

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.202404003



乙二醇对低共熔溶剂改性木质素制酚醛树脂胶黏剂的影响

甘林火^{1,2}, 湛云¹, 严思恩¹, 何昌雍³

(1. 华侨大学 化工学院, 福建 厦门 361021;

2. 华侨大学 生物质低碳转化福建省高校重点实验室, 福建 厦门 361021;

3. 寰宝工场(福建)新能源有限公司, 福建 南平 353099)

摘要: 采用氯化胆碱、甲酸和乙二醇(EG)合成三元酸性低共熔溶剂(TADES),利用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、二维核磁共振波谱(HSQC-NMR)和热重分析(TGA)等测试技术,分别考察 TADES 中 EG 质量分数对改性毛竹碱木质素(MBL)结构及其制木质素基酚醛树脂(LPF)胶黏剂性能的影响。结果表明:改性 MBL 保留了木质素特征结构,且出现羧基;当 EG 质量分数为 15.0%时,改性 MBL(DL-EG(15.0%))结构中紫丁香基结构单元摩尔分数减少,愈创木基和对羟基苯丙烷结构单元摩尔分数增加,其热稳定性得到提高;相较于 MBL,EG 质量分数对 LPF 胶黏剂黏度和 pH 值没有明显影响,但 EG 的加入提高了 LPF 胶黏剂的胶合强度,降低了游离甲醛含量;采用 DL-EG(15.0%)制备 LPF 胶黏剂的固含量增加,且性能较优,其胶合强度高达 3.25 MPa,游离甲醛含量仅为 0.01%。

关键词: 毛竹; 木质素; 低共熔溶剂; 酚醛树脂胶黏剂

中图分类号: TQ 314.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2024)05-0642-07

Effect of Ethylene Glycol on Preparation of Phenolic Resin Adhesive Using Modified Lignin via Deep Eutectic Solvent

GAN Linhuo^{1,2}, ZHAN Yun¹, YAN Sien¹, HE Changyong³

(1. College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

2. Fujian Provincial Key Laboratory of Biomass Low-Carbon Conversion, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

3. Huanbao Gongchang (Fujian) New Energy Limited Company, Nanping 353099, China)

Abstract: A ternary acidic deep eutectic solvent (TADES) was synthesized using choline chloride, formic acid and ethylene glycol (EG), and the effect of EG mass fraction in TADES on the structure of modified moso bamboo alkali lignin (MBL) and the properties of lignin-phenol-formaldehyde (LPF) adhesive was investigated respectively using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), two dimensional nuclear magnetic resonance (HSQC-NMR) spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), et al. The results show that the modified MBL retains the characteristic structure of lignin, and the carboxyl groups appear. When EG mass fraction is 15.0%, the mole fraction of syringyl structure unit in modified MBL (DL-EG (15.0%)) structure decreases, and the mole fractions of guaiacyl and *p*-hydroxyphenylpropane structure unit increase with improved thermal stability. Compared with MBL, EG mass fraction has no obvious influences on viscosity and pH value

收稿日期: 2024-04-02

通信作者: 甘林火(1979-),女,副教授,博士,主要从事木质生物质资源化利用的研究。E-mail:lhgan401@126.com。

基金项目: 福建省南平市科技计划重点项目(N2022B001, N2022B002); 华侨大学先进碳转化技术研究院开放基金资助项目(AACCT0002)

of LPF adhesive, but the addition of EG improves the bonding strength of LPF adhesive and reduces the free formaldehyde content. The solid content of LPF adhesive prepared by DL-EG (15.0%) increases and its performance is better with bonding strength as high as 3.25 MPa and free formaldehyde content only 0.01%.

