

塑化改性竹材的物理力学性能及防霉性能

李万菊, 李怡欣, 李兴伟, 何雪香, 曹永建

(广东省林业科学研究院; 广东省森林培育与保护利用重点实验室, 广东广州 510520)

摘要: 为了改善竹材及竹制品防霉和防蓝变性能, 同时提高竹材尺寸稳定性, 以低分子量不饱和酸、脂溶液为塑化改性剂, 通过真空加压浸渍处理工艺进行竹材改性处理, 并对竹材的物理、力学及防霉性能进行测试。结果显示, 改性后竹材的一次增重率达 25.6%; 尺寸稳定性和顺纹抗压强度大幅提高; 对霉菌及蓝变菌的防治效力达 100%。

关键词: 竹材; 塑化改性; 防霉性; 尺寸稳定性

中图分类号: S781.9; TQ316.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654 (2018) 02-0010-04

Physical, Mechanical Properties and Mold Resistance of Bamboo Modified by Plasticization

LI Wan-ju, LI Yi-xin, LI Xing-wei, HE Xue-xiang, CAO Yong-jian

(Guangdong Academy of Forestry; Guangdong Provincial Key Laboratory of Silviculture, Protection and Utilization, Guangzhou 510520, Guangdong, China)

Abstract: In order to improve mold resistance and dimensional stability of bamboo and bamboo products, Moso bamboo samples were treated with a compound plasticizer containing low molecular weight unsaturated acid and ester by a vacuum-pressure impregnation process. Weight percent gain (WPG), dimensional stability, mechanical performance and mold resistances of the samples were then tested. The results showed that average WPG was 25.6%; the dimensional stability and compression strength parallel to the grain improved and mold and stain fungi resistance nearly reached 100%.

Key words: bamboo; plasticizing modification; mold resistance; dimensional stability

竹子生长周期短, 易实现可持续经营, 被认为是最有希望和潜力的植物。竹子材质细密、坚硬耐磨、刚度好、强度高且韧性好^[1], 被广泛用于家具表面装饰材料、墙板、地板等。随着木材资源的日益紧缺, 竹材在建筑、家具、室内装饰、交通、纺织等领域的应用不断扩大。

竹材含有丰富的淀粉、蛋白质和脂肪等营养物

质, 在使用过程中, 容易受到微生物的侵蚀而发生霉变或腐朽, 导致资源浪费。据统计, 每年因为腐朽、虫蛀等原因而损失的竹材量, 约占竹材使用量的 10%^[2]; 此外, 竹材是亲水性材料, 尺寸易随环境、温湿度变化而改变, 给后续加工和利用带来困难; 且竹材的材性结构导致处理过程比木材更难渗透^[3]。有时改性剂还会在导管或筛管中形成阻碍渗透的填充体^[4]。

鉴于此, 笔者选择低分子量不饱和水溶性单体制备的改性剂, 通过真空加压浸渍工艺处理竹材, 探讨改性剂对竹材物理力学性能和防霉性能的影响, 为提高竹材的利用率提供技术支持。

收稿日期: 2017-10-11; 修改日期: 2018-01-15

基金项目: 广东省科技计划项目“珍贵树种培育创新团队建设”(2016B070701008)。

作者简介: 李万菊 (1987—) 女, 广东省林业科学研究院助理研究员。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1) 精刨毛竹条 (*Phyllostachys heterocycla*): 规格尺寸 20 mm × 5 mm × 1 200 mm (T × R × L), 含水率 8%, 外购。

随机选取 20 根竹条, 参照相关标准, 制备尺寸稳定性试样 40 块、顺纹抗压试样 30 块、防霉试样 24 块, 所有试样均不含竹节。尺寸稳定性和顺纹抗压试样尺寸 (T × L × R) 为 20 mm × 20 mm × 5 mm; 防霉试样尺寸为 20 mm × 50 mm × 5 mm。

2) 化学试剂: 硬单体酰胺 A, 白色结晶固体; 韧性软单体酰胺 B (分析纯), 白色结晶粉末; 韧性硬单体酯 C (化学纯), 无色透明液体; 丙烯酸 (化学纯), 无色透明液体。以上试剂均外购。

1.2 仪器设备

真空加压浸渍罐、万能力学试验机、FEI ESEM-XL30 环境扫描电镜、鼓风干燥箱等。

1.3 试验方法

1.3.1 塑化剂配制

常温下将硬单体酰胺 A 溶解于水中, 再依次加入韧性硬单体酯 C、丙烯酸、韧性软单体酰胺 B, 直至完全溶解, 再继续搅拌 5~10 min 后备用。根据预试验结果, 确定水、硬单体酰胺 A、韧性硬单体酯 C、丙烯酸、韧性软单体酰胺 B 所占质量分数分别为: 28.6%, 28.6%, 5.7%, 8.6% 和 28.5%。

