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

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

何忠伟 高宇 彭尧

Deep eutectic solvent (DES) pretreatment combined with polyvinyl alcohol (PVA) impregnation to enhance and toughen bamboo

He Zhongwei, Gao Yu, Peng Yao

引用本文:
何忠伟, 高宇, 彭尧. 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[J]. 北京林业大学学报, 2025, 47(8):162–172. doi: 10.12171/j.1000–1522.20250146
He Zhongwei, Gao Yu, Peng Yao. Deep eutectic solvent (DES) pretreatment combined with polyvinyl alcohol (PVA) impregnation to enhance and toughen bamboo[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2025, 47(8):162–172. doi: 10.12171/j.1000–1522.20250146

在线阅读 View online: https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20250146

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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

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

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

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

毛竹材径向篾抗拉和抗弯性能研究

Tensile and bending properties of radial slivers of Moso bamboo

北京林业大学学报, 2022, 44(3): 140–147. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20210333

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

DOI:10.12171/j.1000−1522.20250146

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

何忠伟　高　宇　彭　尧
（木质材料科学与应用教育部重点实验室，北京林业大学材料科学与技术学院，北京 100083）

摘要:【目的】竹材因其天然渗透性较差，传统树脂浸渍改性虽能提升其强度，但会使其脆性增加，韧性降低，难以满足高强度、高韧性应用需求。为此，本研究提出一种深共晶溶剂（DES）预处理协同聚乙烯醇（PVA）浸渍处理竹材的改性方法，旨在同步提升竹材的强度与韧性，并阐明其增强增韧机理。**【方法】**本研究以毛竹为原料，采用乳酸/氯化胆碱的 DES 体系对竹材进行预处理，通过提高竹材内部孔隙率和渗透性来改善其韧性。在此基础上，以 PVA 为改性剂对 DES 处理后的竹材进行浸渍处理。通过表征处理材的微观形貌、孔隙结构、尺寸稳定性和力学性能，深入探究 DES 与 PVA 协同增效的机理。**【结果】**DES 预处理增加了竹材的孔隙率，其比表面积较未处理组最大提高 49.96%，且新增孔隙中大孔和介孔的比例更高，为后续的 PVA 浸渍提供了更多空间。相比于未处理材，预处理后的竹材冲击韧性最大提高 10.97%，但抗弯强度略有下降。经过 PVA 浸渍处理后，改性竹材的强度和韧性均得到提升。特别是经 DES 预处理（110 ℃、2 h）后浸渍 PVA 的竹材试件，其冲击韧性、抗弯强度和弹性模量分别较未处理材提高了 14.50%、6.65% 和 34.33%。微观形貌表征表明，PVA 填充在细胞腔与细胞间的孔隙中，增强了细胞间的连接，有效分散了外界载荷，从而实现了强度和韧性的同步提升。**【结论】**DES 预处理协同 PVA 浸渍处理有效突破了竹材改性中强度与韧性难以兼顾的瓶颈，显著提升了竹材在家具和建筑工程等领域的应用潜力。此外，改性材的低增重率以及 DES 的可回收利用性进一步降低了原料成本，为产业化应用提供了便利。

关键词：毛竹；深共晶溶剂 (DES)；聚乙烯醇 (PVA)；浸渍；孔隙率；渗透性；力学性能；冲击韧性
中图分类号：S781.9　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1000−1522(2025)08−0162−11
引文格式：何忠伟，高宇，彭尧. 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［J］. 北京林业大学学报，2025，47(8)：162−172. He Zhongwei, Gao Yu, Peng Yao. Deep eutectic solvent (DES) pretreatment combined with polyvinyl alcohol (PVA) impregnation to enhance and toughen bamboo［J］. Journal of Beijing Forestry University, 2025, 47(8): 162−172.

Deep eutectic solvent (DES) pretreatment combined with polyvinyl alcohol (PVA) impregnation to enhance and toughen bamboo

He Zhongwei　Gao Yu　Peng Yao
(Key Laboratory of Wooden Material Science and Application of Ministry of Education, School of Materials and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract:［**Objective**］Bamboo suffers from poor natural permeability. Traditional resin impregnation enhances its strength, while it concurrently increases brittleness and reduces toughness, failing to meet the demands for high-strength and high-toughness applications. To address this, this paper proposes a modification method combining deep eutectic solvent (DES) pretreatment with polyvinyl alcohol (PVA) impregnation, aiming to simultaneously enhance the strength and toughness of bamboo and elucidate the

收稿日期: 2025−04−25　**修回日期:** 2025−07−07
基金项目: 国家重点研发计划（2023YFD2200502）。
第一作者: 何忠伟。主要研究方向：木竹材保护与改性。Email: hzw2000@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: 彭尧，副教授。主要研究方向：木竹材保护与改性。Email: pengy@bjfu.edu.cn　地址：同上。
本刊网址: http://j.bjfu.edu.cn; http://journal.bjfu.edu.cn

underlying reinforcement and toughening mechanisms. [**Method**] Using *Phyllostachys edulis* as raw material, bamboo was pretreated with a lactic acid/choline chloride DES system to improve its toughness by enhancing internal porosity and permeability. Subsequently, the DES-pretreated bamboo was impregnated with PVA as a modifier. The synergistic mechanism of DES and PVA was thoroughly investigated by characterizing the treated bamboo's micromorphology, pore structure, dimensional stability, and mechanical properties. [**Result**] DES pretreatment increased the porosity of bamboo. The specific surface area of pretreated bamboo was maximally enhanced by 49.96% compared with the untreated group, with a higher proportion of macropores and mesopores among the newly formed pores, providing more space for subsequent PVA impregnation. Compared with untreated bamboo, the impact toughness of pretreated bamboo was maximally increased by 10.97%, while its flexural strength exhibited a slight decrease. After PVA impregnation, both the strength and toughness of modified bamboo were enhanced. Notably, bamboo specimens pretreated with DES (110 ℃, 2 h) followed by PVA impregnation showed increases of 14.50% in impact toughness, 6.65% in flexural strength, and 34.33% in elastic modulus compared with the untreated bamboo. Micromorphological characterization revealed that PVA filled the pores within cell lumina and intercellular spaces, strengthening intercellular connections and effectively dispersing external loads, thereby achieving simultaneous improvements in both strength and toughness. [**Conclusion**] The combined DES pretreatment and PVA impregnation effectively breaks through the bottleneck in bamboo modification where achieving both high strength and high toughness is difficult, significantly enhancing bamboo's application potential in fields such as furniture and construction engineering. Furthermore, the low weight gain rate of modified bamboo and the recyclability of DES further reduce raw material costs, facilitating industrial-scale implementation.

