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

低浓度NaOH冻融预处理调控纤维素聚集态结构及Fock反应性能

李乐 肖梅婷 陈金园 曹学飞

Regulating cellulose supramolecular structure and Fock reactivity via low-concentration NaOH freeze-thaw pretreatment

Li Le, Xiao Meiting, Chen Jinyuan, Cao Xuefei

引用本文:
李乐, 肖梅婷, 陈金园, 曹学飞. 低浓度NaOH冻融预处理调控纤维素聚集态结构及Fock反应性能[J]. 北京林业大学学报, 2026, 48(7):184–194. doi: 10.12171/j.1000–1522.20260072
Li Le, Xiao Meiting, Chen Jinyuan, Cao Xuefei. Regulating cellulose supramolecular structure and Fock reactivity via low–concentration NaOH freeze–thaw pretreatment[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2026, 48(7):184–194. doi: 10.12171/j.1000–1522.20260072

在线阅读 View online: https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20260072

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

基于纤维素骨架的毛竹热处理材力学性能研究
Research on mechanical properties of *Phyllostachys edulis* heat treatment materials based on cellulose skeleton
北京林业大学学报, 2023, 45(7): 130–138. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20230079

纤维素电纺纳米纤维柔性表皮电极制备与性能
Preparation and property of cellulose electrospun nanofibers–based flexible epidermal electrodes
北京林业大学学报, 2024, 46(9): 132–140. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20240161

具有多刺激响应行为和自修复能力的纤维素纳米晶增强聚乙烯醇水凝胶
Cellulose nanocrystal reinforced polyvinyl alcohol hydrogels with multi–stimulus responsive behavior and self–healing properties
北京林业大学学报, 2025, 47(6): 152–161. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20250104

Janus氧化纤维素壳聚糖功能膜的制备及其性能
Preparation and performance of Janus oxidized cellulose–chitosan functional films
北京林业大学学报, 2025, 47(8): 173–181. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20250169

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

外源酸催化对木材半纤维素热降解规律的影响
Effects of exogenous acid catalysis on the thermal degradation law of wood hemicellulose
北京林业大学学报, 2022, 44(4): 147–156. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20210426

DOI:10.12171/j.1000−1522.20260072

低浓度 NaOH 冻融预处理调控纤维素聚集态结构及 Fock 反应性能

李 乐 肖梅婷 陈金园 曹学飞
（林木资源高效生产全国重点实验室，林木生物质化学北京市重点实验室，北京林业大学材料科学与技术学院，北京 100083）

摘要:【目的】为推进纤维素的高值化利用，亟需解决传统高浓度 NaOH 丝光化处理易导致纤维素降解，以及均相反应体系溶剂体系复杂、回收困难等问题。为此，本研究构建低浓度 NaOH 冻融预处理方法，旨在实现纤维素高效润胀、聚合度保持与反应性能提升，同时阐明冻融过程中纤维素结构活化与反应性能提升的作用机制。**【方法】**本研究以脱脂棉纤维为原料，采用低浓度 NaOH 冻融预处理对纤维素进行活化。通过对预处理前后纤维素的润胀行为、形貌、结晶结构、热稳定性及水分吸附–脱附行为进行表征，分析其结构变化和分子链可及性；并结合 Fock 反应性能测试和乙酰化反应，评价纤维素反应性能的提升效果，进一步阐明 NaOH 冻融预处理的作用机制。**【结果】**(1)NaOH 冻融预处理可以促进纤维素润胀，使纤维呈现球状或串珠状结构，并有助于保持较高聚合度。(2)NaOH 冻融预处理后，纤维素结晶度明显降低，且晶型转变所需 NaOH 质量分数降低。当 NaOH 质量分数由 0% 升高至 10% 时，纤维素结晶度由 80.21% 降低至 48.55%；在 NaOH 质量分数为 4% 时，纤维素晶型由 Ⅰ 型转变为 Ⅱ 型。(3)NaOH 冻融预处理可显著提升纤维素的反应性能。相同 NaOH 质量分数下，4% 和 8% NaOH 冻融处理样品的 Fock 反应性能分别为 77.43% 和 81.78%，较对应常温 NaOH 处理样品分别提高 52.27% 和 50.08%。(4)机制分析表明，低质量分数 NaOH 可削弱纤维素原有氢键网络并促进纤维初步润胀；冻融过程中 NaOH 局部浓缩、冰晶体积膨胀及解冻后水分通道的形成进一步促进碱液渗透和分子链松弛，从而增加反应位点暴露，提高纤维素反应性能。**【结论】**本研究通过低质量分数 NaOH 润胀与冻融过程协同作用，实现了棉纤维在非溶解条件下的温和结构活化。该方法能够降低纤维素结晶有序性，提高分子链可及性，并在较好保持聚合度的同时显著提升 Fock 反应性能和乙酰化取代度，为纤维素化学改性的温和预处理提供了有效途径。

关键词：冻融预处理；纤维素晶型转变；低浓度碱处理；聚合度保持；Fock 反应性能；纤维素乙酰化
中图分类号：TQ35；TS71；O636.1+1 **文献标志码：**A **文章编号：**1000−1522(2026)07−0184−11
引文格式：李乐，肖梅婷，陈金园，等. 低浓度 NaOH 冻融预处理调控纤维素聚集态结构及 Fock 反应性能［J］. 北京林业大学学报，2026，48(7)：184−194. Li Le, Xiao Meiting, Chen Jinyuan, et al. Regulating cellulose supramolecular structure and Fock reactivity via low-concentration NaOH freeze-thaw pretreatment[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2026, 48(7): 184−194.

Regulating cellulose supramolecular structure and Fock reactivity via low-concentration NaOH freeze-thaw pretreatment

Li Le Xiao Meiting Chen Jinyuan Cao Xuefei
(State Key Lab of Efficient Production of Forest Resources, Beijing Key Lab of Lignocellulosic Chemistry, School of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract:［**Objective**］To promote the high-value utilization of cellulose, it is necessary to address the cellulose degradation caused by traditional high-concentration NaOH mercerization treatment, as well as the

收稿日期: 2026−02−05 **修回日期:** 2026−05−14
基金项目: 国家自然科学基金项目(32571986)。
第一作者: 李乐。主要研究方向：纤维素改性。Email: lile_10@163.com 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: 曹学飞，副教授。主要研究方向：溶解浆、纤维素改性、纳米纤维素。Email：caoxuefei@bjfu.edu.cn 地址：同上。
本刊网址: https://j.bjfu.edu.cn；https://journal.bjfu.edu.cn

complex solvent systems and difficult solvent recovery associated with homogeneous reaction systems. In this study, a low-concentration NaOH freeze-thaw pretreatment method was developed to achieve efficient cellulose swelling, maintain the degree of polymerization, and improve cellulose reactivity. Meanwhile, the mechanism of cellulose structural activation and reactivity enhancement during the freeze-thaw process was clarified. [**Method**] Defatted cotton fibers were used as the raw material, and cellulose was activated by low-concentration NaOH freeze-thaw pretreatment. The swelling behavior, morphology, crystalline structure, thermal stability, and water adsorption-desorption behavior of cellulose before and after pretreatment were characterized to analyze structural changes and molecular-chain accessibility. Fock reactivity tests and acetylation reactions were further conducted to evaluate the improvement in cellulose reactivity and clarify the mechanism of NaOH freeze-thaw pretreatment. [**Result**] (1) NaOH freeze-thaw pretreatment promoted cellulose swelling, resulting in spherical or bead-like swollen morphology, while helping to maintain a relatively high degree of polymerization. (2) After NaOH freeze-thaw pretreatment, the crystallinity of cellulose decreased significantly, and the NaOH concentration required for cellulose crystal transition was reduced. When the NaOH concentration increased from 0% to 10%, the crystallinity decreased from 80.21% to 48.55%; a cellulose crystal transition from cellulose I to cellulose II occurred at a NaOH concentration of 4%. (3) NaOH freeze-thaw pretreatment significantly improved cellulose reactivity. Under the same NaOH concentration, Fock reactivity values of the samples treated with 4% and 8% NaOH freeze-thaw pretreatment were 77.43% and 81.78%, respectively, representing relative increases of 52.27% and 50.08% compared with the corresponding samples treated with NaOH at room temperature. (4) Mechanistic analysis indicated that low-concentration NaOH weakened the original hydrogen-bond network of cellulose and promoted initial fiber swelling. During the freeze-thaw process, local enrichment of NaOH, ice-crystal expansion, and the formation of water channels after thawing further promoted alkali penetration and molecular-chain relaxation, thereby increasing the exposure of reaction sites and improving cellulose reactivity. [**Conclusion**] Through the synergistic effect of low-concentration NaOH-induced swelling and the freeze-thaw process, mild structural activation of cotton fibers was achieved under non-dissolving conditions. This method reduced the crystalline order of cellulose, enhanced molecular-chain accessibility, and significantly improved Fock reactivity and the degree of substitution after acetylation while maintaining a relatively high degree of polymerization. This study provides an effective approach for the mild pretreatment of cellulose prior to chemical modification.

