

引用格式: 马帆峰, 叶欣文, 陈力, 等. 竹基纤维素纳米纤丝的制备及对装饰原纸增强与助留效果的影响[J]. 浙江农林大学学报, 2025, 42(6): 1307–1314. MA Fanfeng, YE Xinwen, CHEN Li, *et al.* Preparation of bamboo-based cellulose nanofibrils and their effects on reinforcement and retention of decorative base paper[J]. *Journal of Zhejiang A&F University*, 2025, 42(6): 1307–1314.

## 竹基纤维素纳米纤丝的制备及对装饰原纸增强与助留效果的影响

马帆峰<sup>1,2</sup>, 叶欣文<sup>2</sup>, 陈力<sup>3</sup>, 冯涛<sup>4</sup>, 琚峰<sup>4</sup>, 张腾宇<sup>4</sup>, 吴正宇<sup>4</sup>, 吴强<sup>1,2</sup>

(1. 浙江农林大学 国家木质资源综合利用工程技术研究中心, 浙江 杭州 311300; 2. 浙江农林大学 化学与材料工程学院, 浙江 杭州 311300; 3. 浙江农林大学 国际教育学院, 浙江 杭州 311300; 4. 浙江临安金洲纸业有限责任公司, 浙江 杭州 311300)

**摘要:** 【目的】制备带不同电荷的竹基纤维素纳米纤丝 (cellulose nanofibrils, CNF), 系统评估其对装饰原纸性能的影响, 以探索适合装饰原纸的高性能绿色添加剂。【方法】对竹浆分别采用磷酸化和阳离子化预处理, 结合机械研磨方法, 制备竹基磷酸化 CNF (PCNF) 和阳离子化 CNF (CCNF), 并以直接研磨的竹基 CNF (UCNF) 为对照组。在此基础上, 考察竹基 CNF 浓度对装饰原纸的干湿强度、助留效果和透气度等性能的影响。【结果】竹基 CNF 均可有效提升装饰原纸的干湿强度和助留性, 其中, CCNF 因更小的纤维直径和正电荷特性, 在相同添加量下展现出更高的干湿强度、助留效果和空气透过率, 当 CCNF 添加量为 3.0% 时, 装饰原纸的干、湿强度和灰分质量分数分别提高了 16.6%、22.7% 和 21.6%, 透气度保持良好。PCNF 在湿强度增强方面表现更佳, 3.0%PCNF 添加量的装饰原纸湿强度提高了 35.1%, 但助留效果一般。【结论】竹基 CCNF 在装饰原纸中表现出优异的综合性能, 适合用作高性能绿色添加剂。图 6 参 27

**关键词:** 竹基纤维素纳米纤丝; 磷酸化; 阳离子化; 装饰原纸; 增强; 助留

中图分类号: S781 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2025)06-1307-08

## Preparation of bamboo-based cellulose nanofibrils and their effects on reinforcement and retention of decorative base paper

MA Fanfeng<sup>1,2</sup>, YE Xinwen<sup>2</sup>, CHEN Li<sup>3</sup>, FENG Tao<sup>4</sup>, JU Feng<sup>4</sup>, ZHANG Tengyu<sup>4</sup>, WU Zhengyu<sup>4</sup>, WU Qiang<sup>1,2</sup>

(1. National Wood Resources Comprehensive Utilization Engineering Technology Research Center, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China; 2. College of Chemistry and Materials Engineering, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China; 3. International College, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China; 4. Zhejiang Lin'an Jinzhou Paper Co., Ltd., Hangzhou 311300, Zhejiang, China)

**Abstract:** [Objective] This study prepared bamboo-based cellulose nanofibrils (CNF) of different charges, assessed their effects on decorative base paper properties, and explored high-performance green additives for decorative base paper. [Method] Bamboo pulp underwent phosphorylation and cationization pretreatments, followed by mechanical grinding to obtain bamboo-based phosphorylated CNF (PCNF) and cationized CNF (CCNF), and directly ground bamboo-based CNF (UCNF) was used as the control. The study then examined how the concentration of these bamboo-based CNF impacts dry strength, wet strength, retention, and air permeability of decorative base paper. [Result] Bamboo-based CNF effectively enhanced dry strength, wet

收稿日期: 2025-03-10; 修回日期: 2025-08-11

基金项目: 浙江省“尖兵领雁”科技项目 (2025C02204); 浙江省高等教育学会专项课题 (KT2024425)

作者简介: 马帆峰 (ORCID: 0009-0007-1545-2623), 从事生物质纳米材料研究。E-mail: [1019761288@qq.com](mailto:1019761288@qq.com)。通信

作者: 吴强 (ORCID: 0000-0003-4005-409X), 教授, 博士生导师, 从事生物质复合材料研究。E-mail: [wuqiang@zafu.edu.cn](mailto:wuqiang@zafu.edu.cn)

strength and retention of decorative base paper. CCNF, with its smaller fiber diameter and positive charge, showed higher dry strength, wet strength, retention, and air permeability. At 3.0% addition, CCNF increased dry strength, wet strength, and ash content of decorative base paper by 16.6%, 22.7%, and 21.6%, respectively, while maintaining good air permeability. PCNF performed better in enhancing wet strength, with 35.1% increase at 3.0% addition, but its retention effect was average. [Conclusion] Bamboo-based CCNF exhibits excellent comprehensive performance in decorative base paper and is suitable for being a high-performance green additive. [Ch, 6 fig. 27 ref.]