Keywords: moso bamboo; lignin; deep eutectic solvent; phenolic resin adhesive

木质纤维素类生物质资源被认为是化石资源的有效替代品^[1],其中,木质素是仅次于纤维素的第二大可再生生物质资源^[2],由 3 种芳香型结构单元(紫丁香基(S)、愈创木基(G)和对羟基苯基(H))构成,可以替代苯酚合成木质素基酚醛树脂(LPF)胶黏剂^[3-12]。木质素的胶合强度、耐水性和阻燃性较佳,具有很好的工业推广前景。然而,木质素具有相对分子质量大、分散度高、反应活性低等不利结构特点,限制了其在酚醛树脂胶黏剂生产中的大规模应用。目前,研究人员主要采用脱甲基化、氧化、羟甲基化、酚化等化学改性方法增强木质素反应活性,提高 LPF 胶黏剂的性能。然而,化学改性工艺繁琐,条件苛刻,过程不绿色环保,导致改性成本较高,限制了木质素在合成 LPF 胶黏剂中的应用。

低共熔溶剂(DES)能够选择性溶解木质素,加入反溶剂后,所得再生木质素的酚羟基、醇羟基含量增多,甲氧基含量减少,从而增强木质素的反应活性^[13-14]。由氯化胆碱(ChCl)、有机酸和乙二醇(EG)合成的三元酸性低共熔溶剂(TADES)已被有效地应用于木质纤维素的组分分离及高值化利用中^[15-17],不仅可以提高木质素的提取率,抑制低相对分子质量木质素的再聚,还可以增强木质素的反应活性。基于此,本文以毛竹碱木质素(MBL)为原料,采用氯化胆碱、甲酸(F)和乙二醇合成的 TADES,对 MBL 进行改性预处理,研究 EG 质量分数对 MBL 结构及制备的 LPF 胶黏剂性能的影响,从而优化 DES 的改性工艺条件。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

毛竹碱木质素(工业级,福建省南平市寰宝工场(福建)新能源有限公司);氯化胆碱(分析纯,上海市阿拉丁化学试剂有限公司);甲酸(分析纯,广东省汕头市西陇科学股份有限公司);乙二醇(分析纯,上海市国药集团);无水乙醇(分析纯,广东省汕头市西陇科学股份有限公司);苯酚(分析纯,广东省汕头市西陇科学股份有限公司);甲醛(分析纯,广东省汕头市西陇科学股份有限公司);氢氧化钠(分析纯,广东省汕头市西陇科学股份有限公司);尿素(分析纯,上海国药集团);盐酸(分析纯,广东省汕头市西陇科学股份有限公司);盐酸羟胺(分析纯,上海国药集团);甲醇(分析纯,上海国药集团)。

iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司);BD8820BE30T 型硫化压机(广东省东莞市宝鼎精密仪器有限公司);WDW-2M 型电子万能试验机(山东省济南中路昌试验机制造有限公司);STA449F5 型同步热分析仪(德国 NETZSCH 公司);AVANCE III 500 MHz 型核磁共振波谱仪(德国 BRUKER 公司);NDJ-5S 型数显黏度计(上海市力辰仪器科技有限公司)。

1.2 TADES 对毛竹碱木质素的改性预处理

将氯化胆碱与甲酸按照物质的量浓度比 1 : 2 混合,在 70 ℃油浴加热条件下,磁力搅拌一段时间至溶液澄清透明,得到二元低共熔溶剂(ChCl-F),在 ChCl-F 中加入适量的乙二醇,制备三元酸性低共熔溶剂,记为 ChCl-F-EG(*x*),其中,*x* 为乙二醇加入量占 TADES 总质量的百分比(*x* 分别为 0%,5.0%,7.5%,10.0%,15.0%)。将洗至中性并干燥后的 100~120 目 MBL 与 ChCl-F-EG(*x*)按照质量比 1 : 20 混合,在 120 ℃下反应 2 h,冷却至室温后,加入 9 倍体积的乙醇水溶液(乙醇与水的体积比为 1 : 9),静置过夜,析出沉淀,离心过滤,分离出固体颗粒,用去离子水洗至中性,真空干燥后,可得改性木质素,记为 DL-EG(*x*)。

1.3 木质素基酚醛树脂胶黏剂的合成

采用三步法制备 LPF 胶黏剂。首先,将 2.4 g 木质素、5.6 g 苯酚和 2.8 mL 氢氧化钠水溶液(质量分数为 40%)加入 250 mL 三口圆底烧瓶中,在 80 ℃下搅拌 2 h。然后,加入 7.2 mL 甲醛水溶液(质量分数为 37%),升温至 90 ℃,搅拌反应 50 min。最后,加入 0.4 g 尿素和 3.1 mL 甲醛水溶液(质量分数为 37%),继续在 90 ℃下搅拌反应 40 min。反应结束后,将反应体系迅速降温至 70 ℃,再缓慢降至室

