



基于低共熔溶剂体系的竹纳米木质纤维素制备及性能研究

苗国华, 葛芳含, 陈胜, 许凤*

林木资源高效生产全国重点实验室, 生物质化学北京市重点实验室, 北京林业大学, 北京 100083

*通讯作者, E-mail: xfx315@bjfu.edu.cn

收稿日期: 2024-08-29; 接受日期: 2024-10-22; 网络版发表日期: 2024-11-13

国家重点研发计划(编号: 2023YFD2201903)、国家自然科学基金面上项目(编号: 22178028)和111 (编号: B21022)资助项目

摘要 本研究通过构建四种基于乳酸(lactic acid, LA)的低共熔溶剂(deep eutectic solvents, DES)体系(DES1: 2-巯基丙酸/LA; DES2: 3-巯基丙酸/LA; DES3: L-丙氨酸/LA; DES4: L-半胱氨酸/LA), 系统研究了DES中官能团类型($-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{SH}$)及其位阻效应对毛竹预处理的影响以及纳米木质纤维素(lignocellulosic nanofibers, LCNF)制备的机理. 结果表明, 含有 $-\text{SH}$ 官能团的DES1、DES2和DES4体系在预处理中表现出更优异的解构能力, 显著提高了木质素和半纤维素去除率, 并有效保留了纤维素. 其中, DES4体系由于L-半胱氨酸中 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{SH}$ 官能团的协同作用, 预处理效果最佳, LCNF得率最高, 热稳定性最优, 且LCNF悬浮液展现出良好的分散性和稳定性. 相比之下, DES3体系由于 $-\text{NH}_2$ 官能团的碱性特性降低了体系酸度, 预处理能力较弱, LCNF得率低、性能较差. 此外, 通过分子动力学模拟揭示了DES体系的氢键性能(包括氢键数量、键角和键长)和纤维素与预处理体系间的相互作用能以及扩散系数之间的微观作用机制, 进一步解释了不同DES体系预处理效果的差异.

关键词 低共熔溶剂, 毛竹, 预处理, 纳米木质纤维素, 乳酸

1 引言

纳米纤维素凭借其卓越的物理特性, 如大的比表面积、高的长径比、低密度、尺寸稳定性以及优异的机械和光学性能而受到各行业的关注^[1,2]. 目前, 纳米纤维素的制备策略多种多样, 主要包括利用强矿物质酸(硫酸、盐酸、硝酸和磷酸等)^[3~5]、化学氧化剂(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO)、高碘酸盐-亚氯酸盐氧化)^[6~8]、酶预处理以及机械处理(高压均质、超声波破碎、蒸汽爆破和高速剪切等)^[9~12],

或这些方法的联合应用. 然而, 目前纳米纤维素的制备主要以漂白化学浆为原料, 导致木质纤维素的整体利用率低下, 通常仅为10%至30%^[13]. 不仅如此, 在化学浆制备、浆料漂白以及后续制备纳米纤维素的过程中还面临化学品用量大且难回收、产生大量废弃物(如工业木质素)、含 S^{2-} 或 Cl^- 污染物的废水和能耗高等一个或多个问题^[14,15]. 为降低生产成本, 加强对木质纤维素原料的充分利用和环境的保护, 开发直接利用植物纤维原料进行绿色加工制备纳米木质纤维素(lignocellulosic nanofibers, LCNF)工艺显得尤为重要.

引用格式: Miao G, Ge F, Chen S, Xu F. The preparation and properties of bamboo lignocellulosic nanofibers based on deep eutectic solvent system. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 267–276, doi: 10.1360/SSC-2024-0190

近年来, 低共熔溶剂(deep eutectic solvents, DES)作为一种新型的绿色溶剂, 因其生物相容性好、可生物降解、成本低、环境友好, 易回收等特点, 在木质纤维素加工领域展现出巨大潜力^[16]。特别是DES在解构木质纤维原料顽固结构方面的优异能力, 为降低后续纳米木质纤维素制备过程中的能耗提供了可能。已有研究表明, 通过DES预处理与物理方法(如高压均质、微波辅助、超声波处理等)结合, 能够从不同植物原料中高效制备出高质量的LCNF或者含木质素的纤维素纳米晶体(lignin containing cellulose nanocrystals, LCNC)。例如, 采用微波辅助DES与超声波相结合的方法从蔗渣中制备了LCNF, 其得率高达45.2%^[17]。利用氯化胆碱/二水合草酸组成的酸性DES对丝瓜瓤进行预处理, 得到富含纤维素的残渣通过两步超声处理分解为LCNC和LCNF^[18]。此外, 利用磺酸/尿素DES结合研磨和加热工艺, 然后使用微流化器制备LCNF, 并进一步制备了具有优异阻燃性、机械强度和抗紫外性能的薄膜^[19]。然而, 尽管上述研究在LCNF的性能优化及应用探索上取得了显著进展, 但关于DES组成的特性(特别是组成DES的特定官能团, 如-OH、-NH₂和-SH等)对预处理的影响及LCNF制备机理的系统性研究仍显不足。

基于此, 本研究设计了四种DES体系, 即2-巯基丙酸/乳酸(DES1)、3-巯基丙酸/乳酸(DES2)、L-丙氨酸/乳酸(DES3)和L-半胱氨酸/乳酸(DES4), 进一步探究了DES中形成氢键的官能团类型及其位阻效应对毛竹预处理及后续高压均质制备LCNF的影响。采用傅里叶变换红外光谱(Fourier transformed infrared spectroscopy, FT-IR)、热重分析(thermogravimetric analysis, TGA)、扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)、Zeta电位测定及纳米粒径分布分析等表征技术, 对LCNF的理化性质进行了全面解析。此外, 本研究借助分子模拟计算(molecular dynamics, MD)理论计算, 深入探讨了DES预处理及LCNF制备的潜在机理。研究结果不仅丰富了DES在木质纤维素加工领域的基础理论, 也为未来构建更高效的DES体系及优化LCNF制备工艺提供了重要参考。

2 实验部分

2.1 原料与试剂

选用的木质纤维素材料为五年生毛竹, 采购自中

国浙江省绍兴市。原料经自然风干、研磨并筛选至40~60目粒径范围后, 进行苯醇抽提处理(甲苯与乙醇体积比2:1) 6 h后风干备用。实验所需试剂包括乳酸(lactic acid, LA, ≥85.0%)、2-巯基丙酸(2-MA, 98%)、3-巯基丙酸(3-MA, 98%)、L-丙氨酸(L-Al, 99%)、L-半胱氨酸(L-Cys, ≥99.0%)、丙酮(≥99.9%), 均购买于自安徽安耐吉化学有限公司(中国)。

