

# 木质素基聚离子液体膜的制备与应用

杨思卿<sup>1</sup>, 许神剑<sup>1</sup>, 唐卿涵<sup>1</sup>, 缪涵<sup>1</sup>, 杨溪<sup>2</sup>, 林绍梁<sup>1</sup>

(1. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海市先进聚合物材料重点实验室, 上海 200237;

2. 上海交通大学医学院附属第九人民医院, 上海 200011)

**摘要** 通过原子转移自由基聚合(ATRP)反应制备了不同接枝密度的木质素星形接枝聚丙烯酸共聚物(Lignin-g-PAA), 将 Lignin-g-PAA 与咪唑鎓聚离子液体(PCMVIImTFSI)通过原位静电络合, 制备出具有梯度孔结构的木质素基聚离子液体膜(Lignin-PILM)。探究了 Lignin-g-PAA 接枝密度对薄膜的热稳定性、表面形貌和孔径分布的影响, 其中, 由中度接枝密度的 Lignin2-g-PAA<sub>0</sub> 构建的 Lignin-PILM 存在纳米梯度孔结构, 并具有良好的热稳定性。探究了 Lignin-g-PAA 共聚物含量对薄膜的紫外屏蔽性能的影响, 结果表明, Lignin-g-PAA 含量越高, 薄膜的紫外屏蔽性能和可见光透过率越优异。

**关键词** 木质素; 接枝聚合物; 聚离子液体; 多孔膜; 紫外屏蔽

中图分类号 O631

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240248

## Preparation and Application of Lignin-based Poly(ionic liquid) Membranes

YANG Siqing<sup>1</sup>, XU Shenjian<sup>1</sup>, TANG Qinhan<sup>1</sup>, MIAO Han<sup>1\*</sup>,  
YANG Xi<sup>2</sup>, LIN Shaoliang<sup>1\*</sup>

(1. Shanghai Key Laboratory of Advanced Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering,  
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. the Ninth People's Hospital, School of Medicine, Shanghai JiaoTong University, Shanghai 200011, China)

**Abstract** Lignin star-shaped grafted poly(acrylic acid) copolymers (Lignin-g-PAA) with different grafting densities were synthesized *via* atom transfer radical polymerization (ATRP), and then electrostatically complexed *in situ* with imidazolium-based poly(ionic liquid) (PCMVIImTFSI) to prepare lignin-based polyelectrolyte membranes (Lignin-PILM) with gradient pore structures. The influence of grafting density of Lignin-g-PAA on the thermal stability, surface morphology, and pore size distribution of the membrane was investigated. Specifically, Lignin-PILM constructed by Lignin2-g-PAA<sub>0</sub> with moderate grafting density exhibited a gradient nano-pore structure and excellent thermal stability. Subsequently, the effect of Lignin-g-PAA copolymer content on the UV shielding performance of the membrane was explored. The study revealed that higher Lignin-g-PAA content resulted in superior UV shielding capability and visible light transmittance of the membrane.

**Keywords** Lignin; Grafted polymer; Poly(ionic liquid); Porous membrane; UV shielding

开发生物基材料是实现可持续发展和环保目标的重要途径之一<sup>[1-3]</sup>。木质素作为仅次于纤维素的第二大生物基材料, 其结构中含有大量酚羟基、羧基、甲氧基和羰基等活性基团, 可以通过化学改性提

收稿日期: 2024-05-20. 网络首发日期: 2024-08-12.

联系人简介: 缪涵, 女, 博士, 讲师, 主要从事聚离子液体和响应性材料方面的研究. E-mail: hmiao@ecust.edu.cn

林绍梁, 男, 博士, 教授, 主要从事光响应高分子和分子动力学模拟方面的研究. E-mail: slin@ecust.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 52325308, 52203258, 52073092)和上海市浦江计划项目(批准号: 21PJ1402100)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.52325308, 52203258, 52073092) and the Shanghai Pujiang Program, China (No.21PJ1402100).

高木质素的利用率<sup>[4,5]</sup>。木质素成本低廉,同时具有较高的热稳定性和抗氧化能力及高碳含量<sup>[6-9]</sup>。然而,木质素的脆性及与其它聚合物体系的不相容性,使得制造基于木质素的高性能材料较为困难,需要对木质素进行化学改性或合成木质素衍生的共聚物。其中,最常见的化学改性方法为接枝聚合改性,基于木质素特殊的结构特征,可以得到木质素星形接枝共聚物<sup>[10-12]</sup>。此外,由于具有苯环、羰基和共轭双键等特殊结构,木质素可以被用来制备具有紫外线吸收能力的复合材料,广泛应用于紫外线吸收的涂层或者薄膜<sup>[13-15]</sup>。

聚离子液体(PIL)作为一类新型的聚电解质<sup>[16,17]</sup>,其独特的离子结构和多样的物化性质使其具有高电导率<sup>[18]</sup>、多种化学结构<sup>[19]</sup>、高热稳定性<sup>[20]</sup>及可调控的溶解度<sup>[21]</sup>等物理化学特性,因而广泛应用于多个领域<sup>[22,23]</sup>。多孔聚离子液体膜(PILM)具有可调节的孔隙率和离子特性<sup>[24-27]</sup>,作为传感材料<sup>[28]</sup>、CO<sub>2</sub>吸附剂<sup>[29,30]</sup>、固体电解质<sup>[31,32]</sup>和催化材料<sup>[33,34]</sup>得到了广泛的研究。但单独使用聚离子液体存在机械性能不足及加工性差等局限性,因此,需要对聚离子液体进行改性。木质素作为一种丰富的天然高分子材料,不仅具有良好的生物相容性和生物降解性,而且含有大量的活性基团(如羟基、甲氧基、羧基等),是理想的改性材料<sup>[35,36]</sup>。引入木质素接枝聚合物不仅可以调节聚离子液体膜的微观结构,还可以实现多孔膜的功能化应用。由于木质素本身的紫外线吸收能力,将其引入到聚离子液体膜中,还可以赋予多孔膜材料良好的紫外线吸收性能,拓展了其在紫外线屏蔽方面的应用。

本文通过原子转移自由基聚合(ATRP)反应制备了3种不同接枝密度的木质素星形接枝聚丙烯酸共聚物(Lignin-g-PAA),通过接枝聚合物PAA链段中的羧基官能团与咪唑鎓聚离子液体(PCMVIImTFSI)之间的原位静电交联作用,构建了不同形貌的木质素基聚离子液体梯度多孔膜(Lignin-PILM),探究了Lignin-g-PAA共聚物的接枝密度对薄膜热稳定性和微观形貌的影响。同时,考察了Lignin-PILM在有机蒸气中的响应能力。利用木质素对紫外线的强吸收能力,对薄膜涂层的紫外线屏蔽性能进行了研究。本文研究结果为紫外线屏蔽材料的设计和制备提供了新的思路和策略,所制备的Lignin-PILM可以作为光学传感器或滤光器,用于捕获有机蒸气并同时保护传感器免受紫外线干扰,在太阳能电池及光学仪器等领域具有重要意义。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

