

木质素基高效减水剂 GCL1-JB 的分子量测定*

邓永红 郭运清 钱 勇 楼宏铭 邱学青**

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

摘 要 分别采用静态光散射法(SLS)和凝胶渗透色谱法(GPC)测定了木质素基高效减水剂 GCL1-JB 的分子量(M_w). 由于 GCL1-JB 直接溶于水中存在聚电解质效应和聚集现象, SLS 法测得的分子量($M_{w,SLS}$)远大于 GPC 测得的分子量($M_{w,GPC}$). 为了通过 SLS 测得 GCL1-JB 的真实 M_w , 在 GCL1-JB 溶液中加入 NaCl 来屏蔽 GCL1-JB 的聚电解质效应, 并采用 0.45 μm 的微孔滤膜滤除 GCL1-JB 聚集体. GCL1-JB 的动态光散射测试中存在 2 个扩散峰: 快模式峰和慢模式峰. 快模式峰对应 GCL1-JB 的单分子行为, 而慢模式峰对应 GCL1-JB 的聚电解质效应和 GCL1-JB 聚集体. GCL1-JB 动态光散射的慢模式峰随着 NaCl 的不断加入和进一步的过滤处理而逐渐减弱. 当 NaCl 在溶液中的浓度达到 0.1 mol/L, 动态光散射的慢模式峰完全消失. 在没有慢模式峰存在的条件下利用 SLS 测得 GCL1-JB 的绝对分子量为 121300, 这个分子量被认为是 GCL1-JB 单分子的真实分子量. 然而该条件下 SLS 法测得的 $M_{w,SLS}$ 仍然比 GPC 法测得的 $M_{w,GPC}$ 大, 这是由于 GCL1-JB 与 GPC 标样 NaPSS 的构象差异引起的. GCL1-JB 的分子构象比 NaPSS 的更卷曲, 所以用 NaPSS 作为 GPC 标样得到 $M_{w,GPC}$ 比 GCL1-JB 的真实分子量小. 本研究提出了一种利用 SLS 准确测量 GCL1-JB 的 M_w 的方法, 对存在聚电解质效应和聚集现象的木质素及其衍生产物的绝对分子量测定具有普遍的借鉴意义.

关键词 木质素, 分子量, 光散射, 凝胶渗透色谱, 聚电解质效应, 聚集

木质素是生物圈中固定碳含量仅次于纤维素的可再生资源^[1]. 工业上, 改性木质素被广泛用作混凝土减水剂^[2]. 木质素改性产物作为高效减水剂的必备条件之一是具有适当的分子量^[3]. 课题组以竹浆黑液中碱木质素为原料, 采用磺化接枝工艺制得综合性能与萘系高效减水剂(FDN)相当的改性黑液高效减水剂(GCL1-JB)^[4,5]. 楼宏铭^[6]研究了不同分子量 GCL1-JB 级分的分散性能, 认为高分子量级分有利于在水泥颗粒表面形成空间位阻, 增强分散作用, 对水泥的分散性能优于低分子量级分. 邓永红^[7]利用静电逐层自组装法研究 GCL1-JB 的吸附行为, GCL1-JB 的吸附量随着分子量增大而增大. 可见分子量是影响混凝土减水剂 GCL1-JB 分散性能的重要因素.

目前木质素及其改性产物的分子量一般采用凝胶渗透色谱(GPC)测定. GPC 法需要标样, 目前水相 GPC 所用的标样一般为单分散性的聚苯乙烯磺酸钠(NaPSS). 若 NaPSS 与被测样品的分子构象不同, GPC 测定结果将存在误差. 近年来,

激光光散射(LLS)逐渐成为测定高分子聚合物分子量的常用手段. LLS 法无需标样校正, 利用光学性能测定绝对分子量, 准确度和精密度较好. 黄志萍^[8]利用激光光散射仪测定窄分布的 PS 标准物质, 实验误差均小于 4%. 早在 1955 年, Moacanin^[9]就已利用光散射来测定磺化木质素的分子量. 随后, Rezanowich^[10]和 Contreras^[11]用光散射测定了碱木质素的分子量. 但是, 由于认识的局限性, 光散射测定的分子量均远大于其真实分子量, 也远大于 GPC 测得的分子量. 一方面, 当木质素及其衍生物浓度大于临界聚集浓度(CAC)时容易形成聚集体^[12], 光散射对分子量更大的聚集体更灵敏, 测定的是聚集体的分子量; 另一方面, 由于木质素及其衍生物表面含有羧基、酚羟基甚至改性后存在磺酸基团, 属于聚电解质. 聚电解质的重要特征是静电斥力引起聚电解质效应, 具体表现在以下两方面: (1) 聚电解质在低浓度水溶液中因静电斥力而呈舒展状态, 具有较大的流体学体积; (2) 加入盐能屏蔽聚电解质链