Key words: *Phyllostachys edulis*; deep eutectic solvent (DES); polyvinyl alcohol (PVA); impregnation; porosity; permeability; mechanical properties; impact toughness

中国是世界上竹资源最为丰富的国家之一，竹林分布广泛。毛竹林面积在竹林总面积中占据较大比例，为竹材的开发利用提供了丰富的基础资源。竹材因其生长周期短，可再生性强，环境友好等优点，被广泛应用于建筑[1]、家具[2]、造纸[3]等领域。然而，天然竹材的力学性能并不能完全满足工程结构的应用需求，尤其是在强度和韧性方面，这限制了其在更高性能要求场景中的应用。因此，对竹材进行改性处理以提升其力学性能和尺寸稳定性，成为当前研究的重要方向。

近年来，树脂浸渍技术被广泛用于改善竹材的物理力学性能。例如，糠醇树脂、酚醛树脂、环氧树脂等常用于竹材改性。李万菊等[4]通过真空加压浸渍工艺对竹材进行糠醇树脂改性处理，测得改性材的增重率最高可达 31.03%，抗弯强度和弹性模量较未处理材分别提高了 33.1% 和 27%。然而，树脂固化虽然提高了强度，但也导致竹材的脆性增加，冲击韧性大幅降低[5]。研究发现，当糠醇改性木材的增重率达 70% 时，冲击韧性减少 57%[6]。这种对韧性的负面影响在竹材的树脂改性中同样存在[7]，这表明传统的树脂改性方法在提升强度的同时，往往以牺牲韧性为代价，难以实现强度与韧性的同步提升。

为解决这一矛盾，研究人员尝试引入长链聚合物分子，如聚乙二醇[8]、聚乙烯醇[9]（polyvinyl alcohol，PVA）等对竹材进行改性增韧处理。PVA 作为一种水溶性、无毒且无味的聚合物，具有良好的生物降解性和优异的柔韧性[10]。Wang 等[9]研究发现，使用 PVA 协同糠醇树脂改性木材，可以降低糠醇树脂的自交联程度，从而减少冲击韧性的降低。Zhang 等[11]将柔性的 PVA 网络渗透到竹纤维素的刚性网络中，制备了双交联水凝胶，测得其断裂伸长率可达 1 220%，展现出优异的柔韧性。然而，竹材的渗透性较差，且 PVA 具有较高的分子量，难以充分渗透到竹材细胞壁中，进而影响改性效果。为克服这一问题，研究人员使用脱木质素的预处理方法来提高竹材内部的孔隙度。传统的木质素脱除方法（如硫酸盐法[12]、亚硫酸盐法[13]、烧碱法[14]等）虽然可以增加孔隙度，但可能会破坏纤维素结晶区，导致力学性能下降。相比之下，深共晶溶剂（deep eutectic solvent，DES）法凭借其低毒性[15]、优异的生物相容性[16]、可降解性及成本较低[17]等优势，被越来越多地用于木竹材的预处理。相比于传统方法，DES 对竹材纤维骨架结构破坏较少，能最大程度地减少力学强度的损失[18]。

基于上述研究背景和现状，本研究提出结合DES预处理和PVA浸渍处理的两步法，制备竹材－聚合物复合材料。首先，使用DES对竹材进行预处理，通过脱除部分木质素和无定型物质来提升竹材的孔隙率，为后续改性剂的浸渍与渗透创造更有利的条件，并对预处理后竹材的微观形貌与孔隙结构进行表征。然后，使用PVA对经过DES预处理后的竹材进行浸渍改性，旨在低增重率的条件下，进一步提升竹材的强度与韧性。通过系统测试不同改性材的物理力学性能和尺寸稳定性，并对其断面的微观形貌进行表征，本研究期望深入阐明DES与PVA协同处理对竹材强度与韧性改善的作用机制。这不仅将为竹材的增强增韧改性提供坚实的理论依据，还将为其在家具和建筑工程等领域的应用拓展提供重要的参考价值。

1 材料与方法

1.1 试验材料

毛竹(*Phyllostachys edulis*)采自湖南省衡阳市，去除竹青和竹节，加工成尺寸为80 mm(*L*) × 10 mm (*T*) × 4.5 mm(*R*)的竹片，平均密度为0.64 g/cm^3。DES体系由氯化胆碱和乳酸组成。氯化胆碱、乳酸、乙醇、苯、硫酸等化学品均购自上海麦克林生化科技有限公司，聚乙烯醇(PVA，203型)购自上海影佳实业发展有限公司。

1.2 改性竹材试件的制备

1.2.1 DES脱木质素预处理

首先，将氯化胆碱和乳酸按摩尔比1∶10混合，在60 ℃下进行磁力搅拌，直至形成均一、稳定的透明液体。然后，将样品浸没在DES中，分别在110和120 ℃的油浴中处理2和6 h。处理完成后，将样品置于去离子水中浸泡48 h，以彻底去除残留的化学品。最后，将样品放入冷冻干燥机中进行72 h的冷冻干燥处理。根据式(1)和(2)分别计算处理材的绝干密度(ρ, g/cm^3)和质量损失率(L_m)。

$$\rho = \frac{m}{V} \tag{1}$$

式中：m为试件绝干时的质量，g；V为试件绝干时的体积，cm^3。

$$L_m = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \tag{2}$$

式中：m_1为脱木质素前试件的绝干质量，g；m_2为脱木质素后试件的绝干质量，g。

1.2.2 PVA浸渍处理

首先，配制质量分数为15%的PVA溶液。随后，将样品放入真空浸渍罐中，抽真空至−0.1 MPa，时间为30 min。然后，注入配制好的PVA溶液，恢复常压。之后，进行加压处理，压力为0.5 MPa，保压2 h。浸渍完成后，取出试件，擦干表面液体。将处理后的样品置于室温条件下气干2天，随后置于60 ℃的烘箱中预固化2 h，再置于80 ℃的烘箱中反应2 h，制备得到PVA改性材。未经处理的竹材作为对照组(后续简写为NB)，其他组别命名如表1所示。竹材的增重率(M_{PG})根据式(3)和(4)计算。

对于对照组NB，

$$M_{PG} = \frac{m_3 - m_0}{m_0} \times 100\% \tag{3}$$

对于PVA改性组(后续简写为DBP)，

$$M_{PG} = \frac{m_3 - m_2}{m_2} \times 100\% \tag{4}$$

式中：m_0为干燥对照组的质量，g；m_3为处理后试件的绝干质量，g。

1.3 性能表征

1.3.1 DES预处理后竹材的木质素含量

采用酸不溶法[19]测定竹材中的Klason木质素含量。将0.2 g竹粉加入2 mL的72 %硫酸中，在30 ℃下水浴1 h，每10 min搅拌一次。将酸稀释至4 %(质量分数)，之后在121 ℃下蒸煮1 h。然后，通过烧结玻璃过滤器过滤混合物，用70 ℃蒸馏水洗涤，直至为中性。木质素含量(C_L)根据式(5)计算。

$$C_L = \frac{m_4}{m_t} \times (1 - C_E) \tag{5}$$

式中：m_4为酸不溶木素的烘干质量，g；m_t为木质素试验的无提取竹样品的烘干质量，g；C_E为抽提物含量，%。

1.3.2 DES预处理后竹材的相对结晶度

使用X射线衍射仪(XRD，Ultima IV，Rigaku，日本)测定DES预处理后竹材的相对结晶度变化。在管电流40 mA和管电压40 kV的条件下进行测试，

表1 深共晶溶剂(DES)预处理材及聚乙烯醇(PVA)改性材编号

Tab. 1 DES-pretreated bamboo and PVA modified bamboo No.

