

木质素改性高分子材料研究进展

黄 进^{1,2*}, 周紫燕¹

(1. 武汉理工大学化学工程学院, 武汉 430070;

2. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510641)

摘要:木质素改性高分子材料的基础研究和应用开发极为活跃。在材料中引入木质素, 不仅可提高材料的性能, 还能降低成本, 产生可观的经济效益。本文综述了木质素改性高分子材料的最新研究成果, 并由此归纳出木质素结构与材料性能之间的关系, 提出了基于控制木质素多级结构的材料设计和性能优化的思路。

关键词:木质素; 材料改性; 结构与性能; 超分子特征

木质素(lignin)与纤维素、半纤维素粘结在一起形成植物的主要结构, 是植物界中仅次于纤维素第二丰富的天然高分子。相对于其它天然高分子, 木质素具有更为复杂的组成及多级结构, 是最难认识和应用的天然高分子之一。但是, 木质素分子具有众多不同种类的活性官能基, 兼具可再生、可降解、无毒等优点, 而且工业木质素来源于造纸黑液, 成本低廉, 因而被视为优良的绿色化工原料, 其综合利用备受关注^[1]。目前, 大多数类型的木质素因缺乏应用途径而只能被燃烧或废弃, 因此急需通过适当的化学和物理方法, 发现新的利用途径, 变废为宝。在应用和研究较为活跃的木质素高分子材料领域^[2,3], 可通过化学反应和物理共混将木质素与酚醛树脂、聚氨酯、聚烯烃、橡胶、聚酯、聚醚、淀粉、大豆蛋白等复合, 提高材料的性能并降低成本。本文基于对上述材料结构与性能之间关系的认识, 归纳出开发木质素改性高分子材料的新思路。

1 木质素基高分子材料

1.1 木质素基酚醛树脂

木质素既可在碱性条件下作为酚与甲醛反应, 又可在酸性条件下作为醛与苯酚反应, 制备出木质素酚醛树脂, 主要有三种方法: (1)通过调节酸、碱性来控制木质素与苯酚或甲醛的反应次序制备酚醛树脂; (2)木质素与甲阶酚醛树脂反应制备酚醛树脂, 通过共聚交联可产生较好的化学亲合性; (3)在酚醛树脂的固化反应过程中加入木质素, 组分间形成接枝共聚物, 木质素起扩链的作用。这三种方法制备的木质素酚醛树脂性能依次下降, 但是木质素用量却可以逐渐增加^[4], 利用牛皮纸木质素代替酚的最高质量分数可达到 50%(wt)^[5]。此外, 木质素可与酚醛树脂共混, 虽然组分间没有发生化学反应, 但是结构的相似性和极性基团间的相互作用导致组分间部分相容。

将木质素引入酚醛树脂在保持材料力学性能和热稳定性的同时, 明显地提高了绝缘性和高温下的模量。但是木质素分子体积大、芳环上的位阻大, 存在反应活性不足的缺点, 甚至还会阻碍苯酚与甲醛的正常缩合, 虽然可通过甲基化或羟甲基化改性木质素加以弥补, 但是用其完全代替苯酚是极为困难的。

1.2 木质素基聚氨酯

木质素的活性羟基与异氰酸酯的反应可制备聚氨酯材料。由木质素及其衍生物制备的聚氨酯根据其性能可用作工程塑料、粘合剂、泡沫、薄膜等, 其中影响性能的主要因素包括木质素类型、含量和分子量、异氰酸酯类型、NCO/OH 摩尔比等。Glasser 等^[6,7]利用羟烷基化提高木质素羟基活性后制备聚氨酯, 发

基金项目:华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室开放基金(No. 200514);

作者简介:黄进(1976-), 男, 武汉理工大学化学工程学院教授, 研究方向为天然高分子材料。

* 通讯联系人。

现羟基的活性和数目以及高分子量级分的增加均可使材料的模量增大、玻璃化转变温度(T_g)升高。为了解决木质素基聚氨酯硬度太高、易脆的缺点,使用刚性小的二异氰酸酯或引入聚乙二醇(PEG)软段,可得到力学性能优良且不易碎的低 T_g 聚氨酯材料。引入官能度更多的聚三醇^[8,9],适当的 NCO/OH 摩尔比和木质素含量有利于材料内部三维网络的形成,得到坚韧的聚氨酯。在木质素聚氨酯的制备过程中,木质素分子充当了交联剂和硬链段的双重作用,木质素分子量的增大使交联密度增加,当木质素含量低于 30%(wt)且分子量较低时聚氨酯具有优良的弹性。制备木质素聚氨酯的关键在于提高两者之间的化学反应程度,增加羟羟基的数量,可通过羟烷基化和己内酯衍生化反应实现^[10]。此外,将木质素填充聚氨酯,可参与部分聚氨酯固化过程,材料的模量提高^[11],固体高分辨¹³C NMR 结果显示共混物体系中微相分离的相区间存在相互作用^[12]。

