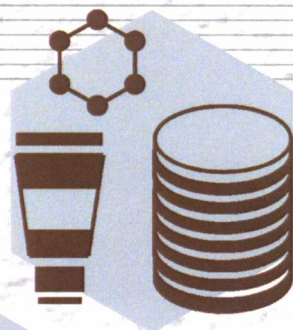
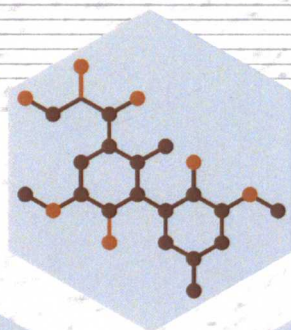
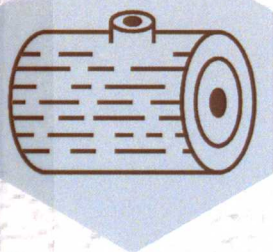




IGNIN AND ITS
FUNCTIONAL MATERIALS

木质素及其功能材料

戴林 司传领 编著



非外借



科学出版社

木质素及其功能材料

戴 林 司传领 编著

科学出版社

内 容 简 介

本书全面系统地叙述了木质素的基础知识,以及木质素复合材料、改性材料及纳米材料的发展过程和近年来的研究进展。本书不仅包含了木质素的存在形式、结构性质、分离检测,还详细介绍了不同形式的功能木质素材料的制备方法和最新且具代表性的研究工作。

本书可供轻工技术与工程、林产化学加工工程、天然高分子材料、农林资源高值化利用等专业的本科生、研究生、教师及相关科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

木质素及其功能材料 / 戴林, 司传领编著. —北京: 科学出版社, 2019.6
ISBN 978-7-03-061371-4

I. ①木… II. ①戴… ②司… III. ①木质素—功能材料—研究
IV. ①O636.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 103790 号

责任编辑: 付林林 张淑晓 / 责任校对: 杜子昂
责任印制: 吴兆东 / 封面设计: 耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京建宏印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 6 月第 一 版 开本: 720 × 1000 1/16

2019 年 6 月第一次印刷 印张: 11 1/8

字数: 224 000

定价: 88.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

木质素是自然界中唯一的芳香族有机高分子化合物，全球每年通过植物生长可产生 1500 亿 t 木质素，其总量仅次于农林生物质资源的纤维素。然而，在植物生长发育中举足轻重的木质素，在工业生产中却只作为木材水解和造纸副产物应用，并没有得到充分利用，反而造成了水及土壤的严重污染。由成本低廉、来源广泛的工业木质素，开发具有高附加值的功能材料，不仅可以降低企业生产成本、减少环境污染，而且顺应我国新材料高性能化、多功能化、绿色化的发展趋势，在推动可再生资源的生态化利用和缓解石化资源短缺方面具有重要意义。

木质素作为一种天然高分子材料，具有独特的化学结构和功能特性，在材料增强、污水处理、电化学及生物医药领域拥有良好的应用前景。目前，国内外在木质素功能材料领域的研究尚处于起步阶段，天然木质素具有的多生物活性、多功能性及高可塑性等优势尚未被充分开发，鉴于此，作者结合所从事的木质素理论和木质素功能材料开发的最新研究成果，撰写了本书。

作者在木质素等生物质基功能材料方面的相关研究得到了国家重点研发计划（2017YFB0307903）、国家自然科学基金（21706193）、天津市青年人才托举工程（TJSQNTJ-2017-19）及天津市自然科学基金（17JCQNJC05200）的资助，在此深表谢意。

本书第 1 章和第 2 章介绍了木质素基础知识及最新理论研究成果，第 3 章～第 6 章全面地叙述了木质素的分离与提纯、木质素的化学改性及降解、木质素/塑料复合材料、木质素基改性材料及纳米材料的研究理论和代表性实例。全书由戴林博士撰写，戴林博士和司传领教授统稿和定稿。刘瑞、朱威妍、胡立球、陆金顺、李园涛、赵聪、周文琴、邹竹帆、原绍禹等研究生参加了部分研究工作并做出了积极贡献。本书参考了大量国内外相关的书籍和学术论文，在此一并表示衷心的感谢。

近年来，木质素的基础科学及其功能材料研究发展迅速，虽然作者力求全面反映国内外该领域的工作及成果，但由于学识和经验有限，时间仓促，书中难免存在疏漏及欠妥之处，恳请专家和读者批评指正。

戴 林

2018 年 12 月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 木质素的存在	1
1.1.1 木质素的形成	1
1.1.2 木质素的分布	5
1.1.3 木质素的生物作用	6
1.2 木质素化学的发展	8
1.3 木质素材料的研究现状及展望	10
参考文献	16
第 2 章 木质素的结构及性质	18
2.1 木质素的化学结构	18
2.1.1 元素组成	19
2.1.2 官能团	20
2.1.3 芳香环结构及侧链结构	23
2.1.4 结构单元的连接	30
2.1.5 结构模型	36
2.2 木质素的物理性质	41
2.2.1 一般物理性质	41
2.2.2 高分子性质	44
2.2.3 木质素两亲性聚合物	47
参考文献	54
第 3 章 木质素的分离与提纯	57
3.1 分离木质素的分类	57
3.2 木质素残渣的分离方法	58
3.2.1 将木质素作为溶解残渣的分离方法	58
3.2.2 以溶解木质素为原理的分离方法	59
3.3 木质素提纯新方法	60
3.3.1 树脂法提纯木质素	60
3.3.2 有机溶剂法提纯木质素	62

