

DOI: 10.11949/0438-1157.

制浆黑液原位制备羧甲基木质素分散性能研究

王钦培, 王克彦, 邱嘉骏, 李嘉豪, 黄琬云, 青小芸, 胡梦婷, 温洋兵

(天津科技大学, 天津市制浆造纸重点实验室, 天津, 300457)

摘要: 基于制浆黑液自身的碱性环境, 实现了羧甲基木质素 (CML) 的原位合成。与传统工艺相比, 该方法避免了外加碱的使用, 简化了生产流程, 并大幅降低了生产成本。重点考察了反应条件对羧甲基木质素的转化率和羧基含量的影响, 并探讨了 pH、溶液离子强度等因素对比浓粘度、粒径及分散性等性能的调控作用。结果表明, 反应温度为 70 °C, 物料比例为 1: 1 时, 羧甲基木质素的转化率可达 86.21%, 羧基含量为 2.185 mmol/g。羧甲基木质素对二氧化硅悬浮液分散结果显示, 使用羧基含量为 2.185 mmol/g 的羧甲基木质素, 在 pH=7 的二氧化硅悬浮液中稳定性指数降至 1.02, 具有良好的分散稳定性能。通过研究溶液浓度、pH 及离子强度对羧甲基木质素分子电离、链构象及聚集行为的影响, 构建了其在水中的聚集模型与机制。

关键词: 黑液; 羧甲基木质素; 溶解性; 分散; 聚集

中图分类号: TS7

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-10

In Situ Preparation of Carboxymethyl Lignin from Pulping Black Liquor and Its Dispersion Performance

Wang Qinpei, Wang Keyan, Qiu Jiajun, Li Jiahao, Huang Wanyun, Qin Xiaoyun, Hu Mengting, Wen Yangbing

(Tianjin University of Science and Technology, College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin 300457, China)

Abstract: This study realized the in situ synthesis of carboxymethyl lignin (CML) based on the inherent alkaline environment of black liquor. Compared with conventional methods, this approach avoids the addition of external alkali, simplifies the production process, and significantly reduces production costs. The effects of reaction conditions on the conversion rate and carboxyl content of CML were systematically investigated, and the influence of factors such as pH and solution ionic strength on intrinsic viscosity, particle size, and dispersibility was further explored. The results showed that under a reaction temperature of 70 °C and a material ratio of 1:1, the conversion rate of CML reached 86.21%, with a carboxyl content of 2.185 mmol/g. The dispersibility evaluation using a silica suspension indicated that CML with a carboxyl content of 2.185 mmol/g exhibited good stability at pH 7, with the stability index decreasing to 1.02. Furthermore, the effects of solution concentration, pH, and ionic strength on the molecular ionization, chain conformation, and aggregation behavior of CML were investigated, and a model describing its aggregation mechanism in aqueous solution was constructed.

Keywords: black liquor; carboxymethyl lignin; solubility; dispersant; aggregation

收稿日期: 2026-03-26 修回日期: 2026-06-04

通信作者: 温洋兵(1984—), 男, 副研究员, 博士, yangbingwen@tust.edu.cn

第一作者: 王钦培(2001—), 男, 硕士研究生, wangqinpei151@163.com

引用本文: 王钦培, 王克彦, 邱嘉骏, 李嘉豪, 黄琬云, 青小芸, 胡梦婷, 温洋兵. 制浆黑液原位制备羧甲基木质素分散性能研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(X): 1-10

Citation: Wang Qinpei, Wang Keyan, Qiu Jiajun, Li Jiahao, Huang Wanyun, Qin Xiaoyun, Hu Mengting, Wen Yangbing. In Situ Preparation of Carboxymethyl Lignin from Pulping Black Liquor and Its Dispersion Performance[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(X): 1-10

引 言

制浆蒸煮过程中产生的黑液是一种高浓度有机废液,其主要有机成分为木质素,占黑液总固形物的30%以上^[1]。木质素是一种具有三维网状结构的芳香族高分子,其化学结构复杂且性质稳定,因而难以被自然降解^[2]。然而,作为一种可再生的天然高分子资源,木质素具有优良的理化特性和反应活性,具备显著的资源化利用潜力^[3]。目前,木质素主要来源于制浆过程,并随黑液一同排放。为降低污染并回收碱,工业上通常采用碱回收工艺对黑液进行焚烧处理以回收热能^[4]。然而,这种处理方式不仅未能实现木质素资源的高效利用,还造成了可再生资源的浪费^[5]。因此,从黑液中提取木质素并推动其高值化利用,既可减轻造纸废水的污染负荷,也为可再生资源的循环利用提供了新的途径。

木质素的利用中,亚硫酸盐法制浆过程提取的木质素磺酸盐作为一种绿色、高效的分散剂,得到了广泛的应用^[6-7]。然而,市场上大多数木质素磺酸盐均是以黑液为原料,经膜过滤、酸析、沉降和压滤分离后的碱木质素,再经磺化改性得到木质素磺酸盐。该工艺路线包含多个单元操作串联组成,流程较长、设备系统复杂,物料在固—液之间反复转化,导致综合能耗偏高,且不利于实现连续化、规模化的稳定运行。因此,为减少分离与后处理环节对生产稳定性的影响,同时提高木质素改性反应的效率与可控性、增强分散剂产品性能的批次一致性,有必要探索更高效、短流程、可连续化并兼顾绿色制造的木质素改性方法,以开发适用于分散剂领域的高性能木质素基产品。

木质素是一种由苯基丙烷单元通过醚键或碳—碳键链接而成的大分子聚合物,其结构中富含酚羟基与醇羟基等活性官能团。羧甲基化反应基于Williamson醚合成机理,广泛应用于纤维素^[8]、淀粉及壳聚糖等多糖类大分子的结构改性。该反应通常在碱性条件下进行,羟基首先生成醇负离子,进而对氯乙酸钠分子中与氯原子相连的碳原子发起亲核进攻,脱去氯离子形成醚键,从而将羧甲基($-\text{CH}_2\text{COO}-$)引入大分子链中^[9],以此提升聚合物的水溶性。Konduri^[10]等,对碱木质素进行了羧甲基化处理显著提高了木质素的羧基含量和阴离子电荷密度,利用羧甲基木质素的静电排斥和一定的空间位阻协同作用,用作石墨悬浮液和高固含无机填料

