

耐高盐蔗渣木质素改性丙烯酰胺水凝胶的制备研究

龙双艳¹ 常晓岗¹ 张金彦¹ 吴如春^{1*} 覃春芳^{2*} 周金梅³

(1.广西民族大学化学化工学院, 南宁 530006; 2.广西民族大学信息科学与工程学院, 南宁 530006;
3.华容县环境保护局, 岳阳 414200)

摘 要 以蔗渣木质素和丙烯酰胺为原料, 制备了耐高盐木质素改性丙烯酰胺水凝胶。采用单因素实验考察了木质素与丙烯酰胺的质量比、木质素与水的固液比、反应温度、引发剂用量、交联剂用量这 5 个因素对木质素改性丙烯酰胺水凝胶吸液量的影响。进一步利用正交试验得出各影响因素的最优条件, 并利用红外光谱、扫描电镜对最优条件下的木质素改性丙烯酰胺水凝胶进行表征。结果表明: 不同因素对木质素改性丙烯酰胺水凝胶吸液量的影响顺序为反应温度 > 交联剂用量 > 蔗渣木质素与丙烯酰胺的质量比 > 引发剂用量 > 木质素与水的固液比, 在优化条件下制备木质素改性丙烯酰胺水凝胶的耐盐性较好。此外, 红外光谱和扫描电镜结果显示提高木质素的纯度有利于其与丙烯酰胺的共聚反应。

关键词 蔗渣木质素, 丙烯酰胺, 水凝胶, 抗盐性

Preparation of bagasse lignin modified AAM hydrogel resistant to high salt

Long Shuangyan¹ Chang Xiaogang¹ Zhang Jinyan¹ Wu Ruchun¹ Qin Chunfang² Zhou Jinmei³

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006; 2.School of Information Science and Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006; 3.Huarong County Environmental Protection Bureau, Yueyang 414200)

Abstract The high-salt lignin-modified acrylamide(AAM) hydrogel was prepared using the raw materials of bagasse lignin and acrylamide. The impacts of the mass ratio of lignin to acrylamide, solid-liquid ratio of lignin to water, reaction temperature, amount of initiator and amount of crosslinking agent on the amount of glue absorbed were investigated by the single factor experiment. The optimal conditions of each influencing factor were further determined by orthogonal test. The hydrogel under optimal conditions was characterized by FT-IR and SEM. The results showed that the order of influence of different factors on the liquid absorption of the hydrogel was reaction temperature > amount of crosslinking agent > the mass ratio of bagasse lignin to acrylamide > amount of initiator > solidification of lignin and water. And the salt resistant of the hydrogel prepared under optimized conditions was better. In addition, the results of FT-IR and SEM showed that increasing the purity of lignin was advantageous for its copolymerization with acrylamide.

Key words bagasse lignin, acrylamide, hydrogel, salt resistance

水凝胶是由聚合物网络和大量水组成的具有柔软结构的三维交联网络材料, 具有超吸水性、自修复性、环境响应性等优异的性能, 广泛应用于工业、农业、生物医学等领域^[1-2], 将水凝胶与其他材料复合开始于上世纪 80 年代, 复合后可以有效地改善耐盐性、凝胶强度、热稳定性等性能, 因此成为水凝胶重要的发展方向之一^[3]。高吸水性水凝胶可吸收自身

质量几百倍甚至上千倍的水, 但当水中含盐时, 高吸水水凝胶的吸水率会下降, 而高吸水性水凝胶的使用环境一般都有盐类存在, 如土壤、尿等^[4-6], 因此制备高耐盐水凝胶对其应用有着极其重要的意义。

木质素是木质纤维素的主要化学组成之一^[7], 是最丰富的天然芳香族高分子化合物, 木质素生物大分子是以紫丁香基苯丙烷、对羟基苯丙烷和愈创

基金项目:国家自然科学基金(201868008 和 21606056); 广西民族大学 2017 年研究生教育创新计划(gzun-chxps201818)