有意义的是,利用极少量的木质素硝酸酯与聚氨酯复合形成接枝-互穿聚合物(接枝-IPNs)网络结构,使材料的强度和伸长率同时显著提高,而且纯聚氨酯的代表橡胶态向塑态转变的应力屈服点消失^[13]。这是由于硝化木质素(NL)与聚氨酯分子上-NCO 发生接枝反应,形成以 NL 为中心接有多个聚氨酯或其网络的大星型网络结构(见图 1)。该结构中聚氨酯分子及其网络之间相互缠结和穿透,在发挥刚性 NL 增强作用的同时提高了伸长率^[14]。2.8%(wt)的 NL、MDI、交联剂三羟甲基丙烷以及 1.20 的 NCO/OH 摩尔比有利于在材料内部形成适当交联度的接枝网络结构,同时促进了聚氨酯硬段间氢键的物理交联,材料的拉伸强度和断裂伸长率最大可分别提高 3 倍和 1.5 倍^[14,15]。同时,在另一低木质素含量(小于 9.3%(wt))的聚氨酯体系中也出现了强度和伸长率同步提高的情况,强度、韧性和伸长率分别增加到 370%、470%和 160%,在木质素含量为 4.2%(wt)时材料的热-力性质最佳^[16]。

1.3 其它木质素基高分子材料

木质素也用于开发价值较高的环氧树脂,主要方法如下:(1)木质素衍生物与环氧树脂共混;(2)环氧化改性木质素;(3)在环氧化前先改性木质素以提高反应活性。其中,木质素与环氧化合物在固化剂作用下可通过互穿聚合物网络的形式获得较高的相容性^[17]。木质素环氧树脂的粘接强度高,将木质素与环氧树脂共混后于 100℃ 加热处理 2h,与未改性树脂相比粘接强度提高了 78%。但是大多数木质素环氧树脂存在有机溶剂溶解性和加工性能不好的缺点,目前尚未发现有效的解决方法。

将硫酸处理牛皮纸制浆废液得到的木质素与甲醛或糠醛聚合,可制备出磺化木质素离子交换树脂。最近,利用羟甲基木质素经苯酚/甲醛处理得到树脂,对其磺化后再用甲醛交联得到离子交换树脂,该树脂具有较高的离子交换容量^[18]。国内学者分别利用木质素磺酸盐和碱木质素合成了大孔球形阳离子和阴离子交换树脂,并利用木质素阳离子交换树脂制备出具有良好吸附功能的球型多孔磺化树脂^[19]。

利用木质素的胶体性质制备水凝胶,其方法是将木质素改性后引入交联剂或直接进行接枝共聚。利用己二异氰酸酯或聚乙二醇二缩水甘油醚交联带有木质素的羟丙基纤维素,得到响应温度与人体温十分接近的水凝胶^[20];或者将丙烯酰胺和聚乙烯醇与木质素接枝共聚制备水凝胶^[21]。将酸水解木质素氨基化得到吸附性能增强的木质素基吸附剂,该吸附剂不仅能够吸附重金属离子,还对胆汁和胆固醇具有很高的吸附容量,可望在环保和医学领域得到应用^[22]。

最近报道可利用木质素制备热固性树脂并处理纤维。最先是将木质素作为填料加入热固性不饱和聚酯或大豆油树脂,其中木质素起增塑的作用。利用马来酸酐和环氧豆油修饰木质素后,可以在一定程

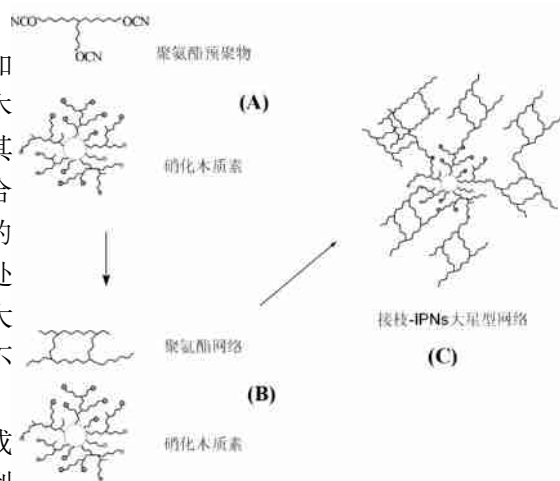


图 1 线型聚氨酯(PU)预聚物与硝化木质素(NL)形成接枝-IPNs 的过程^[14]