碱性木质素(纯度98.0%),格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;2-溴异丁酰溴(2-BiBB,纯度98.0%)、三氟乙酸(TFA,纯度99.0%)、丙烯酸叔丁酯(*t*BA,纯度98.0%)、三乙胺(TEA,纯度99.0%)、1-乙烯基咪唑(纯度98.0%)、溴乙腈(纯度≥99.0%)和双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI,纯度98.0%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;溴化亚铜(纯度≥98.5%)、二氯甲烷(DCM)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)、丙酮和甲醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

Ascend 600型超导核磁共振波谱仪(NMR),瑞士Bruker公司;Agilent GPC 50型凝胶渗透色谱仪(GPC),美国安捷伦公司;S4800型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本株式会社日立制作所;UV-2600i型紫外-可见分光光度计(UV-Vis),日本岛津制作所;Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国热电公司;Thermo plus EVO2型热重分析仪(TGA),美国赛默飞公司。

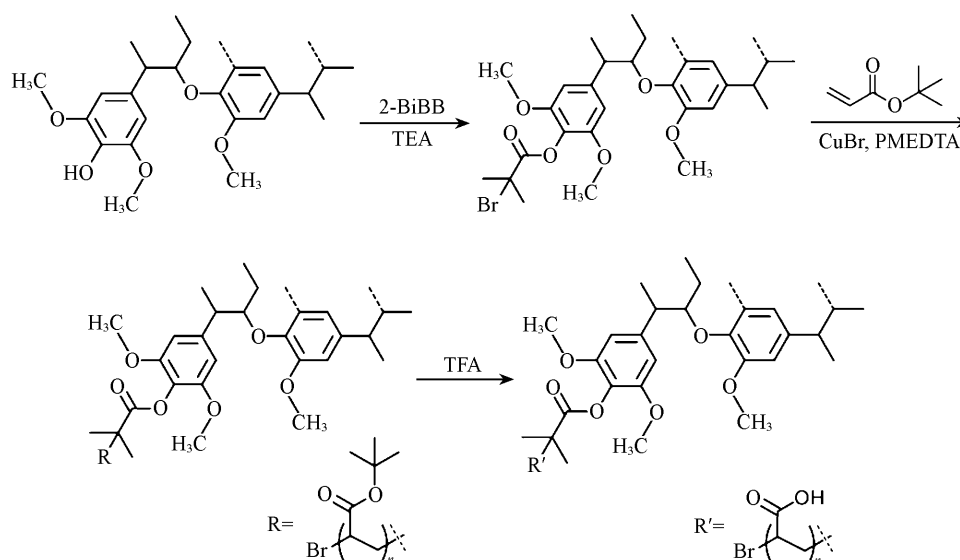
### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 Lignin-g-PAA的合成

Lignin-g-PAA的合成路线见Scheme 1。

由于木质素的结构复杂,为了对木质素中的活性酚羟基进行定量,需要先对木质素进行乙酰化处理。将0.50 g碱性木质素加入50 mL体积分数为25%的乙酰溴的冰醋酸溶液中,于室温下反应72 h;反应完成后,将反应溶液在去离子水中沉淀,过滤、收集沉淀,冷冻干燥,得到棕色乙酰化的木质素粉末。

将1.00 g碱性木质素(含有11.48 mmol —OH)和25 mL超干DMF加入125 mL圆底烧瓶中,充分搅拌并溶解;然后加入2.30 g(22.95 mmol) TEA,并放入冰水浴中冷却30 min;将5.27 g(22.95 mmol)



Scheme 1 Process of preparing graft copolymer Lignin-g-PAA

2-BiBB注入到反应溶液中,在冰水浴中反应1 h后再在室温下反应24 h;反应完成后,将反应溶液用500 mL乙醚沉降,得到棕色黏稠产物;用THF溶解后二次沉降,得到棕色絮状沉淀,于40 °C真空干燥24 h,得到Lignin-Br.通过调节TEA和2-BiBB的投料比(表1),制备了一系列酯化度不同的Lignin-Br.所得Lignin-Br可以作为ATRP的大分子引发剂,进一步引发 $t$ BA单体的聚合反应.通过核磁内标法计算得到木质素大分子引发剂中溴的含量分别为0.29, 1.72和2.35 mmol/g,分别命名为LB1, LB2和LB3.

将1.00 g LB3(含2.35 mmol Br)、0.81 g(4.70 mmol) PMEDTA、6.00 g(47 mmol)  $t$ BA和10 mL THF添加到干燥的Schlenk瓶中,迅速加入0.34 g(2.35 mmol) CuBr,冻-融-脱气3次以除去Schlenk瓶中的氧气,于70 °C反应12 h.反应完成后,将溶液迅速浸入冰水浴中终止聚合反应,用丙酮稀释反应溶液,将棕褐色反应液用THF稀释并过中性 $Al_2O_3$ 柱以除去铜盐;将溶液真空浓缩后用己烷沉淀、过滤,得到棕色沉淀,于40 °C真空干燥24 h,得到棕色固体Lignin3-g-PtBA<sub>10</sub>(下角标10代表通过核磁共振氢谱积分面积计算得到的 $t$ BA嵌段的聚合物).

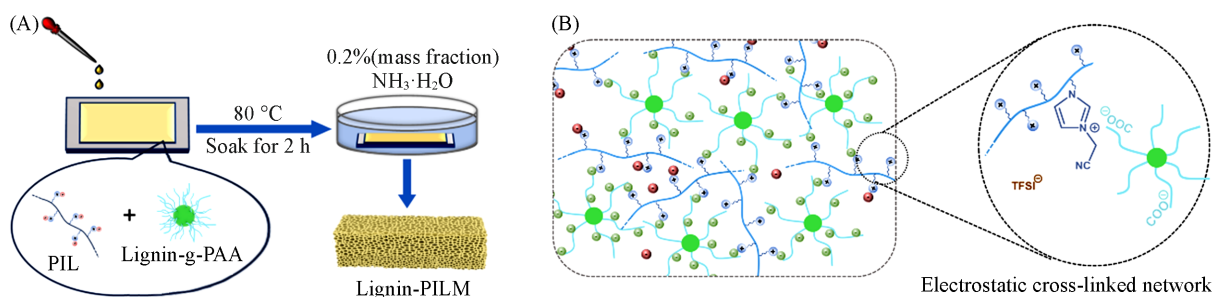
将1.00 g Lignin3-g-PtBA<sub>10</sub>溶解于25 mL DCM中,加入相对于PtBA中 $t$ BA过量的TFA水解,将反应溶液在室温下搅拌24 h.在反应过程中,Lignin-g-PAA粗产物逐渐从溶液中析出,经过滤分离得到Lignin-g-PAA粗产物,用乙醚洗涤后于60 °C真空干燥24 h,得到棕色固体Lignin3-g-PAA<sub>10</sub>.

