



天津科技大学学报

Journal of Tianjin University of Science & Technology

ISSN 1672-6510, CN 12-1355/N

《天津科技大学学报》网络首发论文

题目: 草酸/氯化胆碱低共熔溶剂体系预处理竹粉制备含木质素的纤维素纳米纤维
作者: 赵晶娜, 李嘉豪, 王克彦, 胡梦婷, 温洋兵
DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20250120
收稿日期: 2025-07-31
网络首发日期: 2026-07-10
引用格式: 赵晶娜, 李嘉豪, 王克彦, 胡梦婷, 温洋兵. 草酸/氯化胆碱低共熔溶剂体系
预处理竹粉制备含木质素的纤维素纳米纤维[J/OL]. 天津科技大学学报.
<https://doi.org/10.13364/j.issn.1672-6510.20250120>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。



DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20250120

草酸/氯化胆碱低共熔溶剂体系预处理竹粉 制备含木质素的纤维素纳米纤维

赵晶娜, 李嘉豪, 王克彦, 胡梦婷, 温洋兵

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457)

摘要：本研究以竹粉为原料, 采用草酸/氯化胆碱低共熔溶剂(deep eutectic solvent, DES)对其进行预处理, 并结合高压均质机械处理制备含木质素的纤维素纳米纤维(lignin-containing cellulose nanofibril, LCNF), 系统研究了竹粉与 DES 添加比例对 LCNF 结构与性能的影响。结果表明随着竹粉添加量由 10%增加至 40%, LCNF 得率由 66.71%增加至 73.65%; 所得 LCNF 分散均匀, 尺寸均处于纳米范围, 纤维表面附有木质素颗粒, LCNF 中木质素含量均大于 24%, 并表现出优异的热稳定性。DES 预处理未改变竹纤维素的 I 型晶型结构, 由 LCNF 制备的薄膜显示出优异的疏水性能。本文方法在竹粉添加量高达 40%时依然能够制备出质量均匀、性能稳定的 LCNF, 同时显著降低了 DES 的使用量, 为竹材的高值化利用及纳米纤维素基功能材料的开发提供了新途径。

关键词：竹粉; 低共熔溶剂; 高压均质; 木质素纳米纤维素; 薄膜

中图分类号: TS721+.2

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510 (2026)00-0000-00

Preparation of Lignin-Containing Cellulose Nanofibers from Bamboo Powder Pretreated with Oxalic Acid/Choline Chloride Deep Eutectic Solvent System

ZHAO Jingna, LI Jiahao, WANG Keyan, HU Mengting, WEN Yangbing

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: In this study, bamboo powder was used as the raw material. It was pretreated with an oxalic acid/choline chloride deep eutectic solvent (DES) and combined with high-pressure homogenization to prepare lignin-containing cellulose nanofibrils (LCNF). The effects of the ratio of bamboo powder to DES on the structure and properties of LCNF were systematically investigated. The results indicate that as the bamboo powder content increased from 10% to 40%, the LCNF yield increased from 66.71% to 73.65%. The resulting LCNFs were uniformly dispersed, with sizes within the nanoscale range. Lignin particles were attached to the fiber surfaces, and the lignin content in the LCNFs was consistently greater than 24%, exhibiting excellent thermal stability. DES pretreatment did not alter the Type I crystalline structure of bamboo cellulose, and films prepared from LCNF exhibited excellent hydrophobic properties. The method described in this paper enables the preparation of LCNF with uniform quality and stable performance even at bamboo powder loading levels as high as 40%, while significantly reducing the amount of DES used, thereby providing a new approach for the high-value utilization of bamboo and the development of nano-cellulose-based functional materials.

Key words: bamboo powder; deep eutectic solvent; high-pressure homogenization; lignin-containing cellulose nanofibril; film

收稿日期: 2025-07-31; 修回日期: 2026-01-24

基金项目: 天津市自然科学基金项目(8JCYBJC86500)

作者简介: 赵晶娜(1997-), 女, 吉林通化人, 硕士研究生; 通信作者: 温洋兵, 副研究员, yangbingwen@tust.edu.cn

纳米纤维素(nanocellulose)具有高强度、高比表面积、优异的生物相容性以及可生物降解性等特性,是一种性能卓越的纳米材料^[1-2],近年来在复合材料、生物医药、能源存储及环境保护等多领域展现出巨大的应用潜力^[3-4]。含木质素的纤维素纳米纤维(lignin-containing nanocellulose, LCNF)作为纳米纤维素的一种特殊形式,不仅保留了纳米纤维素的诸多优良特性,还因木质素的存在赋予了其独特的机械性能、热稳定性、阻隔性和表面疏水性^[5]。上述性能使 LCNF 在功能化材料、智能响应材料、抗氧化材料等领域具有独特的优势和广阔的应用前景。

