

高强透明纤维素材料的制备、结构与性能

刘宇¹, 陈港¹, 朱家添¹, 陈文锦¹, 胡稳¹, 刘映尧¹, 方志强^{1,2}

(1. 华南理工大学, 制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640;

2. 华南协同创新研究院, 华南理工大学, 东莞 221116)

摘要 以杉木为原料, 通过两步法(脱木质素和加压干燥)制备出高强透明纤维素材料. 其最高透光率为68%(600 nm), 雾度达到93%(600 nm), 最大拉伸强度和弹性模量分别为362 MPa和9.5 GPa. 采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、热失重分析(TGA)、紫外-可见(UV-Vis)分光光度计和拉伸试验仪等对高强透明纤维素材料的结构、纤维素晶型、力学性能、热稳定性及光学性能进行了表征和分析, 初步解析了该纤维素材料具有较高透光率和抗张强度的原因.

关键词 高强透明; 纤维素材料; 对齐结构; 杉木; 脱木质素; 力学性能

中图分类号 O631; TB34 **文献标志码** A

纤维素是自然界中储量最大且分布最广的天然高分子材料^[1], 广泛应用于纸张、建筑材料、家具和织物等方面. 随着社会的进步, 传统纤维素材料难以满足人类的需求. 需要开发性能更为优异的纤维素材料以满足人类对高性能材料的需求^[2]. 近年来, 高强透明纤维素材料因其优异的光学性能和力学性能引起了广泛关注, 在建筑、电子器件及汽车等领域有潜在的应用前景^[3-5].

纤维素是木质纤维细胞壁的主要成分, 对细胞壁起到结构支撑的作用^[6]. 纤维素是由葡萄糖通过 β -1,4糖苷键组成的线性高分子, 分子链上不含吸光基团, 因此, 具有无色透明的光学性能. 纤维素具有层级结构, 其分子链通过氢键平行排列形成纳米纤维素, 单根结晶纳米纤维素的拉伸强度可以达到7.5 GPa^[7]. 纳米纤维素进一步通过氢键形成纳米纤维素聚集体, 进而构成微米级木质纤维^[8,9]. 单根木材纤维的拉伸强度介于0.3~1.4 GPa之间^[2]. 因此, 纤维素无色透明的性质及其层级结构可以赋予纤维素材料优异的机械性能^[10]. 为了充分利用纤维素的光学性能和力学性能, Nishino等^[11]使用氯化锂/*N,N*-二甲基乙酰胺(LiCl/DMAc)对纸张进行处理, 使纤维表面的纤维素发生部分溶解, 溶解的纤维素填充了纸张内部的孔隙, 制备出高强透明全纤维素材料, 其最高强度可达211 MPa. 之后, 人们采用NaOH/聚乙烯乙二醇^[12]或离子液体等^[13-15]溶剂对纤维表面进行选择性溶解, 制备了高强透明全纤维素材料. 基于上述方法制备的全纤维素材料的透光率最高为76%, 强度可达208 MPa^[15]. 但这些方法存在效率低、残余溶剂的脱除及溶剂回收困难等问题. Nogi等^[16]采用纳米纤维素制备出高强透明全纤维素材料, 并展现出优异的透光率(72%)和强度(223 MPa). 此后, 基于纳米纤维素制备的高强透明全纤维素材料备受关注. 通过优化纳米纤维素的形态结构和聚集态结构以及全纤维素材料的制备工艺, 纤维素材料的强度性能和光学性能获得进一步的提升. 目前, 基于纳米纤维素的全纤维素材料的透光率可达90%, 抗张强度可达到600 MPa^[17]. 尽管基于纳米纤维素的纤维素材料具有优异的透光率和强度性能, 但它还存在如下问题: (1)从木质纤维细胞壁中分离出纳米纤维素需要消耗大量的能量, 导致纳米纤维素生产成本较高; (2)纳米纤维素的亲水性较高, 浓度低, 导致基于纳米纤维素的纳米材料的制备效率较低, 进一步增加了纤维素材料的成本.

针对现有纤维素材料制备工艺复杂及效率低的问题, 本文以杉木为原料, 采用亚硫酸钠/氢氧化

收稿日期: 2018-03-07. 网络出版日期: 2018-09-29.

