

木质素复合水凝胶性能及应用的研究进展

李鹏辉, 吴彩文, 刘宸, 任建鹏, 吴文娟

南京林业大学 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心, 江苏 南京 210037

李鹏辉, 吴彩文, 刘宸, 任建鹏, 吴文娟. 木质素复合水凝胶性能及应用的研究进展. 生物工程学报, 2022, 38(7): 2489-2498.
LI PH, WU CW, LIU C, REN JP, WU WJ. The performance and applications of lignin based hydrogels: a review. Chin J Biotech, 2022, 38(7): 2489-2498.

摘要: 木质素是自然界中储量仅次于纤维素的木质纤维素资源,也是唯一的天然芳香族聚合物,其衍生的高值化产品可以应用于多个领域。木质素的高效高值高质生产是木质纤维素生物炼制的关键所在,但木质素大分子结构复杂多变、反应的活性差、官能团冗杂,制备出性能稳定的高分子材料有一定的难度。随着木质素改性的研究越来越深入,木质素复合水凝胶的应用也受到了极大的关注。本文从木质素的基本结构组成与反应特性出发,简要概括了木质素复合水凝胶的制备方法;具体介绍了木质素复合水凝胶的应用现状,包括生物传感器、控制释放材料、环境响应材料、吸附材料、电极材料以及其他材料的应用;综述了木质素复合水凝胶的最新研究与应用进展,并对木质素制备复合水凝胶的发展前景进行了评述。

关键词: 木质素; 水凝胶; 生物质聚合物; 复合水凝胶

The performance and applications of lignin based hydrogels: a review

LI Penghui, WU Caiwen, LIU Chen, REN Jianpeng, WU Wenjuan

Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China

Abstract: Lignin is the only natural aromatic polymer and the second most abundant lignocellulosic resource in nature after cellulose, and its derived high-value products can be used in a variety of fields. An efficient, highly value-added and high-quality production of lignin is critical for lignocellulose biorefinery,

Received: December 13, 2021; Accepted: February 16, 2022; Published online: February 22, 2022

Supported by: National Natural Science Foundation of China (31730106, 21704045)

Corresponding author: WU Wenjuan. E-mail: wenjuanwu@njfu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (31730106, 21704045)

but the complex and variable structure of lignin macromolecules, poor activity of reactions, and redundant functional groups make it difficult to prepare polymeric materials with stable properties. With the increasing research on lignin modification, the application of lignin composite hydrogels has also received great attention. In this paper, the preparation of lignin composite hydrogels based on the basic structural composition and reaction properties of lignin was briefly outlined. The current applications of lignin composite hydrogels, including biosensors, controlled release materials, environmentally responsive materials, adsorbent materials, electrode materials, and other materials, were summarized. Moreover, future perspectives of lignin-based composite hydrogels were prospected.

Keywords: lignin; hydrogel; biomass polymer; composite hydrogel

木质素是构成天然木质纤维素植物细胞壁的主要成分之一,也是地球上含量第二丰富的可再生资源,由于其可生物降解性、可再生性和独特的芳香结构,木质素在制备高性能材料方面表现出巨大的潜力,木质素可以作为高值高质的化学品、材料以及燃料等产品的生产原料^[1]。目前工业木质素主要来源于制浆造纸工业,因其热值较高,大部分木质素只被用作产生热量的低级燃料^[2]。

水凝胶是一种具有网络交联结构的水溶性聚合物,它的亲水基团通过与水分子结合,使水分子被包裹在网络中,网络体积因此得到膨胀。水凝胶作为新型的功能材料^[3-5],因为拥有多孔网络结构和丰富的可调节表面官能团,已广泛应用于生物医学工程领域,如组织工程支架、药物载体等。大多数的水凝胶都是以石油基化学品作为原材料,而且制备过程很复杂,并需要消耗大量的有机溶剂,导致水凝胶的制作成本昂贵,制备过程对环境也有不利的影 响,开发绿色环保的功能性水凝胶材料至关重要。在众多的水凝胶材料中,生物基聚合物水凝胶的开发与应用受到了越来越多的关注。木质素的结构中含有大量的官能团(如脂肪羟基、酚羟基和羧基)和化学反应活性位点(如木质素芳香区的 C3 和 C5 位),可进行化学改性和接枝

共聚来制备木质素复合水凝胶^[3-4]。该水凝胶在水环境中很容易降解,其高含水量、良好的生物相容性和特殊的表面特性使其成为生物、医学与环境应用中最受欢迎的材料之一^[6],例如可调节的时间依赖性溶胀行为、生物相容性、可调节的机械行为以及易于化学改性^[7],木质素被认为是制备功能性水凝胶的很有潜力的可再生材料。

在本文中,笔者对木质素复合水凝胶材料就近期的研究进展进行综述,着重介绍了木质素复合水凝胶在不同领域的应用,例如传感^[8],控制释放^[7]、环境响应^[5,9]、吸附^[10-11]和电极^[12]等方面。

1 木质素分子结构

木质素是一种来源丰富的天然聚合物,占据木质纤维素生物质的(15-30) wt%。与植物生物质的其他主要成分(纤维素和半纤维素)不同的是,木质素是由苯基丙醇单元组成的高分子量聚合物^[13]。木质素主要由 3 种不同的苯丙烷单体组成,分别是对羟基苯基丙烷(H)、愈创木基丙烷(G)、紫丁香基丙烷(S),如图 1 所示。软木、硬木和禾草木质素中的 H/G/S 比分别是 0-5/95-100/0、0-8/25-50/46-75 和 5-33/33-80/20-54^[14]。单体组成和比例的不同