分别用2.35 mmol木质素大分子引发剂LB1和LB2代替LB3制备了另外2种具有不同接枝密度的木质素接枝聚合物Lignin-g-PAA,分别命名为Lignin1-g-PAA<sub>10</sub>和Lignin2-g-PAA<sub>9</sub>.

1.2.2 聚1-氰甲基-3-乙烯基咪唑鎓-双三氟甲基磺酰亚胺盐(PCMVImTFSI)的合成 参照文献[37]方法合成PCMVImTFSI,合成路线见图S1(见本文支持信息).首先对乙烯基咪唑用溴乙腈进行季胺化反应,得到离子液体单体,再通过自由基聚合,得到聚1-氰甲基-3-乙烯基咪唑溴盐;将其在室温下溶于去离子水中,与LiTFSI进行离子交换,得到PCMVImTFSI.

1.2.3 Lignin-PILM的制备 Scheme 2示出了Lignin-PILM的合成路线.将1.0 g PCMVImTFSI溶解于10 g DMF溶液中,配制PCMVImTFSI质量分数为10%的溶液,加入接枝聚合物Lignin-g-PAA(Lignin-g-PAA中的羧酸根官能团与咪唑基聚离子液体的单体单元的摩尔比为1:1),通过磁力搅拌使溶液混合均匀,得到棕色溶液;将棕色溶液浇铸在玻璃板上,于80 °C干燥2 h,使DMF溶剂挥发;将涂覆薄膜的玻璃板在0.2%(质量分数)的氨水溶液中浸泡2 h后,捞起玻璃板,用去离子水冲洗以除去膜表面的氨水;从玻璃基板上剥离下聚离子液体膜,即为Lignin-PILM.

按照上述步骤,用不同接枝密度的Lignin-g-PAA(Lignin1-g-PAA<sub>10</sub>, Lignin2-g-PAA<sub>9</sub>, Lignin3-g-PAA<sub>10</sub>)



Scheme 2 Schematic diagram of Lignin-PILM preparation process(A) and electrostatic crosslinking network formation(B)

与PCMVImTFSI通过静电络合作用制备了一系列不同的聚离子液体膜,分别命名为LB1M, LB2M和LB3M.

1.2.4 Lignin-PILM的有机蒸气响应性能 采用丙酮蒸气作为一种典型的有机溶剂蒸气考察了木质素基聚离子液体膜对有机蒸气的响应性.将样品条放置在丙酮蒸气的上方,观察薄膜样品条的卷曲响应性.

1.2.5 Lignin-PILM的紫外屏蔽性能 配制4种不同Lignin2-g-PAA<sub>0</sub>含量的溶液(其中Lignin2-g-PAA<sub>0</sub>含量分别为0.01, 0.02, 0.03, 0.06 g, PCMVImTFSI的质量为0.1 g, DMF的质量为1.0 g),将溶液浇铸在石英载玻片上,在高温下使溶剂挥发后,得到均匀半透明的涂层,分别命名为LB2-A, LB2-B, LB2-C和LB2-D.将涂覆薄膜的玻璃板在0.2%(质量分数)的氨水溶液中浸泡2 h后,捞起玻璃板,用去离子水冲洗以除去膜表面的氨水;从玻璃基板上剥离下聚离子液体膜,分别命名为LB2M-A, LB2M-B, LB2M-C和LB2M-D.用UV-Vis分光光度计表征涂层和薄膜在200~600 nm范围的透过率,并探究了4种涂层和对应薄膜的紫外屏蔽能力.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Lignin-g-PAA接枝共聚物的合成

为了测定木质素中酚羟基的含量,使用乙酰溴对木质素上的酚羟基进行乙酰化(未改性木质素的核磁共振氢谱见本文支持信息图S2).根据木质素上的酚羟基乙酰化后对应的核磁共振氢谱,以对硝基苯甲醛为内标,通过<sup>1</sup>H NMR谱峰的积分面积计算木质素上酚羟基的含量 $\omega_{\text{OH}}$ (mmol/g,图S3,见本文支持信息):

$$\omega_{\text{OH}} = \frac{n(\text{OH})}{m(\text{Acetylated lignin})} = \frac{m_1(A_d + A_e)}{3 \times 151.2A_d m_2} \quad (1)$$

式中: $A_d$ 为对硝基苯甲醛中醛基质子在 $\delta$  10.1处的峰面积; $A_d$ 和 $A_e$ 分别为乙酰化木质素中甲基质子在 $\delta$  2.5~2.2和2.2~2.0处的积分面积;151.2为对硝基苯甲醛的分子量;3对应乙酰基中含有3个甲基质子; $m_1$ (g)和 $m_2$ (g)分别为乙酰化木质素和对硝基苯甲醛的质量.计算得到乙酰化木质素中羟基的含量为7.81 mmol/g(乙酰化木质素),换算后得到木质素中羟基的含量为11.76 mmol/g(木质素).

对木质素进行酯化,分析酯化木质素的<sup>1</sup>H NMR谱(图S4,见本文支持信息).图中在 $\delta$  1.9~2.1内出现了新的吸收峰,即溴异丁酯的甲基质子峰,表明酯化反应成功进行.同样采用对硝基苯甲醛为内标,测定木质素大分子引发剂中溴异丁酯基团的含量 $\omega_{\text{Br}}$ (mmol/g)

$$\omega_{\text{Br}} = \frac{n(\text{Br})}{m(\text{Lignin-Br})} = \frac{1}{6 \times 151.2} \times \frac{I_d}{I_e} \times \frac{m_c}{m_d} \quad (2)$$

式中: $I_d$ 为溴异丁酯部分的甲基质子的<sup>1</sup>H NMR峰积分面积; $I_e$ 为苯乙烯的一个乙烯基质子的<sup>1</sup>H NMR峰积分面积;6为溴代异丁酯部分的甲基质子数;151.2为对硝基苯甲醛的分子量; $m_c$ (g)和 $m_d$ (g)分别是Lignin-Br和苯乙烯的质量.控制2-BiBB与Lignin的投料比,制备了3种不同引发剂含量的木质素大分子引发剂,如表1所示.

