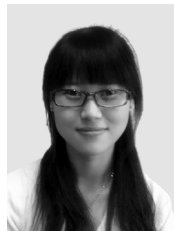


doi:10.3969/j.issn.0253-2417.2013.05.002

木质素基两性聚电解质的制备与表征



ZHANG Qiong

张琼, 卑莹, 任世学, 方桂珍*

(东北林业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 以木质素三甲基季铵盐(QL)和海藻酸钠(SA)为原料,以戊二醛为交联剂,制备木质素三甲基季铵盐-海藻酸钠两性聚电解质(QL-SA)。以含氮量和对酸性黑 ATT 的絮凝性能作为指标,通过单因素试验得出最佳合成条件为:交联剂用量为4% (占反应体系的质量分数),反应温度为70℃,QL与SA质量比为2:1,交联时间为4h,最优条件下测得对酸性黑 ATT 的脱色率为90.08%。考察了其溶解性以及两性聚合物的特点——等电点,采用FI-IR表征了产物的结构,利用TG和DSC对其热稳定性进行表征。结果表明:QL和SA接枝成功,其含氮量由QL的4.21%减少为3.69%,且反应后的QL-SA热稳定性较两个原料好。QL-SA的等电点为5.76,等电点范围为4~10,具有两性化合物的特征。

关键词: 木质素三甲基季铵盐(QL);海藻酸钠(SA);两性聚电解质;交联反应

中图分类号:TQ35

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2013)05-0007-06

Preparation and Characterization of a Lignin-based Amphoteric Poly-electrolyte

ZHANG Qiong, BEI Ying, REN Shi-xue, FANG Gui-zhen

(College of Material Science and Technology, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: In order to improve the molecular weight and application of lignin, trimethyl quaternary ammonium salt of lignin-sodium alginate polyampholyte (QL-SA) was prepared with trimethyl quaternary ammonium salt of lignin (QL) and sodium alginate (SA) by crosslinking, and glutaraldehyde was selected as the cross linker in present study. Based on the nitrogen content and flocculate ability on the acid black ATT, the reaction conditions were optimized. The QL-SA with high quality could be obtained as the QL and SA with mass ratio 2:1 were crosslinked by 4% glutaraldehyde at 70℃ for 4 h. For the QL-SA obtained under this optimum condition, the decolorization rate of acid black ATT was 90.08%. The solubility and amphoteric polymer characteristics, ie, isoelectric point, was also investigated. Its structure was analyzed by FT-IR, TG and DSC. The results revealed that QL and SA were grafted successfully, the nitrogen content reduced from 4.21% to 3.69%, and the thermal stability of QL-SA was superior to that of QL and SA. Its isoelectric point was 5.76, and ranged from 4 to 10. The QL-SA was an amphoteric compound.

Key words: trimethyl quaternary ammonium salt of lignin(QL);sodium alginate(SA);polyampholyte;crosslinking reaction

两性聚电解质是近年来发展起来的一种新型高分子材料,阴阳离子共存于同一高分子链上,导致分子内静电交联形成内盐结构。这一特殊结构赋予它很多特殊性质^[1]。两性聚电解质目前已在石油工程、水处理、环境保护、生物医用等领域得到广泛应用,是一类有着广阔发展前景的高分子材料^[2]。然而,大部分需要严格的反应条件或者成本高,致使自然界存在的仅次于纤维素的第二丰富的天然聚合物木质素,成为众多研究者日益关注的对象。木质素是一种无定形,高度分枝的结构复杂的多酚类高分

收稿日期:2012-08-13

基金项目:国家林业局林业公益性行业专项(200904072);国家自然科学基金资助项目(31170542);中央高校基本科研业务费专项资金资助(DL09BB10)

作者简介:张琼(1989-),女,河南南阳人,硕士生,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,研究领域为木材化学与精细化学品;E-mail:Fanggz_0@163.com。

子。为了增强木质素的絮凝性能,最广泛的方法是引入一个(如季铵盐)阳离子官能团。木质素季铵盐^[3-6]是众所周知的无毒、可生物降解的高正电荷聚合物,因此也不会带来二次污染,但其相对分子质量较低,而且具有无定形结构态也影响了应用。与普通聚阴、阳离子型电解质相比,两性聚电解质功能更多,可用于处理不同电荷的污染,尤其是在去除有机物方面更为显著^[7-9]。近年来,两性聚电解质的制备方法有很多,本研究采用木质素三甲基季铵盐(QL)和海藻酸钠(SA)为原料,通过接枝共聚的方法,制备木质素三甲基季铵盐-海藻酸钠两性聚电解质(QL-SA),考察了其溶解性以及两性聚合物的特点——等电点,采用FI-IR表征了产物的结构,利用TG和DSC对其热稳定性进行表征,为木质素基两性聚电解质的开发利用提供了基础。

