北京林业大学学报
JOURNAL OF BEIJING FORESTRY UNIVERSITY

乳酸/氯化锌基低共熔溶剂(DES)协同高温蒸汽处理竹材的增塑机制

荆文韬 简旭瑞 王望

Plasticization mechanism of bamboo via lactic acid/zinc chloride deep eutectic solvent (DES) and high-temperature steam

Jing Wentao, Jian Xurui, Wang Wang

引用本文:
荆文韬, 简旭瑞, 王望. 乳酸/氯化锌基低共熔溶剂(DES)协同高温蒸汽处理竹材的增塑机制[J]. 北京林业大学学报, 2026, 48(8):208–222. doi: 10.12171/j.1000–1522.20260015
Jing Wentao, Jian Xurui, Wang Wang. Plasticization mechanism of bamboo via lactic acid/zinc chloride deep eutectic solvent (DES) and high–temperature steam[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2026, 48(8):208–222. doi: 10.12171/j.1000–1522.20260015

在线阅读 View online: https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20260015

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

深共晶溶剂（DES）预处理协同聚乙烯醇（PVA）浸渍处理增强增韧竹材
Deep eutectic solvent (DES) pretreatment combined with polyvinyl alcohol (PVA) impregnation to enhance and toughen bamboo
北京林业大学学报, 2025, 47(8): 162–172. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20250146

低共熔溶剂木质素的分离及结构性质研究进展
Research progress on the fractionation and structural properties of lignin based on deep eutectic solvents
北京林业大学学报, 2021, 43(4): 158–168. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20200410

低共熔溶剂预处理麦草制备含木质素纳米纤维素和薄膜
Fabrication of lignin containing nanocellulose and films from wheat straw pretreated by deep eutectic solvent
北京林业大学学报, 2024, 46(11): 141–147. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20240260

低共熔溶剂提取马尾松松针抗氧化成分的研究
Antioxidant activities in extracts from *Pinus massoniana* needles by deep eutectic solvents
北京林业大学学报, 2021, 43(7): 149–158. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20200030

低共熔溶剂预处理对表面矿化木材性能的影响
Effects of deep eutectic solvents pretreatment on performance of surface mineralized wood
北京林业大学学报, 2024, 46(7): 123–132. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20240067

应压木细胞壁S_2层的微纤丝螺旋角对其抗压韧性的影响
Effects of microfibril helix angle in the S_2 layer of compression wood cell wall on the compressive toughness of it
北京林业大学学报, 2023, 45(4): 136–146. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20220506

DOI:10.12171/j.1000−1522.20260015

乳酸/氯化锌基低共熔溶剂 (DES) 协同高温蒸汽处理竹材的增塑机制

荆文韬 简旭瑞 王 望
（北京林业大学材料科学与技术学院，木材科学与工程北京市重点实验室，北京 100083）

摘要:【目的】竹材因其优异的力学性能成为“以竹代塑”战略的理想原料，然而其特殊梯度结构和高刚性导致加工时易发生开裂和回弹，严重制约了高值化利用。针对传统软化技术效率低、效果差的问题，本研究通过构建绿色高效的“低共熔溶剂（DES）−高温蒸汽”协同软化体系，揭示其多重软化机制，旨在为解决竹材塑性加工提供新途径。**【方法】**本研究选取毛竹为对象，选用乳酸/氯化胆碱（n（LA）∶n（ChCl）= 2∶1）、氯化锌/氯化胆碱（n（$ZnCl_2$）∶n（ChCl）= 1∶1）和乳酸/氯化锌（n（LA）∶n（$ZnCl_2$）= 2∶1）三种典型 DES 体系进行预处理，结合高温蒸汽实现竹材软化。通过短时压缩率和弹性模量评价竹材软化效果；综合利用动态热机械分析（DMA）、扫描电镜（SEM）、傅里叶红外光谱（FT-IR）、X 射线光电子能谱（XPS）、碳-13 固体核磁共振（^{13}C NMR）、热重分析（TG/DTG）、X 射线衍射（XRD）、小角 X 射线散射（SAXS）等分析手段，从玻璃态转变温度、微观形貌、化学结合与氢键网络、热稳定性、结晶度与结晶结构、微纤丝角分布及纤维取向度等多维度解析增塑机制。**【结果】**（1）综合软化处理时间、温度及浓度对软化效果的影响，发现最优处理工艺为使用 70% LA/$ZnCl_2$ 体系在 130 ℃ 蒸汽下处理 1 h。该条件下竹材短时压缩率提高约 165%；弹性模量降低约 53%，软化效果明显优于单纯蒸汽处理及其他 DES 体系。（2）酸性 DES 与高温蒸汽协同促进半纤维素的水解及木质素中 β-O-4 醚键的断裂，部分解构束缚分子运动的 LCC 网络，从分子层面促进了软化。（3）Zn^{2+}深入渗透破坏纤维素结晶区结构，通过配位作用破坏分子链间氢键网络，使结晶度下降 3.60%，引起微纤丝取向度下降 2.90%，进一步提高软化效果。**【结论】**LA/$ZnCl_2$ 高温蒸汽体系通过“化学降解基质”与“物理解构晶体”的双重路径，实现竹材细胞壁的高效增塑，为制备高性能竹质重组材料以及实现竹材复杂塑性变形加工提供了新的技术方案。

关键词：竹材；细胞壁；低共熔溶剂 (DES)；增塑机制；木质素−碳水化合物复合体 (LCC)；微纤丝角；协同效应
中图分类号：S781.9 **文献标志码：**A **文章编号：**1000−1522(2026)08−0208−15
引文格式：荆文韬，简旭瑞，王望. 乳酸/氯化锌基低共熔溶剂 (DES) 协同高温蒸汽处理竹材的增塑机制［J］. 北京林业大学学报，2026，48(8)：208−222. Jing Wentao, Jian Xurui, Wang Wang. Plasticization mechanism of bamboo via lactic acid/zinc chloride deep eutectic solvent (DES) and high-temperature steam［J］. Journal of Beijing Forestry University, 2026, 48(8): 208−222.

Plasticization mechanism of bamboo via lactic acid/zinc chloride deep eutectic solvent (DES) and high-temperature steam

Jing Wentao Jian Xurui Wang Wang
(Beijing Key Laboratory of Wood Science and Engineering, School of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: ［**Objective**］ Bamboo, due to its excellent mechanical properties, has become an ideal raw material for the “bamboo-plastic substitution” strategy. However, its special gradient structure and high

收稿日期: 2026−01−13 **修回日期:** 2026−06−01
基金项目: 国家重点研发计划（2023YFD2200502），北京市自然科学基金项目（6242021）。
第一作者: 荆文韬。主要研究方向：木材保护与改性。Email：m1ban102320@bjfu.edu.cn 地址：100083 北京市海淀区清华东路 35 号北京林业大学材料科学与技术学院。
责任作者: 王望，博士，副教授。主要研究方向：木材保护与改性、生物质基新材料。Email：wwang@bjfu.edu.cn 地址：同上。
本刊网址: https://j.bjfu.edu.cn；https://journal.bjfu.edu.cn

rigidity lead to cracking and rebound during processing, severely restricting its high-value utilization. Addressing the issues of low efficiency and poor results in traditional softening techniques, this study aims to construct a green and efficient “deep eutectic solvent (DES)-high-temperature steam” synergistic softening system, reveal its multiple softening mechanisms, and provide a new approach for solving the plastic processing of bamboo. [**Method**] This study selected moso bamboo as the object and used three typical DES systems: lactic acid/choline chloride (n(LA)∶n(ChCl) = 2∶1), zinc chloride/choline chloride (n($ZnCl_2$)∶n(ChCl) = 1∶1), and lactic acid/zinc chloride (n(LA)∶n($ZnCl_2$) = 2∶1) for pretreatment, combined with high-temperature steam to achieve bamboo softening. The softening effect of bamboo was evaluated through short-term compression ratio and elastic modulus. Comprehensive utilization of dynamic mechanical analysis (DMA), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), carbon-13 solid-state nuclear magnetic resonance (^{13}C NMR), thermogravimetric analysis (TG/DTG), X-ray diffraction (XRD), and small-angle X-ray scattering (SAXS) analysis methods was used to analyze the plasticizing mechanism from multiple dimensions, including glass transition temperature, microstructure, chemical bonding and hydrogen bonding network, thermal stability, crystallinity and crystal structure, microfibril angle distribution, and fiber orientation. [**Result**] (1) Considering the effects of softening time, temperature, and concentration, it was found that the optimal treatment process was using a 70% LA/$ZnCl_2$ system at 130 ℃ steam for 1 hour. Under these conditions, the short-term compression ratio of bamboo increased by about 165%; the elastic modulus decreased by about 53%, and the softening effect was significantly better than that of pure steam treatment and other DES systems. (2) Acidic DES and high-temperature steam synergistically promoted the hydrolysis of hemicellulose and the breaking of β-O-4 ether bonds in lignin, partially deconstructing the LCC network that restricts molecular motion, and promoted softening at the molecular level. (3) Zn^{2+} deeply penetrates and disrupts the structure of the cellulose crystalline region, destroying the hydrogen bond network between molecular chains through coordination, resulting in a 3.60% decrease in crystallinity and a 2.90% decrease in microfibril orientation, further enhancing the softening effect. [**Conclusion**] The LA/$ZnCl_2$ high-temperature steam system achieves efficient plasticization of bamboo cell walls through a dual pathway of “chemical degradation of the matrix” and “physical deconstruction of crystals”, providing a new technical solution for the preparation of high-performance bamboo-based recombinant materials and the realization of complex plastic deformation processing of bamboo.

