

DOI: 10.12326/j.2096-9694.2026019

室温磷光纤维素基透明木材的制备与性能

张 钧¹, 王艳伟², 张馨茹¹, 徐明聪¹, 刘守新¹, 李 伟¹

(1. 东北林业大学木本油料资源利用全国重点实验室, 黑龙江哈尔滨 150040; 2. 久盛地板有限公司, 浙江南浔 313009)



摘要: 当前室温磷光透明木材主要依赖不可降解石油基聚合物作为填充材料, 存在骨架与功能组分相容性欠佳等短板, 难以满足防伪识别及智能光响应等领域对兼具优异光学、机械和可降解特性生物质材料的需求。研究以轻木 (*Ochroma lagopus*) 为研究对象, 采用H₂O₂溶液-蒸汽法脱木质素, 以羧甲基纤维素 (carboxymethyl cellulose, CMC) 为填充物, 制备室温磷光纤维素基透明木材 (room temperature phosphorescent cellulose-based transparent wood, RTP-CTW)。结果表明, H₂O₂溶液-蒸汽法可高效脱除木质素与半纤维素, 较好保留以纤维素为主体的木材细胞壁骨架。CMC经真空浸渍填充至木材孔隙中, 并与骨架中的纤维素组分形成氢键, 从而降低界面光散射并增强结构结合。RTP-CTW在254 nm紫外光激发下, 于484 nm处发射青蓝色磷光, 磷光寿命450.27 ms、最长余晖达7 s, 磷光量子产率8.12%。CMC中的羧基和羰基发光单元是材料光致发光的主要来源, CMC与木材骨架之间的氢键网络可通过限域作用抑制非辐射跃迁并屏蔽氧气, 使材料表现出蓝色至绿色可调室温磷光。RTP-CTW的最大透光率为81%、最高雾度为92%、导热系数为0.33 W/(m·K), 拉伸强度高于脱木质素木材和CMC, 并在土壤环境中20天内逐渐分解并融入土壤, 展现出良好的降解潜力。同时, RTP-CTW具备湿度响应和加热可恢复的可逆特性, 在防伪识别及智能光响应等领域具有潜力。

关键词: 透明木材; 室温磷光; 纤维素基; 羧甲基纤维素; 脱木质素木材

中图分类号: TB342; S781.7 文献标识码: A 文章编号: 2096-9694 (2026) 03-0038-11

Preparation and Performance of Room Temperature Phosphorescent Cellulose-based Transparent Wood

ZHANG Jun¹, WANG Yanwei², ZHANG Xinru¹, XU Mingcong¹, LIU Shouxin¹, LI Wei¹

(1. State Key Laboratory of Woody Oil Resources Utilization, Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China;

2. Jiusheng Flooring Co., Ltd., Nanxun 313009, Zhejiang, China)

Abstract: Current room-temperature phosphorescent transparent wood mainly relies on non-degradable petroleum-based polymers as fillers. However, such systems suffer from poor compatibility between the wood skeleton and functional components, making it difficult to meet the demand for biomass-based materials with excellent optical, mechanical, and degradable properties in fields such as anti-counterfeiting identification and intelligent photoresponsive applications. In this study, balsa wood

收稿日期: 2026-02-02; 修改日期: 2026-03-18

基金项目: 国家自然科学基金“纤维素手性液晶调控三重态激子发射圆偏振室温磷光机制研究”(32401514); 中央高校基本科研业务费专项资金“木质纤维素基彩色室温磷光透明复合材料的制备及性能研究”(2572026AW37); 中国博士后特别资助项目“纤维素手性室温磷光液晶弹性体的创制与圆偏振光学调控机制”(2025T180548)。

作者简介: 张钧 (1996—), 男, 博士研究生。Email: junzhang@nefu.edu.cn

通讯作者: 李伟, 男, 教授。Email: liwei19820927@126.com

(*Ochroma lagopus*) was used as the raw material. An H_2O_2 bleaching-steam method was adopted for delignification, and carboxymethyl cellulose (CMC) was used as the filler to prepare room-temperature phosphorescent cellulose-based transparent wood (RTP-CTW). The results showed that the H_2O_2 bleaching-steam method efficiently removed lignin and hemicellulose while well preserving the wood cell-wall skeleton mainly composed of cellulose. Through vacuum impregnation, CMC was filled into the wood pores and formed hydrogen bonds with the cellulose components in the skeleton, thereby reducing interfacial light scattering and enhancing structural bonding. Under 254 nm ultraviolet excitation, RTP-CTW emitted cyan-blue phosphorescence at 484 nm, with a phosphorescence lifetime of 450.27 ms, a maximum afterglow duration of 7 s, and a phosphorescence quantum yield of 8.12%. The carboxyl and carbonyl luminescent units in CMC were the main origin of the photoluminescence. The hydrogen-bonding network between CMC and the wood skeleton suppressed non-radiative transitions through a confinement effect and shielded oxygen, enabling tunable room-temperature phosphorescence from blue to green. RTP-CTW exhibited a maximum transmittance of 81%, a maximum haze of 92%, and a thermal conductivity of 0.33 W/(m·K). It shows tensile strength higher than delignified wood and CMC. Moreover, RTP-CTW can degrade in soil within 20 days, indicating good degradation potential. RTP-CTW showed reversible humidity-responsive and heat-recoverable properties, suggesting potential applications in anti-counterfeiting identification and intelligent photoresponsive materials.

Key words: transparent wood; room-temperature phosphorescence; cellulose-based; carboxymethyl cellulose; delignified wood

透明木材通常通过对天然木材进行脱木质素处理, 并填充聚合物制备而成。自1992年德国学者SIEGFRIED FINK首次提出木材透明化的概念以来^[1], 学者围绕脱木质素工艺、填充材料选择及界面复合方式持续开展优化研究, 透明木材在光学调控、节能建筑、功能器件等方向展现出多元化应用潜力^[2-4]。

凭借自身高透光度和高雾度特性^[5-6], 透明木材在光致发光(荧光/磷光)材料领域具备独特优势。通过进一步扩展其光学性能, 实现光的调控与转换, 在建筑装饰发光构件、防伪识别等领域展现出良好的应用前景^[7-9]。目前, 已有研究通过向脱木质素木材中引入荧光粉、碳量子点等发光材料, 并填充聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)、环氧树脂等折射率匹配树脂, 实现透明木材高透光率、光致发光性能和力学性能的协同提升^[10-13], 由此形成以“脱木质素木材-发光材料复合-树脂填充”为核心的光致发光透明木材构筑策略。然而, 现有石油基填充透明木材体系存在降解周期较长、改性策略复杂等问题^[11, 13-15], 限制了其应用与推广。

具备聚集体发光特性的天然非芳香族聚合物^[16-17], 因其可再生性、可加工性和生物相容性等优势, 成为超长有机磷光(ultra-long organic phosphorescence, UOP)材料的理想替代品, 为制备可降解光致发光透明木材提供了新思路。其中羧甲基纤维素(carboxymethyl cellulose, CMC)作为一种典型的可降解纤维素衍生物, 具有良好的光学透过率和润湿性, 其折射率($n=1.51$)与纤维素的折射率($n=1.53$)高度匹配^[18]。同时, CMC具备簇集触发发射(cluster-triggered emission, CTE)效应, 可实现本征发光^[18], 为构建无掺杂型磷光体系提供了可能。

