

玉米秸秆木质素氧化与改性的研究

孙 勇^{1,2}, 张金平^{1,2}, 杨 刚^{1,2}, 李佐虎¹

1. 中国科学院过程工程研究所, 国家生化工程重点实验室, 北京 100080
2. 中国科学院研究生院, 北京 100039

摘 要 采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、紫外-可见光谱 (UV-Visible)、核磁共振 (¹H NMR) 以及热重 TG 分析技术对玉米秸秆木质素被二氧化氯氧化前后的结构变化及其与呋喃甲醇改性的产物进行了表征。红外光谱显示木质素骨架中的芳香环基团被有效氧化开环, 在被氧化后的木质素中出现 C=O 共轭羰基伸缩振动特征峰。紫外光谱显示木质素在被氧化后位于 280 nm 处的紫外吸收显著降低。核磁共振波谱显示, 木质素中连接在芳香环侧链的甲氧基数量被氧化后出现显著的降低。同时, 呋喃甲醇的改性能有效增加木质素其芳香环侧链原子数。热重分析表明呋喃甲醇的改性反应能有效地改变木质素的热分解性质, 生成具有热稳定性更好的木质素改性高聚物。

关键词 二氧化氯; 玉米秸秆木质素; 红外; 紫外-可见; 核磁共振; 热重

中图分类号: TQ351.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)10-1997-04

引 言

随着石油等不可再生资源的进一步消耗, 使用天然可再生有机化合物进行新的聚合物的合成显现出诱人的前景。玉米是我国的第三大作物, 每年生成的玉米秸秆数量庞大。玉米秸秆的三大组分中的纤维素和半纤维素目前可以得到有效利用, 但是, 秸秆木质素这一天然有机高聚物目前却未能有效高值化利用。但是, 围绕着有效高值化利用秸秆木质素的报道却在逐年增多^[1-3]。本文试使用二氧化氯对玉米秸秆木质素进行选择氧化, 使木质素中芳香环结构氧化生成不饱和键。再将被氧化的玉米秸秆木质素进一步与呋喃甲醇进行改性。通过对玉米秸秆木质素在反应前后的红外、紫外-可见、核磁共振波谱以及热重的变化的表征, 以期为木质素进一步改性有效高值化利用提供参考。

1 实验部分

1.1 木质素的分离

使用从河北保定收集的鲁单 50 玉米秸秆, 主要成分分析结果见表 1。秸秆木质素采用碱法分离出碱木质素^[4]。玉米秸秆元素分析采用 CHN-O 元素分析仪 (Flash EA 1112, Italy)。

Table 1 Main components and contents of corn straw

成分	含量(ω)/ %	成分	含量(ω)/ %
纤维素	46.44	C	43.44
半纤维素	21.92	H	5.79
木质素	13.43	N	0.57
灰分	5.50	O	50.20

1.2 ClO₂ 氧化木质素

本实验采用亚氯酸钠 (Sigma-Aldrich) 为原料, 经酸化制备纯 ClO₂^[5], 使用高纯水 (Millipore Milli-Q 超纯水机) 吸收 ClO₂ 气体。将木质素 (50.00 g) 加入吸收有 ClO₂ (100.00 mL, 120.80 mmol) 的吸收器中于 55 °C 下反应 30 min。反应产物离心分离, 并于 35 °C 下真空干燥。

1.3 氧化木质素与呋喃甲醇的反应

将被 ClO₂ 氧化的木质素 50 mg 置于玻璃反应器中, 加入 1 mL 甲苯和 50 μL 呋喃甲醇并于 100 °C 下搅拌反应 3 h。反应结束后将混合物离心并使用甲苯反复冲洗。将改性木质素于 50 °C 下真空干燥。改性木质素与其反应前质量相比较增重 10 %。说明呋喃甲醇与木质素已经发生反应。

1.4 木质素的表征

傅里叶变换红外光谱仪 (Spectrum GX, Perkin Elmer 公司, 分辨率最低为 0.1 cm⁻¹, 波数范围 10 000~400 cm⁻¹,

收稿日期: 2006-07-06, 修订日期: 2006-10-16

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2004CB719701) 资助

作者简介: 孙 勇, 1977 年生, 中国科学院过程工程研究所博士研究生 e-mail: ysun@home.ipe.ac.cn

测试样品为 KBr(木质素: KBr, 2: 200 mg)压片; 紫外-可见分光光度计(LabTech 公司, 双光路扫描), 10 mg 样品溶解于 1:1(ϕ)的水:二氧六环(Fluka 光谱纯)中; ARX400 型核磁共振仪(Bruker 公司, 脉冲时间 6 s, 90 脉冲角), 样品溶解于 DMSO 中。热重分析仪(TA Instruments 2050 TGA), 样品于 N_2 下以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温。

