

DOI: 10.12326/j.2096-9694.2020158

水煮处理对毛竹物理力学性能的影响

李澍农, 张亚梅, 余养伦, 于文吉

(中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091)



摘要: 为了揭示水煮处理对毛竹物理力学性能的影响, 研究不同水煮处理时间(4、8、24、48 h)对毛竹力学性能、吸水膨胀率和吸水率的影响。结果表明: 毛竹的力学性能随着水煮处理时间的延长而逐渐降低, 经过48 h水煮处理, 静曲强度和弹性模量分别降低了40.24%和43.65%。

经过4 h水煮处理, 毛竹薄壁组织细胞腔中的淀粉发生糊化, 在细胞壁上形成淀粉膜, 并堵塞纹孔, 同时细胞壁中半纤维素降解、木质素解聚, 使得毛竹的吸水率和吸水膨胀率降低; 随着水煮处理时间的延长, 细胞腔中的淀粉逐渐被降解或溶出, 且半纤维素的降解加剧, 木质素中的 β -O-4键被破坏, 从而使竹材的力学性能降低、吸水膨胀率和吸水率增大, 造成竹材材质劣化。

关键词: 毛竹; 水煮处理; 静曲强度; 弹性模量; 吸水膨胀率; 吸水率

中图分类号: S781.9; S795.9; TS62 文献标识码: A 文章编号: 2096-9694 (2021) 03-0059-06

Effect of Boiling Treatment on Physical and Mechanical Properties of Moso Bamboo

LI Shu-nong, ZHANG Ya-mei, YU Yang-lun, YU Wen-ji

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: To understand the effect of boiling treatment on the physical and mechanical properties of Moso bamboo, the influence of treatment duration (4, 8, 24, 48 h) on the mechanical properties, the swelling rate and the water absorption rate of bamboo were studied. The results showed that the mechanical properties of bamboo decreased with increasing treatment durations. The modulus of rupture (MOR) and the modulus of elasticity (MOE) of bamboo with a treatment of 48 h decreased by 40.24% and 43.65% respectively. The existing starch on the parenchyma cell wall blocked pits, possibly led to the reduction of the swelling rate and the water absorption rate after the bamboo was treated for 4 h. Therefore, the dimensional stability of bamboo was improved. However, the starch continued degrading, then, was removed gradually by the hot water, resulting the number of the blocked pits decreased. Meanwhile, the degree of degradation of the hemicellulose increased; and the link of β -O-4 in the lignin was destroyed. Therefore, the mechanical properties and the dimensional stability of the bamboo decreased if the treatment duration was longer than 4 h. The quality of the bamboo deteriorated accordingly.

收稿日期: 2020-10-29; 修改日期: 2021-02-09

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目“湿热作用下竹材抽提物的形成机制及其对胶合性能的影响机理”(31700482)。

作者简介: 李澍农(1994—), 男, 硕士研究生。Email: Mshd1024@126.com

通讯作者: 张亚梅, 女, 助理研究员。Email: zhangyamei@caf.ac.cn

Key words: Moso bamboo; boiling treatment; MOR; MOE; water absorption swelling rate; water absorption rate

水煮处理是以水为介质对木(竹)材进行处理的一种方式,是木(竹)材在软化、蒸煮、抽提等加工过程中常用的处理手段,也是竹茶盘、竹筷子、竹砧板等竹制品在使用过程经常用到的一种处理方法。在水煮处理过程中,竹材中的水溶性物质,如淀粉、果胶、糖分、蛋白质等营养成分^[1],被抽提或溶出,细胞壁中的半纤维素等组分降解^[2]。

水煮处理不仅有利于竹材展平、打通渗透路径、改善界面胶合性能、提高干燥效率等^[3-5],还有利于提高竹材的尺寸稳定性、防腐、防霉等性能^[6];但是水煮处理引起竹材化学组分的变化会导致材料劣化,因此竹茶盘、竹筷子、竹砧板等用具在使用一段时间后性能劣化。然而有关竹材水煮处理研究的报道较少。

