

酸性低共熔溶剂分离制备粗纤维素及理化性质分析

肖竹钱^{1,2} 孙宇昊¹ 李佳杰¹ 沙如意^{1,2} 毛建卫¹

(1. 浙江科技学院, 浙江省农业生物资源生化制造协同创新中心, 浙江 杭州 310023;
2. 浙江科技学院, 浙江省农产品化学与生物加工技术重点实验室, 浙江 杭州 310023)

摘要: 高效分离竹木质纤维素“三素”(纤维素、半纤维素和木质素)利于竹资源的高值化利用。以原生毛竹竹茎粉为原料,采用对半纤维素和木质素有选择性溶出能力的酸性低共熔溶剂(ADES),高效分离得到竹粗纤维素,并对其进行理化特性研究。结果表明:磷酸基ADES对纤维素分离效果较佳,对半纤维素和木质素具有高选择性去除能力。纤维素保留率、半纤维素和木质素去除率分别为99.07%、86.98%和60.75%。相比于原料,经ADES处理得到的产物热稳定性也有明显增强。此外,产物的亲水性与组成两者间表现出显著的相关性,这对于快速测定木质纤维素类物质组成方法的建立具有一定的借鉴意义。

关键词: 酸性低共熔溶剂; 竹木质纤维素; 理化性质; “三素”拆分; 磷酸

中图分类号: TS6; TQ35 文献标识码: A 文章编号: 1001-5299(2023)02-0009-07

DOI: 10.19531/j.issn1001-5299.202302002

Insight into Crude Cellulose Fractionated by ADES and Its Physiochemical Properties

XIAO Zhu-qian^{1,2} SUN Yu-hao¹ LI Jia-jie¹ SHA Ru-yi^{1,2} MAO Jian-wei¹

(1. Zhejiang Provincial Collaborative Innovation Center of Agricultural Biological Resources Biochemical Manufacturing, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, Zhejiang, P.R.China; 2. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Chemical and Biological Processing Technology of Farm Products, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, Zhejiang, P.R.China)

Abstract: The efficient separation of bamboo lignocellulosic "three components" (cellulose, hemicellulose and lignin) can promote the high value utilization of bamboo resources. Crude cellulose was prepared by ADES with selective dissolution ability for hemicellulose and lignin from native bamboo stem powder and its physicochemical properties were studied. The results showed that phosphotungstic acid-based ADES had the best effect on cellulose fractionation and had high selective removal ability for hemicellulose and lignin. The cellulose retention rate, hemicellulose and lignin removal rate were 99.07%, 86.98% and 60.75%, respectively. Compared with raw material, thermal stability of the product treated with ADES was also notably enhanced. In addition, there was a significant correlation between hydrophilicity of the product and its composition, which had certain exploration and reference significance for the establishment of a method for the rapid determination of the composition of lignocellulosic substances.

Key words: ADES; Bamboo lignocellulose; Physiochemical properties; "Three components" splitting; Phosphotungstic acid

木质纤维素类物质是一类可再生资源,在自然界中来源广泛,储量巨大^[1-4]。其由多种组分组成,主要包括纤维素、半纤维素和木质素等,具有超分子结构的组分在分子间、内存在大量的分子间作用力,因而

难以溶解于传统溶剂^[5-6]。目前,已报道的溶剂对木质纤维素“三素”组分的选择性溶出能力仍有待进一步提高,有必要合成能高效选择性去除“三素”的绿色溶剂,以使木质纤维素资源得到高值化利用^[7]。纤维素可通过可控的物理、化学和生物处理手段转化为功能材料、精细化学品和能源产品等,具有较强的实际使用价值。研究发现,在毛竹竹茎中,纤维素、半纤维素和木质素的含量分别为35.9%~53.8%、17.7%~34.4%

基金项目:浙江省基础公益研究计划项目(LGC21B060001);浙江省自然科学基金项目(Q19C160004)

作者简介:肖竹钱,男,博士,讲师,研究方向为生物质化学转化与高值利用, E-mail: zustxzq@zust.edu.cn

收稿日期:2022-06-09

和13.8%~29.7%^[8-9]。通过绿色拆分技术对竹木质纤维素中的纤维素组分进行分离,对于开发高效的竹资源利用技术,提高其利用度,赋能竹产业升级具有重要意义。