* 2013-07-08 收稿, 2013-10-30 修稿; 国家重点基础研究发展计划(项目号 2012CB215302)和国家自然科学基金(基金号 21374032, 21376100)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: xueqingqiu66@163.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13230

上的部分静电斥力,从而导致聚电解质构象由伸展转为卷曲,这也是典型的聚电解质效应^[13,14]. 正是由于聚电解质的静电作用没有屏蔽,高分子链在低浓度条件下因静电斥力而呈舒展的状态,表现为黏性系数增大;同时,未完全屏蔽的高分子链段与反离子会形成不稳定的临时缔合体,在动态光散射测试中出现慢模式峰. 在低离子强度溶液中进行动态光散射分析时,聚电解质除了单分子的快扩散模式峰外,还存在由于聚电解质效应引起的慢扩散模式峰^[13~16]. 本文中“聚电解质效应引起的慢模式峰”指的是“聚电解质链段间的静电作用引起的慢模式峰”. 因此,聚电解质效应与聚集体的存在导致 $M_{w,LLS}$ 远大于单个木质素分子的计算值^[17,18].

分子量是影响 GCL1-JB 分散性能的重要参数,准确测定 GCL1-JB 的分子量对其研究和应用具有深远意义. 课题组前期已经研究了木质素磺酸钠的分子量测定,本研究采用静态光散射 (SLS) 法测定 GCL1-JB 的绝对分子量,为改性黑液高效减水剂 GCL1-JB 的分子量控制提供理论支持.

1 实验部分

1.1 实验原料

改性黑液高效减水剂 (GCL1-JB), 其制备方法见文献^[5]. 样品根据文献^[7] 进行分离与提纯, 得到窄分布的光散射测试级分. 聚苯乙烯磺酸钠 (NaPSS) (Fluka, 购自 Sigma-Aldrich 公司). 聚二烯丙基二甲基氯化铵溶液 (poly (diallyldimethyl ammonium chloride), PDAC), 购自 Aldrich 公司, 重均分子量为 $2.0 \times 10^5 \sim 3.5 \times 10^5$, 溶液浓度为 20%, 稀释至重复单元浓度为 0.1 mmol/L. 氯化钠 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司). 硝酸钠 (分析纯, 广州化学试剂厂).

1.2 分子量及分子量分布

采用凝胶渗透色谱仪 (GPC) (Waters 1515 Isocratic HPLP pump/Waters 2487 Dual λ Absorbance Detector, 美国 Waters 有限公司) 测量 GCL1-JB 的相对分子量及分子量分布. 样品浓度为 0.1 wt%, 用 0.22 μm 滤膜 (美国密理博公司) 过滤. GPC 的流动相为 pH = 8 ~ 9 的 0.1 mol/L NaNO_3 溶液, 流速为 0.5 mL/min. GPC 测量分子量之前需要采用一系列不同分子量, 单分散性的聚苯乙烯磺酸钠 (NaPSS) 做 GPC 标准曲线.

GCL1-JB 是多分散性木质素改性产物, 各组分出峰情况不同, 按照淋出的先后次序可得到一系列不同级分的宽分布曲线. 把宽分布峰切成多个切片, 每个切片与 NaPSS 标准曲线上的点相关, 即可计算出分子量. 本实验中做标准曲线用到的 NaPSS 分子量范围在 6530 ~ 600000 之间. 样品流出物用 Waters 2487 UV 紫外检测器监控.

1.3 折光指数增量 (dn/dc) 测定

采用 DnDc-2010 微分折射计 (德国 WEG 公司) 测定样品的 dn/dc 值, 波长为 620 nm. DnDc 仪用 KCl ($dn/dc = 0.213$, 620 nm) 校准. GCL1-JB 样品均用 0.45 μm 滤膜 (美国密理博公司) 过滤, 所有样本的 dn/dc 值可重复. 实验测得 GCL1-JB 溶解于 0 mol/L、0.1 mol/L NaCl 溶液中的 dn/dc 值分别为 0.1662 mL/g 和 0.1584 mL/g.

1.4 静态光散射 (SLS) 和动态光散射 (DLS)

激光光散射仪 (Compact Goniometer System ALV/CGS-3, 德国 ALV 有限公司), 与数字时间相关器 (ALV-7004) 和固态氦氖激光器 (JDS-Uniphase, 输出功率为 22 mW, $\lambda_0 = 632.8$ nm) 联用. 扫描角度范围是 $30^\circ \sim 150^\circ$, 同时用高性能滤波器 (Edmund, NT47-494) 和 Glan-Thompson 干涉器消除样品荧光和偏振对激光的影响. 所有的样品测定均在 25 $^\circ\text{C}$ 下进行. 样品用 0.45 μm 微滤膜 (美国密理博公司) 过滤, 离心 80 min, 转速 5000 r/min.