作者简介:龙双艳(1993-), 女, 硕士研究生, 主要从事生物质资源化利用方面的研究。

联系人:吴如春(1973-), 女, 博士, 教授, 主要从事生物质资源化利用方面的研究。

覃春芳(1972-), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向为生产过程安全控制。

甲基苯丙烷这 3 种基本单元构成^[8-9]。将其引入到水凝胶制备中可以在提高水凝胶强度的同时使聚合物分子链带有多种离子型和非离子型亲水基团,通过不同基团间的协同作用降低盐效应和同离子效应,以提高聚合物的吸液能力和耐盐性^[10]。其次木质素具有来源广泛、低毒害、生物可降解性和生物相容性等特点^[11-12]。因此本研究以丙烯酸胺为原料,加入蔗渣木质素为改性剂,合成了一种新型的抗盐性能优良的水凝胶,采用正交试验法分析各因素对水凝胶性能的影响,为试验和生产的优化设计提供指导。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

蔗渣,南宁崇左糖厂;甲酸、过硫酸钾,均为分析纯,广东光华科技股份有限公司;丙烯酸胺、冰乙酸、1,4-二氧六环、*N,N*-亚甲基双丙烯酸胺,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

分析天平(AR1140 型),奥豪斯公司;旋转蒸发器(RE52AA 型),上海亚荣生化仪器厂;鼓风干燥箱(101-S 型),上海跃进医疗器械厂;万能粉碎机(FW100 型),天津泰斯特仪器有限公司;循环水真空泵(SHZ-D(Ⅲ)型),上海东玺制冷仪器设备有限公司;数控超声清洗器(KQ3200DB 型),昆山市超声仪器有限公司;离心机(CR-22G 型),日本日立公司;红外光谱仪(FT-IR, MAGNA-1R 550 型),美国赛默飞世尔科技公司;场发射扫描电子显微镜(SEM, SUPRA 55Sapphire 型),德国卡尔蔡司公司。

1.2 实验方法

1.2.1 粗蔗渣木质素的制备

蔗渣放于电热鼓风干燥箱中在 105℃ 下干燥 24h,将干燥的蔗渣放入万能粉碎机中粉碎并过 80 目筛。称取 5.00g 干燥后的蔗渣于 500mL 三口烧瓶中,加入 9.11mL 质量分数为 88% 的甲酸溶液,在 98℃,400r/min 转速下反应 110min。待反应结束后抽滤,收集滤液进行减压蒸馏,回收甲酸溶液。减压蒸馏后的溶液加去离子水至木质素析出,调 pH 至中性后离心分离,于 50℃ 真空干燥,得到粗蔗渣木质素^[13]。

1.2.2 粗蔗渣木质素的纯化方法

将甲酸预处理后分离得到的粗蔗渣木质素溶于乙酸/水(9:1,体积比)溶液中,5000r/min 离心 10min 除去沉淀杂质;向上清液中加入去离子水使蔗渣木质素沉淀析出,10000r/min 下离心 5min 后

用去离子水水洗沉淀至无乙酸气味后自然风干;将蔗渣木质素溶解于 1,4-二氧六环/水(9:1,体积比)溶液中,在 10000r/min 下离心 5min 除去沉淀不溶物,然后向上清液中加入乙醚使蔗渣木质素析出,再在 10000r/min 下离心 5min 后沉淀滤出,用去离子水水洗至无乙醚气味,经真空干燥后得到提纯蔗渣木质素^[14]。

1.2.3 木质素改性丙烯酸胺水凝胶的制备

取一定量的粗蔗渣木质素、提纯蔗渣木质素,丙烯酸胺和超纯水于三口烧瓶中,在 N_2 保护下 50℃ 搅拌 30min,使木质素与丙烯酸胺均匀化后加入一定量的 *N,N*-亚甲基双丙烯酸胺和过硫酸钾,一定温度下反应至爬杆现象出现时结束反应;所得产物在 50℃ 真空干燥箱中烘干至恒重,得到木质素改性丙烯酸胺水凝胶。

1.2.4 木质素改性丙烯酸胺水凝胶的制备工艺优化

表 1 为单因素实验表,表 2 为木质素改性丙烯酸胺水凝胶的正交试验水平表。

表 1 单因素实验表

木质素与丙烯酸胺的质量比 A/ (g·g ⁻¹)	木质素与水质 量体积比 B/ (g·mL ⁻¹)	反应 温度 C/ ℃	引发剂 用量 D/ g	交联剂 用量 E/ g
1:7	1:30	70	0.040	0.0625