样品编号	处理温度/℃	处理时间/h	PVA溶液质量分数/%
110-2-DB	110	2	
110-6-DB	110	6	
120-2-DB	120	2	
120-6-DB	120	6	
110-2-DBP	110	2	15
110-6-DBP	110	6	15
120-2-DBP	120	2	15
120-6-DBP	120	6	15

并采用 Segal 法计算结晶度指数（I_{Cr}）。

$$I_{Cr}=\frac{I_{002}-I_{am}}{I_{002}}\times 100\% \tag{6}$$

式中：I_{002} 为结晶区的衍射强度，I_{am} 为 $2\theta=18°$时非晶态背景的衍射强度。

1.3.3　DES 预处理后竹材的化学结构

使用傅里叶红外光谱仪（Nicolet iS20，Thermo Fisher Scientific，美国）对 DES 预处理材的化学结构和官能团变化进行表征。将干燥后的样品研磨均匀后压片，采用 KBr 法测定各组试件的红外光谱。扫描范围为 400 ~ 4 000 cm^{-1}，扫描次数为 32 次，分辨率为 4 cm^{-1}。

1.3.4　DES 预处理后竹材的孔隙结构

使用全自动比表面积及孔径分析仪（ASAP 2460，Micromeritics，美国）测定 DES 预处理后竹材样品的孔隙结构特征。将样品在 120 ℃ 下进行氮气吸附测试，以获得 DES 预处理竹材的 N_2 吸附−脱附曲线及其孔隙结构参数。

1.3.5　DES 预处理及 PVA 浸渍改性后竹材的微观形貌

采用场发射扫描电子显微镜（SU8010，日立，日本）表征样品的微观形貌。首先，使用切片机将竹材制备成尺寸为 1 mm（L）× 2 mm（T）× 2 mm（R）的样品，随后对样品表面进行喷金处理，以增强导电性。最终在加速电压为 3 kV 的条件下进行观察。

1.3.6　PVA 浸渍改性后竹材的尺寸稳定性

参照 GB/T 1927.8—2021《无疵小试样木材物理力学性质试验方法 第 8 部分：湿胀性测定》，对 PVA 改性材的尺寸稳定性进行评价。具体操作如下：将试样完全浸没在去离子水中，在室温下浸泡 3 天后取出，吸干表面水分，并测定其质量和尺寸；随后将试样放入烘箱中烘干至绝干状态，再次测定质量。重复上述浸泡和烘干过程 3 轮。每组实验设置 5 个重复样品，并取其平均值进行分析。试件的吸水率（W_a）按照式（7）计算，而尺寸稳定性则通过体积湿胀率（S）和抗胀率（A_{se}）来表征，其计算依据式（8）和（9）。

$$W_a=\frac{m_6-m_5}{m_5}\times 100\% \tag{7}$$

式中：m_5 为试样泡水前的质量，g；m_6 为试样泡水后的质量，g。

$$S=\frac{V_2-V_1}{V_0}\times 100\% \tag{8}$$

式中：V_0 为试样改性前的绝干体积，cm^3；V_1 为试样改性后的绝干体积，cm^3；V_2 为试样泡水后的体积，cm^3。

$$A_{se}=\frac{S_u-S_m}{S_u}\times 100\% \tag{9}$$

式中：S_u 为未改性材的体积湿胀率；S_m 为改性材的体积湿胀率。

1.3.7　DES 预处理及 PVA 浸渍改性后竹材的力学性能

参照 ASTM D4761-19《Standard test methods for mechanical properties of lumber and wood-based structural materials》，使用万能力学试验机（MWW-100E，济南耐而试验机有限公司））对竹材进行三点弯曲试验，以测定其抗弯强度和弹性模量，加载速度设为 1 mm/min。同时，依据 GB/T 1843—2008《塑料悬臂梁冲击强度的测定》，使用悬臂梁冲击试验机（XJU-11M，济南耐而试验机有限公司）测试竹材的抗冲击强度。每组实验重复测试 6 个试样，并取其平均值进行分析。

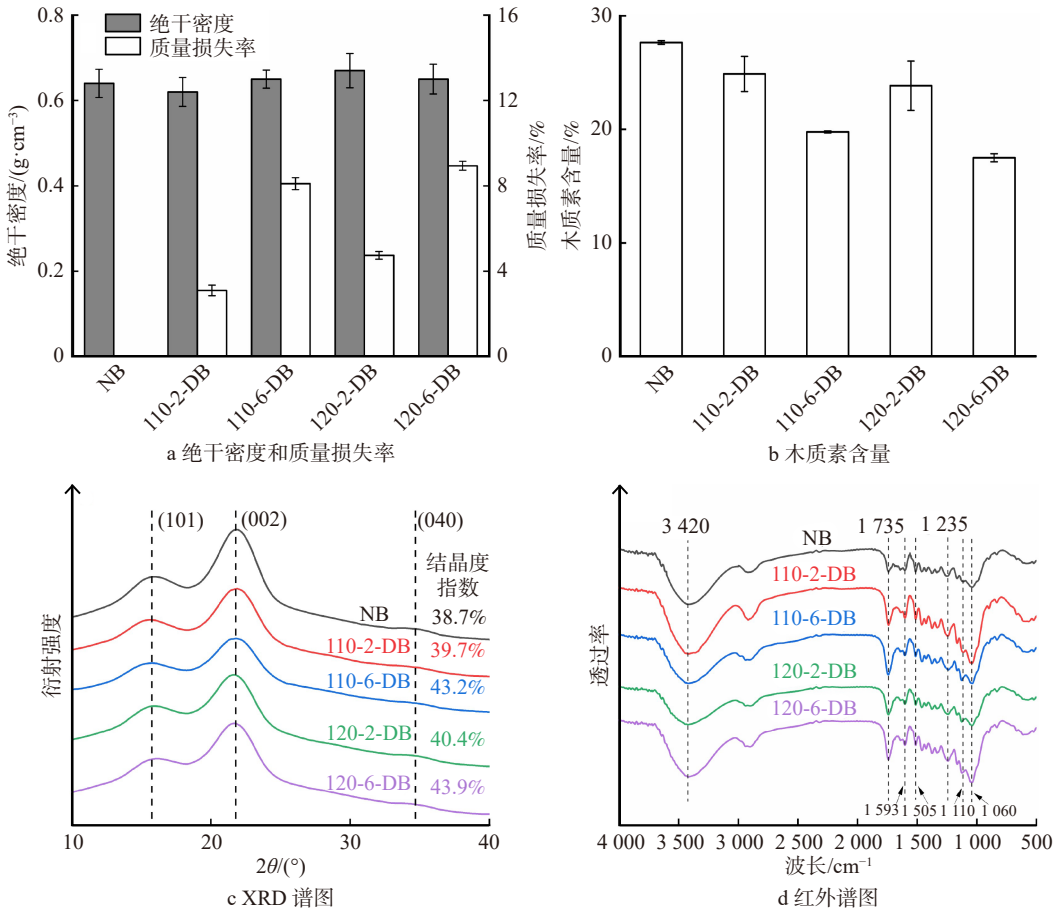
2　结果与讨论

2.1　DES 预处理材的结构和组成特性

在经过乳酸－氯化胆碱 DES 处理后，随着处理温度和时间的增加，竹材的绝干密度变化不显著，而质量损失率呈上升趋势，木质素含量则呈下降趋势（图 1a、b）。尽管木质素部分溶出导致质量损失，但竹材细胞壁中的孔隙因非纤维素组分的去除略有扩大，同时干燥处理也会引起竹材体积变化。由于竹材的质量损失与体积变化相平衡，因此绝干密度未发生显著改变，从而避免了因绝干密度大幅下降而导致的强度劣化。当处理温度 120 ℃，处理时间 6 h 时，竹材的质量损失率达 8.94%，木质素含量从对照组的 27.65% 降至 17.50%。这是因为随着 DES 预处理时间的延长和温度的升高，DES 更容易使木质素发生解聚，木质素片段不断生成并从竹材中溶出[20]。