Key words: freeze-thaw pretreatment; cellulose crystal transition; low-concentration alkali treatment; degree of polymerization; Fock reactivity; cellulose acetylation

纤维素是自然界中储量最丰富的天然高分子之一，具有可再生、环境友好和生物相容性等优势[1]，在再生纤维、膜材料及功能高分子材料等领域具有广阔的应用前景[2]。但纤维素分子链间致密的氢键网络及较高的结晶度使其羟基位点难以充分暴露，反应性能受到明显限制，进而影响其化学反应效率[3]。因此，在纤维素化学改性前进行适当预处理，以提高其反应性能，对于促进纤维素的高效利用具有重要意义[4]。

近年来，研究者们提出了机械粉碎、蒸汽爆破、酸处理及碱处理等纤维素预处理方法，以改善纤维素反应性能[5]。然而，机械处理通常需要较高能耗，蒸汽爆破等方法对设备和处理条件具有较高要求，而酸处理条件较为敏感且易出现过度水解等问题。相比之下，碱处理具有操作相对简便、处理效果明显等优势，因此在纤维素结构调控和反应性能提升中应用广泛[6]。其中，高质量分数 NaOH 丝光化处理是纤维素结构活化中应用较早的碱处理方法[7]，其作用主要源于 NaOH 溶液（18% ~ 28%）对纤维内部聚集态结构的强烈润胀和重排。这种结构变化能够增加纤维素中无定形区比例，降低反应试剂进入纤维内部的阻力，从而改善纤维素反应性能。然而，丝光化处理对纤维结构的作用较强，在提高纤维素可及性的同时，也可能引起分子链损伤和聚合度下降，进而影响后续产品性能[8]。因此，如何在降低 NaOH 质量分数的同时实现纤维素结构的有效活化，仍是值得关注的问题。

低温碱性体系的相关研究为解决这一问题提供

了思路。Cai 等[9]研究表明，低温 NaOH/尿素体系能够在较低 NaOH 质量分数下削弱纤维素分子链间作用，并促进纤维素快速溶解。这说明低温条件有助于增强碱性体系对纤维素聚集态结构的扰动作用。然而，NaOH/尿素体系主要用于纤维素溶解与再生加工，其处理目标并非在保持纤维形态的基础上实现结构活化。与该体系不同，不含尿素等助剂的低质量分数 NaOH 冻融处理更侧重于在非溶解条件下调控纤维素的聚集态结构。Kugo 等[10]采用低质量分数 NaOH 溶液对漂白浆进行冻融处理，阐明了低质量分数 NaOH 条件下纤维素晶体从纤维素 Ⅰ向纤维素 Ⅱ转变的机制，表明冻融过程有助于增强 NaOH 对纤维素晶态结构的作用。Cao 等[11]以漂白甘蔗渣纤维为原料，采用冻融辅助低质量分数 NaOH 处理实现纤维丝光化。结果表明，与传统高浓度碱处理相比，冻融辅助处理可在 5.0% NaOH 条件下实现纤维素 Ⅰ向纤维素 Ⅱ的转变，并有助于抑制纤维素碱性降解。上述研究表明，冻融过程能够强化低质量分数 NaOH 对纤维素晶态结构和聚集态结构的调控作用，为在较低碱浓度下实现纤维素结构活化提供了依据。然而，现有研究多侧重于冻融条件下 NaOH 对纤维素结构演变的调控作用，而由此引起的结构变化与纤维素反应性能之间的关联仍缺乏系统分析。

基于此，本研究拟采用脱脂棉纤维为研究对象，构建低质量分数 NaOH 冻融预处理策略，以冻融过程促进纤维素的高度润胀和结构活化，在保持聚合度的同时提高其反应性能。本研究将以常温 NaOH 处理为对照，系统考察 NaOH 冻融预处理对纤维素聚集态结构、分子链可及性及反应性能的影响，旨在阐明 NaOH 冻融处理提高纤维素反应性能的作用机制，为低质量分数 NaOH 条件下实现纤维素温和活化及高效化学改性提供参考。

1 材料与方法

1.1 材 料

脱脂棉纤维购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司；氘代二甲亚砜（DMSO-d_6）和 NaOH 均购自安徽泽升科技股份有限公司；二硫化碳（CS_2）和淀粉指示剂（2%）均购自上海麦克林生化科技股份有限公司；硫酸、乙酸酐和乙醇均为分析纯，购自北京蓝弋化工产品有限责任公司；重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$）和硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3$）购自天津希恩思奥普德科技有限公司；碘化钾（KI）购自上海笛柏生物科技有限公司；乙酸购自上海吉至生化科技有限公司；铜乙二胺溶液购自中国制浆造纸研究院有限公司。所有试剂均为分析级，使用时无需进一步纯化。

1.2 试样的制备

分别配制 NaOH 溶液，其 NaOH 质量分数分别为 2%、4%、6%、8% 和 10%。将 1 g 脱脂棉纤维置于 50 mL NaOH 溶液中充分浸渍后，在−18 ℃ 条件下冷冻 12 h，随后于室温下自然解冻，得到 NaOH 冻融预处理样品 FT_x。其中，x 表示 NaOH 质量分数，以去离子水进行冻融处理的样品记为 FT_0。

为探究冻融过程对棉纤维结构和反应性能的影响，设置未经冻融处理的常温对照组。将脱脂棉纤维分别置于去离子水、4% NaOH 和 8% NaOH 溶液中，在室温下浸渍处理，所得样品分别记为 R_0、R_4 和 R_8。

1.3 纤维素结构及性能表征

1.3.1 取向特征与微观形貌

采用偏光显微镜（polarized optical microscopy，POM；DM2500，德国徕卡公司）在交叉偏振条件下分析 FT_x、R_0、R_4 和 R_8 样品的纤维取向特征；采用扫描电子显微镜（scanning electron microscopy，SEM；Regulus8100，日本日立公司）分析 FT_x 样品的微观形貌变化。

1.3.2 化学结构与结晶特征

采用傅里叶变换红外光谱仪（Fourier transform infrared spectroscopy，FT-IR；Nicolet iN10，美国赛默飞世尔科技有限公司）表征 FT_x 样品的化学结构，扫描波数范围为 400 ~ 4 000 cm^{-1}，分辨率为 4 cm^{-1}。