表 2 木质素改性丙烯酸胺水凝胶的正交试验水平表

水平	木质素与丙烯酸胺的质量比 A/ (g·g ⁻¹)	木质素与水质 量体积比 B/ (g·mL ⁻¹)	反应 温度 C /℃	引发剂 用量 D/ g	交联剂 用量 E/ g
1	1:5	1:30	60	0.02	0.00625
2	1:6	1:40	70	0.04	0.0125
3	1:7	1:50	80	0.06	0.025
4	1:8	1:60	90	0.08	0.0375

1.2.5 水凝胶吸液量的测定

称取一定质量的木质素改性丙烯酸胺水凝胶,放入 200 目的滤袋中后将其置于 200mL 洁净烧杯中,加入一定浓度的 NaCl 溶液,充分吸水后,将滤袋取出悬挂,当 30s 内无水滴滴出时,称量吸液后水凝胶的质量。水凝胶吸液倍率按式(1)计算。

$$Q = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \quad (1)$$

式中, Q 为样品吸液倍率,g/g; M_1 为样品吸液前的质量,g; M_2 为样品吸液后的质量,g。

1.2.6 水凝胶保液率的测定

将充分吸水后的水凝胶置于培养皿中,在 35℃ 下置于生化培养箱中,每隔 12h 测其质量,然后按式(2)计算水凝胶的保液率。

$$\eta = \frac{w_1}{w_2} \times 100\% \quad (2)$$

式中, η 为样品保液率,%; w_1 为样品恒温干燥一定时间后的质量,g; w_2 为样品的初始质量,g。

1.3 测试与表征

使用冷冻干燥机将木质素改性丙烯酸胺水凝胶样品干燥至恒重,并将其磨碎。采用 KBr 压片法制样,使用红外光谱仪(FT-IR, MAGNA-1R 550 型),采用衰减全反射法(ATR)对样品进行分析,扫描 32 次,扫描范围 4000~500 cm^{-1} ;将粗蔗渣木质素、提纯蔗渣木质素改性丙烯酸胺水凝胶试样在氩气保护下用 Au-Pd 合金对其新鲜的破碎面进行喷涂,最后,通过扫描电子显微镜(SEM, SUPRA 55 Sapphire 型)对样品进行形貌分析。

2 结果与讨论

2.1 木质素改性丙烯酸胺水凝胶制备工艺优化

2.1.1 单因素实验结果分析

(1) 木质素与丙烯酸胺质量比的影响

蔗渣木质素与水的固液比为 1:30,引发剂用量 0.040g,交联剂 0.0625g,温度 70℃,考察蔗渣木质素与丙烯酸胺质量比对所制备木质素改性丙烯酸胺水凝胶在 0.9% NaCl 溶液中吸液量和保液率的影响,结果见图 1。

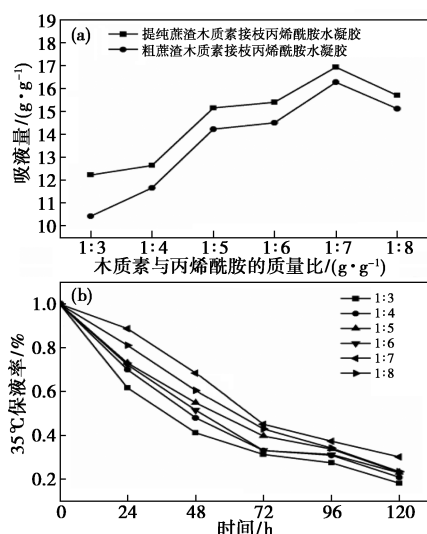


图 1 木质素与丙烯酸胺的质量比对水凝胶吸液量(a)及保液率(b)的影响

由图可知,随着木质素与丙烯酸胺质量比的增

加,木质素改性丙烯酸胺水凝胶的吸液量先增大后减小。这是因为木质素加入后其所含的亲水性基团与丙烯酸胺通过化学共价键和分子间氢键的作用构建了一种具有半互穿网络结构的复合水凝胶^[15],所产生的孔结构提高了木质素改性丙烯酸胺水凝胶的吸液率;随着木质素用量的进一步加大,氢键交联密度就随之增大,而这抑制了水凝胶的吸水溶胀行为,而水凝胶的保液率与吸液量成正相关。