2 结 果

2.1 木质素红外光谱分析

图 1 中曲线 1, 2, 3 分别代表 ClO_2 氧化前后以及氧化木质素与呋喃甲醇反应后的红外光谱图。曲线 1 在 $1\ 600$, $1\ 510$ 以及 835 cm^{-1} 处出现芳香环基团特征峰^[6, 7]。同时实验使用的玉米秸秆木质素分别在 $1\ 330\text{ cm}^{-1}$ (紫丁香基)、 $1\ 140\text{ cm}^{-1}$ (愈疮木基) 以及 835 cm^{-1} (对羟基苯基) 出现吸收峰^[8]。根据各峰的相对强度以及 Gibbs 的分类^[9], 所分离出来的木质素是典型的草本木质素。属于 GSH 型木质素。

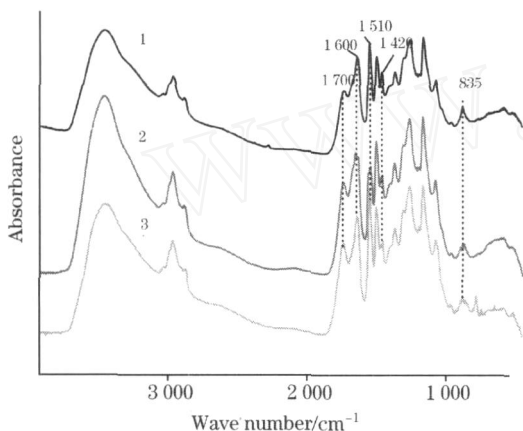


Fig 1 FTIR spectra of lignin (1) before ClO_2 oxidation; (2) after ClO_2 oxidation and (3) oxidized and modified with furfuryl alcohol

曲线 2, 3 为 ClO_2 氧化木质素和呋喃甲醇改性木质素的红外光谱图。木质素在 $1\ 600$, $1\ 510$, $1\ 420$ 以及 835 cm^{-1} 处的吸收峰都相应降低, 这说明 ClO_2 能有效地氧化木质素中芳香环基团。同时, 被氧化的木质素以及呋喃甲醇改性木质素在 $1\ 700\text{ cm}^{-1}$ 的吸收增强, 此处为 $\text{C}=\text{O}$ 共轭羰基伸缩振动特征峰^[9], 说明木质素中的芳香环基团在被氧化开环后生成了带有 $\text{C}=\text{O}$ 羰基的粘康酸及其酯类物质或含有醌型基团的物质^[10]。虽然氧化木质素与呋喃甲醇反应后质量增加了 10%, 但是呋喃甲醇改性木质素的红外光谱图与 ClO_2 氧化后的木质素相比较并未显示出较大的结构变化。各个样品的羟基含量、羰基含量以及芳香环含量结果见表 1。随着木质素被 ClO_2 氧化, 其自由羟基含量相应降低, 说明木质素中芳香环被有效开环氧化。呋喃甲醇改性木质素的羟基数相应降低说明呋喃甲醇与氧化木质素反应时并未对改性木质素引入羟基, 推测呋喃甲醇的羟基应与氧化木质素相互反应致使其羟基含量降低。

Table 2 Absorbance ratios computed from the FTIR spectrum of lignin samples

样品	$A_{3\ 400}/A_{1\ 510}$	$A_{1\ 700}/A_{1\ 510}$	$A_{1\ 600}/A_{1\ 510}$
木质素	0.95	1.16	1.10
氧化木质素	0.90	1.21	1.03
呋喃甲醇改性木质素	0.88	1.22	1.05

2.2 木质素紫外-可见光光谱分析

图 2 显示木质素被 ClO_2 氧化前后以及呋喃甲醇改性后其紫外-可见光谱。从图中可以看出, 木质素在被氧化之前其紫外-可见光谱上位于 280 nm 处有一最大吸收值, 同时在 315 nm 处有一小肩峰。 280 nm 处对应为共轭分子结构如芳香环中电子跃迁引起的吸收, 315 nm 处对应为对香豆和对阿魏酸吸收^[11]。而当木质素参与氧化反应以及呋喃甲醇发生改性后, 位于 280 nm 处的吸收明显降低。说明木质素在被 ClO_2 氧化后, 木质素中芳香环基团相应减少。虽然在 240 nm 以下的紫外光也出现很强的吸收, 但是这主要是由溶剂二氧六环的吸收引起的。