经 DES 处理后，竹材的纤维素晶体形态保持不变（图 1c）。无论是未处理材还是 DES 预处理材，在 15.8°、22.0°和 34.8°处均显示出 3 个特征峰，分别对应纤维素 I 型（101、002 和 040）的典型特征[21]。经计算，未处理材的相对结晶度为 38.7%，而 110-2-DB、110-6-DB、120-2-DB 和 120-6-DB 的相对结晶度分别为 39.7%、43.2%、40.4%、43.9%。由此可见，DES 处理后竹材的相对结晶度随着 DES 预处理时间的增加和温度的提高而呈上升趋势。相对结晶度的增加可归因于木质素的部分去除，导致纤维素的结晶区域增大[22]。

图 1d 为 DES 预处理后竹材的 FTIR 谱图。其中，3 420 cm^{-1} 处的吸收峰代表—OH 的伸缩振动，1 060 cm^{-1} 处的吸收峰归属于纤维素与半纤维素中



NB 代表对照组，即未经处理的竹材。

图 1 不同 DES 预处理条件下毛竹的绝干密度、质量损失率、木质素含量、XRD 和红外谱图

Fig. 1 Oven-dry density, mass loss rate, lignin content, XRD and infrared spectra of *Phyllostachys edulis* under different DES pretreatment conditions

C—O 的伸缩振动，1 110 cm^{-1} 处的吸收峰代表 C—O—C 的伸缩振动，这些吸收峰的变化较小，说明 DES 对竹材中的纤维素没有影响[23]。而 1 505 cm^{-1} 处的吸收峰归属于木质素中芳香族的骨架振动，1 593 cm^{-1} 归属于 C═O 的伸缩振动[24]，在 DES 处理后，试材中对应的吸收峰强度减弱，说明木质素被脱除。1 735 cm^{-1} 处的吸收峰归属于半纤维素中乙酰基和羧基上 C═O 的伸缩振动，1 235 cm^{-1} 处的吸收峰代表木质素和半纤维素中酯键的伸缩振动，这些吸收峰的强度也有所下降，表明半纤维素的含量略有减少[25]。因此，DES 预处理主要脱除了竹材中的木质素，对纤维素的影响较小。

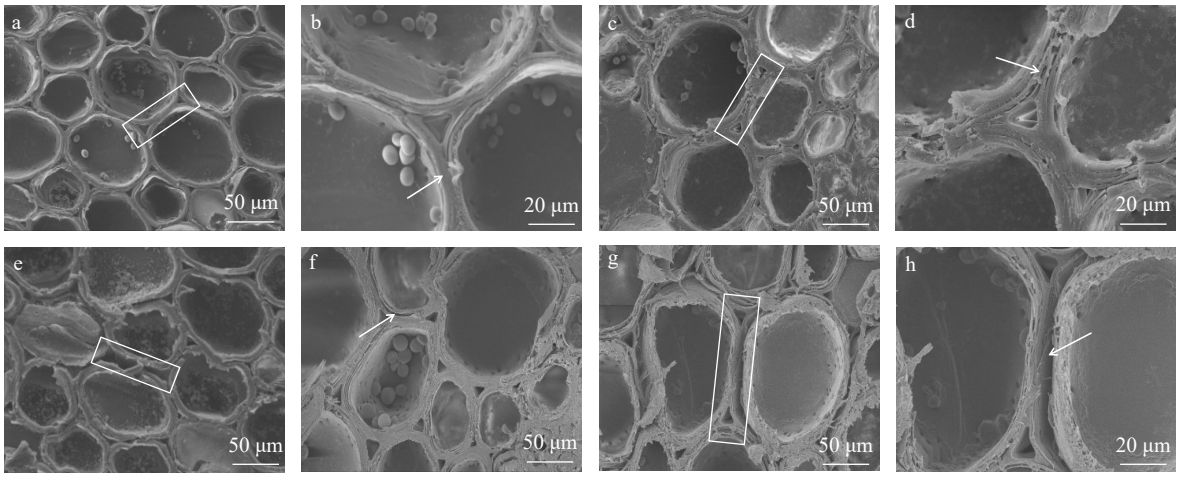
2.2 DES 预处理材的微观形貌

未处理材具有独特的三维层状和相互连接的多孔蜂窝结构(图 2a、b)。其中，木质素作为竹材纤维素骨架中的“胶黏剂”将竹材细胞壁与胞间层紧密相连。然而，由图 2c ~ h 可知，DES 预处理材的细胞壁和胞间层处均存在间隙，并且随着 DES 处理温度和时间的增加，竹材细胞壁之间的分离程度加剧。这是因为 DES 预处理能够将部分木质素和半纤维素从细胞壁结构中脱除，减少细胞间“胶状物质”，从而导致细胞壁的分离。然而，相比其他脱木质素的处理方法(如碱性亚硫酸钠法、次氯酸钠法)，DES 在选择性脱除木质素且减少纤维素结构损伤方面展现出独特优势[26]。

2.3 DES 预处理材的孔隙度

所有样品均为典型 II 型吸附等温线[27]，当相对压力较低($0 < P/P_0 < 0.9$)时，对照组和 DES 预处理组竹材的吸附量增加缓慢且相近(图 3a、b)，表明该阶段主要填充微孔，说明材料中微孔的存在。当相对压力升高($P/P_0 > 0.9$)时，吸附等温线急剧上升，此时毛细管冷凝，表明有介孔存在。处理材的 N_2 吸附量明显高于未处理材，且介孔孔容有所增加(图 3a、c)，这表明经过 DES 处理后，竹材中的孔隙增多，这一结果与微观形貌分析结果相符。然而，随着处理时间的延长，木质素和半纤维素迁移会将一部分孔隙通路堵塞[28]，导致测试过程中 N_2 无法进入，使得处理材的 N_2 吸附量低于未处理材(图 3b、d)。

DES 预处理后，竹材的比表面积明显增大。例如：120-2-DB 的比表面积达到 1.047 5 m^2/g，比未处理材提高了 49.96%，且增加的孔隙主要为介孔和大孔(表 2)。这是由于 DES 预处理破坏了竹材的细胞



