۵ ppm، به ترتیب به پروتون‌های گروه (e) CH و (f) CH_2 از پلی آکریل آمید مربوط است.

در کوپلیمرهای سنتز شده برپایه لیگنین بومی با کدهای LA-4 تا LA-8 به دلیل تغییر نوع آغازگر و دما و امکان تشکیل هوموپلیمر، محاسبه مقادیر درصد پیوندزنی (مولی و وزنی) ممکن نبود و تنها از روش وزن‌سنجی، درصد تبدیل مونومر محاسبه شد. به دلیل پیشرفت بسیار کم واکنش کوپلیمرشدن، رسوب به دست آمده از LA-9 بسیار ناچین بود که نشان از عدم پیشرفت واکنش با زوج آغازگر سریم (IV) آمونیوم نترات (CAN) و نیتریک اسید است. استفاده از CAN برای آغاز شیمیایی پلیمرشدن وینیلی در اصلاح زیست‌پلیمرهایی همچون نشاسته، سلولوز و صمغ امکان‌پذیر نشان داده شده است. سازوکاری که برای تولید رادیکال آزاد به وسیله سریم (IV) مورد قبول است، شامل تشکیل کمپلکس کوئوردیناسیون میان اکسنده (در این مثال CAN) و گروه هیدروکسیل زیست‌پلیمر است. سپس، کمپلکس سربیک (IV)-زیست‌پلیمر به‌طور نامتناسب تشکیل یک رادیکال آزاد روی زیست‌پلیمر و یک سریم (III) می‌دهد. واکنش‌پذیری نسبی هیدروکسیل نوع اول (گروه الکلی که به کربن نوع اول متصل شده باشد) نسبت به هیدروکسیل متصل به کربن درگیر در حلقه بنزنی، بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد، سرعت نسبی اکسایش سربیک از هیدروکسیل متصل به کربن حلقه بنزنی، ۶ مرتبه بیشتر از هیدروکسیل اولیه (هیدروکسی آلکیل) است. به عبارت دیگر، زمانی که از سایر سامانه‌های آغازگر استفاده می‌شود، بخش‌های هیدروکسی آلکیل به‌عنوان محل تشکیل رادیکال عمل می‌کنند. در نتیجه کوپلیمرشدن پیوندی می‌تواند پیش رود. اما درباره زوج آغازگر CAN/ HNO_3 زمانی که رادیکال آزاد روی اکسیژن متصل به حلقه تشکیل می‌شود، این رادیکال در اثر رزونانس وارد حلقه شده و رادیکال نسبتاً پایدار ایجاد می‌کند که نمی‌تواند واکنش کوپلیمرشدن پیوندی را پیش برد (طرح ۱) [۲۷].

همان‌طور که از جدول ۷ مشخص است، بیشترین درصد تبدیل مونومر، مربوط به سامانه آغازگر آمونیوم پرسولفات (LA-4، جدول ۳) است. نتایج ارائه شده در جدول ۷ به روش وزن‌سنجی به دست



شکل ۷- تغییرات درصد وزنی پیوندزنی آکریل آمید (G) و درصد تبدیل مونومر روی لیگنین (X) برحسب نسبت وزنی آکریل آمید به لیگنین (W_{AAm}/W_L).

بنابراین، در بقیه واکنش‌ها از این نسبت وزنی استفاده شد (جدول ۳).

