

玉米秸秆木质素的去甲基化改性研究

于亚兰, 邱明伟*

(东北林业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要:以亚硫酸钠为亲核试剂对玉米秸秆木质素进行去甲基化改性,以增加木质素的羟基质量分数和活性。利用 FT-IR、DSC、UV 测试以及乙酰化滴定等分析方法研究了不同的反应条件对木质素去甲基化改性效果的影响。结果表明,亚硫酸钠在碱性条件下可与玉米秸秆木质素发生去甲基化反应,其最佳反应条件为:反应时间为 2 h、反应温度为 60℃、 $m(\text{木质素}):m(\text{NaOH}):m(\text{Na}_2\text{SO}_3)$ 为 10:1.5:2。改性后的木质素与原木质素相比,总羟基质量分数可增加 30%左右,其中酚羟基质量分数增加 20%左右,反应活性明显增强。

关键词:玉米秸秆木质素;改性;去甲基化;羟基含量;反应活性

中图分类号: O636.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)07-0109-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.07.023

Study on demethylation modification of corn stalk lignin

YU Ya-lan, QI Ming-wei*

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

Abstract: Corn stalk lignin is demethylated with sodium sulfite as nucleophile to increase the mass fraction of hydroxyl and activity of lignin. The effects of different reaction conditions on the demethylation of lignin are studied by means of FT-IR, DSC, UV test and acetylation titration. The experimental results show that demethylation reaction can be occurred between corn stalk lignin and sodium sulfite under alkaline conditions, and the optimal reaction conditions for demethylation are as follows: reaction time is 2 h, reaction temperature is at 60℃, and the mass ratio of lignin:NaOH:Na₂SO₃ is 10:1.5:2. Compared with the original lignin, total hydroxyl content of the modified lignin can be increased by about 30%, among which the content of phenolic hydroxyl is increased by about 20%, resulting in a significant improvement of reactivity.

Key words: corn stalk lignin; modification; demethylation; hydroxyl content; reactivity

木质素是植物界中质量分数仅次于纤维素的可再生生物质资源,是组成植物细胞壁的主要成分^[1],其基本结构是由具有芳香族特性的苯丙烷单元构成的三维网状多酚聚合物,含有羟基、甲氧基等多种官能团^[2]。木质素的分子质量过高、结构较为复杂,不利于工业化应用,因此提升木质素的活性尤为重要^[3]。近年来有多种木质素的修饰技术来提升木质素的反应活性,其中木质素的去甲基化是一种有效提升木质素羟基质量分数和反应活性的方法。木质素分子结构中含有大量的甲氧基团,甲氧基的存在使得木质素的空间位阻增大,进而影响木质素的活性。将木质素上的甲氧基进行取代,不仅可以降低木质素内部的空间位阻,同时还可以增加羟基质量分数以提升木质素的反应活性,对以木质素为原料制备生物质基木材胶粘剂有着重要意义。除使用生物手段如真菌等对木质素进行去甲基化改

性外^[4],更多的木质素去甲基化使用二氧化硫(SO₂)等亲核试剂,但是需要在高温、高压下进行,反应条件较为苛刻^[5];相比之下,温和条件下的去甲基化反应近年来更受欢迎,如利用亚硫酸钠(Na₂SO₃)在不超过 100℃ 的温和条件下与碱木质素发生亲核取代反应^[6-7],可使甲氧基质量分数降低一半左右,而酚羟基质量分数可增加约 50%。

常见的工业木质素中,玉米秸秆木质素源自玉米秸秆生物炼制的副产物,与传统源自造纸废液的木质素(硫酸盐木质素、磺酸盐木质素和碱木质素)相比,没有经过盐或碱的蒸煮加工,降解程度低,纯度和活性更高,分子结构更为完整^[8],更适宜用作工业原料。因此,笔者以玉米秸秆木质素为原料,采用 Na₂SO₃ 对其进行去甲基化改性,探究了反应时间、反应温度、氢氧化钠和 Na₂SO₃ 的用量对木质素去甲基化反应的影响,利用 FT-IR、DSC、UV 测试以