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 31700508)、广东省自然科学基金-博士启动基金(批准号: 2017A030310635)、广州市珠江科技新星专项基金(批准号: 201806010141)和广东省科技计划项目(批准号: 2017B090903003)资助.

联系人简介: 方志强, 男, 博士, 副研究员, 主要从事纤维素基材料的基础理论和应用研究. Email: mszhqfang@scut.edu.cn

钠/甲醇体系和过氧化氢溶液脱除木片中的木质素, 再通过加压干燥, 制备出高强透明纤维素材料, 实现了从木材到高强透明纤维素材料的直接制备. 用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、热失重分析(TGA)、紫外-可见分光(UV-Vis)光度计及拉伸试验仪等研究了纤维高强透明材料的微观形貌、结构、力学性能、光学性能及热稳定性能, 简化了高强透明纤维素材料的制备工艺, 提高了制备效率, 为高强度透明纤维素材料的工业化制备提供了借鉴和思路.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

芬兰云杉, 贵阳木业公司; 亚硫酸钠、氢氧化钠和过氧化氢(质量分数为 30%), 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 蒽醌, 分析纯, 阿拉丁试剂; 甲醇, 分析纯, 广东光华科技股份有限公司.

EV018 型扫描电子显微镜, 德国 Zeiss 公司; Instron 5565 型万能材料试验机和配套的 Bluehill 软件, Instron 美国, 将纤维素材料裁成宽 5 mm、长 ≥ 50 mm 的条状, 并置于恒温恒湿实验室中, 放置 24 h, 然后将材料固定到试验机上, 使用 2 kN 的传感器, 钳间距 20 mm, 拉伸速率 1 mm/min 的条件下测定纤维素材料的拉伸强度和杨氏模量, 每个样品测定 3~4 次; TA Q500 型热重分析仪, 美国 TA 公司, 测量温度范围为 10~600 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪, 德国 Bruker 公司.

1.2 实验过程

将杉木段切成 50 mm \times 40 mm \times 3 mm 木片, 将 15 g 亚硫酸钠和 5 g 氢氧化钠加入 400 mL 20%(体积分数)的甲醇水溶液中搅拌至完全溶解制成蒸煮液, 将 30 g 木片和蒸煮液加入反应釜, 于 170 $^{\circ}\text{C}$ 保温 4 h; 将蒸煮后的木片洗涤除去残余蒸煮药液后, 加入 1.5 mol/L 的过氧化氢溶液, 于 70 $^{\circ}\text{C}$ 漂白直至木片完全变成白色.

将漂白后的木片用滤纸吸干表面水分, 置于 2 叠滤纸之间, 并将滤纸放置在 2 片钢板之间; 将钢板、滤纸和木片一起放入油压机中, 在一定压力下进行加压干燥后制得高强透明纤维素材料.

2 结果与讨论

木材主要由纤维素、半纤维素和木质素组成. 其中纤维素与半纤维素是无色的, 而木质素是有色的无定型物质, 它的存在会影响纤维素材料的强度和光学性能. 因此, 先采用亚硫酸钠/氢氧化钠/甲醇体系和过氧化氢溶液脱除木片中木质素, 同时, 不破坏木片的形状结构. 最后将脱除木质素的木片放置于压榨机中加压干燥制备出高强透明纤维素材料. 其制备流程如图 1 所示.