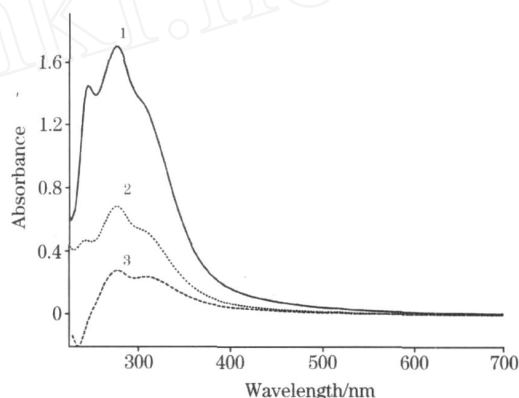


Fig 2 UV-Visible spectra of lignin (1) before ClO_2 oxidation, (2) after ClO_2 oxidation and (3) oxidized lignin modified by furfuryl alcohol

2.3 木质素的热重分析

图 3(a), (b) 分别代表木质素的 TG 曲线及木质素的 TG 一次微分后的 DTG 曲线。木质素的热解过程是一个复杂的过程^[12]。3 个样品都在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下出现脱水。所有样品都在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现最大失重。说明该温度段木质素中大部分有机质开始发生热解反应。图 3(b) 中显示呋喃甲醇改性木质素的最大失重温度稍高于其他木质素, 这说明 ClO_2 氧化木质素在引入呋喃甲醇改性之后, 其热稳定性有所增强。

2.4 木质素核磁共振氢谱分析

图 4 为不同处理条件下的木质素的 ^1H NMR 谱图。结合表 3, 其化学位移可以分成如下的几个区域^[13, 14]: $\delta\ 8.0\sim 6.0$, $6.2\sim 5.8$, $4.95\sim 4.6$, $4.1\sim 3.3$, $3.1\sim 0.1$ 。 $\delta\ 8.0\sim 6.0$ 的共振源于芳香环上的质子, 木质素在被氧化之前在该区域内出现小峰信号, 当被 ClO_2 氧化之后, 此区域内的质子信号降低, 说明芳香环基团在氧化后减少。 $\delta\ 4.95\sim 4.6$ 区域的吸收峰归属为位于 $\beta\text{O}-4$ 上的 β 质子, 随着木质素被氧化, 这些连接芳香环之间的脂键也发生断裂。 $\delta\ 4.1\sim 3.3$ 区

域为芳香环侧链甲氧基上的质子,随着木质素中的芳香环被氧化,甲氧基团数量也相应减少。 δ 1~0.1 区域为与苯环相连的脂肪族侧链质子, ClO_2 氧化后的木质素在该区域的吸收峰降低,说明木质素中芳香环被有效氧化断开。比

较呋喃甲醇改性木质素与氧化木质素在该区域的信号强度,呋喃甲醇改性木质素在该区域内的信号有所增加,说明呋喃甲醇的改性使木质素中芳香环侧链上的原子数目有所增加。

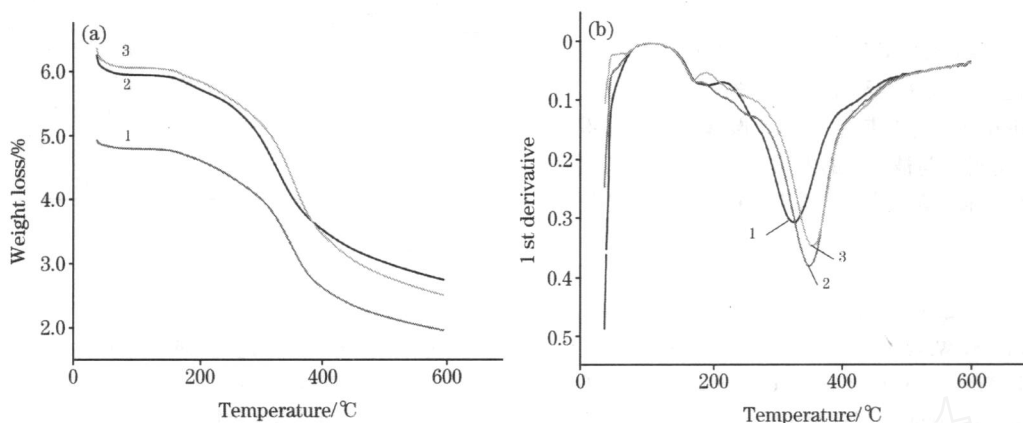


Fig 3 TG and first derivative TG curves of lignin (1) before ClO_2 oxidation, (2) after ClO_2 oxidation, (3) oxidized lignin modified by furfuryl alcohol

