

# 麦草碱木质素的氧化降解及产物特性的研究(I)<sup>\*</sup>



任承霞, 李忠正

(南京林业大学 化学工程学院, 江苏 南京 210037)

REN C X

**摘 要:** 对不同氧化条件下, 麦草氧化碱木质素的分子质量、酸溶木质素含量、酚羟基、羧基、甲氧基含量、表面活性的变化进行了研究。研究表明, 当用碱量较高(60%, 30%)时, 其分子质量均一化程度较高, 加入  $H_2O_2$  后分子质量  $> 10\ 000$  的高分子组份含量明显下降, 但用碱量较低(10%, 5%)时则变化不大, 说明在  $O_2/H_2O_2$  氧化时碱有着明显作用。对酸溶木质素含量来说, 也呈现出这一规律。木质素经氧化后, 酚羟基含量升高, 而羧基、甲氧基含量下降。在高用碱量条件(60%、30%)下, 氧化木质素的表面张力下降较大, 添加  $H_2O_2$  后下降更为明显。当用碱量为 60%、 $H_2O_2$  用量 10% 时, 氧化木质素 4% 水溶液的表面张力可由原木质素的 46.8 mN/m 降至 38.8 mN/m。

**关键词:** 木质素; 表面活性; 酚羟基; 羧基; 甲氧基

中图分类号: TQ351.013

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2001)04-0049-06

木质素是由苯丙烷单元组成的具有三维空间的网络结构的大分子, 在碱法制浆过程中在碱及高温的作用下木质素发生降解反应溶于黑液中, 成为制浆造纸工业的一种副产品, 价格低廉且资源充足。从黑液中分离碱木质素的方法很多, 常用的有烟道气沉降法、酸沉法以及木质素分离法等。碱木质素中含有多种官能团, 例如羟基、甲氧基、羧基等。其中芳香环及脂肪碳链为亲油基团, 而羟基、羧基等为亲水基团, 因此碱木质素有一定的表面活性。但由于其结构复杂及分子质量有多分散性的特性, 并且在水溶液中多呈球状构象, 用于表面活性剂时不能在液体表面定向排列, 其表面活性较低, 因此经常需用各种化学反应来改变其特性, 常用的改性方法有氯化<sup>[1]</sup>、磺化<sup>[2]</sup>、氧化<sup>[3]</sup>、烷基化<sup>[3]</sup>、接枝共聚<sup>[4]</sup>等。用于改变木质素形状的方法通常采用高温高压氢解<sup>[5]</sup>及氧化降解。本研究采用  $O_2$ 、 $H_2O_2$  作氧化剂来改变木质素的形状及结构, 降低其分子质量, 同时增加其亲水性基团含量。本研究首先确定氧化条件的大致范围, 然后探讨了不同用碱量对氧化产物性质的影响。  $H_2O_2$  用量、氧压、保温时间等对氧化产物的影响将在以后文章中发表。

\* 收稿日期: 2001-01-12

作者简介: 任承霞(1970-), 女, 山东莱州人, 南京林业大学化学工程学院博士毕业, 现在江苏省计量测试技术研究所工作。

# 1 实验部分

## 1.1 原料

将取自江苏新大纸业集团公司的麦草黑液用 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液调 pH 值至 2, 离心分离, 用水洗涤两次。再重复操作一次, 以提高木质素的纯度。干燥备用。

## 1.2 麦草碱木质素的氧化

将麦草碱木质素溶于一定量的 NaOH 水溶液中, 加入适量的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 通氧后在适当的温度下反应得到氧化木质素, 评价其表面活性、分子质量、酚羟基及羧基基团含量及氧化木质素中酸溶及酸不溶木质素含量的变化。

## 1.3 表面活性的评定

表面张力在 20  $^{\circ}\text{C}$  下依 GB 11278-89 测定。

## 1.4 氧化木质素分子质量的测定

采用 Sephadex G-100 凝胶柱, 以 0.1 mol/L 氯化钠溶液为洗脱剂, 在 HD-908A 型检测仪 280 nm 处的吸收值, 作洗脱体积-吸收值图。以蓝葡聚糖为基准, 计算分子质量分布范围及比例。

