http://pmse.scu.edu.cn

# 木质素基强韧复合材料的界面分子设计策略

陈楚楚，金永灿，姜 波

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

**摘要：**具有绿色、低碳特性的强韧复合材料正逐渐发展成为未来结构和功能应用的理想材料。作为天然的生物质资源，木质素独特的生物活性、亲疏水性、纳米尺度的可调节性、分子设计的灵活性及生物相容性等使其在强韧医学承载材料、可折叠电子设备等领域展现出巨大的应用前景。基于近年来木质素基强韧复合材料取得的进展，文中综述了木质素基强韧复合材料的界面设计策略及其增强增韧分子机制，重点讨论了氢键、静电、金属配位、疏水等物理相互作用和非动态共价交联、动态共价交联等化学作用及物理-化学协同作用在木质素基强韧复合材料中的设计策略和分子机制研究进展。此外，文中分析了木质素基强韧复合材料面临的主要挑战及未来的发展方向，以启发高性能木质素基强韧复合材料的构建和应用。

**关键词：**木质素；复合材料；强韧性；界面设计；分子机制

**中图分类号：**TB33 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）07-0181-10

兼具强度和韧性的高分子复合材料在生物医药、航天航空、柔性电子等领域具有不可替代的作用[1,2]。然而，常见聚合物的强度和韧性是一对公认的矛盾，例如，聚乙烯醇、多糖、蛋白质等聚合物材料广泛应用于生物组织工程、药物递送、创伤敷料和结构植入物等[3]，但由于它们软而脆的特性，这类材料难以满足生物医学承载材料如韧带、软骨和细胞培养支架的应用需求，迫切需要开发提高聚合物强韧性的有效策略。

在全球关注可持续资源的背景下，大量学者逐渐聚焦于天然生物质资源及其衍生物在聚合物中的强韧化效应[4,5]。作为天然的生物质资源，木质素独特的生物活性、亲疏水性、纳米尺度的可调节性、分子设计的灵活性及生物相容性等使其在强韧医学承载材料、可折叠电子设备等领域展现出巨大的应用前景。本文基于近年来木质素基强韧复合材料取得的进展，重点综述了木质素基强韧复合材料的界面分子设计策略及其作用机制。最后，分析了木质素基强韧复合材料面临的主要挑战及未来的主要发展方向，以期实现高性能木质素基强韧复合材料的构建和应用。

## 1 木质素分子结构与特性

木质素是自然界中含量最丰富的芳香族高聚物，它是与纤维素和半纤维素共同组成植物细胞壁的主要化学成分[6]。通过与碳水化合物的交联作用，赋予细胞壁强度和刚性。此外，木质素还具有抗微生物入侵和抗氧化等生物学特性，能够保护植物细胞免受外界损伤和侵害。由于其在植物体内的生物合成受内源生物合成酶的种类和数量及外界环境影响，不同类型的植物、不同环境的树种、相同树种的不同生长周期及不同部位的木质素的结构和含量差异显著。常见针叶材中木质素含量占30%，而在阔叶材中比例降至20%～25%，草本植物中的木质素只占10%～15%。木质素由苯丙烷结构单元构成，是自然界中唯一丰富的芳香族化合物。其结构单元

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0077
收稿日期：2024-10-22
基金项目：国家自然科学基金资助项目（32201500）；江苏省自然科学基金资助项目（BK20220431）；中国博士后基金（2023M731708）
通讯联系人：姜波，主要从事生物质化学与材料研究，E-mail: bjiang@njfu.edu.cn

主要包括对羟基苯基丙烷、愈创木基丙烷和紫丁香基丙烷。在生物合成过程中，木质素单体通过原位自由基聚合生成一系列特征键，其中最主要的是β-O-4键，占木质素连接键的60%，是制浆化学、大分子解聚的关键靶点。其它连接键包括β-5，β-β，α-O-4，4-O-5，5-5和β-1等，所占比例较小[7]。木质素分子结构中含有丰富的羟基、芳香环、甲氧基等官能团，使其在强韧复合材料设计方面具有良好的分子结构基础[8]。

## 2 基于物理相互作用的木质素基强韧复合材料的界面设计

### 2.1 氢键

氢键是一种广泛存在于复合材料中的非共价键相互作用，它是由氢原子和电负性强的原子之间相互吸引而形成的，具有方向性和可逆性[9]。木质素天然结构中的羧基、羟基等可以和聚合物结构的羧基和酚羟基等基团形成稳定的氢键。

氢键键能较弱，但其在强韧复合材料的构建方面起到了至关重要的作用。Cui等[10]将水溶性木质素磺酸钙加入水性聚氨酯（WPU）乳胶中，制备了WPU/木质素复合材料，结果显示，复合材料的拉伸强度得到明显提高（22.5 MPa），这主要源于木质素磺酸钙与WPU之间的氢键作用。然而，木质素的强极性导致木质素与WPU之间的界面相容性较差，使木质素絮聚，特别是在木质素含量较高的情况下，因此，木质素在WPU中的添加量通常较少（<10%）。Wang等在上述基础上，以溶剂萃取获得的具有较高反应性的低分子量木质素（LMWL）为生物多元醇构建了LWPU均匀稳定的乳液，然后再将碱木质素（DAL）引入LWPU乳液中。LWPU基质中分散良好的DAL纳米颗粒促使其与LWPU基质之间形成了强氢键相互作用，制备的纳米复合材料力学性能显著提升，且界面相容性良好。除常见的聚氨酯外，木质素还可作为增强剂与天然长链高分子复合。Wang等[11]将木质素粉末与纤维素微纳米纤维混合制备了木质素增强复合膜，其拉伸强度高达75.2 MPa，远高于纯纤维素膜（52.5 MPa）。