2.2 实验方法

2.2.1 DES合成与预处理

DES的合成在500 mL三颈烧瓶中进行。具体来说, 将2-MA、3-MA、L-Al和L-Cys以0.1 g mL⁻¹的浓度加入LA中。随后, 将三颈烧瓶置于60℃的水浴中, 以500 r/min的转速持续搅拌, 直至形成均匀透明的液体。取出三颈烧瓶冷却至室温后, 溶液仍然呈均匀透明的液体则合成成功。将合成的DES分别标记为DES1(含2-MA)、DES2(含3-MA)、DES3(含L-Al)和DES4(含L-Cys)。

预处理过程同样在500 mL的三颈烧瓶中进行。将2 g经过前期处理成40~60目的毛竹原料与20 g的LA或DES(DES1、DES2、DES3、DES4)加入三颈烧瓶中。随后, 将三颈烧瓶转移到120℃的油浴中, 在500 r/min下反应6 h。预处理结束后, 将三颈烧瓶从油浴中取出, 冷却至室温。然后, 加入60 mL丙酮/水(1:1, V/V), 搅拌(500 r/min) 2 h后进行固液分离。得到LA或者不同DES处理后富含纤维素的固体残渣(solid residue, SR), 并用去离子水洗涤至中性后进行冷冻干燥。根据预处理时所使用的溶剂(LA或DES_x, $x=1, 2, 3, 4$), 将得到的固体残渣分别标记为LA-SR或DES_x-SR, 用于后续分析。

2.2.2 纳米木质纤维素的制备

将LA-SR和不同DES_x-SR以0.1 wt%的浓度分散在去离子水中, 形成均匀的悬浮液。然后在1000 bar (1 bar=10⁵ Pa)下通过高压均质机腔室处理15次(AH-PILOT, 中国)。为防止高压均质机在连续工作过程中因摩擦导致过热, 整个均质过程在5℃的乙醇/水(1:1, V/V)循环冷却系统下进行。纳米木质纤维素的得率由公式1计算。

$$\text{LCNF 得率} = \frac{m_{\text{LCNF}}}{M_{\text{raw}}}, \quad (1)$$

其中, m_{LCNF} 为均质后未沉降LCNF悬浮液的质量, g;

M_{raw} 为预处理毛竹的质量, g.

2.2.3 样品成分分析

原料和SR的成分分析按照美国可再生能源实验室(NREL)的标准分析方法进行测定^[20]. 简单地说, 首先, 称取300 mg的样品(毛竹原料或者SR), 向其中加入3.0 mL浓度为72% (w/w)的 H_2SO_4 . 随后, 置于30℃的水浴中, 充分水解1 h. 水解完成后, 加入84 mL去离子水, 将硫酸的浓度稀释至4% (w/w). 然后, 将稀释后的溶液转移至高压灭菌器中, 在121℃下进行高压灭菌处理1 h. 经过上述处理后的样品, 过滤获得含葡萄糖和木糖的水解液, 通过高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC, 1260 Infinity, Agilent, Germany)进行定量分析. 固体部分烘干后测定质量, 为酸不溶木质素含量. 不同产物的收率(以质量为基础)由公式2~7计算.

$$\text{固体回收率} = \frac{m_{\text{SR}}}{M_{\text{raw}}} \times 100\%, \quad (2)$$

$$\text{木质素含量} = \frac{m_{\text{Lig}}}{m_{\text{SR}}} \times 100\%, \quad (3)$$

$$\text{纤维素含量} = \frac{m_{\text{Glu}}}{m_{\text{SR}}} \times 100\%, \quad (4)$$

$$\text{半纤维素含量} = \frac{m_{\text{Xyl}}}{m_{\text{SR}}} \times 100\%, \quad (5)$$

$$\text{木质素去除率} = \frac{M_{\text{Lig}} - m_{\text{Lig}}}{M_{\text{Lig}}} \times 100\%, \quad (6)$$

$$\text{纤维素保留率} = \frac{m_{\text{Glu}}}{M_{\text{Glu}}} \times 100\%, \quad (7)$$

其中, m_{SR} 和 M_{raw} 分别为DES-SR和原料的质量, g. M_{Glu} 、 M_{Xyl} 和 M_{Lig} 分别是原料中葡萄糖、木糖和木质素的质量, g. m_{Glu} 、 m_{Xyl} 和 m_{Lig} 分别为DES-SR中葡萄糖、木糖和木质素质量, g.

2.2.4 理论计算

利用Materials Studio 2019软件理论模拟计算. 首先按照溶剂摩尔比建立DES体系模型. 选择纤维二糖为模型物, 并在每个DES体系模型中添加一个纤维二糖分子. 采用Forcite模块中的COMPASSII力场, 对模型中每个原子分配力场和电荷, 并检查是否符合当初模型. 对模型进行几何优化获得最稳定的状态, 随后的计算在最稳定的模型上进行. 采用Forcite模块进行

动力学模拟, 计算了氢键性质、相互作用能和均方根位移. 在计算过程中, 使用的能量、力和位移的收敛准则分别为 1×10^{-4} kcal/mol、 0.005 kcal/Å和 0.005 Å kcal/(mol Å). SCF设置为 5×10^{-5} Ha.

2.2.5 表征方法

采用傅立叶变换红外光谱(PerkinElmer, UK)光谱对分析原料、SR和LCNF的官能团进行分析. 将2 mg样品与200 mg的KBr混合. 在玛瑙研钵中研磨后, 取适量研磨好的样品压成片剂. 记录了在4000~400 cm^{-1} 范围内扫描32次的FT-IR光谱. 在3~10 kV加速电压下, 利用扫描电子显微镜(JSM-7610F PLUS, JEOL, Japan)观察了原料、SR和LCNF的表面形貌. 测试前对样品进行喷金处理. 采用热重分析仪(TG/DTA6300, Seiko, Japan)对原料、SR和LCNF进行热重分析. 在氮气保护气氛下, 将约5 mg的样品从30℃以10℃/min的加热速率加热至800℃, 同时维持氮气流速为50 mL/min. 通过记录样品质量随温度的变化, 获得TG/DTG曲线. 采用纳米粒径及电位分析仪(Anton Paar Litesizer 500, China)对LCNF悬浮液进行的粒径分布和Zeta电位测定.