目前,LCNF 的制备方法主要包括机械法、化学法、生物法及以上方法相结合的方式^[6]。Wen 等^[7]使用杨木碱性过氧化物机械浆(P-RC APMP)通过 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)体系氧化并结合高压均质法制备 LCNF。Liu 等^[8]以甘蔗渣为原料,采用微波辅助低共熔溶剂(MV-DES)结合超声处理制备 LCNF,在 110 °C 微波处理 30 min 时,木质纤维素的收率高达 45.2%,脱木质素率为 81.0%,所得的 LCNF 具有高度缠结的网络。Li 等^[9]以农业废料核桃为原料,通过基于甲苯磺酸一水合物(p-TsOH)的低共熔溶剂(DES)在温和条件下对非结晶区域进行超声波分散(650 W, 30 min)制备出均匀分布的 LCNF 悬浮液,LCNF 平均长度为 1406 nm, Zeta 电位为-17.65 mV。Wang 等^[10]以杨木化学热机械浆(CTMP)为原料,采用草酸(OA)/氯化胆碱(ChCl)预处理,结合原位木质素再生工艺和超声处理,制备富含木质素的 LCNF。

本研究以产量丰富、可再生且成本低廉的竹粉作为生物基原料,旨在开发一种基于 DES 预处理的绿色高效 LCNF 制备新策略。研究过程以草酸/氯化胆碱组成的 DES 对竹粉进行预处理,结合高压均质技术实现纳米化。重点考察竹粉添加量对 LCNF 尺寸分布、微观形貌、热稳定性及化学结构特征的影响,对 LCNF 膜材料的力学性能、疏水性及表面/断面形貌进行深入分析与评价,探究高竹粉添加量下 DES 预处理结合高压均质制备 LCNF 的可行性,以为含木质素的纤维素纳米纤维的绿色高效制备提供理论依据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

竹粉为四川泸州毛竹粉碎后得到的 200 目粉末,其中纤维素含量 45.13%、木质素含量 26.87%、半纤

维素含量 20.65%。氯化胆碱,济南亚西亚药业有限公司;草酸、浓硫酸,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司。

AH-PILOT 2015 型高压均质机,苏州安拓思纳米技术有限公司;Christ Alpha 1-2 LD plus 型冷冻干燥机,上海智诚分析仪器制造有限公司;FTIR-650 型红外光谱仪,中国天津港东科技发展有限公司;D8 Advance 型 X 射线衍射,德国布鲁克(Bruker)公司;SDT650 型同步热分析仪,美国 TA 仪器;Bettersize3000 型微米粒度分析仪,丹东百特仪器有限公司;JSM-IT300 LV 型扫描电子显微镜,日本电子株式会社;Theta Plex 型光学接触角测量仪,大昌洋行(上海)有限公司;LD23.503 型万能拉力试验机,力试(上海)科学仪器有限公司。

1.2 草酸/氯化胆碱低共熔溶剂制备

将草酸与氯化胆碱按照物质的量比 2: 1 混合均匀,在 85 °C 水浴中加热搅拌 0.5~1 h 至形成透明溶液,得到 DES。

将 200 目的竹粉与 DES 按质量比(1~4): 10 混合,在 95 °C 下反应 6 h,搅拌速率为 180 r/min。反应结束后,向预处理后的混合物中加入去离子水,使用布氏漏斗过滤并洗涤至中性,得到富含纤维素的竹纤维残渣;测定竹纤维的固含量,计算预处理前后竹纤维得率。将预处理后的竹纤维分散于去离子水中,配制成固含量为 2% 的分散液,使用高压均质机,在 100.0 MPa 压力下循环处理 5 次,处理时间为 20~30 min,制备含木质素的竹纤维素纳米纤维悬浮液。

1.3 LCNF 的表征

采用 Klason 法,参照 GB/T 2677.8—1994《造纸原料酸不溶木素含量的测定》,测定氯化胆碱/草酸 DES 预处理后竹纤维中的木质素含量。通过式(1)计算竹纤维的产率。

$$Y = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中:Y 为竹纤维的产率, m_1 为经过草酸/氯化胆碱预处理且干燥后的竹粉质量, m_2 为经烘箱干燥后竹粉的初始质量。

将均质得到的 LCNF 分散液稀释至浆料浓度为 0.1%,分散均匀后使用冷冻干燥机,在-45 °C 和 370 Pa 下将其冷冻成粉末。取 10 mg LCNF 粉末与 150 mg 溴化钾,混合研磨,压制成透明薄片,使用红外光谱仪测定傅里叶变换红外光谱(FTIR),扫描范围为

400~4000 cm⁻¹。

利用 X 射线衍射(XRD)仪扫描 DES 处理得到的 LCNF 的晶体结构。Cu-K α 辐射($\lambda=0.154$ nm), 在 36 kV 的加速电压和 20 mA 的电流下, 以 2 (°)/min 的速度获得 2 θ 范围为 5°~45° 的扫描图谱。

结晶度指数的计算公式为

$$I_{Cr} = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: I_{Cr} 为结晶度指数, I_{am} 为 2 $\theta = 18.0^\circ$ 处的衍射强度, I_{200} 为 2 $\theta = 22.6^\circ$ 处的衍射强度。

