

引用格式:周博鑫,沈姿伶,江京辉,等. 木质素分离及主要物理和力学性能的研究进展[J]. 材料工程,2024,52(2):122-134.
ZHOU Boxin, SHEN Ziling, JIANG Jinghui, et al. Research progress in isolation, main physical and mechanical properties of wood lignin[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(2): 122-134.

木质素分离及主要物理和力学性能的研究进展

Research progress in isolation, main
physical and mechanical properties
of wood lignin

周博鑫¹, 沈姿伶¹, 江京辉², 漆楚生^{1*}, 戴璐^{1*}

(1 北京林业大学 木质材料科学与应用教育部重点实验室,
北京 100083; 2 中国林业科学研究院 木材
工业研究所, 北京 100091)

ZHOU Boxin¹, SHEN Ziling¹, JIANG Jinghui²,
QI Chusheng^{1*}, DAI Lu^{1*}

(1 Key Laboratory of Wood Material Science and Application
(Ministry of Education), Beijing Forestry University, Beijing
100083, China; 2 Wood Industry Research Institute, Chinese
Academy of Forestry Science, Beijing 100091, China)

摘要:木质素是木材细胞壁的重要组成成分,其吸湿特性、热特性、力学特性等在木材的微宏观尺度相互影响,并对其高值化应用起决定性作用。本文从分子结构、分离方法、吸湿特性、热特性、力学特性五个方面综述了木材木质素的研究进展。木材木质素是高异质、不规则的三维网状高分子结构,相比原位木质素,不同分离方法的分离木质素有不同程度的解聚缩合,导致分离木质素分子结构、吸湿性、热特性、力学特性存在差异性。木材木质素具有近似 S 型等温吸附曲线且存在吸湿滞后现象,平衡含水率在 20%(质量分数)以下,可用 BET、GAB 理论定性描述和定量分析单层水分子吸附量。木材木质素在低温时具有高分子塑性特征,玻璃化转变温度为 90~160 °C,高温时具有热固性特性并发生热分解,先后发生 α -O-4、 β -O-4、脂肪烃碳碳键、5-5、4-O-5 键断裂,类原位木质素活化能为 82~150 kJ/mol。木质素在力学特性上各向同性,弹性模量总体随含水率的增大而减小,弹性模量为 2.8~9.0 GPa,剪切模量为 1.1~2.3 GPa,但研究范围局限在弹性阶段。在原位木质素绿色高效分离方法、木质素分子结构序列和木质素弹塑性力学性能等方面有待进一步深入研究。

关键词:木材木质素;分子结构;热特性;吸湿特性;力学特性

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000949

中图分类号: O636.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)02-0122-13

Abstract: Lignin is an important component of wood cell wall, and its moisture absorption characteristics, thermal characteristics, and mechanical characteristics influence each other at the micro-macro scale of wood, and play a decisive role in its high-value application. In this paper, the research progress of wood lignin was reviewed from five aspects: molecular structure, separation methods, moisture absorption characteristics, thermal characteristics and mechanical characteristics. Wood lignin is a highly heterogeneous and irregular three-dimensional network polymer structure. Compared with *in-situ* lignin, the lignin separated by different separation methods has different degrees of depolymerization condensation, which leads to differences in molecular structure, hygroscopicity, thermal properties and mechanical properties. Wood lignin has an approximate S-shaped isothermal adsorption curve and there is a hysteresis

phenomenon of moisture absorption. The equilibrium moisture content is below 20% (mass fraction), and the BET and GAB theories can be used to qualitatively describe and quantitatively analyze the adsorption capacity of monolayer water molecules. Wood lignin has high polymer plasticity at low temperatures with a glass transition temperature of 90-160 °C, and has a thermosetting property and thermal decomposition at high temperature, with α -O-4, β -O-4, carbon-carbon linkages of aliphatic hydrocarbons, 5-5 and 4-O-5 linkages breaking successively, and the activation energy of pseudo *in-situ* lignin is 82-150 kJ/mol. The mechanical properties of lignin are isotropic, and the elastic modulus is decreased with the increase of moisture content, with the elastic modulus of 2.8-9.0 GPa and the shear modulus of 1.1-2.3 GPa, but the research scope is limited to the elastic stage. The green and efficient separation method of *in-situ* lignin, the molecular structure sequence of lignin and the elastic-plastic mechanical properties of lignin need to be further studied.

Key words: wood lignin; molecular structure; thermal characteristic; hygroscopic property; mechanical property

木质素是自然界中含量仅次于纤维素的第二大天然三维网状高分子聚合物,在自然界中含量非常丰富,所有的维管植物(裸子植物、被子植物、蕨类植物)中都含有大量木质素^[1],其中木质素含量占针叶材干重的 24%~35% (质量分数,下同)、阔叶材干重的 17%~25%。在植物体内,木质素作为植物三大基体物质之一,具有黏结、增强纤维素、传递应力、疏导水分、抵抗外界不良环境、保护植物免受病原体危害等作用^[2-4]。作为单独的物质,木质素作为唯一一种可再生的天然芳香族化合物,在生物质能源方面具有开发潜力。此外,木质素具有天然的抗菌、抗紫外线、抗氧化性能、生物相容性、可降解性、高碳含量等优点,在天然防晒剂、医药载体、功能辅助剂、碳基材料等方面有较高研究潜力^[5-7]。随着全球社会经济与科技高速发展,超额碳排放导致全球气候变暖加剧,生物多样性降低,极端天气频发,木质素作为一种绿色、低碳材料,具有较大应用潜力^[8]。此外,木质素是木材中三大成分之一,其物理和力学性能不仅对其高值化研究和利用有重要意义,而且对木材微宏观尺度的物理和力学性能具有重要的影响,有助于进一步研究木材多尺度微宏观物理和力学性能模型,解译木材的热力学和湿力学等方面的机理。

1 木材木质素分子结构

木材木质素虽然受到基因调控作用形成,却不同于其他的有规则结构的生物大分子(蛋白质、多糖、核酸等),其分子构成不规则、无定形且分布不均匀,可从结构单元、连接键、官能团这三个方面描述木质素分子结构。

1.1 结构单元

C, H, O 三种元素是构成木质素的三大主要元素,质量分数分别约占 60%, 6% 和 30%^[1], H 含量相对较少,也含有微量 N 元素^[9]。木质素的分子结构及其形成过程密不可分,三种前驱物单元对-香豆醇(p-coumaryl alcohol)、松柏醇(coniferyl alcohol)和芥子醇(sinapyl alcohol)在酶促下产生三个基本结构单元对羟基苯基丙烷(H)、愈创木基丙烷(G)和紫丁香基丙烷(S)。H, S, G 在漆酶和氧化物酶作用下形成自由基,自由基偶合形成碳-碳键和醚键,形成以苯丙烷单体为结构单元的天然酚型高分子木质素^[10-11]。H, S, G 三大基本结构单元如图 1 所示^[12],主要区别在于甲氧基位置和数量上的不同,这也造成形成的键有些许不同, S 型单元的 C₃, C₅ 不易形成 5-5, β -5 键。此外,三种结构单元在针叶材和阔叶材中的含量不同,针叶材木质素主要以 G 单元为主和极少量的 H 型单元组成,阔

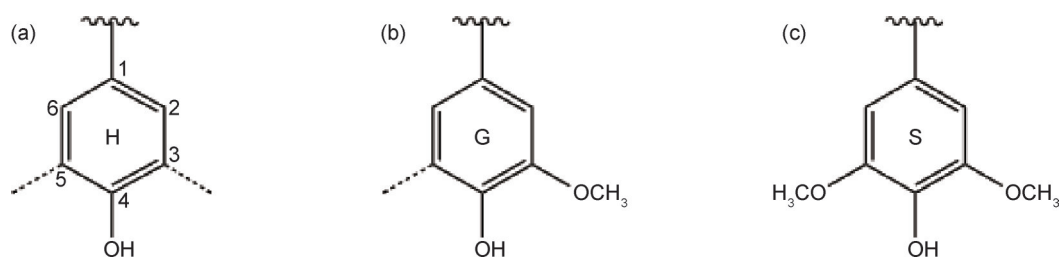


图 1 木质素基本结构单元^[12] (a)对羟基苯基丙烷;(b)愈创木基丙烷;(c)紫丁香基丙烷

Fig. 1 Basic structural units of lignin^[12] (a)p-hydroxyphenyl propane;(b)guaiacyl propane;(c)syringyl propane