鉴于此,本文以毛竹为研究对象,探究不同水煮处理时间(4、8、24、48 h)对竹材力学性能、吸水膨胀率和吸水率的影响,并采用扫描电镜和固体核磁共振等分析手段,探讨水煮处理前后竹材微观构造和化学组分的变化,以期为竹材高效利用和竹制品的合理使用提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

毛竹(*Phyllostachys edulis*),采自浙江杭州,竹龄4年,胸径80~100 mm,竹壁厚8~10 mm。选取毛竹中部(距底部6 m高)锯截试件,去除竹青和竹黄后加工成尺寸为:200 mm×20 mm×10 mm(长×宽×厚)的竹片,并气干至含水率为7%~8%。

1.2 试验设备

水浴锅,万能力学试验机,扫描电子显微镜(日本日立4800),固体核磁共振仪(BRUKER AVANCE III 400)。

1.3 试验方法

在工厂的实际应用中,竹材蒸煮和漂白的的时间一般设置为2~4 h,而竹制品在使用时的水煮处理不限次。本试验中竹片的水煮处理步骤:将竹片放置于水中, $V_{\text{竹片}}:V_{\text{水}}=1:100$,将水加热

到100℃,处理时间分别设定为:4、8、24、48 h。以未经水煮处理的竹片样品作为对照。

1.4 性能测试

1) 微观形貌观测:采用扫描电子显微镜(SEM)观察分析水煮处理前后竹片样品的微观结构变化。

2) 化学成分:采用固体核磁共振仪(CP/MAS ^{13}C NMR)分析处理前后毛竹样品的化学成分。将水煮处理和未处理的毛竹样品粉碎成100~120目备用。测试条件为:场强7.05 T,4 mm的魔角探头,转速为5 kHz,脉冲宽度90°,交叉极化时间为4 μs ,接触时间为800 μs ,间隔时间2.5 s,定标用甘氨酸(Glycine)。

3) 吸水率、吸水膨胀率:将水煮处理前后的竹材样品经气干后制备成20 mm×20 mm×8 mm(长×宽×厚)的试件,然后放置在常温的蒸馏水中吸水至饱水状态,并测定竹材样品的吸水率。

采用弦向(宽度方向)吸水膨胀率和径向(厚度方向)吸水膨胀率来表征竹材的尺寸稳定性。在上述吸水率试验结束后,同时测量了样品的弦向和径向尺寸,并计算弦向吸水膨胀率和径向吸水膨胀率,样品测试数量均为15个。

吸水率计算方法见公式1;弦向(宽度方向)吸水膨胀率和径向(厚度方向)吸水膨胀率计算方法,分别见公式2和3。

$$\text{吸水率} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{弦向吸水膨胀率} = \frac{b_1 - b_0}{b_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{径向吸水膨胀率} = \frac{d_1 - d_0}{d_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: m_0 、 m_1 —吸水前、后竹材的质量,g; b_0 、 b_1 —吸水前、后竹材的宽度,mm; d_0 、 d_1 —吸水前、后竹材的厚度,mm。

4) 静曲强度和弹性模量:将水煮处理前后的竹材样品经气干后制备成160 mm×10 mm×8 mm(长×宽×厚)的试件,然后放入温度为20℃、相对湿度为65%的恒温恒湿箱调至平衡。参照GB/T

15780—1995《竹材物理力学性质试验方法》测定竹材试件的静曲强度(MOR)和弹性模量(MOE)。每个条件测定15个竹材试件,结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