图S5(见本文支持信息)示出了 Lignin-g-PtBA 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图.  $t\text{BA}$  接枝链段中叔丁基上甲基质子  $[-\text{C}(\text{CH}_3)_3]$  和  $\alpha$ -端甲基质子  $[-\text{C}(\text{CH}_3)_2]$  的化学位移分别位于  $\delta$  1.45 和 1.21 处. 通过计算这两个峰面积的比值可以确定 PtBA 中重复单元的个数 ( $N_{t\text{BA}}$ ):

**Table 1** The content of initiation site of lignin macromolecule controlled by feeding ratio

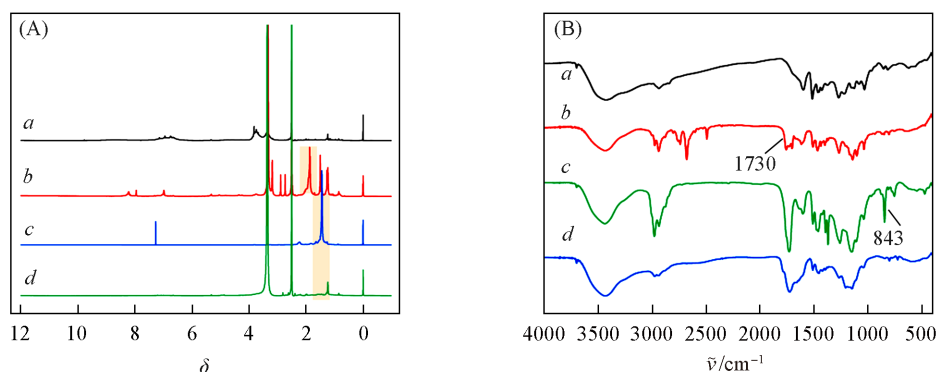
Sample	$n(-\text{OH}) : n(2\text{-BiBB}) : n(\text{TEA})^*$	Reaction time/h	$\omega_{\text{Br}}/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$
LB1	1:0.33:0.33	24	0.29
LB2	1:0.67:0.67	24	1.71
LB3	1:2:2	24	2.35

\*  $n(-\text{OH})$  represents the molar number of phenolic hydroxyl groups in lignin.

$$N_{t\text{BA}} = \frac{S_a/9}{S_b/6} \quad (3)$$

式中:  $S_a$  和  $S_b$  分别为叔丁基甲基质子和  $\alpha$ -端甲基质子峰的积分面积.

图1(A)为 Lignin3-g-PAA<sub>10</sub> 合成过程中对应产物的  $^1\text{H}$  NMR 谱图. 利用 TFA 提供的弱酸环境, 丙烯酸叔丁酯中的叔丁基可以发生水解,  $\delta$  1.42 处对应叔丁酯的特征峰的强度降低, 说明大部分的 PtBA 链段水解为 PAA. 图1(B)为 LB2 的 FTIR 谱图. 图1中 1740  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于  $\text{C}=\text{O}$  官能团的伸缩振动, 表明木质素中的酚羟基和 2-BiBB 发生了酯化反应. 通过 ATRP 反应接枝 PtBA 链段后, 在 843  $\text{cm}^{-1}$  处出现叔丁基的弯曲振动峰. PtBA 链段水解后, 2500~3600  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰来自于 PAA 链段中的羧基, 同时 1740  $\text{cm}^{-1}$  处羰基 ( $\text{C}=\text{O}$ ) 的拉伸振动峰发生红移, 说明水解后羧酸的存在促进了大分子之间氢键的形成. 进一步确认了水解成功. 可见, 本文合成了 3 种不同 Br 含量的木质素大分子引发剂, 通过调控  $t\text{BA}$  单体的投料比, 制备了 3 种接枝链段长度相似, 但接枝密度不同的木质素接枝共聚物 Lignin1-g-PAA<sub>10</sub>, Lignin2-g-PAA<sub>9</sub>, Lignin3-g-PAA<sub>10</sub>.



**Fig. 1**  $^1\text{H}$  NMR spectra(A) and FTIR spectra(B) of Lignin(a), LB3(b), Lignin3-g-PtBA<sub>10</sub>(c) and Lignin3-g-PAA<sub>10</sub>(d) copolymer

## 2.2 Lignin-PILM 的制备

利用 3 种不同接枝密度的木质素接枝共聚物 Lignin1-g-PAA<sub>10</sub>, Lignin2-g-PAA<sub>9</sub> 和 Lignin3-g-PAA<sub>10</sub>, 分别与 PCMVImTFSI 均匀混合, 配制了 3 种用于下一步制备多孔膜的溶液(每种溶液中 Lignin-g-PAA 中 PAA 链段的羧基官能团与 PCMVImTFSI 中单体单元的摩尔比为 1:1, 具体投料量见表 2). 随后, 制备了薄膜 LB1M, LB2M 和 LB3M, 并对这 3 种木质素基聚离子液体薄膜的热稳定性和形貌进行了进一步研究.

**Table 2** The proportion of PAA segments in Lignin-g-PAA copolymers with different graft densities and solution ratio of three kinds of lignin-based PILMs

Sample	Graft polymer type	Mass fraction of PAA grafted block (%)	$m(\text{Lignin-g-PAA})/\text{g}$	$m(\text{PVMVImTFSI})/\text{g}$
LB1M	Lignin1-g-PAA <sub>10</sub>	17.21	1.006	1.00
LB2M	Lignin2-g-PAA <sub>9</sub>	52.56	0.329	1.00
LB3M	Lignin3-g-PAA <sub>10</sub>	62.90	0.275	1.00

通过热重分析(TGA)和微分热重分析(DTG)研究了不同由Lignin-g-PAA静电交联制备的聚离子液体膜的热稳定性(图2). 由图2(A)可以看出, 3种薄膜的失重温度都在200~500 °C之间, 说明制备的薄膜都具有良好的热稳定性. LB1M, LB2M和LB3M对应的最大分解温度分别为405, 439和457 °C, 表明随着Lignin-g-PAA接枝密度的增加, Lignin-PILM的热稳定性逐渐增强. 随着Lignin-g-PAA接枝密度的增加, 3种薄膜的失重率逐渐增大. 这可能是由于接枝的PAA在高温下经历解聚反应或其它化学变化, 从而影响薄膜整体的热稳定性. 因此, Lignin-PILM的开发不仅需要考虑Lignin-g-PAA接枝密度对热稳定性的影响, 同时也需要考虑如何优化聚合物链的结构与组成, 以达到更优的热稳定性和实用性.