1.5 GCL1-JB 与 NaPSS 的 AFM 表征

GCL1-JB/PDAC 与 NaPSS/PDAC 自组装膜的表面形貌用原子力显微镜 (轻敲模式, XE-100, Park 公司) 测定. 自组装薄膜根据文献^[19] 制备, 最外层为聚阴离子.

2 结果与讨论

2.1 GPC 测定 GCL1-JB 的相对分子量

GCL1-JB 是将造纸黑液中的碱木质素改性得到的木质素基甲醛缩合物, 其结构示意图如图 1 所示. 采用 GPC 测量 GCL1-JB 分子量分布的结果如图 2 所示. GCL1-JB 的数均分子量 M_n 、重均分子量 M_w 和多分散性指数见表 1. 在 GPC 测量分子量之前, 系统一般采用 NaPSS 进行校正. 由于 GCL1-JB 与 NaPSS 构象不同, GPC 测得的是 GCL1-JB 的相对分子量 ($M_{w, GPC}$). 因此, GPC 结果未必能真实反映 GCL1-JB 的分子量.

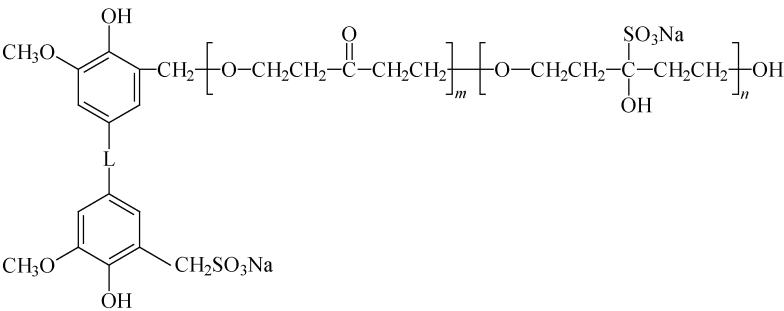


Fig. 1 Structure representation of GCL1-JB

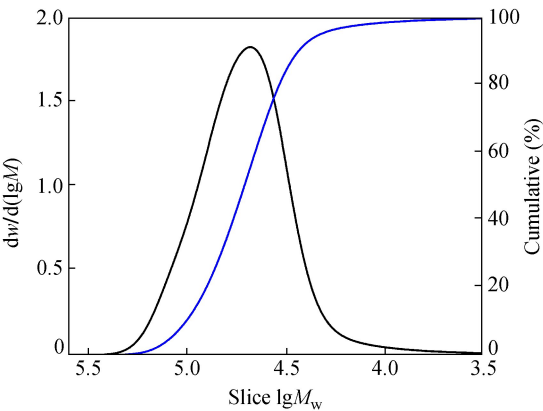


Fig. 2 Molecular weight distributions of GCL1-JB by GPC

Table 1 Weight-average molecular weight and polydispersity of GCL1-JB

Sample	M_n	M_w	M_p	Polydispersity
GCL1-JB	45000	59000	47800	1.31

2.2 静态激光光散射(SLS)测量 GCL1-JB 的绝对分子量

2.2.1 水溶液中的 GCL1-JB 的绝对分子量

通常,聚电解质溶解于水或低离子强度溶液中均会出现聚电解质效应. Schmidt^[20]在进行聚电解质动态光散射分析时,发现粒径分布中既存在 10 nm 左右的快模式峰也存在 30 ~ 200 nm 的慢模式峰. 快模式峰普遍认为是对应聚电解质单分子的流体力学半径^[20],慢模式峰则可能是聚电解质效应或聚集体引起的. GCL1-JB 是木质素改性产物,既含有强酸基团,如磺酸基;又含有弱酸基团,如羧酸基和酚羟基. GCL1-JB 溶解于水中电离成聚离子和反离子,存在明显的聚电解质效应^[21,22]. 分子聚集是木质素及其衍生物的重要性质^[12,22],木质素改性产物 GCL1-JB 也不例外. 由于 GCL1-JB 在水溶液中既存在聚电解质效应,又容易形成聚集体,所以 GCL1-JB 在水溶液的动态光散射分析中除了代表分子扩散的快模式峰外,

