



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116096542 B

(45) 授权公告日 2024. 11. 26

(21) 申请号 202180053907.2

(22) 申请日 2021.07.09

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116096542 A

(43) 申请公布日 2023.05.09

(30) 优先权数据
63/050,484 2020.07.10 US
63/134,936 2021.01.07 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.03.01

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2021/041181 2021.07.09

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/011316 EN 2022.01.13

(73) 专利权人 马里兰大学派克分院
地址 美国马里兰

(72) 发明人 胡良兵 R·米 Q·夏 陈朝吉
李恬

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002
专利代理师 林晓红

(51) Int.Cl.
B27K 3/02 (2006.01)
C08J 9/26 (2006.01)
B27K 3/15 (2006.01)

(56) 对比文件
JP H1148208 A, 1999.02.23

审查员 邱聪慧

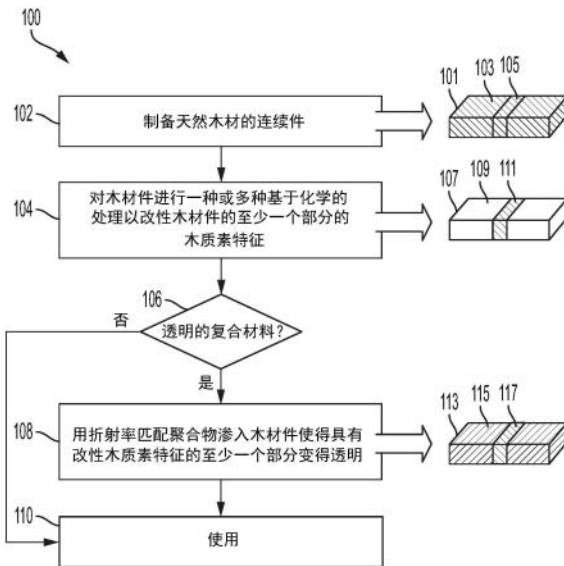
权利要求书4页 说明书34页 附图40页

(54) 发明名称

改性木材和透明木材复合材料以及用于其形成和使用的系统和方法

(57) 摘要

在一些实施方案中,材料包括用折射率匹配聚合物渗透的化学改性木材的连续块。连续块具有对光基本透明的第一部分和半透明或不透明的第二部分。第一部分可以具有比第二部分低的木质素含量。或者,第一部分的发色团状态可以与处于其天然状态的木材的发色团状态不同,而第二部分中的木质素可以保持处于其天然状态的木材的发色团状态。在一些实施方案中,材料包括经化学改性的木材部分,使得处于其天然状态的木材中的木质素的发色团被改变或去除,并且该部分保留了处于其天然状态的木材的木质素的至少70%。还公开了形成这种材料的方法。



1. 一种材料, 包括:

用聚合物渗透的化学改性木材的连续块, 所述化学改性木材保留处于其天然状态的木材的基于纤维素的微观结构, 所述聚合物具有基本上与纤维素的折射率匹配的折射率, 并填充所述微观结构内的开放空间,

其中所述连续块具有第一部分和与所述第一部分相邻的第二部分;

所述第一部分和所述第二部分中的至少一个已经被化学改性, 使得所述第一部分的木质素含量或发色团状态不同于所述第二部分的木质素含量或发色团状态;

所述第一部分和所述第二部分是相同树种并来自同一棵树,

所述第一部分对于波长为600nm的光具有至少85%的透光度, 并且

所述第二部分对于波长为600nm的光具有小于或等于60%的透光度。

2. 根据权利要求1所述的材料, 其中所述第一部分具有比所述第二部分更低的木质素含量。

3. 根据权利要求1所述的材料, 其中处于其天然状态的木材是软木。

4. 根据权利要求1所述的材料, 其中所述第一部分中的木质素去除程度大于第二部分中的木质素去除程度。

5. 根据权利要求4所述的材料, 其中所述第一部分具有不超过10%的处于其天然状态的木材的木质素, 所述第二部分具有至少25%的处于其天然状态的木材的木质素。

6. 根据权利要求4所述的材料, 其中所述第一部分的木质素含量小于或等于3wt %。

7. 根据权利要求4所述的材料, 其中所述第一部分的木质素含量小于或等于1wt %。

8. 根据权利要求4所述的材料, 其中所述第二部分的木质素含量大于或等于7.5wt %。

9. 根据权利要求4所述的材料, 其中所述第二部分的木质素含量大于或等于12.5wt %。

10. 根据权利要求1所述的材料, 其中所述第一部分具有至少90%的处于其天然状态的木材的木质素被化学改性去除, 和所述第二部分具有不超过75%的处于其天然状态的木材的木质素被化学改性去除。

11. 根据权利要求10所述的材料, 其中所述第二部分具有不超过65%的处于其天然状态的木材的木质素被化学改性去除。

12. 根据权利要求1所述的材料, 其中所述连续块对于波长在包括端值在内的200-400nm之间的光具有不超过20%的透光度。

13. 根据权利要求1所述的材料, 其中连续块对于波长为600nm的光呈现出至少50%的雾度。

14. 根据权利要求13所述的材料, 其中所述连续块对于波长在包括端值在内的400-600nm之间的光呈现出至少65%的雾度。

15. 根据权利要求1所述的材料, 其中所述第一部分对应于处于其天然状态的木材的早材区域, 和所述第二部分对应于处于其天然状态的木材的晚材区域。

16. 根据权利要求1所述的材料, 其中:

所述第一部分具有第一密度, 并且所述第一部分中的基于纤维素的微观结构具有由第一细胞壁限定的第一管腔, 所述第一管腔具有第一平均横截面尺寸, 和所述第一细胞壁具有第一平均厚度;

所述第二部分具有第二密度, 并且所述第二部分中的基于纤维素的微观结构具有由第

二细胞壁限定的第二管腔,所述第二管腔具有第二平均横截面尺寸,和所述第二细胞壁具有第二平均厚度;并且

所述第二密度大于所述第一密度,或所述第一平均横截面尺寸大于所述第二平均横截面尺寸,或所述第一平均厚度小于所述第二平均厚度,或前述的任意组合。

17.根据权利要求1所述的材料,其中所述基于纤维素的微观结构具有由细胞壁限定的管腔,所述管腔沿处于其天然状态下的木材的纵向生长方向延伸,形成细胞壁的纤维素纳米纤维也沿所述纵向生长方向延伸并且基本上垂直于处于其天然状态下的木材的径向。

18.根据权利要求17所述的材料,其中连续块的基本上沿径向方向的拉伸强度为处于其天然状态的木材的拉伸强度的至少三倍。

19.根据权利要求17所述的材料,其中连续块的基本上沿径向方向的拉伸强度为至少20MPa。

20.根据权利要求17所述的材料,其中连续块的基本上沿纵向生长方向的拉伸强度为至少60MPa。

21.根据权利要求17所述的材料,其中连续块的基本上沿纵向生长方向的拉伸强度为至少80MPa。

22.根据权利要求1所述的材料,其中所述第一部分具有与处于其天然状态下的木材的发色团状态不同的发色团状态,所述第二部分中的木质素保持处于其天然状态的木材的发色团状态。

23.根据权利要求22所述的材料,其中改变的发色团状态包括通过氧化从木质素中去除发色团。

24.根据权利要求22所述的材料,其中处于其天然状态的木材是硬木或软木。

25.根据权利要求24所述的材料,其中所述第一部分对于包括端值在内的400-800nm范围内的光具有90%或更大的透光度。

26.根据权利要求22所述的材料,其中所述第一部分和所述第二部分两者具有至少70%的处于其天然状态下的木材的木质素。

27.根据权利要求22所述的材料,其中所述第二部分的木质素含量大于所述第一部分的木质素含量。

28.根据权利要求22所述的材料,其中所述第一部分的木质素含量、所述第二部分的木质素含量、或所述第一部分和所述第二部分两者的木质素含量为至少15wt%。

29.根据权利要求22所述的材料,其中所述第一部分和所述第二部分具有不超过30%的处于其天然状态的木材的木质素被化学改性去除。

30.根据权利要求22所述的材料,其中所述连续块对于包括端值在内的200-350nm的范围内的光具有不超过20%的透光度。

31.根据权利要求22所述的材料,其中所述连续块对于波长包括端值在内的200-350nm之间的光具有至少80%的吸收率。

32.根据权利要求22所述的材料,其中所述连续块对于波长为600nm的光呈现出至少50%的雾度。

33.根据权利要求22所述的材料,其中所述连续块对于波长包括端值在内的400-800nm之间的光呈现出至少65%的雾度。

34. 根据权利要求22所述的材料,其中所述第一部分和所述第二部分形成预定图案,所述预定图案独立于处于其天然状态下的木材的基于纤维素的微观结构。

35. 根据权利要求22所述的材料,其中所述基于纤维素的微观结构具有由细胞壁限定的管腔,所述管腔沿处于其天然状态下的木材的纵向生长方向延伸,形成细胞壁的纤维素纳米纤维也沿所述纵向生长方向延伸并且基本上垂直于处于其天然状态的木材的径向。

36. 根据权利要求35所述的材料,其中:

连续块基本上沿径向方向的拉伸强度为处于其天然状态下的木材的拉伸强度的至少40倍;或

连续块基本上沿纵向生长方向的拉伸强度为处于其天然状态下的木材的拉伸强度的至少1.5倍;或

连续块基本上沿径向方向的拉伸强度为至少25MPa;或

连续块基本上沿纵向生长方向的拉伸强度为至少40MPa;或

前述的任意组合。

37. 一种方法,包括:

对木材的连续块进行第一时间的化学处理,以便从连续块内的第一部分和第二部分中去除木质素,同时基本上保持木材的基于纤维素的微观结构,所述第一部分与第二部分相邻,所述第一时间被选择为使得所述第一部分中的木材的木质素的至少90%被去除,而所述第二部分中的木质素的不超过75%被去除;和

用聚合物渗透所述连续块,以填充所述第一部分和所述第二部分的保留的基于纤维素的微观结构内的开放空间,所述聚合物的折射率基本上匹配纤维素的折射率,

其中,在所述渗透之后,所述第一部分对于波长为600nm的光具有至少85%的透光度,并且所述第二部分对于波长为600nm的光具有小于或等于60%的透光度。

38. 根据权利要求37所述的方法,其中所述木材是软木。

39. 根据权利要求37所述的方法,其中在所述处理之后,所述第一部分的木质素含量小于或等于3wt%。

40. 根据权利要求37所述的方法,其中,在所述处理之后,所述第一部分的木质素含量小于或等于1wt%。

41. 根据权利要求37所述的方法,其中,在所述处理之后,所述第二部分的木质素含量大于或等于7.5wt%。

42. 根据权利要求37所述的方法,其中,在所述处理之后,所述第二部分的木质素含量大于或等于12.5wt%。

43. 根据权利要求37所述的方法,其中所述第一部分对应于处于其天然状态的木材的早材区域,和所述第二部分对应于处于其天然状态的木材的晚材区域。

44. 根据权利要求37所述的方法,其中所述化学处理包括亚氯酸钠(NaClO_2)和乙酸的溶液。

45. 根据权利要求37所述的方法,其中所述化学处理包括亚氯酸钠(NaClO_2)的溶液。

46. 根据权利要求45所述的方法,其中所述溶液在处理过程中沸腾。

47. 根据权利要求37所述的方法,其中所述第一时间小于或基本等于5小时。

48. 根据权利要求47所述的方法,其中所述第一时间不超过2小时。

49. 根据权利要求37所述的方法,其中所述渗透包括:
将所述连续块浸入液体聚合物或聚合物前体中;
施加真空以使所述液体聚合物或聚合物前体流入基于纤维素的微观结构中;和
干燥所述液体聚合物或聚合所述前体以在所述连续块的微观结构内原位形成固体聚合物。
50. 根据权利要求49所述的方法,其中所述渗透进一步包括在干燥或聚合过程中压制连续块。
51. 根据权利要求37所述的方法,其中所述聚合物包括环氧树脂。

改性木材和透明木材复合材料以及用于其形成和使用的系统 和方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2020年7月10日提交的发明名称为“图案化的、透明木材和木材复合结构及其制造和使用方法 (Patterned, Transparent Wood and Wood Composite Structures and Methods of Making and Using the Same)”的第63/050484号美国临时申请和2021年1月7日提交的发明名称为“图案化的、透明木材和木材复合结构及其制造和使用方法 (Patterned, Transparent Wood and Wood Composite Structures and Methods of Making and Using the Same)”的第63/134936号美国临时申请的优先权,两者通过引用整体并入本文。

技术领域

[0003] 本公开一般涉及天然木材的加工,更具体地,涉及改性木材和/或透明木材复合材料的形成和使用。

发明内容

[0004] 所公开主题的实施方案提供了改性木材和透明木材复合材料及其形成和使用方法。在一些实施方案中,对连续木块进行化学处理,使得其中的天然部分经历不同程度的木质素去除。例如,连续木块可以是软木,并且在化学处理之后,其早材部分可以脱木质素,而其晚材部分可以保留大量的木质素。随后用折射率匹配聚合物渗透经化学处理的木块将脱木质素部分转变为基本透明,而其他部分对于可见光光谱中的波长保持不透明或半透明。因此,所得木材复合材料可以呈现出由透明的早材部分和半透明或不透明的晚材部分的排列所限定的天然图案。

[0005] 在一些实施方案中,对连续木块进行UV辅助光催化氧化处理,以原位改性其中的木质素,从而将木材的颜色转变为白色。例如,可以用液体氧化剂(例如,过氧化氢)渗透连续的木块,然后随后暴露于UV辐射,以使得从中去除木块内木质素的发色团,同时另外将木质素保留在木材的微观结构内。在一些实施方案中,将液体氧化剂施加到木块的表面和/或将木块暴露于UV光可以形成图案,其将原位改性限制在木块的特定部分。随后用折射率匹配聚合物渗透木块将原位改性部分转变为基本透明,而其他部分对于可见光光谱中的波长保持不透明或半透明。由此,所得木材复合材料可以呈现出由氧化剂和UV光的应用所限定的预定图案,而与木材中的任何根本的天然图案无关。

[0006] 在一个代表性实施方案中,材料包括用聚合物渗透的化学改性木材的连续块。化学改性木材可以保持木材处于其天然状态的基于纤维素的微观结构。聚合物可以具有与纤维素的折射率基本上匹配的折射率,并填充微观结构内的开放空间。连续块可以具有第一部分和与第一部分相邻的第二部分。第一部分和第二部分中的至少一个已经被化学改性,使得第一部分的木质素特征不同于第二部分的木质素特征。第一部分可以对波长为600nm的光基本透明,第二部分可以对波长为600nm的光半透明或不透明。

[0007] 在另一个代表性实施方案中,材料包括化学改性木材的部分,使得天然状态下木材内木质素的发色团被改变或去除。该部分可以保留木材处于其天然状态的木质素的至少70%。该部分还可以保留木材处于其天然状态的基于纤维素的微观结构。

[0008] 在另一个代表性实施方案中,一种方法包括对连续木块进行第一时间化学处理,以便从连续块内的第一部分和第二部分中去除木质素,同时基本上保持木材的基于纤维素的微观结构。第一部分可以与第二部分相邻。可以将第一时间选择为使得第一部分中木材的木质素的至少90%被去除,而第二部分中的木质素的少于75%(例如,不超过65%,或不超过50%)被去除。该方法还可以包括用聚合物渗透连续块,以填充第一部分和第二部分的保留的基于纤维素的微观结构内的开放空间。聚合物可以具有与纤维素的折射率基本匹配的折射率。在渗透之后,第一部分可以对波长为600nm的光基本透明,和第二部分可以对波长为600nm的光半透明。

[0009] 在另一个代表性实施方案中,一种方法包括将第一体积的液体氧化剂施加到连续木块的一部分的外表面,并且在施加期间或之后,将连续木块的该部分暴露于紫外线(UV)辐射。在液体氧化剂的存在下,所述部分内的木质素的发色团可以通过UV暴露原位化学氧化和去除。在暴露之后,施加前该部分中木质素的至少70%被保留。在暴露之后,该部分还可以保持施加前木材的基于纤维素的微观结构。

[0010] 在另一个代表性实施方案中,一种方法包括光催化氧化连续木块的一部分,以便原位化学改性该部分内的天然木质素,以去除其发色团,同时保留其本体芳族骨架。

[0011] 本公开的各种创新中的任意一种都可以组合使用或单独使用。提供该发明内容是为了以简化形式介绍概念的选择,这些概念将在下文的发明详述中进一步描述。本发明内容无意于指定所要求保护的主题的关键特征或本质特征,也无意于用于限制所要求保护主题的范围。通过参考附图进行的如下详细描述,所公开技术的前述及其他目的、特征和优点将变得更加明显。

附图说明

[0012] 下文将参考附图描述实施方案,附图并非必然按比例绘制。在适用的情况下,可以简化或以其他方式不示出一些元件,以辅助说明和描述根本特征。在全部附图中,相同的附图标记表示相同的元件。

[0013] 图1A是根据所公开主题的一个或多个实施方案用于形成改性木材或透明木材复合材料的通用制造方法的简化工艺流程图。

[0014] 图1B-1D是根据所公开主题的一个或多个实施方案用于形成改性木材或透明木材复合材料的替代子例程序的简化工艺流程图。

[0015] 图2A示出根据所公开主题的一个或多个实施方案可用于形成改性木材或透明木材复合材料的天然木材的径向、纵向和旋转切割件。

[0016] 图2B是示出包括基于纤维素的纵向单元的天然木材的微观结构的简化截面图。

[0017] 图2C是加工前具有不同部分的天然木材的连续件的照片。

[0018] 图2D是示出天然木材中不同的早材部分和晚材部分的简化示意图。

[0019] 图2E是天然木材中早材部分和晚材部分沿垂直于纵向木材生长方向的方向上的横截面的扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0020] 图3A是根据所公开主题的一个或多个实施方案的简化示意图,其示出在化学脱木质素和聚合物渗透之后木材复合材料连续件中的不同早材部分和晚材部分。

[0021] 图3B是在化学脱木质素和聚合物渗透之后透明木材复合材料中的早材和晚材部分沿垂直于纵向木材生长方向的方向上的横截面的SEM图像。

[0022] 图3C是加工后的天然图案化透明木材复合材料的连续件的照片。

[0023] 图4A-4B分别示出根据所公开主题的一个或多个实施方案用于形成天然图案化透明木材复合材料的示例性批量制造设施和示例性连续或半连续制造设施。

[0024] 图4C是根据所公开主题的一个或多个实施方案可用于制造设施中的示例性四分之一切片切割布置的透视图。

[0025] 图5A是示出根据所公开主题的一个或多个实施方案的光催化化学氧化和导致木材内木质素的原位结构变化的示意图。

[0026] 图5B示出根据所公开主题的一个或多个实施方案用于通过图案化施加化学氧化剂(例如,过氧化氢)形成改性木材或透明木材复合材料的示例性批量制造。

[0027] 图5C示出根据所公开主题的一个或多个实施方案用于通过图案化暴露于紫外线辐射形成改性木材或透明木材复合材料的示例性批量制造。

[0028] 图5D示出根据所公开主题的一个或多个实施方案用于在没有任何图案的情况下形成改性木材或透明木材复合材料的示例性批量制造。

[0029] 图6示出根据所公开主题的一个或多个实施方案用于形成改性木材或透明木材复合材料的示例性连续或半连续制造设施。

[0030] 图7A是早材部分和晚材部分之间边界处的花旗松(Douglas fir)的基于纤维素的微观结构的SEM图像。

[0031] 图7B-7C分别是图7A的天然花旗松中早材部分和晚材部分的放大SEM图像。

[0032] 图7D是图7A的花旗松管胞的纵向截面的SEM。

[0033] 图7E-7F分别示出天然花旗松中早材部分和晚材部分的孔径分布。

[0034] 图7G分别示出天然花旗松和制造的天然图案化透明木材复合材料中早材部分和晚材部分的细胞壁成分的拉曼光谱。

[0035] 图7H示出制造的天然图案化透明木材复合材料中的细胞壁成分的拉曼光谱。

[0036] 图7I是制造的天然图案化透明木材复合材料中的早材部分和晚材部分在600nm处的透光度的图。

[0037] 图7J是制造的天然图案化透明木材复合材料的连续件的吸收度、透光度和反射比光谱的图。

[0038] 图7K是基于脱木质素处理的持续时间,天然图案化透明木材复合材料的制造的连续件的UV阻隔特性的图。

[0039] 图7L是天然图案化透明木材复合材料的制造的连续件的雾度的图。

[0040] 图7M示出天然图案化透明木材复合材料的单独连续件组装形成定制图案。

[0041] 图8A是在光催化氧化处理以原位形成木质素改性木材之后的归一化木质素含量与处理时间的关系图。

[0042] 图8B是天然木材和原位木质素改性木材的制造的连续件的傅里叶变换红外(FTIR)光谱图。

[0043] 图8C是天然木材和原位木质素改性木材的制造的连续件的X射线衍射(XRD)光谱图。

[0044] 图8D是天然木材和原位木质素改性木材的制造的连续件的X射线光电子能谱(XPS)光谱图。

[0045] 图8E是原位木质素改性木材的制造的连续件在不同位置处的反射光谱图。

[0046] 图8F示出比较原位木质素改性木材(例如,光激性木材)的制造的连续件和制造的脱木质素木材件的宏观尺度和微观尺度图像。

[0047] 图8G-8H是具有定制图案的原位木质素改性木材件的制造的连续件的图像。

[0048] 图9A-9B分别是天然木材、原位木质素改性木材的制造的连续件和透明木材复合材料的制造的连续件的FTIR光谱和木质素含量的图。

[0049] 图9C-9E分别是天然木材、原位木质素改性木材的制造的连续件和透明木材复合材料的制造的连续件的横截面的SEM图像。

[0050] 图9F-9G分别是比较天然木材和透明木材复合材料的纵向(L)和径向(T)切割件的透光度和吸收度光谱的图。

[0051] 图9H是由天然木材的纵向(L)和径向(T)切割形成的透明木材复合材料的制造的连续件的雾度图。

[0052] 图9I是具有定制图案的透明木材复合材料的制造的连续件的图像。

具体实施方案

[0053] 一般注意事项

[0054] 为了本描述的目的,本文描述了本公开的实施方案的某些方面、优点和新颖特征。所公开的方法和系统不应被解释为以任何方式进行限制。相反,本公开涉及各种所公开实施方案的所有新颖的和非显而易见的特征和方面,单独地以及以彼此的各种组合和子组合。所述方法和系统不限于任何特定方面或特征或其组合,所公开的实施方案也不要求存在任何一个或多个特定优点或解决的问题。来自任何实施方案或实施例的技术可以与在任何一个或多个其他实施方案或实施例中描述的技术相结合。鉴于可以应用所公开技术的原理的许多可能的实施方案,应当认识到,所示实施方案仅是示例性的,不应当被视为限制所公开的技术的范围。

[0055] 尽管为了方便呈现,以特定的顺序对一些公开方法的操作进行了描述,但是应当理解,这种描述方式涵盖重新排列,除非下文给出特定语言要求特定的顺序。例如,在一些情况下,按顺序描述的操作可以重新排列或同时执行。此外,为了简单起见,附图可以不示出所公开的方法可以与其他方法结合使用的各种方式。此外,说明书有时使用诸如“提供”或“实现”的术语来描述所公开的方法。这些术语是所执行的实际操作的高级抽象。对应于这些术语的实际操作可以根据具体实施方式而变化,并且本领域普通技术人员容易辨别。

[0056] 除非另有说明,否则公开的数值范围应理解为指范围内的每个离散点,包括端点。除非另有说明,否则说明书或权利要求中使用的表示组分数、分子量、百分比、温度、时间等的所有数字都应理解为由术语“约”修饰。因此,除非另有隐含或明确指示,或者除非本领域普通技术人员正确理解上下文从而具有更明确的解释,否则所述数值参数为近似值,其可取决于在标准测试条件/方法下所寻求的期望性质和/或检测限,如本领域普通技术人员

所知。当直接且明确地将实施方案与所讨论的现有技术区分开来时,除非记载有词汇“约”,否则实施方案的数值不是近似的。当“基本上”、“大约”、“约”或类似语言与特定值明确结合使用时,应考虑该值的10%以内(含10%)的变化,另有明确说明除外。

[0057] 可以使用方向及其他相对参考来辅助对本文中的附图和原理的讨论,但无意于限制。例如,可以使用某些术语,诸如“内部”、“外部”、“上部”、“下部”、“顶部”、“底部”、“内”、“外”、“左侧”、“右侧”、“前部”、“后部”、“后”等。在处理相对关系时,特别是就所示实施方案而言,在适用的情况下,使用这样的术语来提供一些描述的清晰度。然而,这些术语并不意味着绝对的关系、位置和/或方向。例如,对于一个对象,简单地通过翻转对象,“上部”部分就可以变成“下部”部分。然而,它仍然是相同的部分,并且该对象保持不变。

[0058] 如本文所用,“包含”指“包括”,单数形式“一个”或“一种”或“该/所述”包括复数指称,上下文另有明确规定除外。术语“或”是指所述替选要素的单个要素或者两个或多个要素的组合,上下文另有明确说明除外。

[0059] 尽管存在用于本文所述的各种组件、参数、操作条件等的替代方案,但这并不意味着这些替代方案必然是等效的和/或性能等同。除非另有说明,否则这也不意味着替选方案按优选的顺序列出。除非另有说明,否则下文中定义的任何基团都可以被取代或未被取代。

[0060] 除非另有解释,否则本文中使用的所有技术术语和科学术语具有与本公开所属领域的普通技术人员通常理解的含义。尽管与本文所述方法和材料类似或等效的方法和材料可用于本公开的实践或测试,但下文中描述了合适的方法和材料。材料、方法和实施例仅是说明性的,而无意于限制。根据以下详细描述和所附权利要求,本公开主题的特征将是明显的。

[0061] 术语概述

[0062] 提供以下对特定术语和缩写的解释说明以便于描述所公开主题的各个方面,并指导本领域普通技术人员实践所公开的主题。

[0063] 连续件:取自一棵树并经过加工的一个连续木材件,与通过连接或组合多个子件(例如,层合)形成的单件形成对比。在一些实施方案中,所述加工在连续木材件内形成具有不同木质素特征的部分或区域。

[0064] 木质素特征:在一些实施方案中,木质素特征是指木材部分中天然存在的或天然的木质素的含量。因此,不同的木质素特征可以指加工后一个木材部分的天然木质素含量小于相邻的木材部分的木质素含量(例如,使得早材区域基本上脱木质素,而相邻的晚材区域保留大部分或至少一些天然木质素)。替选地或另外,在一些实施方案中,木质素特征是指木材部分中天然存在的或天然形式的木质素。因此,不同的木质素特征可以指一个木材部分中天然木质素被原位改性(例如,通过化学氧化)以改变或去除木质素的发色团而不去除木质素,而相邻的木材部分在加工后保留天然形式的木质素。

[0065] 去木质化:一种木材部分,至少90%的最初在木材部分中的天然木质素从中去除。在一些实施方案中,脱木质素木材部分的木质素含量不超过3wt%,例如小于1wt%。脱木质素之前和之后基于纤维素的材料中的木质素含量可使用本领域已知的技术进行评估,例如,国家可再生能源实验室(NREL)出版的实验室分析程序(LAP) TP-510-42618,“Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass(测定生物质中的结构碳水化合物和木质素)”,2012年3月8日版,以及ASTM国际发布的ASTM E1758-01

(2020), “Standard Test Method for Determination of Carbohydrates in Biomass by High Performance Liquid Chromatography (通过高效液相色谱法测定生物质中碳水化合物的标准试验方法)”, 两者通过引用并入本文。

[0066] 纵向生长方向: 植物从其根部或从其树干所沿着生长的方向, 形成植物细胞壁的纤维素纳米纤维通常与纵向生长方向对齐。在一些情况下, 纵向生长方向通常是垂直的, 或者对应于其蒸腾水流的方向。这与径向相反, 径向从植物的中心部分向外延伸, 通常是水平的。

[0067] 透明的: 对于光的特定波长或光波长范围, 具有至少80%的透光度值 (即透射光的强度与入射光的强度之比)。

[0068] 半透明的: 对于光的特定波长或光波长范围, 透光度值在36%到80%之间。

[0069] 不透明: 对于光的特定波长或光波长的范围, 透光度值小于36%。

[0070] 介绍

[0071] 具有改进的机械性能的透明木材复合材料可以通过保留初始木材材料中天然存在的一些或全部木质素来形成。在现有的透明木材复合材料中, 需要去除初始木材中的大部分或全部 (例如, 至少90%) 木质素, 以获得高透明度 (例如, 对于可见光波长, $>80\%$)。然而, 去除如此大量的木质素会有损于木材的基于纤维素的微观结构的完整性, 从而使后续的制造步骤 (例如, 聚合物渗透) 复杂化和损害复合材料的所得机械强度。

[0072] 在所公开主题的一些实施方案中, 可以对连续木块进行化学处理, 使得其中的天然部分经历不同程度的木质素去除。例如, 连续木块可以是软木, 并且在化学处理之后, 其早材部分可以脱木质素, 而其晚材部分可以保留大量的木质素。随后用折射率匹配聚合物渗透经化学处理的木块将脱木质素部分转变为基本透明, 而其他部分对于可见光光谱中的波长保持不透明或半透明。因此, 所得木材复合材料可以呈现出由透明的早材部分和半透明或不透明的晚材部分的排列所限定的天然图案。此外, 由于晚材部分保留了大量木质素, 与完全脱木质素的木材复合材料相比, 材料的整体机械强度得到了改善。