3.3.3	膜法提纯木质素	64
3.3.4	凝胶色谱法提纯木质素	67
3.4	木质素总量的测定	68
3.4.1	硫酸法	68
3.4.2	酸性洗涤纤维法	69
3.4.3	乙酰溴法	69
3.4.4	改进 van Soest 法	70
3.4.5	紫外吸收光谱法	70
3.5	木质素结构分析方法	71
3.5.1	化学降解法	71
3.5.2	核磁共振法	75
	参考文献	77
第 4 章	木质素的化学改性及降解	80
4.1	衍生化	80
4.1.1	磺化改性	80
4.1.2	羟甲基化改性	81
4.1.3	胺甲基化改性	82
4.1.4	烷基化改性	83
4.1.5	季铵盐改性	84
4.2	接枝共聚	86
4.2.1	引发接枝	86
4.2.2	偶合接枝	97
4.3	化学降解	100
4.3.1	消除反应	100
4.3.2	亲核取代	104
4.3.3	氧化降解	105
4.3.4	还原降解	108
4.3.5	金属盐催化下醚键裂解	109
4.3.6	木质素衍生化后还原降解	110
4.4	生物降解	111
4.4.1	Lip 催化木质素模型物降解的化学机制	111
4.4.2	木质素降解酶类的特性	114
4.4.3	木质素(模型物)降解的代谢途径	115
4.4.4	木质素代谢与整个木纤材料代谢的关系	118
	参考文献	119

第 5 章 木质素/塑料复合材料	122
5.1 热塑性材料	122
5.1.1 挤出成型	124
5.1.2 模压成型	126
5.1.3 注射成型	127
5.1.4 吹塑成型	128
5.1.5 流延成型	129
5.2 热固性材料	130
5.2.1 木质素改性酚醛树脂	131
5.2.2 木质素改性聚氨酯	132
5.2.3 木质素改性环氧树脂	134
参考文献	136
第 6 章 木质素基改性材料及纳米材料	138
6.1 木质素改性生物降解材料	138
6.1.1 木质素填料增强效果	138
6.1.2 木质素填料固化效果	144
6.1.3 木质素填料提高热稳定性	145
6.2 木质素改性橡胶	146
6.3 木质素改性发泡材料	150
6.3.1 木质素其他组分共混改性发泡材料	150
6.3.2 木质素其他组分共聚改性发泡材料	151
6.4 木质素改性膜材料	153
6.4.1 旋涂法	153
6.4.2 流延法	153
6.4.3 自组装法	154
6.5 木质素改性水凝胶	155
6.6 木质素改性纳米纤维	156
6.7 木质素基微/纳米多孔材料	158
6.8 木质素基微/纳米粒子	160
6.8.1 木质素微/纳米粒子的制备	160
6.8.2 木质素微/纳米粒子在生物医药领域的应用	162
6.8.3 木质素微/纳米粒子对材料的补强作用	164
6.8.4 木质素微/纳米粒子在电化学方面的应用	165
6.9 展望	166
参考文献	166

第1章 绪 论

1.1 木质素的存在

1838年,法国化学家和植物学家 P. Payen 从木材中分离纤维素时发现,有一种物质总是与纤维素、半纤维素伴生,且含碳量更高,他将此物质称为“La matière Ligneuse Vertable”(法语,真正的木质物质)。1857年,德国学者 F. Schulze 分离出了这种化合物,并称之为“lignin”。lignin 是从木材的拉丁文“lignum”衍生而来,意为“木质素”或“木素”。

木质素与纤维素(cellulose)、半纤维素(hemicellulose)构成植物骨架。木质素主要存在于木本和草本植物中,还存在于所有维管植物中,在自然界储量极为丰富,每年全球通过光合作用可产生1500亿t木质素。就总量而言,木质素仅次于纤维素和甲壳素(chitin),是自然界中第三丰富的天然大分子有机物质。木质素在植物生长发育及工农业生产中具有重要作用。人类利用植物中的纤维素已有几千年的历史,但木质素结构复杂,对其研究从20世纪初的 Klason 木质素定量法、松柏醇起源学说,到20世纪40~50年代的木质素“乙醇分解实验”及“脱氢聚合实验”,一直以来未能有很好的利用。

鉴于木质素是一种极其丰富的天然资源,在资源日趋紧张的今天,人们越来越重视对木质素的研究、开发及利用。如今,大量的硫酸盐木质素(KL)和碱木质素(AL)作为木材水解工业和造纸工业的副产物,主要作为燃料为碱回收工段提供热能,但如此低值的利用是对木质素资源的极大浪费。因此,近年来对木质素高值化利用的研究日益增多。