温后出料,可得 LPF 胶黏剂。采用毛竹碱木质素原料合成的 LPF 胶黏剂记为 MBL-PF,采用 TADES 改性木质素合成的胶黏剂记为 DL-EG(*x*)-PF。

1.4 木质素和木质素基酚醛树脂的表征

- 1) 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)测试。将木质素样品真空干燥至恒质量,并与溴化钾按照质量比 1∶100 混合、压片,采用红外光谱仪进行测试。红外光谱仪的分辨率为 4 cm⁻¹,扫描范围为 500~4 000 cm⁻¹,扫描 32 次。
- 2) 二维核磁共振(HSQC-NMR)波谱测试。将 80 mg 木质素样品溶解于 0.6 mL 的氘代二甲基亚砜中,超声振动至木质素完全溶解。数据采集时,¹H 谱宽为 5 000 Hz,采样点为 1 024,弛豫时间为 1.5 s,共 64 次;¹³C 谱宽为 20 000 Hz,采样点为 256,碳氢耦合常数为 145 Hz。
- 3) 热重分析(TGA)测试。称取 10 mg 木质素或木质素基酚醛树脂样品,在氮气气氛下以 10 ℃·min⁻¹的速度从室温升至 800 ℃,对热稳定性进行测试。

1.5 木质素基酚醛树脂胶黏剂的性能测试

按照 GB/T 14074—2017《木材工业用胶黏剂及其树脂检验方法》中规定的相应检验方法,对 LPF 胶黏剂中游离甲醛含量(质量分数)、固含量、黏度和 pH 值进行测试,测量 3 次取平均值。

将 LPF 胶黏剂制成胶合板,测定胶合强度。取出两块杨木板(100 mm×25 mm×2 mm(长×宽×高)),在杨木板上均匀施胶,施胶量为 150 g·m⁻²;胶合板在温度为 160 ℃,压力为 1.2 MPa 的条件下热压 12 min,热压结束后,胶合板先于室温下放置 24 h,再于 63 ℃热水中浸渍 3 h,然后,在室温下冷却 10 min。将上述胶合板在电子万能试验机上进行拉伸测试,计算胶合强度,测量 5 次,取有效测试结果的算术平均值。

2 实验结果与讨论

2.1 木质素结构解析

2.1.1 FT-IR 分析 红外光谱被广泛地应用于改性前、后木质素结构的变化分析之中^[18]。毛竹碱木质素和改性木质素的红外光谱图,如图 1 所示。图 1 中:ν 为波数。

由图 1 可知:3 460 cm⁻¹处吸收峰归属于 O—H 的拉伸振动,说明存在着大量羟基;2 940 cm⁻¹处吸收信号归属于亚甲基中 C—H 的反对称伸缩振动;1 640, 1 520, 1 430 cm⁻¹处吸收峰归属于芳香环中 C=C 键的拉伸振动,是木质素的结构特征峰。

由此可知,ChCl-F-EG(*x*)预处理 MBL 过程中并未对苯环造成破坏,这与文献[19]的报道一致。更为重要的是,经过 ChCl-F-EG(*x*)处理后的改性木质素均在 1 720 cm⁻¹处出现吸收峰,归属于非共轭羰基(C=O)的伸缩振动,是羧酸基团的特征吸收峰,说明改性木质素表面出现羧基,增强了亲水性,有利于提高其在水相中与甲醛的反应活性^[20]。

2.1.2 HSQC-NMR 分析 HSQC-NMR 是分析木质素结构的有效测试手段。对比 TADES 改性前、后 MBL 和 DL-EG(15.0%)两个木质素样品在芳香环区域(δ_C/δ_H, (160×10⁻⁶~90×10⁻⁶)/(8.0×10⁻⁶~6.0×10⁻⁶))出现的信号,采用半定量分析法计算木质素 3 个结构单元的摩尔分数(*x*(S),*x*(G),*x*(H)),分析经 ChCl-F-EG(15.0%)改性后木质素结构的变化。