会影响分子结构,例如聚合物的分支和与多糖部分的交联程度,所以单体组成决定了木质素的可加工性^[15]。自由基聚合的过程会导致生成多种单元间连接,包括 β -O-4、 β - β 、 β -5、5-5和4-O-5结构。它们在天然木质素中的相对丰度因植物而异,但 β -O-4连接通常是最丰富的^[16]。工业木质素通常来源于制浆造纸工业,根据制浆方法的不同,木质素通常分为亚硫酸盐木质素、硫酸盐木质素和碱木质素等。木质素结构中含有包括酚羟基、醇羟基、甲氧基、醛基、碳基等多种活性基团,可以通过氧化还原、磺化、烷基化、羟甲基化等反应对木质素进行改性,使木质素复合材料的应用变得多功能化^[17]。其中,对木质素羟基的修饰可显著提升木质素基复合材料的性能^[18]。

2 木质素在水凝胶方面的应用

生物质聚合物制备得到的水凝胶具有固有的生物相容性和生物降解性。近年来,这种基于生物质制备的水凝胶已广泛用于食品、化妆品、药物和医学植入材料。木质素其本身是一种有机造孔剂,可以帮助复合水凝胶形成多孔结构,为容纳更多的水分子提供足够的储存空间^[19]。此外,木质素含有酚羟基和羧基等基团,具有一定的螯合性,在水凝胶中引入木质素有

利于进一步吸附离子。对于特定功能的水凝胶,如温度敏感型水凝胶,木质素引入后,可通过水凝胶中氢键和亲水/疏水平衡来调节水凝胶的临界溶解性能^[20-21]。木质素复合水凝胶最简单的方法就是将木质素与交联剂结合,发生聚合反应,如图2所示^[22]。木质素的生物相容性、生物降解性及其在水凝胶方面展现出的特性,使得木质素复合水凝胶在水处理工业、农业保水和部分智能生物材料领域得到了广泛研究,同时其还兼具粘附性、导电性、传感性和染料吸附性等多种功能^[23]。

2.1 生物传感器

木质素共聚水凝胶在生物传感方面具有潜在的应用价值,例如将硫酸盐木质素、有机溶剂木质素和木质素磺酸盐与聚环氧丙烷共聚,并与多壁碳纳米管共混得到用于生物传感器的

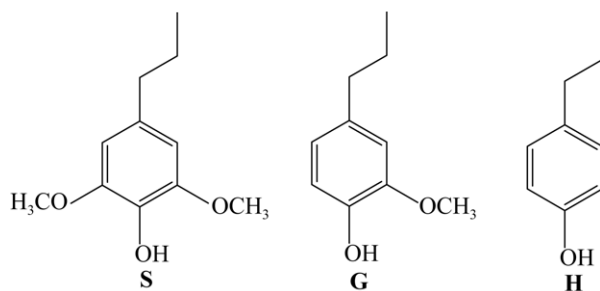


图1 木质素的三种单体

Figure 1 Three monomers of lignin.

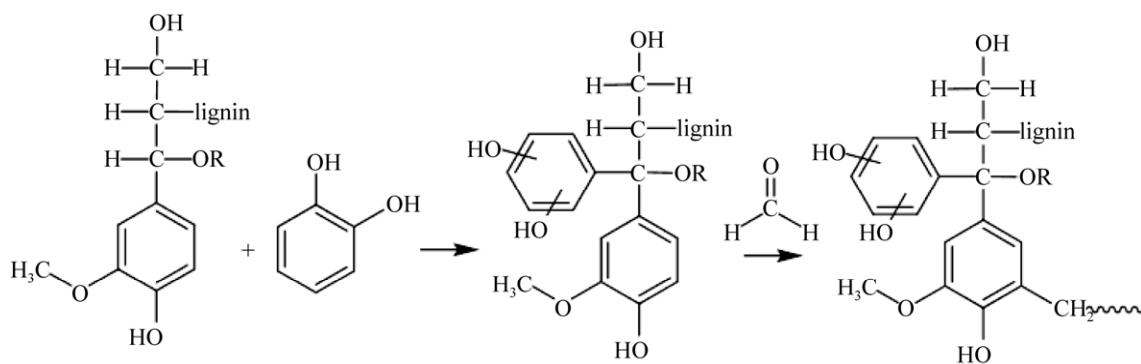


图2 木质素基水凝胶的共聚反应^[22]

Figure 2 Copolymerization of lignin-based hydrogel^[22].