1.1.1 木质素的形成

木质素的生物合成途径至今还没有完全清楚,一般认为大致可分为三个步骤:①莽草酸途径:植物通过光合作用产生葡萄糖,经过一系列酶促反应转化为莽草酸,再进一步形成 L-苯丙氨酸和 L-酪氨酸;②苯丙烷途径:由 L-苯丙氨酸(或 L-酪氨酸)形成羟基肉桂酸及其辅酶 A 酯类;③特异途径:从羟基肉桂酰辅酶 A 酯类到合成木质素三种主要单体对香豆醇(*p*-coumaric alcohol)、松柏醇(coniferyl alcohol)和芥子醇(sinapis alcohol),再由这些单体经过复杂的生物反应、生物化学反应和化学反应生成木质素。

1. 肉桂酸和对香豆酸的形成

在所有的植物中，肉桂酸 (cinnamic acid) 和对香豆酸 (*p*-coumaric acid) 都是木质素生物合成的前体物质，它们的碳骨架均可完整地掺入到木质素中，其中对香豆酸由于对羟基的存在而可直接掺入到木质素中。

肉桂酸：由 L-苯丙氨酸在苯丙氨酸裂解酶 (PAL) 的催化作用下脱氨基形成。

对香豆酸：一方面可以由肉桂酸在肉桂酸-4-羟基化酶 (C4H) 的催化作用下生成。另一方面可以由对羟苯基丙酮酸经氨基化作用形成 L-酪氨酸，随后在酪氨酸脱氨酶 (TAL) 的催化下脱氨基直接形成对香豆酸。

已知所有的植物都有苯丙氨酸的脱氨基过程，但酪氨酸的脱氨基作用仅在禾本科植物中发生，因为禾本科植物除含 PAL 外，还广泛含有 TAL，但 PAL 的活性比 TAL 高得多。因此禾本科植物能从 L-苯丙氨酸和 L-酪氨酸两条途径来合成对香豆酸，但 TAL 被认为只起辅助作用。而裸子植物和被子植物因不含有 TAL 而只能通过 L-苯丙氨酸途径合成对香豆酸。

2. 对香豆醇、松柏醇和芥子醇的形成

对香豆醇：对香豆酸在 4CL (含义见图 1-1, 下同) 作用下生成相应的对香豆酰辅酶 A 酯，随后在 CCR 的作用下还原成对香豆醛。最后，CAD 催化对香豆醛生成对香豆醇。

松柏醇：对香豆酸在 C3H 作用下在 C3 位发生羟基化，生成咖啡酸，随后在 COMT 作用下可继续形成阿魏酸。阿魏酸在 4CL 作用下生成阿魏酰辅酶 A 酯，CCR 将阿魏酰辅酶 A 酯还原成松柏醛。最后，CAD 催化松柏醛生成松柏醇。

芥子醇：阿魏酸在 F5H 作用下生成 5-羟基阿魏酸，随后在 COMT 和 4CL 作用下先后生成芥子酸和芥子酰辅酶 A 酯。CCR 将芥子酰辅酶 A 酯还原成芥子醛。最后，CAD 催化芥子醛生成芥子醇。

三种物质的形成可由多个途径生成 (图 1-1)，当生物体内某一种物质缺乏时，可以利用其他物质来形成所需的产物，保证了木质素能及时地合成。

3. 木质素单体的聚合

木质素单体生成后，先转变为稳定的 β -葡萄糖苷的形式在细胞壁中储存和输送 (图 1-2)，聚合过程为糖苷形式的木质素单体在 β -葡萄糖苷酶的作用下析出葡萄糖，生成相应的酚的形式。酚形成的木质素单体又在过氧化物酶或脱氨酶的作用下，通过电子传递，脱氢后形成共振稳定的苯氧自由基 (phenoxy radical) 及其共振体。

