



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103553420 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 16

(21) 申请号 201310511515. 3

(56) 对比文件

(22) 申请日 2013. 10. 25

CN 101328037 A, 2008. 12. 24, 说明书第 2 页  
倒数第 2 行至第 3 页第 22 行.

(73) 专利权人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路  
381 号

审查员 容淦

(72) 发明人 邱学青 郑大锋 杨东杰 孙晓红  
楼宏铭 庞煜霞

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有  
限公司 44245

代理人 蔡茂略

(51) Int. Cl.

C04B 24/38(2006. 01)

C04B 24/26(2006. 01)

C04B 24/18(2006. 01)

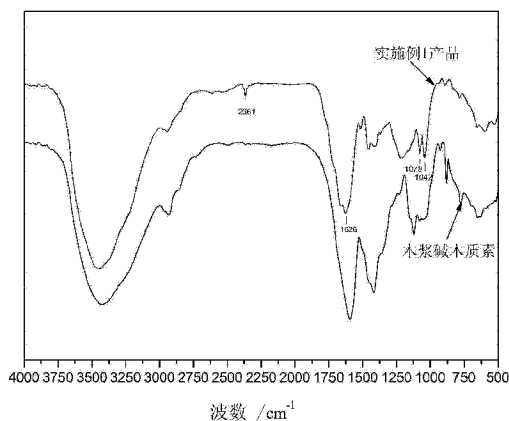
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种木质素基泡沫混凝土发泡剂及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种木质素基泡沫混凝土发泡剂及其制备方法与应用。该制备方法是将碱木质素固体粉末加入水中,配制成质量分数为 30% ~ 50% 的水溶液,用碱性调节剂调节 pH 值至 9 ~ 11,加热至 60 ~ 70°C,加入 α -氨基酸类化合物和醛类物反应 1 ~ 3h,得到胺化羧基化碱木质素;之后升温至 70 ~ 90°C,加入含磺酸基单体和引发剂反应 3 ~ 4h。再在产物中加入表面活性剂、稳泡剂,搅拌均匀,冷却后得到液体产品。本发明制得发泡剂发泡能力强、泡沫细腻均匀、稳定性高、价格便宜。并且该发泡剂还拓宽了造纸黑液资源化利用的途径,减少黑液对环境的污染,有显著的经济和社会价值。



1. 一种木质素基泡沫混凝土发泡剂的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 将碱木质素固体粉末加入水中,配制成质量分数为 30%~50%的水溶液,用碱性调节剂调节 pH 值至 9~11,边搅拌边加热至 60~70℃,加入  $\alpha$ -氨基酸类化合物,并滴加醛类物,反应 1~3h,得到胺化羧基化碱木质素;所述  $\alpha$ -氨基酸类化合物为谷氨酸钠、甘氨酸钠、丙氨酸钠或苯丙氨酸钠;

(2) 在步骤 (1) 得到的产物中加入含磺酸基单体,升温至 70~90℃,并滴加引发剂,反应 3~4h;

(3) 在步骤 (2) 得到的产物中加入表面活性剂、稳泡剂,搅拌均匀,冷却后即得木质素基泡沫混凝土发泡剂的液体产品;

以质量份数计,原料用量为:

碱木质素	100 份
$\alpha$ -氨基酸类化合物	5~20 份
醛类物	10~25 份
含磺酸基单体	10~25 份
引发剂	1~5 份
表面活性剂	10~15 份
稳泡剂	2~5 份

所述醛类物为甲醛、乙醛或乙二醛;

所述含磺酸基单体为苯乙烯磺酸钠、乙烯基磺酸钠、甲基丙烯基磺酸钠和烯丙基磺酸钠中的一种;

所述引发剂为过氧化二苯甲酰或偶氮二异丁腈;

所述表面活性剂为十二烷基硫酸钠、脂肪醇硫酸钠和十二醇聚氧乙烯醚硫酸钠中的一种或两种以上混合物;

所述稳泡剂为羧甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素或聚乙烯醇中的一种。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述碱木质素为木材碱木质素、竹子碱木质素、麦草碱木质素和蔗渣碱木质素中的一种或两种以上的混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述碱性调节剂为氢氧化钠水溶液和/或氢氧化钾水溶液。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:步骤 (2) 中反应温度为 70~80℃。

5. 一种木质素基泡沫混凝土发泡剂,其特征在于其由权利要求 1-4 任一项所述制备方法制得。

6. 权利要求 5 所述的木质素基泡沫混凝土发泡剂在配制泡沫混凝土中的应用,其特征在于:按每立方混凝土计,木质素基泡沫混凝土发泡剂干基用量为 0.15~0.20kg。