浆料的分散。Dalma Schieppati^[11]等,在碱性条件下使用氯乙酸钠(SCA)将羧甲基基团引入木质素,将其作为分散剂用于分散高岭土,结果显示最高表现的CAU3、CBU3可与常用分散剂DOSS相当甚至更快稳定。然而,已报到羧甲基木质素均是在酸析或提纯后的木质素产品基础上进行羧甲基化改性,在工业生产中涉及“提取—纯化—碱化—反应—洗涤”多步工艺^[12],该工艺复杂且增加了能耗与生产成本,在一定程度上限制了羧甲基木质素的推广应用,因此需要开发一种更简化、低能耗、低成本且可规模化的羧甲基木质素制备工艺,以降低反应步骤与反应时间、减少加热与溶剂消耗,并在保证取代度与分散性能的前提下提升工艺效率与稳定性。

当前硫酸盐法和烧碱/烧碱—蒽醌法蒸煮^[13-14]所产生的黑液通常具有较高碱性,这为在黑液体系中直接开展羧甲基化反应提供了反应基础。基于此,本研究拟以硫酸盐法制浆黑液为原料,探索黑液体系中羧甲基木质素的原位合成方法,并尝试利用羧甲基化产物在酸性条件下析出的特性进行提取与净化。研究重点考察反应条件对羧甲基木质素转化率和羧基含量的影响,并进一步分析pH、羧基含量及溶液离子强度对其比浓黏度、粒径、水溶性和分散性能的影响,以探讨短流程、低能耗制备羧甲基木质素及其在绿色分散剂领域应用的潜力。

1 实验和方法

1.1 材料

针叶木蒸煮黑液由湖南骏泰生物基新材料科技有限责任公司提供,来源于硫酸盐法制浆黑液,其固含量为60.76%,木质素含量为33.55%;氢氧化钠(分析纯)、盐酸(分析纯)、氯乙酸钠购自上海麦克林生化科技股份有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 黑液中木质素的羧甲基化改性 将针叶木黑液与氯乙酸钠以一定比例混合,移至500 mL三颈烧瓶中密封,分别在50℃、60℃、70℃、75℃、80℃温度里反应4 h;反应结束后冷却至室温,使用1 mol/L HCl调节物料pH值为2对反应产物进行酸化;对反应产物进行酸化处理;而后使用漏斗进行抽滤,固形物使用去离子水冲洗直至洗出液pH为中性,最后收集固形物,将其放入40℃真空干燥箱中干燥36 h,即得羧甲基化木质素,羧甲基化改性流

程如图1所示。

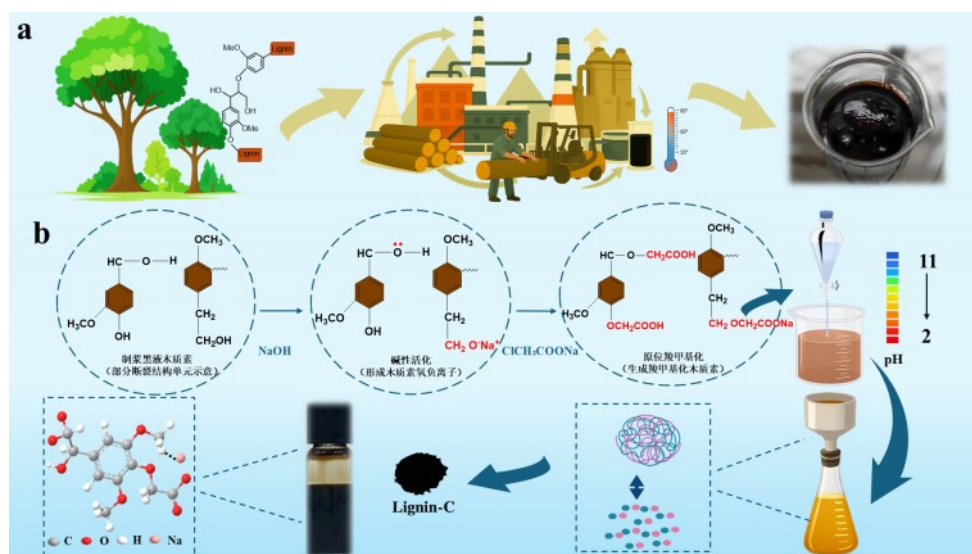


图1 制浆黑液原位合成羧甲基木质素流程图

Fig. 1 Flowchart of the in situ synthesis of carboxymethyl lignin from papermaking black liquor

1.3 羧甲基化木质素的性能测试与表征

1.3.1 木质素羧甲基化反应转化率测定 准确称量羧甲基木质素样品 2.000 g 加入到 20 mL 去离子水中, 超声振荡 20 min 后, 采用 1 mol/L 盐酸调节溶液 pH=5.0±0.2, 再超声振荡 20 min, 然后采用高速离心机在 10000 rpm 转速下离心 10 min, 倒出上层溶液, 将沉淀物放入烘箱中干燥至恒重后准确称重, 得不溶物为未反应木质素。通过式计算木质素羧甲基化反应转化率 E 。

$$E(\%) = [1 - (M_a / M_s) / (2 \times 10)] \times 100\% \quad (1)$$

M_a - 羧甲基木质素产物总重, g

M_s - 离心后沉淀物质量, g

10 - 参与反应的木质素总重, g

1.3 2 羧基含量的测定

准确称量羧甲基木质素样品 0.5000 g, 超声分散至 100 mL 去离子水中, 然后插入饱和甘汞玻璃电极, 使用 0.100 mol/L 的氢氧化钠标准溶液进行滴定, 按照公式(2)计算羧甲基木质素中羧基的含量。

$$n_{\text{COOH}} = V_{\text{eq},1} \times c_{\text{NaOH}} \quad (2)$$

$$X_{\text{COOH}} = \frac{n_{\text{COOH}}}{m_0} \times 1000$$

c_{NaOH} - 为标定浓度, mol/L

m_0 - 为样品干基重量, g

$V_{\text{eq},1}$ - 消耗 NaOH 的体积, L

1.3 3 化学结构表征

将原始木质素和羧甲基木质素样品经烘干除去吸附水后, 采用 KBr 压片法制备红外测试样品: 将样品与光谱纯 KBr 充分研磨混匀后压制成透明薄片, 利用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 进行结构表征, 波数范围 400~4000 cm^{-1} 。