## 1.5 氧化木质素的分离

利用阳离子交换树脂将溶液中的钠离子交换出来, 然后减压蒸发干燥成绝干固体, 以备分析。

## 1.6 氧化木质素酚羟基、羧基及甲氧基基团含量的测定

见参考文献[6~7]。

# 2 结果与讨论

对木质素氧化降解产生影响的因素有 NaOH 用量、 $\text{O}_2$  压力、 $\text{H}_2\text{O}_2$  用量、最高温度、保温时间。本文首先确定氧化条件的大致范围, 然后探讨了不同用碱量对氧化产物性质的影响。

## 2.1 不同反应条件下氧化木质素分子质量、酸溶木质素含量及表面活性的变化

2.1.1 不同反应条件对氧化木质素分子质量的影响 从表 1 看出, 在 1 与 1' 的反应条件下, 分别有 81.62% 和 85.98% 的氧化木质素分子质量 < 3 000, 并且加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  后可促进对大分子的氧化作用, 但分子质量降至 1 000~3 000 后不再降低。与 2' 的反应结果对比看出, 加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  对分子质量 > 10 000 的木质素组分有较显著的降解作用, 对 > 5 000 的木质素组分有促进作用, 但降至 1 000 后不再降低。在 2' 的条件下, 分子质量 < 5 000 的组分由加  $\text{H}_2\text{O}_2$  前的 74.55% 提高至 88.81%, 由此可见加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  后有使氧化木质素分子质量均一化的作用。

表 1 不同反应条件对氧化木质素不同分子质量所占比例的影响\*

Table 1 Effect of reaction conditions on molecular weight of lignin after oxidation

试验号 test No.	NaOH 用量 (%) NaOH dosage	$\text{O}_2$ 压力 (MPa) $\text{O}_2$ pressure	最高温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) temperature	分子质量 $M_w$ (%)			
				< 3 000	3 000~ 5 000	5 000~ 10 000	> 10 000
1	267	0.38	120	81.62	8.55	5.61	4.23
2	133	0.2	70	68.36	6.19	10.36	15.09
1'	267	0.38	120	85.98	7.36	2.85	3.80
2'	133	0.2	70	76.15	12.66	7.01	4.18

\* 1, 2 为不加  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 1', 2' 为添加 100%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; NaOH、 $\text{H}_2\text{O}_2$  用量是对绝干木质素用量; 保温时间 2 h。

2.1.2 不同反应条件对氧化木质素中酸溶木质素含量的影响 从表 2 中可以看出, 2 与 1 的反应结果相比, 其酸溶木质素较少, 酸不溶木质素含量较高, 表明条件缓和时木质素的降解程度较低。加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 后均可促进木质素的降解, 并且酸不溶组分下降幅度较大。加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 后, 在 1 的条件下, 反应后酸溶与酸不溶木质素的总量与原木质的比例由反应前的 79.93% 降至 43.3%, 而不加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 时只降至 69.6%。反应后酸溶木质素在酸溶与酸不溶木质素总量中所占的比例由原来的 10.05% 增至 67.3%, 而不加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 时只增至 35.9%。在 2 的条件下加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 后这两项指标也有一定的提高, 由此可见, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对木质素的降解有明显影响。

2.1.3 不同反应条件对表面张力的影响

从表 3 可以看出, 2 及 2' 条件所制得的氧化木质素其表面张力低于 1 和 1' 条件的氧化木质素。加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 后表面张力继续降低。在这 4 个反应条件中, 2' 条件下的氧化木质素的表面张力最低, 比原木质素下降了 15%, 其表面活性最好。由此可见, 由于其表面活性的影响还受到分子形状、亲水基团所处的位置等因素的影响, 因此并不是被氧化降解程度越大表面活性越好。

2.2 不同碱用量对氧化木质素分子质量、酸溶木质素含量及表面活性的影响

2.2.1 不同反应条件对氧化木质素分子质量的影响 从表 4 可以看出, 在 3、4、5、6 四种条件下, 随用碱量的降低, 各组分的含量变化不很明显。用碱量较低(5、6)条件下氧化木质素中 > 10 000 的组分含量都较高, > 3 000 的组分含量较少, 说明低碱量条件下氧化程度较低。

表 4 不同反应条件对氧化木质素不同分子质量所占比例的影响\*

Table 4 Effect of reaction conditions on molecular weight of lignin after oxidation