3 结果与讨论

3.1 不同DES体系预处理效果分析

3.1.1 DES体系构建

众所周知, DES由氢键受体(hydrogen bond acceptor, HBA)和氢键供体(hydrogen bond donor, HBD)组成混合溶液体系, 在木质纤维原料的预处理和组分分离过程中展现出独特优势, 其中氢键的形成与作用机制尤为关键^[21]. 氢键的形成主要是氢原子与电负性大、半径小的原子A (O、N、S、F、Cl等)以共价键结合, 若与电负性大的原子B接近, 在A与B之间以静电引力生成A—H...B形式的一种特殊的分子间或分子内相互作用^[22]. 利用氢键形成的特性, 多种DES体系被设计并应用于木质纤维素原料的预处理和组分分离. 然而, 参与形成氢键的官能团(如—OH、—NH₂、—SH等)及其空间位阻对预处理效果及机理的具体影响尚待深入探究. 因此, 本研究构建了四种基于LA的DES体系(图1a), 以毛竹为原料, 探索不同氢键官能团对预处理效果的影响. 具体而言, DES1由2-巯基丙酸与LA组成, 旨在与LA体系对比, 以揭示—OH与—SH官能团的作用差

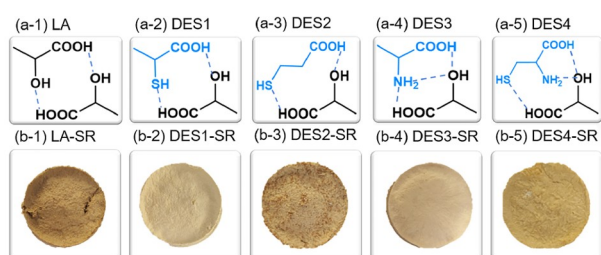


图1 (网络版彩图)预处理体系(a)及其预处理后获得的固体残渣(b)

Figure 1 (Color online) The pretreatment system (a) and image of the SR (b) obtained after pretreatment.

异; DES2则由3-巯基丙酸与LA构成, 与DES1相对比, 以探讨-SH官能团位置变化的影响; DES3采用L-丙氨酸与LA组合, 与DES1对比, 分析-SH与-NH₂官能团的作用差异; 最后, DES4选用L-半胱氨酸与LA, 结合DES2和DES3的对比结果, 深入剖析-NH₂与-SH共同作用下的预处理效果。

通过对比LA体系与不同DES体系处理后的固体残渣的外观(图1b), 我们发现DES1-SR、DES2-SR和DES4-SR展现出更浅的颜色和更疏松的结构, 相比之下, LA-SR和DES3-SR则颜色较深, 且含有类似原料的颗粒(图S1a, 补充材料)。文献表明SR更深的颜色可能是预处理过程中产生颜色较深的缩合木质素吸附在纤维表明导致的^[23,24]。DES1、DES2和DES4中都含有亲核性的-SH官能团, 在预处理过程中-SH可能淬灭了导致形成缩合木质素的C_α⁺ (在木质素的苄基位点形成), 从而减少了木质素的缩合与沉积^[25]。因此, 从SR图像特征可以初步判断DES1、DES2和DES4体系对毛竹的处理程度比LA和DES3体系更好。

3.1.2 预处理效果分析

图2系统展示了LA和DES体系预处理后SR成分分析(图2a), 木质素去除率、半纤维素去除率和纤维素保留率(图2b), SR残渣回收率(图2c)、原料及SR的红外光谱(图2d)和热重图谱(图2e, f)。从图2a的成分分析中可以看出, 相较于原料, 所有经过LA和DES体系预处理的SR均表现出纤维素的相对含量显著提升, 这反映了预处理过程中木质素和半纤维素的有效脱除。相比于其他体系, DES3-SR中半纤维素的含量更低, 木质素含量更高。结合图2b, DES3-SR在表现出较高半纤维素脱除率的同时, 木质素含量却相对较高, 说明

DES3体系在去除半纤维素方面具有一定的选择性。值得一提的是, DES4体系不仅实现了较高的半纤维素和木质素脱除率, 还近乎完整地保留了纤维素, 显示出L-Cys/LA-DES4在抑制纤维素降解方面的显著优势。这一现象与文献中L-精氨酸能与纤维素形成氢键进而抑制纤维素的降解类似^[26], 进一步证明了L-Cys也具备相似的功能。但是含-SH的DES1、DES2和含-NH₂的DES3体系处理后纤维素保留率均低于DES4体系, 说明只含有-SH和-NH₂的DES体系中纤维素发生了一定程度的降解。图2c所示的残渣回收率进一步证实了DES4体系的高效性, 其高回收率主要归因于L-Cys对纤维素的良好保护作用, 使得更多纤维素得以保留在SR中。

FT-IR分析表明(图2d), LA-SR和DES2-SR的木质素特征峰(如2910 cm⁻¹处的C-H伸缩振动和1500 cm⁻¹附近的苯骨架振动)减弱, 证明木质素被部分去除。同时, LA-SR和DES-SR在1738 cm⁻¹处C=O振动信号峰增强, 说明木质素-碳水化合物复合体中酯键在酸性条件下被选择性保留^[27]。而1042 cm⁻¹处纤维素吡喃环C-O-C拉伸振动峰的存在, 则表明预处理过程对纤维素大分子结构的完整性影响较小。

通过热重分析和导数热重分析(derivative thermogravimetry, DTG), 进一步揭示了原料与不同体系预处理后固体残渣的热稳定性能, 如图2e, f所示。在TGA曲线中(图2e), 原料和SR的重量损失主要集中在250~400℃的温度范围内。这一区间内, 主要发生了与纤维素降解相关的化学反应, 如纤维素的解聚、脱水、糖基单元的热解以及木质素侧链的降解^[28]。当温度超过400℃时, 木质素甲氧基的裂解和芳烃的分解成为主导反应。残余碳含量一定程度上可以反映纤维素、半纤维素和木质素分子量的大小。原料的残余碳含量显著高于预处理后的SR, 这主要是由于预处理过程中低分子量的半纤维素被有效去除, 同时部分纤维素和木质素的结构也遭到了一定程度的破坏, 导致整体分子量降低。SR中DES3-SR的残余碳的含量最高, 结合图2b分析可以推断是DES3预处理过程中对纤维素的破坏和木质素的脱除较少导致的。在DTG曲线中(图2f), 观察到各样品的最大热分解温度差异, 具体来说, 最大热分解温度按以下顺序递增: Raw (333.5℃) < LA-SR (349.2℃) < DES1-SR (353.7℃) < DES2-SR (359.9℃) < DES4-SR (361.5℃) < DES3-SR (364.8℃)。随