**Key words:** bamboo-based cellulose nanofibrils; phosphorylated; cationized; decorative base paper; reinforcement; retention

纤维素是地球上储量最丰富的可再生资源<sup>[1-2]</sup>, 纤维素纳米纤丝 (cellulose nanofibrils, CNF) 源于纤维素, 具有绿色无毒、生物相容好、比表面积大、机械强度高特性<sup>[3-5]</sup>, 被广泛应用于生物医学、电子材料、能源存储等领域<sup>[6]</sup>。在众多天然纤维素来源中, 竹子因其生长周期短、富含纤维素、轻质高强等特性, 是制备 CNF 的理想原料<sup>[7]</sup>。CNF 直径通常为 5~50 nm, 其制备主要通过预处理和机械研磨。前期预处理对于降低研磨能耗和细化 CNF 直径非常重要, 预处理方法包括酸解法<sup>[8]</sup>、TEMPO 法<sup>[9]</sup>、酶解法<sup>[10]</sup>、磷酸法<sup>[11]</sup> 和阳离子改性法<sup>[12]</sup> 等。其中, 磷酸化纤维素纳米纤丝 (PCNF) 和阳离子化纤维素纳米纤丝 (CCNF) 作为 CNF 的重要种类, 因其独特的性质而备受研究者关注。PCNF 通过磷酸预处理结合机械研磨的方法制备, 制备过程中, 磷酸氢二铵与纤维素中的羟基发生酯化反应形成磷酸酯键, 破坏了纤维素分子间的氢键, 增加其亲水性和可及度, 使纤维素更容易剥离, 制备的 PCNF 直径细且均匀, 表面带负电荷, 适合规模化生产。CCNF 通过碱处理和阳离子化预处理结合机械研磨制得, 在碱性条件下, 带有阳离子基团的化合物 (如 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵、2,3-环氧丙基三甲基氯化铵等) 与纤维素羟基发生醚化反应, 使阳离子基团与纤维素链共价结合, 具有正电荷特性。

装饰原纸作为家居装饰领域的基础材料, 不仅能够提升产品的美观度, 还能提供耐磨、耐刮擦等保护功能<sup>[13]</sup>, 其性能直接决定了产品的品质。装饰原纸制造过程通常需要添加各种助剂 (如聚酰胺类和环氧化物类等) 以提升纸张的抗张强度、遮盖力及其他功能<sup>[14]</sup>。然而, 当前市场上使用的助剂多为石化产品, 来源不可再生, 还会对环境造成负面影响。CNF 凭借其高长径比和表面丰富的羟基官能团<sup>[15]</sup>, 可作为装饰原纸化学助剂的理想选择。已有研究表明: CNF 可以替代部分化学助剂, 实现装饰原纸的绿色生产<sup>[16-17]</sup>。此外, CNF 还能与有机颜料颗粒形成包络体, 提高颜料的留着率和固定化效果, 进一步提升装饰原纸的品质<sup>[18-20]</sup>。

尽管 CNF 已在装饰原纸领域显示出巨大的应用潜力, 但在 CNF 原料选择及其结构与装饰纸性能关系方面的研究仍显不足。因此, 本研究以竹浆板为原料, 通过磷酸化和阳离子化预处理结合机械研磨制备不同微观结构的竹基 CNF (PCNF 和 CCNF), 并以直接研磨的竹基 CNF (UCNF) 作为对照。在此基础上, 系统研究 3 种竹基 CNF 添加量对装饰原纸的干湿强度、透气性以及助留效果等关键性能的影响, 旨在为装饰原纸行业向绿色化、高性能化和高功能化方向发展提供理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料选择

竹浆板取自宜宾纸业; 磷酸氢二铵  $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ 、尿素  $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 、氢氧化钠 (NaOH)、硝酸银标准溶液 ( $\text{AgNO}_3$ ,  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 为分析纯; 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵 (CHPTAC, 质量分数为 30.0% 的水溶液) 为试剂纯, 均购于阿拉丁试剂公司。金红石型二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) 取自浙江临安金洲纸业有限公司。

### 1.2 竹基 CNF 的制备

竹浆悬浮液制备。取竹浆板 7~10 g, 用高速研磨机粉碎至细绒状, 加去离子水配制成固含量为 0.7% 的竹浆, 浸泡 12 h 待用。

磷酸化预处理。将  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  与  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  按照 1:4 摩尔比加入竹浆悬浮液, 配制成质量分数为

2.0% 的浸泡液; 搅拌 30 min, 过滤并在 70 ℃ 烘箱中干燥至恒量; 随后, 升温至 150 ℃ 固化 30 min; 固化后用去离子水洗涤至中性, 并配制成固含量为 0.7% 的悬浮液<sup>[1]</sup>。

阳离子化预处理。将 NaOH 加入竹浆悬浮液, 调节 pH 为 11.0±0.5, 搅拌 1 h 得到碱竹基纤维素, 去离子水洗涤至中性, 配置成固含量为 2.0% 的悬浮液; 再加入 CHPTAC 进行阳离子改性, 70 ℃ 下搅拌 1.5 h 后, 反应摩尔比为 NaOH:CHPTAC:AGU(葡萄糖单元)=3:2:1。

机械研磨。采用超微粒粉碎机对预处理竹浆(或未处理竹浆)进行两步机械研磨: ①设置磨盘间距为 -150 μm, 研磨 2 次; ②设置磨盘间距为 -200 μm, 研磨 6 次。最终得到对应的竹基 CNF 悬浮液。其中, 未处理竹浆研磨得到的 CNF 为 UCNF, 磷酸化预处理竹浆研磨得到的 CNF 为 PCNF, 阳离子化预处理竹浆研磨得到的 CNF 为 CCNF。