木质素复合水凝胶, 研究发现该水凝胶可以感应一些特定的金属离子, 当 pH 值为 2 时, 对除六价铬离子以外的所有碱金属、碱土金属和过渡金属阳离子都显示出非常低的灵敏度, 可用于判断水质的污染程度^[24]。Wang 等^[25]基于聚丙烯酸骨架, 以聚 3,4-亚乙基二氧噻吩以及磺化木质素为原料, 开发了一种兼具水凝胶传感器和导电的新型多功能有机材料。该种材料无毒、柔软、富有弹性、拥有很高的应变系数, 因其使用水/甘油二元溶剂作为分散介质, 还具有优异的防冻性能。这种有机水凝胶传感器不仅能感知四肢运动、微弱的脉搏和喉咙振动, 还可以保护皮肤免受冻伤。Zhang 等^[8]将氯化锂掺入由聚丙烯酸、聚乙烯醇和木质素磺酸盐 (ligninsulfonate, LS) 组成的复合水凝胶中合成了双网络水凝胶, 水凝胶在由 LS、Fe³⁺和过硫酸铵组成的动态氧化还原系统中快速形成, 无需外部加热或紫外线辐射。氯化锂的添加提高了力学性能, 赋予水凝胶出色的导电性。水凝胶的传感器表现出快速、准确和可靠的电信号变化, 即使在非常低的温度 (-30 °C) 下也能精确监测各种生理活动(例如, 肢体活动和呼吸)。

除了通过赋予水凝胶一些特定的感应功能, 曹梦楠^[26]合成了由聚乙烯醇和互穿木质素磺酸钠-聚丙烯酰胺网络组成的可拉伸的透明传感水凝胶。通过压力传感性能测定, 其基于柔性水凝胶的应变传感器可以检测微小形变和人体语音识别。Han 等^[27]以碱性木质素和银纳米粒子(Ag NP) 合成了木质素-银杂化纳米粒子 (Lig-Ag NP)。在与聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 基质复合后, Lig-Ag NPs 通过牺牲氢键来促进电子的传递。PVA/Lig-Ag NPs 水凝胶表现出显著的可压缩性、压力敏感性和信号响应稳定性。

Cai 等^[28]以酶解木质素(DEL)和 PVA 为原料制备了高强度和超韧性的导电水凝胶 (Ag@DEL), 木质素引入 PVA 水凝胶中形成纳米相分离结构, 有利于银离子的吸附, 这对提高复合水凝胶的机械和导电性能起到了重要作用。复合水凝胶 Ag@DEL 还表现出良好的导电性, 约为 1.0 S/m, 对拉伸、压缩和扭曲变形具有高应变敏感性和稳定响应性。

2.2 控制释放材料

木质素复合水凝胶具有生物可降解性、低毒性和生态友好性等特点, 也被广泛用于制备具有控制释放功能的材料。在农业上, 因为木质素复合水凝胶显现出在土壤中延长保水性的潜力, 掺有细小而多孔水凝胶的沙土可以持有大量的水分供植物生长, 其含水量随着交联密度的降低而增加^[29]。Sun 等^[30]基于木质素和聚丙烯酸制备了一种新型复合多孔水凝胶 (LBPAA), 孔结构作为输送水的支撑框架。与聚丙烯酸相比, 多孔 LBPAA 水凝胶显示出更好的水输送性能, 被认为是应用于农业控释系统的有效材料。此外李迎新^[31]以木质素磺酸钠和碱木质素为原材料, 分别采用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵静电自组装法和烷基酰氯酰化改性的方法制备出两种不同的疏水型木质素复合材料, 并做了用于阿维菌素载药微球的载体研究。制备的载药微球具有良好的缓释性能, 并且可以保护易光解的农药阿维菌素, 具有缓释和抗光解双重性能优势。Liu 等^[32]通过氧化还原自由基诱导聚合工艺制备黑液木质素基水凝胶(BLH), 并将其应用于保水材料和缓释肥料。与无黑液制备的水凝胶相比, BLH 的最大吸水膨胀率从 69.0 g/g 提高到 359.0 g/g, 保水率从 24.4%提高到 45.3%。

这种控制释放的功能还可以应用在药物缓释方面, 姚奋尖等^[33]使用改性木质素磺酸钠水

凝胶在室温下吸附包埋药物阿魏酸哌嗪,并在不同的干燥温度下制备了载药干凝胶。研究表明,上述载药干凝胶在 pH 7.4 和 pH 1.4 的缓冲溶液中对阿魏酸哌嗪具有缓释作用,低温下干燥制备的载药干凝胶的释药速率更加平缓,酸性条件下释药速率更低。Culebras 等^[7]将纤维素和木质素制备的水凝胶作为药物释放的平台,不同的木质素分子结构在调整凝胶的溶胀和力学性能方面发挥了关键作用,有机溶剂型木质素由于其分子间更易于交联会表现出最佳力学性能,压缩模量约为 11 kPa。选择扑热息痛作为释放测试的标准药物,其释放率因木质素的存在而提高(与纯纤维素水凝胶相比,释放率提高了 50%)。

2.3 环境响应材料

由于木质素对酸碱度有一定的敏感性,由木质素或木质素衍生物共聚可得到一种具有环境响应性的智能生物材料,被开发用于日化和生物医学应用^[34-36]。袁志林等^[37]以蔗渣木质素和甲基丙烯酸为原料合成了 pH 敏感型蔗渣木质素/聚甲基丙烯酸水凝胶,加入木质素可以提高水凝胶对牛血清蛋白的负载量,蔗渣木质素/聚甲基丙烯酸水凝胶对牛血清蛋白的最大负载量可达 577.0 mg/g。牛血清蛋白在 12 h 后基本

可达释放平衡;在模拟胃液中,牛血清蛋白的释放率仅 10.0%,而在模拟肠液中释放率达 92.0%。Sun 等^[5]使用了一种简便的方法合成木质素复合碳点(L-CD)。在 L-CD 的作用下,进一步合成了 pH/温度双响应水凝胶。当 PVA 含量大于 10 wt% 时,温度敏感性和保水率逐渐下降。水凝胶的骨架具有典型的多孔蜂窝结构,可以通过调节 PVA 的含量来控制其内部孔径。在 pH 值为 1-7 范围内,水凝胶的荧光强度与 pH 值呈线性关系。