从传统分离方法中获得的木质素的形态和结构不均匀，酚羟基含量较少，导致复合材料的断裂伸长率显著下降。为改善木质素的分散性以及构建木质素和聚合物之间密集的氢键网络，大量研究聚焦于木质素分子结构的调控[12]。Ou等[13]制备了一种具有不同酚羟基含量的木质素/纤维素纳米纤维复合膜。酚化和纳米处理提高了木质素的反应性和分散性，使球形木质素纳米颗粒充分均匀地填充纤维素纤维的孔隙，随着空间填充的改善，纤维素纤维和木质素之间的氢键作用增强，复合膜力学性能显著提升，拉伸强度可达190 MPa，韧性达15 MJ/m$^3$。Zhang等[14]对木质素进行了磺化改性处理，通过与聚乙烯醇简单的共混，制备了具有高强（98.2 MPa）、高韧（172 J/g）和高断裂伸长率（282%）的复合薄膜。改性后的木质素含有丰富的磺酸基，构建了和聚乙烯醇分子间的氢键改善了两者之间的界面相容性，这些牺牲氢键密集地分布在两者的界面之间，在拉伸过程中能有效耗散能量，阻止应力集中，从而提高复合膜的强度、韧性和延展性（Fig.1(a)）。Pan等[15]将木质素磺酸钠逐渐扩散到聚乙烯醇溶液中制备了超强韧超分子水凝胶，该水凝胶能够有效举起超过其1.5×10$^4$倍质量的物体，且允许生产大尺寸的超分子水凝胶，通过木质素诱导组装的水凝胶表现出良好的柔韧性。分子机制研究指出，随着木质素的加入，聚乙烯醇与水之间的氢键数量逐渐减少，而聚乙烯醇和聚乙烯醇之间以及聚乙烯醇和木质素之间的氢键数量持续增加。随着PVA链变得更加紧密，PVA链的密度增加，从而实现了更高的强度。

### 2.2 静电相互作用

静电相互作用是一种弱非共价键相互作用，一般是由带正电和带负电的基团之间相互作用而产生的力[16]。木质素磺酸盐作为一种廉价易得的副产物，其丰富的磺酸基作为带负电的基团可以和聚合物中带正电的基团形成静电相互作用。

Jiang等[17]将木质素磺酸钙和阳离子单体甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵在甘油/水中制备了有机水凝胶。均匀分布的木质素磺酸钙在水凝胶中形成了强氢键和静电相互作用，改善了水凝胶的力学性能(Fig.1(b))。结果显示，该有机水凝胶拉伸强度约为52 kPa，拉伸应变可达500%，且在80%应变下表现出优异的压缩强度（195.97 kPa）。Luo等[18]采用磺化和脱甲基化改性木质素，将其与季铵盐壳聚糖浇