[0073] 替代地或另外, 在所公开主题的一些实施方案中, 对连续木块进行UV辅助光催化氧化处理以原位改性其中的木质素, 从而将木材的颜色转变为白色。例如, 可以用液体氧化剂 (诸如过氧化氢) 渗透连续木块, 然后随后暴露于UV辐射, 以使木块内木质素发色团从中去除, 而将木质素保留在木材的微观结构内。在一些实施方案中, 将液体氧化剂施加到木块的表面和/或将木块暴露于UV光可形成图案, 其将原位改性限制在木块的特定部分。随后用折射率匹配聚合物渗透木块将原位改性部分转变为基本透明, 而其他部分对于可见光光谱中的波长保持不透明或半透明。由此, 所得木材复合材料可以呈现出由氧化剂和UV光的应用所限定的预定图案, 而与木材中的任何根本的天然图案无关。由于光催化氧化处理不去除木质素或仅去除极少的木质素 (例如, 去除原始木材中木质素的少于30%), 与完全脱木质素的木材复合材料相比, 该材料的整体机械强度得到改善。

[0074] 此外, 现有的透明木材复合材料需要大量的化学品和大量的处理时间来对木材脱木质素, 这可能会降低可制造性。相比之下, 在一些实施方案中, 使用UV辅助光催化氧化处理来加工木材, 以通过液体氧化剂的表面施加来原位改性其中的木质素。因此, 与现有的透明木材加工相比, 可以减少处理时间和化学品的用量。此外, 与可释放有毒氯气的脱木质素剂 (诸如 NaClO_2) 相比, 使用过氧化氢 (H_2O_2) 作为液体氧化剂提供了更环保的工艺, 因为 H_2O_2

只产生水或氧气作为副产物。

[0075] 在一些实施方案中,提供了天然图案化的透明木材复合材料(也称为美学木材)。美学木材可以具有美学特征(例如,完整的木材图案)、优异的光学性能(例如,约80%的平均透光度和约93%的雾度)、良好的紫外线阻隔能力(例如, $\leq 20\%$ 的透光度),以及基于空间选择性脱木质素和折射率匹配的聚合物(例如,环氧树脂)渗透工艺的低热导率($0.24\text{W} \cdot \text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$)。此外,与常规的完全脱木质素工艺相比,美学木材的快速制造工艺(例如,2小时或更短的化学处理)和机械强度(例如, 91.95MPa 的高纵向拉伸强度和 $2.73\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 的韧性)可以实现大规模制造,同时节省大量时间和能量。例如,美学木材可用于节能建筑应用,诸如玻璃天花板、屋顶、透明装饰和室内面板。

[0076] 在一些实施方案中,提供了改性木材(也称为原位木质素改性木材、木质素改性木材或光激性木材)。天然木材中的木质素可以使用原位、快速和可扩展的方法进行改性,特别是通过使用液体氧化剂(例如,过氧化氢)和紫外光(例如,UVA波段的太阳辐射或人工照明)对木材中的天然木质素进行光催化氧化。光催化氧化反应选择性地消除木质素的发色团,同时保持木质素的芳族骨架完整,从而调节木材的光学特性。所得光激性木材保留了其初始木质素含量的约80%,其将继续用作强力粘合剂和防水剂。结果,与木材的脱木质素相比,光激性木材在潮湿环境中呈现出高得多的机械强度(例如,高20倍的拉伸强度和高12倍的抗压强度)、显著的可扩展性(例如,约2米长的样品)和大大减少的加工时间(例如,1至6.5小时相比于4至14小时)。此外,原位木质素改性木材结构可以使用光催化氧化工艺进行图案化,特别是通过将液体氧化剂或UV辐射选择性地应用于木材表面。这种光激性木材的光催化生产可以使得大规模制造可持续的生物来源功能材料,用于一系列应用,包括节能建筑、光学管理以及流体、离子、电子和光学装置。

[0077] 在一些实施方案中,提供了透明木材复合材料(也称为原位木质素改性的透明木材复合材料、人工图案化的透明木材复合材料或简单地称为透明木材)。与光激性木材相似,天然木材中的木质素可以采用紫外线辅助光催化氧化进行改性。这保留了大部分天然木质素作为粘合剂,从而为聚合物渗透提供坚固的木材支架,同时大大减少了化学和能源消耗以及加工时间。在聚合物渗透之后,所得透明木材(例如,厚度为约1mm)对于可见光波长可以呈现出高透光度(例如, $>90\%$)、高雾度(例如, $>60\%$)和优异的导光效果。此外,与光激性木材相似,可以通过选择性应用液体氧化剂(例如,刷涂或印刷)或UV辐射(例如,掩模或激光照射)直接在木材表面上形成图案。与脱木质素木材(例如,拉伸强度为 0.4MPa)相比,木质素改性木材由于改性木质素与良好取向的纤维素原纤维结合的存在而具有显著更高的拉伸强度(例如, 20.6MPa)。

[0078] 方法实施例

[0079] 图1A示出用于形成改性木材或透明木材复合材料的示例性方法100。方法100可以始于加工框102,在加工框102中制备天然木材的连续件101。例如,加工框102的制备可包括切割、移除或以其他方式将木材件与母体树分离。在一些实施方案中,切割可以将天然木材形成基本平坦的平面结构,纤维素纤维的方向平行于结构的平面延伸(例如,纵向切割或旋转切割)或垂直于结构的平面延伸(例如,径向切割)。可选地,在一些实施方案中,所述制备可以包括对天然木材件进行预处理,例如,清洁以去除制备中任何不期望的材料或污染物以用于后续加工,在制备中将基于天然纤维素的材料形成为特定形状以用于后续加工。

(例如,切片成条),或前述的任意组合。在一些实施方案中,天然木材的连续件101可以是软木,其中明确限定的天然部分具有不同的特性诸如早材(EW)区域103和相邻的晚材(LW)区域105。可替代地,在一些实施方案中,天然木材的连续件101可以是硬木或软木,而没有明确限定的天然部分。

[0080] 在加工框104中,可以对天然木材的连续件进行一种或多种基于化学的处理,以改性木材件的至少一个部分的木质素特征。在一些实施方案中,木质素特征改性使得至少一个部分形成为具有与相邻部分不同的木质素特性。例如,在一些实施方案中,木质素特性是经加工木材的连续件107的部分的木质素含量,并且基于化学的处理可以使得一个木材部分109(例如,此前的EW区域103)的木质素含量小于相邻的木材部分111(例如,此前的LW区域105)的木质素含量,如下文中关于图1B进一步详细描述。可替代地,在一些实施方案中,木质素特性是发色团的存在,并且基于化学的处理可以使得一个木材部分109中的发色团被去除,而相邻木材部分111中的发色团被保留,如下文中关于图1C-1D进一步详细描述的。或者,在一些实施方案中,木质素特征改性使得形成具有木质素特性(例如,木质素含量或发色团的存在)的整个连续件。

[0081] 方法100可以进行至决策框106,在决策框106确定是否需要透明的复合材料。如果确定不需要透明的复合材料,例如,用作光激性木材,则方法100可以从决策框106进行到加工框110。否则,如果确定需要透明的复合材料,则方法100可以从决策框106进行到加工框108,其中用折射率匹配聚合物渗透改性木材连续件。

[0082] 在一些实施方案中,加工框108的聚合物渗透可以通过一个或多个真空辅助渗透过程来完成,例如,通过将改性木材浸入液体聚合物或聚合物前体的容器中并向包含容器的腔室施加真空,或如2017年2月3日提交的国际公开No.WO-2017/136714中所述,其通过引用并入本文。聚合物可以是具有与纤维素基本匹配的折射率(例如,具有约1.47的折射率)并且能够渗透到木材微观结构中的任何聚合物。例如,渗透的折射率匹配聚合物可以包括任何类型的热固性聚合物(例如,环氧树脂)、热塑性聚合物(例如,丙烯酸系)、纤维素衍生物(例如,纤维素乙酸酯)和/或功能性折射率匹配材料(例如,液晶或压电材料)。可渗透到改性木材中的聚合物的非限制性实例可包括但不限于通过引用并入上文的国际公开No.WO-2017/136714中描述的那些。在一些实施方案中,聚合物可以是环氧树脂(例如,AeroMarine 300/21环氧树脂)。

[0083] 在一些实施方案中,加工框110还可以包括干燥或使渗透的前体聚合。在一些实施方案中,在干燥或聚合过程中对用渗透的聚合物改性的木材进行压制。例如,当第一部分109已经在加工框104中脱木质素并且第二部分111保留木质素时,当在这些部分中聚合物干燥或聚合时,所述部分的不同机械强度可能导致翘曲。因此,在干燥或聚合过程中可以施加标称压力(例如,在连续件的厚度改变不超过10%的情况下),以防止或至少减少任何翘曲。

[0084] 因此,通过加工框110聚合物的渗透可以将一些或全部木材部分转变为基本透明。例如,当通过加工框104的化学处理,木材部分109基本上脱木质素或去除发色团时,渗透聚合物可以将部分109转变为基本透明的部分115。同时,当木材部分111在加工框的化学处理后保留木质素及其发色团时,部分111在聚合物渗透后保持半透明或不透明部分117。可替代地,在一些实施方案中,当形成具有改性木质素特性的整个连续件107时,则在聚合物渗

透之后,整个件113将变得透明。

[0085] 在加工框108的聚合物渗透之后,或者如果在决策框106不需要聚合物渗透,则方法100可以进行到加工框110,在加工框110中,改性木材或透明木材复合材料用于特定应用中或者适用于特定应用。例如,加工框110可以包括将连续件加工、切割或以其他方式形成特定形状。加工框110的使用可以包括使用改性木材或透明木材复合材料的连续件本身或将其与非木材材料(例如,金属、金属合金、塑料、陶瓷、复合材料等)组装在一起以形成异质复合结构。在一些实施方案中,在加工框108的聚合物渗透之后,透明木材复合材料的连续件可以用作建筑物的一部分(例如,窗户或天窗)。可替代地,在一些实施方案中,当在决策框106处不期望透明复合材料时,可以将改性木材的连续件用作绝缘结构或可见光反射器。对于根据所公开的技术制造的改性木材和透明木材复合结构,除了特别列出的那些之外的其他应用也是可能的。实际上,本领域普通技术人员将容易理解,基于本公开的教导,本文公开的改性木材和透明木材复合结构可适用于其他应用。

[0086] 虽然方法100的框102-110中的一些已描述为进行一次,但是在一些实施方案中,在进行到下一个决策框或加工框之前,可以采用特定加工框的多次重复。此外,尽管已经单独示出和描述了方法100的框102-110,但是在一些实施方案中,可以组合加工框并一起执行(同时或依次)。此外,尽管图1A示出框102-110的特定顺序,但所公开主题的实施方案不限于此。实际上,在某些实施方案中,所述框可以以与所示的顺序不同的顺序发生,或者与其他框同时发生。

[0087] 图1B示出可用于图1A的方法100的加工框104的基于化学的处理的第一示例性子例程序104a。例如,子例程序104a可用于基于软木(例如,松树、雪松、云杉、落叶松或冷杉)中天然存在的EW和LW部分的选择性脱木质素来形成天然图案化的透明木材复合材料。子例程序104a可以始于加工框112,在加工框112中将天然木材的连续件浸入一种或多种化学溶液中以从木材中去除木质素。与LW部分(例如,较高密度、较小管腔尺寸、较厚细胞壁)相比,EW部分的物理性质(例如,较低密度、较大管腔尺寸、较薄细胞壁)致使化学溶液更容易穿透EW部分并与EW部分反应,使得木质素相比于LW部分更快地从EW部分去除。通过适当地对加工框112的化学处理进行定时,EW部分和LW部分可以被加工成具有不同的木质素含量。特别地,一旦EW部分脱木质素或之后不久,通过终止化学处理(例如,通过从溶液中移出连续件),LW部分可以保留大量的木质素。

[0088] 在一些实施方案中,加工框112的化学处理可以在真空下进行,使得促进与处理相关的溶液完全渗透连续木材件的细胞壁和管腔。或者,在一些实施方案中,加工框112的化学处理可以在环境压力条件或升高的压力条件(例如,约6至8巴)下进行。在一些实施方案中,加工框112的化学处理可以在环境温度(例如,约23℃)和化学溶液沸腾的升高的温度(例如,约70至160℃)之间的任何温度下进行。在一些实施方案中,不搅拌化学溶液以避免破坏木材的基于纤维素的微观结构。在一些实施方案中,化学溶液可以单独包括亚氯酸钠(NaClO_2)或与其他化学品(例如,乙酸)组合。例如,在一些实施方案中,化学溶液包括 NaClO_2 的沸腾溶液。

[0089] 在一些实施方案中,浸渍时间可以小于5小时,例如2小时或更短。在化学溶液中浸渍的时间量可以是待去除木质素的量、工件的尺寸、EW部分的密度、溶液的温度、处理的压力和/或搅拌的函数。例如,较小的木质素去除量、较小的工件尺寸、较低的EW部分密度、较

高的溶液温度、较高的处理压力和搅拌可与较短的浸渍时间相关,而较大的木质素去除量、较大的工件尺寸、较高的EW部分密度、较低的溶液温度、较低的处理压力和没有搅拌可能与更长的浸渍时间相关。

[0090] 在决策框114处,确定加工框112的处理是否应当继续。可以继续用化学溶液进行处理(或者可以用后续溶液重复),直到实现在EW部分中期望的木质素含量降低,例如,在加工框108处用折射率匹配聚合物渗透后实现期望的透光度。在一些实施方案中,加工框112的处理继续进行,直到EW部分中的木质素含量降低至少90%(例如,保留了EW部分中初始木质素的少于10%),其可以对应于对于可见光光谱中的一个或多个波长(例如,600nm)的至少80%的透光度。例如,在加工框112的处理之后,EW部分可以具有小于或等于3wt%、例如小于或等于1wt%的木质素含量。在一些实施方案中,加工框112的处理可以有效地将LW部分中的木质素含量降低不超过75%(例如,保留了LW部分中初始木质素的25%以上),例如,降低不超过65%,或甚至降低不超过50%,其可对应于对于可见光光谱中的一个或多个波长(例如,600nm)的小于70%的透光度。例如,在加工框112的处理之后,LW部分可以具有大于或等于7.5wt%、例如大于或等于12.5wt%的木质素含量。

[0091] 一旦已经从EW部分中去除了足够的木质素,子例行程序104a就可以从决策框114进行到处理框116,在处理框116中,从化学溶液中去除改性木材的连续件,以准备在处理框108处进行聚合物渗透。在一些实施方案中,加工框116可以在化学处理之后进一步包括可选冲洗步骤,例如,以去除脱木质素过程中产生的残留化学品或颗粒。例如,可以将改性木材的连续块部分地或完全地浸入一种或多种冲洗溶液中。冲洗溶液可以是溶剂,诸如但不限于去离子(DI)水、醇(例如,乙醇、甲醇、异丙醇等),或其任意组合。例如,冲洗溶液可以由水和乙醇形成。在一些实施方案中,对于每次重复,可以使用新鲜混合物冲洗溶液重复冲洗多次(例如,至少3次)。在一些实施方案中,在冲洗之后,可以将连续件储存在醇(例如,乙醇)中。在一些实施方案中,在储存之后,在加工框108处的聚合物渗透之前,可以将连续件浸入另一种溶剂(例如,甲苯)中以与其中的醇交换。

[0092] 虽然子例行程序104a的框112-116中的一些已描述为进行一次,但是在一些实施方案中,可以在进行到下一个决策框或加工框之前,采用特定加工框的多次重复。此外,虽然子例行程序104a的框112-116已经被单独示出和描述,但是在一些实施方案中,加工框可以组合并一起(同时或依次)进行。此外,虽然图1B示出框112-116的特定顺序,但所公开主题的实施方案不限于此。实际上,在某些实施方案中,框可以以与所示的顺序不同的顺序发生,或者与其他框同时发生。

[0093] 图1C示出可用于图1A的方法100的加工框104的基于化学的处理的第二示例性子例行程序104b。例如,子例行程序104b可用于形成图案化的原位木质素改性木材或图案化的透明木材复合材料的连续件。子例行程序104b可以始于可选的加工框118,在加工框118中预定图案的轮廓形成在木材的连续件的上部暴露表面上,以描绘木材内相邻的第一部分和第二部分。例如,轮廓可以使用疏水材料诸如凡士林形成。轮廓可以有效地防止液体氧化剂(例如,过氧化氢)在随后施加到表面时从第一部分流动到第二部分(反之亦然)。然而,在一些实施方案中,例如,当液体氧化剂以避免或至少减少横向扩散到相邻部分的方式施加时,可以省略轮廓。在一些实施方案中,预定图案可以限定通过一个或多个中间的第二部分彼此分开的多个第一部分。

[0094] 子例行程序104b可以进行到可选的加工框120,在加工框120中将第一体积的碱性溶液施加到与第一部分相对应的连续件的上部暴露表面部分。例如,碱可以是氢氧化钠(NaOH)、氢氧化钾(KOH)、氢氧化铵(NH₄OH)、氢氧化钙(Ca(OH)₂)或其任意组合。在一些实施方案中,溶液中的碱具有至少10wt%的浓度。该施加可以通过刷涂、喷涂、辊压、印刷或任何其他受控表面施加技术进行。在一些实施方案中,第一体积可以比在随后的加工框122中施加的液体氧化剂的相应体积小得多。例如,第一体积可以小于或等于液体氧化剂体积的20%。在一些实施方案中,第一体积在1至3ml(包含端点)的范围内。通过包括少量碱,可以加速液体氧化剂(例如H₂O₂)的分解,而不会导致木质素从木材中大量去除。然而,在一些实施方案中,可以省略对木材的连续件施加碱。

[0095] 子例行程序104b可以进行到加工框122,在加工框122中,将第二体积的液体氧化剂施加到与第一部分相对应的连续件的上部暴露表面部分。例如,液体氧化剂可以是浓度为至少30wt%的H₂O₂。在一些实施方案中,可以将液体氧化剂施加到第一部分的表面部分,而不另外施加到第二部分的表面部分,从而通过氧化剂的施加限定图案。该施加可以通过刷涂、喷涂、辊压、印刷或任何其他受控表面施加技术进行。在一些实施方案中,可以将第二体积的一部分施加到上部暴露表面部分,而第二体积的其余部分可以同时或随后施加到连续件的相对侧上的下部暴露表面部分。

[0096] 在一些实施方案中,第二体积可以基于待施加液体氧化剂的木材部分的表面积和/或厚度。例如,当连续件具有约0.6mm的厚度(例如,在垂直于上部暴露表面的方向上)时,所施加的液体氧化剂的第二体积可以是至少800ml/平方米表面积。当连续件具有约0.8mm的厚度时,所施加的液体氧化剂的第二体积可以为至少1200ml/每平方米表面积。当连续件具有约1mm的厚度时,施加的液体氧化剂的第二体积可以为至少2400ml/平方米表面积。可替代地,施加的液体氧化剂的第二体积可以是至少125ml每0.1mm厚度和每平方米表面积。在一些实施方案中,施加的液体氧化剂的第二体积可以基于待施加液体氧化剂的木材部分的体积。例如,第二体积可以至少等于木材部分的体积,或者在木材部分的体积的1至5倍(包括端值)的范围内。例如,第二体积可以是10至20ml,包括端值。

[0097] 子例行程序104b可以进行到加工框124,在加工框124中,对连续块进行来自天然光源(例如,在5或更高的UV指数下的照射)或人造光源(例如,20W的UVA波段)的UV辐射。在一些实施方案中,可以将整个上表面暴露于UV辐射足以通过光催化氧化在第一部分中原位改性木质素特别是从木质素中去除发色团的时间。加工框124的暴露可以通过决策框126继续,直到第一部分中的光催化氧化反应已经进行到完成,如第一部分完全变成白色所证明的。在一些实施方案中,暴露时间可以小于或等于2小时,例如1至2小时。

[0098] 在暴露之后,连续块可以保留在加工之前在现有白色的第一部分中初始木质素的至少80%(例如,木质素含量减少不超过20%)。此外,由于相邻的第二部分不经受光催化氧化(例如,由于没有向其施加氧化剂),因此应当保留其中初始的基本上全部木质素。因此,第二部分可以具有比第一部分更高的木质素含量,尽管只是轻微的。例如,在加工框124的处理之后,第一部分和第二部分两者都可以具有大于或等于15wt%的木质素含量。

[0099] 虽然子例行程序104b的框118-126中的一些已被描述为进行一次,但是在一些实施方案中,可以在进行到下一个决策框或加工框之前,采用特定加工框的多次重复。例如,加工框122中的液体氧化剂的施加可以通过多次分次施加(例如,通过多次刷洗相同的表面

积(例如,3至大于10次)以累积施加期望的第二体积)来实现。此外,虽然子例行程序104b的框118-126已经被单独示出和描述,但是在一些实施方案中,加工框可以被组合并一起(同时或依次)执行。例如,在加工框120的溶液中施加第一体积的碱可以与在加工框122中施加第二体积的液体氧化剂相结合。此外,虽然图1C示出框118-126的特定顺序,但所公开主题的实施方案不限于此。实际上,在某些实施方案中,框可以以与所示的顺序不同的顺序发生,或者与其他框同时发生。

[0100] 图1D示出可用于图1A的方法100的加工框104的基于化学的处理的第三示例性子例行程序104c。例如,子例行程序104c可用于形成图案化原位木质素改性木材或图案化透明木材复合材料的连续件。子例行程序104c可以始于可选的加工框128,其中将溶液中的第一体积的碱施加到连续件的上部暴露表面的一些或全部。另外,加工框128的细节可以类似于以上针对子例行程序104b描述的加工框120。子例行程序104c可以进行到加工框130,其中将第二体积的液体氧化剂(例如, H_2O_2)施加到连续件的上部暴露表面的一些或全部上。另外,加工框130的细节可以类似于以上针对子例行程序104c描述的加工框122。可替代地,在一些实施方案中,加工框130的施加可以通过将木材的连续件浸入氧化剂的浴中而非表面施加氧化剂而进行。在氧化剂充分渗透之后并且在加工框132中的UV暴露之前,可以从浴中移出连续木材件。

[0101] 子例行程序104c可以进行到加工框132,在加工框132中,对连续件进行来自天然光源或人造光源的UV辐射。在一些实施方案中,可以将UV辐射施加到第一部分的上部暴露表面部分,而不另外施加到第二部分的上部暴露表面部分,从而通过UV暴露限定图案。例如,来自光源的UV辐射可以通过光掩模以屏蔽第二部分的暴露。可替代地或另外,UV光源可以是UV激光器或激光二极管(例如,Nd:YAG激光器),其被构造和控制为依次照射仅对应于第一部分的上部暴露表面部分。在一些实施方案中,第一部分的上部表面部分的UV暴露可以持续足以通过光催化氧化在第一部分中原位改性木质素、特别是从木质素中去除发色团的时间。加工框132的暴露可以通过决策框134继续,直到第一部分中的光催化氧化反应已经进行到完成,如第一部分完全变成白色所证明的。在一些实施方案中,暴露时间可以小于或等于2小时,例如1至2小时。

[0102] 在暴露之后,连续块可以保留在加工之前在现有的白色的第一部分中的初始木质素的至少70%(例如,木质素含量减少不超过30%)。此外,由于相邻的第二部分不经受光催化氧化(例如,由于其上缺乏UV辐射),因此应当保留最初在其中的基本上全部木质素。因此,第二部分可以具有比第一部分更高的木质素含量,尽管只是轻微的。例如,在加工框132的处理之后,第一部分和第二部分两者都可以具有大于或等于15wt%的木质素含量。

[0103] 虽然子例行程序104c的框128-134中的一些描述为进行一次,但是在一些实施方案中,在进行到下一个决策框或加工框之前,可以采用特定加工框的多次重复。例如,加工框130中液体氧化剂的施加可以通过多次分次施加(例如,通过多次刷洗相同的表面积(例如,3至大于10次)以累积施加期望的第二体积)来实现。此外,虽然子例行程序104c的框128-134已经被单独示出和描述,但是在一些实施方案中,加工框可以被组合并一起(同时或依次)进行。例如,在加工框128的溶液中施加第一体积的碱可以与在加工框130中施加第二体积的液体氧化剂相结合。此外,虽然图1D示出框128-132的特定顺序,但所公开主题的实施方案不限于此。实际上,在某些实施方案中,框可以以与所示的顺序不同的顺序发生,

或者与其他框同时发生。

[0104] 天然图案化透明木材复合材料实施例

[0105] 天然木材中的细胞壁主要由纤维素(40wt%~50wt%)、半纤维素(20wt%~30wt%)和木质素(硬木为20wt%~30wt%,软木为25wt%~35wt%)构成,这三种组分相互交织,形成坚固而刚性的壁结构。天然硬木具有独特的三维多孔结构,具有由纵向单元形成的多个通道或管腔,包括沿木材生长方向210延伸的导管214(例如,在垂直于其长度的平面内具有40-80 μm (包括端值)的最大横截面尺寸或直径)和纤维216(例如,在垂直于其长度的平面内具有10-30 μm (包括端值)的最大横截面尺寸或直径),如图2B中的示例性部分212所示。相比于硬木,软木依靠沿木材生长方向210延伸的髓射线和管胞215来输送水。管胞可以具有最大横截面尺寸或直径,可根据管胞在木材横截面中的位置而不同。

[0106] 软木是来自裸子植物树木的木材,所述裸子植物树木诸如松树(例如,东部白松、洛奇波尔松、巴拉那松、苏格兰松、南黄松等)、雪松(例如,红雪松等)、云杉(例如,欧洲云杉、锡特卡云杉等)、落叶松和冷杉(例如,花旗松)。天然软木呈现出在宏观尺度和微观尺度上具有交替结构的年轮的内在美学图案。从宏观角度来看,年轮是由春季EW 218和夏季LW 220交替形成的结果,如图2C-2D所示。每个EW区域218通常比每个LW区域220更宽、更弱、更多孔且颜色更浅。关于微观结构,与LW区域220中的管腔215b相比,EW区域218中的单元具有相对较大的管腔215a直径和较薄的细胞壁,如图2E所示。

[0107] 天然木材件可以在对于其纵向生长方向210的任何方向上切割。由于管胞与生长方向天然对齐,切割方向将决定最终结构中空胞的取向,该取向会影响最终透明木材复合材料的光学或机械特性。例如,在一些实施方案中,可以沿垂直或纵向方向(例如,平行于纵向木材生长方向210)从树木200的树干202切割天然木材件,使得纵向空胞取向为基本上平行于纵向切割木材件206的主面(例如,具有最大的表面积)。可替代地,在一些实施方案中,可以沿水平或径向方向(例如,垂直于纵向木材生长方向210,也称为横向切割)切割天然木材件,使得纵向空胞取向为基本上垂直于径向切割木材件204的主面。可替代地,在一些实施方案中,可以沿旋转方向(例如,垂直于纵向木材生长方向210并沿着树干202的圆周方向)切割天然木材件,使得纵向空胞取向为基本上平行于旋转切割木材件208的主面。在一些实施方案中,可以在纵向、径向和旋转切割之间的任何其他方向切割天然木材件。对于任何切割方向,可以沿垂直于主面的方向测量天然木材件的厚度,并且可以是10mm或更小。

[0108] 使用图2C-2E中所示的交替EW 218和LW 220区域的天然图案,可以形成承继天然图案并且还具备良好的光学和机械性能的透明木材复合材料。例如,可以对软木进行空间选择性脱木质素及随后的聚合物渗透,例如,如上文关于图1A-1B所述。在空间选择性脱木质素之后,EW区域218由于光散射和光吸收剂(例如,木质素和木质素提取物)的去除而几乎完全变白,而LW区域220保留部分木质素。随后使用折射率匹配的聚合物进行渗透,得到连续件304,其相邻的部分具有不同的光学特性,特别地,基于基本上透明的原始EW区域218的部分318(例如,对于波长为600nm的光,透光度至少为80%)和基于基本上半透明或不透明的原始LW区域220的部分320(例如,对于波长为600nm的光,透光度小于70%),如图3A-3C所示。此外,由于不同的光学透光度值(基于EW区域218的脱木质素相对于LW区域220的木质素仅部分去除),木质素在LW区域220内的保留可以赋予天然图案化透明木材复合材料以增强的机械强度和良好的UV吸收特征。

[0109] 在一些实施方案中,可以使用批量制造工艺来制造天然图案化透明木材复合材料。例如,图4A示出采用批量操作的示例性制造设施400。在第一阶段402,可以将具有明确限定的EW 410和LW 412部分的软木的连续件408浸入流体室404内的脱木质素溶液406(例如, NaClO_2)中,保持预定的时间段,或者直到EW部分410变成白色。所得改性连续件420包括基本上脱木质素的EW部分422,其与保留非白色木质素的LW部分424交替。在随后的第二阶段414中,将改性连续件420浸入室416(例如,真空室)中的液体聚合物或聚合物前体418中,以使得渗入改性EW 422部分和LW 424部分的基于纤维素的微观结构中,从而形成具有与半透明或不透明部分436交替的完全透明部分434的透明木材复合材料432。