Chandna 等^[9]开发了一种嵌入木质素的光动力共轭物的纳米复合水凝胶。通过 pH 响应光动力抗菌水凝胶来构建伤口敷料,研究结果可应用于受控药物的递送,以及用于开发抗真菌、抗菌或抗病毒纳米涂层。Gao 等^[38]利用聚[2-(二甲氨基)乙基甲基丙烯酸酯](PDMAEMA)和聚(2-(二甲氨基)乙基甲基丙烯酸酯)-嵌段-聚(环氧乙烷)-嵌段-聚(2-(二甲氨基)乙基甲基丙烯酸酯)三嵌段共聚物(PDMAEMA-co-PEO-co-PDMAEMA),通过控制聚集制备了软木材硫酸盐木质素 pH 响应水凝胶。中性条件下形成了水凝胶,随着溶液 pH 值的增加或降低,水凝胶最终完全溶解成溶液,但在中和后水凝胶易于重组,如图 3 所示。Dai 等^[39]合成

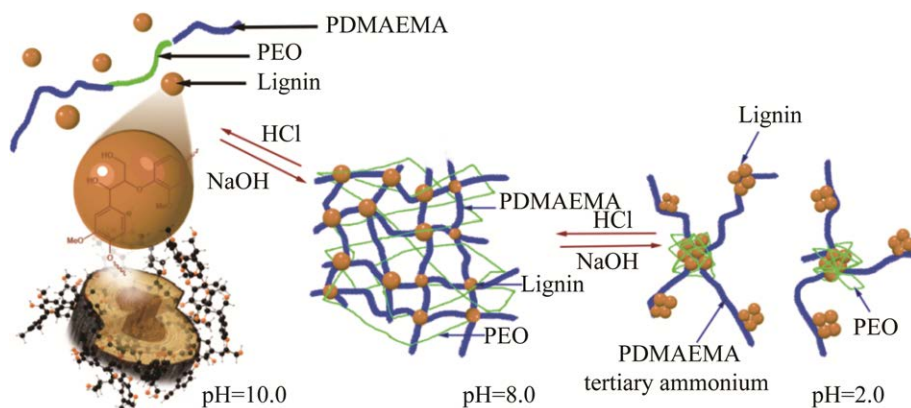


图 3 具有 pH 响应功能的木质素复合水凝胶的形成机理^[38]

Figure 3 Mechanisms of forming pH-responsive lignin composite hydrogels^[38].

了木质素复合水凝胶,其在软化/增强和直/弯曲形状之间表现出优异的 pH 刺激响应性能,交替循环可以在短短 1 min 内完成并可重复多次。这些新发现将为基于木质素的智能材料的新设计和新应用提供了更多可能性。

2.4 吸附材料

木质素复合水凝胶也是一种很有前途的吸附材料,基于木质素结构上的功能基团,采用烷基化、羟甲基化、烷氧化和磺甲基化等方法对木质素进行化学改性,改变其空间网络结构,可获得具有高吸附性能的木质素基吸附材料,用于吸收有机材料和无机离子,如废水中的染料、重金属离子等^[3]。染料常被用于解释吸附行为的参照物,介质的酸碱度会影响水凝胶表面的活性位点和染料分子的电离过程从而影响最终的吸收效果^[40]。在低酸碱度条件下,溶液中的质子与染料结合,减少了活性位点的数量,导致吸收不良。一旦染料处于高酸碱度条件下,电离过程增加,染料和水凝胶之间的吸引力倾斜,吸附增强。此外,在木质素磺酸盐结构中引入羧酸基团增强了阳离子染料和木质素复合水凝胶之间的相互作用,可显著增强水凝胶的染料吸收能力^[41]。

石墨烯是一种新材料,它被添加到木质素复合水凝胶中以增加活性位点和吸收。Li 等^[42]通过一步法合成了一种用于吸附 Pb^{2+} 的木质素磺酸盐改性石墨烯水凝胶 (lignosulfonate-modified graphene hydrogel, LS-GH)。石墨烯水凝胶的三维多孔结构通过使用具有不同含氧基团的木质素磺酸盐进行功能化修饰。石墨烯水凝胶自身具有较大的比表面积、多孔隙率和足够的活性位点,LS-GH 吸附剂对 Pb^{2+} 的去除表现出超高的吸附容量 (1 210.0 mg/g)。Sun 等^[43]也制备了一种新型的木质素磺酸盐改性石墨烯水凝胶以去除水溶液中的 Cr^{4+} 。结果表明,木质素磺酸

盐和石墨烯的结合可以显著提高 LS-GH 的吸附性能。LS-GH 具有高比表面积、相互连通的多孔结构,以及大量的含氧基团,特别适合吸附重金属, Cr^{4+} 捕获的超高吸附容量为 1 743.9 mg/g。

Mohan 等^[44]将木质素与果胶和结冷胶复合,木质素的甲氧基或甲基与果胶和结冷胶的羟基相互作用,得到了两种纳米复合材料。这些复合材料具有吸附染料的能力,且两种复合材料的最大染料去除效率与初始染料浓度都无关。染料吸附能力遵循伪二级吸附动力学的 Freundlich 吸附等温线。

