

木质素胺在稀酸水溶液中的聚集行为

安兰芝, 卢祥, 刘祖广

(广西民族大学 化学化工学院 广西林产化学与工程重点实验室, 广西 南宁 530006)

摘要: 为研究木质素胺在稀酸水溶液中的聚集行为, 采用表面张力仪、紫外分光光度仪、激光纳米粒度分析仪等方法测定了木质素胺在稀酸水溶液中的表面张力、吸光度、粒径和 Zeta 电位, 探讨了无机盐及 pH 值对其聚集行为的影响。结果表明: 木质素胺溶液的临界聚集质量浓度(CAC)为 $0.10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。当质量浓度低于 CAC 时, 木质素胺主要以单分子形式存在; 当质量浓度大于 CAC 时, 木质素胺主要以多分子聚集体的状态存在。木质素胺的 Zeta 电位随质量浓度升高先快速增加到最大值 37.6 mV , 随后略有降低。木质素胺呈现出一定的表面活性, 在 $10.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的表面张力为 $44.09 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。在木质素胺溶液中加入无机盐后, 表面张力升高, Zeta 电位降低, 稳定性下降, 容易聚集形成更大的颗粒而发生沉淀。pH 值对木质素胺溶液聚集行为的影响与无机盐的变化趋势一致。图 10 表 1 参 24

关键词: 木材科学与技术; 木质素胺; 临界聚集质量浓度; 聚集行为; 无机盐

中图分类号: S713; O636.2

文献标志码: A

文章编号: 2095-0756(2017)01-0007-07

Aggregation behavior of lignin-amine in a dilute hydrochloric acid aqueous solution

AN Lanzhi, LU Xiang, LIU Zuguang

(Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, Guangxi, China)

Abstract: To study the aggregation behavior of a lignin-amine aqueous solution in dilute hydrochloric acid and the influence of inorganic salts and pH on the aggregation behavior of lignin-amine, measurements of surface tension, absorbance, particle size, and Zeta potential were taken using a surface tensiometer, an ultraviolet spectrophotometer, and a Zetasizer Nano ZS laser particle analyzer. Results showed that the critical aggregation concentration (CAC) of lignin-amine was $0.10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Lignin-amine mainly existed in the form of single molecules in solution when its concentration was under the CAC and in the form of multi-molecular aggregation if the concentration was much greater than the CAC. The Zeta potential of lignin-amine increased from 18.1 mV to the maximum of 37.6 mV when the concentration of lignin-amine increased from $0.01 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ to $2.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, and then decreased to 35.8 mV when the concentration increased continuously to $10.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Lignin-amine showed a surface tension of $44.09 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ at a concentration of $10.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. If inorganic salts were added to the solution, lignin-amine would easily aggregate into larger particles and form a precipitate. Similarly, when the pH of the solution was less than 1, lignin-amine also aggregated into larger particles and formed a precipitate. Thus, lignin-amine solution in dilute hydrochloric acid at pH 2 was a colloidal solution with positive charges, and its aggregation behavior was strongly effected by its concentration, Zeta potential, inorganic salts and pH in the solution. [Ch, 10 fig. 1 tab. 24 ref.]

Key words: wood science and technology; lignin-amine; critical aggregation concentration; aggregation behavior; inorganic salt

收稿日期: 2016-01-20; 修回日期: 2016-04-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31260161); 广西高校研究生联合培养基地资助项目(BYB-036)

作者简介: 安兰芝, 从事天然高分子改性与应用研究。E-mail: 2517816511@qq.com。通信作者: 刘祖广, 教授, 从事天然高分子改性与林产化学等研究。E-mail: gxmd311lab@163.com

木质素是一种储量仅次于纤维素具有立体网状结构的无规酚类高分子化合物。然而,来源于制浆造纸废液的工业木质素目前仅有6%(主要是木质素磺酸盐)被有效利用,绝大多数作为燃料并未得到高附加值利用^[1],造成了资源的严重浪费。因而,如何高效利用木质素已经成为世界各国竞相研究的重要课题。由硫酸盐法制浆废液中提取得到的硫酸盐木质素,其分子中含有酚羟基、醚键、羧基等多种亲水基团^[2],而木质素的苯基丙烷基本结构单元具有亲油性,经化学改性后可作为表面活性剂而广泛用作沥青乳化剂^[3-4]、絮凝剂^[5-7]、减水剂^[8]、水煤浆复合添加剂^[9-11]等,具有广泛的应用前景。有关木质素表面活性剂的研究主要集中在化学改性制备上^[12-13],而对其溶液行为的研究相对较少。目前,对于木质素阴离子表面活性剂的溶液行为已有了一定的报道^[14-18],但是很少考察木质素阳离子表面活性剂的聚集行为。木质素阳离子表面活性剂在道路铺筑、高速公路维修养护领域有着重要的应用^[19],因此,对其聚集行为的研究对于其应用具有重要的指导意义。二乙烯三胺分子中含有多个胺基,将其引入木质素后可增强乳化沥青与矿料的黏附性,又可提高乳化沥青蒸发残余物延度^[20]。本研究通过 Mannich 反应将亲水性的二乙烯三胺甲基基团引入到木质素当中,得到了酸溶的木质素胺阳离子乳化剂,考察了其在水溶液中的粒径、临界聚集质量浓度、表面张力、Zeta 电位及其无机盐、pH 值对其聚集行为的影响。