MBL 和 DL-EG(15.0%)在芳香环区域的 HSQC-NMR 波谱图,如图 2 所示。由图 2 可知:毛竹碱木质素 3 种结构单元的摩尔分数在三元酸性低共熔溶剂改性后发生了显著变化;相较于 MBL,改性后的 DL-EG(15.0%)中紫丁香基结构单元的摩尔分数明显下降,愈创木基结构单元的摩尔分数少量增加,而对羟基苯丙烷结构单元的摩尔分数显著增大。

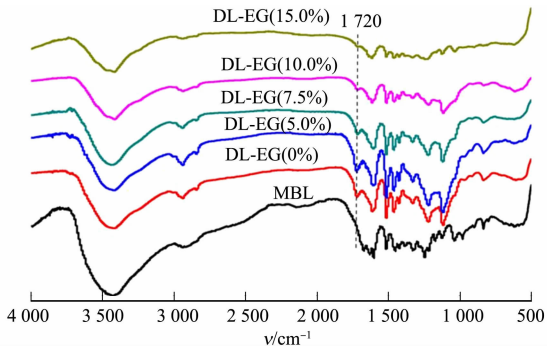


图 1 毛竹碱木质素和改性木质素的红外光谱图
Fig. 1 Infrared spectrogram of MBL and modified lignin

由此可知,在 ChCl-F-EG(15.0%)预处理 MBL 的过程中,紫丁香基结构单元更易降解,可能发生脱甲氧基反应,产生更多的 G,H 结构单元,而乙二醇的加入有效地保护了木质素降解产物,为合成 LPF 胶黏剂提供更多的反应活性位点,有利于降低 LPF 中游离甲醛含量,增强 LPF 胶合强度。

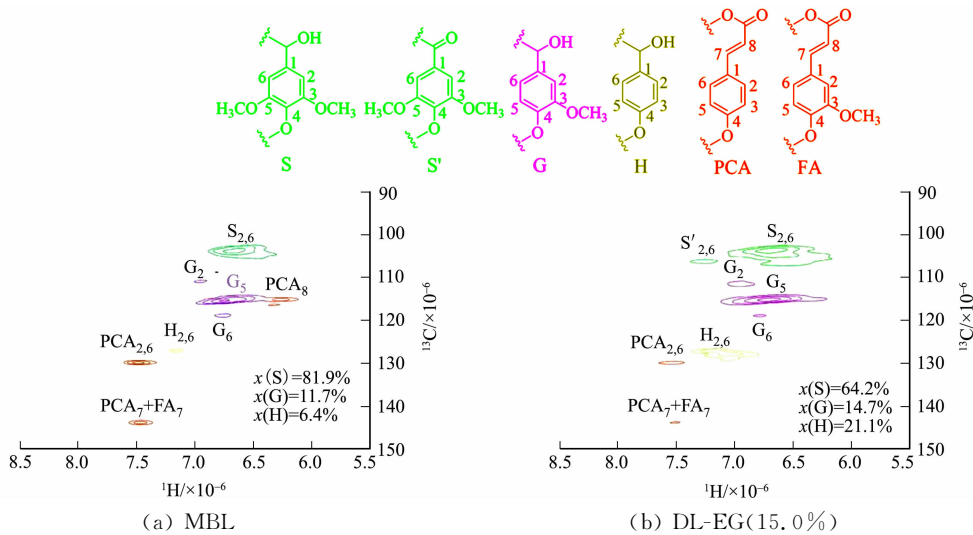


图 2 MBL 和 DL-EG(15.0%)在芳香环区域的 HSQC-NMR 波谱图

Fig. 2 HSQC-NMR spectral diagram in aromatic ring region of MBL and DL-EG (15.0%)

2.1.3 TGA 一般认为木质素的热解过程可以分为 3 个阶段。第 1 阶段出现在 130 ℃左右,主要是木质素中游离水和结合水的蒸发;第 2 阶段出现在 130~280 ℃,主要是低相对分子质量木质素的分解,以及高相对分子质量木质素侧链降解释放出 CO,CO₂ 和 H₂O 等^[21];第 3 阶段出现在 280~600 ℃,主要是木质素大分子内部单元键连接逐渐断裂,质量损失高达 30%~40%,是木质素失重的主要阶段。