## 一种木质素基泡沫混凝土发泡剂及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种混凝土发泡剂,特别是涉及一种木质素基泡沫混凝土发泡剂的制备方法与应用。

### 背景技术

[0002] 泡沫混凝土是指用机械方法将发泡剂水溶液制备成泡沫,再将泡沫加入到含硅质材料、钙质材料、水及各种外加剂等组成的料浆中,经混合搅拌、浇注成型、养护而成的一种轻质多孔材料,其既可现场浇筑施工(如现浇地暖、屋面、墙体自保温、补偿地基、隧道基坑回填等),又可预制成保温砖、砌块、墙板、夹芯构件、装配式构件等。近年来,随着我国节能减排战略的实施,泡沫混凝土受到了越来越多的关注,并进行了大量的工程施工实践,如国家博物馆、上海浦东机场、612 导弹研究院、上海轻轨、巴基斯坦核电站等。泡沫混凝土以其轻质、保温、节能、低碳、不燃、耐久等优点,已成为最受欢迎的新型建筑材料之一,在今后一段时间内必然会持续高速发展。

[0003] 目前我国的泡沫混凝土发泡剂主要有松香树脂类、合成表面活性剂类和蛋白类等。松香树脂类发泡剂的特点是与水泥相容性好,但其发泡倍数和泡沫稳定性一般,不能用于密度低于  $600\text{kg}/\text{m}^3$  的泡沫混凝土,且松香树脂类发泡剂制备工艺较为复杂,因而此类发泡剂一般只在技术要求不高时选用。合成表面活性剂类发泡剂主要是阴离子表面活性剂型发泡剂,近几年来成为发泡剂的主流产品,其优点是发泡能力强,但产生的泡径较大,稳定性差,且生产成本较高,同样难以用于低密度泡沫混凝土的生产。蛋白类发泡剂的突出优点是泡沫稳定,长时间不消泡,完全消泡的时间大多长于 24h。而蛋白类发泡剂普遍存在的不足有:发泡倍数低于合成表面活性剂类发泡剂,价格高;蛋白类发泡剂多为动物蛋白,主要用动物蹄角或废毛生产,有一种不好闻的味道,且容易变质,这也限制了它的应用。此外,国际上还发展了反应型发泡剂,即通过原料在水中反应产生气泡。如美国专利 US4419134 用铝、铜、锌等其它金属或延展性良好的合金的粉末及一定含量的含磷有机酯制成的金属粉末水性糊剂物用做混凝土发泡剂,在水溶液中产生的气泡很稳定,而且可以通过调整含磷有机酯的量自由地控制起泡时间及气泡扩散速度。但此种发泡剂工艺较为复杂,应用还不普遍。

[0004] 综合分析上述国内三大类发泡剂都存在性能不够全面的缺点。目前常用的改进方法是进行复合改性,研究复合型发泡剂。科技工作者对此已经提出了各种技术方案。中国发明专利 CN101767953A 利用合成阴离子表面活性剂、聚醚乳液和动物蛋白以及胶类物质等复合改性,制备一种保温砂浆发泡剂,使保温砂浆导热系数降低至  $0.02 \sim 0.04\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ ,并且每个泡体独立封闭,提高发泡效果,此种发泡剂的主要应用目的是引入封闭的气孔,降低砂浆的导热性能;中国发明专利 CN100462337C 采用十二烷基硫酸钠、烷芳基醚硫酸钠或者十二烷基醚硫酸钠和防白水、稳泡剂复配制备土工用发泡剂,该发泡剂的特点是发泡倍率高,质量不受存放温度和存放时间影响。但此种发泡剂泡沫不均匀,会降低泡沫混凝土的抗压强度,且稳泡性能有限;中国发明专利 CN100465122C 采用鸡蛋黄、二价金属盐、水溶性高

