

## 超声波辅助木质素磺酸钠烷基化合成表面活性剂\*

周宝文<sup>1,2</sup> 哈成勇<sup>1</sup> 邓莲丽<sup>1,2</sup> 莫建强<sup>1,2</sup> 孙淳宁<sup>1,2</sup> 沈敏敏<sup>1\*\*</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院 纤维素化学重点实验室 广州化学研究所 广州 510650) (<sup>2</sup>中国科学院大学 北京 100049)

**摘 要** 以木质素磺酸钠(LS)和1-溴十二烷为原料,吡啶为催化剂,在碱性醇水混合溶液中,利用超声波辅助烷基化反应制备生物基表面活性剂.通过 GPC, UV, FTIR 和<sup>1</sup>H-NMR 对木质素磺酸钠及其直接烷基化产物(ALS)、超声烷基化产物(UALS)进行结构表征,结果表明超声活化使木质素磺酸钠的分子量从 154200 下降到 106000,酚羟基的含量从 0.65% 提高到 1.55%,活化效率达 139%.<sup>1</sup>H-NMR 谱中甲氧基的峰面积占总面积的比值由超声前的 36.0% 下降到超声后的 21.0%.烷基化反应位点是 LS 的酚羟基,超声波活化烷基化效率明显高于直接烷基化效率.1% 质量浓度的 UALS 的表面张力为 28.2 mN/m,相同质量浓度的 ALS 和 LS 的表面张力分别为 34.1 mN/m 和 41.5 mN/m.UALS 的临界胶束浓度(CMC)是  $5 \times 10^{-2}$  g/L,比 LS 的低近两个数量级.超声烷基化效果较直接烷基化好的原因在于超声波处理一方面提高了酚羟基的含量,一方面破坏了大分子的三维网状结构,强化了体系的传质和传热效率.

**关键词** 木质素磺酸钠, 超声波, 烷基化, 结构表征, 表面活性

木质素磺酸钠是自然界含量第二丰富的生物质—木质素的衍生物,同时是酸性制浆过程的重要副产物,其来源广泛,价格低廉,可生物再生.自 De Groot<sup>[1]</sup>1931 年首次报道将木质素磺酸钠作表面活性剂用于三次采油驱油以来,国内外工作者在这方面做了大量的有成效的工作.通过烷基化<sup>[2,3]</sup>、酰基化<sup>[4]</sup>、烷氧基化<sup>[5,6]</sup>和胺基化<sup>[7]</sup>等改性,制备生物基表面活性剂,是木质素高值化利用的重要课题,具有重大的经济、社会和环境效益.

木质素磺酸钠复杂的三维网状结构使其重要的活性基团酚羟基被缠绕封闭,存在空间位阻.未活化的工业木质素磺酸钠重要的反应基团酚羟基的含量小,反应活性低,进行烷基化等接枝改性困难.

超声波是指频率为  $2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$  Hz 的声波,其在媒介中传播时,通过空化、机械和热作用会产生一系列的力学、热学以及化学效应.特别是超声波在液体中传播时导致的空穴,具有独特的化学效应.空穴效应产生的微泡提供了一个强大的剪切力场,为化学键的断裂提供机械能,甚至直接拉断化学键<sup>[8-10]</sup>.同时,超声空穴效应导致高温高压的局部环境,可以促进自由基和其它高反

应活性种的生成<sup>[11,12]</sup>.因此,超声波在生物炼制和生物质的活化处理方面具有广泛的应用.