Key words: bamboo; cell wall; deep eutectic solvent (DES); plasticization mechanism; lignin-carbohydrate complex (LCC); microfibril angle; synergistic effect

竹材是一种生长速度快、力学性能好的天然生物质材料，在建筑装饰、家居制造、手工制品等领域都有普遍应用[1]。中国作为世界上竹子种类最丰富、分布最广泛的国家，在竹资源加工利用领域展现出巨大优势。随着“以竹代塑”倡议提出，竹产品高值化利用和竹制品科技创新等科技议题成为科研热点，竹产品在不同领域展现出更加广泛的应用潜力。竹纤维餐具、竹制包装、竹制汽车内饰等竹材的创新应用[2−4]，对竹材加工技术提出了更高的要求。由于竹材存在壁薄中空、各向异性强、细胞分布密度呈梯度分布等特殊构造[5]，使其在展平、弯曲和压缩等加工过程中易出现开裂和回弹等问题[6]，难以满足新领域对竹材的应用需求。因此，开发高效、环保的软化技术，有效降低竹材刚性并提升其塑性变形能力，是突破竹产业发展瓶颈的关键。

目前，常用的竹材软化方法可以主要分为物理法[7]和化学法[8]。物理法包括水热处理、蒸汽处理和微波处理等方法，其中，高温蒸汽处理可以使水分充分渗透进入竹材内部，通过提高含水率及温度来降低竹材的弹性模量，因处理过程简便、实效广泛应用于实际生产中[9]。虽然高温水蒸汽能通过湿热作用部分塑化细胞壁组分，但其对竹材内部顽固的木质素−碳水化合物复合体（lignin-carbohydrate complex，LCC）及高结晶度纤维素网络的解构能力有限，导致处理后的竹材软化程度不足，在大幅度变形时仍面临极高的开裂风险。化学法（如碱液、氨水或有机溶剂浸渍）虽然能通过降解细胞壁组分显著提升软化效果，但往往伴随着严重的废液排放、环境污染及处

理周期长等问题，难以适应绿色制造的发展趋势。因此，如何兼顾高效软化与绿色环保，开发一种能深度解构细胞壁抗解聚屏障的新型软化技术，成为当前亟待解决的科学难题。

低共熔溶剂（deep eutectic solvents，DES）是由一定摩尔比的氢键受体（hydrogen bond acceptor, HBA）和氢键供体（hydrogen bond donor，HBD）组合而成的二元或三元低共熔混合物。HBA 和 HBD 两种物质的氢键作用使 DES 体系的熔点显著降低，同时表现出溶解性强，绿色环保、可循环利用等优点[10]，在生物质材料催化提取和组分调控等领域具有潜力。研究表明，DES（特别是酸性或金属盐基体系）能通过破坏分子间氢键及裂解醚键，选择性地降解木质素与半纤维素，从而实现对木质纤维素生物质的深度解构[11−13]。若能将 DES 对细胞壁化学组分的“精准化学解构”能力与高温蒸汽的高效物理渗透作用相结合，构建 DES 协同高温蒸汽软化体系，有望克服传统物理法软化不足及传统化学法存在污染的局限，实现竹材的高效清洁软化处理。

然而，目前将 DES 应用于竹材软化的研究尚处于起步阶段，关于 DES 体系组分（如酸性配体、金属离子）与高温蒸汽在软化过程中的协同作用机制尚不清晰，特别是针对竹材多尺度结构的构效关系仍需深入探究。基于上述问题，本研究将毛竹（*Phyllostachys edulis*）作为研究对象，选取乳酸/氯化胆碱（LA/ChCl）、氯化锌/氯化胆碱（$ZnCl_2$/ChCl）和乳酸/氯化锌（LA/$ZnCl_2$）三种典型的 DES 体系进行预处理，结合高温蒸汽工艺，系统评价不同协同体系的软化效果。在此基础上，进一步从化学组分变化、氢键网络重构、结晶结构演变及微纤丝取向调控等层面揭示 DES-高温蒸汽协同软化竹材的作用机制，以期为竹材高效塑性加工及高附加值利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材 料

试材为 2～3 年生毛竹，采自国际竹藤中心安徽太平试验中心林场，在离地 1.3 m 处采集节间和竹节样品，将样品分割成约 50 mm（轴向）× 20 mm（弦向）× 5 mm（径向）的竹块，（103 ± 2）℃ 干燥 12 h 至质量不变，置于干燥器中备用。合成 DES 的原料包括氯化锌，纯度 98%；D-乳酸，纯度 90%；氯化胆碱，纯度 98%；实验所用试剂均购自上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 配制 DES

选择 LA/ChCl、$ZnCl_2$/ChCl、LA/$ZnCl_2$ 三种 DES 体系。考虑到 DES 的黏度和稳定性等问题，参考以往研究中不同摩尔比的 DES 的物化性质差异[14−16]，确定 3 种体系的 DES 中氢键受体和氢键供体间的摩尔比（n（LA）∶n（ChCl）= 2∶1，n（$ZnCl_2$）∶n（ChCl）= 1∶1，n（LA）∶n（$ZnCl_2$）= 2∶1）。将水浴锅温度提高到 90 ℃，随后将盛有 DES 原料的烧杯放置在水浴锅中，待烧杯中固体开始融化后，持续使用玻璃棒人工搅拌至透明均一。水分不仅会影响 DES 的黏度，还会影响 DES 对竹材组分的作用。根据以往研究结果[17−18]，选择质量分数分别为 90%、80% 和 70% 的 DES 溶液。

1.2.2 DES 预处理

将竹片分别浸泡于不同质量分数的 DES 溶液和去离子水中，在−0.09 MPa 的真空作用下浸渍处理 3 h，待处理完成后，使用去离子水充分洗涤竹片，直至表面 pH 值呈中性，去除竹片残余试剂，避免过度残留的 DES 影响蒸汽处理效果。

1.2.3 高温蒸汽处理

将洗涤后的竹片进行高温蒸汽处理，在 110、120、130 ℃ 的条件下分别处理 0.5、1.0、2.0 h。将处理后的竹片分为 6 组：未处理组（C）、蒸汽处理组（Steam-C）、水浸渍 + 蒸汽处理组（Water）、LA/ChCl 浸渍 + 蒸汽处理组（LA/ChCl）、$ZnCl_2$/ChCl 浸渍 + 蒸汽处理组（$ZnCl_2$/ChCl）、LA/$ZnCl_2$ 浸渍 + 蒸汽处理组（LA/$ZnCl_2$）。

1.3 性能表征

1.3.1 软化效果

将软化处理后的竹材取出，利用短时压缩率与弹性模量对软化效果进行表征。

（1）短时压缩率

相较于常用的竹材热压时间（20～30 min）[19−21]，本研究采用 10 min 相对较短的热压时间，并将通过较短热压测得的压缩率称为短时压缩率。研究涉及的短时压缩率具体是指竹片在统一热压条件下经 10 min 短时热压后，卸载并冷却至室温时测得的压缩率。该指标用于表征竹材在短时受压过程中的变形保持能力。与长时间热压相比，短时热压可在一定程度上减少长时间热压过程中热定型、应力松弛、水分迁移及持续致密化等因素对压缩结果的影响，因此更有利于比较不同预处理条件下竹材初始软化程度的差异。在相同热压条件下，短时压缩率越高，说明卸载后的弹性回复越小，塑性变形保留越多，表明预处理后的竹材具有更强的可塑变形能力[22]。使用热压机（ST-15YP，厦门易仕特仪器有限公司）对软化处理后的竹材进行热压，在 150 ℃ 和 2.5 MPa 下，将软化处理后的竹片热压处理 10 min，取出后冷

却至室温，测量竹材压缩后的厚度。对同一处理条件的竹材进行 3 次重复实验，根据式(1)计算短时压缩率(R_t)。

$$R_t = \frac{t_0 - t_{C10}}{t_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中：R_t 是竹材短时压缩率，%；t_0 是竹材软化处理前厚度，mm；t_{C10} 是竹材热压后厚度，mm。

(2) 弹性模量

弹性模量可以反映软化效果，软化后竹材的弹性模量会下降，较低的弹性模量表明较好的软化效果[23]。采用万用力学试验机(MWW-100E，济南耐而试验机有限公司)按照 GB/T 15780—1995《竹材物理力学性质试验方法》[24]中要求对软化处理后的竹材进行三点弯曲实验，将施加在竹条上的荷载控制在 100 ~ 200 N。对同一处理条件的竹材进行 3 次重复实验，根据式(2)计算竹材的抗弯弹性模量(E)。

$$E = \frac{PL^3}{4bh^3 f} \tag{2}$$

式中：E 是竹材的抗弯弹性模量，MPa；P 是上、下限荷载之差，N；L 是两支座间跨距，mm；b 是试样宽度，mm；h 是试样高度，mm；f 是上、下限荷载间的试样变形值，mm。

1.3.2　黏弹性分析

竹材作为一种天然高分子复合材料，玻璃态转变温度(T_g)可以直接反应软化效果，竹材黏弹性行为的变化可从分子链运动层面揭示软化机制。将软化处理后的竹材充分干燥，在 60 ℃ 烘箱中烘干 48 h，直至质量不变，调节竹材含水率为绝干状态。通过动态热机械分析仪(TA Q800，美国)进行黏弹性测试，选择三点弯曲测试夹具、多频应变模式进行测试，测试频率为 1 Hz，恒定应变为 0.02%。测试过程中，先升温至 30 ℃，并在 30 ℃ 下将竹材预热 5 min，然后以 5 ℃/min 的升温速度从 30 ℃ 升温至 250 ℃ 进行温度扫描。按照 ISO 标准 ASTM D7028-07(2024)《Standard test method for glass transition temperature (DMA T_g) of polymer matrix composites by dynamic mechanical analysis (DMA)》中所述[25]，将损耗模量(E'')曲线峰值对应的温度视为 T_g。

1.3.3　微观形貌

微观形貌变化可以反映软化处理对竹材内部结构影响，因此研究可通过细胞壁层变化分析软化机制。分别取竹材的横截面、纵截面切片，尺寸为 5 mm × 5 mm，同时薄片的厚度须小于 5 mm。将取下的薄片放入烘箱充分干燥后，在薄片表面进行喷金处理，用于表面形貌表征。使用扫描电镜在加速电压为 3.0 kV 的条件下，观察竹片的微观形貌。

1.3.4　化学结构

为了揭示软化机制，阐明不同 DES 组分的作用，对软化竹材进行化学结构分析。将软化处理后的竹材充分干燥，并使用粉碎机粉碎，过筛至 60 ~ 100 目，随后对竹粉进行化学测试。

为了对比不同软化处理竹材的官能团和氢键网络差异，采用红外光谱仪(Nicolet 6700，美国)进行红外光谱测试，将竹粉放入样品台上，扫描次数为 8 次，记录 600 ~ 4 000 cm^{-1} 范围内的红外光谱图像。对 3 000 ~ 3 800 cm^{-1} 区域的羟基峰进行分峰拟合，并按照特征峰峰位对应氢键类型，定量分析氢键变化程度。

为了对比不同软化处理竹材的碳键类型和含量差异，采用 X 射线光电子能谱仪(Thermo Scientific K-Alpha，美国)进行 X 射线光电子能谱测试，将竹粉放置于样品盘上，将样品盘放入仪器样品室，在样品室的压力小于 2.0×10^{-5} Pa 时，将样品送入分析室，光斑大小为 400 μm，工作电压 12 kV，灯丝电流 6 mA。测试竹粉的全谱扫描以及 C1s(276 ~ 290 eV)的精细谱扫描，获得样品的 XPS 图谱。将竹材的 C1s XPS 能谱图进行分峰拟合，并按照特征峰峰位对应碳键类型，定量分析官能团变化程度。

