

碱木质素的乙酰化及其球形胶束的制备*

邱学青^{1,2} 李 浩^{1,2} 邓永红^{1,2**} 钱 勇^{1,2} 易聪华^{1,2}

(¹ 华南理工大学化学与化工学院 ² 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室 广州 510640)

摘 要 以造纸制浆废液中的碱木质素(AL)为原料,通过乙酰氯对其进行化学改性,制备出了乙酰化碱木质素(ACAL). 红外光谱和核磁共振谱的结果表明乙酰化反应后 AL 中的羟基被乙酰基取代. ACAL 在四氢呋喃(THF)和水的混合溶剂中能够通过自组装形成纳米级的球形胶束. 利用静态光散射测定了胶束形成时的临界含水量,通过动态光散射研究了溶液初始浓度和水的滴加速度对胶束粒径和分散性的影响,采用透射电镜和原子力显微镜对胶束形貌进行表征. 结果表明,碱木质素经乙酰化改性后可用于制备木质素基球形胶束,并且胶束结构具有一定的稳定性,通过改变溶液条件可以在一定范围内调节胶束的粒径大小和分散性.

关键词 碱木质素, 乙酰化, 自组装, 胶束

木质素是产量仅次于纤维素的第二大可再生资源,也是最丰富的天然芳香族高分子. 在制浆造纸、生物质乙醇、纺织等以植物纤维为核心原料的相关产业中,木质素主要作为副产物排出,其中制浆造纸过程产生的碱木质素数量最大^[1]. 目前,碱木质素主要是在碱回收过程中以燃烧的形式作为热源使用,故实际利用效率较低. 此外,碱木质素还可通过改性用作分散剂、吸附剂、农药缓释剂等,或通过共混制备塑料、橡胶、树脂等高分子材料^[2-8]. 然而上述碱木质素的应用主要集中在普通工业领域,在纳米技术等领域中的高附加值应用则鲜有报道,因此值得研究者去不断深入探索.

在纳米技术的研究领域中,纳米粒子因其特有的尺寸结构特性和化学特性已引起广泛关注^[9, 10]. 纳米粒子可通过各种无机物^[11]、嵌段共聚物和接枝共聚物^[12]、改性生物高分子^[13]等材料制备. 其中两亲性聚合物在选择性溶剂或混合溶剂中能够通过自组装形成球形胶束、空心囊泡等多种结构的超分子聚集体^[14]. 这些超分子聚集体由于可具有光、电、pH、温度、离子浓度等外部刺激响应性,在化学和生物感应器、微反应器、药物传递和控释等方面有广阔的应用前景^[15, 16]. 碱木质素虽然是一种天然两亲性聚合物,但由于其分子结构复杂,在与胶束相关的研究中未曾引起

研究者的注意,因而目前尚鲜见利用碱木质素制备胶束的报道.

现有针对碱木质素两亲特性进行调控的研究中,主要是进行亲水改性以增强其吸附分散性能^[7, 8, 17-19],而对其进行疏水改性的研究很少. 碱木质素中的羟基能够与乙酰化试剂发生乙酰化反应,反应后原有羟基的位置上会引入疏水性的乙酰基.

碱木质素的乙酰化处理常用于一些理论研究,如研究碱木质素的聚集行为^[20]、测定其分子量及羟基含量^[21-23]等,但乙酰化碱木质素的应用性质尚鲜有人进行过探索. 另外,传统的碱木质素乙酰化反应中大多采用乙酰溴^[21, 24]、吡啶^[22]等作为乙酰化试剂,但从应用的角度考虑,乙酰溴价格较高而吡啶毒性较强. 本研究选取成本更低的乙酰氯作为乙酰化试剂,发现其同样具有很好的效果,并且发现乙酰化碱木质素能够在四氢呋喃和水的混合溶剂中通过自组装形成具有规整结构的球形胶束. 碱木质素来源于制浆造纸废液,具有成本低廉且来源广泛等优点,以其为原料制备胶束在应用中会具有显著的成本优势. 乙酰化碱木质素胶束的制备不仅为碱木质素的高附加值应用开辟一个全新领域,还可进一步拓展现有胶束制备的原料和途径.

* 2014-03-06 收稿,2014-04-09 修稿;国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2012CB215302)、国家自然科学基金(基金号 21374032)和广东省科技计划(项目号 2012B010200021)资助.