本研究希望在前人工作的基础上利用超声波空穴等特殊的物理化学效应,一方面破坏木质素磺酸钠复杂的三维网状分子结构;一方面提高酚羟基含量,从而整体提高木质素磺酸钠的反应活性.然后对超声活化的木质素磺酸钠在碱性醇水混合溶剂中,以 1-溴十二烷烃为烷基化试剂,吡啶为催化剂,进行烷基化改性,制备生物基表面活性剂.通过 GPC, UV, FTIR 和<sup>1</sup>H-NMR 对木质素磺酸钠及其直接烷基化产物、超声烷基化产物的结构进行了表征和比较,根据 GB/T 22237-2008 测定木质素磺酸钠及其直接烷基化产物、超声烷基化产物的表面活性,研究了结构和表面活性的关系,并探讨了超声活化对烷基化改性产物的表面活性的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

木质素磺酸钠(含量  $\geq 99\%$ ,美国 Westvaco 公司);1-溴十二烷烃(AR,阿拉丁化学试剂有限公司,含量  $\geq 98\%$ );吡啶(AR,含量  $\geq 99.5\%$ ,

\* 2013-02-21 收稿,2013-04-08 修稿;广东省中国科学院全面战略合作项目(项目号 2011B090300067)资助.

\*\* 通讯联系人,E-mail:Shenmm@gic.ac.cn

天津百世化工有限公司), 异丙醇 (AR, 国药集团化学试剂有限公司, 无色透明液体); 石油醚 (AR, 沸程为 90 ~ 120 °C, 天津科密欧化学试剂有限公司); 氢氧化钠 (AR, 天津百世化工有限公司, 含量  $\geq 96\%$ ); 氢氧化钾 (AR, 白色均匀粒状或片装固体, 国药集团化学试剂有限公司), 盐酸 (AR, 含量 36% ~ 38%, 广州化学试剂厂)。

JY92-IIID 型超声波细胞粉碎仪 (中国新芝科技公司); RFX-65 型红外光谱仪 (美国 Analect 公司); UV-2550 型紫外-可见光谱仪 (日本 Shimadzu 公司); DRX-400 型核磁共振氢谱仪 (德国 Bruker 公司); A201 型表面张力仪 (中国 Solon Tech 公司); 凝胶渗透色谱 (美国 Waters 公司)。

## 1.2 合成路线和方法

LS 和蒸馏水 ( $w(\text{LS}):w(\text{H}_2\text{O}) = 1:10$ ) 30 °C 经超声波处理 60 min (条件见表 1), 超声液减压

蒸馏除去溶剂, 产物 60 °C 恒温真空干燥 24 h, 得到棕色固体, 即为超声木质素磺酸钠 (ULS)。ULS 和醇水混合溶液 ( $V(\text{醇}):V(\text{H}_2\text{O}) = 70:30$ ) 倒入带有回流冷凝管和温度计的三口烧瓶中, 用 1 mol/L 的氢氧化钠溶液调节至体系的 pH 达到 10 ~ 11。加一定量的 1-溴十二烷为烷基化试剂和吡啶 ( $w(\text{吡啶}):w(1\text{-溴十二烷}) = 1:2$ ) 为催化剂。在氮气的保护下, 80 °C 左右冷凝回流反应 8 h。停止反应, 反应液用石油醚 (沸程 90 ~ 120 °C) 洗涤, 除去未反应的 1-溴十二烷。减压蒸馏除去溶剂, 产物 60 °C 恒温真空干燥 24 h, 得到棕黑色粉末即为超声烷基化的木质素磺酸钠 (UALS)。未超声活化的木质素磺酸钠在相同条件下进行烷基化改性, 得到直接烷基化木质素磺酸钠 (ALS)。

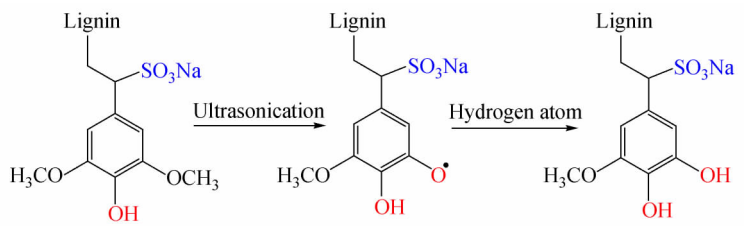
Table 1 Experimental conditions and results of ultrasonic treatment on sodium lignosulfonate