### 1.3 装饰原纸的制备

装饰原纸的制备过程按照企业实际生产条件进行。取原纸浆料 65 g(含质量分数为 30% 的 TiO<sub>2</sub>), 分别添加纸浆固含量 0.5%、1.0%、3.0%、5.0% 的竹基 CNF(UCNF、PCNF 和 CCNF)。将添加了竹基 CNF 的原纸浆料机械搅拌至均匀状态后, 使用抄纸机完成抄纸。最后, 将湿纸置于 170 ℃ 的鼓风烘箱中烘至绝干, 得到用于测试的装饰原纸。

### 1.4 性能与表征方法

1.4.1 纸张力学性能测试 根据 GB/T 12914—2018 中纸张干强度和 GB/T 465.2—2008 中纸张湿强度的测试标准, 使用 LJ-KZ300 型拉力机测试, 纸样尺寸为 120 mm×15 mm, 每组样品测试 10 次, 取平均值, 得到最大拉力。根据最大拉力, 纸张定量和样品宽度, 计算纸张的抗张指数( $T$ ), 公式为:

$$T = \frac{F}{W \times b} \quad \text{其中: } F \text{ 为最大拉力 (N); } W \text{ 为纸张定量 (N} \cdot \text{m}^{-2}\text{); } b \text{ 为样品宽度 (m)}。$$

1.4.2 灰分测试 根据 GB/T 742—2018 中纸张灰分测试标准, 取坩埚并称量, 随后称取一定的绝干纸样, 将纸样放入坩埚灼烧至恒量。将灼烧后质量与绝干纸样质量相除, 即可得到灰分质量分数, 每组样品测试 3 次, 取平均值。

1.4.3 透气性测试 采用 Gurley-4110N 型透气度测试机测定透气度。透气度为单位体积的空气流过纸张所需的时间, 透气度越大, 表明纸张透气性越低。样品为 100 cm<sup>2</sup> 圆形纸片, 每组样品测试 3 次, 取平均值。

1.4.4 电导率测定 PCNF 的磷酸基团通过电导滴定法测定。称取 100 mg 烘干后的 PCNF 样品, 分散于 100 mL 去离子水中。用 10 mmol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH 溶液进行滴定(滴定速度约 1.0 mL·min<sup>-1</sup>)。滴定过程中, 用电导测定仪测定溶液电导率  $C_p$ , 直至电导率直线上升, 公式为:  $C_p = \frac{(V_1 - V_0) \times C_1}{m}$ 。其中:  $(V_1 - V_0)$  是滴定过程中消耗的 NaOH 溶液(L);  $C_1$  是 NaOH 溶液的浓度(mmol·L<sup>-1</sup>);  $m$  是所取样品的质量(g)。

CCNF 上的三甲基氯化铵基团通过电导滴定法测定。称取 100 mg 烘干后的 CCNF 样品, 分散于 100 mL 去离子水中。然后, 用 8 mmol·L<sup>-1</sup> 的 AgNO<sub>3</sub> 溶液进行滴定(滴定速度约 0.2 mL·min<sup>-1</sup>)。滴定过程中, 用电导测定仪测定溶液电导率( $C_c$ ), 直至电导率直线上升, 公式为:  $C_c = \frac{(V_1 - V_0) \times C_2}{m}$ 。其中:  $(V_1 - V_0)$  是滴定过程中消耗的 AgNO<sub>3</sub> 溶液(L);  $C_2$  是 AgNO<sub>3</sub> 溶液的浓度(mmol·L<sup>-1</sup>);  $m$  是所取样品的质量(g)。

1.4.5 扫描电子显微镜(SEM) 采用冷场发射扫描电子显微镜观察制备的 UCNF、PCNF、CCNF 样品以及纸样断面的微观形貌, 成像前样品需喷金处理 45~60 s, 电子加速电压为 10 kV。