采用扫描电镜观察毛竹水煮处理前后的微观结构,如图1所示。

由图1可知:经水煮处理后,毛竹薄壁组织细胞的细胞腔由椭圆形变成了不规则的形状,明显变瘪;细胞壁的胞层间变得疏松。随着水煮处理

时间的延长,细胞腔的瘪状程度和胞间层的疏松程度均增大;而水煮处理对纤维细胞的影响不显著。

毛竹横截面的SEM图表明,经水煮处理后,其薄壁组织细胞腔内的淀粉颗粒物基本消失,细胞腔中的内含物降低。由径切面的SEM图可知:当水煮处理时间为4 h和8 h时,竹材细胞腔内的淀粉附着在细胞壁的表面,同时堵塞细胞壁上的纹孔,使得皱缩的纹孔孔径变小(图1H, L);随着水煮处理时间的延长,大部分淀粉颗粒被降解或被热水溶出,被堵塞的纹孔大部分恢复畅通(图1P, T)。

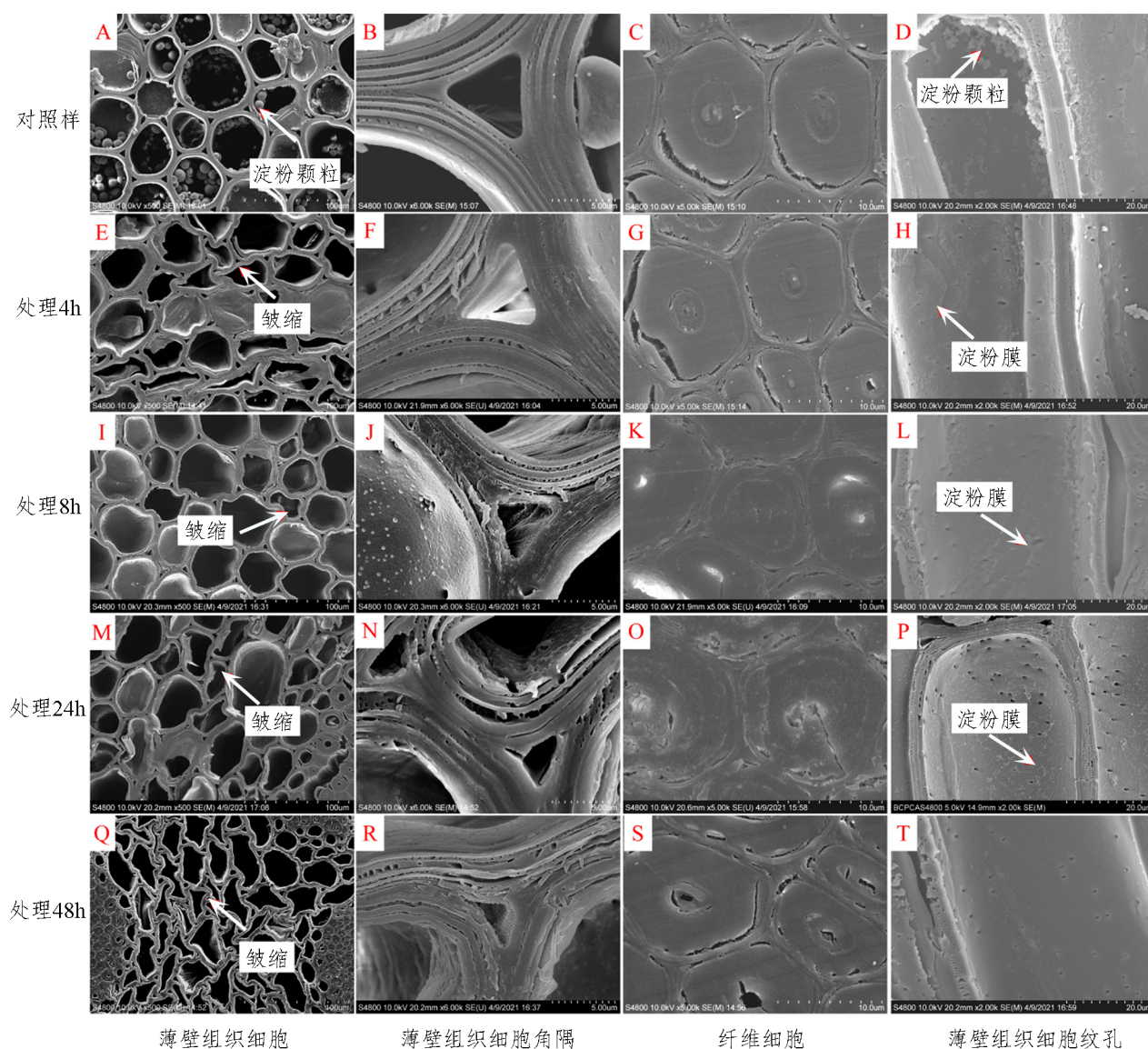


图1 毛竹的SEM图

Fig.1 Micro structure of Moso samples

2.2 化学成分分析

采用 CP/MAS ¹³C-NMR 分析竹材水煮处理前后化学成分的变化情况,如图2所示。在核磁谱图中化学位移 105 ppm 处归属于纤维素 C1 的化学位移,而纤维素 C1 在水煮处理过程中相对稳定^[7],因此在分析过程中将所得的竹材样品的核磁谱图在化学位移 105 ppm 处做归一化处理后进行半定量分析,结果如表 1 所示。

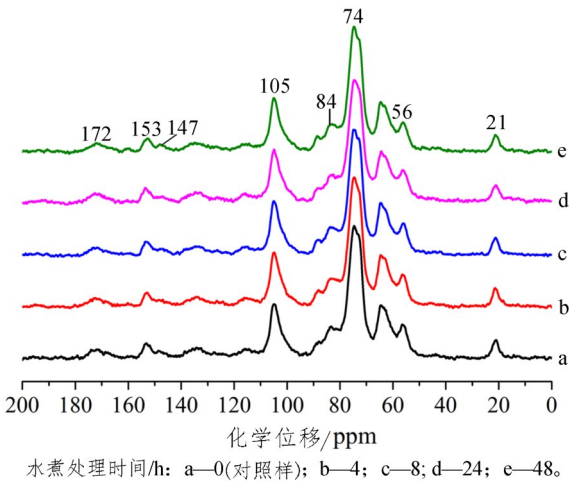


图2 毛竹水煮处理前后的CP/MAS ¹³C-NMR 谱图
Fig.2 CP/MAS ¹³C-NMR spectra of bamboo before and after boiling treatment

表 1 归一化处理后各峰的比值