1 实验

1.1 材料和试剂

粗碱木质素,含水率23.2%,灰分为21.45%,山东泉林纸业有限公司;海藻酸钠(SA);酸性黑ATT、亚甲基蓝、活性黄KE-RN、过硫酸铵、戊二醛溶液、盐酸和氢氧化钠,均为分析纯。

1.2 仪器

FT-IR-650光谱仪,天津港东科技发展股份有限公司;TU-1901双光束紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;凯氏定氮仪KDY-9810,北京市思贝得机电技术研究所;热重分析仪TG209F3、差示扫描量热仪DSC204,德国耐驰Netzsch仪器有限公司;电子恒温搅拌机JHS-1;恒温循环器HX-1050;电热恒温水槽DK-8D;电热真空干燥箱DGG-101-2BS。

1.3 实验方法

1.3.1 木质素预处理 将粗碱木质素用1 mol/L的NaOH溶液调pH值至12左右,同时不断地对其进行搅拌,使碱木质素完全溶解之后过滤除去不溶物,再用1 mol/L的盐酸调pH值至2左右,将析出的木质素过滤,再用蒸馏水洗涤至中性,在50℃下真空干燥,得到精制碱木质素,最后用研钵将其磨成粉末状,以备后续实验使用。

1.3.2 木质素三甲基季铵盐(QL)的制备 参考文献[4],称取一定量的木质素放入三口瓶中,并加入同等质量的水,70℃下加入反应体系的0.5%的过硫酸铵水溶液,活化3 min,加入三甲基季铵盐单体(木质素和单体质量比1:2.5),继续搅拌4 h,冷却至室温。生成QL为深褐色黏稠液体,固含量约为36%,含氮4.21%,密度约为1.08 g/cm³。

1.3.3 木质素三甲基季铵盐-海藻酸钠两性聚电解质(QL-SA)的制备 在装有回流冷凝装置的三口瓶中,加入一定质量比的QL和SA,用蒸馏水溶解,放入一定温度的水浴中升温,调节体系pH值至8~10,开始搅拌,待二者都溶解后加入一定量的戊二醛,反应体系继续在500 r/min条件下搅拌,反应一段时间后反应结束,再冷却至室温,然后将产品用多次水洗离心,将其中未反应的原料洗去,最后真空干燥得到深褐色粉末状的QL-SA。

1.4 分析方法

1.4.1 QL-SA氮含量的测定 采用凯氏定氮仪测定产品的含氮量。

1.4.2 对模拟染料絮凝性能的测定 脱色率是表示物质吸收色素或漂白能力的物理量,也是衡量絮凝剂絮凝性能的一个重要指标。取20 mL染料溶液于20 mL试管中,加入一定量QL-SA,振荡之后静置2 h之后取上清液,在紫外可见分光光度计上,于对应最大吸收波长处测其吸光度,并由标准曲线计算出溶液中的残余染料质量浓度。

由下式计算脱色率(R):