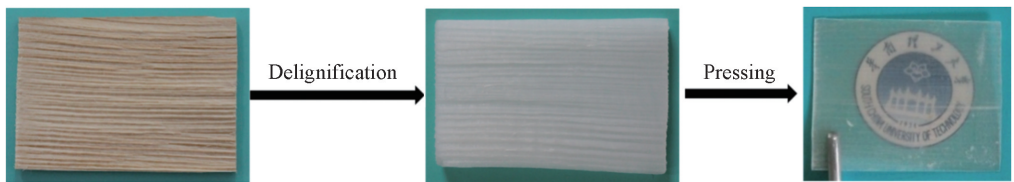


Fig.1 Preparation of high strength and transparent cellulose materials

2.1 高强透明纤维素材料的结构特征

图 2(A) 和 (B) 给出脱木质素前后木片的横切面 SEM 照片. 从图 2(A) 可以看出, 原木中纤维的中空结构坚挺、圆滑, 纤维细胞壁之间连接紧密. 这主要归因于木质素不仅是木材中的主要呈色物质, 同时还能维持木材的刚性使之保持直立^[18]. 当木质素脱除以后, 纤维细胞壁的刚性开始减弱, 纤维的中空结构发生较严重的形变, 纤维细胞壁间的结合也变得疏松[如图 2(B) 所示], 为后续通过加压干燥制备高强透明纤维素材料提供了条件. 图 2(C) 给出通过加压干燥制备的高强透明纤维素材料的横切面图. 由图 2(C) 可见, 经过加压干燥后, 纤维中空结构消失, 纤维细胞壁紧密的结合在一起形成密实的结构, 消除了内部微米级的孔隙, 从而减少光在纤维素与空气界面的散射, 因此更多的光透过纤维素材料, 使纤维素材料具有良好的透明度.

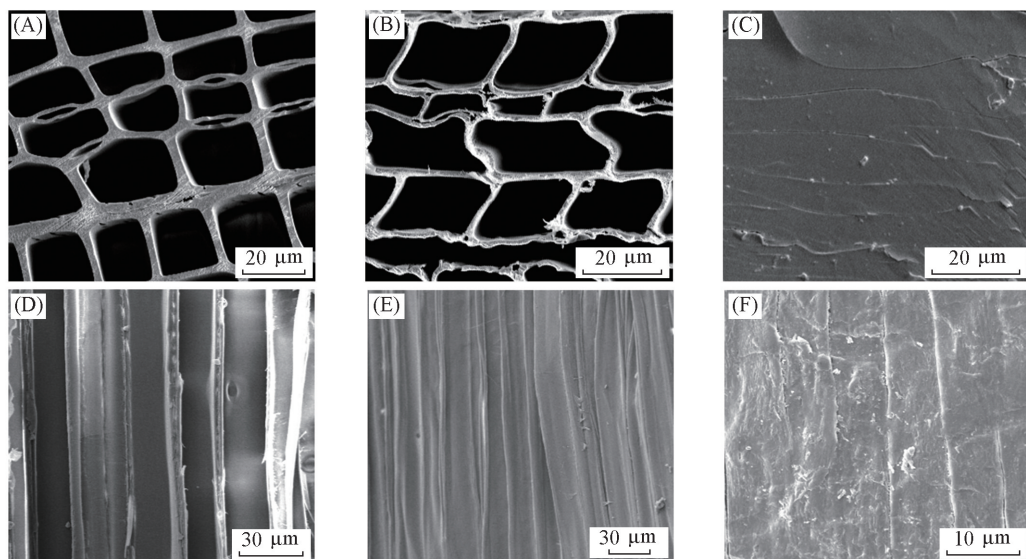


Fig.2 SEM images of the cross section (A—C) and the surface (D—F) of the wood chips (A, D), the bleached wood chips (B, E) and the whole cellulose material (C, F)

由图 2(D) 可见, 原木中纤维与纤维之间沿着树木轴向对齐排列, 经过蒸煮、漂白及加压干燥, 这种结构不仅得到有效的保留 [图 2(E) 和 (F)], 同时由于木质素的脱除纤维表面暴露出更多的羟基, 在加压干燥的过程中形成更多的氢键增强纤维素材料的机械性能. 更重要的是, 在纤维素高强材料的整个制备过程中保持的纤维对齐排列的结构特性, 实现纤维本身优异机械性能最大程度地转移到所制备的纤维素材料中, 从而表现出较高的拉伸强度.

2.2 高强透明纤维素材料的力学性能

将脱除木质素后的木片进行加压干燥 (压力为 6 MPa) 制备成透明纤维素材料, 并对其力学性能进行表征. 图 3 给出原木、透明纤维素材料及纸板的力学性能. 从图 3 可知, 透明纤维素材料的拉伸强度为 362 MPa, 是原木拉伸强度 (45 MPa) 的 8 倍. 这主要是由于木片脱除木质素后, 纤维细胞壁的刚性减弱, 同时纤维暴露出更多的羟基, 在压力作用下纤维细胞壁之间以氢键的方式紧密结合, 同时, 透明纤维素材料在制备过程中保留了纤维轴向对齐排列的结构特性 [图 2(D)~(F) 所示], 充分利用了纤维素纤维优异的机械性能, 从而赋予纤维素材料在纤维轴向方向上优异的机械强度. 但纤维材料的切向方向纤维仅通过氢键结合, 因此, 其拉伸强度远远低于轴向方向的强度仅有 18 MPa [图 3(B)].

