

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2025.01.002

烷基化木质素/PVA 基碳纤维前驱体的制备及其性能

宋俊¹, 王梦蝶¹, 王林锋², 李传盟¹

(1. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 纺织科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 为了制备性能最佳的木质素基碳纤维前驱体, 采用 1,10-二溴癸烷对硫酸盐木质素(KL)进行烷基化改性, 然后将烷基化木质素(KLS)与聚乙烯醇(PVA)以不同比例共混, 通过干湿法纺丝技术制备了 KLS/PVA 复合纤维, 并研究了不同配比的纺丝液对复合纤维形貌、力学性能及热稳定性的影响。结果表明: 烷基化程度随着 1,10-二溴癸烷比例的增加而提高, 当 KL 与 1,10-二溴癸烷的质量比为 1:0.2(KLS2)时, KLS 分子质量达到 9.15×10^6 g/mol, 溶解性相对较好; 当 KLS2 与 PVA 的比例为 7:3 时, KLS2/PVA 溶液具有较好的可纺性, 所得纤维表面均一光滑, 断裂强度达 224 MPa, 热失重后纤维残碳量达 33.18%, 为后续制备低成本碳纤维奠定基础。

关键词: 硫酸盐木质素; 聚乙烯醇; 烷基化改性; 干湿法纺丝; 碳纤维前驱体

中图分类号: TQ342.94; TS102.43 文献标志码: A 文章编号: 1671-024X(2025)01-0008-06

Preparation and performance of alkylated lignin/PVA-based carbon fiber precursors

SONG Jun¹, WANG Mengdie¹, WANG Linfeng², LI Chuanmeng¹

(1. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to prepare the best performance lignin-based carbon fiber precursor, 1,10-dibromodecane was used as an alkylation reagent to react with the sulfated lignin (KL), and then the product of alkylated sulfated lignin (KLS) was blended with poly(vinyl alcohol) (PVA), and the KLS/PVA composite fibers were prepared by dry-wet spinning method. The effects of spinning solution content on the morphology, mechanical properties and thermal stability of the composite fibers were investigated. The results showed that the degree of alkylation increased with the increase of the ratio of 1,10-dibromodecane, and when the mass ratio of KL to 1,10-dibromodecane was 1:0.2(KLS2), the molecular weight of KLS reached 9.15×10^6 g/mol, and the solubility was relatively better. When the ratio of KLS2 to PVA was 7:3, the KLS2/PVA solution had good spinnability, and the fiber had a uniform and smooth surface, with a breaking strength of 224 MPa, and the residual carbon content of the fiber after heat loss of weight reached 33.18%, which laid the foundation for the subsequent preparation of low-cost carbon fibers.

Key words: sulfated lignin(KL); polyvinyl alcohol(PVA); alkylation modification; dry-wet spinning; carbon fiber precursor

碳纤维具有高强高模、低密度、耐高温、耐腐蚀、导电导热等优异的性能^[1], 可广泛应用于飞机、汽车、船舶、机械部件、高级体育用品、压力容器、风力发电叶片、土木工程等领域^[2-3]。目前, 市场上的碳纤维主要以聚丙烯腈基碳纤维为主, 然而聚丙烯腈价格昂贵, 限制了碳纤维在国防、军事、航空航天等特定领域的应用^[4]。因此, 为了降低碳纤维的生产成本, 天然可再生的生物质资源受到了研究人员的广泛关注^[5]。

木质素来源广泛、价格低廉、含碳量丰富, 被越来越多的研究者作为制备低成本碳纤维的原材料。据统计, 全球每年可产生 $5 \times 10^8 \sim 36 \times 10^8$ t 木质素^[6], 大部分都作为废料被排放, 既污染环境又浪费资源。由于木质素结构复杂、分子质量小, 可纺性较差, 通常需要对其进行化学改性或物理改性来提高可纺性^[7]。Jiang 等^[8]将麦碱草木质素和聚丙烯腈共混, 采用湿法纺丝的方法制备了木质素/聚丙烯腈纤维原丝, 并通过

收稿日期: 2023-12-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(52073213); 生物源纤维制造技术国家重点实验室开放课题(SKL202310)

通信作者: 宋俊(1978—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为生态环境纤维材料和功能纤维材料。E-mail: sjhb2000@163.com