(2) 引发剂用量的影响

蔗渣木质素与丙烯酸胺质量比为 1:7,蔗渣木质素与水的固液比 1:30,交联剂用量 0.0625g,温度 70℃,考察引发剂用量对所制备木质素改性丙烯酸胺水凝胶在 0.9% NaCl 溶液中吸液量和保液率的影响,结果见图 2。由图可见,随着引发剂用量的增加,聚合反应的活性中心增加,形成的网络结构增多,水凝胶的吸液量增大,但引发剂用量增加到 0.040g 后,聚合物交联度过大,交联密度增加,抑制了水凝胶的吸水溶胀行为,吸液量减少^[16]。

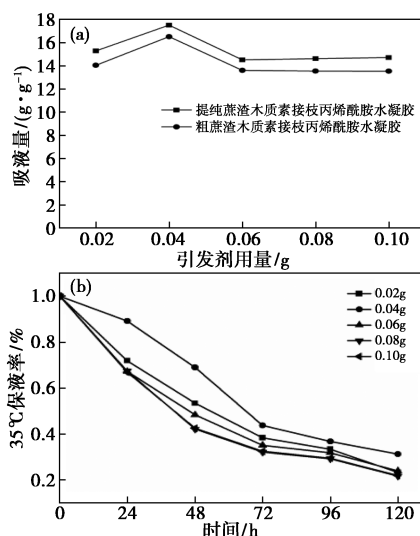


图 2 引发剂用量对水凝胶吸液量(a)及保液率(b)的影响

(3) 木质素与水的固液比的影响

引发剂用量 0.040g,蔗渣木质素与丙烯酸胺质量比为 1:7,交联剂用量 0.0625g,温度 70℃,考察蔗渣木质素与水的固液比对所制备木质素改性丙烯酸胺水凝胶在 0.9% NaCl 溶液中吸液量和保液率的影响,结果见图 3。由图可知,当木质素与水的固液比较小时,固液比对得到的木质素改性丙烯酸胺水凝胶的吸液量影响较大,当木质素与水的固液比超过 1:60 时,不能制备出木质素改性丙烯酸胺水凝胶。这是因为木质素改性丙烯酸胺水凝胶在木质素与

水的固液比增加到一定比例时水凝胶达到了溶胀平衡。

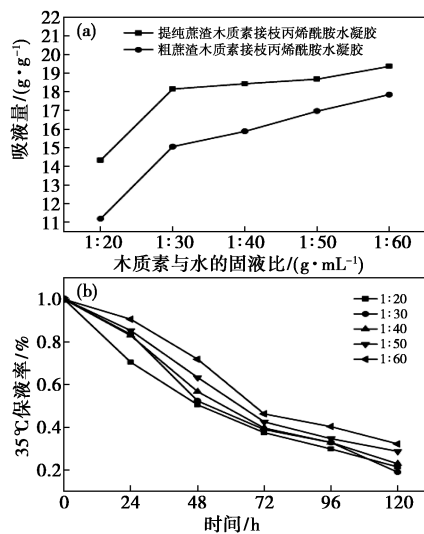


图3 木质素与水的固液比对水凝胶吸液量(a)及保液率(b)的影响

(4) 交联剂用量的影响

蔗渣木质素与水的固液比为 1:60, 蔗渣木质素与丙烯酸胺质量比为 1:7, 引发剂用量 0.040g, 温度 70℃, 考察交联剂用量对所制备木质素改性丙烯酸胺水凝胶在 0.9% NaCl 溶液中吸液量和保液率的影响, 结果见图 4。由图可知, 随着交联剂 *N,N*-亚甲基双丙烯酸胺用量的增加, 木质素改性丙烯酸胺水凝胶的吸液量逐渐减小, 对于水凝胶的保液率, 在交联剂用量为 0.00625g 时较佳。