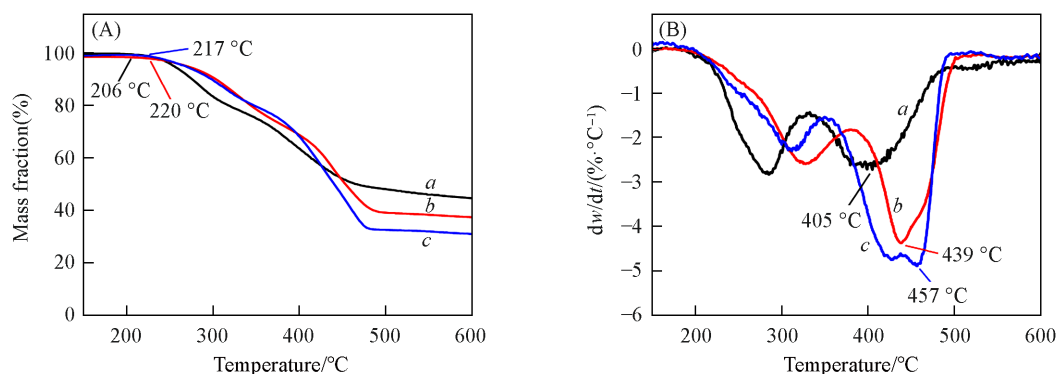


Fig. 2 TGA(A) and DTG(B) curves of LB1M(a), LB2M(b) and LB3M(c)

图3示出了由3种Lignin-g-PAA制备的Lignin-PILM的SEM照片. 由图3可见, 当Lignin-g-PAA的接枝密度较低时, 由于PAA链段在Lignin-g-PAA中的含量较低, 因此配制成膜溶液时, 需要的Lignin-g-PAA的质量较多, PCMVImTFSI所占比例下降. 在氨水渗透过程中, 由于疏水的反离子占比较少, 氨水渗透度降低, 因此在氨水中浸泡后LB1M并没有形成理想的梯度孔结构. 从图3(A<sub>1</sub>~A<sub>3</sub>)可以看出,

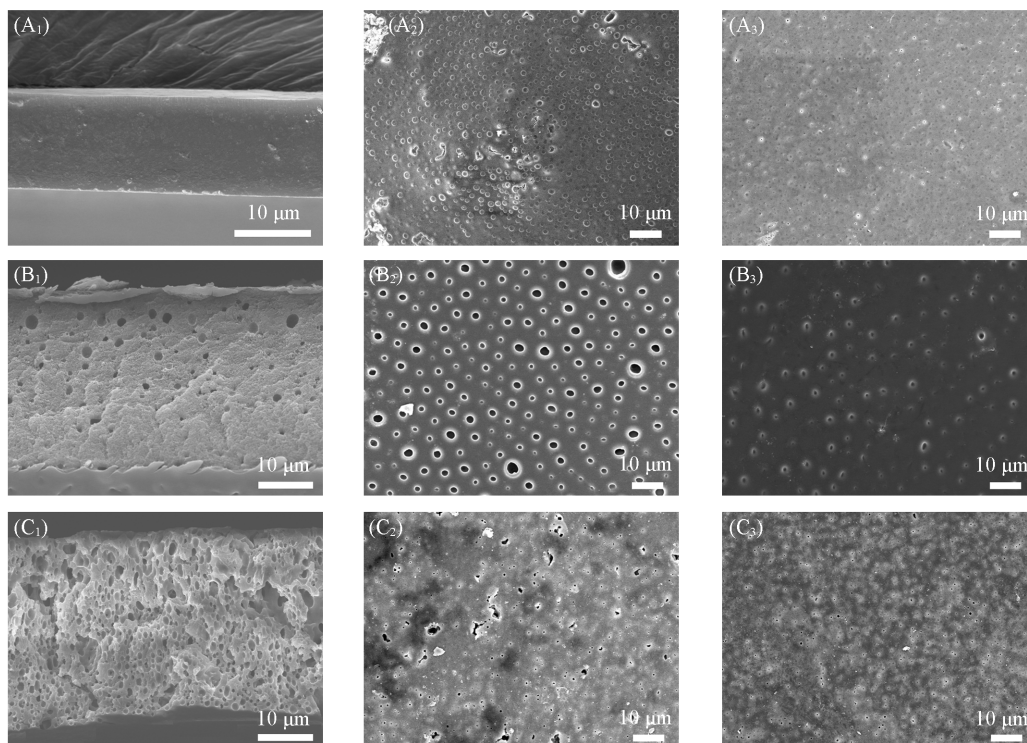


Fig. 3 The cross-section(A<sub>1</sub>—C<sub>1</sub>), top surface(A<sub>2</sub>—C<sub>2</sub>) and bottom surface(A<sub>3</sub>—C<sub>3</sub>) SEM images of LB1M(A<sub>1</sub>—A<sub>3</sub>), LB2M(B<sub>1</sub>—B<sub>3</sub>) and LB3M(C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>)

LB1M的截面中没有梯度交联网状结构,同时, LB1M的上表面也没有形成孔洞结构[图3(B<sub>1</sub>~B<sub>3</sub>)],证明氨水并没有渗透浸入膜的内部. 当提高Lignin-g-PAA的接枝密度后,配制成膜溶液时, PCMVImTFSI所占比例增加,可以在氨水渗透时提供足够的疏水反离子,促使氨水渗透浸入薄膜的内部,完成静电络合与微纳米孔的形成这一动态过程. 从图3(B<sub>1</sub>)~(C<sub>1</sub>)可以看出, LB2M和LB3M都形成了较理想的梯度孔结构. 同时,研究结果表明, LB2M形成的平均孔径要比LB3M的平均孔径小, LB2M中存在大量纳米孔结构的,这可能是由于Lignin-g-PAA作为一种星形接枝聚合物,在静电交联过程中,不仅接枝链段能够提供大量的羧酸根与聚离子液体主链进行交联, Lignin-g-PAA中的木质素本身也是一种三维交联网状结构,因此使得Lignin-g-PAA与PCMVImTFSI形成的静电交联网络交联位点更多. 在氨水渗透过程中,静电交联点和木质素网状交联结构的同时存在使得LB2M的孔径较小. 由图3(B<sub>2</sub>)可以看出,薄膜上表面形成了较规整的孔洞结构. 然而,当Lignin-g-PAA的接枝密度较高时, LB3M形成的梯度孔的孔径增加,这可能是由于接枝密度的增加使得木质素本身提供的三维网络交联度降低,在氨水渗透时, Lignin-g-PAA中的PAA链段起到了提供交联点的主要作用,木质素本身提供的三维网络交联点降低,使得LB3M形成的孔径要大于LB2M.

可见,本文利用Lignin-g-PAA成功地制备出具有梯度网络结构的薄膜,其中, LB2M具有较小的孔径以及更明显的孔径梯度分布.

