

酚羟基对木质素吸附层致密程度的影响*

邱学青^{1,2} 李浩^{1,2} 邓永红^{1,2**} 欧阳新平^{1,2}

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

摘要 研究了酚羟基对木质素在固液界面上形成的吸附层致密程度的影响及作用机理. 通过对碱木质素(AL)进行乙酰化处理制备了酚羟基含量显著减少的乙酰化木质素(ACAL). 借助耗散型石英晶体微天平(QCM-D)研究了溶液环境中AL和ACAL所形成的单层吸附膜致密程度的差异, 结合紫外-可见光光谱仪(UV)和原子力显微镜(AFM)研究了AL和ACAL分别与聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDAC)交替自组装所形成的多层吸附膜的致密程度在干燥状态下的差异. 结果都表明, 酚羟基的存在会使木质素吸附层致密程度降低. 分析认为, 酚羟基的存在不利于木质素中的芳香环形成共面结构, 酚羟基含量降低后会引起芳香环间的共面性增强, 促进形成致密的 π - π 堆积, 从而使得木质素吸附层致密程度增大.

关键词 木质素, 酚羟基, 吸附层, 致密程度

全世界每年排出约 $4 \times 10^7 \sim 5 \times 10^7$ 吨工业木质素, 其中大部分作为热源利用, 只有不足1%作为化学产品被再利用^[1]. 造纸工业中的碱法制浆过程所产生的碱木质素在工业木质素总量中占相当高的比例. 以碱木质素为原料, 现阶段最主要的应用是通过化学改性制备木质素基分散剂, 目前已广泛应用于水泥、水煤浆、陶瓷、农药等固体颗粒体系的分散.

木质素基分散剂的分散性能是基于其所具有的吸附特性来实现的, 其中分散剂吸附层的致密程度会直接影响空间位阻层的强度和弹性模量, 并最终导致分散体系整体流动性质的变化^[2]. 因此, 吸附层的微观性质已成为从分子水平上设计高级分散方案的重要参数. 木质素中的羟基、磺酸根、羧酸根等都会有对木质素所形成的吸附层产生影响, 分别研究各个官能团对吸附层致密程度的影响有助于为碱木质素改性过程中的分子调控提供一定的理论依据. 酚羟基是木质素中最典型的特征官能团, 存在于所有碱木质素及其改性产品中. 因此, 研究酚羟基对木质素吸附层致密程度的影响有一定的基础意义.

不同的木质素基分散剂中酚羟基含量差异较大, 酚羟基含量不仅与木质素的来源^[3,4]、提纯方

法^[5,6]、分子量级分^[7]有关, 而且会随磺化^[8]、羧甲基化^[9]、酚化^[10]、漆酶活化^[11]等改性反应的进行而变化. 更为复杂的是, 由于碱木质素在改性过程中一般会引入磺酸基、羧酸基、脂肪链等多种基团, 所以直接研究木质素改性产品中酚羟基所起的作用会因其他基团的干扰而变得非常困难. 碱木质素作为改性的基础原料, 结构相对其改性产品较为简单, 因此本文首先以碱木质素为对象研究了酚羟基对木质素吸附特性的影响, 研究结果可为研究酚羟基在碱木质素改性产品中的作用奠定基础.

通过乙酰化的方法可以将木质素中的大部分酚羟基除去, 该方法在光散射研究木质素聚集行为^[12]、GPC测量其分子量^[13]、羟基含量测定^[14]等相关理论研究中已较广泛地使用. 通过对比乙酰化前后碱木质素吸附层致密程度的变化就可以推断出酚羟基对木质素吸附层致密程度的影响. 碱木质素和乙酰化木质素既可应用于碱性水溶液中也可应用于DMF等极性有机溶剂中^[15], 如果选取碱性水溶液为研究体系, 则pH^[16]、离子强度^[17]等溶液条件都会对木质素吸附层的结构特性产生较大影响. 因此, 本研究中选择DMF作为溶剂, 以进一步简化研究体系. 本文分别采用QCM-D法和静电层层自组装法, 研究了碱木质素

* 2014-01-16 收稿, 2014-03-06 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(项目号2012B010200021)资助.