1.4.6 Zeta 电位 采用 Zeta 电位及粒度分析仪(Zeta PALS)对样品进行电位测试, 将样品用去离子水稀释至 0.5% 浓度进行测试, 取样次数 20 次, 每组样品测试 5 次, 取平均值。

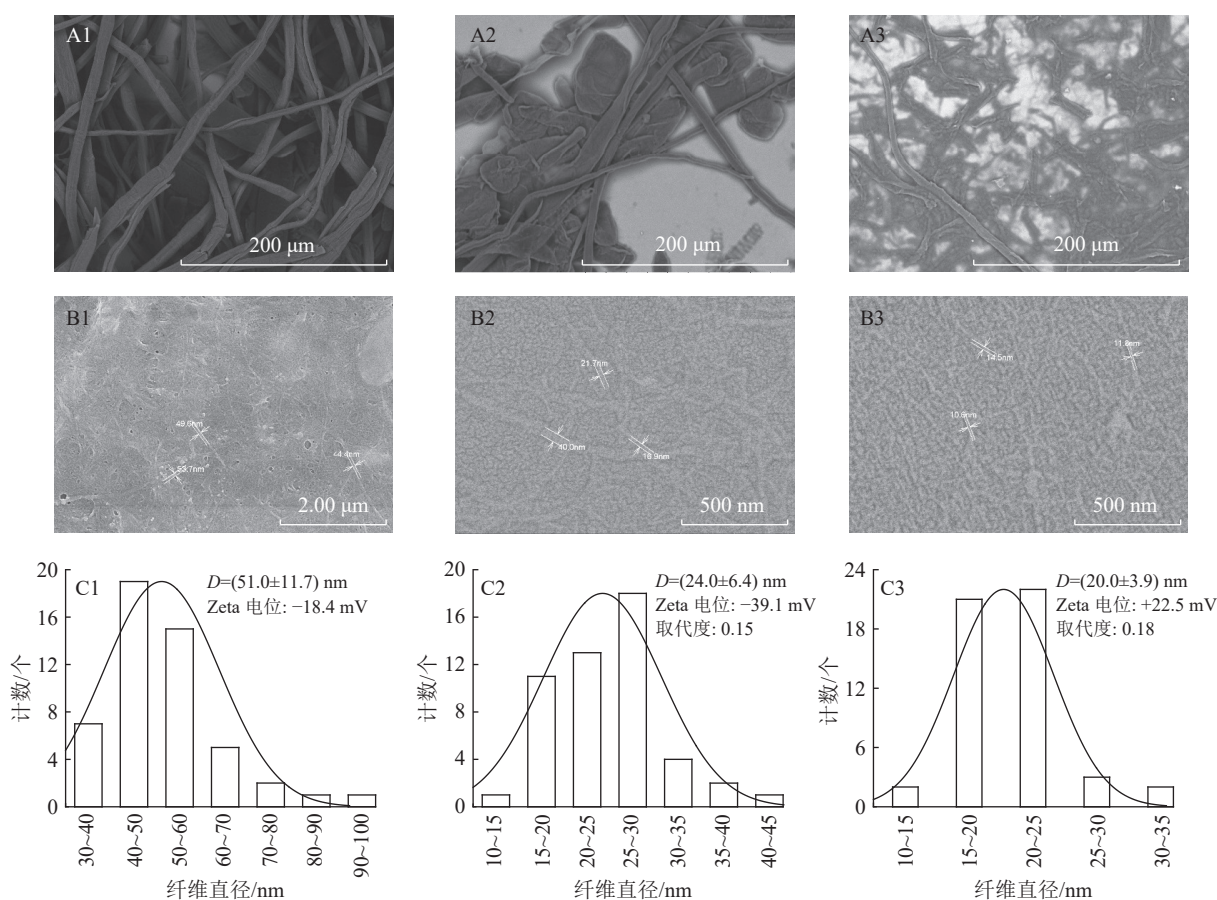
## 2 结果与讨论

### 2.1 竹基 CNF 的微观形貌与电荷分析

图 1A1~A3 分别展示了竹浆纤维、磷酸化和阳离子化预处理竹浆纤维的 SEM 图。竹浆纤维直径为 (22.0±3.6) μm, 表面较为光滑, 经过磷酸化或阳离子化预处理后, 纤维直径分别减少到 (13.0±4.9) μm 和



( $9.0\pm 3.2$ )  $\mu\text{m}$ ，表面变粗糙，表明预处理过程使竹浆纤维溶胀拆解成细小纤维。图 1B1~B3 分别为竹基 UCNF、PCNF 和 CCNF 的 SEM 图，研磨之后竹基 CNF 直径都在 100 nm 以下，相对于 UCNF，PCNF 和 CCNF 的纤维有更好的分丝帚化，形成了细密的纤维网状结构。如图 1C1~C3 所示：UCNF 的纤维平均直径为 ( $51.0\pm 11.7$ ) nm，直径粗且分布宽；PCNF 与 CCNF 的平均直径分别为 ( $24.0\pm 6.4$ ) nm 和 ( $20.0\pm 3.9$ ) nm，直径较 UCNF 减小了 52.9% 和 60.8%，且分布更均匀，表明磷酸化和阳离子化预处理破坏了纤维素的结晶结构，使纤维更容易被机械研磨剥离<sup>[21-22]</sup>。此外，Zeta 电位测定结果显示：由于 UCNF 表面有大量羟基，其研磨后表面带负电，Zeta 电位为 -18.4 mV；PCNF 的 Zeta 电位为 -39.1 mV，主要是磷酸基团的引入增加了纤维素表面的电负性<sup>[23]</sup>，同时增加纤维之间的斥力，提高了 PCNF 在水中的分散性。CCNF 的 Zeta 电位为 +22.5 mV，引入阳离子基团使 CCNF 带有正电。在造纸领域应用中，由于纸浆纤维和填料一般带负电，CCNF 的加入对于体系的电平衡会有促进作用。



A1~A3 分别为未处理、磷酸化预处理、阳离子化预处理的竹浆纤维的 SEM 照片；B1~B3 分别为竹基 UCNF、PCNF、CCNF 的 SEM 照片；C1~C3 分别为竹基 UCNF、PCNF、CCNF 的尺寸统计， $D$  为直径平均值，每组样品取样 50 次。

图 1 不同预处理的竹浆纤维、纳米纤维的 SEM 照片和尺寸统计

Figure 1 Different pretreatment of bamboo pulp fibres, nanofibers and size statistics

## 2.2 竹基 CNF 对装饰原纸抗张指数的影响

从图 2A 可见：随竹基 CNF 含量的提高，装饰原纸的干抗张指数有较明显的提升。当添加量为 5.0% 时，UCNF、PCNF 和 CCNF 装饰原纸的干抗张指数分别比添加量为 0 时提升了 17.8%、37.5% 和 53.1%，这主要是竹基 CNF 具有更大的比表面积，可与纸张纤维形成稳定的氢键网络，增强了纸纤维间的结合力<sup>[22]</sup>。相比 UCNF，PCNF 与 CCNF 具有更好的增强效果，这是由于 PCNF 和 CCNF 具有更小的直径，提升了纳米纤维网络的密度，可与纸浆纤维形成更稳定的氢键网络结构，从而提高纸张的干抗张性能。CCNF 由于带正电荷，可与带负电的纸纤维发生静电相互作用，促进纸张纤维缠结和附着，增强纸张中各组元间的结合力，提高纸张的整体强度和耐久性<sup>[24]</sup>，故在相同添加量下，CCNF 具有更好的增强效果。