** 通讯联系人, E-mail: yhdeng@scut.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14060

1 实验部分

1.1 原料与试剂

碱木质素粗样品由图们市石岘前进化工股份合作公司提供,经碱法制浆(杨木)得到.粗样品先经酸析^[6]再用去离子水反复清洗除盐,烘干后即得到提纯碱木质素(AL).提纯后的AL重均分子量约为5300.实验中所用到的四氢呋喃为色谱纯,购自天津市科密欧化学试剂有限公司;所用到的水为超纯水(Milli2Q water,电阻率 > 18M Ω ·cm).其余试剂均为分析纯.

1.2 乙酰化碱木质素的制备

将1 g AL加入25 mL圆底烧瓶中,然后加入10 mL乙酰化试剂(乙酰氯+冰醋酸,1:4, V/V),密封,40 $^{\circ}$ C下搅拌2 h,反应结束后使用旋转蒸发器将反应溶剂迅速蒸发(蒸发温度50 $^{\circ}$ C),溶剂挥发后得到的剩余固体即为乙酰化碱木质素(ACAL),该剩余固体可直接溶于THF中并配制成实验所需浓度.对于进行红外光谱和核磁共振测试的样品,为去除固体中可能少量残留的乙酰化试剂,先向上述剩余固体中加入20 mL左右的去离子水,超声5 min后用高速离心机(10000 r/min, 30 min)将溶液中的悬浮物离心分离,弃去上清液,如此重复3次,最后将下层组分在50 $^{\circ}$ C下烘干即可得到无有机试剂残留的乙酰化碱木质素.

1.3 乙酰化碱木质素胶束的制备

将ACAL溶解在THF中并配制成所需浓度溶液,在恒定搅拌速度下利用蠕动泵以一系列不同速度向溶液中滴入去离子水.随着水的不断加入,溶液会产生乳光,散射光强度突然增大时表明溶液中已开始形成胶束,继续滴加去离子水,直至溶液中含水量达到75%.

1.4 测试与表征

红外吸收光谱采用德国产Bruker 33型红外

光谱仪测试,波数测定范围,500 ~ 4000 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ 谱采用德国Bruker公司400 MHz DRX-400核磁共振仪测试,溶剂为DMSO- d_6 (内标物TMS).酚羟基含量由非水相滴定法测定^[25],使用瑞士Metrohm公司809 Titrando自动电位滴定仪.静态光散射使用ALV/CGS-3型(ALV GmbH, Germany)激光光散射仪测试.胶束粒径大小采用美国布鲁克海文(Brokhaven)公司Zeta 90Plus Zeta电位及粒度测量仪(DLS)测定,散射角90 $^{\circ}$,激光波长为659 nm.胶束形态采用H-7650型(HITACHI, Japan)透射电子显微镜观察.原子力显微镜为XE-100型(Park Systems, Suwon, Korea),扫描时采用非接触模式,选用PPP-NCHR型探针.场发射扫描电镜采用美国FEI公司NOVA NANOSEM 430型.

2 结果与讨论

2.1 乙酰化碱木质素的结构表征

AL和ACAL的红外光谱如图1所示.相对于AL,ACAL在3400 cm^{-1} 附近羟基的伸缩振动吸收峰减弱并移向高波数,表明ACAL中氢键作用降低,总羟基含量下降.AL样品在1215、1152和1116 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应酚羟基、叔醇和仲醇的特征吸收峰,而ACAL样品中这3个峰都相应减弱,但在1200和1128 cm^{-1} 处这2个酯类中C—O的伸缩振动峰^[26]增强,因此可以推断酚羟基和醇羟基都发生了酯化反应.另外,ACAL样品在1742和1760 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应苯环上的羧酸酯(CO—O—Ar)和侧链上的羧酸酯(CO—O—C=C—)的特征吸收峰^[26],而在1375 cm^{-1} 处和1230 ~ 1260 cm^{-1} 之间的吸收峰是乙酰基的2个特征吸收峰^[27],可见苯环和侧链 γ 位上都有乙酰基引入.