收稿日期:2019-09-17;修回日期:2020-05-18

基金项目:国家自然科学基金(31670567);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2572017EB06)

作者简介:于亚兰(1994-),女,硕士研究生,研究方向为生物质材料的加工与利用,121296822@qq.co;邱明伟(1972-),男,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为生物质材料加工利用、胶黏剂与胶接,通讯联系人,dimingwei@126.com。

及乙酰化滴定等方法对木质素去甲基化改性效果进行了表征。

1 实验部分

1.1 实验原料及试剂

玉米秸秆木质素(纯度>90%),松原来禾化学有限公司生产;亚硫酸钠、氢氧化钠、盐酸等均为分析纯试剂。

1.2 木质素的去甲基化

将木质素于 60℃ 下干燥 24 h 后备用。在 100 g 蒸馏水中加入不同质量比的 NaOH 和木质素,搅拌均匀后缓慢加入一定量 Na_2SO_3 。搅拌均匀后在设定温度下反应一段时间,然后冷却至室温备用。利用 1 mol/L 的稀盐酸将去甲基化后的木质素析出,用蒸馏水多次洗涤至中性,60℃ 下烘干后备用。

1.3 分析测试

利用德国布鲁克(Bruker)公司生产的 OPUS 7.5 型红外光谱仪对木质素进行衰减全反射红外光谱分析,扫描范围 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$,分辨率 $4\ \text{cm}^{-1}$;利用德国耐驰(Netzsch)公司生产的 D204 型差式扫描量热仪对木质素进行测试,扫描温度范围 $20\sim 200\ ^\circ\text{C}$,升温速率为 $10\ \text{K}/\text{min}$,氮气气氛,气体流速为 $50\ \text{mL}/\text{min}$ 。木质素的总羟基质量分数的测定(乙酰化法)和酚羟基质量分数的测定(UV 测试)按文献[9]中所述的方法进行。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对去甲基化反应的影响

去甲基化反应主要发生在木质素苯环的活性位点上,即木质素甲氧基上的碳原子与 SO_3^- 基团发生亲核取代反应,氧原子则与水中游离的氢离子生成羟基。由于木质素的去甲基化反应不会造成苯环的开环,因此可选择红外光谱中 $1\ 510\ \text{cm}^{-1}$ 处的苯环骨架振动特征吸收峰作为内标峰,对反应进行半定量分析。分别计算 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处宽泛羟基的特征吸收峰、 $1\ 457\ \text{cm}^{-1}$ 处甲氧基中 C—H 的伸缩振动特征吸收峰以及 $1\ 212\ \text{cm}^{-1}$ 处羟基的第二特征吸收峰与苯环内标峰的比值,比较不同反应条件下的去甲基化反应程度。

不同反应时间下木质素羟基特征吸收峰和甲氧基特征吸收峰与内标峰的比值以及不同反应时间下乙酰化滴定的结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,随着反应时间的增加,甲氧基的峰强度逐渐降

低,羟基的峰强度则先增加后降低,这与乙酰化滴定法测得的羟基质量分数的变化相一致。从图 1 还可以看出,反应 2 h 后,甲氧基质量分数明显降低,羟基质量分数也有较大的提升;但随着反应时间的继续延长,甲氧基质量分数变化不大,羟基质量分数逐渐降低,这是由于反应时间过长导致生成的羟基基团之间发生缩合的缘故。可见延长反应时间不能使羟基质量分数持续增加,因此,最佳的去甲基化反应时间为 2 h。

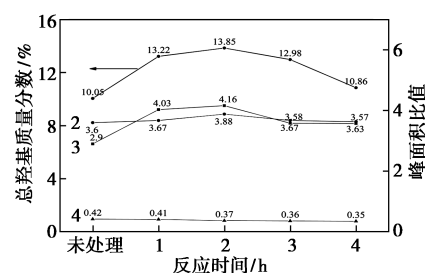


图 1 反应时间对木质素去甲基化反应的影响
1—未改性的木质素总羟基质量分数;2— A_{1212}/A_{1510} ;
3— A_{3400}/A_{1510} ;4— A_{1457}/A_{1510}