低共熔溶剂(Deep eutectic solvent, DES)自2003年被Abbott合成以来,作为一种新型绿色溶剂,逐渐成为研究热点^[10]。DES由一定计量比的氢键供体(Hydrogen bond donor, HBD)和氢键受体(Hydrogen bond acceptor, HBA)构成,在较低温度下形成共熔混合物。DES中的氢键供体和氢键受体可破坏木质纤维素分子内部原有的有序氢键并与之形成新的氢键,使木质纤维素固有结构变得松散,提高组分的分离性和反应活性。与传统有机溶剂相比,DES具有无毒、合成便捷、成本低和可生物降解等优势^[11-12]。酸类对不同物质具备选择性作用能力^[13],因而改变DES中组分的种类和配比可得到功能性DES^[14]。当前,关于DES拆分木质纤维素组分的研究表明,木质素和半纤维素难以同时获得较高的去除率或某一组分选择性去除率低^[15-16],得到的产物在后续的酶解、催化转化、分离、纯化等加工过程中依旧会受到较大阻力,物料利用率低下、能量消耗巨大等问题仍然存在。因此,需要研发出具备更优异的“三素”拆分性质的新型DES。

本研究利用氯化胆碱、乙二醇和酸类物质合成两类ADES,用于从竹粉中分离粗纤维素产物,根据其理化性质比较“三素”拆分效果,意在找到适用于从竹木质纤维素中分离纤维素组分的ADES。同时,依据产物亲水性分析结果,为预测木质纤维素类材料中“三素”的相对含量提供一种较为可行的方法。

1 材料与方法

1.1 材料

两年生毛竹取自浙江省杭州市西湖区小和山竹林,刮去青皮、粉碎、烘干后得到竹粉。氯化胆碱($C_5H_{14}ClNO$)、磷钨酸($H_3PW_{12}O_{40}$)、磷钼酸($H_5PMo_{12}O_{41}$)、硅钨酸($H_4SiW_{12}O_{40}$)、钨酸(H_2WO_4)、十六烷基三甲基溴化铵($C_{19}H_{42}BrN$)、十二烷基硫酸钠($C_{12}H_{25}SO_4Na$)、纤维素粉、木质素、木聚糖,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;乳酸、柠檬酸、乙酸、丁二酸、乙二醇、丙酮、硫酸,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司,分析纯。

1.2 设备

H3583 厚壁耐压瓶,北京芯硅谷科技有限公司;LS-POP(9)激光粒度仪,珠海欧美克仪器有限公司;

SU1510 扫描电子显微镜,日本日立高新技术公司;Ultima IV X射线衍射仪,日本RIGAKU公司;FIWE6 纤维素测定仪,意大利VELP公司;Vertex 70 傅里叶红外光谱仪,德国BRUKER公司;DSA30S水接触角表面张力测量仪,德国KRUSS公司;STA 449 F3 热重分析仪,德国NETZSCH公司。

1.3 试验方法

1.3.1 ADES的合成

以氯化胆碱、乙二醇分别作为HBA和HBD,引入少量杂多酸或有机酸作为酸性组分,合成ADES。所用杂多酸包括磷钨酸、磷钼酸、硅钨酸和钨酸;有机酸包括乳酸、柠檬酸、乙酸和丁二酸。将氯化胆碱、乙二醇和酸性组分混合于带盖玻璃瓶中(由于溶解度的原因,杂多酸基DESs的摩尔比为1:2:0.002;有机酸基DESs的摩尔比为1:2:1),在80℃水浴中搅拌2 h(磁力搅拌转速为200 r/min),得到澄清透明的液体即为ADES。各组分别记作磷钨酸组、磷钼酸组、硅钨酸组、钨酸组、乳酸组、柠檬酸组、乙酸组、丁二酸组以及不添加酸性组分的对照组。

1.3.2 竹粉的“三素”拆分

将25.0 g ADES与2.5 g竹粉混合于耐压瓶中,在120℃油浴条件下持续搅拌反应2 h(磁力搅拌转速为200 r/min)。反应结束后,将耐压瓶从油浴中取出,迅速冷却。在耐压瓶中添加30 mL丙酮/水溶液(体积比为1:1)并充分混合。通过离心(10 000 r/min, 10 min)分离混合物中固液,分离的固体用去离子水洗涤4次,90℃恒温干燥至恒重,保存备用。

1.3.3 产物的理化性质表征与分析

1) 表面形貌表征

利用扫描电子显微镜(SEM)观察原料和ADES处理后产物的表面微观形态。检测电压为15.0 kV。

2) 粒度分布测定

利用激光粒度分析仪测定原料和产物的粒度分布。取约0.1 g样品,在超声条件下分散于50 mL溶有表面活性剂的去离子水中,充分混合后测定粒径。

3) 产物组成测定

采用范氏洗涤法^[17]测定原料和产物中纤维素、半纤维素和酸不溶性木质素含量,采用NREL法^[18]测定溶性木质素含量,两者加和,最终得到“三素”含量。

4) 结晶度分析

原料和产物的结晶度通过X射线衍射仪进行分

析。2 θ 范围 $5^{\circ} \sim 45^{\circ}$, 扫描速率 $4^{\circ}/\text{min}$ 。结晶度则用 Segal 经验公式^[19](式1)进行计算:

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: CrI 为结晶度, %; I_{002} 表示 002 面最大衍射强度; I_{am} 表示 $2\theta = 18^{\circ}$ 处无定型区域衍射强度。

5) 表面基团分析

竹粉表面基团变化通过傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)进行表征和分析。扫描波长范围为 $4\,000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

6) 亲水性分析

使用水接触角表面张力测量仪拍摄去离子水滴在产物压片上的影像, 测量图像稳定时的水接触角, 平行测量 3 次, 取平均值。

7) 热稳定性分析

使用 STA 449 F3 热重分析仪研究产物的热稳定性。分析条件: 样品用量约 10 mg, N_2 流速为 20 mL/min , 升温范围为 $50 \sim 950^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 15°C/min , 参比物为经焙烧后的 Al_2O_3 空白坩埚。

2 结果与分析

2.1 表面形貌与粒度分布

原料与产物的表面形貌如图 1 所示(以磷钨酸组的产物为代表进行表征)。原料中木质纤维素的结构较为完整, 大体呈规整的管束状; 而产物的微观结构极其松散且杂乱, 原本规整的管束状结构变为由众多微小颗粒组成的无规则聚团, 同时出现大量孔隙。产生该现象的原因可能是 ADES 对竹木质纤维素中“三素”交联结构的破坏以及部分半纤维素和木质素的溶解脱除。原料与产物的粒度分布如图 2 所示。原料与产物的粒径总体在 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下。其中, 原料粒径集中在 $30 \sim 120\text{ }\mu\text{m}$, 各

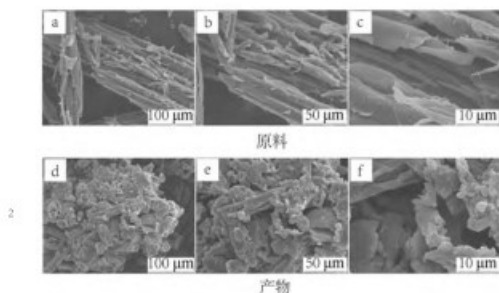


图1 原料与处理后产物的表面形貌分析
Fig.1 The morphology analysis for raw material and products after treatment

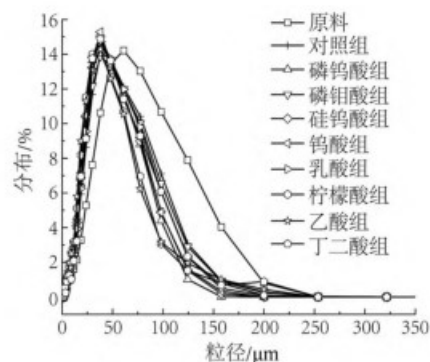


图2 ADESs中酸组分对处理后产物粒度分布的影响
Fig.2 The effect of acid components in ADESs on the particle size of products after treatment

组产物的颗粒粒径则相对较小, 集中在 $20 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 范围内。该结果同样表明 ADES 对竹木质纤维素的物理结构造成了破坏, 从而导致其颗粒尺寸的减小, 这与 SEM 的分析结果一致。

2.2 原料与产物的组成

酸性组分在 ADES 选择性去除半纤维素和木质素过程中具有重要作用。本研究选择杂多酸和有机酸分别作为酸性组分, 考察其对产物“三素”组成的影响, 结果如表 1 所示。各组产物中, 纤维素保留率均在 89% 以上, 表明 ADES 对纤维素无显著破坏作用; 半纤维素和木质素的去除率因酸性组分种类的不同而表现出一定差异。在杂多酸基 ADES 组中, 磷钨酸作为酸性组分时, 纤维素保留率相对较高 (99.07%), 半纤维素和木质素去除率 (86.98% 和 60.75%) 远高于对照组的半纤维素和木质素去除率。磷钨酸、HBD 和 HBA 分子在合成 ADES 时形成了特定的结构 (图 3), 可有效结合木质纤维素结构中的半纤维素和木质素组分, 产生选择性溶出效果。Jiang 等^[20]利用 ADES 从软木机械浆中分离得到 LNCs (含有木质素的纳米纤维素), 纤维素保留率为 80.40%, 半纤维素和木质素去除率分别为 80.50% 和 38.70%。Liang 等^[21]利用甜菜碱与氨基酸合成的天然低共熔溶剂处理玉米芯, 纤维素保留率高于 95%, 木聚糖和木质素去除率分别为 47.68% 和 57.01%。相比之下, 本研究中磷钨酸基 ADES 比文献报道的同类 ADES 具有更好的“三素”分离效果。在有机酸基 ADES 组中, 乳酸组的纤维素保留率最高 (96.07%), 柠檬酸组的半纤维素去除率最高 (88.35%), 丁二酸组的木质素去除率最高 (49.65%)。有机酸基 ADES 组中之所以未出现纤维素保留率、半纤维素和木质素去除率均为最高的情况,

