

研究论文

木质素磺酸钠的结构特征及用作烯酰吗啉 水分散粒剂分散剂

李志礼, 庞煜霞, 李晓娜, 邱学青

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

摘要: 采用紫外、凝胶色谱和化学滴定法分析了国内外 5 种木质素磺酸钠 (木钠) 的结构特征, 发现 Ultrazine Na 的亲水基含量达 $5.46 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 其亲水性最好; Kinsperse126 的磺酸基含量达 $2.05 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; 广纸木钠的重均分子量达 13000, 石岷木钠为 10000。以各木钠为分散剂, 制备烯酰吗啉水分散粒剂 (WG), 并测试其应用性能。以 Kinsperse126 为分散剂的 WG 悬浮率高达 95.03%, 以石岷木钠为分散剂的 WG 悬浮率为 89.70%。木钠的分散能力随磺酸基含量和分子量的增加而提高, 磺酸基对木钠的分散性能的贡献更大。首次采用 Turbiscan LabExpert 分散稳定仪测定烯酰吗啉 WG 悬浮液的稳定性, 以 Kinsperse126 作分散剂的悬浮液稳定性最好, 在 15 min 时才出现沉淀, 厚度仅 0.38 mm, 广纸木钠为分散剂的悬浮液中颗粒粒径增幅仅 $0.59 \mu\text{m}$ 。悬浮液的稳定性与木钠的分散能力正向相关, 且分子量大的分散剂能减缓颗粒粒径的增长。

关键词: 木质素磺酸钠; 烯酰吗啉; 水分散粒剂; 分散剂

中图分类号: TQ 423.92; TQ 45

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 08-2127-07

Structural characteristics of sodium lignosulfonates and its use as dispersant of dimethomorph water-dispersible granules

LI Zhili, PANG Yuxia, LI Xiaona, QIU Xueqing

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

Abstract: Structural characteristics of different sodium lignosulfonates (SLs), Kinsperse126, Ultrazine Na, Borresperse Na, GZMN, and SXMN were investigated with ultraviolet spectrum, gel chromatography and chemical titration. The total hydrophilic groups content of Ultrazine Na was $5.46 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, which was the highest among these SLs. The sulfonic groups content of Kinsperse126 was $2.05 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, which was the highest among these SLs. The weight-mean relative molecular weight (M_w) of GZMN was 13000, which was the largest of these SLs. M_w of SXMN was 10000. Each SL was used as dispersant of dimethomorph water-dispersible granules (WG) respectively. The properties of dimethomorph WG were also investigated. The suspending rate of the WG with Kinsperse126 was as high as 95.03%. The suspending rate of the WG with SXMN was 89.70%. The dispersion ability of SL increased with increasing content of sulfonic groups and increasing M_w . Moreover, the sulfonic groups content was more important than M_w . Turbiscan LabExpert was initially used to estimate the stability of dimethomorph WG's suspension. The suspension with Kinsperse126 had the best stability, in which deposition

2007-12-16 收到初稿, 2008-05-07 收到修改稿。

联系人: 邱学青。第一作者: 李志礼 (1979-), 男, 博士研究生。

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目 (2006ABE01A07-11); 国家自然科学基金项目 (20676040); 广东省科技攻关项目 (2007A020100001-5)。

Received date: 2007-12-16.

Corresponding author: Prof. QIU Xueqing. E-mail: cexqqiu@scut.edu.cn

Foundation item: supported by the Eleventh Five National Science and Technology Support Plan Projects (2006ABE01A07-11) and the National Natural Science Foundation of China (20676040).

did not appear until 15 min and the height of sediment was only 0.38 mm. Particle size increase in the WG's suspension with GZMN was only 0.59 μm which was the lowest. The stability depended on the dispersion ability of SL; furthermore, a larger M_w could weaken particle size increase.

