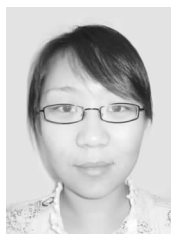


## 二乙醇胺基木质素非离子表面活性剂的 制备及表征



AI Qing

艾青, 方桂珍\*, 赵银凤, 王春海, 任世学

(东北林业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

**摘 要:** 依据酸沉淀法对碱木质素进行了分级, 分级后 pH 值 4~6 的木质素与环氧氯丙烷、二乙醇胺反应, 制备了木质素基非离子表面活性剂。通过红外光谱、含氮量的测定对产物的结构进行了表征, 通过表面张力测定对产品的表面活性进行了分析。结果表明: 木质素基非离子表面活性剂固含量为 32.6%, 含氮量为 1.99%, 红外光谱分析可确定在木质素上引入了环氧氯丙烷和二乙醇胺, 水溶液表面张力降低到 53.27 mN/m, 表明二乙醇胺基木质素非离子表面活性剂(DLNS)具有良好的表面活性。另外通过与十二烷基磺酸钠(SDS)复配后浊度的测定, 表明产品在 SDS 与 DLNS 的体积比为 20:3~20:20 范围与 SDS 复配, 浊度较低, 复配效果较好。

**关键词:** 木质素; 二乙醇胺; 非离子表面活性剂; 复配

中图分类号: TQ351; TQ423

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2009)06-0052-05

## Synthesis and Characterization of Diethanolamine-based Lignin Nonionic Surfactant

AI Qing, FANG Gui-zhen, ZHAO Yin-feng, WANG Chun-hai, REN Shi-xue

(Key Laboratory of Bio-based Material Science and Technology, Northeast Forestry University,  
Ministry of Education, Harbin 150040, China)

**Abstract:** Alkaline lignin was classified according to the method of acid precipitation. The classified lignin at pH value 4-6 was treated with epichlorohydrin and diethanolamine to prepare diethanolamine-based lignin nonionic surfactant. The structure of the product was characterized by FT-IR and determination of nitrogen content. The surface-active property and solubility were investigated by surface tension experiment and turbidity test. The results showed that solid content of the surfactant is 32.6%, nitrogen content is 1.99%, FT-IR spectrum showed the introduction of diethanolamine into lignin. Surface tension of aqueous solution decreased to 53.27 mN/m, indicating the favorable surface activity in aqueous solution. The turbidity determination of blended solution of diethanolamine-based lignin nonionic surfactant (DLNS) with dodecyl sodium sulfate (SDS) showed low turbidity and superior effect in quite a wide range of  $V(\text{SDS}) : V(\text{DLNS})$  20:3-20:20.

**Key words:** lignin; diethanolamine; nonionic surfactant; blending

木质素作为造纸工业副产品对环境造成很大压力, 我国每年麦草碱法化学浆排出量约为 340 t 左右<sup>[1]</sup>。加强对碱木质素资源的开发和利用显得极为迫切。由于碱木质素廉价、无毒、易引入亲水亲油官能团, 在表面活性剂领域中受到国内外广泛重视, 但由于其性能不够理想、应用受到限制, 使得木质素类表面活性剂占表面活性剂的份额很小, 同纸浆黑液排放规模相比不相称。以木质素为母体制备表面活性剂的研究主要集中在: 磺化木质素苯环或者侧链引入磺酸基、通过氧化等方式引入羧基制备阴离子表面活性剂; 通过 Mannich 反应在酚羟基邻位引入季胺结构制备木质素类阳离子表面活性剂<sup>[2]</sup>。这两

收稿日期: 2009-01-15

基金项目: 黑龙江省重点项目(GB06B501-3); 林业公益性行业科研专项项目(200904072)