** 通讯联系人, E-mail: yhdeng@scut.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14014

(AL)和乙酰化木质素(ACAL)的单层和多层吸附膜,比较了两者所形成吸附膜的致密程度,并结合红外光谱分析了酚羟基对木质素吸附层致密程度产生影响的原因.相关研究为碱木质素改性及其资源化高效利用提供一定的理论基础.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

碱木质素粗原料来源于吉林石岷纸业有限责任公司,由碱法制浆(杨木)得到,粗原料经二次酸析以进一步提纯,酸析后用去离子水反复清洗除盐,烘干得到提纯碱木质素(AL).乙酰化碱木质素(ACAL)由提纯碱木质素经乙酰化得到,实验方法参见文献^[18].聚二烯丙基二甲基氯化铵(poly(diallyldimethyl ammoniumchloride),PDAC),购自Aldrich公司,溶液浓度为20%,重均分子量为 $2.0 \times 10^5 \sim 3.5 \times 10^5$,用超纯水(电阻率 $> 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)稀释为重复单元浓度 0.1 mmol/L 的溶液.其余试剂均为分析纯.

1.2 实验过程

在金片表面的吸附:首先在流动池中注入纯溶剂,待溶剂基线平衡后将频率归零并将进样管切换到 1 g/L 的AL或ACAL的DMF溶液中,溶液进入样品池并在金片表面吸附,直至吸附达到平衡状态时停止.

多层自组装吸附膜的制备:将处理好的石英基材^[17]先放入PDAC溶液中,浸泡10 min后再浸入超纯水中2 min,然后用超纯水冲洗3~4次,氮气吹干;再浸入 1 g/L 的AL或ACAL的DMF溶液中,同样浸泡10 min后再浸入DMF溶剂中2 min,然后用DMF冲洗3~4次,氮气吹干,重复以上操作至形成20层膜.

1.3 仪器与表征

酚羟基含量采用非水相滴定法测定^[19],使用瑞士Metrohm公司809 Titrando自动电位滴定仪;红外吸收光谱采用德国产Bruker 33型红外光谱仪,波数范围 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$.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.金片表面上的吸附过程采用瑞典Q-sense公司E1型石英晶体微天平(QCM-D)实时监测,选取3倍频的 Δf 和 ΔD 研究吸附层的吸附量和耗散因子.多层自组装膜的紫外吸光度采用紫外-可见光光谱仪(岛津UV-2450)检测,特征波长为280 nm,每

吸附一层碱木质素以后记录下相应的吸光度.吸附层厚度的测量与文献[20]相同,先使用优质刮胡刀片用力将吸附层的一侧完全刮去以露出基底,再用AFM扫描断面两侧,通过两侧的相对高度差计算膜的厚度.

2 结果与讨论

2.1 AL与ACAL中的酚羟基含量对比

由非水相滴定法测得AL和ACAL中的酚羟基含量分别为 1.80 和 0.06 mmol/g ,即酚羟基含量经乙酰化处理后降低了96.67%.尽管ACAL中仍有少量酚羟基,但由于AL和ACAL的酚羟基含量差异非常大,因此可以通过对比两者形成的吸附层致密程度的差异来研究酚羟基所起到的作用.

2.2 单层吸附

QCM-D能够通过实时监测振子体系频率的变化(Δf)和耗散因子的变化(ΔD)来反映物质在金片表面上的吸附量和吸附构象. Δf 与吸附层质量相关,随吸附层质量而增大;耗散因子的变化(ΔD)反映吸附层的黏弹性等结构特点,与吸附层结构的致密程度有关^[21].对不同物质而言,常用单位质量的耗散因子($\Delta D/\Delta f$)来比较它们的黏弹性,其值越小则表明吸附层的刚性越强,吸附层结构越致密,反之则黏性越强,吸附层结构越疏松.采用QCM-D研究得到的AL和ACAL在金片上的单层吸附过程如图1所示.AL和ACAL在金片表面上的吸附过程到达平衡后, Δf 值分别为 -13.68 和 -12.45 Hz , ΔD 值分别为 1.27×10^{-6} 和 0.42×10^{-6} .可见,AL的 Δf 值仅略高于ACAL的,但其 ΔD 值却明显大于ACAL的,这表明在吸附层中AL和ACAL的黏弹性有着较大的差异.