Figure 1 The formation of graft-IPNs from linear polyurethane (PU) prepolymer and nitrolognin (NL)

度上解决其与未饱和树脂的溶剂-苯乙烯不相容的难题,特别是马来酸酐修饰的木质素由于含有双键还可通过进行自由基反应而提高力学性能。利用该木质素改性树脂处理纤维,木质素在树脂与纤维界面形成的互锁结构提高了界面粘结强度,使复合材料的性能提高^[23]。酯化木质素与丙烯酸环氧豆油和苯乙烯未饱和和热固性树脂复合后也可用于处理天然纤维,木质素丁酯的引入同样可促进树脂与麻纤维的界面粘合,提高了材料的弯曲强度^[24]。

2 木质素共混材料

2.1 木质素共混聚烯烃^[25]

木质素及其衍生物能通过共混改性聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙烯醇(PVA)、乙烯-乙酸酯共聚物等烯烃类聚合物,木质素除了发挥增强作用外,同时提高了材料的热稳定、抗光降解等性能。

含有大量极性官能团的木质素与非极性的 PE 和 PP 之间相容性不好,必须进行增容。PE/木质素共混物通过与钛酸酯配合使用的乙烯-丙烯酸共聚物增容剂,木质素最高含量可达 30%(wt),改善了材料力学性能并提高了击穿电压^[26]。应用催化接枝技术在熔融共混过程中增容材料,两相间的化学反应增进了界面相互作用并赋予材料更好的力学性能。在 PP/木质素共混物中加入 PP 接枝共聚物作为增容剂或环氧化木质素^[27]可促进组分间的相容性,特别是马来酸酐接枝 PP 能与木质素发生酯化反应,显示出更好的效果^[28]。木质素的填充可显著改善 PP 的力学性能、老化性能、热稳定性、阻燃性能、导电性质和在光、热、氧下的降解行为,在提高力学性能方面优于碳酸钙或滑石粉等无机填充剂,并且材料的密度相对更低。

由于 PVC、PMMA 和 PVA 分子含有大量极性基团,因此与木质素之间具有较好的相容性。木质素上的羰基和羟基分别能与 PVC 的氢原子和氯原子之间产生强的相互作用,有利于提高力学性能^[29],而且其受阻酚结构可以捕获自由基而终止链反应,增强材料的热稳定性和抗紫外光降解性^[30]。对木质素进行衍生化,可进一步促进其与极性聚烯烃相容。极性提高的星型己内酯接枝木质素,以 10~30 nm 的尺度分散在 PVC 基质中,呈现单一 T_g 且符合 Fox 方程,材料的杨氏模量和拉伸强度增加但断裂伸长率降低^[31]。

添加木质素通常在强度提高的同时导致韧性明显下降,在实际应用中需要添加增塑剂来弥补。增塑使木质素的 T_g 明显下降,溶解度参数较大的增塑剂与木质素的相容性较好,通常增塑剂对 100 份木质素添加量为 30 份时效率最高。将增塑木质素与氯乙烯-乙酸酯共聚物进行共混,混容性很好,材料的力学性能与木质素的粒径和分布相关。通常添加 25%(wt)~40%(wt)木质素就使材料变脆,但利用两种增塑剂共同作用的木质素-聚乙酸乙烯酯共混物通过溶液流延法能制备出木质素含量高达 85%(wt)且力学性能良好的热塑性材料^[32],这是目前报道的木质素含量最高的材料。该材料的拉伸强度和杨氏模量随木质素重均分子量增加而增加,分别可达到 25MPa 和 1.5GPa,熔融指数测试表明其适合挤出成型。

2.2 木质素填充橡胶^[33]

木质素兼具刚性的网络和柔顺侧链结构并含有众多活性基团,呈较大比表面积微细颗粒状,不仅可通过羟基与橡胶中共轭双键的 π 电子云形成氢键,还可与橡胶发生接枝、交联等反应,因此常用作优良的橡胶补强剂。利用木质素填充橡胶,与炭黑填充橡胶的性能对比发现木质素可实现更高含量的填充并且填充材料的比重较小、光泽度更好、耐磨性和耐屈挠性增强、耐溶剂性提高。但是,在实际应用中首先需要解决的问题是如何提高木质素与橡胶的相容性,对木质素进行化学修饰可解决在橡胶基质中的分散问题,同时通过化学反应可构筑树脂-树脂、树脂-橡胶及橡胶交联的多重网络结构。