### 2.3 Lignin-PILM的有机蒸气响应性

探究了Lignin-PILM在有机蒸气(丙酮蒸气)中的响应性(图4). 因为由Lignin2-g-PAA<sub>9</sub>制备的薄膜LB2M具有较理想的梯度孔分布且孔径梯度分布的差别比较大,所以采用LB2M薄膜探究了其在丙酮蒸气中的响应性. 由图4可以看出, LB2M样品条薄膜在丙酮蒸气中同样拥有良好的响应性,其在6 s内可以发生卷曲响应,这是由于梯度交联结构的存在所致. 薄膜在氨水自上而下的渗透作用下,靠近氨水的一侧即薄膜的上表面中的咪唑鎓聚阳离子与Lignin-g-PAA中的羧酸根通过静电络合作用形成交联网络,因此薄膜底部存在较多游离的咪唑鎓聚阳离子液体,游离的咪唑鎓聚阳离子能够与丙酮蒸气发生溶胀作用,从而使Lignin-PILM在蒸气中发生卷曲响应. 随后,将薄膜样品条放置在空气中后,薄膜又恢复至之前的形状. 薄膜的有机蒸气响应性为生物基聚离子液体膜在环境检测等领域的应用提供了广阔的前景.

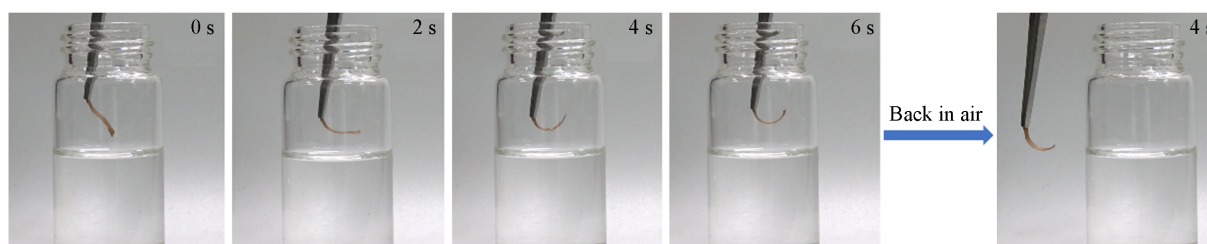


Fig. 4 The organic vapor responsiveness of Lignin-PILM(LB2M)

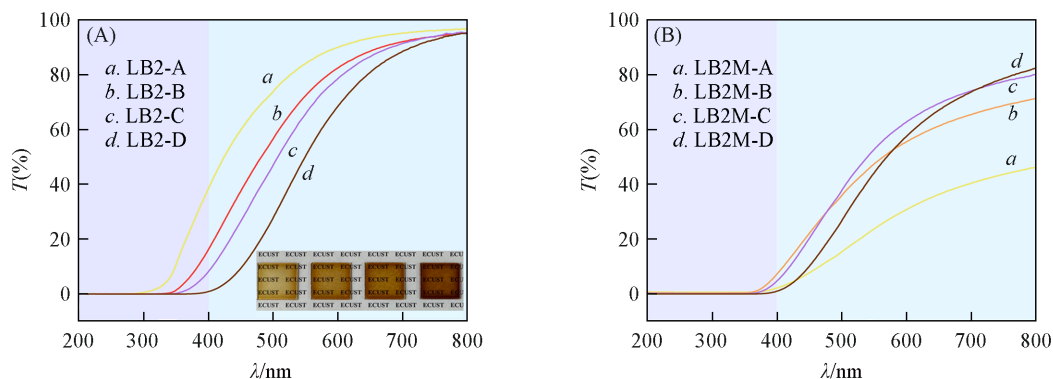
### 2.4 Lignin-PILM的可控紫外屏蔽能力

紫外线吸收能力是木质素生物质的独特性质. 木质素由于具有苯环、羰基和共轭双键等特殊结构,被广泛应用于紫外线吸收的涂层或者薄膜. 木质素结构中的羰基和与苯环共轭双键的存在有助于吸收300~400 nm附近的紫外线. 此外,酚类、酮类和分子内氢键也对吸收紫外线做出了贡献. 游离酚羟基和醚化酚羟基可吸收280~290 nm区间的紫外光. 此外,松柏醛和阿魏酸等发色基团也有助于吸收紫外线. 所以木质素可以实现在近紫外区(UVA, 320~400 nm)、远紫外区(UVB, 290~320 nm)和超紫外区(UVC, 200~290 nm)的全谱紫外线吸收. 本文通过对木质素中的酚羟基进行改性实现木质素的功能化,并将其与聚离子液体通过静电络合构建出聚离子液体膜.

首先,配制了4种不同Lignin2-g-PAA<sub>9</sub>含量的溶液. 将溶液浇铸在石英载玻片上,高温使溶剂挥发后,得到均匀半透明的涂层. 由图5(A)插图可以看出, Lignin2-g-PAA和咪唑鎓聚离子液体在石英玻璃

片上形成了均匀的涂层,并且随着 Lignin2-g-PAA<sub>9</sub>含量的增加,涂层的颜色加深,使得涂层下方的字迹变得难以辨认.

在评估 Lignin-PILM 的紫外线屏蔽能力之前,利用紫外-可见分光光度仪测量了 LB2-A~LB2-D 等 4 个涂层在波长范围为 200~ 800 nm 处的透过率[图 5(A)]. 首先考察了未在氨水中交联的涂覆在玻璃板上的涂层的紫外屏蔽性能. 结果表明,随着 Lignin2-g-PAA<sub>9</sub>含量的增加,涂层的紫外屏蔽能力增强,对紫外线的屏蔽范围增大, LB2-D 涂层对波长范围在 200~400 nm 处的紫外线都具有优异的紫外屏蔽能力( $T \leq 1.12\%$ ),证明木质素具有良好的紫外吸收能力. 然而,随着 Lignin2-g-PAA<sub>9</sub>含量的增加,涂层对于可见光的透过率变差,这可能是由于木质素发色基团的存在使得涂层的透过率降低所致.



**Fig. 5 UV-Vis transmittance spectra of four coatings(A) and four membranes(B) prepared with different concentrations of Lignin2-g-PAA<sub>9</sub>**

The coatings/membranes were formulated with 0.01 g(a), 0.02 g(b), 0.03 g(c) and 0.06 g(d) of Lignin2-g-PAA<sub>9</sub>, alongside 0.10 g of PCMVImTFSI and 1.00 g of DMF. The DMF was removed by oven drying during the preparation of the coatings and membranes. Inset of (A): the optical photos of the four coatings with different amounts of Lignin2-g-PAA<sub>9</sub>.