Tab.1 The ratio of each peak after normalization

处理时间/h	I_{21}/I_{105}	I_{56}/I_{105}	I_{74}/I_{105}	I_{84}/I_{105}	I_{147}/I_{105}	I_{152}/I_{105}	I_{172}/I_{105}
对照样	0.312	0.605	2.515	0.569	0.094	0.241	0.123
4	0.310	0.601	2.459	0.511	0.092	0.233	0.122
8	0.309	0.575	2.385	0.496	0.083	0.209	0.120
24	0.286	0.565	2.385	0.493	0.081	0.202	0.119
48	0.284	0.525	2.345	0.494	0.103	0.200	0.099

I_n 表示各吸收峰的强度。

图2显示,经水煮处理后竹材谱图中21 ppm、74 ppm和172 ppm化学位移处峰的强度减弱,而且随着水煮处理时间的延长,峰的强度逐渐降低。74 ppm处的峰归属于C2、C3和C5,说明竹材中的多糖发生降解;21 ppm和172 ppm处的峰归属于半纤维素,说明半纤维素发生降解^[7]。此外,56 ppm峰归属于木质素的甲氧基OCH₃,水煮处理后竹材中此峰的强度降低,而且其强度随着水煮时间的延长而逐渐降低,说明木质素发生脱甲氧基

反应^[8];152 ppm和147 ppm处分别归属于非酚型紫丁香基木质素的C3、C5和酚型紫丁香基木质素的C3、C5^[9],水煮处理使得竹材中这两处的化学位移的强度比降低,说明水煮处理破坏了木质素中β-O-4的内部连接,竹材中的木质素发生解聚反应^[7]。