为了考察三元酸性低共熔溶剂预处理对毛竹碱木质素热稳定性能的影响,分别对 MBL 和 DL-EG (15.0%)的 TGA 曲线进行测定,结果如图 3(a)所示。图 3(a)中:W 为质量保留率;θ 为温度。由图 3(a)可知:在实验最终温度 800 ℃时,MBL 和 DL-EG(15.0%)的质量保留率分别为 32%,40%。

为便于分析,对 TGA 曲线进行数据处理,可得微商曲线,结果如图 3(b)所示。图 3(b)中:ν 为失重速率。由图 3(b)可知:MBL 和 DL-EG(15.0%)在热解过程中均出现了 3 个失重峰,分别对应于木质素热解的 3 个阶段,而后面两个失重过程体现了木质素结构的热稳定性能;相较于 MBL 热解第 2,3 阶段最大失重速率出现的对应温度(185,300 ℃),改性后的 DL-EG(15.0%)热解第 2,3 阶段最大失重速率出现的对应温度得到了显著提升,分别高达 250,365 ℃。

由此可知,经 ChCl-F-EG(15.0%)改性后的毛竹碱木质素的热稳定性能得到了明显改善,有利于后期 LPF 胶黏剂的合成及应用。

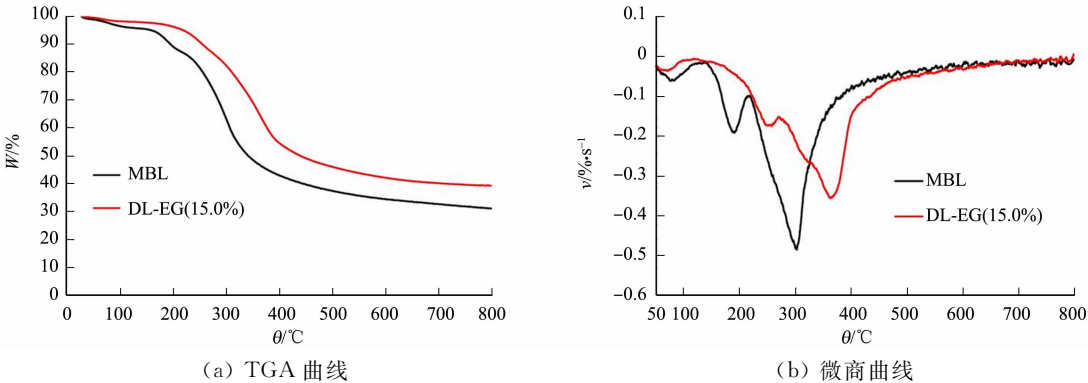


图 3 MBL 和 DL-EG(15.0%)的 TGA 曲线和微商曲线

Fig. 3 TGA curves and derivative curves of MBL and DL-EG (15.0%)

2.2 乙二醇质量分数对 LPF 胶黏剂性能的影响

经测量,MBL 合成 LPF 胶黏剂的黏度为 3 899 mPa · s,固含量为 40.14%,pH 值为 11.30。乙二

醇质量分数对 LPF 胶黏剂物理性能的影响,如表 1 所示。表 1 中: $w(\text{EG})$ 为乙二醇质量分数; μ 为黏度。由表 1 可知:EG 质量分数对制备 LPF 胶黏剂的黏度和 pH 值没有明显影响,仅当 EG 质量分数达到 15.0%时,固含量明显提高至 57.00%。

表 1 乙二醇质量分数对 LPF 胶黏剂物理性能的影响

Tab. 1 Effect of EG mass fraction on physical properties of LPF adhesive

$w(\text{EG})/\%$	$\mu/\text{mPa}\cdot\text{s}$	固含量/%	pH 值
0	3 870	39.38	11.78
5.0	3 542	41.43	11.68
7.5	3 680	40.68	11.43
10.0	3 898	38.38	11.72
15.0	3 904	57.00	11.76