نوع آغازگر

کوپلیمرشدن پیوندی آکریل آمید روی لیگنین در محلول آبی، با استفاده از آغازگرهای اکسایش-کاهش مختلف انجام شد (جدول ۳). از ۶ نوع آغازگر رادیکالی محلول در آب برای بررسی اثر نوع آغازگر و کمک‌آغازگر بر کوپلیمرشدن پیوندی استفاده شد (شکل ۸). تمام واکنش‌های LA-4 تا LA-9 در شرایطی انجام شدند که طی آن بیشترین درصد تبدیل مونومر به‌وقوع می‌پیوندد. از آنجا که مواد اولیه و روش واکنش در همه نمونه‌ها یکسان بود، ساختار شیمیایی کوپلیمر پیوندی آغاز شده با انواع آغازگرها کاملاً مشابه یکدیگرند. به غیر از سامانه آغازگر سریک آمونیوم نیترات و نیتریک اسید (CAN/HNO_3), که می‌توان گفت پیشرفت واکنش کوپلیمرشدن تقریباً ناچیز است، بازه تغییر درصد تبدیل مونومر در میان سامانه آغازگرهای مختلف در محدوده ۹۴/۳۲-۷۷/۸۳ است که بیشترین مقدار آن مربوط به سامانه آمونیوم پرسولفات و کمترین آن مربوط به سامانه پتاسیم پرسولفات است. این تفاوت در درصد تبدیل می‌تواند ناشی از تفاوت در ثابت سرعت تجزیه آغازگر باشد که این ثابت برای آمونیوم پرسولفات بیشتر از پتاسیم پرسولفات است [۳۰]. اما در مجموع، همه درصد تبدیل مونومرهای به‌دست آمده به‌طور شایان توجهی زیاد بود. پرواضح است، ظهور این درصد زیاد تبدیل مونومر به دلیل وجود تعداد بی‌شماری از گروه‌های هیدروکسیل آلیفاتیک است که مکان فعال برای شروع کوپلیمرشدن به‌شمار می‌آیند. قابلیت اغلب آغازگرها برای تشکیل مستقل رادیکال‌ها در اثر تجزیه آن‌ها در محیط آبی در شرایط واکنش، دلیل دیگری برای تبدیل زیاد مونومر است.

همان‌طور که در شکل ۷ مشخص است، با افزایش غلظت مونومر، درصد پیوندزنی افزایش یافت، اما روند تغییرات درصد تبدیل مونومر با افزایش غلظت مونومر متفاوت بود. زمانی که نسبت وزنی مونومر به لیگنین از ۵ به ۱۰ افزایش یافت، درصد تبدیل مونومر اندکی کاهش یافت. کاهش درصد تبدیل می‌تواند این‌گونه توجیه شود که با افزایش غلظت آکریل آمید، غلظت لیگنین در محیط واکنش و تعداد مکان فعال روی سطح لیگنین و نیز زمان واکنش ثابت مانده و در نتیجه مقدار آکریل آمید که می‌تواند به لیگنین پیوند زده شود، متناسب با افزایش غلظت مونومر، افزایش نمی‌یابد [۷، ۱۳، ۱۴]. به عبارتی، با توجه ثابت ماندن سایر شرایط واکنش شامل مقدار لیگنین، محیط واکنش (حجم آب)، آغازگر و دما با افزایش مقدار مونومر از مقداری به بعد، این مونومرها باعث ایجاد تداخل برای رسیدن به رادیکال آزاد ایجاد شده روی لیگنین شده و ممکن است، برای دستیابی به درصد تبدیل بیشتر به زمان بیشتری نیاز داشته باشند. بنابراین، مونومر بیشتری در محیط واکنش باقی مانده و درصد تبدیل مونومر کاهش می‌یابد [۱۳، ۱۴]. با توجه به تغییرات مشاهده شده در شکل ۷، بهترین نسبت وزنی آکریل آمید به لیگنین در محیط پلیمرشدن از نظر مقدار پیوندزنی و تبدیل مونومر برای این نوع لیگنین برابر ۱۰ به ۱ است.

جدول ۷- مقادیر درصد وزنی پیوندزنی (G)، بازده پیوندزنی (GE) و درصد تبدیل مونومر (X_{AAm}) برای کopolymerهای سنتزی لیگنین-آکریل آمید. الف

نمونه	نسبت وزنی آکریل آمید اولیه به لیگنین اولیه	G (%wt)	GE (%)	X_{AAm} (%)
LA-1	۲	۸۲/۲۶	۱۰۰	۴۲/۲۷
LA-2	۵	۴۵۲/۹	۱۰۰	۹۰/۵۸
LA-3	۱۰	۸۷۹/۴۲	۱۰۰	۸۵/۶۳
LA-4	۱۰	-	-	۹۴/۳۲
LA-5	۱۰	-	-	۷۷/۸۳
LA-6	۱۰	-	-	۹۲/۰۶
LA-7	۱۰	-	-	۸۹/۷۴
LA-8	۱۰	-	-	۹۴/۰۷
LA-9	۱۰	-	-	۰/۱