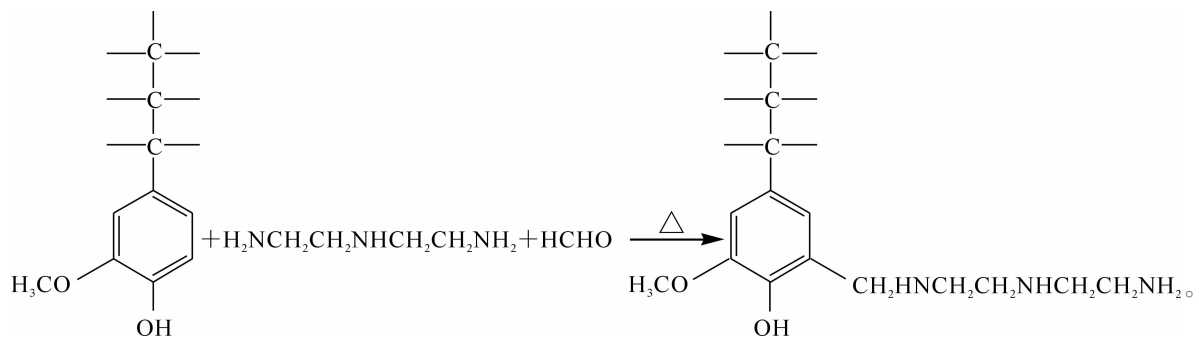
1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硫酸盐木质素(KL):自制,从南宁凤凰造纸厂提供的造纸黑液中提取,其他均为市售分析纯试剂。

1.2 实验过程

1.2.1 木质素胺的制备 按文献[20]的方法合成。将 1.80 g 木质素用质量分数为 10% 的氢氧化钠溶液完全溶解,并调节酸碱度至 pH 11.00 后加入到 100 mL 的三口烧瓶中,升温至 90 °C,加入质量分数为 37% 甲醛 0.76 mL 与二乙烯三胺 1.10 mL 的混合液,恒温搅拌反应 3 h。反应结束后用 1.00 mol·L⁻¹ 的盐酸调节溶液的 pH 值至 pH 5.50~6.00,使改性产物沉淀析出。将悬浊液倒入透析袋中用纯水充分透析,直到透析水中无氯离子检出时,将透析袋中混合物于 50 °C 条件下真空干燥,磨细,得到木质素胺。制备木质素胺的反应示意如下。



1.2.2 表面张力 将适量木质素胺以 1.00 mol·L⁻¹ 盐酸溶解并调节 pH 值为 pH 2.00,视需要加入定量的无机盐溶液,立即用 pH 2.00 的盐酸稀释成不同的浓度,采用上海衡平仪器仪表厂生产的 BZY-2 全自动表面张力仪测定 4 次,取平均值为测定结果。

1.2.3 临界聚集质量浓度(CAC) 将待测样品按照 1.2.2 节的方法配置成不同质量浓度的溶液,静置 24 h,用紫外分光光度计(澳大利亚 GBC 公司)测定各个质量浓度的样品在 280 nm 处的吸光度值。为了确保测量的准确度,当被测溶液的吸光度值大于 1 时,用质量浓度低的样品做参比,使测得的吸光度值在 1 以下。测定 4 次·样品⁻¹,取算术平均值,以吸光度值与质量浓度值做 $D(\lambda)$ - c 曲线^[21]。

1.2.4 Zeta 电位 将待测样品按照 1.2.2 节的方法配置成不同质量浓度的溶液,立即采用英国马尔文公司生产的 Zetasizer Nano ZS 激光纳米粒度分析仪测定 4 次,取平均值为测试结果。测定不同 pH 值对溶液 Zeta 电位的影响时,将溶解后的待测样品用盐酸调节 pH 值分别为 pH 0, pH 0.50, pH 1.00, pH 2.00, pH 3.00,并用相应 pH 值的盐酸稀释定容后立即测定。