[0110] 在一些实施方案中,从第一阶段402的流体室404中取出连续件,并插入第二阶段414的室416中。可替代地,在一些实施方案中,流体室404和室416是相同的,并且通过用液体聚合物或前体418代替脱木质素溶液406来实现从第一阶段402到第二阶段414的过渡。虽然上文未做具体讨论,但是应当理解,批量制造设施400还可以包括一个或多个冲洗阶段(未示出)。

[0111] 在一些实施方案中,批量制造设施可以任选地包括采用压制设施(例如,液压机)的干燥或聚合阶段426。例如,压制设施可以具有顶部压板430和底部压板428,其中一个或两个压板能够朝向另一个移动,从而将压力施加至夹在其间的木材复合材料432。例如,当其中的聚合物硬化时,压制设施可以施加标称压力以保持复合材料432的上表面和下表面的厚度和/或平面度。在一些实施方案中,压制阶段426可以包括在压制复合材料432的同时加热复合材料432,例如通过加热压板428、430中的一者或两者。

[0112] 在一些实施方案中,可以使用半连续制造工艺制造天然图案化透明木材复合材料。例如,图4B示出采用半连续操作的示例性制造设施450。天然软木452可以是原木或圆柱形棒的形式,其中管腔沿着方向454延伸。天然木材452可以用纵向刀片456反复切割,例如,使用图4C的四分之一切割方法,以产生具有EW 482区域和LW 484区域两者的长切片458。切片层458可被输送至脱木质素站460,用于制造过程中的下一步骤,例如,将木材458浸入化学溶液462中,例如,如上文关于子例程序104a的加工框112所述,以对EW部分进行脱木质素,但仅部分地从LW部分中去除木质素。在一些实施方案中,站460的尺寸和木材层458通过站460的输送速度可以对应于化学处理的期望浸渍时间。因此,从层458的一部分进入站460到其前往冲洗站464的时间将对应于用于从EW部分去除期望量的木质素的浸渍时间。

[0113] 在脱木质素站460之后,改性切片层458可以继续被输送到下一个顺序站,例如冲洗站464。冲洗站可含有一种或多种溶剂466(例如,水、醇等),以及任选的一个或多个搅拌器,所述搅拌器被设计为用于去除改性层内的脱木质素化学品462的任何残留。虽然在图4B中仅示出了单个冲洗站,但是可以提供多个站,例如,以允许在聚合物渗透之前进行溶剂交换。

[0114] 在冲洗站464之后,改性切片层458可以继续被输送到下一个顺序站,例如,聚合物站468,其包括室(例如,真空室)内的液体聚合物或聚合物前体472。渗透到改性EW部分和LW部分的基于纤维素的微观结构形成透明木材复合材料480,其具有与半透明或不透明部分交替的完全透明部分。

[0115] 在一些实施方案中,制造设施450可以任选地包括采用互补辊476、478的干燥或聚合站474。在一些实施方案中,上辊476和下辊478保持彼此之间的固定距离,该固定距离基

本上等于或略小于复合木材480的厚度,从而施加防止干燥或聚合期间翘曲的标称压力。在一些实施方案中,可以加热辊476、478中的一者或两者,以便将复合材料480的温度升高到室温以上,例如,以促进聚合物固化或聚合。可替代地或另外,可以不加热辊476、478,但是可以设置单独的加热机构,或者可以加热包含站474或站474之后的环境。

[0116] 原位木质素改性实施例

[0117] 硬木或软木中木质素的原位改性是通过光催化氧化机制完成的,光催化氧化机制起因于天然木质素形式503同时暴露501于氧化剂505(例如,过氧化氢)和UV辐射507两者,如图5A所示。不受任何特定理论的约束,紫外光507用作光催化剂,其通过裂解共轭双键以及加速 H_2O_2 分解为氧/过氧自由基($O \cdot /HOO \cdot$)促使由木质素形成发色团(Lig $\cdot$)。光激发的Lig $\cdot$ 和 $O \cdot /HOO \cdot$ 随后参与光催化氧化反应,从而形成非共轭羧基509,导致材料脱色并形成改性木材。此外,可能发生一个小的反应,其中木质素中极少量的芳族环结构发生开环反应,从而形成可溶于 H_2O_2 的小分子,这可能有助于处理后木材木质素含量的轻微降低(例如,减少不超过20%)。由于该反应需要UV光507和氧化剂505两者,所以木材的图案化可以通过将两者都施加到需要改性的部分和将UV或氧化剂(但不是两者)施加到不需要改性的部分来实现。在一些实施方案中,原位木质素改性木材单独使用,而无需进一步加工。可替代地,在一些实施方案中,通过用聚合物渗透来进一步加工改性木材,以形成透明的木材复合材料。

[0118] 在一些实施方案中,可以使用批量制造工艺来制造图案化透明木材复合材料。例如,图5B示出示例性批量制造操作。在初始阶段500,提供任何切割件(例如,R切割件、L切割件、T切割件等)和任何木材类型(例如,软木或硬木)的木材连续件502。连续件502可以具有上表面504,在第二阶段506中氧化剂被施加到上表面504。在一些实施方案中,预定图案轮廓508首先形成在上表面504上,以对于第二部分512描绘第一部分510。例如,图案轮廓508可以使用诸如凡士林的疏水材料形成。可替代地,在一些实施方案中,不提供物理轮廓508。相反,将氧化剂(以及任选地在氧化剂之前或与氧化剂同时的碱)物理施加到上表面504的特定部分可以限定预定图案508。例如,可以使用刷子514将受控体积的氧化剂涂抹、涂覆、印刷或以其他方式施加到第一部分510,而不另外将氧化剂施加到第二部分512。根据一个或多个预期实施方案,向表面施加受控体积的其他机构也是可能的。

[0119] 在第三阶段516,可以将整个上表面504暴露于来自天然或人造光源的UV辐射518。可替代地,在一些实施方案中,仅第一部分510可以暴露于UV辐射518(例如,以类似于图5C中的UV暴露阶段540的方式)。在任一种情况下,氧化剂和UV辐射在第一部分中而不是在第二部分512中的组合致使光催化氧化只在第一部分510中发生。在阶段520得到的改性木材522(例如,光激性木材)具有第一部分524和第二部分526,第一部分524是原位木质素改性的,因此颜色基本上为白色,第二部分526保持其天然木质素,因此颜色为基本上非白色的(例如,天然木材颜色)。在一些实施方案中,阶段520的改性木材522可以原样使用,例如用作绝缘或光学反射材料。

[0120] 可替代地,在一些实施方案中,在最终阶段528对改性木材522进行进一步处理,例如,用折射率匹配聚合物渗透木材522,以形成具有透明第一部分532和相邻半透明或不透明第二部分534的图案化透明木材复合材料530。例如,通过将聚合物浸入液体聚合物或聚合物前体中并施加真空一段时间,聚合物可以渗透到改性木材522的微观结构中,例如,如

上文关于图1A所讨论的。

[0121] 图5C示出用于制造图案化透明木材复合材料的另一示例性批量操作。在第二阶段536,可以将氧化剂538施加到木材连续件502的整个上表面504。在一些实施方案中,刷子或其他机构可用于将受控体积的氧化剂施加到整个上表面504,例如,以类似于上文关于图5B中的第二阶段506所述的方式。可替代地,氧化剂的施加可以通过将表面504或整个连续件502浸入氧化剂浴中来实现。在第三阶段540,仅与预定图案相对应的上表面504的一部分暴露于UV辐射。例如,均匀的UV辐射场542可以入射到光掩模544上,该光掩模具有允许光穿过以暴露第一部分548的上表面的开放或透明区域546,同时以其他方式阻挡第二部分550的上表面暴露于光。

[0122] 氧化剂和UV辐射在第一部分548中而非在第二部分550中的组合导致光催化氧化只在第一部分548中发生。在阶段552得到的改性木材553(例如,光激性木材)具有第一部分554和第二部分556,第一部分554是原位木质素改性的,因此颜色基本上为白色,第二部分556保持其天然木质素,因此颜色是基本上非白色的(例如,天然木材颜色)。在一些实施方案中,阶段552的改性木材553可以原样使用,例如用作绝缘或光学反射材料。

[0123] 可替代地,在一些实施方案中,在最终阶段558对改性木材553进行进一步处理,例如,用折射率匹配聚合物渗透木材553,以形成具有透明第一部分562和相邻的半透明或不透明第二部分564的图案化透明木材复合材料560。例如,通过将聚合物浸入液体聚合物或聚合物前体中并施加真空一段时间,聚合物可以渗透到改性木材553的微观结构中,例如,如上文关于图1A所讨论的。

[0124] 图5D示出用于制造透明木材复合材料的示例性批量操作。在第二阶段566,可以将氧化剂施加到木材连续件502的整个上表面504,例如以类似于图5C中的第二阶段536的方式和/或使用刷子514或其他机构控制氧化剂的体积施加,例如以与上文关于图5B中的第二阶段506所述的方式类似的方式。可替代地,氧化剂的施加可以通过将表面504或整个连续件502浸入氧化剂浴中来实现。在第三阶段568,可以将整个上表面504暴露于来自天然或人造光源的UV辐射518。氧化剂和UV辐射在整个连续件502中的组合致使光催化氧化在任何地方发生(例如,没有任何图案化)。在阶段570得到的改性木材572(例如,光激性木材)已经全部原位木质素改性,因此颜色基本上为白色。在一些实施方案中,阶段570的改性木材572可以原样使用,例如用作绝缘或光学反射材料。可替代地,在一些实施方案中,在最终阶段574对改性木材572进行进一步处理,例如,用折射率匹配聚合物渗透木材572以形成透明木材复合材料576。例如,通过将聚合物浸入液体聚合物或聚合物前体中并施加真空一段时间,聚合物可以渗透到改性木材572的微观结构中,例如,如上文关于图1A所讨论的。

[0125] 在一些实施方案中,可以使用半连续或连续制造工艺制造透明木材复合材料(无论是图案化的还是未图案化)。例如,图6示出采用连续操作的示例性制造设施600。天然木材602可以是原木或圆柱形棒的形式,其中管腔沿垂直于页面的方向延伸。天然木材602可以由旋转车床604连续切割,例如,以分离天然木材的薄连续层606用于后续加工。天然木材层606可被输送到站608以用于制造过程中的下一步骤,例如,使用刷子610或其他机构表面施加受控量的液体氧化剂612。

[0126] 在站608之后,木材层606可以被输送到下一顺序站,例如UV暴露站614。UV暴露站614可以包括人造光源616和设计为用基本上均匀的光束618照射木材的一个或多个光学元

件620(例如,反射器)。可替代地,在一些实施方案中,UV暴露站614利用天然日照而不是使用人造光源。与上述实施例一样,UV暴露和氧化剂在木材内的组合导致光催化氧化,该光催化氧化原位改性木材中的木质素,特别是通过去除其发色团而不显著降低木质素含量。在一些实施方案中,站614的尺寸和输送木材层606通过站614的速度可以对应于期望的UV暴露时间(例如,1至2小时)。因此,从层606的一部分进入站614到前往聚合物渗透站624的时间将对应于原位木质素改性的暴露时间。

[0127] 在一些实施方案中,可以使用由站614产生的改性木材622而无需进一步处理。可替代地,在一些实施方案中,改性木材622被进一步输送到下一顺序站,例如聚合物站624,其包括室628(例如,真空室)内的液体聚合物或聚合物前体626。渗透到改性木材622的基于纤维素的微观结构形成透明木材复合材料630。

[0128] 制造实施例和实验结果

[0129] 实施例1——天然图案化透明木材复合材料

[0130] 基于两种不同的木材切割件特别是径向(R)切割件和纵向(L)切割件,制造天然图案化透明木材复合材料(也称为美学木材),在径向(R)切割件中,基于纤维素的微观结构的对齐通道沿垂直于主表面(例如,暴露于待透射的入射光的表面)的方向延伸,在纵向(L)切割件中,基于纤维素的微观结构的对齐通道沿平行于主表面的方向延伸。选择花旗松的原因在于早材(EW)部分和晚材(LW)部分之间颜色和密度两者有明显的对比。如图7A所示,花旗松的基于纤维素的微观结构在EW部分和LW部分之间显示出明显的边界。相比于LW部分中的侧壁(例如,具有约 $15.7\mu\text{m}$ 的厚度)和管腔,在EW部分中(如图7A-7B所示),微观结构具有较薄的侧壁(例如,在基本上平行于木材径向的平面中具有约 $3.8\mu\text{m}$ 的厚度)和较大的管腔(例如,在与木材的径向方向基本上平行的平面中具有横截面尺寸)(如图7A和7C所示)。木材管胞(例如,图7D中所示的中空管状结构)的分布根据特定的木材部分而变化,其中EW部分具有约20-80 μm 的管腔直径范围(参见图7E),LW部分具有约5-35 μm 的管腔直径范围(参见图7F)。因此,不同的孔径分布可以指示EW和LW的不同密度。

[0131] 使用尺寸为 $60\text{mm} \times 60\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的花旗松连续块R-切割件来分析脱木质素的效果。使用 NaClO_2 酸性溶液(80%)从主体木材(bulkwood)中去除有色组分(主要是木质素,以及提取物)。通过如下所述制备溶液:将 NaClO_2 粉末溶解于去离子(DI)水中,然后加入乙酸以调节pH值(约4.6)。将每个木材样品置于沸腾的 NaClO_2 溶液中一段时间(例如,2小时),直到EW部分变白。然后,用DI水冲洗脱木质素木材样品至少三次,然后储存在乙醇中,直到进一步处理。为了形成天然图案化木材复合材料,将环氧树脂(例如,AeroMarine 300/21环氧树脂,一种透明、低粘度的环脂族环氧树脂系统,AeroMarine Products, Inc., San Diego, CA)渗透到加工木材样品中。使环氧树脂固化约24小时,得到天然图案化木材复合材料。

[0132] EW部分和LW部分之间的差异化(例如,空间选择性)脱木质素(例如,至少部分地基于EW与LW之间的密度差异)可以在 NaClO_2 溶液中的沸腾浸渍少至2小时实现。经过2小时的处理后,EW部分几乎完全变白,而LW部分由于残留的木质素及其他有色组分而保留了颜色。空间选择性脱木质素的主要原因是EW部分和LW部分之间的固有结构差异,这相应地导致EW部分中的溶液扩散比在相邻LW部分中更快。在沸腾的 NaClO_2 溶液中浸渍2小时后,每个木材样品的重量降低了约13.5%。然而,天然木材的纳米尺度和宏观尺度特征(例如,基于纤维素的微观结构)基本上被保留。为了将LW部分转变成完全地白色,需要更长的处理时间(例

如,约10小时),同时重量损失量相应增加(例如,重量减少约35%)。由于这些较长的处理时间,脱木质素木材结构的完整性可能无法很好地保持,导致不良的机械特性,一部分原因是EW部分(例如,约 $284.6\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)和LW部分(例如,约 $846\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)之间明显的密度差异以及EW部分和LW部分都缺乏木质素。

[0133] 为了评估空间选择性脱木质素后软木支架中木质素的分布,将拉曼光谱成像与顶点成分分析(VCA)相结合使用。图7G示出天然木材和空间选择性脱木质素木材两者的EW部分和LW部分所获得的拉曼光谱。特别地,图7G示出木质素组分的特征带,分别位于 1598cm^{-1} 、 1656cm^{-1} 和 1269cm^{-1} (木质素中愈创木酰基(G)单元中的芳基-OH和芳基-OCH₃的标记带),分别归因于芳族C=C拉伸、松柏醇C=C、C=O拉伸和C=C的C-H带、芳族C=C拉伸。与天然木材中的EW部分和LW部分相比,空间选择性脱木质素木材的EW部分中细胞壁中的代表性木质素带几乎消失,而空间选择性脱木质素木材的LW部分中的细胞壁中代表性木质素带保留。同时,在NaClO₂处理后,相应的纤维素峰(例如, 1095cm^{-1} 处(C-O-C拉伸振动))保持相对不变。这些结果表明,在空间选择性脱木质素木材中,EW部分的大部分木质素已被去除,而LW部分的一小部分木质素保留下来,从而导致在连续木块中形成天然图案。

[0134] 按照上述相同的程序,用直线图案而不是环形图案创建花旗松的L-切割件连续块(使用图4C的四分之一切片切割)。高效的空间选择性脱木质素工艺不仅赋予了优异的结构完整性,而且有助于大规模生产L-切割天然图案化透明木材复合材料。例如,制作了尺寸为 $320\text{mm}\times 170\text{mm}\times 0.6\text{mm}$ 的L-切割天然图案化透明木材复合材料的连续块,这明显大于使用脱木质素木材作为框架制造透明木材的传统尝试。L-切割天然图案化透明木材复合材料是光学透明的,在600nm处具有87%的总透光度(例如,来自EW部分和LW部分两者)和65%的光学雾度。

[0135] L-切割天然图案化透明木材复合材料在成功渗透后沿木材生长方向呈现出大量排列的致密微通道。在横截面图中,虽然LW部分中的管腔比EW部分的小得多,但管腔都是密集的。此外,每个部分中的通道和孔都完全填充有聚合物(例如,环氧树脂),聚合物充当粘合剂,在纤维素细胞壁和聚合物本身之间产生强烈的相互作用。进一步进行拉曼光谱成像以识别浸渍聚合物在所得木材细胞中的分布,包括细胞角隅(CC)、复合中间层(CML)、细胞壁(CW)和管腔。根据图7H中的相应拉曼光谱,管腔内的强信号峰指示环氧树脂的键拉伸,特别是 640cm^{-1} (芳族C-H平面外变形)、 1001cm^{-1} (聚酰胺胺加合物,氨基)和 1608cm^{-1} (芳族环呼吸模式)。在CML/CC和CW中也可以检测到聚合物信号,这表明聚合物已经很好地渗透到木材细胞中,与脱木质素木材支架中的纤维素形成了牢固的界面。

[0136] 空间脱木质素木材的分层细胞结构导致了独特的各向异性机械特征。例如,与天然R-切割木材(例如6.24MPa)相比,由R-切割木材形成的天然图案化透明木材复合材料呈现出显著提高的拉伸强度(例如21.56MPa),并且由L-切割木材形成的天然图案化透明木材复合材料呈现出更高的拉伸强度(例如,91.95MPa)。由R-切割木材和L-切割木材制成的天然图案化透明木材复合材料的韧性分别为 $0.523\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $2.73\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

[0137] 此外,天然图案化透明木材复合材料中的EW部分与LW部分之间木质素和细胞结构的不均匀分布可导致透光度不均匀。如图7I所示,选择由R切割木材形成的天然图案化透明木材复合材料的EW(1-8)和LW(1'-8')部分内的八个位置,并测量600nm处的透光度。LW部分显示出比EW部分(例如,平均为约86%)更低的透光度(例如,平均为约68%)。虽然LW部分中

的透光度值较低,但是LW部分仅略微降低天然图案化透明木材复合材料对于可见光光谱(例如,至少600至700nm之间的波长,包括端值)中的光的总平均透光度。

[0138] 此外,木质素在LW部分中的保留使天然图案化透明木材复合材料具有独特的UV阻隔能力(例如,对于200至400nm范围内的波长,包括端值),其可根据脱木质素处理的时间进行调整。例如,当对厚度为2mm的连续木块进行2小时的脱木质素处理时间时,随后的透明木材复合材料能够屏蔽几乎100%的UVC(200-275nm)和UVB(275-320nm)光谱以及大部分UVA(320-400nm)光谱。然而,如果脱木质素处理时间例如延长至9小时,则所得透明木材复合材料的UVA屏蔽能力显著降低,如图7K所示。优异的UV阻隔性能归因于具有UV吸收能力的木质素分子中存在苯基丙烷结构和酚羟基。因此,由经过2小时脱木质素处理的连续木块形成的天然图案化透明木材复合材料呈现出独特的特征组合,特别是在200-400nm范围内具有良好的UV吸收(例如, $\geq 80\%$),在600nm处具有高平均透明度(例如, $\geq 80\%$),并且对于可见光波长具有低反射率(例如, $\leq 20\%$)。

[0139] 天然图案化透明木材复合材料还显示出防眩光和导光能力。例如,天然图案化透明木材复合材料很大程度上向前散射光,导致约93%的高光学雾度,如图7L所示。由于透明木材复合材料承继了天然木材的对齐微观结构,一旦折射率匹配聚合物(例如,环氧树脂)填充木材管腔,光就可以沿微通道传播。微通道起到了损耗波导的作用,为透明木材复合材料提供了显著的性能。

[0140] 透明木材复合材料的图案由原始木材的连续件中的EW部分和LW部分的天然图案定义。然而,其他类型的图案可以通过将多个透明木材复合材料层700堆叠在一起来实现,每个透明木材复合材料层700可以来自同一棵树、来自同一树种(例如,都是花旗松,但来自不同的树)或来自不同的软木(例如,一种是冷杉,另一种是松树)。例如,如图7M所示,组件704中的晶格图案可以通过在堆叠件702中布置两个(或更多个)层700a、700b来形成,所述层具有对于彼此旋转的图案。基于高透光度和内在美学,这种能力可以在有图案的天花板中实现潜在应用。

[0141] 同时,与玻璃相比,美观的木材由于其优异的隔热性能也可以提高能源效率。例如,天然图案化透明木材复合材料在径向(例如,垂直于纵向生长方向)上呈现出 $0.24\text{W} \cdot \text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ 的热导率,这低于纵向生长方向(例如,约 $0.41\text{W} \cdot \text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$),并且低于普通窗户玻璃的各向同性热导率(例如,约 $1\text{W} \cdot \text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$)。透明木材复合材料的各向异性热传输与这种低热导率相结合,可用于替代节能建筑中的玻璃。

[0142] 为了证明使用天然图案化透明木材复合材料作为具有高透明度和高雾度的建筑材料,使用玻璃和透明木材复合材料作为天窗建造了样板房。使用朝向天窗的外部白色光源,检测并比较每个样板房内不同点的光强度。在采用玻璃天窗的样板房中,最大光强度(例如, $56.8\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)比最小光强度(例如, $3.4\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)高约17倍,这产生了不均匀的照明。相比之下,采用透明木材复合材料天窗的样板房的漫射光分布更加均匀,最大光强度为 $48.2\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,最小光强度为 $20.9\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

[0143] 通过将材料暴露在室外3周并测量光学和机械性能,还评估了天然图案化透明木材复合材料的风化稳定性。对于由R切割木材形成的透明木材复合材料,与暴露前相比,暴露后复合材料的透光度略有下降,而在400-800nm的波长范围内,雾度从约93%增加到约98%。由L-切割木材形成的透明木材复合材料在暴露后在透光度和雾度特性方面经历了类

似的变化。在美学木材L中,透光度和雾度也出现了类似的趋势。然而,暴露不会影响透明木材复合材料的任何切割件的机械性能。相反,由于暴露,透明木材复合材料的强度没有明显下降,这表明该复合材料至少具有短期风化能力。

[0144] 在上述实施例中,采用软木以利用基于连续木材件内的天然部分的空间选择性脱木质素的优点。虽然硬木和软木原理上都适合,但硬木具有明显不同的结构,由导管和纤维组成,而软木主要由管胞组成。例如,椴木是一种硬木,其细胞壁厚度基本均匀,为约 $5.8\mu\text{m}$,比花旗松LW部分的细胞壁厚度薄得多。此外,就管腔直径而言,椴木中的导管通道比花旗松相对狭窄的管胞更大,并且导管通道呈现双峰孔径分布。结果,椴木的EW部分和LW部分的反应基本上同步进行,使得在处理2小时后几乎没有明显的木材图案被保留。巴杉木(另一种具有双峰孔的硬木,因此溶液扩散基本均匀)也获得了类似的结果。然而,硬木在密度、孔隙率、细胞壁厚度、管腔横截面尺寸或者前述的任何组合等方面呈现出显著差异,并且在其中不同的天然部分之间产生不同的溶液扩散或反应效率的结果可用于根据所公开主题的实施方案形成天然图案化透明木材复合材料。

[0145] 实施例2——原位木质素改性木材

[0146] 通过UV辅助光催化氧化法对木材的连续块内的天然木质素进行原位化学改性,以制造改性木材(也称为原位木质素改性木材、木质素改性木材或光激性木材)。在UV辅助光催化氧化过程中,共轭双键被裂解,以去除木质素的发色团,同时保留木质素的主体芳族骨架,这继续提供机械强度。因此,改性木材保留了原始木材中的大部分木质素(例如, $\geq 80\%$),而去除发色团使改性木材具有独特的光学性能。特别地,改性木材呈现出高的光学白度(例如,对于具有在400-800nm范围内(包括端值)的波长的光,反射率 $\geq 90\%$)、完整的基于纤维素的微观结构、改进的机械强度(例如,约20MPa湿拉伸强度)、显著的水稳定性,以及与用于在木材中产生光学特性的现有脱木质素技术相比改进的可扩展性(例如,多至2米)。

[0147] 在天然木材中,垂直对齐的木材通道使 H_2O_2 和UV光能够有效地渗透到木材结构中,以实现快速和深度的脱色,这可以在不到7小时内实现(例如,1至6.5小时,这取决于沿垂直于UV光入射的木材件表面的方向木材的连续件的厚度)。此外,木材可以通过 H_2O_2 印刷结合UV光辐射选择性地脱色(例如,使用纸板雕刻作为向木材表面施加 H_2O_2 的模具),这使得可以在木材的连续件内直接生成具有不同光学特性的区域的定制预定图案。

[0148] 轻木(Balsa)因其低密度和分级多孔微观结构而被用于制备改性木材,但也可以使用其他硬木或软木。首先,用 H_2O_2 浸渍轻木样品,特别是将每个连续样品块浸入30% H_2O_2 溶液中,向 H_2O_2 溶液中加入10% NaOH溶液。少量的碱可用于加速 H_2O_2 的分解,而不会导致从轻木中去除大量木质素。然后使用人造光源(UVA波段,20W功率)将每个 H_2O_2 浸渍的轻木样品暴露于UV辐射,直到样品完全变白。例如,天然轻木在紫外线照射暴露约2小时后(结合 H_2O_2 暴露)从棕色变为完全白色。相比之下,在没有紫外光的情况下使用 H_2O_2 时,木材的颜色会变黄。请注意,木质素具有许多光不稳定的发色团基团(例如,醌基团和共轭双键),这些基团容易吸收紫外光的高能光子,生成发色自由基。因此,光激发的发色团自由基可以与 H_2O_2 有效反应,使得发色团基团光催化氧化降解,消除天然木材的褐色。同时,尽管木质素对紫外线辐射敏感这一事实,当仅应用紫外光时,木材的颜色并没有显著变化。此外,如果在任何紫外线暴露下使用 H_2O_2 处理,即使暴露于 H_2O_2 10小时也不足以使天然轻木改性,以具有利用

H₂O₂和紫外线暴露相结合可获得的白色。这表明,单独使用化学氧化剂可能不足以完全漂白木材,或者至少不能与化学氧化剂与紫外线照射的组合在相同的时间尺度上漂白木材。

[0149] H₂O₂和UV暴露的组合进一步允许在不从中去除大量木质素的情况下改变木材的光学特性,从而使得与常规脱木质素相比能够增强改性木材的机械强度。使用酸水解法测量改性木材的组成含量,并通过重量分析测定酸不溶性木质素(Klason木质素)。图8A示出在UV辅助光催化氧化处理期间,标准化木质素含量仅随着处理时间的增加而略微降低。例如,在2小时的UV辅助光催化氧化(足以使样品完全变白)后,改性木材中木质素含量为19.29wt%,相当于天然轻木原料中初始木质素含量的约82%(例如,23.5wt%)。此外,如图8B的傅里叶变换红外(FTIR)光谱所示,改性木材(光子)在1592、1505和1430cm⁻¹处呈现出吸收峰,从而表明芳族骨架木质素结构被很好地保留。

[0150] 使用X射线衍射光谱(XDS)和X射线光电子能谱(XPS)进一步分析了改性木材的化学结构。使用装备有Rigaku Americas Corp.制造的弯曲检测器的Rigaku Ultima III(工作管电压为40kV,管电流为30mA,Cu K α , $\lambda=1.5406\text{\AA}$)收集X射线衍射(XRD)图案。如图8C所示,改性木材中纤维素晶体结构的XRD图案在16°和22.6°处显示出衍射峰,其代表天然纤维素(CrI)的晶格I型结构,这证实了UV辅助光催化氧化过程不会改变原始木材的晶体结构。对于XPS实验,通过C1s的结合能作为284.6eV的参考来校准峰位置。图8D示出天然木材和改性木材的C1s光谱。与起始材料相比,光激性木材的XPS光谱具有高能量偏移。UV辅助光催化氧化处理后,计算的氧碳(O/C)比从0.26变为0.42,这表明改性木材具有较高的氧原子百分比和较低的碳原子百分比,这可能是由于木质素表面发生氧化反应导致O-C=O和C=O基团的量增加。这进而表明发色团的共轭双键(C=C)被打开,形成非共轭羧基。