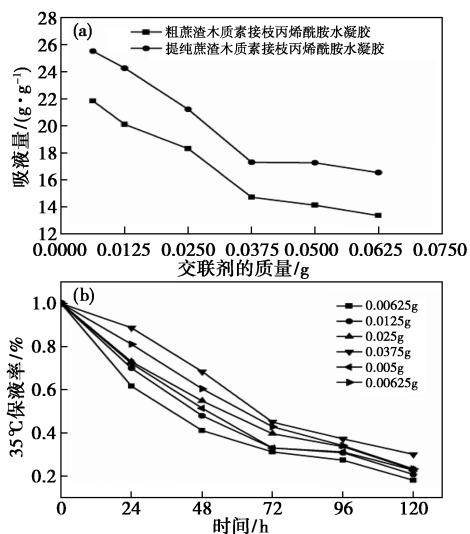


图4 交联剂用量对水凝胶吸液量(a)及保液率(b)的影响

(5) 反应温度的影响

蔗渣木质素与水的固液比为 1:60, 蔗渣木质素

与丙烯酸胺质量比为 1:7, 引发剂用量 0.040g, 交联剂用量 0.0625g, 考察温度对所制备木质素改性丙烯酸胺水凝胶在 0.9% NaCl 溶液中吸液量和保液率的影响, 结果见图 5。图可知, 随着反应温度的提高, 纯化前后蔗渣木质素改性丙烯酸胺水凝胶的吸液量都是先增大后减小, 当反应温度为 80℃ 时达最大值。这是因为当反应温度高于最低临界溶解温度后水分子与水凝胶链段之间的氢键被破坏, 它们之间的作用力减小, 链段运动能力强, 水凝胶中高分子链通过疏水作用互相聚集, 吸液率下降^[17]。此时的木质素改性丙烯酸胺水凝胶在 24h 内的保液率达到最大 0.934。

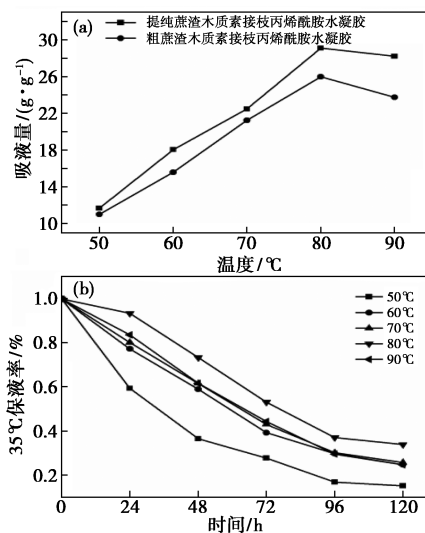


图5 反应温度对水凝胶吸液量(a)及保液率(b)的影响

2.2 木质素改性丙烯酸胺水凝胶正交试验结果分析

根据前面所得单因素实验数据, 以提纯木质素为原料, 以水凝胶的吸液量为考察指标, 采用 4 水平 5 因素的正交试验表 $L_{16}(4^5)$ 进行正交试验以获得最优的工艺参数及各因素对考察指标的影响, 结果见表 3。木质素改性丙烯酸胺水凝胶吸液量影响因子显著性分析见表 4。

表3 木质素改性丙烯酸胺水凝胶正交试验结果分析

试验号	A	B	C	D	E	吸液量/(g·g ⁻¹)
1	1	1	1	1	1	16.7
2	1	2	2	2	2	22.2
3	1	3	3	3	3	15.6
4	1	4	4	4	4	13.1
5	2	1	2	3	4	17.9
6	2	2	1	4	3	12.2
7	2	3	4	1	2	30.9
8	2	4	3	2	1	46.4

续表

试验号	A	B	C	D	E	吸液量/(g·g ⁻¹)
9	3	1	3	4	2	18.8
10	3	2	4	3	1	23.2
11	3	3	1	2	4	12.9
12	3	4	2	1	3	15.1
13	4	1	4	2	3	23.9
14	4	2	3	1	4	24.7
15	4	3	2	4	1	22.5
16	4	4	1	3	2	12.5
K ₁	203.1	232.2	162.8	262.1	326.6	T=985.982
K ₂	322.3	247.1	233.1	316.2	253.3	Q=23740.021
K ₃	209.9	245.6	316.5	207.5	200.3	P=20253.334
K ₄	250.7	261.2	273.5	200.1	205.8	SST=3486.687

表 4 木质素改性丙烯酸胺水凝胶吸液量影响因子显著性分析

差异来源	平方和 (SS)	自由度 (Df)	均方 (MS)	F	F _α	显著性
A	748.040	3	249.347	157.942	F _{0.05} =2.90	**
B	35.143	3	11.714	7.420	F _{0.01} =4.46	**
C	1067.819	3	355.940	225.460		**
D	730.701	3	243.567	154.280		**
E	854.465	3	284.822	180.412		**
误差	50.519	32	1.579			
总和	3486.687	47	1146.968			