Experiments	Frequency (kHz)	Power (W)	$M_n$	Methoxy content (%)	Phenolic content (%)
LS	— <sup>a</sup>	—	154200	36.0	0.65 (0.045) <sup>b</sup>
ULS-1	20	300	106300	ND	0.90 (0.17)
ULS-2	40	150	106000	21.0	1.55 (0.071)

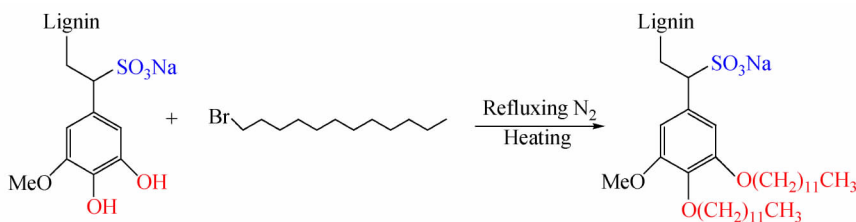
<sup>a</sup>Sodium lignosulfonate without ultrasonication; <sup>b</sup>( ) Denotes standard deviation; ND: Not detected

木质素磺酸钠超声降解的可能机理如示意图 1 所示。

超声木质素磺酸钠的烷基化反应方程式如示意图 2 所示。



Scheme 1 The possible degrading mechanism of sodium lignosulfonate caused by ultrasonication



Scheme 2 The alkylating equation of ultrasonic sodium lignosulfonate

## 1.3 结构和表面活性测试

### 1.3.1 傅立叶变换红外光谱测试

溴化钾压片法; 测试温度, 室温; 扫描范围

4000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 1.3.2 紫外差分光谱测试

准确称取 0.2000 g 的木质素磺酸钠, 转移至

100 mL 容量瓶,用去离子水定容,配得  $2.0 \times 10^{-3}$  g/mL 的木质素磺酸钠水溶液.用移液管分别移取 5 mL 配制好的木质素磺酸钠水溶液,转移至 2 个 100 mL 的容量瓶内.其中的 1 个容量瓶用移液管加入 10 mL 1 mol/L 的 HCl 溶液,另外 1 个容量瓶用移液管加入 10 mL 1 mol/L 的 KOH 溶液,最后分别用去离子水定容.通过这个方法制得浓度都是  $1.0 \times 10^{-4}$  g/mL 的木质素磺酸钠酸性样品和碱性样品.碱性样品放入样品池,酸性样品放入参比池,根据文献<sup>[13]</sup>测得木质素磺酸钠的紫外示差光谱.测试温度,室温;扫描范围,200~400 nm.

### 1.3.3 核磁共振氢谱测试

测试温度,室温;溶剂,氘代 DMSO;内标,TMS.木质素磺酸钠甲氧基的含量由<sup>1</sup>H-NMR 中甲氧基的峰面积和总峰面积的比值来求得.

### 1.3.4 凝胶渗透色谱测试

柱子和检测器温度,35 °C;泵,Waters 1515 Isocratic HPLC Pump;检测器,Waters 2414 Refractive Index Detector;溶剂,DMF;流速,0.6 mL DMF/min.

### 1.3.5 表面活性分析

测试温度,室温.根据 GB/T 22237-2008,采用白金板法测试不同浓度下木质素磺酸钠及其直接烷基化产物、超声烷基化产物溶液的表面张力.

## 2 结果与讨论

采用 UV, FTIR 和<sup>1</sup>H-NMR 对木质素磺酸钠( LS)、超声木质素磺酸钠( ULS)及其直接烷基化产物( ALS)、超声烷基化产物( UALS)进行结构表征.