也经常出现了由聚电解质效应或聚集体引起的慢模式峰,如图 3 所示. GCL1-JB 在此情况下进行静态光散射 SLS 分析,测得 Zimm 图如图 4 所示, $Kc/R(\theta)$ 明显有浓度和角度依赖性. K 为光学常数, c 为溶液浓度, $R(\theta)$ 为瑞利散射因子. 由浓度和角度外推到零得到绝对分子量 ($M_{w,SLS}$), $M_{w,SLS} = 315600$, 远大于 $M_{w,GPC}$. 第二维里系数 $A_2 = 5.46 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^3/\text{g}^2$, 回转半径 $R_g = 64.1 \text{ nm}$. 回转半径 R_g 较大,不可能是 GCL1-JB 单分子的回转半径 R_g , 除了是聚电解质效应引起的假象外,还可能是 GCL1-JB 在水溶液中存在聚集体的直接证据. 由于聚电解质效应或聚集效应, $M_{w,SLS}$ 远大于 GCL1-JB 的真实分子量.

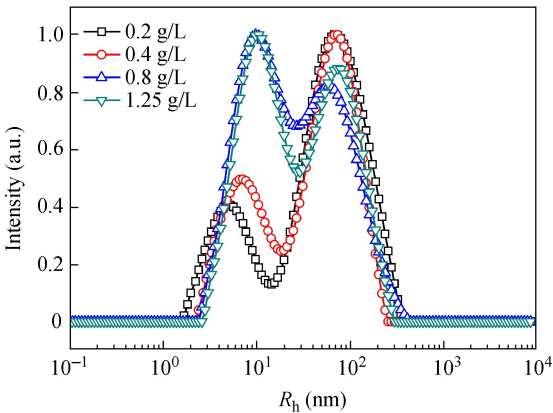


Fig. 3 Hydrodynamic radius distributions of GCL1-JB dissolved in aqueous solutions with different concentrations
The detector angle for light scattering measurements is located at 90°.

2.2.2 SLS 法测定 GCL1-JB 的真实分子量

静态光散射测试分子量时需要消除慢模式峰,而慢模式峰对应于 GCL1-JB 的聚电解质效应和聚集体. 为了得到 GCL1-JB 的真实分子量,可以通过向 GCL1-JB 溶液中添加足量盐以消除 GCL1-JB 的聚电解质效应,并用适当孔径的微滤

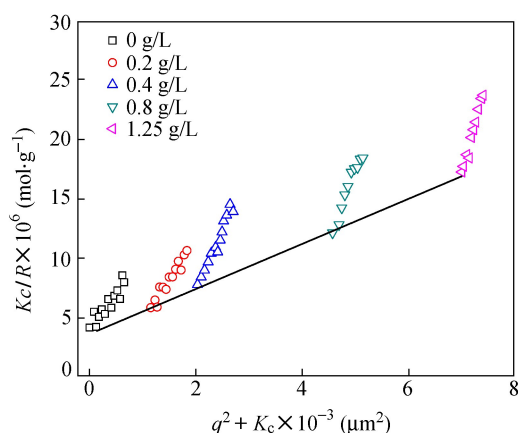


Fig. 4 Zimm plot of GCL1-JB aqueous solution at 25 °C
c ranges from 0.2 g/L to 1.25 g/L

K is a constant for a given solution and temperature, and k is a constant to spread the plot.

膜过滤以去除聚集体的影响^[16]. 对于木质素改性产物 GCL1-JB, 由于聚电解质效应引起的慢模式峰与聚集体引起的慢模式峰相近, 二者叠加在一起, 所以不能定量地通过实验分别得出采用盐溶液和不同孔径微滤膜对分子量结果的影响, 但可以定性地确定采用盐溶液和不同孔径微滤膜对分子量结果的影响. 我们在实验中发现, 通过往 GCL1-JB 溶液中添加足量的 NaCl 并同时采用合适孔径的微滤膜可以消除慢模式峰; 如果添加足量的 NaCl 并采用较大孔径的微滤膜, 不能消除慢模式峰, 其中孔径越大, 测得的分子量越大; 如果添加 NaCl 的量不够, 则无论采用多大孔径的微滤膜也不能消除慢模式峰, 其中添加 NaCl 的量越低, 测得的分子量越大. 只有两种方法相结合才能使动态光散射的慢模式峰完全消失, 才会只存在 GCL1-JB 单分子粒径分布的单峰. 图 5 是 GCL1-JB 在不同离子强度下 CONTIN 拟合后的流体力学半径分布图. 实验通过向 GCL1-JB 溶液中添加不同用量的 NaCl, 并用 0.45 μm 滤膜过滤, 然后进行动态光散射分析, 以求确定消除慢模式峰影响所需要的盐浓度. 在无盐或低离子强度下, GCL1-JB 的粒径分布很宽, 既有快模式峰, 又有慢模式峰. 其中快模式峰对应 GCL1-JB 的单分子颗粒的流体力学半径, 而慢模式峰是聚电解质效应或聚集效应引起的. 加入 NaCl 后, 随着离子强度增大, 慢模式峰的光强强度明显下降. 这是由于溶液中添加 NaCl 后, Na^+ 形成反离子, 富集在聚电解质附近, 屏蔽聚电解质链段上带电基团之间的静电作用, 抑制了慢模式峰的形成. 在此过程中,

