

高强度柔性木材膜的制备与性能

陈楚楚^{1,2}, 周彤¹, 李卓衍¹, 谢炬炫³, 刘利会³, 徐朝阳¹, 李大纲¹, 金永灿²

(1.南京林业大学材料科学与工程学院,江苏南京210037; 2.南京林业大学轻工与食品学院,江苏南京210037;

3.南京邮电大学有机电子与信息显示国家重点实验室,江苏南京210023)

摘要:以轻木为原料,通过脱基质处理结合表面改性工艺(2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物TEMPO氧化和乙酰化),制备了一系列高强度柔性木材膜,并系统研究了不同处理方法对木材膜力学性能、光学性能、宏/微观形貌、表面特性及结晶结构等的影响。结果表明,脱基质处理后的木材纤维骨架在干燥过程中能够形成具有致密层状结构的木材膜试样,其密度提高了近5倍。进一步经TEMPO氧化及乙酰化处理后,木材膜试样的透光性及力学性能均有显著提升,其中,TEMPO木材膜透光率约为61.8%,断裂拉伸强度为180.29 MPa;而乙酰化木材膜断裂拉伸强度达264.14 MPa,几乎是轻木的14倍。进一步将其作为柔性基材,制备了一种智能防伪标签。其研究结果可为促进木材的高值化利用提供理论依据与技术支持。

关键词:木材;膜;改性;力学性能;乙酰化

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)03-000

随着能源的日益短缺和环境污染问题的逐渐加剧,环境友好型可再生、易降解的材料备受关注。木材作为一种生物质资源,兼具生态友好性和循环再生性,主要应用于造纸、家具、建筑、能源及新材料等领域^[1,2]。近年来,木材细胞壁的骨架物质—纤维素,其纳米尺度纤维的提取及后续功能化材料的组装^[3,4],在生物质柔性透明基材领域的应用研究有着显著的进展^[5]。将木材细胞壁粉碎,通过自下而上的方式提取木质纳米纤维素,经抽滤、浇注等方式可得高强度柔性透明膜^[4,5]。但纳米化处理的复杂性与高能耗制约了其进一步规模化发展。针对这一问题,已有研究学者提出,以木材为原料,通过脱基质工艺保留天然木材的高度各向异性结构,制备木材纤维骨架;并以此为基材,通过与功能性单元复合,制备如透明木材^[6]、导电木材^[7]、高强度木材膜^[8]等。但木材去除木质素、半纤维素等基质后,其结构较为松散,力学性能下降;且由于纤维素表面包含大量羟基,使其在水或高湿度环境下易发

生润胀,阻碍了木材的进一步高值化利用。基于此背景,本研究充分利用木材的定向纤维素微纤丝和管胞结构,选取低密度、高孔隙率的轻木为原料,采用自上而下的方式分离木材纤维骨架,通过表面改性工艺结合密实化处理,制备了一种新型柔性、轻质的高强度木材膜。重点分析了改性处理前后木材膜试样的微观结构、力学性能、透光性及耐水性等的变化,探讨了这种柔性木材膜在柔性电子基材、智能防伪标签等研究领域的应用,以期进一步拓宽木材的研究范畴和应用领域,为全生物质可降解柔性基底材料的研究提供了一种思路。

1 实验部分

1.1 试剂与原料

轻木:密度0.14~0.19 g/cm³,购于阿里巴巴网站;无水乙醇、氢氧化钠(NaOH)、高氯酸、乙酸酐、2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物(TEMPO)、亚氯酸钠(NaClO₂)、次氯酸钠(NaClO)、溴化钠(NaBr)等:均

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0054

收稿日期:2021-08-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(31901254);第14批中国博士后科学基金特别资助(2021T140329);中国博士后科学基金面上项目(2020M671506);江苏省博士后科研资助计划(2020Z027)

通讯联系人:金永灿,主要从事生物质材料研究,E-mail: jinyongcan@njfu.edu.cn;