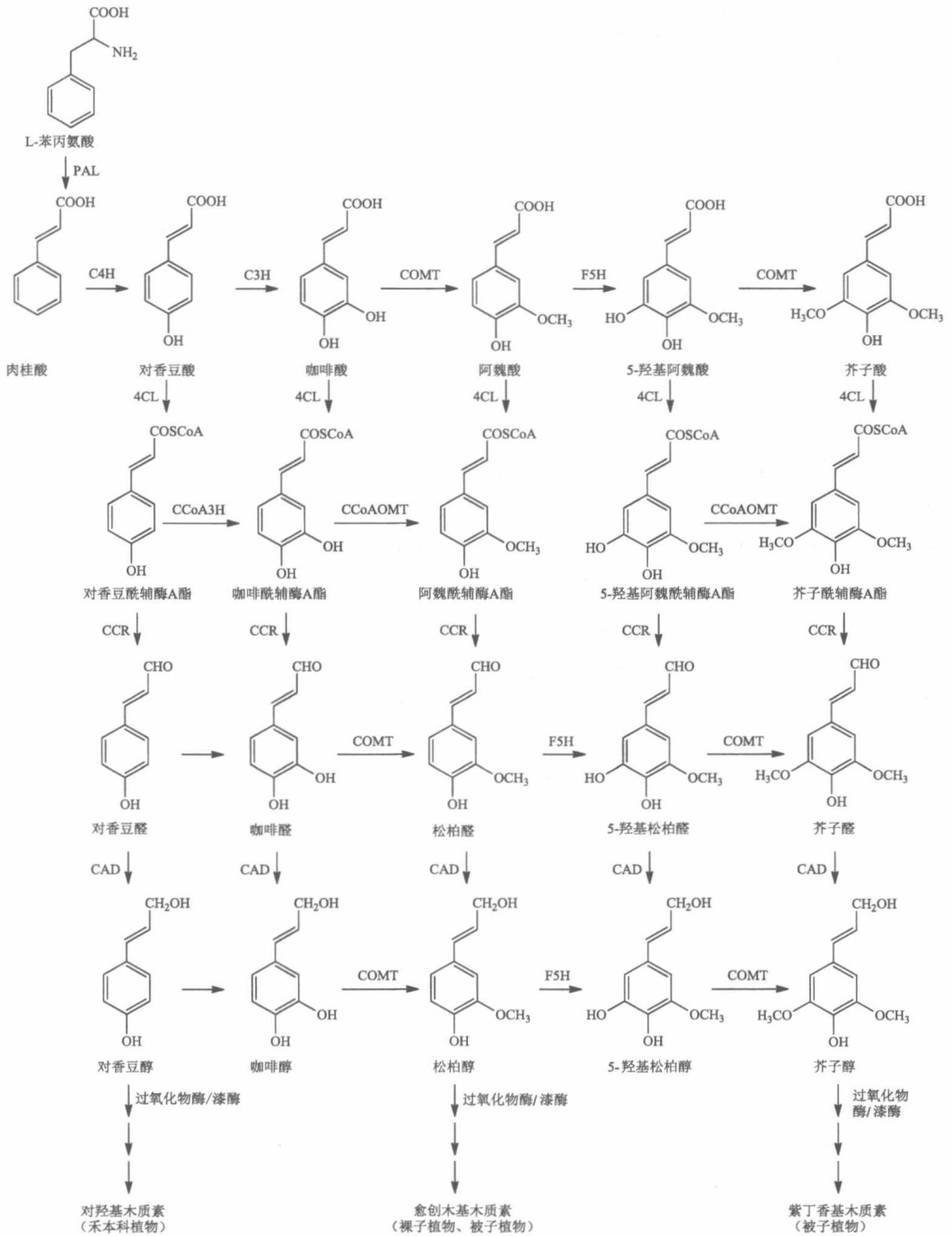


图 1-1 木质素单体的生物合成

PAL: 苯丙氨酸裂解酶; C4H: 肉桂酸-4-羟化酶; C3H: 对香豆酸-3-羟化酶; COMT: 咖啡酸-5-羟基阿魏酸-O-甲基转移酶; F5H: 阿魏酸-5-羟化酶; 4CL: 4-香豆酸辅酶 A 连接酶; CCoA3H: 香豆醇辅酶 A-3-羟化酶; CCoAOMT: 咖啡酰辅酶 A-O-甲基转移酶; CCR: 肉桂酰辅酶 A 还原酶; CAD: 肉桂醇脱氢酶

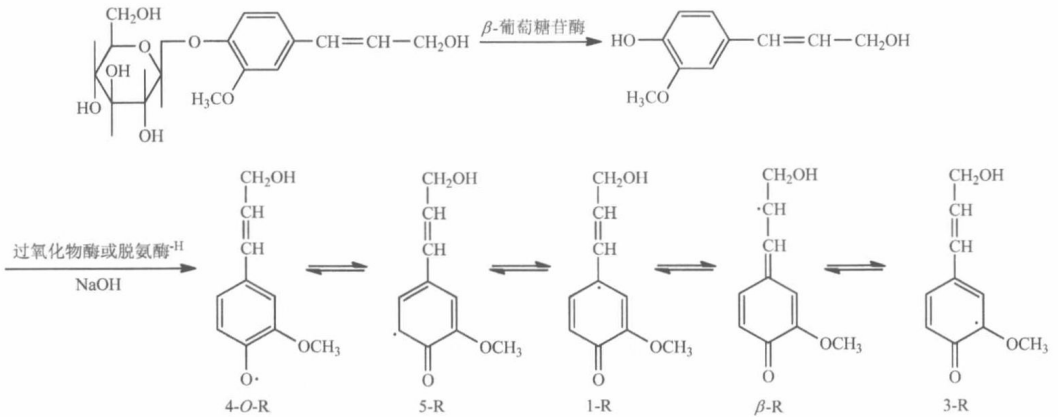


图 1-2 松柏醇的形成及其脱氢作用

两种自由基相遇会互相耦合，生成具有亚甲基醌结构的木质素二聚体。该结构与水、糖或木质素结构单元加成可形成稳定结构。另外，由于木质素的形成是在纤维素与半纤维素形成之后，如果与亚甲基醌结构加成的是碳水化合物，则会形成木质素和碳水化合物复合体 (lignin carbohydrate complexes, LCC)。研究表明，这些自由基中 1-自由基 (1-R) 和 3-自由基 (3-R) 由于空间位阻和热力学不稳定性很难发生聚合，而 4-氧-自由基 (4-O-R)、 β -自由基 (β -R) 和 5-自由基 (5-R) 间则容易发生聚合。图 1-3 为以松柏醇为例发生聚合的情况。