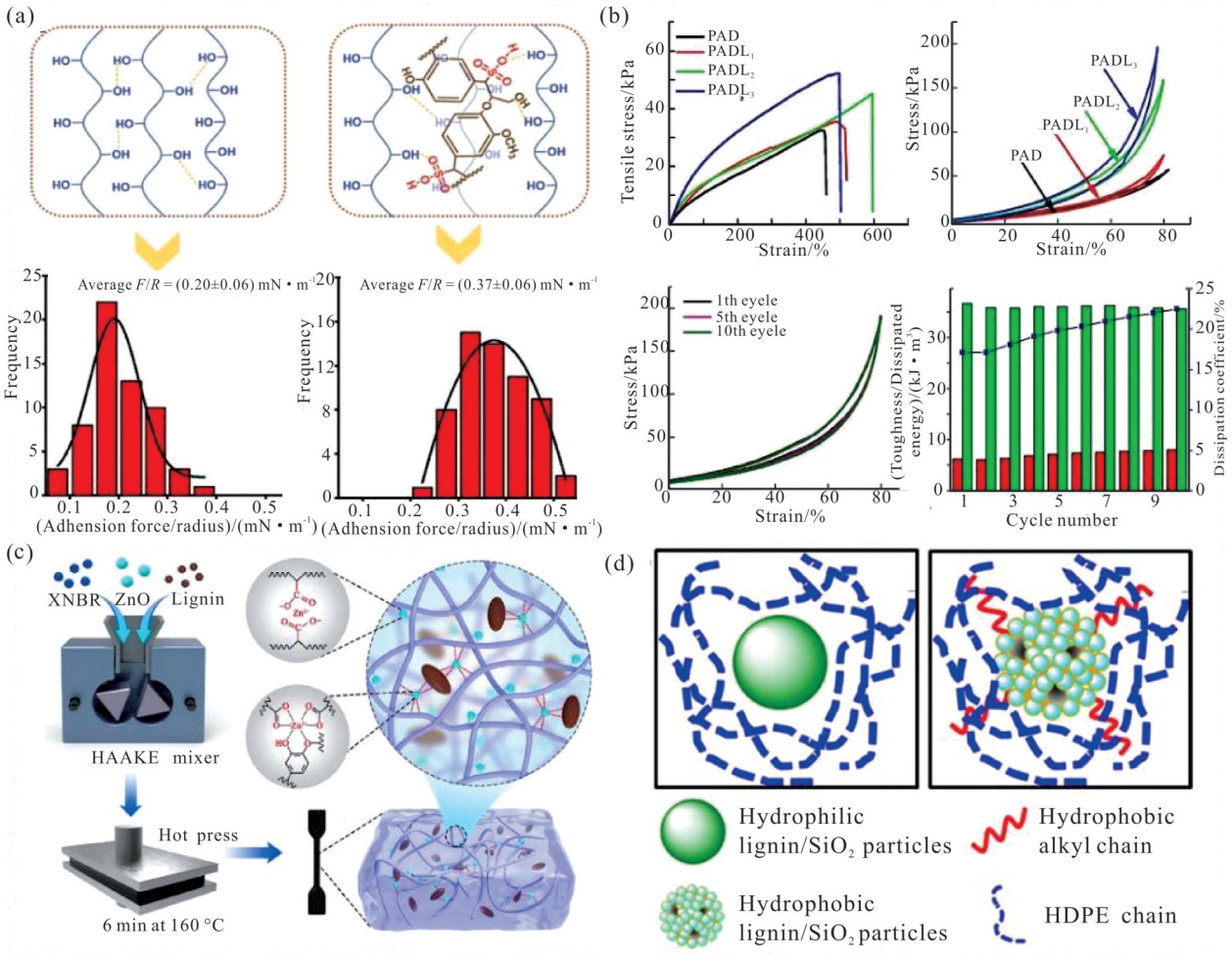



**Fig. 1　Physical interactions and mechanical properties of lignin-based composites[14,17,21,29]: (a) hydrogen bonding between lignin and polyvinyl alcohol; (b) strength of calcium lignosulfonate/ acryloyloxyethyl trimethylammonium chloride hydrogel prepared through electrostatic interaction; (c) lignin/rubber constructed by coordination bonds; (d) lignin/$SiO_2$/high-density polyethylene constructed by hydrophobic interaction**

铸成膜。研究表明，薄膜的拉伸强度和断裂伸长率分别为50.2 MPa和73.6%，分别是纯壳聚糖膜的2.77倍和13.83倍。木质素通过改性获得了更丰富的磺酸基和酚羟基，这些极性基团与带正电的季铵盐壳聚糖产生了氢键和静电相互作用，获得了优异的界面相容性，从而显著提高了壳聚糖的力学性能。

静电相互作用可以在外力作用下物理离解和重组，从而消耗能量，且其与其他相互作用具有协同效应。Geng等[19]利用木质素磺酸中的磺酸基和羟基、纤维素纳米纤维中的羟基和羧基以及壳聚糖中的氨基和羟基，协同氢键和静电相互作用构建了强大的界面相互作用，获得了高度定向和致密的木质素/纤维素纳米纤维复合前体。经过稳定化和碳化，获得了具有精细石墨微晶的生物基碳纤维，碳晶格沿纤维方向高度取向，当木质素含量为75%时，碳纤维的拉伸强度高达1648 MPa。

### 2.3　金属配位键

金属配位相互作用主要由金属离子与合适的有机配体构成，其中金属离子包括$Zn^{2+}$，$Fe^{3+}$，$Al^{3+}$和$Ca^{2+}$等，有机配体是含氮或含氧的极性官能团[20]。木质素含有大量的含氧官能团，可以螯合金属离子，是一种理想的金属配位键的配体。

Li等[21]采用长链酸酐对木质素进行改性，并且引入$Zn^{2+}$制备了多功能木质素基橡胶复合材料。加入木质素之后，复合材料在100%应变下的拉伸强度和应力分别比无木质素的高26.1%和35.7%。改性

后木质素的羟基和羧基明显增加，均匀分散在橡胶基体中，通过和$Zn^{2+}$形成配位相互作用消除了应力集中且促进链段定向(Fig.1(c))。然而，考虑到溶剂分馏、化学改性或昂贵的添加剂等带来的成本问题，Zhang等[22]使用无需纯化或化学改性的木质素和羧化丁腈橡胶制备了高性能复合材料，通过掺入氧化锌改善了羧化丁腈橡胶和木质素之间的相容性，氧化锌在弹性体的羧基和木质素的含氧基团之间的界面处形成了金属配位键。高木质素含量的复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别可达19.6 MPa和397%。Mondal等[23]通过简单地浸泡，将$Fe^{3+}$浸渍到磺化木质素与聚乙二醇二缩水甘油醚制备的水凝胶中，$Fe^{3+}$离子与木质素中邻苯二酚、羧基和磺酸基之间形成了配位相互作用，水凝胶的强度和韧性同时得到了改善。

这种在复合材料聚合之后引入金属离子的方法，难以定量判断引入量以至于无法构建密集的配位网络，因此对复合材料强度和韧性的提升有限。Yan等[24]在室温制备了木质素-金属-聚丙烯酰胺水凝胶。木质素中含有的邻苯二酚基团和锡离子在过硫酸铵的作用下产生了大量的羟基自由基，这些自由基能快速引发水凝胶的聚合。同时，木质素的邻苯二酚基团和锡离子之间产生了动态交联，赋予水凝胶高断裂伸长率(~1800%)、韧性(~4.0 $MJ/m^3$)、弹性模量(~15.8 kPa)和黏合强度(~33.6 kPa)。此外，与木质素-Fe-聚丙烯酰胺水凝胶相比，木质素-Sn-聚丙烯酰胺水凝胶显示出更优异的力学性能，可能是由于含$Fe^{3+}$水凝胶聚合过快导致混合不均匀。Gan等[25]基于Ag-木质素纳米颗粒(NPs)触发的动态氧化还原邻苯二酚，开发了一种受植物启发的坚韧、抗菌黏附水凝胶。Ag-Lignin NPs构建了动态的邻苯二酚氧化还原系统，从而产生了持久的还原-氧化环境内部水凝胶网络，这种氧化还原系统不断产生儿茶酚基团，使水凝胶具有长期和可重复的黏附性。此外，Ag-Lignin NPs产生自由基并触发水凝胶的自凝胶化，这些自由基能促进单体丙烯酸酯(如丙烯酸和聚乙二醇)二丙烯酸酯的自由基聚合，使水凝胶在室温环境固化。该水凝胶网络中存在共价和非共价相互作用，因此水凝胶具有高韧性。同时，由于Ag-Lignin NPs的邻苯二酚基团和杀菌能力，该水凝胶还具有良好的细胞亲和力和高抗菌活性。

### 2.4 疏水相互作用

疏水相互作用又称疏水缔合作用，是指两个或多个非极性分子在极性环境中发生聚集和缔合而产生的相互作用[26]。疏水性木质素可以产生疏水缔合结构域，随后和亲水聚合物连接，使亲水聚合物通过疏水缔合相互渗透并黏附在木质素结构域的表面，通过能量耗散机制使复合材料获得优异的力学性能。