经测量,MBL 合成 LPF 胶黏剂的胶合强度为 2.03 MPa,游离甲醛含量为 0.35%。乙二醇质量分数对 LPF 胶黏剂胶合强度和游离甲醛含量的影响,如图 4 所示。图 4 中: b 为胶合强度; w_f 为游离甲醛含量(质量分数)。由图 4 及相关分析可知:在实验考察范围内,相较于 MBL 合成 LPF 胶黏剂,EG 的加入有利于降低 LPF 中游离甲醛含量,并提高胶合板的胶合强度;当 EG 质量分数为 15.0%时,DL-EG (15.0%)-PF 胶合强度高达 3.25 MPa,比 MBL-PF 胶合强度提高了 60.1%,且游离甲醛含量从 0.35% (国家标准 GB/T 14732—2017《木材工业用胶粘剂及其树脂检验方法》要求酚醛树脂中的游离甲醛含量 $\leq 0.30\%$)降低至 0.01%,基本可以忽略不计。

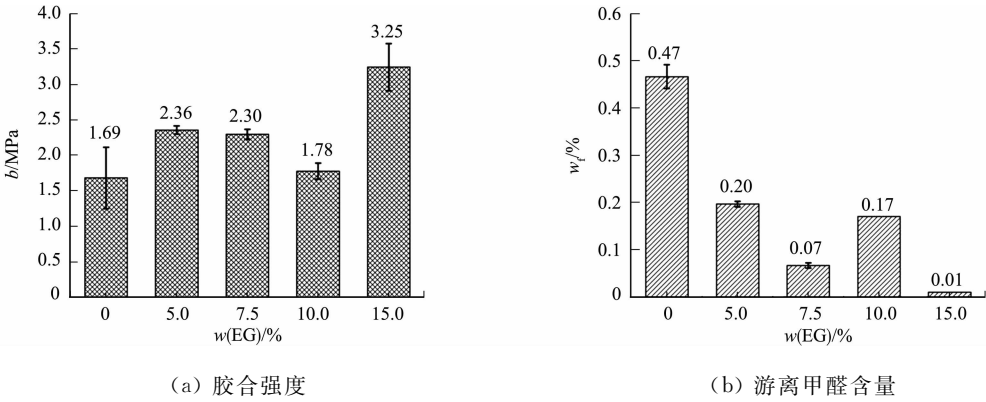


图 4 乙二醇质量分数对 LPF 胶黏剂胶合强度和游离甲醛含量的影响

Fig. 4 Effects of EG mass fraction on bonding strength and free formaldehyde content of LPF adhesive

应注意的是,不加 EG 的二元 DES 改性后制备 DL-EG(0%)-PF 的胶合强度低于 MBL-PF(由 2.03 MPa 降低至 1.69 MPa),且游离甲醛含量也高于 MBL-PF(由 0.35%增加至 0.47%)。综合分析可知,采用三元酸性 DES(ChCl-F-EG)改性后的毛竹碱木质素反应活性明显增强,具有更多的反应位点与甲醛充分反应,从而使 LPF 中游离甲醛含量显著降低。这可能是因为 EG 的加入有效抑制了低共熔溶剂预处理过程中木质素降解分子的再聚^[22],使改性木质素结构中酚羟基含量增大,与甲醛反应活性位点增多,这与 HSQC-NMR 分析结果(图 2)一致。

酚醛树脂胶黏剂的主要性能,如表 2 所示。表 2 中:数据均在干状试件条件下测得。由表 2 可知:通过 $\text{ChCl-F-EG}(15.0\%)$ 改性 MBL 制备的 LPF 胶黏剂具有较高的胶合强度和极低的游离甲醛含量。

表 2 酚醛树脂胶黏剂的主要性能

Tab. 2 Main performances of phenolic resin adhesive

木质素种类	分离/改性方法	酚醛树脂胶黏剂的主要性能
有机溶剂木质素 ^[3]	加氢催化降解	取代 50% 苯酚时,胶合强度为 2.00 MPa,游离甲醛含量为 0.50%
酶解木质素 ^[4]	水蒸汽爆破	取代 20% 苯酚时,胶合强度为 0.64 MPa,游离甲醛含量为 0.18%
碱木质素 ^[5]	脱甲基化改性	取代 30% 苯酚时,胶合强度为 1.15 MPa
竹木质素 ^[6]	甘油/甲醇中微波液化	取代 40% 苯酚时,胶合强度为 1.00 MPa,游离甲醛含量为 0.17%
有机溶剂木质素 ^[7]	羟甲基化改性	与纯酚醛树脂按质量比 1 : 3 混合后,胶合强度为 2.34 MPa