试验号 test No.	NaOH 用量 (%) NaOH dosage	分子质量 M <sub>w</sub> (%)			
		< 3 000	3 000~ 5 000	5 000~ 10 000	> 10 000
3	60	61.17	6.55	9.38	22.90
4	30	65.49	6.33	11.20	16.98
5	10	55.72	6.82	11.20	26.26
6	5	58.95	6.05	8.02	26.98
3'	60	68.32	8.44	8.74	14.49
4'	30	71.02	7.45	7.91	13.61
5'	10	54.81	8.02	9.54	27.63
6'	5	56.01	5.12	8.44	30.43

\* 3~6 为不加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 3'~6' 为添加 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; O<sub>2</sub> 压力为 0.4 MPa; 最高温度 110 °C; 保温时间 2 h。

加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 后, 在高用碱量条件下, 分子质量 > 10 000 的组分含量明显下降。在低用碱量条件下, 即 5 与 6 条件下, 各个组分含量与未加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 时变化不大。6' 与 6 相比, > 10 000

表 2 不同反应条件对氧化木质素中酸溶木质素含量的影响

Table 2 Effect of reaction conditions on the content of acid-soluble lignin of lignin after oxidation

项目 items	(酸溶+ 酸不溶)/ 氧化木质素 (%) acid soluble and insoluble lignin/ lignin after oxidation	酸溶/ (酸不溶+ 酸溶) (%) acid soluble lignin/ acid soluble and insoluble lignin
0	79.93	10.05
1	69.6	35.9
2	76.0	18.4
1'	43.3	67.3
2'	52.5	44.8

\* 0 为原木质素

表 3 不同反应条件对表面张力的影响

Table 3 Effect of reaction condition on surface tension of lignin after oxidation

木质素浓度 (%) lignin concn.	表面张力 surface tension (mN/m)				
	0	1	2	1'	2'
0.5	55.8	58.9	56.6	56.6	54.1
1	51.8	51.5	49.1	48.9	45.4
2	48.7	45.5	43.7	43.9	41.8
4	46.8	41.0	40.4	40.7	39.8

的组分也有所增加,说明在此条件下可能发生了一定的缩合反应,证明在 $O_2/H_2O_2$ 氧化条件下碱有着明显作用。

2.2.2 不同反应条件对氧化木质素中酸溶木质素含量的影响 与对氧化木质素分子质量的影响规律一样,从表5中可看出,条件3与4、5和6之间酸溶和酸不溶木质素含量变化不大,但两组实验之间的酸溶与酸不溶木质素的含量及比例相差较大。与3、3'、4、4'相比,在5、5'、6、6'的反应条件下,反应产物中酸溶木质素所占比例明显偏小。说明在低碱的条件下,加入 $H_2O_2$ 后对酸溶和酸不溶木质素的含量几乎没有变化。由此可见,在低用碱量条件下,木质素的氧化降解程度较轻。

由于 $OH^-$ 、 $O_2^-$ 、 $HOO^-$ 的产生及数量受pH值的影响,各种离子及自由基与木质素的反应也受到pH值的影响。当用碱量较少时,在反应过程中pH呈现中性或弱酸性, $OH^-$ 、 $O_2^-$ 、 $HOO^-$ 的产生及数量均较低,因此对木质素的氧化降解程度较轻。

2.2.3 3、3'、6条件下氧化木质素酚羟基、羧基、甲氧基含量的变化 从图1可看出,在这3个反应条件下,羧基含量均有所下降,而酚羟基含量有所上升。酚羟基含量分别增加0.51、1.08、0.38 mmol/g,增加幅度分别为32.28%、68.35%和24.05%。羧基含量降低幅度为43.40%、26.81%和52.77%。在高碱量3'的条件下,酚羟基、羧基含量均较3条件下的氧化木质素有所增加。在提取氧化木质素时,蒸发出的液体呈现出酸性,表明在反应过程中木质素有脱羧反应发生,产生了低分子有机酸,因此氧化木质素中羧基含量的变化是氧化作用与脱羧反应两者作用的结果。

木质素经氧化后甲氧基含量下降。在这3个条件下,甲氧基分别下降0.51、1.17、0.42 mmol/g。从酚羟基含量上升和甲氧基含量下降的绝对值来看,甲氧基含量的降低值与酚羟基含量的增加值基本相当,但不能由此说明酚羟基含量的增加完全是由于甲氧基的脱除后,在原甲氧基的位置上引入酚羟基所致。芳香环的羟基化及大分子中醚键的断裂也会引起酚羟基含量的增加,另一方面,甲氧基脱除后还会发生另外一些反应,如醌型化合物的形成及苯环的开环反应等。