叶材木质素主要是S单元和G型单元以及少量的H型单元组成^[13]。随着对木质素模型研究的不断突破,研究人员还发现了对羟基苯甲酸酯(pBA)、对香豆酸酯(pCA)、阿魏酸、肉桂醇、麦黄酮等非典型性的前驱体结构^[14-15]。上述非典型结构含量较少,并且有的目前只在特定植物中发现,如麦黄酮、pCA通常在禾本植物木质素中被发现,pBA可以在杨木、柳木、棕榈木等特定的木材中含有^[16]。

1.2 连接键

苯基丙烷三种单体单元间通过醚键和碳碳键连接,根据氧原子和碳原子位置的不同可以进一步细分,见表1^[17-23]。木质素中的醚键含量居多,占总连接键的60%~70%^[17],但是醚键比碳碳键更容易断裂。

醚键的连接主要有三种形式:烷基-芳基醚键(β -O-4, α -O-4, γ -O-4)^[17]、二芳基醚键(4-O-5)、二烷基醚键(α -O- γ)^[18]。 β -O-4约占总连接键的50%~60%,是木质素大分子中重要键型,针叶材木质素中大约有45%~50%的结构单元间是以 β -O-4键连接的,阔叶材种约有60%~62%^[19-21]。 β -O-4可进一步分为赤式和苏式两种构型,G单元和S单元形成的 β -O-4键赤式/苏式比例分别为1:1和3:1^[22],异构体的比例和S/G的比例相关。此外, β -O-4连接键含量较高的木质素,木质素呈现较为线性的分子。4-O-5连接键约占总连接键的5%^[23],低聚物之间发生偶联反应形成4-O-5醚键,这也是木质素大分子产生分枝结构的原因,常见于碱木质素^[18]。

表1 木材木质素连接键^[17-23]
Table 1 Wood lignin bonding bonds^[17-23]

Species	Linkage	Characteristic
Ether linkage	Alkyl-aryl ether linkages	β -O-4(50%-60%)
		α -O-4
		γ -O-4
	Diaryl ether linkage	4-O-5(5%)
	Dialkyl ether linkage	α -O- γ
Carbon-carbon linkage (15%-25%)		β -5
		β - β
		β -1 dienone spiral
		5-5

碳碳键主要有 β -5, β - β , β -1,5-5型以及 β -6, β -2, α - β 型等, β -5,5-5, β - β 连接键约占总连接键的15%~25%^[23]。 β -5,5-5型属于缩合型结构, β -5由两个苯环结构单元通过 β 位和另一苯环5位连接到一起,同时存在C—C和C—O键,这种连接方式很稳定,在发生降解时也能够保留,常见于G型结构单元中。5-5型是苯环上5号位碳原子之间连接,也称联二苯结构,在生物木质素中的含量很少,但是容易生成木质素支链结构^[1]。

1.3 官能团

木质素存在多种官能团,主要有甲氧基(—OCH₃)、羟基(—OH)、羰基等^[24],木质素来源和分离提取方法都会影响分离木质素官能团的分布和数量。如表2^[21,25]所示,根据官能团所处的不同位置,主要可以分为两部分:一类是位于结构单元苯环上,例如甲氧基、酚羟基;另一类是在苯环侧链上(脂肪烃),包括醇羟基、碳碳双键、羰基、羧基等^[21]。甲氧基主要位于苯环上,是木质素结构中的特征官能团,根据甲氧基所处位置区

别愈创木基丙烷和紫丁香基丙烷结构,其化学性质稳定,只有较强的氧化剂才能裂解下来。阔叶材含有大量愈创木基和紫丁香基,所以阔叶材甲氧基含量较多。羟基赋予木质素分子很强的氢键^[25],这影响木质素的物理和化学性质,如酚羟基会直接影响木质素分离过程中醚化和缩合程度。侧链碳碳双键不稳定,易发生氧化显色反应。一般认定羧基在原木木质素中不存在,是在分离木质素的过程中产生的^[1]。

1.4 木质素分布

木质素的数量和组成在植物种类、组织、细胞类型和细胞壁层之间和内部有很大差异^[12],成熟细胞壁一般是由胞间层(M)、初生壁(P)和次生壁(外层S1、中层S2、内层S3)组成,细胞壁形成的每个阶段都会发生木质素的沉积,在细胞壁不同层的沉积单元和浓度有差别,次生壁S层主要是S型木质素单元,在复合胞间层主要是G型和H型木质素单元^[21],也说明复合包间层含有较多的缩合型结构木质素。如图2所示,

表 2 木质素官能团特征^[21,25]

Table 2 Characteristics of functional groups of lignin^[21,25]

Location	Functional group	Characteristic
Benzene ring	Methoxy group	This group is stable but can be oxidized by strong oxidant, and its number and location have a significant influence on its characteristics
	Phenolic hydroxyl group	This group affects the degree of lignin etherification and condensation
Aliphatic hydrocarbon	Methoxy group	This group is easy to split and connect with other alkyl and aryl groups to form ether
	Alcoholic hydroxyl group	This group is hydrophilic and is easy to oxidize
	Carbon-carbon double bond	It is easy to occur oxidation color reaction
	Carbanyl group	Conjugated carbonyl can stabilize lignin
	Carboxyl	This group often exists in oxidized lignin

细胞角隅木质素浓度可以达到 70%，复合中间层(M+P)木质素浓度约 50%，S2 层木质素浓度约 20%，但是由于 S2 层占有大量体积，约四分之三的木质素位于 S2 区，四分之一的木质素位于复合中间层和细胞角隅区^[1,26]。木质素在针叶材和阔叶材中的含量占比也有差别，阔叶材中木质素约占 24%~35%，针叶材中木质素约占 17%~25%^[26]。

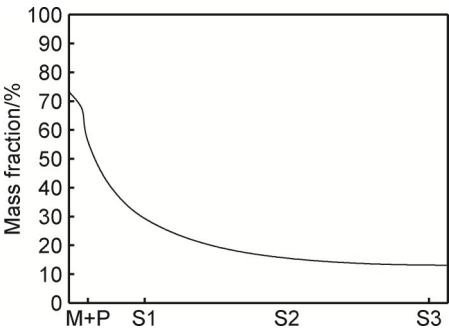


图 2 针叶木材木质素在细胞壁中的分布示意图^[26]

Fig. 2 Schematic diagram of wood lignin distribution in wood cell wall^[26]

木质素由 H,G,S 三大基本苯丙烷结构单元通过不同种类的碳碳键和醚键连接，排列组合形成三维网状高分子聚合物，此外，木质素还有少量的乙酰化结构以及与碳水化合物的交联结构^[27-28]，这都导致木质素具有高度异质性和复杂性的结构以及高效分离的困难性。目前，木质素结构模型所描述的只是按测定结果平均得出的一种假定结构，进一步研究特定木质素分离方法和分析手段对木质素结构有重要意义。

2 木质素分离方法

木质素大分子具有高异质性和不规则性，木质素分离过程中发生解聚转化，可获得不同相对分子质量、分子结构和物理化学性能的木质素，此外，木质素部分结构单元和纤维素、半纤维素某些糖基形成木质

素-碳水化合物复合体(LCC)连接^[29]，这都增加了高效分离高纯度木质素的困难。木质素的分离方法按照木质素对溶剂的可溶性角度可以分为两类：一类是将木质素作为不溶性成分被过滤分离；另一种是将木质素作为可溶性成分分离(见表 3^[30-45])。