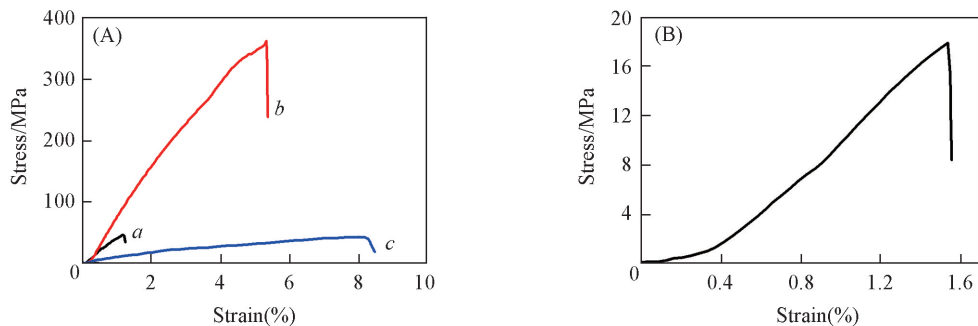


Fig.3 Stress-strain curves of the natural wood (a), cellulose material (b) and the paper from isotropic wood fiber (c) (A) and stress-strain curves of the high-strength transparent cellulose material in the latitude direction (B)

为了进一步说明纤维的轴向对齐结构对透明纤维素材料的力学性能有增强作用, 将脱木质素后的木片进行机械搅拌, 破坏木片中纤维的轴向对齐排列结构, 形成纤维分散体. 再通过过滤成型和加压干燥 (压力为 6 MPa) 制备成与高强透明纤维素材料具有相同定量的纸板. 其拉伸强度约为 43.2 MPa, 与原木的强度相近, 却只有透明纤维素材料 1/5 的强度. 这主要是由于纸板中纤维取向是随机的, 并

没有充分利用纤维本身所具有的机械性能. 综上所述, 透明纤维素材料展现出优异机械性能的主要原因是: (1)纤维细胞壁间通过大量的氢键紧密结合, (2)由于纤维沿轴向对齐排列, 可充分利用纤维优异的机械性能.

2.3 高强透明纤维素材料的光学性能

高强透明纤维素材料不仅具有优异的力学性能, 还具有良好的透光率. 由图 4 可知, 高强透明纤维素材料的透光率在可见光区大于 60%. 从表 1 可知, 木片经过蒸煮和漂白处理, 其木质素的脱除率达到了 99.2%, 从而减少了木质素对光线的吸收, 漂白后木片的白度达到 70.5%, 其透光率达到 35.7%. 此外, 脱除木质素的木片经加压干燥后, 纤维的中空结构消失, 纤维细胞壁紧密地结合在一起形成密实的结构, 消除了纤维内部空气与纤维素的反射界面, 提升了材料的透光率. 因此, 木质素的脱除及纤维素与空气界面产生的光散射大幅度减少, 使该纤维素材料具有良好的透光率.

Table 1 Lignin content, whiteness and transmittance of wood chips, cooked wood chips, bleached wood chips and high-strength transparent cellulose material

Complex	Natural wood	Wood chips after cooking	Wood chips after bleaching	Cellulose material
Lignin content(%)	25.5	3.9	0.2	0.2
Whiteness(%)	42	38.2	70.5	74.6
Transmittance(%)	0	0	35.7	68