1.3 4 羧甲基木质素水溶液比浓粘度测定

采用乌氏粘度计测定羧甲基木质素水溶液比浓粘度的整个实验在温度控制为 25±0.1 °C 的恒温水浴中进行。首先测定不含羧甲基木质素样品的同样条件溶剂 (去离子水) 在乌氏粘度计中流出时间 t_0 , 实验重复三次取平均值; 接着采用待测羧甲基木质素水溶液润洗乌氏粘度计三次, 然后测定待测羧甲基木质素水溶液流出时间 t , 实验重复三次取平均值。将实验测定值代入公式(3)可计算出该浓度下木质素羧酸钠水溶液的比浓粘度。

$$\eta_{\text{sp}}/C = \left(\frac{\rho t}{\rho_0 t_0} - 1 \right) / C \quad (3)$$

C - 待测木质素羧酸钠水溶液浓度, g/mL

ρ_0 - 溶剂密度, g/mL

ρ - 待测木质素羧酸钠水溶液密度, g/mL

η_{sp} - 增比粘度, 无量纲

η_{sp}/C - 比浓粘度, mL/g

1.3 5 羧甲基木质素在水溶液中 Zeta 电位测定

准确称量羧甲基木质素样品 0.100 g 加入到 100 mL 去离子水中, 超声振荡 20 min 后, 分别采用

0.1 mol/L 氢氧化钠和盐酸调节溶液 pH 值,然后取少量溶液放入样品池中,在 25 °C 下自动测定羧甲基木质素颗粒表面 Zeta 电位值。每次测试采集数据三次,取有效值的平均值。

1.3 6 羧甲基木质素分散性能测试

准确称量 0.5000 g 二氧化硅样品放入 150 mL 锥形瓶中,加入去离子水,保证每次悬浮液高度一致。分别测定了羧基含量为 2.185 mmol/g 和 1.016 mmol/g 的羧甲基木质素样品对二氧化硅水悬浮液

分散稳定性的影响,采用同样的方法,测定羧甲基木质素在不同 pH 下对二氧化硅水悬浮液分散稳定性的影响,并与木质素磺酸钠、羧甲基纤维素钠和硫酸盐木质素等分散剂的分散效果进行对比。所有实验在 25±0.1 °C 下进行。

2 实验结果与讨论

2.1 黑液的羧甲基化反应及性能表征

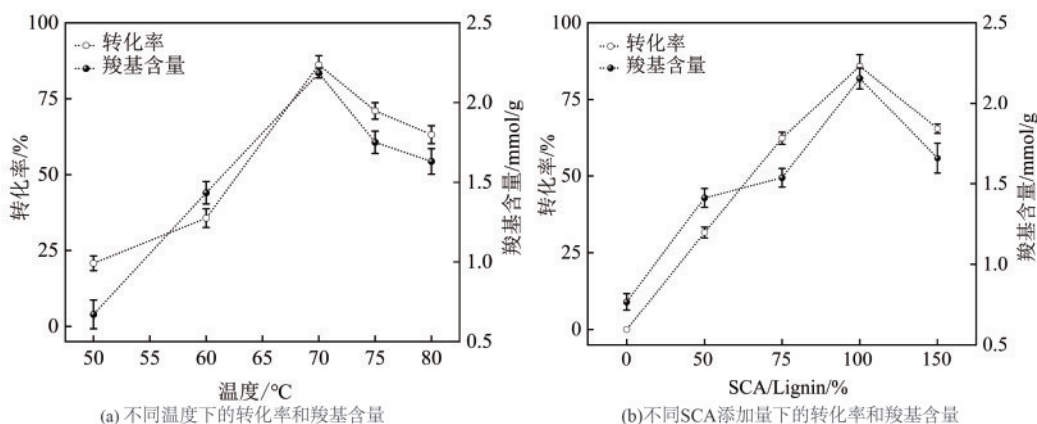


图2 氯乙酸钠添加量和反应温度对转化率和羧基含量的影响

Fig. 2 Effects of reaction temperature and reagent ratio on conversion rate and carboxyl content

图2(a)和(b)为反应温度和氯乙酸钠添加量对羧甲基木质素转化率和羧基含量的影响。由图2(a)可知,随着反应温度的升高,羧甲基木质素的转化率与羧基含量总体呈先增大后减小的变化趋势,并在反应温度为70 °C达到最大值。在较低至中等温度范围内,升温有利于羧甲基化反应的进行。在碱性条件下,木质素分子中的羟基先去质子化生成醇盐,进而对氯乙酸钠发生亲核取代,形成羧甲基取代结构;温度升高可提高取代反应速率常数 k ,使单位时间内有效取代位点增多^[15],同时促进木质素在碱液中的溶胀与分散,从而推动转化率与羧基含量上升^[16]。当温度超过70 °C后,副反应与降解反应逐渐占主导,使得有效羧甲基化效率下降:(1)氯乙酸钠在强碱和较高温度下更易发生水解等副反应,消耗有效羧甲基化试剂;(2)高温可能加速木质素结构的碱性降解或缩合或重排,减少可反应的羟基位点,甚至引发已引入的羧甲基结构的不稳定变化^[17]。