预氧化和碳化制备成碳纤维,降低了碳纤维的生产成本。Culebras等^[9]将木质素与热塑性聚氨酯共混,采用熔融纺丝的方法制备了良好的碳纤维前驱体。但是在以往的研究中,通常物理共混需要过量的聚合物,木质素占比较少,达不到低成本制备木质素碳纤维的要求。基于此,本文首先利用1,10-二溴癸烷与硫酸盐木质素在碱性溶液中进行烷基化改性以提高木质素的分子质量,利用烷基化木质素(KLS)与聚乙烯醇(PVA)之间良好的生物相容性将两者共混配制纺丝液,采用干湿法纺丝技术制备KLS/PVA基复合纤维;对复合纤维的表面形貌和结构进行表征,并分析纤维的力学性能和热稳定性,讨论不同配比对复合纤维的影响,以为制备木质素/PVA基碳纤维提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

材料:硫酸盐木质素(KL),美国Mead Westvaco公司;1,10-二溴癸烷,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;聚乙烯醇(PVA), $M_w=195\ 000$,上海麦克林生化科技有限公司;二甲基亚砜(DMSO)、氢氧化钠、盐酸、无水乙醇,天津科密欧化学试剂有限公司;去离子水,自制。

仪器: TENSOR37型傅里叶变换红外光谱仪、AVANCE NEO 600M固体核磁共振波谱仪、D8 DISCOVER型X射线衍射仪,德国Bruker公司; NEXSA型X射线光电子能谱仪,美国Thermo Fisher公司; 1260 infinity II GPC/SEC系统的凝胶渗透色谱仪,安捷伦科技有限公司; Olympus IX53型偏光显微镜,日本Olympus公司; S4800型冷场扫描电子显微镜,日本Hitachi公司; YG004A型电子单纤维强力仪,莱州市电子仪器有限公司; SDT Q600型热重分析仪,美国TA公司; 干湿法纺丝机,实验室自制。

1.2 烷基化木质素的制备

将硫酸盐木质素原料在60℃真空烘箱中真空干燥24 h备用,取10 g硫酸盐木质素原料与200 mL浓度为0.5 mol/L的NaOH溶液置于3口烧瓶中加热并磁力搅拌至完全溶解,待温度升到90℃后,加入不同质量的1,10-二溴癸烷,分别使 $m(\text{KL}):m(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Br}_2)=1:0.1,1:0.2,1:0.3,1:0.4$ 。反应6 h后停止加热,反应溶液冷却至室温后,用盐酸溶液调节混合溶液至 $\text{pH}=2$,静置12 h后析出沉淀。反复离心、水洗去除上清酸液,将产物在-30℃下预冷冻12 h,最后冷冻干燥得到烷基化木质素产物。产物分别命名为KLS1、KLS2、KLS3、KLS4。烷基化木质素的制备流程如图1所示。

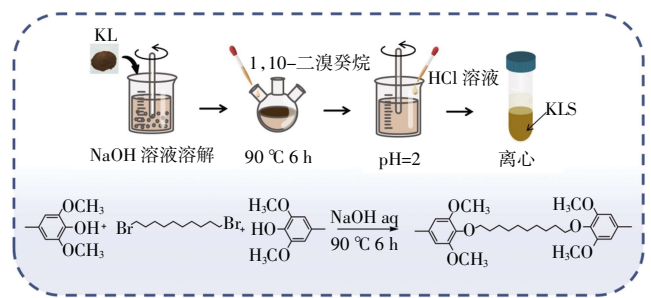


图1 烷基化木质素的制备流程

Fig.1 Preparation process of alkylated lignin

1.3 纺丝液的制备

为了研究不同配比的纺丝液对复合纤维的影响,确定纺丝液质量分数为30%,将适量KLS2与PVA溶于23.3 g DMSO中,其中KLS2与PVA的质量比分别为10:0.9:1.8:2.7:3和6:4。在90℃下机械搅拌2 h,随后放入60℃真空烘箱中真空脱泡12 h,纺丝液分别命名为KLS2/PVA-S100、KLS2/PVA-S91、KLS2/PVA-S82、KLS2/PVA-S73、KLS/PVA-S64。为了研究烷基化改性前后木质素纺丝液在凝固浴中的固化情况,配制KL与PVA比例为10:0的纺丝液进行对比。