通过毛细管黏度计法测定 FT_x 样品的黏度，并根据式（1）计算各样品的平均聚合度（D_P）。

$$D_P^{0.905} = 0.75[\eta] \tag{1}$$

式中：D_P 为纤维素的平均聚合度，$[\eta]$ 为纤维素−铜乙二胺溶液的特性黏度。

采用 X 射线衍射仪（X-ray diffraction，XRD；D8 ADVANCE，德国布鲁克公司）分析 FT_x 样品的结晶特征，扫描角度 2θ 为 5° ~ 60°，步长为 1(°)/min，根据式（2）计算纤维素的结晶度[12]。

$$C_{rI} = \frac{A_{Cry}}{A_{Tot}} \times 100\% \tag{2}$$

式中：C_{rI} 为纤维素结晶度，A_{Cry} 为所有结晶峰积分面积，A_{Tot} 为衍射峰总积分面积。

1.3.3 热稳定性

采用热重分析仪（thermal gravimetric analyzer，TGA；DTG-60，日本岛津公司）分析 FT_x 样品的热降解行为，在氮气气氛下以 10 ℃/min 的速度从 30 ℃ 加热至 600 ℃。

1.3.4 分子链可及性

为了评估棉纤维的分子链可及性，以水分子为

探针，采用动态水分吸附−脱附分析仪（dynamic vapor sorption，DVS；SPSx-1μ-Highload，德国普优米德公司）测定 FT_x 样品在不同相对湿度条件下的平衡含水率。测试前，分别取约 20 mg FT_x 样品，于 60 ℃ 条件下干燥至质量不变。随后将样品置于 DVS 测试腔中，在 25 ℃ 条件下进行测试。测试过程中，相对湿度按 0%→95%→0% 的程序变化，其中 0% ~ 90% 阶段以 10% 为步长，最高相对湿度为 95%。每一湿度条件下，当样品质量变化速率低于 0.002%/min 时，认为样品达到吸附或解吸平衡，并记录其平衡质量。

1.3.5　反应性能

为评估棉纤维反应性能的变化，采用 Tian 等[13]改进的 Fock 法对 FT_x、R_0、R_4 和 R_8 样品进行测试。该方法通过测定纤维素与二硫化碳反应后形成可溶性纤维素黄酸酯的比例，表征纤维素的反应性能。具体步骤：在预处理的基础上，将体系中 NaOH 质量分数调节至 9%，随后加入二硫化碳进行黄化反应，使部分纤维素生成可溶性纤维素黄酸酯。反应结束后，对反应体系进行稀释并分离未反应残渣，取上清液经酸化处理后加入氧化剂进行氧化，再通过滴定测定溶解纤维素含量。根据滴定结果计算纤维素溶解百分比，并根据式(3)计算样品的 Fock 反应性能（Fock reactivity，F_r）。

$$F_r=\frac{\left\{V_1C_1-\left(V_2C_2\times\frac{100}{40}\right)\times\frac{1}{6}\right\}\times M\times\frac{1}{4}\times\frac{100}{10.4}}{m}\times100\% \tag{3}$$

式中：M 表示葡萄糖单元分子量（162 g/mol），m 表示纤维素的绝干质量（g），V_1 表示 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的体积（0.01 L），C_1 表示 $K_2Cr_2O_7$ 浓度（0.17 mol/L），V_2 表示消耗 $Na_2S_2O_3$ 溶液的体积（L），C_2 表示 $Na_2S_2O_3$ 溶液的浓度（0.1 mol/L），100/40 表示从 100 mL 定容液中取 40 mL 进行滴定，1/6 表示每个重铬酸根离子消耗 6 个硫代硫酸根离子，1/4 表示每个葡萄糖单位消耗 4 个重铬酸根离子，100/10.4 表示从 100 g 黏胶液中取出 10 mL 等分试样（相当于 10.4 g）。

为进一步验证 NaOH 冻融预处理对棉纤维后续化学反应性能的影响，对 FT_x 样品进行乙酰化反应，并以乙酰化产物的乙酰基含量（acetyl content，A_c）和取代度（degree of substitution，DS）作为评价指标。具体步骤：将 FT_x 样品经乙酸预活化后，在浓硫酸催化作用下与乙酸酐于 70 ℃ 反应 1 h。反应结束后，将产物充分洗涤至中性，并经干燥得到乙酰化 FT_x 样品。随后采用 FT-IR 和核磁共振氢谱（proton nuclear magnetic resonance spectroscopy，^{1}H NMR；BRUKER AVANCE 400，德国布鲁克公司）对乙酰化产物的化学结构及取代程度进行表征。

其中，FT-IR 用于分析乙酰化 FT_x 样品中乙酰基特征吸收峰的变化，并根据 1 745 cm^{-1} 处乙酰基 C═O 吸收峰与 1 046 cm^{-1} 处 C—O 吸收峰的吸光度比值，按式(4)计算乙酰化 FT_x 样品的 A_c[14]。

$$A_c=\frac{I_{1745}/I_{1046}}{0.028\,2}\times100\% \tag{4}$$

式中：I_{1745} 表示 1 745 cm^{-1} 处乙酰基 C═O 的吸光度值；I_{1046} 表示 1 046 cm^{-1} 处 C—O 的吸光度值。

在此基础上，为进一步表征乙酰化 FT_x 样品的乙酰化程度，采用 ^{1}H NMR 计算乙酰化产物的 DS。取 10 mg 乙酰化样品溶解于 0.5 mL DMSO-d_6 中进行测试，并根据谱图中乙酰基甲基质子峰与纤维素脱水葡萄糖单元质子峰的积分面积计算 DS。

2　结果与讨论

2.1　棉纤维的取向特征与微观形貌

如图 1 所示，常温 NaOH 处理棉纤维样品 R_0、R_4 和 R_8 在暗场下均呈现较明显的双折射特征和干涉色，说明纤维内部微晶排列仍保留一定的有序性。在明场下各样品纤维整体轮廓连续完整，未观察到明显破坏。随着 NaOH 质量分数升高，纤维仅出现一定程度的局部润胀和形貌变化，整体结构仍基本