取冷冻干燥得到的 LCNF 粉末(6.0 $\pm$ 0.2)mg 样品置于 90 μ L 氧化铝坩埚中进行热重分析(TGA), 测试其在 0~600 $^\circ$ C 范围内的热稳定性, 测试过程在氮气(20 mL/min)保护下进行, 升温速率为 20 $^\circ$ C/min。

将 LCNF 稀释至浆料浓度为 0.1%, 采用微米粒度分析仪测定 LCNF 的长度及长度分布。

将冷冻干燥得到的 LCNF 粉末粘在导电胶上, 喷 Pd-Au 合金。在 10 kV 加速电压下, 采用扫描电子显微镜 (SEM) 对 LCNF 进行观察。

1.4 LCNF 薄膜的制备

制备浆料浓度为 0.5% 的 LCNF 悬浮液, 进行高速搅拌使其均匀分散, 使用超声细胞破碎仪脱气处理, 倒入亚克力板中, 形成均匀的湿膜。将湿膜自然风干, 得到高强度的纳米纤维素膜。

根据 GB/T 30447—2013 《纳米薄膜接触角测量方法》, 用接触角测量仪测量薄膜的水接触角。参照

GB/T 43938.1—2024 《碳纤维增强复合材料薄壁管件力学性能试验方法 第 1 部分: 拉伸试验》, 使用万能试验机测试 LCNF 薄膜材料的应力应变, 测试过程中拉伸速率为 15 mm/min。

1.5 含木质素的纤维素纳米纤维的制备原理

含木质素的纤维素纳米纤维制备流程图如图 1 所示。草酸(氢键供体)与氯化胆碱(氢键受体)形成的低共熔溶剂体系能够在加热条件下破坏竹粉中纤维素、半纤维素和木质素之间氢键及醚键的连接^[11]; 而氯化胆碱的氯离子作为强氢键受体, 能够与纤维素的羟基形成氢键, 从而削弱纤维素分子间的氢键网络, 进一步破坏其结晶区域, 促使纤维素从有序结晶结构向无序态转变, 便于后续的机械或化学处理(如超声、酸解), 将植物原料细胞壁中的微细纤维解离出来, 形成纤维素纳米纤维^[12]。

预处理后的竹粉经洗涤去除残留溶剂和溶解的木质素/半纤维素组分后, 通过高压均质机械处理将部分脱木质素和保留木质素的纤维素纤维解离成纳米纤维^[13]。利用残余木质素的疏水性和界面相容性, 实现具有增强疏水性和力学性能的含木质素的纤维素纳米纤维的制备^[14]。该过程实现了木质素的原位保留与纳米纤维的高效制备, 同时避免了传统方法中大量化学试剂的使用和木质素的完全去除等问题, 实现了生物质资源的高值化利用^[15]。

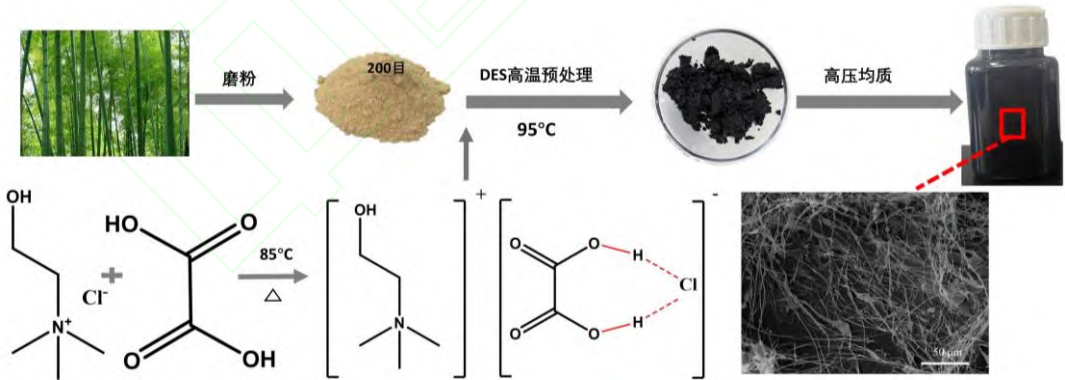


图 1 含木质素的纤维素纳米纤维的制备流程图

Fig. 1 Preparation flow chart of lignin-containing cellulose nanofibers

2 结果与讨论

2.1 预处理后竹纤维的形态分析和提取率分析

DES 预处理前后竹粉的微观形貌如图 2 所示。由图 2 可以看出, 未经 DES 预处理的竹粉表现出完整的束状纤维及致密的细胞壁。经 DES 预处理后竹

纤维出现裂纹和碎屑, 纤维形态从原本致密的纤维束转变为松散多孔结构。纤维束表面出现明显的解离现象, 纤维表面出现不均匀的蚀刻孔洞和粗糙结构, 同时观察到纤维表面剥离出部分微细纤维。

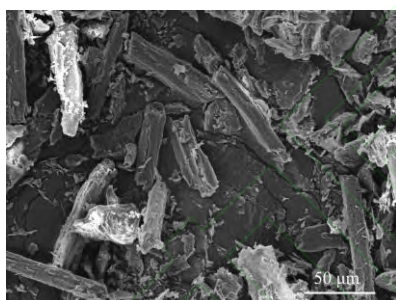
在 DES 预处理过程中, 竹粉添加量对竹纤维得率与木质素含量的影响见表 1。表 1 结果显示, 随着竹粉添加量的增加, 竹纤维得率增加, 竹粉添加量