鉴于此, 研究采用 H_2O_2 溶液-蒸汽法对轻木(*Ochroma lagopus*)进行脱木质素处理^[19], 并首次使用CMC作为脱木质素木材骨架的填充相, 构筑室温磷光纤维素基透明木材(room temperature phosphorescent cellulose-based transparent wood, RTP-CTW)。研究旨在明确RTP-CTW结构和性能间的内在关联, 分析其光学性能、磷光特征、力学、隔热和可降解性, 为环保可降解型光致发光透明木材的制备及应用提供理论支撑与技术参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

轻木旋切单板：含水率为8%~12%，气干密度为0.12~0.18 g/cm³，南美洲进口。制备15块尺寸为40 mm×40 mm×2 mm（长×宽×厚）的试样。

化学试剂：去离子水、羧甲基纤维素（黏度800~1 000 mPa·s）、硝酸钾（KNO₃）、六水合氯化镁（MgCl₂·6H₂O）和硝酸钠（NaNO₃）、质量分数30%过氧化氢（H₂O₂）、苯（C₆H₆）、无水乙醇（C₂H₅OH）、丙酮（CH₃COCH₃）、浓硫酸（H₂SO₄，质量分数98%）、氯化钡（BaCl₂·2H₂O）、硝酸（HNO₃，质量分数65%~68%）、甲基橙、亚氯酸钠（NaClO₂，质量分数80%），冰乙酸。外购。

对照材料：钠钙硅平板玻璃（密度2.5 g/cm³）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（polyethylene terephthalate, PET）薄膜（密度1.38 g/cm³）。

1.2 设备仪器

扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪（Nicolet IS20）、荧光分光光度计（Cary Eclipse）、紫外可见分光光度计（Lambda 950）、导热系数仪（TPS2500S）、电子万能力学试验机（CMT6103）、X射线衍射仪（Ultima IV）、稳态/瞬态荧光光谱仪（FLS 980）。

1.3 试验方法

RTP-CTW的制备方法、实物发光图、光致发光机理如图1所示。首先制备脱木质素木材，然后将CMC通过真空浸渍到脱木质素木材内部，干燥后得到RTP-CTW。RTP-CTW具备良好的可加工性，经简单裁剪即可加工成不同图案，在254、310和365 nm紫外光激发下，可产生青蓝色区间内的荧光和蓝绿色区间内的磷光（图1b）。

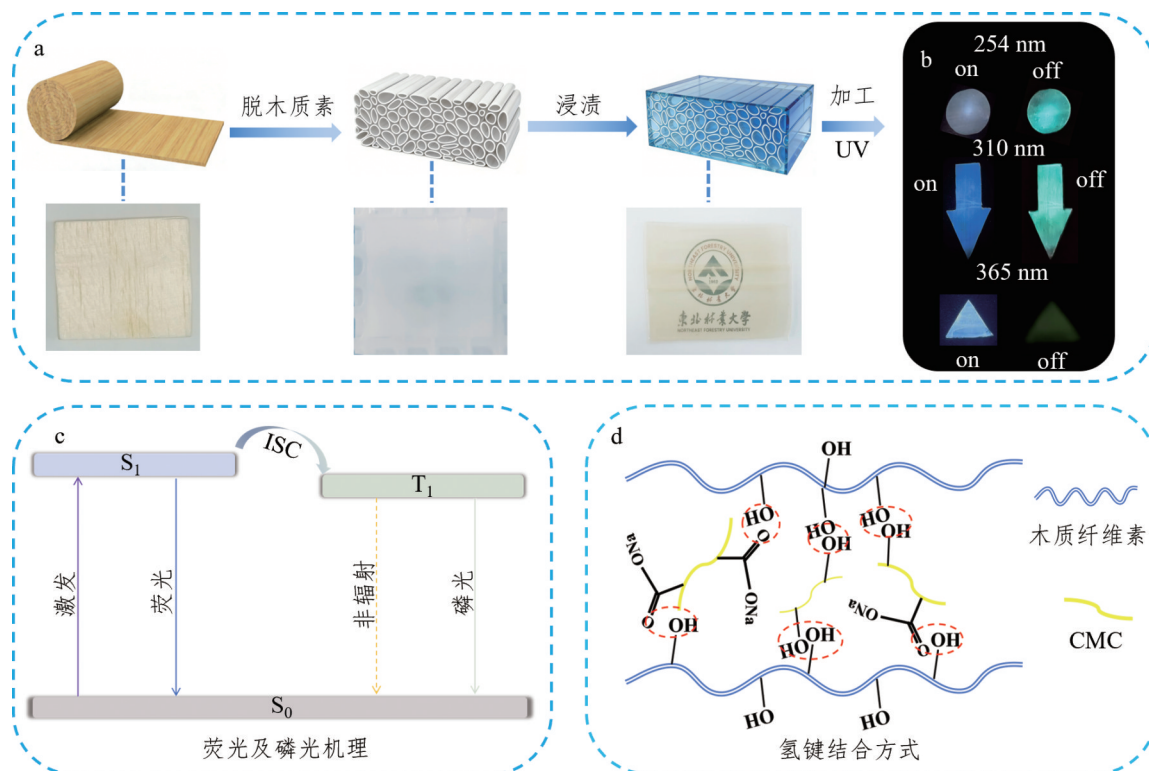


图1 室温磷光纤维素基透明木材的制备示意图、发光实物图和发光机理

Fig.1 Preparation schematic, photographs, and luminescence mechanism of RTP-CTW

在紫外光激发下，CMC羧基中羰基（C=O）的孤对电子发生n→π*跃迁，使电子从基态（S₀）跃迁至单重激发态（S₁）；随后通过系间窜越（intersystem crossing, ISC）过程，部分电子从S₁态转移至三重激发态（T₁），为光致发光提供激发

态基础^[18]。细胞壁骨架与CMC分子间形成的氢键网络通过限域作用，一方面抑制分子内振动、转动导致的非辐射跃迁损耗，另一方面有效屏蔽氧气对三线态激子的猝灭效应，从而保障T₁→S₀的辐射跃迁过程，最终赋予材料可通过激发波长调控、

覆盖蓝绿色谱区间的多色室温磷光性能。

1.3.1 脱木质素木材的制备 根据文献已报道的 H_2O_2 溶液-蒸汽法制备脱木质素木材^[19]。将轻木试样浸渍于温度约95℃、质量分数30% H_2O_2 溶液中(体积300 mL)中7.5 h。将上述样品依次放入温度同样为95℃、质量分数30% H_2O_2 溶液产生的蒸汽装置中2.5 h。最后,将试样用去离子水浸渍洗涤6~8次,以去除脱木质素过程中产生的残留化学物质、杂质和水,得到脱木质素木材。共制备15块脱木质素木材样品。

1.3.2 透明木材的制备 制备工艺参数由前期试验确定。称取10 g CMC于烧杯中,加入去离子水,配制溶液质量分数为2%。将脱木质素木材浸渍于CMC溶液中12 h,再置于真空干燥器中,在0.07~0.08 MPa、室温条件下抽真空处理3次。将试样从真空干燥器中取出,放入60℃的电热鼓风干燥箱中,持续加热直至样品干燥成型。共制备15块RTP-CTW样品。