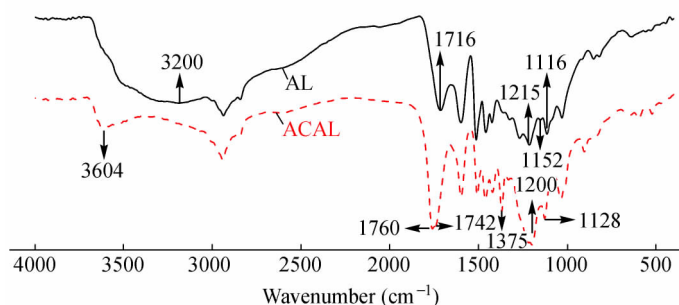


Fig. 1 IR spectra of AL and ACAL

图 2 为 AL 和 ACAL 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱. AL 在 $\delta = 8.08 \sim 10.05$ 之间显示出较弱的酚羟基质子信号^[28], 而在 ACAL 中几乎未见此信号峰, 表明大部分酚羟基已被取代. AL 在 $\delta = 4.27$ 处显示出一醇羟基的质子峰, 而 ACAL 中此信号明显降低, 表明 AL 中侧链的醇羟基也发生了反应. $\delta = 2.24$ 和 1.96 处分别对应芳香核上的酚羟基乙酰化后引入的乙酰基上的氢和侧链脂肪族的醇羟基乙酰化

后所引入的乙酰基上的氢^[29], ACAL 在这两处的质子峰强度明显高于 AL 的, 这也表明 AL 中原有酚羟基和醇羟基位置都有乙酰基引入. 由上述红外和 $^1\text{H-NMR}$ 分析可以推断 AL 和乙酰氯在本实验条件下成功地发生了乙酰化反应. 另外, 通过非水相滴定法测得 AL 和 ACAL 中的酚羟基含量分别为 1.80 和 0.12 mmol/g , 可见约 93.3% 的酚羟基发生了反应.

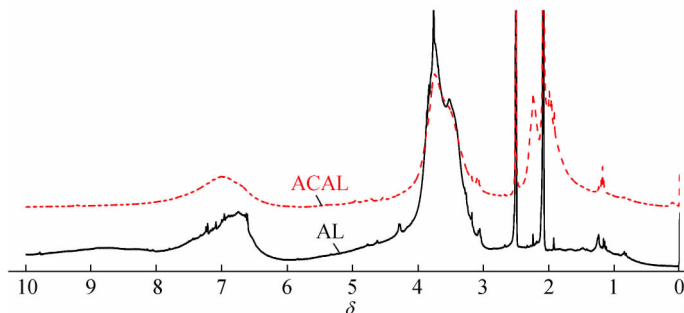


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of AL and ACAL in $\text{DMSO-}d_6$

实验中将 1 g 的 AL 加入 1 L 的 THF 中以后, 只有 68% 的 AL 溶解在 THF 中, 而 ACAL 在实验浓度范围内 ($< 5 \text{ g/L}$) 能完全溶解, 可见 ACAL 在 THF 中的溶解性明显优于 AL, 这说明乙酰基的引入能显著改变碱木质素的疏水性. 结合上述红外

和核磁的分析结果, 推断碱木质素的乙酰化反应过程如图 3 所示, 由于碱木质素结构十分复杂且尚无定论^[1], 故此处使用反应前后碱木质素分子中典型结构单元的变化来表示.

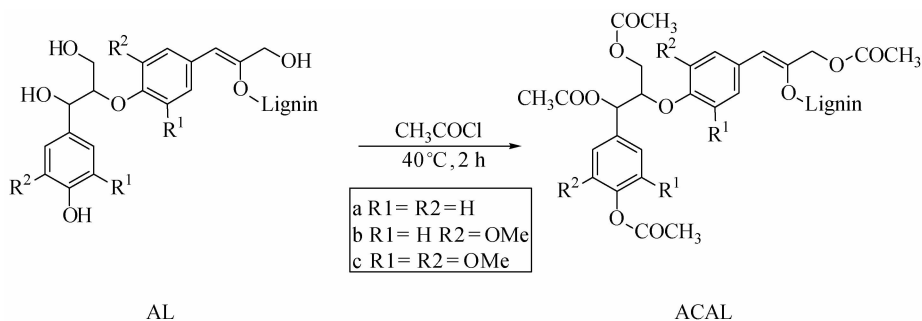


Fig. 3 Structural schematic diagram of the lignin acetylation reaction

2.2 乙酰化碱木质素胶束的形成过程

一般认为两亲性聚合物的胶束化过程是一个相分离的过程, 与溶剂对聚合物的溶解性有关. 由于 ACAL 在 THF 中的溶解度较高而在水中的溶解度较低, 因此在 THF 和水的混合溶剂中, THF 是 ACAL 的良溶剂而水是 ACAL 的沉淀剂. 向 ACAL 的 THF 溶液中加入水时, 随溶液含水量的增加, 混合溶剂对 ACAL 的溶解性不断降低, 这使得 ACAL 在溶液中逐渐聚集并最终形成胶束. 在