1.4 KLS2/PVA基纤维的制备

KLS2/PVA纤维的制备流程如图2所示。

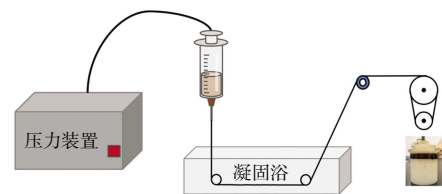


图2 KLS2/PVA纤维的制备流程

Fig.2 Preparation process of KLS2/PVA fibers

首先将脱泡完成的纺丝液在80℃时注入不锈钢注射器内,随后,纺丝液通过高压装置从配有20号针头(内径0.8 mm)的注射器中喷出,并通过约10~20 mm的空气间隙进入75%的无水乙醇凝固浴中牵伸,最终被收集到卷绕辊上得到KLS2/PVA基纤维,分别命名为KLS2/PVA-91、KLS2/PVA-82、KLS2/PVA-73、KLS2/PVA-64。

1.5 测试与表征

(1) 傅里叶变换红外光谱: 采用 TENSOR37 型傅里叶变换红外光谱仪对 KL 及 KLS 进行化学结构分析,扫描范围为 $400\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 。

(2) 固体核磁共振谱: 采用 AVANCE NEO 600M 固体核磁共振波谱仪对 KL 及 KLS 的结构作进一步表征。

(3) XPS 分析: 采用 NEXSA 型 X 射线光电子能

谱仪对 KL 及 KLS 的元素含量进行分析。

(4) 溶解性测试:取约 0.1 g KLS 置于 20 mL 玻璃样品瓶,加入约 10 mL DMSO 溶剂混合均匀,摇床震荡 1 h 后,采用 Olympus IX53 型偏光显微镜,取掉偏光镜后观察改性产物的溶解情况。

(5) 分子质量分析:采用 1260 infinity II GPC/SEC 系统的凝胶渗透色谱仪测试木质素及烷基化木质素的数均分子质量(M_n)、重均分子质量(M_w)和分子质量分布(PDI)。测试条件为:流动相 DMSO,流速 1 mL/min,柱温 45 °C,进样体积 20 μ L。

(6) 扫描电子显微镜测试:采用 Hitachi S4800 型冷场扫描电子显微镜对 KLS/PVA 基纤维进行形貌观测,测试电压为 10 kV。

(7) X 射线衍射分析:采用 D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪对 KLS/PVA 基纤维的结晶情况进行分析,扫描范围 5°~40°。

(8) 纤维强度测试:采用 YG004A 型电子单纤维强力仪对 KLS/PVA 纤维进行强度拉伸测试,每种纤维的测试长度为 10 mm,拉伸速率 20 mm/min,测试 10 次,取平均值为最终纤维强度值。

(9) 热稳定性测试:采用 SDT Q600 型热重分析仪,对不同比例 KLS/PVA 的热稳定性进行分析,测试条件为:在 N_2 氛围下,温度范围为室温至 800 °C,升温速率 10 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 烷基化木质素改性

2.1.1 烷基化木质素的结构分析

为了研究木质素及烷基化木质素的结构,对其进行了红外吸收光谱表征,结果如图 3 所示。

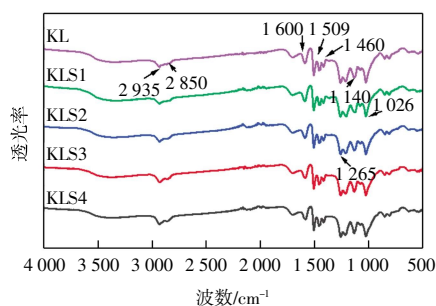


图3 KL 及 KLS 的红外光谱
Fig.3 FTIR of KL and KLS

由图 3 可以看出,烷基化改性前后的木质素具有相似的化学结构。3 300 cm^{-1} 附近的吸收峰为—OH 的伸缩振动峰,2 935 和 2 850 cm^{-1} 处的吸收峰分别归

属于甲基和亚甲基中 C—H 伸缩振动峰,1 600、1 509、1 460 附近的峰为木质素苯环的伸缩振动峰。1 265 和 1 140 cm^{-1} 附近的峰为木质素苯环 C—O 吸收峰,1 026 cm^{-1} 附近为醚键 C—O—C 伸缩振动吸收峰^[10]。与木质素 KL 相比,烷基化木质素 KLS 在 2 935 和 1 026 cm^{-1} 附近的吸收峰明显增强,并且强度随着 1,10-二溴癸烷比例的增加而增加。这是由于木质素中的酚羟基与 1,10-二溴癸烷发生威廉姆森醚化反应,烷基链成功连接到木质素结构中,亚甲基和醚键有所增多引起的。这 2 种特征峰的增强表明,烷基化木质素被成功制备。