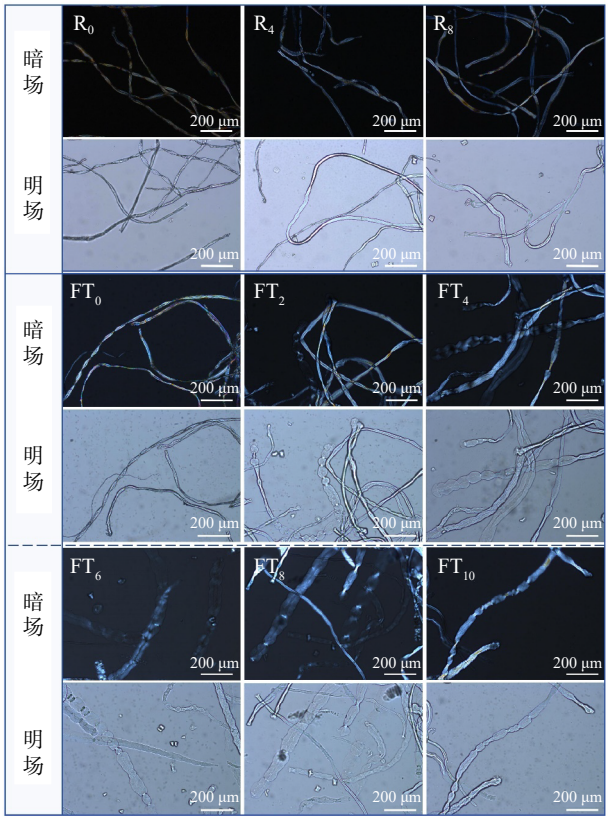


图 1　NaOH 溶液预处理后棉纤维的 POM 图像

Fig. 1　POM images of the cotton fibers pretreated with NaOH solution

保持，说明常温低质量分数 NaOH 处理对纤维双折射特征及整体形态的影响较为有限。与常温 NaOH 处理相比，NaOH 冻融预处理后纤维的形貌变化更为明显。FT_0 样品纤维轮廓较为均一，没有发生明显膨胀。当 NaOH 质量分数为 2% 时，FT_2 样品中部分纤维已出现局部球状或串珠状膨大，即典型的“鼓泡”结构[15]，表明冻融条件下纤维在较低碱浓度时即发生了润胀。文献报道，传统冷碱体系中纤维素鼓泡现象多出现在−5 ℃、约 7.6% NaOH 条件，而本研究中 2% NaOH 时已可观察到鼓泡现象，说明冻融过程可能增强了碱液对纤维聚集态结构的扰动作用。同时，FT_2 鼓泡区域在暗场下干涉色减弱、局部亮度下降，表明该区域双折射特征减弱，纤维内部有序结构已发生一定程度的松弛与扰动[16]。随着 NaOH 质量分数升高，FT_4 样品中的鼓泡现象更加清晰。FT_2 和 FT_4 纤维在暗场下虽仍保留部分彩色干涉区域，但面积有所减少，表明纤维双折射特征减弱，内部有序结构发生松弛。当 NaOH 质量分数提高至 6% 和 8% 时，鼓泡现象最为明显，纤维直径显著增加。FT_6 和 FT_8 在暗场下干涉色进一步减弱，局部区域主要呈现白色，说明纤维发生了更充分的润胀，原有结晶结构受到更明显扰动。相比之下，FT_{10} 样品的润胀程度较 FT_6 和 FT_8 略有减弱，表明纤维素润胀并非随 NaOH 质量分数升高持续增强，而是在一定质量分数范围内达到较高水平后出现下降，这与纤维素在碱液中的润胀行为存在极值的报道一致[17]。综合来看，6% 和 8% NaOH 条件下冻融预处理对纤维形貌和双折射特征的影响最为显著。

如图 2 所示，FT_0 样品纤维表面整体较为平整致密，沿纤维轴向可见少量细微条纹。经冻融预处理后，纤维表面形貌发生了明显变化。FT_2 样品纵向纹理较 FT_0 更为清晰，但整体变化仍有限。当 NaOH 质量分数升高至 4% 和 6% 时，纤维表面褶皱和起伏明显增多，粗糙度进一步提高，说明冻融预处理对纤维表层结构的影响逐渐增强[18]。FT_8 样品仍表现出较明显的纵向沟纹和粗糙表面，而 FT_{10} 样品局部则呈现片层状起伏和较大尺度褶皱，其粗糙程度较 FT_6 和 FT_8 未继续明显增强。整体来看，冻融预处理使纤维表面由相对平整致密逐渐转变为沟纹和褶皱更明显的形貌特征，表明纤维表层结构发生了不同程度的松弛。值得注意的是，在整个处理过程中未观察到明显断裂或颗粒化现象，说明该处理主要改变了纤维表层形貌，而未对纤维整体结构造成明显破坏。

2.2 棉纤维的化学结构与结晶特征

如图 3a 所示，所有样品均呈现典型的纤维素特征吸收峰，说明其基本化学结构未发生明显改变。3 345 cm^{-1} 处的吸收峰归属于纤维素分子内及分子间 O—H 的伸缩振动。1 647 cm^{-1} 附近的吸收峰通常与结合水中 O—H 键的弯曲振动有关，表明纤维素具有一定吸水能力。1 433 cm^{-1} 处吸收峰归因于 C—H 键不对称角变形振动，1 150 cm^{-1} 处吸收峰归属于糖苷键及 C—O—C 骨架的伸缩振动[19]，901 cm^{-1} 附近对应于 β-1,4-糖苷键的特征峰[20]。如图 3b 所示，随着 NaOH 质量分数升高，纤维素的聚合度呈逐步下降趋势。其中，FT_0 的聚合度为 908，当 NaOH 质量分数为 2% 时，FT_2 聚合度降至 802。NaOH 质量分数继续升高，FT_4、FT_6 和 FT_8 的聚合度变化较小，而当 NaOH 质量分数进一步升高至 10% 时，FT_{10} 的聚合度明显降至 688。上述结果表明，NaOH 处理对纤维素分子量具有一定影响，且随着碱浓度的增加而增强。在较高质量分数的 NaOH 处理条件下，纤维素分子链发生了一定程度的断裂或降解，从而导致聚合度降低[21]。

如图 4 所示，FT_0 在 $2\theta \approx 14.9°$、16.5°和 22.7°处出现典型的纤维素 Ⅰ 型衍射峰，分别对应于纤维素

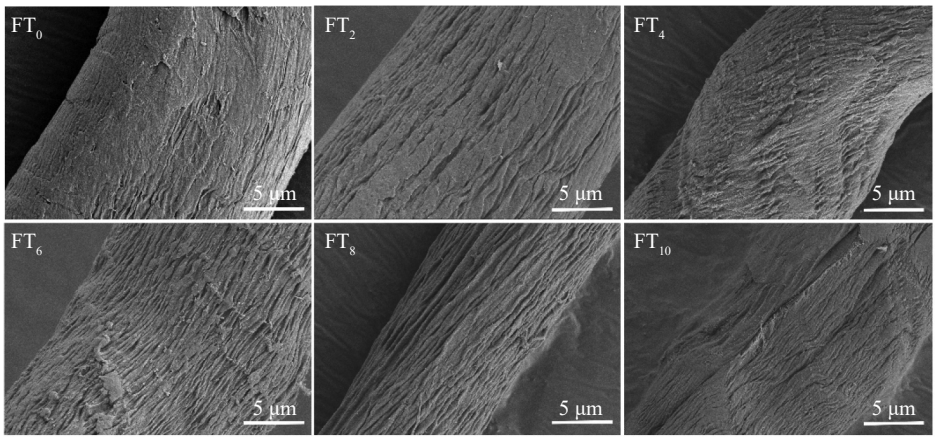


图 2 NaOH 冻融预处理后棉纤维的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of cotton fibers pretreated with NaOH freeze-thaw treatment

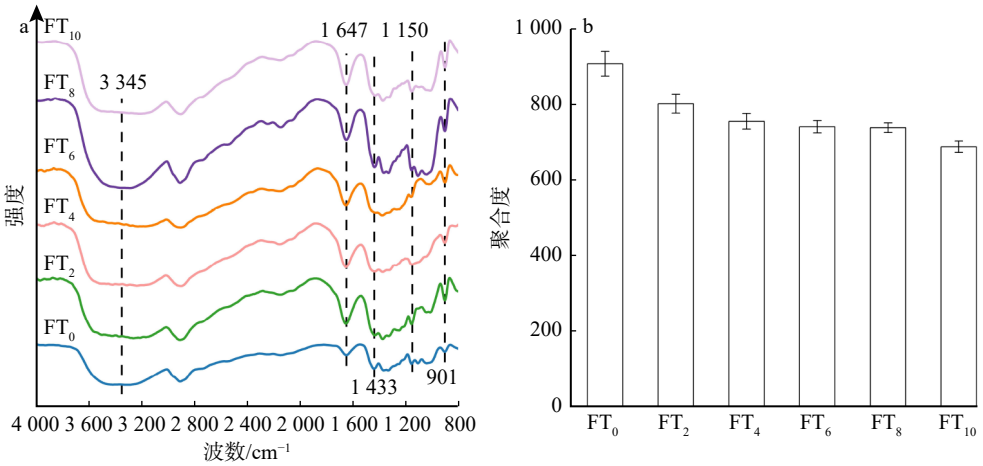


图 3　NaOH 冻融预处理后棉纤维的(a)FT-IR 谱图和(b)聚合度

Fig. 3　FT-IR spectra (a) and D_P (b) of the cotton fibers pretreated with NaOH freeze-thaw treatment