作者简介: 艾青(1984-), 女, 辽宁阜新人, 硕士, 主要从事天然高分子化学研究

\* 通讯作者: 方桂珍, 博士生导师, 研究领域: 木材化学与精细化学品; E-mail: fanggz\_0@163.com。

类表面活性剂易受酸碱和强电解质无机盐影响而使得相容性较差。非离子表面活性剂在水中不电离,以多羟基和醚键表现亲水性,使其可与其他类型的表面活性剂复配使用性能稳定而不产生沉淀。另外,非离子表面活性剂具有良好的耐硬水能力、低起泡性以及作为模板剂使用时易通过萃取或者煅烧方式去除等特点,使非离子表面活性剂在众多领域都表现出应用潜力,探索新型非离子表面活性剂成为当今研究热点,多元醇和乙醇胺等常用作制备含羟基非离子表面活性剂的起始化合物<sup>[3-4]</sup>。以木质素为原料合成非离子表面活性剂具有广泛的研究和应用前景。以木质素为骨架的非离子表面活性剂研究较少,与常规表面活性剂的复配效果研究未见相关报道。作者用环氧氯丙烷和二乙醇胺在碱性条件下对木质素酚羟基进行化学改性引入多羟基官能团,制备二乙醇胺木质素非离子表面活性剂(DLNS)改善了木质素的溶解性能和表面活性。并通过浊度检测,分析了DLNS在不同的pH值下溶解性能、与十二烷基磺酸钠的复配性能,为木质素基非离子表面活性剂制备和应用研究提供参考数据。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

Agilent 1100 型高效液相色谱(HPLC)仪;Nicolet 公司 60SXB 型红外光谱仪;WGZ-200 浊度仪。

木质素,棕色粉末,自制提纯产品;环氧氯丙烷、二乙醇胺、氢氧化钠、盐酸和硫酸均为分析纯。

### 1.2 粗碱木质素的精制分级

**1.2.1 粗木质素的纯化** 将粗碱木质素溶于 10% 的氢氧化钠溶液,使溶液中木质素的质量分数不大于 10%,过滤除去不溶物,得到纯化的碱木质素溶液。

**1.2.2 精制木质素分级** 将纯化的碱木质素溶液用 5%~10% 的硫酸调节溶液 pH 值分别在 9、7、6、4 离心分离,得到 4 个级分酸沉淀木质素,用大量蒸馏水洗至中性,50℃ 干燥 48 h。

**1.2.3 木质素相对分子质量( $M_r$ )测定** 木质素  $M_r$  测定在 Agilent 1100 型高效液相色谱(HPLC)仪上进行。测定时以四氢呋喃为溶剂,用紫外检测器在 280 nm 处测定吸收强度,以窄分布聚苯乙烯为标样作标定线,碱木质素各级分预先进行乙酰化处理<sup>[5]</sup>。

### 1.3 木质素基表面活性剂的合成

在装有搅拌器和回流冷凝器的三口瓶中,加入一定量的木质素(pH 值 4~6)和氢氧化钠溶液,开动搅拌器,使木质素完全溶解,待温度升至 76℃ 时,冷凝回流反应 4 h。冷却至室温后加入一定体积的环氧氯丙烷并在 135℃ 油浴中继续反应 10 h 后结束反应。将产物充分干燥,并按 GB/T 2793-1995 测定其固含量。将产物稀释定容至 100 mL 并移取 10 mL 该溶液,加入 5% HCl 溶液使木质素充分沉淀,真空抽滤,用大量蒸馏水将沉淀洗至中性。在 50℃ 真空干燥箱中充分干燥得到棕色粉末状产物,用其进行结构表征。

### 1.4 木质素基表面活性剂的结构及性能表征

**1.4.1 红外光谱** 样品经过充分干燥,在美国 Nicolet 公司 60SXB 型红外光谱仪上进行红外分析。

**1.4.2 含氮量测定** 准确称取一定质量干燥样品,采用 Kjeldahl<sup>[6]</sup>(凯氏)定氮法测定氮含量。

**1.4.3 表面张力测定** 移取不同体积产物溶液,逐级稀释配制不同浓度产物溶液,并在上海中晨 JK99B 全自动表面张力仪上进行表面张力测定。

**1.4.4 溶解性能测定** 取一定体积的二乙醇胺木质素非离子表面活性剂(DLNS)溶液,配制溶液 A,用盐酸溶液调节溶液 A 的 pH 值,并测定各个 pH 值下的溶液 A 的浊度。取一定质量的原料木质素用 NaOH 溶液溶解,为溶液 B,并加水稀释至与溶液 A 浓度相当,用盐酸溶液调节 pH 值并测定溶液 B 的浊度。

**1.4.5 与十二烷基磺酸钠(SDS)复配性能测定** 移取 5 mL 产物溶液,用蒸馏水定容至 100 mL,得产物溶液 C。另移取质量分数为 1% SDS 水溶液 10 mL,加入不同体积的产物水溶液 C,配制不同的复配溶液 D,在 WGZ-200 浊度仪上测定复配溶液的浊度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 木质素的分级与相对分子质量( $M_r$ )分布