为了进一步验证木质素与烷基化木质素间的结构变化,本文对其进行了核磁共振谱分析,结果如图 4 所示。

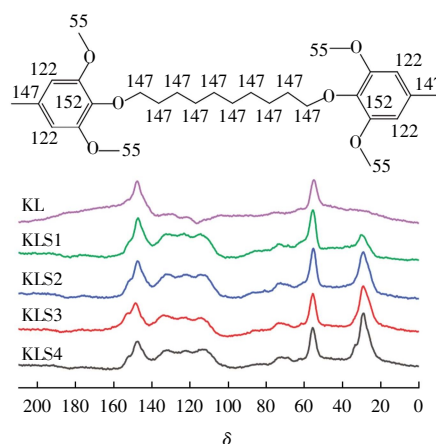


图4 KL 及 KLS 的固体核磁共振谱

Fig.4 Solid-state NMR carbon spectra of KL and KLS

由图 4 可知, $\delta = 152$ 、147、122 附近的信号峰分别归属于木质素苯环中的 C—C 键, $\delta = 70$ 附近的特征峰归属于苯环侧链中的 C—O—C 键, $\delta = 55$ 归属于木质素结构中的—OCH₃^[11]。与 KL 相比,KLS 在 $\delta = 26$ 、29 附近出现信号峰,归属 C—C 直链烷烃键^[12],并且随着 1,10-二溴癸烷比例的增加,烷基链信号峰的强度越来越强,进一步表明木质素与 1,10-二溴癸烷成功发生烷基化反应。

2.1.2 烷基化木质素的元素分析

表 1 为木质素及烷基化木质素的元素分析。

表 1 KL 及 KLS 的原子分数

Tab.1 Atomic fraction of KL and KLS

样品	C 原子分数/%	O 原子分数/%	C/O
KL	75.27	24.73	3.04
KLS1	75.79	24.21	3.13
KLS2	76.95	21.70	3.55
KLS3	78.74	18.50	4.26
KLS4	79.65	17.73	4.49

对比表1中KL及KLS的原子分数可以看出,随着1,10-二溴癸烷比例的增加,碳元素的含量逐渐增加,氧元素的含量逐渐降低,C/O值逐渐增大。这是由于木质素中的酚羟基与1,10-二溴癸烷发生醚化反应,部分酚羟基被消耗,同时烷基链逐渐增多导致的。另外,C/O的增加有助于纤维成碳量的增加,说明烷基化改性提高了木质素的碳含量,有助于碳纤维的形成。

2.1.3 烷基化木质素的溶解性分析

烷基化木质素在溶剂中的溶解性对纺丝液及复合纤维的均匀性有很大影响。图5为KLS1、KLS2、KLS3和KLS4在DMSO中放大后的显微镜照片。

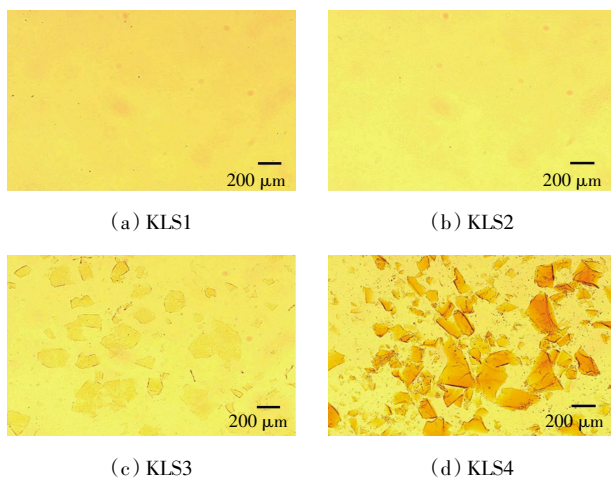


图5 KLS在DMSO中的显微镜照片

Fig.5 Microscope photos of KLS in DMSO

由图5可以看出,KLS1和KLS2溶液在光学显微镜下较为均匀,KLS3和KLS4溶液在显微镜下有大量不溶片状物质。并且随着1,10-二溴癸烷比例的增加,不溶物质逐渐增多,KLS3和KLS4的溶解性越来越差。这是由于木质素中的酚羟基与过多的烷基形成更加复杂的三维网络结构^[13],木质素中的羟基等极性基团含量减少,烷基化木质素的溶解性变差。因此,本文仅对KLS1和KLS2的分子质量分布进行下一步研究。