[0151] 上述结果,除了改性木材的颜色变为白色外,证实了UV辅助光催化氧化使得木质素原位改性从而改变其发色团,同时保留了大部分木质素骨架。与其他非原位木质素改性技术不同,所公开的技术允许原位改性天然木质素,天然木质素由苯基骨架和含氧分支构成,并通过一系列C-O和C-C键结合。这种完整的木质素结构有助于消除其发色团,同时在光催化氧化过程中尽可能多地保留木质素骨架结构。

[0152] 如上所述,天然木材可以具有直径为数百微米(~100-300 μm)的大导管通道,以及直径为数十微米(约20-50 μm)、由不同大小范围的凹部(pits)(约0.8-10 μm)装饰的小纤维管腔。这些分层和互连的微观结构作为光催化氧化过程的有效途径,增强H₂O₂渗透和UV光捕获,这导致有效的协同反应以获得改性木材。此外,在光催化氧化过程之后,具有其分级孔的木材支架结构可以保持。特别地,改性木材的细胞壁厚度(约2.06 μm)与天然轻木原料(约2.09 μm)相似。为了进行比较,通过将天然轻木浸渍在沸腾的化学溶液中(例如,5wt% NaClO₂水溶液,加入乙酸以将pH值调节至约4.6)直到木材完全变白来制造脱木质素木材。如图8F所示,这种脱木质素木材的细胞壁在处理后的显著变薄(约1.46 μm),并且基本上改变了根本的基于纤维素的微观结构。

[0153] 为了探索处理对于改性木材厚度的均匀性,沿纵向生长方向取改性木材的连续块(38mm $\times$ 30mm $\times$ 9mm)的横截面,并将其分为三个部分(部分“I”对应于与受紫外线照射的块的顶面相邻的3mm,部分“III”对应于与顶面相对的木材块底面相邻的3mm,以及部分“II”对应于部分I与部分III之间的3mm)。三个部分之间没有观察到明显的视觉差异;而是,所有木材都显示出相同水平的白色,这表明木材通过UV辅助光催化氧化持续脱色。这三个部分的

微观结构也相似,显示出完整的木材微观结构。FTIR分析表明,这三个部分也具有相同的组分,保留了木质素的主体结构。此外,图8E中所示的反射光谱表明,三个部分都呈现出可见光的高反射率(约90-96%)。不受任何特定理论约束,认为改性木材的均匀特性是由于 $\text{O} \cdot / \text{HOO} \cdot$ 的快速渗透以及UV光深入木材内部的有效传播,这可能是天然木材的通道结构所导致的。

[0154] 与脱木质素方法相比,所公开的光催化氧化技术呈现出许多优点。首先,认为 H_2O_2 (一种绿色氧化剂,分解成水和氧气而不产生任何有毒气体或液体)的使用比脱木质素方法更环保(例如,使用 NaClO_2 溶液,其可产生大量有毒氯气)。第二,光催化氧化所需的处理时间可以显著少于脱木质素。例如,所公开的光催化氧化可以在少至3.8小时内使5mm厚的木块脱色(将木材转变为白色),而脱木质素可能需要至少6小时才能实现类似的脱色。第三,与脱木质素相比,光催化氧化工艺还通过选择性地去除发色基团同时保留木质素的主体芳族结构更好地保留木质素含量(82%对于1.4%)。事实上,通过在加工后保留大部分木质素,改性木材可以保留木材的原始基于纤维素的微观结构,如图8F所示。相比之下,脱木质素木材的细胞壁具有较大的间隙和部分扭结,这有损于结构形态。

[0155] 改性木材中保持的木质素用作机械粘合剂,其提供机械强度并防止其分解。将木材样品在超纯水中保持20分钟,然后在去除样品表面多余的水后对样品进行机械测试。使用Tinius Olsen H5KT测试仪测量天然木材、改性木材和脱木质素木材样品的拉伸性能。拉伸样品的尺寸为约 $50\text{mm} \times 5\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ 。以 $5\text{mm}/\text{min}$ 的恒定试验速度沿样品长度方向拉伸样品直至其断裂。在这些潮湿条件下,改性木材显示出的拉伸强度(沿纵向生长方向)为 20MPa ,其为完全脱木质素木材的拉伸强度(1MPa)的20倍,并且基本上与未改性的天然木材相同。在这种情况下,与脱木质素木材相比,改性木材的原位改性木质素能够将纤维素纤维保持在一起,以增强木材的拉伸性能。

[0156] 使用Tinius Olsen H5KT测试仪测量了光激性木材和脱木质素木材样品的压缩性能。拉伸样品的尺寸为约 $20\text{mm} \times 10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 。沿垂直和平行于树木生长方向的方向,以 $5\text{mm}/\text{min}$ 的恒定测试速度压缩样品。由于刚性木质素的支撑,改性木材呈现出较高的抗压强度,而施加在脱木质素木材上的压力导致细胞壁的不可逆塌陷。释放压力后,改性木材复原而无明显变形(压缩后厚度变化 $\Delta h=1.5\text{mm}$)。相比之下,脱木质素木材不能复原,导致高压压缩变形($\Delta h=8.4\text{mm}$)。木材样品的压缩试验也沿与树木生长方向平行的方向处于良好状态下。在相同的压缩位移(1.6mm)下,脱木质素木材显示出细胞壁的塌陷,而改性木材未呈现出结构损伤或抗压强度的显著降低。

[0157] 由于木质素芳族环的疏水性,原位改性木质素还可以作为水的屏障,并改善改性木材的水稳定性。通过将天然木材、改性木材和脱木质素木材块放在水中进行水稳定性试验。本实验中木材的尺寸为 $4.5\text{cm} \times 4.5\text{cm} \times 0.45\text{cm}$ 。将天然木材,光激性木材和脱木质素木材同时放在水中,每分钟记录厚度。脱木质素木材吸收了更多的水分,导致质量比改性木材的质量变化更大。在这种情况下,如果没有疏水性木质素的屏蔽,亲水性脱木质素木材的松散纤维素纤维对水更敏感。同时,脱木质素木材的高吸水率也会导致材料厚度发生更明显的变化。还测量了样品的吸水率,其中将木材的一端置于亚甲基蓝(MB)溶液中。脱木质素木材的特征在于MB吸附水平最高,其次是改性木材,这再次表明,由于缺乏疏水性木质素,水更容易渗透脱木质素木材。

[0158] 在将样品浸入水中三周以研究其水稳定性后,脱木质素木材完全分解成短纤维,而改性木材保持其形状而没有明显变化。由于缺乏木质素,水能够渗透到脱木质素木材中,并破坏可接近的和松散的纤维素氢键,导致其机械性能较弱。同时,由于木质素的疏水性和结合作用,使光激性木材的微纤维交联,水无法破坏纤维素的氢键结构,除了其改进的机械特征之外,还实现光激性木材的优异水稳定性。

[0159] 虽然上文讨论的制造实施例获得整个连续块改性,但是光催化氧化技术可以用于在连续块内形成具有不同特性的相邻部分,例如,根据独立于木材的天然图案的预定二维或三维图案。特别地,由于UV光和化学氧化剂(H_2O_2)两者都用于在特定的处理时间内实现脱色,因此将两者受控地应用于木材的特定部分可以决定其所产生的特性。例如, H_2O_2 可以以特定图案(例如,使用雕刻纸板模具)印刷(例如,刷涂、漆涂、喷涂或以其他方式施加到表面上,而不浸渍整个连续块)在天然木材的表面上,然后通过UV辐射照射该表面。接受UV和 H_2O_2 两者的木材部分将被改性,而只接受一种或两者都不接受的木材部分则将被不被改性。例如,使用30% H_2O_2 在连续木块的表面上印刷图案,然后将该表面暴露于UV光以形成图案化改性木材。图8G-8H示出使用该技术在各个连续木块中形成的中国结图案和星形图案,其中部分804、808、812中的木质素被原位改性以从中去除发色团,从而呈现白色,并且部分802、806、810、814中的木质素基本上未被改性(例如,木质素的天然形式)。或者,可以将 H_2O_2 应用于整个木块和天然木材的表面,然后以特定图案通过UV辐射照射。因此,通过这种简单、可持续、大规模、低成本的协同光催化氧化处理,天然木材可以通过按需图案化在其表面上选择性地脱色。

[0160] 实施例3——透明木材复合材料

[0161] 通过UV辅助光催化氧化法对连续木块内的天然木质素进行原位化学改性,以制造改性木材,然后用折射率匹配聚合物渗透,从而形成透明木材复合材料(也称为原位木质素改性透明木材复合材料、人工图案化透明木材复合材料或透明木材)。沿横向和纵向切割轻木原木以形成木材切片(厚度范围为0.6mm至3.5mm,包括端值)。对于每个轻木切片,在刷 H_2O_2 之前,在顶部表面(垂直于厚度方向)上涂覆(例如,刷涂)微量的NaOH(2-3ml,浓度为10wt%),以提高 H_2O_2 的氧化效率。然后,用 H_2O_2 (≥ 15 ml,浓度为30wt%,体积取决于木材厚度)刷每个木材切片的顶面,然后照射顶面,直到样品完全变白。将发射波长为380-395nm的UV灯用于改性木材的UV照射。例如,在尺寸为200mm $\times$ 10mm $\times$ 0.6mm的天然轻木样品上刷约15ml H_2O_2 (浓度为30wt%),然后暴露于UV光1小时,直到天然木材颜色完全变白。该过程去除木质素中的发色团,导致木材颜色从棕色变为白色。然后将处理过的木材件浸入乙醇中5小时以除去任何残留的化学物质,然后转移到甲苯中以交换木材中的乙醇。随后,用环氧树脂(例如,AeroMarine 300/21环氧树脂,一种透明、低粘度的环脂肪族环氧树脂系统,AeroMarine Products, Inc., San Diego, CA)通过真空渗透将每个处理过的木材件浸渍1.5小时。最后,将浸有环氧树脂的木材样品储存在室温下,直到环氧树脂完全固化。

[0162] 图9A示出与天然木材相比,木质素改性木材和随后形成的透明木材的FTIR光谱。在约1595、1505和1435 cm^{-1} 处的吸收峰可归因于木质素的芳族振动,从而证实了原位木质素改性和随后的聚合物渗透保持了木质素的芳族骨架,尽管其发色团降解。FTIR光谱中1734 cm^{-1} 的峰可归属于半纤维素(木聚糖/葡甘露聚糖)中的羧基,而1235 cm^{-1} 的峰值属于半纤维素的糖醛酸基团或木质素和半纤维素的羧基的酯键。与天然木材相比,木质素改性木

材中 1734cm^{-1} 峰消失和 1235cm^{-1} 峰强度的降低表明光催化氧化处理导致天然木材中半纤维素的部分溶解/去除。

[0163] 图9B示出与天然木材相比,木质素改性木材和随后形成的透明木材的木质素含量。天然木材和木质素改性木材样品的木质素含量分别为约23.5%和约19.9%。这进一步证实了大部分木质素结构在光催化氧化处理后得到了很好的保持。保持的木质素可以充当粘合剂,以增强木质素改性木材的机械性能,并为随后形成透明木材复合材料的聚合物渗透提供坚固的木材支架。

[0164] 图9C-9E示出天然木材、木质素改性木材和透明木材的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。如图9C所示,天然木材示出3D分级和互连的多孔微观结构,其特征是横截面尺寸(例如,直径)在约 $15\mu\text{m}$ 至约 $300\mu\text{m}$ 范围内的微通道(例如,管腔)。这种独特的多孔微观结构有利于在木材微通道内 H_2O_2 溶液快速渗透/扩散和有效的UV光捕获,其允许在光催化氧化过程中有效去除光吸收发色团。如图9D所示,木质素改性木材基本上保留了木材的多孔微观结构,木质素改性木材中微通道的横截面尺寸(例如,直径)在约 $10\mu\text{m}$ 至约 $270\mu\text{m}$ 的范围内。如图9E所示,环氧树脂能够渗透到木质素改性木材的孔隙中,从而形成有助于形成抑制光散射并提高光学透光度的致密和紧凑的复合结构。

[0165] 特别地,由径向/横向(T)切割木材形成的透明木材(例如,具有 $70\text{mm} \times 30\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ 的尺寸)和由纵向(L)切割木材(例如,具有 $400\text{mm} \times 110\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的尺寸)形成的透明木材两者都呈现出优异的光学特性。图9F示出天然木材和透明木材在200-2000nm的光学透光度。沿L方向和T方向的透明木材对于400-800nm(包含端值)范围内的波长具有约90%的高透光率。相比之下,相同范围内的天然木材的透光度要小得多,例如,L方向的透光度 $<6\%$,T方向的透光度 $<36\%$ 。由于光催化氧化去除了木质素的吸光发色团,几乎可以使所有可见光通过透明木材。因此,如图9G所示,对于400-800nm(包括端值)范围内的波长,透明木材的吸收率接近0%,这远低于在相同范围内的天然木材。同时,基于纤维素的微观结构的保存使透明木材具有增强的雾度特征与高透明度的组合。例如,图9H示出透明木材沿L方向和T方向的透光雾度值,其中,对于400-800nm(包括端值)范围内的波长,透明木材的每一个切割件显示出约60%至约80%范围内的雾度值。

[0166] 虽然上述实施例中使用了轻木,但透明木材可以由任何类型的硬木或软木制成。事实上,具有优异光学透明度的透明木材也由不同密度的其他木材制成,特别是橡树和杨树,这表明了这种方法的普遍性。此外,透明木材保持原始木材微观结构的对齐通道,其允许沿着通道方向引导光传播并提供各向异性光学透光度。

[0167] 如上所述,透明木材复合材料内木质素的保留可以增强其机械性能。对天然木材和透明木材在不同拉伸方向上的力学性能进行了测量。天然木材沿L和T方向的拉伸强度分别为24.5MPa和0.7MPa,而L-和T-透明木材样品的拉伸强度则分别为46.2MPa和31.4MPa(相当于相应天然木材切割件强度的1.8倍和44.8倍增加)。与天然木材(L, 0.26MJ m^{-3} ;T, 0.03MJ m^{-3})相比,L和T透明木材的韧性也显著提高,分别为 0.93MJ m^{-3} 和 1.64MJ m^{-3} 。L透明木材的韧性低于T透明木材,因为L样品的断裂伸长率较小($3.4\% < 7.4\%$)。得益于高机械强度,透明木材也非常有柔性,能够弯曲超过 90° 的角度(例如,高达 180°)而不断裂。

[0168] 常规的基于溶液的脱木质素方法通常涉及将整个木块浸入化学溶液中,这使得难以漂白材料的选择性区域。相比之下,结合UV光照射的液体氧化剂的表面应用(例如,将 H_2O_2

刷到木材上)可以允许对木材样品的指定区域进行选择性的原位木质素改性,从而能够制备具有独特预定图案的透明木材复合材料,与木材中的任何根本的天然图案无关。特别地,图案化透明木材复合材料可以通过选择性地和精确地图案化来形成,以限定连续块中的木质素改性区域和未改性(例如,天然木质素)区域,然后用聚合物渗透连续块。在聚合物渗透的连续块内,木质素改性区域因此呈现出相对较高的光学透光度(例如,对于可见波长,约90%),而未改性区域呈现出与天然木材相似的光学透光度(例如,对于可见光波长,约6%至约36%)。

[0169] 为了形成图案化透明木材复合材料,首先使用 H_2O_2 作为“墨水”,用刷子在天然木材样品的表面上绘制期望的图案。然后用UV光照射木材表面,其将所刷表面下方的区域变成白色。然后,将环氧树脂渗透到木质素改性木材的微通道中,以获得具有期望图案的透明木材复合材料。例如,图9I以阴阳符号的形式示出使用上述方法图案化的L-透明木材复合材料900。部分902中的木质素已被原位改性以从中去除发色团,因此呈现白色,部分904中的木质素基本上未改性(例如,木质素的天然形式)。聚合物渗透因此将部分902转化为透明,而部分904保持基本不透明。

[0170] 虽然上述实施例使用人造UV光源,但太阳辐射也可以用作UV光源。在太阳发出的紫外光(100-400nm)中,到达地球表面的超过95%的波长在UVA范围内(例如315-400nm),这些波长可以有效地提供期望的光催化效果。例如,使用太阳辐射(全球太阳紫外线指数为7-8),三大块轻木(长度为1m)在暴露仅一小时后原位改性木质素。随后的聚合物渗透将白色改性木材部分转化为高透明度木材复合材料部分。

[0171] 所公开技术的其它实施例

[0172] 鉴于所公开主题的上述实施方式,本申请公开了下文阐述的条款中的其它实例。应当注意,单独的条款的一个特征,或者组合的条款的多个特征,以及任选地,与一个或多个其它条款的一个或多个特征的组合都是属于本申请公开内容的其他实例。

[0173] 第1条.一种材料,包括:

[0174] 用聚合物渗透的化学改性木材的连续块,所述化学改性木材保留处于其天然状态的木材的基于纤维素的微观结构,所述聚合物具有基本上与纤维素的折射率匹配的折射率,并填充所述微观结构内的开放空间,

[0175] 其中所述连续块具有第一部分和与所述第一部分相邻的第二部分;

[0176] 所述第一部分和所述第二部分中的至少一个已经被化学改性,使得所述第一部分的木质素特征不同于所述第二部分的木质素特征;

[0177] 所述第一部分对于波长为600nm的光是基本上透明的,并且

[0178] 所述第二部分对于波长为600nm的光是半透明或不透明的。

[0179] 第2条.本文中任何条款特别是第1条或实施例的材料,其中所述木质素特征是木质素含量,并且所述第一部分具有比所述第二部分更低的木质素含量。

[0180] 第3条.本文中任何条款特别是第1至2条中的任一条或实施例的材料,其中处于其天然状态的木材是软木。

[0181] 第4条.本文中任何条款特别是第1至3条中的任一条或实施例的材料,其中所述第一部分对于可见光光谱中的一些或全部波长(例如,380-750nm)是基本上是透明的,和所述第二部分对于可见光光谱中的一些或全部波长(例如,380-750nm)是半透明或不透明的。

[0182] 第5条.本文中任何条款特别是第1至4条中的任一条或实施例的材料,其中所述第一部分对于波长为600nm的光具有至少85%的透光度,所述第一部分对于可见光光谱中的一些或全部波长(例如,380-750nm)具有至少80%的透光度,所述第二部分对于可见光光谱中的一些或全部波长(例如,380-750nm)具有小于或等于70%的透光度,所述第二部分对于波长为600nm的光具有小于或等于60%的透光度,或上述的任意组合。

[0183] 第6条.本文中任何条款特别是第1至5条中的任一条或实施例的材料,其中所述第一部分中的木质素去除程度大于所述第二部分中的木质素去除程度。

[0184] 第7条.本文中任何条款特别是第1至7条中的任一条或实施例的材料,其中所述第一部分具有处于其天然状态的木材的木质素的不超过10%,所述第二部分具有处于其天然状态的木材的至少25%(例如,至少35%或至少50%)的木质素。

[0185] 第8条.本文中任何条款特别是第1至7条中的任一条或实施例的材料,其中所述第一部分的木质素含量小于或等于3wt%。

[0186] 第9条.本文中任何条款特别是第1至8条中的任一条或实施例的材料,其中所述第一部分的木质素含量小于或等于1wt%。

[0187] 第10条.本文中任何条款特别是第1至9条中的任一条或实施例的材料,其中所述第二部分的木质素含量大于或等于7.5wt%。

[0188] 第11条.本文中任何条款特别是第1至10条中的任一条或实施例的材料,其中所述第二部分的木质素含量大于或等于12.5wt%。

[0189] 第12条.本文中任何条款特别是第1至11条中的任一条或实施例的材料,其中所述第一部分具有至少90%的处于其天然状态的木材的木质素通过化学改性去除,所述第二部分具有不超过75%的处于其天然状态的木材的木质素通过化学改性去除。

[0190] 第13条.本文中任何条款特别是第1至12条中的任一条或实施例的材料,其中所述第二部分具有不超过65%(例如,小于或等于50%)的处于其天然状态的木材的木质素通过化学改性去除。

[0191] 第14条.本文中任何条款特别是第1至13条中的任一条或实施例的材料,其中连续木块对于在包括端值在内的200-400nm范围内的一些或全部光波长具有不超过20%的透光度。

[0192] 第15条.本文中任何条款特别是第1至14条中的任一条或实施例的材料,其中连续木块对于波长为600nm的光呈现出至少50%的雾度。

[0193] 第16条.本文中任何条款特别是第1至15条中的任一条或实施例的材料,其中连续木块对于波长在包括端值在内的400-600nm范围内的光呈现出至少60%的雾度,或者连续木块对于在包括端值在内的400-600nm范围内的一些或全部波长呈现出至少65%的雾度。

[0194] 第17条.本文中任何条款特别是第1至16条中的任一条或实施例的材料,其中所述第一部分对应于处于其天然状态的木材的早材区域,和所述第二部分对应于处于其天然状态的木材的晚材区域。

[0195] 第18条.本文中任何条款特别是第1至17条中的任一条或实施例的材料,其中:

[0196] 所述第一部分具有第一密度,并且所述第一部分中的基于纤维素的微观结构具有由第一细胞壁限定的第一管腔,所述第一管腔具有第一平均横截面尺寸,并且所述第一细胞壁具有第一平均厚度;

[0197] 所述第二部分具有第二密度,并且所述第二部分中的基于纤维素的微观结构具有由第二细胞壁限定的第二管腔,所述第二管腔具有第二平均横截面尺寸,所述第二细胞壁具有第二平均厚度;并且

[0198] 所述第二密度大于所述第一密度,所述第一平均截面尺寸大于所述第二平均横截面尺寸,所述第一平均厚度小于所述第二平均厚度,或上述的任意组合。

[0199] 第19条.本文中任何条款特别是第1至18条中的任一条或实施例的材料,其中所述基于纤维素的微观结构具有由细胞壁限定的管腔,所述管腔沿处于其天然状态下的木材的纵向生长方向延伸,形成细胞壁的纤维素纳米纤维也沿所述纵向生长方向延伸并且基本上垂直于处于其天然状态下的木材的径向。

[0200] 第20条.本文中任何条款特别是第19条或实施例的材料,其中基本上沿径向方向的连续块的拉伸强度为处于其天然状态的木材的拉伸强度的至少三倍。

[0201] 第21条.本文中任何条款特别是第19至20条中的任一条或实施例的材料,其中基本上沿径向方向的连续块的拉伸强度为至少20MPa。

[0202] 第22条.本文中任何条款特别是第19至21条中的任一条或实施例的材料,其中基本上沿纵向生长方向的连续块的拉伸强度为至少60MPa。

[0203] 第23条.本文中任何条款特别是第19至22条中的任一条或实施例的材料,其中基本上沿纵向生长方向的连续块的拉伸强度为至少80MPa。

[0204] 第24条.本文中任何条款特别是第1条或实施例的材料,其中所述木质素特征包括木质素的发色团状态,所述第一部分具有与处于其天然状态下的木材的发色团状态不同的发色团状态,所述第二部分中的木质素保持处于其天然状态的木材的发色团状态。

[0205] 第25条.本文中任何条款特别是第24条或实施例的材料,其中改变的发色团状态包括通过氧化从木质素中去除发色团。

[0206] 第26条.本文中任何条款特别是第24-25条中的任一条或实施例的材料,其中处于其天然状态的木材是硬木或软木。

[0207] 第27条.本文中任何条款特别是第24-26条中的任一条或实施例的材料,其中所述第一部分对于可见光光谱中的一些或全部波长(例如,380-750nm)基本上是透明的,和所述第二部分对于可见光光谱中的一些或全部波长(例如,380-750nm)是不透明的。

[0208] 第28条.本文中任何条款特别是第24-27条中的任一条或实施例的材料,其中所述第一部分对于波长为600nm的光具有至少85%的透光度,所述第一部分对于可见光光谱中的一些或全部波长(例如,380-750nm)具有至少80%的透光度,所述第二部分对于可见光光谱中的一些或全部波长(例如,380-750nm)具有小于或等于60%的透光度,所述第二部分对于波长为600nm的光具有小于或等于50%的透光度,或上述的任意组合。

[0209] 第29条.本文中任何条款特别是第24-28条中的任一条或实施例的材料,其中所述第一部分对于包括端值在内的400-800nm范围内的一些或全部波长具有90%或更大的透光度。

[0210] 第30条.本文中任何条款特别是第24-29条中的任一条或实施例的材料,其中所述第一部分和所述第二部分两者具有处于其天然状态下的木材的木质素的至少70%。

[0211] 第31条.本文中任何条款特别是第24-30条中的任一条或实施例的材料,其中所述第二部分的木质素含量大于所述第一部分的木质素含量。

[0212] 第32条.本文中任何条款特别是第24-31条中的任一条或实施例的材料,其中所述第一部分的木质素含量、所述第二部分的木质素含量或所述第一部分和所述第二部分两者的木质素含量为至少15wt%。

[0213] 第33条.本文中任何条款特别是第24-32条中的任一条或实施例的材料,其中所述第一部分和所述第二部分具有不超过30%的处于其天然状态的木材的木质素通过化学改性去除。

[0214] 第34条.本文中任何条款特别是第24-33条中的任一条或实施例的材料,其中所述连续木块对于包括端值在内的200-350nm的范围内的一些或全部光波长具有不超过20%的透光度。

[0215] 第35条.本文中任何条款特别是第24-34条中的任一条或实施例的材料,其中所述连续木块对于包括端值在内的200-350nm的范围内的一些或全部光波长具有至少80%的吸收率。

[0216] 第36条.本文中任何条款特别是第24-35条中的任一条或实施例的材料,其中对于波长为600nm的光,连续木块呈现出至少50%的雾度。

[0217] 第37条.本文中任何条款特别是第24-36条中的任一条或实施例的材料,其中所述连续木块对于包括端值在内的400-800nm范围内的一些或全部光波长呈现出至少60%的雾度,或者所述连续木块对于包括端值在内的400-800nm范围中的一些或全部光波长呈现至少65%的雾度。

[0218] 第38条.本文中任何条款特别是第24-37条中的任一条或实施例的材料,其中所述第一部分和所述第二部分形成预定图案,其独立于处于其天然状态下的木材的根本的基于纤维素的微观结构。

[0219] 第39条.本文中任何条款特别是第24-38条中的任一条或实施例的材料,其中所述基于纤维素的微观结构具有由细胞壁限定的管腔,所述管腔沿处于其天然状态下的木材的纵向生长方向延伸,形成细胞壁的纤维素纳米纤维也沿纵向生长方向延伸并且基本上垂直于处于其天然状态下的木材的径向。

[0220] 第40条.本文中任何条款特别是第39条或实施例的材料,其中:

[0221] 连续块基本上沿径向方向的拉伸强度为处于其天然状态下的木材的拉伸强度的至少40倍;

[0222] 连续块基本上沿纵向生长方向的拉伸强度为处于其天然状态下的木材的拉伸强度的至少1.5倍;

[0223] 连续块基本上沿径向方向的拉伸强度为至少25MPa;

[0224] 连续块基本上沿纵向生长方向的拉伸强度为至少40MPa;或

[0225] 上述的任意组合。

[0226] 第41条.一种材料,包括:

[0227] 化学改性木材的一部分,使得处于其天然状态的木材内木质素的发色团被改变或去除,

[0228] 其中所述部分保留处于其天然状态的木材内的木质素的至少70%和处于其天然状态下的木材的基于纤维素的微观结构。

[0229] 第42条.本文中任何条款特别是第41条或实施例的材料,其中所述部分的木质素

含量为至少15wt %。

[0230] 第43条.本文中任何条款特别是第41-42条中的任一条或实施例的材料,其中所述部分具有处于其天然状态下的木材的木质素的至少80%。

[0231] 第44条.本文中任何条款特别是第41-43条中的任一条或实施例的材料,其中:

[0232] 所述部分的三个正交尺寸中的每一个都大于或等于0.5mm;

[0233] 所述部分的三个正交尺寸中的每一个都大于或等于1cm;

[0234] 所述部分的三个正交尺寸中的至少两个大于或等于10cm;

[0235] 所述部分的三个正交尺寸中的至少一个大于或等于20cm;或

[0236] 上述的任意组合。

[0237] 第45条.本文中任何条款特别是第41-44条中的任一条或实施例的材料,其中所述部分包括连续木块整体。

[0238] 第46条.本文中任何条款特别是第41-44条中的任一条或实施例的材料,其中:

[0239] 所述部分包括连续木块的第一部分;

[0240] 所述材料包括与所述第一部分相邻的所述连续木块的第二部分;并且

[0241] 所述第二部分中的木质素保留处于其天然状态下的木材的发色团状态。

[0242] 第47条.本文中任何条款特别是第45-46条中的任一条或实施例的材料,其中所述连续木块基本上由木材组成。

[0243] 第48条.本文中任何条款特别是第41-47条中的任一条或实施例的材料,其中所述部分对于包括端值在内的400-800nm范围内的一些或全部光波长具有90%或更大的反射率。

[0244] 第49条.本文中任何条款特别是第41-48条中的任一条或实施例的材料,其中该部分的颜色基本为白色。

[0245] 第50条.本文中任何条款特别是第41-48条中的任一条或实施例的材料,其中所述部分还包括渗透基于纤维素的微观结构的聚合物,所述聚合物的折射率基本上与纤维素的折射率匹配,并填充所述微观结构内的开放空间,并且所述部分对于波长为600nm的光基本上是透明的。