可能是因为酸性组分分子中羟基和羧基官能团数量对ADES解聚木质纤维素结构的能力发挥了不同的作用^[22]。尽管柠檬酸组的半纤维素去除率略高于磷钨酸组,但基于3种组分保留和去除程度的综合考量,磷钨酸组在所有试验组中的表现最为突出。竹木质纤维素经ADES处理前后的结构变化如图4所示。磷钨酸作为HBD能与氯化胆碱通过氢键结合并提供质子。在处理竹粉的过程中,游离的质子有机会破坏半纤维素与木质素之间的醚键、酯键以及木质素内部的醚键、碳碳单键并使之断裂^[23],从而让稳固的木质纤维素结构得到较大程度的破坏。因此,半纤维素和木质素的碎片(甚至木质素单体)从木质纤维素结构中剥离进入到溶剂相,而纤维素因具有较强结晶度的区域,保持了在ADES中

的稳定性^[22]。

表1 原料与产物的组成分析

Tab.1 Composition analysis for raw material and products

组别	纤维素/ %	半纤维 素/%	木质素/ %	纤维素保 留率/%	半纤维素 去除率/%	木质素去 除率/%
原料	44.36	25.86	20.58	100.00	0.00	0.00
对照组	53.39	20.95	18.32	99.98	32.03	25.35
磷钨酸组	69.46	5.32	12.77	99.07	86.98	60.75
磷钼酸组	52.03	12.84	14.31	98.50	58.29	41.61
硅钨酸组	60.96	8.06	16.30	89.95	79.59	48.15
钨酸组	49.76	25.34	18.73	93.55	18.25	24.11
乳酸组	60.55	11.98	17.47	96.07	67.39	40.25
柠檬酸组	67.76	4.94	17.14	93.05	88.35	49.29
乙酸组	53.95	21.02	18.50	93.92	37.21	30.59
丁二酸组	64.01	12.11	15.98	93.57	69.63	49.65

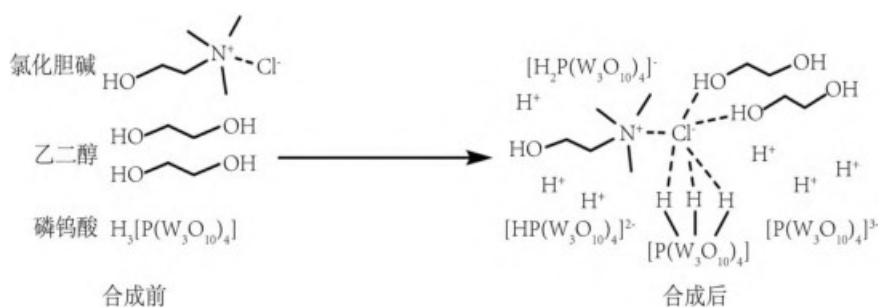


图3 磷钨酸基ADES合成示意图

Fig. 3 Schematic illustration of the synthesis of phosphotungstic acid-based ADES

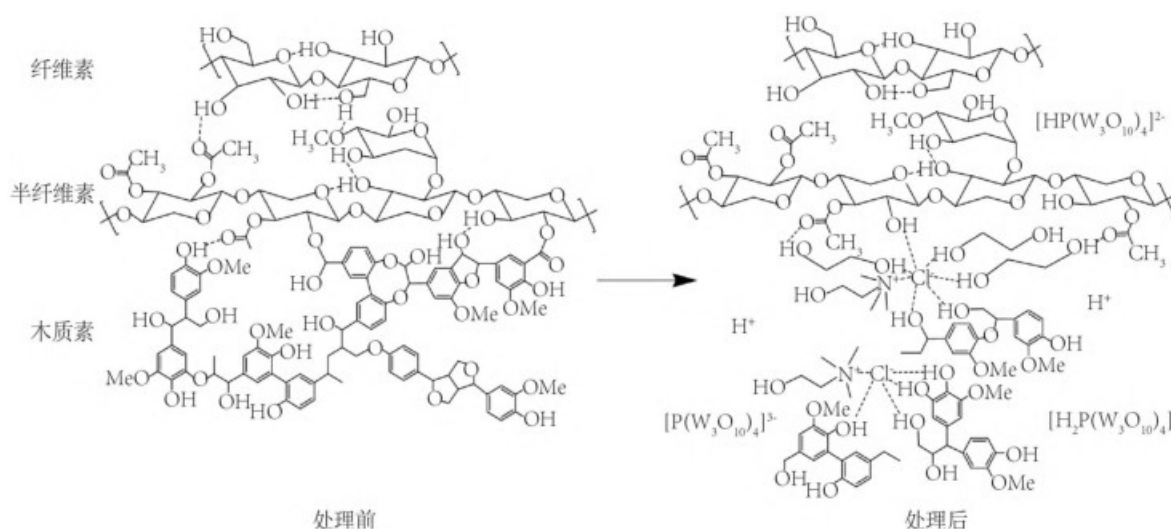


图4 ADES与竹木质纤维素“三素”相互作用示意图

Fig.4 Schematic illustration of interactions among bamboo lignocellulosic "three components" and ADES

