

引用格式:冯彦洪,李嘉欣,刘光亮,等.可逆交联型植物纤维的热加工及其性能[J].材料工程,2026,54(9):206-215.

FENG Yanhong, LI Jiaxin, LIU Guangliang, et al. Thermal processing and properties of reversible cross-linked plant fibers [J]. Journal of Materials Engineering, 2026, 54(9): 206-215.

可逆交联型植物纤维的热加工及其性能

冯彦洪^{1,2}, 李嘉欣^{1,2}, 刘光亮^{1,2}, 雷 波^{3*}

(1 广东省高分子先进制造技术及装备重点实验室, 广州 510641; 2 华南理工大学 机械与汽车工程学院, 广州 510641; 3 湖北工程学院 化学与材料科学学院, 湖北 孝感 432000)

摘要:提出了连续闪爆预处理和氧化-胺化接枝相结合的植物纤维改性方法,制备可进行热加工的交联型生物基材料,探究了热成型加工方式、解交联回收及再加工过程对材料性能的影响。结果表明,当高碘酸钠/植物纤维质量比为 0.3,胺醛摩尔比为 1.4 时板材表现出优异的力学性能和较好的疏水性,弯曲强度和吸水膨胀率分别为 58.2 MPa 和 15.7%,而经过动态模压成型后,拉伸强度提升至 69.9 MPa,吸水膨胀率降低至 11.2%。对动态模压成型的板材进行破碎、水解、再成型,结果表明,3 h、80 °C 的水解产物经过再次动态模压成型后强度可达 55.1 MPa,性能可保持为原来的 78.9%。研究结果证明了氧化-胺化改性方法及动态模压热成型制备高性能植物纤维材料的可行性,有助于实现植物纤维的回收利用以及环保型生物质材料的开发。

关键词:植物纤维;氧化-胺化;可逆交联;动态模压;吸水膨胀

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000033 **CSTR:** 32421.14.j.issn.1001-4381.2024.000033

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2026)09-0206-10

Thermal processing and properties of reversible cross-linked plant fibers

FENG Yanhong^{1,2}, LI Jiaxin^{1,2}, LIU Guangliang^{1,2}, LEI Bo^{3*}

(1 Key Laboratory of Advanced Polymer Manufacturing Technology and Equipment of Guangdong Province, Guangzhou 510641, China; 2 School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 3 School of Chemistry and Materials Science, Hubei University of Technology, Xiaogan 432000, Hubei, China)

Abstract: A method of continuous flash pretreatment combined with oxidative amination grafting is proposed to prepare the cross-linked biobased material which can be hot processed. The effects of thermoforming processing methods, decrosslinking recovery and reprocessing on the properties of the materials are investigated. The results show that when the mass ratio of sodium periodate to plant fiber is 0.3 and the molar ratio of amine to aldehyde is 1.4, the sheet exhibits excellent mechanical properties and good hydrophobicity. The expansion rates of bending strength and water absorption are 58.2 MPa and 15.7%, respectively, and the tensile strength is increased to 69.9 MPa after dynamic molding. The water absorption expansion rate is reduced to 11.2%. The results show that the strength of 3 h, 80 °C hydrolyzed products can reach 55.1 MPa and the properties can be maintained to 78.9% after crushing, hydrolyzing, and reforming the dynamic moulded sheets. The results prove the feasibility of oxide-amination modification method and dynamic die molding to prepare high performance plant fiber materials, which is helpful to realize the recycling of plant fiber and the development of environmentally friendly biomass materials.

Key words: plant fiber; oxidative amination; reversible crosslinking; dynamic compression molding; water absorption and swelling

植物纤维作为自然界中最丰富的可再生生物质资源之一,因其良好的生物相容性、可生物降解、无毒

无害以及可再生等优点而被广泛地应用于建筑、造纸、废水处理、印刷等方面。然而,由于木质纤维素的

胞间层结构、高结晶度、分子链之间大量的氢键以及木质素的三维网状结构^[1],导致其不能通过挤出或注塑方式直接熔融加工,极大地限制了其加工和应用,不利于其在可生物降解环境友好材料领域的发展。

植物纤维的热塑化一般是通过化学改性的策略来实现的,比如酯化、醚化、接枝聚合等^[2-4]。但是,这些热塑化改性策略的过程十分复杂,并且需要大量化学试剂的消耗和苛刻的反应条件,极大地限制了纤维素制品的生产和应用。近年来基于高碘酸钠氧化制备的二醛纤维素(DAC),由于反应温和^[5]以及醛基的高反应性^[6-7]而受到了广泛的关注。DAC作为反应中间体,可以通过进一步衍生化反应,如羧化、磺化和席夫碱反应等^[8-9],开发新型的纤维素功能材料。此外,纤维素被高碘酸钠氧化后发生选择性开环反应,提高了纤维素分子链的柔性,从而促进分子链运动,改善纤维素热塑性^[10]。

结合目前国内外研究进展发现,基于高碘酸钠氧化开环设计动态亚胺共价键制备植物纤维生物基材料是一种重要的技术方案。但当前改性路线一般是用有机溶剂溶解纤维素后,采用均相反应的方式进行改性,这种方式存在效率低、污染大等问题。采用非均相反应的方式制备动态亚胺生物基材料,无需有机溶剂溶解纤维素,相比之下更加绿色环保、高效率,但是相关的研究较少,尤其是对动态亚胺植物纤维的成型加工和回收重复加工方面的研究还鲜见报道。一方面,由于亚胺缩合所需要的条件简单,因此可以通过简单的两步反应将动态亚胺键引入植物纤维中形成共价交联网络,提高材料的力学性能;另一方面,由于动态亚胺键的水解特性,可以打破共价交联,有助于材料的回收利用。因此需深入研究基于动态亚胺键交联结构的植物纤维基材料及其成型加工特性,推动生物质资源的高效综合利用。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

汉麻秆购自广东汉麻生物科技股份有限公司,高碘酸钠(NaIO_4 , AR)、1, 10-二氨基癸烷(DA 102, AR)、无水乙醇(99%, AR)、氢氧化钠(NaOH , AR)和盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, AR)购自上海阿拉丁生化科技有限公司。

1.2 实验方法

本实验所用仪器设备包括旋风锤式破碎机、连续式闪爆设备、水分测定仪、电热恒温鼓风干燥箱、循环水真空泵、冷冻干燥机、超纯水仪、磁力搅拌器、数显

恒温水浴锅、精密pH计、X射线衍射仪、热重分析仪、场发射扫描电子显微镜、差示扫描量热仪、动态热机械分析仪、元素分析仪、万能试验机。

1.3 样品制备

(1) 汉麻纤维的制备

汉麻秆首先通过旋风锤式破碎机粉碎成1~2 cm的汉麻块,然后通过连续闪爆设备预处理后得到汉麻纤维,预处理过程如文献报道所述^[11-12]。随后置于105℃鼓风干燥箱中干燥后过筛,筛选出60~100目的汉麻纤维(hemp fiber, HF)备用。