徐朝阳,主要从事生物质纳米材料研究,E-mail: zhaoyangxun@njfu@hotmail.com

购于南京化学试剂有限公司; 2,6-双[3-(9H-咔唑-9-基)苯基]吡啶(26DCzPPy): 购于上海 VIZU 化学科技; 4,4',4"-三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA)和乙酰丙酮酸二(2-苯基吡啶)铱(Ir(ppy)₂(acac)): 购于中国台湾 Nichem Fine Technology; 氯苯(CB)和 1-氯萘(CN): 购于 Sigma-Aldrich。

1.2 轻木脱基质处理制备木材纤维骨架

1.2.1 脱木质素: 自然干燥后将轻木沿轴向切片, 获得尺寸为 30 mm×30 mm×1 mm(长×宽×厚)的木材薄片试样。随后, 配置质量分数为 2% 的 NaClO₂ 水溶液, 滴加乙酸调节 pH 值至 4.6。取适量上述木材薄片试样置于 NaClO₂ 溶液中, 在 100 °C 加热 2 h 后取出, 用蒸馏水冲洗至中性。

1.2.2 脱半纤维素: 将上述脱木质素处理后的木材试样置于质量分数为 6% 的 NaOH 水溶液中, 90 °C 加热 2 h 后取出, 用蒸馏水冲洗至中性, 获得脱基质木材。将部分脱基质木材样品夹于 2 片玻璃板中, 置于 60 °C 烘箱干燥 24 h, 制得脱基质处理柔性木材膜(后文中称为脱基质木材膜)。

1.3 脱基质木材改性处理制备柔性木材膜

1.3.1 TEMPO 处理: 选取 TEMPO/NaBr/NaClO 氧化体系。分别称取 16 mg TEMPO, 100 mg NaBr 及 6 g NaClO, 置于 100 mL 水溶液中, 搅拌均匀。加入上述脱基质木材试样, 30 °C 反应 4 h 后(调节 pH 值至 10 左右)取出, 用蒸馏水冲洗至中性, 获得脱基质/TEMPO 处理木材。随后, 将部分样品夹于 2 片玻璃板中, 置于 60 °C 烘箱干燥 24 h, 获得脱基质/TEMPO 柔性木材膜(后文中称为 TEMPO 木材膜)。

1.3.2 乙酰化处理: 用量筒分别量取 50 mL 甲苯、40 mL 冰醋酸、4 mL 乙酸酐和 2.5 mL 浓度为 60% 的高氯酸, 搅拌均匀后放入上述脱基质/TEMPO 处理木材, 40 °C 反应 4 h 后取出, 用蒸馏水冲洗至中性, 获得脱基质/TEMPO/乙酰化处理木材。随后, 将部分样品夹于 2 片玻璃板中, 置于 60 °C 烘箱干燥 24 h, 获得脱基质/TEMPO/乙酰化柔性木材膜(后文中称为乙酰化木材膜)。

1.4 木材膜作为柔性基材印刷制备智能防伪标签

采用 TCTA, 26DCzPPy, Ir(ppy)₂(acac) (质量比为 45:45:10) 为溶质, CB, CN (体积比为 70: 30) 为混合溶剂, 浓度为 10 mg/mL, 常温搅拌 4 h 至溶质完全溶解^[9]。使用喷墨打印机(Dimatix Fujifilm, DMP-2850)将发光层墨水印刷至乙酰化木材膜表面, 打印间距设置为 45 μm。打印结束后, 将薄膜放置在

热台上 80 °C 退火 30 min。

1.5 测试与表征

1.5.1 微观形貌表征: 使用扫描电子显微镜(Phenom pro, 复上海纳科学仪器有限公司)对样品的微观形貌进行表征。将待测薄膜干燥制样后进行喷金处理, 扫描电压为 1.5 kV, 电流为 10 μA。

1.5.2 力学性能测试: 将待测木材膜样品沿纤维轴向裁剪成 30 mm×5 mm 的样条, 使用万能力学试验机(SANS, 深圳市新三思材料检测有限公司)对其拉伸性能进行测试。拉伸测试加载速度设定为 10 mm/min, 每组试样重复 12 次, 取平均值。

1.5.3 水接触角测试: 将薄膜裁剪成 20 mm×20 mm 的样条, 干燥后使用接触角测量仪(OCA40 Micro, 北京东方德菲仪器有限公司)对其进行测试。测试时将 50 μL 水滴缓慢滴到样品表面, 拍摄木材膜表面水滴形状随时间的变化, 并由此测算相应的水接触角。