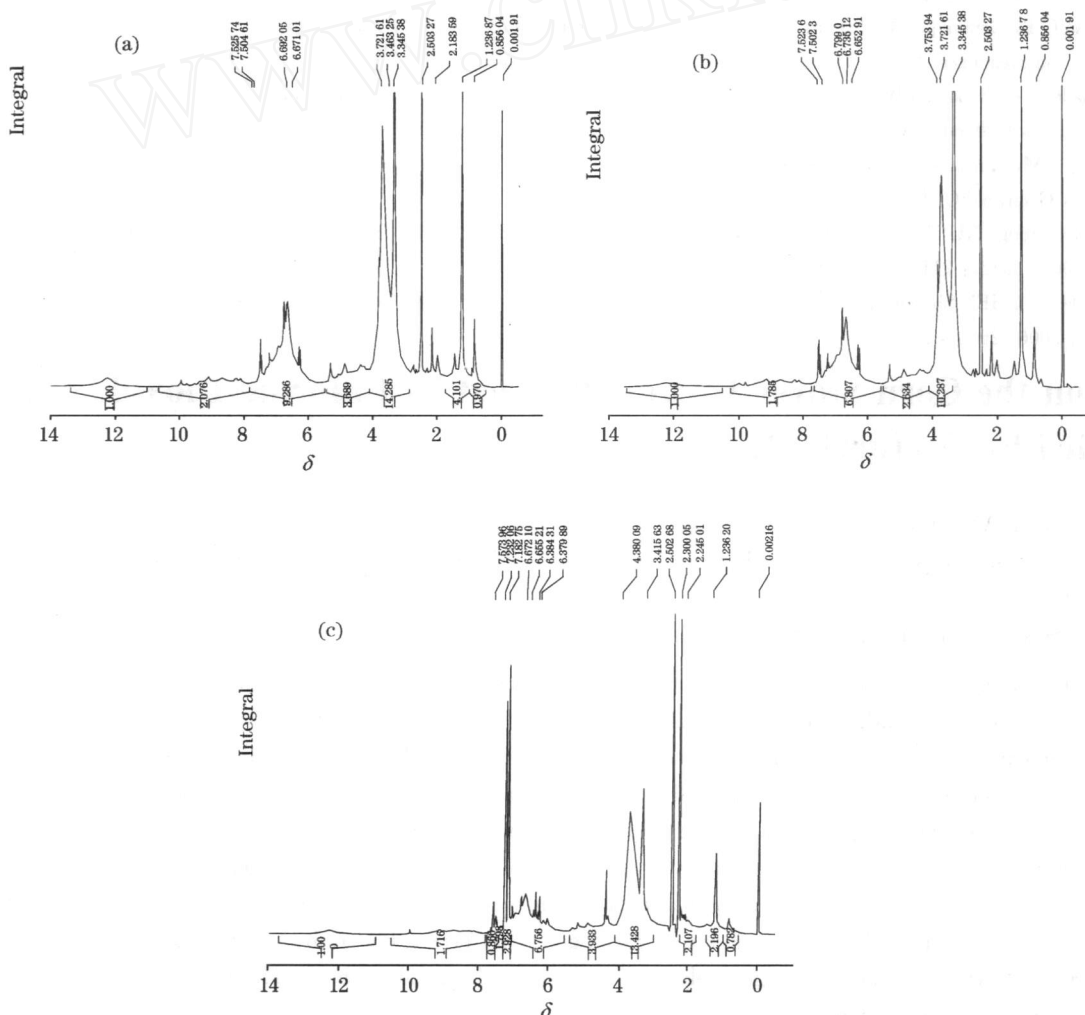


Fig 4 The ^1H NMR spectra of lignin (a) before ClO_2 oxidation, (b) after ClO_2 oxidation and (c) oxidized lignin modified by furfuryl alcohol