(2) 氧化汉麻纤维的制备

通过高碘酸钠对HF进行氧化开环得到氧化汉麻纤维(oxidized hemp fiber, OHF),高碘酸钠与汉麻纤维的质量比分别为0.1、0.2、0.3、0.6、0.9、1.2,反应混合物通过机械搅拌在500 r/min和55℃下反应5 h。反应结束后将产物过滤并用去离子水洗涤数次以除去含碘化合物,并通过冷冻干燥机干燥后保存,用于后续的测试表征以及下一步反应。把制得的氧化产物记为OHF- x 。

(3) 氧化-胺化纤维的制备

将干燥的OHF分散于1000 mL无水乙醇中,然后加入DA 102,通过氨基与醛基间的席夫碱反应进行胺化改性,制备得到氧化-胺化汉麻纤维(oxidized and aminated hemp fiber, OAHF)。氨基与醛基的摩尔比分别为0.8:1、1.0:1、1.2:1、1.4:1、1.6:1。反应混合物通过磁力搅拌在400 r/min和25℃下反应8 h,反应结束后将产物过滤并用无水乙醇洗涤3次以除去未反应的DA 102,最后放置于冷冻干燥机干燥得到反应产物。反应产物分别记为OAHF- x - y 。

(4) OAHF的解交联

将回收的OAHF板材用旋转敲击式粉碎仪将板材破碎成约80目的回收料颗粒,然后将破碎好的回收料颗粒与1倍质量的水混合,调控含水率为50%(质量分数,下同)并密封在烧杯内,分别在40、60、80、100℃的烘箱内加热3 h进行解交联处理,在80℃的烘箱内分别加热1、2、3、4 h进行解交联处理。解交联颗粒可与初始改性纤维复配模压制备板材,如图1所示。

(5) OAHF的模压成型

普通模压成型:将制备得到的OAHF含水率调控约为10%,然后均匀地铺在模具中并开始热压,在30 MPa、170℃条件下热压20 min制得OAHF板材,模压交联成型方法及机制如图2所示。

动态模压成型:在25 MPa压力的基础上施加一个5 MPa的循环动态压力,最大压力为30 MPa,动态压力变化的波形采用方波,频率为3 Hz。调控OAHF

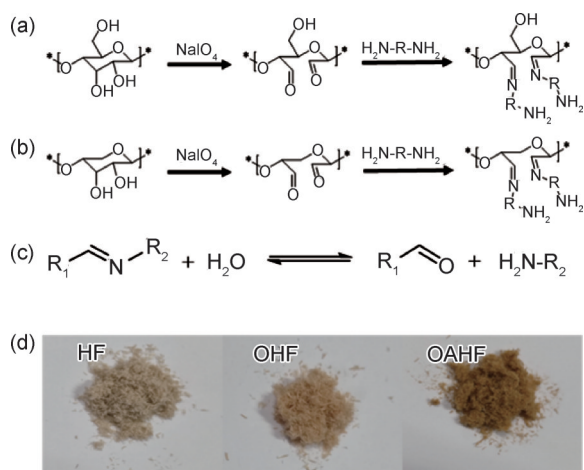


图1 植物纤维可逆交联改性机制

(a)纤维素氧化-胺化;(b)半纤维素氧化-胺化;
(c)亚胺水解;(d)反应实物图片

Fig.1 Mechanism of reversible crosslinking modification of plant fibers

(a) oxidative amination of cellulose; (b) oxidative amination of hemicellulose; (c) imine hydrolysis; (d) photograph of the modified sample

的含水率为10%,在170℃下热压20 min,制得动态模压纤维板材。

1.4 测试表征

(1)热加工性能分析:采用TG 209 F3热失重分析仪对样品进行热失重分析,N₂气氛流速设置为20 mL/min,升温速率为10℃/min。采用DSC 204 F1差

示扫描量热仪对样品进行测试,采用DMA 242E动态热机械分析仪三点弯曲模式在N₂氛围中测试,温度范围25~200℃,升温速率3℃/min,频率1 Hz,振幅20 μm。

(2)力学性能分析:根据国家标准GB/T9431—2008,将纤维板切割成80 mm×10 mm的样条,采用万能试验机进行弯曲性能测试。加载速度为2 mm/min,跨距为64 mm。每组样品进行5次测试取平均值。

(3)吸水性测试:根据国家标准GB/T9431—2008,测得改性纤维板材的吸水率与吸水膨胀率。

(4)微观形貌分析:使用Quanta FEG 250 场发射扫描电子显微镜(FEI)观察样品的微观形貌以及片材的断面形貌,加速电压为5 kV。

(5)结晶度分析:采用X Pert Powder测定结晶度(CrI),扫描波长为0.15418 nm,扫描角度为5°~40°。样品的结晶度的计算采用高度法。

(6)DA 102含量的测定:取一定质量的样品(2~4 mg)通过元素分析仪直接测定其中氮元素的质量分数,并计算DA 102的接枝量,每组样品测试3次,所得结果取平均值,得到接枝量(mmol/g)。

(7)醛基含量(aldehyde content, AC)的测定^[13]:按照相关文献,取100 mg 氧化汉麻纤维在盐酸羟胺溶液反应4 h,反应结束后通过滴定法计算醛基含量,每