Key words: sodium lignosulfonate; dimethomorph; water-dispersible granules; dispersant

引 言

水分散粒剂 (WG) 是 20 世纪 80 年代开发的一种农药新剂型, 具有流动性好、粉尘少、易计量、便于包装、入水崩解快、对药效无影响等优点, 是最具发展前途的农药剂型^[1]。WG 主要由农药原药和助剂两部分组成, 助剂本身并无活性, 但能提高农药药效却不改变其基本性质。常用助剂包括分散剂、润湿剂、崩解剂、填料等, 其中分散剂在固体颗粒表面上吸附, 通过静电或空间位阻等作用, 防止颗粒发生聚集和沉降^[2]。常用的分散剂有烷基萘磺酸盐、木质素磺酸盐和聚羧酸盐等。

木质素磺酸盐是一种阴离子型分散剂, 具有成本低、适应性广等优点, 广泛用于水泥减水剂、水煤浆添加剂、涂料、农化产品、石油工业等领域^[3-6]。目前用作分散剂的木质素磺酸盐大都来自造纸工业中亚硫酸盐法和牛皮纸浆法的副产品, 其含量不高, 附带大量的糖分、碳水化合物、水溶性木材萃取物和无机盐等。国外对木质素磺酸盐的研究较早, 目前国外农药中所用分散剂以木质素磺酸盐及其改性产品居首位^[7]。美国 Westvaco、挪威 Borregaard、加拿大 Reed 是目前生产木质素磺酸盐产品较好的公司, 其产品一般经过提纯、脱色、脱糖, 甚至氧化、磺化、缩合等工艺进行改性, 具有良好的分散性能, 但价格较贵。国内的木质素磺酸盐产品一般仅经过简单的除糖工艺, 其性能与国外产品相比有较大的差距^[7]。

本文以国内外常用的 5 种木质素磺酸钠 (木钠) 为研究对象, 通过紫外、凝胶色谱、化学滴定等方法分析其结构特征, 并用作分散剂制备烯酰吗啉 (dimethomorph) WG, 研究它们对烯酰吗啉 WG 应用性能的影响, 揭示国内外常用木钠 (SL) 结构特征和应用性能上的差异, 为木钠用作农药分散剂的选择和改性提供指导。

本文首次采用 Turbiscan LabExpert 分散稳定性分析仪分析烯酰吗啉 WG 悬浮液的分散稳定性。该仪器是一种光学仪器, 具有直接测量、不破坏样品、

直观、高效等优点, 适合分析分散体系的稳定性^[8-9]。其采用脉冲近红外光源, 当光线射向分散体系时, 将发生透射和散射现象。依据米氏理论, 颗粒粒径大小和体积浓度均会影响发光强度的变化^[10], 由发光强度随时间的变化规律可判断体系发生颗粒上浮/沉降或聚集, 经计算可得体系的颗粒体积浓度、沉淀层/乳化层厚度以及颗粒的粒径变化等^[11]。

1 实验部分

1.1 实验药品

烯酰吗啉原药产自江苏耕耘化学有限公司 ($\geq 95.0\%$); 润湿剂为十二烷基磺酸钠; 复配剂为乙基萘磺酸盐。5 种木钠分别为: Borregaard 公司的 Kinsperse126、Ultrazine Na、Borresperse Na, 广州造纸厂木质素磺酸钠 (广纸木钠, GZMN) 和石岷造纸厂木质素磺酸钠 (石岷木钠, SXMN)。

1.2 紫外光谱和木钠相对含量的测定

用紫外分光光度计测定木钠在 200~400 nm 范围的紫外吸收光谱^[12]。对 5 种粗木钠进行超滤分级, 并经阴阳离子交换树脂, 除去糖类半纤维、无机盐和其他水溶性糖类, 得到纯化木钠。分别以 5 种纯化木钠为标准样, 做出标准浓度曲线, 由标准浓度曲线定量检测相应粗木钠中纯木钠的相对含量。

1.3 木钠中亲水基团含量和平均相对分子量的测定

木钠经阴阳离子交换树脂纯化, 采用电导滴定法测定磺酸基含量^[13]; 以对羟基苯甲酸作为内标物, 以 KOH-异丙醇标准溶液作滴定液, 在二甲基甲酰胺介质中进行电导滴定, 测定木钠分子中的羧酸基含量^[14]; 木钠中酚羟基在酸性和碱性条件下具有不同的吸光度, 利用该特性采用紫外差示光谱法测定其酚羟基含量^[15]。

采用 Waters 1515 ISO-cratic HPLP Pump/Waters 2487 Dual λ Absorbance Detector 凝胶色谱仪, 以 0.1 mol \cdot L⁻¹ 的 NaNO₃ 溶液作为流动相, 以聚苯乙烯磺酸钠标准样为基准相对分子质量, 测