### 2.1 紫外-可见示差光谱( difference UV spectra)分析

图 1(a)是木质素磺酸钠( LS)及其不同条件下的超声产物( ULS-1 和 ULS-2)的紫外示差光谱图.图 1(b)是木质素磺酸钠( LS)及其烷基化产物( ALS)、超声烷基化产物( UALS)的紫外示差光谱图.从图 1 可以看出,LS, ULS-1, ULS-2, ALS 和 UALS 在 250 nm 存在吸收峰的极大值,和酚羟基(—OH)与苯环的共轭结构相关.230 nm 和 278 nm 左右处出现吸收峰的极小值,谱图是典型的木质磺酸钠紫外示差光谱.以 230 nm 和 278 nm 的吸收点的连线为基线,250 nm 的吸收峰值到基线的相对吸收度可以反映出木质素磺酸钠酚羟基含

量的丰度.图 1(a)中,超声活化处理的木质素磺酸钠 USL-1 和 USL-2 的相对吸收度明显高于木质素磺酸钠.采用文献[13]的计算方法,LS 的酚羟基百分比含量是 0.65%,经不同的超声活化处理后,USL-1 和 USL-2 的酚羟基含量分别提高到 0.90% 和 1.55%.酚羟基含量提高的原因是超声空穴效应引起的高温高压微环境使与苯环结构相连的甲氧基( O—CH<sub>3</sub>)断裂,酚氧自由基夺取体系的氢原子形成了新的酚羟基结构.这和表 1 的结果一致.如表 1 所示,超声后木质素磺酸钠甲氧基的峰面积占总面积的比值从 36.0% 下降到 21.0%.同时,GPC 测试结果显示,木质素磺酸钠的分子量从超声前的 154200 分别下降到 106300 和 106000,证明在超声过程中的确发生了分子链的断裂行为.从图 1(b)可以看出,ALS 和 UALS 的紫外示差相对吸收度皆小于 LS 的紫外示差相对吸收度,表明经过烷基化反应木质素磺酸钠的酚羟基含量降低,烷基化反应的活性位点是酚羟基.UALS 的相对吸收度比 ALS 的更小,几乎消失,说明超声烷基化效率比未经活化直接烷基化效率更高.

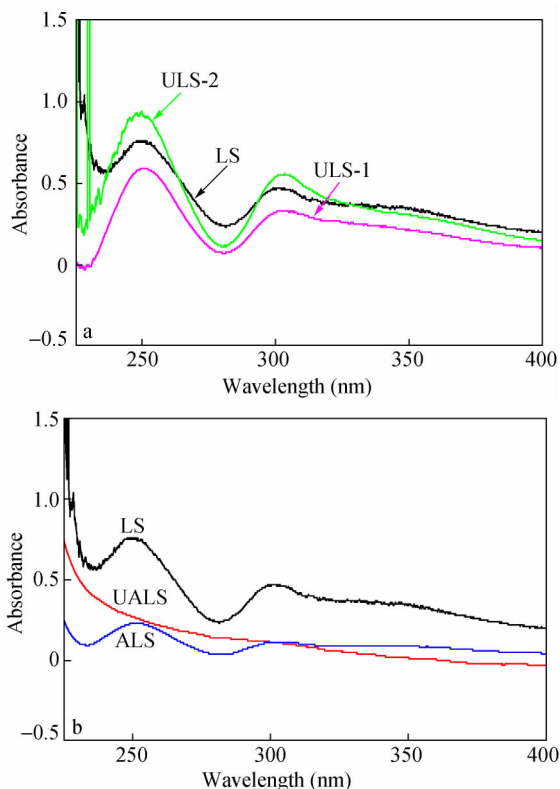


Fig. 1 (a) Difference UV spectra of LS, ULS-1 and ULS-2 and (b) difference UV spectra of LS, ALS and UALS

## 2.2 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析

图 2 是 LS, ALS 和 UALS 的 FTIR 图谱. 3500 ~ 3400  $\text{cm}^{-1}$  是木质素磺酸钠醇羟基和酚羟基 (—OH) 的振动吸收峰; 2900 ~ 2800  $\text{cm}^{-1}$  是饱和烷基链 (—CH<sub>2</sub>—) 的碳氢伸缩振动吸收. 和 LS 相比, ALS 和 UALS 在 3500 ~ 3400  $\text{cm}^{-1}$  的吸收强度明显减弱, 表明烷基化改性后木质素磺酸钠的羟基含量减少. 和 LS 相比, ALS 和 UALS, 特别是 UALS 在 2900 ~ 2800  $\text{cm}^{-1}$  的吸收明显增强, 表明木质素磺酸钠经过烷基化改性, 接上了亲油的烷基链. UALS 的增强程度比 ALS 更甚, 表明超声活