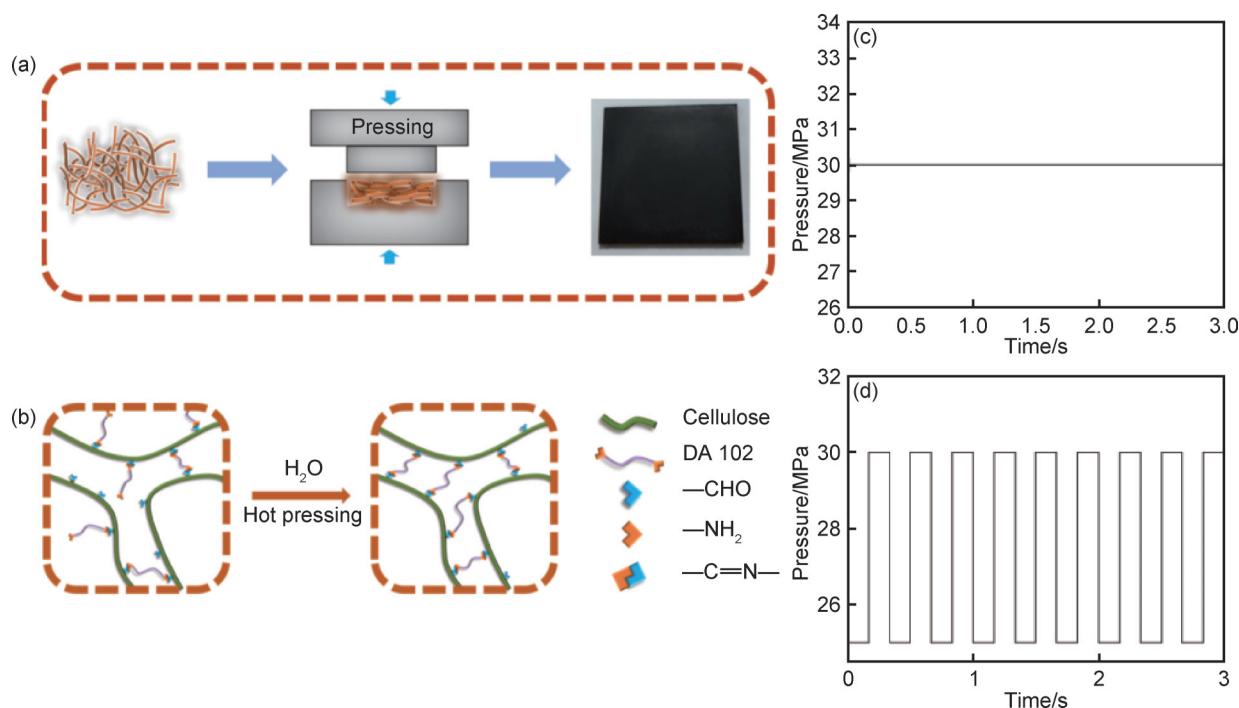


图2 模压交联成型方法及机制

(a)模压成型示意图;(b)亚胺键交联机理图;(c)普通模压压力变化图;(d)动态模压压力变化图

Fig. 2 Compression molding crosslinking method and mechanism

(a)schematic diagram of molding;(b)mechanism diagram of imine bond crosslinking;
(c)ordinary molding pressure variation diagram;(d)dynamic molding pressure variation diagram

组样品测3次,所得结果取平均值,得到醛基含量(mmol/g)。

2 结果与分析

2.1 动态亚胺汉麻纤维中的醛基含量和DA 102含量分析

汉麻纤维经高碘酸钠氧化后,纤维素及半纤维素分子链的结构单元开环,得到二醛纤维素和二醛半纤

维素。醛基作为后续亚胺缩合反应的反应位点,直接决定DA 102在分子链上的接枝量,因此可以通过氧化汉麻纤维的醛基含量来评估动态亚胺汉麻纤维的改性程度。从图3(a)可以看到,OHF-0.1、OHF-0.2、OHF-0.3、OHF-0.6、OHF-0.9、OHF-1.2的醛基含量依次为0.5、0.84、1.13、1.93、2.60、3.23 mmol/g 。随着高碘酸钠用量的增加,即氧化程度的提高,氧化汉麻纤维中的醛基含量也随之增加。

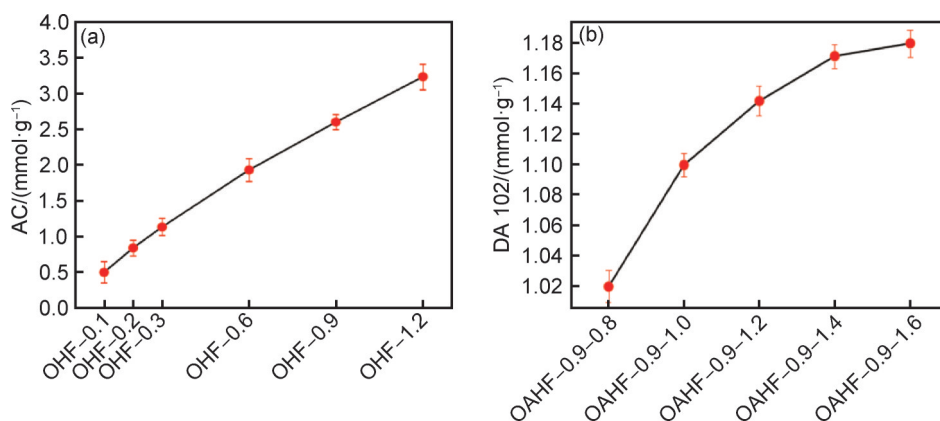


图3 反应产物改性程度定量分析

(a)不同氧化程度汉麻纤维的醛基含量;(b)不同胺醛摩尔比亚胺化汉麻纤维的DA 102含量

Fig. 3 Quantitative analysis of the degree of modification of reaction products

(a)content of aldehyde group in OHF with different oxidation degree;(b)content of DA 102 in OAHF with different molar ratios of amine to aldehyde

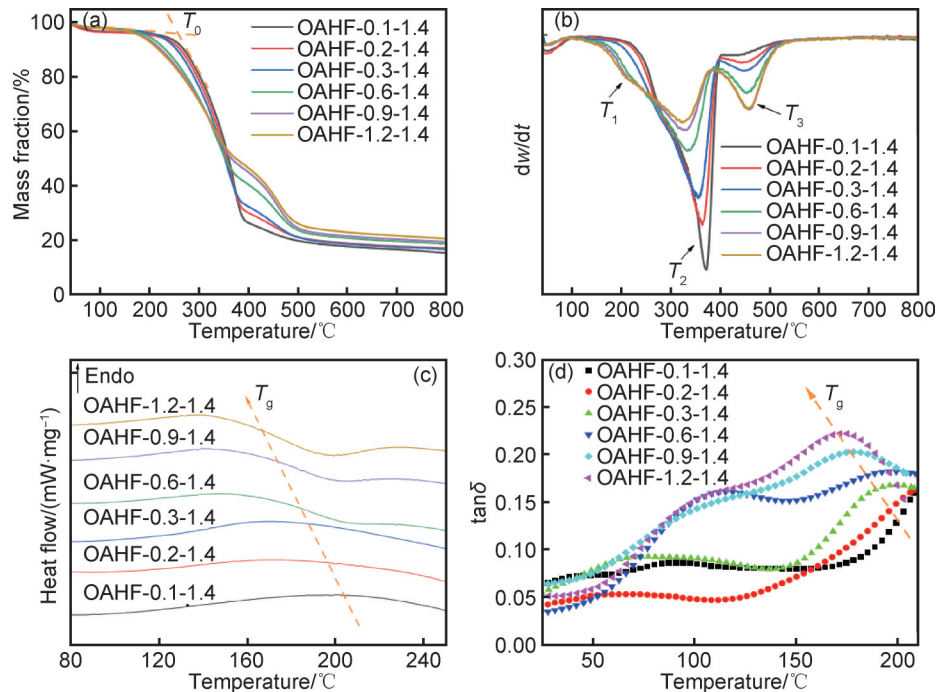
在动态亚胺汉麻纤维的制备过程中,胺基与醛基通过亚胺缩合反应形成亚胺键,DA 102接枝在氧化汉麻纤维分子链上,DA 102在反应体系中的添加量会直接影响到其在氧化汉麻纤维上的接枝多少,进而影响板材内部的交联网络,因此需对胺醛摩尔比进行初步优化。如图3所示,在高碘酸盐用量不变的情况下,反应体系中胺醛的摩尔比越大,动态亚胺汉麻纤维中DA 102的含量越高,从OAHF-0.9-0.8的1.03 mmol/g 逐渐增加到OAHF-0.9-1.4的1.17 mmol/g ,并且其增量逐渐减小,继续增加胺醛摩尔比至1.6时,DA 102含量增加幅度不大。其原因可能是二醛纤维素在席夫碱反应胺化以后,增加其在水、醇中的溶解能力^[14],特别是对于高氧化程度的分子链,会有一部分的胺化产物因溶解而损失,使得测试结果偏低。基于以上结果,本工作选用1.4的胺醛摩尔比进行加工研究。