1.4 性能测试

1.4.1 化学组成与微观结构 通过X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)等分析样品的晶体结构、官能团和微观形貌。木质素、综纤维素和纤维素分别采用GB/T 35818—2018《林业生物质原料分析方法 多糖及木质素含量的测定》、GB/T 2677.10—1995《造纸原料综纤维素含量的测定》以及硝酸-乙醇法测定^[20],半纤维素含量由综纤维素含量减去纤维素含量计算得到。每个指标平行测试3组,取平均值。

1.4.2 光学特征

1) 基础光学特征。使用紫外可见分光光度计,在380~780 nm测量样品的透过率和雾度;使用荧光分光光度计,测量样品的荧光和磷光激发光谱与发射光谱;使用稳态/瞬态荧光光谱仪,测试样品磷光寿命和磷光量子产率。

2) 湿度响应室温磷光特征。通过饱和盐溶液法配置不同的环境湿度,30%、60%相对湿度环境分别采用 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 饱和溶液、 NaNO_3 饱和溶液配置,90%相对湿度环境采用 KNO_3 复配液,即将

饱和 KNO_3 溶液与蒸馏水等体积混合均匀后制得。将木材试样依次放入装有上述溶液的干燥器中(盐溶液液面均控制在容器底部2~3 cm处),密封封装12 h后取出,进行磷光性能的测试。

湿度响应可逆磷光特征测试流程:将样品放入90%相对湿度环境中12 h后测试磷光性能,再移入60℃鼓风干燥箱中加热1 h后再次测试磷光性能。重复上述过程10次,完成测试。

1.4.3 其他性能

1) 导热性能。准备3个样品,使用导热系数仪测量样品导热系数,并与玻璃进行对比。

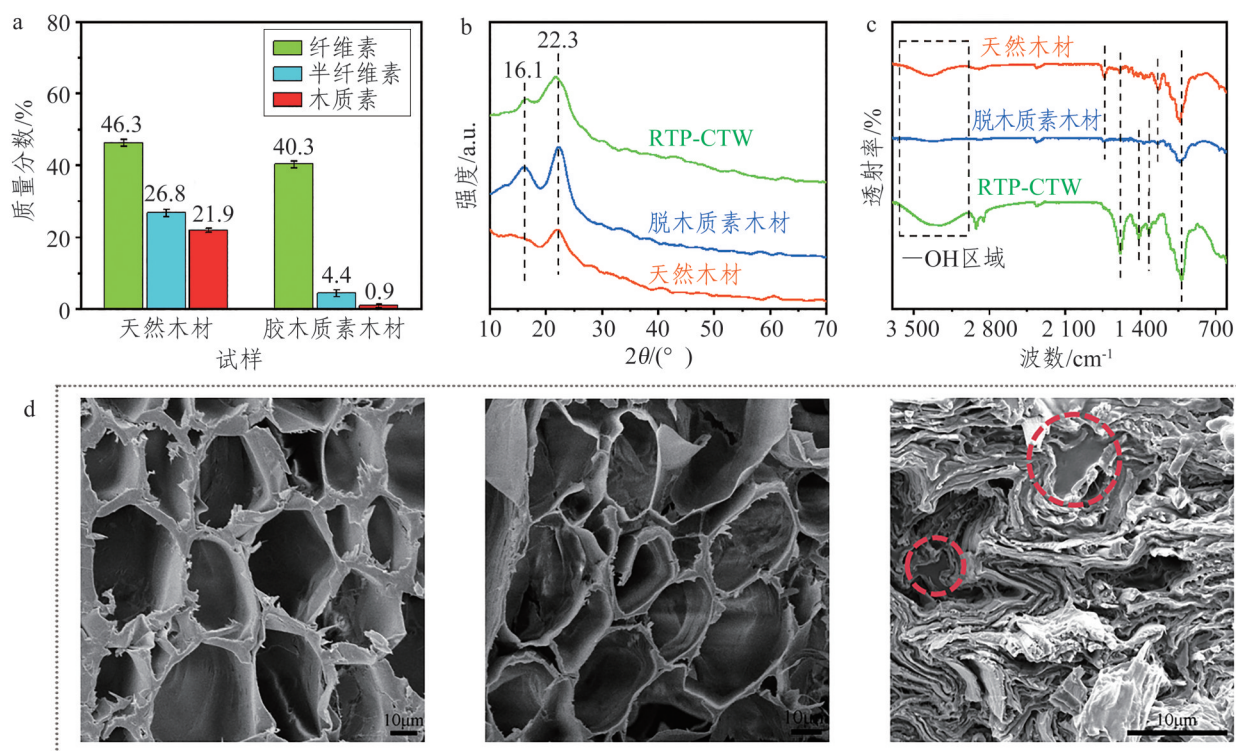
2) 拉伸性能。使用电子万能力学试验机测量样品拉伸强度,并通过应力-应变曲线计算杨氏模量。

3) 可降解性能。对比RTP-CTW与PET在实验室模拟的土壤环境中的降解行为差异,拍摄两种材料实物照片,记录其初始形态稳定性,随后将两种材料置于相同土壤环境(室温条件下)中埋置,在预设时间点(第5、10、15、20 d)观察记录降解状态。

2 结果与讨论

2.1 化学组成与微观结构

天然木材、脱木质素木材与RTP-CTW的三大素含量、XRD光谱图、FTIR光谱图以及SEM图像如图2所示。由图2a可知,天然木材由46.30%的纤维素、26.8%的半纤维素和22.3%的木质素组成。经 H_2O_2 溶液-蒸汽法脱木质素处理后,样品中纤维素含量小幅减少($P>0.05$),而半纤维素和木质素含量显著降低($P<0.01$)。说明 H_2O_2 溶液-蒸汽法表现出较好的组分选择性,可高效脱除半纤维素与木质素,同时最大程度保留细胞壁骨架。这是由于 H_2O_2 分子易形成活性阴离子及自由基(如过氧化氢负离子(HOO^-)、超氧负离子自由基(O_2^-)、羟基自由基($\text{HO}^\cdot$)和过氧化氢自由基($\text{HOO}^\cdot$)等),其通过破坏木质素分子侧链中的不饱和键(如羰基和烯醛结构),形成环氧乙烷中间体,进一步分解成小分子脂肪族化合物,从而导致木材中木质素的氧化、水解和降解,实现木质素脱除^[21]。



注:图2d从左到右分别为天然木材、脱木质素木材与室温磷光纤维素基透明木材的SEM图像。

图2 天然木材、脱木质素木材与室温磷光纤维素基透明木材的化学成分与微观形貌

Fig.2 Chemical component and microstructure of natural wood, delignification wood and RTP-CTW