注：**表示影响极显著。

由表 3 和表 4 可知,影响木质素改性丙烯酸胺水凝胶吸液量各因子的大小顺序依次为:C>E>A>D>B,最佳的试验条件为:A₂B₄C₃D₂E₁,即蔗渣木质素与丙烯酸胺的质量比为 1:5,蔗渣木质素与水的固液比为 1:60,反应温度 80℃,引发剂用量为 0.040g,交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酸胺用量为 0.00625g,此条件下提纯木质素改性丙烯酸胺水凝胶的吸液量为 46.4g/g。

2.3 纯化对木质素的影响

图 6 为粗蔗渣木质素、提纯蔗渣木质素和木质素磺酸盐的 FT-IR 谱图。由图可见,两种蔗渣木质素与木质素磺酸盐标准品的 FT-IR 谱图基本一致,1603cm⁻¹、1513cm⁻¹和 1423cm⁻¹处为芳香环的骨架振动吸收峰,1329cm⁻¹处为紫丁香基的 C—O 伸缩振动峰,1032cm⁻¹处为愈创木基振动峰,纯化前后官能团并没有发生改变,纯化后蔗渣木质中愈创

木基和紫丁香基结构的峰型更显著,由国标 GB/T 20805—2006 测得纯化前后蔗渣木质素的纯度分别为 76.5%和 92.1%。

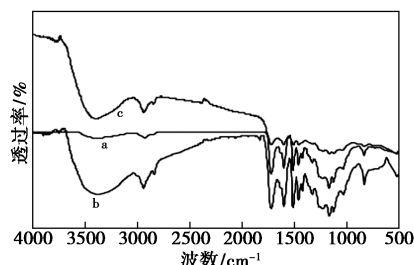


图 6 粗蔗渣木质素(a)、提纯蔗渣木质素(b)和木质素磺酸盐(c)的 FT-IR 谱图

2.4 木质素改性丙烯酸胺水凝胶的 FT-IR 分析

图 7 为粗木质素与提纯木质素制备的两种木质素改性丙烯酸胺水凝胶的 FT-IR 谱图。由图可知,两种水凝胶的 FT-IR 谱图都出现了酰胺基的特征吸收峰,—CONH₂ 基团的特征吸收峰也十分显著,3428cm⁻¹、1658cm⁻¹和 1603cm⁻¹处分别为 N—H 振动吸收峰、共轭羰基 C=O 伸缩振动吸收峰和酰胺基—CONH—的 N—H 变形振动吸收峰;这表明改性产物中含有一—CONH₂ 接枝链,木质素分子与丙烯酸胺发生接枝共聚反应而产生了改性;其他特征峰无明显变化表明反应过程中木质素分子的原始骨架结构在反应中没有发生太大改变^[18]。

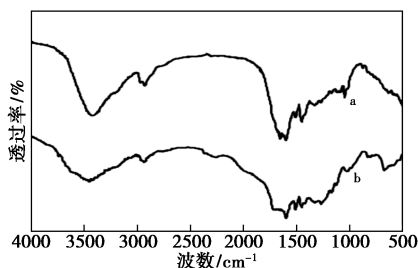


图 7 粗木质素(a)与提纯木质素(b)制备的两种木质素改性丙烯酸胺水凝胶的 FT-IR 谱图

2.5 木质素改性丙烯酸胺水凝胶的 SEM 分析

图 8 为木质素改性丙烯酸胺水凝胶的 SEM 图。由图可知,提纯蔗渣木质素改性丙烯酸胺水凝胶的孔结构多,呈蜂窝状结构,孔径大于粗蔗渣木质素制备的改性丙烯酸胺水凝胶。这是由于甲酸预处理后得到的蔗渣木质素保留了大量的活性基团,能与丙烯酸胺中的碳链相互作用,同时木质素有一定程度的甲酰化从而改善了木质素的亲水性,使之与丙烯酸胺的改性反应更易进行,木质素纯化后杂质减少,反应基团活性增加,效果更佳。进行提纯改性