2.2 氧化/胺化植物纤维的热加工特性

从图4(a),(b)可以看到,OAHF的热降解主要分为3个阶段,第1阶段的最大热失重温度 T_1 对应于OAHF中无定形纤维素以及半纤维素的热降解^[15],第2阶段的最大热失重温度 T_2 对应于OAHF中纤维素结晶区的热降解,第3阶段的最大热失重温度 T_3 对应于OAHF中的亚胺基团^[16]。木质素因为其芳香环结

构的存在,热降解贯穿于整个热降解过程^[17]。此外,可以看到OAHF初始热失重温度 T_0 以及 T_1 、 T_2 都随着氧化程度的增加而降低,主要是因为氧化反应打开了纤维素以及半纤维素分子链上的六元环结构,同时破坏了纤维素结晶区,并且氧化程度越高,破坏的程度越大。而 T_3 峰强度随着氧化程度的增加逐渐增大,但峰位置的变化则不明显,进一步说明接枝的亚胺官能团热稳定性较好,且含量逐渐增加。

通过DSC和DMA分析OAHF的玻璃化转变温度 T_g ,以确定OAHF的成型加工温度。如图4(c)所示,OAHF的 T_g 范围在150~225 $^{\circ}\text{C}$;同时可以看到随着氧化程度的增加,其 T_g 逐渐向低温转移,从225 $^{\circ}\text{C}$ 一直降低到150 $^{\circ}\text{C}$,其原因在于高碘酸钠的氧化反应打开了纤维素分子链上的六元环,氧化开环程度越高,纤维素分子链的运动能力就越强;其次随着氧化程度的提高,就会有更多的纤维素结晶区被破坏,从而形成更多的无定形区,纤维素分子链段的运动空间也更大,其 T_g 也更低。从图4(d)中可以看到, $\tan\delta$ 曲线呈现出明显的2个峰,第1个峰的温度范围在50~125 $^{\circ}\text{C}$,是样品中的水分所造成;第2个峰的温度范围在150~225 $^{\circ}\text{C}$,对应于OAHF的 T_g ,并且随着氧化程度的增加而明显向低温偏移,主要是因为氧化过程中

图4 改性产物热分析 (a)TG;(b)DTG;(c)DSC;(d)DMA $\tan\delta$ Fig.4 Thermal analysis of modified products (a)TG;(b)DTG;(c)DSC;(d)DMA $\tan\delta$

纤维素分子链的刚性结构和结晶区被破坏所致^[18]。由以上结果可知,加工温度可选在 170 °C 以上,此时改性分子在热加工过程中具备良好的塑性形变能力和交联能力,改性纤维有着良好的加工性能。

2.3 不同模压成型方式板材微观形貌及性能对比

OAHF-0.3-1.4 采用不同模压方式制备的纤维板

材的微观形貌如图 5 所示。从图 5(a),(b) 可以看到,采用动态模压成型的板材表面更加光滑,虽然仍有少许的缺陷,但是与普通模压板材相比,纤维与纤维之间的融合更好,无明显的纤维形态。板材断面的微观形貌如图 5(c),(d) 所示,可以明显看到,动态模压板材的断面纤维堆积十分紧密,而普通模压断面则存在

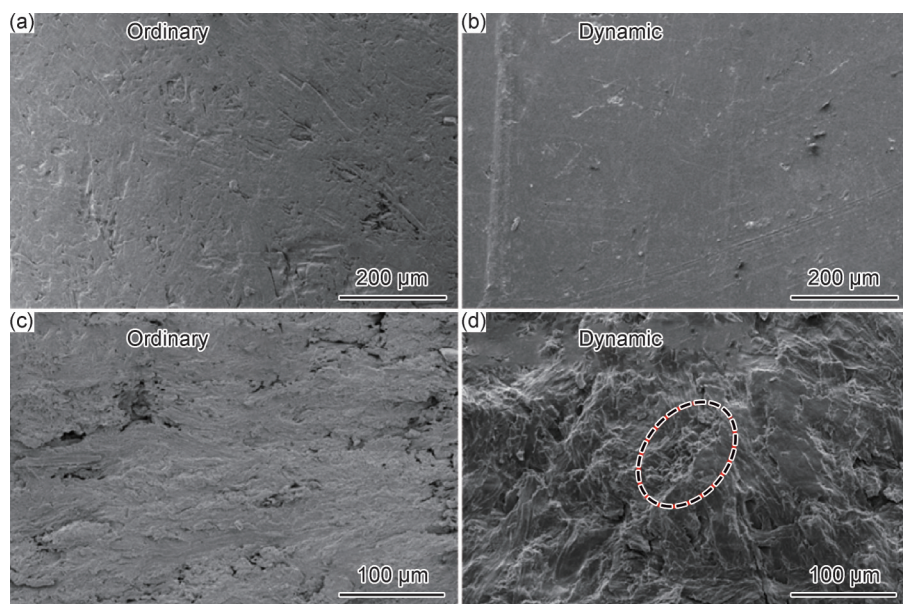


图5 模压产品微观形貌图

(a)普通模压产物表面;(b)动态模压产物表面;(c)普通模压产物断面;(d)动态模压产物断面

Fig.5 Micromorphology image of compression-molded product

(a)surface of ordinary compression-molded product;(b)surface of dynamic compression-molded product;

(c)cross-section of ordinary compression-molded product;(d)cross-section of dynamic compression-molded product

较多空隙。其次纤维的形态与普通模压相比也发生了变化,并且在圆圈处可以观察到明显的纤维断面。以上结果表明动态模压可使得纤维堆积更加紧密,纤维与纤维之间的结合更强,表面更加光滑,板材的密度更大,力学性能更好,与普通模压相比,是一种更具优势的成型加工方式。