Wei 等^[45]以木质素磺酸钠为原料,丙烯酰胺 (acrylamide, AM) 和丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 (acryloyloxyethyltrimethyl ammonium chloride, DAC) 通过自由基接枝共聚作用接枝到 LS 上合成功能性生物质三元共聚物木质素复合水凝胶吸附剂 (LAD)。LAD 吸附酸性红 (AR 73) 2 h 达到平衡,平衡吸附容量为 47.6 mg/g 和去除率为 95.2%。LAD 对 AR 73 的吸附与 Langmuir 等温吸附模型一致。这种吸附是单分子吸附,最大吸附容量为 409.8 mg/g。吸附是一个自发放热和熵减的过程。吸附动力学符合准二级模型,吸附活化能为 2.5 kJ/mol。此外,LAD 水凝胶吸附剂对 AR 73 有显著的吸附作用,可作为一种高效、可回收的生物质吸附剂用于阴离子染料废水的处理。

2.5 电极材料

木质素及其衍生物含有丰富的酚羟基,如果引入导电电极进行电荷传输,木质素可以转化为氧化还原活性的醌/对苯二酚结构,该结构的氧化还原电荷转移可有效提高电荷存储容量^[46-47]。Li 等^[48]以石墨烯和木质素磺酸盐水凝胶为原料制备了一种无金属超级电容器,其性能与报道的过渡金属伪电容超级电容器相当。因为木质素中醌基的可逆氧化还原电荷转移,

这种石墨烯/木质素磺酸盐水凝胶的电导率与比电容均比纯石墨烯水凝胶高两倍。贾倩倩等^[49]以木质素磺酸钠为功能大分子,氧化石墨烯为模板,在80℃温和条件下通过一步水热法制备木质素/石墨烯复合水凝胶(lignosulfonate-modified graphene hydrogel, LGH),并以此为电极材料直接组装超级电容器。LGH具有相互贯穿的网络结构,木质素磺酸钠成功引入到LGH的网络结构中。电流密度为1.0 A/g时,LGH在1.0 mol/L的HClO₄电解液中具有优异的质量比电容(140.0 F/g),为单纯石墨烯凝胶(81.0 F/g)的1.7倍,且该器件在电流密度为20 A/g条件下表现出较高的倍率性能。Cui等^[12]以活性炭和氧化石墨烯为原料,通过一步水热法制备了一种用于高性能超级电容器的海绵状复合水凝胶。该复合水凝胶内部呈现出丰富孔隙的三维网络结构,其中石墨烯和活性炭通过共价键强交联,这种独特的结构可显著提高复合电极的机械柔韧性,所制备的自组装柔性超级电容器在242 W/kg时的能量密度为26.9 Wh/kg,并且在5 000次充放电循环后具有约92.1%的电容保持率,证实了其在超级电容器中的潜在应用。Li等^[50]进一步将化学交联的木质素水凝胶电解质与电纺木质素/聚丙烯腈纳米纤维电极相结合来制备全木质素基柔性超级电容器。研究结果显示卓越的高电容与良好的电容保持率,而且具有较高的力学性能,例如柔韧性和抗老化性。其独立的柔性复合电极还实现了由互连多孔通道产生的电荷存储能力。

彭志远^[51]以木质素磺酸钠与单壁碳纳米管为原料,经过超声分散与水热反应得到木质素磺酸钠/碳纳米管压敏水凝胶。在最优电化学性能凝胶条件下,得到的复合水凝胶在三电极电池体系中1 A/g时比电容达到372.0 F/g,并且具有很好的压敏特性。Liu等^[52]通过使用硫酸

溶液对单一化学交联木质素复合水凝胶(Single chemical crosslinked, SC)进行简单处理,开发出一种具有优异压缩性的混合双交联木质素复合水凝胶电解质(double-crosslinked, DC)。这种合成的DC木质素复合水凝胶表现出较高的离子电导率(0.08 S/cm),且断裂时的压缩应力是SC木质素复合水凝胶的40倍。研究还发现,以DC木质素复合水凝胶作为电解质,聚苯胺(polyaniline, PANI)沉积碳布作为电极,可构建具有190.0 F/g高比电容和优异能量密度的柔性超级电容器。

2.6 木质素水凝胶其他应用

木质素复合水凝胶作为催化剂载体也具有十分广阔的应用前景,Gao等^[53]制备了一种基于甘氨酸改性木质素的新型纳米银固定化催化剂的水凝胶,其对于对硝基苯酚还原具有优异催化性能。该水凝胶具有丰富锚定位点的发达网络,可以在催化过程中提供稳定性和足够的牵引力来分散和稳定银纳米粒子,在重复使用10次后,水凝胶催化剂转化率仍保持在98%以上,且结构无明显劣化。Gao等^[54]通过进一步研究,成功制备了降解性能更为优异的对硝基苯酚用的木质素基水凝胶催化剂,由于该水凝胶中存在大量的羧基,银纳米粒子的生长可得到很好的控制,且未见有团聚现象。催化剂用于对硝基苯酚的催化反应速度快,在10次循环后还保持99%的催化效率。

木质素复合水凝胶在抗氧化方面也展现出应用潜能,You等^[55]采用简便的溶解-干燥-溶胀溶剂交换方法制备了木质素与聚(N,N-二甲基丙烯酰胺)复合水凝胶。制备的木质素复合水凝胶具有抗氧化性能和无毒特点,并表现出优秀的力学性能,如高弹性模量、超拉伸应变,以及极高的断裂能。