由 10% 增加至 40% 时, 竹纤维得率从 66.71% 增加至 73.65%。这归因于在较低添加量时, 相对过量的 DES 可充分渗透到竹纤维细胞壁, 有效促进了半纤维素和木质素的脱离, 而在较高添加量时, DES 的相对不足限制了木质素的完全溶解, 得率相对较高。从表 1 中还可以看出, 竹粉原料中的木质素的含量为 26.87%, 经 DES 预处理之后竹纤维的木质素含量分别为 24.94%、25.54%、25.78% 和 26.39%, 由此可以看出, 竹粉添加量对 DES 预处理后竹纤维木质素的保留几乎没有影响。

综上所述, 在相同 DES 用量下, 将竹粉添加量提升到 40% 时, 竹纤维依然有很好的得率, 而木质素的含量几乎不受影响。



(a) 处理前



(b) 处理后(竹粉添加量为 40%)

图 2 DES 预处理前后竹粉的微观形貌

Fig. 2 Microscopic morphology of bamboo powder before and after DES pretreatment

表 1 竹粉添加量对竹纤维得率与木质素含量的影响

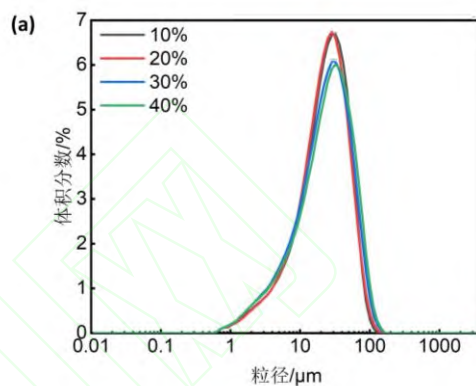
Tab. 1 Effects of bamboo powder addition on bamboo fiber yield and lignin content

竹粉添加量/%	竹纤维得率/%	木质素含量/%
竹粉原料	—	26.87
10	66.71	24.94
20	71.88	25.54
30	72.20	25.78
40	73.65	26.39

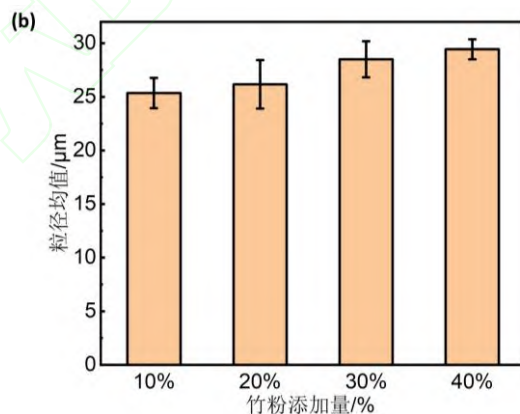
2.2 LCNF 的微观形貌分析

竹粉添加量对 LCNF 粒径的影响如图 3 所示。

由图 3 的粒径分布曲线可以看出, 4 种 LCNF 尺寸分布均匀。随着竹粉添加量逐步增加, 主峰位置逐渐右移, 表明 LCNF 的粒径尺寸略有提高; 定量分析数据显示, LCNF 的平均粒径依次为 $(25.35 \pm 1.41) \mu\text{m}$ 、 $(26.16 \pm 2.26) \mu\text{m}$ 、 $(28.49 \pm 1.68) \mu\text{m}$ 和 $(29.44 \pm 0.93) \mu\text{m}$, 差异并不明显, 表明增加竹粉添加量依然能够制备出较好尺寸的、合格的 LCNF, 同时能够有效降低 DES 的消耗量。



(a) 粒径分布

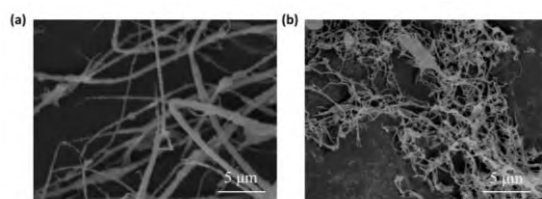


(b) 粒径均值

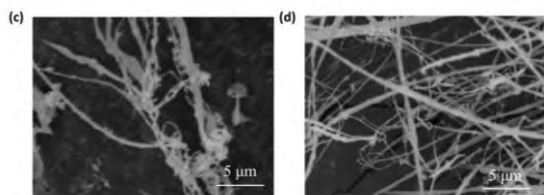
图 3 竹粉添加量对 LCNF 粒径的影响

Fig. 3 Effect of bamboo powder addition on LCNF particle size

DES 预处理后竹纤维的扫描电子显微镜图如图 4 所示。从图 4 中可以清晰地观察到, 4 种 LCNF 均呈现典型的纳米纤维形态, 且在纳米纤维表面及纤维网络的缝隙中, 附着有不规则的木质素颗粒。