为了对比不同软化处理竹材的聚集态结构差异，采用固体核磁共振波谱仪(Bruker Avance Neo 400WB，德国)进行碳-13 固体核磁共振测试，将竹粉样品放置于氧化铝试管中，氧化铝试管尺寸为 3.2 mm，共振频率为 100.65 MHz，转速为 10 kHz，扫描次数为 1 536 次。

1.3.5　热稳定性分析

热稳定性分析可以反映竹材的热解行为，推断化学组分的结构变化。采用热重分析仪(HITACHI STA300，日本)进行热重分析测试，称取 9 ~ 10 mg 竹粉样品于坩埚中，实验过程在空气介质中进行，起始温度为 30 ℃，结束温度为 800 ℃，升温速率为 10 ℃/min。记录质量损失随温度变化的曲线为 TG，对其求导得到 DTG 曲线。通过 TG 曲线得到竹材的初始分解温度(T_i)，通过 DTG 曲线得到最大失重率温度(T_{max})。

1.3.6　结晶构造

DES 会影响竹材纤维素结晶结构，为了对比不同 DES 组分对竹材纤维素晶体结构的影响，从纤维素结晶构造分析软化机制，采用 X 射线衍射仪(Bruker D8 ADVANCE，德国)进行结晶度测试。仪器工作条件为管电压为 40 kV，管电流为 40 mA，扫描角度范围为 5° ~ 40°，扫描步长为 0.05°。根据 Segal 法则计算竹材的结晶度，使用与衍射峰相近的

极小峰值来计算。根据式(3)[26]计算结晶度(D_{cr})。

$$D_{cr}=\frac{I_{002}-I_{am}}{I_{002}}\times 100\% \tag{3}$$

式中：D_{cr} 是纤维素结晶度，%；I_{002} 是(002)晶面衍射峰强度；I_{am} 是 2θ 接近 18°的衍射峰强度。

根据式(4)[27]计算纤维素晶体尺寸(D_{002})。

$$D_{002}=\frac{K\lambda}{\beta_{002}\cos\theta} \tag{4}$$

式中：D_{002} 是纤维素晶体尺寸，Å；K 是谢乐常数，取 0.9；λ 是 X 射线波长，Å；β_{002} 是(002)晶面衍射峰的半峰宽，rad；θ 是衍射角的半角大小，°。

根据式(5)[28]计算纤维素晶面间距(d_{002})。

$$d_{002}=\frac{\lambda}{2\sin\theta} \tag{5}$$

式中：d_{002} 是纤维素晶面间距，Å。λ 是 X 射线波长，Å；θ 是衍射角的半角大小，°。

为了进一步分析不同 DES 组分对纤维素结构作用，从微纤丝结构和取向分析软化机制，采用小角 X 射线散射仪(Xenocs Xeuss 2.0，法国)进行小角 X 射线扫描，散射矢量范围为 0.074 ~ 2.5 nm^{-1}，入射光波长为 0.154 nm，光管功率为 30 W，探测器为 Pilatus 3R 300 K，单个像素点尺寸为 172 μm × 172 μm，样品与探测器之间的距离为 1 188 mm。将得到的二维 SAXS 图采用 Fit2D 软件数据处理，做环形积分，横坐标选择方位角(2θ)，根据中心点位置做积分运算，可以得到方位角与散射强度的曲线[29]。通过 Gauss 函数拟合，并根据式(6)、式(7)[30]计算纤维取向度(f)。

$$f=\frac{1}{2}\left(3\left\langle\cos^2\phi\right\rangle-1\right)\times 100\% \tag{6}$$

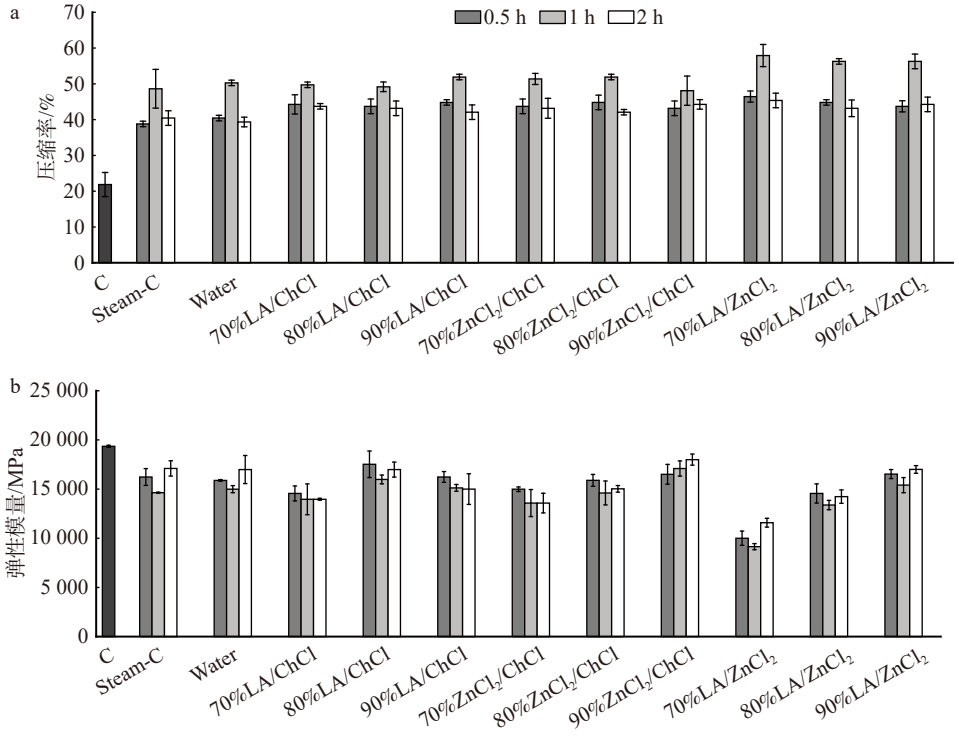
$$\left\langle\cos^2\phi\right\rangle\approx\frac{\sum_i\cos^2\phi_i\cdot I(\phi_i)}{\sum_i I(\phi_i)} \tag{7}$$

式中：f 是纤维取向度，%；ϕ_i 是方位角，°；$I(\phi_i)$是与方位角对应的散射强度。

2 结果与分析

2.1 软化时间对竹材短时压缩率与弹性模量的影响

随着处理时间的延长，各组竹材的软化效果呈现先升后降的趋势(图 1a、b)，且 DES 组的软化性能普遍优于单纯蒸汽处理。在 130 ℃ 处理 1 h 时，各组软化效果达到峰值，此时 Steam-C 组与 DES 组的差异最为明显。具体而言，Steam-C 组在此条件下的短时压缩率为 48.63%，弹性模量为 14.64 GPa，说明单纯物理水热作用对高刚性细胞壁的解构能力存在上限。Water 组表现出与 Steam-C 组相似的软化效果，当在 130 ℃ 处理 1 h 时，短时压缩率为 50.27%，弹性模量为 14.99 GPa。相比之下，70% DES 组的短



C 为未处理组，Steam-C 为蒸汽处理组，Water 为水浸渍 + 蒸汽处理组，LA/ChCl 为 LA/ChCl 浸渍 + 蒸汽处理组，$ZnCl_2$/ChCl 为 $ZnCl_2$/ChCl 浸渍 + 蒸汽处理组，LA/$ZnCl_2$ 为LA/$ZnCl_2$ 浸渍 + 蒸汽处理组，70%、80%、90% 为 DES 质量分数。下同。

图 1 不同软化时间对竹材短时压缩率(a)和弹性模量(b)的影响

Fig. 1 Effect of different softening times on the short-term compression ratio (a) and modulus of elasticity (b) of bamboo

时压缩率升高程度与弹性模量降低程度均优于 Water 组。这种软化效果提升有力证实了引入 DES 预处理能有效突破传统水热软化技术的瓶颈。

而 70% LA/$ZnCl_2$ 组展现出最优的软化效果：其短时压缩率提升至 57.92%，弹性模量下降至 9.15 GPa。这一结果较 Steam-C 组分别提升了约 19% 和降低了约 38%，较未处理材则分别改善了约 165% 和 53%。这主要归因于其独特的“酸性催化−金属配位”协同机制：LA 提供的酸性环境有效催化了半纤维素的水解，导致细胞壁基质松解[31]；同时，Zn^{2+}作为一种 Lewis 酸，能够渗透进入纤维素非结晶区，通过与羟基形成配位键破坏分子间氢键网络，二者协同极大地降低了细胞壁的刚性[32]。相比之下，LA/ChCl 组（缺乏金属离子强配位）和 $ZnCl_2$/ChCl 组（酸性较弱）的软化效果均不及 LA/$ZnCl_2$ 组，进一步印证了酸性催化与金属配位协同的重要性。

此外，软化时间对处理效果呈非线性影响。随着处理时间从 0.5 h 延长至 1 h，竹材的可压缩性明显增加；然而，当时间进一步延长至 2 h 时，各组的短时压缩率反而出现下降，弹性模量出现回升。以最优组为例，2 h 处理后的弹性模量回升至 11.58 GPa。这可能是由于长时间的高温高湿环境导致竹材中的羟基在水分过度脱除后形成了不可逆的氢键结合；同时，木质素和糖类降解产物可能在长时间热作用下发生了缩聚反应，导致细胞壁结构再次致密化[33]。

2.2　软化温度与 DES 质量分数对竹材短时压缩率与弹性模量的影响

随着蒸汽处理温度从 110 ℃ 升高至 130 ℃，各组竹材的短时压缩率呈上升趋势（图 2a），弹性模量呈下降趋势（图 2b）。这是由于高温赋予了水分子和 DES 分子更高的动能，且高温蒸汽使得竹材细胞壁发生润胀，扩大了微孔隙通道，加速了其在竹材细胞壁内的扩散速率，从而促进了对基质物质的溶胀与降解。

在 DES 质量分数方面，对比不同软化时间（图 1）及不同蒸汽温度（图 2）下的实验数据可知，70% 体系的软化效果均优于 80% 和 90% 体系。以表现最佳的 LA/$ZnCl_2$ 组为例，在 130 ℃ 下处理 1 h，70% 组的弹性模量下降达到最小值 9.15 GPa，低于 90% 组的 15.41 GPa。这一现象可用溶剂的流变学特性解释：高质量分数的 DES 通常具有较高的黏度，限制了其在竹材微孔隙中的传质效率[34]；而适量水分（30%）的引入有效降低了体系黏度，不仅作为载体促进了 DES 向细胞壁非结晶区的渗透，还协同破坏了纤维素与半纤维素之间的氢键网络。