[0246] 第51条.本文中任何条款特别是第50条或实施例的材料,其中所述部分对于可见光光谱内的一些或全部波长(例如,380-750nm)基本上是透明的。

[0247] 第52条.本文中任何条款特别是第50-51条中的任一条或实施例的材料,其中所述部分:

[0248] 对于波长为600nm的光,透光度为至少80%;

[0249] 对于包括端值在内的400-800nm范围内的一些或全部光波长,透光度为90%或更大;

[0250] 对于包括端值在内的200-350nm范围内的一些或全部光波长,透光度不超过20%;

[0251] 对于包括端值在内的200-350nm范围内的一些或全部光波长,吸收率为至少80%;

[0252] 对于波长为600nm的光,雾度为至少65%;

[0253] 对于包括端值在内的400-800nm范围内的一些或全部光波长,雾度为至少50%(例如,至少60%或至少65%);或

[0254] 上述的任意组合。

[0255] 第53条.本文中任何条款特别是第50-52条中的任一条或实施例的材料,其中所述部分基本上由木材和渗透的聚合物组成。

[0256] 第54条.一种方法,包括:

[0257] 对连续木材块进行第一时间的化学处理,以便从连续块内的第一部分和第二部分中去除木质素,同时基本上保持木材的基于纤维素的微观结构,所述第一部分与所述第二部分相邻,所述第一时间被选择为使得所述第一部分中的木材的木质素的至少90%被去除,而所述第二部分中的木质素的不超过75%(例如,小于或等于65%,或者小于或等于50%)被去除;和

[0258] 用聚合物渗透所述连续块,以填充所述第一部分和所述第二部分的保留的基于纤维素的微观结构内的开放空间,所述聚合物的折射率基本上匹配纤维素的折射率,

[0259] 其中,在所述渗透之后,所述第一部分对于波长为600nm的光基本上是透明的,并且所述第二部分对于波长为600nm的光是半透明的。

[0260] 第55条.本文中任何条款特别是第54条或实施例的方法,其中所述木材是软木。

[0261] 第56条.本文中任何条款特别是第54-55条中的任一条或实施例的方法,其中,在渗透之后,所述第一部分对于波长为600nm的光具有至少85%的透光度,所述第一部分对于可见光光谱中的一些或全部波长(例如,380-750nm)具有至少80%的透光度,所述第二部分对于可见光光谱中的一些或全部波长(例如,380-750nm)具有小于或等于70%的透光度,所述第二部分对于波长为600nm的光具有小于或等于60%的透光度,或上述的任意组合。

[0262] 第57条.本文中任何条款特别是第54-56条中的任一条或实施例的方法,其中在所述处理之后,所述第一部分的木质素含量小于或等于3wt%。

[0263] 第58条.本文中任何条款特别是第54-57条中的任一条或实施例的方法,其中,在所述处理之后,所述第一部分的木质素含量小于或等于1wt%。

[0264] 第59条.本文中任何条款特别是第54-58条中的任一条或实施例的方法,其中,在所述处理之后,所述第二部分的木质素含量大于或等于7.5wt%。

[0265] 第60条.本文中任何条款特别是第54-59条中的任一条或实施例的方法,其中,在所述处理之后,所述第二部分的木质素含量大于或等于12.5wt%。

[0266] 第61条.本文中任何条款特别是第54-60条中的任一条或实施例的方法,其中所述第一部分对应于处于其天然状态的木材的早材区域,和所述第二部分对应于处在其天然状态的木材的晚材区域。

[0267] 第62条.本文中任何条款特别是第54-61条中的任一条或实施例的方法,其中所述化学处理包括亚氯酸钠(NaClO_2)溶液。

[0268] 第63条.本文中任何条款特别是第54-62条中的任一条或实施例的方法,其中所述化学处理包括亚氯酸钠(NaClO_2)和乙酸的溶液。

[0269] 第64条.本文中任何条款特别是第63条中的任一条或实施例的方法,其中所述溶液在处理过程中沸腾。

[0270] 第65条.本文中任何条款特别是第54-64条中的任一条或实施例的方法,其中所述第一时间小于或基本等于5小时。

[0271] 第66条.本文中任何条款特别是第54-65条中的任一条或实施例的方法,其中所述第一时间不超过2小时。

[0272] 第67条.本文中任何条款特别是第54-66条中的任一条或实施例的方法,其中所述渗透包括:

[0273] 将所述连续块浸入液体聚合物或聚合物前体中;

[0274] 施加真空以使所述液体聚合物或聚合物前体流入基于纤维素的微观结构中;和

[0275] 干燥所述液体聚合物或聚合所述前体以在所述连续块的微观结构内原位形成固体聚合物。

[0276] 第68条.本文中任何条款特别是第67条或实施例的方法,其中所述渗透进一步包括在干燥或聚合过程中压制连续块。

[0277] 第69条.本文中任何条款特别是第54-68条中的任一条或实施例的方法,其中所述聚合物包括环氧树脂。

[0278] 第70条.一种方法,包括:

[0279] 将第一体积的液体氧化剂施加到连续木块的一部分的外表面;和

[0280] 在施加期间或之后,将连续木块的所述部分暴露于紫外线(UV)辐射,

[0281] 其中所述部分内的木质素的发色团在液体氧化剂的存在下通过UV暴露被化学氧化并原位去除,以及

[0282] 在暴露之后,木材的基于纤维素的微观结构和施加之前所述部分中木质素的至少70%被保留。

[0283] 第71条.本文中任何条款特别是第70条或实施例的方法,其中所述液体氧化剂包括过氧化氢(H_2O_2)溶液。

[0284] 第72条.本文中任何条款特别是第71条或实施例的方法,其中所述溶液中过氧化氢的浓度为至少30wt%。

[0285] 第73条.本文中任何条款特别是第70-72条中的任一条或实施例的方法,其中,在暴露之后,所述部分的木质素含量为至少15wt%。

[0286] 第74条.本文中任何条款特别是第70-73条中的任一条或实施例的方法,其中所述部分的外表面具有表面积,并且所述第一体积具有至少 $800\text{ml}/\text{m}^2$ 的所述表面积。

[0287] 第75条.本文中任何条款特别是第70-74条中的任一条或实施例的方法,其中所述部分在垂直于所述外表面的方向上具有厚度,并且所述第一体积为至少 $125\text{ml}/\text{平方米}$ 表面积/ 0.1mm 厚度。

[0288] 第76条.本文中任何条款特别是第70-75条中的任一条或实施例的方法,其中所述第一体积小于所述部分的体积的1.5倍,或者第一体积介于所述部分的体积的包括端值在内的1倍至5倍之间。

[0289] 第77条.本文中任何条款特别是第70-76条中的任一条或实施例的方法,在所述施加之前或同时,将第二体积的碱施加到连续木块的所述部分的外表面。

[0290] 第78条.本文中任何条款特别是第77条或实施例的方法,其中所述第二体积小于或等于所述第一体积的20%。

[0291] 第79条.本文中任何条款特别是第77-78条中的任一条或实施例的方法,其中所述第二体积不超过 3ml 。

[0292] 第80条.本文中任何条款特别是第77-79条中的任一条或实施例的方法,其中所述碱包括氢氧化钠(NaOH)、氢氧化钾(KOH)、氢氧化铵(NH_4OH)、氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)或前述的任

何组合。

[0293] 第81条.本文中任何条款特别是第77-80条中的任一条或实施例的方法,其中溶液中碱的浓度为至少10wt%。

[0294] 第82条.本文中任何条款特别是第70-81条中的任一条或实施例的方法,其中所述施加包括将所述连续块浸入所述第一体积的所述液体氧化剂中。

[0295] 第83条.本文中任何条款特别是第70-81条中的任一条或实施例的方法,其中所述施加包括直接施加到外表面而不浸渍连续块。

[0296] 第84条.本文中任何条款特别是第83条或实施例的方法,其中所述施加包括多个子施加以实现所述第一体积。

[0297] 第85条.本文中任何条款特别是第83-84条中的任一条或实施例的方法,其中所述直接施加包括刷洗、喷涂、辊压或其任何组合。

[0298] 第86条.本文中任何条款特别是第83-85条中的任一条或实施例的方法,其中所述施加包括以预定图案将所述第一体积施加到所述外表面,而不将任何液体氧化剂施加到邻近所述部分的连续木块的第二部分。

[0299] 第87条.本文中任何条款特别是第86条或实施例的方法,其中,在暴露之后,所述第二部分的木质素含量大于所述部分的木质素含量。

[0300] 第88条.本文中任何条款特别是第86-87条中的任一条或实施例的方法,其中,在暴露之后,所述部分基本上是白色的,并且所述第二部分是非白色的。

[0301] 第89条.本文中任何条款特别是第86-88条中的任一条或实施例的方法,进一步包括在施加之前,通过在外表面上设置疏水材料来限定预定图案的边界。

[0302] 第90条.本文中任何条款特别是第89条或实施例的方法,其中所述疏水材料包括凡士林。

[0303] 第91条.本文中任何条款特别是第70-90条中的任一条或实施例的方法,其中所述暴露包括使用具有预定图案的掩模来照射所述部分,而不照射邻近所述部分的连续木块的第二部分。

[0304] 第92条.本文中任何条款特别是第91条或实施例的方法,其中,在暴露之后,所述第二部分的木质素含量大于所述部分的木质素含量。

[0305] 第93条.本文中任何条款特别是第91-92条中的任一条或实施例的方法,其中,在暴露之后,所述部分基本上是白色的,并且所述第二部分是非白色的。

[0306] 第94条.本文中任何条款特别是第70-93条中的任一条或实施例的方法,进一步包括:

[0307] 在所述暴露之后,用聚合物渗透所述连续块以填充所述部分的保留的基于纤维素的微观结构内的开放空间,所述聚合物具有基本上与纤维素的折射率匹配的折射率,

[0308] 其中,在所述渗透之后,所述部分对于波长为600nm的光基本上是透明的。

[0309] 第95条.本文中任何条款特别是第94条或实施例的方法,其中所述渗透包括:

[0310] 将所述连续块浸入液体聚合物或聚合物前体中;

[0311] 施加真空以使所述液体聚合物或聚合物前体流入所述基于纤维素的微观结构;和

[0312] 干燥所述液体聚合物或聚合所述前体以在所述连续块的微观结构内原位形成固体聚合物。

[0313] 第96条.本文中任何条款特别是第94-95条中的任一条或实施例的方法,其中所述聚合物包括环氧树脂。

[0314] 第97条.本文中任何条款特别是第94-96条中的任一条或实施例的方法,其中,在渗透后,所述部分:

[0315] 对于波长为600nm的光,至少为90%的透光度;

[0316] 对于包括端值在内的400-800nm范围内的一些或全部光波长,至少为80%的透光度;

[0317] 对于包括端值在内的200-350nm范围内的一些或全部光波长,不超过20%的透光度;

[0318] 对于包括端值在内的200-350nm范围内的一些或全部光波长,至少为80%的吸收率;

[0319] 对于波长为600nm的光,至少为50%的雾度;

[0320] 对于包括端值在内的400-800nm范围内的一些或全部光波长,至少为65%的雾度;或

[0321] 上述的任意组合。

[0322] 第98条.本文中任何条款特别是第70-97条中的任一条或实施例的方法,其中所述UV辐射来自产生至少20W的UVA波段辐射的人造光源。

[0323] 第99条.本文中任何条款特别是第70-97条中的任一条或实施例的方法,其中所述UV辐射是紫外线指数(UVI)至少为5的阳光。

[0324] 第100条.本文中任何条款特别是第70-99条中的任一条或实施例的方法,其中暴露2小时或更短的时间。

[0325] 第101条.本文中任何条款特别是第70-99条中的任一条或实施例的方法,其中暴露1小时或更短的时间。

[0326] 第102条.一种方法,包括:

[0327] (a) 光催化氧化连续木块的一部分,以便在该部分内原位化学改性天然木质素,以去除其发色团,同时保留其本体芳族骨架。

[0328] 第103条.本文中任何条款特别是第102条或实施例的方法,其中:

[0329] 在(a)之前,所述部分中具有第一含量的木质素;

[0330] 在(a)之后,所述部分中具有第二含量的木质素;并且

[0331] 所述第二含量为所述第一含量的至少70%。

[0332] 第104条.本文中任何条款特别是第103条或实施例的方法,其中木质素的第二含量为至少15wt%。

[0333] 第105条.本文中任何条款特别是第102-104条中的任一条或实施例的方法,其中,在(a)之后,该部分的颜色基本上为白色。

[0334] 第106条.本文中任何条款特别是第102-105条中的任一条或实施例的方法,其中,在(a)之后,所述部分对于波长在包括端值在内的400-800nm范围内的光具有至少85%的反射率。

[0335] 第107条.本文中任何条款特别是第102-106条中的任一条或实施例的方法,进一步包括:

[0336] (b) 在 (a) 之后, 用折射率匹配聚合物渗透连续木块, 使得所述部分对可见光基本透明。

[0337] 第108条. 本文中任何条款特别是第107条或实施例的方法, 其中, 在 (b) 之后:

[0338] 所述部分对于包括端值在内的400-800nm范围内的一些或全部光波长具有至少85%的透光度;

[0339] 所述部分对于包括端值在内的400-800nm范围内的一些或全部光波长具有至少65%的雾度;

[0340] 或以上两者。

[0341] 第109条. 本文中任何条款特别是第102-108条中的任一条或实施例的方法, 其中所述光催化氧化包括过氧化氢和紫外线辐射的组合。

[0342] 第110条. 本文中任何条款特别是第109条或实施例的方法, 其中将过氧化氢施加到所述部分的外表面, 而不将连续块浸入溶液中。

[0343] 第111条. 本文中任何条款特别是第102-110条中的任一条或实施例的方法, 其中所述连续块的另一部分在 (a) 期间不经受光催化氧化, 使得所述部分和所述另一部分形成预定图案。

[0344] 第112条. 本文中任何条款特别是第111条或实施例的方法, 其中, 在 (a) 期间, 将不多于一种的过氧化氢和紫外线辐射施加到另一部分。

[0345] 第113条. 通过本文中的条款特别是第54-112条中的任一条或实施例的方法形成的材料。

[0346] 第114条. 本文中任何条款特别是第1-53条和113条中的任一条或实施例的材料, 其适合用作建筑材料或结构材料。

[0347] 结论

[0348] 对于图1A-9I和第1-114条示出或描述的任何特征可以与对于图1A-9I和第1-114条示出或者描述的任何其他特征相结合, 以提供本文中未另外示出或具体描述的材料、结构、方法、装置和实施方案。本文描述的所有特征彼此独立, 并且除了结构上不可能的情况外, 可以与本文描述的任何其他特征结合使用。

[0349] 鉴于可以应用所公开技术的原理的许多可能的实施方案, 应当认识到, 所示的实施方案只是优选的实施例, 不应当被视为限制所公开的技术的范围。而是, 该范围由如下权利要求限定。因此, 我们主张所有这些权利要求的范围和精神。