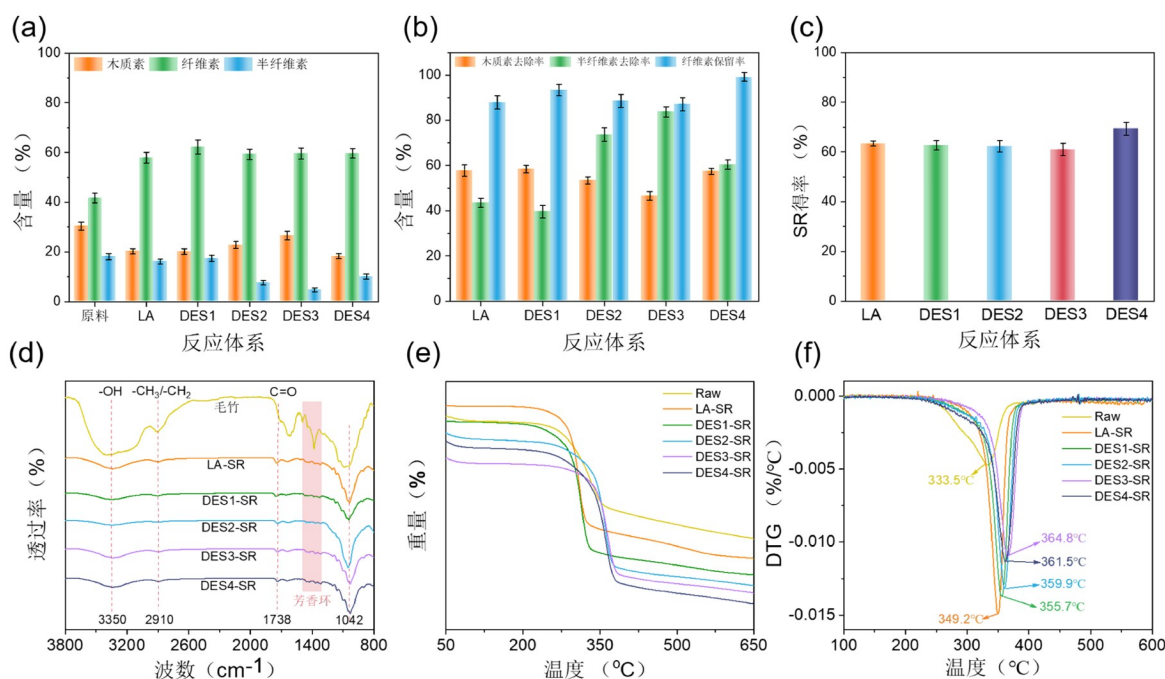


图 2 (网络版彩图)不同预处理体系下预处理效果分析及原料与SR性能对比分析. (a) SR得率; (b) SR成分分析; (c) 木质素去除率、半纤维素去除率和纤维素保留率; (d) 原料及SR红外光谱; 原料及SR的TGA (e)和DTG (f)图

Figure 2 (Color online) Analysis of pretreatment effect and SR performance under different pretreatment systems. (a) Yield of SR; (b) compositional analysis of SR; (c) lignin removal rate, hemicellulose removal rate, and cellulose retention rate under different pretreatment systems; (d) FI-TR analysis of raw material and SRs; (e) TGA and (f) DTG analysis of raw material and SRs.

着预处理脱除少量无定型纤维素, 半纤维素和木质素越多, 得到的SR热稳定性有所提高.

3.2 SR和LCNF形貌分析

采用扫描电镜对原料、不同体系预处理后SR以及由此制备的LCNF进行形态观察, 揭示了预处理后原料结构的变化以及这些变化如何影响LCNF的制备. 如图S1所示, 原料表面呈现出光滑、平坦且致密的特征, 这是未经处理生物质材料的典型形态. LA预处理后, LA-SR (图3a-1)表面出现了部分褶皱和孔洞, 表明预处理对原料表面造成了一定程度的破坏. 然而, 纤维仍主要呈现块状结构, 说明LA预处理的破坏作用相对有限. 对比LA-SR, DES预处理后的SR (图3b-1, 3c-1, 3d-1和3e-1)表面破损更加明显, 能清晰地观察到纤维撕裂和断裂后形成的束状纤维. 与其他DES体系相比, DES3体系对纤维素的破坏程度稍弱, DES3-SR (图3d-1)中存在大面积平坦、致密的表面. 整体来说DES预处理比LA预处理对原料的破坏程度更高. 这些结构改变也极大的降低了后续高压均质制备LCNF的能耗. 随

后对LA-SR和DES-SR制备的LCNF形貌进行了观察. 在相同的均质条件下, LA-SR-LCNF (图3a-2, 3a-3)和DES3-SR-LCNF (图3d-2, 3d-3)并未达到纳米级别, 这可能是由于LA和DES3预处理对原料的破坏程度不足, 导致后续均质化处理未形成理想的纳米纤维结构. 相反, DES1-SR-LCNF (图3b-2, 3b-3)、DES2-SR-LCNF (图3c-2, 3c-3)和DES4-SR-LCNF (图3e-2, 3e-3)均呈现出网状的纳米纤维结构, 表明这些预处理体系更有效地破坏了原料结构, 促进了LCNF的形成. 这一观察结果与之前的成分分析和形貌结构分析结果相吻合, 进一步证实了-SH和-NH₂基团在预处理过程中的作用差异. 虽然两者都能加深预处理的程度, 但-SH基团的作用更为明显, 可能是因为-NH₂为碱性基团, 降低了体系的酸度, 从而促进了预处理.