定木钠的平均相对分子量^[16-17]。

1.4 烯酰吗啉 WG 的制备及其应用性能的测定

取一定量烯酰吗啉原药、润湿剂、复配剂和分散剂在 Philips HR 1727 型高速搅拌机中充分混合，加入占固体总质量 15% ~ 20% 的水，搅拌 210~300 s，制得 WG 粗产品，在 55℃ 下干燥 30 min，过筛，取 0.45 ~ 0.90 mm 级分作为最终产品。

烯酰吗啉 WG 的悬浮率按 CIPAC MT15 测定，有效成分含量用 Agilent 1100 HPLC 测定^[18]；润湿性按刻度量筒法测定^[19]；崩解性按刻度量筒法测定^[20]，一般低于 3 min 为合格；分散性按量筒混合法测定^[20]，通常低于 10 次为合格。

1.5 烯酰吗啉 WG 悬浮液的分散稳定性测试

采用法国 Formulacion 公司的 Turbiscan LabExpert 分散稳定仪测定烯酰吗啉 WG 悬浮液的分散稳定性。其基本原理是^[8-11]：透射光强度随分散体系颗粒体积分浓度的增大而减小，超过临界浓度 ($\phi_c = 0.08\%$) 后透射光强度为零；当分散体系中分散相粒径一定，体积分浓度小于临界浓度时，背散射光强度随着体积分浓度的增大而减小，当体积分浓度大于临界浓度，背散射光强度随着体积分浓度增大而增大。当分散体系体积分浓度一定，体系中颗粒粒径小于临界值 ($d_c = 0.3 \mu\text{m}$) 时，背散射光强度随着粒径的增大而增大，当分散相粒径大于临界值时，背散射光强度随着粒径增大而减小。

实验方法：取一定量烯酰吗啉 WG 加入适量水中配成体积分浓度为 1.5% 的悬浮液，将悬浮液移至圆柱形测量池中，用近红外光 ($\lambda = 880 \text{ nm}$) 从测量池底部 (0 mm) 开始扫描，经中部 (20 mm) 至顶部 (45 mm)，5 min 扫描一次，共扫描 60 min，温度为 30℃。以悬浮液最初透射率和背散射光强度为基准，得到不同时间悬浮液的相对透射率和相对背散射光强度曲线图。

2 实验结果和讨论

2.1 木钠的紫外吸收光谱特征及其相对含量

图 1 为各木钠在 200~400 nm 范围的紫外吸收光谱图，各木钠均有两个特征吸收峰，在 210 nm (peak 1) 附近的吸收为共轭烯键吸收带，在 280 nm (peak 2) 附近的吸收为芳香环吸收带。从图 1 可见 Borrespense Na 在 280 nm 处的吸收向短波长方向移动，这是由于含有较多对称性高的紫丁香基

引起的；广纸木钠在 280 nm 处的吸收向长波长方向移动，发生深色化，这是由于其含有较多的愈创木基引起的。其余 3 种木钠的吸收峰波长差别不大。

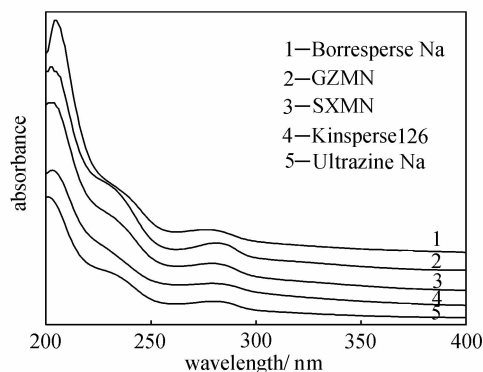


图 1 不同木钠的紫外吸收光谱图

Fig. 1 Ultraviolet absorption spectrograms of different SLs

工业木钠中杂质的含量随制浆工艺和提纯方法不同而存在较大差别，杂质可能阻碍木钠在农药颗粒上的吸附，降低其分散性能。对比粗木钠和标准样在 280 nm 处的吸光度，可得不同木钠的相对含量，如表 1 所示。Kinsperse126、Ultrazine Na 和 Borrespense Na 的含量均在 90% 以上，而广纸木钠和石岬木钠含量仅分别为 68.04% 和 57.24%，表明 Borregaard 公司的 3 种木钠经过较高度度的纯化，而国内两种木钠可能只经过简单的提纯。