分子表面活性剂等复配制备混凝土发泡剂,该发泡剂原料易得,发泡工艺简单,且克服了传统表面活性剂发泡剂泡沫稳定性差的缺点;中国发明专利 CN100586892C 采用阴-阳离子表面活性剂复配体系为主要成分,并加入水溶性高分子稳泡剂和填充剂制备混凝土发泡剂,该发泡剂泡壁厚、气泡稳定性高,且制备工艺简单,不易变质。中国发明专利 CN101654345B 采用甲、乙两组分复合制备混凝土发泡剂,其中甲组分主要由聚乙烯醇、松香、碳酸钠、烧碱、三乙醇胺、盐酸等组成,乙组分主要由三乙醇胺、硫酸钠、亚硝酸钠、氯化钙等组成。该发泡剂的主要目的是弥补混凝土制品的强度损失和凝结时间;中国发明专利 CN101798200A 采用聚乙二醇单甲醚低聚物、氯化钠、对氯甲基苯乙烯和丙烯酸酯类为原料,在引发体系下聚合制备非离子型混凝土发泡剂,该发泡剂的特点是发泡倍数大,泡沫稳定时间长。但此方法反应条件苛刻,且使用氯化钠为原料,操作要求高。美国专利 US6153005 用含氟的稳泡剂与合成表面活性剂混合后添加至水泥材料中,可形成稳定的微泡,用于生产新型的超轻质泡沫混凝土。这种混凝土可以调整密度、强度及其它物理性质,具有广阔的用途,但使用含氟稳泡剂成本较高。

[0005] 综合发泡剂的研究现状可知,科研工作者主要通过表面活性剂、增稠剂和无机盐复配改善发泡剂某一方面的性能,但这种方法效果有限,不能完全解决发泡剂的问题,且表面活性剂的主要原料大部分来源于石化产品,生产成本低。

[0006] 木质素是自然界中含量仅次于纤维素的第二大生物质资源,同时木质素是造纸工业的副产品,目前超过 95% 的木质素仍以“黑液”形式直接排入江河或浓缩后烧掉,很少得到有效利用。对木质素的开发和利用具有巨大的经济效益和社会效益。按照浆蒸煮工艺的不同,工业木质素可分为碱木质素和木质素磺酸盐。用硫酸盐法蒸煮得到的是碱木质素;用亚硫酸法蒸煮得到的是木质素磺酸盐。由于酸法制浆产生大量废酸、废水,处理废水的成本高而且污染严重,对环境造成极大伤害,因此酸法制浆逐渐被遗弃。现今,我国制浆工业以碱法制浆为主,由此也产生了大量含碱木质素的制浆黑液副产物,目前碱木质素年产量占工业木质素的 90% 以上。碱木质素水溶性较差,仅溶解于强碱性溶液,严重限制了它的应用。大量的碱木质素通常被排掉或焚烧,不仅污染环境且浪费资源;仅有少量被改性用作混凝土普通减水剂。改性碱木质素除了具有分散性,还具有一定的表面活性和起泡能力,可提高新拌混凝土的和易性与保坍性。以碱木质素为基本原料开发泡沫混凝土发泡剂,不仅利用其起泡性,而且扩大了碱木质素的应用范围,减少工业木质素对环境的污染,有效利用可再生的自然资源,具有重要的应用价值和环境意义。另外,采用碱木质素制备发泡剂还可降低发泡剂生产成本。目前关于碱木质素改性制备混凝土发泡剂的研究尚未见报道。

[0007] 碱木质素改性的主要方法是磺化反应,主要有磺甲基化、高温高压磺化、氧化磺化等。在碱木质素中引入亲水性的磺酸基,其主要目的之一是提高水溶性;其二是提高碱木质素分子中的电荷密度,从而提高其对固体颗粒的吸附能力,使固体颗粒之间的静电斥力增大,分散性增强。因此碱木质素磺化改性的基本目标是用作分散剂。《华南理工大学学报》(自然科学版)2007 年第 5 期公布了一种碱木质素氧化磺化用作混凝土减水剂的制备方法,以麦草碱木质素为原料,以 Fenton 试剂为氧化剂、亚硫酸钠为磺化剂,先进行氧化后再进行磺甲基化反应,得到的产物对水泥净浆的分散性能与木质素磺酸钙相近。《林产化学与工业》2008 年第 2 期报道了磺化碱木质素的起泡性能,它的泡沫特点是发泡能力强,但泡径较大、泡沫不均匀、稳泡能力较差。因此简单的磺化改性难以使碱木质素满足混凝土发泡剂的

性能要求。

[0008] 与磺酸盐表面活性剂相比,氨基酸系表面活性剂是一类泡沫性能优良的表面活性剂,由于此类表面活性剂分子中同时含有羧基和胺基,可与水分子形成氢键,能形成十分牢固的液膜,因此其泡沫细腻均匀、稳定性高,而且发泡能力较强,综合泡沫性能优于磺酸盐表面活性剂。