的(1$\bar{1}$0)、(110)和(200)晶面[22]。经 2% NaOH 冻融预处理后，FT_2 的晶型结构未发生明显变化。当 NaOH 质量分数提高至 4% 时，FT_4 在 $2\theta \approx 20.2°$附近出现了典型的纤维素 II 型特征衍射峰，而位于 $2\theta \approx 22.7°$的纤维素 I 型的特征衍射峰强度明显减弱，这一结果表明 FT_4 中纤维素晶型由纤维素 I 型向纤维素 II 型转变。随着 NaOH 质量分数进一步升高，FT_6、FT_8 和 FT_{10} 主要表现为纤维素 II 型晶体特征，说明其晶体结构已转变为以纤维素 II 型为主。传统碱处理中，纤维素晶型在约 5% ~ 10% NaOH 时开始转变，并在约 15% NaOH 时完全转为纤维素 II 型[23]，相比之下，本研究中纤维素在 4% NaOH 冻融预处理后即出现纤维素 II 型特征衍射峰，FT_6、FT_8 和 FT_{10} 进一步表现出明显的纤维素 II 型晶体结构，进一步说明冻融过程降低了纤维素晶型转变所需的 NaOH 质量分数。经 NaOH 冻融预处理后的各样品的结晶度均低于 FT_0(80.21%)，且随着 NaOH 质量分数的提高呈下降趋势，其中 FT_{10} 最低，仅为 48.55%。这表明冻融预处理能在低质量分数 NaOH 条件下削弱纤维素晶区的有序性，使部分结晶区域向无定形结构转变，从而导致纤维素的结晶度降低[24]。

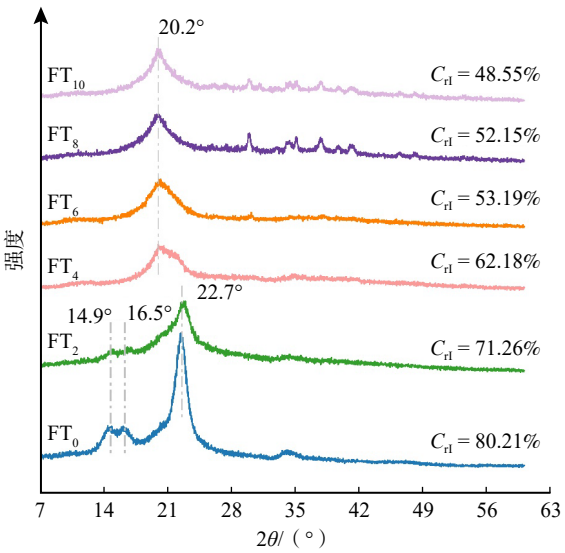


图 4　NaOH 冻融预处理后棉纤维的 XRD 谱图和结晶度(C_{rI})

Fig. 4　XRD patterns and crystallinity of the cotton fibers pretreated with NaOH freeze-thaw treatment (C_{rI})

2.3　棉纤维的热稳定性

如图 5 所示，经 NaOH 冻融预处理后，各样品的 TG 和 DTG 曲线整体变化趋势相近，均呈现为典型的纤维素热解过程。所有样品在 50 ~ 150 ℃ 仅发生轻微失重，这主要与自由水及少量弱结合水的蒸发有关。样品的主要热失重阶段集中在 320 ~ 390 ℃，主要对应纤维素分子链的热裂解过程，符合纤维素材料的一般热解规律[25]。此外，NaOH 冻融预处理样品在 600 ℃ 时的残炭率均明显高于 FT_0，这可能与处理后纤维素结晶有序性下降、无定形区比例增加有关[26]。无定形区热稳定性相对较低，更易在热解过程中发生降解，并进一步促进脱水、缩合和炭化反应，从而导致残炭量增加[27]。热稳定性结果表明，NaOH 冻融预处理降低了纤维素结构有序性，增加了无定形区比例，这有利于提高分子链可及性和反应性能。

2.4　棉纤维的分子链可及性

如图 6a 所示，经 NaOH 冻融预处理后，FT_2 ~ FT_{10} 样品的平衡含水率均高于 FT_0，且随 NaOH 质量分数的升高呈上升趋势，其中，在相对湿度为 95% 时，FT_{10} 达到最高值 28.39%。这可能是由于 NaOH 质量分数提高导致纤维素结晶度下降，无定形区比例上升，从而显著提升了纤维素对水分子的吸附能力，该结果与纤维素结晶度数据相吻合。由图 6b 可见，在相同相对湿度条件下，各样品解吸过程的平衡含水率均高于吸附过程，表现出明显的解吸滞后现象[28]。随着 NaOH 质量分数升高，各样品

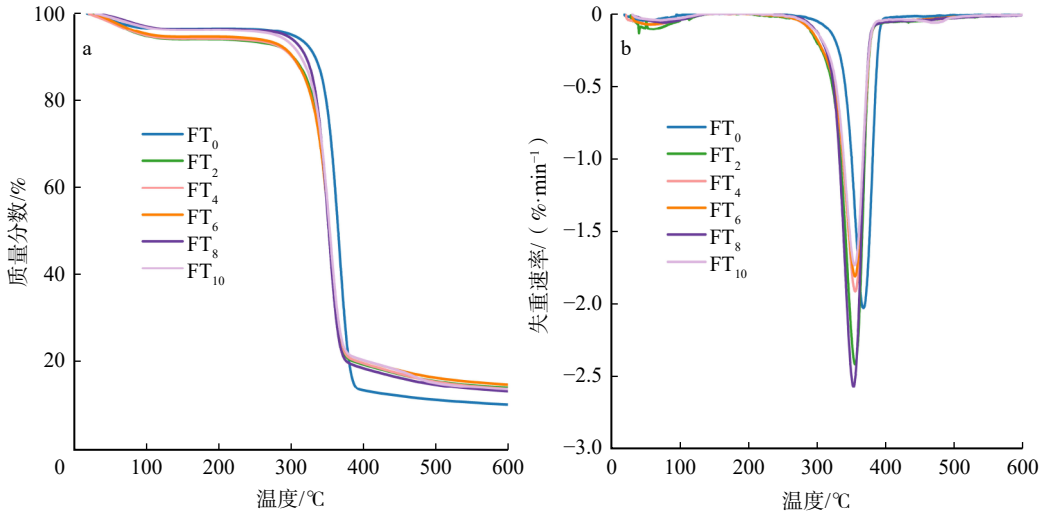


图 5 NaOH 冻融预处理后棉纤维的 TG(a)和 DTG(b)曲线

Fig. 5 TG (a) and DTG (b) curves of the cotton fibers pretreated with NaOH freeze-thaw treatment

的解吸滞后程度进一步增强，这说明 NaOH 质量分数升高增强了冻融过程中对纤维素聚集态结构的扰动，使纤维内部可接近区域和羟基暴露程度增加，水分子与纤维素之间的氢键作用增强，因此在解吸过程中更难脱除。

2.5 棉纤维的反应性能

如图 7a 所示，常温 NaOH 处理样品 R_0、R_4 和 R_8 的 Fock 反应性能分别为 40.65%、50.85% 和 54.49%。随着 NaOH 质量分数升高，常温处理样品的反应性能略有提高，但整体增幅较小，表明低质量分数 NaOH 在常温下的结构活化作用较弱。相比之下，冻融处理样品的 Fock 反应性能变化更为明显。与 FT_0(40.86%)相比，FT_4 的反应性能迅速提升至 77.43%，较相同 NaOH 质量分数下的 R_4 提高了 52.27%，说明冻融过程能够增强低质量分数 NaOH 对纤维素结构的活化作用，促进纤维内部可及区域增加，从而提高反应性能。当 NaOH 质量分数为 6% 时，FT_6 达到最高值 84.21%。继续提高 NaOH 质量分数后，FT_8 和 FT_{10} 反应性能出现一定程度的下降，这可能是因为纤维素在高碱浓度下润胀行为发生变化，不利于反应性能的继续提高。