2.2 反应温度对去甲基化反应的影响

不同反应温度下木质素羟基特征吸收峰和甲氧基特征吸收峰与内标峰的比值以及不同反应温度条件下去甲基化得到木质素样品的乙酰化滴定结果如图 2 所示。由图 2 可知,红外表征与乙酰化滴定结果相一致,随着反应温度的升高,羟基特征吸收峰的强度呈先增加后降低的趋势,在反应温度为 60℃ 时达到最高;甲氧基质量分数随着反应温度的增加呈现下降的趋势,但从甲氧基质量分数降低来看,其降低幅度较大的温度却不在 60℃。这是由于随着反应温度升高,木质素的甲氧基被脱去,形成新的羟基;同时醚键也会发生断裂,使分子结构变得更加松散,暴露出内部的羟基,使木质素的羟基增加,活性增强;但高温下木质素的羟基会发生缩合反应,导致

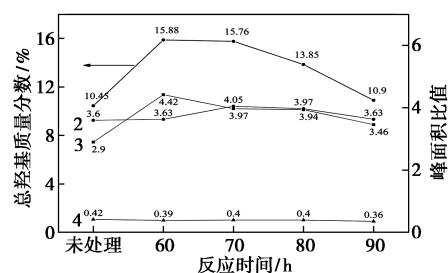


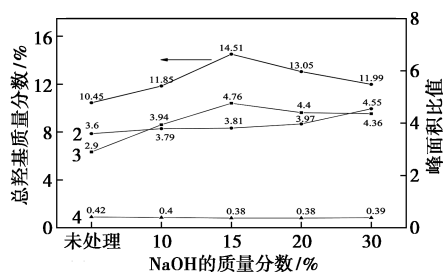
图 2 反应温度对木质素去甲基化反应的影响
1—未改性的木质素总羟基质量分数;2— A_{1212}/A_{1510} ;
3— A_{3400}/A_{1510} ;4— A_{1457}/A_{1510}

图 2 反应温度对木质素去甲基化反应的影响

羟基质量分数下降,可见继续升高反应温度并不能持续提升羟基质量分数。此外,高温下亚硫酸钠也会发生分解反应,不利于木质素的去甲基化。因此,60℃下进行木质素的去甲基化更为适宜。

2.3 NaOH 质量分数对去甲基化反应的影响

NaOH 质量分数(NaOH 与木质素的质量比)对木质素羟基特征吸收峰和甲氧基特征吸收峰与内标峰比值的影响以及总羟基含量的变化情况如图3所示。从图3可以看出,随着反应体系氢氧化钠质量分数的增加,木质素的总羟基质量分数先增加后降低,而甲氧基质量分数呈先降低后趋于平缓的趋势。实验中所选取的玉米秸秆木质素是一种酸性条件下难溶于水、碱性条件下可溶于水的木质素。当NaOH质量分数过小时,反应体系pH会低于10,玉米秸秆木质素的溶解性较差,影响溶液的均一性;在NaOH的质量为木质素质量的15%时,反应产物羟基质量分数达到最高,此时pH为12左右,这时玉米秸秆木质素的溶解度较好,有利于反应的发生;当氢氧化钠质量分数逐渐增加时,体系的分散性增强,黏度降低,更有利于木质素的去甲基化反应,但此时副反应也相对更多。因此,NaOH质量分数为15%更适宜。



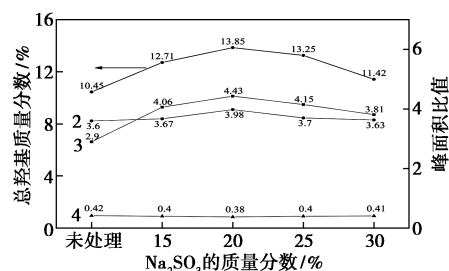
1—未改性的木质素总羟基质量分数;2— A_{1212}/A_{1510} ;
3— A_{3400}/A_{1510} ;4— A_{1457}/A_{1510}