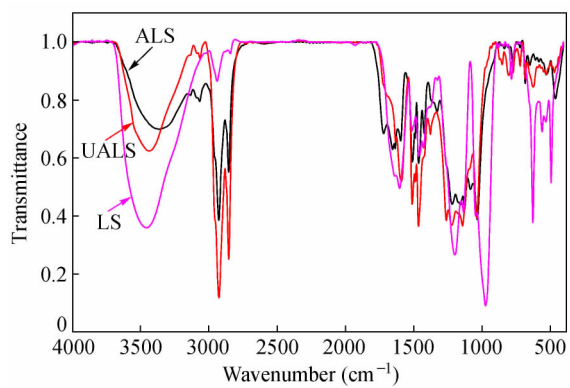


Fig. 2 FTIR spectra of LS, ALS and UALS

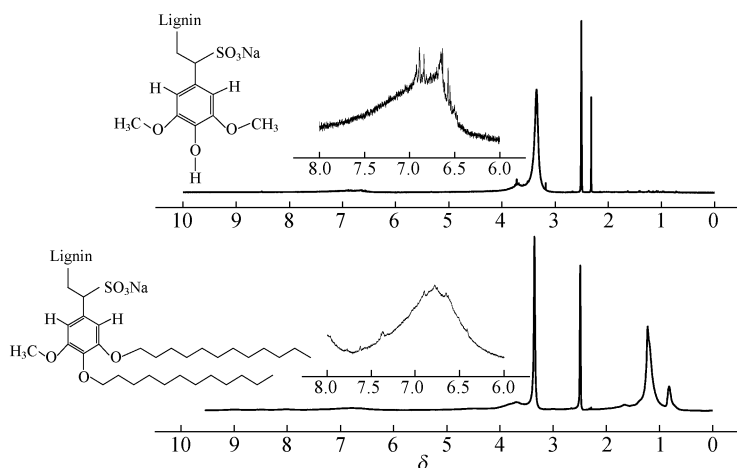


Fig. 3 <sup>1</sup>H-NMR spectra of LS and UALS

## 2.4 木质素磺酸钠 (LS)、烷基化产物 (ALS) 和超声烷基化产物 (UALS) 的表面活性分析

### 2.4.1 木质素磺酸钠及其烷基化产物的浓度和表面张力关系

图 4 是木质素磺酸钠 (LS) 及其烷基化产物 (ALS)、超声烷基化产物 (UALS) 的浓度和表面张力关系图. 在测试的全部浓度范围, UALS 的表面张力均低于 LS 和 ALS 的表面张力. 1% 质量浓度

化的木质素磺酸钠比未活化的木质素磺酸钠更容易发生烷基化改性. 这一结论和上面紫外示差光谱的所得的结论相一致. LS, ALS 和 UALS 都存在明显的 1600, 1500 和 1450  $\text{cm}^{-1}$  处苯环的 C—H 面外振动吸收. UALS 明显的苯环结构特征吸收表明超声波作用不至于破坏苯环结构.

### 2.3 核磁共振氢谱 (<sup>1</sup>H-NMR) 分析

图 3 是木质素磺酸钠 (LS) 及其超声烷基化产物 (UALS) 的核磁共振氢谱. 谱图中最大的差异是和 LS 相比, UALS 在  $\delta = 0.7 \sim 1.4$  之间出现了明显的饱和烷烃 —CH<sub>2</sub>— 的化学位移信号峰, 证明了 1-溴十二烷成功地和木质素磺酸钠发生接枝反应. 同时  $\delta = 6.0 \sim 8.0$  出现典型的苯环 C—H 信号峰, 表面超声波对苯环以及和苯环相连的 C—H 结构影响不大, 与 FTIR 的分析结果相一致.  $\delta = 3 \sim 4$  之间的化学位移是由与氧直接相连的 CH<sub>2</sub> 或者 CH<sub>3</sub> 的结构所导致的. 超声前后, 木质素磺酸钠甲氧基的峰面积占总面积的比值由 36.0% 下降到 21.0%. 由于甲氧基在木质素磺酸钠分子结构上位置的差别和超声体系中能量场的不均一性, 甲氧基在超声波的作用下并未完全转变为羟基.