两亲聚合物胶束化的过程中, 高分子链开始聚集时的含水量被定义为临界含水量 (CWC). 相应地, 在 ACAL 形成胶束的过程中亦有类似特征. 由于静态激光光散射仪所测到的散射光强度与溶液中粒子尺寸的大小正相关, 因此利用溶液散射光强度可以监控 ACAL 的聚集过程. 实验中, 以初始浓度为 0.5 g/L 的溶液为例, 在加水速度非常缓慢的条件下, 研究了 ACAL 在溶液中逐渐形成胶束的过程并测定了 CWC. 图 4 为溶液散射光强度

与含水量之间的关系. 在初始阶段, 溶液中 ACAL 的粒径很小, 散射光强度也相应较弱, 随含水量的增加, 在溶液中的 ACAL 逐渐聚集, 当含水量达到 55% (临界含水量) 时, 散射光强度会突然增大, 表明胶束开始大量形成. ACAL 在 THF/H₂O 混合溶剂中的散射光强度与含水量之间的关系如图 4 所示. 作为比较, THF/H₂O 混合溶剂的散射光强度与含水量之间的关系也显示在图 4 中. 可以发现, 混合溶剂的散射光强度随含水量增加而变化非常小. 而 ACAL 在 THF/H₂O 混合溶剂中的散射光强度在含水量达到 55% 时突然增大, 表明胶束开始大量形成.

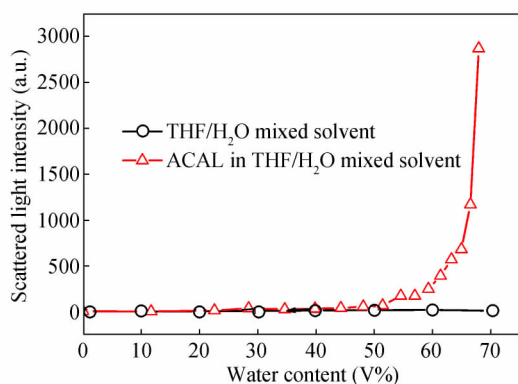


Fig. 4 Scattering light intensity as a function of the water content (vol%) in the THF/H₂O dispersion media

The initial concentration of ACAL in THF was 0.5 mg/mL.

2.3 加水速度和初始浓度对胶束尺寸的影响

由于不同应用领域对胶束的粒径和分散性有不同的要求, 因此有必要探究对胶束粒径进行调控的可行性. 影响胶束形态和粒径的因素有很多, 包括聚合物浓度、溶剂组成和性质、沉淀剂加入速度、添加剂及温度等. 在本实验中, 初步探究了加水速度和初始浓度两个基本因素对胶束粒径和分散性的影响.

首先在初始浓度为 1 g/L 的条件下, 研究加水速度对胶束粒径的影响. 在相同搅拌速度下, 分别以一系列不同速度向 5 mL 的溶液中滴加水时, 胶束粒径和分散系数与加水速度之间的关系如图 5 所示. 可以发现随加水速度增大, 胶束的粒径变小、分布变宽. 这是因为双亲性聚合物在自组装过程中存在着热力学和动力学控制的竞争. 在小分子表面活性剂中, 胶束与“分散的”小分子的交换很快, 严格遵循热力学平衡. 然而, 在聚合物的胶束化过程中, 聚合物分子链之间的相互作用和缠结会导致胶束中的分子链处于一种“冻结”的