图3 NaOH 质量分数对木质素去甲基化反应的影响

2.4 Na₂SO₃ 质量分数对去甲基化反应的影响

亲核试剂 Na₂SO₃ 质量分数(Na₂SO₃ 与木质素的质量比)对木质素羟基特征吸收峰和甲氧基特征吸收峰与内标峰比值的影响以及总羟基质量分数的变化情况如图4所示。从图4中可以看出,木质素的羟基质量分数随着亚硫酸钠质量分数的增加呈先升高而后降低的趋势,在亲核试剂质量分数为20%时羟基变化量最为明显。当Na₂SO₃质量分数过小时,木质素去甲基化反应不完全,逐渐增加Na₂SO₃质量分数时,羟基的生成量也在增加。当Na₂SO₃的

质量分数增加到一定程度时,羟基质量分数开始下降,原因是随着Na₂SO₃质量分数的增加,去甲基化反应进程加快,反应生成的羟基之间会发生缩合反应,导致羟基质量分数不持续升高反而减少。另外过量的Na₂SO₃还会产生分解,分解出的Na₂S会与羟基发生反应生成H₂S消耗掉木质素上的羟基,因此,Na₂SO₃质量分数为20%更为适宜。

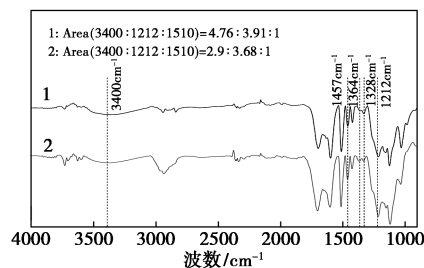


1—未改性的木质素总羟基质量分数;2— A_{1212}/A_{1510} ;
3— A_{3400}/A_{1510} ;4— A_{1457}/A_{1510}

图4 Na₂SO₃ 用量对木质素去甲基化反应的影响

2.5 羟基基团的表征及其质量分数

利用红外光谱分析可以表征木质素去甲基化过程中的羟基基团变化。木质素的红外谱图中有多种特征峰,其中3400 cm⁻¹处为羟基特征吸收峰,1457 cm⁻¹为甲氧基中C—H伸缩振动特征吸收峰,1364 cm⁻¹和1328 cm⁻¹处为酚羟基特征吸收峰,1212 cm⁻¹为羟基的第二特征吸收峰。另外,2929 cm⁻¹处为甲基和亚甲基的碳链骨架振动形成的吸收峰,1717 cm⁻¹为羰基基团的振动特征吸收峰,1510 cm⁻¹为苯基-丙烷骨架振动形成的特征吸收峰,1263、1244 cm⁻¹为酚羟基中C—O键振动引起的特征吸收峰。去甲基化改性(NaOH质量分数为15%、Na₂SO₃质量分数为20%、反应温度为60℃、反应时间为2h)的木质素(DL)和未改性木质素的红外光谱图如图5所示。



1—改性木质素;2—未改性木质素

图5 改性木质素和未改性木质素的红外谱图

从图5中利用内标法计算出几个特征峰和内标峰的比值可以看出,木质素的去甲基化反应没有新

的官能团形成,但有些官能团的质量分数发生了明显变化。改性前后 3400 cm^{-1} 处的宽泛羟基曲线形状没有明显变化,但特征峰与内标峰的比值明显增加,说明羟基基团的峰强度增加。此外, 1364 cm^{-1} 和 1328 cm^{-1} 处的酚羟基吸收峰的振动明显加强,且 1457 cm^{-1} 处甲氧基中 C—H 伸缩振动特征吸收峰有一定减弱,证明了去甲基化反应的发生。 2848 cm^{-1} 和 2935 cm^{-1} 处出现的芳香族上的侧链甲基、亚甲基的伸缩振动特征吸收峰有明显增强,表明体系中的甲基、亚甲基和次甲基有一定增加,也可证明发生了去甲基化反应。