(الف) محاسبات به‌عنوان مثال برای نمونه LA-1 به شرح زیر است:

$$G(\%wt) = \frac{W_T - W_L^0 - W_H}{W_L^0} \times 100 = \frac{56/50.99 - 31/0.42 - 0}{31/0.42} \times 100 = 82/26\%$$

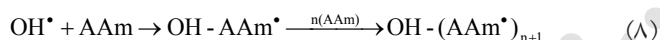
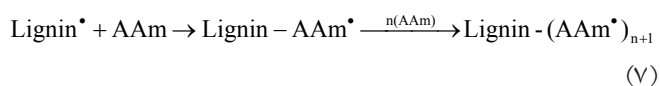
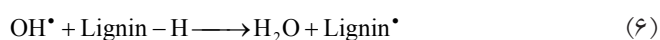
$$GE(\%) = \frac{W_T - W_L^0 - W_H}{W_T - W_L^0} \times 100 = \frac{56/50.99 - 31/0.42 - 0}{56/50.99 - 31/0.42} \times 100 = 100\%$$

$$X_{AAm}(\%) = \frac{W_T - W_L^0}{W_{AAm}^0} \times 100 = \frac{56/50.99 - 31/0.42}{60/33.45} \times 100 = 42/27\%$$

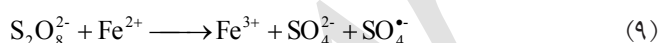
(SO₄^{•-}) تولید شده طی تجزیه گرمایی، قابلیت آغاز پلیمرشدن وینیلی را دارد. این رادیکال‌ها در واکنش با آب، رادیکال‌های هیدروکسیل (OH[•]) را نیز می‌توانند تولید کنند. سازوکار کوبلیمرشدن پیوندی آکریل آمید روی لیگنین که با استفاده از سامانه آغازگر پرسولفات پیش‌رفته باشد، در معادلات (۴) تا (۱۰) نشان داده شده است [۳۲]:



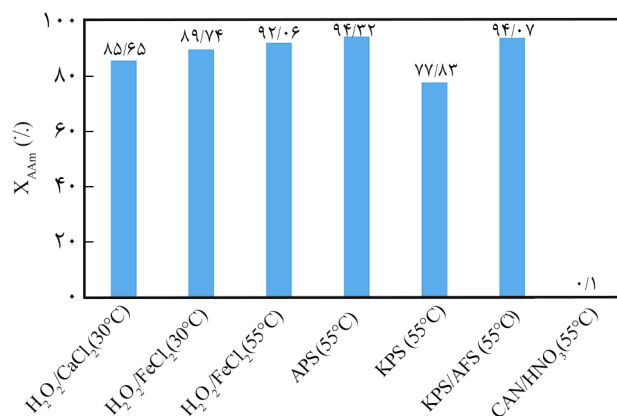
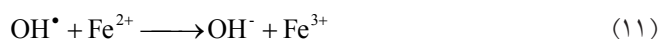
در معادله (۴)، ثابت سرعت تجزیه آغازگر است. رادیکال هیدروکسیل تولید شده، از یک طرف به پیوندزنی مونومر آکریل آمید (AAm) به لیگنین منجر می‌شود (معادله (۷)) و از طرف دیگر می‌تواند واکنش هوموپلیمرشدن آکریل آمید را پیش‌برد (معادله (۸)).



از طرف دیگر، وجود عامل کاهنده، همچون Fe²⁺، بازده پیوندی بیشتری را موجب می‌شود [۵]. به عبارت دیگر، پرسولفات در مجاورت فلزات واسطه واکنش زیر را پیش می‌برد:



واکنش Fe²⁺ با پتاسیم پرسولفات، یون‌های SO₄^{•-} را تولید می‌کند. برهم‌کنش SO₄^{•-} با آب، OH[•] را به وجود می‌آورد که مسئول انتشار بیشتر زنجیر و در نتیجه باعث تشکیل کوبلیمر پیوندی همراه با هوموپلیمر می‌شود. براساس این سازوکار SO₄^{•-} و OH[•] هر دو در کوبلیمرشدن پیوندی درگیر می‌شوند. Fe²⁺ اضافی، با رادیکال‌های هیدروکسیل و یون رادیکال سولفات طبق سازوکار زیر مصرف می‌شود:



شکل ۸- اثر سامانه آغازگر بر درصد تبدیل مونومر آکریل آمید در مجاورت لیگنین.