木质素复合水凝胶还可以作为敷料,Zhang

等^[56]设计并合成了一种新型木质素/聚(离子液体)复合水凝胶敷料,这种自愈水凝胶敷料是通过木质素/聚(离子液体)化合物之间的超分子相互作用获得的。而木质素表面通过共价键修饰的聚(离子液体)赋予了这种水凝胶敷料良好的抗菌活性和自愈性能。经测试表明,这种水凝胶敷料可促进伤口愈合,并且经过简单的高温消毒后仍能保持其优异的机械强度,可多次重复使用。

木质素复合水凝胶还表现出优异的抗菌活性和紫外线阻隔性能,Zhang等^[57]使用绿色生物物质单宁酸(TA)和木质素磺酸钠作为银纳米颗粒的载体,通过简单的微波辅助还原法制备了TA@LS-Ag/PVA复合水凝胶。该复合水凝胶表现出良好的导电性能、抗菌活性和紫外线阻隔性能。若将良好的力学性能与高电导率、电传感和优异的抗菌活性相结合,可为开发木质素柔性电子材料的应用提供可能性。

3 总结与展望

以木质素为代表的生物可再生聚合物以其生态友好、价格低廉、可生物降解、抗氧化抗菌等优点进入了人们的视野,生物基材料在许多不同领域都得到了应用。木质素大分子结构组成复杂、分子活性低、不易接枝、与基体的相容性差,向木质素引入亲水性结构有一定的难度,造成木质素复合水凝胶材料制备困难。为了开发性能稳定的木质素复合水凝胶产品,根据木质素的结构和木质素来源特点,可从以下几个方面开展研究:(1)使用原子转移自由基聚合或可逆加成断裂链转移聚合等聚合方法来控制合成材料的链长与三维结构,使得材料具备特定的基体功能。(2)在制备材料的过程中,采用物理、化学、微波辐射等联用的方法,使得木质素的活性基团变得更多,提高木质素的

反应活性。(3)对木质素表面的酚羟基等基团进行修饰,或者通过降低木质素与水凝胶两相界面的表面能,增加它们之间的相互作用,增强木质素与水凝胶材料的相容性。(4)对不同来源的木质素选择合适的物理化学与生物的方法进行特异性的降解与改性,提高木质素分子质量分布的均一性,获得具有特殊功能的功能基团。

REFERENCES

- [1] Sun SC, Sun D, Li HY, et al. Revealing the topochemical and structural changes of poplar lignin during a two-step hydrothermal pretreatment combined with alkali extraction. *Ind Crops Prod*, 2021, 168: 113588.
- [2] Wu YS, Lin ZX, Zhu X, et al. Hydrogenolysis of lignin to phenolic monomers over Ru based catalysts with different metal-support interactions: effect of partial hydrogenation of C(sp²)-O/C. *Fuel*, 2021, 302: 121184.
- [3] Santander P, Butter B, Oyarce E, et al. Lignin-based adsorbent materials for metal ion removal from wastewater: a review. *Ind Crops Prod*, 2021, 167: 113510.
- [4] Mondal AK, Xu DZ, Wu S, et al. Design of Fe³⁺-rich, high-conductivity lignin hydrogels for supercapacitor and sensor applications. *Biomacromolecules*, 2022. DOI: 10.1021/acs.biomac.1c01194
- [5] Sun L, Mo ZY, Li Q, et al. Facile synthesis and performance of pH/temperature dual-response hydrogel containing lignin-based carbon dots. *Int J Biol Macromol*, 2021, 175: 516-525.
- [6] Jiao GJ, Ma JL, Li YC, et al. Removed heavy metal ions from wastewater reuse for chemiluminescence: successive application of lignin-based composite hydrogels. *J Hazard Mater*, 2022, 421: 126722.
- [7] Culebras M, Barrett A, Pishnamazi M, et al. Wood-derived hydrogels as a platform for drug-release systems. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9(6): 2515-2522.
- [8] Zhang Y, Mao JC, Jiang WK, et al. Lignin sulfonate induced ultrafast polymerization of double network hydrogels with anti-freezing, high strength and conductivity and their sensing applications at extremely cold conditions. *Compos B Eng*, 2021, 217: 108879.
- [9] Chandna S, Thakur NS, Kaur R, et al. Lignin-bimetallic nanoconjugate doped pH-responsive