对应 GCL1-JB 单分子颗粒的流体力学半径均随离子强度增大而略为减小. 这是因为 GCL1-JB 的表面电荷密度降低, 使 GCL1-JB 分子收缩. 当所加 NaCl 的浓度达到 0.1 mol/L 时, 动态光散射测试中 GCL1-JB 的慢模式峰完全消失, 只剩下对应 GCL1-JB 单分子的快模式峰. 也就是说, GCL1-JB 在该条件下, 在 100 nm 附近的对应聚电解质效应引起的慢模式峰完全消失, 即使因为盐效应产生分子聚集体, 也被 0.45 μm 微滤膜过滤了, 只存在 GCL1-JB 单分子粒径分布的单峰.

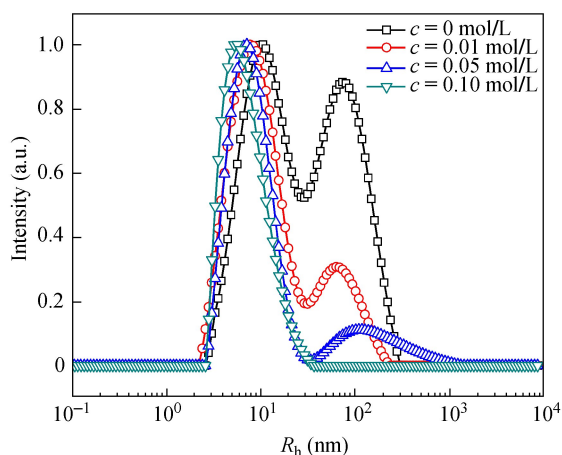


Fig. 5 Hydrodynamic radius distributions of GCL1-JB dissolved in water with addition of NaCl with different ionic concentrations

The detector angle for light scattering measurement is located at 90°.

通过往 GCL1-JB 溶液中添加 0.1 mol/L NaCl, 并用 0.45 μm 滤膜过滤的方法消除慢模式峰的影响, 再利用静态光散射测定 GCL1-JB 分子量就可得到 GCL1-JB 单分子的准确分子量. GCL1-JB 在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的回转半径 R_g 小于 $\lambda_0/20$, $Kc/R(\theta)$ 没有角度依赖性, 如图 6 所示. 因此, 只能根据浓度依赖性求得 M_w . $M_{w, \text{SLS}} = 121300$. 第二维里系数 $A_2 = -1.09 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^3/\text{g}^2$, 流体力学半径 $R_h = 7.93 \text{ nm}$.

如表 2 所示, GCL1-JB 在 0.1 mol/L NaCl 溶液中得到的 $M_{w, \text{SLS}}$ 明显小于纯水溶液中测得的 $M_{w, \text{SLS}}$. 加 NaCl 后 GCL1-JB 分子收缩, R_h 减小到 7.93 nm. 由于消除了聚电解质效应及聚集体, 该条件下得到的 $M_{w, \text{SLS}}$ 被认为更接近 GCL1-JB 的真实分子量.

Table 2 Parameters by SLS and DLS of GCL1-JB dissolved in water and 0.1 mol/L NaCl solution

Salt concentration (mol/L)	M_w	R_g (nm)	R_h (nm)	A_2 (mol dm ³ /g ²)	dn/dc (mL/g)
0	315600	64.10	86.53	5.46×10^{-6}	0.1662
0.1	121300	—	7.93	-1.09×10^{-6}	0.1584

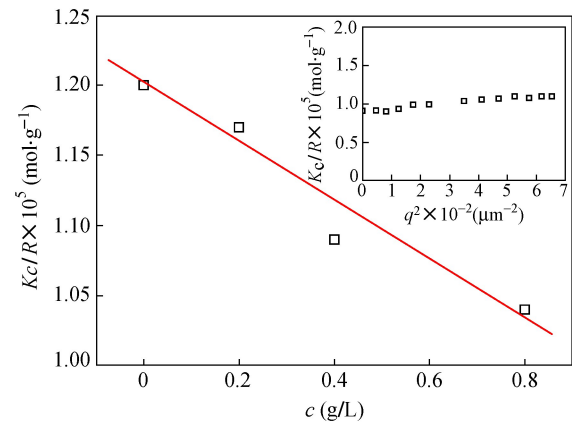


Fig. 6 Typical calculation of the M_w of GCL1-JB dissolved in 0.1 mol/L NaCl aqueous solution by concentration dependence
Insert: $Kc/R(\theta)$ versus q^2 for 0.8 g/L GCL1-JB solution in water