[0009] 研究发现,在木质素结构单元中苯环上酚羟基的邻、对位以及侧链羰基的  $\alpha$  位、不饱和双键的  $\alpha$  位均含有较活泼的氢原子,可与醛和胺发生胺化反应。《林产化学与工业》2011 年第 2 期公布了由木质素磺酸钠合成水性环氧固化剂的方法,以木质素磺酸钠、脂肪族多胺为原料,边搅拌边滴加一定量 33% 的甲醛,于一定温度下反应若干小时可得水性环氧固化剂。《Holzforschung》1988 年第 6 期公布了以木质素和甘氨酸为原料,通过曼尼希反应以及酚羟基上的烷基化反应制备离子交换树脂的方法,所制得的离子交换树脂对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  等重金属离子有较好的交换能力,整合容量可达 0.6mmol/g。

### 发明内容

[0010] 本发明的目的是针对现有发泡剂性能不全面(发泡能力差、或者稳定性差)、成本较高的缺点,首次采用价格便宜、来源广泛的碱木质素为主要原料开发的一种综合性能优良的木质素基泡沫混凝土发泡剂。

[0011] 普通的碱木质素发泡能力不高,且泡径较大、泡沫不均匀、泡沫稳定性较差,并不适合直接用泡沫混凝土发泡剂。本发明首先以碱木质素与  $\alpha$ -氨基酸类化合物进行反应,将碱木质素转化为氨基酸系表面活性剂,在此基础上引入磺酸基,调节水溶液的泡沫形态和起泡性能。进一步,将碱木质素改性产物与适当比例的表面活性剂和稳泡剂复配。所得产品与碱木质素相比,具有显著提高的泡沫稳定性和发泡能力,是一种综合性能优良的泡沫混凝土发泡剂,并且该产品还拓宽了造纸黑液的资源化利用途径。

[0012] 本发明的目的还在于提供一种利用碱木质素制备泡沫混凝土发泡剂的方法。

[0013] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0014] 一种木质素基泡沫混凝土发泡剂的制备方法,包括如下步骤:

[0015] (1) 将碱木质素固体粉末加入水中,配制成质量分数为 30% ~ 50% 的水溶液,用碱性调节剂调节 pH 值至 9 ~ 11,边搅拌边加热至 60 ~ 70 $^{\circ}\text{C}$ ,加入  $\alpha$ -氨基酸类化合物,并滴加醛类物,反应 1 ~ 3h,得到胺化羧基化碱木质素;

[0016] (2) 在步骤(1)得到的产物中加入含磺酸基单体,升温至 70 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$ ,并滴加引发剂,反应 3 ~ 4h;

[0017] (3) 在步骤(2)得到的产物中加入表面活性剂、稳泡剂,搅拌均匀,冷却后即得木质素基混凝土发泡剂的液体产品;

[0018] 以质量份数计,原料用量为:

[0019]

碱木质素	100 份
$\alpha$ -氨基酸类化合物	5~20 份
醛类物	10~25 份
含磺酸基单体	10~25 份
引发剂	1~5 份
表面活性剂	10~15 份

[0020]

稳泡剂	2~5 份
-----	-------

[0021] 所述醛类物为甲醛、乙醛或乙二醛；

[0022] 所述含磺酸基单体为苯乙烯磺酸钠、乙烯基磺酸钠、甲基丙烯基磺酸钠和烯丙基磺酸钠中的一种；

[0023] 所述引发剂为过氧化二苯甲酰或偶氮二异丁腈；

[0024] 所述表面活性剂为十二烷基硫酸钠、脂肪醇硫酸钠和十二醇聚氧乙烯醚硫酸钠中的一种或两种以上混合物；

[0025] 所述稳泡剂为羧甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素或聚乙烯醇中的一种。

[0026] 为进一步实现本发明目的,优选地,所述碱木质素为木材碱木质素、竹子碱木质素、麦草碱木质素和蔗渣碱木质素中的一种或两种以上的混合物。

[0027] 所述  $\alpha$ -氨基酸类化合物为谷氨酸钠、甘氨酸钠、丙氨酸钠或苯丙氨酸钠。

[0028] 所述碱性调节剂为氢氧化钠水溶液和/或氢氧化钾水溶液。质量浓度优选为 30%。

[0029] 步骤(2)中反应温度优选为 70 ~ 80℃。

[0030] 一种木质素基泡沫混凝土发泡剂,其上述制备方法制得。

[0031] 所述的木质素基泡沫混凝土发泡剂在配制泡沫混凝土中的应用:按每立方混凝土计,木质素基泡沫混凝土发泡剂干基用量为 0.15 ~ 0.20kg。

[0032] 本发明制备的木质素基泡沫混凝土发泡剂具有如下的优点:

[0033] (1) 本发明首次使用造纸制浆的副产品碱木质素为主要原料制备发泡剂,来源丰富、价格便宜。

[0034] (2) 本发明通过胺化反应,利用  $\alpha$ -氨基酸同时在碱木质素的苯丙烷结构单元上接入胺基和羧基,显著改善了改性碱木质素产品的泡沫性能,泡沫细腻均匀,稳定性高,克服了碱木质素泡径较大,不均匀、稳定性差的缺点。

[0035] (3) 现有用作发泡剂的主要原料是石油化学品,成本较高。采用本发明的制备方法,是对造纸制浆废弃物的再利用,提高了造纸黑液的利用价值,减少资源的浪费和工业木质素对环境的污染,因此本发明具有显著的社会和经济价值。

#### 附图说明

[0036] 图 1 为实施例 1 产品和木浆碱木质素的红外光谱图。

[0037] 图 2 为实施例 1 产品和木浆碱木质素的  $^1\text{H}$ -NMR 谱图。

**具体实施方式：**

[0038] 下面结合具体实施例对本发明作进一步的说明,但本发明要求保护的并不局限于实施例表述的范围。

**[0039] 实施例 1**

[0040] 将 100g 木浆碱木质素固体粉末加入水中,搅拌下用质量分数为 30% 的 NaOH 水溶液调节 pH 值至 9,溶成质量浓度为 30% 的溶液;升温至 60℃ 下加入 20g 谷氨酸钠,并滴入 25g 乙二醛,反应 3h,得到胺化羧酸化碱木质素;在胺化羧酸化碱木质素溶液中加入 25g 苯乙烯磺酸钠,升温至 70℃,并滴入 5g 过氧化二苯甲酰引发剂,反应 3h;再在产物中加入 10g 十二烷基硫酸钠、5g 羧甲基纤维素,搅拌均匀,冷却后得到液体木质素基混凝土发泡剂。

**[0041] 实施例 2**

[0042] 将 100g 竹子碱木质素固体粉末加入水中,搅拌下用质量分数为 30% 的 KOH 水溶液调节 pH 值至 11,溶成质量浓度为 50% 的溶液;升温至 70℃ 下加入 5g 甘氨酸钠,并滴入 10g 甲醛,反应 1h,得到胺化羧酸化碱木质素;在胺化羧酸化碱木质素溶液中加入 10g 乙烯基磺酸钠,升温至 90℃,并滴入 1g 偶氮二异丁腈引发剂,反应 4h;再在产物中加入 15g 脂肪醇硫酸钠、2g 聚乙烯醇,搅拌均匀,冷却后得到液体木质素基混凝土发泡剂。

**[0043] 实施例 3**

[0044] 将 100g 麦草碱木质素固体粉末加入水中,搅拌下用质量分数为 30% 的 NaOH/KOH 混合水溶液调节 pH 值至 10,溶成质量浓度为 40% 的溶液;升温至 65℃ 下加入 10g 丙氨酸钠,并滴入 20g 乙醛,反应 2h,得到胺化羧酸化碱木质素;在胺化羧酸化碱木质素溶液中加入 20g 甲基丙烯基磺酸钠,升温至 80℃,并滴入 3g 过氧化二苯甲酰引发剂,反应 3h;再在产物中加入 12g 十二醇聚氧乙烯醚硫酸钠、4g 羟乙基甲基纤维素,搅拌均匀,冷却后得到液体木质素基混凝土发泡剂。

**[0045] 实施例 4**

[0046] 将 100g 甘蔗渣碱木质素固体粉末加入水中,搅拌下用质量分数为 30% 的 NaOH 水溶液调节 pH 值至 9,溶成质量浓度为 50% 的溶液;升温至 60℃ 下加入 15g 苯丙氨酸钠,并滴入 25g 甲醛,反应 3h,得到胺化羧酸化碱木质素;在胺化羧酸化碱木质素溶液中加入 25g 烯丙基磺酸钠,升温至 80℃,并滴入 3g 偶氮二异丁腈引发剂,反应 4h;再在产物中加入 10g 十二烷基硫酸钠和 5g 脂肪醇硫酸钠的混合物、5g 羟丙基甲基纤维素,搅拌均匀,冷却后得到液体木质素基混凝土发泡剂。