上面已经提到,玉米秸秆是很有用的农产品,对它的研究很有意义。先前,白琪琳^[15]等也曾研究过玉米秸秆。

制备可再生天然聚合物,实现木质素的高值化利用提供了前提。

3 结 论

FTIR, UV-Visi, ¹H NMR 以及 TG 的分析结果可见, ClO₂ 可以有效地氧化玉米秸秆木质素中的芳香环基团,将相对稳定的苯环开环,生成带有 C=O 羰基的不饱和键结构。同时呋喃甲醇可以与被氧化的木质素反应生成具有更好热稳定性的改性的木质素聚合物,这为以秸秆木质素为原料

Table 3 Possible assignments for ¹H NMR spectra^[13, 14]

Chemical shift range	Assignments
8.0~6.0	芳香环上的质子
6.2~5.8	位于 β O-4 上的 α 氢以及烯键上的质子
4.95~4.6	位于 β O-4 上的 β 质子
4.1~3.3	甲氧基质子
3.1~0.1	与苯环相连的脂肪族侧链质子

参 考 文 献

- [1] Daniel M, Vanessa T F, Vanessa F. Chemical Engineering Journal, 2005, 26(10): 1.
- [2] Fernandes D M, Winkler Hechenleitner A A, Job A E, et al. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 1192.
- [3] William H, Trindade W G, Siegmund B, et al. Polymer Degradation and Stability, 2004, 86: 567.
- [4] SUN Yong, LI Zuo-hu, XIAO Xin, et al (孙 勇, 李佐虎, 肖 翀, 等). China Pulp and Paper Industry (中华纸业), 2005, 26(10): 58.
- [5] HUANG Jun-li (黄君礼). The Analytical Technology of Chlorine Dioxide (二氧化氯分析技术). Beijing: Chinese Environmental Science Press (北京: 中国环境科学出版社), 2000. 25.
- [6] Hergert H L. Lignins, Occurrence, Formation, Structure and Reactions. New York: USA Wiley-Interscience, 1971. 267.
- [7] Faix O. Holzforschung, 1991, 45(Suppl.): 21.
- [8] Carman G B, Dominique B, Richard J A, et al. Industrial Crops and Products, 2004, 20: 205.
- [9] Ni Y, Van Heiningen A R P. Journal of Wood Chemical Technology, 1994, 14: 243.
- [10] Trindade W G, Hoareau W, Razera I A T, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2004, 289: 728.
- [11] Gftrtner A, Gellerstedt G, Tamminen T. Nordic Pulp Paper Research Journal, 1999, 14: 163.
- [12] Orfao J J M, Antunes F J A, Figueiredo J L. Fuel, 1999, 78: 349.
- [13] Faix O, Grunwald C, Beinhoff, et al. Holzforschung, 1992, 46: 525.
- [14] SHEN Qi-rong, XU Yong, YANG Hong, et al (沈其荣, 徐 勇, 杨 红, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(2): 211.
- [15] BAI Qi-lin, CHEN Shao-jiang, DONG Xiao-ling, et al (白琪琳, 陈绍江, 董晓玲, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 271.

Study on the Corn Stover Lignin Oxidized by Chlorine Dioxide and Modified by Furfuryl Alcohol

SUN Yong^{1,2}, ZHANG Jin-ping^{1,2}, YANG Gang^{1,2}, LI Zuo-hu¹

1. National Key Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China
2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Visible), nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H NMR) and TG analysis were used to study the oxidation of corn stover lignin by chloride dioxide and subsequently modified by furfuryl alcohol. The results were as following: The selective oxidation of lignin by chlorine dioxide was obtained by spectroscopy study. FTIR showed that the characteristic absorbance peaks of aromatic units were decreased after chloride dioxide oxidation. The increased absorbance for the band around 1 720 cm⁻¹ corresponding to carbonyl stretching was achieved in the oxidized lignin and the lignin modified with furfuryl alcohol. The ultraviolet-visible spectroscopy showed that the absorbance around 280 nm was largely reduced after the lignin was oxidized. The ¹H NMR spectroscopy also showed the decrease of aromatic units and methoxyl group in the oxidized lignin. All these indicated the formation of muconic acid and ester, or quinone derivatives when the lignin was selectively oxidized by chloride dioxide. The modification by furfuryl alcohol made the oxidized lignin more thermally stable.

Keywords Chlorine dioxide; Spruce lignin; FTIR; UV-Visible; NMR; TG

(Received Jul. 6, 2006; accepted Oct. 16, 2006)