状态, 与单个大分子的交换很慢, 因此胶束的形成也受动力学因素影响, 在一定条件下甚至为动力学因素所控制^[30, 31]. 沉淀剂的加入速度会影响自组装过程中聚合物链运动以及单分子和聚集集体之间的平衡, 因此, 改变沉淀剂的加入速度实际上是在改变胶束化过程中动力学因素所占的比重. 加水速度很慢时, 胶束的形成过程主要由热力学因素所控制, 胶束中的分子和溶液中的单分子之间的交换达到平衡, 最疏水的一部分率先成核, 随含水量的增大, 溶液中的分子不断在核上聚集, 所以形成的胶束数目较少, 粒径较大, 分布较窄. 加水速度越来越快时, 聚合物链越来越容易被“冻结”, 胶束中的分子来不及和溶液中的分子达到交换平衡, 胶束化过程逐渐转变为由动力学因素控制, 溶液中的聚合物链可以同时单独成核, 因此形成的胶束数目增多, 粒径较小, 分布较宽.

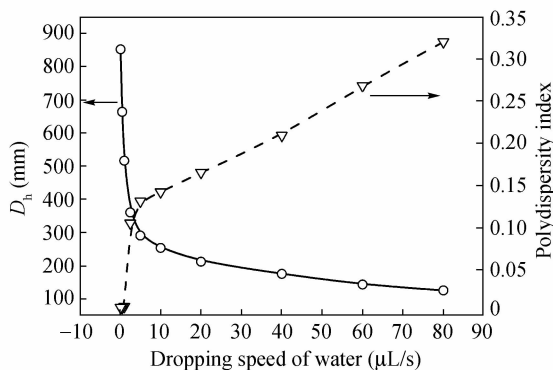


Fig. 5 Hydrodynamic diameters (D_h) and the polydispersity index of the spherical micelles as a function of the water dropping speed ($\mu\text{L/s}$)

The initial polymer concentration in THF was 1.0 g/L.

在 1 $\mu\text{L/s}$ 的加水速度下初始浓度对粒径大小和分布的影响规律如图 6 所示. 从图中可以发现胶束的粒径与起始浓度之间有很强的依赖性. 胶束粒径随起始浓度增高逐渐增大, 但在 5 g/L 时略有下降, 而分散系数则随着起始浓度先减小之后达到一稳定值. 在胶束化过程中, 当初始浓度较小时, 分子链之间距离较远, 参与聚集的分子数量有限, 胶束尺寸较小; 当初始浓度增大时, 分子链之间距离较近, 分子间的聚集作用更明显, 因而有更多的分子在每个核上参与聚集, 使得最终形成的胶束粒径更大. 理论上初始浓度为 5 g/L 时所得到的胶束粒径要更大, 但由于胶束粒径过大且溶液浓度较高, 胶束之间容易发生团聚并产生聚沉, 最终使得通过光散射测得的粒径值略有下降.

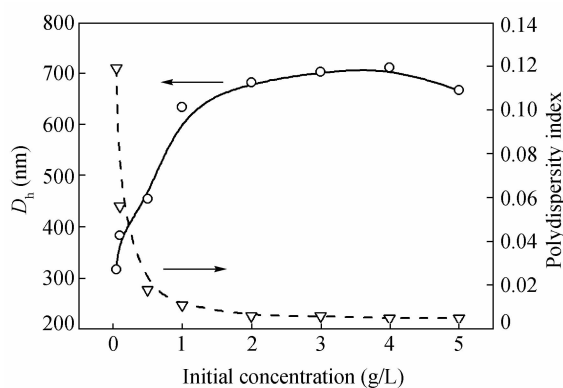


Fig. 6 Hydrodynamic diameters (D_h) and the polydispersity index of the micelles as a function of the initial concentration of ACAL in THF

The H_2O/THF ratio (V/V) was 4:1.