表 1 不同木钠的紫外吸收峰的波长及其相对含量

Table 1 Ultraviolet absorption spectroscopy and relative content of different SLs

SL	Absorption/nm		Relative content of SL/%(mass)
	peak 1	peak 2	
Kinsperse126	203	279	94.89
Borrespense Na	205	276	97.02
Ultrazine Na	201	279	92.70
GZMN	203	281	68.04
SXMN	204	279	57.24

2.2 木钠中亲水基团含量和平均相对分子质量的测定

木钠中官能团含量和分子量大小对分散性有很大的影响^[21-23]。疏水基团含量高有利于表面活性剂在疏水性农药颗粒上吸附，改善颗粒的亲水性，降低固液界面张力；分子量大的分散剂吸附能力较强，不易脱落或转移，有利于形成空间位阻，可有

表 2 不同木钠的亲水基含量和平均相对分子质量

Table 2 Contents of total hydrophilic groups and mean relative molecular weight of different SLs

SL	Sulfonic groups content /mmol · g ⁻¹	Carboxy groups content /mmol · g ⁻¹	Phenolic hydroxyl content /mmol · g ⁻¹	Total hydrophilic groups content /mmol · g ⁻¹	M _w	M _n	M _w /M _n
Kinsperse126	2.05	2.76	0.36	5.17	5200	1200	4.33
Borresperse Na	1.20	3.11	0.41	4.72	7100	2700	2.63
Ultrazine Na	1.36	3.59	0.51	5.46	5500	2000	2.75
GZMN	1.13	3.15	0.47	4.75	13000	3500	3.71
SXMN	1.33	2.64	0.47	4.44	10000	2700	3.70

效防止颗粒的聚集。实验测定了各木钠的磺酸基、羧基和酚羟基含量,并算得 3 种亲水基团的总含量。采用凝胶色谱测定各木钠的重均分子量 (M_w) 和数均分子量 (M_n),列于表 2 中。

从表 2 可以看出,亲水基含量以 Ultrazine Na 和 Kinsperse126 最高,分别为 $5.46 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $5.17 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,其亲水性最好;其余 3 种木钠的亲水基含量相差不大,亲水性也相差不大。羧基含量以 Ultrazine Na 最高,为 $3.59 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$;广纸木钠和 Borresperse Na 的羧基含量相差不大,分别为 $3.15 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $3.11 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$;Kinsperse126 和石岷木钠仅分别为 $2.76 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2.64 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$;Ultrazine Na 可能经过较程度的氧化改性。磺酸基含量以 Kinsperse126 最高,为 $2.05 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$;Ultrazine Na 和石岷木钠分别为 $1.36 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.33 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$;Borresperse Na 和广纸木钠仅分别为 $1.20 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.13 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$;Kinsperse126 可能经过较程度的磺化改性。各木钠的酚羟基含量相差不大,在 $0.36 \sim 0.51 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间。

重均分子量以广纸木钠最高为 13000,其对农药颗粒的吸附性能可能较好;石岷木钠的重均分子量为 10000, Borresperse Na 为 7100;而 Ultrazine Na 和 Kinsperse126 仅分别为 5500 和 5200,这可能与较高的亲水基含量有关,因为较高的亲水基含量会导致分子量降低^[23]。

2.3 木钠对烯酰吗啉 WG 应用性能的影响

以各木钠作分散剂制备烯酰吗啉 WG,测定其应用性能列于表 3。Kinsperse126 WG 的悬浮率最高为 95.03%, Ultrazine Na 的为 75.52%,由表 2 可知这两种分散剂的重均分子量相近,但 Kinsperse126 的磺酸基含量较高,说明在分子量大小相近的情况下,磺酸基含量越高,木钠的分散能力越强,这是因为较多的磺酸基能提高颗粒的亲水性,同时使颗

粒表面带有更多电荷,形成更强的静电作用力,从而防止颗粒间的聚集。由表 2、表 3 可知石岷木钠和 Ultrazine Na 的磺酸基含量相差不大,而石岷木钠 WG 悬浮率为 89.70%,高于 Ultrazine Na,又石岷木钠的分子量高于 Ultrazine Na,这说明在磺酸基含量相近情况下,分子量越高其分散能力越强,这是因为分子量高的分散剂更容易吸附在颗粒表面,形成较强的空间位阻作用从而有效阻止颗粒间的聚集;同理广纸木钠的分散能力强于 Borresperse Na。