$$R = (1 - c/q) \times 100 \%$$

式中: q —脱色处理前染料溶液的质量浓度,g/L; c —脱色处理后溶液中的上清液染料质量浓度,g/L。

1.4.3 QL-SA 的溶解性能分析 观察法:称取 QL-SA 5 mg,按比例逐步加入 25 mL 溶液,观察溶解性能变化。

1.4.4 QL-SA 的等电点测定^[10] 用盐酸、氢氧化钠溶液调节产品溶液的 pH 值,用由 DDS-11A 型电导率仪测定相应的电导率,作滴定曲线。滴定曲线上的拐点所对应的 pH 值即为等电点。

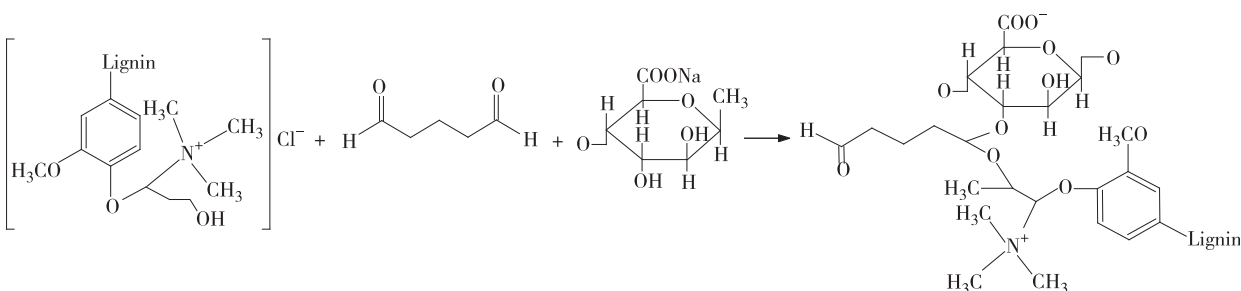
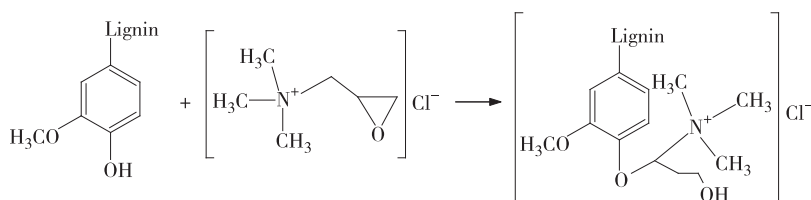
1.4.5 QL-SA 的红外光谱(FT-IR)方法 取 2 mg QL-SA 与 200 mg KBr 制成薄片,用红外光谱仪测定,频率范围 4000~500 cm^{-1} ,分辨率为 16 cm^{-1} ,溴化钾作参考物,光谱无平滑处理。

1.4.6 QL-SA 的热稳定性测定方法 用 TG 和 DSC 对原料和产物进行了分析。

2 结果与讨论

2.1 QL-SA 的合成路线

本研究以木质素愈创木基作为基本结构单元,QL-SA 的合成路线如下:



2.2 QL-SA 制备条件的优化

以戊二醛为交联剂,反应温度、QL 与 SA 的质量比、交联时间和交联剂的用量为 4 个因素,通过单因子变量法研究产品对酸性黑 ATT 染料絮凝性能和产品含氮量的影响。综合二者结论,最终得出聚电解质合成的最佳条件。

2.2.1 反应温度的影响 在交联反应中,反应温度是一个重要因素。如果温度太低,则达不到反应进行所需的活化能,从而反应无法进行;而如果反应温度太高,则反应方向无法控制,反应选择性下降,产生其他副产物,甚至破坏两种原料的结构。如图 1 所示,当温度升高时,反应首先朝有利方向进行,而在 70 $^{\circ}\text{C}$ 时为最佳效果,而 70 $^{\circ}\text{C}$ 以后含氮量基本趋于稳定,即产率基本不变,而从脱色率来看,脱色效果明显下降。故由图 1 可知,反应温度在 70 $^{\circ}\text{C}$ 时为最佳反应温度。

2.2.2 QL 与 SA 质量比的影响 QL 与 SA 质量比是制备 QL-SA 两性聚电解质性能影响的另一因素。无论是 SA 还是 QL 过量不但会浪费药品,甚至影响反应的进行。如图 2 所示,当 $m(\text{QL}):m(\text{SA}) < 2:1$ 时,絮凝能力及含氮量都随着 QL 与 SA 质量比值的增大而增大,当达到 2:1 之后趋于稳定,由图 2 可知, $m(\text{QL}):m(\text{SA}) 2:1$ 时为最佳条件。

2.2.3 交联时间的影响 交联时间短,QL 和 SA 未完全交联,但当交联时间达到一定程度时,再提高交联时间对提高反应体系交联作用无太大作用,却会加大成本。反应时间对 QL-SA 的絮凝能力及含氮量的影响见图 3,由图 3 可知,在加入交联剂之后,刚开始交联的时间越长,QL-SA 对染料的絮凝能力越高,当交联时间为 4 h 时,其絮凝能力达到最高,之后随着时间的增长,QL-SA 对染料的絮凝能力开始有所起伏,并未增高。而从含氮量分析,当交联时间为 4 h 时,其含氮量最高,之后随时间的增长含氮量基

