

纳米纤维素增强纸张力学性能的制备工艺与机理探讨

王昕钰

齐鲁工业大学轻工学部 山东 济南 250353

摘要: 本文系统综述了纳米纤维素的分类(主要包括纤维素纳米纤维CNF和纤维素纳米晶体CNC)、主要制备工艺及其在纸张增强中的应用方法。重点探讨了纳米纤维素提升纸张力学性能(如抗张强度、撕裂度、耐破度和挺度)的内在机理,包括其在纤维网络中的物理缠结、氢键网络的强化、应力的有效传递以及对纸页孔隙结构的优化作用。同时,本文分析了当前纳米纤维素在纸张增强应用中面临的主要挑战,如高能耗制备、分散稳定性、与传统湿部化学的兼容性以及成本效益等问题,并对未来的研究方向进行了展望。

关键词: 纳米纤维素; 纸张增强; 力学性能; 制备工艺; 增强机理; 氢键网络

引言

纸张应用广泛,在多领域不可或缺。但传统纸张由微米级植物纤维构成,有大量孔隙和弱结合点,力学性能有限,难满足高性能需求。且在“双碳”目标下,纸张工业需技术创新提升品质、高效利用资源。纳米纤维素是从天然纤维素提取的纳米尺度一维或棒状材料,有可再生等优点,比表面积大、表面羟基丰富,力学性能和化学反应活性远超宏观形态。将其引入纸张抄造是绿色增强策略。21世纪初,纳米纤维素在纸张增强领域研究兴起,少量添加就能显著提升纸张关键力学指标。不过,其种类多、制备工艺复杂、成本高,增强机理未完全阐明。系统梳理其制备、应用工艺并探讨增强机理,对产业化意义重大。

1 纳米纤维素的分类与制备工艺

纳米纤维素并非单一物质,而是根据其形貌、尺寸和制备方法的不同,主要分为两大类:纤维素纳米纤维(CNF)和纤维素纳米晶体(CNC)。

1.1 纤维素纳米纤维(CNF)

CNF,又称微纤化纤维素,呈长而柔韧的带状或丝状,直径3-100纳米,长度达数微米,长径比通常大于50。它保留结晶区与无定形区,兼具高强度与柔韧性。制备核心是破坏植物纤维细胞壁结构使原纤剥离。早期用高压均质机等高能耗设备反复剪切浆料,能耗大阻碍工业化。为此发展了化学-机械协同预处理策略。TEMPO氧化法受关注,以TEMPO为催化剂,在NaBr/NaClO体系中纤维素C6位伯羟基氧化为羧基,引入负电荷,削弱纤维间作用力,降低机械解纤能耗,获分散性好的CNF^[1]。羧甲基化法引入羧甲基基团、酶解法水解无定形区,也推动CNF制备向绿色、低能耗发展。

1.2 纤维素纳米晶体(CNC)

CNC,又称纳米晶须,是刚性棒状或针状纳米材料,直径3-20纳米,长度100-500纳米,长径比一般小于50。制备旨在去除无定形区,保留结晶区,其杨氏模量高、热稳定性好。酸水解法是经典且广泛应用的技术,用60%-65%浓硫酸,在45-60摄氏度下处理纤维素原料。硫酸既水解无定形区糖苷键,又在CNC表面引入硫酸酯基团,赋予其胶体稳定性和负电荷特性。反应条件影响CNC尺寸、结晶度和表面电荷密度,需精确调控。盐酸水解等虽有研究,但硫酸水解因能高效解离和表面功能化,成为首选工艺。

2 纳米纤维素在纸张增强中的应用工艺

2.1 湿部添加法

湿部添加法是最直接、最贴近传统造纸流程的应用方式,即将纳米纤维素的水分散液直接加入到纸浆悬浮液中,随后进行常规的上网、脱水、压榨和干燥等工序。这种方法的优势在于工艺简单,易于与现有的造纸生产线无缝集成,并且能够确保纳米纤维素在整个纸页的三维网络中实现均匀分布,从而带来整体性的力学性能提升。然而,这一看似简单的工艺在实际操作中面临严峻挑战。由于纳米纤维素表面富含负电荷,它极易与造纸湿部系统中广泛使用的阳离子助剂(如阳离子淀粉、阳离子聚丙烯酰胺CPAM等)发生强烈的静电吸引,导致絮聚现象,这不仅会破坏纳米纤维素自身的分散状态,还会降低其在纸页中的有效留着率。此外,纳米纤维素巨大的比表面积使其具有极强的亲水性,会吸附大量结合水,显著增加湿纸页的水分含量,从而大幅提高后续干燥过程的能耗,这在能源成本日益高涨的今天是一个不容忽视的问题。