1.2.5 粒径 将待测样品按照 1.2.2 节的方法配置成不同质量浓度的溶液,立即采用英国马尔文公司生

产的 Zetasizer Nano ZS 激光纳米粒度分析仪测定 4 次, 取平均值为测定结果。

2 结果与讨论

2.1 临界聚集质量浓度(CAC)

两亲分子在水溶液中发生自聚集形成各种聚集体时的浓度称为临界聚集质量浓度^[22]。近年来, 有文献报道^[21-22], 采用紫外分光光度法可测定木质素磺酸钠和碱木质素溶液的临界聚集浓度。由于木质素胺的结构与它具有一定的相似性, 故本研究采用该方法来测定木质素胺的临界聚集质量浓度。木质素胺在 280 nm 处有特征吸收峰, 实验采用紫外分光光度仪用参比叠加的方法测量了质量浓度从 $0.01 \times 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 至 $0.30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 2.00 的木质素胺溶液在 280 nm 处的紫外吸光度 $D(280)$ 。结果如图 1 所示。从图 1 可以看出: 当木质素胺的质量浓度低于 $0.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其吸光度值随着木质素胺质量浓度的增加而线性增加, 表明木质素胺在溶液中主要呈单分子分布状态。当质量浓度增加到 $0.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 木质素胺分子开始发生聚集形成多分子聚集体, 表现为吸光度随着溶液质量浓度增加而缓慢增加, 曲线出现明显拐点, 拐点处对应的质量浓度即为木质素胺的 CAC。由图 1 可知: 木质素胺的 CAC 在 $0.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 附近, 此时木质素胺以单分子和多分子聚集体 2 种形态存在于溶液中。当木质素胺的质量浓度大于 $0.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 曲线随质量浓度的增加缓慢增加, 此时溶液中木质素胺主要以多分子聚集体的形态存在。

2.2 Zeta 电位

木质素胺在溶液中的 Zeta 电位如图 2 所示。随着木质素胺质量浓度的增加, Zeta 电位迅速增加, 达到最大值后略有下降。这是由于随着溶液质量浓度的不断增加, 木质素胺溶液中的多分子聚集体逐渐增多, 并且多分子聚集体中所参与的木质素胺分子数目不断增加, 因而其胶粒所带的电荷急剧增加, 从而导致溶液的 Zeta 电位显剧上升。当木质素胺的质量浓度进一步增加时, 由于更多的反离子进入双电层, 使得 Zeta 电位反而略有降低。Zeta 电位(正或负)越高, 体系越稳定。反之, Zeta 电位(正或负)越低, 越倾向于凝结或凝聚, 体系越不稳定。加了定量的氯化钠后, 由于溶液中的反离子浓度增加, 双电层被压缩, 从而表现为对应质量浓度的 Zeta 电位下降, 体系的稳定性能下降。固定木质素胺质量浓度为 $0.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 研究了在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 2.00 时不同浓度的无机盐对溶液 Zeta 电位的影响。如图 3 所示: 当不加盐时, 木质素胺溶液的 Zeta 电位最高; 随着盐浓度的增加, 木质素胺的 Zeta 电位明显降低。这是因为随着盐浓度增加, 溶液中的反离子浓度增加, 双电层逐渐被压缩, 因而溶液的 Zeta 电位显剧下降。3 种盐(氯化钠、氯化钾和氯化钙)对木质素胺 Zeta 电位变化趋势的影响基本一致。当加入相同浓度的一价盐(氯化钠或氯化钾)时, Zeta 电位的下降程度几乎相同。但是, 当加入同样浓度的二价盐(氯化钙)时, 由于引入了更多的氯离子, 对应的 Zeta 电位更低。

pH 值的变化对木质素胺溶液 Zeta 电位的影响如图 4 所示。由图 4 可见: 木质素胺的 Zeta 电位随 pH 值的增加而增大。这是因为当 pH 值从 pH 0 变化到 pH 3.00 时, 盐酸质量浓度降低, 溶液中的反离子浓度降低, 对双电层压缩的影响减弱, 从而表现为对应质量浓度的 Zeta 电位升高。

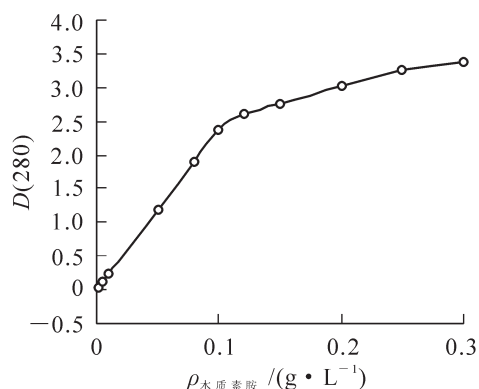


图 1 木质素胺在 280 nm 处吸光度随质量浓度的变化
Figure 1 Relationship of absorbance at 280 nm the mass concentration of lignin-amine