OAHF-03-1.4采用不同热压方式制备的板材的各项性能如图6所示。可以看到采用动态模压成型的板材具有更高的密度,约为 1.39 g/cm^3 ,相较于普通模

压提升了7.8%。吸水率和吸水厚度膨胀率变得更低,分别为17.8%和11.2%。弯曲强度和模量分别为69.9 MPa和8045 MPa,弯曲强度较普通模压提升了20%,模量提升了35%,达到了高湿型高密度纤维板的国家标准。其原因主要在于动态模压成型有助于破坏纤维堆积结构,减少纤维间空隙,促进纤维间的紧密堆积,更有利于纤维之间交联网络结构的形成和交联密度的提高,使得板材的密度更高,疏水性能和力学性能变得更好。

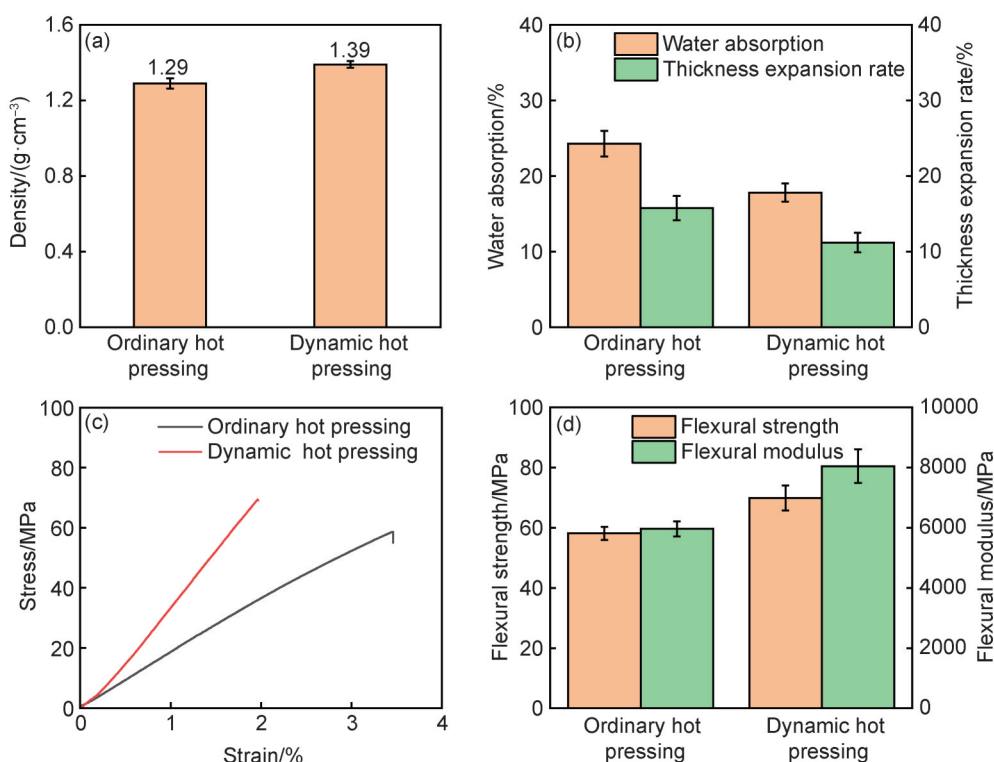


图6 不同模压成型产物的性能对比

(a)密度;(b)吸水率和吸水厚度膨胀率;(c)弯曲测试应力-应变曲线;(d)弯曲强度和弯曲模量

Fig.6 Comparison of properties of different compression-molded products

(a)density;(b)water absorption and water absorption thickness expansion;(c)stress-strain curves of flexural testing;

(d)flexural strength and flexural modulus

2.4 回收料及其二次热压板材形貌和性能分析

2.4.1 回收料微观形貌及结晶度

OAHF 板材破碎后得到的回收料颗粒及回收颗粒压制的板材如图7(a),(b)所示,回收颗粒的微观形貌如图7(c)所示,颗粒尺寸约为 $100\sim 200\text{ }\mu\text{m}$,颗粒中的纤维与纤维之间堆积十分紧密,但是表面仍然可以看到部分纤维形态,从圆圈处还可以看到纤维的断面。说明纤维与纤维之间的交联结构具有较高的强度,在破碎过程中可能会导致纤维的断裂。回收料颗粒的X射线衍射谱图及结晶度如图7(d),(e)所示,从图中可以看到板材在破碎后的晶型结构没有发生变

化,仍然呈现纤维素I型结构,并且其结晶度也基本保持不变,说明二次热压成型板材在结晶度并不会发生变化。

2.4.2 回收料二次成型板材力学性能分析

不同解交联处理温度的回收料颗粒二次成型板材力学性能如图8所示,可以看到板材的弯曲强度和模量随着处理温度的提高而增加。在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 解交联处理后制成的板材弯曲强度只有 10.4 MPa ,而在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理后制成的板材弯曲强度达到了 56 MPa 。主要是因为解交联处理温度较低时,一方面,亚胺键的水解速率很慢,无法生成足够的醛基和氨基,使得回收料

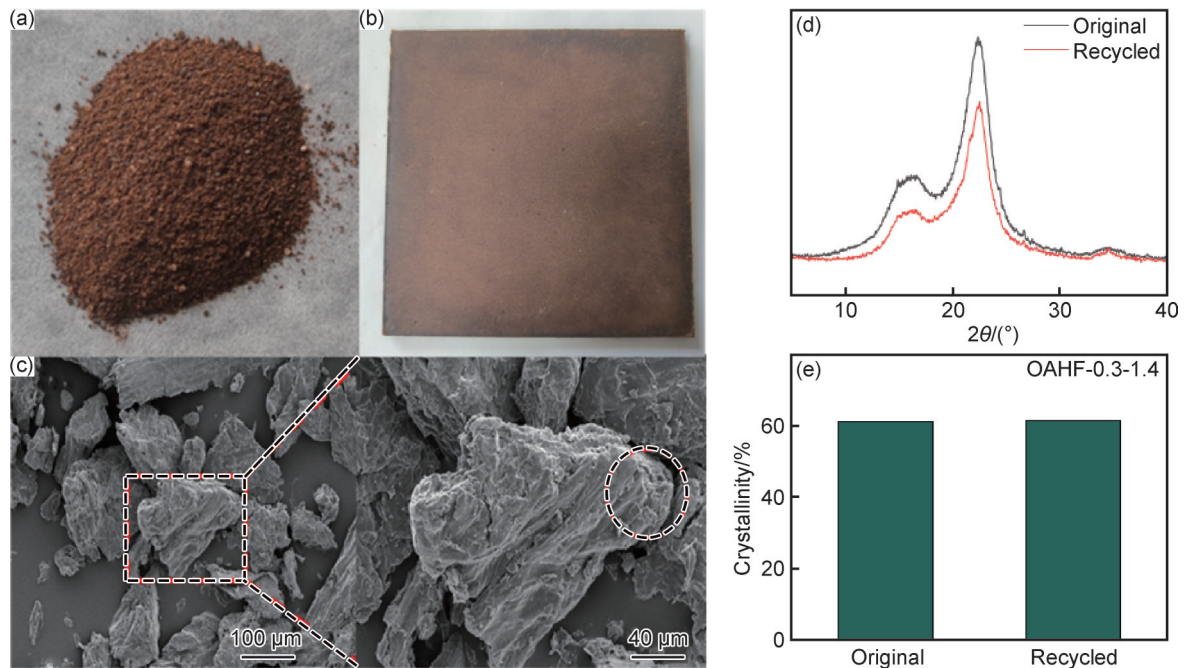


图7 回收产物形貌图、X射线衍射谱图和结晶度

(a)回收料颗粒;(b)回收颗粒压制的板材;(c)回收颗粒的微观形貌;(d)X射线衍射谱图;(e)结晶度

Fig.7 Morphology images,X-ray diffraction spectra and crystallinity of recycled product