本不变。综上所述,交联时间最好是在4 h左右。

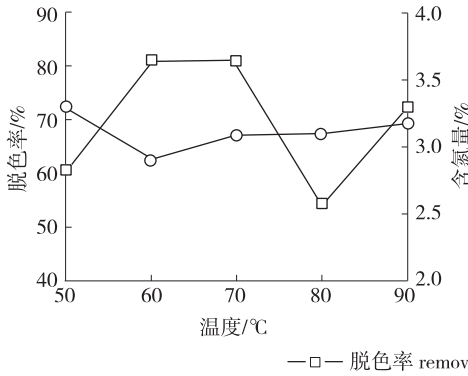


图1 反应温度对反应体系的影响

Fig. 1 Effects of reaction temperature on decolourization rate and nitrogen content

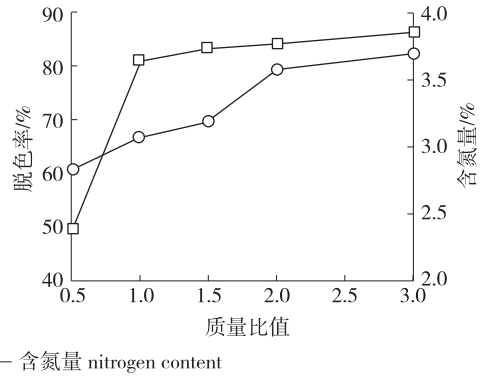


图2 QL与SA质量比值对反应体系的影响

Fig. 2 Effects of QL/SA mass ratio on decolourization rate and nitrogen content

2.2.4 交联剂用量的影响 交联剂的用量对 QL-SA 合成的影响与交联时间相似,交联剂用量少,体系中反应物交联不够完全,导致原料浪费,但当交联剂达到一定量时,再提高交联剂用量对产品的合成并无太大作用。交联剂的用量对 QL-SA 絮凝能力的影响见图 4,根据图 4 可知,QL-SA 对染料的絮凝能力随着交联剂用量的增加而增高,当达到 4% (以反应体系质量计)时,其对染料的絮凝能力趋于稳定。而从产品含氮量分析可知,在 4% 之后也趋于稳定。因此,综合二者考虑,交联剂的用量最好是占反应体系的 4%。

最佳条件下制得的 QL-SA,经测定含氮 3.69%,且对酸性黑 ATT 的最佳脱色率为 90.08%。

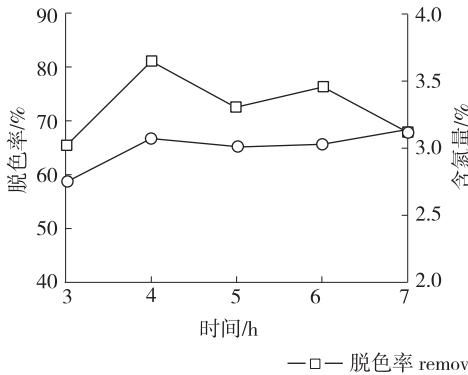


图3 交联时间对反应体系的影响

Fig. 3 Effects of reaction time on decolourization rate and nitrogen content

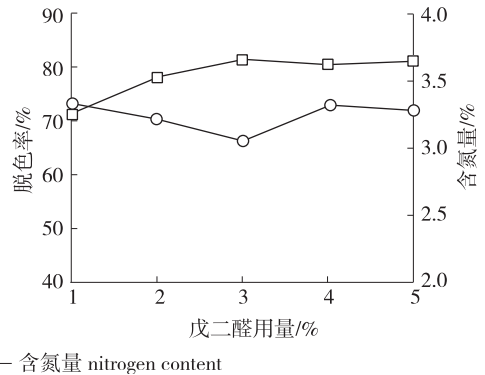


图4 交联剂用量对反应体系的影响

Fig. 4 Effects of cross linker dosage on decolourization rate and nitrogen content

2.3 QL-SA 性能

2.3.1 溶解性能分析 QL 经过与 SA 的交联后分子质量的增大使得 QL-SA 的溶解度下降。而且 QL-SA 分子中同时具有 N^+ 阳离子和 $-COO^-$ 负离子,具有两性特征。因而它的溶解度受电解质和 pH 值范围的限制较少,但在其等电点附近,由于受离子基团间的相互作用而出现最低溶解度。在石蜡等非极性有机溶剂中几乎完全不溶,两性聚电解质的水溶性也有温度依赖效应。表 1 是 QL 和 QL-SA 在 0.1 mol/L NaOH, 0.1 mol/L HCl 和水中的溶解性。

2.3.2 两性特点分析 QL-SA 是一种廉价、无毒并且可生物降解的两性聚电解质。其分子中含有一个季胺氮和一个羧基。在强酸性溶液中,负电荷中心载体羧基有可能接受一个质子形成阳离子形式;在