- hydrogels for laser-assisted antimicrobial photodynamic therapy. *Biomacromolecules*, 2020, 21(8): 3216-3230.
- [10] Wang XH, Li X, Peng LL, et al. Effective removal of heavy metals from water using porous lignin-based adsorbents. *Chemosphere*, 2021, 279: 130504.
- [11] Liu YL, Chen HY, Mo QM, et al. Removal of cadmium and tetracycline by lignin hydrogels loaded with nano-FeS: nanoparticle size control and content calculation. *J Hazard Mater*, 2021, 416: 126262.
- [12] Cui LL, Li Y, Jia MY, et al. A self-assembled and flexible supercapacitor based on redox-active lignin-based nitrogen-doped activated carbon functionalized graphene hydrogels. *J Electrochem Soc*, 2021, 168(5): 053504.
- [13] Shuai L, Amiri MT, Questell-Santiago YM, et al. Formaldehyde stabilization facilitates lignin monomer production during biomass depolymerization. *Science*, 2016, 354(6310): 329-333.
- [14] Thakur S, Govender PP, Mamo MA, et al. Progress in lignin hydrogels and nanocomposites for water purification: future perspectives. *Vacuum*, 2017, 146: 342-355.
- [15] Lupoi JS, Singh S, Parthasarathi R, et al. Recent innovations in analytical methods for the qualitative and quantitative assessment of lignin. *Renew Sustain Energy Rev*, 2015, 49: 871-906.
- [16] Constant S, Wienk HLJ, Frissen AE, et al. New insights into the structure and composition of technical lignins: a comparative characterisation study. *Green Chem*, 2016, 18(9): 2651-2665.
- [17] Thakur VK, Thakur MK. Recent advances in green hydrogels from lignin: a review. *Int J Biol Macromol*, 2015, 72: 834-847.
- [18] 运晓静, 迟明超, 郭晨艳, 等. 木质素基水凝胶的研究进展. *中国造纸*, 2019, 38(10): 62-67.
Yun XJ, Chi MC, Guo CY, et al. Research progress in lignin-based hydrogels. *China Pulp Pap*, 2019, 38(10): 62-67 (in Chinese).
- [19] Ma YL, Lv L, Guo YR, et al. Porous lignin based poly (acrylic acid)/organo-montmorillonite nanocomposites: swelling behaviors and rapid removal of Pb (II) ions. *Polymer*, 2017, 128: 12-23.
- [20] 冯清华, 谌凡更. 含木质素水凝胶的研究进展. *纤维素科学与技术*, 2011, 19(4): 67-73.
Feng QH, Chen FG. Lignin-containing hydrogels. *J Cellul Sci Technol*, 2011, 19(4): 67-73 (in Chinese).
- [21] Xue BL, Wen JL, Sun RC. Ethanol organosolv lignin as a reactive filler for acrylamide-based hydrogels. *J Appl Polym Sci*, 2015, 132(40): 42638.
- [22] Meng Y, Lu J, Cheng Y, et al. Lignin-based hydrogels: a review of preparation, properties, and application. *Int J Biol Macromol*, 2019, 135: 1006-1019.
- [23] Mondal AK, Wu S, Xu DZ, et al. Preparation of lignosulfonate ionic hydrogels for supercapacitors, sensors and dye adsorbent applications. *Int J Biol Macromol*, 2021, 187: 189-199.
- [24] Rudnitskaya A, Evtuguin DV, Costa LC, et al. Potentiometric chemical sensors from lignin-poly(propylene oxide) copolymers doped by carbon nanotubes. *Analyst*, 2013, 138(2): 501-508.
- [25] Wang QH, Pan XF, Lin CM, et al. Biocompatible, self-wrinkled, antifreezing and stretchable hydrogel-based wearable sensor with PEDOT: sulfonated lignin as conductive materials. *Chem Eng J*, 2019, 370: 1039-1047.
- [26] 曹梦楠. 木质素磺酸钠刺激响应性水凝胶的合成及其性能研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2020.
CAO MN. Study on synthesis and properties of stimulated responsive hydrogels by sodium lignosulfonate[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2020.
- [27] Han X, Lv ZL, Ran FL, et al. Green and stable piezoresistive pressure sensor based on lignin-silver hybrid nanoparticles/polyvinyl alcohol hydrogel. *Int J Biol Macromol*, 2021, 176: 78-86.
- [28] Cai JQ, Zhang X, Liu WF, et al. Synthesis of highly conductive hydrogel with high strength and super toughness. *Polymer*, 2020, 202: 122643.
- [29] Passauer L, Struch M, Schuldt S, et al. Dynamic moisture sorption characteristics of xerogels from water-swallowable oligo (oxyethylene) lignin derivatives. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(11): 5852-5862.
- [30] Sun YJ, Ma YL, Fang GZ, et al. Controlled pesticide release from porous composite hydrogels based on lignin and polyacrylic acid. *BioResources*, 2016, 11(1): 2361-2371.
- [31] 李迎新. 木质素基载药微球的制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
Li YX. Lignin-based microsphere: preparation and performance on encapsulating pesticide[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017 (in Chinese).
- [32] Liu XQ, Li Y, Meng Y, et al. Pulping black liquor-based polymer hydrogel as water retention material and slow-release fertilizer. *Ind Crops Prod*, 2021, 165: 113445.
- [33] 姚奋尖, 向育君, 冯伟, 等. 改性木质素磺酸钠水凝胶对阿魏酸哌嗪的缓释作用研究. *离子交换与吸附*, 2016, 32(2): 134-140.
Yao FJ, Xiang YJ, Feng W, et al. Sustained release of ferulic acid piperazine from modified lignosulfonate hydrogel. *Ion Exch Adsorpt*, 2016, 32(2): 134-140 (in