由图2(b)可知,随着氯乙酸钠添加量增加,羧甲基化反应的转化率及产物羧基含量均呈现先上升后下降的趋势。当氯乙酸钠添加量为100%时,转化率和羧基含量分别达到最高值86.21%和2.185

mmol/g。当氯乙酸钠的添加量不足时,反应溶液碱性增强,加剧氯乙酸钠的碱水解副反应,从而抑制羧甲基化主反应的进行;随着氯乙酸钠添加量的增加,羧甲基化反应程度提高,其转化率逐渐增大到最大值;然而,当氯乙酸钠过量时,反应溶液中氢氧化钠全部被氯乙酸钠反应生成乙二酸钠和氯化钠,溶液 pH 条件由碱性转变为酸性,导致黑液中木质素大量析出,从而导致转化率及其产物羧基含量的急剧下降。

图3(a)为羧甲基化改性前后木质素的红外谱图。如图3所示在3421 cm^{-1} 附近的宽吸收峰为O-H伸缩振动,表明木质素中含有丰富的羟基;位于1607 cm^{-1} 、1514 cm^{-1} 处的吸收峰为木质素芳香环骨架振动的特征峰,是木质素结构的典型标志^[18]。由于羧甲基化改性过程中,木质素结构中的苯环并未发生变化,这些特征峰在改性后得以保留。与改性前木质素相比,羧甲基木质素的FTIR光谱在1718 cm^{-1} 处出现明显的吸收峰,对应羧基中C=O的伸缩振动;此外,在3400—3100 cm^{-1} 范围内O-H伸缩振动区的变化,反映了改性后羟基数量的减少。

通过对C1s高分辨XPS谱图(图3(b))进行拟合

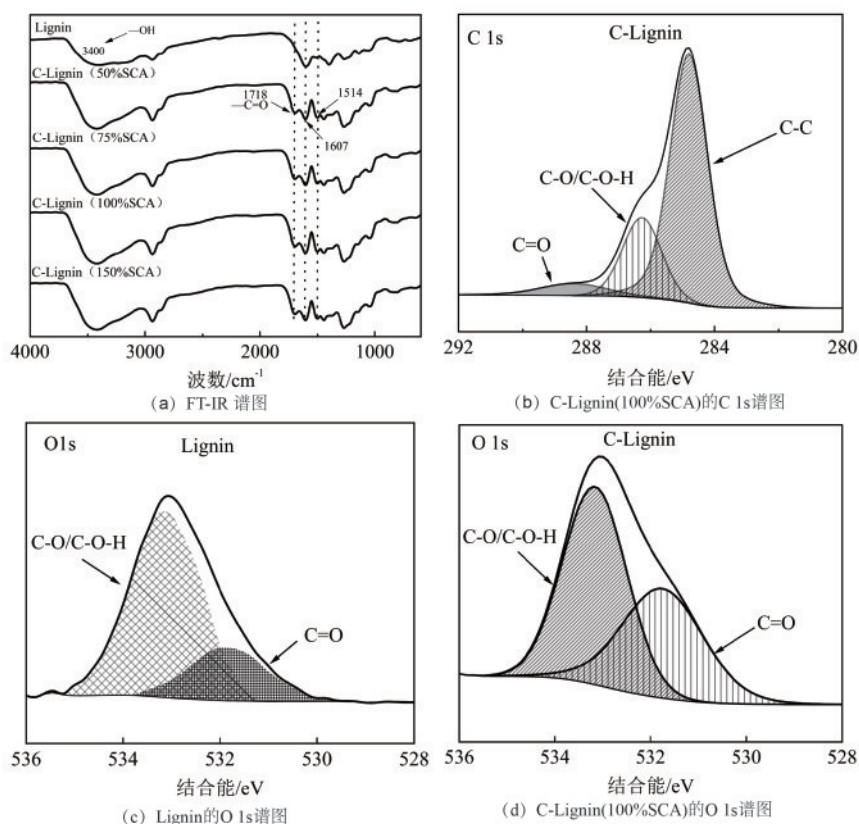


图3 改性前后木质素的FT-IR谱图和XPS谱图

Fig. 3 FT-IR and XPS spectra of lignin before and after modification

分析发现,羧甲基化后C-O峰强度显著增强,表明含氧碳键比例增加,这与引入 $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ / $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 基团所带来的新增C-O键相一致。进一步对O1s谱图(图3(c),(d))进行拟合可知羧甲基化后C-O相关的峰面积占比增加,反映出体系中含氧官能团数量上升;同时低结合能侧的C=O组分也相应提

高。上述变化与C1s谱中288.5—289.0 eV范围内出现的羧基碳($\text{O}-\text{C}=\text{O}$)特征峰相互印证,进一步证实羧甲基官能团已成功接入木质素骨架。

2.2 羧甲基木质素溶液性能分析

2.2.1 羧甲基木质素Zeta电位和溶解度测定

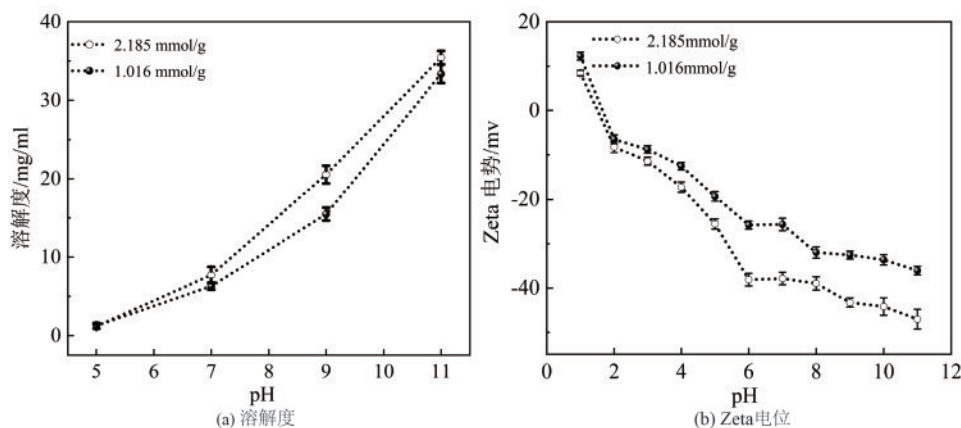


图4 羧甲基木质素的Zeta电位及水溶解度测定

Fig. 4 Measurement of Zeta Potential and Aqueous Solubility of Carboxymethyl Lignin