图2b为天然木材、脱木质素木材与RTP-CTW的XRD曲线。三种材料的特征衍射峰出现在 $2\theta=16.1^\circ$ 和 22.3° 处,为纤维素I型晶体的典型特征峰^[22]。对比天然木材和脱木质素木材的XRD曲线可以观察到,天然木材经 H_2O_2 脱木质素处理后,结晶区衍射峰值明显升高。这是因为脱木质素处理使大量木质素、半纤维素和部分非晶态的纤维素被除去,被包裹的结晶区纤维素暴露出来。对比脱木质素木材和RTP-CTW的XRD曲线可知,RTP-CTW的衍射峰值略有降低。这是由于制备过程中CMC对细胞壁骨架进行填充,作为填充物的CMC本身为非晶态结构,与脱木质素木材中的纤维素通过氢键结合,将部分结晶区的纤维素再次包裹起来,导致衍射峰强度降低。

为分析脱木质素和CMC浸渍对木材化学成分的影响,对透明木材制备过程中各阶段样品进行了FTIR测试,如图2c所示。其中, 1590 cm^{-1} 处峰是由木质素中的苯环骨架引起的^[23]; 1730 cm^{-1} 峰是由半纤维素(木聚糖/葡甘露聚糖)中的羧基引起的。而在 1230 cm^{-1} 处的峰是由于半纤维素的

糖醛酸基团或木质素和半纤维素上羧基的酯键导致的^[24]。通过对比天然木材和脱木质素木材的曲线可以发现, 1590 、 1730 和 1230 cm^{-1} 处的峰随脱木质素处理后,峰值明显降低。表明脱木质素过程实现对木质素和半纤维素的去除。分析脱木质素木材和RTP-CTW的曲线可知,后者在 1590 、 1410 、 1320 和 1050 cm^{-1} 的峰值均明显升高。 1050 cm^{-1} 处为纤维素中糖苷键的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动引起的特征峰^[25]; 1590 cm^{-1} 处是由CMC中羧基负离子($-\text{COO}^-$)的反对称伸缩振动吸收峰导致的; 1410 和 1320 cm^{-1} 处均为CMC中羧基的 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰引起的;上述特征峰的增强共同佐证RTP-CTW中羧基基团的存在,即CMC的成功填充。此外,在 $3500\sim3000\text{ cm}^{-1}$ 区域内,可以观察到 $-\text{OH}$ 特征峰区域。对天然木材和脱木质素木材进行对比发现,脱木质素木材在该区域的特征峰面积相比天然木材减小,这是由于在脱木质素过程中木质素和半纤维素的去除,引起羟基减少。对比脱木质素木材和RTP-CTW发现,该区域的峰面积显著升高,这是因为CMC的部分羟基

可与脱木质素木材中纤维素的羟基通过氢键的方式进行缔合(羧基官能团同理), 基于上述羟基的存在和氢键的作用, 共同导致该区域特征峰面积的增加。

天然木材、脱木质素木材与 RTP-CTW 的横切面 SEM 图像如图 2d 所示。对比天然木材和脱木质素木材可以发现, 经 H_2O_2 处理后, 木材细胞壁变薄, 但结构保留完好, 这为后续填充 CMC 提供了良好基础。从 RTP-CTW 横切面可以观察到, 真空浸渍引起细胞壁骨架内细胞壁皱缩, 细胞壁层状结构叠加, 细胞腔被 CMC 完全填充, 孔隙减少。结合 FTIR 分析, 氢键作用也是细胞壁皱缩、孔隙减少的重要原因。孔隙减少可降低光的散射, 这是木材透光率提高的主要原因。

2.2 光学特征

2.2.1 基础光学特征 RTP-CTW 的基础光学特征如图 3 所示。

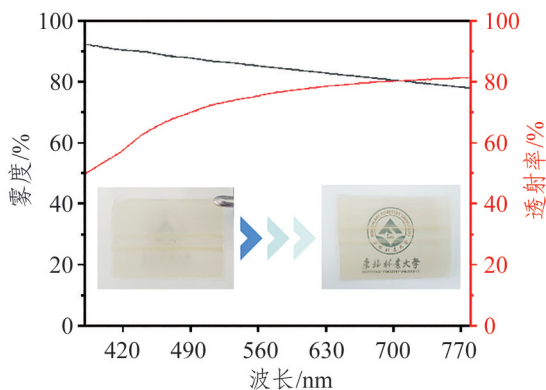


图3 室温磷光纤维素基透明木材的基础光学特征
Fig.3 Basic optical properties of RTP-CTW

RTP-CTW 该材料的最大透光率为 81%, 最高雾度为 92%。从实物图像还可以观察到, 在可见光下当将样品直接放置在校徽图案上时, 能够清晰地看到样品下的图案和文字, 而将样品与校徽之间的距离增加为 1.5 cm 时, 无法观察到样品下的图案和文字, 直观地展现出该材料的高透光率和高雾度特性, 说明上述特性具有对光源的良好分散性。材料的高透光率和高雾度特性使其作为天窗在防眩光(高透光率确保了光线的有效收集, 高雾度则在相同照明条件下扩大了光线的照射区域, 保持室内光分布的一致性, 避免光线直射造成视觉不适)方面具备良好的应用前景。

2.2.2 室温磷光特征 光致发光性能(荧光和磷光)是本研究关注的重点, RTP-CTW 室温磷光特征表征结果如图 4 所示。

图 4a 为 RTP-CTW 的荧光光谱图, 可以观察到材料荧光的最优激发峰位于 348 nm, 对应发射峰为 443 nm (蓝色), 呈现典型的斯托克斯位移(98 nm)。图 4b 为 RTP-CTW 的磷光光谱图, 可知该材料的最优激发峰位于 254 nm, 对应发射峰为 484 nm (青蓝色), 斯托克斯位移达 230 nm。254 nm 激发波长可为材料电子跃迁提供充足能量, 促使发光基团完成从基态 (S_0) 到单重激发态 (S_1) 的跃迁, 以及 ISC 过程中 $S_1 \rightarrow T_1$ 的能级跨越, 其磷光量子产率为 8.12%。其中, 纤维素基体为发光单元提供了良好的刚性环境, 实现了材料内空间相互作用和分子堆积密度的增加^[26], 有效抑制了三线态激子的非辐射弛豫(如分子振动、转动)和氧气引起的猝灭作用, 从而保障了 $T_1 \rightarrow S_0$ 辐射跃迁的效率。

图 4c 和图 4d 中的磷光寿命曲线与实物发光图共同揭示 RTP-CTW 的余辉特性。由图 4c 可知该材料的磷光寿命为 450.27 ms, 处于肉眼可感知的时间尺度内, 为图 4d 中“UV off”后的余辉发射现象提供了数据支撑, 伴随激发光源的关闭, 表现为亮度随时间逐渐衰减, 最终在约 7 s (254 nm 紫外光激发下) 后趋于熄灭。这一视觉衰减过程与寿命曲线的“快速下降-平缓稳定”特征高度吻合, 验证了材料内刚性环境对非辐射弛豫(如分子振动、转动)的抑制作用, 使辐射跃迁成为三线态激子的主要弛豫途径, 保障了余辉的可观测性。图 4d 中不同激发波长(254、310、365 nm)下的余辉发射差异, 进一步体现了激发波长与磷光性能的关联特点。254 nm 激发下余辉持续时间最长(7 s), 365 nm 激发下最短(2 s), 这是因为 254 nm 更匹配磷光的最优激发能级, 能够高效实现三线态激子的产生; 而 365 nm 更偏向荧光激发, 三线态激子的生成效率较低。