- Chinese).
- [34] Jin C, Song WJ, Liu T, et al. Temperature and pH responsive hydrogels using methacrylated lignosulfonate cross-linker: synthesis, characterization, and properties. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6(2): 1763-1771.
- [35] Zhu WY, Lu JS, Dai L. Multifunctional pH-responsive sprayable hydrogel based on chitosan and lignin-based nanoparticles. *Part Part Syst Charact*, 2018, 35(12): 1800145.
- [36] Figueiredo P, Ferro C, Kemell M, et al. Functionalization of carboxylated lignin nanoparticles for targeted and pH-responsive delivery of anticancer drugs. *Nanomedicine (Lond)*, 2017, 12(21): 2581-2596.
- [37] 袁志林, 陈海珊, 李子院, 等. pH 响应型蔗渣木质素水凝胶的制备及其对蛋白质的控释性能. *广西植物*, 2017, 37(2): 248-254.
- Yuan ZL, Chen HS, Li ZY, et al. Synthesis of pH-responsive hydrogel based on bagasse lignin and controlled release of protein. *Guihaia*, 2017, 37(2): 248-254 (in Chinese).
- [38] Gao GZ, Xu WZ, Kadla JF. Reversible pH-responsive hydrogels of softwood kraft lignin and poly [(2-dimethylamino) ethyl methacrylate]-based polymers. *J Wood Chem Technol*, 2015, 35(1): 73-90.
- [39] Dai L, Ma MS, Xu JK, et al. All-lignin-based hydrogel with fast pH-stimuli responsiveness for mechanical switching and actuation. *Chem Mater*, 2020, 32(10): 4324-4330.
- [40] Feng QH, Li JL, Cheng HL, et al. Synthesis and characterization of porous hydrogel based on lignin and polyacrylamide. *BioResources*, 2014, 9(3): 4369-4381.
- [41] Yu CH, Wang F, Zhang CH, et al. The synthesis and absorption dynamics of a lignin-based hydrogel for remediation of cationic dye-contaminated effluent. *React Funct Polym*, 2016, 106: 137-142.
- [42] Li FF, Wang XL, Yuan TQ, et al. A lignosulfonate-modified graphene hydrogel with ultrahigh adsorption capacity for Pb(II) removal. *J Mater Chem A*, 2016, 4(30): 11888-11896.
- [43] Sun YC, Liu XN, Lv XT, et al. Synthesis of novel lignosulfonate-modified graphene hydrogel for ultrahigh adsorption capacity of Cr(VI) from wastewater. *J Clean Prod*, 2021, 295: 126406.
- [44] Mohanan DP, Mohan NP, Selvasudha NP, et al. Facile fabrication and structural elucidation of lignin based macromolecular green composites for multifunctional applications. *J Appl Polym Sci*, 2021: 51280.
- [45] Wei SX, Chen W, Tong ZM, et al. Synthesis of a functional biomass lignin-based hydrogel with high swelling and adsorption capability towards Acid Red 73. *Environ Sci Pollut Res*, 2021, 28(37): 51306-51320.
- [46] Kim SK, Kim YK, Lee H, et al. Superior pseudocapacitive behavior of confined lignin nanocrystals for renewable energy-storage materials. *ChemSusChem*, 2014, 7(4): 1094-1101.
- [47] Wang QH, Guo JJ, Lu XM, et al. Wearable lignin-based hydrogel electronics: a mini-review. *Int J Biol Macromol*, 2021, 181: 45-50.
- [48] Li FF, Wang XL, Sun RC. A metal-free and flexible supercapacitor based on redox-active lignosulfonate functionalized graphene hydrogels. *J Mater Chem A*, 2017, 5(39): 20643-20650.
- [49] 贾倩倩, 李凤凤, 杨桂花, 等. 木质素基凝胶电极材料的组装及其电化学性能研究. *中国造纸*, 2021, 40(4): 1-8.
- Jia QQ, Li FF, Yang GH, et al. Assembly of lignin-based hydrogel electrode materials and its electrochemical properties. *China Pulp Pap*, 2021, 40(4): 1-8 (in Chinese).
- [50] Li H, Zhao YH, Liu SQ, et al. Hierarchical porous carbon monolith derived from lignin for high areal capacitance supercapacitors. *Microporous Mesoporous Mater*, 2020, 297: 109960.
- [51] 彭志远. 全生物质基柔性超级电容器的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- Peng ZY. The study of all biomass-based flexible supercapacitors[D]. Changsha: Hunan University, 2018 (in Chinese).
- [52] Liu T, Ren XL, Zhang JM, et al. Highly compressible lignin hydrogel electrolytes via double-crosslinked strategy for superior foldable supercapacitors. *J Power Sources*, 2020, 449: 227532.
- [53] Gao C, Xiao LP, Zhou JH, et al. Immobilization of nanosilver onto glycine modified lignin hydrogel composites for highly efficient p-nitrophenol hydrogenation. *Chem Eng J*, 2021, 403: 126370.
- [54] Gao C, Wang XL, Wang HS, et al. Highly efficient and stable catalysis of p-nitrophenol via silver/lignin/polyacrylic acid hydrogel. *Int J Biol Macromol*, 2020, 144: 947-953.
- [55] You XY, Wang XL, Zhang HJ, et al. Supertough lignin hydrogels with multienergy dissipative structures and ultrahigh antioxidative activities. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(35): 39892-39901.
- [56] Zhang YW, Yuan B, Zhang YQ, et al. Biomimetic lignin/poly(ionic liquids) composite hydrogel dressing with excellent mechanical strength, self-healing properties, and reusability. *Chem Eng J*, 2020, 400: 125984.
- [57] Zhang X, Sun DT, Cai JQ, et al. Robust conductive hydrogel with antibacterial activity and UV-shielding performance. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59(40): 17867-17875.

(本文责编 郝丽芳)