如图 7b、c 所示，R_0、R_4、R_8 和 FT_0 样品的未溶解物中仍可见较多完整纤维相互缠结，且黏胶液底部沉淀体积较大。相比之下，经 NaOH 冻融预处理后，样品未溶解物中的完整纤维明显减少，尤其是在 FT_6、FT_8 和 FT_{10} 中，未溶解物逐渐由纤维状转变为片状或块状，同时黏胶液底部沉淀体积明显减小。上述结果说明，常温低质量分数 NaOH 处理对纤维结构的活化作用有限，而冻融过程可进一步增强 NaOH 对纤维聚集态结构的扰动，促进纤维结构松弛和反应试剂渗透，从而提高 Fock 反应性能。

2.6 棉纤维的乙酰化反应及取代度

如图 8a 所示，所有样品在 1 745 cm^{-1} 附近均出现明显吸收峰，该峰归属于羰基(C═O)的伸缩振

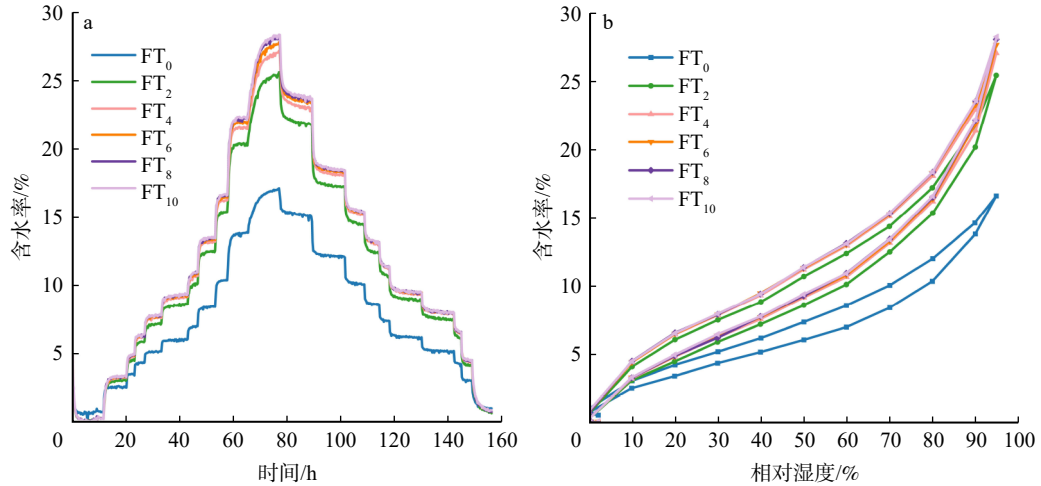
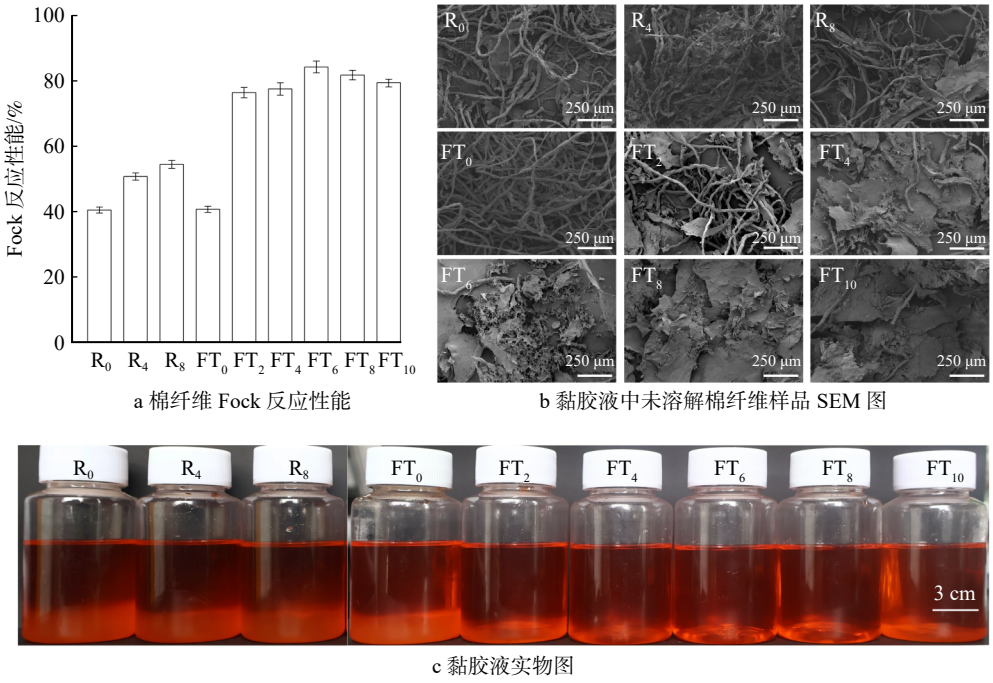


图 6 NaOH 冻融预处理后棉纤维动态水分吸附–脱附等温线

Fig. 6 Dynamic moisture adsorption-desorption isotherms of the cotton fibers pretreated with NaOH freeze-thaw treatment



a 棉纤维 Fock 反应性能　　b 黏胶液中未溶解棉纤维样品 SEM 图

c 黏胶液实物图

图 7　棉纤维的反应性能

Fig. 7　Reactivity of cotton fibers

动，表明各样品均已发生乙酰化反应[29]。同时，在 1 046 cm^{-1} 附近仍可观察到纤维素骨架中 C—O 伸缩振动特征吸收，表明乙酰化后纤维素主链结构仍然存在，未发生明显破坏。进一步计算各样品的乙酰基含量，结果如图 8b 所示。随着 NaOH 质量分数升高，样品乙酰基含量呈先升高后降低的趋势；当 NaOH 质量分数为 6% 时，FT_6 样品的乙酰基含量最高，达到 42.45%。继续提高 NaOH 质量分数后，FT_8 和 FT_{10} 的乙酰基含量有所下降，说明过高碱浓度下纤维素结构进一步重排或局部聚集，可能降低部分羟基位点的有效可及性，从而削弱乙酰化反应效果。

如图 9 所示，各样品在 1.8 ~ 2.2 ppm 处可以观察到乙酰基甲基质子的特征信号，3.5 ~ 5.5 ppm 区域则对应纤维素脱水葡萄糖单元上的质子信号[30]。各样品 DS 随 NaOH 质量分数升高呈先上升后下降的趋势，其中 FT_6 的 DS 最高，为 2.73。乙酰基含量和 DS 的变化趋势与 Fock 反应性能结果一致，进一步证明适度 NaOH 冻融预处理能够提高纤维素羟基位点可及性，从而增强其后续化学改性反应能力。

2.7　NaOH 冻融预处理提高棉纤维反应性能的作用机制

如图 10 所示，NaOH 冻融预处理可逐步削弱纤维素原有氢键作用和分子链间结合，使纤维结构由致密有序逐渐变得疏松。在初始润胀阶段，NaOH 溶

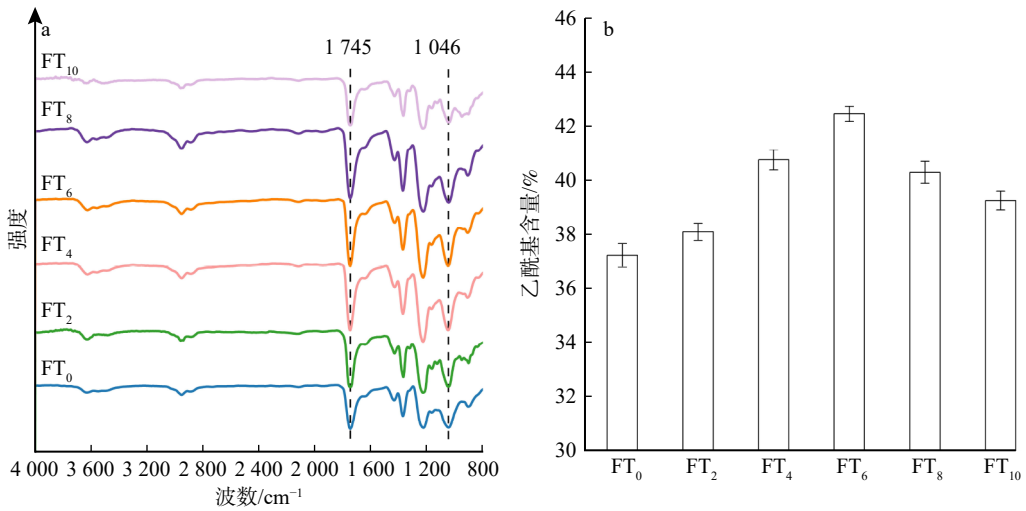


图 8　NaOH 冻融预处理后棉纤维乙酰化产物的 FT-IR 谱图(a)和乙酰基含量(b)