1.5.4 透光性能测试: 采用紫外可见近红外分光光度计(U-4100, 日本 HITACHI)对薄膜样品的透光性进行表征。将样品夹入模具中, 并紧贴积分球位置。设置测试波长范围为 300~1000 nm, 扫描速度为 300 nm/min, 取 600 nm 处数值计算该样品的透光率及雾度。

1.5.5 表面化学特性分析: 使用傅里叶变换红外光谱仪(NICOLET IS10, 美国 Thermo Scientific Inc,)在 Smart iTR diamond ATR 模式下对样品表面化学性能进行表征分析。测试分辨率为 4 cm⁻¹, 波数扫描范围为 650~4000 cm⁻¹。

1.5.6 结晶结构分析: 利用 X 射线衍射仪(2036E202, 日本 Rigaku Corporation)表征样品的结晶性能。测试采用铜靶, 管电压为 40 kV, 管电流为 300 mA, 扫描角度(2θ)范围为 5°~40°, 扫描速度为 5 (°)/min。采用 Segal 法^[10]计算样品的相对结晶度, 相对结晶度(CI)的计算公式如式(1)所示

$$CI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \quad (1)$$

式中: I_{002} —— $2\theta \approx 22.5^\circ$ 时的衍射强度; I_{am} ——无定形区在 $2\theta \approx 18^\circ$ 时的散射强度。

2 结果与讨论

2.1 木材膜宏/微观形貌分析

如 Fig.1 所示, 脱基质处理后, 木材试样颜色由黄色转变为白色, 这是由于木质素的大量去除所致^[11]。

根据美国国家可再生能源实验室(NREL)方法^[12]测定轻木试样脱基质后,纤维素、半纤维素及木质素质量分数分别为85.4%,11.3%及3.3%。随后,干燥过程中,在水蒸气蒸发作用的驱动下,脱基质木材试样厚度由1 mm减小至约75~85 μm 密度由0.15 g/cm^3 提高

至0.90 g/cm^3 ,呈现为白色柔软的木材膜(Fig.1(b))。进一步对该样品进行TEMPO及TEMPO/乙酰化改性处理,可以观察到所得样品的尺寸并未发生明显变化,但透明度显著提高,如Fig.1(c)和Fig.1(d)所示,能够清晰地观察到置于样品底部的“NJFU”字样。

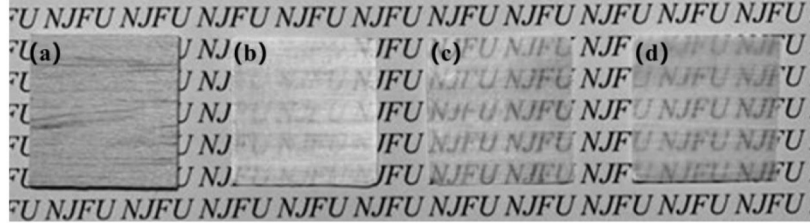


Fig.1 Appearance of balsa wood (a), matrix-removed wood membrane (b), TEMPO-oxidized wood membrane (c) and acetylated wood membrane (d)