بنا به دو دلیل بیان شده، تشکیل کوبلیمر پیوندی و هوموپلیمر آزاد در این سامانه‌ها امکان‌پذیر است.

همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، درصد تبدیل مونومر در کوبلیمر آغاز شده با سامانه H₂O₂/FeCl₂ در دمای ۵۵°C، اندکی بیشتر از همین سامانه با دمای ۳۰°C است. این مشاهده بدین دلیل است که با افزایش دما، غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل تشکیل شده از کاهش هیدروژن پراکسید و آهن (II) کلرید افزایش یافته که به تولید مکان‌های فعال برای پیوند روی سطح لیگنین به منظور انجام واکنش کوبلیمرشدن پیوندی منجر شده است [۱۵].

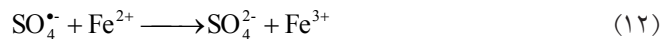
در کل انتظار می‌رود، این افزایش درصد تبدیل مونومر با افزایش دما، به دلایل زیر باشد: اول اینکه تجزیه بهتر سامانه اکسایش-کاهش، به افزایش رادیکال‌های آزاد منجر می‌شود. دلیل دوم افزایش قابلیت تحرک مولکول‌های مونومر و برخورد با درشت‌رادیکال‌های زنجیر اصلی لیگنین است. دلیل سوم افزایش سرعت نفوذ مونومرها و آغازگر به زنجیرهای پلیمری است. در نهایت، افزایش سرعت شروع و رشد زنجیر پیوندی چهارمین دلیلی است که باعث افزایش درصد تبدیل مونومر می‌شود [۱۶،۳۱].

اما، درباره متفاوت بودن مقادیر درصد تبدیل مونومر برای سامانه آغازگر پتاسیم پرسولفات که یک بار به تنهایی و بار دیگر در کنار کمک‌آغازگر آمونیوم آهن (II) سولفات به کار گرفته شده است، مشاهده می‌شود که اثر کمک‌آغازگر در این واکنش، اثری مثبت بوده و کارایی آغازگر را افزایش داده است. از میان آغازگرهای اکسایش-کاهش، KPS بارها در محلول‌های آبی برای پیوند مونومر به پلیمر طبیعی استفاده شده است. زمانی که محلول آبی دارای پرسولفات گرما داده می‌شود، آغازگر تجزیه شده و رادیکال-یون سولفات را به همراه سایر گونه‌های رادیکالی تولید می‌کند [۳۲]. یون رادیکال سولفات

مقدار جامد سیاه، ۴۱٪ وزنی و لیگنین موجود در این جامد برابر با ۳۲/۱۹٪ وزنی بود. اثر متغیرهای واکنش بر روند کوپلیمرشدن بررسی شد. این بررسی نشان داد، متغیرهای غلظت مونومر، دمای واکنش و نوع آغازگر بر درصد تبدیل مونومر و نیز درصد پیوندزنی بسیار مؤثرند. در بین کوپلیمرهای سنتزی برپایه لیگنین بومی، بازه تغییر درصد تبدیل مونومر در میان سامانه آغازگرهای مختلف در محدوده ۷۷/۸۳-۹۴/۳۲٪ بود که بیشترین آن به سامانه آمونیوم پرسولفات و کمترین مقدار آن به سامانه پتاسیم پرسولفات مربوط می‌شد. در مجاورت سامانه CAN/HNO_3 واکنش پیش نرفت. در مجموع، همه درصد تبدیل مونومرهای به‌دست آمده به‌طور شایان توجهی زیاد بودند. زمانی که از سامانه آغازگر $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CaCl}_2$ در دمای 30°C استفاده شد، کوپلیمرشدن پیوندی بدون تشکیل هرگونه هوموپلیمر آزاد پیش رفت، درحالی که در سایر سامانه‌ها، امکان تشکیل هوموپلیمر آزاد نیز وجود داشت.