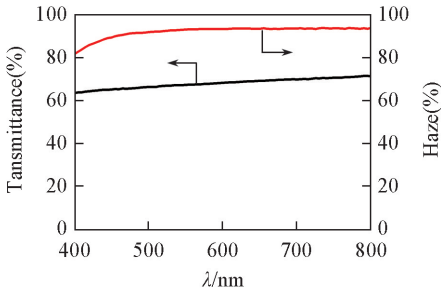


Fig.4 Transmittance and haze of high-strength transparent cellulose material

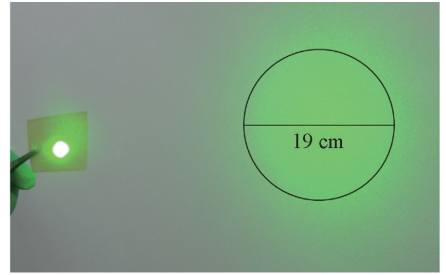


Fig.5 Light scattering effect of high-strength transparent cellulose material

除了具有良好的透光率外, 该高强透明纤维素材料还具有非常高的雾度(如图 4 所示), 在可见光区, 其雾度大于 90%, 展现出极强的光散射性能(在 600 nm 的波长下, 雾度可达 93%). 雾度主要体现了材料对透射光的散射能力, 为了更加明显地表示高强透明纤维素材料的高散射性能, 采用一束直径为 0.4 cm, 波长为 532 nm 的绿色激光照射高强透明纤维素材料. 从图 5 可知, 激光通过高强透明纤维素材料后, 发生了强烈的散射作用, 在纤维素材料背后的背景中形成一个直径大于 19 cm、光线均匀分布的光圈(高强透明纤维素材料与后面的圆圈距离 30 cm). 说明高强透明纤维素材料具有极强的光散射效应, 使透射光在各个角度均匀分布. 这种具有极高雾度的高强透明纤维素材料在光伏器件和有机发光二极管显示屏领域具有潜在的应用前景^[19,20].

2.4 原木和高强透明纤维素材料的热失重特性

图 6 给出原木和纤维素材料在 10 °C/min 升温速率下的热重 (TG) 和微分热重 (DTG) 曲线. 从图 6

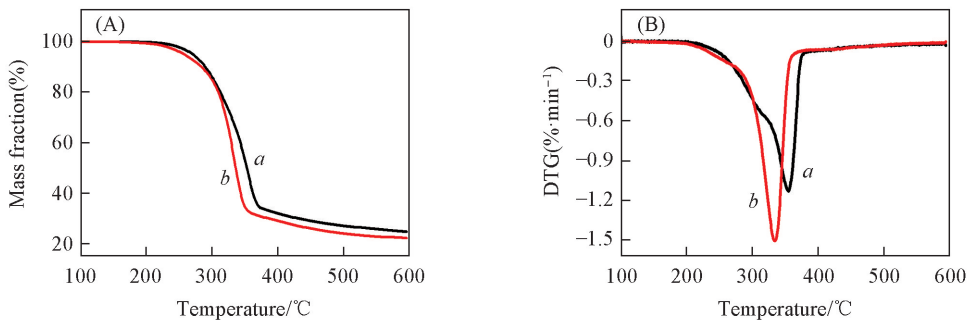


Fig.6 TG(A) and DTG(B) curves of nature wood(a) and high-strength transparent cellulose material(b)

可知,与原木相比,高强透明纤维素材料的热稳定性有轻微的下降,高强透明纤维素材料的快速降解始于 213 °C,随着温度的升高,失重速率增大,290 °C 时出现了一个肩状峰,当温度达到 338 °C 时,出现最大失重峰.当温度超过 352 °C 后,其失重速率变缓并趋于平缓,600 °C 时焦炭残留物为 22.35%.原木在 217~370 °C 温度范围内迅速降解,并于 351 °C 时达到最大失重速率 1.13 %/min,600 °C 时纤维素的固体残焦含量最低为 24.90%.原木与高强透明纤维素材料的快速降解温度非常接近,二者最大区别在于原木的主失重温区比纤维素材料的主失重温区更宽,这主要是由于木质素降解的影响,木质素的热失重温区比纤维素和半纤维素的热失重温区要大得多^[21].

2.5 高强透明纤维素材料的 X 射线衍射分析

图 7 给出高强度透明纤维素材料中纤维的晶型和结晶度.扫描范围 4°~50°,根据衍射图谱强度,采用 Segal 法计算相对结晶度.由图 7 可以看出,在 $2\theta=23^\circ$ 附近有(002)衍射的极大峰值, $2\theta=18^\circ$ 附近有一极小峰值,则结晶度(CrI)的计算公式^[22]为 $CrI=(I_{002}-I_{am})/I_{002}\times 100\%$,其中, I_{002} 为(002)晶格衍射角的极大强度,即结晶区的衍射强度; I_{am} 为 $2\theta=18^\circ$ 时非结晶背景衍射的散射强度.