2.1 不溶性木质素

酸木质素主要包含了硫酸木质素、盐酸木质素，酸将纤维素和半纤维素转变为葡萄糖、木糖等单糖溶解在水中，木质素以沉淀的方式析出，进一步纯化去除灰分、糖类等杂质。参阅美国 NREL 实验室 Klason 木质素方法，分离杉木、枫木木质素，得率分别为 30.56%，24.56%，与木质素含量 15%~40% 相比，Klason 木质素分离效率较高^[30]，常用于植物木质素含量的测定，被认为是能最大限度地将生物质中的木质素提取出来的标准方法^[31]。酸木质素发生高度缩合反应，但盐酸木质素相比硫酸木质素变化要小一些。高碘酸木质素有 20% 木质素被氧化，且含有大量羧基。

2.2 可溶性木质素

可溶性木质素包含离子液体分离木质素(ILT 木质素)、低共熔溶剂分离木质素(DES 木质素)、无机试剂分离木质素、有机试剂分离木质素和中性溶剂分离木质素。其中无机试剂分离木质素主要是指制浆造纸副产物工业木质素，中性有机试剂分离的木质素结构发生变化相对较少，类似原位木质素。

2.2.1 ILT 和 DES 木质素

离子液体具有熔点低、稳定性好、可设计、不挥发等优势，是一种绿色溶剂，离子液体分离木质素(ILT)与磨木木质素(MWL 木质素)结构相似，但是相对分子量较低，热稳定性能较差，此外，离子存在提纯困难、成本高、有一定毒性、生物降解性差缺点，在工业上广泛应用还有一定距离。低共熔溶剂(DES)是一种新型的一类离子液体溶剂，是 ILT 液体较好的替代品，DES 液体可设计、沸点高、熔点低、易回收、制备简单、价格低廉、可生物降解。通过设计氢键受体、供体

表 3 木材木质素分类^[30-45]
Table 3 Wood lignin classification^[30-45]

Separation method	Category	Name	Molecular characteristic
Insoluble lignin	Acid lignin	Klason lignin	Chemical properties of lignin changed greatly and the lignin was highly condensed during separation. This method is generally used for the determination of lignin content in plants
		Hydrochloric acid lignin	Large condensation occurs and the relative molecular mass is large
	Periodate lignin	Purves lignin	It has abundant linkage types, and hydroxyl and methoxyl groups are oxidized to form carboxyl group
Soluble lignin	Ionic liquids lignin	ILL lignin	β -O-4 linkage is partially broken with abundant phenolic hydroxyl groups. The relative molecular weight is lower than that of DES lignin
		DES lignin	It includes abundant linkage types with β -O-4 and C—C linkages partially broken and condensation reaction
	Inorganic reagent lignin	Lignosulfonate	α , β ether linkages are partially broken with sulfonate ions and a small amount of catechol retain and a relative molecular weight of 20000-50000
		Alkali lignin and lignin sulfonate	α , β -alkyl ether linkages and α -aryl ether linkages break with a relative molecular weight of 3000-5000. Condensation reaction occurs during isolation and the catechol structure is generated
		Formic acid lignin	β -O-4 linkage partially breaks, and the ether linkage is decomposed by oxidation with a molecular weight of 832-5879
	Organic solvent lignin	Ethanol lignin	α , β -aryl ether linkages are broken
		Dioxane lignin	α , β -aryl ether linkages and α -alkyl ether linkages are broken
		Brauns lignin	Abundant linkages are retained, but lignin only represents low molecular weight <i>in-situ</i> lignin
		Milled wood lignin	Linkages are completed and abundant with β -O-4 linkage partially broken
		Cellulolytic enzyme lignin	Linkage types are completed and abundant with β -O-4 linkage partially broken

种类和配比,并结合酶解方法、球磨、微波等辅助方法,实现对木质素选择性溶解和提取^[32-34],进一步设计抗解聚转化和缩合、高效选择降解 LCC 键的 DES 溶液种类和配比十分重要。

2.2.2 无机试剂分离木质素

制浆造纸工业每年分离约 1.4 亿吨纤维素,同时有 5000 万吨木质素副产物产生^[35],从造纸黑液中提取木质素成本低,但杂质多,为提取高纯度木质素增加了难度。目前根据制浆造纸方法可将木质素分为碱木质素、木质素硫酸盐、木质素磺酸盐,市售商品木质素还包括碱性木质素和脱碱木质素。

碱木质素一般是对 NaOH 制浆造纸的黑液进行酸沉淀得到的木质素,可进一步用有机溶剂(石油醚、乙醚等)提纯。碱木质素的醚键等连接键发生水解,分子量相比原位木质素要低,并且伴随氧化反应导致酚羟基和羧基含量更高,苯环上具有更多的共轭和非共轭 C=O 基团,导致碱木质素表面活性小,不溶于水。木质素硫酸盐是对 NaOH 和 Na₂S 制浆造纸的黑液酸沉淀得到的木质素,性质类似碱木质素^[36]。木质素磺酸盐主要来自亚硫酸盐制浆生产过程中,或者其

他木质素经过磺化或磺甲基化改性后的产物,是一种线性高分子结构。含有磺酸基的木质素可溶于酸性溶液中,可以将木质素从纤维素和半纤维素中分离。木质素磺酸盐具有亲水基团,可以溶于水,表面活性较大,具有较广的用途^[37]。此外,商品木质素中的碱性木质素、脱碱木质素是碱木质素的衍生产品,碱性木质素主要是指酸碱度呈现碱性的木质素,脱碱木质素是对碱木质素经过脱硫、氧化、水解、去甲基化等化学修饰制得。

2.2.3 有机试剂分离木质素

有机溶剂木质素通常是采用有机酸和醇类(如甲醇、乙醇、丁醇等)或者其他水溶液在添加和不添加催化剂的条件下分离的产物^[38]。这是一种无硫的工业木质素,纯度高、分子量均一、活性官能团丰富^[16],但是废液有机溶剂的回收率不高,有机溶剂成本高昂。甲酸木质素是一种新型制浆方法得到的木质素,具有更高纯度、更好的木质素改性潜力。二氧六环木质素是采用二氧六环-水-盐酸水解分离木质素的方法制得^[39],该方法可得到高纯度木质素,但是盐酸水解造成木质素中 α -芳基醚键, α -烷基醚键以及苯甲基结构

中的β-芳基醚键发生断裂^[40]。二氧六环木质素相对于其他分离方式,木质素发生较少的化学变化,一般用作木质素结构的实验研究^[41]。

2.2.4 中性溶剂分离木质素

天然木质素也叫 Brauns 木质素,这种方法是 1939 年由 Brauns 等^[31]提出,采用中性二氧六环溶剂提取。Brauns 天然木质素得率非常低,只有全木质素的 8%~10%,且含有 2%~3% 多糖聚砜等糖杂质。这种提取方法木质素基本不发生反应,但只提取了原本木质素低分子部分,一般认为不能作为整体原位木质素研究的试样。磨木木质素(MWL)对研磨后样品用中性二氧六环溶液抽提纯化,糖杂质可低到 0.05%。这种分离方式得到黄褐色非晶体粉末,木质素β-O-4 结构发生一定程度的降解,侧链氧化得到α酮羰基,得率小于 50%^[9,36,42],也有研究发现 MWL 在二维核磁谱图中显示有较多的缩合结构,表明 MWL 更多地来源于细胞胞间层^[43-44]。提取木质素和原位木质素的分子结构存在差异性,在物理、化学以及结构方面的分析

研究结果可以体现木质素部分的性能。酶解木质素(CEL)分离条件温和,利用生物酶选择性降解木质素和碳水化合物间的化学键,得到纯度极高、产率较高木质素,常用做原位木质素结构和性质研究样品。CEL 与 MWL 结构相似,但 CEL 的得率要高,降解程度较少,但得到的粗木质素残糖含量较高,且部分酶蛋白与木质素结合,难以完全除去^[40]。多种方法结合和优化可以相互弥补单一方法的不足,酶解磨木木质素(DEL)是结合酶解和球磨两种方法,得到纯度高、结构完整、得率高的木质素^[45],可用于其代表原位木质素进行结构和性能的研究,但同时也增加了 DEL 分离程序的复杂性。