分别使用 254、310 和 365 nm 波长的紫外光激发时, 材料的磷光发射颜色和发射峰均有明显偏移, 从蓝色红移到绿色(图 4d), 发射峰从 484 nm 移至 525 nm (图 4e), 这可能是由于透明木材中

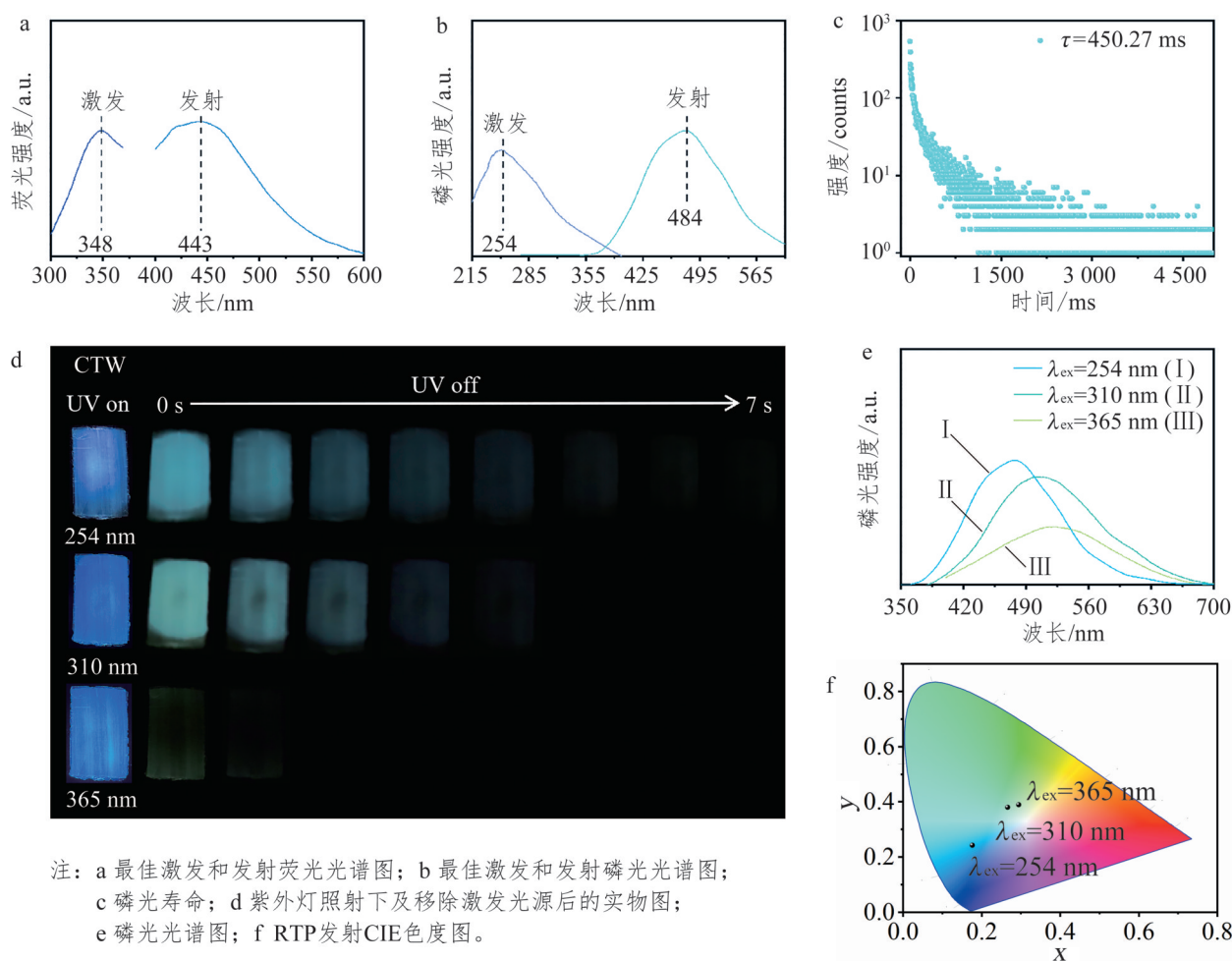


图4 室温磷光纤维素基透明木材的室温磷光特征

Fig.4 Room-temperature phosphorescence properties of RTP-CTW

CMC 羧基的不同聚集状态的小簇和大簇基团的共存, 导致材料磷光发射颜色的偏移^[18]。同时, 254 nm 波长激发的峰强显著高于 310 nm 和 365 nm, 这反映了发射波长与磷光激发能级的匹配度差异。国际照明委员会 (CIE) 坐标图 (图4f) 进一步将光谱数据转化为定量颜色信息, 三种激发波长 (254、310、365 nm) 下的 CIE 坐标分别为 (0.17, 0.24)、(0.26, 0.38)、(0.29, 0.39), 与实物发光图中的视觉效果吻合, 验证了磷光发射颜色的稳定性。这种激发波长依赖的余辉特性, 既反映了发光单元的能级结构特征, 也为材料的场景化应用提供了可调性, 如可通过选择激发波长控制余辉亮度与持续时间, 实现差异化的识别效果。

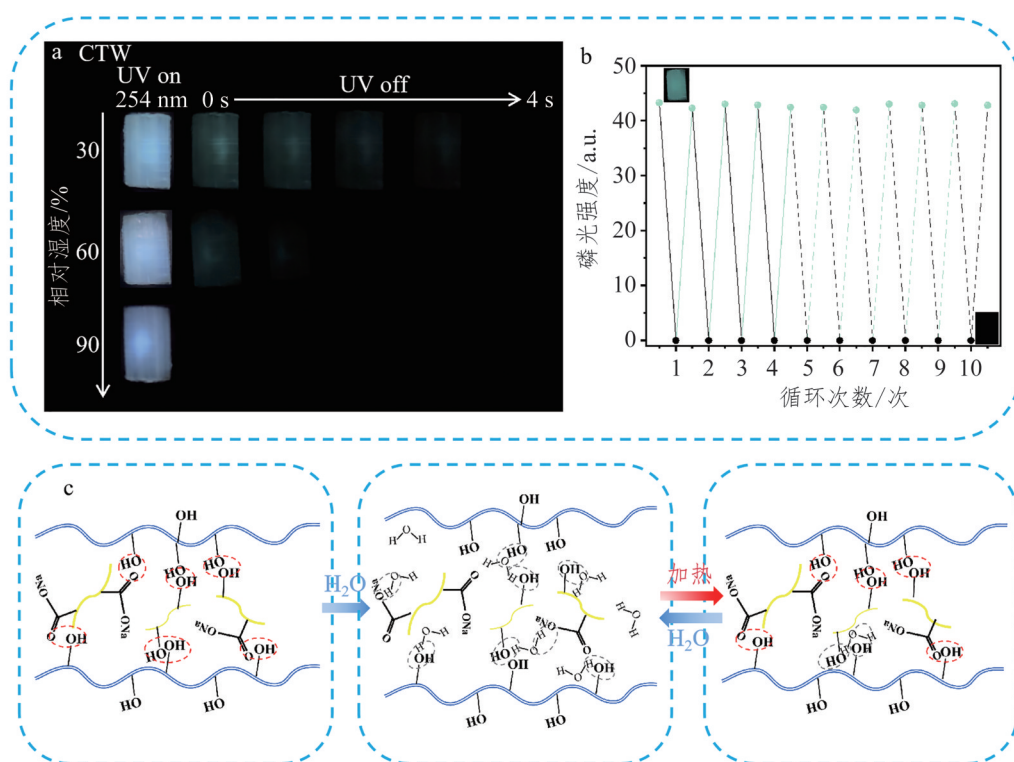
相较于已报道的磷光透明木材, RTP-CTW 的磷光斯托克斯位移 (230 nm) 超过了此前使用稀