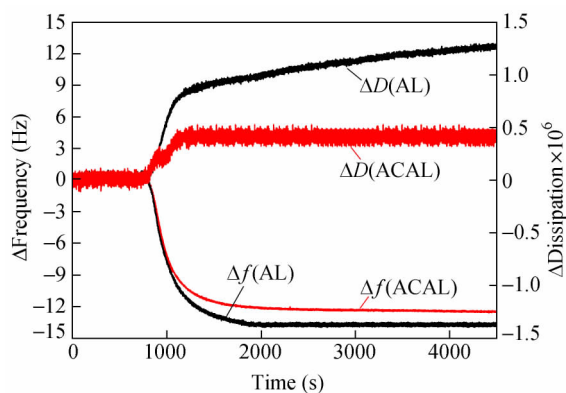


Fig. 1 Adsorption of AL and ACAL to Au monitored by QCM-D. Data from the third overtone are shown.

通过计算得到 AL 和 ACAL 单位质量的耗散因子 ($\Delta D/\Delta f$) 分别为 0.092 和 0.034, 可见, AL 的值要显著大于 ACAL 的, 这说明 AL 的吸附层更为疏松, 而 ACAL 的吸附层则相对更为致密。

2.3 多层交替吸附

上述 QCM-D 对两者在溶液环境下的吸附状态进行了比较, 为进一步揭示这一差异产生的原因需借助红外等手段来表征。然而, 现有条件下红外测试更多地是在非溶液条件下进行, 因此, 有必要首先确认两者的吸附膜致密程度在非溶液状态下的规律与溶液中是否具有一致性。考虑到非溶液状态下单个吸附层的致密程度很难进行表征, 所以我们借助多层自组装的方法来进行研究。

由于木质素中含有羧基、酚羟基等在 DMF 溶液中可电离的基团^[22], 能够与聚阳离子 (PDAC) 通过静电和 Cation- π 相互作用^[23] 交替吸附形成多层自组装膜, 因而自组装法近年来在木质素聚电解质吸附特征的研究中得到广泛应用^[16, 17]。由于 AL 和 ACAL 的紫外-可见光光谱的最大吸收峰均在 280 nm 处, 并且实验中发现二者的质量浓度相同时, 在 280 nm 处的吸光强度相同, 因此可以利用紫外光谱监测 AL 和 ACAL 在特征吸收峰 280 nm 处的吸光度随自组装层数的变化规律。因此可以利用紫外监测 AL 和 ACAL 在特征吸收峰 280 nm 处的吸光度随自组装层数的变化规律。AL 和 ACAL 分别与 PDAC 组装得到的 20 层自组装膜的紫外吸光度与组装层数的关系如图 2 所示。可以发现 AL 的吸附量要明显大于 ACAL, 除最初几层以外, 其余自组装膜的紫外吸光度与组装层数成线性增长的关系。为排除基材的干扰, 从第四层起由吸光度和层数拟合可得到 2 条斜率比

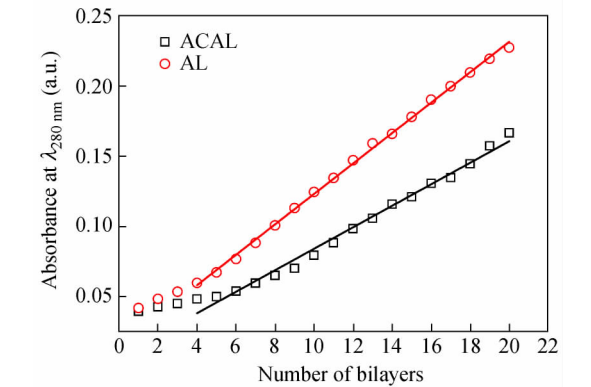


Fig. 2 UV absorbance at $\lambda_{280\text{nm}}$ of AL/PDAC and ACAL/PDAC multilayers with varying bilayer numbers

$k_{\text{AL}}:k_{\text{ACAL}}=1.4:1$ 的直线, 因此两者的吸附量之比 $W_{\text{AL}}:W_{\text{ACAL}}=1.4:1$ 。