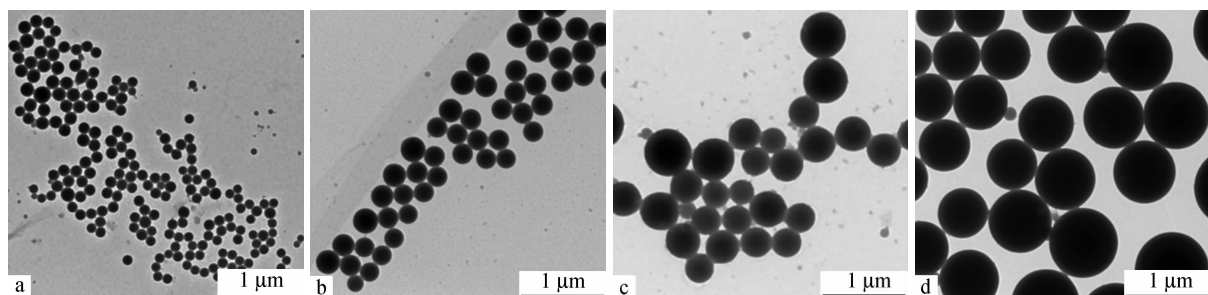


Fig. 7 Typical TEM images of the spherical micelles prepared with different initial concentrations and water dropping speeds: (a) 1 g/L and 40 $\mu L/s$, (b) 1 g/L and 1 $\mu L/s$, (c) 2 g/L and 1 $\mu L/s$, (d) 5 g/L and 1 $\mu L/s$

成后,采用垂直沉积法^[32]将胶束转移至硅片上,该方法可将胶束更紧密地集中在扫描区域内以便于观察,实验得到的典型结果如图8所示.相对于TEM而言,AFM能够更加直观地反映胶束的三维结构,因此可以进一步证实该胶束具有规整的球状结构.另外,AFM结果还能表明,即使在干燥状

态下乙酰化碱木质素胶束仍能完整地保持球形状态,这说明利用ACAL制备得到的胶束在结构上具有较好的刚性和稳定性.胶束的刚性和稳定性不仅对研究其在溶液环境下的应用具有一定的参考意义,而且对于探索其在胶体晶体制备等非溶液条件下的潜在应用同样具有重要的基础意义.

2.4 胶束的SEM及AFM表征

为进一步研究乙酰化碱木质素胶束的形貌和结构,利用扫描电镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)对初始浓度为1 g/L时在1 $\mu L/s$ 滴加速度下制备得到的胶束样品进行表征.在胶束制备完

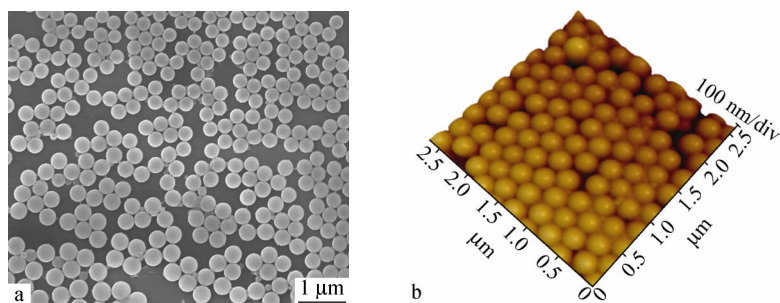


Fig. 8 Typical SEM (a) and AFM (b) image of the spherical micelles obtained by vertical deposit method

2.5 乙酰化碱木质素胶束的形成机理

在研究过程中,还对比了ACAL和ACAL形成的胶束在元素组成、红外光谱和核磁共振谱等

方面的特征,发现两者的测试结果具有很好的一致性,这表明胶束化过程中ACAL的化学组成未发生变化.分析认为ACAL的胶束化过程是一种

物理化学过程而不涉及化学组成的变化. 为进一步揭示 ACAL 胶束的形成机理, 下面分别从 AL 与 ACAL 在分子间作用力和分子结构两方面所存在的差异进行分析.

一般而言, 范德华力、氢键、 π - π 作用等都可以对胶束的形成有促进作用. AL 由于含较多羟基会具有更强的分子间氢键, 但 AL 却未能形成球形胶束, 故范德华力和氢键并非乙酰化碱木质素形成胶束的主要驱动力. 由此推测, 除范德华力外, π - π 作用对促进 ACAL 分子聚集形成胶束有重要作用. 对比 AL 和 ACAL 的局部红外光谱谱图(图 9) 能够证明这一观点. AL 在 1514 和 1425 cm^{-1} 处的 2 个吸附峰为木质素中芳香环的