(a) 竹粉添加量为 10% (b) 竹粉添加量为 20%



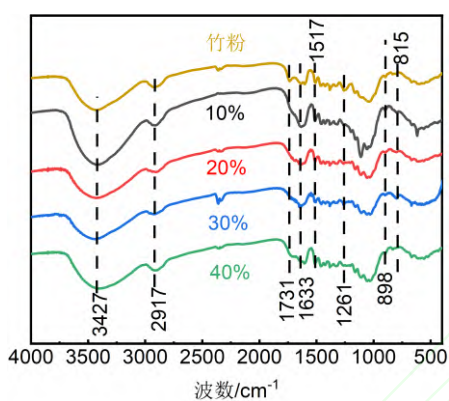
(c) 竹粉添加量为 30% (d) 竹粉添加量为 40%

图 4 DES 预处理后竹纤维的扫描电子显微镜图

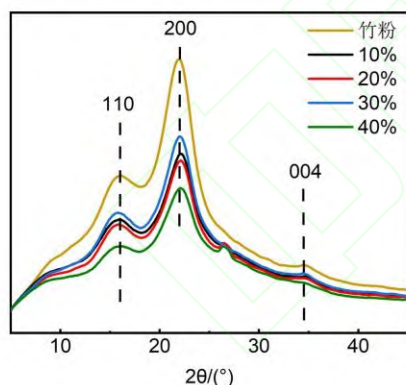
Fig. 4 SEM images of bamboo fiber after DES pretreatment

2.3 LCNF 的表征分析

DES 处理后 LCNF 样品的红外光谱图和 X 射线衍射图谱如图 5 所示。



(a) 红外光谱



(b) X 射线衍射图谱

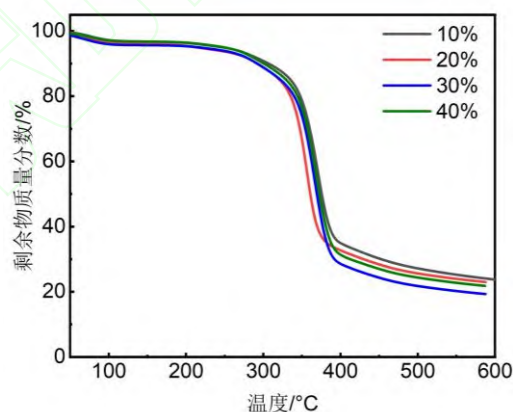
图 5 DES 处理后 LCNF 样品的红外光谱图和 X 射线衍射图谱

Fig. 5 FTIR spectra and XRD patterns of the LCNF samples prepared from DES-pretreated bamboo powder

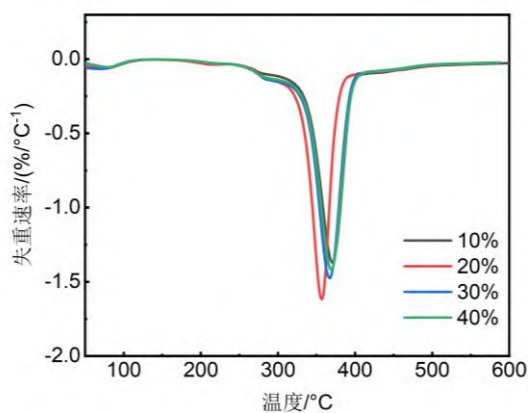
由图 5(a)可知: 预处理前后样品的 FTIR 图谱存在细微差异。竹粉与 4 种 LCNF 的谱图中在 3427 cm^{-1} 处吸收峰归属于 O—H 的伸缩振动^[16], 2917 cm^{-1} 处的吸收峰归属于纤维素中 C—H 的伸缩振动^[17], 898 cm^{-1} 处的特征峰归属于 C—O—C 的伸缩振动。同时, 在 1633 、 1517 、 1261 、 815 cm^{-1} 处出现的吸

收峰可归属于木质素中化学键的特征振动, 分别为 C—O、C—C、愈创木基环的 C—O 和芳香环的 C—H 的伸缩振动^[18-19], 这些特征峰的出现, 明确证实了 LCNF 中木质素的存在^[8]。 1731 cm^{-1} 处的吸收峰归属于竹粉纤维中半纤维素的乙酰基或者糖醛酸酯基团的振动^[20], 该峰在经过 DES 处理后逐渐平滑, 说明半纤维素更容易在 DES 体系中降解。由图 5(b)可知, 经 DES 预处理后制备的 LCNF, 在 2θ 为 16° (110)、 22° (200)和 34° (040)处均出现特征衍射峰, 这些峰是天然纤维素 I 型的典型衍射特征^[21-22]。同时, 随着预处理竹粉添加量的增加, 竹纤维的纤维素结晶度指数依次为 42.1% 、 44.7% 、 45.7% 和 42.5% , 与原竹粉纤维素结晶度指数(43.5%)相比无显著变化, 说明 DES 预处理对竹纤维的纤维素晶区结构没有破坏。由此可知, 在 DES 处理及均质过程中, 纤维素的结晶结构未发生明显改变, LCNF 的晶型完整性得以有效保留。