2.3 水煮处理时间对竹材吸水膨胀率和吸水率的影响

不同水煮处理时间对竹材吸水膨胀率和吸水率的影响,如图3所示。

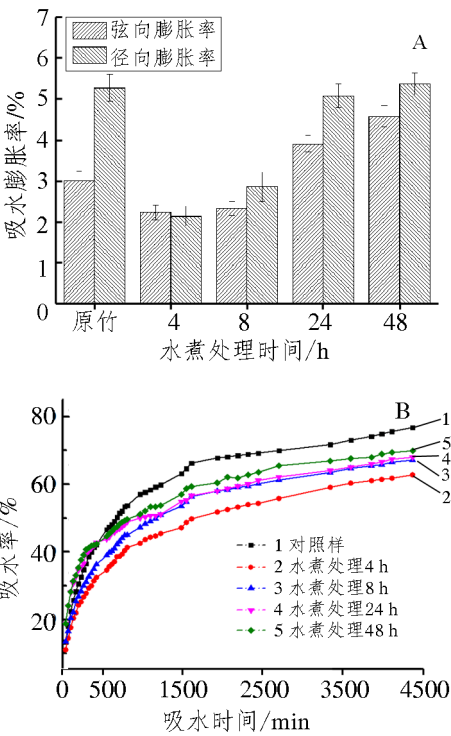


图3 水煮处理时间对竹材吸水膨胀率和吸水率的影响
Fig.3 Effect of boiling duration on the swelling rate and the water absorption rate of bamboo

当水煮处理4 h和8 h时,与对照样相比,竹材的弦向和径向吸水膨胀率分别降低了25.67%,22.33%和59.47%,45.83%;水煮处理时间延长至24 h和48 h时,弦向吸水膨胀率升高幅度分别为30.33%和52.67%,而径向吸水膨胀率变化幅度在3%以内,差异不明显。由此可知,水煮处理时间对竹材弦向吸水膨胀率影响显著,尤其是长时间的水煮处理会使竹材的弦向吸水膨胀率显著增大。

竹材的吸水膨胀率主要与竹材的吸附水有关。竹材细胞腔内的淀粉在高温和高含水率状态下会

发生糊化现象^[10]。由扫描电镜观察结果可知, 当水煮处理时间为4 h和8 h时, 竹材细胞腔内糊化的淀粉经干燥后会在细胞壁的表面形成一层淀粉膜, 同时堵塞细胞壁上的纹孔。细胞腔内淀粉膜的形成, 使得竹材中非结晶区和结晶区内纤维素微纤丝的表面活性减弱; 而且细胞壁的纹孔堵塞, 也会减少竹材中的吸附水的含量; 同时, 水煮过程中, 竹材中的半纤维素降解, 使得其吸湿基团减少, 从而有助于降低竹材的吸水膨胀率。当水热处理时间逐渐延长时, 在长时间高温水煮的情况下, 薄壁组织细胞腔内的淀粉颗粒被降解或部分被热水溶出, 使得竹材中非结晶区和结晶区内纤维素微纤丝的表面活性逐渐增强, 同时被堵塞的纹孔重新恢复畅通; 此外, 细胞壁半纤维素降解和木质素解聚的程度随着水热处理时间的延长而增大, 竹材细胞壁胞层间的疏松程度逐渐增大, 使得更多的水分进入竹材, 竹材中的吸附水含量增多。因此发生坍塌的薄壁细胞的细胞壁在吸水过程中恢复形变, 从而影响了竹材的吸水膨胀率。