随后,将 LB2-A~LB2-D 等 4 个涂层放置在氨水中,在静电络合的作用力下,得到了 4 种不同木质素含量的 PILM 薄膜. 并探究了薄膜对紫外线的吸收能力和可见光透过率. 图 5(B) 示出了 4 种不同浓度的 Lignin2-g-PAA<sub>9</sub>接枝共聚物与 PCMVImTFSI 在氨水中静电交联后的多孔薄膜在紫外光与可见光范围内的透过率. 可以看到,薄膜在不同 Lignin2-g-PAA<sub>9</sub>浓度下都具有良好的紫外线吸收能力,尤其对 UVB 和 UVC 具有优异的吸收能力,4 种薄膜在该区域的透过率都不超过 1%. 当 Lignin2-g-PAA<sub>9</sub>含量增加到 0.06 g 时,薄膜对于 UVA 也具有良好的吸收能力,对不同波长范围(200~400 nm)的紫外线都具有显著的吸收能力. 虽然,当 Lignin2-g-PAA<sub>9</sub>含量为 0.01 g 时,所得 LB2M-A 在紫外线区域内的透过率也很低,但其对可见光的透过率也很差,这是由于 PCMVImTFSI 相对含量较多,使得薄膜整体的透光率很差. 当 Lignin2-g-PAA<sub>9</sub>的含量增加到 0.03 g 时,薄膜对可见光的透过能力逐渐增强,但当 Lignin2-g-PAA<sub>9</sub>的含量从 0.03 g 增加到 0.06 g 时,可见光的透过率并没有显著增加,这可能是由于 PCMVImTFSI 的存在阻碍了薄膜对可见光透过能力的进一步提升.

将涂层覆盖在紫外线感应卡上方,并用 365 nm 的紫外光照射,通过观察其颜色深浅的变化表征了涂层的紫外线屏蔽能力(图 6). 可以看到,在紫外光的照射下,随着 Lignin2-g-PAA<sub>9</sub>含量的增加,被涂层覆盖住的区域颜色变化程度逐渐降低,当 Lignin2-g-PAA<sub>9</sub>含量为 0.06 g 时,在紫外感应区没有发生颜色变化,表明紫外线几乎被涂层完全屏蔽. 随后,探究了在氨水中静电络合之后的 LB2M 对 365 nm 光的紫外光吸收能力,结果表明,4 种 Lignin2-g-PAA<sub>9</sub>浓度下制备的 LB2M 都对波长 365 nm 的紫外线具有良好的屏蔽作用[图 6(A<sub>2</sub>)~(D<sub>2</sub>)]. 但交联后薄膜的可视度显著降低,这是因为聚离子液体 PCMVImTFSI 在静电交联后会变成乳白色不透明薄膜,所以随着木质素接枝聚合物的含量增加,交联后 LB2M 的可视度和紫外线屏蔽能力都增加. 可见,本文利用木质素的紫外线吸收能力构建出木质素复合聚离子液体膜,并通过调节 Lignin-g-PAA 共聚物的含量,实现了对薄膜紫外吸收能力和可见光透过率的调节,对 Lignin-PILM 涂层/薄膜在紫外线吸收涂料和紫外防护薄膜等中的应用具有重要意义.

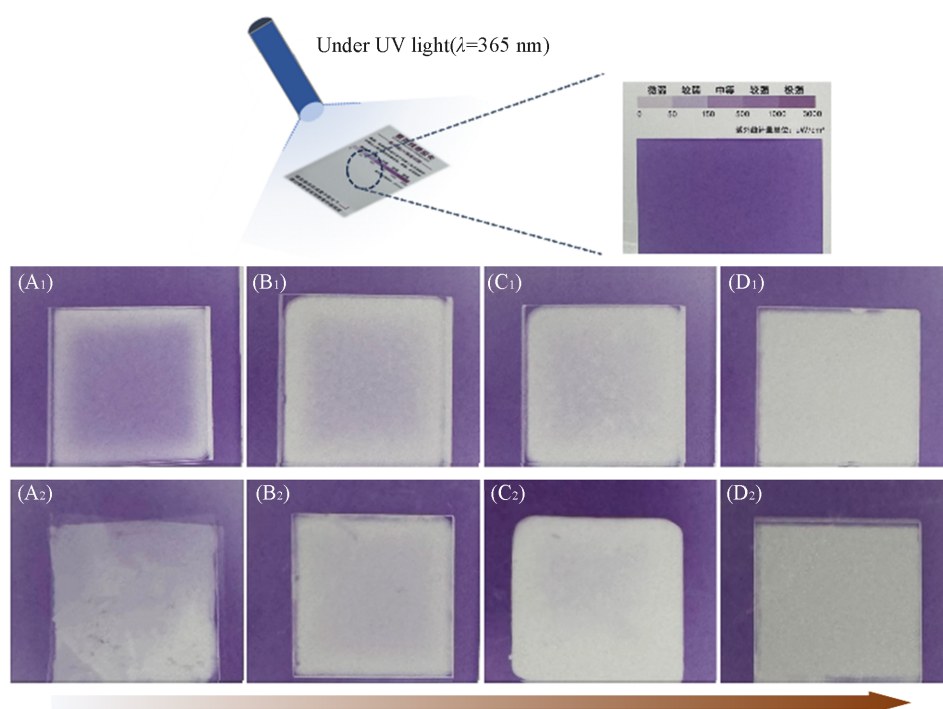


Fig. 6 Comparison of color changes between the UV-sensitive card area covered by the coatings of LB2-A(A<sub>1</sub>), LB2-B(B<sub>1</sub>), LB2-C(C<sub>1</sub>) and LB2-D(D<sub>1</sub>) and the uncovered area indicating the UV shielding ability of LB2M-A(A<sub>2</sub>), LB2M-B(B<sub>2</sub>), LB2M-C(C<sub>2</sub>) and LB2M-D(D<sub>2</sub>)

### 3 结 论

通过对木质素化学改性制备出一系列 Lignin-g-PAA 共聚物, 探究了其对木质素基聚离子液体膜的热稳定性和微观形貌的影响, 同时研究了薄膜的有机蒸气响应性和紫外屏蔽性能. 首先, 通过调节 2-BiBB 与木质素酚羟基的含量比, 得到了 3 种活性位点溴含量分别为 0.27, 1.71 和 2.35 mmol/g 的木质素大分子引发剂, 再通过 ATRP 反应得到 3 种不同接枝密度的木质素接枝聚合物 (Lignin1-g-PAA<sub>10</sub>, Lignin2-g-PAA<sub>9</sub> 和 Lignin3-g-PAA<sub>10</sub>). 基于木质素接枝聚合物与 PCMVImTFSI 的原位静电交联, 构建得到具有梯度孔结构的薄膜. 研究表明, 中度接枝密度的 Lignin2-g-PAA<sub>9</sub> 与 PCMVImTFSI 构建的 Lignin-PILM 具有纳米梯度孔结构, 并具有良好的热稳定性. 由于梯度孔结构的存在, Lignin-PILM 在有机蒸气 (如丙酮蒸气) 中能够发生卷曲响应. 最后, 基于木质素的紫外屏蔽能力, 考察了木质素接枝聚合物的含量对 Lignin-PILM 紫外屏蔽性能的影响. 研究表明, 木质素含量越多, Lignin-PILM 的紫外线 (200~400 nm) 屏蔽能力越强, 且可见光 (400~800 nm) 透过率越优异. 这种具有综合性能的 Lignin-PILM 可应用于环境监测设备中, 用于制作光学传感器或滤光器, 以捕获有机蒸气并同时保护传感器免受紫外线干扰. 此外, 还可以探索将 Lignin-PILM 应用于其它领域, 如生物医学材料、太阳能转换和光学器件等, 拓展其在不同领域的应用潜力, 推动其在可持续发展和环保领域的广泛应用.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20240248>.