مراجع

1. Neff J.M., McKelvie S., and Ayers R.C.J., Environmental Impacts of Synthetic Based Drilling Fluids, Report Prepared for MMS by Robert Ayers and Associates, U.S. Department of the Interior Minerals Management Service, New Orleans, 2000.
2. Chung H., *Chemistry and Applications of Bio-inspired and Bio-derived Polymers*, PhD Thesis, Carnegie Mellon University, 2011.
3. Laurichesse S. and Avérous L., Chemical Modification of Lignins: Towards Biobased Polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 1266-1290, 2014.
4. Misra B.N., Mehta I.K., and Khetarpal R.C., Grafting onto Cellulose. VIII. Graft Copolymerization of Poly(ethylacrylate) onto Cellulose by Use of Redox Initiators. Comparison of Initiator Reactivities, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2767-2775, 1984.
5. Yazdanipedram M., Lagos A., Campos N., and Retuert J., Comparison of Redox Initiators Reactivities in the Grafting of Methyl-Methacrylate onto Chitin, *Int. J. Polym. Mater.*, **18**, 25-37, 1992.
6. Chen R.L., Kokta B.V., Daneault C., and Valade J.L., Some Water-soluble Copolymers from Lignin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4815-4826, 1986.
7. Meister J.J., Lathia A., and Chang F.F., Solvent Effects, Species and Extraction Method Effects, and Coinitiator Effects in the Grafting of Lignin, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **29**, 1465-1473, 1991.
8. Rong H., Gao B., Zhao Y., and Sun S., Advanced Lignin-Acrylamide Water Treatment Agent by Pulp and Paper Industrial Sludge: Synthesis, Properties and Application, *J. Environ. Sci.*, **25**, 2367-2377, 2013.
9. Keming X., Haiyan L., Dong Long T., and Yongjian L., Lignin Recovery from the Black Liquor of Reed Pulping, *Adv. Mater. Res.*, **512-515**, 2376-2380, 2012.
10. Thring R.W., Chornet E., and Overend R.P., Recovery of a Solvolytic Lignin: Effects of Spent Liquor/Acid Volume Ratio, Acid Concentration and Temperature, *Biomass*, **23**, 289-305, 1990.
11. Mishra S.B., Mishra A.K., Kaushik N.K., and Khan M., Study of Performance Properties of Lignin-based Polyblends with Polyvinyl Chloride, *J. Mater. Process. Technol.*, **183**, 273-276, 2007.
12. Mai C.A. and Majcherczyk A.H., Chemo-enzymatic Synthesis and Characterization of Graft Copolymers from Lignin and Acrylic Compounds, *Enzyme Microb. Technol.*, **27**, 167-175, 2000.
13. Meister J.J. and Patll D.R., Synthesis of Graft Copolymers from



با توجه به سازوکارهای نشان داده شده، بیشتر بودن بازده تبدیل مونومر در سامانه آغازگر شامل یون آهن (II) نسبت به سامانه آغازگر فاقد آن، توجیه می‌شود.

نتیجه گیری

کوپلیمرهای پیوندی لیگنین-آکریل آمید به روش پلیمرشدن رادیکال آزاد با استفاده از سامانه‌های مختلف آغازگر اکسایش-کاهش با موفقیت سنتز و با استفاده از آزمون‌های وزن‌سنجی، طیف‌سنجی‌های زیرقرمز تبدیل فوریه و رزونانس مغناطیسی هسته پروتون شناسایی شدند. استخراج لیگنین از مایع سیاه با استفاده از روش اسیدی کردن و خالص‌سازی آن با انحلال در تتراهیدروفوران به‌خوبی انجام شد.