续表

Continue table

木质素种类	分离/改性方法	酚醛树脂胶黏剂的主要性能
碱木质素 ^[8]	马来酸酐改性	取代 50% 苯酚时, 胶合强度为 0.80 MPa
硫酸盐木质素 ^[9]	丙酮分馏	完全取代苯酚时, 胶合强度为 4.30 MPa, 游离甲醛含量为 1.30%
硫酸盐木质素 ^[10]	乙酸乙酯分馏	取代 25% 苯酚时, 胶合强度为 4.50 MPa
硫酸盐木质素 ^[11]	氧化改性	取代 50% 苯酚时, 干胶合强度为 2.75 MPa, 湿胶合强度为 1.64 MPa
碱木质素 ^[12]	酸析	取代 20% 苯酚时, 胶合强度为 2.14 MPa
毛竹碱木质素(文中)	TADES 改性	取代 30% 苯酚时, 胶合强度为 3.25 MPa, 游离甲醛含量为 0.01%

3 结论

1) 在氯化胆碱与甲酸摩尔比为 1 : 2, 乙二醇加入量占三元酸性低共熔溶剂总质量 15.0% 的条件下, 合成 ChCl-F-EG(15.0%), 采用 FT-IR, HSQC-NMR 和 TGA 等测试手段表征 ChCl-F-EG(15.0%) 改性 MBL 的结构变化。由此可知, DL-EG(15.0%) 结构中出现羧基, 紫丁香基结构单元可能发生去甲氧基反应, 愈创木基和对羟基苯丙烷结构单元增多, 热稳定性能得到明显增强。

2) 三元酸性低共熔溶剂中, 乙二醇质量分数对 LPF 胶黏剂的黏度和 pH 值没有明显影响。采用 DL-EG(15.0%) 替代 30% 苯酚可成功制备固含量较高且性能较优的 DL-EG(15.0%)-PF, 其胶合强度高达 3.25 MPa, 而游离甲醛含量低至 0.01%。

参考文献:

[1] SONG Shushan, XU Zhongbin, ZHEN Xiang, *et al.* Preparation of lignosulfonate-based phenol formaldehyde foam with excellent thermal performance[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2022, 223(20): 2200159. DOI: 10.1002/macp. 202200159.

[2] RAGAUSKAS A J, BECKHAM G T, BIDDY M J, *et al.* Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery[J]. *Science*, 2014, 344(6158): 1246843. DOI: 10.1126/science. 1246843.

[3] CHENG Shuna, YUAN Zhongshun, LEITCH M, *et al.* Highly efficient de-polymerization of organosolv lignin using a catalytic hydrothermal process and production of phenolic resins/adhesives with the depolymerized lignin as a substitute for phenol at a high substitution ratio[J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 44: 315-322. DOI: 10.1016/j.indcrop. 2012. 10. 033.

[4] STÜCKER A, SCHÜTT F, SAAKE B, *et al.* Lignins from enzymatic hydrolysis and alkaline extraction of steam refined poplar wood: Utilization in lignin-phenol-formaldehyde resins[J]. *Industrial Crops and Products*, 2016, 85: 300-308. DOI: 10.1016/j.indcrop. 2016. 02. 062.

[5] LI Jiongjiong, WANG Wen, ZHANG Shifeng, *et al.* Preparation and characterization of lignin demethylated at atmospheric pressure and its application in fast curing biobased phenolic resins[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(71): 67435-67443. DOI: 10.1039/c6ra11966b.

[6] YANG Sheng, FAN Dongbin, LI Gaiyun. Analysis of phenolic compounds obtained from bamboo microwave liquefaction for fast-curing phenol-formaldehyde resin preparation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(9): 46952. DOI: 10.1002/app. 46952.

[7] FENG Shanghuan, SHUI Tao, WANG Haoyu, *et al.* Properties of phenolic adhesives formulated with activated organosolv lignin derived from cornstalk[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 161: 113225. DOI: 10.1016/j.indcrop. 2020. 113225.