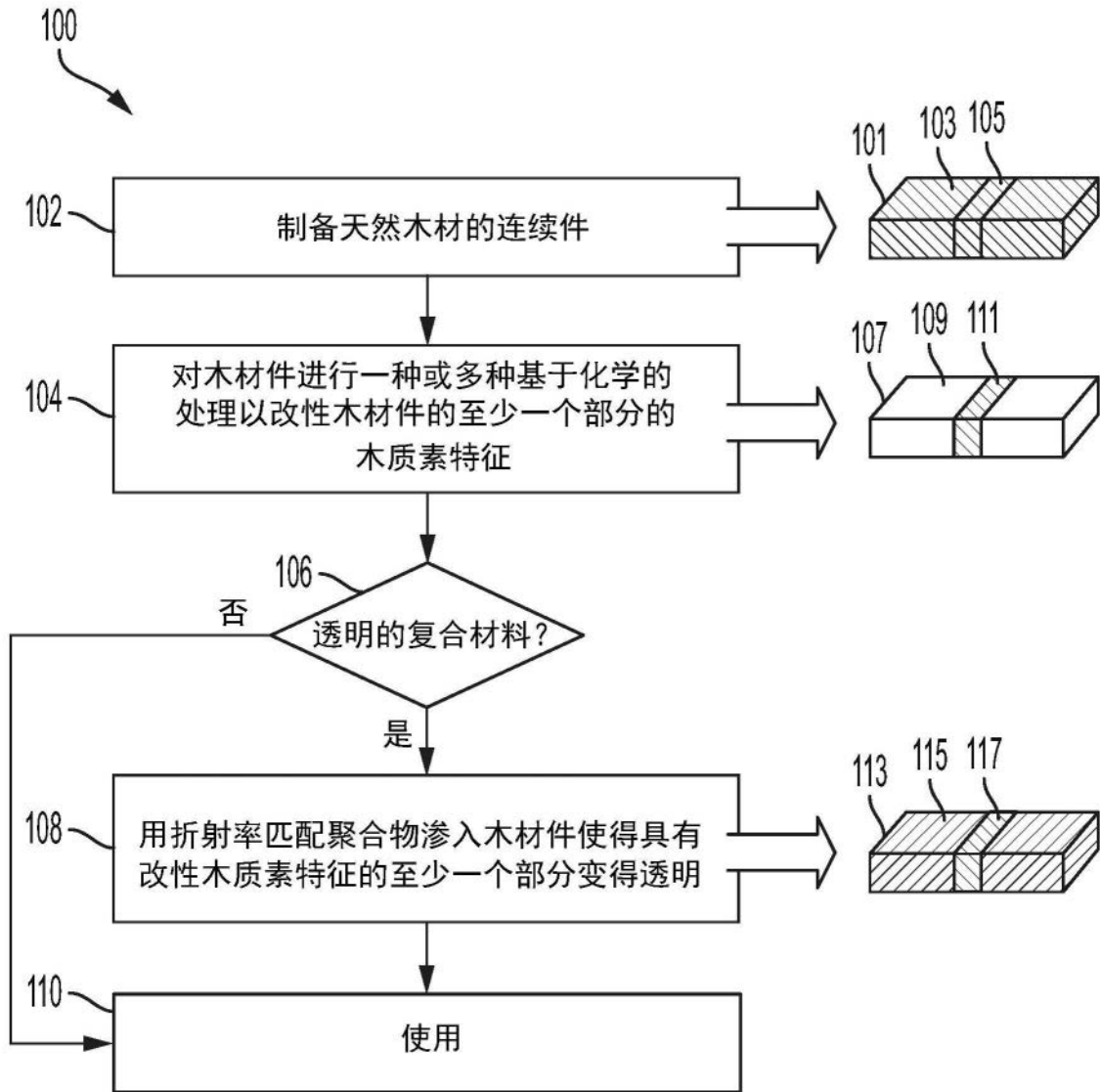


图1A

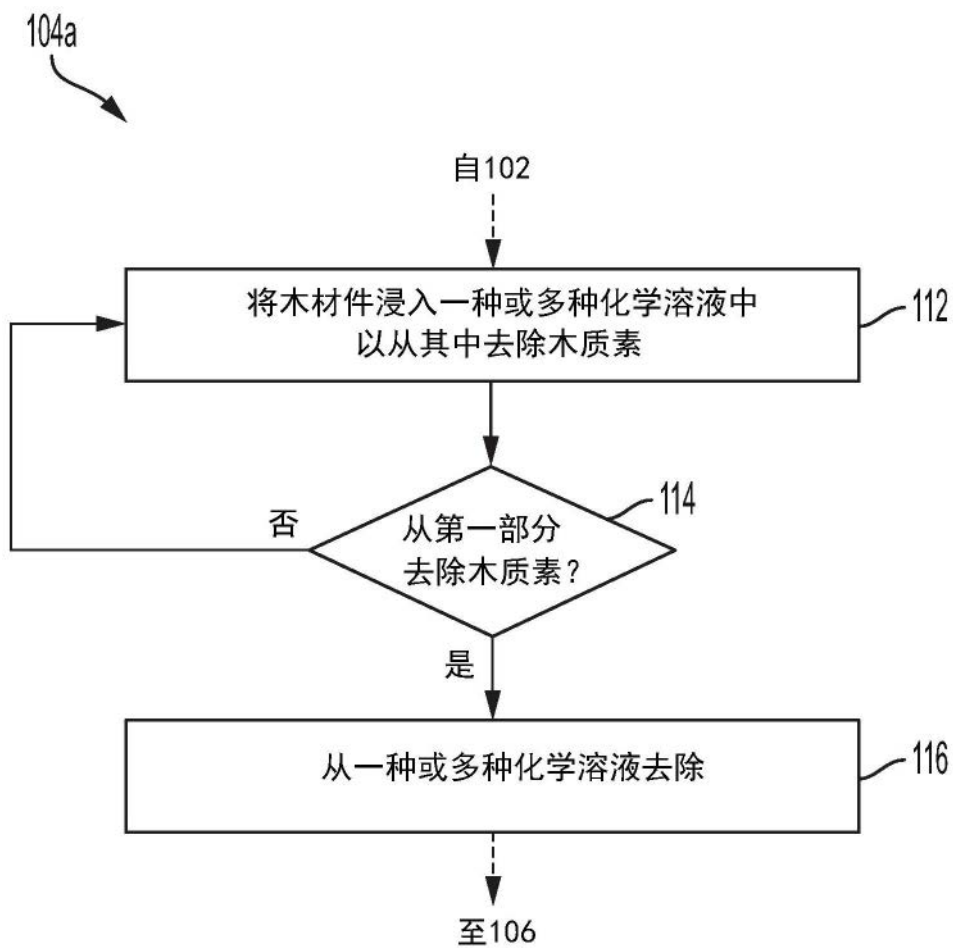


图1B

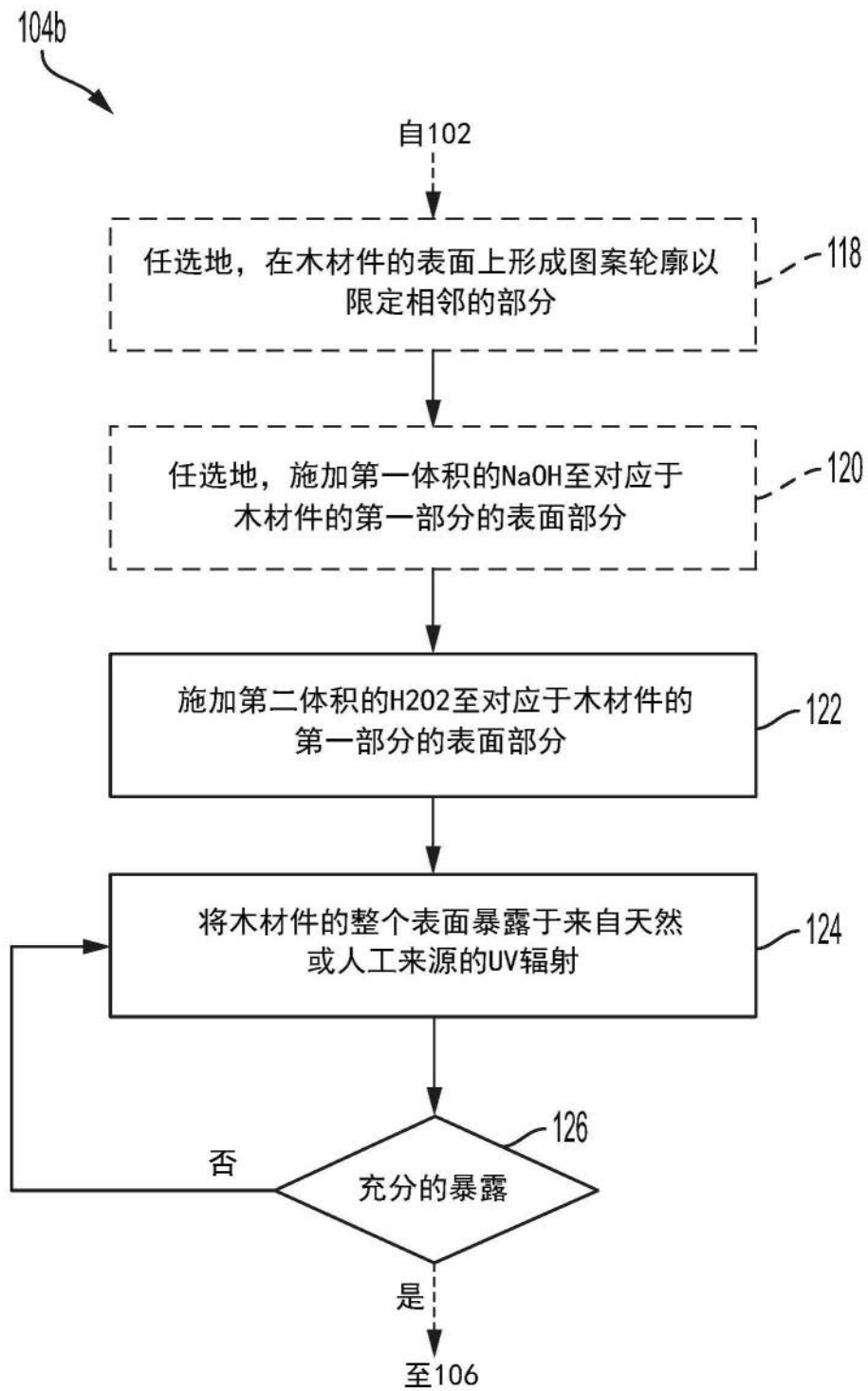


图1C

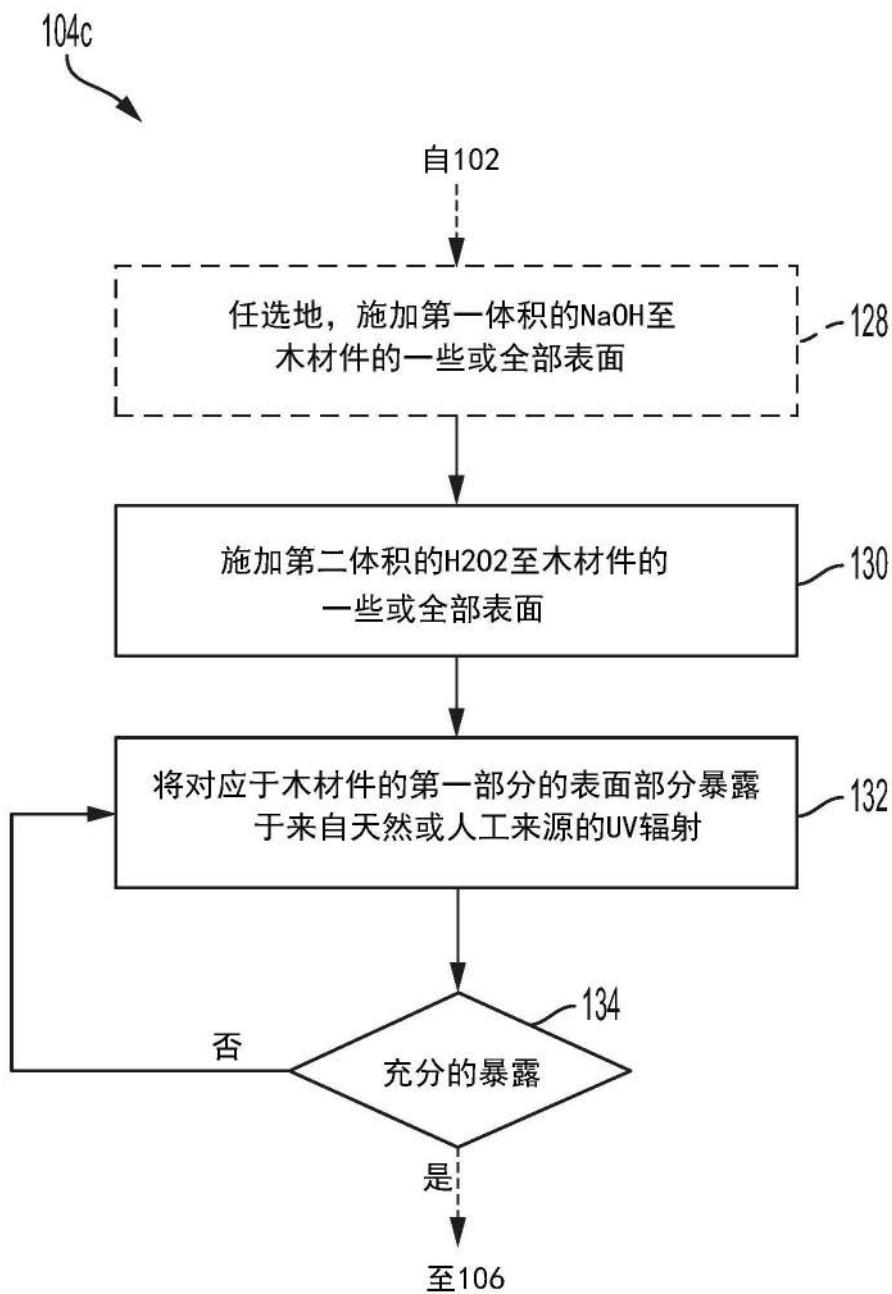


图1D

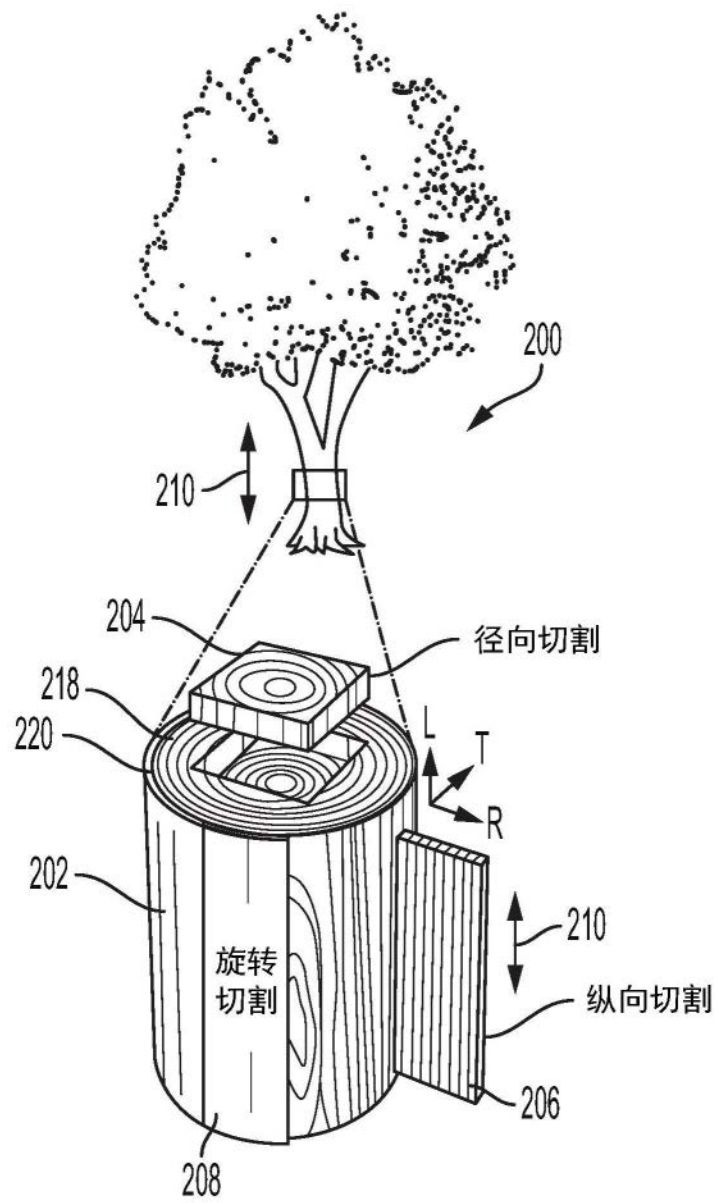


图2A

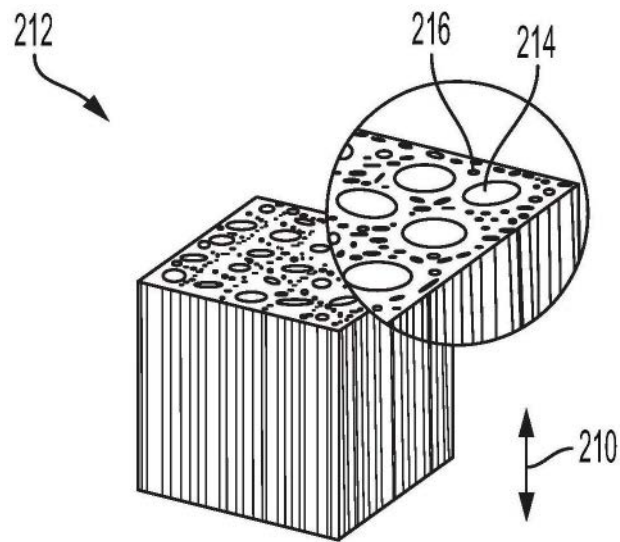


图2B

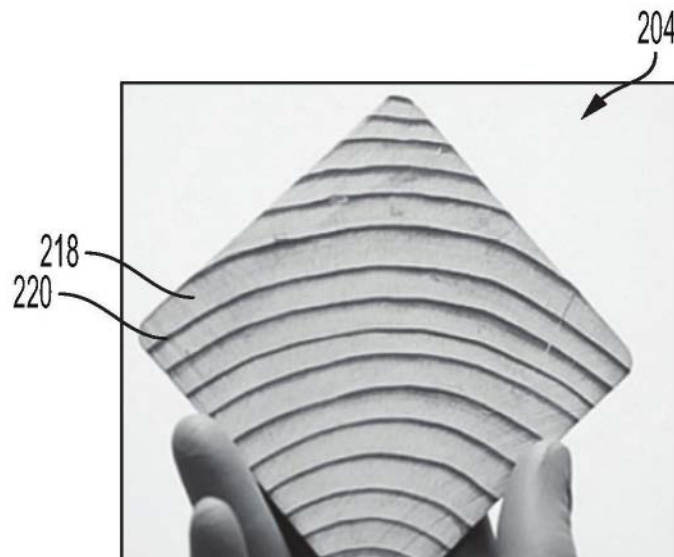


图2C

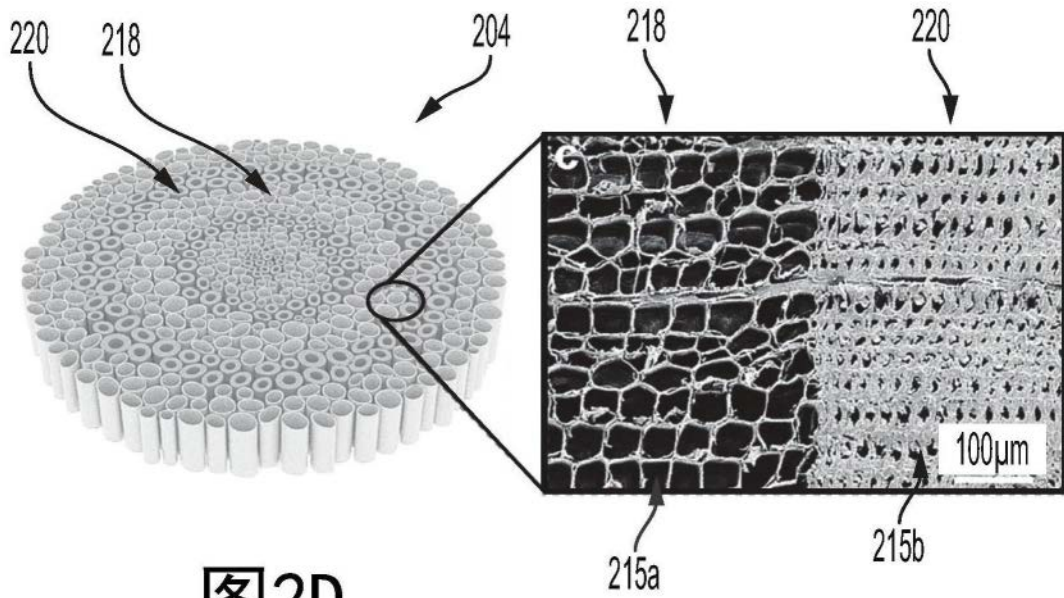


图2D

图2E

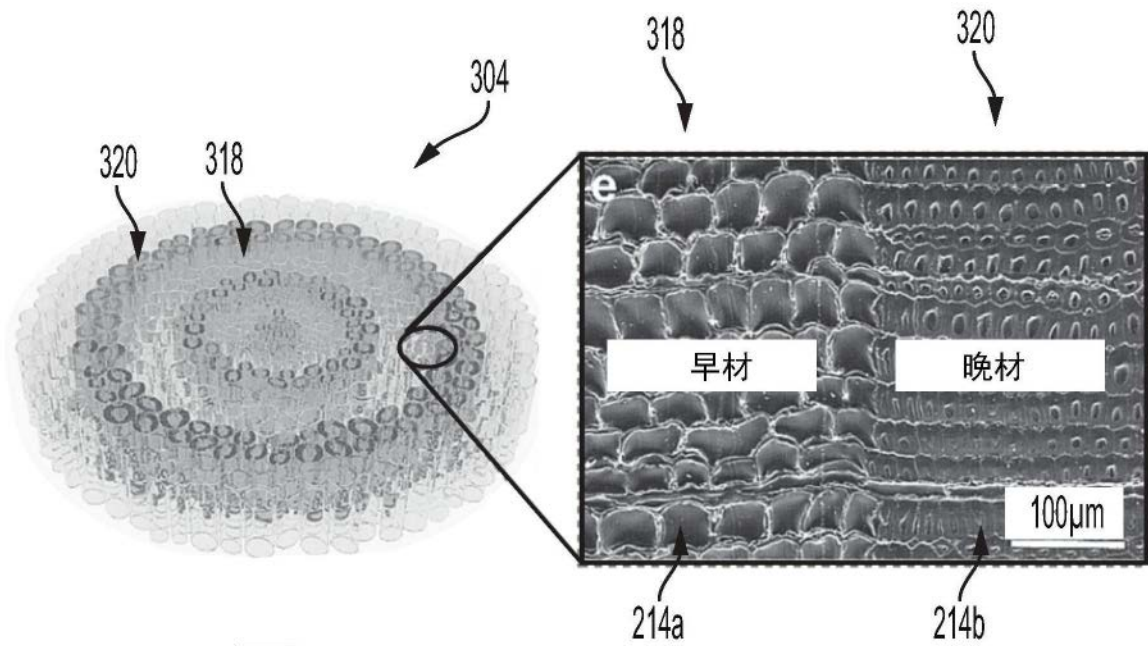


图3A

图3B

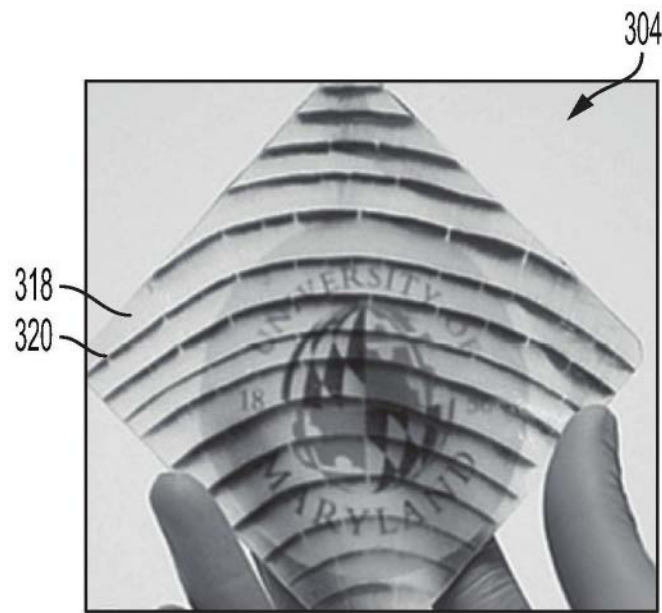


图3C

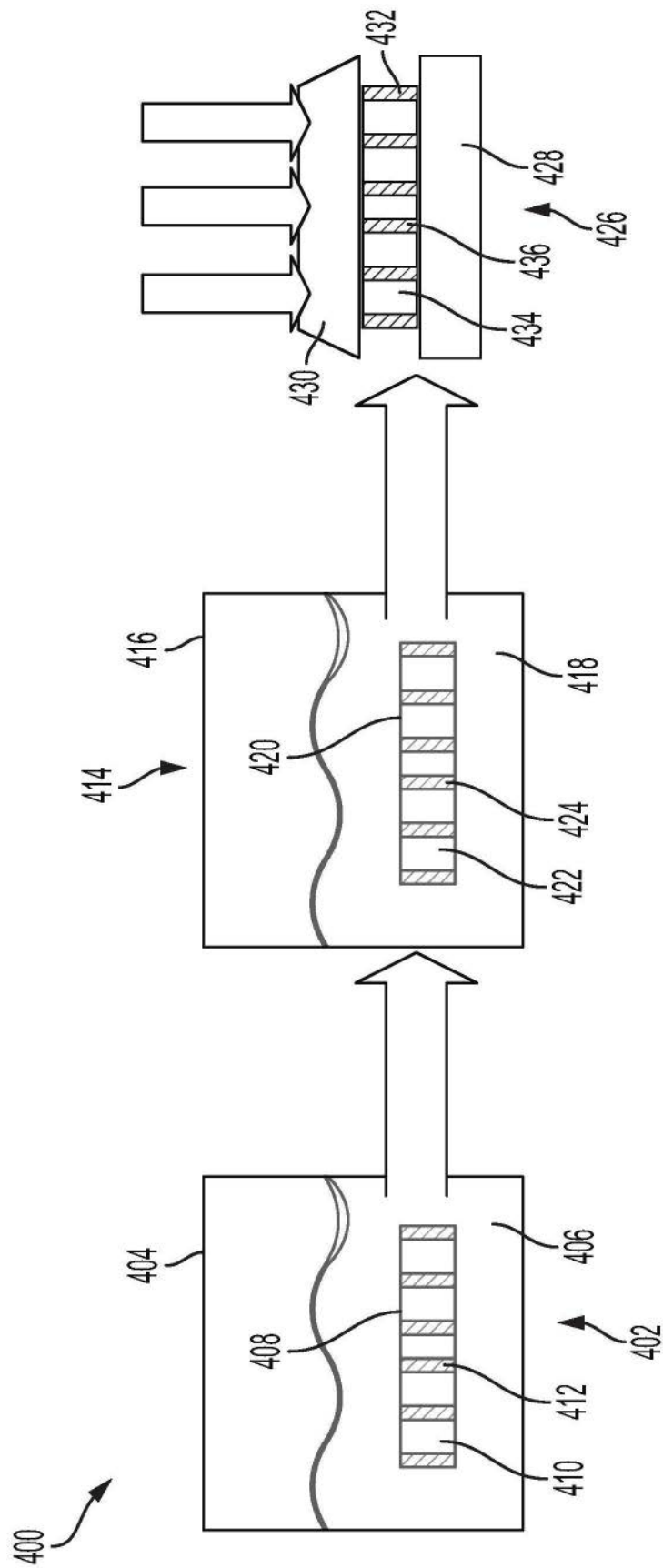


图4A

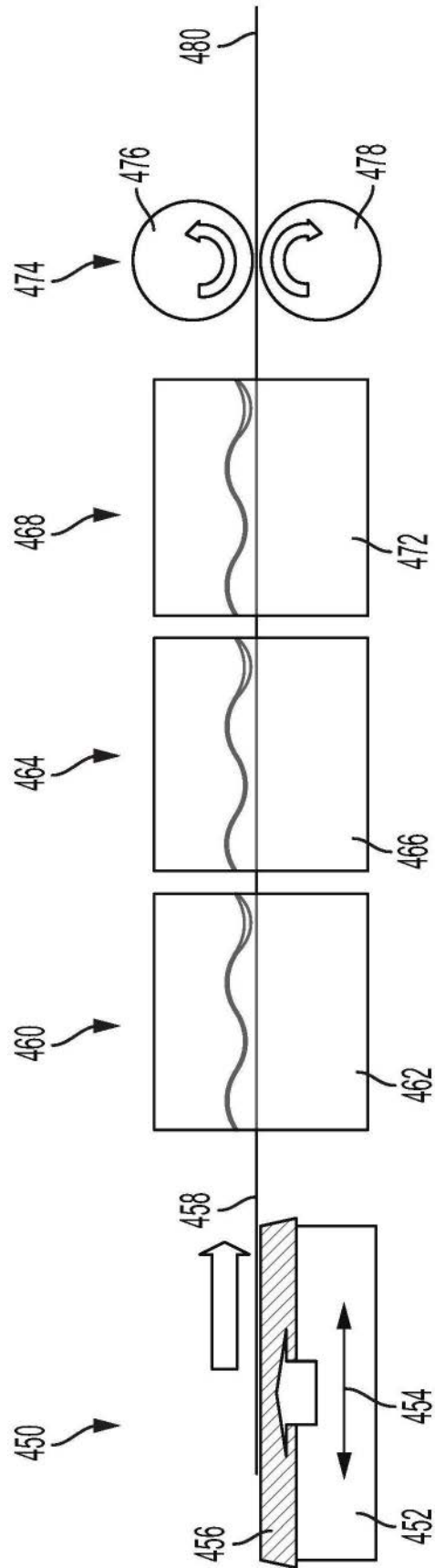


图4B

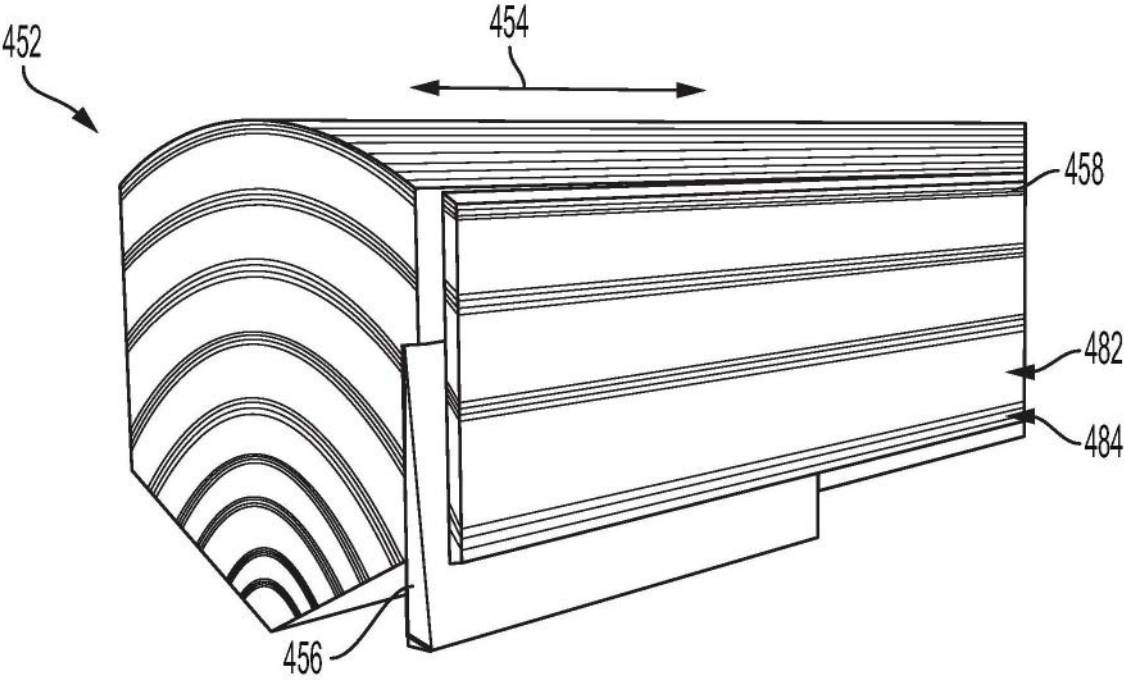


图4C

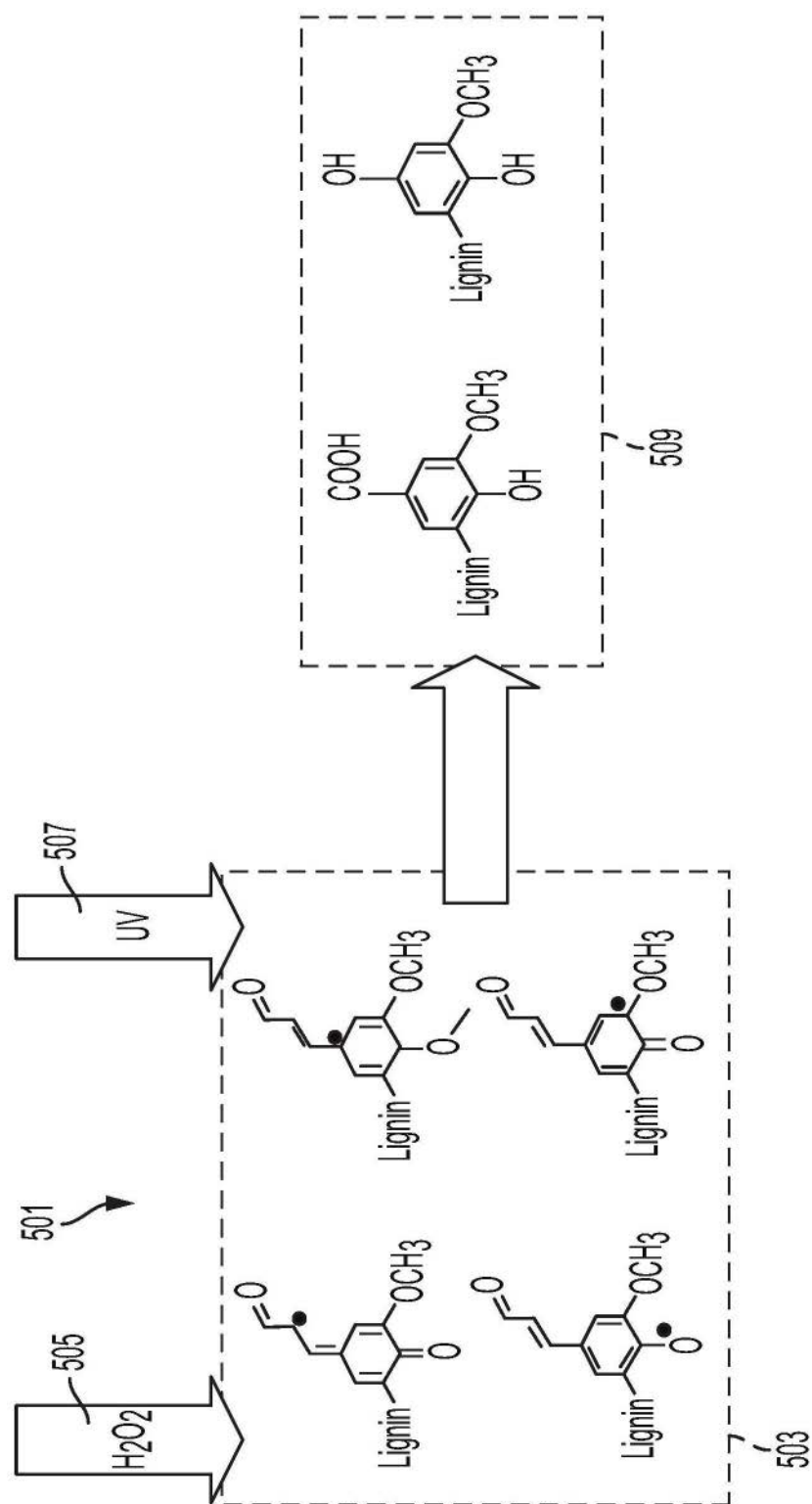


图5A

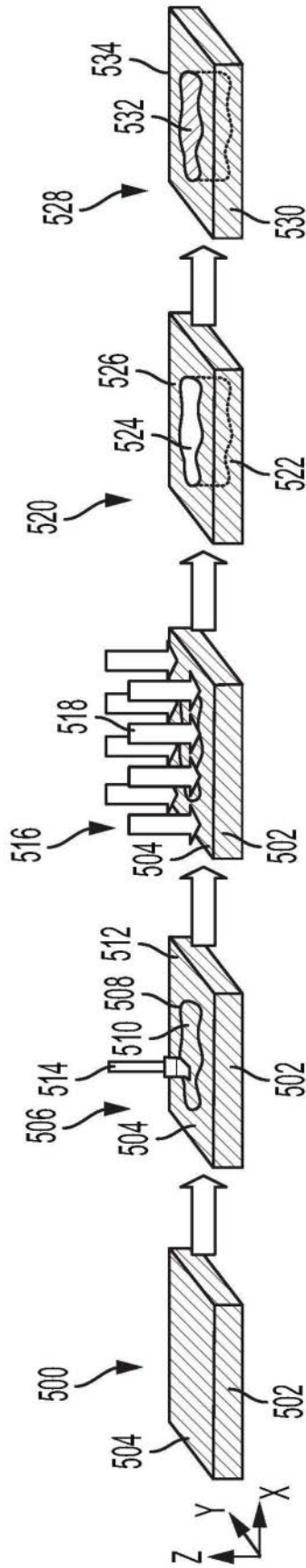


图5B

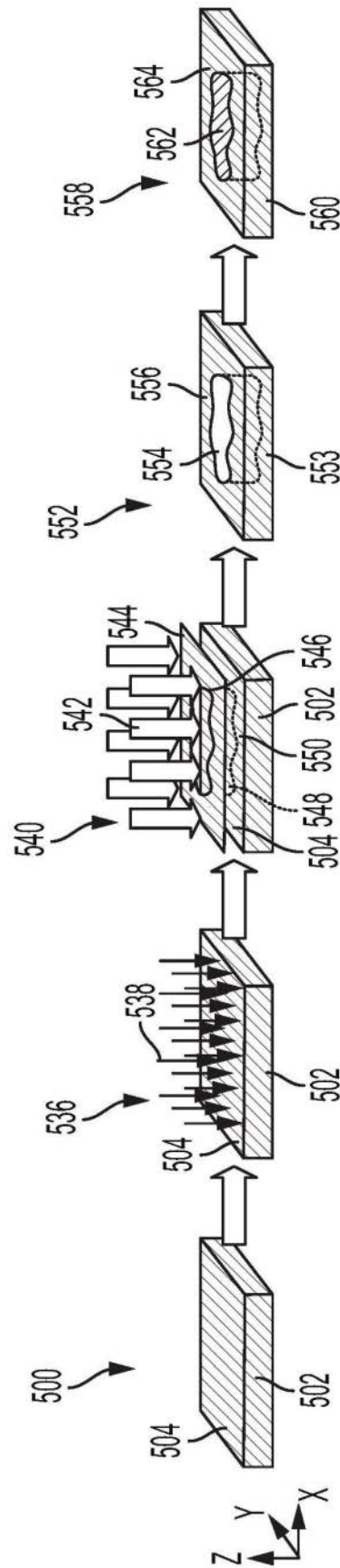