2.1.4 烷基化木质素的分子质量分析

分子质量变化是评判木质素发生烷基化反应的一个重要标准。表2为KL、KLS1和KLS2的分子质量分布情况。

表2 KL及KLS的分子质量

Tab.2 Molecular weights of KL and KLS

样品	峰	$M_n/(10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$M_w/(10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$	PDI系数	峰面积
KL	1	0.31	2.32	7.55	75.58
	2	0.003	0.004	1.52	24.42
KLS1	1	0.59	3.74	6.32	100
KLS2	1	1.85	9.15	4.94	100

由表2可知,随着1,10-二溴癸烷比例的增加,烷基化木质素的分子质量逐渐增加,KL逐渐由2个组分变为一个组分。其中,当KLS与PVA的质量比为1:0.2时,分子质量为 $9.15 \times 10^6 \text{ g/mol}$,分子质量分布系数为4.94,这是因为木质素与1,10-二溴癸烷成功发生了醚化反应,说明烷基化改性极大程度地提高了木质素的分子质量^[14],降低PDI系数,对木质素纤维的成型与制备有积极的影响。综上所述,本文采用KLS2作为制备KLS/PVA基纤维的原料。

2.2 KLS2/PVA复合纤维

2.2.1 KLS2/PVA纺丝液的固化

图6为KL/PVA-S100及KLS2/PVA-S100纺丝液在凝固浴中的固化情况。



图6 KL/PVA-S100及KLS2/PVA-S100在凝固浴中的照片
Fig.6 Photograph of KL/PVA-S100 and KLS2/PVA-S100 in a solidification bath

由图6可见,KL/PVA-S100纺丝液在凝固浴中几乎不能成型,有大量木质素析出,这是因为未经烷基化改性的木质素分子质量较小,内部的小分子物质容易扩散到凝固浴中形成浊液。相反,KLS2/PVA-S100纺丝液在凝固浴中可以很好地固化成型,无木质素析出,这是因为烷基化木质素具有较高的分子质量和分子链长,使木质素不易扩散到凝固浴中,在凝固浴中可以更好地固化成型,说明烷基化改性提高了木质素的纺性能。尽管KLS2/PVA-S100纺丝液可以在凝固浴中可以固化成型,但是该配比纤维在干燥时易裂易碎。因此,本文仅对KLS2/PVA-91、KLS2/PVA-82、KLS2/PVA-73和KLS2/PVA-64纤维进行下一步性能测试。

2.2.2 KLS2/PVA纤维的形貌分析

为了观察不同比例的纺丝液对KLS2/PVA纤维表面形貌的影响,本文采用扫描电子显微镜对其进行形貌观测,结果如图7所示。

由图7可知,当KLS2与PVA比例为9:1时,纤维表面形貌粗糙,存在沟壑状的缺陷;当KLS2与PVA比例为8:2时,纤维表面开始变得光滑,但是粗细不均,沟壑状形貌有所减弱;当KLS2与PVA比例为7:3、

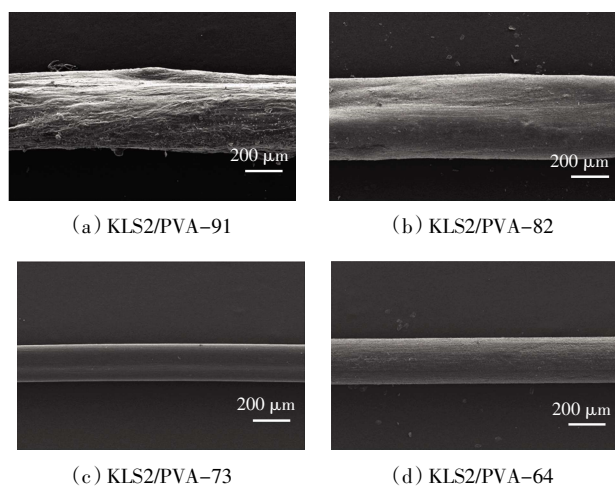


图 7 不同配比 KLS2/PVA 纤维的 SEM 图

Fig.7 SEM images of fibers in different ratios of KLS2/PVA fibers

6:4 时,纤维表面变得均一光滑。这是因为 PVA 结构中存在大量的羟基官能团,使其与烷基化木质素存在良好的生物相容性,两者之间的羟基形成分子间氢键作用^[5]。烷基化木质素的羟基部分替代了 PVA 分子内的羟基并与 PVA 形成作用力,使得纤维能够更好地被拉伸,说明 PVA 的添加进一步改善了烷基化木质素的可纺性。