相同类型的木质素,在橡胶基质中分布的颗粒尺度越小,与橡胶的相容性越高,增强作用越明显。相对于炭黑和其它无机填料,木质素能够容易地进行各种衍生化反应,因此可以形成与橡胶更相容的支链结构,利于木质素的分散并发挥更好的增强作用。例如,将木质素进行甲醛改性后,降低了由于酚羟基所引起的自聚集趋势,提高粒子与橡胶基质的表面亲和力并促进了分散,而且还增强了木质素本体的强度。

经动态热处理、羟甲基化反应可以实现木质素粒子在橡胶基质中 100~300nm 的纳米尺度分散。此外,利用醛和二胺将分散于天然橡胶中的木质素分子相互联接,在柔软的橡胶网络中形成了贯穿较完整、坚硬的木质素网络,改善了橡胶的力学、磨损和撕裂性能,并且赋予了材料优良的耐油和耐老化性能^[34]。

2.3 木质素共混聚酯/聚醚

木质素具有热塑性,利用低分子量的聚酯或聚醚增塑可制备出力学性能优良的共混材料。将结构和拉伸行为与聚苯乙烯相似的烷基化牛皮纸木质素^[35]与脂肪族聚酯共混,组分间具有很好的相容性,木质素聚集形成扁球形超分子微区,聚酯作为增塑剂提高了伸长率。值得注意的是,聚酯上的羰基与木质素上的羟基之间形成的氢键强度适中是发挥聚酯增塑作用的最佳条件,因为适中的强度有利于增强聚酯-扁球状木质素超分子微区联系,相互作用太强将破坏超分子微区的结构,反而有损于材料的综合性能^[35]。以马来酸酐接枝的聚己内酯作为增容剂,反应挤出制备的聚己内酯/木质素共混材料具有较高的杨氏模量和较强的界面粘合,在 40%(wt)的木质素添加量时断裂伸长率超过 500%,此时高含量的木质素作为无毒的生物稳定剂,可提高复合材料在户外的使用寿命^[36]。

值得注意的是,在其它体系中木质素分子上的形成分子间氢键能力较差的酚羟基却能与聚氧化乙烯(PEO)链上的氧形成较强的氢键,由此形成相容材料,其分子间形成的氢键见图 2^[37]。该体系中 PEO 与木质素间的相互作用破坏了木质素的超分子结构。少量木质素作为成核剂增加了 PEO 结晶微区的数目,当木质素含量偏高时 PEO 结晶度和晶区尺寸下降。这类材料中木质素的侧链还具有内增塑剂的作用,同时 PEO 赋予了材料优良的热变形性质^[37,38]。PEO 增塑的木质素,使伸长率从约 0.6±0.1% 增加到 19.7±3.7%,在强度和伸长率方面均优于纯 PEO。

2.4 木质素复合天然高分子

将木质素与热塑性天然高分子共混,可望开发出可完全生物降解的热塑性塑料。将木质素磺酸盐和牛皮纸木质素分别填充淀粉薄膜,木质素磺酸盐能与淀粉良好相容并具有一定的增塑作用^[39];加入疏水性较强的牛皮纸木质素,除改善淀粉膜的力学性能外还提高了抗水性,其中小分子量级分也具有增塑剂的作用^[40]。将工业木质素在甘油增塑剂的作用下通过熔融共混方法填充大豆蛋白,热压成型制得片材^[41,42]。适量木质素磺酸钙(LS)能同时提高大豆蛋白塑料的强

度和伸长率,LS 含量为 30%(wt)时拉伸强度最大而在 40%(wt)时伸长率最高。这主要因为共混体系内多个大豆蛋白分子束缚于具有多极性基团的 LS 分子上,形成以 LS 分子为中心的物理交联网络结构。碱木素(AL)显示出比 LS 更明显的增强效应,但其改性的机理不同,只拥有较少极性基团并且缺少离子基团的 AL 无法形成类似的物理交联网络,强度的提高主要来源于 AL 的刚性。同时,AL 的疏水本质使材料抗水性提高。由 AL 衍生化的羟丙基木质素(HL)凭借其伸展的支链,能够与大豆蛋白基质产生更多的联系和更强的相互作用,仅添加 2%(wt)的 HL 就使大豆蛋白材料在保持伸长率的情况下拉伸强度提高了 1.3 倍。随着 HL 含量的增加,HL 聚集形成纳米尺度的超分子微区,值得注意的是氧化丙烯支链的空间排斥提供了可与其它聚合物链互穿的空间,见图 3^[43]。利用戊二醛交联羟丙基木质素/大豆蛋白体系,可观测到约 50nm 的羟丙基木质素微区均匀分布在大豆蛋白基质中,材料的拉伸强度可达 23MPa 而伸长率保持在 20%左右^[44]。利用 MDI 原位增容牛皮纸木质素填充的大豆蛋白体系^[45],组分间形成共聚物和交联结构,提高了材料的伸长率。适度的交联有利于材料的增强,其中共聚物和交联结构富集的微区成为促使力学性能提高的应力集中点。