2.3 GCL1-JB 的真实分子量分析

由于 GCL1-JB 直接溶于水中存在聚电解质效应和聚集现象,导致慢模式峰的出现,使得 SLS 法测得的分子量 ($M_{w,SLS}$) 远大于其实际的分子量. 为了通过 SLS 法测得 GCL1-JB 的真实 M_w , 在 GCL1-JB 溶液中加入足量 NaCl 来屏蔽 GCL1-JB

的聚电解质效应,再采用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤除去 GCL1-JB 聚集体. GCL1-JB 动态光散射的慢模式峰对应 GCL1-JB 的聚电解质效应和 GCL1-JB 聚集体. 随着 NaCl 的不断加入和进一步的过滤处理, GCL1-JB 动态光散射的慢模式峰逐渐减弱直到完全消失. 在没有慢模式峰存在的条件下利用 SLS 测得 GCL1-JB 的绝对分子量被认为是 GCL1-JB 的真实分子量. 然而该条件下 SLS 法测得的 $M_{w,SLS}$ 仍然比 GPC 法测得的 $M_{w,GPC}$ 大,这是由于 GCL1-JB 与 GPC 标样 NaPSS 的构象差异引起的.

GPC 法测得的 GCL1-JB 相对分子量是否准确与标样 NaPSS 的构象有关. GCL1-JB 是碱木质素的磺化改性产物,与木质素磺酸盐的结构相似^[4-7]. 据报道,木质素磺酸盐具有微胶结构模型^[10]. 由此可以推定 GCL1-JB 的构象不可能与 NaPSS 线形分子的相同,所以 GPC 法测得的 GCL1-JB 相对分子量并不准确. 为了进一步证实 GCL1-JB 与标样 NaPSS 的构象差异,参照文献 [19] 制备了 GCL1-JB/PDAC 与 NaPSS/PDAC 自

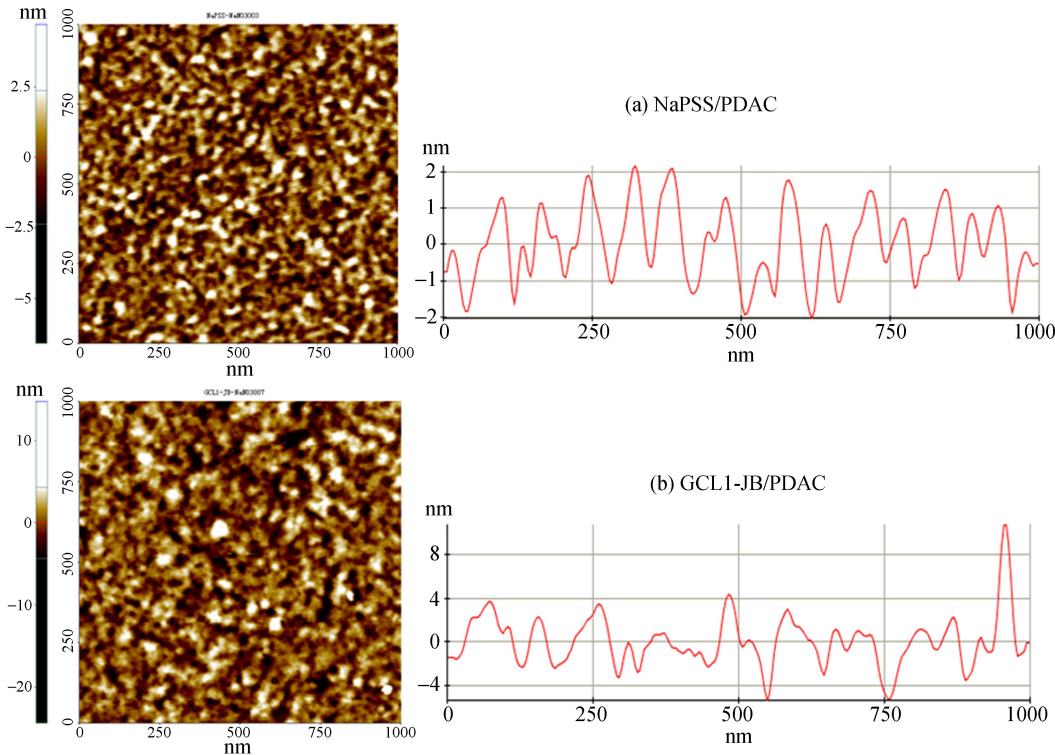


Fig. 7 AFM images of the self-assembled multilayers: (a) NaPSS/PDAC and (b) GCL1-JB/PDAC