2.2.4 不同反应条件对表面活性的影响 从表6可看出,不加 $H_2O_2$ 的4个条件中,3、4条

表5 不同反应条件对氧化木质素中酸溶木质素含量的影响

项目 items	(酸溶+ 酸不溶)/ 氧化木质素(%) acid soluble and insoluble lignin/ lignin after oxidation	酸溶/( 酸不溶+ 酸溶)(%) acid soluble lignin/ acid soluble and insoluble lignin
0	79.93	10.05
3	71.13	18.1
4	74.2	17.97
5	73.5	12.25
6	74.6	11.9
3'	70.73	20.36
4'	67.8	20.8
5'	76.27	11.2
6'	74.87	12.2

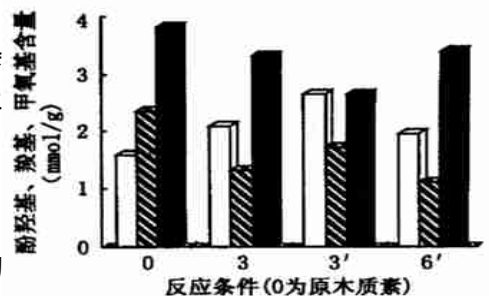


图1 3、3'、6条件下氧化木质素酚羟基、羧基、甲氧基含量的变化

Fig. 1 Change of phenolic-OH, -COOH and -OCH<sub>3</sub> contents of oxidized lignin with reaction conditions

□酚羟基phenolic hydroxyl; ▨羧基carboxyl; ■甲氧基methoxy group

件下的氧化木质素表面张力较低,加入  $H_2O_2$  后 3' 条件下的氧化木质素表面张力最低。对表面张力产生影响的因素较多,但由前面讨论可知,在不添加  $H_2O_2$  的四个条件中,4 条件下的氧化木质素分子质量最低,其中  $< 3\ 000$  的组分占 65.49%,  $> 10\ 000$  的组分为 16.98%。在用碱量较大(3)时,加入  $H_2O_2$  后分子质量降低,且分布更加均一化,因此表面张力较不添加  $H_2$

表6 不同反应条件对表面张力的影响

Table 6 Effect of reaction condition on surface tension of lignin after oxidation

木质素浓度(%) lignin concn.	表面张力 surface tension(mN/ m)									
	0	3	4	5	6	3'	4'	5'	6'	
0.5	55.8	52.4	50.5	53.5	53.2	47.7	49.2	54.0	56.6	
1	51.8	47.9	46.3	51.2	52.8	43.8	45.2	50.3	53.0	
2	48.7	45	44.3	48.0	49.5	39.9	41.7	49.4	50.4	
4	46.8	42.8	42.1	45.5	47.2	38.8	40.5	47.3	48.4	

$O_2$  有明显下降。但在用碱量较低(5、6)时,加入  $H_2O_2$  后对分子质量及其分布没有明显的改变,其表面张力变化不大。由此可见分子质量的降低及均一化对表面张力的降低起一定的促进作用。再由官能团分析可知,经氧化后酚羟基含量增加,而羧基含量降低,由此可见酚羟基含量的增加对降低表面张力可能会有一定的影响。

### 3 结论

**3.1** 当用碱量较高(60%、30%)时,其分子质量均一化程度较高,并且加入  $H_2O_2$  后分子质量  $> 10\ 000$  的高分子组分含量明显下降,但用碱量较低(10%、5%)时则变化不大,说明在  $O_2/H_2O_2$  氧化时碱有着明显作用。对酸溶木质素含量来说,也呈现出这一规律。

**3.2** 与原木木质素相比,氧化木质素酚羟基含量上升,羧基、甲氧基含量下降。当用碱量为 60% 时,加入  $H_2O_2$  后可促进木质素的降解作用,使得酚羟基、羧基含量上升。

**3.3** 在高用碱量条件(60%、30%)下,氧化木质素的表面张力下降较大,添加  $H_2O_2$  后下降更为明显。当用碱量为 60%、 $H_2O_2$  用量 10% 时,氧化木质素 4% 水溶液的表面张力可由原木木质素的 46.8 mN/m 降至 38.8 mN/m。