羧甲基木质素在水溶液中表现出有限的颗粒表面负电荷密度。图4(a)为羧基含量为2.185 mmol/g的羧甲基木质素在25 °C水中的溶解性与pH的关系。结果显示,随着溶液pH降低,其水溶性显著下降,表明酸性条件不利于其溶解与分散。利用Zeta电位仪测定了羧基含量分别为2.185 mmol/g和1.016 mmol/g的羧甲基木质素在不同pH水溶液中的表面电势(图4(b))。两种样品均存在明显的等电点,分别位于pH=1.9和pH=2.0。总体而言,羧基含

量越高,等电点越低,材料在水中的溶解性亦相对更好。此外,羧甲基木质素颗粒的Zeta电位随pH升高快速降低,在pH≈6.5附近趋于平台;当pH进一步升至10.0时,Zeta电位再次出现轻微下降。前一阶段的显著下降主要源于羧酸基团的电离,说明在pH≈7条件下羧基基本完成电离;后一阶段的变化则与少量酚羟基在碱性条件下发生电离有关。

2.2.2 不同条件下对羧甲基木质素粒径大小和比浓粘度的影响

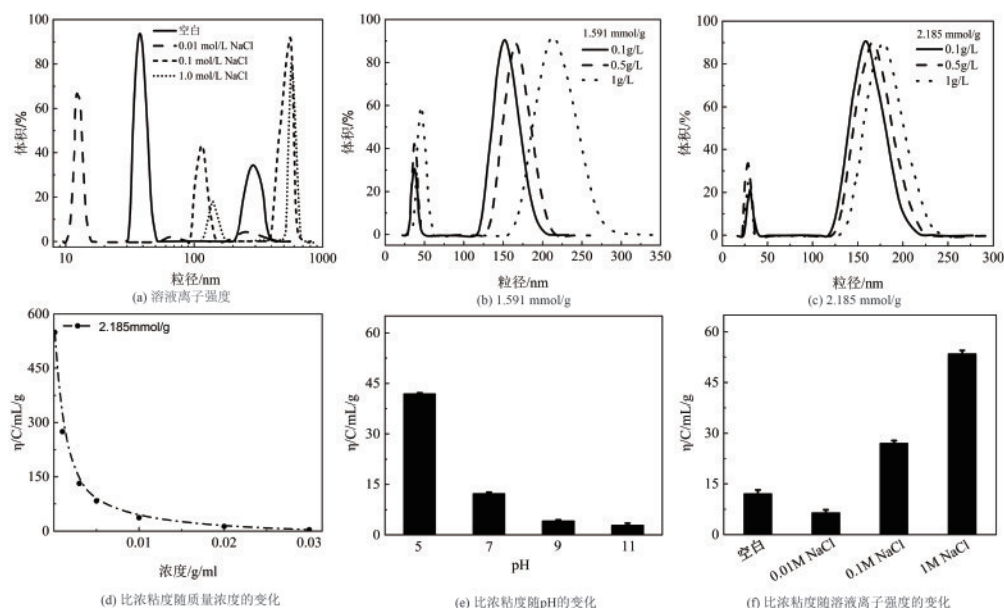


图5 不同条件下对羧甲基木质素粒径大小和比浓粘度的影响

Fig. 5 FT-IR and XPS spectra of lignin before and after modification

在25 °C、溶液pH=7条件下,选取羧基含量为2.185 mmol/g、浓度为0.5 g/L的羧甲基木质素为研究对象,系统考察了溶液离子强度对其聚集体粒径及粒径分布的影响。如图5(a)所示,当NaCl浓度为0.01 mol/L时,羧甲基木质素在水溶液中的平均粒径较无盐条件显著降低;随着NaCl浓度进一步提高至0.1 mol/L和1.0 mol/L,聚集体粒径逐渐增大,且小粒径组分占比明显减少,表明高离子强度促进了颗粒聚集。

进一步在25 °C、pH=7.0条件下,考察了两种羧基含量(2.185 mmol/g和1.591 mmol/g)的羧甲基木质素在不同浓度下的粒径分布行为。如图5(b)和5(c)所示,在所测浓度范围内,两种样品的粒径分布均呈现明显的双峰特征。高羧基含量样品的粒径主要分布于20—50 nm和110—250 nm区间;而低羧基含量的样品则分布于20—75 nm和90—320 nm。

随着溶液浓度增加,两种羧甲基木质素的粒径分布峰均向大粒径方向移动,且低羧基含量样品的峰位迁移更为显著。这表明羧甲基木质素浓度对其聚集行为的影响随着羧基含量的增加而减弱。羧甲基木质素属于高分子聚电解质,其分子结构中富含羧酸基团^[19]。在25 °C条件下,测定了羧基含量为2.185 mmol/g的羧甲基木质素溶液的比浓粘度与浓度的关系。如图5(d)所示,随着浓度的降低,比浓粘度显著升高,表明在稀溶液中羧甲基木质素表现出明显的聚电解质效应,与聚丙烯酸等典型聚电解质行为相似^[20]。进一步考察了溶液pH对同一羧甲基木质素样品(浓度0.5 g/L)比浓粘度的影响(图5(e))。结果表明,随着pH的升高,比浓粘度迅速降低。这主要归因于羧基和酚羟基等弱酸性官能团的电离度增加,分子链间静电斥力增强,促使聚集体发生解离,从而降低溶液的表现分子尺度和比浓