组装膜,然后比较了 NaPSS 和 GCL1-JB 自组装膜的 AFM 形貌.如图 7 所示,NaPSS 的表面平滑,峰包起伏程度低,均方根表面粗糙度(R_q)是 1.078 nm.而 GCL1-JB 表面呈现较大的粒状突起物, R_q 为 1.689 nm. GCL1-JB 自组装膜的表面粗糙度比 NaPSS 的大,从而证实在溶液中 GCL1-JB 的分子构象比 NaPSS 的更卷曲.因此,GPC 法测得的相对分子量比 GCL1-JB 的真实分子量小.

GPC 法只能得到 GCL1-JB 相对分子量 GCL1-JB,与标样 NaPSS 的构象差异导致 $M_{w, GPC}$ 比 GCL1-JB 的真实分子量小.而 SLS 法是利用激光光强度与分子量的关系测定 GCL1-JB 的绝对分子量,无需参照物.实验通过增强离子强度屏蔽 GCL1-JB 的聚电解质效应,同时采用微滤膜消除聚集体的影响,使动态光散射测量中的慢模式峰消失,减少实验误差.由此可见, SLS 法得到的结果更接近 GCL1-JB 的真实分子量.所以, GCL1-JB 的真实分子量为 121300.

3 结论

(1) GCL1-JB 直接溶解于水或低盐溶液中存在聚电解质效应和聚集现象.动态光散射测试中

除了与 GCL1-JB 单分子相关的快模式峰外,还有一个粒径较大的慢模式峰.慢模式峰对应 GCL1-JB 的聚电解质效应和 GCL1-JB 聚集体,它的存在导致 SLS 法测得 $M_{w, SLS}$ 值比 GCL1-JB 的真实 M_w 大.

(2) 当 NaCl 浓度达到 0.1 mol/L 时,足量的反离子能屏蔽 GCL1-JB 的聚电解质效应;同时通过适当孔径的微滤膜过滤除去聚集体,可消除 GCL1-JB 的慢模式峰.在此条件下,采用激光光散射测得 GCL1-JB 的绝对分子量为 121,300.这个分子量被认为是 GCL1-JB 单分子的真实分子量.

(3) DLS 测试中慢模式峰存在时,由于聚电解质效应和聚集现象,所以 SLS 法测定 GCL1-JB 的 $M_{w, SLS}$ 远大于 GPC 法测定的 $M_{w, GPC}$.然而,在 DLS 测试中慢模式峰消失的条件下, SLS 法测定 GCL1-JB 的 $M_{w, SLS}$ 仍然稍大于 $M_{w, GPC}$ 值,这是因为 GCL1-JB 构象比 GPC 标样 NaPSS 的更卷曲导致的.

(4) 本研究建立了采用激光光散射准确测定 GCL1-JB 分子量的方法,为测定木质素及其改性产物的真实分子量提供借鉴.

REFERENCES

- 1 Gidh A V, Decker S R, See C H, Himmelb M E, Williford C W. Anal Chim Acta, 2006, 555: 250 ~ 258
- 2 XiangYujun(向育君), Xu Weijian(徐伟箭), Xia Xinnian(夏新年), Xiong Yuanqin(熊远钦), Chen Lijuan(陈丽娟). Polymer Bulletin(高分子通报), 2010, (9): 99 ~ 104
- 3 Qiu Xueqing(邱学青), Yang Dongjie(杨东杰), Wang Xiaodong(王晓东). Chemical Materials For Construction(化学建材), 2001, (2): 40 ~ 44
- 4 Liu Qing(刘青), Lou Hongming(楼宏铭), Qiu Xueqing(邱学青). China Pulp&Paper(中国造纸), 2009, 128(112): 22 ~ 26
- 5 Lou Hongming(楼宏铭), Liu Qing(刘青), Zhang Haibin(张海彬), Wu Lingying(吴玲英), Qiu Xueqing(邱学青). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 2009, 25(6): 103 ~ 106
- 6 Lou Hongming(楼宏铭), Zhang Haibin(张海彬), Liang Qiao(梁悄), Yang Dongjie(杨东杰), Qiu Xueqing(邱学青). Journal of South China University of Technology(Natural Science Edition)(华南理工大学学报(自然科学版)), 2011, 38(4): 12 ~ 17
- 7 Deng Yonghong(邓永红), Guo Yunqing(郭运清), Qian Yong(钱勇), Lou Hongming(楼宏铭), Qiu Xueqing(邱学青). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2012, (8): 838 ~ 846
- 8 Huang Zhiping(黄志萍), Ma Xingang(马新刚), Jiang Genjie(蒋根杰), Cao Qingwei(曹庆玮). The Journal of Solid Rocket Technology(固体火箭技术), 2004, 27(3): 233 ~ 237
- 9 Moacanin J, Felicetta V F, Haller W, McCarthy J L. J Am Chem Soc, 1955, 77: 3470 ~ 3475
- 10 Rezanowich A, Goring D A J. J Colloid Sci, 1960, 15: 452 ~ 471
- 11 Contreras S, Gaspar A R, Guerra A, Lucia L A, Argyropoulos D S. Biomacromolecules, 2008, 9: 3362 ~ 3369
- 12 Qiu X Q, Kong Q, Zhou M S, Yang D J. J Phys Chem, 2010, 114: 15857 ~ 15861
- 13 Förster S, Schmidt M. Adv Polym Sci, 1995, 120: 51 ~ 133
- 14 Schärftl W. Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions. Berlin: Springer, 2007. 45
- 15 Sedláč M. Langmuir, 1999, 15: 4045 ~ 4051
- 16 Sedláč M, Amis E J. J Chem Phys, 1992, 96: 817 ~ 825