从图 2B 可见：随着竹基 CNF 添加量增加，装饰原纸的湿强抗张指数也有较明显的提升。3 种

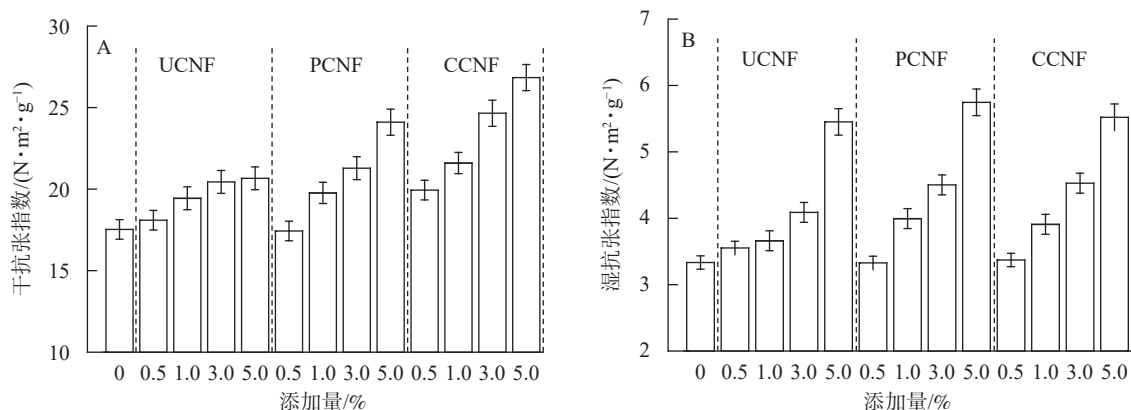


图 2 竹基 UCNF、PCNF 和 CCNF 对纸张干湿抗张指数的影响

Figure 2 Effects of bamboo UCNF, PCNF and CCNF on paper dry and paper wet tensile index

CNF 的增强效果比较接近, 可归因于 CNF 的大比表面积。在添加量为 5.0% 时, UCNF、PCNF 和 CCNF 添加的装饰原纸湿抗张指数分别为 5.45、5.74 和 5.52  $\text{N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 较添加量为 0 时分别提升了 63.6%、72.7% 和 65.8%。PCNF 对湿抗张指数的影响较为明显, 主要是 PCNF 的负电性使其在高添加量和湿润状态下能够更均匀地分散在装饰原纸中, 起到增强的效果, 这种优势有助于在湿态下保持纸张的稳定性, 减少纤维间的滑移。

### 2.3 竹基 CNF 对纸张助留性的影响

灰分是装饰原纸中的  $\text{TiO}_2$  和其他填料, 提高灰分有助于提高  $\text{TiO}_2$  的利用率, 降低生产成本。从图 3 可见: 3 种竹基 CNF 均有助留效果, 这主要归因于其能通过较大的比表面积团聚纤维, 填充纸张纤维空隙, 增加  $\text{TiO}_2$  的留着率<sup>[23-24]</sup>。低添加量下, UCNF 的助留率高, UCNF 添加量为 1.0% 时, 可提升 25.9% 的灰分质量分数, 而 PCNF 和 CCNF 分别为 7.4% 和 18.5%。随着添加量的增加, PCNF 的助留率趋于稳定, 灰分质量分数稳定在 30.0% 左右; 而 CCNF 助留率逐渐提升, 3.0% CCNF 添加量的灰分质量分数达 35.0%, 高于 UCNF 和 PCNF, 这主要是 CCNF 带正电荷, 可有效吸附带负电的  $\text{TiO}_2$ 。助留是一个吸附过程, UCNF 和 PCNF 表面带有负电荷, 尽管能够通过氢键作用吸附周围的填料颗粒, 但同时也受到来自填料和 UCNF、PCNF 间的静电斥力, 添加量越大斥力越大, 因此整体趋势呈现先增后减, 高添加量下, UCNF 电荷密度相对较低, 助留效果反而略高于 PCNF。CCNF 由于带有正电荷, 能够与阴离子组分(如木浆纤维,  $\text{TiO}_2$  等)之间形成吸引相互作用, 促进纤维之间的粘结, 从而吸附更多的无机填料<sup>[25]</sup>。因此, CCNF 的助留效果更好。

### 2.4 竹基 CNF 对纸张透气性的影响

纸张透气性对纸张后期涂覆、浸渍、印刷等工艺有重要作用, 通常装饰原纸是由平均长度为 1.0~1.5 mm, 平均直径为 20~30  $\mu\text{m}$  的纤维堆叠、交织构成, 其中有大量尺寸为数百纳米至几微米的孔