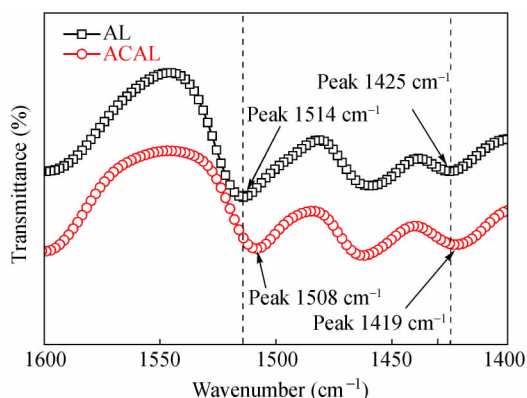


Fig. 9 IR spectra of AL and ACAL between 1600 cm^{-1} and 1400 cm^{-1}

特征吸收峰, 而在 ACAL 中这 2 个峰位置都向低波数发生了移动, 分别偏移至 1508 和 1419 cm^{-1} 处, 这表明 ACAL 中芳香环间的 π - π 作用得到增强. π - π 作用的增强能够使相邻的芳香环更容易通过 π - π 堆积形成共面结构, 从而有利于 ACAL 分子间通过相互聚集形成胶束.

从分子结构的角度而言, 乙酰基的引入主要是调节了碱木质素分子中疏水和亲水基团的比例. 溶液中胶束的形态由疏水段在胶束核中的伸展、胶束核和溶剂间的表面张力以及亲水段间的相互作用这 3 种因素的平衡来控制. 在疏水的乙酰基取代碱木质素中亲水的羟基以后, 碱木质素中分子内和分子间的氢键被破坏, ACAL 亲疏水链段在溶液中的伸展程度较 AL 会有明显差异, 同时与溶剂间的相互作用也会发生变化, 这些变化使 ACAL 更容易在上述 3 个平衡因素的作用下形成球形胶束.

3 结论

以廉价的碱木质素为原料制备出结构规整的球形胶束. 碱木质素的乙酰化改性能够改变分子在溶液中的伸展状态, 同时还会引起芳香环间 π - π 作用的增强, 这些变化都有利于 ACAL 在混合溶剂中通过自组装形成胶束. 通过改变溶液初始浓度和水的加入速度可以在一定范围内对胶束的粒径大小和分布进行调控.

REFERENCES

- Chakar F S, Ragauskas A J. *Ind Crop Prod*, 2004, 20(2): 131 ~ 141
- Li Zhongzheng (李忠正). *J Nanjing for Univ (Nat Sci)* (南京林业大学学报(自然科学版)), 2012, 36(1): 1 ~ 7
- Hatakeyama H, Hatakeyama T. *Adv Polym Sci*, 2010, 232: 1 ~ 63
- Stewart D. *Ind Crop Prod*, 2008, 27(2): 202 ~ 207
- Kumar S, Mohanty A K, Erickson L, Misra M. *J Biobased Mater Bio*, 2009, 3(1): 1 ~ 24
- Zhou Mingsong (周明松), Sun Zhangjian (孙章建), Yang Dongjie (杨东杰), Huang Jinhao (黄锦浩), Qiu Xueqing (邱学青). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2014, (2): 210 ~ 217
- Guo Wenyuan (郭闻源), Yang Dongjie (杨东杰), Li Rong (李荣), Qiu Xueqing (邱学青). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2012, (9): 988 ~ 996
- Bernier E, Lavigne C, Robidoux P Y. *Int J Life Cycle Ass*. 2013, 18(2): 520 ~ 528
- Ju-Nam Y, Lead J R. *Sci Total Environ*, 2008, 400(1): 396 ~ 414
- Mohanpuria P, Rana N K, Yadav S K. *J Nanopart Res*, 2008, 10(3): 507 ~ 517
- Nie Z, Petukhova A, Kumacheva E. *Nat Nanotechnol*, 2009, 5(1): 15 ~ 25
- Horn D, Rieger J. *Angew Chem Int Edit*, 2001, 40(23): 4330 ~ 4361
- Wang Rui (王睿), Xu Ning (许宁), Du Fusheng (杜福胜), Li Zicheng (李子臣). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2013, (6): 774 ~ 780
- Zhang L, Eisenberg A. *Science*, 1995, 268(5218): 1728 ~ 1731
- Kataoka K, Harada A, Nagasaki Y. *Adv Drug Deliver Rev*, 2012, 64(Suppl): 37 ~ 48