由图 7 可以看出, 2θ 为 14.9°,16.1°和 22.6° 处的 3 个峰确认了纤维素材料中的纤维素是纤维素 I,说明在高强度纤维素材料的制备过程中脱木质素和加压干燥工艺不会改变纤维素分子结构及其对齐排列特性,也不会改变纤维的晶型.通过计算得到该纤维素材料的结晶度为 70.3%.因此,与最近发展起来的通过水动力使凝胶化的纳米纤维素实现其对齐排列以及机械拉伸对齐方法^[23,24]相比,本文的制备方法更具有工业化前景.

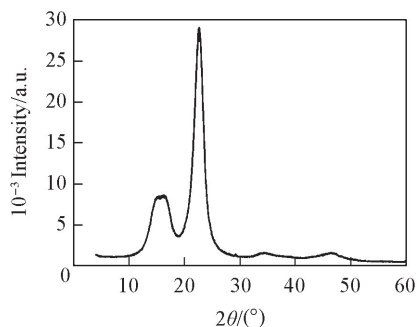


Fig.7 XRD pattern of high-strength transparent cellulose material

3 结 论

本文以木材为原料,采用亚硫酸钠/氢氧化钠/甲醇体系和过氧化氢溶液分别对木片进行蒸煮和漂白,以脱除木片中的木质素(木质素脱除率达到 99.8%),同时保留木片中纤维轴向对齐排列结构,最后通过加压干燥制备出高强透明纤维素材料.本文具有制备流程短及效率高的优点,且制备的透明纤维素材料的最大拉伸强度可达到 362 MPa,弹性模量为 9.5 GPa.该纤维素材料优异的力学性能主要归结为 2 个因素:(1)在脱木质素的过程中,保留木片中纤维轴向对齐排列的结构,使透明纤维素材料可充分利用纤维本身优异的力学性能;(2)加压使纤维彼此靠近可形成氢键的羟基增多,从而使纤维间产生大量的氢键.同时,该纤维素材料具有优异的光学性能.在可见光区,其透光率大于 60%,雾度大于 90%.其具有优异的透光率主要原因是:(1)99.8%的木质素已经脱除,减少其对光线的吸收;(2)通过加压干燥,纤维细胞壁的中空结构被破坏,使纤维细胞壁之间及纤维内部紧密结合,减少了纤维素与空气之间产生光散射,提升了纤维素材料的透光率.

参 考 文 献

- [1] Klemm D., Heublein B., Fink H. P., Bohn A., *Angewandte Chemie International Edition*, **2005**, 44(22), 3358—3393
- [2] Moon R. J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J., *Chemical Society Reviews*, **2011**, 40(7), 3941—3994
- [3] Mou K., Yang L., Xiong H., Cha R., *Paper and Biomaterials*, **2017**, 2(3), 35—41
- [4] Jung Y. H., Chang T. H., Zhang H., Yao C., Zheng Q., Yang V. W., Mi H., Kim M., Cho S. D., Park D., Jiang H., Lee J., Qiu Y., Zhou W., Gong S., Ma Z., *Nature Communications*, **2015**, 6, 7170
- [5] Rajala S., Siponkoski T., Sarlin E., Miettinen M., Vuoriluoto M., Pammo A., Juuti J., Rojas O. J., Franssila S., Tuukkanen S., *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2016**, 8(24), 15607—15614
- [6] Odabas N., Henniges U., Potthast A., Rosenau T., *Progress in Materials Science*, **2016**, 83, 574—594
- [7] Mark R. E., *Cell Wall Mechanics of Tracheids*, Yale University Press, New Haven, **1967**