强碱性溶液中,正电荷中心载体季胺氮不能失去一个质子形成阴离子形式,因而以内盐形式存在。若调节两性聚电解质溶液的氢离子浓度,使分子中所带正负电荷相等,此时溶液中的 pH 值称为该两性聚电解质的等电点。

表 1 样品的溶解性
Table 1 The solubility of sample

样品名称 sample	溶解性 solubility			颜色 color
	0.1 mol/L NaOH	0.1 mol/L HCl	蒸馏水 distilled water	
QL	易溶 diffuent	不溶 insoluble	溶 soluble	棕褐色 chocolatebrown
QL-SA	溶 soluble	不溶 insoluble	微溶 slightly soluble	棕黄色 claybank

QL-SA 的 pH 值-电导率图见图 5,有最低点出现,即 QL-SA 的等电点,测得该等电点为 5.76,但是当 pH 值在 4~10 之间,QL-SA 的电导率并没有随之有较大变化,由此可知:QL-SA 的等电点范围为 4~10。说明产物阳离子含量大于阴离子含量,且证明了产物的结构特征:带有正电性的有机季铵基团和带负电性的羧基基团,从而使它的电性改变,因而具有一定的导电能力。在等电点处,溶液的溶解度最低,因此,若将 QL-SA 应用于水处理剂,其应用范围应在 pH 值 4~10。

2.3.3 红外光谱分析 图 6 中,1481 cm^{-1} 处的中强吸收峰是季铵离子弯曲振动的特征吸收峰红外谱,1041 cm^{-1} 处脂肪族 C—O—C 伸缩振动的特征吸收峰,1110 cm^{-1} 处烷基碳的 C—N 伸缩振动吸收峰,1519 cm^{-1} 处羧酸盐的 COO^- 的伸缩振动吸收峰。因为样品已经充分洗涤,故这不是单独的季铵离子和海藻酸根离子引起的,而是 QL-SA 的特征吸收峰。

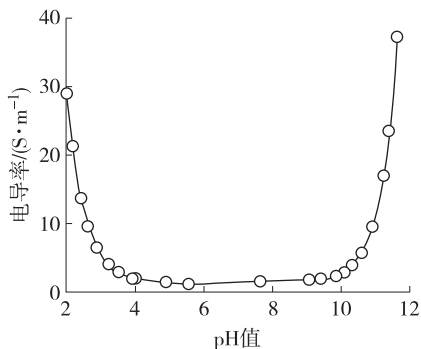


图 5 QL-SA 电导率-pH 值曲线

Fig. 5 The conductivity-pH curve of QL-SA

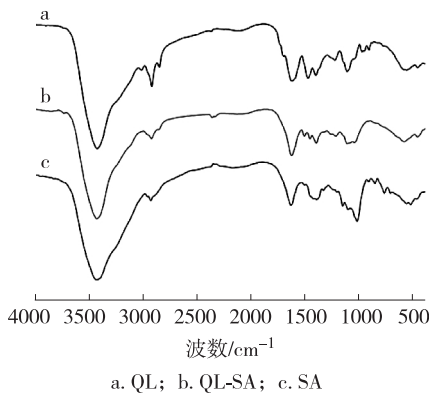


图 6 红外光谱图

Fig. 6 FT-IR spectra

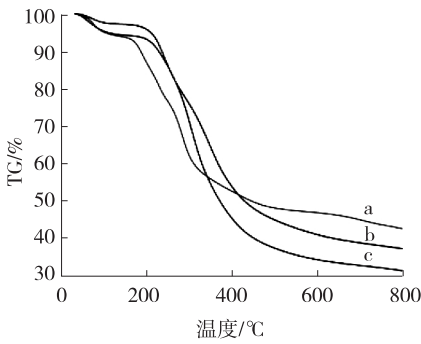
2.3.4 热稳定性分析

2.3.4.1 TG 分析 升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度范围 30~800 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下得到图 7。

由图 7 可知,三者都在 100 $^{\circ}\text{C}$ 左右开始失重,这可能是由于脱水所致;SA 在 178 $^{\circ}\text{C}$ 开始分解,当升温至终点 798 $^{\circ}\text{C}$ 时,SA 共失重 58.43%;QL 在 199 $^{\circ}\text{C}$ 开始分解,升温至终点,QL 共失重 63.74%;而 QL-SA 在整个升温过程中于 229 $^{\circ}\text{C}$ 开始分解,直到升温至终点 798.45 $^{\circ}\text{C}$,共失重 68.63%,由此,可以说明接枝成功后的产物 QL-SA 的热稳定性比原料好^[11-12]。