综合时间、温度及质量分数 3 个维度的实验结果，本研究确定 70% LA/$ZnCl_2$ 浸渍结合 130 ℃ 蒸汽处理 1 h 为最优软化工艺。采用此工艺软化处理后，竹材的弹性模量下降 53%，相比于传统蒸汽软化处理[35]（弹性模量下降 10% ~ 30%），弹性模量下降

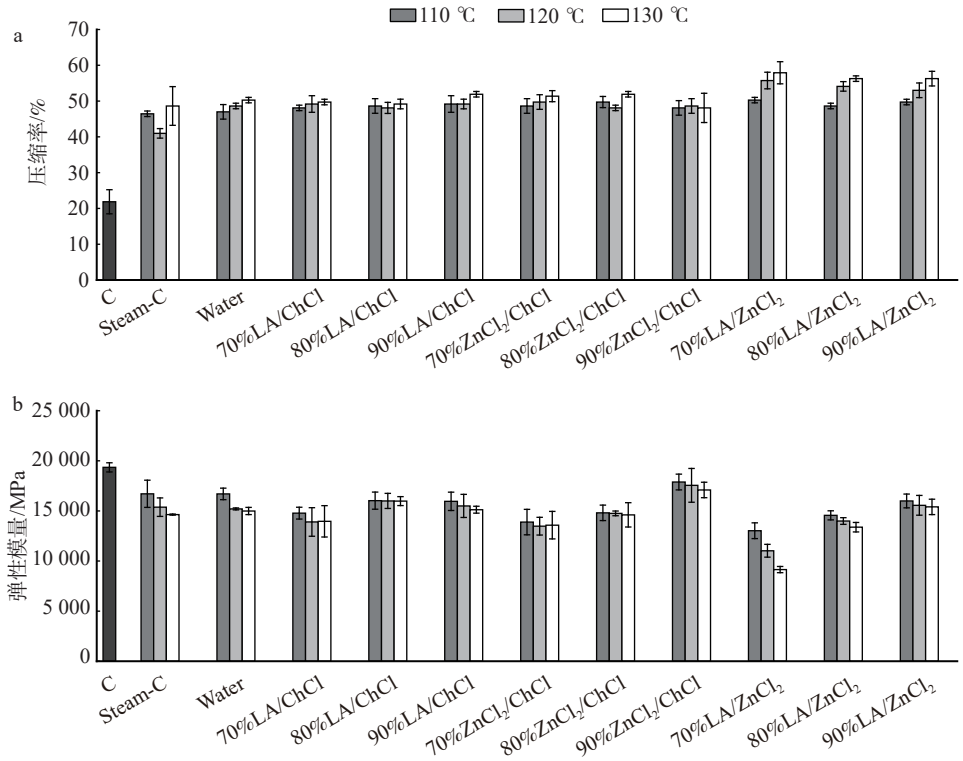


图 2　不同软化温度对竹材短时压缩率（a）和弹性模量（b）的影响

Fig. 2　Effect of different softening temperatures on the short-term compression ratio (a) and modulus of elasticity (b) of bamboo

更明显，软化效果更佳，同时，使用绿色环保的 DES 对竹材进行软化预处理，代替了传统碱处理软化常用的 NaOH，避免了化学试剂对竹材结构的过度破坏[36]。

2.3 DES-高温蒸汽协同软化竹材的黏弹性分析

经软化处理后，各组 T_g 产生变化（图 3），未处理材（C 组）的 T_g 最高，约为 213.01 ℃，表现出较强的刚性。经蒸汽处理（Steam-C）后，T_g 降至 201.48 ℃，Water 组与 Steam-C 组下降程度相似（202.47 ℃）。值得注意的是，经 DES 预处理后，竹材的 T_g 均出现向低温方向移动的现象。其中，LA/$ZnCl_2$ 组的 T_g 降至 180.14 ℃，较未处理材大幅降低了 32.87 ℃。

T_g 的降低是 DES 物理增塑与化学降解双重作用的结果：一方面，基于高分子自由体积理论，小分子的 DES 组分渗透进入细胞壁后，插入纤维素、半纤维素及木质素的分子链之间，扩大了分子链间的自由体积，削弱了分子链间的氢键和范德华力，起到的增塑效应[37]；另一方面，DES 可以引发的化学结构解构，在高温蒸汽与酸性 DES（尤其是 LA/$ZnCl_2$）的协同作用下，基质中刚性较强的木质素大分子发生部分解聚，半纤维素也发生水解，导致连接细胞壁组分的 LCC 网络及内部交联结构被破坏[38]。这种交联密度的降低解除了对分子链段运动的束缚，使其在较低温度下即可发生协同运动。

此外，LA/$ZnCl_2$ 组的损耗模量峰值强度明显低于其他组，这也进一步印证了基质物质的降解：随着部分半纤维素和木质素的降解流失，参与黏性耗散的无定形物质总量减少，从而在宏观上表现为模量峰值的降低和优异的软化变形能力[39]。

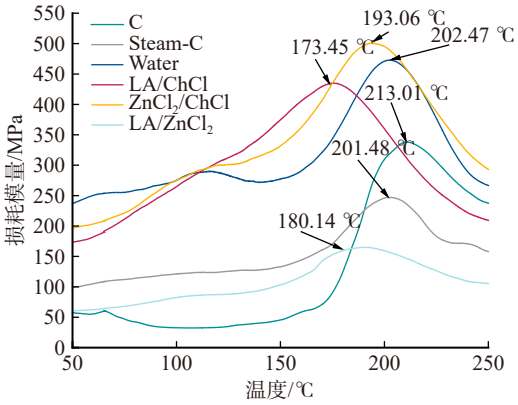


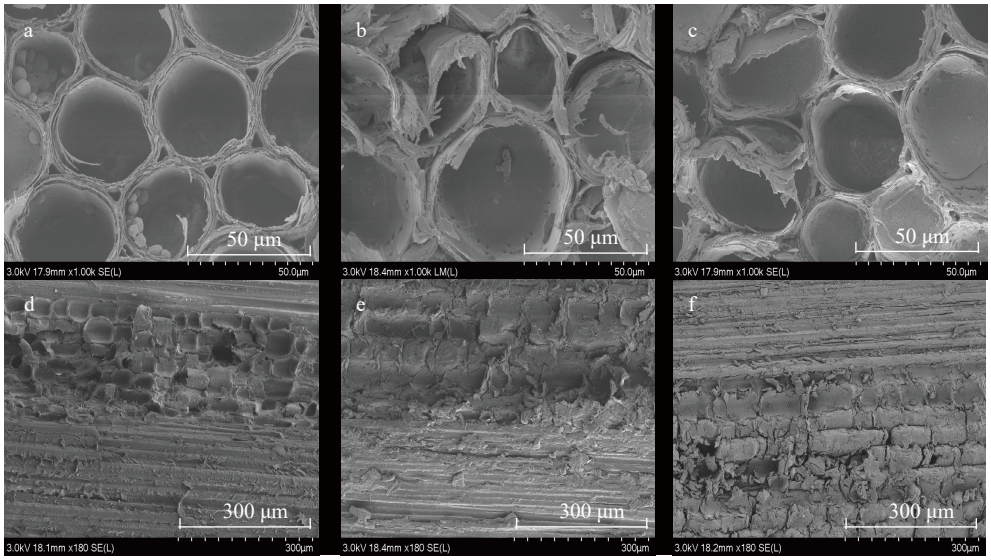
图 3 不同软化处理竹材的损耗模量曲线

Fig. 3 Loss modulus curves for bamboo with different softening treatment

2.4 DES-高温蒸汽协同软化对竹材微观形貌的影响

竹材经软化处理后，微观结构发生变化。对于未处理材（图 4a、d），其细胞结构保持完整。薄壁细胞排列整齐且形态饱满，细胞壁表面光滑平整，胞间层连接紧密，部分薄壁细胞腔内可见明显的淀粉颗粒，表现出天然竹材致密坚固的结构特征。经单纯蒸汽处理后（图 4b、e），竹材微观结构发生初步改变。横截面上部分薄壁细胞发生轻微形变与扭曲，细胞角隅处出现细微裂隙；纵截面上原本光滑的细胞壁变得粗糙。这表明高温水蒸汽引发了半纤维素的部分水解，导致细胞壁组分流失及结构轻度松弛[40]，但细胞间的结合依然相对紧密。

相比之下，经 LA/$ZnCl_2$ 协同蒸汽处理后（图 4c、f），竹材发生了微观结构重组。一方面，细胞壁产生剧烈形变与层间分离，横截面上可见细胞角隅处空隙明显增大，部分区域出现明显的胞间层开裂。这



a、d 分别为 C 组横、纵截面，b、e 分别为 Steam-C 组横、纵截面，c、f 分别为 LA/$ZnCl_2$ 组横、纵截面。

图 4 不同处理竹材的微观形貌

Fig. 4 Microstructural morphology of bamboo treated with different methods

直接证实了酸性 DES 协同高温蒸汽有效降解了富含木质素的胞间层物质，破坏了连接细胞的界面。另一方面，细胞壁表面呈现严重的刻蚀状粗糙纹理，这表明在高温蒸汽对细胞壁的溶胀辅助下，高黏度的 DES 深入渗透并溶解了部分基质物质。这种由化学组分降解引发的微观结构疏松化和胞间结合力失效，极大地降低了竹材的整体刚性，为其优异的宏观软化性能提供了直观的形态学证据。

2.5　DES-高温蒸汽协同软化对竹材化学结构的影响

2.5.1　官能团及化学键

经软化处理后，竹材的红外谱图特征峰出现差异(图 5)，说明软化处理改变了竹材内部的化学环境。LA/ChCl 组和 $LA/ZnCl_2$ 组在 1 730 cm^{-1} 处的 C═O 伸缩振动峰出现增强，而 $ZnCl_2$/ChCl 组在此处的峰强较未处理材降低。不同 DES 体系引起的羰基结构差异归因于 LA 分子中的羧基，在处理过程中，新引入的酸性羧基与竹材羟基发生酯化反应引入了新的羰基结构[41]，同时，这种引入的侧链基团可能在分子链间起到了类似增塑剂的作用，增大了分子间距。对于 $ZnCl_2$/ChCl 组，在 1 730 cm^{-1} 处的峰强较未处理材降低(与 Steam-C 组相似)，这证实了高温水解导致半纤维素侧链上的乙酰基大量脱除。