2.3 ADES对产物结晶度的影响

为分析ADES中不同酸性组分对产物结晶度的影响,对固体产物进行XRD表征,结果如图5所示。对于

微晶纤维素, 2θ 在 15° 、 16° 、 22° 和 34° (分别对应101、110、002和004晶面) 均有衍射峰信号,符合 I 型纤维素特征^[24]。原料和ADES处理后产物在相应 2θ 位置有不同

强度的衍射峰,这表明竹粉中纤维素基本的晶体结构未发生改变^[25]。在结晶度方面,相比于原料(61.93%),各试验组的结晶度均有明显增加,并且试验组的结晶度均高于对照组(58.55%),这在磷钨酸组(76.04%)、柠檬酸组(71.24%)和丁二酸组(85.88%)中尤为明显。

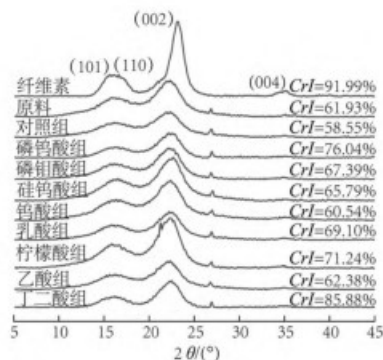


图5 样品XRD谱图
Fig.5 XRD patterns of samples

样品的结晶度与“三素”含量相关性分析如表2所示。结晶度与纤维素含量显著正相关($r = 0.724$, $P < 0.05$),与半纤维素含量显著负相关($r = -0.650$, $P < 0.05$),与木质素含量负相关、但相关性不显著($r = -0.611$, $P > 0.05$)。以上结果说明,ADES通过对竹木质纤维素分子内和分子间部分氢键的解构以及化学键的有效断裂,完成了“三素”的选择性分离,非结晶组分(半纤维素、木质素以及纤维素中的无定型结构)含量的减少和结晶组分(纤维素)含量的增加造成了产物总体结晶度的提高,这与Liu^[26]的研究结果一致。

表2 结晶度与“三素”含量相关性

Tab.2 Correlation between crystallinity and the contents of "three components"

变量	统计量	纤维素	半纤维素	木质素
结晶度	r	0.724	-0.650	-0.611
	P	0.018	0.042	0.060

注: r 为线性相关系数; P 为显著性。

2.4 产物表面基团分析

木质纤维素结构的改变往往会暴露不同的化学官能团,或是影响同类官能团的浓度。利用FT-IR对测试样品进行表面基团分析,结果如图6所示。以微晶纤维素作为参照,分析了竹粉原料和各组产物的官能团类型以及“三素”的含量变化。结果显示,各样品在3 411($O-H$ 伸缩振动)、2 920($C-H$ 伸缩振动)、1 372($C-H$ 弯曲振动)、1 164($C-O-C$ 伸缩振动)、1 056

($C-O-C$ 环伸缩振动)、897 cm^{-1} ($C-H$ 伸缩振动)等波数位置均出现纤维素的特征基团吸收峰,表明产物中纤维素结构的存在。另一方面,原料和各组产物在1 735 cm^{-1} (半纤维素乙酰基 $C=O$ 伸缩振动)、1 605 cm^{-1} 和1 510 cm^{-1} (木质素芳环骨架振动)、1 462 cm^{-1} (木质素 $-CH_2-$ 对称弯曲振动)以及1 245 cm^{-1} (木质素 $C-O$ 芳香基团特征峰)处均出现木质素和半纤维素特征峰,但产物组的峰强度要小于原料中的相应峰强度(图6b),这说明经ADES处理的固体产物中木质素和半纤维素组分含量减少。