表 3 不同木钠烯酰吗啉 WG 的应用性能

Table 3 Properties of dimethomorph WG using different SLs as dispersants

SL	Suspending rate/%	Wettability /s	Disintegrative property/s	Dispersibility /times
Kinsperse126	95.03	36	44	4
Borresperse Na	62.80	42	52	4
Ultrazine Na	75.52	34	43	4
GZMN	86.44	30	40	3
SXMN	89.70	32	43	5

由前面分析可知 Borresperse Na、石岷木钠和广纸木钠的分子量均大于 Kinsperse126,但悬浮率反而更低,这可能是因为磺酸基对分散性能的贡献更大。

由表 3 可知,以 Borresperse Na 作分散剂的 WG 润湿性为 42 s,其余 WG 的润湿性更好,在 30~36 s 内;各 WG 的崩解性均在 60 s 以内,符合应用要求;各 WG 的分散性均在 5 次以内,符合应用要求^[20]。

由表 2 可知,多分散性指数 (M_w/M_n) 以 Kinsperse126 最高为 4.33,石岷木钠和广纸木钠分别为 3.70 和 3.71, Borresperse Na 和 Ultrazine Na 仅分别为 2.63 和 2.75,与悬浮率大小的顺序一致。多分散性指数高代表分子量分布宽,因而有

可能在颗粒表面上通过高低分子量级分的结合，形成致密的吸附层，提高吸附量，有利于分散。

由此可见，具有较高分子量和较高磺酸基含量均有利于提高木钠的分散能力；分子量相近时，木钠的分散能力随磺酸基含量的增加而提高；磺酸基含量相近时，木钠的分散能力随分子量的增加而提高；磺酸基对分散性能的贡献更大；木钠的分散能力与多分散性指数也有一定的正向相关性。

2.4 木钠对烯酰吗啉 WG 悬浮液稳定性的影响

WG 悬浮液中分散相颗粒很小，具有很大的表面能，颗粒之间有相互聚集的趋势；同时颗粒会在重力的作用下逐渐沉降，这两种现象均会导致悬浮液的稳定性降低。WG 悬浮液稳定性的降低将进一步影响其药效，因此悬浮液的稳定性是衡量其性能的重要指标之一。分散在悬浮液中的颗粒既不上浮，也不聚集下沉，这种状态维持的时间越长，说明其稳定性越好，反之越差。图 2 为各 WG 悬浮液的在 60 min 时的相对透射率曲线。从图 2 可知，分散剂为 Kinsperse126、广纸木钠、石岷木钠时，WG 悬浮液的相对透射率为零，其浓度仍大于临界浓度；分散剂为 Ultrazine Na 和 Borresperse Na 时，WG 悬浮液顶部的相对透射率明显增大，分别达到 13.7% 和 11.9%，说明此段浓度降至临界浓度以下，稳定性较差。

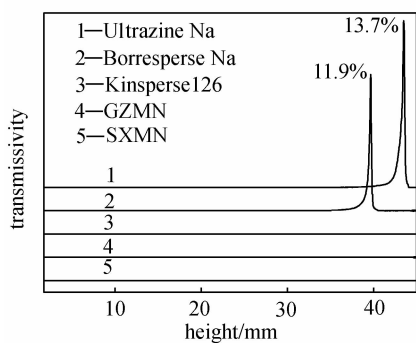
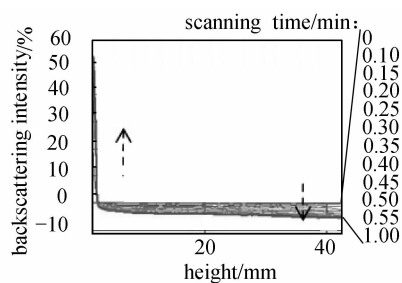