酸沉淀法是依据不同的碱木质素在不同 pH 值的介质中溶解度不同进行分级,属于一种溶解-沉淀分级方法。 $M_r$  较大者在酸性介质中溶解度较小。因此,通过逐渐降低介质的 pH 值,可使碱木质素按  $M_r$  从大到小的次序沉淀出来。在不同 pH 值条件下依次离心分离沉淀,即可将碱木质素分成具有不同  $M_r$  的一系列级分<sup>[7]</sup>。由于木质素分子的结构复杂,酸沉淀法中 pH 值并不是简单地取决于  $M_r$ ,还受到许多其它因素的影响,故酸沉淀分级碱木质素,各级分的  $M_r$  分布较宽。

木质素分级得率见表 1 所示,100 g 粗木质素经过分级得到的总精制木质素质量约是 65.5 g,其中大多数的级分在 pH 值 6 时沉淀,继续降低 pH 值,直至 pH 值为 4 时碱溶木质素基本沉淀完全,继续降低 pH 值至 2,沉淀出的木质素非常少,故只将 pH 值降低到 4。经过纯化和分级后木质素为浅棕褐色固体,分离碱木质素的得率为 65.49%。其余未回收部分主要是一些灰分和糖类<sup>[5]</sup>,部分酸溶木质素。

表 1 木质素分级得率

Table 1 The yield of graded lignins

pH 值 pH values	各级分质量/g mass of graded fractions	各级分质量分数/% mass part of graded fractions
>9	2.8907	4.41
7~9	13.5040	20.62
6~7	34.5331	52.73
4~6	14.5617	22.24
总质量 total mass/g	65.4895	
总得率 total yield/%	65.4900	

木质素分级前后的  $M_r$  变化及分散性见表 2,用高效凝胶渗透色谱法 (HPGPC) 测木质素  $M_r$  时,为了避免碱木质素分子间的缔合作用将木质素进行乙酰化处理,从表 2 可以看出,用 HPGPC 测得分级前后木质素数均相对分子质量( $M_n$ )和重均相对分子质量( $M_w$ )及其多分散系数( $D$ ),各级分木质素多分散系数依次降低,pH 值为 4~6 的木质素分散系数最低,相对分子质量分布较窄,相对均一。

表 2 GPC 分析结果

Table 2 GPC analytic result of various fractions of lignin

pH 值 pH values	数均相对分子质量( $M_n$ ) number average molecular mass	重均相对质量分子( $M_w$ ) weight average molecular mass	多分散系数( $D$ ) polydispersity index
7~9	$3.3024 \times 10^2$	$3.7642 \times 10^3$	11.398
6~7	$2.3439 \times 10^2$	$2.1042 \times 10^3$	8.937
4~6	$4.8952 \times 10^2$	$1.8154 \times 10^3$	3.709

### 2.2 二乙醇胺基木质素非离子表面活性剂(DLNS)制备

天然木质素分子质量的多分散性和结构的不规整性是其应用于表面活性剂受限制的主要原因。经分级 pH 值 4~6 的木质素多分散系数最低,分布均一且相对分子质量较低。所以比较木质素 3 种分级产品,pH 值 4~6 范围内的木质素适合合成 DLNS。

另外离子型表面活性剂作为模板剂制备多孔材料时,由于与无机孔壁结合牢固,很难通过煅烧或者萃取的方式完全除去,影响了无机材料的性能<sup>[8]</sup>。相比之下发展非离子表面活性剂具有明显优势。选择低相对分子质量且分布均一的木质素制备表面活性剂有利于其在溶液中规则有序排列,形成大小均一、结构规整的胶团或者胶束<sup>[9]</sup>。考虑到 DLNS 的合成可为制备规则有序多孔材料(模板剂)奠定基础。所以确定采用 pH 值为 4~6 的木质素合成 DLNS,其路线如图 1 所示。产物为棕黑色的液体,经充分干燥后呈棕色黏稠状,其固含量为 32.6%。