粘度。

考虑到离子型高分子溶液行为易受离子强度影响,在25℃、pH=7条件下,进一步研究了NaCl浓度对羧甲基木质素溶液比浓粘度的影响。如图5(f)所示,随着NaCl浓度的增加,比浓粘度呈现出先下降后上升的趋势。当NaCl浓度为0.01 mol/L时,静电屏蔽作用较弱,羧甲基木质素分子链以内收缩为主,导致粒径减小与粘度降低;而在较高NaCl浓度

(0.1 mol/L和1.0 mol/L)下,静电屏蔽效应显著增强,分子表面有效电荷密度降低,诱发分子间聚集并形成更大尺度聚集体^[21],从而使比浓粘度回升。以上结果表明,溶液离子强度通过调控羧甲基木质素的分子构型与聚集状态,显著影响其在水溶液中的流变行为。

2.3 羧甲基木质素对分散体系稳定性能分析

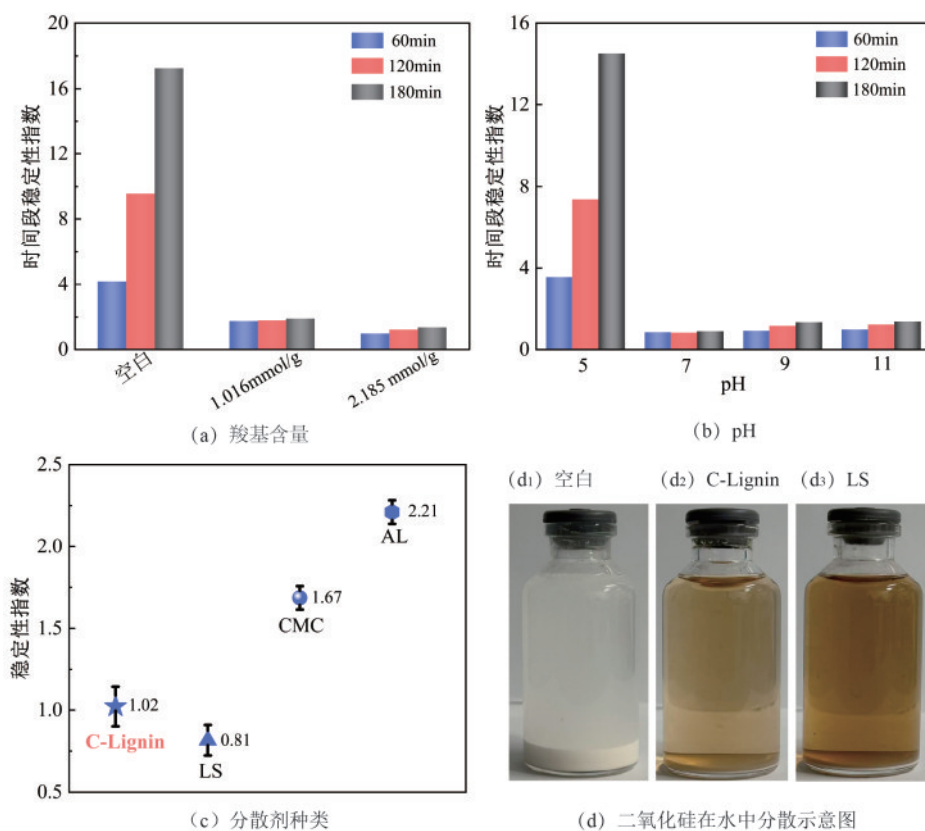


图6 羧甲基木质素分散性的测试

Fig. 6 Determination of the dispersibility of carboxymethyl lignin

木质素磺酸钠作为分散剂时,磺酸盐基团含量直接影响其在水溶液中的物化性质。基于Ryan Guterman^[22]的研究,本文对羧甲基木质素的羧基含量对二氧化硅水悬浮液分散稳定性的影响进行了研究。采用Turbiscan Lab分散稳定仪,在温度25℃,悬浮液pH值为7,分散剂掺量为1.0%的条件下,评价了羧基含量分别为2.185 mmol/g和1.016 mmol/g的羧甲基木质素对质量浓度为3.0%二氧化硅/水悬浮液分散稳定性的影响,结果如图6(a)所示。图中稳定性指数越大表面悬浮液分散稳定性越差。羧基含量较高的样品在不同时间段对应较低的稳

定性指数,说明提高羧基含量有助于增强二氧化硅悬浮液的分散稳定性。原因在于,在中性或弱碱性分散介质中,羧酸基团可部分解离为带负电的 $-\text{COO}^-$,从而在颗粒表面形成电荷层,通过静电排斥作用有效抑制颗粒间的二次聚集,提高体系的胶体稳定性^[23]。图6(b)为pH对二氧化硅水悬浮液分散稳定性的影响。结果显示,当pH=5时,二氧化硅/水分散体系的稳定性指数最大;pH=7时,二氧化硅/水分散体系的稳定性指数降至最低;而当pH>7后,稳定性指数逐渐增大。这一变化趋势可归因于pH=7附近为高分子架桥絮凝作用最为显著的条件,导致颗

粒聚集、稳定性下降;随着pH进一步升高,颗粒表面电荷增加引起的静电排斥作用和空间位阻效应得到增强,从而抑制了架桥絮凝,使分散体系的稳定性得以恢复并提升^[24]。由图6(c)所示,在pH=7的条件下,对比了羧甲基木质素与木质素磺酸钠对二氧化硅/水分散体系的稳定作用,可以看出二者表现出相近的分散稳定性,稳定性指数差异较小,表明在该体系中二者对稳定性的贡献基本相当。如图6(d)所示,在未添加分散剂的条件下,二氧化硅水悬浮液静置3 h后发生明显的自由沉降,底部形成较厚的沉淀层,上部清液层也较为明显,说明体系分