的 UALS 的表面张力低至 28.2 mN/m, 比相同浓度下 LS 的 41.5 mN/m 和 ALS 的 34.1 mN/m 均要低. UALS 促使表面张力下降的能力非常强, 临界胶束浓度 (CMC) 在  $5 \times 10^{-2} \text{g/L}$  左右, 比 LS 和 ALS 小 2 个数量级左右. 表面活性的测试结果和前面的结构分析相符合, 超声活化烷基化使十二烷基链更有效地接到木质素磺酸钠大分子上, 使之具有典型的两亲性结构, 从而在两相界面做出

更规整的分子排列,表现出比木质素磺酸钠及其直接烷基化产物更出色的表面活性.证明了超声活化烷基化改性是制备高效木质素磺酸钠表面活性剂的可行手段.超声波活化提高烷基化效果的原因在于:木质素磺酸钠苯环上短碳链的醚键在超声波的作用下断裂,生成苯酚自由基,然后夺取体系中的氢生成苯酚,使酚羟基的含量提高.

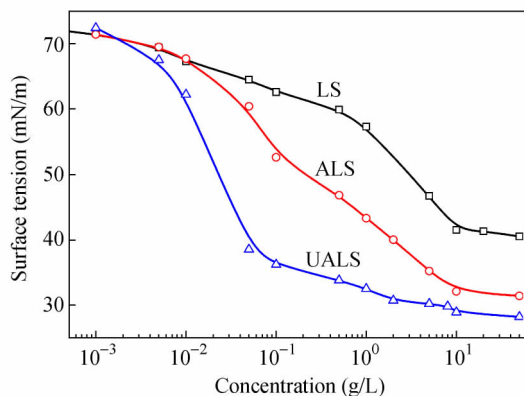


Fig. 4 Surface tension-concentration isotherms of LS, ALS and UALS

### 3 结论

(1) 经过超声波活化处理,木质磺酸钠的分子量从 154200 下降到 106000,酚羟基含量从 0.65% 提高到 1.55%,反应活性大幅升高.

(2) UV, FTIR 和 <sup>1</sup>H-NMR 结果表明,和未活化的 LS 相比,超声波活化的木质素磺酸钠更加容易进行烷基化改性,亲油烷基链成功地接枝到木质素磺酸钠酚羟基上.超声波活化使反应活性提高的原因:木质素磺酸钠苯环上短碳链的醚键在超声波的作用下断裂,生成苯酚自由基,然后夺取体系中的氢生成苯酚,使酚羟基的含量提高.

(3) 木质素磺酸钠的超声烷基化产物(UALS)的表面活性和木质素磺酸钠(LS)、木质素磺酸钠直接烷基化产物(ALS)相比有较大的提高.和质量浓度 1% 的 LS 的表面张力 41.5 mN/m 和质量浓度 1% 的 ALS 的表面张力 34.1 mN/m 相比,相同质量浓度的超声活化烷基化 UALS 的表面张力低至 28.2 mN/m,UALS 的 CMC 为  $5 \times 10^{-2}$  g/L,比 LS 小 2 个数量级.