**[0047] 实施例 5**

[0048] 将 100g 木材碱木质素固体粉末加入水中,搅拌下用质量分数为 30% 的 KOH 水溶液调节 pH 值至 11,溶成质量浓度为 40% 的溶液;升温至 70℃ 下加入 10g 甘氨酸钠,并滴入 20g 甲醛,反应 4h,得到胺化羧酸化碱木质素;在胺化羧酸化碱木质素溶液中加入 20g 乙烯基磺酸钠,升温至 90℃,并滴入 5g 过氧化二苯甲酰引发剂,反应 4h;再在产物中加入 6g 十二烷基硫酸钠和 4g 十二醇聚氧乙烯醚硫酸钠的混合物、4g 羟乙基甲基纤维素,搅拌均匀,冷却后得到液体木质素基混凝土发泡剂。

**[0049] 实施例效果说明：**

[0050] 表 1 为本发明实施例碱木质素改性产物的磺化度、官能团含量测试数据。

[0051] 表 1 碱木质素改性产物的结构特征

	结构特征		
	磺酸基含量 mmol/g	氮元素含量%	羧基含量 mmol/g
碱木质素(木浆)	-	0.50	0.51
[0052] 实施例 1 改性产物	2.35	2.87	2.56
实施例 2 改性产物	2.23	2.55	2.33
实施例 3 改性产物	2.31	2.72	2.45
实施例 4 改性产物	2.54	2.81	2.52
实施例 5 改性产物	2.32	2.62	2.38

[0053] 表 1 说明：

[0054] 1) 碱木质素(木浆)是以松木为原料通过碱法制浆工艺生产的产品,由湖南顺泰科技发展有限公司生产；

[0055] 2) 磺化度的测定方法参照《化工学报》2008 年 59 卷 8 期中的文献《木质素磺酸钠的结构特征及用作烯酰胺水分散剂分散剂》(李志礼,庞煜霞,李晓娜,邱学青)中磺化度的测定方法。

[0056] 3) 羧基含量的测定方法参照《化工学报》2008 年 59 卷 8 期中的文献《木质素磺酸钠的结构特征及用作烯酰胺水分散剂分散剂》(李志礼,庞煜霞,李晓娜,邱学青)中羧基含量的测定方法。

[0057] 4) 氮元素含量的测定按照凯氏定氮法进行。

[0058] 从表 1 可见,本发明各实施例制备的碱木质素改性产物的磺化度大于 2.0mmol/g,羧基含量大于 2.0mmol/g,而氮元素含量大于 2.5%,均显著大于碱木质素中对应基团含量,说明反应已经成功在碱木质素中引入胺基、羧基和磺酸基。

[0059] 表 2 为本发明实施例产品的外观及应用性能指标。

[0060] 表 2 本发明实施例产品的外观及应用性能

[0061]	产品编号	发泡倍率	0.5h 标准泡沫泌水率	1.0h 泡沫沉降距(mm)	外观、气味	毒性
	实施例 1 产品	1150	8%	<1.0	褐色、微芳香味	无毒
	实施例 2 产品	1100	10%	1.0	褐色、微芳香味	无毒
	实施例 3 产品	1000	7%	<1.0	褐色、微芳香味	无毒
	实施例 4 产品	1000	10%	<1.0	褐色、微芳香味	无毒
[0062]	实施例 5 产品	1050	12%	1.5	褐色、微芳香味	无毒
	碱木质素	300	75%	9.5	黑褐色、微芳香味	无毒
	合成表面活性剂型发泡剂	1100	15%	1.5	淡黄色、几乎无味	无毒
	行业标准	800~1200	≤20%	—	—	无毒

[0063] 表 2 说明：

[0064] (1) 各发泡剂溶液的质量分数均为 20%；

[0065] (2) 发泡时,发泡剂的稀释倍率均为 40 倍；

[0066] (3) 发泡倍率是指泡沫体积与形成该泡沫发泡剂体积的比值；

[0067] (4) 泡沫泌水率的测定方法:首先盛取泡沫装满量筒,立即刮平量筒,使泡沫与筒口平齐,拭擦干净量筒外壁,立刻按下秒表开始计时,并称量泡沫净重  $M_q$ ,精确至 0.1g;将



称量后的泡沫静置在无风处,每隔 5min 读取 1 次量筒底端泌水的液面刻度  $V_w$ (读数估读至 0.1mL),直至秒表计时达到 0.5h 为止。泌水率按下式计算:

$$[0068] \quad \alpha = \frac{V_w \rho}{M_q} \times 100\%$$

[0069] 其中: $\rho$  - 为发泡液的密度,取  $1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0070] 泌水率精确至 0.1%,以 0.5h 时的泌水率作为发泡剂的标准泌水率。