2.3.4.2 DSC 分析 升温速率 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,终点温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下得到图 8。

图 8 可以看出,QL 和 SA 熔融或相变的过程为放热过程,而分解的过程则是吸热过程,而 QL-SA 的玻璃化转变温度 (T_g) 为 85 $^{\circ}\text{C}$,放热过程,当温度达到 220 $^{\circ}\text{C}$ 左右,开始分解且吸热峰明显,这与 TG 的分析结果一致。



a. SA; b. QL; c. QL-SA

图7 TG 曲线

Fig.7 TG curves

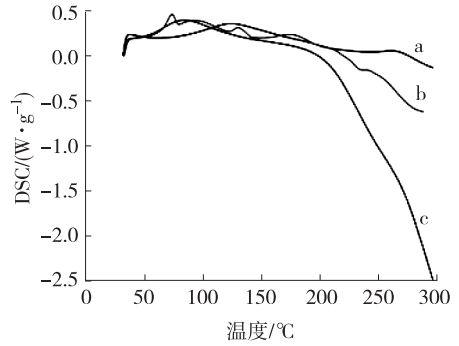


图8 DSC 曲线

Fig.8 DSC curves

3 结论

3.1 实验制备的木质素三甲基季铵盐-海藻酸钠两性聚电解质(QL-SA)的最佳条件为:QL与SA质量比为2:1,以占反应体系质量分数4%的戊二醛为交联剂,反应温度70℃,反应时间4h,最佳条件下测定的对酸性黑ATT的脱色率为90.08%,含氮量由QL的4.21%减小为3.69%。

3.2 考察了其溶解性以及等电点,采用FI-IR表征了产物的结构,利用TG和DSC对其热稳定性进行表征,结果表明:QL-SA的等电点为5.76,其pH值范围为4~10,QL和SA接枝成功且反应后的QL-SA热稳定性较两个原料好。基于QL-SA的两性以及溶解性等特点,将QL-SA应用于水处理剂具有很好的实际应用前景。

参考文献:

- [1]于立娟. 聚电解质研究进展[J]. 上海塑料,2011(1):5-8.
- [2]周剑平,上官勇刚,吴强,等. 聚电解质材料(II):工程应用研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2008,24(9):10-13.
- [3]FANG Run, CHENG Xian-su, XU Xiao-rong. Synthesis of lignin-base cationic flocculant and its application in removing anionic azo-dyes from simulated wastewater[J]. Bioresource Technology,2010,101(19):7323-7329.
- [4]方桂珍,何伟华,宋湛谦. 阳离子絮凝剂木质素季铵盐的合成与脱色性能研究[J]. 林产化学与工业,2003,23(2):37-41.
- [5]YANG Ai-li, JIANG Wen-ju. Studies on a cationically modified quaternary ammonium salt of lignin[J]. Chemical Research in Chinese Universities,2007,23(4):479-482.
- [6]杨爱丽,高伟,魏文韞,等. 新型木质素季铵盐絮凝剂的合成与絮凝性能[J]. 中国造纸学报,2008,23(2):60-63.
- [7]LIU Ming-hua, HONG Shu-nan, HUANG Jian-hui, et al. Adsorption/desorption behavior between a novel amphoteric granular lignin adsorbent and reactive red K-3B in aqueous solution[J]. Journal of Environmental Science,2005,17(2):212-214.
- [8]顾玲,马宇锋. 木质素基两性絮凝剂的制备及其用于模拟染料[J]. 应用化工,2009,38(1):87-94.
- [9]XU Kai-qiang, XU Xiong-li, DING Zhi-ji, et al. Synthesis and flocculability of sodium alginate grafted with acrylamide[J]. China Particology, 2006,4(2):60-64.
- [10]艾青,方桂珍,赵银凤,等. 二乙醇胺基木质素非离子表面活性剂的制备及表征[J]. 林产化学与工业,2009,29(6):52-56.
- [11]FERNANDES D M, WINKLER HECHENLEITNER A A, JOB A E, et al. Thermal and photochemical stability of poly(vinyl alcohol)/modified lignin blends[J]. Polymer Degradation and Stability,2006,91(5):1192-1201.
- [12]李忠琳,于萍,罗运柏. 海藻酸钠接枝聚丙烯酰胺絮凝剂的合成及絮凝性能研究[J]. 工业水处理,2010,30(7):46-49.