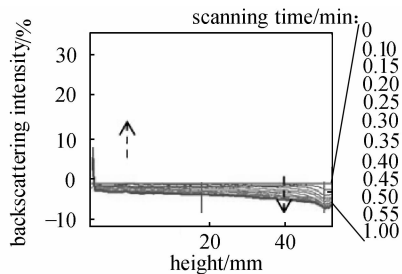
图 2 不同木钠烯酰吗啉 WG 悬浮液在 60 min 时的相对透射率曲线

Fig. 2 Relative transmissivity of dimethomorph WG's suspension with different SLs after 60 min

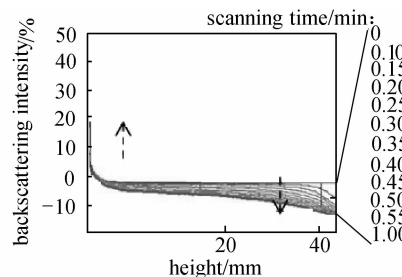
图 3 为各 WG 悬浮液的相对背散射光强度随时间的变化曲线（图中箭头表示随时间增加曲线变化的方向）。由图 3 可知，随着时间增加，各 WG 悬浮液顶部的相对背散射光强度均减弱，由于此时体积浓度大于临界浓度，说明其浓度均降低，发生了颗粒向下迁移的过程；而底部的相对背散射光强



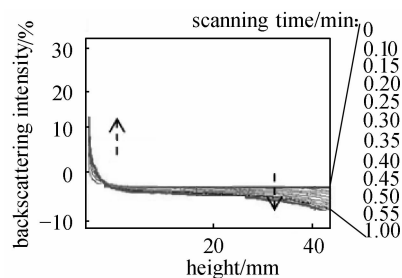
(a) Ultrazine Na



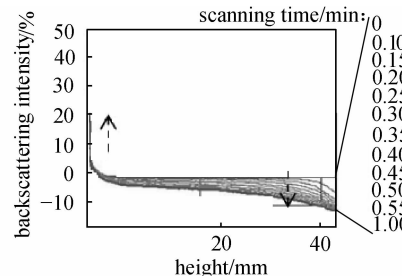
(b) Borresperse Na



(c) Kinsperse126



(d) GZMN



(e) SXMN

图 3 不同木钠烯酰吗啉 WG 悬浮液相对背散射光强度随时间的变化曲线

Fig. 3 Relative backscattering intensity of dimethomorph WG's suspensions with different SLs as time increasing

度均随时间增加而增大,说明底部的浓度均增大,发生了颗粒的沉降,通过软件 Turbiscan LabExpert 可计算出悬浮液出现沉淀层的时间和厚度,列于表 4。由图 3 还可知各 WG 悬浮液中部的相对背散射光强度随时间增加而减弱,由于此时体系中颗粒粒径大于临界粒径,说明悬浮液中部(其体积浓度可假定恒定不变)发生了颗粒粒径增大的过程,取样品池中部一薄层(厚度 0.08 mm)悬浮液进行分析,通过软件 Turbiscan LabExpert 可计算出各悬浮液中颗粒粒径的变化,列于表 4。

表 4 不同木钠烯酰吗啉 WG 悬浮液的稳定性能

Table 4 Stability of dimethomorph WG's suspension with different SLs

SL	Beginning of sediment /min	Height of sediment /mm	Initial particle size / μm	Final particle size / μm	Particle size increase / μm
Kinspersel26	15	0.38	4.32	5.26	0.94
Borresperse Na	10	0.49	12.58	15.71	3.13
Ultrazine Na	5	0.50	10.64	14.26	3.62
GZMN	5	0.42	3.70	4.29	0.59
SXMN	5	0.44	6.68	8.78	2.10

烯酰吗啉 WG 悬浮液属于不稳定的分散体系,其颗粒易发生聚集和沉降。由表 4 可知, Kinspersel26 为分散剂的 WG 悬浮液中颗粒粒径由 4.32 μm 增长至 5.26 μm , 增幅为 0.94 μm , 由 Stocks 定律可知颗粒粒径越小其沉降速率越小, 该悬浮液直到 15 min 才开始出现沉淀层, 其厚度仅有 0.38 mm; 而 Borresperse Na 和 Ultrazine Na WG 悬浮液颗粒粒径分别从 12.58 μm 和 10.64 μm 增长至 15.71 μm 和 14.26 μm , 增幅分别为 3.13 μm 和 3.62 μm , 其悬浮液分别在 10 min 和 5 min 出现沉淀层, 厚度分别为 0.49 mm 和 0.5 mm。Kinspersel26 WG 的稳定性最好, 对比前述分析可知, 具有较强分散能力的木钠对烯酰吗啉 WG 悬浮液的稳定性也较好。