[0071] (5) 泡沫沉陷距的测定方法:盛取泡沫装满量筒,立即刮平量筒,使泡沫与筒口平齐,拭擦干净量筒外壁,立刻按下秒表开始计时;泡沫静置在无风处,每隔 10min 读取 1 次泡沫沉陷的距离,直至秒表计时达到 1.0h 为止。

[0072] (6) 合成表面活性剂型发泡剂为市售产品;

[0073] 由表 2 可知,与碱木质素水溶液相比,本发明实施例的产品发泡倍率和泡沫泌水率均显著改善。尤其是 0.5h 泡沫泌水率,碱木质素的为 75%,说明碱木质素的泡壁强度较差,难以包裹住水分,0.5h 后碱木质素水溶液的泡沫基本破裂,或者仅剩一层很薄的泡壁。而本发明实施例的产品 0.5h 泡沫泌水率均小于或等于 12%,显著低于碱木质素。部分因为碱木质素中引入  $\alpha$ -氨基酸结构后,其中的羧基、胺基均可与水分子形成较强的氢键作用,所形成的泡沫泡壁强度较高,泡沫细腻均匀;引入磺酸基后,水溶液的发泡能力大大提高。进一步地,当碱木质素改性产品与表面活性剂、稳泡剂以适当的比例复配时,改性碱木质素的高分子链与表面活性剂、稳泡剂分子链互相缠绕一起,它们之间以氢键作用、范德华力、静电作用等互相结合,形成稳定的空间网络结构,具有更强的保水作用。因此无论是发泡能力还是泡沫稳定性,本发明的产品均比碱木质素有显著提高。

[0074] 通过对碱木质素和实施例产品的泡沫形态观测可知:碱木质素泡径大小不一,分布不均匀;实施例产品与磺化碱木质素溶液比较,泡沫更加丰富、细腻,泡径分布均匀,其泡沫形态也明显优于碱木质素。

[0075] 附图 1 为实施例 1 产品和木浆碱木质素的红外光谱图。红外光谱采用溴化钾压片法测定,使用仪器为 Spectrum2000 红外光谱仪。与木浆碱木质素相比,实施例 1 产品在  $1626\text{cm}^{-1}$  处有较强的吸收,此处为羰基的特征吸收峰,说明实施例 1 产品中引入了较多的羧基;实施例 1 产品在  $1078\text{cm}^{-1}$  处出现一较强吸收峰,为伯、仲、叔胺的 C-N 伸缩振动吸收峰,在  $2361\text{cm}^{-1}$  处出现吸收峰,为胺甲基的 C-N 伸缩振动吸收峰,而木浆碱木质素在此处无吸收峰,说明实施例 1 产品中引入了胺基;此外,实施例 1 产品在  $1042\text{cm}^{-1}$  处出现较强的吸收,此处为磺酸基的特征吸收峰,而木浆碱木质素的吸收峰较弱,这说明实施例 1 产品分子中引入了较多的磺酸基。

[0076] 附图 2 是实施例 1 产品和木浆碱木质素的  $^1\text{H}$ -NMR 谱图。 $^1\text{H}$ -NMR 谱测定方法:将测试样品溶于氘代水中,使用 Avance Drx400 超导核磁共振波谱仪测定,内标物为 TMS,测试温度  $25^\circ\text{C}$ ,在 300MHz 下测定。实施例 1 产品在  $2.70 \sim 2.90\text{ppm}$  化学位移附近出现较为平缓的吸收峰,此处为伯胺、仲胺化合物质子峰,说明改性之后,实施例 1 产品中引入了胺基。木浆碱木质素在  $3.70\text{ppm}$  处为与芳环相连的甲氧基质子峰,而实施例 1 产品中该处峰较弱,说明实施例 1 产品的甲氧基被氧化或取代。同时,实施例 1 产品在  $3.50 \sim 3.80\text{ppm}$  化学位移区域出现较为平缓的馒头峰,此处为  $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$  中亚甲基的质子峰,说明改性后,实施例 1 产品在芳环侧链处磺化,引入亲水基磺酸基团。此外,实施例 1 产品在  $2.00\text{ppm}$  附近出现一