3.3 LCNF性能分析

图4a为不同预处理体系下获得的SR经过高压均质制备的纳米木质纤维素的得率. 得率由高到低依次为DES4-SR-LCNF>DES2-SR-LCNF>DES1-S-

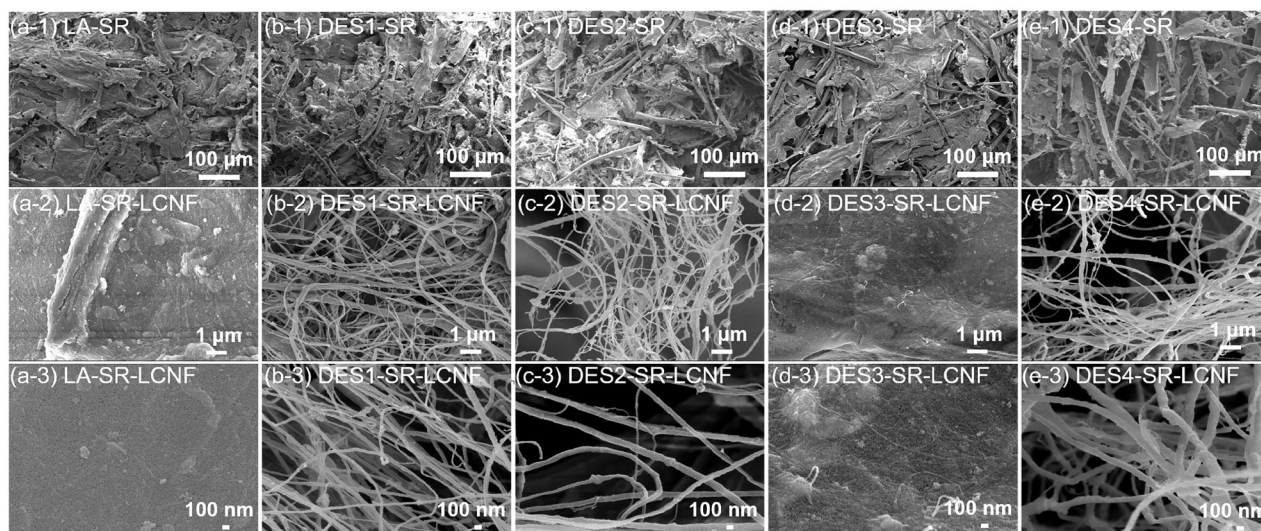


图3 (网络版彩图)不同预处理体系下得到的SR和LCNF的SEM图像。(a) LA体系;(b) DES1体系;(c) DES2体系;(d) DES3体系;(e) DES4体系

Figure 3 (Color online) SEM of SR and LCNF obtained under different pretreatment systems. (a) LA system; (b) DES1 system; (c) DES2 system; (d) DES3 system; (e) DES4 system.

LCNF>LA-SR-LCNF>DES3-SR-LCNF。DES3-SR-LCNF的得率明显低于其他体系,这与其预处理效果较差直接相关。其中,DES4-SR-LCNF的得率为67.3%(基于预处理的原料质量),与传统的无机酸水解或者类似DES预处理制备纳米纤维素的工艺相比,得率相当甚至更高。传统的硫酸水解法得到的CNC的得率仅有20%~50%^[13,29-31]。采用微波辅助DES预处理蔗渣,随后结合超声处理法制备LCNF,在最佳反应条件下(110℃, 30 min)得率为45.2%^[17]。图1b-4中DES3-SR图像和图3d-1中DES-SR的SEM形貌分析表明,DES3体系下预处理效果较差。DES3-SR成分分析也表明DES3体系仅能选择性去除半纤维素,保留了大量木质素。因此,在相同高压均质条件下得到的DES3-SR-LCNF得率更低。相比之下,其他DES体系由于预处理效果更佳,能够更有效地破坏原料结构,提高LCNF的得率。此外,DES2-SR-LCNF的得率高于DES1-SR-LCNF,表明-SH基团在丙酸C3位的预处理效果优于C2位,可能与空间位阻有关。DES4体系则因其优异的预处理效果和对纤维素的保护,获得了最高的LCNF得率。

图4b, c为LCNF的热重图谱。不同体系预处理下获得的LCNF开始降解温度相近,约为204℃,但残余碳含量差异显著。LA-SR-LCNF的残余碳含量最高,可能是因为LA预处理较弱,保留了较多的大分子量纤维素和

木质素。DES3-SR-LCNF的残余碳含量最低,结合其得率低的现象,说明高压均质过程中主要是低分子量的纤维素和木质素被制备成了LCNF。DES1-SR-LCNF的残余碳含量略高于DES2-SR-LCNF,进一步证实了-SH基团在丙酸C3位的预处理效果更佳。DES4-SR-LCNF的残余碳含量最高,可能与DES4预处理过程中对纤维素的保护效果有关。DTG分析显示,DES3-SR-LCNF的最大降解温度最低,可能是由于其分子量显著降低所致。LCNF最大降解温度大小顺序为DES3-SR-LCNF (320.3℃)<LA-SR-LCNF (327.2℃)<DES1-SR-LCNF (334.1℃)<DES2-SR-LCNF (349.9℃)<DES4-SR-LCNF (352.1℃)。除DES3-SR-LCNF外,其他LCNF的最大降解温度与SR(图2f)的趋势一致。DES3-SR-LCNF最大降解温度的降低可能是由于LCNF分子量的显著降低引起的。相比于高压微流化(317~327℃)^[32]、TEMPO氧化(320℃)^[33]和其他DES预处理(340℃)^[18]等方法制备的纳米纤维素,LCNF的最高降解温度相当甚至更高,说明木质素可以提高LCNF的热稳定性^[34]。图4d给出了LCNF的FT-IR分析与SR基本一致,表明在高压均质过程中官能团没有发生变化。