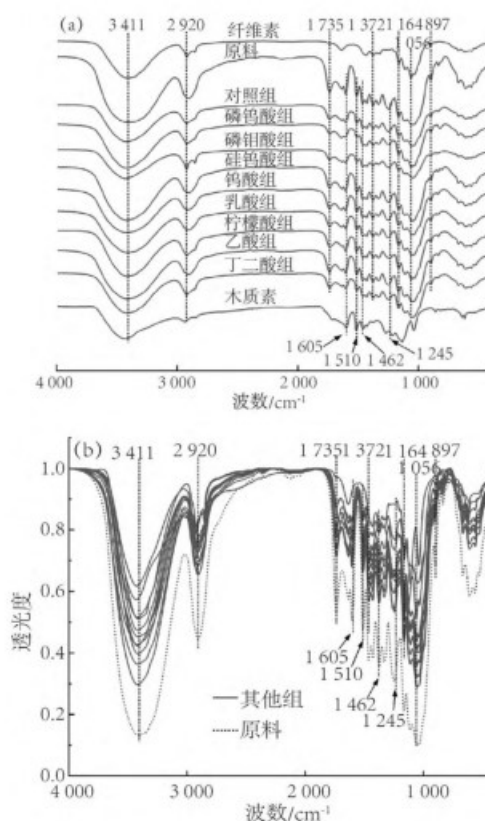


图6 ADES对产物表面基团的影响
Fig.6 The effect of ADES on surface group of lignocellulose

2.5 原料和产物的热稳定性分析

为进一步考察经ADES处理后产物组成变化对其热稳定性的影响,对磷钨酸基ADES处理产物进行了热稳定分析,结果如图7所示。在TG-DSC曲线中,原料与产物的减重过程大致可分为六个阶段:1) 50~125 $^{\circ}C$, 少许减重,可归因于物料中自由水和结合水的脱除;2) 125~210 $^{\circ}C$, 恒重阶段;3) 210~300 $^{\circ}C$, 快速减重,主要是半纤维素和木质素等非结晶组分以及纤维素中无定型结构发生热解,这一点也在DTG曲线中250~350 $^{\circ}C$ 范

围内出现的不对称肩峰上得到体现;4)300~350 ℃,加速减重,该段从原料的DSC曲线可知是吸热过程($\Delta H > 0$),原因是纤维素晶体向无定型状态转变;5)350~900 ℃,缓慢减重,残余组分进一步热解;6)900~950 ℃,恒重阶段,样品基本完全分解。原料与产物的组成和热稳定性分析如表3所示。样品的质量损失排序:原料(96.82%) > 处理2 h(79.52%) > 处理4 h(72.82%) > 处理6 h(71.15%) > 处理8 h(70.15%)。样品的热解起始温度则排序如下:原料 < 处理2 h(213.6 ℃) < 处理4 h(215.7 ℃) < 处理6 h(217.7 ℃) < 处理8 h(221.9 ℃)。以上结果均表明,经ADES的“三素”分离处理后,所得产物的热稳定性有所提高,且热稳定性会随溶剂处理时间的延长而增强。结合产物“三素”含量检测结果可以推断,该现象的产生与产物中热稳定性较弱的半纤维素和木质素含量的降低有较强的正相关关系。此外,产物的热解峰值温度随溶剂处理时间的延长而降低,产生该现象的原因主要有两方面:1)溶剂处理时间的延长增加了竹木质纤维素结构的破坏程度,使木质纤维素结构变得松散,加速了热解过程^[26];2)木质素的热解温度要高于纤维素和半纤维素^[27],木质素含量的减少导致了产物热解峰值温度的降低。

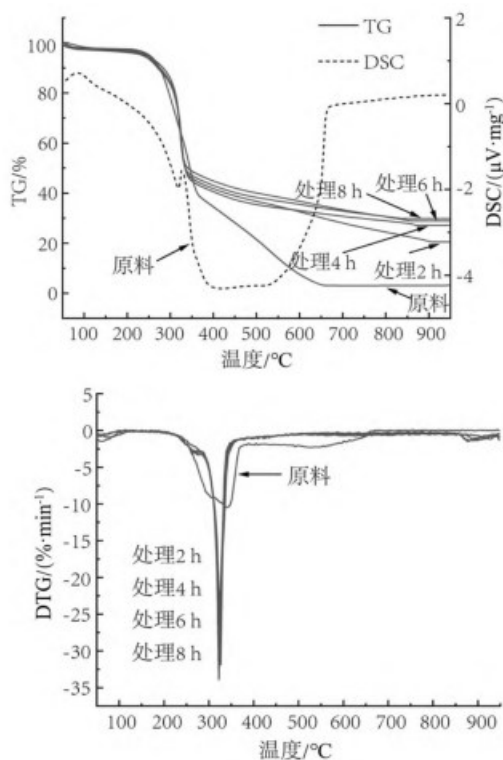


图7 原料与产物的TG-DSC和DTG曲线图

Fig.7 TG-DSC and DTG curves of raw material and products

表3 原料与产物的组成和热稳定性分析
Tab.3 Analysis of composition and thermal stability of raw material and products