同时，在 2 900 cm^{-1} 处的 C—H 伸缩振动峰强度在蒸汽处理后普遍增强，且在 $LA/ZnCl_2$ 组中最为明显，这主要是由于半纤维素等富氧组分在酸性 DES 与高温蒸汽协同下发生剧烈降解与移除，导致保留下来的纤维素和木质素骨架(富含 C—H)的相对含量升高。值得注意的是，$ZnCl_2$/ChCl 组和 $LA/ZnCl_2$ 组在该处的峰增强现象更为明显。这归因于 Zn^{2+}作为金属配位中心，有效削弱了竹材内部紧密的分子间作用力，使细胞壁结构变得松散并更易受到酸性组分的攻击[42]，从而促进了基质物质的降解与溶出，进一步提高了剩余骨架中 C—H 键的相对信号强度。

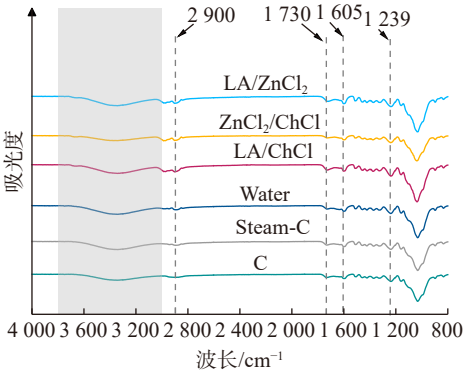


图 5　不同处理竹材的 FT-IR 光谱图

Fig. 5　FT-IR spectra of bamboo from different treatment

此外，在 1 605 cm^{-1}(木质素苯环骨架)和 1 239 cm^{-1}(愈创木基醚键)处，各组的峰强均有不同程度的增加。LA/ChCl 组和 $LA/ZnCl_2$ 组表现出了强于 $ZnCl_2$/ChCl 组的峰值，代表着更明显的木质素相对富集，侧面说明 LA 提供的酸性环境促进了半纤维素的水解，而酸性较弱的 $ZnCl_2$/ChCl 组则表现出与 Steam-C 组相似的峰强。结合后文 ^{13}C NMR 结果可知，这主要源于半纤维素大量降解后，木质素在残余物中的相对富集效应，而非结构缩合，表明软化过程主要涉及组分的移除与酯化修饰。

C1s XPS 能谱图的特征峰(图 6)和碳键类型的含量差异(表 1)进一步说明了化学结构的变化。经

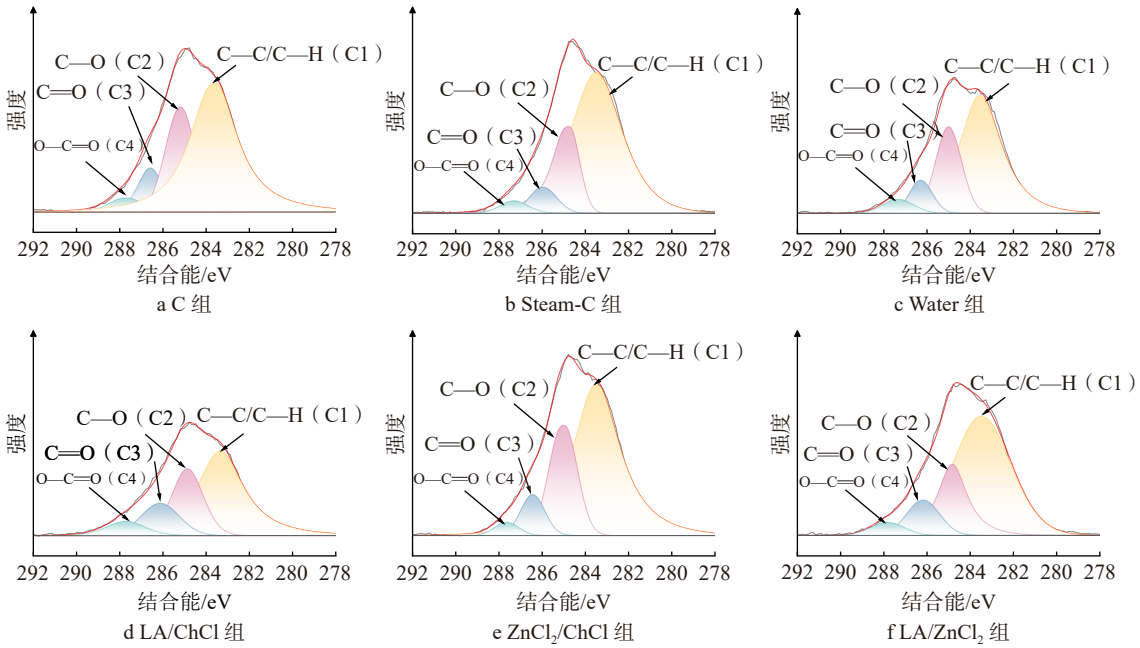


图 6　不同处理竹材的 C1s XPS 能谱分峰拟合图

Fig. 6　C1s XPS spectrum peak fitting plots for bamboo samples from different treatment

过蒸汽软化处理后，竹材普遍表现出 C1 上升，C2、C3 下降的趋势，说明蒸汽软化处理会主要降解半纤维素和部分纤维素结晶区，使 C2(半纤维素、木质素醚键结构)及 C3(半纤维素乙酰基等羰基结构)的含量下降。随着半纤维素的分解，木质素的富集使 C1(木质素骨架结构)的含量上升[43]。同时，LA 组(LA/ChCl，LA/$ZnCl_2$)的 C3 和 C4 组分含量出现升高，而 $ZnCl_2$/ChCl 组则表现出降低，这一现象与 FT-IR 谱图中观察到的羰基结构变化一致，进一步印证了 LA 分子中羧基与竹材羟基发生了酯化反应。

值得注意的是，相比于 LA/ChCl 组，LA/$ZnCl_2$ 组的 C3 和 C4 含量更低，相比于 C 组仅略微提升，说明 LA/$ZnCl_2$ 体系的 DES 更容易对竹材化学结构产生影响，这一点也同样表现在 $ZnCl_2$/ChCl 组和 LA/$ZnCl_2$ 组，LA/$ZnCl_2$ 对醚键结构表现出了更强的破坏。由于 LA/$ZnCl_2$ 体系是 Lewis 酸($ZnCl_2$)和 Brnsted 酸(LA)的双功能酸体系，这种高氢键酸性的 DES 体系会对竹材的化学结构产生更强烈的破坏，除了促进半纤维素降解，破坏部分化学键外，还可以对纤维素内部的氢键网络产生影响[44]，这是 LA/$ZnCl_2$ 表现出最优软化效果的可能原因之一。

2.5.2 氢键网络演变

竹材的刚性很大程度上源于纤维素链间致密的氢键网络。各组红外谱图中 3 000 ~ 3 800 cm^{-1} 区域的羟基峰(图 7)和氢键类型含量(表 2)可以反映氢键网络变化。结果显示，未处理材(C 组)的分子间氢键占比最高，达 42.44%，表明其分子链排列紧密。经软化处理后，各组的分子间氢键含量均有下降，自由羟基含量上升，说明软化处理有效削弱了纤维素分子链间的相互作用力。值得注意的是，70% LA/$ZnCl_2$

表 1 不同处理竹材的碳键类型及含量

Tab. 1 Carbon bond types and content in bamboo from different treatment

处理组	C1/%	C2/%	C3/%	C4/%
C	60.93	25.72	9.47	3.88
Steam-C	67.55	23.22	6.17	3.06
Water	62.28	24.57	8.38	4.76
LA/ChCl	54.61	24.62	14.18	6.58
$ZnCl_2$/ChCl	65.36	24.42	7.72	2.50
LA/$ZnCl_2$	63.34	22.10	10.54	4.02

注：C1对应283.3 ~ 283.5 eV处C—C/C—H键；C2对应284.7 ~ 285.1 eV处C—O键；C3对应285.9 ~ 286.4 eV处C═O键；C4对应287.3 ~ 287.7 eV处O—C═O键。

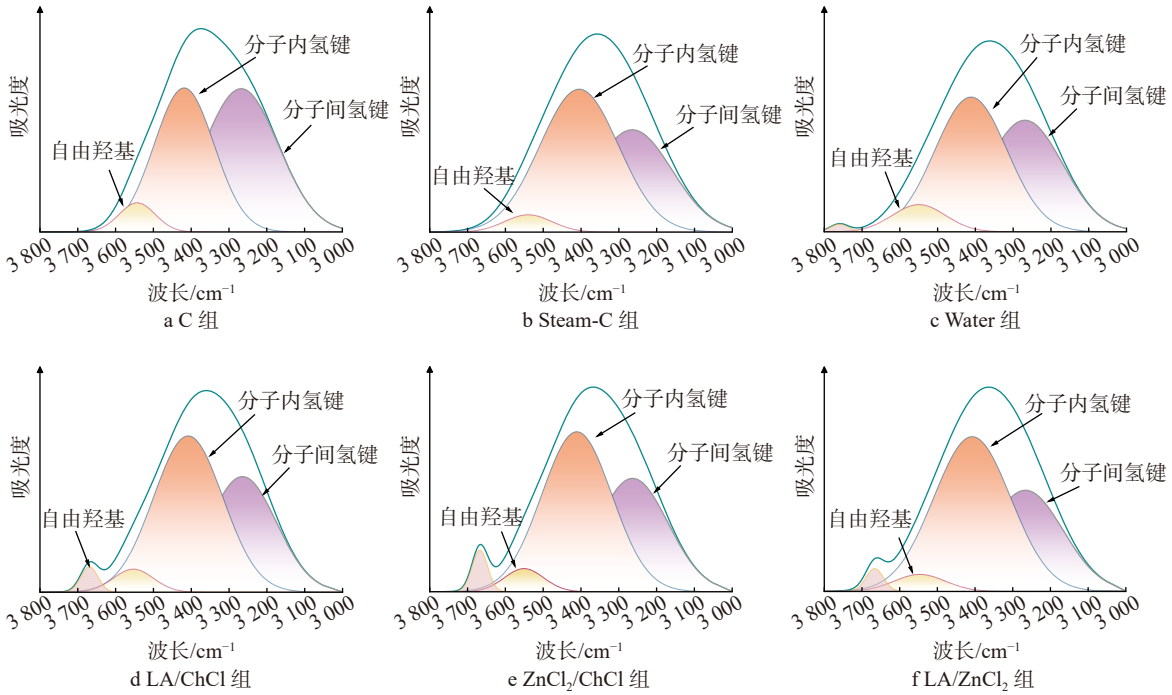


图 7 不同处理竹材的羟基拉伸振动区红外光谱分峰拟合图

Fig. 7 Peak fitting of the O−H stretching vibration region in FT-IR spectra of bamboo treated by different methods

