氯化胆碱-乳酸低共熔溶剂提取褐腐材木质素及其结构性能研究

陈冰炜[1, 2] 翟胜丞[1*] 彭夕芮[3] 苗延青[1] 任浩[2]

（1.南京林业大学材料科学与工程学院，南京林业大学林业资源高效加工利用协同创新中心 南京 210037；2.南京林业大学轻工与食品学院 南京 210037；3. 东北大学材料科学与工程学院 沈阳 110801）

摘　要:【目的】明确氯化胆碱/乳酸低共熔溶剂体系对褐腐材木质素的提取效率及对木质素结构与性能的影响。【方法】以褐腐真菌茯苓(*Poria cocos*)降解后的马尾松褐腐材为试验原料，人工粉碎、过筛后收集大于 200 目的粉末，经苯醇抽提后干燥保存。褐腐材粉末与氯化胆碱-乳酸 DES(ChCl/LA，摩尔比 1:15)以固液比 1:20 混合后，分别于 80 °C、100 °C 和 120 °C 条件反应 6 h。反应结束后的残渣使用无水乙醇洗涤、旋蒸，在浓缩液中加入去离子水沉淀得到 DES 木质素。通过湿化学法和傅里叶红外光谱对提取前后粉末中化学组分含量进行分析，通过凝胶渗透色谱与二维碳氢相关谱对 DES 木质素的分子结构进行表征，利用热重分析对 DES 木质素的热解速率、残炭率等热稳定性参数进行研究。【结果】褐腐马尾松粉末中木质素、纤维素和半纤维素的含量分别为 67.61±1.67%，25.33±2.45%和 8.11±0.76%，木质素含量约为马尾松健康材的两倍。ChCl/LA-DES 对褐腐木粉木质素的提取率在三种反应温度下分别为 39.33%、45.94%和 64.01%，提取 DES 木质素纯度较高(≥78.80%)。凝胶渗透色谱结果表明 ChCl/LA-DES 提取对于木质素的分子量具有影响，但不同温度提取后 DES 木质素的重均分子量较为稳定(3005 g/mol~3549 g/mol)。二维核磁图谱显示 DES 木质素结构中存在 γ-乙酰化信号，与红外中检测出 1730 cm^{-1}中 C=O 伸缩振动相对应；处理过程中 β-O-4 等醚键发生断裂，G 单元在相对温和的条件下优先被脱除或发生解聚；随温度升高木质素发生氧化、缩合结构单元相关信号增强。与褐腐木粉相比，DES 木质素的热稳定性均有提高，其中 120 °C 条件下提取的 DES 木质素残炭率最高(41.93%)。【结论】经茯苓真菌(*Poria cocos*)降解后的马尾松富含木质素，具有巨大的应用前景；ChCl/LA-DES 可以有效提取马尾松褐腐材中木质素，提取率随反应温度升高而上升，木质素纯度不受提取温度影响，但不同温度下木质素结构差异较大。ChCl/LA-DES 提取过程中木质素大分子侧链先发生断裂，酸性高温条件可能导致碎片化的木质素片段重新缩聚，进而增加了 DES 木质素的热稳定性，但也降低了木质素的反应活性。考虑到后续的功能化改性，可在 100 °C 条件下对 ChCl/LA-DES 提取褐腐马尾松木质素的工艺条件与相关机理进行深入研究。

关键词: 褐腐；木质素；氯化胆碱-乳酸；低共熔溶剂；二维碳氢相关谱