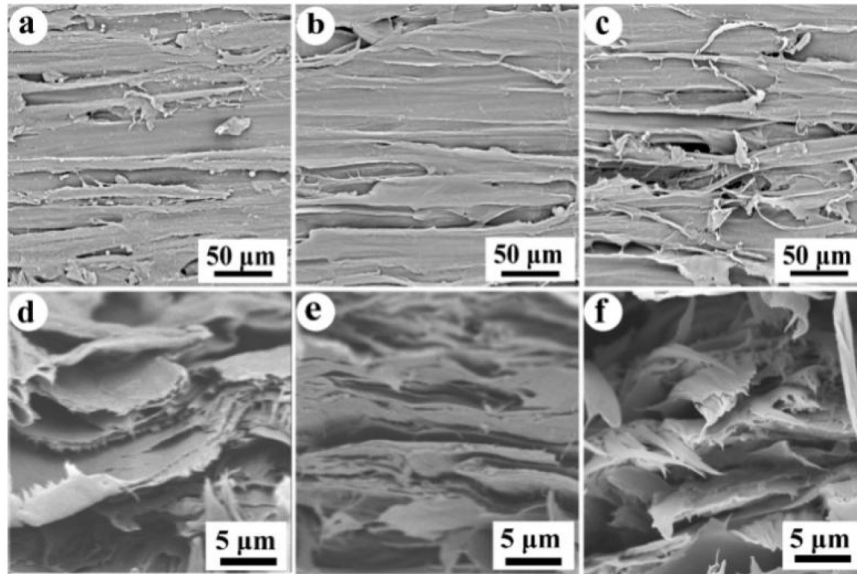


Fig.2 FE-SEM images of wood membranes including surface and fracture surface morphology
(a, d): matrix-removed wood membrane; (b, e): TEMPO-oxidized wood membrane; (c, f): acetylated wood membrane

Fig.2(a~c)所示为改性处理前后木材试样的表面微观形貌图。从图中可清晰观察到,无论是脱基质还是化学改性处理,木材试样表面均保留了其原有的定向纤维孔道结构,表明化学处理并未破坏木材天然的各向异性结构。Fig.2(d)所示为脱基质木材膜的断面形态,由于起“硬化与黏接”作用的木质素与半纤维素等细胞壁基质的脱除,使得木材细胞腔在干燥过程中发生塌陷,因此木材膜试样断面呈现为层状结构。TEMPO氧化处理后,木材细胞壁中纤维素分子链C6上的羟基被选择性氧化为羧基^[5,13],羧基间的相互排斥力缓解了干燥过程中纤维素纤维间的团聚,纤维表面暴露出更丰富的羟基。当木材细胞腔发生塌陷时,大量的羟基自组装形成氢键,

将木材纤维骨架固定,呈现为致密的层状结构(Fig.2(e)), TEMPO木材膜密度也进一步提高至0.95 g/cm^3 。乙酰化改性处理后,如Fig.2(f)所示,木材膜断面依然保留了层状结构。在乙酰化过程中,纤维素表面部分羟基被疏水性乙酰基取代^[14],样品表面粗糙度提高,吸湿性降低;木材试样结构稳定性提高,使得样品在干燥过程中体积变化较小,因此密度略有降低(密度为0.89 g/cm^3)。

2.2 木材膜力学性能分析

2.2.1 木材膜拉伸性能(干态):不同化学处理前后,木材试样(干态)沿纤维轴向的拉伸应力-应变曲线如图3所示。从图中可以看出,木材试样经

脱基质及改性处理后,力学性能逐步提升。其中,与轻木相比,脱基质处理后所得木材膜的断裂拉伸强度及弹性模量分别由 19.3 MPa, 1.62 GPa 提高至 103.21 MPa 和 9.67 GPa。这是因为木材细胞壁中基质组分的脱除及密实化处理的协同作用^[7]促使样品密度提高了近 5 倍;同时,木材天然的高度定向纤维骨架结构也赋予了其优异的力学性能^[3]。TEMPO 氧化处理后,由于纤维间氢键相互作用的进一步加强,使得 TEMPO 木材膜拉伸强度提高至 180.29 MPa。乙酰化处理后所得木材膜的拉伸强度可达 264.14 MPa,弹性模量约 13.07 GPa,与轻木相比,其力学强度提高了近 14 倍。这可能是因为乙酰化过程中,纤维素表面部分羟基被乙酰基取代^[14],进一步缓解了干燥过程中纤维的团聚,从而改善了样品在受力过程中的应力集中;同时,亲水性羟基的减少也使得样品吸湿性降低,含水率降低,从而提高了力学性能。