这种界面相互作用普遍用于构建强韧水凝胶复合材料。You等[27]通过溶解-干燥-溶胀溶剂交换方法制备了木质素/聚(N,N-二甲基丙烯酰胺)(PDMA)水凝胶。木质素含量达58%时，水凝胶表现出高弹性模量(2.5 MPa)、拉伸强度(2.5 MPa)、超拉伸应变(11.3%)及断裂能(16 $kJ/m^2$)。PDMA链和富含木质素的结构域之间的疏水缔合作用充当弱的可恢复牺牲键，在断裂过程中耗散能量使得水凝胶具有优异的力学性能。Cao等[28]将木质素磺酸盐和聚乙烯吡咯烷酮在水中混合构建了一种由氢键和疏水相互作用驱动的水凝胶。结果表明，随着木质素含量从3%增加到7%，复合材料的拉伸强度从4.3 kPa增加到16.2 kPa，断裂伸长率从2130%增加到2308%。木质素磺酸盐聚集形成刚性非共价键作为消耗能量的牺牲网络，聚乙烯吡咯烷酮与这些结构域结合形成柔性网络，赋予了凝胶增强的力学性能。

除此之外，木质素还可以通过疏水相互作用改善亲水性物质在非极性聚合物中的相容性，从而提高力学性能。Wang等[29]通过原位一锅共沉淀制备了疏水性木质素/$SiO_2$纳米颗粒，掺入高密度聚乙烯中制备了复合材料Fig.1(d)。在碱性溶液中，疏水性木质素和$SiO_2$通过静电和疏水相互作用自组装形成纳米球。由于和高密度聚乙烯之间良好的界面相容性，力学性能得到改善，拉伸强度为24.5 MPa，断裂伸长率为1096%，与未添加纳米颗粒的相比分别提高了10.4%和14.3%。然而，在制备复合材料过程中，低含量的木质素可以通过疏水作用在聚合物网络中均匀分散，形成良好的界面相容性，但是当木质素含量较高时，体系中多余的木质素会发生聚集，这种大面积的疏水缔合不利于其他非共价键的形成，导致网络结构不稳定，从而会降低复合材料的力学

性能。

除了上述常见的非共价相互作用之外，还有主客体相互作用、π-π相互作用等。木质素因其独特的亲疏水性、分子结构的可调节性，在构建复合材料过程中很容易形成多种非共价键充当牺牲键以耗散能量和传递应力，协同增强增韧。

## 3　基于化学相互作用的木质素基强韧复合材料的界面设计

### 3.1　非动态共价交联

非动态共价交联主要指稳定、不可逆的化学键，聚合物基质和木质素之间的化学结合是实现高力学性能的关键因素，但是木质素中的异质官能团会降低其与聚合物的相容性和界面力。因此，使用化学交联剂对木质素进行改性成为构建聚合物和木质素之间共价键提高木质素基复合材料力学性能的有效策略。Ma等[30]以环氧氯丙烷为化学交联剂构建了纤维素、半纤维素和木质素之间共价交联的复合膜(Fig.(2a))。结果表明，木质素通过环氧氯丙烷形成的醚键与碳水化合物均匀化学连接，化学交联增强了复合膜的力学性能，拉伸强度达到110.47 MPa，断裂伸长率达到8.27%。

此外，木质素自身也可以作为化学交联剂来构建共价键，Zhen等[31]使用一锅法改性木质素并合成环氧树脂，以生产木质素基环氧热固性树脂。木质素主要通过酚醛缩合与接枝苯酚的邻位或对位形成共价键。随着木质素中苯酚取代率增加到20%，复合材料的弯曲强度增加到122.2 MPa，木质素的高度交联网络结构和刚性苯骨架赋予了复合材料优异的力学性能。

### 3.2　动态共价交联

动态共价交联是聚合物之间通过可逆化学反应形成的共价键，如亚胺键、硼酯键、酰腙键、二硫键等，其动态性质可以用来构筑各种响应性材料、生物材料、自修复材料、适应性网络及其他类型的智能材料，动态共价键的构建主要涉及酯交换反应、酚-氨基甲酸酯键、动态脲键、二硫键、席夫碱键、迈克尔加成反应等[32]。在适当的刺激下，动态共价键可以发生可逆的交换反应，化学交联结构暂时断裂随后重建，赋予动态化学交联复合材料优异的力学性能。

Sun等[33]以聚酯低聚物和木质素为砌块，设计了一种新型的多功能木质素改性聚酯弹性体。在弹性体中构建了具有动态共价键和界面氢键的纳米相分离结构和双重交联网络，显著改善了木质素纳米结构域与聚酯基体之间的界面相互作用，使其具有优异的力学性能，拉伸强度和断裂伸长率分别可达58.9 MPa和610%，弹性恢复达到90%。这项工作不仅打破了聚酯对高分子量的性能依赖性，而且突出了木质素在可持续生物聚酯中增值利用的新范式。Xue等[34]以十二烷二酸为固化剂，在锌催化剂的存在下，通过缩水甘油醚化酶水解木质素/二缩水甘油醚双酚A，制备了具有优异力学性能的木质素基环氧玻璃化物。随着木质素逐渐取代二缩水甘油醚双酚A，复合材料弹性模量从0.03 GPa增加到0.93 GPa，断裂韧性从1 kJ/m$^3$增加到2.2 kJ/m$^3$。这种基于木质素的酯交换反应还赋予了木质素基环氧玻璃化物优异的自修复、再加工和形状记忆性能。Gil等[35]利用动态酚-氨基甲酸酯键，通过反应挤出工艺在挤出过程中加入二异氰酸酯制备了木质素基聚丙烯复合材料(Fig.2(b))。研究发现，木质素作为多元醇和二异氰酸酯形成氨基甲酸酯基团，过量的异氰酸酯可以与氨基甲酸酯基团进一步反应，导致交联脲基甲酸酯键合。随着氨基甲酸酯黏合的发展，通过化学交联在聚合物-填料界面处的有效应力转移，实现了力学性能的大幅提高。Fu等[36]基于二硫键交联机制，以木质素磺酸盐为添加剂制备了聚丙烯酸/海藻酸盐基水凝胶(Fig.2(c))。研究发现，随着交联剂双(丙烯酰基)胱胺增加，水凝胶的拉伸强度达到112.7 kPa，韧性达292.1 kJ/m$^3$，显著优于纯聚丙烯酸水凝胶。当水凝胶受到外力变形时，弱共价键如二硫键发生裂解和重新形成，赋予水凝胶良好的弹性恢复能力。