### 2.3 二乙醇胺基木质素的化学结构表征

**2.3.1 二乙醇胺基木质素的红外光谱分析** 木质素基非离子表面活性剂是复杂的高分子化合物,且样

品成分复杂,红外光谱只是对改性后产物结构的变化进行初步的定性分析。

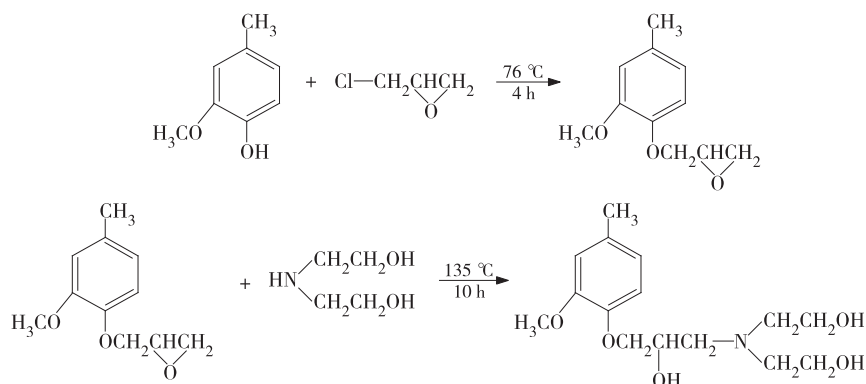


图1 DLNS的合成路线

Fig. 1 Synthetic routes of diethanolamine-based lignin nonionic surfactant(DLNS)

图2是木质素及其改性产品的红外谱图,合成产物的红外谱图与原料木质素的红外谱图相比,3427  $\text{cm}^{-1}$  处的一OH伸缩振动吸收峰明显加强,证明了产物中引入了一OH化学键。产物出现了1224  $\text{cm}^{-1}$  的C—N的伸缩振动吸收峰,说明在木质素分子上有二乙醇胺引入。另外与原料红外谱图相比酚羟基上的O—H化学键的面内伸缩振动1115  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收明显减弱,这是由于木质素上的酚羟基与环氧氯丙烷反应生成醚的作用。由以上信息可以推断木质素基非离子表面活性剂已合成<sup>[10-11]</sup>。

**2.3.2 二乙醇胺基木质素的含氮量分析** 由于碱木质素的分子结构非常复杂,一般的分析方法都难以明确归属碱木质素的改性产物。作者通过测定反应终产物的氮含量方法来分析产物化学结构变化,利用凯式定氮仪对DLNS的含氮量的测试结果为:理论含氮量4.47%,实际含氮量1.99%。

由此可以看出,DLNS实际含氮量1.99%低于理论的含氮量4.47%,理论含氮量以愈创木基苯丙烷结构单元进行计算,而实际上麦草木质素是大量的紫丁香基苯丙烷、对羟基苯丙烷通过醚键(—O—)和碳碳键(C—C)连接,因此大量酚羟基成醚而不能与环氧氯丙烷作用。另外木质素是天然三维高分子聚合物,其空间位阻作用较大,增加反应难度,影响了反应的进行。以上几点原因可能导致实际含氮量低于理论含氮量。

**2.4 二乙醇胺基木质素的表面张力分析**

为了表征产物的表面活性,对一系列不同体积分数的DLNS的表面张力进行测定。产物的表面活性大小主要受引入的官能团的影响,在木质素上引入多个羟基官能团,提高了木质素的溶解性及表面活性。从图3可以看出,表面张力随着产物体积分数的增加而降低,当体积分数达到13%(不挥发物质量浓度为23.1 g/L)时,表面张力由71.390 mN/m降低到53.272 mN/m。由此可见,经过环氧氯丙烷、二乙醇胺对木质素的改性,使木质素的表面活性得到明显改善。

**2.5 二乙醇胺基木质素的溶解性能分析**

图4浊度-pH值关系曲线反映了产物及原料在不同pH值下的溶解性能。从图中可以观察到两条浊度-pH值关系曲线均发生了一次突跃,因为随着盐酸加入,溶液的pH值逐渐降低,溶解度逐渐降低,当溶液pH值降低到一定程度时,溶质以沉淀形式析出,体系的浊度就会产生一个突跃。另外由图可以观察到DLNS突跃点的pH值较原料要小,在较低pH值的环境下仍保持一定溶解能力,同时在乙醇的水溶液中却表现出一定的溶解性。说明木质素经过化学改性提高酚羟基的含量,增加了产物的极性,提

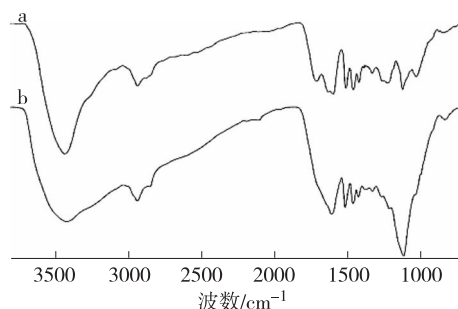


图2 DLNS(a)及木质素(b)红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of DLNS (a) and lignin (b)