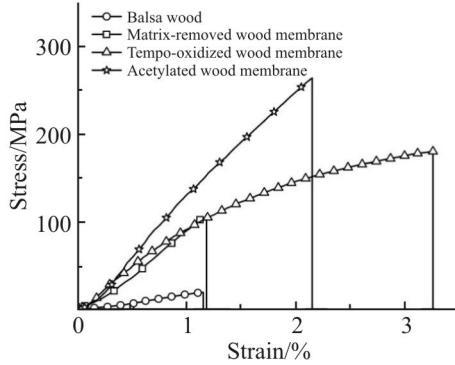


Fig.3 Tensile stress-strain curves of wood membranes in dry state

2.2.2 木材膜拉伸性能(湿态):由于纤维素分子表面含有大量羟基,使得木材膜在水或高湿度环境下易发生润胀。为了探究乙酰化改性对样品力学性能的影响,将改性处理前后的木材膜样品浸泡在去离子水中 30 min 后取出,沿纤维轴向进行拉伸性能测试,结果如 Fig.4 所示。从应力-应变曲线中可以看出,润湿状态下,脱基质木材膜由于具有较强的亲水性,拉伸力作用下极易被破坏,断裂强度仅为 2.44 MPa。而 TEMPO 及乙酰化改性处理后,木材膜试样湿强度均有显著提升。其中,TEMPO 木材膜由于密实化程度较高^[15],其拉伸湿强度由 2.44 MPa 提高至 6.43 MPa。而乙酰化处理后,由于纤维素表面部分亲水性羟基被乙酰基取代,样品亲水性降低,稳定性提高,因此拉伸湿强度也有显著性提升(14.98 MPa),几乎是脱基质处理样品的 6 倍,具备一定的耐水性。

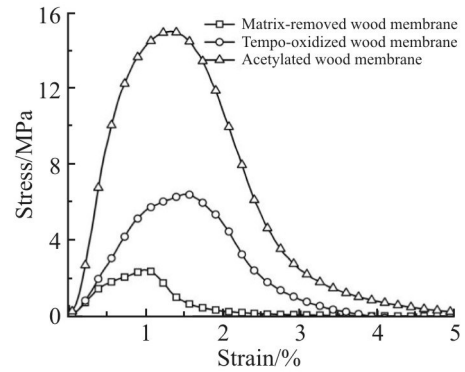


Fig.4 Tensile stress-strain curves of wood membranes in wet state

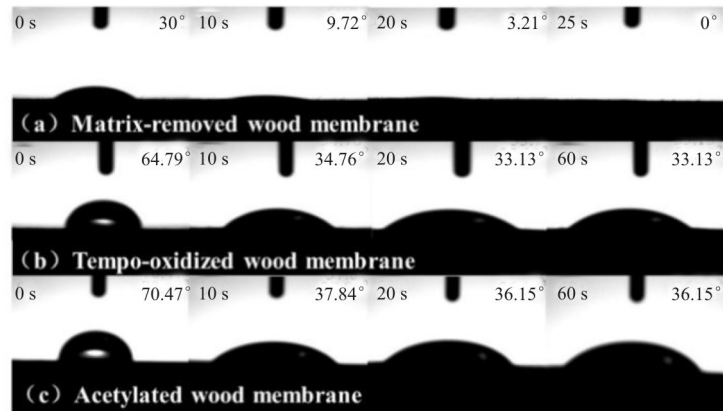


Fig.5 Contact angle of wood membranes

2.3 木材膜表面水接触角

通过分析对比脱基质木材膜、TEMPO 木材膜和乙酰化木材膜的静态接触角可以更直观地观察到上述几种木材膜的润湿程度。如 Fig.5 所示,脱基质

木材膜的初始水接触角为 30° ，10 s 后为 9.72° ，20 s 后为 3.21° ，下降迅速，而当 25 s 后已经降低到 0° ，说明脱基质木材膜具有很强的亲水性。TEMPO 木材膜的初始水接触角为 64.79° ，10 s 后为 34.76° ，20 s 后趋于稳定，保持在 33.13° 左右。乙酰化木材膜的初始水接触角为 70.47° ，10 s 后为 37.84° ，20 s 后趋于稳定，保持在 36.15° 左右。通过 3 种膜材料静态接触角大小的比较可以发现，TEMPO 及乙酰化处理一定程度上降低了纤维素表面的亲水性，其木材膜试样耐水性依次表现为：脱基质木材膜 < TEMPO 木材膜 < 乙酰化木材膜。