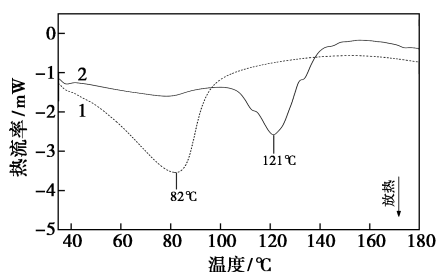
乙酰化测试和 UV 测试得出的木质素羟基质量分数的变化情况如表 1 所示。从表 1 可以看出,去甲基化反应后,木质素的总羟基质量分数增加了 30% 左右,其中酚羟基质量分数增加了 20% 左右,表明去甲基化反应可使木质素的羟基质量分数增加,从而使得木质素的活性有一定的提升。

表 1 木质素羟基质量分数的变化

测试类别	羟基的质量分数	木质素	去甲基化木质素
乙酰化滴定	总羟基的质量分数/%	10.45	14.11
UV 测试	酚羟基的质量分数/%	3.127	3.749

2.6 DSC 分析

去甲基化改性前后的木质素与环氧氯丙烷混合物的 DSC 曲线如图 6 所示。由图 6 可知,未改性木质素样品与环氧氯丙烷的反应峰稍弱且存在少量杂峰,改性后的木质素样品与环氧氯丙烷的反应峰前移,并且为 1 个深的且没有杂峰的反应峰,这是由于经过去甲基化反应后羟基质量分数增加,且木质素的结构由于反应的发生变得更加松散,内部的活性官能团充分暴露,更利于与环氧氯丙烷发生反应。



1—改性木质素;2—未改性木质素

图 6 改性和未改性木质素与环氧氯丙烷反应的 DSC 曲线

DSC 分析结果进一步表明木质素经去甲基化改性后羟基质量分数和活性都有所提升。

3 结论

Na_2SO_3 在碱性条件下可与玉米秸秆木质素发生去甲基化反应,反应时间、反应温度、碱的质量分数和 Na_2SO_3 的质量分数都会对木质素的去甲基化反应程度产生影响。通过实验确定反应的最佳条件为:反应时间为 2 h、反应温度为 60°C 、 $m(\text{木质素}):m(\text{NaOH}):m(\text{Na}_2\text{SO}_3)$ 为 10:1.5:2。玉米秸秆木质素去甲基化改性后,总羟基质量分数可增加 30% 左右,其中酚羟基质量分数增加 20% 左右,反应活性明显增强。木质素去甲基化改性后,羟基质量分数与活性的提升可为后续制备木质素基胶黏剂奠定基础。

参考文献

- [1] Laurichesse S, Avérous L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers [J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(7): 1266–1290.
- [2] Dorrestijn E, Laarhoven L J J, Arends I W C E, *et al.* The occurrence and reactivity of phenoxyl linkages in lignin and low rank coal [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2000, 54(1–2): 153–192.
- [3] Chio C L, Sain M, Qin, *et al.* Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects [J]. *Renewable & Sustainable Reviews*, 2019, 6(107): 232–249.
- [4] Zou L Y, Ross B M, L. Hutchison L J, *et al.* Fungal demethylation of Kraft lignin [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2015, 73–74: 44–50.
- [5] Wu S B, Zhan H Y. Characteristics of demethylated wheat straw soda lignin and its utilization in lignin-based phenolic formaldehyde resins [J]. *Cellulose Chemistry & Technology*, 2001, 35(3): 253–262.
- [6] Li J, Wang W, Zhang S, *et al.* Preparation and characterization of lignin demethylated at atmospheric pressure and its application in fast curing biobased phenolic resins [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(71): 67435–67443.
- [7] Li J, Zhang J, Zhan S, *et al.* Fast curing bio-based phenolic resins via lignin demethylated under mild reaction condition [J]. *Polymers*, 2017, 9(9): 428.
- [8] 孔宪志, 赫舜姗, 刘彤, 等. 木质素共混改性聚氨酯胶黏剂的研究 [J]. *粘接*, 2015, 36(6): 37–41.
- [9] 任贵学, 姜贵全, 屈红军. 植物纤维化学实验教程 [M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2008: 27–52. ■