## 4　基于物理-化学相互作用的木质素基强韧复合材料的界面设计

物理-化学相互作用的复合材料结合了共价键和非共价键的优点，具有可逆的交联网络，可以在加载过程中耗散能量。Chen等[37]利用木质素纳米颗粒和聚丙烯酰胺通过原位自由基聚合制备了复合水凝胶(Fig.3(a))。加入木质素后复合水凝胶的拉伸强度

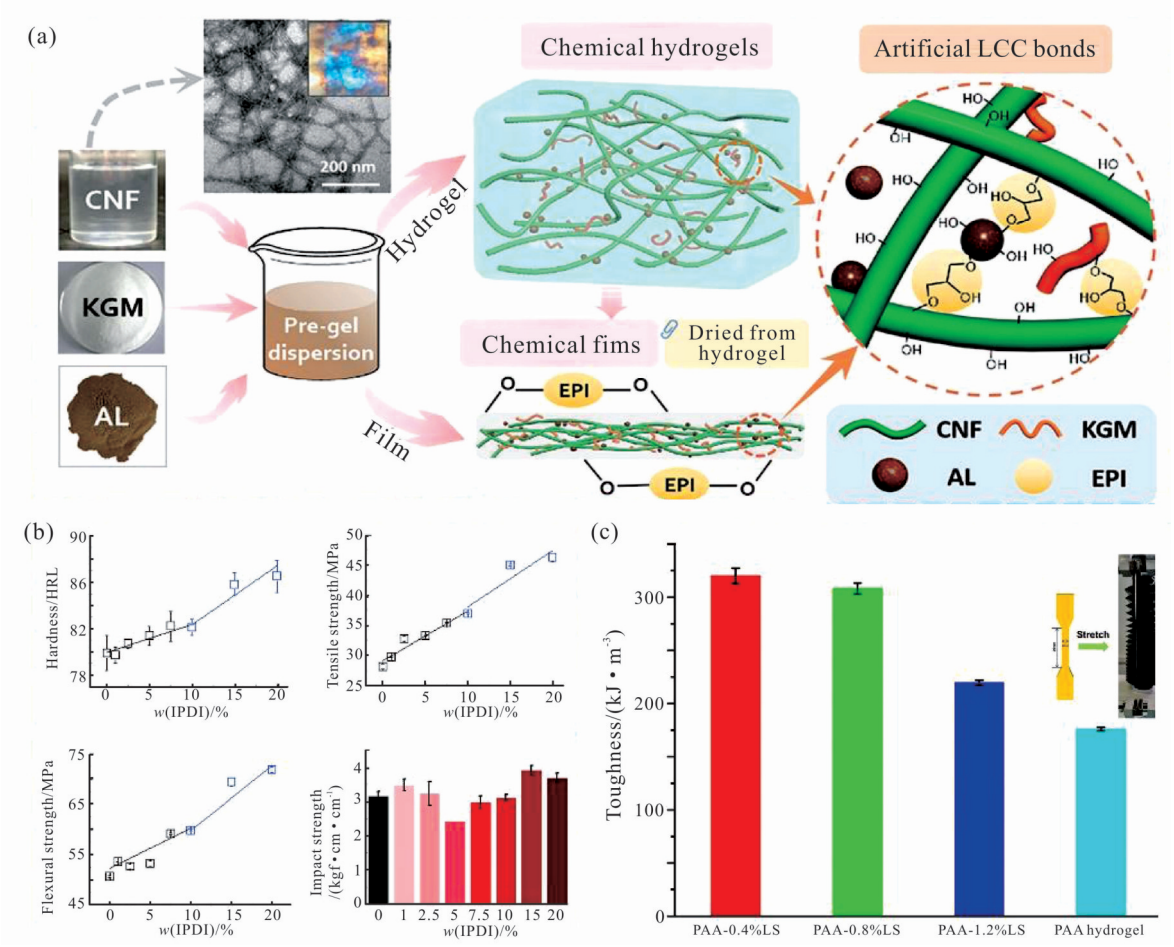



**Fig. 2 Chemical interactions and mechanical properties of lignin-based composites[30,35,36]: (a) lignin/carbohydrate based on non-dynamic covalent crosslinking; (b) mechanical properties of lignin/polypropylene based on dynamic phenol-amino ester bonds; (c) mechanical properties of lignin/polyacrylic acid/alginate based on dynamic disulfide bonds**

和断裂伸长率分别为110 kPa和750%，高于纯聚丙烯酰胺水凝胶的38 kPa和190%。均匀网络结构的协同改善作用和聚合物链之间强氢键的可逆能量耗散机制赋予了水凝胶力学性能的提升。Zhou等[38]通过氧化脱甲基木质素的醌与具有螺旋链的大豆分离蛋白的氨基和巯基之间的席夫碱和迈克尔加成反应，将大豆分离蛋白接枝到氧化脱甲基木质素上，形成了具有分子弹簧结构的增强结构和交联剂(SDL)。角蛋白二硫键的断裂和SDL的引入重建了强内聚交联网络(KPT-SDL)，其中SDL中的α-螺旋肽链被拉伸，分子内氢键在张力下断裂，从而实现了能量耗散，共价和非共价的多重相互作用赋予角蛋白基黏合剂优异的剪切强度和韧性(Fig.3(b))。Fu等[39]将木质素磺酸钠、海藻酸钠、钙离子、丙烯酸与交联剂和引发剂混合，制备了木质素增强水凝胶。研究发现，所得的水凝胶具有出色的力学性能，最高压缩强度为835 kPa(95%应变)，最高拉伸强度为357 kPa，最高断裂伸长率为1144%。其中，共价聚丙烯酸网络充当水凝胶的弹性支架，木质素磺酸钠、海藻酸钠和丙烯酸的钙桥接网络以及系统中的强氢键网络充当牺牲键以耗散能量和传递应力。