土材料掺杂^[27-28]和有机磷光剂掺杂^[29]所制备的透明木材。并且 RTP-CTW 可通过调控激发波长实现磷光颜色从蓝色到绿色的稳定偏移, 这种激发波长依赖性为防伪、显示等场景提供灵活可调性, 是多数仅单一发射颜色的材料所不具备的核心优势。此外, 与 LIU 等^[30]使用碳量子点掺杂所制备的磷光透明木材相比, RTP-CTW 在量子产率 (8.12%) 上更具优势。

2.2.3 湿度响应磷光特征 由于 CMC 和细胞壁骨架均具备一定的亲水性和吸水性, 其中 CMC 被报道在高湿度条件下可吸收质量分数高达 50% 的水分^[31], 同时考虑到 RTP-CTW 中的氢键对水的敏感性影响材料的磷光性能, 通过模拟 RTP-CTW 在不同湿度条件下材料余辉寿命的变化, 验证湿度对材料磷光性能的影响。从图 5a 可以观察到, 将 RTP-CTW 放在不同湿度环境下静置 12 h 后, 随着

环境相对湿度的升高, 材料的余辉持续时间逐渐缩短, 发光亮度同步降低, 这一现象源于水分子对材料内羧酸盐簇的解聚以及对系统内刚性环境(氢键)的破坏^[18]。但其磷光性能可以通过加热的方式逐渐恢复, 通过60 °C加热1 h处理的方式, 可以使吸湿的材料恢复至原有磷光发射强度。通过交替加湿和加热处理, RTP-CTW的室温磷光特征响应切换可以重复进行至少10次循环(图5b), 表现出良好的可逆水分响应室温磷光特征特性。这种可逆特性的机理(图5c), 是因为水分子渗入纤

维素与CMC间的氢键网络, 削弱了氢键对发光单元的刚性限域作用, 稳定了三线态激子; 而加热则通过去除材料内的水分子恢复原有氢键网络^[18], 进而调控基体刚性, 最终实现磷光性能的循环稳定。这一机制体现了RTP-CTW的氢键动态可调/湿度响应特性。结合图1该材料所展示的良好可加工性, 其在智能环境传感(仓储环境湿度警示标签)、防伪与信息加密(多种形状多激发的防伪标识)、智能包装(防潮包装的失效预警logo)等领域具备良好的应用潜力。



注: a余晖持续时间;b磷光发射强度;c氢键相互作用的示意图。

图5 室温磷光纤维素基透明木材的湿度响应磷光特征及氢键相互作用示意图

Fig.5 Humidity-responsive phosphorescence properties and a schematic illustration of hydrogen-bonding interactions of RTP-CTW

2.3 其他性能

2.3.1 拉伸强度 图6a显示了天然木材、脱木质素木材和RTP-CTW的拉伸应力-应变曲线。其中, 脱木质素木材的拉伸强度降低是因木材脱木质素过程中充当细胞壁填充物的木质素被去除, 导致木材纤维素细胞壁管壁变薄。虽然保留了相对完整的细胞壁骨架, 但纤维之间缺少基质形成的结合力, 使拉伸强度明显降低。而在使用CMC对脱木质素木材进行填充后, 材料的拉伸强度得到了

明显升高, 高于天然木材和CMC膜。这是因为CMC填充后, 细胞壁纤维素间孔隙减少、坍塌收缩, 使得细胞壁骨架与CMC以及与纤维素之间通过氢键形成较强的结合力^[18-19]。

2.3.2 隔热特征 如图6b所示, 通过对比玻璃(1.00 W·m⁻¹·K⁻¹)和RTP-CTW(0.33 W·m⁻¹·K⁻¹)的导热系数可知, RTP-CTW的导热系数显著低于玻璃($P < 0.01$)。透明木材的导热系数较低, 可能是由于木材细胞壁(主要是纤维素和半纤维素)

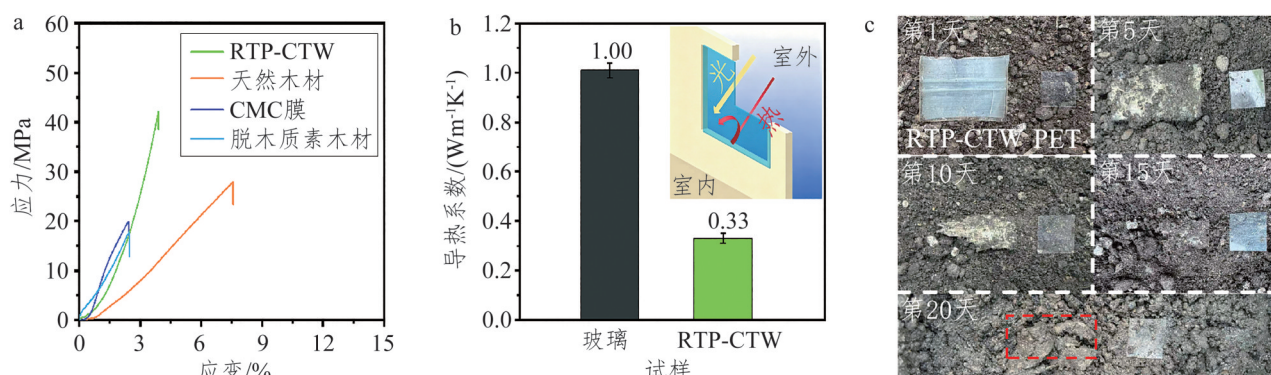


图6 室温磷光纤维素基透明木材的拉伸强度、隔热性能和可降解性能

Fig.6 Tensile strength, thermal insulation performance, and biodegradability of RTP-CTW

的高声子阻力和多界面的声子散射效应导致的^[19]。图6b内展示将RTP-CTW设计用作天窗时的隔热效果示意图,期望扩展材料在光学材料领域应用范围和前景。与此前报道的透明木材相比,RTP-CTW在隔热性能方面具备一定优势。RTP-CTW低于美学透明木材($0.41 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)^[32]、大豆树脂基透明木材($0.42 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)^[33],与环氧树脂基透明木材($0.33 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)^[33]相当。RTP-CTW在保持低导热系数的同时,无需依赖复杂的结构设计^[32](选择性脱木质素工艺)或高价生物基树脂^[33](大豆树脂),制备成本降低。

2.3.3 可降解性能 将RTP-CTW与PET放入土壤前的实物照片如图6c所示,表明材料的初始形态稳定性。降解第5d可以观察到,材料表面已出现明显的土壤附着与局部崩解,这是土壤微生物(如纤维素分解菌)对CMC基体的酶解作用启动的标志。CMC作为天然多糖衍生物,其分子链中的 β -1,4糖苷键易被土壤中糖苷水解酶断裂,导致材料基体逐步溶胀、碎片化。第10d和第15d时,材料已失去宏观完整性,仅残留部分细胞壁骨架;第20d明显降解融入土壤,仅能通过标记识别原始位置。与PET相比,其在环境友好性上具有显著优势。