图3B显示, 当水煮处理时间为4 h时, 竹材的吸水率相对最小; 随着水煮处理时间的延长, 竹材的吸水率呈逐渐增大的趋势。但对于水煮处理时间为24 h和48 h的毛竹, 在水煮处理前期(约4~6 h)时, 其吸水率高于对照样; 之后, 水煮处理竹材的吸水率均小于对照样。竹材薄壁组织细胞腔内糊化的淀粉在细胞壁的表面形成一层淀粉膜, 同时堵塞细胞壁上的纹孔, 而纹孔是竹材中横向组织细胞间物质输导的唯一通道^[11], 堵塞的纹孔会降低竹材的渗透性, 使毛竹的吸水率相对于对照样降低。随着水煮处理时间的进一步延长, 在水和高温的作用下, 淀粉会继续降解和溶解, 从而使毛竹内堵塞的纹孔逐渐恢复畅通; 另外, 竹材细胞壁的胞层间的疏松程度逐渐增大, 使得更多的水分进入竹材, 竹材中的吸附水含量增多。因此, 随着水煮处理时间的延长, 毛竹的吸水率呈逐渐升高的趋势。

2.4 水煮处理时间对竹材静曲强度和弹性模量的影响

不同水煮处理时间对竹材 MOR 和 MOE 的影响结果见图4。

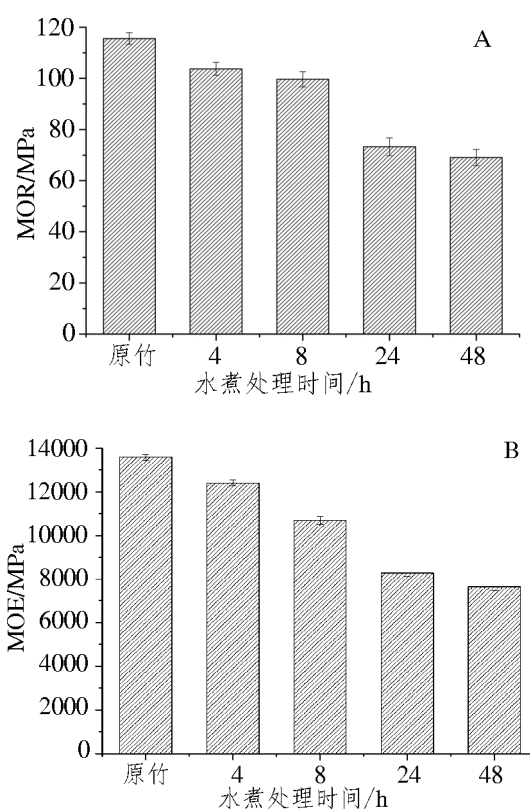


图4 水煮处理时间对竹材静曲强度和弹性模量的影响
Fig.4 Effects of boiling duration on the MOR and MOE of bamboo

经不同时间水煮处理后, 与对照材相比, 竹材 MOR 的降幅分别为 10.24%、13.77%、36.60% 和 40.24%, MOE 的降幅分别为 8.63%、21.35%、39.08% 和 43.65%。由此可知, 竹材的 MOR 和 MOE 随着水煮处理时间的延长而逐渐降低。即水煮处理会降低竹材的 MOR 和 MOE, 尤其是长时间的水煮处理会显著降低竹材的 MOR 和 MOE。

这主要是由于半纤维素在细胞壁中起粘结作用^[12], 半纤维素等化学组分在水煮处理的过程中发生降解^[2], 从而削弱了纤维素之间的连接强度; 另外, 由化学成分分析结果可知, 作为结壳物质的木质素中的 β -O-4 键被破坏, 使得竹材变脆。随着水煮处理时间延长, 竹材中半纤维降解和木质素的解聚加剧, 导致竹材的 MOR 和 MOE 随着水煮处理时间的延长而逐渐降低。