Wang等[40]利用非共价键(氢键和基于$Zn^{2+}$的配位键)和动态氨基甲酸酯键制备了具有动态双交联网络的木质素基聚氨酯弹性体。研究发现，利用木质素分子中丰富的极性官能团和酚羟基，由非共价键(氢键和$Zn^{2+}$基配位键)和动态酚氨基甲酸酯键组成的双重交联网络赋予了复合材料优异的力学性能，其拉伸强度和断裂伸长率分别为31.4 MPa和

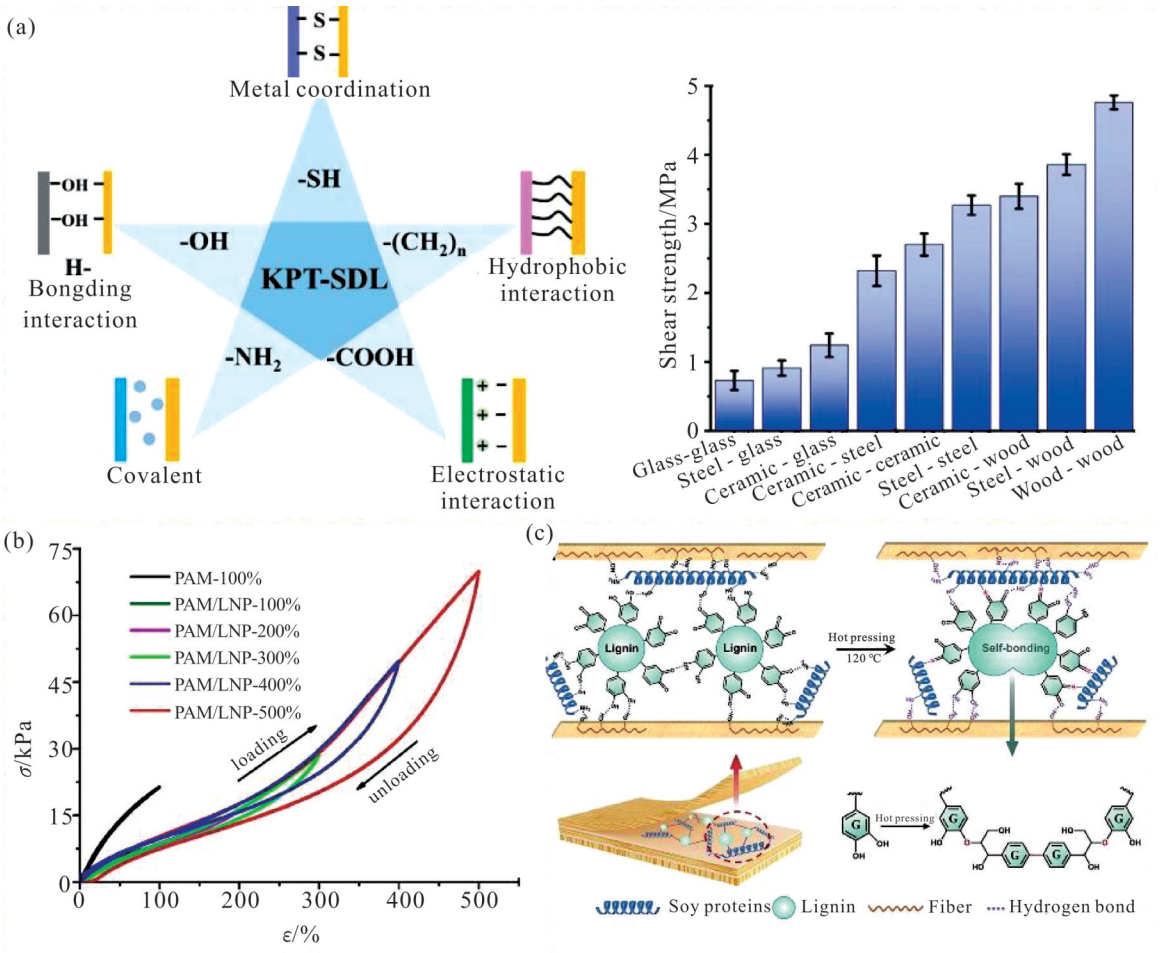



**Fig. 3 Physico-chemical interactions and mechanical properties of lignin-based composites[37,38,41]: (a) non-covalent and covalent interactions within lignin/soy protein composite; (b) cyclic loading-unloading curves of lignin/polyacrylamide hydrogel; (c) strong hydrogen bonding and self-polymerization of lignin/soy protein during hot pressing**

1528%，显著优于纯聚氨酯弹性体（0.9 MPa，874%）。Liu等[41]通过构建动态共价/氢混合网络，将具有领苯二酚结构的木质素与大豆蛋白结合，开发出100%生物基木材黏合剂(Fig.3(c))。所得黏合剂粘合的胶合板的湿剪切强度提高了101.4%，达到1.37 MPa。其中，在黏合剂固化过程中通过醌的席夫碱反应、木质素和蛋白质之间的氨基以及邻苯二酚木质素的自键合形成的致密的动态共价网络为骨架，木质素的邻苯二酚和醌结构形成了丰富的动态氢网络作为能量耗散网络，赋予复合材料出色的力学性能。木质素及其改性产物中丰富的极性基团主要通过构建非共价键作为可以重复重排的牺牲网络，有效耗散能量，赋予复合材料良好的界面相容性，而共价交联网络保持结构完整性，协同提高复合材料的强度和韧性。