散稳定性较差,颗粒易发生团聚。相比之下,加入一定掺量的羧甲基木质素或木质素磺酸钠后,悬浮液在静置3 h过程中上部清液层厚度变化较小,颗粒粒径增长也不明显,表明两者均能有效抑制二氧化硅颗粒的团聚与沉降,显著改善悬浮液的分散稳定性。其中,羧甲基木质素的分散效果与木质素磺酸钠总体接近,但略逊于后者。综上,羧甲基木质素在二氧化硅/水分散体系中表现出较好的分散稳定作用。

2.4 羧甲基木质素在水溶液中聚集模型

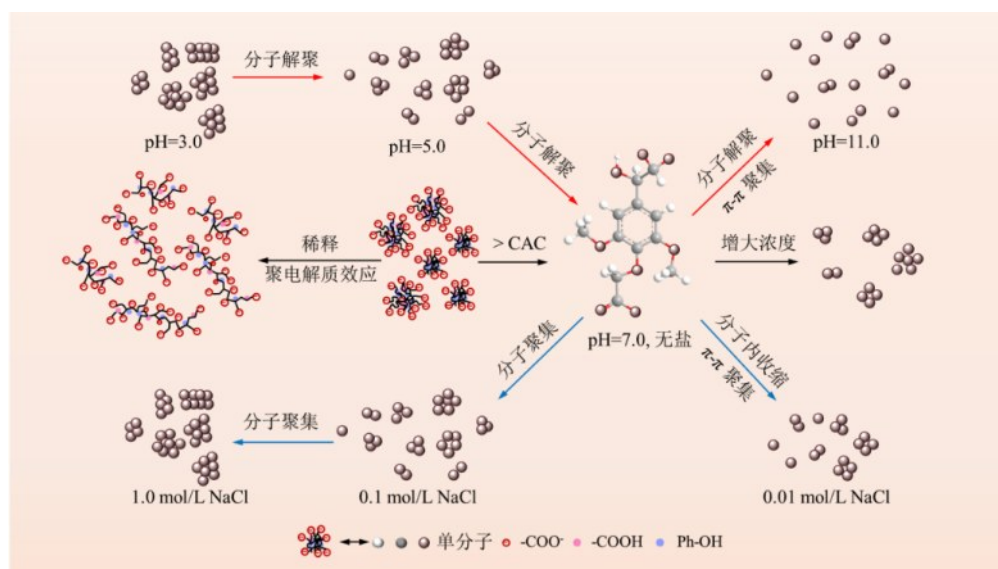


图7 浓度、溶液pH和离子强度对木质素羧酸钠在水中溶液行为的影响示意图

Fig. 7 Schematic illustration of the effects of concentration, solution pH, and ionic strength on the solution behavior of sodium lignocarboxylate in water

随着溶液稀释程度增加,羧甲基木质素分子中羧酸基团的电离程度显著提升,体系中羧酸根阴离子数量增多,导致分子链内与链间的静电排斥力增强^[25-26],促使高分子链结构趋于伸展^[27],从而引起溶液的比浓粘度迅速上升。当体系浓度超过临界聚集浓度后,羧甲基木质素分子间开始相互作用,形成具有不同粒径与分布特征各异的聚集集体^[28-29]。在此过程中,溶液pH的升高会进一步促进羧基与酚羟基电离,引起分子间解聚及 $\pi-\pi$ 相互作用,从而改变聚集体的尺寸与分布特征;同时,当离子强度增加会增强静电屏蔽效应,使羧甲基木质素分子链发生收缩并诱导新的聚集行为^[30]。综上所述,本文提出了不同溶液条件下羧甲基木质素在水中的聚集模型及过程示意图。

3 结 论

本研究通过对制浆蒸煮黑液中的木质素进行羧甲基化改性,制备得到了具有良好亲水性及水分散性能的羧甲基木质素,并显示出绿色、可再生高分子分散剂的应用潜力,也为制浆蒸煮黑液资源化利用提供了参考。

(1)在反应温度70℃、氯乙酸钠与木质素质量比1:1条件下,羧甲基化转化率达到86.21%,羧基含量提高至2.185 mmol/g,说明羧甲基化能够有效引入亲水性羧基官能团。

(2)羧甲基木质素的水溶性和Zeta电位随pH显著变化,其中酸性条件降低溶解性,高羧基含量降低等电点,而碱性条件下羧基及少量酚羟基的电离则导致Zeta电位进一步变化。改性后木质素的水

溶性显著提升。当羧基含量为2.185 mmol/g、pH为7时,其水中溶解度达到7.71 mg/mL,明显高于未改性木质素。

(3)羧甲基木质素分散性能显著提升。当羧基含量为2.185 mmol/g,在pH为7的二氧化硅悬浮液中稳定性指数降至1.02,在二氧化硅/水分散体系中表现出较好的分散稳定性,其分散效果与木质素磺酸钠总体相近。