a、b 为 NB，c、d 为 110-2-DB，e 为 110-6-DB，f 为 120-2-DB，g、h 为 120-6-DB。

图 2　未处理材与 DES 预处理材的微观形貌图

Fig. 2　Microscopic topography of untreated bamboo and DES-pretreated bamboo

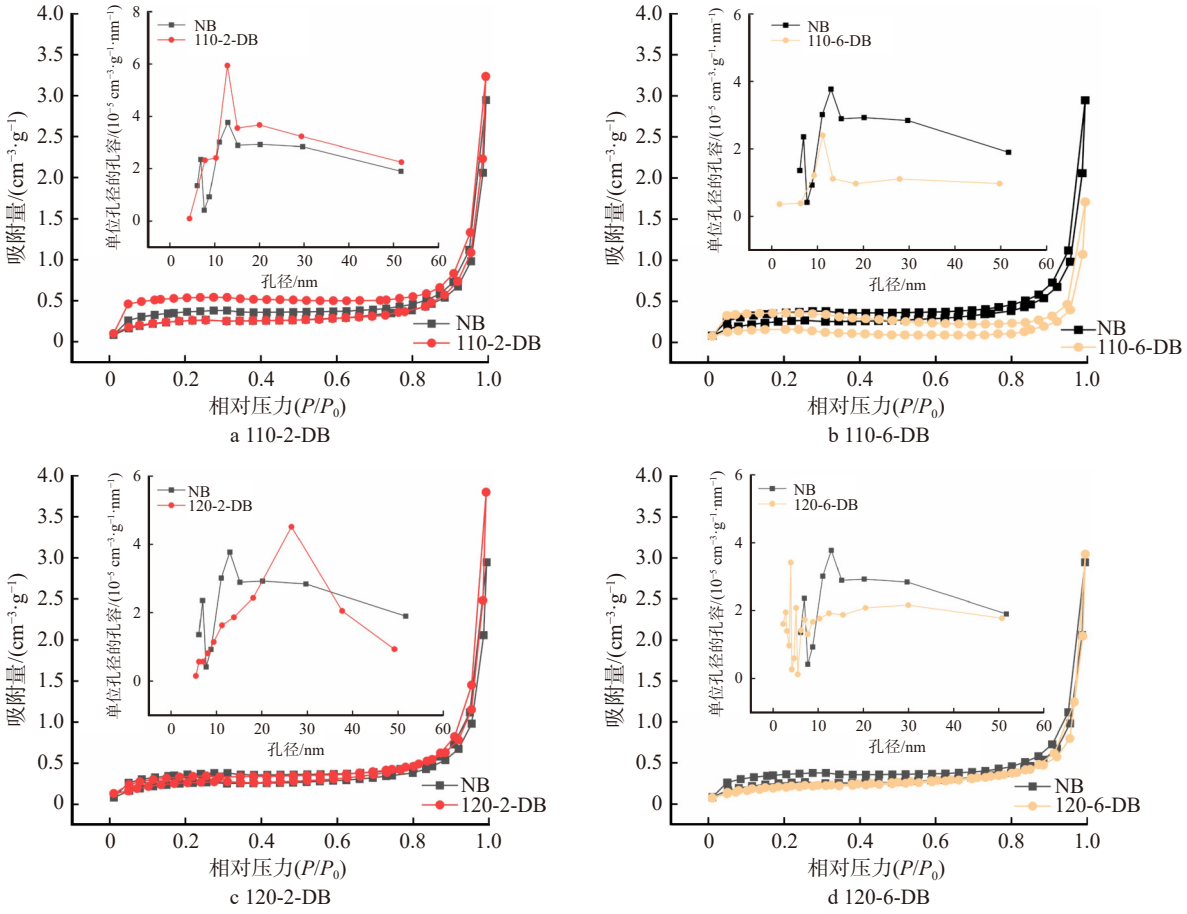


图 3　未处理材与 DES 预处理材的 N_2 吸附－脱附曲线和孔径分布

Fig. 3　N_2 adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of untreated bamboo and DES-pretreated bamboo

壁结构，形成了更多更大的孔隙，比表面积也随之增大。但是，在长时间的 DES 处理下，竹材的细胞壁结构更加松散，干燥后易造成细胞壁的不可逆塌陷[29]，使孔体积和比表面积有所下降（如 110-6-DB）。

2.4　PVA 改性材的增重率

相较于未处理材，DBP 的增重率随 DES 预处理温度和时间的增加呈上升趋势。当预处理温度 120 ℃，处理时间 6 h 时，DBP 的增重率达到 9.74%，相比未处理材提高了 141.09%（图 4）。这表明 DES 预处理通过脱除竹材中部分的木质素，打开更多的孔道，便于后续改性剂的浸入。

2.5　PVA 改性材的微观形貌

未处理材的细胞间连接紧密，细胞腔轮廓清晰，细胞壁表面光滑，细胞结构无明显变化（图 5a、b）。

表 2 未处理材与 DES 预处理材的比表面积和孔隙结构参数

Tab. 2 Specific surface area and pore structure parameters of untreated bamboo and DES-pretreated bamboo

组别	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)			孔体积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm	介孔平均孔径/nm
	总	微孔	其他			
NB	0.698 5	0.011 3	0.687 2	0.001 445	6.238 2	27.769 2
110-2-DB	0.829 9	0.105 0	0.724 9	0.001 602	7.119 6	31.653 2
110-6-DB	0.636 9	0.049 8	0.587 1	0.000 576	4.975 5	42.956 3
120-2-DB	1.047 5	0.394 1	0.653 4	0.001 702	6.300 9	34.572 5
120-6-DB	0.742 6	0.056 1	0.686 5	0.001 189	6.406 8	43.697 4

而经过 PVA 浸渍处理后，细胞腔部分或全部被填充（图 5c、e），细胞壁上附着厚度均一的层状物，与细胞壁形成一个整体（图 5c ~ f）。这说明 PVA 起到了填充细胞腔等孔隙和增厚细胞壁的作用，有利于改善竹材的尺寸稳定性和力学性能。

2.6 PVA 改性材的尺寸稳定性

DBP 的吸水率相较未处理材略有下降，且所有样品的吸水率随时间增加呈下降趋势（图 6a），这表明随着浸泡时间延长，竹材吸收水分逐渐达到相对饱和状态，后续吸水能力减弱。经 PVA 浸渍改性后，DBP 样品均显示了一定的抗胀率（图 6b），其中 120-2-DBP 展示出相对较高的抗胀率（最高可达 24.57%），表明其具有较好的尺寸稳定性。PVA 改性材能够显示一定抗胀率的可能原因是：填充在细胞腔中的部分 PVA 占据了水分子进入的通道，从而阻止了水分进入。然而，随着循环次数增多，改性材的吸水率和抗胀率均呈现一定的下降趋势，尽管下降的趋势并不显著，但是推测可能是部分的 PVA 随水分流出，导致后续尺寸稳定性有所变化。

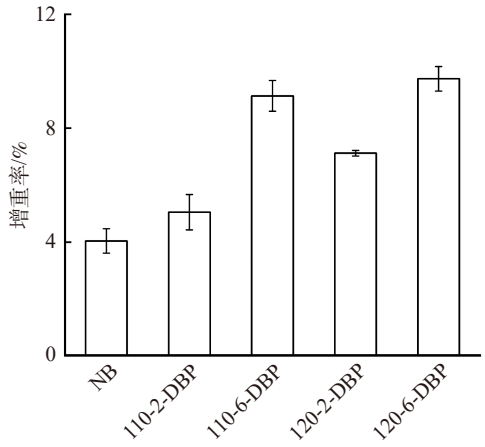
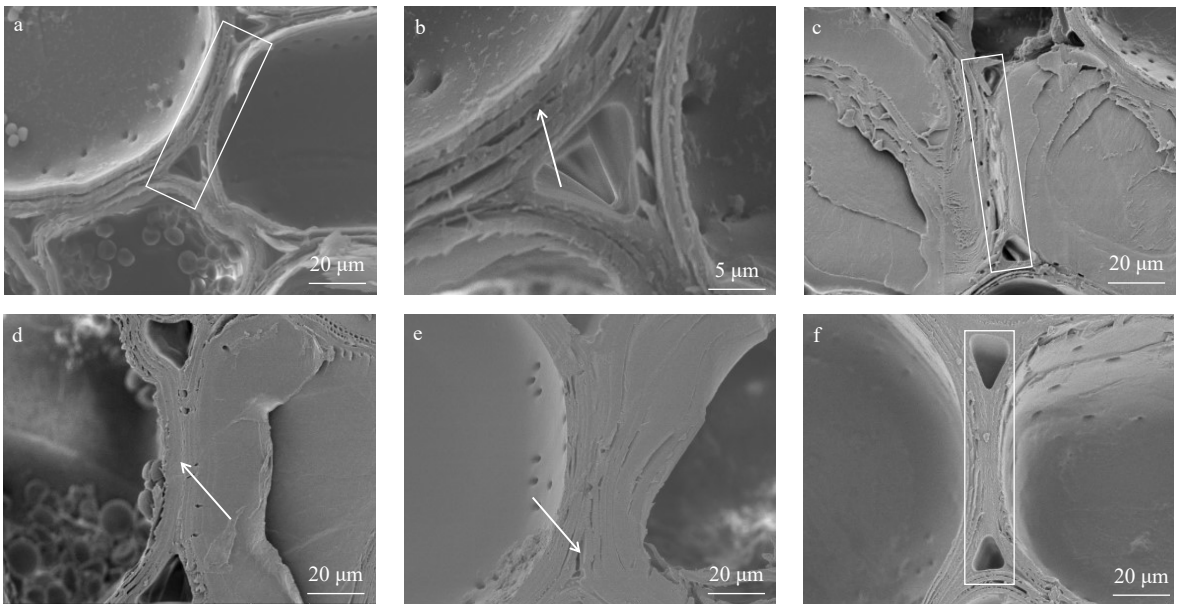