## 5　结语与展望

木质素作为提供植物强度和刚性的天然聚合物之一，是传统石化增强材料的很有前途的替代品。本文重点讨论了木质素基强韧复合材料的增强增韧机理和方法，但目前仍然有不少挑战和应用局限性需重点关注和克服。

（1）木质素固有颜色（棕褐色）给其应用带来了挑战。木质素中吸收紫外光的官能团包括α-羰基、联苯和环共轭双键等。虽然它们在阻挡紫外线波长方面是有利的，但发色团会使复合材料透明度降低，并且引入的褐色会降低木质素基复合材料的市场吸引力。

（2）木质素作为一种复杂的天然聚合物，其官能团与某些聚合物之间存在相容性问题。为了解决这一问题，需要对木质素进行化学改性或添加其他添

加剂，以提高其与聚合物的相容性。然而，在改性过程中使用的化学品及产生的废料可能会削弱木质素的天然性质和环境友好性。

（3）随着木质素化学、预处理和加工技术的突破，木质素的许多固有性能被发现，如抗氧化活性、抗菌活性和光学性能，不仅为木质素基材料，也为生物材料开辟了新的领域。然而，木质素复杂的结构和广泛的分子量分布为深入研究、标准化和规模化生产带来了巨大障碍。

（4）尽管木质素基复合材料展现出了广泛的应用潜力，但目前仍处于实验室研究阶段。例如，在人体组织工程方面，木质素在体内的积累和消除、木质素分子的长期稳定性及潜在的负面影响都有待考究。

基于上述挑战，开发木质素的绿色化学调控、原位聚合、纳米化及增材制造等策略可为木质素的开发和利用提供新的思路。例如，通过增材制造调控木质素基复合材料的宏观、微观结构，满足能量（光、热）和流体（气体、液体）传输、药物递送和个性化医疗等需求；木质素纳米化可显著提升木质素生物活性和功能特性，使其在药物输送、抗菌、催化等方面发挥重要作用，对于强韧复合材料的构建方面，木质素的纳米化可显著提高共混物的分散性和界面相容性以及材料的抗紫外、抗氧化等生物活性，对材料的界面设计具有重要作用。通过新兴技术对木质素进行结构和形态调控，可进一步拓展木质素在强韧纳米复合材料中的应用，对木质素的高值化应用意义重大。

**参考文献：**


[1] 王锦全, 张蕾, 何立, 等. 高强韧聚乙烯醇/聚丙烯酰胺导电水凝胶的制备及在应变传感器中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(11): 129-136.
Wang J Q, Zhang L, He L, *et al*. Preparation of tough and conductive polyvinyl alcohol/polyacrylamide hydrogel and its application for strain sensor[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(11): 129-136.

[2] Zhang Y, Ye S, Cao L, *et al.* Natural silk spinning-inspired meso-assembly- processing engineering strategy for fabricating soft tissue- mimicking biomaterials[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32: 2200.

[3] Xu L, Wang C, Cui Y, *et al*. Conjoined-network rendered stiff and tough hydrogels from biogenic molecules[J]. Science Advances, 2019, 5: eaau3442.

[4] Tu Z, Liu W, Wang J, *et al.* Biomimetic high performance artificial muscle built on sacrificial coordination network and mechanical training process[J]. Nature Communications, 2021, 12: 2916.

[5] Gao H-L, Zhao R, Cui C, *et al*. Bioinspired hierarchical helical nanocomposite macrofibers based on bacterial cellulose nanofibers[J]. National Science Review, 2020, 7: 73-83.

[6] Sternberg J, Sequerth O, Pilla S. Green chemistry design in polymers derived from lignin: review and perspective[J]. Progress in Polymer Science, 2021, 113: 101344.

[7] Chio C, Sain M, Qin W. Lignin utilization: a review of lignin depolymerization from various aspects[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 107: 232-249.

[8] 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.

[9] Han X, Ye Y, Lam F, *et al*. Hydrogen-bonding-induced assembly of aligned cellulose nanofibers into ultrastrong and tough bulk materials[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 27023-27031.

[10] Wang H, Zhu D, Liu W, *et al*. Strong and tough lignin-containing waterborne polyurethane nanocomposites with multiple hydrogen bonds as photothermal power generation coatings[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11: 17142-17156.

[11] Wang X, Xia Q, Jing S, *et al*. Strong, hydrostable, and degradable straws based on cellulose-lignin reinforced composites[J]. Small, 2021, 17: 2008011.

[12] 葛程程, 焦欢, 郭新宇, 等. 基于木质素高值化利用的分子结构调控策略研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(10): 162-172.
Ge C C, Jiao H, Guo X Y, *et al*. Advances in molecular structure regulation strategies based on high-value utilization of lignin [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(10): 162-172.

[13] Ou J, Hu S, Yao L, *et al.* Simultaneous strengthening and toughening lignin/cellulose nanofibril composite films: effects

from flexible hydrogen bonds[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 453: 139770.

[14] Zhang X, Liu W, Yang D, *et al.* Biomimetic supertough and strong biodegradable polymeric materials with improved thermal properties and excellent UV-blocking performance[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29: 1806912.

[15] Pan X, Pan J, Li X, *et al*. Tough supramolecular hydrogels crafted via lignin-induced self-assembly[J]. Advanced Materials, 2024, 36: 2406671.

[16] Nan F, Han F, Scherer N F, *et al*. Dissipative self-assembly of anisotropic nanoparticle chains with combined electrodynamic and electrostatic interactions[J]. Advanced Materials, 2018, 30: 1803238.

[17] Jiang L, Liu J, He S, *et al*. Flexible wearable sensors based on lignin doped organohydrogels with multi- functionalities[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 132653.