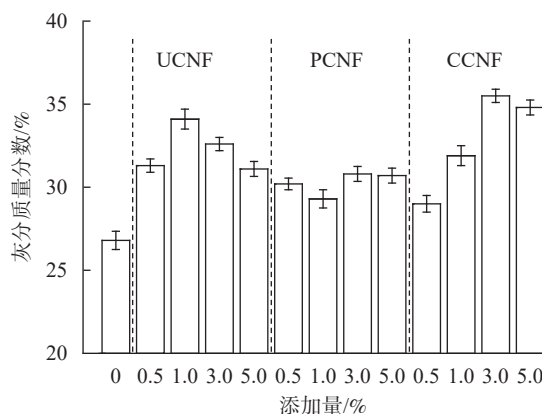


图 3 竹基 UCNF、PCNF 和 CCNF 对纸张助留性的影响

Figure 3 Effect of bamboo-based UCNF, PCNF and CCNF on retention of paper

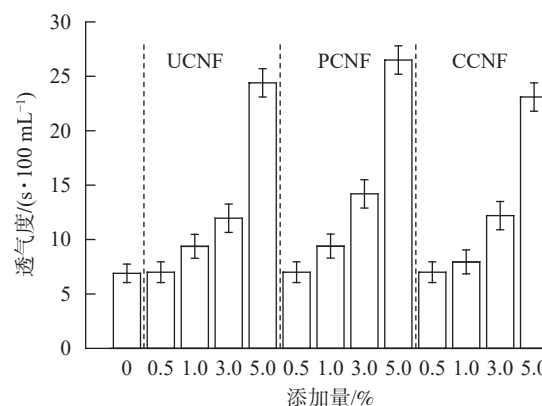


图 4 竹基 UCNF、PCNF 和 CCNF 对纸张透气性的影响

Figure 4 Effect of bamboo-based UCNF, PCNF and CCNF on paper permeability

隙, 这些孔隙的比例和分布直接影响纸张的透气性。由图 4 可见: 随着 3 种竹基 CNF 添加量增加, 纸张透气性逐渐降低, 这主要是由于竹基 CNF 及其团聚的无机填料颗粒大量填充在纸张的间隙中, 封闭或缩小了纤维间的孔隙。在低添加量下 (0.5%、1.0% 和 3.0%), 装饰原纸的透气性下降不明显, 这可能是由于低添加量下 CNF 仅附着在粗纤维外围, 并未完全阻隔孔道。当添加量达 5.0% 时, 由于 CNF 的不断叠加和累积, 透气性明显降低。相比 UCNF, PCNF 的添加对透气性的影响更为明显, 这是因为 UCNF 直径是 PCNF 的 2 倍, 对于小孔隙影响较小, PCNF 直径小且表面带有负电荷不易团聚, 因此会穿插进入纸张细微缝隙, 影响纸张透气性。CCNF 与 UCNF 对原纸透气度影响基本一致, 这可能是由于 CCNF 携带的正电荷能够吸附更多无机填料, 无机填料间的孔隙得以保留, 因此透气性较好<sup>[26]</sup>。

## 2.5 竹基 CNF 对装饰原纸微观结构的影响

由图 5 可知: CNF 与纸浆纤维形成有效的缠绕包覆结构, 这种物理缠结增加了纸浆纤维间的接触面积和相互作用, 降低了纤维间的孔隙率, 是提高装饰原纸强度和  $\text{TiO}_2$  助留率的主要原因。CCNF 与带负电的纸浆纤维会产生静电吸引作用, 形成“核-壳”式包覆结构 (图 6), 起到更好的助留效果。

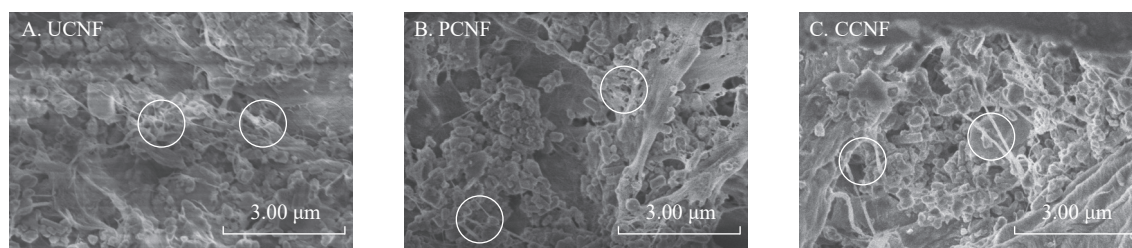


图 5 竹基 UCNF、PCNF 和 CCNF 对装饰原纸微观结构的影响  
Figure 5 Effect of bamboo-based UCNF, PCNF and CCNF on the microstructure of decorative base paper

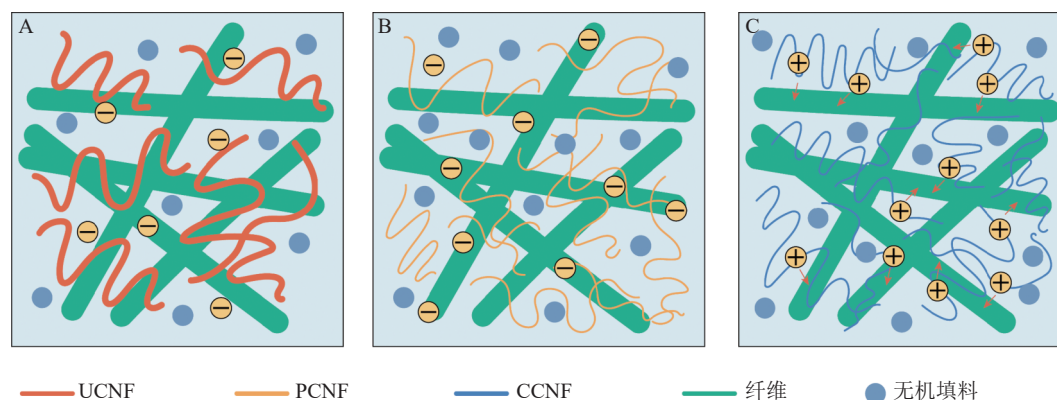


图 6 竹基 UCNF、PCNF 和 CCNF 对装饰原纸增强示意图  
Figure 6 Bamboo base UCNF, PCNF and CCNF on decorative base paper enhancement diagram