为了进一步研究多层吸附层致密程度的差异, 首先用刀片将吸附膜一侧切去, 可得到一侧为空白石英基材而另一侧仍为吸附膜的两个不同区域, 切割效果如图 3 所示。通过 AFM 测量切割区域两侧平面的高度差可以得到膜的厚度, 其中凸起部分为刀片切割过程引起的堆积, 对测量结果影响不大。切割后得到的截面高度轮廓线如图 4 所示, 从图 4 中可知 2 种吸附膜的厚度之比为 2:1。对于依靠静电作用和 Cation- π 相互作用这些强相互作用主导的交替自组装过程而言, 在没有基底干扰时, 每一层聚阳离子 (PDAC) 都可以几乎完全布满吸附膜的表面, 而每层 PDAC 的膜厚度仅与 PDAC 分子本身的吸附构型有关而与阴离子的构型关系不大, 因此不论 PDAC 与 AL 还是与 ACAL 进行组装, 每层 PDAC 分子膜的厚度都基本相同, 这种情况下, 2 种多层膜的高度差主要来源于 AL 和 ACAL 的吸附分子层的高度差。由此可知, 在多层吸附过程中, AL 吸附层厚度和 ACAL 的吸附层厚度之比也为 2:1。

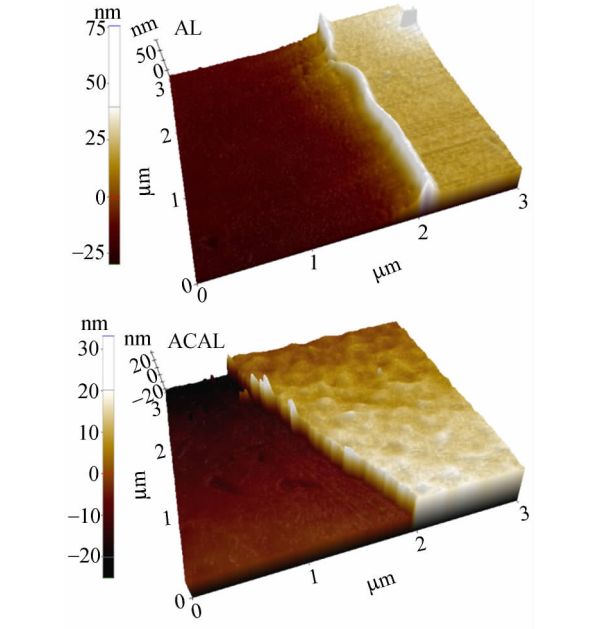


Fig. 3 Typical AFM 3D images of the thickness measurements of AL-PDAC and ACAL-PDAC multilayer self-assembled films by scratching all the multilayer film from one side

值得注意的是, 由紫外-可见光光谱仪得到的两者吸附量之比 (1.4:1) 明显小于吸附膜厚之比 (2:1), 换言之, 对相同吸附质量的 AL 和 ACAL 而言, AL 的吸附膜更厚, 这就说明 AL 吸附膜的

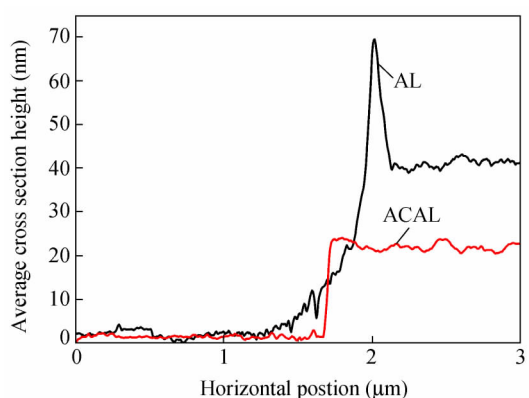


Fig. 4 The average cross section height of the adsorption film nearby the scratched area

密度更小.可以推断这 2 种木质素在 PDAC 上吸附时,AL 的吸附膜更加疏松,ACAL 的吸附膜则相对更为致密.由此可见,不论在溶液环境下还是在干燥状态下,AL 和 ACAL 的吸附膜在致密程度上所呈现的差异具有相同的规律.