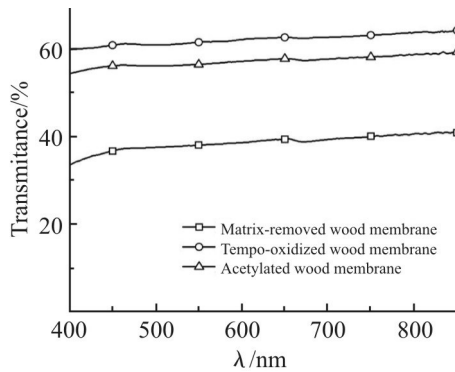


Fig.6 Light transmittance of wood membranes

2.4 木材膜透光性能

木材的不透明性源于其多孔的细胞结构，使光在细胞和孔道的界面上发生散射，并且木材中木质素和其他发色基团的吸光性也造成了木材的不透明。Fig.6 所示为 3 种木材膜试样的透光率曲线，从图中可以看出，当波长位于 600 nm 处时，TEMPO 木材膜的透光率由 38.5% 提高至 61.8%。如前文所述，这是由于 TEMPO 氧化诱导木材细胞壁发生了微纤化，样品密实化程度提高，孔隙减少，使得光在传播过程中的散射度降低，因此表现出一定的透明度^[15]。乙酰化木材膜透光率略有下降，为 57.1%，这是因为乙酰化疏水改性后，纤维表面粗糙度增加，光的散射度也随之提高，因此透光率下降。

2.5 木材膜红外光谱分析

从 Fig.7 红外光谱图中可以看出，所有木材试样在 $3200\sim3500\text{ cm}^{-1}$ 处均表现出明显的羟基吸收峰，这是纤维素的特征峰。脱基质处理后，样品在 1734 cm^{-1} ， 1240 cm^{-1} 及 1504 cm^{-1} ， 1460 cm^{-1} 处的吸收峰

强度明显降低或消失，说明半纤维素、木质素被大量脱除^[3]。TEMPO 木材膜中，在 1735 cm^{-1} 处出现羧基的 C=O 特征吸收峰，证实了 TEMPO/NaClO/NaBr 体系能有效将纤维素分子链上部分羟基氧化为羧基。乙酰化处理后的样品在 1165 cm^{-1} ， 1735 cm^{-1} 及 1235 cm^{-1} 处分别出现了代表乙酰基中饱和羧酸酯的 C=O 和 C-O 的伸缩振动吸收峰，及乙酰基中 CO 的对称伸缩振动吸收峰，说明乙酰基被引入到木材试样，进一步证实了乙酰化改性效果。

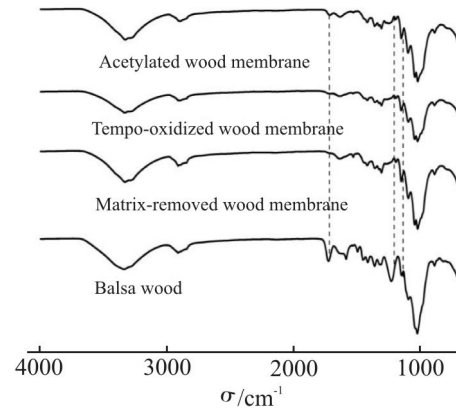


Fig.7 FT-IR spectra of wood membranes

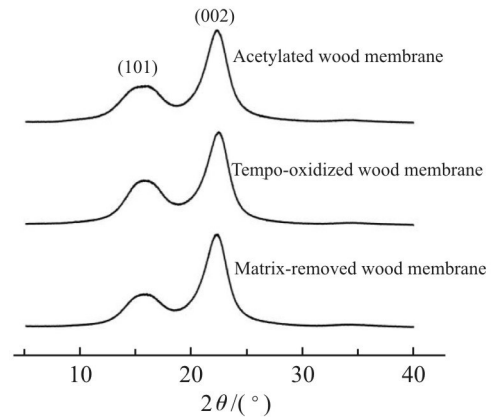


Fig.8 XRD patterns of wood membranes

2.6 木材膜结晶结构分析

为了探索化学改性对木材试样结晶结构的影响，本研究利用 X 射线衍射仪对样品结晶性进行表征。结果如 Fig.8 所示，3 种木材膜试样在 $2\theta=16.5^\circ$ 及 $2\theta=22.5^\circ$ 处均出现较强的衍射峰，这是典型的纤维素 I 晶型特征峰，分别对应于纤维素的 (101) 与 (002) 晶面。同时，采用 Segal 方法^[10] 计算可知，脱基