参考文献

- [1] 刘贤森,张俊逸,张波,等.制浆黑液成分及蒸发特性研究[J].中国造纸学报,2018,33(2): 35-39.
Liu X M, Zhang J Y, Zhang B, et al. Study on the composition and evaporation characteristics of pulping black liquor[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2018, 33(2): 35-39.
- [2] 郝艳平,罗通,吕高金,等.木质素基可降解复合膜材料的研究进展[J].广东工业大学学报,2022,39(1): 21-33.
Hao Y P, Luo T, Lv G J, et al. Research progress of lignin-derived biodegradable composite film materials[J]. Journal of Guangdong University of Technology, 2022, 39(1): 21-33.
- [3] 王旭东,赵君,史竹青,等.木质素类水煤浆分散剂改性研究进展[J].能源化工,2022,43(3): 15-20.
Wang X D, Zhao J, Shi Z Q, et al. Research progress on modification of lignin-based dispersant for coal water slurry[J]. Energy Chemical Industry, 2022, 43(3): 15-20.
- [4] 张志,张恒来,章慧群."双碳"目标下工程行业助力制浆造纸行业绿色建造与可持续发展[J].中国造纸,2022,41(3): 92-96.
Zhang Z, Zhang H L, Zhang H Q. Green construction and sustainable development from engineering companies of pulp and paper making engineering based on the "carbon peak and carbon neutrality" goals[J]. China Pulp & Paper, 2022, 41(3): 92-96.
- [5] 冉森,丁来保,房桂干,等.化学机械浆废水处理技术现状与发展[J].中国造纸,2021,40(7): 33-39.
Ran M, Ding L B, Fang G G, et al. Progress on treatment technique of chemical mechanical pulp wastewater[J]. China Pulp & Paper, 2021, 40(7): 33-39.
- [6] Qiu X Q, Zeng W M, Yu W, et al. Alkyl chain cross-linked sulfoethylated lignosulfonate: a highly efficient dispersant for carbendazim suspension concentrate[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(7): 1551-1557.
- [7] 莫文杰,余丽璇,周明松,等.酚羟基对木质素磺酸钠染料分散剂性能的影响[J].高校化学工程学报,2016,30(2): 423-430.
Mo W J, Yu L X, Zhou M S, et al. Influence of phenolic hydroxyl groups on the performance of lignosulfonate as a dye dispersant[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2016, 30(2): 423-430.
- [8] Xiao X, Jiang J G, Wang Y, et al. Microwave-assisted sulfonation of lignin for the fabrication of a high-performance dye dispersant[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(27): 9053-9061.
- [9] Andriani F, Karlsson M, Elder T, et al. Lignin carboxymethylation: probing fundamental insights into structure - reactivity relationships[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, 12(4): 1705-1713.
- [10] Konduri M K R, Fatehi P. Designing anionic lignin based dispersant for kaolin suspensions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 538: 639-650.
- [11] Schieppati D, Dreux A, Gao W J, et al. Ultrasound-assisted carboxymethylation of LignoForce kraft lignin to produce biodispersants[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 366: 132776.
- [12] 范中秋,安兴业,刘洪斌.麦草制浆黑液木质素分离技术研究[J].中国造纸学报,2024,39(S1): 208-212.
Fan Z Q, An X Y, Liu H B. Lignin separation technology of wheat straw black liquor[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2024, 39(S1): 208-212.
- [13] 陈腾飞,郭延柱,初婷婷,等.阳离子型木质素基絮凝剂的半干法合成及在造纸废水处理中的应用[J].中国造纸学报,2019,34(4): 27-33.
Chen T F, Guo Y Z, Chu T T, et al. Hemi-dry synthesis of cationic lignin-based flocculants and its application in papermaking wastewater treatment[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2019, 34(4): 27-33.
- [14] Qin Y L, Yuan M J, Hu Y B, et al. Preparation and interaction mechanism of nano disperse dye using hydroxypropyl sulfonated lignin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 152: 280-287.
- [15] Santos M, Nelson C, et al. New insights into the carboxymethylation of eucalyptus kraft lignin: structural features and transition metal sorption capacity[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2025, 64(52): 24855-24867.
- [16] Chen K, Lei L, Lou H M, et al. High internal phase emulsions stabilized with carboxymethylated lignin for encapsulation and protection of environmental sensitive natural extract[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 158: 430-442.
- [17] Heise K, Rossberg C, Strätz J, et al. Impact of pre-treatments on properties of lignocelluloses and their accessibility for a subsequent carboxymethylation[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 161: 82-89.
- [18] Zhu Y C, Li Z, Wang X F, et al. Preparation and application of lignin-based epoxy resin from pulping black liquor[J]. Chemistryselect, 2020, 5(12): 3494-3502.
- [19] Cerrutti B M, de Souza C S, Castellan A, Ruggiero R, Frollini E. Carboxymethyl lignin as stabilizing agent in aqueous ceramic suspensions[J]. Industrial Crops and Products, 2012, 36(1): 108-115.
- [20] Chiappisi L, David Leach S, Gradzielski M. Precipitating polyelectrolyte - surfactant systems by admixing a nonionic surfactant - a case of cononsurfactancy[J]. Soft Matter, 2017, 13(29): 4988-4996.
- [21] Yang J E, Huang H J, Zheng J G, et al. Effect of head group of surfactant on the self-assembly structures and aggregation transitions in a mixture of cationic surfactant and anionic surfactant-like ionic liquid[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 308: 112995.
- [22] Guterma R, Molinari V, Josef E. Ionic liquid lignosulfonate: dispersant and binder for preparation of biocomposite materials[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(37): 13044-13050.

- [23] Cha Y L, Alam A M, Park S M, et al. Hydrothermal-process-based direct extraction of polydisperse lignin microspheres from black liquor and their physicochemical characterization[J]. *Bioresource Technology*, 2020, **297**: 122399.
- [24] Jeon C, Kim D W, Chang S, et al. Synthesis of polypropylene via catalytic deoxygenation of poly(methyl acrylate)[J]. *ACS Macro Letters*, 2019, **8**(9): 1172–1178.
- [25] Wu W, Zhou Q Q, Xu B L, et al. Study on the dispersion mechanism of the polycarboxylic acid dispersant for disperse dyes [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, **349**: 118140.
- [26] Zhang G H, Zhu N, Li Y B, et al. Influence of side-chain structure of polycarboxylate dispersant on the performance of coal water slurry[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, **161**: 1–7.
- [27] He L L, Guo H P, Lu J Y, et al. Enhanced antioxidation and UV-absorption ability of industrial lignin via promoting phenolic contents and hydrophilicity[J]. *ACS Omega*, 2025, **10**(7): 6745–6752.
- [28] Xie X Y, et al. Fractionation of high-yield noncondensed lignin and glucan oligomers from lignocellulose in a novel biphasic system[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2025, **73** (5): 2880–2889.
- [29] Long J H, Lu J Y, et al. Lignin ultrafiltration fractionation and self-assembly to monodisperse nanoparticles for photonic materials[J]. *ACS Omega*, 2025, **10**(6): 6210–6219.
- [30] Xiang T, Chen L H, Qiu X Q, et al. Strengthening the π -conjugation of lignin by constructing its ordered supramolecular structure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **497**: 154356.