由表 4 可知, 石岷木钠 WG 悬浮液中颗粒粒径从 6.68 μm 增长至 8.78 μm , 增幅为 2.10 μm , 其沉淀层为 0.44 mm, 均低于 Ultrazine Na, 因此其稳定性较好, 与其分散能力一致; 同理广纸木钠对烯酰吗啉 WG 悬浮液的稳定性优于 Borresperse Na。

要特别提出的是, 石岷木钠的分散性能优于广纸木钠, 但由稳定性测试发现, 广纸木钠 WG 悬

浮液中颗粒粒径从 3.70 μm 增长至 4.29 μm , 其增幅为 0.59 μm , 沉淀层为 0.42 mm, 均低于石岷木钠, 表明以广纸木钠为分散剂的 WG 悬浮液的稳定性更好。分析认为这是由于广纸木钠具有更高的分子量, 更能阻止颗粒的粒径增长, 降低颗粒的沉淀速率。对比表 2 和表 4 可知, 除 Kinspersel26 (其磺化度最高) 外, 分子量越大的木钠, 其 WG 悬浮液中粒径增长幅度越小。

通过上述分析可知, 分散能力越强的木钠对 WG 悬浮液的稳定能力也越强; 在磺酸基含量相近的情况下, 分子量越大越能阻止颗粒的粒径增长, 其稳定性更好。

3 结 论

(1) Borregaard 公司的 Kinspersel26、Ultrazine Na 和 Borresperse Na 中木钠的相对含量均在 90% 以上, 广纸木钠和石岷木钠的相对含量分别为 68.04% 和 57.24%。亲水基含量以 Ultrazine Na 和 Kinspersel26 最高, 分别为 5.46 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 5.17 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 其亲水性最好。

(2) Kinspersel26 的磺酸基含量最高达 2.05 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 以其作分散剂的烯酰吗啉 WG 悬浮率达到 95.03%; 广纸木钠的重均分子量最高为 13000, 其 WG 的悬浮率为 86.44%; 石岷木钠的重均分子量为 10000, 其 WG 的悬浮率为 89.70%。分子量相近时, 木钠的分散能力随磺酸基含量增加而提高; 磺酸基含量相近时, 木钠的分散能力随分子量增加而提高; 磺酸基对木钠的分散能力的贡献更大; 木钠的分散能力与其多分散性指数也有一定的正向相关性。

(3) 以 Kinspersel26 为分散剂时, 烯酰吗啉 WG 悬浮液直至 15 min 才出现沉淀, 颗粒初始粒径为 4.32 μm , 沉淀层厚度为 0.38 mm, 稳定性最好; 广纸木钠悬浮液的颗粒初始粒径为 3.70 μm , 沉淀层厚度为 0.42 mm, 稳定性较好。悬浮液的稳定性随木钠的分散能力增加而提高, 具有较高磺酸基含量和较大分子量的木钠有利于提高其悬浮液的稳定性, 且分子量大的分散剂能减缓悬浮液中颗粒粒径的增长。

References

- [1] Ling Shihai (凌世海). Solid Formulation (固体制剂). 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 279-281