#### 参考文献:

- [1] HOWARD J, STIRLING M. Sacrificial agents for enhanced oil recovery[P]. U S Patent: 4 713 185, 1987.
- [2] DILLING P. Sulfonation of lignins[P]. U S Patent: 5 049 661, 1991.
- [3] MORROW L R. Enhanced oil recovery using alkylated, sulfonated, oxidized lignin surfactants[P]. U S Patent: 5 094 295, 1991.
- [4] MEISTER J J. Water soluble graft copolymers of lignin, methods of making the same and used therefore[P]. U S Patent: 4 931 527, 1990.
- [5] NAAE D G, DAVIS C A. Enhanced oil recovery using oil sulfonates from lignin and benzyl alcohol[P]. U S Patent: 5 095 986, 1986.
- [6] 陈嘉翔, 余家鸾. 植物纤维化学结构的研究方法[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 185.
- [7] TONG G L. The oxidation reaction during oxygen-alkaline delignification[D]. Ph Dr Dissertation University of Tokyo, 1999. 88-89.

# OXIDATIVE DEGRADATION CHARACTERISTICS OF THE PRODUCTS OF WHEAT STRAW ALKALINE LIGNIN

REN Cheng-xia, LI Zhong-zheng

(College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**Abstract:** This paper discussed the change of molecular weight, content of acid soluble lignin, content of phenolic—OH, —COOH and —OCH<sub>3</sub>, surface activity of the oxidative degradation products obtained from wheat straw alkaline lignin under different oxidization conditions. It indicated that when alkaline dosage is high, for example, 60% and 30%, the molecular weight polydispersities of oxidized lignin are low. The content of component with molecular weight higher than 10 000 decreases after the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. However, when alkaline dosage is low, for example, 10% and 5% the polydispersities are high. It indicated that alkalinity has a great influence on lignin oxidation when O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is used as oxidizing agents. As to acid soluble lignin content, the same rule plays, oxidative degradation of lignin results in increase of phenolic hydroxyl, and decrease of carboxyl and methoxyl contents. The surface tensions of oxidized lignin solution decrease very much at high alkaline dosage (60%, 30%), and decreases further after addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Under condition of alkaline dosage 60%, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage 10%, the surface tension of 4% oxidized lignin solution decreases from the original 46.8 mN/m to 38.8 mN/m.

**Key words:** lignin; surface activity; phenolic hydroxyl; carboxyl; methoxyl

## 学会园地

### 第六次全国活性炭学术讨论会暨中国林产工业协会 活性炭分会成立大会在河北昌黎县举行

中国林学会林化分会第六次全国活性炭学术讨论会暨中国林产工业协会活性炭分会成立大会于2001年8月26~29日在河北省昌黎县隆重举行。参加会议的有来自全国23个省、市、自治区87个单位的150多名代表,会议共交流有关活性炭生产工艺及设备、应用技术、企业管理、基础理论及国内外科技动态等方面的学术论文40多篇。会议经过充分酝酿、民主协商、在上级学会指导下,产生了新一届活性炭专业委员会常委会。该委员会由主任委员、副主任委员、秘书长、副秘书长、常委共25个单位的27名委员组成。

27日开幕式由高尚愚副主任委员主持,古可隆主任委员致开幕词,中国林学会林化分会沈兆邦主任委员、中国林科院林化所党委蒋剑春书记和大会东道主代表唐山建新活性炭集团公司胡勇总经理,分别发表了热情洋溢的讲话。会议期间中国林产工业协会沈贵秘书长到会祝贺,并就成立中国林产工业协会活性炭分会的目的、意义及选举等有关事宜亲临指导。随后进行了大会交流。在这次会议上成立的中国林产工业协会活性炭分会,是全国从事活性炭行业的企业、科研、教学单位10多年来不断呼吁共同努力的结果,标志着我国活性炭工业发展进入一个新阶段。作为行业协会它是一个跨地区、跨部门、跨所有制的在自愿、平等、互利、互惠的原则下组成的全国活性炭行业组织。经过充分酝酿、民主协商,选举产生了第一届中国林产工业协会活性炭分会的理事长、副理事长和常务理事,共由21个单位的22名成员组成。与会代表一致认为这次会议在各方共同努力下开得很成功,达到了预期的目的。

(顾瑞生)