木材木质素在不同的分离条件下,木质素会发生不同程度的解聚、氧化、缩聚等反应,各种分离方法有各自优缺点(见表 4)。每种方法的作用机制及特点不同,适用原料不同,分离木质素得率和成本差异性较大,针对不同原料设计特定的分离方法以达到高效、绿色分离木质纤维生物质中的木质素是必要的。

表 4 木材木质素分离方法的优缺点
Table 4 Advantages and disadvantages of wood lignin separation methods

Category	Name	Advantage	Disadvantage
Industrial lignin	ILL lignin	Similar to MWL, ILL lignin has better thermal stability than alkali lignin with short production period and industrial production potential	Solvent is toxic and expensive, ILL lignin has lower molecular weight and more phenolic hydroxyl groups
	DES lignin	Solvent is cheap, non-toxic and biodegradable, and DES lignin has high yield, short production period, and industrial production potential	Molecular weight distribution is wide with low molecular weight
	Alkali lignin and Lignin sulfate	Lignin is pulp and paper industry byproduct with mature technology and large yield	With a purity of 40%-45%, selement, lignin isn't conducive to later chemical modification for low chemical activity
	Lignosulfonate	Lignin is large yield, high molecular weight, and soluble in water but insoluble in organic solvents	Lignin has purity of 50% to 55% with sulfonic acid group
	Formic acid lignin	Purity is higher than that of lignin, which is a by-product of papermaking, and formic acid solution can be recycled	Structure has undergone a great change
Pseudo <i>in-situ</i> lignin	Brauns lignin	Molecular structure is similar to that of <i>in-situ</i> lignin	Low molecular weight and low yield
	Milled wood lignin	With high purity of > 90%, the lignin has small molecular structure change	Yield is low, and the separation process was complicated and the reaction conditions are harsh
	Cellulolytic enzyme lignin	Lignin has high yield of about 100%, high purity of > 90%, and abundant and complete linkage type	With long reaction cycle, the lignin is not suitable for mass production

3 木材木质素物理特性

木质素没有明确的一级结构,对木质素的分子结构实验探索停留在各种组成平均值的描述,对木质素性能的研究有一定的局限性^[46]。结构决定性能,性能决定用途,研究者已经对木质素的吸湿特性、热特性、

力学性能方面有相关研究,并且取得了一定成果。

3.1 木质素吸湿特性

木质素赋予木材一定的耐水性能和机械强度,其也具有一定程度的吸湿性,因为木质素分子中存在酚羟基、醇羟基、甲氧基等亲水基团,为水分子提供结合位点,在结合位点上形成初级吸着水,位点饱和后,形

成次级吸着水^[47]。木质素的吸湿性显著低于半纤维素^[48],微低于纤维素^[49],主要是由于纤维素水分子可及区(无定形区)较少。木质素吸湿性对木材吸湿性具有重要影响,也是木质素在不断变化环境中应用的关键性能。

图3比较了不同来源木质素的吸附和解吸特性,木质素的吸湿-解吸曲线近似S型,符合Ⅱ型等温吸附曲线,并且出现了明显的吸湿滞后现象,与木材的吸湿-解吸曲线趋势基本一致,但是吸湿率低于木材、纤维素和半纤维素^[50-51]。在高湿环境下,木质素最高平衡含水率可达到约20%^[47,52-53]。Hess等^[52]的研究表明,在相对湿度为95%时,杉木酶解磨木木质素的平衡含水率为18.99%,桦木酶解磨木木质素为18.40%。在79%的相对湿度下,纳米尺度下的碱木质素颗粒可以达到17%的含水率。由于各种木质素的分子结构不同,导致木质素的吸湿能力有略微差别,但是吸湿趋势基本一致。

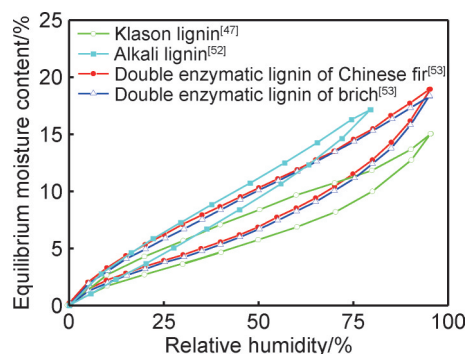


图3 木质素吸附解吸比较^[47,52-53]

Fig. 3 Comparison of lignin adsorption and desorption^[47,52-53]

在木质素吸湿特性定量预测方面,理论模型如Brunauer-Emmett-Teller (BET)理论和Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB)理论可用来定量表达木质素单层水分容量和表面积,且与动态水分吸附(DVS)的数据有良好的一致性。Rawat等^[54]使用BET理论估算杏仁桉Klason木质素单层吸着水极限含水量为5.3%,但适用于相对湿度在5%~40%环境下的木质素。Timmermann等^[55]在BET两个参数(单分子层容量和能量常数)基础上,引入了附加参数山梨醇分子的自由焓差测量值(k),提高了GAB模型适用的相对湿度范围(5%~90%)。Volkova等^[47]利用BET模型确定了硫酸木质素样品的单层容量和表面积,并运用了GAB模型,在0%~95%湿度范围内采用非线性最小二乘拟合,结果表明动态蒸汽吸附实验数据和计算的吸附等温线之间有较高的相关性。此外,Wang等^[56]用可接近吸附位点占有率模型(SSO)量化木质

素吸湿能力,基于实验数据计算得到5%~50%相对湿度下杉木和桦木酶解磨木木质素的吸附位点平均密度分别为4.31 mmol/g和3.79 mmol/g。

木质素吸附过程的仪器测量对吸附过程的描述非常重要,DVS测量可提供木质素的等温吸附曲线,但可及羟基和水分子的数量不存在一一对应关系,需要理论进一步对可及羟基浓度估算。傅里叶变换红外光谱(FTIR)可以通过光谱变化确定水分有效吸附位点和相关波谱范围。Xiao等^[57]使用傅里叶变换红外光谱采集0%~92%相对湿度下商品纳米木质素的光谱,定性分析得出木质素水分有效吸附位点是羟基和羰基,并且确定了与水分吸附相关的波谱范围为3700~2880 cm^{-1} , 1740~1488 cm^{-1} 和1247~1175 cm^{-1} ,利用吸湿的FTIR光谱范围,根据偏最小二乘回归方程建立并开发了纳米木质素水分含量的定量预测模型。虽然木质素的吸湿规律已经可以定性和定量描述,但定量表示木质素吸湿特性还有待对不同树种木质素进行验证。

3.2 木质素玻璃化转变温度

木质素的热特性不仅有利于研究木材多尺度热力学性能,而且对木质素高值化应用研究与开发(高温处理制造碳基材料、木质素热解产物高值化研究等)也有非常重要作用。木质素的热性能源于其固有的结构特性,由于木质素来源、分离方式的不同,分子结构、分子量不同,造成热性能存在差别。由于无定形化学结构和分子间、分子内的相互作用,木质素在低温下具有热塑性,但在较高温度下官能团之间发生缩合,木质素具有热固性。但是木质素很难运用到热塑性和热固性材料方面,因为木质素在较高温度下发生热分解,其次由于芳香结构,木质素通常表现出脆性^[58]。

除了酸木质素和铜氨木质素,木质素没有固定熔点,但具有玻璃化转变温度(T_g)^[1]。表5^[1,56,59-63]比较了不同木材木质素的玻璃化转变温度,在92~79℃范围内,不同木质素分子结构各异,其玻璃化转变温度不能用特定的值表示。Hatakeyama^[64]的研究表明,木质素中甲氧基越多,玻璃化转变温度越低。Sen^[65]的研究表明,针叶材木质素玻璃化转变温度(138~160℃)要高于阔叶材木质素玻璃化转变温度(110~130℃)。木质素的相对分子质量越大,玻璃化转变温度越高,水分对木质素有增塑剂作用,可以降低木质素玻璃化转变温度。目前还缺少含水率对木质素玻璃化转变温度的作用机制研究。