17 Qian Y, Deng Y H, Guo Y Q, Yi C H, Qiu X Q. *Holzforschung*, 2013, 67: 265 ~ 271

18 Ouyang X P, Deng Y H, Qian Y, Zhang P, Qiu X Q. *Biomacromolecules*, 2011, 12: 3313 ~ 3320

19 Deng Yonghong(邓永红), Wu Yuan(吴渊), Feng XinJia(冯鑫佳), Ouyang Xinping(欧阳新平), Yang Dongjie(杨东杰), Qiu Xueqing(邱学青). *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition) (华南理工大学学报(自然科学版))*, 2010, 38(11): 74 ~ 79

20 Schmidt M. *Macromol Chem Rapid Commun*, 1989, 10(2): 89 ~ 96

21 Qiu Xueqing(邱学青), Qian Yong(钱勇), Guo Yunqing(郭运清), Deng Yonghong(邓永红). *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition) (华南理工大学学报(自然科学版))*, 2012, 40(10): 77 ~ 82

22 Yan M F, Yang D J, Deng Y H, Chen P, Zhou H F, Qiu X Q. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2010, 371: 50 ~ 58

Molecular Weight Determination of Lignin-based Superplasticizer GCL1-JB

Yong-hong Deng, Yun-qing Guo, Yong Qian, Hong-ming Lou, Xue-qing Qiu *

(School of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Lab of Pulp&Paper Engineering,
South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract The molecular weight (M_w) of the lignin-based superplasticizer GCL1-JB was determined by static light scattering (SLS) and gel permeation chromatography (GPC). Results showed that the M_w value determined by SLS ($M_{w,SLS}$) was much larger than that determined by GPC ($M_{w,GPC}$) because of the polyelectrolyte effect and aggregation behaviors. To determine the real M_w of GCL1-JB by SLS, NaCl was added into the GCL1-JB solutions to restrain the polyelectrolyte effect, and the GCL1-JB dissolved in NaCl solution was further filtered by micro-filtration membrane with suitable pore size to remove the GCL1-JB aggregates. During DLS measurement of GCL1-JB, there existed two diffusion peaks: a fast mode and a slow mode. The fast mode is related to the GCL1-JB single molecules, and the slow mode is related to the polyelectrolyte effect and the GCL1-JB aggregates. The slow mode was inhibited gradually by adding NaCl followed by filtering, and finally disappeared when NaCl concentration reached 0.1 mol/L. With disappearance of the slow mode, $M_{w,SLS}$ was determined to be 121300, which was considered to be the real M_w of GCL1-JB single molecules. M_w of GCL1-JB determined by SLS at this stage was still larger than that determined by GPC because of the difference in conformations between GCL1-JB and GPC standards (NaPSS). The conformations of GCL1-JB was more curling than that of NaPSS; therefore, when NaPSS was used as the GPC standard, the $M_{w,GPC}$ was smaller than the true M_w of the GCL1-JB. This work provides a method to determine the true M_w of GCL1-JB, which is significant for determining the absolute M_w of lignin and its derivatives that having polyelectrolyte effect and aggregation behaviors.

Keywords Lignin, Molecular weight, Laser light scattering, Gel permeation chromatography, Polyelectrolyte effect, Aggregation

* Corresponding author: Xue-qing Qiu, E-mail: xueqingqiu66@163.com