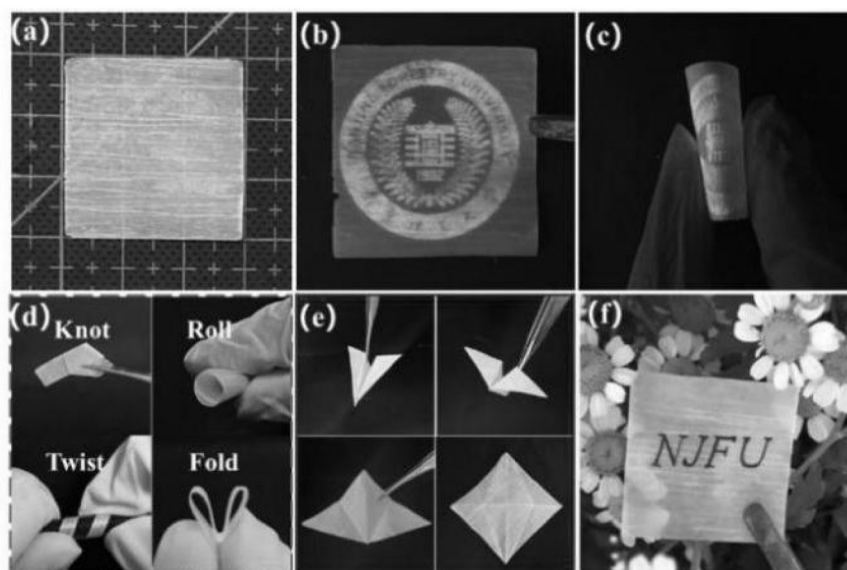


Fig.9 Applications of acetylated wood membranes

(a): under visible light after printing; (b): under UV light after printing; (c): acetylated wood membrane was rolled;
(d): making a knot, roll, twist; (e): folding and unfolding; (f): as a printing paper

质后木材膜试样结晶度为 79.5%，而 TEMPO 及乙酰化处理后木材膜的结晶度仍然可达 79.1%，说明化学改性仅作用于纤维素表面，并未破坏其结晶结构^[14]。

2.7 木材膜作为柔性基材应用于智能防伪标签

如 Fig.9 所示，将乙酰化木材膜作为柔性基材，利用荧光油墨将“南京林业大学 logo”通过喷墨打印机印刷于木材膜表面。有趣的是，在可见光下，样品表面不显示印刷图案(Fig.9(a))，但在紫外光照射下(激发波长为 390 nm)，样品表面呈现出清晰且发光的 logo 图案(Fig.9(b))，且能够弯曲折叠而不发生结构损坏(Fig.9(c))。并且，乙酰化木材膜也适用于普通的激光打印(Fig.9(f))。这些现象说明，这种柔性木材膜试样具有良好的印刷适应性。同时，该样品可以任意打结、卷曲、扭转、弯曲(Fig.9(d))并折叠成纸飞机，展开后结构无损坏(Fig.9(e))，这些现象同时也说明了这种柔性木材膜试样具有良好的柔韧性。结合上述研究结果，由于兼具优异的力学强度、耐水性及天然可降解性等，将这种全生物质木材膜与柔性电子印刷技术相结合，可促进其作为柔性基材应用于智能可穿戴、防伪包装、电子标签等研究领域；也为拓展木材资源在柔性电子前沿科技领域的高值化利用提供理论依据与实践指导。

3 结论

(1)采用自上而下的方式，以轻木为原料，通过

脱基质工艺保留木材纤维骨架；再经干燥致密化处理将其转化为高强度柔性木材膜。

(2)TEMPO 处理后木材膜密度进一步提高，透光率达 61.8%；在此基础上进行乙酰化改性，获得了拉伸强度分别为 264.14 MPa(干态)及 14.98 MPa(湿态)的柔性木材膜试样，其力学强度为轻木的 14 倍。