3.3 木质素比热容和导热系数

导热系数和比热容是模拟和计算木质素加工过

表 5 木材木质素玻璃化转变温度
Table 5 Glass transition temperature of wood lignin

Species	Moisture content/%	Glass transition temperature/°C	Reference
Periodate lignin(birch)	12.2	128	[1]
	0	179	
dioxane lignin(Chinese fir)	7.2	92	
	0	146	
Double enzymatic lignin (brich)	0	132.5	[56]
Double enzymatic lignin (Chinese fir)	0	137.2	
Milled wood lignin		141-159	[59]
Klason lignin		100-130	[60]
Kraft lignin		114-124	[60]
Alkali lignin		158	[61]
Organic solvent lignin		144	[62]
lignin sulfonate		135	[63]

程中传热传质关键热力学参数。Wang 等^[56]研究了 DEL 的比热容,结果表明,在玻璃化转变温度以下,DEL 比热容随温度的升高呈现线性增长,并且杉木 DEL 比热容(1301 J/(kg·K),室温 25 °C)小于桦木 DEL 比热容(1468 J/(kg·K),室温 25 °C)。Voitkevich 等^[63]测试了硫酸木质素的比热容在 25 °C 时为 1542 J/(kg·K),Qi 等^[66]研究发现在室温下,桦木纤维素比热容(1209 J/(kg·K))要小于桦木半纤维素的比热容(1305 J/(kg·K)),推测出桦木木质素比热容大于桦木纤维素和半纤维素比热容。木质素的导热系数测量研究较少,Wang 等^[56]测试杉木和桦木 DEL 在 20 °C 时的导热系数分别为 0.29 W/(m·K)和 0.30 W/(m·K),发现导热系数和温度有线性正相关关系,但是导热系数随温度的变化不大,杉木和桦木 DEL 在 20~120 °C 范围内的平均导热系数分别为 0.30 W/(m·K)和 0.32 W/(m·K)。Qi 等^[66]报道了桦木纤维素和半纤维素在 20 °C 下的导热系数分别为 0.24 W/(m·K)和 0.38 W/(m·K),推测出桦木木质素导热系数位于半纤维素和纤维素导热系数之间,但这种现象是否符合其他树种,有待进一步研究。

3.4 木质素热稳定性

木质素热解特性的研究有助于木质素在碳纤维和生物质燃料方面的应用。木质素热解产物包含气相产物(CO, CO₂, CH₄等)、液相焦油(苯酚、酸、酮类化合物组成)和固相焦炭,各相产物的分布情况取决于木质素原料、分离方法、热解温度和加热速率等,也有采用材料预处理、催化热分解可以调控木质素热解

产物,增加生物油中高附加化合物(芳香烃、酚类)的含量^[67]。

木质素的热解过程复杂,首先是各种连接键和官能团的反应温度各异,其次是木质素元素组成上缺少 H 原子,导致中间产物聚合、重排生成焦炭产物。木质素在 200~300 °C 范围内热解,较弱 β-O-4 醚键、α-O-4 醚键断裂,苯基丙烷侧链中的羧基、羰基、酯基发生裂解和转化反应,热解形成甲基、乙基和乙烯基愈创木酚和香草醛^[68]。在 300~400 °C 区间内,脂肪烃链内和链间 C—C 键开始断裂^[69]。大于 400 °C 时,其甲氧基键均裂、分子内重排、发生烷基化反应,温度超过 450 °C,比较稳定的 5-5 型连接、4-O-5 型连接断裂^[70],温度升高至 550 °C,苯环也可被分解转化为不可冷凝气体^[71]。针叶材木质素是 G 型木质素,氧含量较少,β-O-4 型连接较少,5-5 型连接较多,所以针叶材热稳定性更强^[21]。

热分解动力学模型可以模拟木质素温度和转化率之间的关系,建立质量损失模型,实现对特定木质素的热分解特性进行预测。热分解动力学参数活化能(E_a)和指前因子(A)是模拟木材化学成分热分解的关键因子,可通过常用的 Friedman 法、Flynn-Wall-Ozawa 法和 Kissinger 方法计算得到^[56,72]。木质素热解过程一般分为两个阶段,大致 150~300 °C 为第一阶段,300~500 °C 为第二阶段^[30]。表 6^[30,56,72-75]总结了不同木质素的热分解动力学参数,Klason 木质素 E_a 值显著低于其他类型木质素。受木质素来源、分离方法、热解阶段的影响, E_a 和 A 数值不具有普遍性。

4 木质素力学性能

木质素作为木材细胞壁三大组成成分之一,对其力学行为的充分研究可以完善木材多尺度力学模型理论,进一步推动木材弹塑性力学行为的研究,且能对其高值化利用提供性能参数。木材横纹方向有微宏观孔隙,没有类似纤维素纵向连接,压制成型的木质素力学试件含有孔隙结构,无纤维丝连接,两者在结构上有较高的一致性,推测木材横纹方向上的应力-应变关系与木质素的应力-应变关系具有相似性。图 4 表示了木质素试件在拉压作用下应力-应变关系,木质素在拉力作用下发生弹性和塑性变形,没有屈服,发生脆性断裂;在压力作用下,先后发生应变硬化、塑性流动和二次应变硬化^[76]。

木材木质素弹性力学性能测定方法主要包括细胞壁原位测试、分离木质素测试、预测模型推测三种方法,弹性力学性能数据见表 7^[52,77-85],弹性模量为 2.3~9.0 GPa,剪切模量为 1.1~2.3 GPa。原位测量

表 6 木材木质素热分解动力学参数
Table 6 Pyrolysis kinetic parameters of wood lignin

Species	Percent conversion	Temperature/°C	Active energy, $E_a/(kJ \cdot mol)$	Pre-exponential factor, $\ln(A/min^{-1})$	Reference
Klason lignin (maple)		148-268	20.61	7.58	[30]
		295-494	38.92	10.90	
Klason lignin (Chinese fir)		150-308	19.95	6.90	
		312-518	47.00	11.88	
Double enzymatic lignin (brich)	0.02-0.60		90-148	17-33	[56]
			112.7	22.9	
Double enzymatic lignin (Chinese fir)	0.02-0.60		134-150	26-34	
Klason lignin (beech)			151.1	26.80	[72]
Klason lignin (willow)			156.5	27.82	
Organic solvent lignin (hard wood)			144.2	25.68	
Alkali lignin	0.1-0.5	300-350	120-143		[73]
			128		
Milled wood lignin (maple)		500-1000	82	20.91	[74]
Milled wood lignin			148.7	28.5	[75]

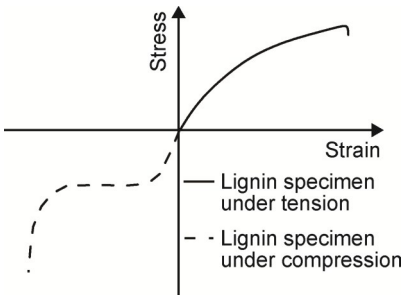


图 4 木材木质素拉和压力作用下的应力-应变示意图^[76]
Fig. 4 Schematic diagram of stress-strain of wood lignin under tension and pressure^[76]

是对经过脱纤维素、半纤维素处理后,保留木材蜂窝状结构、层状结构和木质素成分的木材超薄切片进行拉伸测量。Takeichi等^[77]采用原位测量方法,木材切片经过高碘酸氧化处理去除多糖成分,在10%含水率下,原位木质素在拉力作用下的弹性模量测量值为2.8 GPa,但处理后木质素切片可能含有部分纤维素和半纤维素杂质,测试数据不能完全反映原位木质素的力学性能。分离木质素力学测量可以分为拉伸测量、连续球压痕法测量、原子力显微镜法测量,拉伸法和连续球压痕法需对粉末状分离木质素模压成型制成试件测量,原子力显微镜直接可以对粉末状木质素进行力学性能测试。表7中拉伸法和连续球压痕法测量的高碘酸木质素、二氧六环木质素、Klason木质素试件弹性模量的范围在2.3~6.7 GPa范围内,在3.6%含水率下的高碘酸木质素弹性模量最大,为6.7 GPa,三种分离方法中高碘酸木质素最接近原位木质素,可为木材多尺度力学性能模型提供数据参考^[78-80]。连续