(a)recovered particles;(b)pressed sheet from recovered particles;(c)micromorphology of recovered particles;

(d)X-ray diffraction spectra;(e)crystallinity

颗粒间无法形成足够多的交联结构;另一方面是因为温度较低时,亚胺键的水解难以渗透到颗粒内部,致使破碎颗粒内部仍然存在很多交联结构,形变能力差,影响回收料的界面结合。从图8(a)中的应力-应变曲线也可以看到,处理温度越高,曲线的斜率越大,说明重新形成的交联网络越完善,亚胺键在较低

温度下有很好的稳定性,不易发生水解,纤维板材在室温底下较为稳定。从图8(b)可以看到处理温度为80、100℃的二次热压成型板材的弯曲强度和模量差别不大,说明在80℃下处理3h时回收料已经充分解交联,从减少能耗的角度,无需在更高的温度下进行解交联处理。

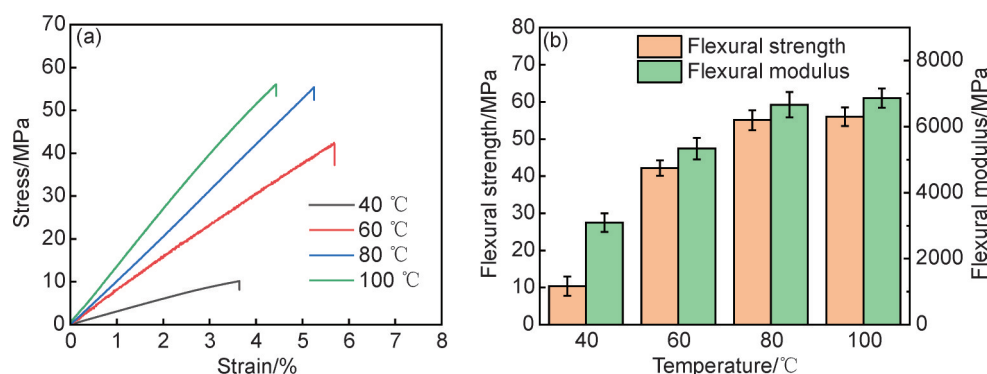


图8 不同水解温度回收材料的力学性能

(a)应力-应变曲线;(b)弯曲强度和弯曲模量

Fig.8 Mechanical properties of recycled materials under different hydrolysis temperatures

(a)stress-strain curves;(b)flexural strength and flexural modulus

不同解交联处理时间回收料颗粒二次成型板材的力学性能如图9所示,可以看到板材的弯曲强度和模量随着处理时间延长而增加。解交联处理时间为1h时,弯曲强度较差,只有19.7 MPa,当处理2h以上

时,弯曲强度和模量都有较大的提高,并且趋于平缓。主要是因为解交联处理时间较短时,一方面,亚胺键的水解程度不够,没有足够的醛基和氨基使得破碎颗粒间重新形成足够多的交联结构;另一方面,亚胺键

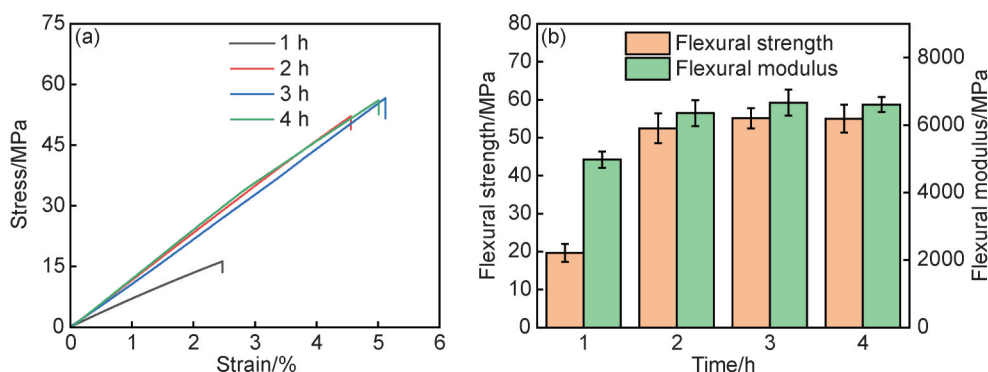


图9 不同水解时间回收材料力学性能

(a)应力-应变曲线;(b)弯曲强度和弯曲模量

Fig.9 Mechanical properties of recycled materials under different hydrolysis time

(a)stress-strain curves;(b)flexural strength and flexural modulus

的水解无法渗透到颗粒内部,致使破碎颗粒内部仍然存在很多交联结构,形变能力差,在二次热压成型过程中界面间的结合较差。处理时间为3、4 h的二次热压成型板材,弯曲模量的变化不大,说明处理3 h时回收料颗粒已经达到了充分的解交联,所成型的板材弯曲强度和模量分别为55.1 MPa和6665 MPa,分别达到了新料的78.9%和82.8%。从图9(a)中也可以看到,解交联处理3、4 h的样品的应力-应变曲线十分接近,因此出于时间成本的考虑,回收料颗粒在80℃条件下,解交联处理3 h是较为合理的。

2.4.3 回收料二次成型板材形貌分析

不同解交联处理时间的回收颗粒热压成型板材表面和断面的微观形貌如图10所示。随着解交联处理时间的增加,板材表面的缺陷越来越少,变得越来越光滑。解交联处理时间为1 h的二次成型板材不仅表面缺陷多,而且从图中箭头所指的地方可以看到,颗粒间还存在缝隙,说明颗粒间的结合较差,表面没有形成新的交联结构,与较差的力学性能相对应。但是随着解交联处理时间的延长,可以看到颗粒间的结合更好,逐渐融为一体,说明交联网络重新形成。同时在圈中可以看到,由于板材断裂引起的一些细小纤维的撕裂,进一步说明在热压成型过程中,颗粒间形成了新的交联结构,有利于力学性能的提高。

2.5 改性纤维/回收料共混体系性能分析

2.5.1 力学性能分析

将OAHF与回收料颗粒(3 h、80℃解交联处理)共混通过动态模压制成复合板材。原料与回收料的质量比分别为100/0、75/25、50/50、25/75、0/100,探究不同复配比例对复合板材力学性能的影响。如图11所示,未添加回收料的板材弯曲强度达69.9 MPa,复配比例为75/25、50/50、25/75、0/100的板材弯曲强