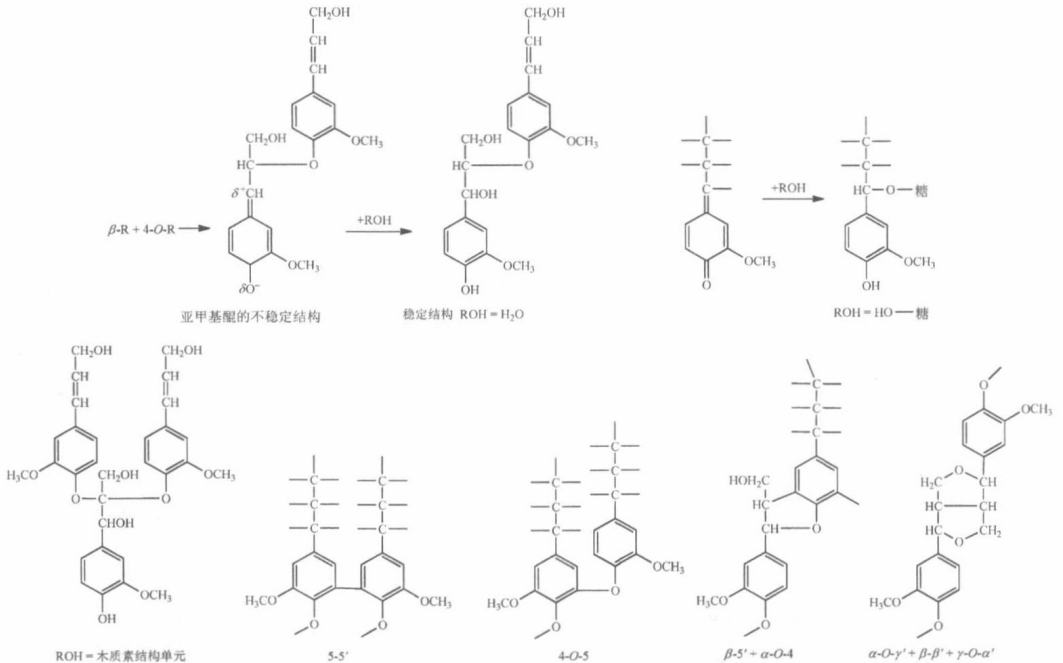


图 1-3 木质素单体的自由基聚合

形成的这些木质素二聚体本身也可进一步脱氢形成自由基，继续与其他自由基结合，反复发生加成反应，使木质素高分子化。研究表明，在植物细胞壁中，木质素在分子生成阶段，单体或低聚物的自由基主要是向已经堆积的木质素生长末端“接枝”，也称为“木质素的末端聚合”（end polymerization）。这种“接枝”是三维空间的、随机的，这也是造成木质素结构复杂的原因之一。

1.1.2 木质素的分布

在自然界中，木质素存在于各种种子植物中，一般认为藻类植物中不存在木质素。苔藓植物是否具有木质素目前尚有疑问。土壤和江河湖海的沉积物中也普遍存在木质素，甚至有些天然水体中也有木质素。木质素的特殊结构使之具有较高的化学稳定性和抗微生物降解的能力，死亡的植物、掉落到土壤中的树叶或果实腐烂后，木质素残留于土壤中，经雨水或流水冲刷，成为江河湖海中沉积物的有机组分。沉积物中的木质素是海洋环境中陆源有机物的一种良好的生物标志物，在海洋生物、地球化学中的应用具有很高的科学价值。

在成熟植物的根、茎、叶、皮、果实壳及种子里存在着结构和分子量不同的木质素。植物越成熟，其木质素的含量越高。植物的种属不同，其化学组成有很大的差别，木质素含量在树种间存在着差异，例如，裸子植物比被子植物的木质素含量高，热带产木材比温带产木材的木质素含量略高，针叶木比阔叶木的木质素含量略高。阔叶木平均木质素含量为 21%（颤杨 16%、美国榆 24%、大叶水青 22%、白桦 19%、黄桦 21%、糖槭 24%），而针叶木平均木质素含量为 29%（香脂冷杉 29%、侧柏 31%、加拿大铁杉 33%、短叶松 29%、白云杉 27%、美洲落叶松 29%）。禾本科植物的竹子，其木质素含量有的与阔叶木接近（安徽芦竹 19%、四川西风竹 23%、四川黄竹 24%）有的与针叶木接近（福建毛竹 31%、四川慈竹 31%、江苏淡竹 33%）。其他禾本科植物的木质素含量则接近阔叶木（小麦草茎秆 22%、芦苇 20%、芒草 20%、荻 19%、甘蔗 20%、龙须草 14%、芨芨草 17%、玉米秆 18%、高粱秆 23%）。

同一植物的不同部位的化学组成同样具有较大差别，例如，云杉树干、树枝、韧皮、外皮的木质素含量分别为 28%、34%、16%、27%；稻草茎秆的木质素含量仅为 12%，其穗部、节部、叶及叶鞘的木质素含量却高达 33%、27%、30%及 30%。植物的不同生长发育阶段，其化学组成有很大的差别，木质素填充于细胞壁内的纤维框架内的过程有可能导致个体内的非均匀分布，树干越高，木质素含量越低，即垂直分布上的不均一性。个体内木质素含量除了在垂直分布上的变化外，还在径向分布上存在差异，大多数针叶木心材木质素比边材少，在阔叶木中则无明显差异。树干的下部，春材的木质素较多，中间部分大致相同，而在树干的上部，