木质素和纤维素、半纤维素在植物中共存,同时还与蛋白质发生作用,因此可以考虑将这些组分或其衍生物复合制备材料。植物中共存的半纤维素与木质素的共混材料却呈现相分离的形态,通过添加木质素-碳水化合物共聚物可在一定程度上提高相容性^[46]。通过反应活性挤出将纤维素醋酸酯及丙酸酯与木

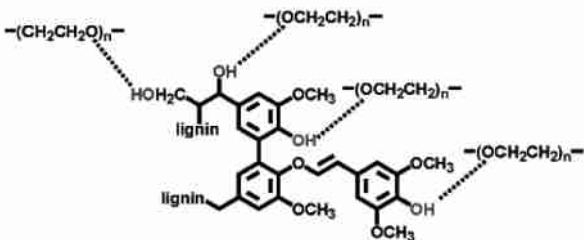


图 2 PEO 链上的氧与木质素分子上羟基的氢键作用^[37]
Figure 2 Hydrogen bonding between oxygen atom in PEO chain and hydroxyl group in lignin

质素共混,得到的材料具有较高的强度和模量^[47]。分别对酯化木质素后与醋酸或丁酸纤维素形成的熔融和溶液共混物的研究发现,木质素酯与纤维素酯之间发生了酯交换反应,导致相界面间产生强烈的相互作用,使相区尺寸降到 15~30nm 尺度^[48]。利用微晶纤维素对木质素磷酸钙/大豆蛋白共混物进行增强改性^[49],虽然微相分离程度加剧,但纤维素分子的刚性及其聚集的结晶区明显地提高了材料的强度。

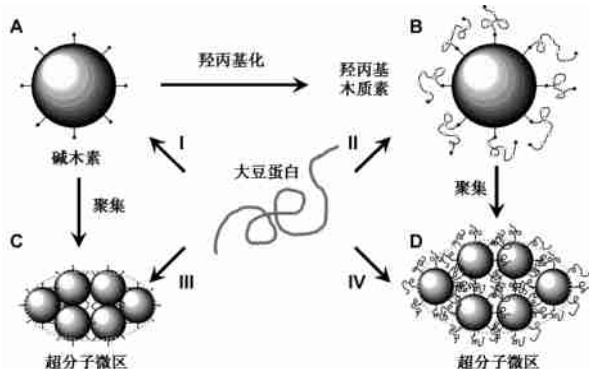


图 3 碱木素(A)和羟丙基衍生物(B)及对应的超分子微区(C 对应碱木素、D 对应 HL)的结构模型。木质素和超分子微区与大豆蛋白(SPI)的相互作用有如下情况: I、弱相互作用; II、强相互作用; III、不能互穿; IV、互穿^[43]

Figure 3 The structures of lignin (A) and its hydroxypropyl derivative (B), and corresponding supramolecular domains (C for lignin and D for HL) and the interaction with SPI (I : weak interaction; II : strong interaction; III : no interpenetration; IV : interpenetration).

3 材料改性方法及性能优化

3.1 木质素改性材料的高性能化

木质素是一种与工程塑料极为相似的,具有高抗冲强度且耐热的热塑性高分子,与其它聚合物复合后可以提高流动性和加工性能。但是,木质素分子由于酚羟基易形成分子内氢键而趋于团聚,导致在材料改性方面的难度,经化学修饰制备核-多臂结构的星型结构或将木质素的球形结构转变为线性结构,可望扩展木质素的应用范围。

木质素的生物可降解性是其高分子材料领域应用的主要动力之一。虽然木质素在正常状况下降解速率极为缓慢,但是可以通过添加某些小分子或使用特定的菌种(常见如白腐菌)加速这一过程,因此可以在一定程度上实现其降解周期的可控。研究证明木质素基高分子材料的生物降解性随着木质素含量的增加而提高,这也是希望木质素高含量填充的原因之一。