### 参 考 文 献

- [1] Klemm D., Heublein B., Fink H. P., Bohn A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*(22), 3358—3393
- [2] Singha A. S., Thakur V. K., *Iran. Polym. J.*, **2008**, *17*(7), 541—553
- [3] Dorrestijn E., Laarhoven L. J. J., Arends I. W. C. E., Mulder P., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2000**, *54*(1), 153—192
- [4] Hilburg S. L., Elder A. N., Chung H., Ferebee R. L., Bockstaller M. R., Washburn N. R., *Polymer*, **2014**, *55*(4), 995—1003
- [5] Kim Y. S., Kadla J. F., *Biomacromolecules*, **2010**, *11*(4), 981—988

- [ 6 ] Calvo-Flores F. G., Dobado J. A., *ChemSusChem*, **2010**, 3(11), 1227—1235
- [ 7 ] Gerer J., *Wood Science and Technology*, **1980**, 14(4), 241—266
- [ 8 ] Chio C. L., Sain M., Qin W. S., *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2019**, 107, 232—249
- [ 9 ] Duan Y. J., Cheng Y. Y., Sui G. H., Zhu Y. C., Wang X. F., Guo Y. P., Wang Z. C., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, 40(5), 1058—1064(段亚军, 程岩岩, 隋光辉, 朱燕超, 王晓峰, 郭玉鹏, 王子忱. 高等学校化学学报, **2019**, 40(5), 1058—1064)
- [ 10 ] Wang J., Yao K., Korich A. L., Li S., Ma S., Ploehn H. J., Iovine P. M., Wang C., Chu F., Tang C., *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2011**, 49(17), 3728—3738
- [ 11 ] Kim Y. S., Kadla J. F., *Biomacromolecules*, **2010**, 11(4), 981—988
- [ 12 ] Dai L., Ma M., Xu J., Si C., Wang X., Liu Z., Ni Y., *Chem. Mater.*, **2020**, 32(10), 4324—4330
- [ 13 ] Yu J., Wang J., Wang C., Liu Y., Xu Y., Tang C., Chu F., *Macromol. Rapid Commun.*, **2015**, 36(4), 398—404
- [ 14 ] Huang W., Wu M., Liu W., Hua Z., Wang Z., Zhou L., *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 475, 302—311
- [ 15 ] Wang D., Gu Y., Feng S., Yang W., Dai H., Xiao H., Han J., *Green Chem.*, **2023**, 25(22), 9020—9044
- [ 16 ] Zhang S. Y., Zhuang Q., Zhang M., Wang H., Gao Z., Sun J. K., Yuan J., *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49(6), 1726—1755
- [ 17 ] Qian W., Texter J., Yan F., *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46(4), 1124—1159
- [ 18 ] Cowan M. G., Lopez A. M., Masuda M., Kohno Y., McDanel W. M., Noble R. D., Gin D. L., *Macromol. Rapid Commun.*, **2016**, 37(14), 1150—1154
- [ 19 ] Obadia M. M., Fagour S., Vygodskii Y. S., Vidal F., Serghei A., Shaplov A. S., Drockenmuller E., *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2016**, 54(14), 2191—2199
- [ 20 ] Sun R., Elabd Y. A., *ACS Macro Lett.*, **2019**, 8(5), 540—545
- [ 21 ] Tokuda M., Minami H., *J. Colloid Interface Sci.*, **2013**, 398, 120—125
- [ 22 ] Täuber K., Dani A., Yuan J., *ACS Macro Lett.*, **2017**, 6(1), 1—5
- [ 23 ] Dani A., Täuber K., Zhang W., Schlaad H., Yuan J., *Macromol. Rapid Commun.*, **2017**, 38(16), 1700167
- [ 24 ] Zhao X., Liu S., Sun J., *Macromol. Rapid Commun.*, **2024**, 2300676
- [ 25 ] Wu A., Lu F., Zhao M., Sun N., Shi L., Zheng L., *Chem. Select.*, **2017**, 2(5), 1878—1884
- [ 26 ] Chen F., Guo J., Xu D., Yan F., *Polym. Chem.*, **2016**, 7(6), 1330—1336
- [ 27 ] Guan M. M., Chen J., Tang S. K., *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**, 39(9), 2054—2061(管明明, 陈佳, 唐韶坤. 高等学校化学学报, **2018**, 39(9), 2054—2061)
- [ 28 ] Al-Sodies S., Asiri A. M., Khan A., Alamry K. A., Hussein M. A., *Eur. Polym. J.*, **2024**, 205, 112719
- [ 29 ] Zhou X., Weber J., Yuan J., *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, **2019**, 16, 39—46
- [ 30 ] Supasitmongkol S., Styring P., *Energy Environ. Sci.*, **2010**, 3(12), 1961—1972
- [ 31 ] Yang B., Yang G., Zhang Y. M., Zhang S. X. A., *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 9(14), 4730—4741
- [ 32 ] Mecerreyes D., *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 36(12), 1629—1648
- [ 33 ] Eisen C., Ge L., Santini E., Chin J. M., Woodward R. T., Reithofer M. R., *Nanoscale Adv.*, **2023**, 5(4), 1095—1101
- [ 34 ] Wang X., Zhou Y., Guo Z., Chen G., Li J., Shi Y., Liu Y., Wang J., *Chem. Sci.*, **2015**, 6(12), 6916—6924
- [ 35 ] Matyjaszewski K., Tsarevsky N. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(18), 6513—6533
- [ 36 ] Upton B. M., Kasko A. M., *Chem. Rev.*, **2016**, 116(4), 2275—2306
- [ 37 ] Wang T., Wang Q., Wang Y., Da Y., Zhou W., Shao Y., Li D., Zhan S., Yuan J., Wang H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(38), 13466—13471

(Ed. : W, K, M)