样品	纤维素含量/%	半纤维素含量/%	木质素含量/%	质量损失/%	热解起始温度/℃	热解峰值温度/℃
原料	44.36	25.86	20.58	96.82	208.9	343.9
处理2 h	69.46	5.32	12.77	79.52	213.6	325.3
处理4 h	76.24	4.28	10.05	72.82	215.7	323.7
处理6 h	77.72	3.75	9.82	71.15	217.7	321.8
处理8 h	77.85	3.60	9.06	70.15	221.9	321.2

2.6 产物亲水性与“三素”组成的关系

在木质纤维素组成单体中,具有亲水和疏水基团,不同单体或同一单体不同构象均对木质纤维素的表面两亲性产生影响。一般而言,木质素的疏水性要强于糖组分,纤维素结晶区疏水性要强于非晶区。不同ADES处理的竹木质纤维素,其“三素”的组成会有较大差异。为研究固体产物表面两亲性与“三素”组成之间的关系,测定了产物表面的亲水性,结果如图7所示。材料的水接触角越小,表明其亲水性越强,因而以产物水接触角大小比较其亲水性的强弱,结果如图8所示。由图可知,原料的水接触角为最大(117.2 ± 0.58)°、亲水性最弱,丁二酸组的水接触角最小(85.00 ± 1.29)°、亲水性最强,其余各组的水接触角和亲水性介于上述两者之间。为量化水接触角与“三素”含量之间的关系,对两者的相关性进行分析,结果如表4所示。水接触角大小与纤维素含量极显著负相关($r = -0.840, P < 0.01$),与半纤维素含量显著正相关($r = 0.688, P < 0.05$),与木质素含量显著正相关($r = 0.642, P < 0.05$)。以上结果表明,产物的亲水性与“三素”组成存在较强的关联。纤维素结构中大量诸如羟基、醚基等亲水性官能团的存在使其具有较强的亲水性,而木质素和半纤维素除了亲水性官能团以外,还有较多如苯环、酯基等疏水性的结构和官能团,相比于纤维素,两者的亲水能力有所削弱。经过ADES处理,竹粉中半纤维素和木质素含量降低,纤维素含量相应升高,“三素”组成比例的改变导致产物(相比于原料)表面亲水性增强、水接触角相应减小。基于

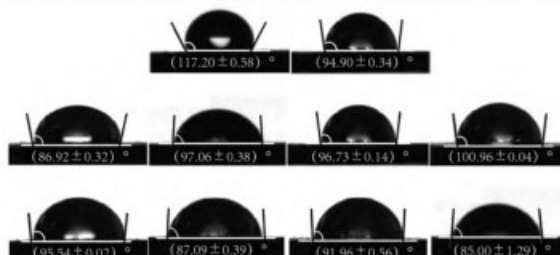


图8 水接触角测量图像

Fig.8 Photos of water contact angle measurement

表4 水接触角与产物“三素”含量相关性
Tab.4 Correlation between water contact angle and contents of "three components" of products

变量	统计量	纤维素	半纤维素	木质素
水接触角	<i>r</i>	-0.840	0.688	0.642
	<i>P</i>	0.002	0.028	0.045

此,通过分析大量木质纤维素类物料亲水性与“三素”组成的数据,便能获得两者间特定的函数关系。如此,仅通过测定物料的水接触角就能较为准确地计算出“三素”含量,该方法的构建无疑可大大缩短物料成分测定所需时间,减少资源损耗。

3 结论

本研究利用氯化胆碱、乙二醇和酸类物质合成了ADES,选择性脱除了竹粉中半纤维素和木质素组分,得到粗纤维素产物。基于产物的理化特性分析,建立了竹木质纤维素“三素”含量与亲水性关系。结果显示,相比于未添加酸性组分的对照组,ADES表现出木质素和半纤维素更高的选择性去除能力,较大幅度地保留了纤维素组分。其中,磷钨酸基ADES的纤维素分离效果最佳,纤维素保留率为99.07%,半纤维素和木质素去除率分别达86.98%和60.75%。此外,产物的水接触角与“三素”组成之间具有显著相关性,从而可以利用水接触角定性判断物质的“三素”含量,为木质纤维素类材料组成的快速测定提供技术支持。经ADES处理得到的产物其热稳定性有所提高,这对高热稳定性木质纤维素类材料的研发具有一定理论指导意义。