秋材的木质素含量多。木质素含量在群体间的差异很小，木质素含量差异与种源所处的纬度、经度、无霜期、年均温度及年降雨量相关不密切，同时与胸径及年轮宽度无关^[1]。

在植物细胞壁中，木质素主要分布在木质部的管状分子和纤维、厚壁细胞、厚角细胞、特定类型表皮细胞的次生壁（secondary wall）中。典型的细胞壁是由胞间层（intercellular layer）、初生壁（primary wall）及次生壁组成的，次生壁又分外层（S₁）、中层（S₂）和内层（S₃）^[2]。一般，木质素在植物结构中的分布是有一定规律的，胞间层的木质素浓度最高，细胞内部浓度则减小，次生壁内层又增大。在裸子植物尤其在典型的针叶木的管胞中，细胞壁复合胞间层中木质素含量超过 50%，而次生壁的 S₂ 层中木质素含量不到 20%^[3]。由于次生壁在细胞壁中占有大量的体积，而胞间层较薄，所以木材中大部分木质素存在于次生壁中。细胞角隅区木质素化程度常比复合胞间层高，木质素浓度一般超过 70%。年轮内细胞壁形态的变化可能会引起早材和晚材中木质素含量的不同，晚材管胞的次生壁较厚，复合胞间层木质素浓度减少了，结果导致晚材木质素含量的降低。S₁ 层（次生壁外层）的木质素化程度也是变化的，木质素浓度通常比 S₂ 层低，在 S₁/S₂ 交界处，木质素的分布很不均匀。S₃ 层比相邻的 S₂ 层木质素化程度高^[4]。在被子植物尤其是典型的阔叶木导管的次生壁和胞间层中含有愈创木基结构单元的木质素，而纤维次生壁及薄壁细胞的细胞壁主要含有紫丁香基结构单元的木质素，同时也存在愈创木基结构单元的木质素。阔叶木次生壁和细胞间层中木质素的分布与针叶木中相似，但阔叶木次生壁木质素化程度比针叶木管胞低。

1.1.3 木质素的生物作用

1. 木质素与植物生长发育的关系

木质素是植物细胞壁的主要成分之一，植物的生长分化与细胞壁的活动紧密相关。植物细胞的分化过程实质上就是细胞发生一系列生理生化变化及形态结构变化的过程，而细胞分化及器官生长的过程需要苯丙烷类代谢产物的参与。植物的木质化过程是木质素在植物组织中的沉积过程，木质素主要沉积在导管细胞壁和维管束间的纤维细胞中^[5]，导管壁的次生加厚实际上是木质素不断沉积的结果。在植物的木质化过程中，木质素渗入细胞壁，填充于细胞壁构架内，从而加大细胞壁的硬度，增强了细胞的机械支持力或抗压强度，促进机械组织的形成，有利于巩固和支持植物体和水分的输导，同时，木质素的疏水性使木质部细胞壁具有疏水性，可增强水分的输导能力。

果实发育时期不同,其木质素的含量变化很大。在苹果幼果的果皮中不合成木质素,随着细胞膨大期的开始,木质素逐渐合成。果皮中木质素含量与果皮的发育时间及果皮中过氧化物酶(POD)的活性呈正相关。丝瓜在开花后的果实发育期间,中小维管束数目迅速增加,木质素含量在5~8天迅速上升,12天后,木质素就达干重的40%,第33天达45%。这说明在果实生长阶段伴随着十分旺盛的木质素合成过程,也说明在果实内部木质化非常活跃。而一般木本植物的木质素含量只有40%,可见木质化在丝瓜果实中占了相当大的比例。随着木质素含量的增加,薄壁细胞大量分化成导管分子^[6],第12天后,中维管束数目上升而小维管束数目下降,说明12天后主要进行维管束内的导管分化。

2. 木质素与植物抗逆性

木质素代谢与植物的抗病、抗虫、抗涝、抗寒等抗逆生理均有一定的相关性,植物体内木质素的含量与其抗病性的程度呈显著的正相关性,植株在受到病菌侵染或诱导抗性中,都伴随着如PAL等木质素合成有关酶类活性的增加,木质素含量也增加,从而提高了植物的抗病性。在绿豆叶片受细菌侵染后,PAL和POD活性会急剧升高。不同小麦品种在小麦白粉病菌接种后,木质素含量的增加与小麦品种的抗病性存在着正相关关系,不同抗性小麦在接种白粉菌后12h,都出现PAL活性高峰:在小麦抗病品种中,酶的活性峰较高,持续时间长,而小麦感病品种的酶活性峰则迅速降低,24h即接近正常水平^[7]。Ride和Barber^[8]认为木质化作用主要在以下六个方面有助于寄主植物的抗病性。