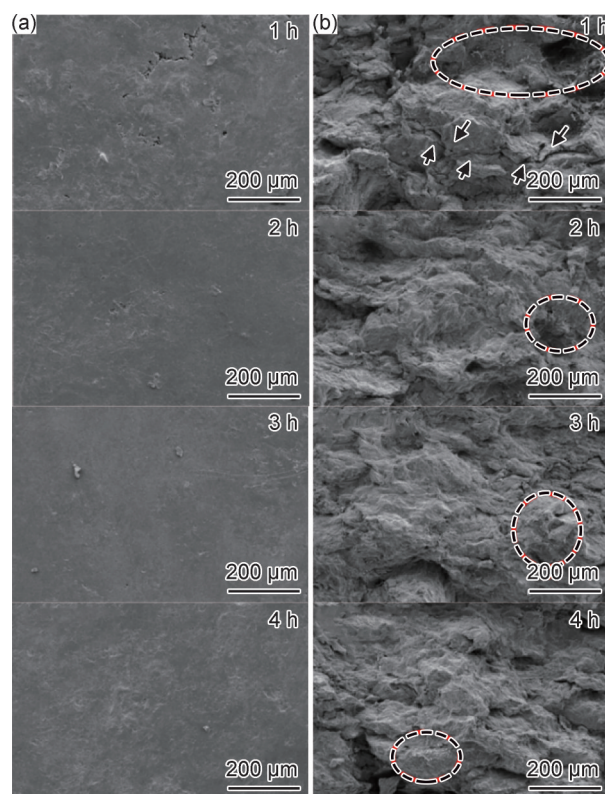


图10 不同解交联回收产物模压片材微观形貌

(a)表面;(b)断面

Fig.10 Micro-morphology of compression-molded sheets from recycled products under different decrosslinking conditions

(a)surface;(b)cross-section

度分别为66.3、62.7、58.3、55.1 MPa,随着回收料比例的增加,弯曲强度和模量都逐渐降低。主要是因为回收料颗粒可能存在交联位点,造成纤维局部形变能力弱,不利于界面结合,从而使得力学性能变差。可以根据回收料的不同添加量调控板材的力学性能,应用于不同的场景,以达到精确控制性能与成本的目的。

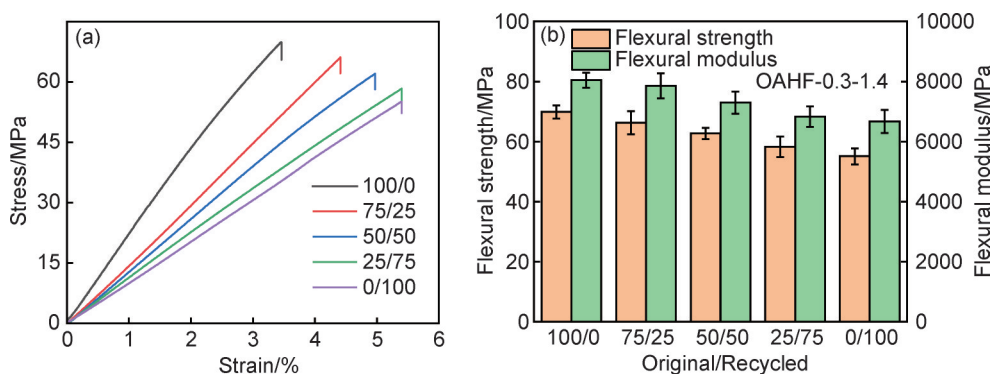


图11 改性料/回收料共混体系力学性能

(a)应力-应变曲线;(b)弯曲强度和弯曲模量

Fig.11 Mechanical properties of original/recycled material blend system

(a)stress-strain curves;(b)flexural strength and flexural modulus

2.5.2 微观形貌分析

不同新旧料复配比例板材表面和断面的微观形貌如图12所示,复合板材的表面随着回收料的增加变得不再光滑,仍然有少许的孔洞缺陷,主要原因是回收料颗粒的解交联处理主要集中在表面,颗粒内部的交联结构仍然存在,导致回收料颗粒的形变能力较差。同时可以看到,板材的断面堆积比较紧密,纤维与颗粒间的结合比较好,随着回收料比例的增加,逐渐可以看到回收料颗粒的形态。

2.6 与高密度纤维板各项性能的对比分析

板材 OAHF-0.3-1.4 和高密度纤维板国家标准的具体数据如表1所示。从表中可以看到,在 GB/T 31765—2015 中,高密度纤维板是指密度大于 0.8 g/cm^3 的纤维板材,而在本工作制备的 OAHF 板的密度均大于 0.8 g/cm^3 ,且远高于高密度纤维板的密度,满足高密度纤维板的密度标准。其中,根据力学性能和吸水厚度膨胀率的不同标准,可以将高密度纤维板分为普通型、潮湿型、高湿型。从表1中可以看到,采用普通模压成型的板材 OAHF-0.3-1.4 的吸水厚度膨胀率不仅达到了潮湿型高密度纤维板的标准,并且其弯曲强度远高于标准。进一步采用动态模压成型的板材 OAHF-0.3-1.4,密度更大,且表现出更好的耐水性能和力学性能,吸水厚度膨胀率仅为 11.2%,弯曲强度为 69.9 MPa,达到了高湿型高密度纤维板的国家标准。

3 结论

(1)以连续闪爆预处理的汉麻纤维为原材料,利用温和的氧化和胺化接枝两步反应制备了 OAHF,重点探究了成型加工特性、成型工艺对性能的应用、回收过程对性能的影响。结果表明改性纤维具有热塑