- [8] Postek M. T., Vladár A., Dagata J., Farkas N., Ming B., Wagner R., Raman A., Moon J. D., Sabo R., Wegner H. T., Beecher J., *Measurement Science and Technology*, **2010**, 22(2), 024005
- [9] O'sullivan A. C., *Cellulose*, **1997**, 4(3), 173—207
- [10] Rong M. Z., Zhang M. Q., Liu Y., Yang G. C., Zeng H. M., *Composites Science and Technology*, **2001**, 61(10), 1437—1447
- [11] Nishino T., Arimoto N., *Biomacromolecules*, **2007**, 8(9), 2712—2716
- [12] Han D., Yan L., *Carbohydrate Polymers*, **2010**, 79(3), 614—619
- [13] Duchemin B. J., Mathew A. P., Oksman K., *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2009**, 40(12), 2031—2037
- [14] Haverhals L. M., Sulpizio H. M., Fayos Z. A., Trulove M. A., Reichert W. M., Foley M. P., De Long H. C., Trulove P. C., *Cellulose*, **2012**, 19(1), 13—22
- [15] Yousefi H., Nishino T., Faezipour M., Ebrahimi G., Shakeri A., *Biomacromolecules*, **2011**, 12(11), 4080—4085
- [16] Nogi M., Iwamoto S., Nakagaito A. N., Yano H., *Advanced Materials*, **2009**, 21(16), 1595—1598
- [17] Tang H., Butchosa N., Zhou Q., *Advanced Materials*, **2015**, 27(12), 2070—2076
- [18] Zhong R., Morrison W. H., Negrel J., Ye Z. H., *The Plant Cell*, **1998**, 10(12), 2033—2045
- [19] Yao Y., Tao J., Zou J., Zhang B., Li T., Dai J., Zhu M., Wang S., Fu K. K., Henderson D., Hitz E., Peng J., Hu L., *Energy & Environmental Science*, **2016**, 9(7), 2278—2285
- [20] Fang Z., Zhu H., Yuan Y., Ha D., Zhu S., Preston C., Chen Q., Li Y., Han X., Lee S., Chen G., Li T., Munday J., Huang J., Hu L., *Nano Letters*, **2014** 14(2), 765—773
- [21] Wang S. R., Zhen Y., Luo Z. Y., Shi Z. L., Cen K. F., *Journal of Zhejiang University(Engineering Edition)*, **2007**, 41(4), 585—588
(王树荣, 郑赟, 骆仲泱, 施正伦, 岑可法. 浙江大学学报(工学版), **2007**, 41(4), 585—588)
- [22] Segal L., Creely J. J., Martin A. E. Jr, Conrad C. M., *Textile Research Journal*, **1959**, 29(10), 786—794
- [23] Jia L., Zhang H. X., Wang X. X., *Journal of Textile Research*, **2016**, 37(01), 159—166(贾琳, 张海霞, 王西贤, 纺织学报, **2016**, 37(01), 159—166)
- [24] Håkansson K. M., Fall A. B., Lundell F., Yu S., Krywka C., Roth S. V., Santoro G., Kvik M., Wittberg L. P., Wågberg L., Söderberg L. D., *Nature Communications*, **2014**, 5, 4018

Preparation, Structure and Properties of Strong, Transparent Cellulose Materials[†]

LIU Yu¹, CHEN Gang¹, ZHU Jiatian¹, CHEN Wenjin¹, HU Wen¹,
LIU Yingyao¹, FANG Zhiqiang^{1, 2*}

(1. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
2. South China Institute of Collaborative Innovation, South China University of Technology, Dongguan 221116, China)

Abstract A strong, transparent cellulose material was prepared by a two-step method (delignification and pressure drying). The obtained cellulose material not only exhibited a highest transmittance of 68% (600 nm) and a transmission haze of 95%, but also has a maximum tensile strength of 362 MPa and an elastic modulus of 9.5 GPa. Scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), thermal gravimetric analyzer (TGA), ultraviolet-visible (UV-Vis) spectrophotometer, and tensile tester were applied to analyze the structure, mechanical and optical properties, thermal stability, and crystallinity of cellulose material. and the underlying principles for the optical transparency and strong tensile strength of the cellulose material was confirmed based on above characterizations.

Keywords Strong tensile strength and transparency; Cellulose material; Aligned structure; Fir wood; Delignification; Mechanical property

(Ed.: W, Z)

[†] Supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (No.31700508), the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (No.2017A030310635), the Fund of Zhujiang Science and Technology New Star of Guangzhou, China (No.201806010141) and the Science and Technology Program of Guangdong Province, China (No.2017B090903003).