2.2 表面涂布法

表面涂布法是将纳米纤维素配制成一定浓度的涂

料,通过计量棒、刮刀涂布机或喷涂设备等,将其均匀地涂覆在已经成型的纸页表面,再经干燥固化。这种工艺的最大优点在于用量经济,通常只需在纸张表面形成一层极薄的功能层,即可显著改善纸张的表面强度、平滑度和阻隔性能,同时对纸张本体的透气性、柔软度等核心特性影响甚微,特别适用于对表面性能有特殊要求的特种纸,如高档印刷纸、食品包装纸等^[2]。然而,其局限性也同样明显:增强效果主要集中于纸张的表层区域,对于提升纸张的整体力学性能,尤其是依赖于内部纤维网络完整性的撕裂度,其贡献相对有限。因此,涂层与基纸之间的界面结合强度成为决定最终性能的关键因素,需要通过优化涂料配方(如添加交联剂)或预处理基纸表面来确保涂层的良好粘附性和渗透性。

2.3 浸渍法

浸渍法是将已抄造完成的纸页完全浸入纳米纤维素的分散液中,使其在毛细作用下充分渗透到纸页内部的孔隙和纤维间隙中,随后取出并进行干燥。这种方法能够有效地利用纳米纤维素填充纸页内部的微观缺陷,显著提高纸张的致密性和结构均一性。对于需要高耐破度和高挺度的应用场景,如某些工业用纸或防护材料,浸渍法往往能取得非常理想的效果。然而,这种深度渗透也带来了一定的负面效应。过量的纳米纤维素填充可能导致纸张过度硬化,丧失其应有的柔韧性和可折叠性,限制了其在需要良好手感的应用中的使用。此外,在干燥过程中,纳米纤维素网络会发生显著的收缩,这种不均匀的收缩应力可能引起纸张的卷曲或变形,对后续的加工和使用造成困扰。

2.4 层间复合/夹心结构

层间复合或夹心结构是一种更为精巧的设计策略,它通过多层抄造或干法复合技术,将富含纳米纤维素的薄层作为中间功能层,夹在两层普通纸页之间,从而构建出具有梯度或分区功能的复合纸张。这种结构设计巧妙地平衡了性能与成本:普通纸页保证了纸张的整体柔韧性和经济性,而中间的纳米纤维素层则提供了核心的高强度支撑或特定的功能(如阻隔、导电)。这种方法为纸张的性能定制化开辟了新途径,例如可以设计出外层柔软、内层高强的包装材料^[3]。不过,该工艺的复杂性也相应增加,不仅需要精确控制各功能层的组成和厚度,更关键的是要确保层与层之间具有牢固的结合界面,防止在使用过程中发生分层剥离。

3 纳米纤维素增强纸张力学性能的机理探讨

3.1 物理缠结与网络构建

纤维素纳米纤维(CNF)因其高长径比和优异的柔

韧性,在纸页干燥成型的过程中扮演着“纳米级骨架”或“超级胶水”的角色。当含有CNF的纸浆悬浮液脱水干燥时,这些细长的纳米纤维能够在微米级的植物纤维之间穿梭、交织,形成一个贯穿整个纸页的、致密而连续的三维网络结构。这个由纳米纤维构成的次级网络通过物理缠结,将原本相对松散、结合点有限的植物纤维骨架紧密地“捆绑”和“铆接”在一起。这种物理缠结效应极大地增加了纤维间的有效接触面积和结合点的数量,从根本上强化了纸页的内部结构,为提升其抗张强度和挺度奠定了坚实的物理基础。

3.2 氢键网络的强化

纤维素分子链上密集分布的羟基(-OH)是其能够形成强大内聚力的根本原因。纳米纤维素凭借其巨大的比表面积,使其表面拥有数量级上远超普通纤维的羟基。当纳米纤维素与植物纤维在纸页中紧密接触时,两者表面的羟基之间能够形成大量、密集且牢固的氢键。这些氢键构成了纸张纤维间最主要的结合力。纳米纤维素的引入,实质上是在原有的、相对稀疏的纤维-纤维氢键网络中,插入了无数个新的、更短程且更强的“氢键桥”。这种对氢键网络的强化作用,是纳米纤维素提升纸张力学性能最核心、最本质的化学机理。研究表明,纳米纤维素自身的结晶度越高,其分子链排列越规整,形成的氢键也就越稳定和持久,从而赋予纸张更优异的长期力学稳定性。

3.3 应力的有效传递

纸张在承受外力时,其内部的应力需要通过纤维间的结合点进行有效传递和分散。在传统纸张中,由于结合点数量少且强度有限,应力容易在局部区域集中,一旦超过结合强度,就会导致纤维滑移或直接断裂,宏观上表现为强度不足。而纳米纤维素的引入彻底改变了这一局面。其构建的致密三维网络和强化后的氢键体系,共同为应力的均匀分布和高效传递提供了理想的“高速公路”。当外力施加于纸张时,应力能够迅速通过纳米纤维素网络被传递到更大范围内的纤维上,使得整个纸页的纤维网络能够协同工作,共同抵抗外力。这种高效的应力传递机制,有效避免了局部应力集中,从而在宏观上显著提升了纸张的抗张强度和耐破度。