球压痕法适合木质素试件弹性阶段的测量,拉伸法测量结果受制样热压条件影响,原子力显微镜测量方法克服了这一缺点,直接可以对粉末状木质素测试弹性模量。Hess等^[52]对碱木质素采用原子力显微镜,采用接触共振力显微镜获得三维纳米力学对比图像,利用力体积映射和赫兹模型计算木质素弹性模量,结果表明平均弹性模量范围在2.4~9.0 GPa。通过多尺度木材弹性力学模型和实验测试验证,反推预测模型中木质素弹性模量,可获得木质素弹性模量为4.18~5.9 GPa,如表7所示,预测模型推测木质素弹性力学性能避免了原位测试和分离测试的缺点,但对木材多尺度理论模型的构建精度要求较高,目前均基于简化的分析模型,还缺少考虑全要素的木材力学性能理论分析模型。

木质素含水率对木质素力学性能有显著影响,图5^[86]表示了高碘酸木质素弹性模量和含水率关系,

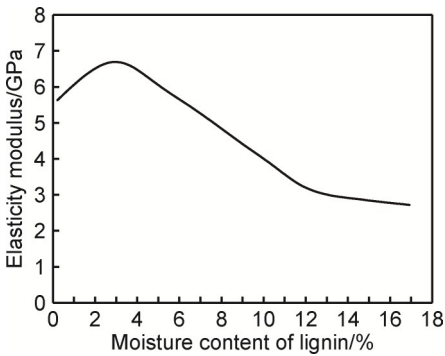


图 5 不同含水率下木质素弹性模量^[86]
Fig. 5 Elastic modulus of lignin under different moisture contents^[86]

在木质素含水率达到约 3%,弹性模量达到最大,大于 3% 时,随着含水率的增加弹性模量降低^[80,86]。表 7 中的高碘酸木质素、Klason 木质素含水率增加,弹性模量都出现线性减少的现象,剪切模量也发生相似的变化^[79-80]。Hess 等^[52]对碱木质素采用三种原子力显微镜测量的数据也证明了这种趋势,并通过循环测量证

实,水分解吸后的木质素弹性模量可反弹。由于测试方法的局限性,目前对弹性阶段的木质素力学性能进行了研究,不利于研究包含木质素成分的木材弹塑性力学性能生成机制,有必要进一步探索不同含水率和温度条件下,木质素在拉、压受力状态下的弹塑性力学特性。

表 7 木材木质素力学参数
Table 7 Mechanical parameters of wood lignin

Species	Test method	Moisture content/%	Elasticity modulus/GPa	Shear modulus/GPa	Poisson's ratio	Reference
Nano alkali lignin	Atomic force microscope	0.024	9			[52]
		9.1	4.3			
		17.3	2.4			
Chinese fir	<i>In-situ</i> stretching method	10	2.8			[77]
Dioxane lignin	Continuous ball indentation method	3	3.3			[78]
Periodate lignin		3.6	6.6			
		12	3			
	Stretching method	17.3	2.8			[79]
Periodate lignin		3.6	6.7	2.1		
		12	3.1	1.2		
Klason lignin		3	4	1.5		
		12	2.3	1.1		
Bamboo	Model prediction		5.9			[81]
Spruce			5	2.3		[82]
Soft wood			4.18	1.61		[83]
Balsa			5.68	2.06	0.38	[84]
Crop stem			5.25		0.33	[85]

5 结束语

综上所述,木质素的 G,H,S 三种苯基丙烷单元富含甲氧基、羟基、羧基等官能团,并通过醚键和碳碳键偶联形成复杂的、非结晶的三维网状高分子化合物。正是由于木质素三大基本单元比例和三维分子结构的不确定性,难以对特定木质素的种类有准确的分子模型。相比原位木质素,分离木质素在一定程度上发生了改变,目前酶解磨木木质素是得率较高的类原位木质素。木质素具有类似木材的吸湿特性,具有吸湿滞后现象和 S 型吸湿-解吸曲线,但吸湿性不高,在相对湿度 100% 的情况下,木质素最高的平衡含水率可以达到约 20%,低于纤维素和半纤维素。大部分木质素具有玻璃化转变温度,大致范围在 90~160 ℃ 范围内,且随着含水率增大玻璃化转变温度降低。木质素升温至约 200 ℃,α-O-4、β-O-4,脂肪烃碳碳键、5-5、4-O-5 键先后断裂,形成气相、固相、液相产物,热分解动力学模型可以预测特定热分解过程,但不具有普

适性。木质素在力学方面具有各向同性,目前不同来源和类型木质素弹性模量为 2.3~9 GPa,剪切模量为 1.1~2.3 GPa,随含水率增大而减少。

对于木质素分离、物理和力学性能方面今后可开展以下深入研究:(1)探索工业木质素和原位木质素高效、绿色、低成本分离方法,满足木质素高值化应用研究、原位木质素结构、物理和化学性能研究的需求;(2)进一步研究原位木质素分子结构序列,从分子角度加深对木质素性能理解;(3)研究温度和含水率耦合作用下,木质素在拉、压受力状态下的弹塑性力学性能,为解译木材弹塑性力学性能生成机制提供重要支撑。

参考文献

[1] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 49.
JIANG T D. Lignin [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 49.
[2] ZHAO Q, DIXON R A. Transcriptional networks for lignin biosynthesis: more complex than we thought? [J]. Trends in Plant Science, 2011, 16(4): 227-233.