尖锐吸收峰,此处为与羰基相邻  $\alpha$  碳上的质子峰,这也进一步说明改性反应在实施例 1 产品中引入了羧基。

[0077] 实施例 2、3、4、5 产品的表征数据与实施例 1 相似,不一一列举。

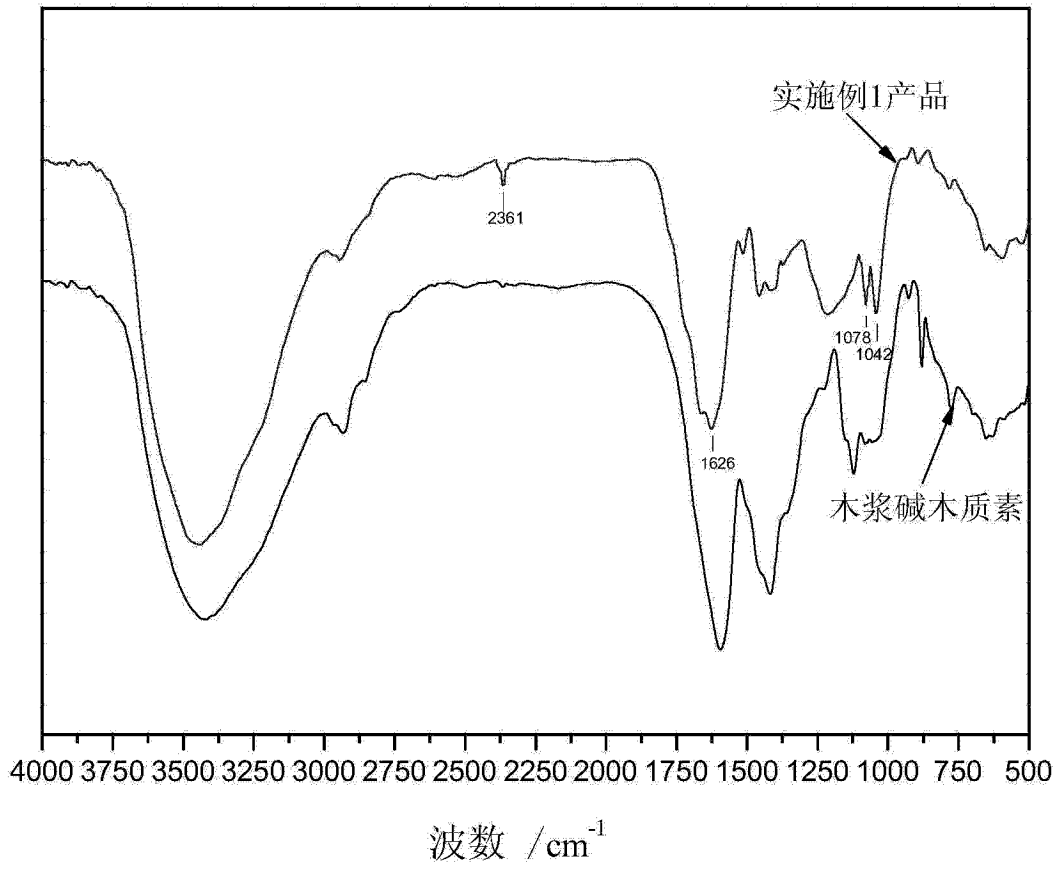


图 1

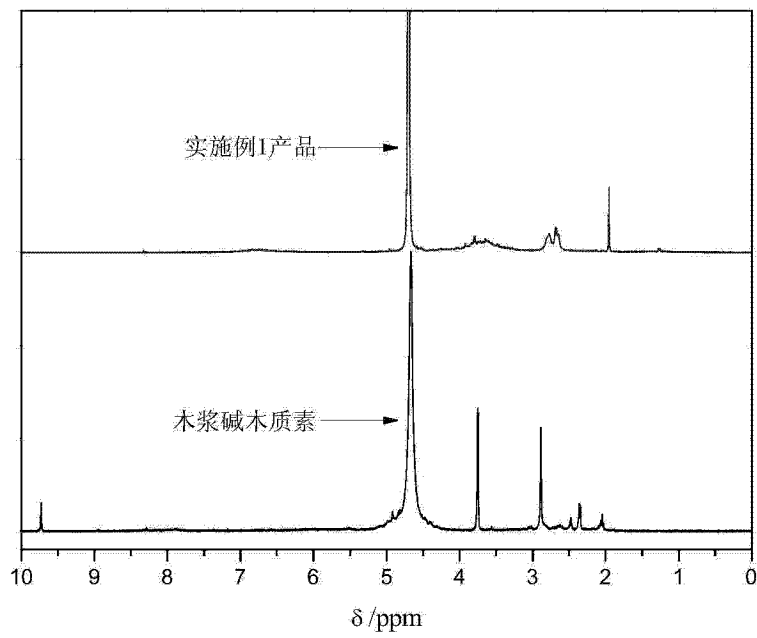


图 2