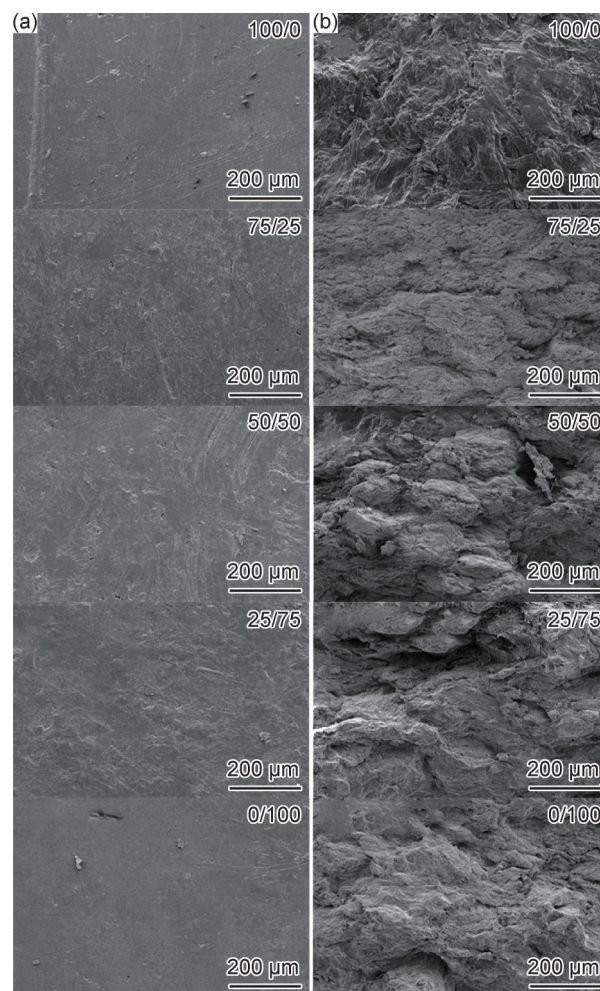


图12 不同复合比(改性料/回收料)共混材料微观形貌

(a)表面;(b)断面

Fig.12 Micro-morphology of blend materials with different mixing ratios (original/recycled)

(a)surface;(b)cross-section

化加工和化学交联的双重加工特性,其加工温度可以降低至 170°C 。

(2)动态模压成型可有效改善成型加工过程,使

表 1 板材 OAHF-0.3-1.4 与高密度纤维板的各项性能对比

Table 1 Comparison of various properties of sheet OAHF-0.3-1.4 and high-density fiberboard

Name	Forming method	Density/(g·cm ⁻³)	Water absorption thickness expansion rate/%	Bending strength/MPa
High density fiberboard (GB/T 31765—2015)		>0.8	—(common type)	>35
		>0.8	<16%(moist type)	>38
		>0.8	<12%(high humidity type)	>38
OAHF-0.3-1.4	Ordinary molding	1.29	15.7	58.2
	Dynamic molding	1.39	11.2	69.9

得纤维板材结合更加完善,力学性能更加优异,弯曲强度可提升 20%。经过回收后的解交联样品再次模压后其强度依然能保持 78.9%。

(3)本工作提出来的改性策略温和,改性程度低,成型加工方式更有效,材料具备良好的热成型能力,且可回收再利用。为制备木质纤维素基生物材料提供了一种新颖可行的策略,可实现生物质资源的高效转化利用,具有良好的规模化发展潜力。

参考文献

[1] 崔烨璇,全雅娜,刘伟东,等.纤维素基水凝胶的构建及其应用[J].材料工程,2023,51(9):37-51.
Cui Y X, Tong Y N, Liu W D, et al. Construction and application of cellulose-based hydrogel [J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(9): 37-51.

[2] Chen J Q, Tang C Q, Yue Y Y, et al. Highly translucent all wood plastics via heterogeneous esterification in ionic liquid/dimethyl sulfoxide[J]. Industrial Crops and Products, 2017, 108: 286-294.

[3] Chen C, Cho M, Kim B W, et al. Thermo plasticization and characterization of kenaf fiber by benzylation[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, 18(3): 1107-1111.

[4] Hua S, Chen F, Liu Z Y, et al. Preparation of cellulose-graft-poly(lactic acid) via melt copolycondensation for use in poly(lactic acid) based composites: synthesis, characterization and properties [J]. RSC Advances, 2016, 6(3): 1973-1983.

[5] Codou A, Guigo N, Heux L, et al. Partial periodate oxidation and thermal cross-linking for the processing of thermoset all-cellulose composites [J]. Composites Science and Technology, 2015, 117: 54-61.

[6] Lucia A, Van Herwijnen H W G, Oberlerchner J T, et al. Resource-saving production of dialdehyde cellulose: optimization of the process at high pulp consistency [J]. ChemSusChem, 2019, 12(20): 4679-4684.

[7] Sirvio J, Hyvakkio U, Liimatainen H, et al. Periodate oxidation of cellulose at elevated temperatures using metal salts as cellulose activators[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(3): 1293-1297.

[8] Feng Y H, Zhang D S, Liang Y, et al. A facile strategy for preparing lignocellulose-based bioplastic by grafting with quaternary ammonium salts[J]. Industrial Crops and Products, 2021, 174: 114160.

[9] 张林琳,顾学林,向笑笑,等.石墨烯-羧甲基纤维素复合气凝胶的制备及吸油性评价[J].材料工程,2022,50(9):43-51.
Zhang L L, Gu X L, Xiang X X, et al. Preparation of graphene-carboxymethyl cellulose composite aerogel and evaluation of oil ab-

sorption performance[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(9): 43-51.

[10] Morooka T, Norimoto M, Yamada T. Periodate oxidation of cellulose by homogeneous reaction[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1989, 38(5): 849-858.

[11] Liang Y, Lei B, Zhong H T, et al. A promising screw-extrusion steam explosion pretreatment process: effects on the morphological and structural features of Eucalyptus woodchips[J]. RSC Advances, 2016, 6: 109657-109663.

[12] Lei B, Feng Y H. Sustainable thermoplastic bio-based materials from sisal fibers [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 265: 121631.

[13] Larsson P A, Wågberg L. Towards natural-fibre-based thermoplastic films produced by conventional papermaking [J]. Green Chemistry, 2016, 18(11): 3324-3333.

[14] Azzam F, Galliot M, Putaux J L, et al. Surface peeling of cellulose nanocrystals resulting from periodate oxidation and reductive amination with water-soluble polymers [J]. Cellulose, 2015, 22(6): 3701-3714.

[15] Feng Y H, Cheng T Y, Yang W G, et al. Characteristics and environmentally friendly extraction of cellulose nanofibrils from sugarcane bagasse [J]. Industrial Crops and Products, 2018, 111: 285-291.

[16] 苏治平. 木质生物质基动态自适应性塑料替代材料的制备与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
Su Z P. Study on the preparation and properties of lignocellulosic biomass-based dynamic self-adaptive plastic replacement materials[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.

[17] Phitsuwan P, Sakka K, Ratanakhanokchai K. Structural changes and enzymatic response of napier grass (pennisetum purpureum) stem induced by alkaline pretreatment [J]. Bioresource Technology, 2016, 218: 247-256.

[18] Siller M, Amer H, Bacher M, et al. Effects of periodate oxidation on cellulose polymorphs [J]. Cellulose, 2015, 22(4): 2245-2261.

基金项目: 四川重大科技专项揭榜挂帅项目(2025ZDZX0018); 国家自然科学基金项目(52273088); 广东省基础与应用基础研究(2022A1515011561)

收稿日期: 2024-01-08; 录用日期: 2024-02-18

通讯作者: 雷波(1991—), 男, 讲师, 博士, 研究方向为生物基高分子材料改性及高值化应用, 联系地址: 湖北省孝感市孝南区交通灯 272 号湖北工程学院化学楼 606(432000), E-mail: cmleibo@hbeu.edu.cn

(本文责编: 解 宏)