DES 处理后 LCNF 样品的热重分析结果如图 6 所示。



(a) 热重曲线



(b) 微商热重曲线

图 6 DES 处理后 LCNF 样品的热重分析结果

Fig. 6 Thermogravimetric analysis results of the LCNF

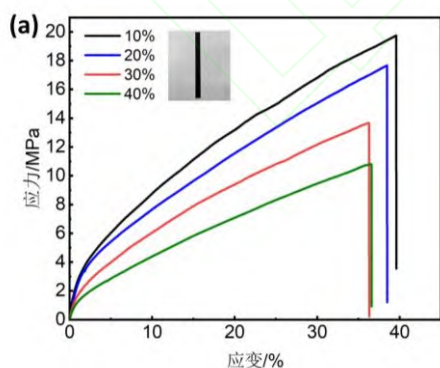
samples prepared from DES-pretreated bamboo powder

从图 6 可以看出, 各 LCNF 样品的初始降解温度与最大降解温度呈现出高度一致性, 分别在 263 °C 和 366 °C 左右, 说明经 DES 预处理后制备的 LCNF 的热稳定性未发生显著改变。

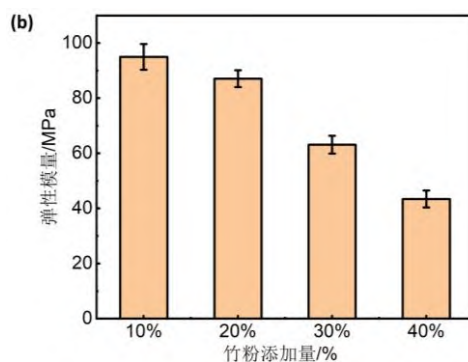
综上所述, 通过提高 DES 处理时的竹粉添加量, 不仅能够制备出尺寸均匀的 LCNF, 还能有效减少 DES 的使用量, 进而解决了采用 DES 制备 LCNF 时成本偏高的难题。

2.4 LCNF 薄膜的力学性能

通过流延成型制备 LCNF 薄膜材料, 由于残余木质素的存在, 所制备的 LCNF 膜均呈现黑棕色。不同薄膜的拉伸应力和弹性模量如图 7 所示。由图 7 可以看出, 在制备 LCNF 过程中, 随着竹粉添加量从 10% 增加到 40%, LCNF 膜断裂时的拉伸应力由 19.71 MPa 降低至 10.80 MPa, 弹性模量由 (94.96 ± 4.64) MPa 下降至 (43.41 ± 3.09) MPa。这是因为在较低竹粉添加量 (10%~20%) 下, 预处理时充足的 DES 有效水解了半纤维素, 并促进了纤维素的解离, 从而经高压均质后获得长径比高、分散均匀的纳米纤维。由此形成的薄膜内部结构致密, 氢键作用强, 因而表现出较好的力学性能。然而, 当竹粉添加量进一步提升至 30%~40% 时, DES 的相对不足导致预处理不充分, 进而使木质素和半纤维素的残留量增加, 这不仅阻碍了纤维素的充分纳米化, 使均质后的纳米纤维出现短碎化和团聚现象^[23], 而且过量木质素在成膜过程中可能以颗粒形式非均匀分布, 破坏了纤维网络的连续性, 最终造成薄膜力学性能的下降。



(a) 拉伸应力



(b) 弹性模量

图 7 不同薄膜的拉伸应力和弹性模量

Fig. 7 Tensile stress and elastic modulus of different films

尽管高竹粉添加量制备的 LCNF 薄膜在力学性能上有所减弱, 但其仍具备一定的机械强度。此类 LCNF 薄膜适用于可再生、可生物降解的深色防护包装, 或作为遮光功能材料。后续研究将围绕其阻隔性能、生物降解性及功能化改性展开, 以精确界定其应用边界与潜力。

2.5 LCNF 薄膜的疏水性能

接触角测试作为表征材料表面湿润性能的重要手段, 广泛应用于材料表面性质研究^[24]。本研究通过接触角测试, 系统探究了木质素含量对 LCNF 薄膜亲/疏水性行为的影响, 结果如图 8 所示。由图 8 可知, 4 种不同木质素含量的 LCNF 薄膜的初始接触角分别为 97.69°、101.35°、113.21° 和 119.72°; 在 5 min 后, 接触角有所减小, 这表明所有薄膜保持着优异的疏水性能^[25]。LCNF 中木质素含量与接触角数据关联性分析发现, 随着竹粉添加量从 10% 增加至 40%, LCNF 薄膜中木质素的含量相应增加, 接触角显著增大, 表明薄膜疏水性随之增强, 主要归因于木质素本身的疏水特性及其在纤维表面的分布。