- 16 Förster S, Antonietti M. *Adv Mater*, 1998, 10(3): 195 ~ 217
- 17 Zhou M S, Qiu X Q, Yang D J, Lou H M, Ouyang X P. *Fuel Process Technol*, 2007, 88(4): 375 ~ 382
- 18 Gan L H, Zhou M S, Yang D J, Qiu X Q. *J Disper Sci Technol*, 2013, 34(5): 644 ~ 650
- 19 Yang Dongjie (杨东杰), Zhou Haifeng (周海峰), Xie Shaoqu (谢绍胸), Wu Xiaolei (伍晓蕾), Qiu Xueqing (邱学青). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2013, (2): 232 ~ 240
- 20 Contreras S, Gaspar A R, Guerra A, Lucia L A, Argyropoulos D S. *Biomacromolecules*, 2008, 9(12): 3362 ~ 3369
- 21 Asikkala J, Tamminen T, Argyropoulos D S. *J Agr Food Chem*, 2012, 60(36): 8968 ~ 8973
- 22 Glasser W G, Davé V, Frazier C E. *J Wood Chem Technol*, 1993, 13(4): 545 ~ 559
- 23 Månsson P. *Holzforschung*, 1983, 37(3): 143 ~ 146
- 24 Hatfield R D, Grabber J, Ralph J, Brei K. *J Agr Food Chem*, 1999, 47(2): 628 ~ 632
- 25 Butler J P, Czepiel T P. *Anal Chem*, 1956, 28(9): 1468 ~ 1472
- 26 Ning Yongcheng (宁永成). *Structural Identification of Organic Compounds and Organic Spectroscopy* (有机化合物结构鉴定与有机波谱学), 2nd ed (第二版). Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 2000. 491 ~ 493
- 27 Sarkanan K, Chang H, Ericksson B. *Tappi*, 1967, 50(11): 572
- 28 Jyunzou N. *Chemistry of Lignin-Basis and Application*. Translated by Gao Jie, Bao He, Li Zhongzheng. Beijing: Light Industry Press, 1988. 542
- 29 Oliveira L, Evtuguin D, Cordeiro N, Silvestre A J D. *Ind Crop Prod*, 2009, 29(1): 86 ~ 95
- 30 Tian M, Qin A, Ramireddy C, Webber S E, Munk P, Tuzar Z, Prochazka K. *Langmuir*. 1993, 9(7): 1741 ~ 1748
- 31 Tian Feng (田丰), Li Nan (李南), Wang xiaogong (王晓工). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2008, (3): 231 ~ 236
- 32 Jiang P, Bertone J F, Hwang K S, Colvin V L. *Chem Mater*, 1999, 11(8): 2132 ~ 2140

The Acetylation of Alkali Lignin and Its Use for Spherical Micelles Preparation

Xue-qing Qiu^{1, 2}, Hao Li^{1, 2}, Yong-hong Deng^{1, 2*}, Yong Qian^{1, 2}, Cong-hua Yi^{1, 2}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, ²State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract Acetylated modification with acetyl chloride was carried out on alkali lignin (AL) which comes from pulping and papermaking industry, to obtain the acetylated alkali lignin (ACAL). The structural changes between AL and ACAL were characterized by infrared spectroscopy (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR), and the results showed that the hydroxy groups in AL were displaced by the acetyl groups in ACAL. ACAL can form spherical micelles which are in the nonoscale by self-assembly in the mixed solvent of tetrahydrofuran (THF) and water. Static light scattering was used to monitor the forming process of the micelles and to measure the critical water content. The diameter and the polydispersity of the micelles were affected by the initial concentration of ACAL in THF and the dropping speed of water was studied, and were measured by the dynamic light scattering. The scanning electron microscope (SEM) and the atomic force microscope (AFM) were also used to characterize the feature of the micelles. Results show that the acetylated modification is a good method for preparing lignin-based spherical micelles with regular structure, and the structure also has a good rigidity and stability in the drying condition. The diameter and the polydispersity of the micelles can be controlled by the solution initial concentration and the water added speed. According to the analysis, the π - π interaction between the aromatic nucleus in ACAL is stronger than in AL, and the stronger π - π interaction is considered to play an important role in the formation of the micelles.

Keywords Alkali Lignin, Acetylation, Self-assembly, Spherical Micelles

* Corresponding author: Yong-hong Deng, E-mail: yhdeng@scut.edu.cn