图 6 系统阐释了 3 种竹基 CNF 在装饰原纸中的多尺度作用机理。UCNF 主要通过表面羟基与纸浆纤维形成缠绕网络 (图 6A), 其纳米级纤维既作为应力传递的桥梁增强界面结合, 又通过物理截留作用提升  $\text{TiO}_2$  颗粒的吸附容量, 实现强度与助留的协同改善。相较 UCNF, PCNF 直径更小、负电荷密度更高, 有效克服了 PCNF 自身的团聚倾向, 在浆料体系中形成均匀分散, 这种高电荷密度的纳米网络不仅强化了与纸浆纤维的缠结作用, 更通过增加单位体积内氢键结合位点, 提升了纸页的抗张指数 (图 6B)。CCNF 的小直径和正电荷, 使其与带负电的纸浆纤维及  $\text{TiO}_2$  颗粒间产生强静电吸附<sup>[27]</sup>, 这种电荷中和效应使  $\text{TiO}_2$  颗粒的留着率进一步提升, 具有更好的增强和助留效果 (图 6C)。

## 3 结论

本研究通过磷酸化和阳离子化预处理结合机械研磨制备不同表面化学特性的竹基 CNF, 揭示了其作为造纸功能助剂的构效关系。磷酸化竹基纳米纤维素 (PCNF) 和阳离子化竹基纳米纤维素 (CCNF) 均可提升装饰原纸的干湿抗张指数, CCNF 在提升干抗张强度方面表现更优。在助留性能方面, CCNF 凭借



电荷中和效应, 当添加量为 3.0% 时, 纸页灰分质量分数从 26.8% 提升至 35.5%, 有效截留  $\text{TiO}_2$  颗粒, 且纸页在实现高强度和高留着率的同时, 还保持了良好的透气性能, 实现了强度、留着率与透气性的平衡。这一成果为开发兼具功能性与加工适配性的装饰原纸提供了新的思路。

#### 4 参考文献

- [1] 孙欣然, 李梦艳, 刘柯, 等. 纳米纤维素在造纸中的应用研究进展[J]. *中国造纸*, 2024, **43**(9): 13–19.  
SUN Xinran, LI Mengyan, LIU Ke, *et al.* Research progress on application of nanocellulose related in papermaking [J]. *China Pulp & Paper*, 2024, **43**(9): 13–19.
- [2] 张艳玲, 段超, 董凤霞, 等. 纳米纤维素制备及产业化研究进展[J]. *中国造纸*, 2021, **40**(11): 79–89.  
ZHANG Yanling, DUAN Chao, DONG Fengxia, *et al.* Research advances in nanocellulose preparation and industrialization [J]. *China Pulp & Paper*, 2021, **40**(11): 79–89.
- [3] MAITY C K, DE S, VERMA K, *et al.* Nanocellulose: a versatile nanostructure for energy storage applications[J/OL]. *Industrial Crops and Products*, 2023, **204**: 117218[2025-01-15]. DOI: [10.1016/j.indcrop.2023.117218](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117218).
- [4] LAMM M E, LI Kai, QIAN Ji, *et al.* Recent advances in functional materials through cellulose nanofiber templating[J/OL]. *Advanced Materials*, 2021, **33**(12): 2005538[2025-01-15]. DOI: [10.1002/adma.202005538](https://doi.org/10.1002/adma.202005538).
- [5] PESSAN C C, BERNARDES J S, BETTINI S H P, *et al.* Oxidized cellulose nanofibers from sugarcane bagasse obtained by microfluidization: morphology and rheological behavior[J/OL]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, **304**: 120505[2025-01-15]. DOI: [10.1016/j.carbpol.2022.120505](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120505).
- [6] YANG Hongbin, BAI Long, DUAN Yaxin, *et al.* Upcycling corn straw into nanocelluloses via enzyme-assisted homogenization: application as building blocks for high-performance films[J/OL]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, **390**: 136215[2025-01-15]. DOI: [10.1016/j.jclepro.2023.136215](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136215).
- [7] 牛思杰, 王娜, 崔百祥, 等. 不同竹龄和部位对毛竹纤维形态及结晶度的影响[J]. *浙江农林大学学报*, 2023, **40**(2): 446–452.  
NIU Sijie, WANG Na, CUI Baixiang, *et al.* Effects of different ages and positions on fiber morphology and crystallinity of *Phyllostachys edulis* [J]. *Journal of Zhejiang A&F University*, 2023, **40**(2): 446–452.
- [8] 陈宇飞, 吴强, 徐光密, 等. 五节芒纤维素纳米晶体制备工艺的正交分析[J]. *浙江农林大学学报*, 2014, **31**(3): 399–403.  
CHEN Yufei, WU Qiang, XU Guangmi, *et al.* Orthogonal experiments and analysis on cellulose nano-crystals extracted from *Miscanthus floridulus* [J]. *Journal of Zhejiang A&F University*, 2014, **31**(3): 399–403.
- [9] 李秀雯, 姜学泓, 王静芳, 等. TEMPO 氧化法制备五节芒纤维素纳米纤丝及其悬浮液稳定性和流变行为表征[J]. *浙江农林大学学报*, 2016, **33**(4): 667–672.  
LI Xiuwen, JIANG Xuehong, WANG Jingfang, *et al.* Stabilization and rheological behavior of *Miscanthus floridulus* cellulose nanofibril prepared by TEMPO-mediated oxidation [J]. *Journal of Zhejiang A&F University*, 2016, **33**(4): 667–672.
- [10] 赵锦漪. 球磨预处理辅助酶解促进竹纤维糖化与纳米纤维丝化研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2024.  
ZHAO Jinyi. *Study on Ball Milling Assisted Enzymatic Hydrolysis of Bamboo Fiber for Enhanced Saccharification and Nanofibrillation* [D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2024.
- [11] ZHANG Shanshan, LI Shineng, WU Qiang, *et al.* Phosphorus containing group and lignin toward intrinsically flame retardant cellulose nanofibril-based film with enhanced mechanical properties[J/OL]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, **212**: 108699[2025-01-15]. DOI: [10.1016/j.compositesb.2021.108699](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108699).
- [12] 王佳溪, 苏艳群, 刘金刚. 阳离子化纤维素纳米纤丝的制备技术及应用进展[J]. *中国造纸学报*, 2022, **37**(2): 94–101.  
WANG Jiayi, SU Yanqun, LIU Jin'gang. Advances in preparation and application of cationic cellulose nanofibril [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2022, **37**(2): 94–101.
- [13] 崔晖. 装饰纸新产品发展现状及对原纸性能的要求[J]. *中国人造板*, 2022, **29**(9): 6–9.  
CUI Hui. Development of new decorative paper products and requirements for performance of base paper [J]. *China Wood-Based Panels*, 2022, **29**(9): 6–9.
- [14] 周通, 王雨潇, 贺靖一, 等. 造纸用湿强剂的研究进展[J]. *中国造纸*, 2024, **43**(2): 126–133.  
ZHOU Tong, WANG Yuxiao, HE Jingyi, *et al.* Research progress of wet strength agents for papermaking [J]. *China Pulp & Paper*, 2024, **43**(2): 126–133.