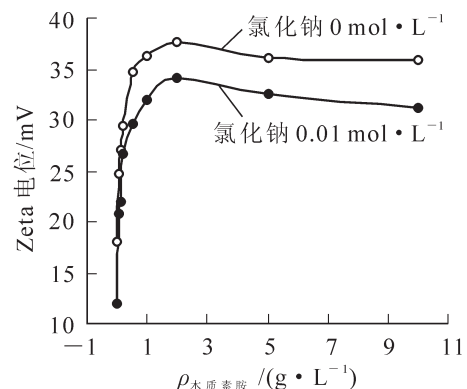


图 2 木质素胺溶液的 Zeta 电位
Figure 2 Zeta potential of lignin-amine

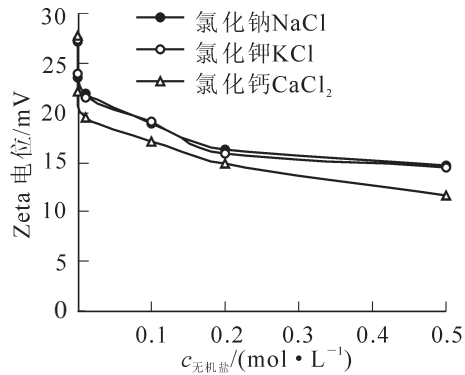


图3 无机盐对木质素胺 Zeta 电位的影响

Figure 3 Effect of inorganic salt on Zeta potential of lignin-amine

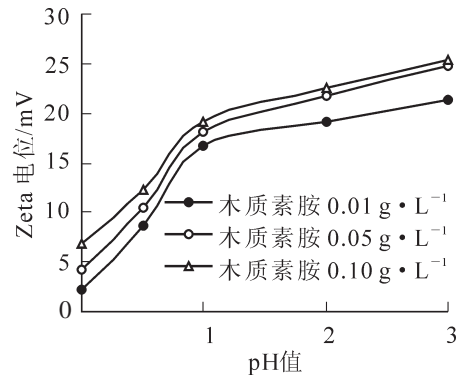


图4 木质素胺 Zeta 的电位随 pH 值的变化

Figure 4 Zeta potential of lignin-amine at different pH values

2.3 表面张力

由于木质素胺具有两亲结构, 倾向于在溶液表面聚集, 表现出一定的表面活性。由图 5 可见: 当木质素胺的质量浓度较低时, 其在溶液表面的排列未达到饱和, 因而随着质量浓度的增加, 排列在溶液表面的分子数目逐渐增多, 表现为表面张力逐步下降。该实验结果与 PANG 等^[23]和 QIU 等^[24]测定木质素磺酸钠表面张力的结果相吻合。图 5 中曲线在 $0.10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 附近下降得更加明显。这可能是由于此时的质量浓度已经达到木质素胺的临界聚集浓度, 木质素在溶液中由单分子存在形式转变为多分子的聚集体, 从而在溶液表面排列得更加紧密所致。加入氯化钠后木质素胺的表面张力略有升高。

2.4 氯化钠对聚集行为的影响

为考察无机盐对木质素胺聚集行为的影响, 作者在不同质量浓度的木质素胺溶液中添加一定量氯化钠, 摇匀后静置 24 h, 然后在 280 nm 处测定上清液的吸光度, 结果如图 6 所示。当木质素胺溶液质量浓度很稀 ($0.01 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, 木质素胺溶液的吸光度随氯化钠质量浓度的增加仅略有降低, 表明氯化钠对木质素胺的质量浓度和它的聚集状态几乎没有影响。而当木质素胺增加到一定质量浓度 ($0.10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, 氯化钠会使木质素胺溶液上清液的吸光度明显降低。木质素胺质量浓度愈高, 其吸光度发生下降所需的盐质量浓度愈低, 亦即使木质素胺发生聚集生成更大的聚集体甚至产生沉淀所需要的盐的质量浓度越低。这是由于木质素胺溶液是一种胶体溶液, 属于热力学不稳定体系, 有聚集形成更大的聚集体甚至沉淀的倾向。当质量浓度很低时, 木质素胺主要以单分子状态存在且 Zeta 电位很低, 受盐的影响较小。当溶液质量浓度较高 (大于 $0.10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, 木质素胺主要以多分子聚集体状态存在, 此时 Zeta 电位较高, 木质素胺胶粒更容易受到盐中反离子的影响, 双电层被压缩, 从而降低了胶粒的稳定性, 更容易聚集形成较大的聚集体甚至沉淀。