图 4 不同 DES 预处理条件下 PVA 改性材的增重率

Fig. 4 Weight gain rate of PVA modified bamboo under different DES pretreatment conditions

2.7 PVA 改性材的力学性能

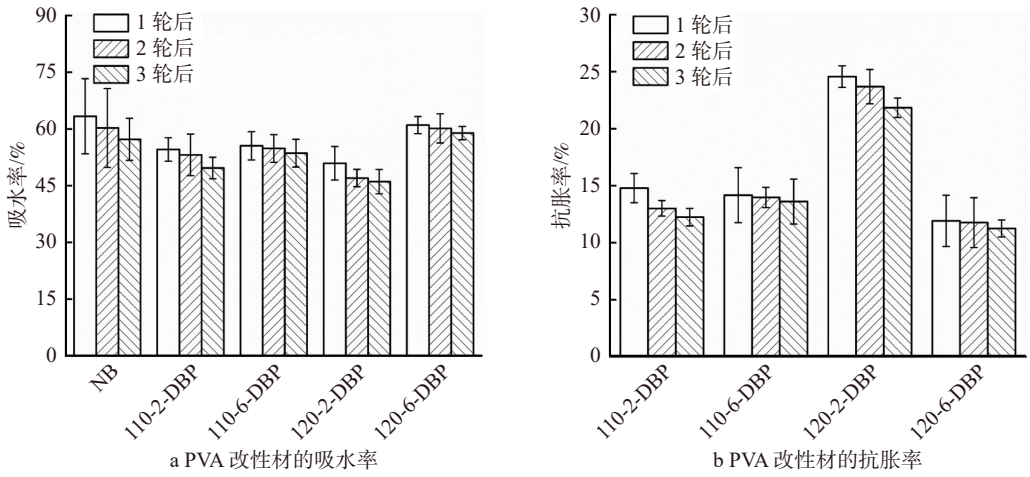
根据预实验，未经 DES 预处理，直接使用 PVA 改性的竹材，其冲击韧性为 81.83 kJ/m^2，抗弯强度和



a、b 为 NB，c 为 110-2-DBP，d 为 110-6-DBP，e 为 120-2-DBP，f 为 120-6-DBP。

图 5 不同 DES 预处理条件下 PVA 改性材的微观形貌图

Fig. 5 Microscopic topography of PVA modified bamboo under different DES pretreatment conditions



a PVA 改性材的吸水率　　b PVA 改性材的抗胀率

图 6　不同 DES 预处理条件下 PVA 改性材的吸水率和抗胀率

Fig. 6　Water absorption rate and anti-swelling rate of PVA modified bamboo under different DES pretreatment conditions

弹性模量分别为 222.75 MPa 和 13.03 GPa，表明 PVA 可在一定程度上改善竹材的强韧性。为进一步探究 DES 预处理对 PVA 改性的增效作用，对 DES 预处理材、PVA 改性材的冲击韧性和抗弯强度进行了测试。

经过 DES 预处理 2 h 后，竹材的冲击韧性得到提高，这是由于木质素这一刚性物质的部分去除导致[30]；但是处理 6 h 后，随着胞间层和细胞壁中木质素的大量减少，细胞间的连接变得更为松散，细胞壁变薄，冲击韧性有所下降。在浸渍 PVA 后，竹材的冲击韧性得到提高，其中 110-2-DBP 组的冲击韧性为 86.29 kJ/m^2，相比未处理材提高了 14.50%（图 7），这说明 PVA 起到了增韧作用，这一结果与前人研究相符[31]。

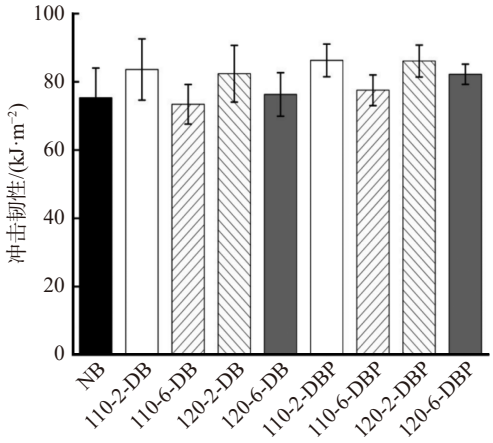
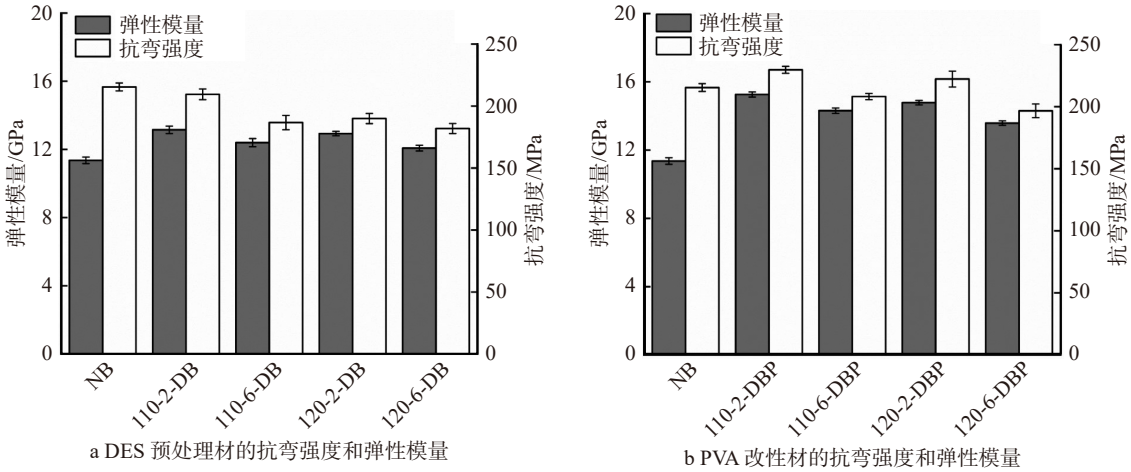


图 7　未处理材、DES 预处理材和 PVA 改性材的冲击韧性

Fig. 7　Impact toughness of untreated bamboo, DES-pretreated bamboo and PVA modified bamboo