高了溶解性能。

## 2.6 二乙醇胺基木质素与十二烷基磺酸钠(SDS)复配性能分析

SDS是一种廉价易得的商品表面活性剂,产物经过与SDS的复配,找到最佳复配比例,拓宽产物的应用范围。从图5可以看出DLNS与SDS复配,随着产物比例的逐渐升高,浊度逐渐降低,当 $V(\text{SDS}):V(\text{DLNS})$ 为20:20后,溶液浊度又开始明显上升。由图可以得出当 $V(\text{SDS}):V(\text{DLNS})$ 为20:3~20:20的较宽的范围,复配体系的浊度较低,复配效果最好。

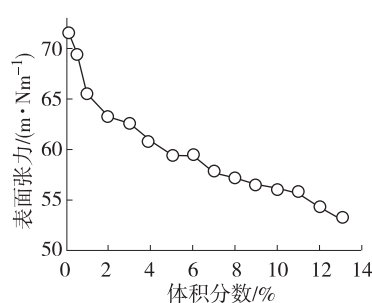


图3 DLNS表面张力

Fig.3 Surface tension of DLNS

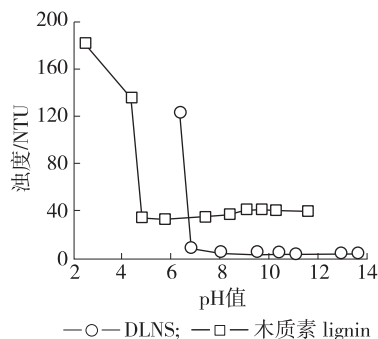


图4 浊度-pH值关系曲线

Fig.4 Turbidity-pH value curves

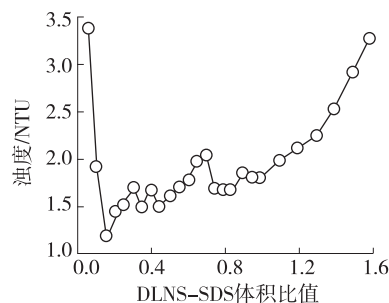


图5 DLNS与SDS复配浊度变化曲线

Fig.5 Turbidity variation curve of DLNS blended with SDS

## 3 结论

**3.1** 通过对木质素的纯化和分级,选择多分散性较小,相对分子质量( $M_r$ )分布相对均一的木质素作为原料合成了二乙醇胺基木质素非离子表面活性剂(DLNS)。

**3.2** 通过在木质素上引入酚羟基官能团,提高产物极性,获得了溶解性较好的DLNS,表面张力分析表明,产物具有良好的表面活性,且和十二烷基磺酸钠(SDS)在 $V(\text{SDS}):V(\text{DLNS})$ 为20:3~20:20比例范围内复配,浊度较低,溶解性较好,证明DLNS可以与常规表面活性剂SDS复配使用。以此拓宽了木质素的应用范围,使木质素得到高值化利用,同时也降低了表面活性剂的生产成本,缓解了石油产品带来的压力。

### 参考文献:

- [1] 林乔元. 我国造纸工业碱法制浆水污染的防治[J]. 中国造纸, 2003, 22(9): 62-68.
- [2] 刘欣, 周永红. 木质素表面活性剂的应用研究进展[J]. 生物质化学工程, 2008, 42(6): 42-48.
- [3] 刘程. 表面活性剂应用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995: 8.
- [4] 李宗石. 表面活性剂合成与工艺[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1994: 10.
- [5] 任世学. 超声波活化碱木质素及多效碱木质素水处理剂合成与应用研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学博士学位论文, 2006.
- [6] KULMALA M, HÄMERI K, AALTO P. Overview of the international project on biogenic aerosol formation in the boreal forest[J]. Chemical and Physical Meteorology, 2001, 53(7): 324-343.
- [7] 谌凡更, 金永灿, 李忠正. 麦草碱木质素分级和结构特性的研究[J]. 纤维素科学与技术, 1997, 5(1): 34-40.
- [8] 张建, 王慧, 费书梅, 等. 二氧化钛介孔材料的合成研究[J]. 材料导报, 2006, 20(专辑VI): 27-29.
- [9] 白青龙. 杂多酸电催化降解木质素及以木质素为模板剂制备大孔材料[D]. 长春: 东北师范大学硕士学位论文, 2003.
- [10] 荆其毅, 徐瑞秋, 周政, 等. 基础有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [11] 朱淮武. 有机分子结构波谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.