2.5 粒径

通过动态光散射研究木质素胺在 pH 2.00 稀盐酸溶液中的粒径如表 1 所示。木质素胺在溶液中主要

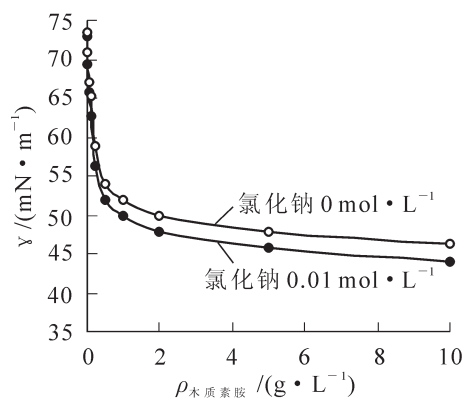


图5 氯化钠对木质素胺溶液表面张力的影响

Figure 5 Effect of NaCl on surface tension of lignin-amine

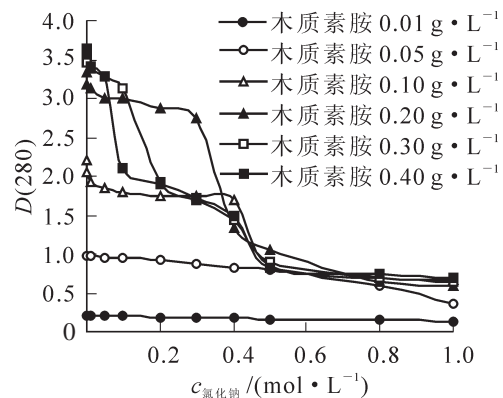


图6 氯化钠对木质素胺在 280 nm 处吸光度的影响

Figure 6 Effect of NaCl on UV absorbance of lignin-amine at 280 nm

以 2 种大小不同的聚集体存在。其中较小的聚集体(峰 1)粒径约为 16~22 nm, 随着木质素胺质量浓度的增加, 粒径略有增加而后趋向稳定, 这可能是木质素胺溶液中的单分子存在形式。当木质素胺质量浓度低于 $0.10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其体积占比大于 71.8%, 是木质素胺在溶液中的主要存在形式。随着木质素胺质量浓度的增加, 峰 1 所占的比例不断下降, 而峰 2 的比例和粒径却不断增加, 表明木质素胺分子聚集形成的多分子聚集体数目越来越多, 聚集体的尺寸也变得越来越大, 并且当质量浓度大于 $0.10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时逐步成为溶液中的主要存在形式, 这与 CAC 测定得出的结论一致。

图 7 形象地说明了木质素胺在溶液中的粒径分布。当木质素胺溶液质量浓度低于 CAC 时, 溶液中主要以单分子的状态存在; 在溶液质量浓度接近 CAC 时, 单分子开始聚集形成多分子聚集体, 此时单分子数目减少, 聚集体数目增加; 当质量浓度高于 CAC 时, 单分子发生大量聚集形成更大的多分子聚集体, 木质素胺在溶液中主要以多分子聚集体的状态存在。此外, 随着质量浓度增加, 曲线分布变宽, 也说明溶液中形成更多的大小不同的聚集体。

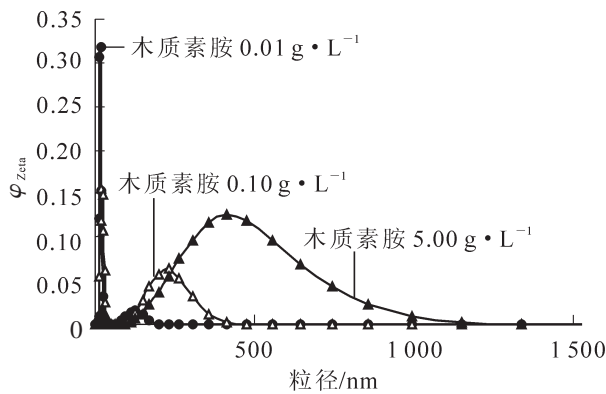


图 7 木质素胺溶液的粒径分布图

Figure 7 Size distribution of lignin-amine at different concentration

表 1 木质素胺粒径随质量浓度变化情况

Table 1 Size of lignin-amine at different concentration

$\rho_{\text{木质素胺}} / (\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	峰 1 粒径 / nm	峰 1 体积 / %	峰 2 粒径 / nm	峰 2 体积 / %
0.01	16.32	94.2	127.52	5.8
0.05	18.15	89.9	169.56	10.1
0.10	20.08	71.8	216.31	28.2
0.20	22.17	57.3	259.37	42.7
0.50	21.53	51.8	297.50	48.2
1.00	21.26	31.8	331.83	68.2
2.00	21.53	17.5	380.51	82.5
5.00	21.91	9.8	412.56	90.2
10.00	21.66	7.5	473.21	92.5