表 2　不同处理组竹材的氢键类型及含量

Tab. 2　Hydrogen bond types and content in bamboo from different treatment

处理组	自由羟基/%	分子内氢键/%	分子间氢键/%
C	5.16	52.40	42.44
Steam-C	4.07	55.69	40.24
Water	8.05	49.21	42.75
LA/ChCl	6.83	54.18	39.00
$ZnCl_2$/ChCl	7.54	53.89	38.57
LA/$ZnCl_2$	6.15	57.30	36.55

注：纤维素自由羟基对应3 650 cm^{-1}和3 546 cm^{-1}处特征峰，纤维素中分子内氢键对应3 410 cm^{-1}处特征峰，纤维素分子间氢键对应3 265 cm^{-1}处特征峰。

组的分子间氢键含量降至最低(36.55%)，这一数据有力支撑了 LA/$ZnCl_2$ 体系具有最佳软化效果的结论。Zn^{2+}作为强配位中心，通过与纤维素羟基形成竞争性配位，成功破坏了原本紧固的纤维素链间氢键网络[45]，配合 LA 的渗透作用，使得纤维素微纤丝之间更易发生相对滑移，从而赋予了竹材在宏观上优异的弯曲变形能力。

2.5.3　化学骨架与聚集态结构

^{13}C NMR 谱图(图 8)进一步揭示了 DES 对竹材分子结构及聚集态的影响。在 151.7 ppm 处(代表木质素醚键连接的愈创木基 C3/C4 位)的信号强度在 DES 处理组(尤其是 LA/$ZnCl_2$)较对照组明显降低，不同 DES 体系此处的信号强度存在差异，其中 LA/$ZnCl_2$ 组下降最为明显，LA/ChCl 次之，$ZnCl_2$/ChCl 相对较弱，这说明 LA 更容易打断木质素中醚键结构(如 β-O-4 键)，在酸性 DES 与高温蒸汽作用下，醚键的断裂削弱了竹材细胞壁中 LCC 结构对分子链的束缚。同时，这种大分子网络的解聚降低了细胞壁的交联密度，与前文 DMA 分析中 T_g 的降低吻合。

此外，DES 组在 88.9 ppm 处(代表结晶区纤维素 C4)的信号均明显减弱，在而在 82.8 ppm 处(代表无定形区纤维素 C4)的信号相对增强。其中，LA/$ZnCl_2$ 组中变化最明显，$ZnCl_2$/ChCl 组和 LA/ChCl 组的信号变化幅度均弱于 LA/$ZnCl_2$ 组。说明 LA/$ZnCl_2$ 组对纤维素结晶区的影响最明显。65 ppm 处 C6 峰强的降低进一步证实了纤维素链表面羟基构象的改变，这与 C4 区域的变化规律高度一致，共同证实了 Zn^{2+} 和 LA 成功渗透并破坏了部分纤维素的结晶结构。这表明纤维素分子链的聚集态形式发生了重组，即原本高度有序排列的分子链束被解离，部分晶区转化为无定形区[46]。这种分子层面的结构转变降低了微纤丝的刚性，为竹材的软化提供了根本的结构基础。

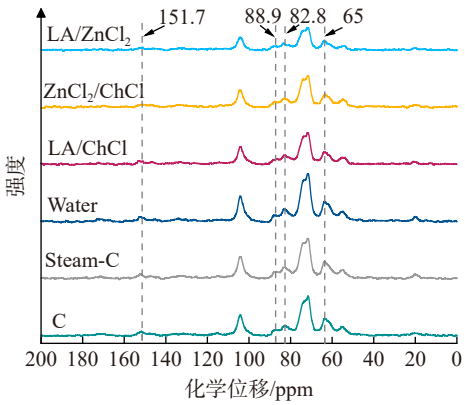


图 8　不同处理竹材的^{13}C NMR 光谱图

Fig. 8　^{13}C NMR spectra of bamboo treated by different methods

综合以上内容，LA/ChCl 通过酸性环境，促进半纤维素分解和木质素醚键断裂，但其难以对纤维素结晶区产生影响。$ZnCl_2$/ChCl 通过 Zn^{2+}对氢键的作用，容易改变纤维素分子链的氢键结构，但由于其酸性较低，对半纤维素和木质素的化学结构难以产生影响。而 LA/$ZnCl_2$ 由于兼具酸催化与金属离子配位的双重效应，LA 提供的酸性环境促进了半纤维素和木质素的破坏，使 Zn^{2+}更容易深入纤维素分子链中，通过配位作用影响氢键网络，为其获得最佳软化效果提供了分子层面的依据。

2.5.4　热稳定性

热解曲线(图 9)和热解参数(表 3)的差异侧面印证了软化处理影响了竹材化学结构，与 C 组相比，Steam-C 组和 Water 组的热解曲线和热解参数基本没有发生变化，说明温度和水分对竹材化学组分的影响有限，主要通过溶胀作用改善竹材软化效果。经 DES 预处理后，竹材的热解曲线和热解参数变化较为明显，表现出了更低的 T_i，表明其热分解更容易发生。DES 预处理促进了竹材化学结构变化，通过半纤维素水解、木质素醚键断裂等作用，有效破坏了竹材内部连接紧密的化学结构，暴露出更多的活性位点，使竹材的热解更容易发生。尤其是 LA 组(LA/ChCl、LA/$ZnCl_2$)T_i 下降较为明显，说明 LA 对碳水化合物结构的影响使竹材的热分解反应更容易发生。在酸性条件下，半纤维素会发生更剧烈的分解[47]，这与前文 FT-IR 分析中观察到的结果一致。而 $ZnCl_2$ 组($ZnCl_2$/ChCl、LA/$ZnCl_2$)的 T_{max} 提高，说明 Zn^{2+}可能对竹材中的纤维素聚集态结构产生了进一步影响[48]，结合 FT-IR 和^{13}C NMR 结果，说明 Zn^{2+}改变了纤维素中的氢键网络，从而改变了竹材的热解行为。

2.6　DES-高温蒸汽协同软化对竹材结晶构造的影响

2.6.1　晶体结构的 X 射线衍射分析

竹材的 XRD 图谱显示(图 10)所有样品均在

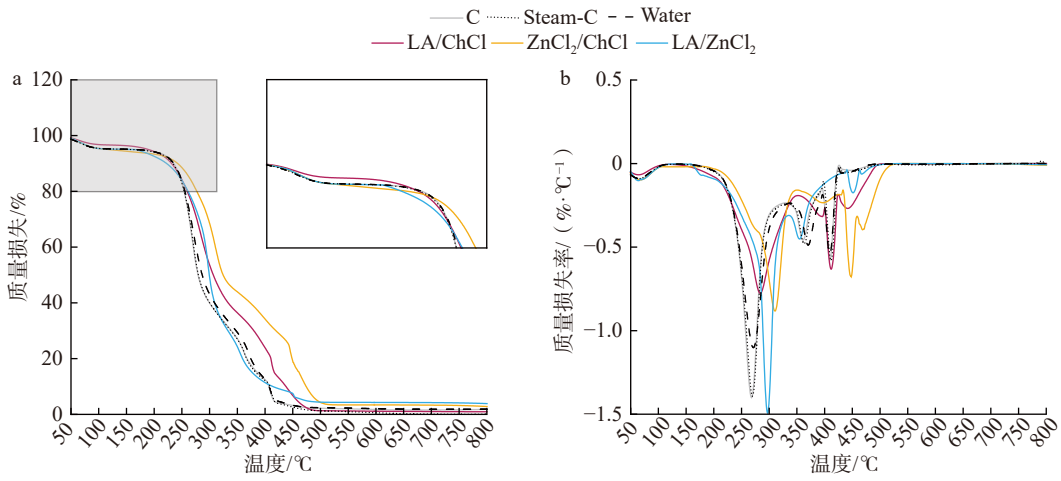


图 9 不同处理竹材的 TG(a)和 DTG 曲线(b)

Fig. 9 TG (a) and DTG curves (b) of bamboo treated by different methods

表 3 不同处理竹材的初始分解温度及最大失重率温度

Tab. 3 Initial decomposition temperature and maximum weight loss temperature of bamboo treated by different methods ℃

处理组	初始分解温度(T_i)	最大失重率温度(T_{max})
C	171.51	267.09
Steam-C	173.32	268.69
Water	160.96	274.15
LA/ChCl	134.23	284.87
$ZnCl_2$/ChCl	159.80	306.82
LA/$ZnCl_2$	128.67	295.29

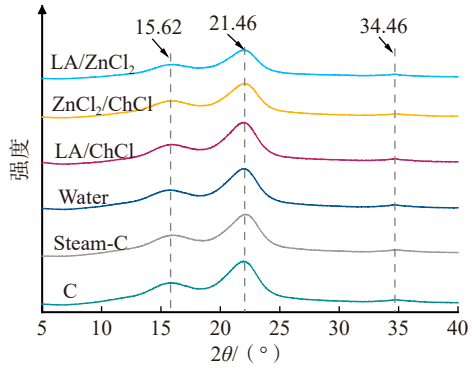


图 10 不同处理竹材的 XRD 图谱

Fig. 10 XRD spectra of bamboo treated by different methods

15.62°、21.46°、34.46°附近呈现出典型的纤维素 I 晶型特征衍射峰，这表明软化处理主要作用于聚集态结构的有序度，未改变纤维素的晶型结构。结晶度计算结果(表 4)揭示了竹材在软化过程中“无定形区降解”与“结晶区破坏”两种机制的竞争关系。Water 组和 LA/ChCl 组的结晶度较未处理材(33.90%)分别上升至 35.30% 和 34.20%，这与前文 FT-IR 分析一致，即在酸性或水热条件下，半纤维素等无定形组分发生降解移除，导致体系中残留的纤维素结晶区相对含量被动升高。

与之形成鲜明对比的是，尽管同样发生了无定形组分的移除，$ZnCl_2$ 组($ZnCl_2$/ChCl、LA/$ZnCl_2$)的结晶度却呈下降趋势。特别是 LA/$ZnCl_2$ 组，其结晶度降至 30.30%。这一反常的降低有力证实了在水热环境打开分子通道后，Zn^{2+}不仅作用于无定形区，更深度渗透至纤维素微纤丝内部，破坏了晶格内的氢键网络，导致部分结晶区转化为无定形区[49]。同时，该组晶体尺寸略有增加，结合 TG/DTG 测试结果，推测在 DES 的作用下，纤维素晶体结构发生了重排，溶剂强烈的溶胀作用会选择性影响纤维素晶体结构，对于易于溶胀的区域影响更大[50]，小尺寸的不完整晶体更容易受到 DES 影响出现破坏。这一结果与前

表 4 不同处理竹材的纤维素结晶度、晶体尺寸、晶面间距及纤维取向度

Tab. 4 Cellulose crystallinity, crystal size, interplanar spacing, and fiber orientation of bamboo treated by different methods