(1) 木质化作用可以使木质素进入细胞壁,使细胞壁增厚,并增强细胞壁的韧度,从而提高了细胞壁抗真菌机械侵入的能力。

(2) 在诱导物诱导后,细胞壁的木质化可抵抗真菌酶的降解,这一现象是因为木质素的沉积减少了细胞壁降解酶与多糖接触的机会。

(3) 在诱导物诱导后,细胞壁的木质化作用可限制真菌酶和毒素向寄主的扩散。

(4) 木质化作用可以建成一个防御机制,从而阻止营养与水分的自由流动,使病原物不能得到营养与水分而死亡。

(5) 木质素合成过程中产生的酚类前体物可降低病原物的膜、酶和毒素的生物活性。

(6) 木质化作用可以钝化真菌的生长点,限制真菌的生长,真菌的菌丝可吸收木质素,使菌丝顶端木质化而不能生长。

木质素在植物防御体系中发挥着重要的作用,保护细胞免受物理的、化学的或生物的破坏。木质素的低分子酚类前体及其聚合时产生的自由基可以破坏病原物的膜、酶和毒素。木质素还能防止细胞中多糖的降解。

1.2 木质素化学的发展

木质素结构复杂，到目前为止只认识它的基本结构单元及其连接方式，并导出结构模型。从发现木质素至其研究早期，众多科学家为此做出了重要的贡献（表 1-1）。

表 1-1 木质素研究早期时科学家做出的突出贡献

年份	姓名	贡献
1830	A. Payen	提出木材由纤维素和另外一种碳含量更高的物质组成，且该物质镶嵌于纤维素之间 ^[9]
1857	F. Schulze	将这类高碳含量的木材溶出物命名为“lignin” ^[10]
1866	F. Tilgman	发展了亚硫酸盐制浆（SP）法，激发了人们对制浆过程中的化学反应及以木质素为重点研究对象的研究兴趣
1868	E. Erdman	提出木质素由芳香族化合物构成
1874	F. Tiemann	从木材中分离出松柏萜（coniferin）和松柏醇（coniferyl alcohol） ^[11]
1890	M. Bamberger	发现木材中存在甲氧基（—OCH ₃ ） ^[12]
1896	P. Klason	提出了木质素在亚硫酸盐制浆过程中得到木质素磺酸盐产品的理论 ^[13]
1897	P. Klason	发现松柏醇与亚硫酸氢盐反应可生成与木质素磺酸盐性质相近的磺酸盐产物，由此提出了可由松柏醇生物合成木质素的方案，为木质素化学的研究提供了重要的科学依据，被视为木质素化学研究史上里程碑式的贡献

19 世纪末，木材化学制浆方法迅速发展并规模化应用，使制浆化学反应研究成为关注的焦点之一，其中木质素在制浆过程中的物理、化学行为更是研究的重中之重。1896 年，瑞典科学家 P. Klason 在关于亚硫酸盐法制浆红液和硫酸盐制浆黑液的研究报告中，提出了木质素在亚硫酸盐制浆过程中得到木质素磺酸盐产品的理论^[13]。随后，B. Holmberg 相继对木质素进行磺化，并用酚型和非酚型愈创木质素模型对其结构进行分析，提出了木质素磺化位置在木质素结构单元侧链 α -碳的醇羟基上^[14]。日本科学家三川礼和瑞典科学家 B. O. Lindgren 相继提出了木质素的 A 基和 B 基结构。其中，A 基由 X 基和 Z 基组成，这些基团可在整个 pH 范围内磺化；而 B 基仅能在酸性条件下磺化。后续研究证明，他们提出的“X 基”为木质素酚型结构，而且侧链 α -碳有醇羟基、醚键或酯键结构；“Z 基”为非酚型木质素结构，其侧链碳上同样有醇羟基、醚键或酯键结构；“B 基”为非酚型木质素，其侧链有醚键结构。这项开创性工作对木质素化学，尤其是木质素可控化学改性的发展起到了极大的推动作用。

早期木质素化学的研究，重点关注于木质素芳香族化合物的结构本质。虽然提出了木质素芳香结构的观点并获得了一些实验数据的支持，但是由于当时仪器

表征水平的限制, 没能直接证明木质素就是芳香族化合物。20 世纪 20 年代, 德国科学家 Karl Freudenberg 认识到, 木质素结构在一定程度上是按照特定规则有序排列的, 而且通过松柏醇脱氢和聚合反应成功合成了木质素, 并利用化学和光谱方法予以证明。他的这一成就突破了对木质素结构认识的障碍, 因此被誉为“木质素化学之父”。基于这一成果, 人们进一步发现苯丙烯盐基醇的衍生物(如松柏醇、芥子醇和对香豆醇等)均可直接作为木质素合成的前体。同期, 通过分析木质素进一步处理或降解的产物, 逐渐确立了木质素由苯丙烷结构单元构成的学说。具有代表性的工作包括: H. Hibbert 用乙醇-盐酸醇解木质素得到 Hibbert 酮(侧链上有酮羰基的苯丙烷单体)^[15]; E. Harris 发现木材氢解时可分离出丙基环己醇衍生物等^[16]。1945 年, P. W. Lange 用紫外吸收光谱法, 直接证明了植物细胞壁中存在木质素的芳香结构^[17]。至 20 世纪 70 年代, 人们对木质素分子结构的认识基本完成, 而且弄清了木质素在制浆、漂白过程中发生的主要反应, 获得大量具有应用价值的木质素产品。