- [3] MIEDES E, VANHOLME R, BOERJAN W, et al. The role of the secondary cell wall in plant resistance to pathogens[J]. *Frontiers in Plant Science*, 2014,5: 1-13.
- [4] SALMÉN L, STEVANIC J S, OLSSON A. Contribution of lignin to the strength properties in wood fibres studied by dynamic FTIR spectroscopy and dynamic mechanical analysis (DMA)[J]. *Holzforschung*, 2016,70(12): 1155-1163.
- [5] 苏秀茹, 傅英娟, 李宗全, 等. 木质素的分离提取与高值化应用研究进展[J]. *大连工业大学学报*, 2021,40(2): 107-115.
SU X R, FU Y J, LI Z Q, et al. Research progress on extraction and high-value application of lignin[J]. *Journal of Dalian Polytechnic University*, 2021,40(2): 107-115.
- [6] LEE S C, TRAN T M T, CHOI J W, et al. Lignin for white natural sunscreens[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018,122: 549-554.
- [7] 黄曹兴, 何娟, 梁辰, 等. 木质素的高附加值应用研究进展[J]. *林业工程学报*, 2019,4(1): 17-26.
HAUNG C X, HE J, LIANG C, et al. Progress in applications of high value-added lignin materials[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2019,4(1): 17-26.
- [8] 马明国, 袁琪. 基于木质素的多功能材料应用研究进展[J]. *广东工业大学学报*, 2022,39(1): 14-20.
MA M G, YUAN Q. Research progress of multifunctional lignin-based materials[J]. *Journal of Guangdong University of Technology*, 2022,39(1): 14-20.
- [9] 孙永昌. 木质素高效分离、结构表征及基于离子液体的降解机理研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2014.
SUN Y C. Efficient separation and structural characterization of lignin, and lignin degradation in ionic liquid-based systems[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2014.
- [10] 姜波, 金永灿. 基于木质素分子结构特性的功能材料研究进展[J]. *复合材料学报*, 2022,39(7): 3059-3083.
JIANG B, JIN Y C. Research progress of lignin functional materials based on its structural properties[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022,39(7): 3059-3083.
- [11] PANDEY M P, KIM C S. Lignin depolymerization and conversion: a review of thermochemical methods[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2011,34(1): 29-41.
- [12] ABU-OMAR M M, BARTA K, BECKHAM G T, et al. Guidelines for performing lignin-first biorefining[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14:262-292.
- [13] SANNIGRAHI P, RAGAUSKAS A J, TUSKAN G A, et al. Poplar as a feedstock for biofuels: a review of compositional characteristics[J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2010, 4(2): 209-226.
- [14] VANHOLME R, MORREEL K, RALPH J, et al. Lignin engineering[J]. *Current Opinion in Plant Biology*, 2008,11: 278-285.
- [15] 文甲龙, 陈天影, 孙润仓. 生物质木质素分离和结构研究方法进展[J]. *林业工程学报*, 2017,2(5): 76-84.
WEN J L, CHEN T Y, SUN R C. Research progress on separation and structural analysis of lignin in lignocellulosic biomass[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2017,2(5): 76-84.
- [16] 王汉敏. 速生桉木/杨木木质素结构解译与PBAT复合材料制备研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2021.
WANG H M. Structural elucidation of lignin from fast-growing eucalyptus/poplar and the fabrication of lignin/PBAT composites[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2021.
- [17] 陈天影. 基于生物炼制木质素新型分离方法构建及其结构解析[D]. 北京: 北京林业大学, 2020.
CHEN T Y. Novel separation method construction and structure analysis of lignin based on biorefinery[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2020.
- [18] 王婷. 云杉、桉木原本木质素和分离-木质素中酚羟基含量的测定研究[D]. 南宁: 广西大学, 2018.
WANG T. Study on determination of phenolic hydroxyl group content in protolignin as well as in isolated lignins from spruce and eucalyptus[D]. Nanning: Guangxi University, 2018.
- [19] RINALDI R, JASTRZEBSKI R, CLOUGH M T, et al. Wege zur verwertung von lignin: fortschritte in der biotechnik, der bioraffination und der katalyse[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 128(29): 8296-8354.
- [20] 李忠正. 可再生生物质资源——木质素的研究[J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 2012,36(1): 1-7.
LI Z Z. Research on renewable biomass resource—lignin[J]. *Journal of Nanjing Forestry University (Natural Science Edition)*, 2012,36(1): 1-7.
- [21] WANG H, WANG B, WEN J, et al. Structural characteristics of lignin macromolecules from different eucalyptus species[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(12): 11618-11627.
- [22] RALPH J, LU F. Cryoprobe 3D NMR of acetylated ball-milled pine cell walls[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2004,2(19): 2714.
- [23] XU C C, DESSBESELL L. Lignin valorization beyond energy use: has lignin's time finally come?[J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2021,15(1): 32-36.
- [24] CATETO C A, BARREIRO M F, RODRIGUES A E, et al. Optimization study of lignin oxypropylation in view of the preparation of polyurethane rigid foams[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009,48(5): 2583-2589.
- [25] SCHMIDT J A, RYE C S, GURNAGUL N. Lignin inhibits autoxidative degradation of cellulose[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1995,49(2): 291-297.
- [26] WALKER J C F. *Primary wood processing*[M]. Dordrecht: Springer, 2006: 57.
- [27] RENCORET J, RALPH J, MARQUES G, et al. Structural characterization of lignin isolated from coconut (cocos nucifera) coir fibers[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013,61(10): 2434-2445.
- [28] WANG S, DAI G, YANG H, et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017,62: 33-86.
- [29] 赵保成. 巨尾桉细胞壁木质素及木质素碳水化合物复合体(lcc)结构解析[D]. 北京: 北京林业大学, 2018.
ZHAO B C. Structural elucidation of lignin and lignin-carbohydrate complex (LCC) from eucalyptus grandis x E. urophylla[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2018.
- [30] 周强, 王秀文, 沈德魁. Klason法木质素慢速热解特性及其动力学机理研究[J]. *太阳能学报*, 2016,37(9): 2236-2242.
ZHOU Q, WANG X W, SHEN D K. Thermal decomposition

- of Klason lignin from different biomass by TG-FTIR[J]. *Acta Energetica Solaria Sinica*, 2016, 37(9): 2236-2242.
- [31] BERAMENDI-OROSCO L E, CASTRO-DIAZ M, SNAPE C E, et al. Application of catalytic hydrolysis for the rapid preparation of lignin concentrates from wood[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(1): 61-72.
- [32] PABLO B. SÁNCHEZ A B G B J. Physical properties of seven deep eutectic solvents based on L-proline or betaine[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2019, 131: 517-523.
- [33] TIAN Z, LEI Z, CHEN X, et al. Nanosecond pulsed fiber laser cleaning of natural marine micro-biofouling from the surface of aluminum alloy[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 244: 118724.
- [34] GORKE J, SRIENC F, KAZLAUSKAS R. Toward advanced ionic liquids polar, enzyme-friendly solvents for biocatalysis[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2010, 15(1): 40-53.
- [35] 程贤魁, 陈云平, 吴耿云, 等. 高沸醇木质素的研究进展[J]. *化工进展*, 2006, 25(2): 147-151.
- CHENG X S, CHEN Y P, WU G Y, et al. Recent progress of high boiling solvent lignin[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2006, 25(2): 147-151.
- [36] 靳福明. 低木质素含量黑液碱回收工程技术应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- JIN F M. Study on the engineering application of lignin lean black liquor recovery [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [37] 李忠正. 禾草类纤维制浆造纸[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2013: 208-240.
- LI Z Z. Pulping and papermaking of straw fiber raw materials [M]. Beijing: Chinese Light Industry Press, 2013: 208-240.
- [38] 时兰兰. L-半胱氨酸木质素的分离及其加氢裂解性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2021.
- SHI L L. L-cysteine assisted isolation of lignin and its hydrogenolysis[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021.
- [39] GELLERSTEDT G R I O, PRANDA J, LINDFORS E L. Structural and molecular properties of residual birch kraft lignins [J]. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 1994, 14(4): 467-482.
- [40] 岳凤霞. 木质素新型模型物的合成及其在木质素结构研究中的应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- YUE F X. Syntheses of new lignin-related model compounds and their uses for structural characterization of lignin[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [41] 谢丽霞, 胡文冉, 范玲. 二氧六环/水溶液处理对棉花纤维结构形态及木质素的影响[J]. *新疆农业科学*, 2016, 53(8): 1383-1389.
- XIE L X, HU W R, FAN L. Dioxane/aqueous solution treatment on cotton fiber structure form and the influence of lignin[J]. *Xinjiang Agricultural Sciences*, 2016, 53(8): 1383-1389.
- [42] ADLER E. Lignin chemistry-past, present and future [J]. *Wood Science and Technology*, 1977, 11(3): 169-218.
- [43] HOLTMAN K M, CHANG H, KADLA J F. Solution-state nuclear magnetic resonance study of the similarities between milled wood lignin and cellulolytic enzyme lignin[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52(4): 720-726.
- [44] IKEDA T, HOLTMAN K, KADLA J F, et al. Studies on the effect of ball milling on lignin structure using a modified DFRC method[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(1): 129-135.
- [45] CHEN T, WANG B, WU Y, et al. Structural variations of lignin macromolecule from different growth years of triploid of *Populus tomentosa* carr[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 101: 747-757.
- [46] RAWAL T B, ZAHRAN M, DHITAL B, et al. The relation between lignin sequence and its 3D structure[J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, 2020, 1864(5): 129547.
- [47] VOLKOVA N, IBRAHIM V, HATTI-KAUL R, et al. Water sorption isotherms of Kraft lignin and its composites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(2): 1817-1821.
- [48] COUSINS W J. Young's modulus of hemicellulose as related to moisture content[J]. *Wood Science and Technology*, 1978, 12(3): 161-167.
- [49] 解云焕. 基于时域核磁共振技术的纤维素吸湿机理研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2015.
- XIE Y H. Study of water adsorption mechanism in cellulose based on time-domain nuclear magnetic resonance[D]. Huhhot: Inner Mongolia University, 2015.
- [50] REINA J J, DOMINGUEZ E, HEREDIA A. Water sorption-desorption in conifer cuticles: the role of lignin [J]. *Physiol Plant*, 2001, 112(3): 372-378.
- [51] CHIRKOVA J, ANDERSONS B, ANDERSON I. Study of the structure of wood-related biopolymers by sorption methods [J]. *Bioresources*, 2009, 4(3): 1044-1057.
- [52] HESS K M, KILLGORE J P, SRUBAR W V. Nanoscale hygro-mechanical behavior of lignin [J]. *Cellulose*, 2018, 25(11): 6345-6360.
- [53] 王金月. 酶解磨木木质素的热特性及物理力学性能表征与模拟[D]. 北京: 北京林业大学, 2022.
- WANG J Y. Characteristics and modeling of thermal properties and physical and mechanical properties of enzymatic and ball-milled wood lignin[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2022.
- [54] RAWAT S P S, KHALI D P. Studies on adsorption behaviour of water vapour in lignin using the Brunauer-Emmett-Teller theory[J]. *European Journal of Wood and Wood Products*, 1999, 57(3): 203-204.
- [55] TIMMERMAN E O. Multilayer sorption parameters: BET or GAB values? [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2003, 220(1/3): 235-260.
- [56] WANG J, HOU S, SHEN Z, et al. Thermal characteristics and simulation of enzymatic lignin isolated from chinese fir and birch [J]. *Forests*, 2022, 13(6): 914.
- [57] XIAO T, YUAN H, MA Q, et al. An approach for in situ qualitative and quantitative analysis of moisture adsorption in nanogram-scaled lignin by using micro-FTIR spectroscopy and partial least squares regression [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 132: 1106-1111.
- [58] JEONG H, PARK J, KIM S, et al. Preparation and characterization of thermoplastic polyurethanes using partially acetylated