参考文献

- [1] 刘志斌, 张学勤. 木质纤维素生物质催化转化为高附加值产品的研究进展[J]. 纤维素科学与技术, 2019, 27(03): 77-82.
- [2] 钟磊, 王超, 吕高金, 等. 低共熔溶剂在木质素分离方面的研究进展[J]. 林产化学与工业, 2020, 40(03): 12-22.
- [3] 孙耀星, 庞绪富, 李新月, 等. 木质素亲水改性研究[J]. 林产化学, 2020, 57(08): 15-18+28.
- [4] 田明华, 杜磊, 王芳, 等. 我国森林资源木材生产能力预测分析[J]. 林产工业, 2022, 59(04): 57-63.
- [5] BALAKSHIN M, CAPANEMA E, GRACZ H, et al. Quantification of lignin-carbohydrate linkages with high-resolution NMR spectroscopy[J]. *Planta*, 2011, 233(06): 1097-1110.
- [6] 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(01): 6-14.
- [7] 李亚茹, 时君友, 宋晓敏, 等. 玉米秸秆组分分离预处理方法的研究进展[J]. 林产工业, 2021, 58(10): 73-76+79.
- [8] SWEYGERS N, DEPUYDT D E C, EYLEY S, et al. Prediction of the equilibrium moisture content based on the chemical composition and crystallinity of natural fibres[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 186: 115187.
- [9] LI X L, WEI Y Z, XU J, et al. Quantitative visualization of lignocellulose components in transverse sections of moso bamboo based on FTIR macro- and micro-spectroscopy coupled with chemometrics[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2018, 11: 263.
- [10] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures[J]. *Chemical Communications*, 2003, 1(01): 70-71.
- [11] AISSAOUI T, ALNASHEF I M, BENGUERBA Y. Dehydration of natural gas using choline chloride based deep eutectic solvents: COSMO-RS prediction[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 30: 571-577.
- [12] KRISHNAN A, GOPINATH K P, VO D V N, et al. Ionic liquids, deep eutectic solvents and liquid polymers as green solvents in carbon capture technologies: a review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18(06): 2031-2054.
- [13] ZHANG B, KHUSHIK F A, ZHAN B R, et al. Transformation of lignocellulose to starch-like carbohydrates by organic acid-catalyzed pretreatment and biological detoxification[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2021, 118(10): 4105-4118.
- [14] JABLONSKY M, MAJOVA V, ONDRIGOVA K, et al. Preparation and characterization of physicochemical properties and application of novel ternary deep eutectic solvents[J]. *Cellulose*, 2019, 26(05): 3031-3045.
- [15] DUGONI G C, MEZZETTA A, GUZZELLI L, et al. Purification of Kraft cellulose under mild conditions using choline acetate based deep eutectic solvents[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(24): 8680-8691.
- [16] OKUR M, KOYUNCU D D E. Investigation of pretreatment parameters in the delignification of paddy husks with deep eutectic solvents[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2020, 142: 105811.
- [17] 李朝英, 郑路, 杨文娟, 等. 用范氏法测定多类植物中酸性洗涤木质素的影响因素研究[J]. 江西农业学报, 2019, 31(03): 61-64.
- [18] 张红漫, 郑荣平, 陈敬文, 等. NREL法测定木质纤维素原料组分的含量[J]. 分析试验室, 2010, 29(11): 15-18.
- [19] SEGAL L, CREELY J J, MARTIN A E, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer[J]. *Textile Research Journal*, 1959, 29(10): 786-794.
- [20] JIANG J G, CARRILLO-ENRIQUEZ N C, OGUZLU H, et al. Acidic deep eutectic solvent assisted isolation of lignin containing nanocellulose from thermomechanical pulp[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 247: 116727.
- [21] LIANG Y, DUAN W J, AN X X, et al. Novel betaine-amino acid based natural deep eutectic solvents for enhancing the enzymatic hydrolysis of corn cob[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 310: 123389-123397.
- [22] HONG S, SHEN X J, XUE Z M, et al. Structure-function relationships of deep eutectic solvents for lignin extraction and chemical transformation[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(21): 7219-7232.
- [23] CI Y H, YU F, ZHOU C X, et al. New ternary deep eutectic solvents for effective wheat straw deconstruction into its high-value utilization under near-neutral conditions[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(24): 8713-8720.
- [24] SHAIKH H M, ANIS A, POULOSE A M, et al. Isolation and characterization of alpha and nanocrystalline cellulose from date palm (*Phoenix dactylifera* L.) trunk mesh[J]. *Polymers*, 2021, 13(11): 1893-1906.
- [25] LIU Q, YUAN T, FU Q J, et al. Choline chloride-lactic acid deep eutectic solvent for delignification and nanocellulose production of moso bamboo[J]. *Cellulose*, 2019, 26(18): 9447-9462.
- [26] LIU Y F, CHEN B Q, LV Y C, et al. Insight into the performance of lignin-containing cellulose nanofibers (LCNFs) via lignin content regulation by p-toluenesulfonic acid delignification[J]. *Cellulose*, 2022, 29: 2273-2287.
- [27] ASTNER A F, YOUNG T M, BOZELL J J. Lignin yield maximization of mixed biorefinery feedstocks by organosolv fractionation using Taguchi Robust Product Design[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2015, 73: 209-216.

(责任编辑 张国萍)