3 结论

1) 毛竹的静曲强度和弹性模量随着水煮处理时间的延长而逐渐降低。这主要是因为在水煮处

理过程中,半纤维素发生降解,木质素中的 β -O-4键被破坏造成的。

2) 当水煮处理时间为4 h和8 h时,毛竹薄壁组织细胞腔中的淀粉发生糊化,在细胞壁上形成淀粉膜,并堵塞纹孔,同时竹材细胞壁中半纤维素降解、木质素解聚,使得竹材的吸水率和吸水膨胀率降低;随着水煮处理时间的延长,细胞腔中的淀粉逐渐被降解或溶出,且半纤维素的降解加剧,从而使竹材的力学性能降低、吸水膨胀率和吸水率增大,造成竹材材质劣化。

参考文献:

- [1] 赵仁杰,喻云水.竹材人造板工艺学[M].北京:中国林业出版社,2002:2-3.
- [2] 蔡绍祥,李康,秦韶山,等.高温水热处理对马尾松木材化学成分的影响[J].西南林业大学学报,2018,38(1):217-220.
CAI S X, LI K, QIN S S, et al. Effects of high temperature hydrothermal treatment on chemical constituents of *Pinus massoniana* [J]. Journal of Southwest Forestry University, 2018, 38(1): 217-220.
- [3] Zhurinsh A, Dobelet G, Jurkane V, et al. Impact of hot water pretreatment temperature on the pyrolysis of birch wood[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017(124): 515-522.
- [4] 黄梦雪,张文标,张晓春,等.竹材软化展平研究及其进展[J].竹子研究汇刊,2015,34(1):31-36.
HUANG M X, ZHANG W B, ZHANG X C, et al. Advances in bamboo softening and flattening technology[J]. Journal of Bamboo Research, 2015, 34(1): 31-36.
- [5] 李荣荣,徐伟,熊先青,等.水热处理对枫香木材干燥性能影响的研究[J].林产工业,2018,45(12):1-3.
LI R R, XU W, XIONG X Q, et al. Impact of hydrothermal pretreatment on drying performance of Chinese sweetgum wood[J]. China Forest products industry, 2018, 45(12):1-3.
- [6] 赵鹤,张建,李琴.竹材防霉防腐研究现状及发展趋势[J].山西建筑,2010,36(29):137-139.
ZHAO H, ZHANG J, LI Q. Research status and development trend of bamboo anti-mould and anti-decay[J]. Shanxi Architecture, 2010, 36(29):137-139.
- [7] GUO J, XIAO L, HAN L, et al. Deterioration of the cell wall in waterlogged wooden archeological artifacts, 2400 years old[J]. International Association of Wood Anatomists, 2019, 40(4):820-844.
- [8] Sivonen H, Maunu S L, Sundholm F, et al. Magnetic resonance studies of thermally modified wood[J]. Holzforschung, 2002, 56(6):648-654.
- [9] 刘传富,孙润仓,叶君.固体核磁CP/MAS ^{13}C -NMR在植物纤维原料研究中的应用[J].中国造纸学报,2005,20(2):184-188.
LIU C F, SUN R C, YE J. Application of CP/MAS ^{13}C -NMR spectroscopy in the study of lignocellulosic materials[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2005, 20(2): 184-188.
- [10] 刘晓媛,曾洁,李光磊.湿热处理对甘薯淀粉糊理化特性的影响[J].河南科技学院学报(自然科学版),2018,46(4):28-35.
LIU X Y, ZENG J, LI G L. Effect of heat moisture treatment on physicochemical properties of sweet potato starch paste[J]. Journal of Henan Institute of Science and Technology (Natural Sciences Edition), 2018, 46(4): 28-35.
- [11] 费本华,刘嵘,刘贤淼,等.竹材纹孔结构及表征方法研究进展[J].林业工程学报,2019,4(2):13-18.
FEI B H, LIU R, LIU X M, et al. A review of structure and characterization methods of bamboo pits[J]. Journal of Forestry Engineering, 2019, 4(2):13-18.
- [12] 罗杰·罗维尔,刘正添等译.实木化学[M].北京:中国林业出版社,1988:42-62.

(本文编校 孟凡丹、向 琴)