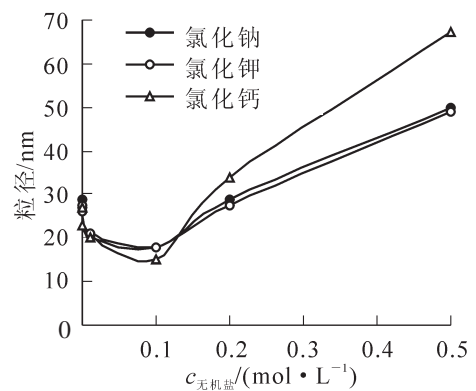


图 8 木质素胺的粒径随盐浓度的变化

Figure 8 Size of lignin-amine at different salt concentration

当木质素胺质量浓度为 $0.10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 2.00 时, 在木质素胺中添加不同盐对其粒径的影响如图 8 所示。3 种盐对木质素胺粒径的影响变化规律基本一致, 都是随着盐浓度的增加粒径先减小后增加。盐对粒径的影响有 2 个方面: 一方面, 随着盐浓度的增加, 溶液中的反离子浓度增加, 双电层被压缩, Zeta 电位降低, 木质素胺球形胶粒表面基团间的电荷排斥作用减弱, 从而使其收缩变得更为紧密, 所以粒径略有减小。当然, 溶液离子强度的变化对粒径也会产生一定的影响。另一方面, 由于盐浓度的不断增加, 木质素胺的 Zeta 电位不断下降, 降低了木质素胺胶粒间的排斥力, 以致于单分子球形胶粒相互间能够聚集形成大小不同的多分子聚集体而使粒径急剧增加。当盐的浓度很低时, 此时 Zeta 电位下降较少, 木质素胺球形胶粒以收缩为主, 故粒径略有下降; 而当盐的浓度较高时, 此时 Zeta 电位下降严重, 木质素胺球形胶粒以聚集为主, 故粒径显著增加。

加入同样浓度的二价盐(氯化钙)引入的氯离子浓度更高, 因而较一价盐(氯化钠或氯化钾)的影响更为显著。

pH 值对木质素胺粒径的影响如图 9 所示。随 pH 值的增大, 木质素胺的粒径是先减小后略微增大, 在 pH 1.00 时粒径达到最小值。其原因可能与添加无机盐相似。此外, 木质素胺

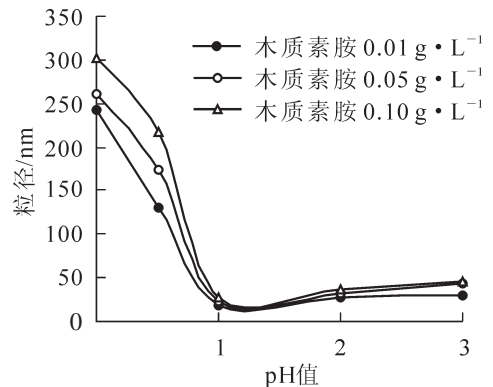


图 9 木质素胺的粒径随 pH 值的变化

Figure 9 Size of lignin-amine at varied pH value

分子中的羧基、酚羟基等弱酸基团,随着盐酸质量浓度的增大,由于同离子效应其电离程度减少,引起静电斥力的变化,也可能会影响到粒径的大小。

2.6 木质素胺在稀酸溶液中的聚集模型

木质素胺的 CAC 约为 $0.10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。当溶液质量浓度较低 ($<0.10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 时,木质素胺在溶液中主要以单分子状态存在;溶液质量浓度在 $0.10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右时,木质素胺单分子开始聚集形成多分子聚集体,此时溶液中既有单分子又有多分子聚集体存在;当质量浓度较高 ($>0.10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 时,木质素胺在溶液中主要以多分子聚集体的形式存在(图 10)。