- kraft lignin[J]. *Fibers and Polymers*, 2013,14(7): 1082-1093.
- [59] PARK S Y, KIM J, YOUNG H J, et al. Fractionation of lignin macromolecules by sequential organic solvents systems and their characterization for further valuable applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018,106: 793-802.
- [60] ADRIANA A. Application of differential scanning calorimetry to the characterization of biopolymers[M]//InTech, 2013:3-20.
- [61] GORDOBIL O, EGÜÉS I, LLANO-PONTE R, et al. Physicochemical properties of PLA lignin blends[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014,108: 330-338.
- [62] BREBU M V C. Thermal degradation of lignin-a review[J]. *Cellulose Chemistry & Technology*, 2010,44(9): 353-363.
- [63] VOITKEVICH O V, KABO G J, BLOKHIN A V, et al. Thermodynamic properties of plant biomass components. heat capacity, combustion energy, and gasification equilibria of lignin[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2012,57(7): 1903-1909.
- [64] HATAKEYAMA K N T H. Differential scanning calorimetric studies on the glass transition temperature of polyhydroxystyrene derivatives containing sorbed water[J]. *Polymer*, 1981,22(4): 473-476.
- [65] SEN S, SADEGHIFAR H, ARGYROPOULOS D S. Kraft lignin chain extension chemistry *via* propargylation, oxidative coupling, and claisen rearrangement[J]. *Biomacromolecules*, 2013,14(10): 3399-3408.
- [66] QI C, HOU S, LU J. Thermal characteristics of birch and its cellulose and hemicelluloses isolated by alkaline solution[J]. *Holz-forschung*, 2020,74(12): 1099-1112.
- [67] 武继来. 典型木质素结构分析及催化热解制备芳烃研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020.
- WU J L. Structural analysis of typical lignin and study on the preparation of aromatics by catalytic pyrolysis[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2020.
- [68] 王则祥, 李航, 谢文奎, 等. 木质素基本结构、热解机理及特性研究进展[J]. *新能源进展*, 2020,8(1): 6-14.
- WANG Z X, LI H, XIE W L, 等. Progress in basic structure, pyrolysis mechanism and characteristics of lignin[J]. *Advances in New and Renewable Energy*, 2020,8(1): 6-14.
- [69] CAO J, XIAO G, XU X, et al. Study on carbonization of lignin by TG-FTIR and high-temperature carbonization reactor[J]. *Fuel Processing Technology*, 2013,106: 41-47.
- [70] CHEN L, WANG X, YANG H, et al. Study on pyrolysis behaviors of non-woody lignins with TG-FTIR and Py-GC/MS[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015,113: 499-507.
- [71] LEDESMA E B, MARSH N D, SANDROWITZ A K, et al. An experimental study on the thermal decomposition of catechol[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2002,29(2): 2299-2306.
- [72] JIANG G, NOWAKOWSKI D J, BRIDGWATER A V. A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis[J]. *Thermochimica Acta*, 2010,498(1/2): 61-66.
- [73] DAMAYANTI, WU H S. Pyrolysis kinetic of alkaline and dealkaline lignin using catalyst[J]. *Journal of Polymer Research*, 2017,25(1): 1-11.
- [74] NUNN T R, HOWARD J B, LONGWELL J P, et al. Product compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of milled wood lignin[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1985,24(3): 844-852.
- [75] WANG S, LIN H, RU B, et al. Comparison of the pyrolysis behavior of pyrolytic lignin and milled wood lignin by using TG-FTIR analysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014,108: 78-85.
- [76] 陈志勇, 祝恩淳, 潘景龙. 复杂应力状态下木材力学性能的数值模拟[J]. *计算力学学报*, 2011,28(4): 629-634.
- CHEN Z Y, ZHU E C, PAN J L. Numerical simulation of mechanical behaviour of wood under complex stress[J]. *Chinese Journal of Computational Mechanics*, 2011,28(4): 629-634.
- [77] TAKEICHI Y, YOSHIDA M, KITANO K, et al. *In situ* measurement of tensile elastic moduli of individual component polymers with a 3D assembly mode in wood cell walls[J]. *Journal of Wood Science*, 2013,59(2): 104-111.
- [78] COUSINS W J, ARMSTRONG R W, ROBINSON W H. Young's modulus of lignin from a continuous indentation test[J]. *Journal of Materials Science*, 1975,10: 1655-1658.
- [79] COUSINS W J. Elasticity of isolated lignin: Young's modulus by a continuous indentation method[J]. *New Zealand Journal of Forestry Science*, 1977,7(1): 107-112.
- [80] COUSINS W J. Elastic modulus of lignin as related to moisture content[J]. *Wood Science and Technology*, 1976,10(1): 9-17.
- [81] YOUSSEFIAN S, RAHBAR N. Molecular origin of strength and stiffness in bamboo fibrils[J]. *Scientific Reports*, 2015,5(1): 11116.
- [82] BADER T K, HOFSTETTER K, HELLMICH C, et al. Poro-mechanical scale transitions of failure stresses in wood: from the lignin to the spruce level[J]. *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift Für Angewandte Mathematik Und Mechanik*, 2010,90(10/11): 750-767.
- [83] HARRINGTON J J, R. BOOKER R J A. Modelling the elastic properties of softwood[J]. *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, 1998,56(1): 37-41.
- [84] MALEK S, GIBSON L J. Multi-scale modelling of elastic properties of balsa[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2017,113: 118-131.
- [85] GANGWAR T, HEUSCHELE D J, ANNOR G, et al. Multi-scale characterization and micromechanical modeling of crop stem materials[J]. *Biomechanics and Modeling in Mechanobiology*, 2021,20(1): 69-91.
- [86] PERSSON K. Micromechanical modelling of wood and fibre properties[D]. Lund: Lund University, 2000.

基金项目:国家自然科学基金面上项目(31870536)

收稿日期:2022-11-08;修订日期:2023-03-27

通讯作者:漆楚生(1984—),男,副教授,博士,主要从事木质复合材料方面的研究,联系地址:北京市海淀区清华东路35号森工楼(100083),E-mail: qichusheng@bjfu.edu.cn;戴璐(1990—),女,副教授,博士,主要从事古建木构监测、木结构基本力学性能、结构振动评估等方面的研究,联系地址:北京市海淀区清华东路35号森工楼(100083),E-mail: dailu@bjfu.edu.cn

(本文责编:解 宏)