处理组	结晶度/%	晶体尺寸/Å	晶面间距/Å	纤维取向度/%
C	33.90	29.3	4.05	85.40
Steam-C	32.70	29.3	4.02	86.60
Water	35.30	29.1	4.05	86.40
LA/ChCl	34.20	30.1	4.05	82.60
$ZnCl_2$/ChCl	32.90	29.8	4.04	83.70
LA/$ZnCl_2$	30.30	30.8	4.05	82.50

文 NMR 中 C4 峰位的变化（结晶峰减弱，无定形峰增强）高度吻合，进一步确认了 LA/$ZnCl_2$ 体系对纤维素结晶区的影响是其实现高效软化竹材的关键机制。

2.6.2　微纤丝取向的小角 X 射线散射分析

二维散射图样中沿赤道方向的纺锤形信号表明，微纤丝主要沿竹材生长方向（子午方向）排列。结合图 11 的定量分析可知，仅经过蒸汽或水处理的竹材，其微纤丝取向度较未处理材（85.40%）略有上升（86.60% 和 86.40%）。这可能是由于基质物质的降解使得微纤丝束间的黏合作用减少，导致纤维素束在高温下发生物理收缩和重排，排列更加紧凑有序，这也解释了为何这些组别的刚性下降幅度有限。

相比之下，LA/$ZnCl_2$ 组的微纤丝取向度降至最低（82.50%），且在方位角分布图中表现为峰宽的增加。取向度降低现象是 DES 溶胀与润滑作用的结果：DES 分子插入微纤丝之间，不仅切断了微纤丝间的横向连接（LCC 网络及氢键），还起到了分子层面的润滑作用，使得原本高度定向的微纤丝在应力或热作用下发生松弛和随机化偏转。综上所述，LA/$ZnCl_2$ 体系的软化机制在聚集态结构层面可归纳为：Zn^{2+}协同 LA 破坏了纤维素晶体结构（结晶度降低），同时 DES 的溶胀作用导致微纤丝排列松弛（取向度降低）。这样的双重效应极大地降低了竹材细胞壁的刚性，使其获得最优的软化效果。

2.7　DES-高温蒸汽协同软化机制分析

基于上述物理力学性能、热机械性能及微观结构的系统表征，本研究提出了 DES（特别是 LA/$ZnCl_2$）协同高温蒸汽软化毛竹的机制模型（图 12）。该协同软化机制主要包含化学解构与物理增塑两个层面。

在化学解构层面，高温蒸汽与酸性 DES 组分（LA 及 Zn^{2+}）表现出明显的协同效应。高温蒸汽不仅提供了半纤维素水解反应所需的水分，还提供了打破化学键所需的热活化能，极大地加速了酸性 DES 对细胞壁的攻击效率。在此水热环境下，酸性 DES 催化了半纤维素的去乙酰化及水解，同时诱导木质素中 β-O-4 醚键断裂，导致连接细胞壁组分的 LCC 网络部分解构。这种交联结构的破坏降低了细胞壁的交联密度，解除了对纤维素微纤丝的束缚。

在物理增塑与结构重组层面，高温蒸汽通过湿热作用首先使细胞壁发生溶胀，打开了微孔隙通道，克服了 DES 流变黏度大的传质阻力，促使其快速深入渗透至细胞壁内部。随后，小分子的 DES 组分与水分子共同作为高效增塑剂插入分子链间，扩大了自由体积。更为关键的是，Zn^{2+}凭借强配位能力深入纤维素结晶区，破坏了链间氢键网络，导致部分有序的纤维素晶体转化为松散的无定形区；同时，DES 的润滑作用使得微纤丝在热作用下发生取向度的降低。

综上所述，LA/$ZnCl_2$ 体系通过“降解基质（化学）”与“解构晶体（物理）”的双重路径，极大削弱了竹材细胞壁的刚性，从而赋予其优异的软化变形能力。

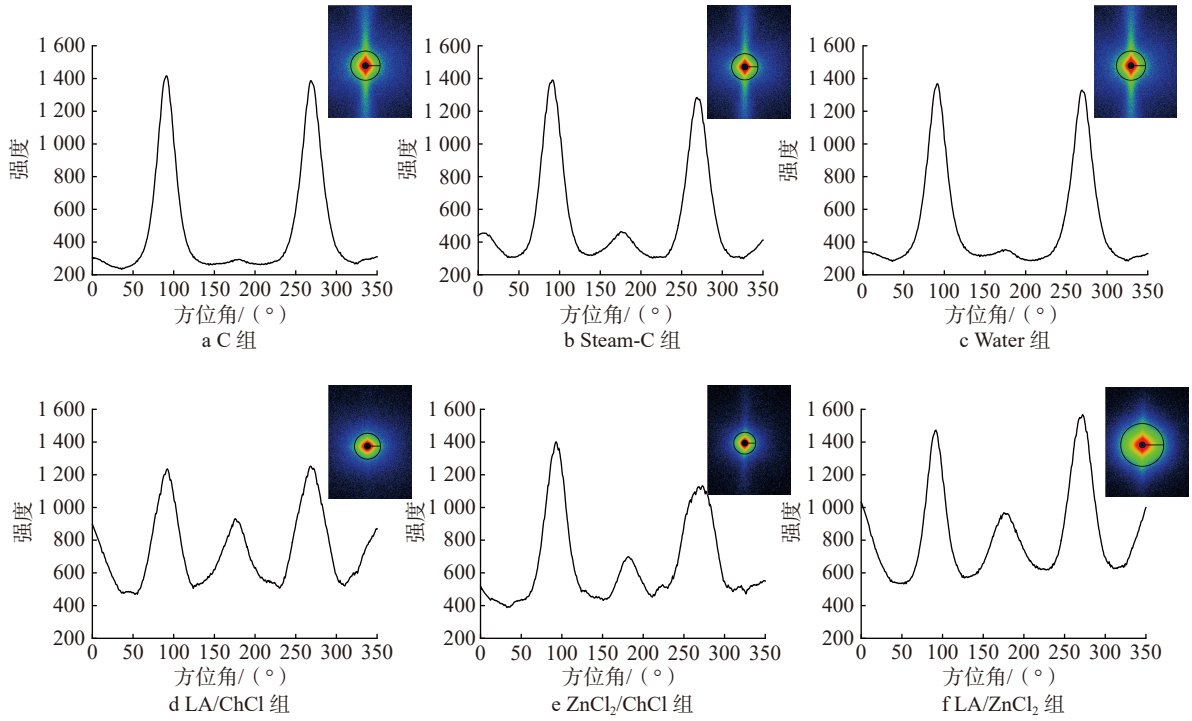


图 11　不同处理竹材的二维 SAXS 图像散射信号积分

Fig. 11　Integration of scattering signals in two-dimensional SAXS images of the bamboo from different treatments

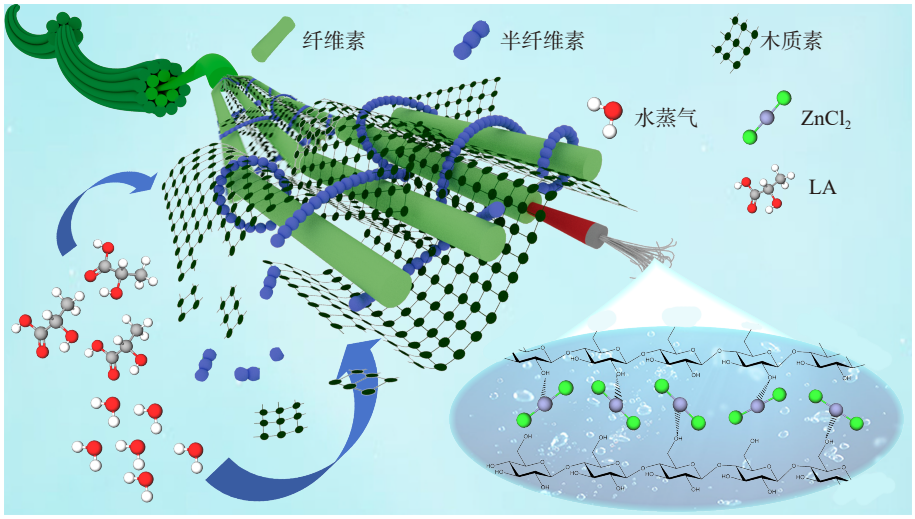


图 12 $LA/ZnCl_2$ 预处理−高温蒸汽协同处理竹材的软化机制

Fig. 12 Mechanism of bamboo softening via $LA/ZnCl_2$ pretreatment combined with high-temperature steam treatment

3 结 论

本研究利用 3 种 DES(LA/ChCl、$ZnCl_2$/ChCl、$LA/ZnCl_2$)协同高温蒸汽软化毛竹，通过物理力学性能测试及微观结构表征，系统揭示了其协同软化机制。主要结论有以下 3 点。

(1) 研究确立了 DES 协同软化的最佳工艺参数。综合对比软化时间、温度及质量分数对软化效果的影响，发现 70% $LA/ZnCl_2$ 体系表现最佳；在 130 ℃ 蒸汽下处理 1 h，竹材短时压缩率达到 57.92%(较未处理材提升约 165%)，弹性模量降至 9.15 GPa(较未处理材下降约 53%)，相较于仅用蒸汽处理材，短时压缩率提升了约 19%，弹性模量下降了约 38%，软化效果明显优于单一蒸汽处理，实现了最佳的软化效果。

(2) 研究阐明了基于组分降解与氢键解构的化学机制。酸性 DES 与高温蒸汽协同促进了半纤维素的水解移除及木质素中 β-O-4 醚键的断裂，导致束缚分子链运动的 LCC 网络部分解构。此外，$LA/ZnCl_2$ 有效破坏了纤维素分子间氢键网络，配合 DES 分子的物理增塑效应(T_g 明显降低)，从分子层面上促进了软化。

(3) 研究揭示了基于微纤丝结晶度与取向度同步下降的结构演变机制。软化处理导致纤维素聚集态结构重组。Zn^{2+}深入渗透破坏晶格，使结晶度从 33.90% 降至 30.30%；同时 DES 的溶胀润滑作用引起微纤丝取向度从 85.40% 降至 82.50%。更低的结晶度和更随机的微纤丝排列提高了细胞壁的塑性。

综上所述，$LA/ZnCl_2$ 预处理−高温蒸汽体系通过“降解基质(化学)”与“解构晶体(物理)”的双重路径，实现了毛竹的高效软化，为高附加值竹质重组材料的制造与竹材塑性加工提供有效途径。

参 考 文 献

[1] Du J, Yang K L, Yuan Z Q, et al. Effect of physical treatment methods on the properties of natural bamboo materials [J]. Construction and Building Materials, 2023, 394: 132170.