- [2] Qiu Xueqing (邱学青), Yang Dongjie (杨东杰), Ouyang Xinping (欧阳新平). Adsorption performance of calcium lignosulphonates on surface of solid particle. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2003, **54** (8): 1155-1159
- [3] Qiu Xueqing (邱学青), Lou Hongming (楼宏铭), Yang Dongjie (杨东杰), Pang Yuxia (庞煜霞). Research progress of industrial lignin modification and its utilization as fine chemicals. *Fine Chemicals* (精细化工), 2005, **22** (3): 161-167
- [4] Zhao Jing, Wilkins R M. Controlled release of the herbicide, fluometuron, from matrix granules based on fractionated organosolv lignins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, **51** (14): 4023-4028
- [5] Zhou Mingsong (周明松), Qiu Xueqing (邱学青), Yang Dongjie (杨东杰), Zhang Nana (张娜娜). Molecular structure of sodium lignosulphonate from different materials and their properties as dispersant of coal water slurry. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, **57** (10): 2445-2449
- [6] Lebo J, Stuart E. Method for producing improved biological pesticides: US, 5529772. 1996-06-25
- [7] Ling Shihai (凌世海). The present situation and developing suggestion of pesticide adjuvant industry. *Anhui Chemical Industry* (安徽化工), 2001, **113** (5): 2-7
- [8] Chanamai R, McClements D J. Creaming stability of flocculated monodisperse oil-in-water emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, **225** (1): 214-218
- [9] Vingerhoeds M H, Blijdenstein T B, Zoet F D, van Aken G A. Emulsion flocculation induced by saliva and mucin. *Food Hydrocolloids*, 2005, **19** (5): 915-922
- [10] Borhen C F, Huffmen D R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. New York: Wiley, 1983: 82-113, 126-129, 475-482
- [11] Olivier Mengual, Ge' rard Meunier, Isabelle Cayre, Katia Puech, Patrick Snabre. Characterisation of instability of concentrated dispersions by a new optical analyzer: the TURBISCAN MA 1000. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, **152** (1): 111-123
- [12] Liu Bingyue (刘秉钺), Shi Haiqiang (石海强), Li Xingqiang (李兴强), Xu Longquan (徐龙权). Analysis of lignin content in waste liquor of rice straw pulp by ultraviolet spectrophotometer. *China Pulp & Paper* (中国造纸), 2003, **26** (6): 19-22
- [13] Pang Yuxia (庞煜霞), Yang Dongjie (杨东杰), Qiu Xueqing (邱学青), Zhang Nana (张娜娜). An improvement on the measuring method of the sulphonation degree of lignosulphonate. *China Pulp & Paper Industry* (中华纸业), 2006, **27** (11): 38-39
- [14] Gosselink R J A, Abächerli A, Semke H, Malherbe R, Käuper P, Nadif A, van Dam J E G. Analytical protocols for characterisation of sulphur-free lignin. *Industrial Crops and Products*, 2004, **19** (3): 271-281
- [15] Wexler A S. Characterization of lignosulfonates by ultraviolet spectrometry: directs and differences spectrograms. *Analytical Chemistry*, 1964, **36** (1): 213-221
- [16] Zhang Shubiao (张树彪), Qiao Weihong (乔卫红), Li Zongshi (李宗石). Measurement for relative molecular mass distribution of lignin dispersant. *Chinese Journal of Chromatography* (色谱), 2000, **18** (3): 277-279
- [17] Chen Fangeng (湛凡更), Li Jing (李静), Zhang Xufeng (张旭峰). Measurement of the relative molecular weight of lignosulphonate using gel permeation chromatography. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (分析化学), 2001, **29** (11): 1363
- [18] Yang Jianxiang (杨建湘), Huang Chaoqun (黄超群), Xiong Lili (熊莉莉). Analysis of dimethomorph by HPLC. *Fine Chemical Intermediates* (精细化工中间体), 2003, **33** (4): 50-52
- [19] Badr M Z A. Molecular rearrangements (33): Photolysis and thermolysis of aryl nitramines. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, **162** (1): 163-170
- [20] Wang Fengzhi (王凤芝), Li Bo (李波), Kong Bin (孔斌), Qi Huiqin (齐慧芹), Zou Xiangdong (邹向东). Research on the preparation of imidacloprid 70% WG. *Pesticide Science and Administration* (农药科学与管理), 2006, **25** (7): 40-42
- [21] Ruan Lang (阮朗). The trend of pesticide formulation surfactant. *World Pesticide* (世界农药), 1996, **18** (5): 39-42
- [22] Zheng Dafeng (郑大锋), Qiu Xueqing (邱学青), Lou Hongming (楼宏铭), Yang Dongjie (杨东杰). Utilization of calcium lignosulfonate with different molecular masses in mortar for shield tunneling method. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2007, **58** (9): 2382-2387
- [23] Qiu Xueqing (邱学青), Zhou Mingsong (周明松), Wang Weixing (王卫星), Xie Baodong (谢宝东), Yang Dongjie (杨东杰). Dispersion of coal particles by sodium lignosulphonate with different molecular weights. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* (燃料化学学报), 2005, **33** (2): 179-184