木质素是一种优良的橡胶、聚烯烃等的填充增强材料。与通常使用的炭黑或其它无机增强材料相比,木质素最大的优势就在于具有大量多种类型的活性官能基,可通过化学修饰实现不同的物理性质,因此如何通过对木质素结构的控制优化材料性能是该领域的重要科学问题。目前发现通过构筑特殊网络结构、形成星型结构的共聚物以及调控分子间相互作用强度,均能造成材料性能的明显改善。此外,降低经济成本也是广泛研究木质素作为填充材料的重要原因,目前材料中木质素的含量最高可达 85% (wt)^[32]。

阻燃和耐热是高分子材料发展的新趋势。木质素分子中紫丁香基苯环上的甲氧基对羟基形成空间位阻结构,该受阻酚结构可以捕获热氧老化过程中生成的自由基而终止链反应,进而提高材料的热氧稳定性。同时,该受阻酚结构对自由基的捕获还使其成为光稳定剂,增强材料对紫外线辐射的耐受。

木质素因含有众多的芳环而具有屏蔽紫外线辐射的能力。利用硝化木质素与聚氨酯接枝互穿网络涂料涂敷再生纤维素膜后,发现紫外光对该膜材料的透过率下降至零,即紫外光被完全屏蔽^[50]。

木质素与结晶聚合物复合,表现出明显的成核剂性能。通过对木质素粒子对聚-3-羟基叔丁酯结晶行为的研究发现,木质素的添加使球晶生长速率加快,但对晶体结构和结晶度完全没有影响^[51]。木质素或其酯化衍生物对材料中结晶性聚合物组分结晶度的提高,使材料在室温下的模量明显增加。

3.2 木质素结构对材料性能的影响

木质素与聚合物共混,组分间的相容性对材料性能十分重要,例如相容性的提高有助于发挥木质素增强的聚合物抗氧化性能。木质素化学结构(如官能基的类型和数目、星型或超支化结构)通常导致其聚集微区尺寸和分布的不同以及组分间的相互作用强度,进而影响与其它组分的相容性。同时,聚合物组分的极性和结构也是相容性的影响因素之一,溶解度参数仅发生很小的改变($\Delta\delta=1\text{ cal}\cdot\text{cm}^{-3}$)就能观测到共混体系中杂相形态向均一形态的转变,通常木质素与极性聚合物的相容性较好,但低分子量木质素能与极性或非极性的基质均较好地相容,并且具有增塑的作用。

木质素分子上众多活性基团能与其它聚合物形成分子间氢键,是组分间相容的主要驱动力。即使对于不相容体系,组分间强的氢键可强行复合木质素与其它聚合物,如木质素可在与其共混不相容的 PVA 相中与 PVA 分子形成氢键^[52]。在复合材料中的木质素通常通过酚羟基与相邻的甲氧基的分子内氢键^[53]以及羟基、甲氧基、羰基、羧基等极性基团的分子间相互作用而自聚集,显示出超分子的特征,导致材料呈两相结构。但是,自聚集形成的超分子微区非但没有损害材料性能,还对材料的增强起着重要作用。因此,在平衡材料强度和韧性以及加工的流动性方面,需要考虑在聚合物组分与木质素氢键作用破坏木质素超分子结构并实现增塑效果的同时,可保留适量木质素刚性超分子微区对材料强度的贡献。基于该思路,将烷基化和丙烯酸化木质素与低 T_g 聚合物共混,随聚合物含量的增加组分间相互作用增强,木质素超分子结构逐渐破坏,低 T_g 聚合物显示出增塑作用,材料强度降低、伸长率增加^[54]。由此可见,对超分子微区形成的促进和抑制,可在一定程度上调控材料强度和伸长率之间的平衡。

通常木质素的众多活性基团被包裹在球形核(三维致密网络结构)内,球形粒子的表面活性点太少,因此反应活性点太少并且与其它组分的相互作用太弱。因此,可通过对木质素分子进行衍生化,使球形核能够伸出长臂形成类似星型结构的分子,由此增强或充分发挥活性基团的物理作用或化学反应能力。值得注意的是,星型结构分子可与组分间反应形成的网络结构,实现材料的同步增强增韧,如硝化木质素与聚氨酯预聚物形成的大星型接枝互穿网络结构。此外,通过对星型分子的聚合物臂的性质和组成的选择,可望直接得到性能优良的木质素核增强且聚合物臂增塑的结构材料。