与冲击韧性相反，DES 预处理后，竹材的抗弯强度相比未处理材略有降低（图 8a），如 120-6-DB 的抗弯强度（181.84 MPa）比未处理材降低了 15.57%，这反映了传统工程结构材料强度与韧性之间存在矛盾的现象[32]。其中，110-2-DBP 具有最高的抗弯强度和弹性模量，分别为 229.70 MPa 和 15.26 GPa，较 110-2-DB 分别提高了 9.70% 和 16.05%，较未处理材分别提高了 6.65% 和 34.33%。这说明，经 DES 预处



a DES 预处理材的抗弯强度和弹性模量　　b PVA 改性材的抗弯强度和弹性模量

图 8　未处理材、DES 预处理材和 PVA 改性材的抗弯强度和弹性模量

Fig. 8　Flexural strength and modulus of elasticity of untreated bamboo, DES-pretreated bamboo and PVA modified bamboo

理协同 PVA 浸渍改性处理后，竹材韧性和强度得到了同步提升。

2.8 PVA 改性材的增强增韧机理

为进一步解释处理材韧性提高的机理，采用 SEM 观察未处理组和处理组的冲击断裂面。研究表明，在生物质材料中，冲击能量是通过纵向细胞的横向断裂和在冲击载荷下的纵向细胞分离来吸收的[33]。横向裂纹的传播主要由纤维细胞的横向断裂引起，而纵向裂纹的传播则是由纤维细胞以及薄壁细胞之间的分离引起[34]。经 DES 预处理后的竹材，其断裂面变得更为粗糙，并产生纤维拔出现象，且薄壁细胞间出现明显的分离现象（图 9c、d），因此 110-2-DB 的冲击韧性得到提高。一方面，木质素的脱除有助于纤维素微纤丝更紧密、更有序地排列，导致相对结晶度增加（图 1c），这有助于微纤丝之间的应力传递。另一方面，脱木质素处理在竹材内部形成了更多的孔隙，有助于 PVA 在其中的浸渍与渗透（图 4）。因此，在浸渍处理后，PVA 存在于纤维细胞之间，加强了细胞间的连接，提高了对外界冲击的抵抗作用，从而抑制了横向断裂（图 9e、g），因而抗冲击能力增强。当发生冲击损伤后，PVA 会从细胞壁中拔出（图 9f、h），耗散冲击能量，同时其高延展性也使得薄壁细胞间的分离需要吸收更多的能量，因此起到了分散冲击载荷的作用。此外，PVA 浸渍后也增强了薄壁细胞之间的连接，更利于分散外界的冲击能量。

与增韧机制类似，当受到外界弯曲载荷作用时，PVA 能够分担部分载荷，并通过其与细胞壁之间的脱粘提高改性材的抗弯强度。并且在脱木质素处理后，PVA 更容易进入竹材内部，部分 PVA 能够渗透到细胞壁中（图 5c ~ f）。同时，PVA 与竹材中的羟基形成氢键作用，限制了大分子链的运动，减少了分子间的相对滑动[35]。

3 结　　论

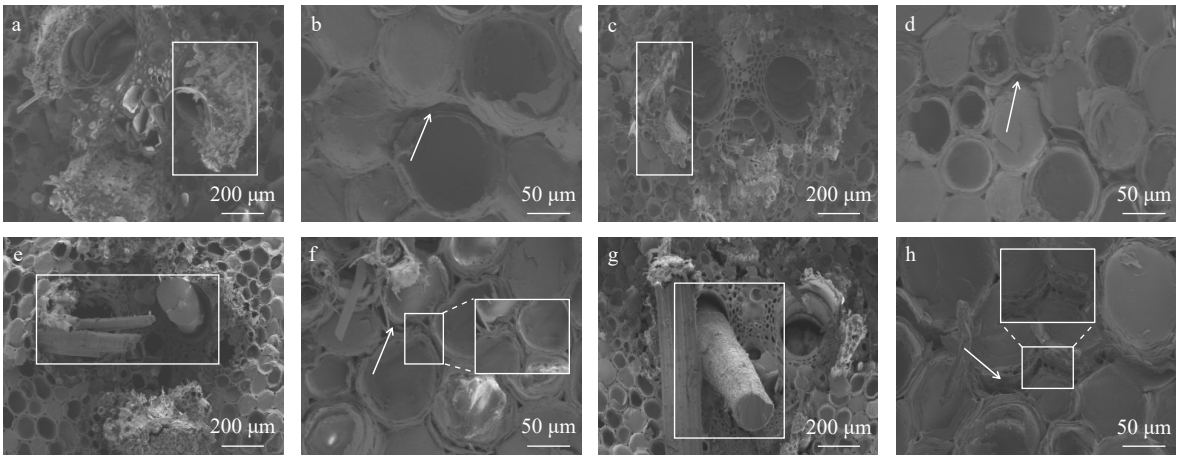
为了同步提升竹材的强度与韧性，本研究采用深共晶溶剂（DES）脱木质素预处理协同聚乙烯醇（PVA）浸渍处理的方法改性竹材，通过对比不同处理条件下竹材的物理力学性能、化学成分及微观结构变化等，阐明了该方法提升竹材强度和韧性的机制。主要得出以下结论。

（1）经 DES 预处理后，竹材的木质素含量下降了 2.77% ~ 10.15%，相对结晶度从 38.7% 提高至 43.9%；冲击韧性得到一定改善，较未处理材最大可提升 10.97%，但抗弯强度却有所下降，最大降幅达 15.57%。这表明，虽然适宜的 DES 预处理条件能够改善竹材的韧性，但也会导致强度的损失。

（2）DES 预处理丰富了竹材内部的孔隙结构，比表面积最高提升 49.96%，为后续的浸渍处理提供了更多空间。经 PVA 浸渍后，大部分 PVA 填充在竹材的细胞腔中，部分附着在细胞壁上，改性材的增重率可达 9.74%，相比未处理材提高了 141.09%。

（3）经 DES 和 PVA 复合处理后，竹材的抗弯强度和冲击韧性均得到了不同程度的提高。相比未处理材，110-2-DBP 的冲击韧性提高了 14.50%，抗弯强度和弹性模量分别提高了 6.65% 和 34.33%。这主要与 PVA 的存在增强了纵向细胞并分担了冲击载荷有关。此外，处理材的尺寸稳定性提高，抗胀率最高可达 24.57%。

（4）相比于糠醇、酚醛树脂改性竹材，使用 DES 预处理协同 PVA 浸渍竹材可有效降低改性材的增重率。同时，DES 可回收后再次利用，进一步降低了



a、b 为 NB，c、d 为 110-2-DB，e、f 为 110-2-DBP，g、h 为 110-6-DBP。

图 9　未处理材、DES 预处理材和 PVA 改性材的冲击断裂面微观形貌图

Fig. 9　Microscopic topography of impact fracture surface of untreated bamboo, DES-pretreated bamboo and PVA modified bamboo

竹材处理的原料成本，也减少了对环境的污染。经 DES 预处理协同 PVA 改性后的竹材在强度和韧性方面提升显著，可用于竹家具或竹结构建筑中的承重构件。

本研究通过 DES 预处理协同 PVA 浸渍的绿色改性策略，实现了竹材强度与韧性的同步提高，并阐明了其增强增韧机理，为高性能竹材的制备提供了新思路。然而，本研究仅评价了改性材的力学性能和尺寸稳定性，并未涉及户外应用的耐光老化性、阻燃性、防霉性、耐腐性等。未来，可进一步探索 DES 预处理与阻燃剂、防腐防霉剂等其他改性剂的协同改性，开发功能化竹基复合材料，进一步扩大竹材的应用领域，响应“以竹代塑”倡议。

参 考 文 献

[1] Chaowana K, Wisadsatorn S, Chaowana P. Bamboo as a sustainable building material-culm characteristics and properties[J]. Sustainability, 2021, 13(13): 73−76.