[2] Zhao X, Ye H, Chen F, et al. Bamboo as a substitute for plastic: research on the application performance and influencing mechanism of bamboo buttons [J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 446: 141297.

[3] Luan Y, Huang B, Chen L, et al. High-performance, low-cost, chemical-free, and reusable bamboo drinking straw: an all-natural substitute for plastic straws [J]. Industrial Crops and Products, 2023, 200: 116829.

[4] Chen X, Chen F, Jiang H, et al. Replacing plastic with bamboo: eco-friendly disposable tableware based on the separation of bamboo fibers and the reconstruction of their network structure [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(19): 7407−7418.

[5] 李欣, 钟土华, 陈红, 等. 毛竹不同构造中细胞化学成分及热稳定性研究 [J]. 北京林业大学学报, 2023, 45(8): 156−162.
Li X, Zhong T H, Chen H, et al. Chemical composition and thermal stability of cells in different structures of *Phyllostachys edulis* [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2023, 45(8): 156−162.

[6] 李喆喆, 施江靖, 陈红, 等. 竹材非对称性弯曲行为对弯曲构件性能的影响 [J]. 北京林业大学学报, 2025, 47(4): 168−176.
Li Z Z, Shi J J, Chen H, et al. Influence of asymmetric bending behavior of bamboo on performance of curved components [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2025, 47(4): 168−176.

[7] Xue Z, Sun F, Liu C, et al. Enhancing bamboo properties through rapid steam heat treatment: a study on physical and mechanical performance [J]. Construction and Building Materials, 2025, 473: 140990.

[8] Chen X, Wang X, Gu S, et al. Effects of alkali treatment on the

bending and fracture behavior of biomaterial bamboo [J]. Polymer Testing, 2025, 143: 108715.

[9] Lin F, Zhong H, Bao Y, et al. An efficient high-temperature saturated-steam process for bamboo flattening: crack generation and improvement mechanisms [J]. Construction and Building Materials, 2025, 473: 141074.

[10] Posta S D, Gallo V, Gentili A, et al. Strategies for the recovery of bioactive molecules from deep eutectic solvents extracts [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2022, 157: 116798.

[11] Zhu E, Zhang L, Zhang Q, et al. Ultrafast dissolution of intact wood via deep eutectic solvent-mediated pathways [J]. Green Chemistry, 2026, 28(8): 3638−3651.

[12] Chen Q, Chen Y, Wu C. Probing the evolutionary mechanism of the hydrogen bond network of cellulose nanofibrils using three DESs [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 234: 123694.

[13] Zhang Y, Zhou X, Zhang J, et al. Preparation process and performance study of transparent veneer treated with three metal salt-based deep eutectic solvent (MDES) [J]. Biomass and Bioenergy, 2026, 207: 108774.

[14] Alcalde R, Gutiérrez A, Atilhan M, et al. An experimental and theoretical investigation of the physicochemical properties on choline chloride-lactic acid based natural deep eutectic solvent (NADES) [J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 290: 110916.

[15] Ghareh Bagh F S, Shahbaz K, Mjalli F S, et al. Zinc (II) chloride-based deep eutectic solvents for application as electrolytes: preparation and characterization [J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, 204: 76−83.

[16] Sarjuna K, Ilangeswaran D. Preparation of some zinc chloride based deep eutectic solvents and their characterization [J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 33: 2767−2770.

[17] Zhu J, Shao C, Hao S, et al. Recent progress on the dissolution of cellulose in deep eutectic solvents [J]. Industrial Crops and Products, 2025, 228: 120844.

[18] Zhang L, Zhang C, Ma Y, et al. Lignocellulose pretreatment by deep eutectic solvent and water binary system for enhancement of lignin extraction and cellulose saccharification [J]. Industrial Crops and Products, 2024, 211: 118257.

[19] Wang X, Chen X, Shang L, et al. A straightforward and efficient gradient pressure method for bamboo flattening: strain and multi-scale deformation [J]. Composites Part B: Engineering, 2024, 272: 111232.

[20] Luan Y, Liu L, Ma Y, et al. An integrated hydrothermal process of bamboo flattening, densification and drying: mechanical properties and strengthening mechanisms [J]. Materials & Design, 2023, 226: 111610.

[21] Wang X, Huang Y, Zhang Y, et al. Influence of hot-pressing temperature and density on the physical and mechanical properties of bamboo scrimber [J]. Construction and Building Materials, 2024, 449: 138309.

[22] Chen M, Semple K, Hu Y A, et al. Fundamentals of bamboo scrimber hot pressing: mat compaction and heat transfer process [J]. Construction and Building Materials, 2024, 412: 134843.

[23] Zhang X, Zhou Z, Zhu Y, et al. High-pressure steam: a facile strategy for the scalable fabrication of flattened bamboo biomass [J]. Industrial Crops and Products, 2019, 129: 97−104.

[24] 国家技术监督局. 竹材物理力学性质试验方法: GB/T 15780—1995 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration. Test methods for physical and mechanical properties of bamboo: GB/T 15780−1995 [S]. Beijing: Standards Press of China, 1996.

[25] ASTM International. Standard test method for glass transition temperature (DMA Tg) of polymer matrix composites by dynamic mechanical analysis (DMA): ASTM D7028-07(2024) [S]. West Conshohocken: ASTM International, 2024.

[26] 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.

[27] Penttilä P A, Várnai A, Leppänen K, et al. Changes in submicrometer structure of enzymatically hydrolyzed microcrystalline cellulose [J]. Biomacromolecules, 2010, 11(4): 1111−1117.

[28] Chen M J, Zhang X Q, Matharu A, et al. Monitoring the crystalline structure of sugar cane bagasse in aqueous ionic liquids [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(8): 7278−7283.

[29] 安鑫. 毛竹纤维细胞壁微纤丝取向与超微构造研究 [D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2016.
An X. Microfibril orientations and ultrastructures of fibers wall from moso bamboo[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2016.

[30] Wang Y, Zhang Y, Zuo Y, et al. Bioinspired precision peeling of ultrathin bamboo green cellulose frameworks for light management in optoelectronics [J]. Nano-Micro Letters, 2025, 18(1): 19.

[31] Chen Z, Wang Y, Cheng H, et al. Hemicellulose degradation: an overlooked issue in acidic deep eutectic solvents pretreatment of lignocellulosic biomass [J]. Industrial Crops and Products, 2022, 187: 115335.

[32] Tong Z, Zeng S, Li X, et al. Glycosidic bond protection of cellulose during solvent dissolution by coordination interaction competition strategy [J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 328: 121665.

[33] 黄梦雪. 毛竹筒软化生产工艺及展平板性能研究 [D]. 杭州: 浙江农林大学, 2016.
Huang M X. Study on the softened process and flattened board performance of *Maso* bamboo tube[D]. Hangzhou: Zhejiang A & F University, 2016.

[34] Xu Y, Liu Y H, Xu L H, et al. Enhancing saccharification of bamboo shoot shells by rapid one-pot pretreatment of hydrated deep eutectic solvent [J]. Bioresource Technology, 2023, 380:

129090.

[35] Bao M, Zhao S, Tang R, et al. Effect of hygro-mechanical treatment combined with saturated steam on bamboo cell wall: Structural, chemical, and hygroscopic properties [J]. Industrial Crops and Products, 2024, 219: 119085.

[36] Kaima J, Preechawuttipong I, Peyroux R, et al. Experimental investigation of alkaline treatment processes (NaOH, KOH and ash) on tensile strength of the bamboo fiber bundle [J]. Results in Engineering, 2023, 18: 101186.

[37] Wang W, Xu Y, Zhu B, et al. Exploration of the interaction mechanism of lignocellulosic hybrid systems based on deep eutectic solvents [J]. Bioresource Technology, 2023, 385: 129401.

[38] Guo Y, Zhang J, Wang C, et al. Green pretreatment of lignocellulosic biomasses *via* deep eutectic solvents [J]. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2024, 39: 101569.

[39] Qin W, Yu H, Zhuang X, et al. Effect of microwave-assisted softening on the physicochemical properties of Moso bamboo [J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2024, 82(6): 1939−1952.

[40] Yuan T, Xiao X, Zhang T, et al. Preparation of crack-free, non-notched, flattened bamboo board and its physical and mechanical properties [J]. Industrial Crops and Products, 2021, 174: 114218.

[41] Ran Y, Lu D, Wang Y, et al. Construction of thermally-modified wood surface with super strong UV-resistance by in-situ modification of lignin [J]. Industrial Crops and Products, 2024, 213: 118400.

[42] Chen H, Sun C, Hu Y, et al. Reaction characteristics of metal-salt coordinated deep eutectic solvents during lignocellulosic pretreatment [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(2): 109531.

[43] Xiang E, Li Z, Zhao J, et al. Superheated steam treatment: an eco-friendly approach for enhancing dimensional stability and mold resistance of bamboo *via* cellular structures regulation and hemicelluloses degradation [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 330: 148072.

[44] Tian C, Duan C, Bie Y, et al. A deep eutectic solvent with bifunctional acid sites treatment to upgrade a bamboo kraft pulp into a cellulose-acetate grade dissolving pulp [J]. Carbohydrate Polymers, 2025, 348: 122942.

[45] Tong Z, Wang W, Zeng S, et al. Hydrogen bond reconstruction strategy for eutectic solvents that realizes room-temperature dissolution of cellulose [J]. Green Chemistry, 2022, 24(22): 8760−8769.

[46] Tong Z, Meng J, Liu S, et al. Room temperature dissolving cellulose with a metal salt hydrate-based deep eutectic solvent [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 272: 118473.

[47] Zhang J, Fu Y, Dong Y, et al. Pretreatment of bamboo with choline chloride-lactic acid integrated with calcium chloride hydrates deep eutectic solvent to boost bioconversion for ethanol production [J]. Industrial Crops and Products, 2023, 200: 116879.

[48] Tong Z, University N F, Liu S, et al. Super-robust cellulose rayon filaments engineered via molecular orientation-cross-linking assembly [J]. Nano Letters, 2025, 25(39): 14489−14496.

[49] Tong Z, Zeng S, Tang H, et al. A room temperature dissolution solvent and its mechanism for natural biopolymers: hydrogen bonding interaction investigation [J]. Green Chemistry, 2023, 25(13): 5086−5096.

[50] Kobayashi K, Isobe N, Kusumi R, et al. Elucidation of the specific ion effects and intermediate structures of cellulose fibers swollen in inorganic salt solutions via in situ X-ray diffraction [J]. Biomacromolecules, 2024, 25(2): 864−870.

（责任编辑 吴 娟
责任编委 曹金珍）