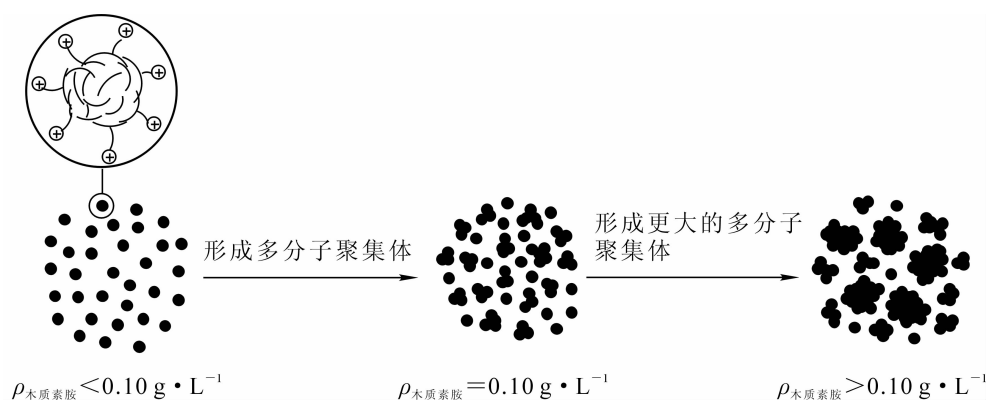


图 10 木质素胺在稀酸溶液中的聚集模型

Figure 10 Aggregation model of lignin-amine in dilute acid solution

3 结论

木质素胺在稀盐酸溶液中为带正电荷的胶体溶液,其临界聚集质量浓度约为 $0.10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。当质量浓度低于 CAC 时,木质素胺在溶液中主要以单分子状态存在;当质量浓度大于 CAC 时,主要以多分子聚集体的状态存在。木质素胺的 Zeta 电位随质量浓度升高先快速增加到最大值随后略有降低,并随盐酸质量浓度的增加而降低。其表面张力随着质量浓度的增加不断降低。动态光散射表明:木质素胺在稀盐酸溶液中的粒径随着溶液质量浓度增加先增加,随后基本趋于稳定。加入无机盐后,木质素胺溶液的表面张力值升高,溶液的 Zeta 电位下降,稳定性能下降,木质素胺在溶液中的粒径先下降而后明显增加,甚至聚集成更大的颗粒而形成沉淀。盐对木质素胺在溶液中聚集行为的影响随着盐的种类、用量和木质素胺的质量浓度的不同而有所不同。溶液 pH 值对木质素胺聚集行为的影响与盐相似。

4 参考文献

- [1] 张桂梅, 廖双泉, 蔺海兰, 等. 木质素的提取方法及综合利用研究进展[J]. 热带农业科学, 2005, **25**(1): 66 - 70, 76.
ZHANG Guimei, LIAO Shuangquan, LIN Hailan, *et al.* Progress in studying the extraction and comprehensive utilization of lignin [J]. *Chin J Trop Agric*, 2005, **25**(1): 66 - 70, 76.
- [2] SCHMIDT J A, RYE C S, GURNAGUL N. Lignin inhibits autoxidative degradation of cellulose [J]. *Polym Degrad Stabil*, 1995, **49**(2): 291 - 297.
- [3] FALKEHAG S I, DILLING P. Process for producing cationic lignin amines: US, 3718639 [P]. 1973-02-27.
- [4] 王晓红, 赵谦, 郝臣. 阳离子木质素胺的制备及乳化作用[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2006, **27**(4): 360 - 363.
WANG Xiaohong, ZHAO Qian, HAO Chen. Synthesis and emulsification of cationic lignin amine [J]. *J Jiangsu Univ Nat Sci Ed*, 2006, **27**(4): 360 - 363.
- [5] QIAN Yong, ZHANG Qi, QIU Xueqing, *et al.* CO₂-responsive diethylaminoethyl-modified lignin nanoparticles and their application as surfactants for CO₂/N₂-switchable Pickering emulsions [J]. *Green Chem*, 2014, **16**(12): 4693 - 4968.
- [6] 刘祖广, 吕施贤, 闫晓雪, 等. 改性木质素胺吸附剂对废水中 Pb²⁺的吸附[J]. 中国造纸学报, 2011, **26**(2):

53 – 57.

LIU Zuguang, LÜ Shixian, YAN Xiaoxue, *et al.* Adsorption of lead ions in effluent onto lignin amines adsorbents from modified kraft lignin [J]. *Trans China Pulp Pap*, 2011, **26**(2): 53 – 57.

- [7] 刘明华, 杨林, 彦怀宇. 复合型改性木质素絮凝剂处理抗生素类化学制药废水的研究[J]. 中国造纸学报, 2006, **21**(2): 47 – 50.

LIU Minghua, YANG Lin, YAN Huaiyu. Treatment of antibiotics pharmaceutical effluent with a novel compound modified lignin-based flocculant [J]. *Trans China Pulp Pap*, 2006, **21**(2): 47 – 50.