后所得到的木质素改性丙烯酸水凝胶具有更均匀的多孔状结构,比表面积也更大。

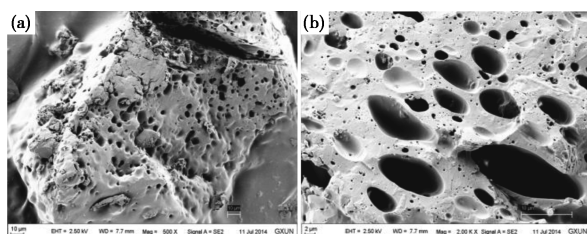


图8 粗蔗渣木质素改性丙烯酸水凝胶(a)和提纯蔗渣木质素改性丙烯酸水凝胶(b)的 SEM图($\times 2000$)

3 结论

甲酸预处理后所得蔗渣木质素组成单元和性能基本不变,可用于丙烯酸水凝胶的改性,木质素提纯后反应基团活性增加,改性效果更佳。

正交试验结果表明影响木质素改性丙烯酸水凝胶吸液量各因子的大小顺序依次为:反应温度>交联剂用量>蔗渣木质素与丙烯酸的质量比>引发剂用量>木质素与水的固液比,最佳试验条件为: $A_2B_4C_3D_2E_1$,即蔗渣木质素与丙烯酸的质量比为1:5,蔗渣木质素与水的固液比为1:60,反应温度 80°C ,引发剂用量为0.040g,交联剂N,N-亚甲基双丙烯酸用量为0.00625g,此条件下提纯木质素改性丙烯酸水凝胶的吸液量为46.4g/g,有较好的抗盐性,应用前景良好。

参考文献

- [1] 翟茂林,哈鸿飞.水凝胶的合成,性质及应用[J].大学化学,2001,16(5):22-27.
- [2] Giusti P, Lazzeri L, Barbani N, et al. Hydrogels of poly(vinyl alcohol) and collagen as new bioartificial materials[J]. Journal of Materials Science Materials in Medicine, 1993, 4(6): 538-542.
- [3] 李银辉.聚天冬氨酸/分子筛纳米复合水凝胶的制备及其性能研究[D].太原:太原理工大学,2015.
- [4] 曹丽琴,徐世美,封顺,等.耐盐性高吸水性树脂的研究进展[J].现代化工,2003,23(s1):62-64.
- [5] 刘嵩,李磊.合成高吸水聚合物的进展[J].高分子材料科学与工程,2001,17(3):11-14.
- [6] 王丕新,徐昆,张文德,等.高凝胶强度、耐盐的两性离子型纳米复合水凝胶及制备方法:CN101270173[P].2008-09-24.
- [7] Datta R, Kelkar A, Baraniya D, et al. Enzymatic degradation of lignin in soil: a review[J]. Sustainability, 2017, 9(7): 1163-1180.
- [8] 路瑶,魏贤勇,宗志敏,等.木质素的结构研究与应用[J].化学进展,2013,25(5):838-858.
- [9] 陶用珍,管映亭.木质素的化学结构及其应用[J].纤维素科学与技术,2003,11(1):42-55.
- [10] 皱新禧.超强吸水剂-第2版[M].北京:化学工业出版社,2002,473-635.
- [11] 袁志林,陈海珊,李子院,等.pH响应型蔗渣木质素水凝胶的制备及其对蛋白质的控释性能[J].广西植物,2017(2):248-254.
- [12] Park S, Kim S H, Ji H K, et al. Application of cellulose/lignin hydrogel beads as novel supports for immobilizing lipase[J]. Journal of Molecular Catalysis B Enzymatic, 2015, 119: 33-39.
- [13] 彦繁鹤.甲酸预处理条件对甘蔗渣中木素脱除效果的影响研究[D].南宁:广西民族大学,2014.
- [14] Chen Hongzhang, Liu Liying. Unpolluted fractionation of wheat straw by steam explosion and ethanol extraction[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(3): 666-676.
- [15] 冯清华,湛凡更.含木质素水凝胶的研究进展[J].纤维素科学与技术,2011,19(4):67-73.
- [16] Gosselink R J A, Abächerli A, Semke H, et al. Analytical protocols for characterisation of sulphur-free lignin[J]. Industrial Crops & Products, 2004, 19(3): 271-281.
- [17] Rja G, Abacherli A, Semke H, et al. Analytical protocols for characterisation of sulphur-free lignin[J]. Industrial Crops & Products, 2004, 19(3): 271-281.
- [18] 林健,郑晓广,张明.木质素磺酸钙共聚物高吸水树脂合成研究[J].科技导报,2011,29(24):33-36.