纵观木质素化学发展史, 突出的研究进展主要表现在以下四个方面。

(1) 现代仪器表征手段在木质素结构研究中获得广泛应用, 形成了由紫外可见吸收光谱法(UV-Vis)、红外光谱(IR)、核磁共振(NMR)、电子自旋共振(ESR)、气相色谱-质谱法(GC-MS)、电子显微镜(EM)、时间飞行二次离子质谱(TOF-SIMS)^[18]等技术组成的木质素结构表征的方法体系。由此达成共识, 木质素是由苯丙烷基以醚键或 C—C 键结合形成的杂支链网络结构的聚合物, 其基本结构单元包括对羟苯基丙烷(H)、愈创木基丙烷(G)和紫丁香基丙烷(S)。特别是核磁共振波谱技术, 它能提供木质素结构中几乎全部碳、氢等原子类型的信息。Joseph L. McCarthy 首先利用 ¹H-NMR 分析木质素的化学结构, 发现木质素 α -羟基和 β -酯基间存在着稳定的氢键。目前, ¹³C-NMR 已由定性各碳原子类型发展到可定量分析; 二维核磁(2D NMR)能提供碳原子和质子的相关信息及木质素与碳水化合物之间的连接信息^[19]; ³¹P-NMR 用于测定木质素结构的羧基、醇羟基和酚羟基; ¹⁹F-NMR 能定量分析木质素中的醛、酮、醌基等。固体核磁技术可对木质素各碳原子的类型进行原位识别^[20]。木质素与碳水化合物的连接方式、弱相互作用协同机制和堆砌结构, 是调控木质素与生物大分子相互作用、发展高性能仿生材料的基础。

(2) 弄清了木质素的生物合成路线, 促进了转基因技术在调控植物中化学成分的研究, 针对木质素生物酶解等降解机制开展了大量研究^[21]。日本科学家 Takayoshi Higuchi 和美国科学家 John Ralph 在该领域做出了重要贡献, 分别于 1987 年和 2013 年获得 Anselme Payen 奖。其中, Takayoshi Higuchi 主要针对植物中木质素的形成机制, 开展木质素的生物降解及生物合成的研究^[22]。John Ralph 确定了影响木质素生物合成的化学因素, 并将该研究成果用于木质素基生物降解材料的研究。

制,设计更易降解的木质素材料。同时,发展了氧化降解、还原降解、酸解、硫代酸解、还原裂解衍生化(derivatization followed by reductive cleavage)等多种降解方法^[23-28]。结合上述提到的各种先进表征手段推动了木质素组成和结构的解析,而且逐渐成为制备附加值高的小分子化学品的重要手段。

(3)基本明确了木质素与半纤维素、纤维素之间的关系,认识到制浆、漂白过程中木质素的物理、化学行为,确定了不同制浆方法对应的木质素的结构特点^[29]。目前,研究和应用最多的是制浆过程中所得的木质素磺酸盐、硫酸盐木质素、碱木质素及有机溶剂提取所得的乙醇木质素。木质素磺酸盐来源于亚硫酸盐法制浆,是一种水溶性的多分散聚电解质,在保持天然木质素基本结构单元的基础上引入了磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$);硫酸盐法制浆可得到硫酸盐木质素,其基本特征是含有少量脂肪族的硫醇基团;碱法制浆的副产品是碱木质素,其分子量较低且多分散系数(M_w/M_n)值较大,同时甲氧基和酚羟基含量较高,醇羟基含量较低;Alcell木质素是利用酸性乙醇溶液提取的产物,保持了原木质素的 $\beta\text{-O-4}$ 结构,并且含有较多的极性羰基,有利于强分子间相互作用的形成。

(4)认识到木质素的超分子聚集态结构,证明了分子内和分子间氢键是形成木质素超分子结构的驱动力,是构建木质素纳米粒子和聚合物基质中的超分子微区的关键^[30,31]。加拿大科学家 David Goring 首先发现木质素磺酸盐以紧密的凝胶微粒形式存在于溶液中,粒径为20~50nm。他认为这主要归因于木质素磺酸盐的聚电介质特性,使其集聚成纳米尺度的不规则体。目前,普遍认为木质素超分子结构是一种无定形、杂乱的球形结构,但是无法应用现有经典方法准确描述木质素超分子结构,因此需要提出“复杂性科学”(science of complexity)的新概念对其进行深入研究^[32]。

自然界中的木质素因来源广泛而存在明显的结构差异性及不均一性,对其结构、化学反应机制及材料改性技术的研究是开发木质素功能材料的基础,这也这就要求人们在木质素结构及分子间的物理作用和化学反应机制等方面开展更加深入的研究。

1.3 木质素材料的研究现状及展望

木质素在自然界中储量丰富,且其分子结构中存在大量的芳香基、酚羟基、醇羟基、羰基、甲氧基、羧基、双键等多种活性官能团,因此,利用木质素开发功能材料一直受到研究人员的关注。近年来研究人员致力于通过化学反应、复合改性等方法,研究高性能、低成本的木质素改性材料或化学品,或者通过可设计的降解方法制得重要的化工原料。

化学改性法是制备木质素功能材料的有效途径之一。利用木质素分子上的多