LCNF悬浮液的分散性和稳定性是评价其性能的重要指标。LCNF悬浮液(0.1 wt%)的图像如图S2所示,悬浮液没有聚集和沉淀,并且呈现出明显的丁达尔效

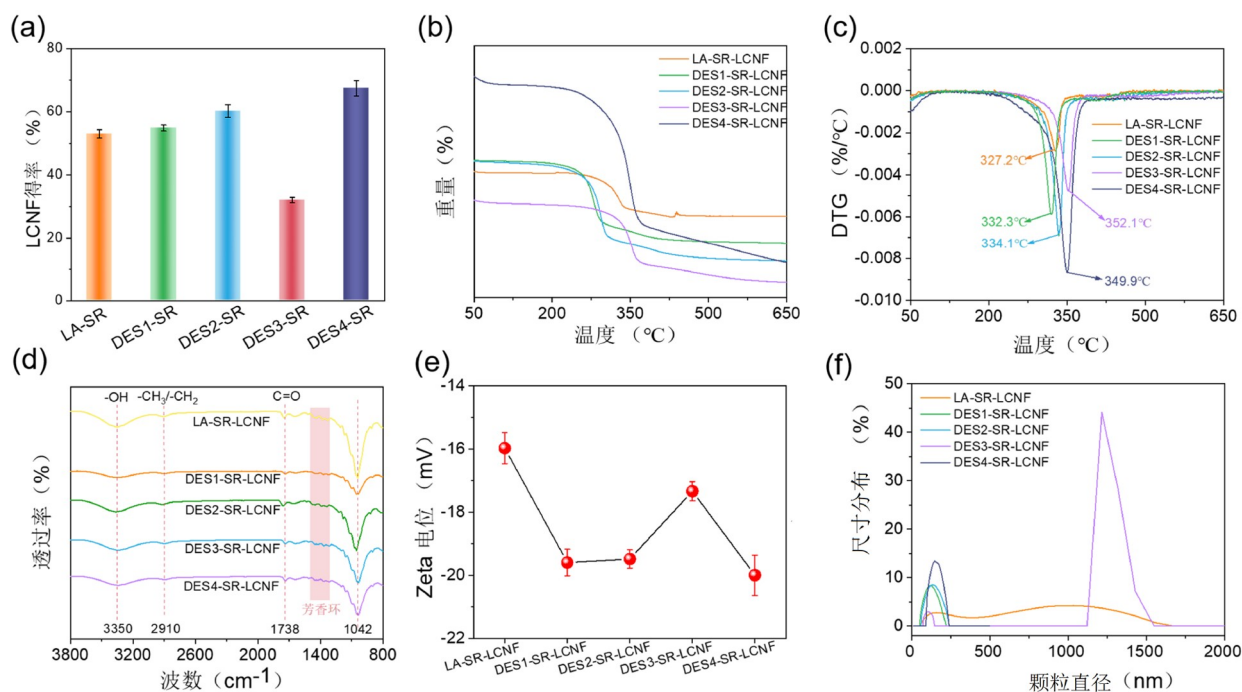


图 4 (网络版彩图) LCNF性能分析. (a) 不同预处理体系下LCNF得率; (b) LCNF的TGA图; (c) LCNF的DTG图; (d) LCNF的FT-IR图; (e) LCNF悬浮液的Zeta电位图; (f) LCNF的粒径分布

Figure 4 (Color online) Performance analyses of LCNFs. (a) Yield of LCNFs; (b) TGA and (c) DTG analyses of LCNFs; (d) FT-IR analysis of LCNFs; (e) Zeta potential of LCNF suspensions; (f) particle size distribution of LCNF suspensions.

应(图S3), 表明LCNF悬浮液具有良好的稳定性、抗聚集和分散性能. 然而, LA-SR-LCNF和DES3-SR-LCNF悬浮液颜色更暗, 可能是LA-SR和DES3-SR中含有未完全脱出的木质素或者表面吸附了缩合木质素导致的. 这也会影响后续LCNF在高透明度要求领域的应用. 图4e为LCNF悬浮液的Zeta电位, 结果表明LCNF悬浮液均表现出低的Zeta电位($-20.2 \sim -15.8$ eV), 其中DES4-SR-LCNF悬浮液最低, 溶液最稳定, 其次是DES1-SR-LCNF悬浮液和DES2-SR-LCNF悬浮液, 最差的是LA-SR-LCNF悬浮液. 图4f粒径分布曲线分析显示, DES1-SR-LCNF、DES2-SR-LCNF和DES4-SR-LCNF的粒径分布范围较窄, 主要集中在200 nm左右, 表明粒径均一性较好; 而LA-SR-LCNF和DES3-SR-LCNF的粒径分布较宽, 只有少部分粒径分布在100~200 nm之间, 这与SEM分析结果一致.

3.4 不同体系预处理机理

实验数据揭示, 毛竹经过不同体系预处理后制备的LCNF具有明显的差异. 然而, 其背后的作用机制尚

待深入探索. 为此, 本研究借助分子动力学模拟, 以纤维二糖为模型化合物, 系统剖析了LA及四种DES在预处理过程中对纤维素的微观作用机制, 结果如图5所示. 图5a展示了LA-纤维二糖体系的分子动力学模拟模型, 其余体系模型详见图S4. 结果表明, 所有溶剂均能有效分散于体系中, 并形成密集的氢键网络(以蓝色虚线标记). 图5b进一步量化比较了各体系的平均氢键数量, 发现DES1体系较LA体系略低, 暗示在相似位阻条件下, $-\text{OH}$ 较 $-\text{SH}$ 能形成更多氢键. 而DES2体系显著高于LA与DES1, 归因于3-MA中 $-\text{SH}$ 的位阻低于2-MA, 说明形成氢键的官能团位阻越小, 形成的氢键个数越多. DES3体系则展现出超越LA、DES1及DES2的氢键形成能力, 表明 $-\text{NH}_2$ 在氢键构建上的优势超过 $-\text{OH}$ 及 $-\text{SH}$. DES4体系因同时包含 $-\text{NH}_2$ 与 $-\text{SH}$, 其氢键数量最多. 随后, 对氢键的键角(图5c)与键长(图5d)等特性进行了详细分析. 键角主要集中在 115° 与 155° 附近, 在 115° 附近, DES2和DES4氢键概率更大, 而在 155° 附近DES1和DES3的概率更大, 这可能与形成氢键的官能团位阻有关. DES2和DES4中的3-MA和L-