[18] Luo J, Gu Y, Yuan Y, *et al.* Lignin-induced sacrificial conjoined-network enabled strong and tough chitosan membrane for food preservation[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 313: 120876.

[19] Geng L, Cai Y, Lu L, *et al.* Highly strong and conductive carbon fibers originated from bioinspired lignin/nanocellulose precursors obtained by flow- assisted alignment and in situ interfacial complexation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9: 2591-2599.

[20] Li C H, Zuo J L. Self-healing polymers based on coordination bonds[J]. Advanced Materials, 2020, 32: 1903762.

[21] Li M, Zhu L, Xiao H, *et al.* Design of a lignin-based versatile bioreinforcement for high-performance natural rubber composites [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10: 8031-8042.

[22] Zhang G, Tian C, Shi J, *et al*. Mechanically robust, self-repairable, shape memory and recyclable ionomeric elastomer composites with renewable lignin via interfacial metal- ligand interactions[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2022, 14: 38216-38227.

[23] Mondal A K, Xu D, Wu S, *et al*. Design of $Fe^{3+}$-rich, high-conductivity lignin hydrogels for supercapacitor and sensor applications[J]. Biomacromolecules, 2022, 23: 766-778.

[24] Yan G, He S, Ding N, *et al*. Rapid polymerization of conductive hydrogels with multifunctionality initiated by lignin- tin organometallic compounds[J]. Materials Today Chemistry, 2022, 23: 100662.

[25] Gan D, Xing W, Jiang L, *et al.* Plant-inspired adhesive and tough hydrogel based on Ag- lignin nanoparticles- triggered dynamic redox catechol chemistry[J]. Nature Communications, 2019, 10: 1487.

[26] Jiang L, Cao S, Cheung P P, *et al*. Real- time monitoring of hydrophobic aggregation reveals a critical role of cooperativity in hydrophobic effect[J]. Nature Communications, 2017, 8: 15639.

[27] You X, Wang X, Zhang H J, *et al*. Supertough lignin hydrogels with multienergy dissipative structures and ultrahigh antioxidative activities[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2020, 12: 39892-39901.

[28] Cao J, Zhao Y, Jin S, *et al*. Flexible lignin-based hydrogels with Self- healing and adhesive ability driven by noncovalent interactions[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132252.

[29] Wang H, Yang D, Xiong W, *et al.* One- pot preparation of hydrophobic lignin/$SiO_2$ nanoparticles and its reinforcing effect on HDPE[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 180: 523-532.

[30] Ma L, Zhu Y, Huang Y, *et al*. Strong water-resistant, UV-blocking cellulose/glucomannan/lignin composite films inspired by natural LCC bonds[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 281: 119083.

[31] Zhen X, Li H, Xu Z, *et al.* Facile synthesis of lignin-based epoxy resins with excellent thermal- mechanical performance[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 182: 276-285.

[32] Chakma P, Konkolewicz D. Dynamic covalent bonds in polymeric materials[J]. Angewandte Chemie- International Edition, 2019, 58: 9682-9695.

[33] Sun D, Mo J, Liu W, *et al*. Ultra- strong and tough bio- based polyester elastomer with excellent photothermal shape memory effect and degradation performance[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34: 2403333.

[34] Xue B, Tang R, Xue D, *et al.* Sustainable alternative for bisphenol A epoxy resin high-performance and recyclable lignin-based epoxy vitrimers[J]. Industrial Crops and Products, 2021, 168: 113583.

[35] Gil B M, Song S W, Lee J H, *et al*. Introduction of primary chemical bonding in lignin-based PP composites for mechanical reinforcement via reactive extrusion[J]. Composites Part B:

Engineering, 2019, 165: 510-515.

[36] Fu C, Ni Y, Chen L, *et al*. Design of asymmetric-adhesion lignin-reinforced hydrogels based on disulfide bond crosslinking for strain sensing application[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 212: 275-282.

[37] Chen Y, Zheng K, Niu L, *et al*. Highly mechanical properties nanocomposite hydrogels with biorenewable lignin nanoparticles [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 128: 414-420.

[38] Zhou Y, Fang Z, Zeng G, *et al*. Tough protein based adhesive reinforced by molecular spring strengthening strategy[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 436: 135023.

[39] Fu C, Yi Y, Lin J, *et al*. Lignin reinforced hydrogels with fast self-recovery, multi- functionalities via calcium ion bridging for flexible smart sensing applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 200: 226-33.

[40] Wang H, Huang J, Liu W, *et al*. Tough and fast light-controlled healable lignin- containing polyurethane elastomers[J]. Macromolecules, 2022, 55: 8629-8641.

[41] Liu Z, Liu T, Jiang H, *et al.* Biomimetic lignin-protein adhesive with dynamic covalent/hydrogen hybrid networks enables high bonding performance and wood- based panel recycling[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 214: 230-240.

# Interfacial Molecular Design of Lignin-Based Strong and Tough Composites

Chuchu Chen, Yongcan Jin, Bo Jiang

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

**ABSTRACT:** The strong and tough composites with green and environmentally friendly characteristics are gradually developing into ideal materials for future structural and functional applications. As natural biomass, lignin shows highly advantages in such fields such as biomedical load-bearing materials, foldable electronics due to its unique properties of amphiphilicity, tunability at the nanoscale, flexibility in structural design, and biocompatibility. Based on the progress recently achieved in lignin-based strong and tough composites, this review focused on the interfacial design strategies, the reinforcement and toughening mechanisms. The physical interactions such as hydrogen bonding, electrostatics, metal coordination, hydrophobicity, and chemical interactions such as non-dynamic covalent crosslinking and dynamic covalent crosslinking, as well as physical-chemical interactions in lignin-based strong and tough composites were critically discussed. The main challenges and future directions were also discussed, which aimed at achieving high-performance lignin-based strong and tough composites.

**Keywords:** lignin; composites; strong and tough; interfacial design; molecular mechanisms