2.4 酚羟基影响吸附膜致密程度的作用机理

为揭示 AL 和 ACAL 吸附构象在致密程度上产生差异的原因,对两者的红外谱图进行了深入分析.图 5 是两者在 $1600 \sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ 区间内的局部红外光谱谱图,图 5 中 1514 cm^{-1} 处的吸附峰为木质素芳香环的特征吸收峰^[24],而在 ACAL 中这个峰则偏移到了 1508 cm^{-1} 处,移向了低波数.一般认为,共轭体系具有共面的性质,当共轭体系的共面性被偏离或被破坏时,共轭体系亦受到影响或破坏,吸收频率将移向较高波数,反之,共面性得到恢复时吸收频率会移向较低波数.就木质素而言,AL 中酚羟基的氢键作用会导致芳香环共轭体系的共面性发生偏离,而在 ACAL 中酚羟基的氢键作用被减弱,因此共轭体系的共面性在一定程度上得到恢复,故吸收峰向低波数移动.由于木

质素芳香环间存在 $\pi-\pi$ 作用,而产生 $\pi-\pi$ 作用的前提是木质素的芳香环共面,所以当芳香环间的共面性恢复时会导致芳香环间的 $\pi-\pi$ 作用也相应增强,使 ACAL 中芳香环形成致密的 $\pi-\pi$ 堆积.这也就是说在酚羟基减少后,芳香环间的共面性得到恢复的同时芳香环的 $\pi-\pi$ 作用也得到增强.正是这种 ACAL 芳香环间 $\pi-\pi$ 堆积有序排列的增强,使得木质素分子密度更大,并进一步引起吸附层致密程度的增大.

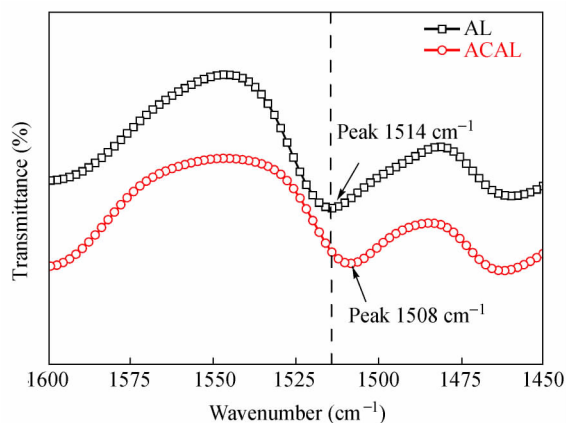


Fig. 5 Partial FTIR transmission spectra of AL and ACAL near the aromatic skeletal vibration at 1514 cm^{-1}

3 结论

木质素中酚羟基的存在会使其在固液界面上的吸附层更加疏松,酚羟基含量的降低能够增强芳香环间的共面性从而促进芳香环 $\pi-\pi$ 堆积的有序排列,最终使木质素吸附层更加紧密.这一结论对设计具有不同空间位阻层强度和弹性模量的木质素分散剂有着很强的参考意义,通过适当调节酚羟基含量可以满足不同应用领域对木质素产品吸附层弹性及致密程度的特殊要求.

REFERENCES

- Bernier E, Lavigne C, Robidoux P Y. *Int J Life Cycle Ass*, 2013, 18(2): 520 ~ 528
- Rabinovich Y I, Vakarelski I U, Brown S C. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 270(1): 29 ~ 36
- Lai Y, Guo X. *Wood Sci Technol*, 1991, 25(6): 467 ~ 472
- King A W, Zoia L, Filpponen I, Olszewska A, Xie H, Kilpelainen I, Argyropoulos D S. *J Agric Food Chem*, 2009, 57(18): 8236 ~ 8243
- Pereira A A, Martins G F, Antunes P A, Conrado R, Pasquini D, Job A E, Curvelo A A S, Ferreira M, Riul A, Jr, Constantino C J L. *Langmuir*, 2007, 23(12): 6652 ~ 6659.
- Jääskeläinen A S, Sun Y, Argyropoulos D S, Tamminen T, Hortlinget B. *Wood Sci Technol*, 2003, 37(2): 91 ~ 102
- Koda K, Gaspar A R, Yu L, Argyropoulos D S. *Holzforschung*, 2005, 59(6): 612 ~ 619
- 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