### REFERENCES

- De Groot M, Monson L T. US patent, 1823440. 1931-09-15
- Kosikova B, Duris M, Demianova V. J Eur Polym, 2000, 36: 1209 ~ 1212
- Lu Zhuomin (卢卓敏), Chen Fangeng (湛凡更), Wei Handao (韦汉道). CN patent, 00130812. 2. 2000-11-22
- Jiao Yanhua (焦艳华), Xu Zhigang (徐志刚), Qiao Weihong (乔卫红). Journal of Dalian University of Technology (大连理工大学学报), 2004, 44(1): 44 ~ 47
- Xu Yongjian (徐永健), Fu Xudong (付旭东). Fine Chemicals (精细化工), 2010, 27(8): 765 ~ 769
- Harumi H, Satoshi K, Tatsuhiko Y, Keiichi K, Yasuyuki M, Yasumitsu U. J Wood Chem Technol, 2010, 30: 164 ~ 174
- Hao Chen (郝臣), Zhang Pengfei (张鹏飞), Xie Wenjing (谢文静). Transactions of China Pulp and Paper (中国造纸学报), 2012, 27(1): 50 ~ 53
- Leonelli C, Mason T J. Chem Eng Process, 2010, 49: 885 ~ 900
- Sutkar V S, Gogate P R. Chem Eng J, 2009, 155: 26 ~ 36
- Li M F, Sun S N, Xu F, Sun R C. Ultrason Sonochem, 2012, 19: 243 ~ 249
- Shirsath S R, Sonawane S H, Gogate P R. Chem Eng Process, 2012, 53: 10 ~ 23
- Grénman H, Murzina E, Rönholm M, Eränen D, Mikkola J P, Lahtinen M, Salmi T, Murzin D Y. Chem Eng Process, 2007, 46: 862 ~ 869
- Arthur W S. Anal Chem, 1964, 36: 213 ~ 221

## PREPARATION OF SURFACTANT WITH THE AID OF ULTRASONIC TREATMENT VIA ALKYLATION OF SODIUM LIGNOSULFONATE

Bao-wen Zhou<sup>1,2</sup>, Cheng-yong Ha<sup>1</sup>, Lian-li Deng<sup>1,2</sup>, Jian-qiang Mo<sup>1,2</sup>,  
Chun-ning Sun<sup>1,2</sup>, Min-min Shen<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Key Laboratory of Cellulose and Lignocellulosics Chemistry, Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650) (<sup>2</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 10049)

**Abstract** In the presence of pyridine as a catalyst, a bio-based surfactant was synthesized *via* the alkylation of sodium lignosulfonate (LS) with 1-bromododecane in an alkalic isopropanol/water solution, with the aid of ultrasonic treatment. Structure and property characterization of sodium lignosulfonate (LS), alkylated sodium lignosulfonate without ultrasonication (ALS) and alkylated sodium lignosulfonate with ultrasonication (UALS) were performed by GPC, UV, FTIR and <sup>1</sup>H-NMR. The results showed that molecular weight of sodium lignosulfonate decreased from 154200 to 106000 after ultrasonic treatment while the phenolic content of sodium lignosulfonate increased from 0.65% to 1.55%. And the content of methoxy reduced from 36.0% to 21.0% at the same time. The results also showed that the alkylation of sodium lignosulfonate with the aid of ultrasonic treatment was more effective than that of without ultrasonic treatment. The alkylation of sodium lignosulfonate primarily occurred in phenol sites. As a result of the improvement of alkylation, surface activity analysis showed that surface tension of 1% aqueous solution of UALS decreased to 28.2 mN/m, by contrast to 34.1 mN/m of ALS and 41.5 mN/m of LS at the identical concentrations. Crucial micelle concentration of UALS was  $5 \times 10^{-2}$  g/L, two orders lower than that of LS. Because hydrophobic group was effectively grafted to the macromolecule of sodium lignosulfonate under the influence of ultrasonication, UALS could hold a well-ordered molecular arrangement on the interface between the water and the air. Thus, it showed better surface activity than LS and ALS. And there were two possibly main reasons accounting for the enhancement of alkylating results with the assistance of ultrasonic treatment; on the one hand, it was ascribed to the generation of phenolic groups, and on the other hand, it was attributed to the cleavage of complicated molecular structures of sodium lignosulfonate under the influence of ultrasonication.

**Keywords** Sodium lignosulfonate, Ultrasonic treatment, Alkylation, Characterization, Surface activity