收稿日期:2019-07-31

修稿日期:2019-12-12

(上接第153页)

- [4] GB 15065—2009 电线电缆用黑色聚乙烯塑料[S].北京:中国标准出版社.
- [5] 李响,钱立军,孙凌刚,等.阻燃剂的发展及其在阻燃塑料中的应用[J].塑料,2003,32(2):79-83.
- [6] 朱新军,吴卫东,张胜.聚乙烯阻燃研究进展[J].中国塑料,2008,22(5):1-7.
- [7] 黄辉,曹家胜.高分子材料无卤阻燃剂的研究现状[J].上海塑料,2011,39(6):75-78.
- [8] 牟莉,张龙.环保型阻燃剂的研究进展[J].长春大学学报,2004,14(4):79-81.
- [9] 吴健松,匡文华,梁海群.阻燃型氢氧化镁研制进展[J].盐科学与化工,2008,37(2):35-38.

- [3] 李银辉.聚天冬氨酸/分子筛纳米复合水凝胶的制备及其性能研究[D].太原:太原理工大学,2015.
- [4] 曹丽琴,徐世美,封顺,等.耐盐性高吸水性树脂的研究进展[J].现代化工,2003,23(s1):62-64.
- [5] 刘嵩,李磊.合成高吸水聚合物的进展[J].高分子材料科学与工程,2001,17(3):11-14.
- [6] 王丕新,徐昆,张文德,等.高凝胶强度、耐盐的两性离子型纳米复合水凝胶及制备方法:CN101270173[P].2008-09-24.
- [7] Datta R, Kelkar A, Baraniya D, et al. Enzymatic degradation of lignin in soil: a review[J]. Sustainability, 2017, 9(7): 1163-1180.
- [8] 路瑶,魏贤勇,宗志敏,等.木质素的结构研究与应用[J].化学进展,2013,25(5):838-858.
- [9] 陶用珍,管映亭.木质素的化学结构及其应用[J].纤维素科学与技术,2003,11(1):42-55.
- [10] 皱新禧.超强吸水剂-第2版[M].北京:化学工业出版社,2002,473-635.
- [11] 袁志林,陈海珊,李子院,等.pH响应型蔗渣木质素水凝胶的制备及其对蛋白质的控释性能[J].广西植物,2017(2):248-254.
- [12] Park S, Kim S H, Ji H K, et al. Application of cellulose/lignin hydrogel beads as novel supports for immobilizing lipase[J]. Journal of Molecular Catalysis B Enzymatic, 2015, 119: 33-39.
- [13] 彦繁鹤.甲酸预处理条件对甘蔗渣中木素脱除效果的影响研究[D].南宁:广西民族大学,2014.
- [14] Chen Hongzhang, Liu Liying. Unpolluted fractionation of wheat straw by steam explosion and ethanol extraction[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(3): 666-676.
- [15] 冯清华,湛凡更.含木质素水凝胶的研究进展[J].纤维素科学与技术,2011,19(4):67-73.
- [16] Gosselink R J A, Abächerli A, Semke H, et al. Analytical protocols for characterisation of sulphur-free lignin[J]. Industrial Crops & Products, 2004, 19(3): 271-281.
- [17] Rja G, Abacherli A, Semke H, et al. Analytical protocols for characterisation of sulphur-free lignin[J]. Industrial Crops & Products, 2004, 19(3): 271-281.
- [18] 林健,郑晓广,张明.木质素磺酸钙共聚物高吸水树脂合成研究[J].科技导报,2011,29(24):33-36.

- [10] Yurddaskal M, Celik E. Effect of halogen-free nanoparticles on the mechanical, structural, thermal and flame retardant properties of polymer matrix composite[J]. Composite Structures, 2018, 183: 381-383.
- [11] 胡久平.氢氧化镁阻燃剂[J].氯碱工业,2016,52(9):33-34.
- [12] 叶红卫,刘玲.红磷/氢氧化镁高效阻燃体系研究[J].石化技术与应用,2000,18(6):338-340.
- [13] 应启广.交联无卤阻燃LLDPE/EVA电缆料的研制[J].现代塑料加工应用,2006,18(3):29-31.
- [14] 何震海.高填充无卤阻燃电缆料的研制[J].合成树脂及塑料,2005,22(6):13-16.

收稿日期:2018-11-28

修稿日期:2019-12-17