(3)将上述乙酰化木材膜作为基材，通过打印技术制备了一种智能防伪标签，在紫外光照射下可呈现出发光图案。

参考文献：

- [1] 李坚, 孙庆丰, 王成毓, 等. 木材仿生智能科学引论[M]. 北京, 科学出版社, 2018: 1-2.
- [2] 吴义强. 木材科学与技术研究新进展[J]. 中南林业科技大学学报, 2021, 41(1): 1-28.
Wu Y Q. Newly advances in wood science and technology[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2021, 41(1): 1-28.
- [3] Chen C C, Wang Y R, Wu Q J, *et al.* Highly strong and flexible composite hydrogel reinforced by aligned wood cellulose skeleton via alkali treatment for muscle-like sensors[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 400: 125876.
- [4] 符庆金, 王燕云, 梁帅博, 等. 纳米纤维素在功能纳米材料中的应用进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(3): 175-182.
Fu Q J, Wang Y Y, Liang S B, *et al.* Application progress of nanocellulose in functional nanomaterial[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(3): 175-182.
- [5] Koga H, Saito T, Kitaoka T, *et al.* Transparent, conductive, and

- printable composites consisting of TEMPO- oxidized nanocellulose and carbon nanotube[J]. *Biomacromolecules*, 2013, 14: 1160-1165.
- [6] Li Y Y, Fu Q L, Yu S, *et al.* Optically transparent wood from a nanoporous cellulosic template: combining functional and structural performance[J]. *Biomacromolecules*, 2016,17:1358-1364.
- [7] Gan W T, Chen C J, Giroux M, *et al.* Conductive wood for high-performance structural electromagnetic interference shielding[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32: 5280-5289.
- [8] Fu Q L, Chen Y, Sorieul M. Wood-based flexible electronics[J]. *ACS Nano*, 2020, 14: 3528-3538.
- [9] Liu L H, Chen D F, Xie J X, *et al.* Universally applicable small-molecule co-host ink formulation for inkjet printing red, green, and blue phosphorescent organic light-emitting diodes[J]. *Organic Electronics*, 2021, 96: 106247.
- [10] 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: 786-794.
- [11] Mi R, Li T, Dalgo D, *et al.* A clear, strong, and thermally insulated transparent wood for energy efficient windows[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30: 1907511.
- [12] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, *et al.* Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass, Technical Report NREL/TP-510-42618[R]. [S.l.]:National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO. 2010.
- [13] Lai C, Zhang S, Chen X, *et al.* Nanocomposite films based on TEMPO-mediated oxidized bacterial cellulose and chitosan[J]. *Cellulose*, 2014, 21: 2757-2772.
- [14] Abe K, Morita M, Yano H. Fabrication of optically transparent cotton fiber composite[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53: 10872-10878.
- [15] Li K, Wang S, Chen H, *et al.* Self- densification of highly mesoporous wood structure into a strong and transparent film[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32: 2003653.

Preparation of High-Strength Flexible Wood Membranes

Chuchu Chen^{1,2}, Tong Zhou¹, Zhuoyan Li¹, Juxuan Xie³, Lihui Liu³, Zhaoyang Xu¹, Dagang Li¹, Yongcan Jin²
 (1.College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 2. College of Light Industry and Food Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 3. Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays & Jiangsu Key Laboratory for Biosensors, Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China)

ABSTRACT: A series of high-strength wood membranes were prepared by removing matrix from balsa wood first, and then applying 2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxy (TEMPO) oxidation and acetylation on the cellulosic wood skeletons. The effects of above chemical treatments on mechanical properties, optical performance, morphology, surface characteristics and crystalline structure of the wood membranes were investigated systematically. The results show that after removing matrix, the obtained cellulosic wood skeletons could be converted into a dense wood membrane with layer structures under drying conditions. The density of this wood membrane is almost five times higher than that of the original wood. Further, TEMPO oxidation and acetylation treatments on cellulosic wood skeleton contribute to significantly improved optical and mechanical properties for the wood membranes. For example, the TEMPO oxidized wood membrane shows a light transmittance as high as 61.8% and fracture tensile stress of 180.29 MPa. For acetylated wood membrane, it has an excellent tensile strength of 264.14 MPa, which is almost 14 times higher than the original balsa wood. This acetylated wood membrane is further utilized as flexible substrate to develop an intelligent anti-counterfeiting label. Generally, these research results can provide theoretical basis and technical support for the promotion of high-value utilization of wood resources.

Keywords: wood; membranes; modified treatment; mechanical properties; acetylation