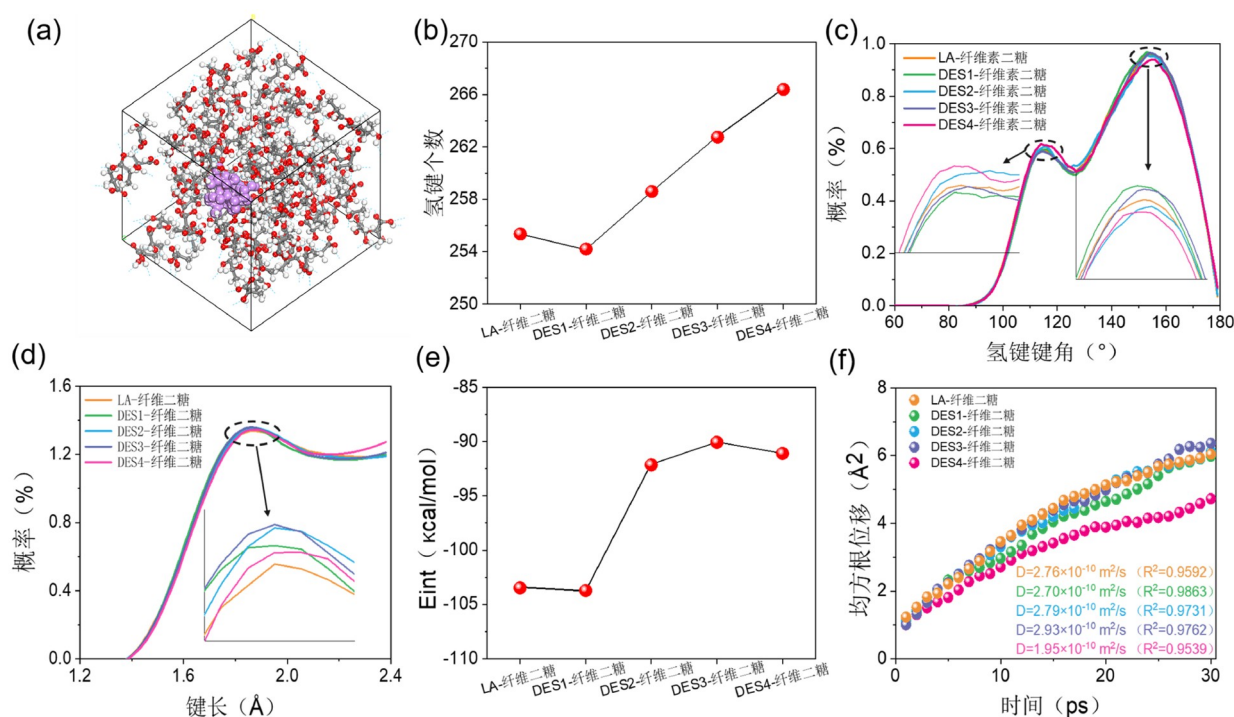


图5 (网络版彩图)分子动力学模拟机理分析。(a) LA预处理体系动力学模拟模型; (b) 不同预处理体系氢键个数; (c) 不同预处理体系氢键键角分布; (d) 不同预处理体系氢键键长分布; (e) 纤维二糖与不同预处理体系之间的相互作用能; (f) 纤维二糖在不同预处理体系中的均方根位移

Figure 5 (Color online) Analyses of MD simulation results. (a) MD simulation model of LA pretreatment system; (b) the number of hydrogen bonds in different pretreatment systems; (c) the distribution of hydrogen bond angles in different pretreatment systems; (d) the distribution of hydrogen bond lengths in different pretreatment systems; (e) the interaction energies between the cellobiose and different pretreatment systems; and (f) the mean square displacement of the cellobiose in different pretreatment systems.

Cys形成氢键-SH都在丙酸的C3位, 而DES1和DES3中2-MA和L-AI形成氢键-SH和-NH₂都在C2位。图5d显示氢键键长在1.85 Å左右概率最大, 由大到小的顺序为DES3>DES2>DES1>DES4>LA。DES3体系具有最长的氢键键长, 预示着较弱的氢键强度, 这可能是其预处理效果欠佳的原因之一; LA体系键长最短, 推测与内部氢键形成有关。在实际应用中, 可以通过调控预处理体系中的氢键特性来优化预处理效果。例如, 选择具有合适官能团和位阻的DES溶剂, 以形成稳定且密集的氢键网络。

相互作用能的大小反映了预处理体系与纤维素之间的相互作用强度。然而, 这种相互作用强度并不是越大越好。过强的相互作用可能导致纤维素的过度降解, 影响LCNF的性能; 而过弱的相互作用则可能无法有效破坏纤维素的天然结构, 导致预处理效果不佳。图5e揭示了预处理体系与纤维二糖间相互作用能。出人意外的是相互作用能与预处理体系氢键个数并不存在

明显的对应关系。表明并不是DES体系氢键数量越多预处理效果越好, 相互作用与氢键数量之间可能还涉及复杂的协同机制。因此, DES预处理体系的HBA与HBD都存在一个最佳比例。图5f通过均方根位移评估了纤维二糖在不同体系中的扩散行为, 为理解其分子运动及预处理效率提供了直接证据^[35]。根据均方根位移-时间曲线, 可以确定纤维二糖在预处理体系中的扩散系数 D (曲线斜率的1/6)。DES3体系中纤维二糖的扩散最为迅速, DES4体系中最慢, 其他体系相差不多, 这一趋势与实验观察到的纤维素保留率变化相吻合。

综上所述, 氢键特性、相互作用能及纤维素在DES体系中的扩散行为共同决定了预处理体系的效率和效果。在实际应用中, 需要综合考虑这些因素来优化预处理工艺。例如, 通过选择具有合适官能团和位阻的DES溶剂、调整预处理条件以及优化相互作用能等参数来实现最佳的预处理效果。这将有助于提高LCNF的

制备效率和产品品质, 为纤维素基材料的开发和应用提供有力支持.

4 结论

本研究通过构建四种乳酸基低共熔溶剂体系, 深入探讨了DES组分中不同氢键官能团(如-OH、-NH₂和-SH)及其位阻效应对毛竹预处理效果及后续高压均质制备纳米木质纤维素的影响. 实验结果表明, 含有-SH官能团的DES体系在预处理过程中展现出更优