[8] YOUNESI-KORDKHEILI H. Maleated lignin coreaction with phenol-formaldehyde resins for improved wood adhesives performance[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2022, 113: 103080. DOI: 10.1016/j.ijadhadh. 2021. 103080.

[9] AREFMANESH M, NIKAFSHAR S, MASTER E R, *et al.* From acetone fractionation to lignin-based phenolic and polyurethane resins[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 178: 114604. DOI: 10.1016/j.indcrop. 2022. 114604.

[10] RODRIGUES J S, DE FREITAS A D S M, MACIEL C C, *et al.* Selection of kraft lignin fractions as a partial substitute for phenol in synthesis of phenolic resins: Structure-property correlation[J]. *Industrial Crops and Products*,

2023,191;115948. DOI;10. 1016/j. indcrop. 2022. 115948.

[11] BANSODE A, VILLARREAL L A P, WANG Yuyang, *et al.* Kraft lignin periodate oxidation for biobased wood panel resins[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5(6): 4118-4126. DOI;10. 1021/acsapm. 3c00324.

[12] YOUNESI-KORDKHEILI H, PIZZI A. Lignin-based wood adhesives: A comparison between the influence of soda and kraft lignin[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2023, 121; 103312. DOI; 10. 1016/j. ijadhadh. 2022. 103312.

[13] ABBOTT A P, BOOTHBY D, CAPPER G, *et al.* Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(29): 9142-9147. DOI;10. 1021/ja048266j.

[14] WANG Zhiwen, LIU Yongzhuang, BARTA K, *et al.* The effect of acidic ternary deep eutectic solvent treatment on native lignin[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(38): 12569-12579. DOI; 10. 1021/acssuschemeng. 2c02954.

[15] FRANCISCO M, VAN DEN B A, KROON M C. New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): Screening as solvents for lignocellulosic biomass processing[J]. Green Chemistry, 2012, 14(8): 2153-2157. DOI;10. 1039/c2gc35660k.

[16] EE L Y, TAN Y K, MIAO Jiawei, *et al.* High-purity lignin from selective biomass fractionation with ternary deep eutectic solvents[J]. Green Chemistry, 2023, 25(8): 3137-3151. DOI;10. 1039/d3gc00080j.

[17] TAN Jinyu, YU Dayong, YUAN Junfa, *et al.* Efficient delignification of wheat straw for microbial lipid production enabled by a novel ternary deep eutectic solvent containing ethylene glycol[J]. Fuel, 2023, 347; 128485. DOI; 10. 1016/j. fuel. 2023. 128485.

[18] DUAN Congjia, HAN Xu, CHANG Yuanhang, *et al.* A novel ternary deep eutectic solvent pretreatment for the efficient separation and conversion of high-quality gutta-percha, value-added lignin and monosaccharide from *Eucommia ulmoides* seed shells[J]. Bioresource Technology, 2023, 370; 128570. DOI;10. 1016/j. biortech. 2022. 128570.

[19] HONG Shu, LIAN Hailan, SUN Xiang, *et al.* Zinc-based deep eutectic solvent-mediated hydroxylation and demethoxylation of lignin for the production of wood adhesive[J]. RSC Advances, 2016, 6(92): 89599-89608. DOI; 10. 1039/c6ra18290a.

[20] ZHANG Yuling, REN Hongwei, Li Baochai, *et al.* Mechanistic insights into the lignin dissolution behavior in amino acid based deep eutectic solvents[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 242(2): 124829. DOI;10. 1016/j. ijbiomac. 2023. 124829.

[21] WANG Shuizhong, LI Wenxin, YANG Yueqin, *et al.* Unlocking structure-reactivity relationships for catalytic hydrogenolysis of lignin into phenolic monomers[J]. ChemSusChem, 2020, 13(17): 4548-4556. DOI; 10. 1002/cssc. 202000785.

[22] CHEN Zhu, BAI Xianglan, LUSI A, *et al.* Insights into structural changes of lignin toward tailored properties during deep eutectic solvent pretreatment[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(26): 9783-9793. DOI;10. 1021/acssuschemeng. 0c01361.

(责任编辑: 钱筠 英文审校: 刘源岗)