图5C

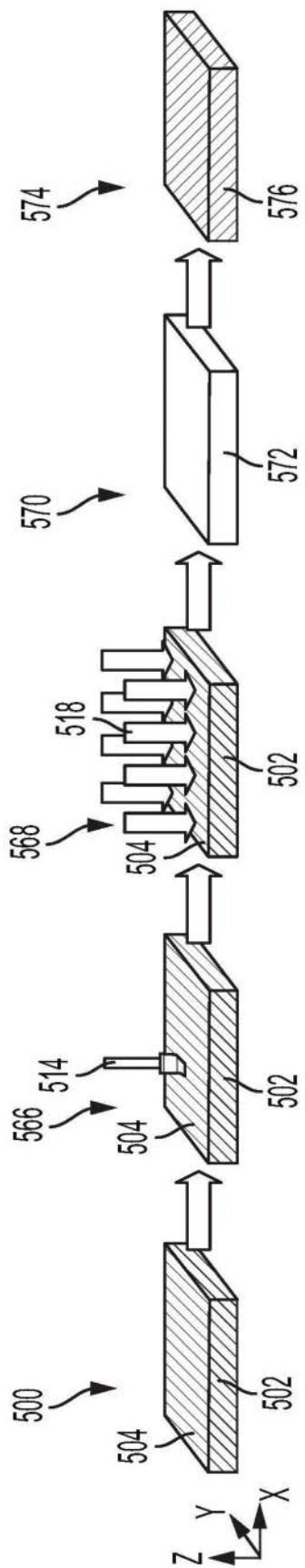


图5D

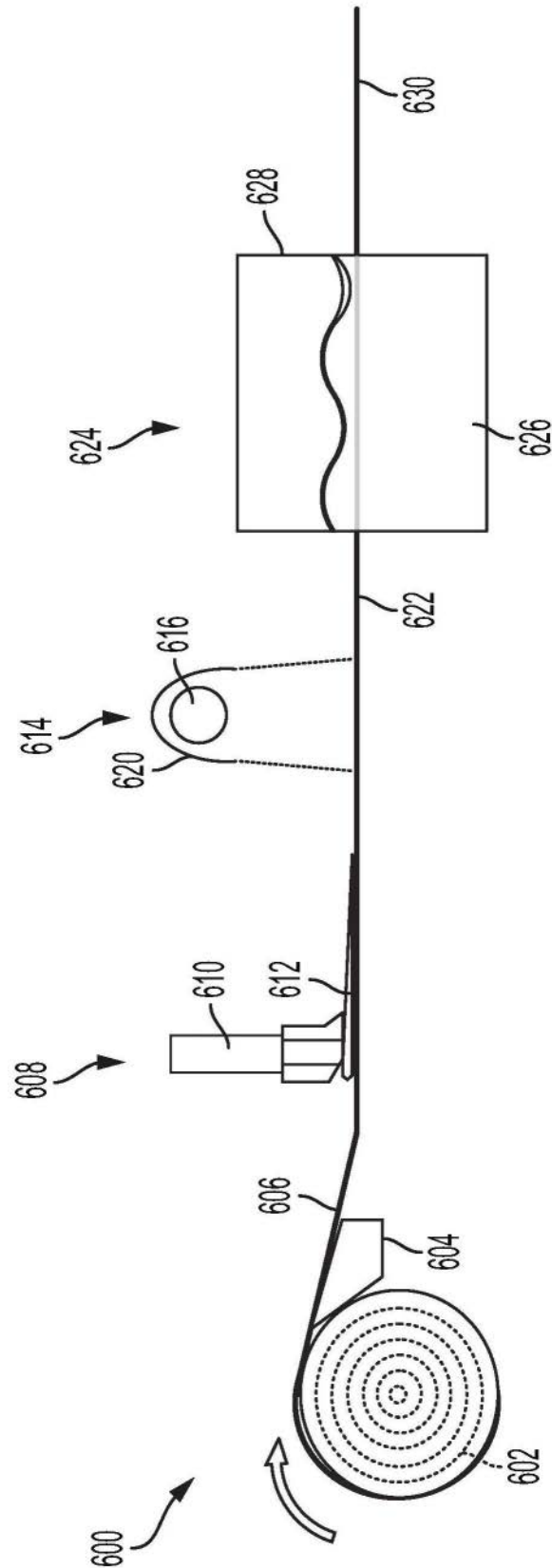


图6

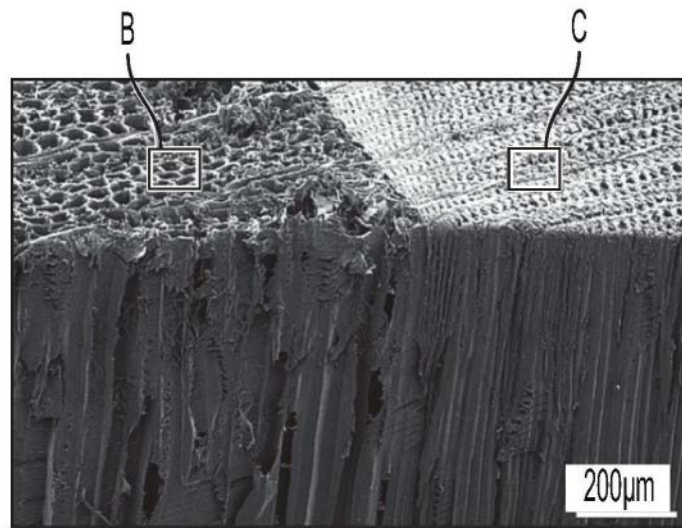


图7A

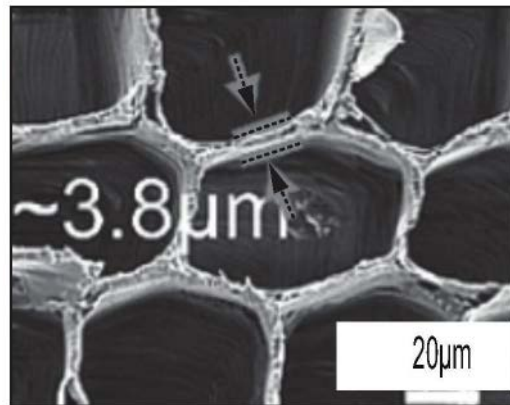


图7B

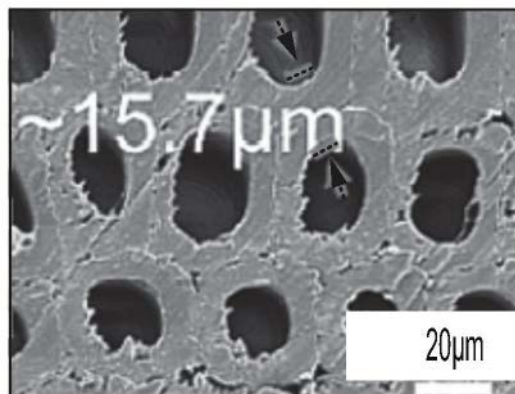


图7C



图7D

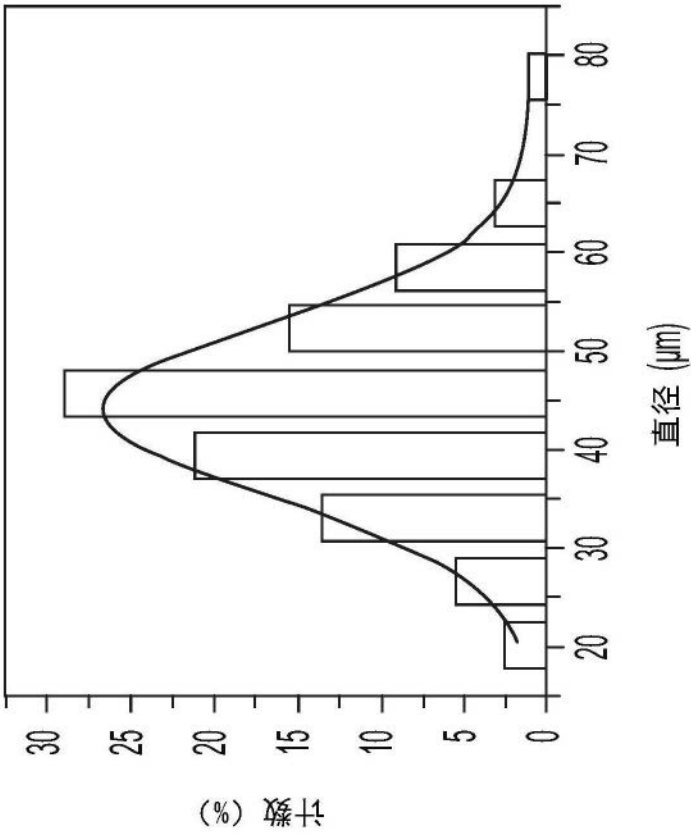


图7E

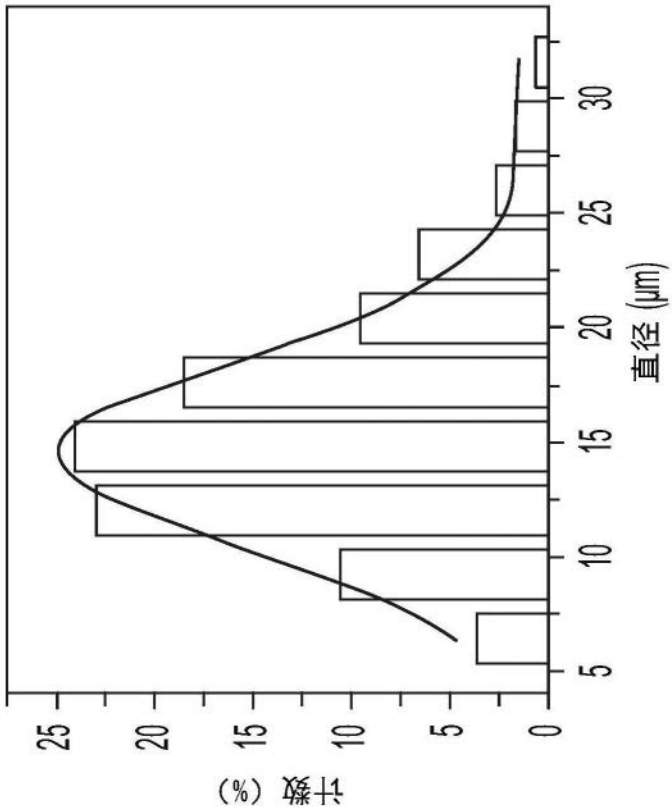


图7F

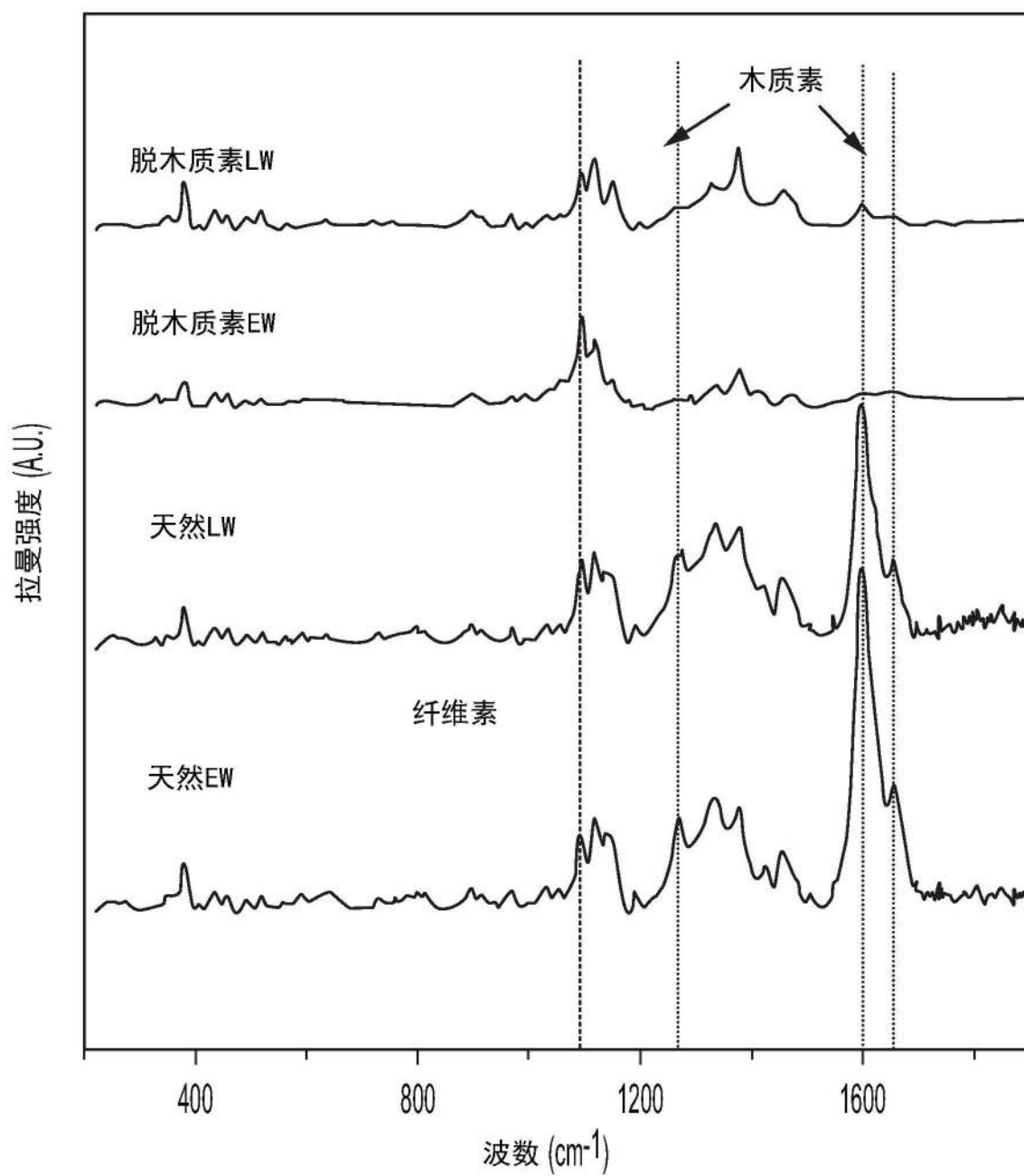


图7G

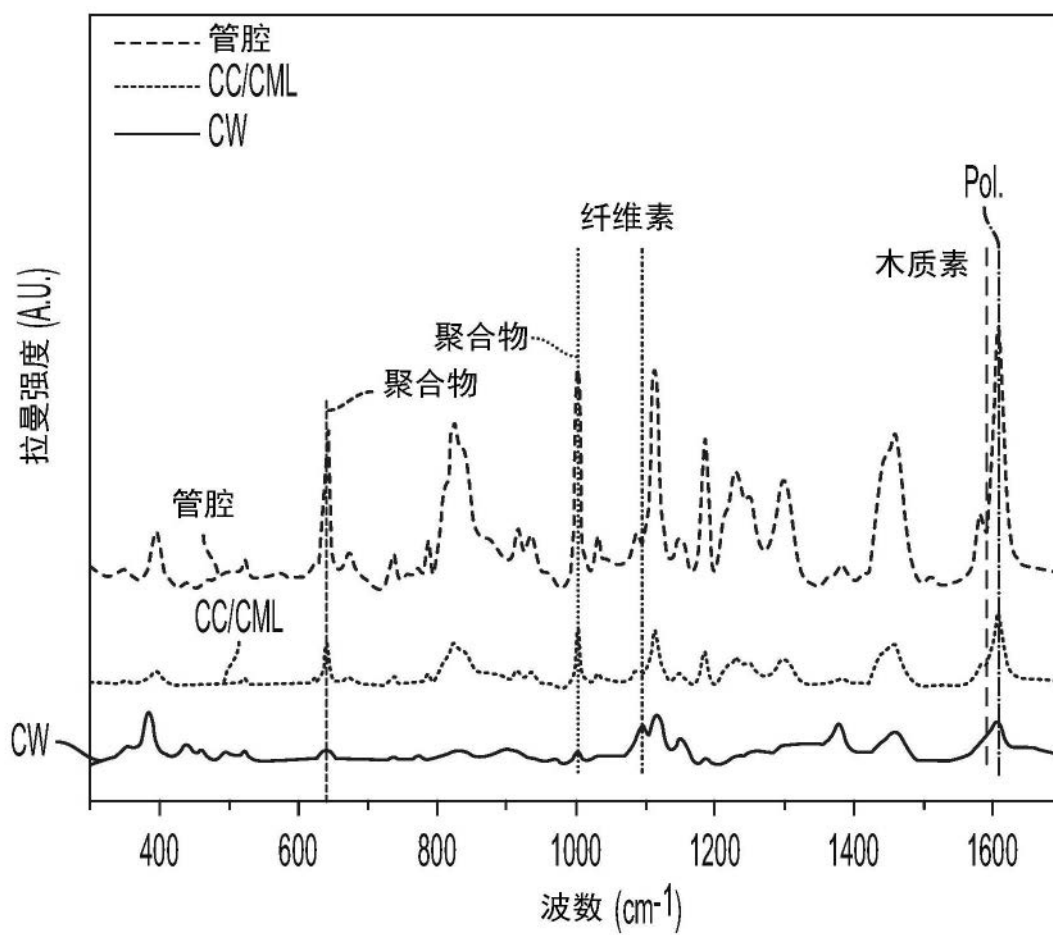


图7H

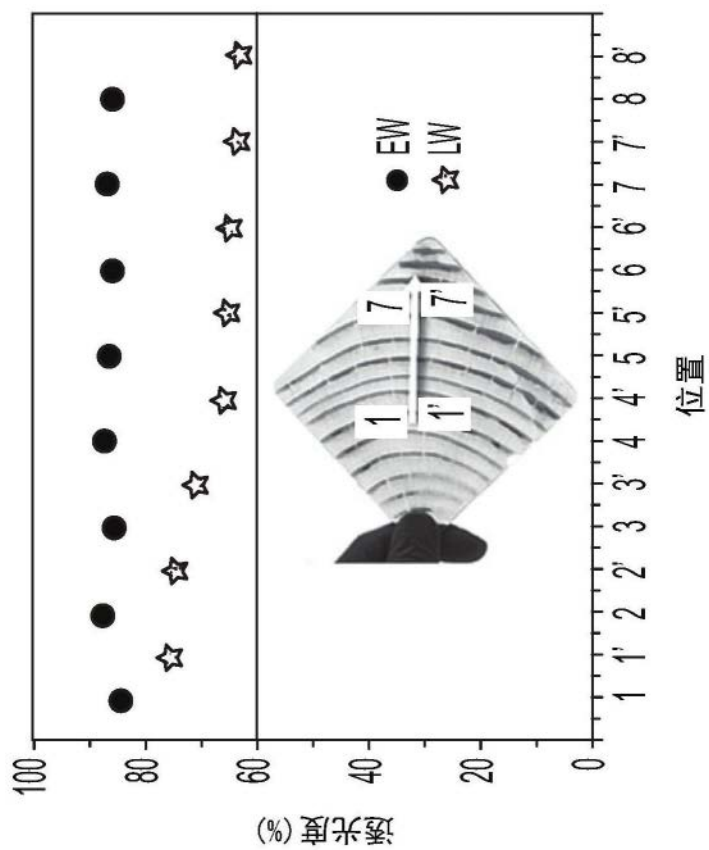


图7I

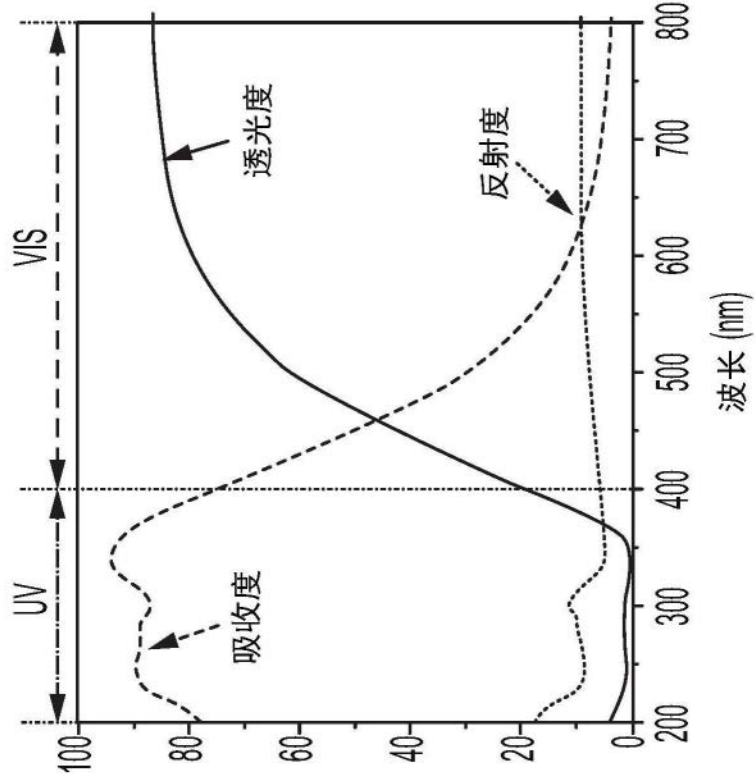


图7J

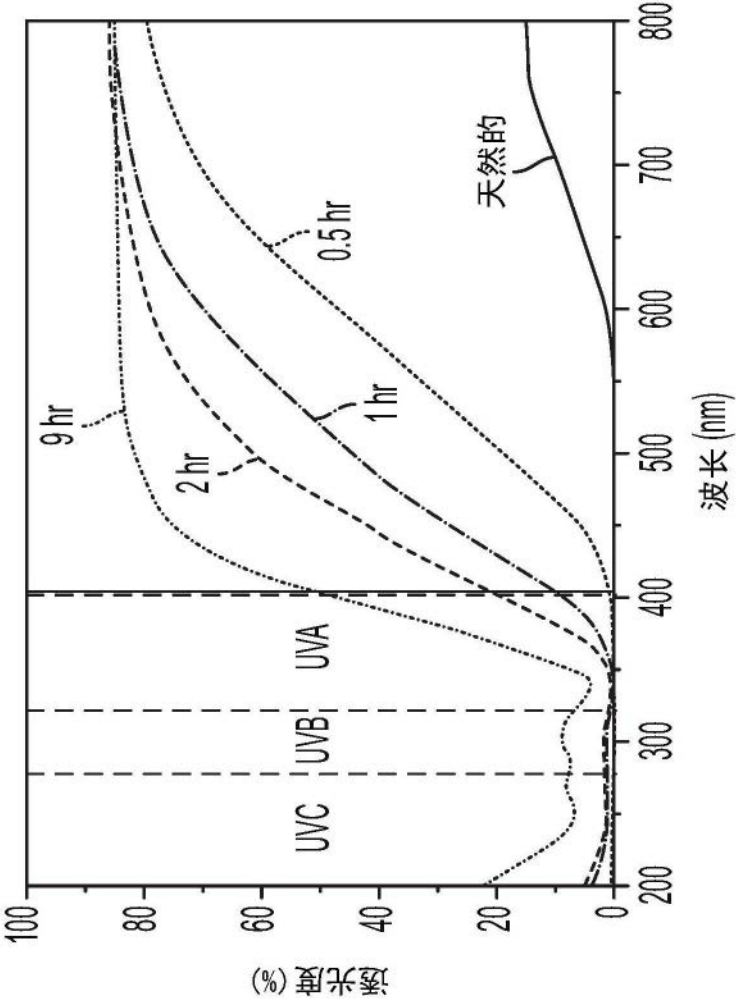


图7K

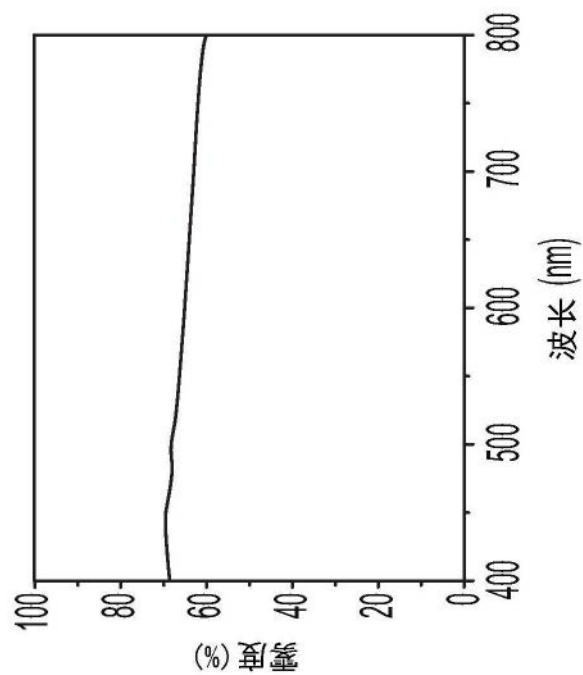


图7L

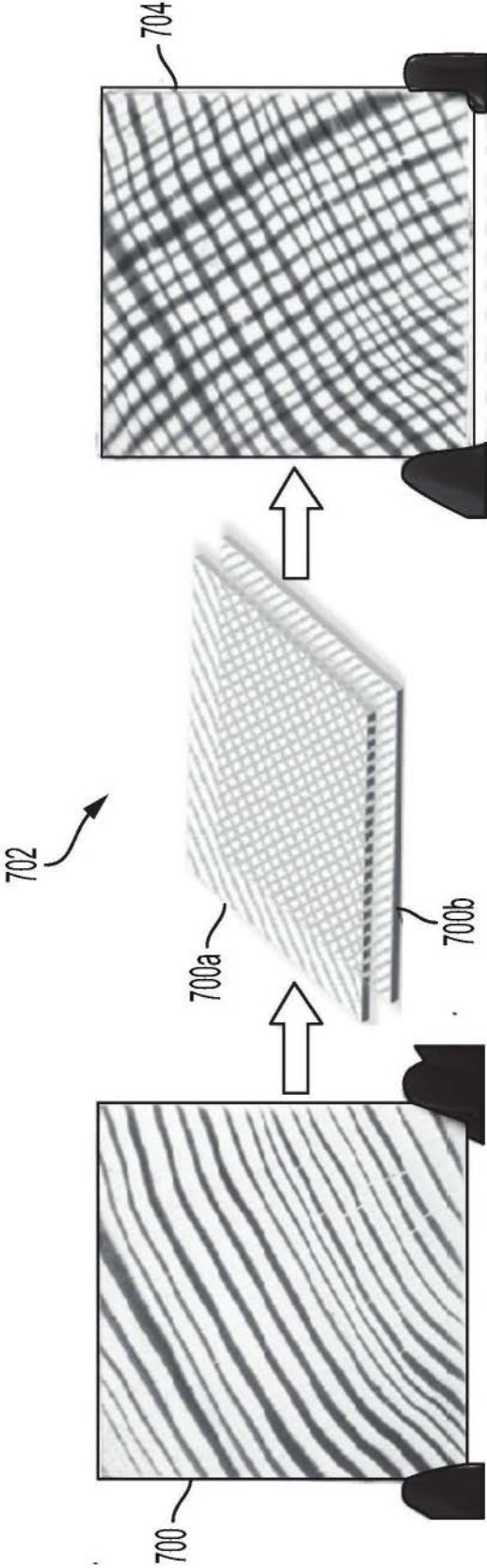


图7M

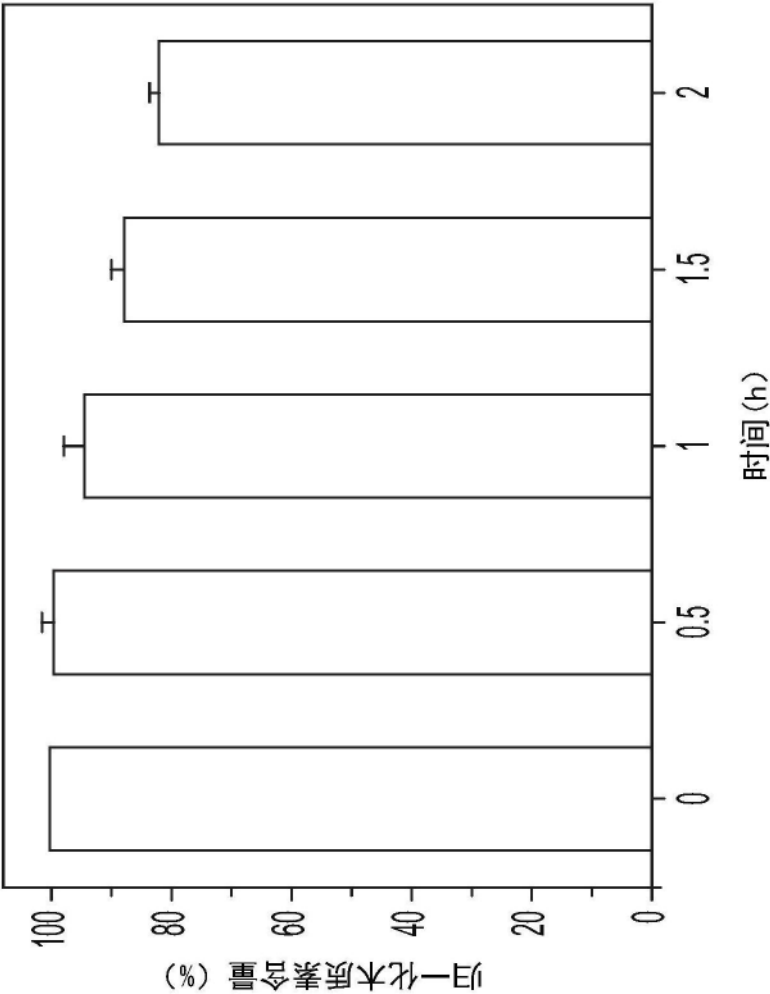


图8A