[2] Shi J J, Xu X, Zhong T H, et al. Fabrication and application of eco-friendly bamboo self-bonded composites for furniture[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(20): 7833−7843.

[3] Chaudhary U, Malik S, Rana V, et al. Bamboo in the pulp, paper and allied industries[J]. Advances in Bamboo Science, 2024, 7: 100069.

[4] 李万菊, 王昊, 安晓静, 等. 糠醇树脂改性对竹材物理、力学及防霉性能的影响 [J]. 北京林业大学学报, 2014, 36(2): 133−138.
Li W J, Wang H, An X J, et al. Effects of furfurylation on the physical, mechanical and mold proofperformance of bamboo[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2014, 36(2): 133−138.

[5] Lu C W, Wang X Y, Shen Y, et al. Fabrication of sustainable, toughening epoxy thermosets with rapidly thermal and light-triggered shape memory property[J]. Journal of Polymer Science, 2022, 60(20): 2829−2830.

[6] Lande S, Westin M, Schneider M. Properties of furfurylated wood[J]. Scandinavian Journal of Forest Research, 2004, 19: 22−30.

[7] Wang W, Gan J, Yuan Q P, et al. Flexible and transparent bamboo composites enabled by a dual-resin blending strategy[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 509: 161256.

[8] Yang T T, Zhang S D, Mei C T, et al. Performance improvement of poplar wood based on the synergies of furfurylation and polyethylene glycol impregnation[J]. Holzforschung, 2022, 76(9): 825−837.

[9] Wang J M, Yang T T, Zhang S D, et al. Application of polyvinyl alcohol (PVA) as a toughening agent in wood furfurylation[J]. Holzforschung, 2022, 76(4): 380−390.

[10] Aslam M, Kalyar A M, Raza A Z. Polyvinyl alcohol: a review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites[J]. Polymer Engineering & Science, 2018, 58(12): 2119−2132.

[11] Zhang L Y, Wan C C, Su J H, et al. A dual-crosslinked self-healing and antibacterial nanocellulose hydrogel for monitoring of human motions[J]. Materials & Design, 2022, 215: 110464.

[12] Miao G H, Li H, Zhou Y, et al. The corrected H/G factors for accurately describing the delignification and depolymerization of industrial hemp stalks[J]. Industrial Crops and Products, 2024, 219: 119074.

[13] Wang Y Y, Li Y Q, Zhu W B, et al. Strong and fire-resistant bamboo enabled by densification and boron nitride/graphene oxide nanocoating[J]. Industrial Crops and Products, 2024, 212: 118292.

[14] Chen X H, Wang X K, Gu S H, et al. Effects of alkali treatment on the bending and fracture behavior of biomaterial bamboo[J]. Polymer Testing, 2025, 143: 108715.

[15] Wang C X, Oduro I, Yu Z Q, et al. Deep eutectic solvent-extracted lignin for flexible polyurethane foam preparation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2025, 13(3): 1304−1315.

[16] Sun L L, Zhao L J, Yao S Q, et al. An ultrafast and green microwave-assisted ternary deep eutectic solvent biorefinery strategy for lignocellulose valorization through lignin extraction and lignin-containing cellulose nanofibers production[J]. Industrial Crops and Products, 2025, 229: 120982.

[17] Long X L, Luo Y D, Luo Z L, et al. Deep eutectic solvent-mediated extraction of lignin: a novel strategy for producing high-quality biopolymers in controlled-release mulching applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 300: 140254.

[18] Wang Y, Jia S Y, Ling Z, et al. Balancing the strength and toughness in delignified bamboo through the changing of silicon composition[J]. Materials & Design, 2024, 247: 113408.

[19] Wang Y J, Xue J, Peng Y, et al. Effect of photodegradation on fungal colonization on wood during initial stage of brown-rot decay[J]. Holzforschung, 2022, 76: 356−367.

[20] Wang S Z, Li H L, Xiao L P, et al. Unraveling the structural transformation of wood lignin during deep eutectic solvent treatment[J]. Frontiers in Energy Research, 2020, 8: 48.

[21] Chen Y, Ye X Y, Wang D W, et al. Stepwise modification with 2, 3-epoxypropyltrimethylammonium chloride cationization and rosin acid impregnation to improve water repellency and mold-proof property of bamboo[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 193: 116248.

[22] Ma Y, Xia Q Q, Liu Y Z, et al. Production of nanocellulose using hydrated deep eutectic solvent combined with ultrasonic treatment[J]. ACS Omega, 2019, 4(5): 8539−8547.

[23] Yang R, Cao Q H, Liang Y Y, et al. High capacity oil absorbent wood prepared through eco-friendly deep eutectic solvent

delignification[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 401: 126150.

[24] Qin W L, Yu H X, Shi J P, et al. Effects of microwave-assisted softening treatment on dynamic mechanical properties and chemical composition of bamboo[J]. Materials Today Communications, 2024, 39: 108880.

[25] Zhu J W, Wang H K, Guo F, et al. Cell wall polymer distribution in bamboo visualized with in situ imaging FTIR[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 274: 118653.

[26] Hong S, Song Y D, Yuan Y, et al. Production and characterization of lignin containing nanocellulose from luffa through an acidic deep eutectic solvent treatment and systematic fractionation[J]. Industrial Crops and Products, 2020, 143: 111913.

[27] Sing K. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)[J]. Pure & Applied Chemistry, 2013, 57(4): 603−619.

[28] 黄剑峰, 黄海, 马晓娟, 等. 竹材预水解过程中木质素对半纤维素溶出的抑制作用 [J]. 中国造纸, 2019, 38(6): 1−6.
Huang J F, Huang H, Ma X J, et al. The inhibitory effect of lignin on the dissolution of hemicellulose during the pre-hydrolysis process of bamboo[J]. China Pulp & Paper, 2019, 38(6): 1−6.

[29] Vitas S, Segmehl J, Burgert I, et al. Porosity and pore size distribution of native and delignified beech wood determined by mercury intrusion porosimetry[J]. Materials, 2019, 12(3): 416.

[30] Yu H L, Gui C S, Ji Y H, et al. Changes in chemical and thermal properties of bamboo after delignification treatment[J]. Polymers, 2022, 14(13): 2573−2577.

[31] Sun W J, Shen H Y, Cao J Z. Modification of wood by glutaraldehyde and poly (vinyl alcohol)[J]. Materials & Design, 2016, 96: 392−400.

[32] Ritchie R. The conflicts between strength and toughness[J]. Nature Materials, 2011, 10: 817−822.

[33] Barthelat F, Yin Z, Buehler M J. Structure and mechanics of interfaces in biological materials[J]. Nature Reviews Materials, 2016, 1: 16007.

[34] Hao X, Tian X C, Li S N, et al. The separation mechanism of bamboo bundles at cellular level[J]. Forests, 2022, 13(11): 1897.

[35] Rao A N S, Nagarajappa G B, Nair S, et al. Flexible transparent wood prepared from pop-lar veneer and polyvinyl alcohol[J]. Composites Science and Technology, 2019, 182(29): 107719.

（责任编辑 吴 娟
责任编委 于志明）