9 Gan L H,Zhou M S,Yang D J,Qiu X Q. J Disper Sci Technol,2013,34(5):644 ~ 650

10 Alonso M V,Oliet M,Rodriguez F,Garcia J,Gilarranz M A. Rodriguez J J. Bioresource Technol,2005,96(9):1013 ~ 1018

11 Yang Dongjie(杨东杰),Zhou Haifeng(周海峰),Xiao 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

12 Contreras S,Gaspar A R,Guerra A,Lucia L A,Argyropoulos D S. Biomacromolecules,2008,9(12):3362 ~ 3369

13 Asikkala J,Tamminen T,Argyropoulos D S. J Agric Food Chem,2012,60(36):8968 ~ 8973

14 Månsson P. Holzforschung,1983,37(3):143 ~ 146

15 Milczarek G. J Electroanal Chem,2010,638(1):178 ~ 181

16 Qiu Xueqing(邱学青),Wu Yuan(吴渊),Deng Yonghong(邓永红),Yang Dongjie(杨东杰),Ouyang Xinping(欧阳新平),Yi Conghua(易聪华). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2010,(6):721 ~ 727

17 Ouyang X P,Deng Y H,Qian Y,Zhang P,Qiu X Q. Biomacromolecules,2011,12(9):3313 ~ 3320

18 Guerra A,Filpponen I,Lucia L A. Saquing C,Baumberger S,Argyropoulos D S. J Agric Food Chem,2006,54(16):5939 ~ 5947

19 Butler J P,Czepiel T P. Anal Chem,1956,28(9):1468 ~ 1472

20 Mcaloney R A,Sinyor M,Dudnik V. Goh M C. Langmuir,2001,17(21):6655 ~ 6663

21 He Jianan(何建安),Fu Long(付龙),Huang Mo(黄沫),Lu Yudong(卢煜东),Lv Beier(吕贝尔),Zhu Zhiqiang(朱志强),Fang Jiajie(方佳节),Ma hongwei(马宏伟). Sci China Chem(中国科学:化学),2011,41(11):1679 ~ 1698

22 Butler J P,Czepiel T P. Anal Chem,1956,28(9):1468 ~ 1472

23 Pillai K V,Rennekar S. Biomacromolecules,2009,10(4):798 ~ 804

24 Lin S Y,Dence C W. Methods in Lignin Chemistry. Berlin:Springer,1992. 83 ~ 109

Influences of Hydroxyl Groups on the Compactness of Lignin Adsorption Layer

Xue-qing Qiu^{1, 2}, Hao Li^{1, 2}, Yong-hong Deng^{1, 2*}, Xin-ping Ouyang^{1, 2}

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

Abstract The influences of hydroxyl groups on the compactness of lignin adsorption layer and the mechanism were studied when lignin was adsorbed on the solid-liquid interface. By the acetylized modification of alkali lignin (AL), the acetylized alkali lignin (ACAL) was obtained, of which the quantity of hydroxyl groups got a significant reduction from 1.80 to 0.06 mmol/g. The compactness differences between the AL and ACAL monolayer adsorption films on the gold in solution conditions were studied by the quartz crystal microbalance with dissipation (QCM-D), and the differences of the multilayer adsorption films built up with poly-(diallyldimethyl ammoniumchloride) (PDAC) in dryness condition were studied by the combination of UV-Vis spectroscopy (UV) and atomic force microscopy (AFM). Both the monolayer and multilayer adsorption results show that the hydroxyl groups can reduce the compactness of the lignin adsorption layer. The infrared spectroscopy (IR) shows that the main aromatic peak of AL shifts to lower wave numbers in ACAL, which provides direct evidence for the enhancement of π - π interactions between the aromatic nucleus. It can be explained that the existence of the hydroxyl groups goes against the coplanar formation of the aromatic nucleus in lignin. The reduction of the hydroxyl groups can enhance the coplanarity of the aromatic nucleus, which makes a contribution to the increase of the compactness of lignin adsorption layers.

Keywords Lignin, Hydroxyl group, Adsorption layer, Compactness

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