- [15] 刘雄利, 王安, 王春平, 等. 纤维素纳米纤丝的制备和改性研究进展[J]. 中国造纸, 2020, **39**(4): 74–83.  
LIU Xiongli, WANG An, WANG Chunping, *et al.* Research progress in preparation and modification of cellulose nanofibril [J]. *China Pulp & Paper*, 2020, **39**(4): 74–83.
- [16] 林旷野, 安兴业, 刘洪斌. 纳米纤维素在制浆造纸工业中的应用研究[J]. 中国造纸, 2018, **37**(1): 60–68.  
LIN Kuangye, AN Xingye, LIU Hongbin. Application of nano-cellulose in pulp and paper industry [J]. *China Pulp & Paper*, 2018, **37**(1): 60–68.
- [17] 马倩倩. 纳米纤维素作为桉木浆造纸助剂的研究[J]. 国际造纸, 2013, **32**(6): 21–27.  
MA Qianqian. Nanofibrillated cellulose as paper additive in Eucalyptus pulps [J]. *World Pulp and Paper*, 2013, **32**(6): 21–27.
- [18] 温亚兵, 修慧娟, 王志雄, 等. 纳米纤维素对纸纱原纸有机颜料的留着和固定化研究[J]. 中国造纸, 2023, **42**(4): 64–71.  
WEN Yabing, XIU Huijuan, WANG Zhixiong, *et al.* Study on retention and immobilization of organic pigments on paper yarn original paper by nanocellulose [J]. *China Pulp & Paper*, 2023, **42**(4): 64–71.
- [19] XU Jianfeng, LI Xiaoyan, LIU Ru, *et al.* Dialdehyde modified cellulose nanofibers enhanced the physical properties of decorative paper impregnated by aldehyde-free adhesive[J/OL]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, **250**: 116941 [2025-01-15]. DOI: [10.1016/j.carbpol.2020.116941](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116941).
- [20] 王晓婉, 戴磊, 江峰, 等. TEMPO-氧化纤维素纳米纤维对染料的吸附性能及其在有色纸中的应用研究[J]. 中国造纸学报, 2022, **37**(1): 56–64.  
WANG Xiaowan, DAI Lei, JIANG Feng, *et al.* Dye absorption properties of TEMPO-oxidized cellulose nanofibers and its application in colored paper [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2022, **37**(1): 56–64.
- [21] AGUADO R, MORAL A, TIJERO A. Cationic fibers from crop residues: making waste more appealing for papermaking [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, **174**: 1503–1512.
- [22] MU Keguang, ZHANG Dalun, SHAO Ziqiang, *et al.* Enhanced permeability and antifouling performance of cellulose acetate ultrafiltration membrane assisted by L-DOPA functionalized halloysite nanotubes [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, **174**: 688–696.
- [23] 冷文启, 李金鹏, 徐峻, 等. 细小纤维在制浆造纸工业中的应用研究进展[J]. 造纸科学与技术, 2024, **43**(10): 1–11, 22.  
LENG Wenqi, LI Jinpeng, XU Jun, *et al.* Research progress on application of fine fibers in pulp and paper industry [J]. *Paper Science & Technology*, 2024, **43**(10): 1–11, 22.
- [24] 万春容, 董泽宏, 王凯, 等. 阳离子化纤维素的制备及应用进展[J]. 纸和造纸, 2022, **41**(2): 10–15.  
WAN Chunrong, DONG Zehong, WANG Kai, *et al.* Progress in preparation and application of cationic cellulose [J]. *Paper and Paper Making*, 2022, **41**(2): 10–15.
- [25] 艾婕, 张丽馨, 黄宇涛, 等. 纳米纤维素对纸张性能的影响及在造纸领域的应用[J]. 造纸装备及材料, 2022, **51**(12): 1–3.  
AI Jie, ZHANG Lixin, HUANG Yutao, *et al.* Effect of nanocellulose on paper properties and its application in papermaking [J]. *Papermaking Equipment & Materials*, 2022, **51**(12): 1–3.
- [26] SHARMA M, AGUADO R, MURTINHO D, *et al.* A review on cationic starch and nanocellulose as paper coating components [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, **162**: 578–598.
- [27] ZHANG Xiaoting, ZHAO Yushuang, CHEN Zehong, *et al.* Effect of cationic hemicellulosic fractions from corncob obtained by graded ethanol precipitation on recycled paper strength [J]. *BioResources*, 2018, **13**(2): 4187–4201.