Fig. 8　FT-IR spectra (a) and acetyl content (b) of the acetylation products of the cotton fibers pretreated with NaOH freeze-thaw treatment

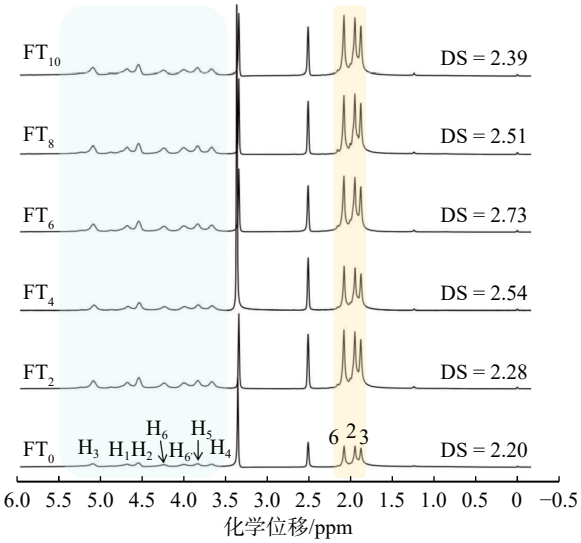
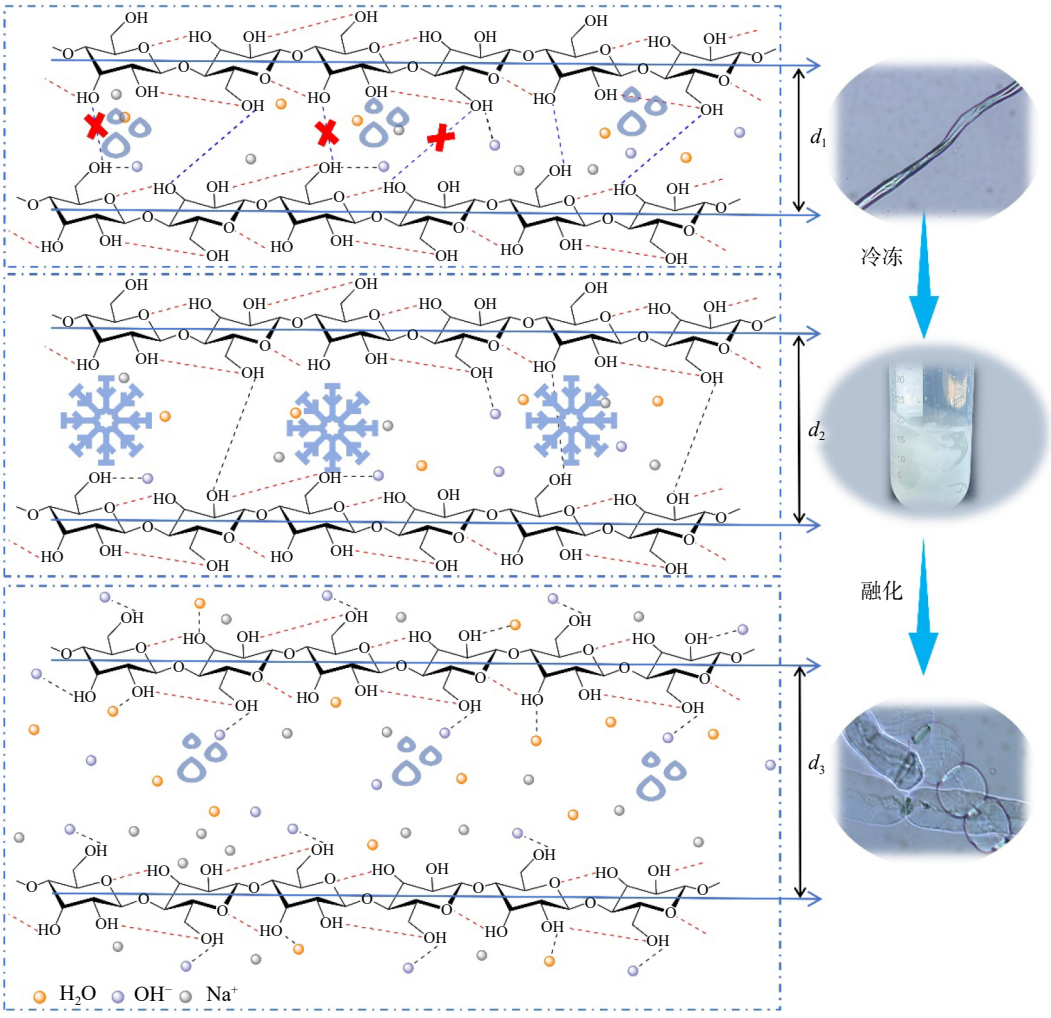


图 9 NaOH 冻融预处理后棉纤维乙酰化产物的^{1}H NMR 谱图

Fig. 9 ^{1}H NMR spectra of acetylated cotton fibers pretreated with NaOH freeze-thaw treatment

液首先进入纤维素中相对疏松的非晶区，并沿纤维内部缺陷和晶区边缘继续扩散[15]。此时，H_2O、OH^-和 Na^+与纤维素羟基发生作用，使部分氢键被削弱，分子链间结合减弱，晶区边缘链段开始松动，纤维发生初步润胀，但整体仍保持一定的有序结构。在冻结阶段，纤维内部及周围的水分逐渐结冰，水分从液相中析出，使未冻结液相中的 NaOH 质量分数相对升高。局部质量分数升高后，NaOH 对纤维的渗透和润胀作用进一步增强；同时，低温和 NaOH 质量分数变化会改变溶液中 Na^+和 OH^-的水合状态，有利于其向纤维内部可接近区域扩散。另一方面，冰晶形成及体积膨胀会对已润胀的纤维产生进一步作用，使分子链间距增大，晶区结构变得更加松动[31]。在随后的解冻阶段，冰晶融化后在纤维内部形成更多水分通道，为 NaOH 继续渗透提供条件。NaOH 中的离子和水分子继续与纤维素羟基作用，使部分被削弱的氢键难以完全恢复，局部有序结构进一步松动，纤维素分子链排列也更加疏松[32]。因此，NaOH 润胀与冻融过程的共同作用能够促进纤维素结构松弛和反应位点暴露，从而提高纤维素反应性能。



d_1、d_2 和 d_3 分别代表初始润胀、冻结和解冻阶段相邻纤维素分子链间距的变化。

图 10 NaOH 冻融预处理作用机制图

Fig. 10 Schematic diagram of the mechanism of NaOH freeze-thaw pretreatment

3 结　　论

为兼顾纤维素反应性能提升与聚合度保持，本研究采用低质量分数 NaOH 冻融方法对棉纤维进行预处理，考察了不同处理条件下纤维素形貌、结构和反应性能变化，探讨了该方法提升纤维素反应性能的作用机制。本研究得出以下主要结论。

（1）与常温 NaOH 处理相比，NaOH 冻融预处理对纤维素润胀和结构活化作用更为明显，能够在较低 NaOH 质量分数下诱导纤维聚集态结构发生变化，为后续反应试剂进入纤维内部提供更有利的结构条件。