3.4 孔隙结构的优化

纸张内部不可避免地存在各种尺寸的孔隙,这些孔隙不仅是气体和液体渗透的通道,更是力学性能的薄弱环节和应力集中点。纳米纤维素,特别是具有高填充能力的CNF,能够有效地渗透并填充这些微孔和大孔^[4]。一方面,这种填充作用直接消除了潜在的应力集中源;

另一方面，它使纸页的微观结构变得更加均一和致密。这种对孔隙结构的优化，不仅直接贡献于力学强度的提升，还带来了额外的益处，例如显著改善了纸张对氧气、水蒸气乃至油脂的阻隔性能，这对于食品包装等应用领域具有重要价值。

3.5 CNC与CNF增强机理的差异

尽管同属纳米纤维素家族，纤维素纳米晶体（CNC）和纤维素纳米纤维（CNF）在增强机理上表现出明显的侧重点差异。CNC因其刚性的棒状结构和较短的长度，更倾向于在植物纤维的表面吸附并形成一层致密的刚性“涂层”或“壳层”。其增强效果在很大程度上依赖于CNC与基体纤维之间界面的结合强度。相比之下，CNF凭借其卓越的长径比和柔韧性，能够深入到纤维网络的内部，构建起一个贯穿性的、柔韧的三维网络。因此，CNF的增强作用是整体性的、网络化的，不仅能提升强度，还能在一定程度上维持甚至改善纸张的韧性。这种机理上的差异也反映在宏观性能上：在同等添加量下，CNF通常在提升纸张抗张强度方面表现出比CNC更为优异的效果，而CNC则可能在提升模量和热稳定性方面更具优势。

4 面临的挑战与未来展望

4.1 主要挑战

纳米纤维素在纸张工业规模化应用面临诸多瓶颈。一是制备高能耗与高成本，CNF机械解纤、CNC强酸水解，能源消耗大或化学品回收流程复杂，产品成本远超传统造纸化学品。二是分散与留着难，纳米纤维素在水相易自聚集，在造纸湿部复杂体系中，表面负电荷与阳离子助剂易絮凝，留着率低，浪费原料、干扰湿部化学平衡。三是添加有负面效应，过量添加会使纸张过硬过脆，降低透气性和不透明度，限制其在特定纸种的应用。四是行业标准缺失，产品规格、性能指标和测试方法不统一，给下游用户选型和应用带来困难。

4.2 未来展望

（1）绿色制备：开发新型生物酶预处理、离子液体处理或电化学方法，替代高能耗机械法和强酸水解法以降低成本。（2）表面改性：对纳米纤维素可控表面化学改性，改善湿部分散稳定性、留着率，赋予纸张抗菌、导电等新功能。（3）智能复合：结合计算机模拟和人工智能，精准设计纳米纤维素结构等，实现纸张性能按需定制，发展原位生成技术。（4）循环利用：用非木材纤维作原料，将纳米纤维素增强技术用于特种纸、功能纸领域，提升经济可行性。

5 结语

纳米纤维素作为一种源自自然的高性能纳米材料，为传统纸张工业的转型升级提供了革命性的解决方案。通过湿部添加、表面涂布等多种工艺，纳米纤维素能够有效提升纸张的抗张强度、撕裂度、耐破度和挺度等关键力学性能。其增强机理主要源于其在纸页中构建的物理缠结网络、强化的氢键结合、高效的应力传递能力以及对孔隙结构的优化作用。随着绿色制备技术的进步、表面改性策略的成熟以及在高值化领域的应用拓展，纳米纤维素必将在未来高性能、多功能、可持续纸基材料的发展中扮演越来越重要的角色，为实现造纸工业的绿色、高质量发展注入强劲动力。

参考文献

- [1]何鑫,胡建全,刘玉新.纤维素纳米纤维基抗冻双网络凝胶的制备及其应变传感性能研究[J].中国造纸,2025,44(10):114-122.
- [2]周嘉铖,邹小峰,杨祥建,等.纤维素纳米纤维的疏水改性及其在纸张中的应用[J].中国造纸,2024,43(07):160-167.
- [3]秦菊蔓,蒲琇君,马金招,等.明胶/纳米纤维素复合物涂布对纸张性能的影响[J].林产化学与工业,2025,45(04):53-60.
- [4]孙卉,完玲中,吴娟,等.天然微纳米纤维素的制备及其对纸张性能的影响[J].纺织工程学报,2024,2(02):48-54.