相较于此前文献报道的石油基(如PMMA与环氧树脂)透明木材,RTP-CTW的可降解性亦呈现出显著优势。PMMA浸润的透明木材因PMMA难以生物降解,主要依赖焚烧或填埋的方式处理,对环境产生潜在影响^[15];环氧树脂基透明木材虽然具备优异的力学与光学性能,但环氧树脂的化学

惰性导致其降解周期显著延长,且降解过程中可能释放有害中间体^[14]。相比之下,RTP-CTW无需复杂处理即可在自然土壤环境中快速降解,且降解产物无二次污染,体现其优异的环境友好性。并且,RTP-CTW所用的原料具备可再生且工业化制备成熟的优势,本研究所用CMC仅需简单配制水溶液即可使用,无额外单体聚合、交联剂添加等成本环节。与有机溶剂置换的石油基透明木材相比,CMC水溶液对脱木质素细胞壁骨架的润湿性更好,真空浸渍效果更优,工艺相对简便。

然而,RTP-CTW在大尺寸样品的规模化制备方面仍存在一定工艺短板。由于其主要依赖60℃低温干燥成型,样品尺寸增大后易出现水分分布不均、翘曲变形或开裂等问题。为保证结构均一性和尺寸稳定性,后续需配套分段控温、梯度干燥等工艺,但这会增加设备要求、能耗和制备周期。相比之下,石油基聚合物的快速固化和成型特性更适合连续化生产。RTP-CTW的大尺寸化制备和规模化应用仍需进一步优化。

3 结论

1) 以轻木为原料,采用H₂O₂溶液-蒸汽法进行脱木质素处理,可有效去除木质素并降低半纤维素含量,同时较好保留以纤维素为主体的木材细胞壁骨架。以羧甲基纤维素(CMC)为填充物,经真空浸渍和干燥后,CMC可填充至脱木质素木材孔隙中,并与木材细胞壁中的纤维素组分形成氢键,从而制备出具有荧光和室温磷光性能的透明木材(RTP-CTW)。该方法无需额外引入发光填

料或复杂化学改性, 制备过程相对简便、环保。

2) RTP-CTW 的荧光最优激发峰位于 348 nm, 对应发射峰为 443 nm (蓝色); 磷光最优激发峰位于 254 nm, 对应发射峰为 484 nm。磷光寿命为 450.27 ms, 磷光量子产率为 8.12%, 最长余辉时间达 7 s。随着激发波长变化, RTP-CTW 的余辉发射峰由 484 nm 红移至 525 nm, 发光颜色由蓝色向绿色变化, 表现出激发波长依赖的多色室温磷光特性。同时, RTP-CTW 具有较好的综合性能, 其最大透光率为 81%, 最高雾度为 92%, 较高的拉伸强度, 导热系数为 $0.33 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; 土壤埋置 20 d 后, 材料宏观形态明显破碎并与融入土壤, 表现出良好的土壤环境降解潜力。

3) RTP-CTW 具有湿度响应和加热恢复的可逆磷光特性。在 30%~90% 相对湿度范围内, 随着相对湿度升高, 水分子进入材料内部并削弱 CMC 与木材细胞壁之间的氢键网络, 导致余辉时间由 4 s 缩短至 0 s, 发光亮度降低。经 60 °C 加热处理后, 材料中的水分被去除, 氢键网络得到恢复, 磷光性能随之恢复。该湿度响应-加热恢复过程可循环至少 10 次, 说明 RTP-CTW 具有较好的可逆性和循环稳定性, 在防伪识别、湿度响应标签和智能光响应材料等领域具有应用潜力。

参考文献:

- [1] FINK S. Transparent wood: a new approach in the functional study of wood structure[J]. *Holzforschung*, 1992, 46(5): 403-408.
- [2] 唐启恒, 邹淼, 张镭, 等. 米级透明木单板的制备及性能[J]. *木材科学与技术*, 2023, 37(5): 47-52.
TANG Q H, ZOU M, ZHANG L, et al. Preparation and performance of meter-scale transparent wood veneer[J]. *Chinese Journal of Wood Science and Technology*, 2023, 37(5): 47-52.
- [3] 刘本珍, 吴玉章, 屈伟, 等. 基于 EGDE 改性氨基树脂的耐水型透明木材防火涂料制备与性能[J/OL]. *林业工程学报*. DOI: 10.13360/j.issn.2096-1359.202604025.
LIU B Z, WU Y Z, QU W, et al. Preparation and characterization of water-resistant transparent wood fireproof coatings based on EGDE-modified amino resins[J/OL]. *Journal of Forestry Engineering*. DOI: 10.13360/j.issn.2096-1359.202604025.
- [4] 刘宇航, 彭鱼艺, 罗家毅, 等. 光致变色透明木材材料的制备研究[J]. *绿色包装*, 2026(6): 7-11, 20.
LIU Y H, PENG Y Y, LUO J Y, et al. Research on the preparation of photochromic transparent wood materials[J]. *Green packaging*, 2026(6): 7-11, 20.
- [5] 唐启恒, 张镭, 邹淼, 等. 透明木、竹材的研究进展及产业化应用面临的难题[J]. *木材科学与技术*, 2022, 36(6): 1-12.
TANG Q H, ZHANG L, ZOU M, et al. Research progress and difficulties in industrialized application transparent wood and transparent bamboo[J]. *Chinese Journal of Wood Science and Technology*, 2022, 36(6): 1-12.
- [6] 贾里童, 郭明辉, 杜文鑫, 等. 光响应型发光透明木材研究进展[J]. *世界林业研究*, 2023, 36(3): 51-57.
JIA L T, GUO M H, DU W X, et al. Research progress in photo-responsive luminescent transparent wood[J]. *World Forestry Research*, 2023, 36(3): 51-57.
- [7] 徐永建, 张娅倩, 祝萌, 等. 透明木材及其功能化研究进展[J]. *中国造纸*, 2021, 40(5): 88-94.
XU Y J, ZHANG Y Q, ZHU M, et al. Research progress in transparent wood and its functionalization[J]. *China Pulp & Paper*, 2021, 40(5): 88-94.
- [8] ALHARBI H, ALENAZI N A, ALMOTAIRY A R Z, et al. Photoluminescent cellulose nanofibers-reinforced alginate hydrogel with color-tunable and self-healing properties for authentication applications[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2023, 33(10): 3293-3303.
- [9] AL-QAHTANI S, ALJUHAN E, FELALY R, et al. Development of photoluminescent translucent wood toward photochromic smart window applications[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(23): 8340-8350.
- [10] GAN W T, GAO L K, XIAO S L, et al. Transparent magnetic wood composites based on immobilizing Fe_3O_4 nanoparticles into a delignified wood template[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(6): 3321-3329.
- [11] EL-NAGGAR M E, ULLAH S, WAGEH S, et al. Preparation of epoxy resin/rare earth doped aluminate nanocomposite toward photoluminescent and superhydrophobic transparent woods[J]. *Journal of Rare Earths*, 2023, 41(3): 397-405.
- [12] YANG X L, TIAN Z W, DUAN G G, et al. Light-responsive multimode luminescence in photochromism transparent wood for anti-counterfeiting application[J/OL]. *Industrial Crops and Products*, 2024, 219: 119098. DOI: 10.1016/j.indcrop.2024.119098.
- [13] 龙寿富, 张明, 安聪聪. 荧光透明功能木质复合材料的研究进展[J]. *复合材料学报*, 2024, 41(6): 2863-2873.
LONG S F, ZHANG M, AN C C. Research progress in fluorescent transparent functional wood composite materials[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(6): 2863-2873.
- [14] ZHOU N Y, LONG S F, SONG D S, et al. Fabrication of carbon dots-embedded luminescent transparent wood with ultraviolet blocking and thermal insulating capacities towards smart window application[J/OL]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 259: 129358. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.129358.
- [15] RAI R, RANJAN R, DHAR P. Life cycle assessment of transparent wood production using emerging technologies and strategic scale-up framework[J/OL]. *Science of the Total Environment*, 2022, 846: 157301. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.157301.
- [16] SONG B, ZHANG J Y, ZHOU J D, et al. Facile conversion of water to functional molecules and cross-linked polymeric films with efficient clusteroluminescence[J/OL]. *Nature Communications*, 2023, 14: 3115. DOI: 10.1038/s41467-023-38769-y.
- [17] TANG S X, YANG T J, ZHAO Z H, et al. Nonconventional luminophores: characteristics, advancements and perspectives[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(22): 12616-12655.
- [18] PENG Y Y, YAO X K, HU X W, et al. Edible ultralong organic phosphorescent excipient for afterglow visualizing the quality of tablets[J/OL]. *Advanced Materials*, 2024, 36(40): e2406618. DOI: 10.1002/adma.202406618.
- [19] ZHANG J, YING Y L, YI X Y, et al. H_2O_2 solution steaming combined method to cellulose skeleton for transparent wood infiltrated with cellulose acetate[J/OL]. *Polymers*, 2023, 15(7): 1733.