2.2.3 KLS2/PVA 纤维的 XRD 分析

图 8 为不同配比的 KLS2/PVA 纤维的 XRD 谱图。

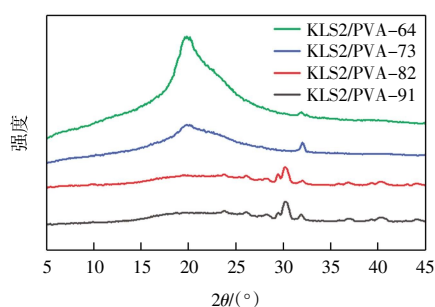


图 8 不同配比 KLS2/PVA 纤维的 XRD 图

Fig.8 XRD patterns of KLS2/PVA fibers in different ratios

由图 8 可知,所有的纤维在 $2\theta = 29.5^\circ$ 、 30° 、 32° 附近出现衍射峰,归属于木质素的特征峰^[6],衍射峰的强度随着木质素的减少而降低。而 $2\theta = 19.7^\circ$ 的衍射峰对应于 $(10\bar{1})/(101)$ 晶面,归属于 PVA 特征峰^[7],并且随着 PVA 含量的增加,衍射峰逐渐由宽变得尖锐,这是因为 PVA 与烷基化木质素之间的氢键作用加强导致的,说明纤维的结晶度增加,结晶性能更好。

2.2.4 KLS2/PVA 纤维的力学性能

不同配比的 KLS2/PVA 纤维的断裂强度和断裂伸长率如表 3 所示。

表 3 KLS2/PVA 纤维的断裂强度和断裂伸长率

Tab.3 Breaking strength and elongation at break of KLS2 PVA fibers

纤维	断裂强度/MPa	断裂伸长率/%
KLS2/PVA-91	-	-
KLS2/PVA-82	-	-
KLS2/PVA-73	224	8.7
KLS2/PVA-64	235	30.9

由表 3 可以看出,KLS2/PVA-91 和 KLS2/PVA-82 纤维较脆,没有足够的强度支撑拉伸测试,这可能与木质素的三维网络结构和多分散性相关^[18]。KLS2/PVA-73 纤维的断裂强度为 224 MPa,断裂伸长率为 8.7%,与 Föllmer 等^[21]所制备的木质素/PVA 复合纤维相比,断裂强度提升 12%。KLS2/PVA-64 纤维的断裂强度为 235 MPa,断裂伸长率为 30.9%。纤维的断裂强度和断裂伸长率随着 PVA 含量的增加而提高,这是因为 PVA 为线型聚合物,与木质素中的羟基相互缠结,产生了较强的分子间作用力,使纤维具有更好的机械性能和柔韧性,这与前面的数据分析相吻合。

2.2.5 KLS2/PVA 纤维的 TG 分析

采用热重分析研究了 KLS2/PVA 复合纤维的热稳定性,结果如图 9 所示。

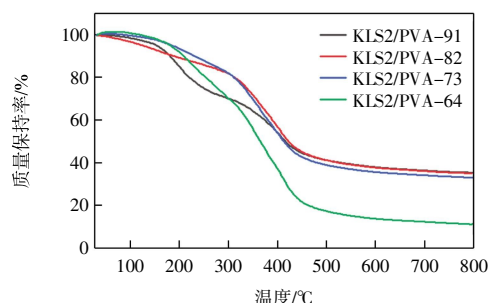


图 9 不同配比 KLS2/PVA 纤维的 TG 图

Fig.9 TG of KLS2/PVA fibers in different ratios

图 9 表明,200 °C 以内所有纤维都存在一个微小的失重,这是纤维中残留的水分及 DMSO 溶剂挥发造成的^[9]。200~300 °C 之间的热失重主要归因于纤维样品中小分子物质的逸出。当温度升至 300 °C 以后,质量损失速率加快,这是因为木质素结构中含大量的 H、O 元素,温度升高使木质素发生脱氢脱氧等裂解反应,非碳元素在高温下生成气体逸出。由图 9 可知,随着 PVA 含量的增加,纤维的热稳定性得到显著提高,但是当 PVA 含量继续升高时,KLS2/PVA-64 纤维的热分解温度有所降低,说明适当的 PVA 含量可以提高纤维的热稳定性,两者产生了积极的协同作用^[20],过多的 PVA 含量反而会导致复合纤维的热稳定性有所下降。