异的性能, 其中DES4体系由于L-半胱氨酸中-NH₂和-SH的协同作用, 实现了最佳的预处理效果和最高的LCNF得率. 同时, DES4体系制备的LCNF在热稳定性、分散性和稳定性方面也表现出显著优势. 分子动力学模拟进一步揭示了预处理效果的微观机制, 包括氢键特性、相互作用能及纤维素在DES体系中的扩散行为等因素的综合作用. 本研究丰富了DES在木质纤维素加工领域的应用理论, 阐明了DES设计中官能团选择的重要性, 为绿色、高效的LCNF制备工艺的开发提供了新的思路.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Xu Y, Xu Y, Chen H, Gao M, Yue X, Ni Y. *Carbohydrate Polym*, 2022, 294: 119830
- Thomas P, Duolikun T, Rumjit NP, Moosavi S, Lai CW, Bin Johan MR, Fen LB. *J Mech Behav BioMed Mater*, 2020, 110: 103884
- Solhi L, Guccini V, Heise K, Solala I, Niinivaara E, Xu W, Mihhels K, Kröger M, Meng Z, Wohler J, Tao H, Cranston ED, Kontturi E. *Chem Rev*, 2023, 123: 1925–2015
- Thomas B, Raj MC, B AK, H RM, Joy J, Moores A, Drisko GL, Sanchez C. *Chem Rev*, 2018, 118: 11575–11625
- Habibi Y. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 1519–1542
- Saito T, Nishiyama Y, Putaux JL, Vignon M, Isogai A. *Biomacromolecules*, 2006, 7: 1687–1691
- Saito T, Isogai A. *Biomacromolecules*, 2004, 5: 1983–1989
- Liimatainen H, Visanko M, Sirviö JA, Hormi OEO, Niinimäki J. *Biomacromolecules*, 2012, 13: 1592–1597
- Supian MAF, Amin KNM, Jamari SS, Mohamad S. *J Environ Chem Eng*, 2020, 8: 103024
- Abraham E, Deepa B, Pothan LA, Jacob M, Thomas S, Cvelbar U, Anandjiwala R. *Carbohydrate Polym*, 2011, 86: 1468–1475
- Shi X, Wang Z, Liu S, Xia Q, Liu Y, Chen W, Yu H, Zhang K. *Nat Sustain*, 2024, 7: 315–325
- Jiang F, Han S, Hsieh YL. *RSC Adv*, 2013, 3: 12366–12375
- Jiang JG. Isolation of lignin containing nanocellulose by acidic deep eutectic solvent and organic acid pretreatment (in Chinese). *Dissertation for the Doctoral Degree*. Beijing: Beijing Forestry University. 2022. 8–11 [江军刚. 基于酸性低共熔溶剂及有机酸预处理的含木质素纳米纤维素的制备研究. 博士学位论文. 北京: 北京林业大学, 2022. 8–11]
- Liu K, Du H, Zheng T, Liu W, Zhang M, Liu H, Zhang X, Si C. *Green Chem*, 2021, 23: 9723–9746
- Zhang YL, Duan C, Dong FX, Liu J, Gao K, Wang J, Zou XJ, Ni YH. *China Pulp Paper*, 2021, 40: 79–89 (in Chinese). [张艳玲, 段超, 董凤霞, 刘俊, 高昆, 王建, 邹学军, 倪永浩. 中国造纸, 2021, 40: 79–89]
- Sattlewal A, Agrawal R, Bhagia S, Sangoro J, Ragauskas AJ. *Biotechnol Adv*, 2018, 36: 2032–2050
- Liu C, Li MC, Chen W, Huang R, Hong S, Wu Q, Mei C. *Carbohydrate Polym*, 2020, 246: 116548
- Hong S, Song Y, Yuan Y, Lian H, Liimatainen H. *Industrial Crops Products*, 2020, 143: 111913
- Li P, Sirviö JA, Hong S, Ämmälä A, Liimatainen H. *Chem Eng J*, 2019, 375: 122050
- Sluiter A, Hames B, Ruiz R, Scarlata C, Sluiter J, Templeton D, Crocker D. *Lab Anal Proced*, 2008, 1617: 1–16
- Xiao T, Hou M, Guo X, Cao X, Li C, Zhang Q, Jia W, Sun Y, Guo Y, Shi H. *Renew Sustain Energy Rev*, 2024, 192: 114243
- Luo Y, Ma H, Zhang S, Zheng D, Che P, Liu X, Zhang M, Gao J, Xu J. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 6085–6092
- Castellan A, Nourmamode A, De Violet PF, Colombo N, Jaeger C. *J Wood Chem Technol*, 1992, 12: 1–18
- Shuai L, Amiri MT, Questell-Santiago YM, Héroguel F, Li Y, Kim H, Meilan R, Chapple C, Ralph J, Luterbacher JS. *Science*, 2016, 354: 329–

- 25 Shi L, Zhang T, Zhou X, Yao L, Yang L, Yue F, Lan W, Lu F. *Glob Challenges*, 2022, 6: 2100130
- 26 Yang J, Lu X, Yao X, Li Y, Yang Y, Zhou Q, Zhang S. *Green Chem*, 2019, 21: 2777–2787
- 27 Lou Y, Sun X, Yu Y, Zeng S, Li Y, Liu Y, Yu H. *Research*, 2023, 6: 0069
- 28 Lyu Q, Chen X, Li W, Zhang Y, Xiao A, Chen J, Han L, Zhou C, Xiao W. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10: 108764
- 29 Bondeson D, Mathew A, Oksman K. *Cellulose*, 2006, 13: 171–180
- 30 Hamad WY, Hu TQ. *Can J Chem Eng*, 2010, 88: 392–402
- 31 Hu TQ, Hashaikh R, Berry RM. *Cellulose*, 2014, 21: 3217–3229
- 32 Imani M, Ghasemian A, Dehghani-Firouzabadi MR, Afra E, Borghei M, Johansson LS, Gane PAC, Rojas OJ. *Adv Mater Inter*, 2019, 6: 1900770
- 33 Luo J, Huang K, Xu Y, Fan Y. *Cellulose*, 2019, 26: 5237–5246
- 34 Fu LM. Preparation and application of lignin nanocellulose. *Dissertation for the Doctoral Degree*. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology. 2023, 17–18 [符丽梅. 木质素纳米纤维素的制备及其应用研究. 博士学位论文. 天津: 天津科技大学, 2023. 17–18]
- 35 Michalet X. *Phys Rev E*, 2010, 82: 041914

The preparation and properties of bamboo lignocellulosic nanofibers based on deep eutectic solvent system

Guohua Miao, Fanghan Ge, Sheng Chen, Feng Xu^{*}

State Key Laboratory of Efficient Production of Forest Resources; Beijing Key Laboratory of Lignocellulosic Chemistry, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China

^{*}Corresponding author (email: xfx315@bjfu.edu.cn)

Abstract: In this study, by designing four lactic acid (LA)-based DES systems (DES1: 2-mercaptopropionic acid/LA; DES2: 3-mercaptopropionic acid/LA; DES3: L-alanine/LA; and DES4: L-cysteine/LA), a systematic study was carried out to investigate the mechanisms of the types of groups (–OH, –NH₂, and –SH) and their steric effects on the pretreatment and preparation of lignocellulosic nanofibers (LCNF). The DES1, DES2, and DES4 systems, containing –SH groups, exhibited excellent separation ability during the pretreatment process, significantly enhancing the removal of lignin and hemicellulose while effectively retaining cellulose. Notably, the DES4 system demonstrated the best pretreatment effect due to the synergistic effect of the –NH₂ and –SH groups in L-cysteine, resulting in the highest LCNF yield, the best thermal stability, and good dispersion and stability of the LCNF. In contrast, the DES3 system showed an inferior pretreatment effect, lower LCNF yield, and performance, due to the alkaline property of the –NH₂ group that reduced the acidity of the system. Additionally, molecular dynamics simulations revealed the microscopic mechanism of interaction between hydrogen bonding properties (including the number of hydrogen bonds, bond angles, and bond lengths) and the interaction energies between the fibers and the pretreatment system, as well as the diffusion coefficients of the cellulose into DES systems.

Keywords: deep eutectic solvent, moso bamboo, pretreatment, lignocellulosic nanofiber, lactic acid

doi: [10.1360/SSC-2024-0190](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0190)