- DOI: 10.3390/polym15071733.
- [20] ZHU L L, DANG B, ZHANG K R, et al. Transparent bioplastics from super-low lignin wood with abundant hydrophobic cellulose crystals[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(41): 13775-13785.
- [21] LI J G, CHEN C J, ZHU J Y, et al. In situ wood delignification toward sustainable applications[J/OL]. Accounts of Materials Research. 2021. DOI: 10.1021/accountsmr.1c00075.
- [22] LEI W Q, LI Z P, FANG C Q, et al. High-efficiency synergistic modification of polylactic acid by micrometer-sized cellulose fibers and cellulose nanocrystals[J/OL]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 307: 142258. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2025.142258.
- [23] ZHENG M, ZHANG K R, ZHANG J, et al. Cheap, high yield, and strong corn husk-based textile bio-fibers with low carbon footprint via green alkali retting-splicing-twisting strategy[J/OL]. Industrial Crops and Products, 2022, 188: 115699. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115699.
- [24] JIANG Z C, YI J, LI J M, et al. Promoting effect of sodium chloride on the solubilization and depolymerization of cellulose from raw biomass materials in water[J]. ChemSusChem, 2015, 8(11): 1901-1907.
- [25] 朱亮亮, 陈太安, 郑永军, 等. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -脱木素木材的制备及其耐光性增强[J]. 林业科学, 2022, 58(3): 129-138.
- ZHU L L, CHEN T A, ZHENG Y J, et al. Preparation and enhanced photostability of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -delignified wood[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2022, 58(3): 129-138.
- [26] VREEMAN G, SUN C C. A powder tabletability equation[J/OL]. Powder Technology, 2022, 408: 117709. DOI: 10.1016/j.powtec.2022.117709.
- [27] EL-NAGGAR M E, ULLAH S, WAGEH S, et al. Preparation of epoxy resin/rare earth doped aluminate nanocomposite toward photoluminescent and superhydrophobic transparent woods[J]. Journal of Rare Earths, 2023, 41(3): 397-405.
- [28] ALDALBAHI A, EL-NAGGAR M E, Khattab T A, et al. Preparation of flame-retardant, hydrophobic, ultraviolet protective, and luminescent transparent wood[J]. Luminescence, 2021, 36(8): 1922-1932.
- [29] WANG X, MENG X, CUI T T, et al. Highly transparent cellulose-based phosphorescent materials with tunable afterglow colors and white emission[J/OL]. Carbohydrate Polymers, 2024, 341: 122309. DOI: 10.1016/j.carbpol.2024.122309.
- [30] LIU Y S, YANG H Y, MA C H, et al. Luminescent transparent wood based on lignin-derived carbon dots as a building material for dual-channel, real-time, and visual detection of formaldehyde gas[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(32): 36628-36638.
- [31] KHAN K A, RHODES C T. Water-sorption properties of tablet disintegrants[J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 1975, 64(3): 447-451.
- [32] MI R Y, CHEN C J, KEPLINGER T, et al. Scalable aesthetic transparent wood for energy efficient buildings[J/OL]. Nature Communications, 2020, 11: 3836. DOI: 10.1038/s41467-020-17513-w.
- [33] ANTONY L, GIURI A, BRUNO S, et al. Fully plant-based and optically transparent wood substrates with improved thermal insulating properties[J/OL]. Advanced Sustainable Systems, 2025, 9(10): e00564. DOI: 10.1002/adsu.202500564.
- (责任编辑 王小青/编校 曹惠敏 向琴)

(上接第 19 页)

- [27] VERVERIS C, GEORGHIU K, CHRISTODOULAKIS N, et al. Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production[J]. Industrial Crops and Products, 2004, 19(3): 245-254.
- [28] 王鹏程, 代永刚, 汪佑宏, 等. 竹龄对梁山慈竹纤维形态特征的影响[J]. 安徽农业大学学报, 2018, 45(5): 853-860.
- WANG P C, DAI Y G, WANG Y H, et al. Effect of age on the fiber morphological characteristics of *Dendrocalamus farinosus*[J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2018, 45(5): 853-860.
- [29] 李光友, 徐建民, 杜志鹄, 等. 尾叶桉家系木材性状的变异研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2010, 30(8): 87-91.
- LI G Y, XU J M, DU Z G /H, et al. Study of variation of six wood traits among *Eucalyptus urophylla* families[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2010, 30(8): 87-91.
- [30] 王锋, 李娜, 刘德浩, 等. 马大相思无性系材性变异研究与综合评价[J]. 桉树科技, 2024, 41(3): 59-65.
- WANG F, LI N, LIU D H, et al. Study and comprehensive evaluation on wood variation of *Acacia mangium* × *A. auriculiformis* clones[J]. Eucalypt Science & Technology, 2024, 41(3): 59-65.
- [31] 翁文源. 杨树木材纤维长度变异及其在造纸中的应用[J]. 湖北林业科技, 2007, 36(2): 31-33.
- WENG W Y. Application of timber fiber length variation and its papermaking for *Populus*[J]. Hubei Forestry Science and Technology, 2007, 36(2): 31-33.
- (本文编校 向琴)