3.3 木质素改性材料的思路

木质素的开发应用是木材化学中极富挑战性的领域,木质素丰富的含量和可生物降解性有利于缓解能源危机和解决环境污染,符合可持续发展战略。综上所述,利用木质素及其衍生物制备和改性高分子材料是可行的,同时木质素的热塑性、阻燃和耐热性、防老化性、防紫外辐射、成核性以及生物降解等性能也均可移植于新材料之中。同时,可以通过对木质素结构的可控的化学修饰,通过提高其化学反应活性或控制其聚集态结构和相互作用力强度,在分子水平实现对材料性能的优化设计。

利用木质素通过化学反应制备高分子材料,联系着两种有意义的结构,即核和臂性质迥异的星型结构和发散型交联网络结构。通过分子设计,制备出木质素分子为核且可提供韧性的聚合物臂,二者相互协同可望制备出到力学性能优良的材料,例如烷基化木质素就具有与聚苯乙烯相近的性质^[35]。网络结构存在众多可以调控的结构因素,如交联密度、链段特征等,因此可望由此平衡材料的各项力学性能指标。木质素与环氧或聚氨酯等预聚物反应,通常形成含有接枝结构的复杂网络结构,木质素网络球形分子能够增加材料的强度,而预聚物分子链相互缠结或网络互穿将提高材料的韧性,因此可望制备出强度和伸长率都提高的材料。

最近,木质素共混材料结构和性能的研究已经涉及到与木质素超分子特征相关的聚集态结构。在共混材料内的木质素超分子微区,也因木质素化学结构的差别而显示出不同的尺寸、形状及与基质的相互作用强度。将酚羟基转换为醇羟基,抑制了木质素的自聚集并增强了与基质的相互作用,降低组分间的界面能而促进了相容性,在体系中形成纳米尺度均匀分散的木质素超分子微区。这是木质素填充橡胶体系发展的方向,也被成功地应用于木质素/大豆蛋白共混体系^[43,44]。同时,超分子微区与聚合物基质间的相互作用强度直接影响着材料的性能,可通过改变木质素官能基的类型和数目予以调控。利用星型结构的木质素分子改性材料,长支链可在增加与聚合物基质的联系的同时充分发挥了致密核的增强作用,而

由其形成的超分子微区中支链间的体积排斥提供了可与其它聚合物链互穿的空间。

此外,由于化学改性木质素后进行共混的过程相对繁杂,因此原位反应增容的方法相对简单实用,被成功地用于了木质素/聚烯烃^[25]、木质素/大豆蛋白^[45]等体系。原位反应增容主要有两条方法:利用聚合物组分间活性基团反应形成嵌段或接枝共聚物;或者引入多官能基小分子与组分反应形成含有各组分的共聚物或网络增容。

参考文献:

- [1] 蒋挺大. 木质素, 化学工业出版社, 北京, 2001.
- [2] Wang J, Manley RS J, Feldman D. *Prog Polym Sci*, 1992, 17; 611.
- [3] Feldman D, Lacasse M, Beznacuk L M. *Prog Polym Sci*, 1986, 12; 271.
- [4] 王迪珍, 卜忠东, 杨兆禧. 高分子材料科学与工程, 1996, 3; 153.
- [5] Danielson B, Simonson R. *J Adhe Sci Technol*, 1998, 12; 941.
- [6] Saraf V P, Glasser W G. *J Appl Polym Sci*, 1984, 29; 1831.
- [7] Kelley S S, Ward T C, Rials T G, et al. *J Appl Polym Sci*, 1989, 37; 2961.
- [8] Yoshida H, Möck R, Kringstad K P. *J Appl Polym Sci*, 1987, 34; 1187.
- [9] Yoshida H, Möck R, Kringstad K P, et al. *J Appl Polym Sci*, 1990, 40; 1819.
- [10] Hatakeyama T, Izuta Y, Hirose S, et al. *Polymer*, 2002, 43; 1177.
- [11] Feldman D, Lacasse M. *J Adhe Sci Technol*, 1994, 8; 957.
- [12] Natansohn A, Lacasse M, Banu D, et al. *J Appl Polym Sci*, 1990, 40; 899.
- [13] Zhang L, Huang J. *J Appl Polym Sci*, 2001, 80; 1213.
- [14] Huang J, Zhang L. *Polymer*, 2002, 43; 2287.
- [15] Zhang L, Huang J. *J Appl Polym Sci*, 2001, 81; 3251.
- [16] Ciobanu C, Ungureanu M, Ignat L, et al. *Ind Crops Prod*, 2004, 20; 231.
- [17] Nonaka Y, Tomita B, Hatano Y. *Holzforschung*, 1997, 51; 183.
- [18] Zoumpoulakis L, Simitzis J. *Polym Int*, 2001, 50; 277.
- [19] 朱建华, 司徒锋, 覃江燕. 离子交换与吸附, 1999, 4; 344.
- [20] Thielemans W, Can E, Morje SS, Wool RP. *J Appl Polym Sci*, 2002, 83; 323.
- [21] Uraki Y, Imura T, Kishimoto T, Ubukata M. *Carbohydr Polym*, 2004, 58; 123.
- [22] El-Zawawy W K. *Polym Adv Technol*, 2005, 16; 48.
- [23] Dizhbite T, Zakis G, Kizima A, et al. *Biores Technol*, 1999, 67; 221.
- [24] Thielemans W, Wool R P. *Composites; Part A*, 2004, 35; 327.
- [25] 杨军, 吕晓静, 王迪珍. 高分子通报, 2002, 4; 53.
- [26] Kharade A Y, Kale D D. *J Appl Polym Sci*, 1999, 72; 1321.
- [27] Vasile C, Downey M, Wong B, et al. *Cell Chem Technol*, 1998, 32; 61.
- [28] Kazayawoko M, Balatincez J, Woodhams R T, et al. *J Wood Chem Technol*, 1998, 18; 1.
- [29] Feldman D, Banu D, Lora J, et al. *J Appl Polym Sci*, 1996, 61; 2119.
- [30] Feldman D, Banu D, Elraghi S. *J Macromol Sci- Pure Appl Chem*, 1994, A31; 555.
- [31] Feldman D, Banu D, Campanelli J, et al. *J Appl Polym Sci*, 2001, 81; 861.
- [32] Li Y, Miynar J, Sarkanen S. *J Polym Sci; Part B: Polym Phys*, 1997, 35; 1899.
- [33] 杨军, 王迪珍, 罗东山. 合成橡胶工业, 2001, 1; 51.
- [34] 王迪珍, 罗东山, 贾立成. 合成橡胶工业, 1992, 1; 12.
- [35] Li Y, Sarkanen S. *Macromolecules*, 2002, 35; 9707.
- [36] Nitz H, Semke H, Landers R. *J Appl Polym Sci*, 2001, 81; 1972.
- [37] Kadla J F, Kubo S. *Macromolecules*, 2003, 36; 7803.
- [38] Kubo S, Kadla J F. *Macromolecules*, 2004, 37; 6904.
- [39] Baumberger S, Lapierre C, Monties B, et al. *Ind Crops Prod*, 1997, 6; 253.
- [40] Baumberger S, Lapierre C, Monties B, et al. *Polym Degrad Stab*, 1998, 59; 273.
- [41] Huang J, Zhang L, Chen F. *J Appl Polym Sci*, 2003, 88; 3284.
- [42] Huang J, Zhang L, Chen P. *J Appl Polym Sci*, 2003, 88; 3291.
- [43] Wei M, Fan L, Huang J, Chen Y. *Macromol Mater Eng*, 2006, 294; 524.

- [44] Chen P, Zhang L, Peng S, et al. J Appl Polym Sci, 2006, 101; 334.
- [45] Huang J, Zhang L, Wei H, Cao X. J Appl Polym Sci, 2004, 93; 624.
- [46] Shigematsu M, Morita M, Sakata I, et al. Macromol Chem Phys, 1994, 195; 2827.
- [47] De Oliveria W, Glasser W G. Polymer, 1994, 35; 1977.
- [48] Ghosh I, Jain R, Glasser W G. J Appl Polym Sci, 1999, 74; 448.
- [49] Huang J, Zhang L, Wang X. J Appl Polym Sci, 2003, 89; 1685.
- [50] Huang J, Zhang L. J Appl Polym Sci, 2002, 86; 1799.
- [51] Kai W, He Y, Asakawa N, Inoue Y. J Appl Polym Sci, 2004, 94; 2466.
- [52] Kubo S, Kadla J F. Biomacromolecules, 2003, 4; 561.
- [53] Kubo S, Kadla J F. Biomacromolecules, 2005, 6; 2815.
- [54] Li Y, Sakanen S. Macromolecules, 2005, 38; 2996.

Progress in Polymeric Materials Modified by Lignin

HUANG Jin^{1,2*}, ZHOU Zi-yan¹

(1. College of Chemical Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The research and application on the polymeric materials modified lignin become very active. The introduction of lignin into the materials may enhance the properties and lower the costs. This review depicts new research progress in this aspect, and concludes the structure-properties relationship of lignin-based materials. Furthermore, new concepts of designing materials are submitted based on the controlled structure of lignin.

Key words: Lignin; Modification of Material; Structure and Properties; Supramolecular Characteristics