- [8] GUPTA C, SVERDLOVE M J, WASHBURN N R. Molecular architecture requirements for polymer-grafted lignin superplasticizers [J]. *Soft Mater*, 2015, **11**(13): 2691 – 2699.
- [9] ROZMAN H D, TAN K W, KUMAR R N, *et al.* The effect of lignin as a compatibilizer on the physical properties of coconut fiber-polypropylene composites [J]. *Eur Polym J*, 2000, **36**(7): 1483 – 1494.
- [10] 李凤起, 朱书全. 木质素表面活性剂及木质素磺酸盐的化学改性方法[J]. 精细石油化工, 2001(2): 15 – 17.
LI Fengqi, ZHU Shuquan. Lignin surfactants & chemical modification of lignin sulfonate [J]. *Spec Petrochem*, 2001 (2): 15 – 17.
- [11] TAKASE H, van de VEN T G M. Effect of a cofactor on the polymer bridging of latex particles to glass by polyethylene oxide [J]. *Coll Surf A Physicochem Eng Asp*, 1996, **118**(1/2): 115 – 120.
- [12] LUDWIG C H, FISK L B. Cationic bituminous emulsion: US, 4017419 [P]. 1977-04-01.
- [13] 张万烽, 林青, 林健, 等. Mannich 法合成木质素胺型沥青乳化剂及其分析[J]. 应用化工, 2006, **35**(5): 366 – 372.

ZHANG Wanfeng, LIN Qing, LIN Jian, *et al.* Preparation of lignin amine by Mannich reaction and its determination [J]. *Appl Chem Ind*, 2006, **35**(5): 366 – 372.

- [14] WOERNER D L, MCCARTHY J L. Lignin. 24. Ultrafiltration and light-scattering evidence for association of kraft lignins in aqueous solutions [J]. *Macromolecules*, 1988, **21**(7): 2160 – 2166.
- [15] NORGREN M, EDLUND H, WAGBERG L. Aggregation of lignin derivatives under alkaline conditions. Kinetics and aggregate structure [J]. *Langmuir*, 2002, **18**(7): 2859 – 2865.
- [16] NORGREN M, EDLUND H. Stabilisation of kraft lignin solutions by surfactant additions [J]. *Coll Surf A Physicochem Eng Asp*, 2001, **194**(1): 239 – 248.
- [17] YAN Mingfang, YANG Dongjie, DENG Yonghong, *et al.* Influence of pH on the behavior of lignosulfonate macromolecules in aqueous solution [J]. *Coll Surf A Physicochem Eng Asp*, 2010, **371**(1): 50 – 58.
- [18] ZHOU Mingsong, WANG Wenli, YANG Dongjie, *et al.* Preparation of a new lignin-based anionic/cationic surfactant and its solution behavior [J]. *RSC Adv*, 2015, **5**: 2441 – 2448.
- [19] 周鸿顺, 汤发有. 阳离子乳化沥青及其乳化剂的应用进展[J]. 精细石油化工, 1996(3): 5 – 7.
ZHOU Hongshun, TANG Fayou. The development trend and current situation of fine chemical in Sinopec [J]. *Spec Petrochem*, 1996(3): 5 – 7.
- [20] 刘祖广, 陈朝晖, 王迪珍. 二乙烯三胺/甲醛改性木质素胺的制备及应用性能[J]. 中国造纸学报, 2005, **20** (2): 75 – 79.
LIU Zuguang, CHEN Zhaohui, WANG Dizhen. Preparation and characterization diethylenetriamine/ formaldehyde modified lignin amine [J]. *Trans China Pulp Pap*, 2005, **20**(2): 75 – 79.
- [21] QIU Xueqing, KONG Qian, ZHOU Mingsong, *et al.* Aggregation behavior of sodium lignosulfonate in water solution [J]. *J Phys Chem B*, 2010, **114**(48): 15857 – 15861.
- [22] 孔倩. 碱木质素溶液行为的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
KONG Qian. *Investigation Solution Behavior of Alkaline Lignin* [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
- [23] PANG Yuxia, QIU Xueqing, YANG Dongjie, *et al.* Influence of oxidation hydroxymethylation and sulfomethylation on the physicochemical properties of calcium lignosulfonate [J]. *Coll Surf A Physicochem Eng Asp*, 2008, **312** (2/3): 154 – 159.
- [24] QIU Xueqing, YAN Mingfang, YANG Dongjie, *et al.* Effect of straight-chain alcohols on the physicochemical properties of calcium lignosulfonate [J]. *J Coll Interf Sci*, 2009, **338**(1): 151 – 155.