此外,当温度升到 800 °C时,KLS2/PVA-64 纤维的碳残留物仅有 11.17%,这是因为较高 PVA 含量的纤维在高温下会分解成气态的小分子物质,纤维失重明显^[21]。而 KLS2/PVA-91 和 KLS2/PVA-82 纤维虽然有较高的碳残量,但是没有足够的强度支撑后续碳化期间可能发生的断裂。KLS2/PVA-73 纤维除了良好的柔韧性机械性能外,仍然有 33.18%的碳残留量,这在碳化过程中是有利的。因此,本文选取 KLS2/PVA-73 纤维作为后续碳纤维的前驱体。

3 结 论

本文以 1,10-二溴癸烷为烷基化试剂与硫酸盐木质素发生烷基化反应,将烷基化木质素与 PVA 共混,利用干湿法纺丝技术制备了 KLS2/PVA 复合纤维,并对纤维的拉伸、微观形貌以及热稳定性能进行研究,结果表明:

(1) 硫酸盐木质素与 1,10-二溴癸烷成功发生了烷基化反应,且烷基化程度随着 1,10-二溴癸烷的增加而增加。

(2) 当硫酸盐木质素与 1,10-二溴癸烷的质量比为 1 : 0.2 时,烷基化木质素 KLS2 的分子质量达到 9.15×10^6 g/mol,且在 DMSO 中的溶解性良好。

(3) 当 KLS2 与 PVA 的比例为 7 : 3 时,KLS2/PVA-73 纺丝液可以连续均匀地出丝,且纤维表面均一光滑,拉伸断裂强度达到 224 MPa,800 °C下残碳量仍高达 33.18%。因此,该比例为最佳 KLS/PVA 碳纤维前驱体的纤维,为低成本碳纤维的制备提供了更好的途径。

参考文献:

- [1] THONGSAI N, HRIMCHUM K, AUSSAWASATHIEN D. Carbon fiber mat from palm-kernel-shell lignin/polyacrylonitrile as intrinsic-doping electrode in supercapacitor[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2021, 30: e00341.
- [2] KIM H, PYUN K R, LEE M T, et al. Recent advances in sustainable wearable energy devices with nanoscale materials and macroscale structures[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(16): 2110535.
- [3] LI K M, NI X P, WU Q Q, et al. Carbon-based fibers: Fabrication, characterization and application[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2022, 4(4): 631-682.
- [4] BAKER D A, RIALS T G. Recent advances in low-cost carbon fiber manufacture from lignin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(2): 713-728.
- [5] MAJAVA A, VADYEN T, TOIVANEN T, et al. Sectoral low-carbon roadmaps and the role of forest biomass in Finland's carbon neutrality 2035 target[J]. *Energy Strategy Reviews*, 2022, 41: 100836.
- [6] CHATTERJEE S, SAITO T. Lignin-derived advanced carbon materials[J]. *Chem Sus Chem*, 2015, 8(23): 3941-3958.
- [7] KOMISARZ K, MAJKA T M, PIELICHOWSKI K. Chemical and physical modification of lignin for green polymeric composite materials[J]. *Materials*, 2022, 16(1): 16.
- [8] JIANG X F, OUYANG Q, LIU D P, et al. Preparation of low-cost carbon fiber precursors from blends of wheat straw lignin and commercial textile-grade polyacrylonitrile(PAN)[J]. *Holz-forschung*, 2018, 72(9): 727-734.
- [9] CULEBRAS M, BEAUCAMP A, WANG Y, et al. Biobased structurally compatible polymer blends based on lignin and thermoplastic elastomer polyurethane as carbon fiber precursors[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(7): 8816-8825.
- [10] 宋俊,郝蕾,郭雪雪,等.扩链法木质素基纺丝熔体制备及其可纺性[J]. *天津工业大学学报*, 2020, 39(6): 34-39. SONG J, HAO L, GUO X X, et al. Preparation and spinnability of lignin-based melt-spinning materials by chain extension method[J]. *Journal of Tiangong University*, 2020, 39(6): 34-39 (in Chinese).
- [11] WEN J L, SUN S L, YUAN T Q, et al. Structural elucidation of lignin polymers of Eucalyptus chips during organosolv pretreatment and extended delignification[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(46): 11067-11075.
- [12] WEN J L, SUN Y C, MENG L Y, et al. Homogeneous lauroylation of ball-milled bamboo in ionic liquid for bio-based composites production[J]. *Industrial Crops and Products*, 2011, 34(3): 1491-1501.
- [13] 曾伟媚,李远,李昱达,等.烷基桥联丁基磺酸磺化木质素的制备及其在分散碳纳米管中的应用[J]. *化工学报*, 2016, 67(1): 331-338. ZENG W M, LI Y, LI Y D, et al. Preparation of alkyl chain cross-linked sulfobutylated lignin and its application in dispersion of carbon nanotubes[J]. *CIESC Journal*, 2016, 67(1): 331-338 (in Chinese).
- [14] JIANG X, TIAN Z J, JI X X, et al. Alkylation modification for lignin color reduction and molecular weight adjustment[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 201: 400-410.
- [15] KUBO S, KADLA J F. The formation of strong intermolecular interactions in immiscible blends of poly(vinyl-alcohol) (PVA) and lignin[J]. *Biomacromolecules*, 2003, 4(3): 561-567.
- [16] MIAO C L, ZHUANG X S, YANG L M, et al. Study on extraction of lignin and synthesis of lignin-based epoxy resins using ionic liquid[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023, 13(2): 1115-1126.