- Lignin and 2-Propenamide and Applications of the Products to Drilling Muds, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**, 306-313, 1985.
14. Meister J.J., Patil D.R., and Channel H., Properties and Applications of Lignin-Acrylamide Graft Copolymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3457-3477, 1984.
 15. Li H., Zhang Q., Gao P., and Wang L., Preparation and Characterization of Graft Copolymer from Dealkaline Lignin and Styrene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 41900-41908, 2015.
 16. Mahdavi M., Ahmad M.B., Haron M.J., Rahman M.Z.A., and Fatehi A., Optimized Conditions for Graft Copolymerization of Poly(acrylamide) onto Rubberwood Fibre, *Bioresources*, **6**, 5110-5120, 2011.
 17. Mohamad Ibrahim M.N., Ahmed-Haras M.R., Sipaut C.S., Aboul-enein H.Y., and Abdullahi A.M., Preparation and Characterization of a Newly Water Soluble Lignin Graft Copolymer from Oil Palm Lignocellulosic Waste, *Carbohydr. Polym.*, **80**, 1102-1110, 2010.
 18. Abdolkhani A., Mirshokraie S.A., Hamzeh Y., Hejazi S., and Nouri A., Elucidation of Chemical Structure of Wood Lignin by Dissolving in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride Ionic Liquid, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **24**, 279-289, 2011.
 19. Chung H. and Washburn N.R., Improved Lignin Polyurethane Properties with Lewis Acid Treatment, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 2840-2846, 2012.
 20. Pu Y., Hallac B., and Ragauskas A.J., Plant Biomass Characterization: Application of Solution- and Solid-state NMR Spectroscopy, in: *Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals*, Wyman C.E. (Ed.), John Wiley and Sons, UK, Chapt. **18**, 375-396, 2013.
 21. Musavian A., *Use of Atom Transfer Radical Polymerization Method for Synthesis of Water-Soluble Lignin Graft Copolymer*, MSc Thesis, Tarbiat Modarres University, 2015.
 22. Mohamad Ibrahim M.N., Noorhaida M.N., Nor Nadiyah M.Y., Azilawati M.G., and Shuib S., Lignin Graft Copolymer as Mud Thinner for Deep Well Drilling Operation, *J. Appl. Sci.*, **6**, 2593-2598, 2006.
 23. Bykov I., *Characterization of Natural and Technical Lignins Using FTIR Spectroscopy*, MSc Thesis, Lulea University of Technology, 2008.
 24. Kline L.M., Hayes D.G., Womac A.R., and Labbe N., Simplified Determination of Lignin Content in Hard and Soft Woods via UV-Spectrophotometric Analysis of Biomass Dissolved in Ionic Liquids, *Bioresources*, **5**, 1366-1383, 2010.
 25. Maia A.M.S., Silva H.V.M., Curti P.S., and Balaban R.C., Study of the Reaction of Grafting Acrylamide onto Xanthan Gum, *Carbohydr. Polym.*, **90**, 778-783, 2012.
 26. Ibrahim M.N.M., Yusof N.N.M., and Hashim A., Comparison Studies on Soda Lignin and Soda- Anthraquinone Lignin, *Malaysian J. Anal. Sci.*, **11**, 206-212, 2007.
 27. Sharma B.R., Kumar V., and Soni P.L., Ceric Ammonium Nitrate-Initiated Graft Copolymerization of Acrylamide onto Cassia Tora Gum, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 3250-3255, 2002.
 28. Ibrahim M.N.M., Lim S.L., Ahmed-Haras M.R. and Fayyadh F.S., Preparation and Characterization of Lignin Graft Copolymer as a Filtrate Loss Control Agent for the Hydrocarbon Drilling Industry, *Bioresources*, **9**, 1472-1487, 2014.
 29. Ibrahim N.A., Yunus W.M.Z.W., Abu-Ilaiwi F.A., Ab Rahman M.Z., Bin Ahmad M., and Dahlan K.Z.M., Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Oil Palm Empty Fruit Bunch Fiber Using H_2O_2/Fe^{2+} as an Initiator, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 2233-2238, 2003.
 30. Meena R. and Bhattacharya A., *Cellulose-based Graft Copolymers: Structure and Chemistry*, Thakur V.K. (Ed.), CRC, 13-40, 2015.
 31. Abu-ilaiwi F.A., Ahmad M.B., Ibrahim N.A., Ab Rahman M.Z., Dahlan K.Z. Md., and Wan Yunus W.M.Z., Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Rubber-Wood Fiber Using H_2O_2 and Fe^{2+} as an Initiator System, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 2499-2503, 2003.
 32. Mafakhery S. and Taghizadeh M., Kinetics and Mechanism of Graft Polymerization of Acrylonitrile onto Starch Initiated with Potassium Persulfate, *J. Sci. Islam. Repub. Iran*, **12**, 2-7, 2001.