（2）NaOH 冻融预处理显著影响纤维素的结晶结构与分子链可及性。随着 NaOH 质量分数升高，纤维素结晶度由 80.21% 降至 48.55%，且在 4% NaOH 条件下即出现由纤维素 Ⅰ 型向 Ⅱ 型的晶型转变。同时，NaOH 冻融预处理提高了样品的平衡含水率，表明其分子链可及性增强。

（3）NaOH 冻融预处理可有效提升纤维素后续反应性能，其中 FT_6 表现最优，Fock 反应性能达到 84.21%，乙酰基含量为 42.45%，取代度 DS 为 2.73，表明 6% NaOH 冻融处理在结构活化与反应性能提升之间具有较好的平衡。

本研究采用低质量分数 NaOH 冻融方法对纤维素进行预处理，利用碱性润胀与物理冻融过程中体积变化的协同作用，在较低 NaOH 质量分数和低温条件下促进纤维素有序结构松弛并提高分子链可及性。与传统高浓碱丝光化处理相比，该方法可在较低碱浓度下诱导纤维素聚集态结构松弛，为提升其后续化学反应能力提供有效预处理途径。

参　考　文　献

[1] Liao Y, de Beeck B O, Thielemans K, et al. The role of pretreatment in the catalytic valorization of cellulose [J]. Molecular Catalysis, 2020, 487: 110883.

[2] Deng Y, Zhu T, Cheng Y, et al. Recent advances in functional cellulose-based materials: classification, properties, and applications [J]. Advanced Fiber Materials, 2024, 6(5): 1343−1368.

[3] Zhang Q, Zhu E, Li T, et al. High-value utilization of cellulose: Intriguing and important effects of hydrogen bonding interactions: a mini-review [J]. Biomacromolecules, 2024, 25(10): 6296−6318.

[4] 董元锋, 刘若飞, 董翠华, 等. 黏胶级溶解浆反应性能及其改善研究进展 [J]. 中国造纸学报, 2020, 35(4): 71−76.
Dong Y F, Liu R F, Dong C H, et al. Reactivity and improvement of dissolving pulp for processing viscose [J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2020, 35(4): 71−76.

[5] 梁芳敏, 焦健, 朱北平, 等. 两种机械处理方式对生物质原料反应性能的影响 [J]. 林业工程学报, 2023, 8(2): 117−123.
Liang F M, Jiao J, Zhu B P, et al. Effects of two different mechanical pretreatment methods on reactivity of biomass raw materials [J]. Journal of Forestry Engineering, 2023, 8(2): 117−123.

[6] Jiao C, Xiong J. Accessibility and morphology of cellulose fibres treated with sodium hydroxide [J]. BioResources, 2014, 9(4): 6504−6513.

[7] Albán Reyes D C, Skoglund N, Svedberg A, et al. The influence of different parameters on the mercerisation of cellulose for viscose production [J]. Cellulose, 2016, 23(2): 1061−1072.

[8] Fang Z, Li B, Liu Y, et al. Critical role of degree of polymerization of cellulose in super-strong nanocellulose films [J]. Matter, 2020, 2(4): 1000−1014.

[9] Cai J, Zhang L. Rapid dissolution of cellulose in LiOH/urea and NaOH/urea aqueous solutions [J]. Macromolecular Bioscience, 2005, 5(6): 539−548.

[10] Kugo Y, Nomura S, Isono T, et al. Elucidating the structural changes of cellulose molecules and dynamics of Na ions during the crystal transition from cellulose I to II in low temperature and low concentration NaOH solution [J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 332: 121907.

[11] Cao L, Zhu J, Deng B, et al. Efficient swelling and mercerization of bagasse fiber by freeze-thaw-assisted alkali treatment [J]. Frontiers in Energy Research, 2022, 10: 851543.

[12] Zhang Y, Deng W, Liu C, et al. Preparation of antibacterial dialdehyde nanocellulose using $LiBr{\cdot}3H_2O$ non-dissolving pretreatment promoted periodate oxidation [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(17): 6641−6651.

[13] 田超, 黄雁, 杨小博, 等. 溶解浆的反应性能及相关研究进展 [J]. 中国造纸, 2015, 34(1): 61−66.
Tian C, Huang Y, Yang X B, et al. The reactivity of dissolving pulp and its research progress: A review [J]. China Pulp & Paper, 2015, 34(1): 61−66.

[14] Tingaut P, Zimmermann T, Lopez-Suevos F. Synthesis and characterization of bionanocomposites with tunable properties from poly(lactic acid) and acetylated microfibrillated cellulose [J]. Biomacromolecules, 2010, 11(2): 454−464.

[15] Budtova T, Navard P. Cellulose in NaOH–water based solvents: A review [J]. Cellulose, 2016, 23(1): 5−55.

[16] Lindman B, Medronho B, Alves L, et al. The relevance of structural features of cellulose and its interactions to dissolution, regeneration, gelation and plasticization phenomena [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(35): 23704−23718.

[17] Huang Z, Liu C, Feng X, et al. Effect of regeneration solvent on the characteristics of regenerated cellulose from lithium bromide trihydrate molten salt [J]. Cellulose, 2020, 27(16): 9243−9256.

[18] Asmare F W, Liu X, Qiao G, et al. Investigation and application of different extraction techniques for the production of finer bamboo fibres [J]. Advances in Bamboo Science, 2024, 7: 100070.

[19] Chen H, Yu Y, Zhong T, et al. Effect of alkali treatment on microstructure and mechanical properties of individual bamboo

fibers [J]. Cellulose, 2017, 24(1): 333−347.

[20] Banvillet G, Depres G, Belgacem N, et al. Alkaline treatment combined with enzymatic hydrolysis for efficient cellulose nanofibrils production [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 255: 117383.

[21] El Oudiani A, Chaabouni Y, Msahli S, et al. Crystal transition from cellulose I to cellulose II in NaOH treated *Agave americana* L. fibre [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(3): 1221−1229.

[22] Rincón-Iglesias M, Lizundia E, Costa C M, et al. Tailoring electrical and mechanical properties of all-natural polymer composites for environmentally friendlier electronics [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2020, 2(4): 1448−1457.

[23] Ling Z, Chen S, Zhang X, et al. Exploring crystalline-structural variations of cellulose during alkaline pretreatment for enhanced enzymatic hydrolysis [J]. Bioresource Technology, 2017, 224: 611−617.

[24] Garg M, Apostolopoulou-Kalkavoura V, Linares M, et al. Moisture uptake in nanocellulose: the effects of relative humidity, temperature and degree of crystallinity [J]. Cellulose, 2021, 28(14): 9007−9021.

[25] Sayadi S, Brouillette F. Silylation of phosphorylated cellulosic fibers with an aminosilane [J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 343: 122500.

[26] Zhang J, Luo J, Tong D, et al. The dependence of pyrolysis behavior on the crystal state of cellulose [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 79(1): 164−169.

[27] Kim U J, Eom S H, Wada M. Thermal decomposition of native cellulose: Influence on crystallite size [J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(5): 778−781.

[28] Salmén L, Larsson P A. On the origin of sorption hysteresis in cellulosic materials [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 182: 15−20.

[29] Ye X Y, Sun Q, Huang H J, et al. Unveiling the structural characteristics of acetone-insoluble substances in various cellulose diacetate [J]. Carbohydrate Polymers, 2025, 360: 123616.

[30] Kono H, Hashimoto H, Shimizu Y. NMR characterization of cellulose acetate: Chemical shift assignments, substituent effects, and chemical shift additivity [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 118: 91−100.

[31] Le Moigne N, Navard P. Dissolution mechanisms of wood cellulose fibres in NaOH–water [J]. Cellulose, 2010, 17(1): 31−45.

[32] Li J, Liu Z, Feng C, et al. Green, efficient extraction of bamboo hemicellulose using freeze-thaw assisted alkali treatment [J]. Bioresource Technology, 2021, 333: 125107.

（责任编辑 吴 娟
责任编委 许 凤）