- brous membrane for harsh environmental oil/water separation and all-weather cleanup of crude oil spill by joule heat and photothermal effect[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(16): 19377-19386.
- [20] LUO R, ZENG Y Q, JU S G, et al. Flowerlike FeO X - MnO X amorphous oxides anchored on PTFE/PPS membrane for efficient dust filtration and low-temperature no reduction[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(17): 5816-5824.
- [21] ZHANG Y X, SU K M, ZHANG M L, et al. Polydopamine-modified HKUST-1 as nanofiller of PPS@ PA membrane with well improved desalination performance[J]. *Polymer*, 2022, 253: 124988.
- [22] ZHOU S F, ZHANG Q X, WU C Q, et al. Effect of carbon fiber reinforcement on the mechanical and tribological properties of polyamide6/polyphenylene sulfide composites[J]. *Materials & Design*, 2013, 44: 493-499.
- [23] DENG J G, SONG Y, XU Z L, et al. Thermal aging effects on the mechanical behavior of glass-fiber-reinforced polyphenylene sulfide composites[J]. *Polymers*, 2022, 14(7): 1275.

本文引文格式:

苏坤梅,边齐齐,李振环. UIO-66-NH₂ 掺杂改性 PPS@GFF/PNDB 复合膜的制备及其性能循环性能的影响[J]. *天津工业大学学报*, 2025, 44(1): 14-25.

SU K M, BIAN Q Q, LI Z H. Preparation and properties of UIO-66-NH₂ doped PPS@GFF/PNDB composite membranes[J]. *Journal of Tiangong University*, 2025, 44(1): 14-25(in Chinese).

(上接第 13 页)

- [17] LIN J X, CHENG Y, LI Z, et al. Synthesis of modified lignin as an antiplasticizer for strengthening poly(vinyl alcohol)-lignin interactions toward quality gel-spun fibers[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(3): 1595-1607.
- [18] WANG C, KELLEY S S, VENDITTIR A. Lignin-based thermoplastic materials[J]. *Chem Sus Chem*, 2016, 9(8): 770-783.
- [19] JIA Z, LU C X, LIU Y D, et al. Lignin/polyacrylonitrile composite hollow fibers prepared by wet-spinning method[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(5): 2838-2842.
- [20] 马昆杰, 顾红星, 钱鸿川, 等. 木质素/聚丙烯腈共混溶液的制备及其性能研究[J]. *化工新型材料*, 2023, 51(2): 125-129.
- MA K J, GU H X, QIAN H C, et al. Preparation and properties of lignin/polyacrylonitrile blended solutions[J]. *New Chemical Materials*, 2023, 51(2): 125-129(in Chinese).
- [21] FÖLLMER M, JESTIN S, NERI W, et al. Wet-spinning and carbonization of lignin-polyvinyl alcohol precursor fibers[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2019, 3(11): 1900082.

本文引文格式:

宋俊,王梦蝶,王林锋,等. 烷基化木质素/PVA 基碳纤维前驱体的制备及其性能[J]. *天津工业大学学报*, 2025, 44(1): 8-13, 25.

SONG J, WANG M D, WANG L F, et al. Preparation and performance of alkylated lignin/PVA-based carbon fiber precursors[J]. *Journal of Tiangong University*, 2025, 44(1): 8-13, 25(in Chinese).