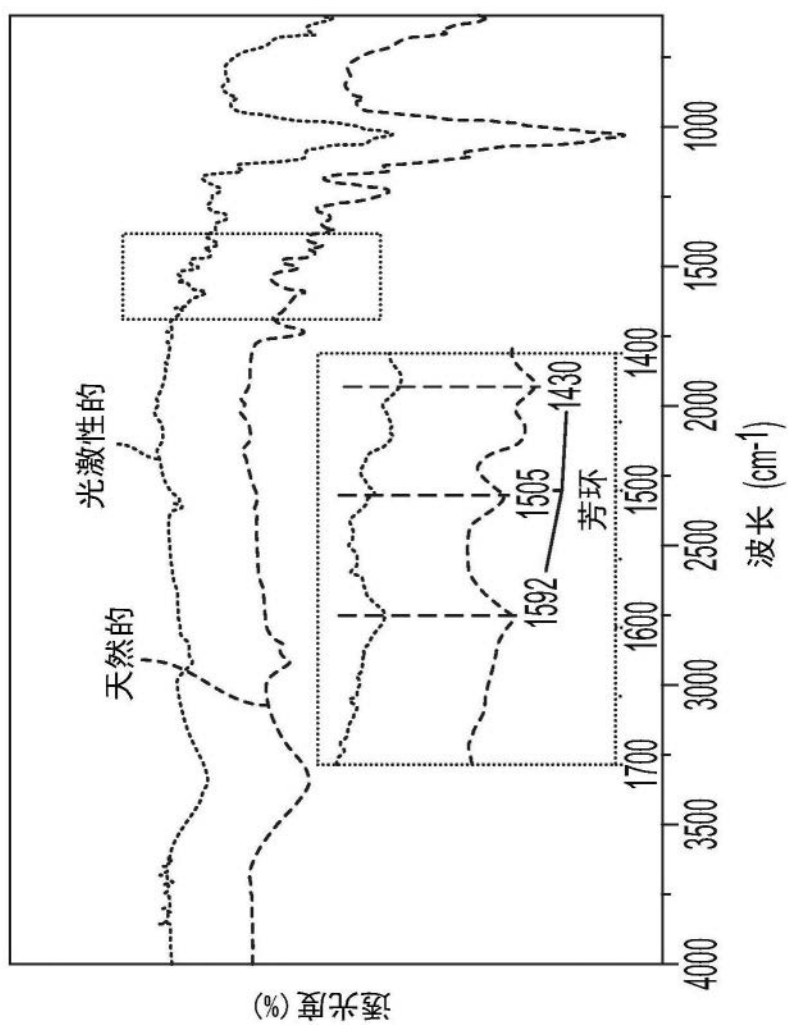


图8B

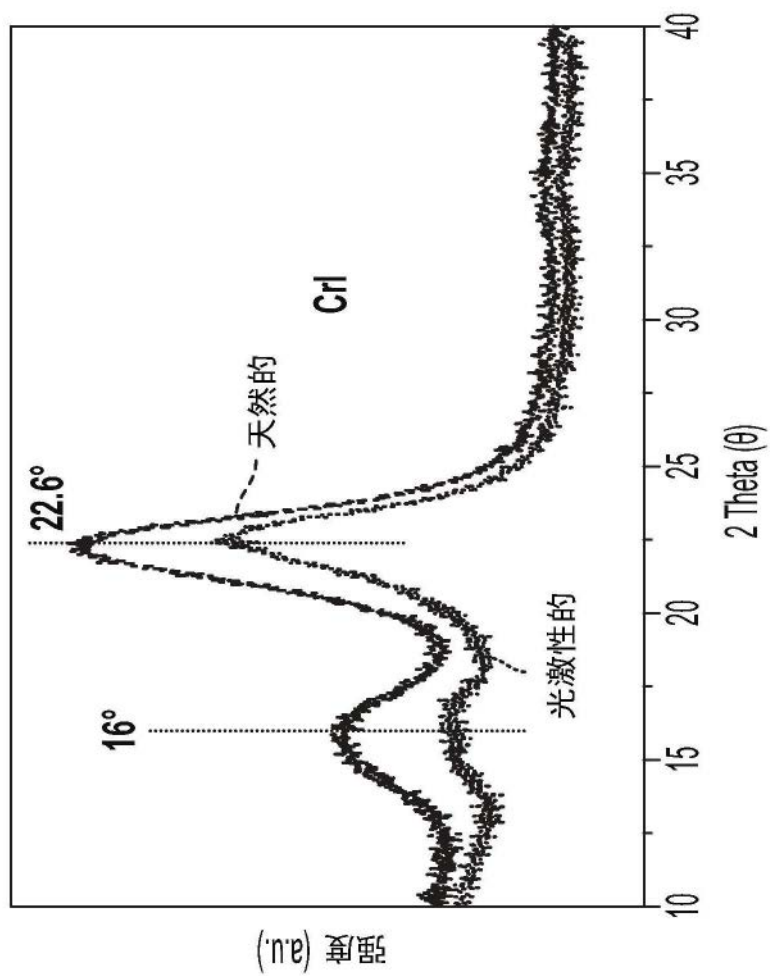


图8C

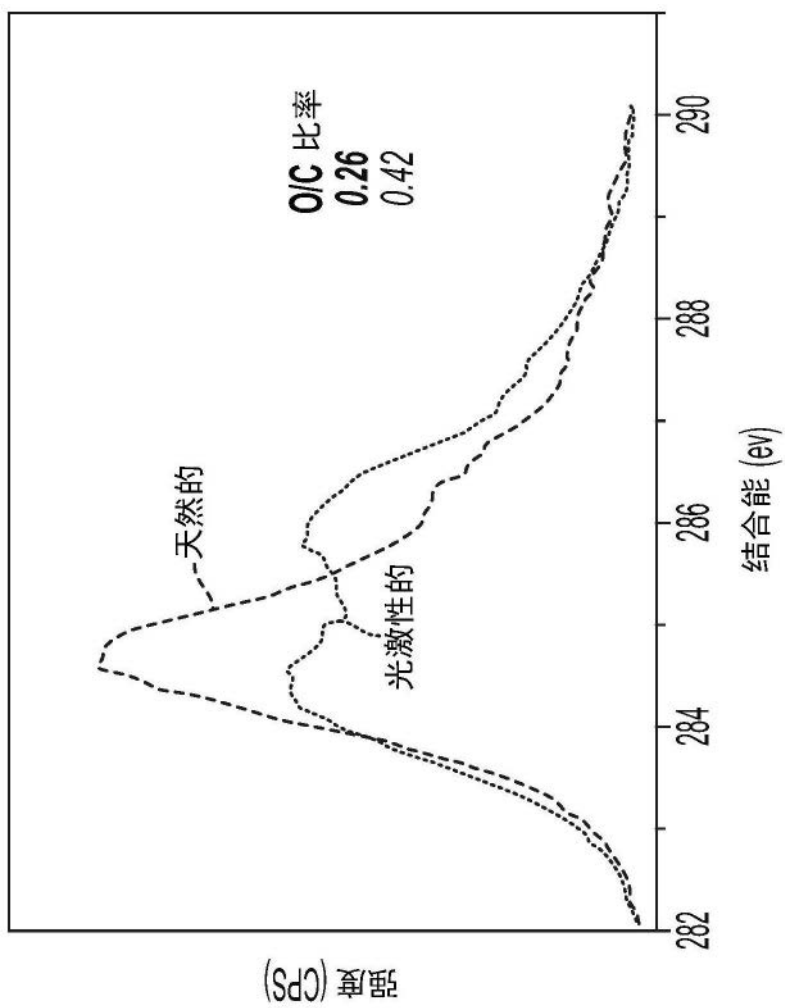


图8D

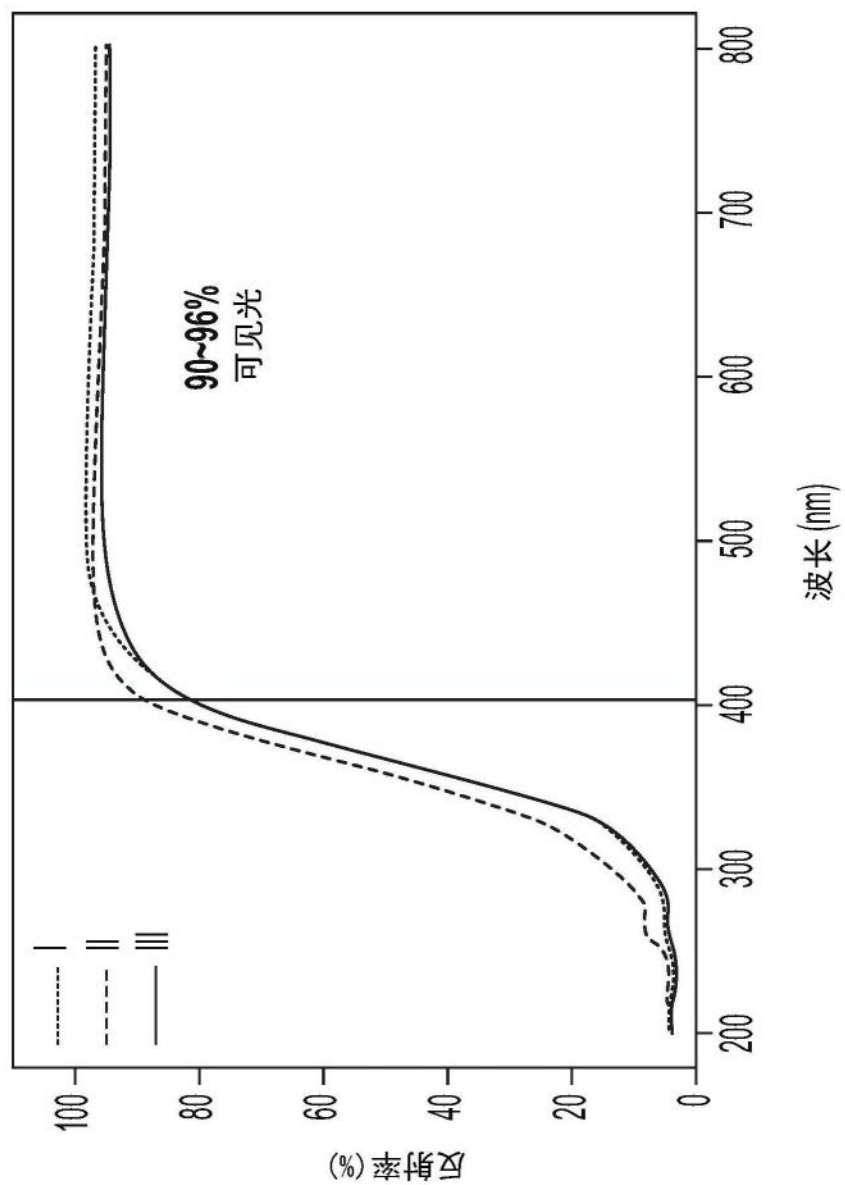


图8E

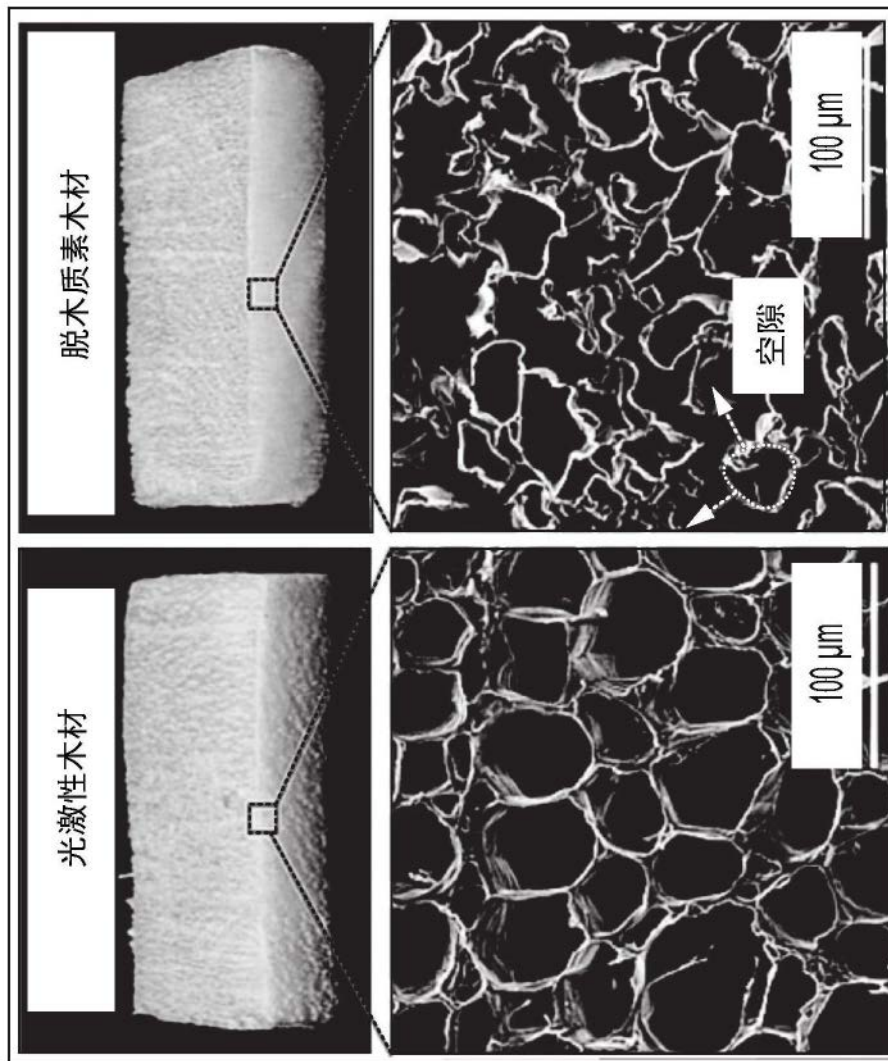


图8F

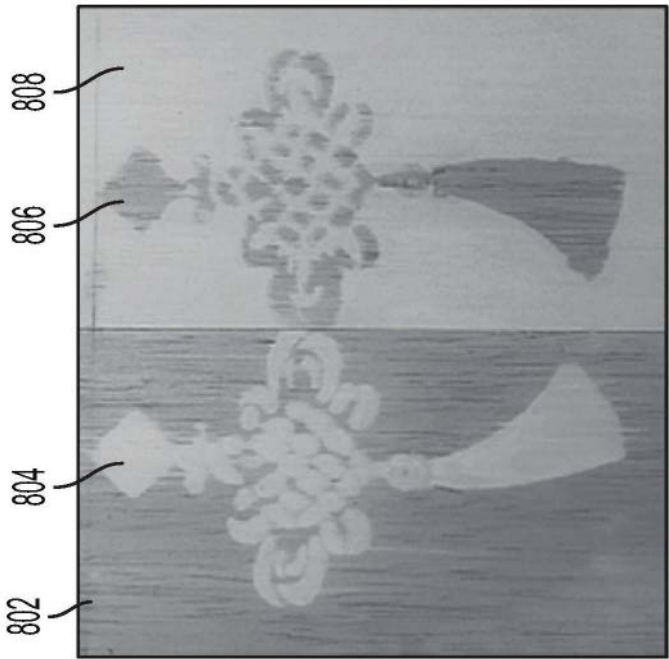


图8G

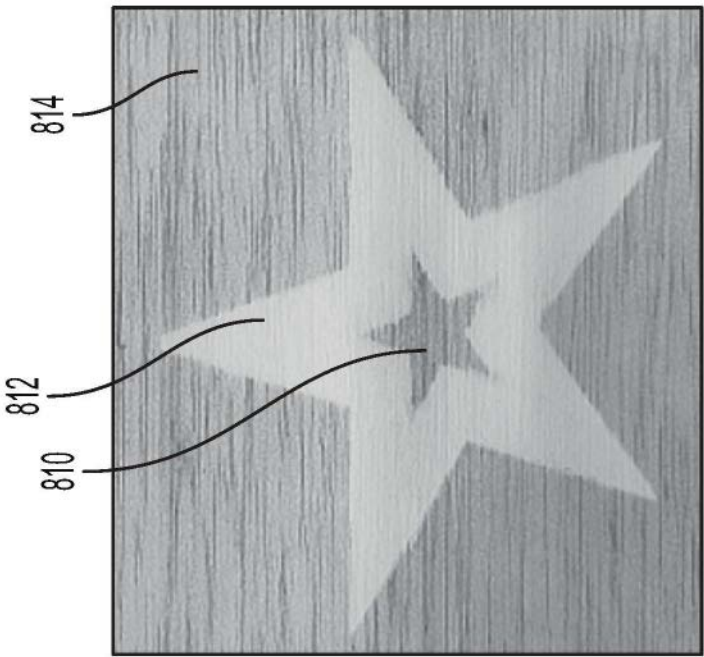


图8H

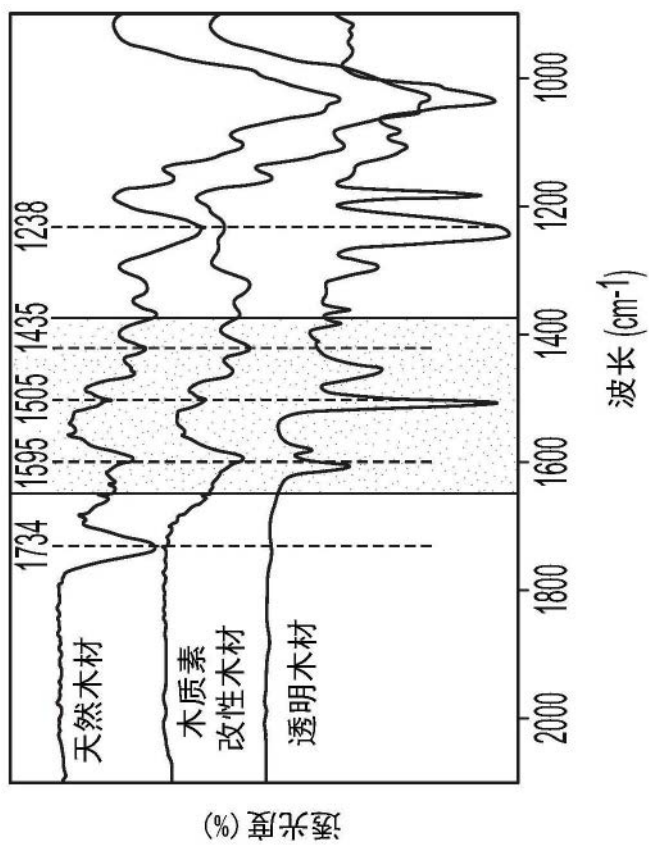


图9A

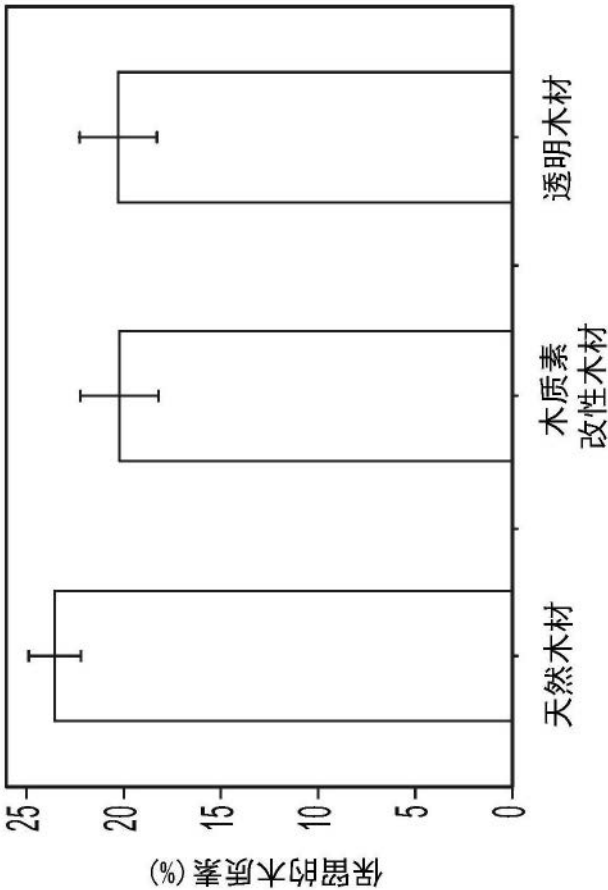


图9B

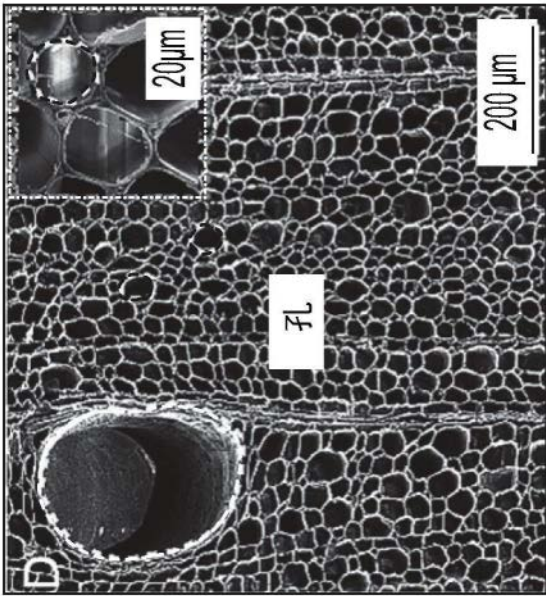


图9C

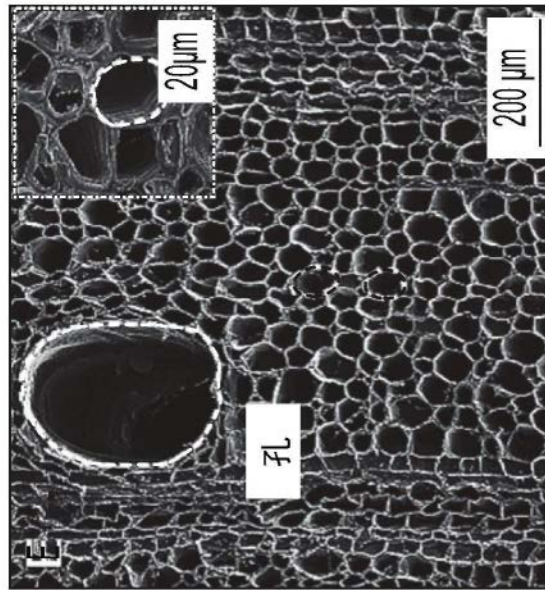


图9D

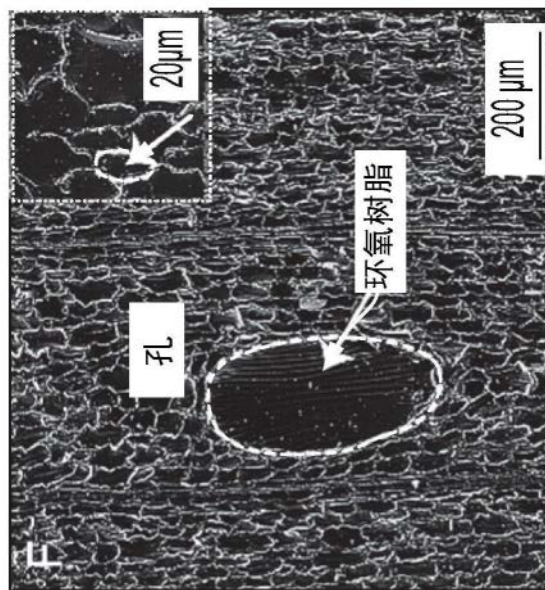


图9E

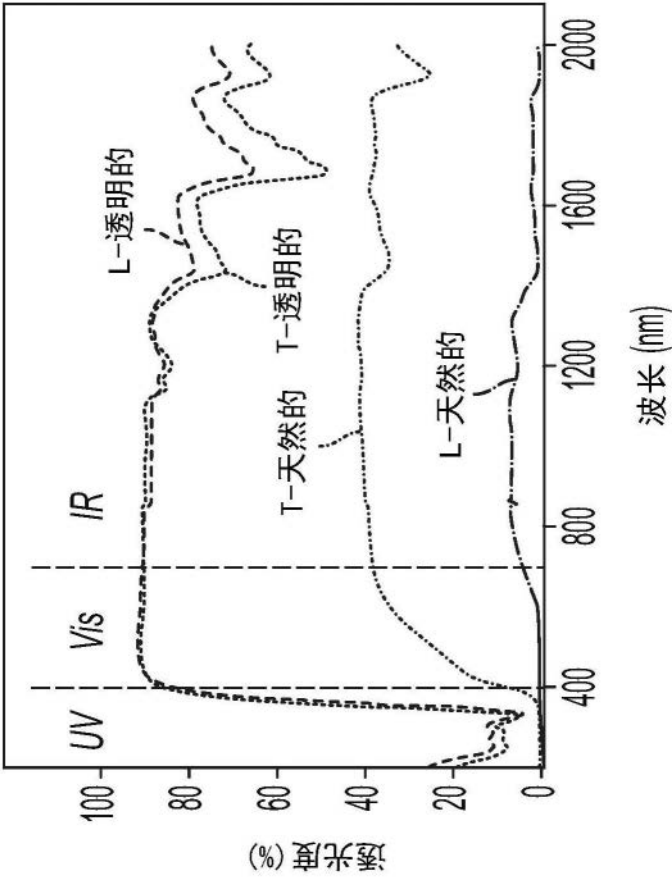


图9F

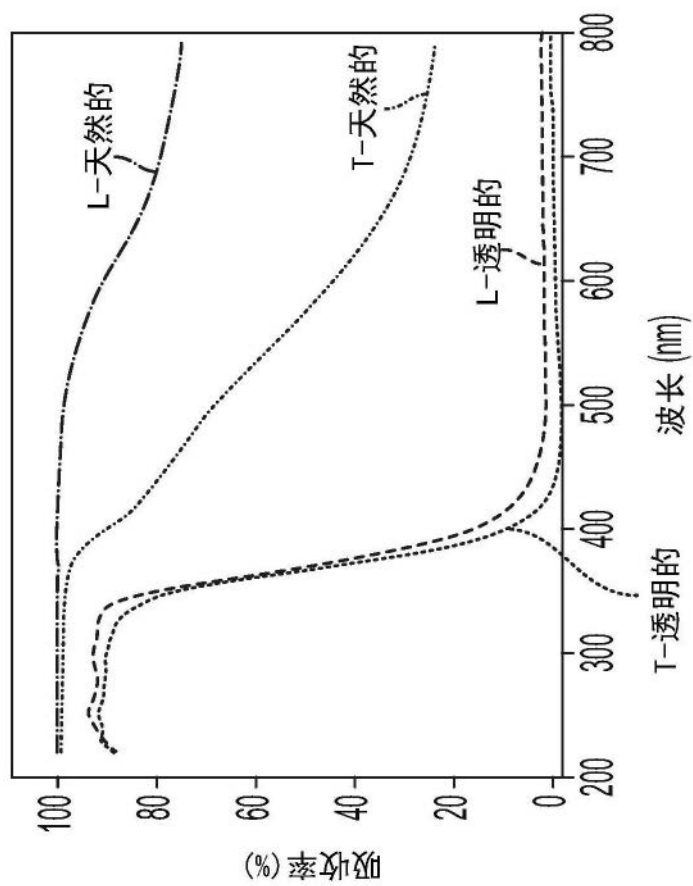


图9G

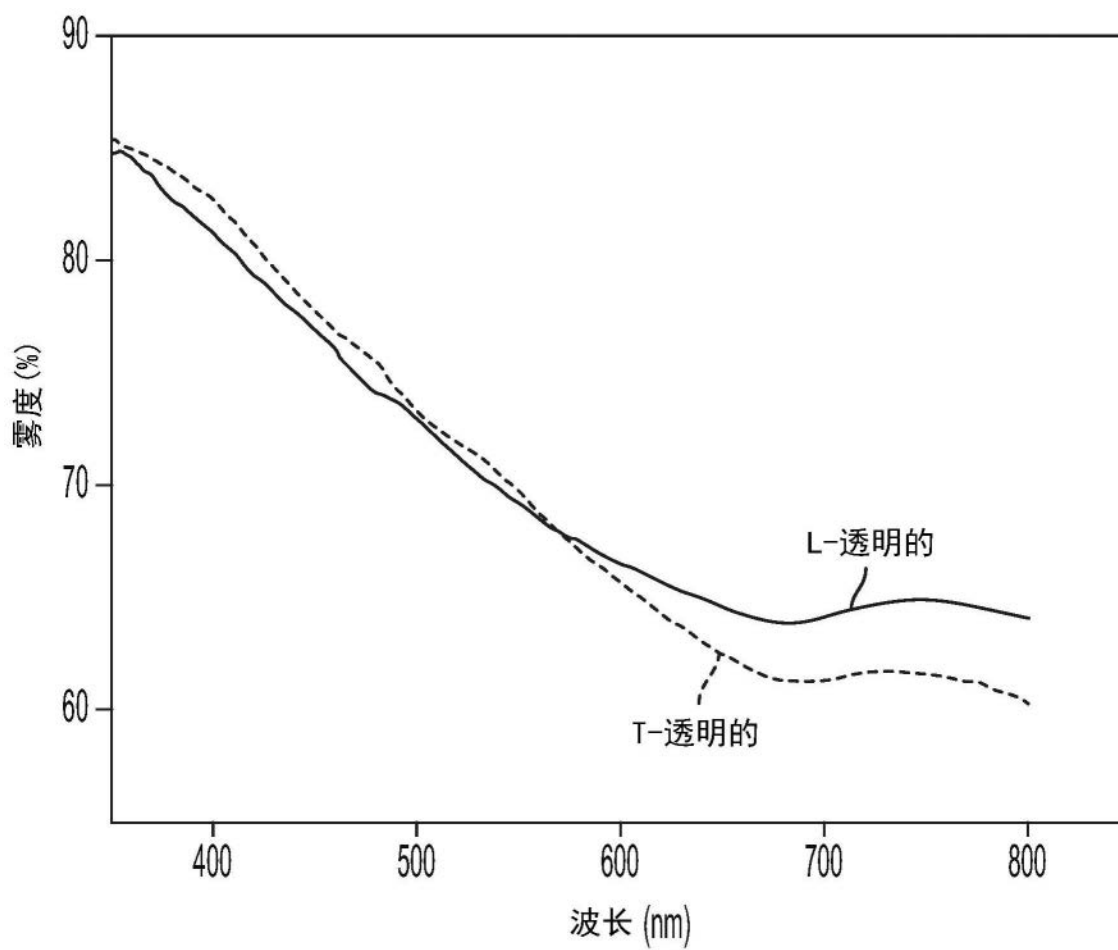


图9H

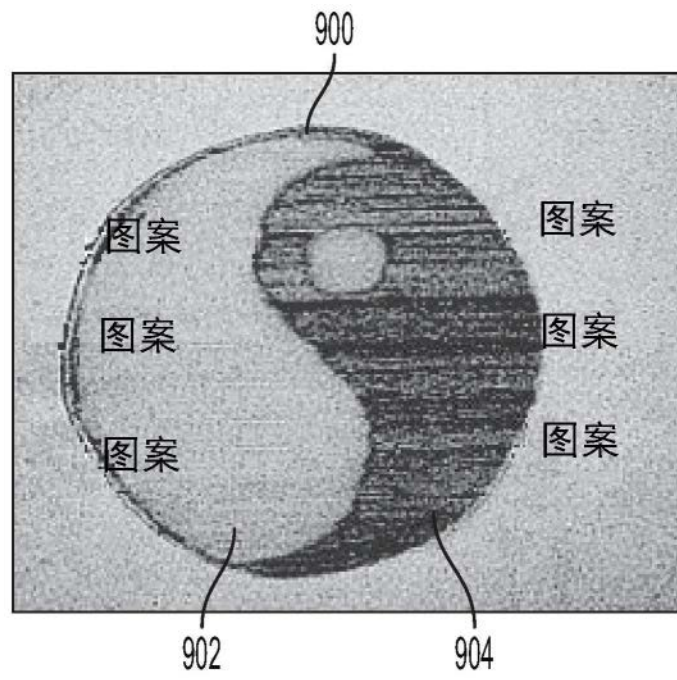


图9I