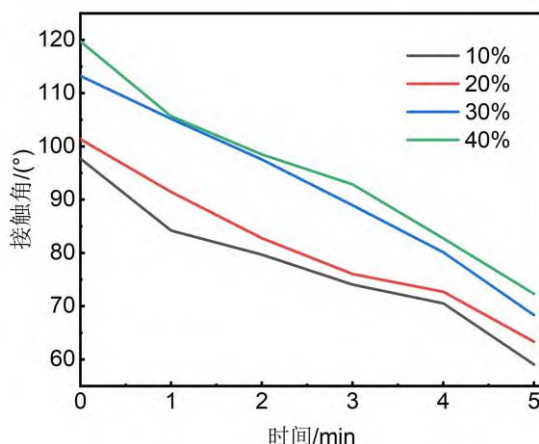


图 8 不同薄膜的接触角变化曲线

Fig. 8 Contact angle change curves of different films

不同薄膜表面和截面的 SEM 图像如图 9 所示。

由图 9 可知, 4 种薄膜均具备光滑、平整且结构均匀的微观形貌, 未观察到明显的孔隙, 说明木质素的引入未破坏成膜过程的连续性, 有利于形成致密结构。这与疏水性能相互印证, 进一步说明木质素在提升薄膜疏水性方面的积极作用。上述结果揭示了木质素对薄膜疏水性能的增强效果, 其良好的成膜性与结构均匀性表明该类 LCNF 薄膜在防水包装、绿色阻隔涂层等领域具备潜在应用价值。

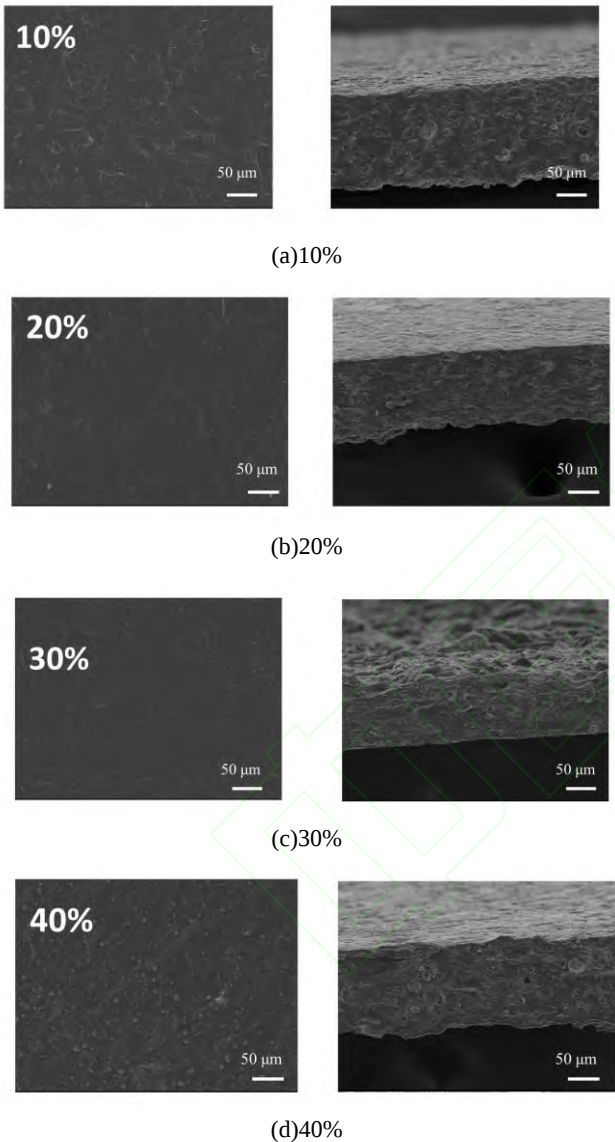


图 9 不同薄膜表面和截面的 SEM 图像

Fig. 9 SEM images of the surface and cross-section of different films

3 结 论

本研究采用草酸与氯化胆碱低共熔溶剂处理竹粉, 并结合高压均质机械处理, 制备了含木质素的纤维素纳米纤维, 利用 LCNF 制备薄膜, 对 LCNF

以及薄膜进行表征与分析。

(1)竹粉经 DES 预处理后, 纤维结构变得松散, 表面出现明显的微细纤维剥离现象。结构变化有效促进了后续高压均质过程中纤维的纳米化分散, 为 LCNF 的制备提供了有利条件。

(2)在固定 DES 用量的条件下, 不同竹粉添加量 (10%~40%)均可制备出尺寸分布均匀、表面负载有纳米木质素颗粒的 LCNF。所得 LCNF 保持纤维素 I 型晶体结构, 并表现出良好的热稳定性。

(3)采用 DES 预处理结合高压均质制备 LCNF, 预处理过程中将生物质在 DES 中添加量提升至 40% 时, 依然能够制备出尺寸均一、性能优良的 LCNF。该工艺显著提升了原料利用率, 降低了溶剂消耗与成本, 突破了传统方法中生物质添加量低、溶剂需求大的瓶颈, 为生物质纳米材料的高效、经济制备提供了可行的技术参考与工艺优化范例。

参考文献:

- [1] Mo Ya, Huang Xiaoyue, Yue Meng, et al. Preparation of nanocellulose and application of nanocellulose polyurethane composites[J]. RSC Advances, 2024, 14(26): 18247-18257.
- [2] Wang Hanchen, Wu Jiayin, Huang Biao, et al. One-pot synthesis of UPy-functionalized nanocellulose under mechanochemical synergy for high-performance epoxy nanocomposites[J]. Polymers, 2022, 14(12): 2428.
- [3] Tahir D, Karim M R A, Hu Hong, et al. Sources, chemical functionalization, and commercial applications of nanocellulose and nanocellulose-based composites: a review[J]. Polymers, 2022, 14(21): 4468.
- [4] Jiang Nan, Hu Yudi, Cheng Yuhang. TEMPO-oxidized nanocellulose films modified by tea saponin derived from *Camellia oleifera*: physicochemical, mechanical, and antibacterial properties[J]. Polymers, 2024, 16(7): 1016.
- [5] Hu Mengtao, Lü Xiangxiang, Wang Yuxi, et al. Recent advance on lignin-containing nanocelluloses: the key role of lignin[J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 343: 122460.
- [6] 任曼妮. 面向零废弃物的甘蔗多维纳米材料制备研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2024: 5-7.
- [7] Wen Yangbing, Yuan Zhaoyang, Liu Xiongli, et al. Preparation and characterization of lignin-containing cellulose nanofibril from poplar high-yield pulp via TEMPO-mediated oxidation and homogenization[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(6):

- 6131-6139.
- [8] Liu Chaozheng, Li Meichun, Chen Weimin, et al. Production of lignin-containing cellulose nanofibers using deep eutectic solvents for UV-absorbing polymer reinforcement[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 246: 116548.
 - [9] Li Haoxin, Liang Jiakang, Kong Fangong, et al. Preparation of lignin-containing cellulose nanofibers from walnut shell using deep eutectic solvent for nanotube conductive film[J]. Industrial Crops and Products, 2024, 207: 117737.
 - [10] Wang Xiaolin, Li Qinghua, Li Zongquan, et al. Fabrication of lignin-rich nanocellulose from chemi-thermo-mechanical pulp by deep eutectic solvents pretreatment combined with a lignin regeneration process[J]. Cellulose, 2025,32(8): 1-13.
 - [11] Wang Yingchao, Liu Hongbin, Ji Xingxiang, et al. Production of nanocellulose using acidic deep eutectic solvents based on choline chloride and carboxylic acids: a review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 245: 125227.
 - [12] Tian Dong, Guo Yujie, Hu Jinguang, et al. Acidic deep eutectic solvents pretreatment for selective lignocellulosic biomass fractionation with enhanced cellulose reactivity[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 142: 288-297.
 - [13] Ahuja D, Kaushik A, Singh M. Simultaneous extraction of lignin and cellulose nanofibrils from waste jute bags using one pot pre-treatment[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 107: 1294-1301.
 - [14] Liu Yifan, Chen Beiqiu, Lü Yuancai, 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.
 - [15] Xu Baoming, Wang Na, Wang Xinhui, et al. Experimental study on the separation of bagasse lignin and cellulose by using deep eutectic solvent based on alkaline pretreatment[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2024, 14(9): 9983-9993.
 - [16] 张馨予,王婷,王叶凡,等.小麦麸皮制备纳米纤维素晶体及其性能分析[J].天津科技大学学报,2025,40(1):42-48.
 - [17] Fu Limei, Fang Zhen, Chen Hongfang, et al. Production of lignocellulose nanofibril (LCNF) from high yield pulps by hydrated deep eutectic solvents (DES) pretreatment for fabricating biobased straw[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 188: 115738.
 - [18] Teh K C, Foo M L, Ooi C W, et al. Sustainable and cost-effective approach for the synthesis of lignin-containing cellulose nanocrystals from oil palm empty fruit bunch[J]. Chemosphere, 2021, 267: 129277.
 - [19] Li Xiaoyu, Ning Chenxi, Li Long, et al. Fabricating lignin-containing cellulose nanofibrils with unique properties from agricultural residues with assistance of deep eutectic solvents[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 274: 118650.
 - [20] 李佩臻,简博星,李新平,等.低共熔溶剂预处理制备豆渣纤维素纳米纤丝的研究[J].中国造纸,2021,40(6):28-33.
 - [21] 汪雪琴. 酶法纳米纤维素及其荧光复合膜的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2018: 30-31.
 - [22] 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[D]. 北京: 北京林业大学, 2021: 55.
 - [23] Wang Yingchao, Liu Shanshan, Wang Qiang, et al. Strong, ductile and biodegradable polylactic acid/lignin-containing cellulose nanofibril composites with improved thermal and barrier properties[J]. Industrial Crops and Products, 2021, 171: 113898.
 - [24] Deng Xiao, Zhou Xianmin, Kamal M S, et al. A modified contact angle measurement process to suppress oil drop spreading and improve precision[J]. Molecules, 2022, 27(4): 1195.
 - [25] Inoue Y, Putera K H, Van't Hag L, et al. Effect of lignin particle size on the properties of cellulose nanofiber/lignin composite sheets[J]. Advanced Materials Interfaces, 2024, 11(34): 2400455.