1.3.2 塑化改性工艺

1) 塑化改性: 先将所有试样平均分成 2 组, 其中一组为对照组, 另一组试样浸泡在塑化剂中, 再置于处理罐中, 抽真空至 -0.8 MPa, 保持 10 min, 再通入氮气加压至 1.5 MPa, 保压 30 min 后卸压, 继续浸泡 16 h 后取出, 擦拭表面多余药剂, 称重记录。

2) 固化干燥: 根据前期塑化剂溶液热稳定性研究, 确定改性试样在 110 °C 的条件下固化 4 h 后, 降温至 80 °C 再保持 2 h, 然后升温度至 103 °C, 干燥至绝干, 冷却, 称重记录。

1.4 性能测试

1) 物理性能:

① 增重率 (WPG): 从改性处理的尺寸稳定性试样中随机选取 15 块, 结果取平均值。

② 吸水率: 采用尺寸稳定性浸泡试样, 计算未

处理和改性处理后试样的吸水率。有效试样数量各 10 块, 结果取平均值。

③ 尺寸稳定性: 参考 GB/T 1934.2-2009 《木材湿胀性测定方法》, 选择未处理和改性处理的绝干试样各 10 块为一组, 共两组: 其中一组在相对湿度为 (96±2)% 的条件下放置、平衡 30 天; 另外一组在去离子水 (室温) 中浸泡 29 天。分别测试高湿、浸泡前后试样的弦向、径向和顺纹方向的尺寸, 计算试样的抗体积膨胀率 (ASE)。

2) 顺纹抗压强度: 参考 GB/T 15780-1995 《竹材物理力学性质试验方法》, 加载速度 2 mm/min, 保证试样在 2 min 内破坏。结果取有效试样数量 15 块的平均值。

3) 防霉性能: 参照 GB/T 18261-2013 《防霉剂对木材霉菌及变色菌防治效力的试验方法》, 将黑曲霉 (*Aspergillus niger*), 桔青霉 (*Penicillium citrinum*), 绿色木霉 (*Trichoderma viride*) 三种霉菌 (混合菌) 接种于同一培养基上; 蓝变菌可可球二孢 (*Botryodiplodia theobromae*) 单独接种培养。

每组菌侵染 6 块试样, 30 天后确定霉变等级, 取平均值计算防治效力。未处理材作为对照组。

4) 电镜 (ESEM) 观察: 取规格为 5 mm × 3 mm × 5 mm (T × L × R) 的试样, 观察试样内部微观结构。

2 结果与分析

2.1 改性竹材的物理性能

2.1.1 增重率

增重率 (WPG) 是直接影响改性竹材最终性能的重要指标。竹材的结构不同于木材, 缺少木射线细胞, 故其横向渗透性差, 极难进行化学浸渍处理。前期研究显示: 不同改性剂处理竹材的增重率最高为 31%^[5-6]。采用本研究配制的塑化剂浸渍处理竹材 1 次, 增重率就达 25.6%, 可见改性剂在竹材内的渗透性很好。这主要是因为选配的塑化剂溶液黏度低、极性高, 可很好地渗透、润湿、附着在纤维表面, 并与纤维素分子中的 >C=O、—OH 结合。高温失水后的塑化剂交联, 可能与木材细胞壁组份发生反应, 具体反应机理还有待进一步研究。

2.1.2 吸水率

未处理和改性处理后竹材的吸水率见图 1。

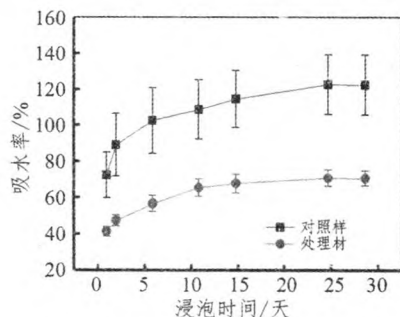


图 1 未处理及改性竹材的吸水率

Fig.1 Water absorption ratio of untreated and modified bamboo

图 1 显示,随着浸泡时间延长,未处理和改性后竹材的吸水率,均呈先快速增加后趋于平衡的趋势;改性材的吸水率远低于未处理材。

未处理材浸泡 1 天后,其吸水率达 73.2%,随着浸泡时间的延长,吸水率基本呈线性增加;浸泡 29 天后,吸水率达 123.2%。

改性材的吸水率在浸泡约 15 天时达到平衡,其吸水率为 68.5%。改性剂进入竹材内部,发生聚合交联反应后填充了细胞孔隙,阻塞水流通通道,且存储空间减小;另外塑化剂还可能与游离羟基结合,形成稳定疏水的聚合物。

2.1.3 尺寸稳定性

图 2 为改性竹材分别在高湿和浸泡条件下,达到平衡后的抗体积膨胀率 (ASE)。

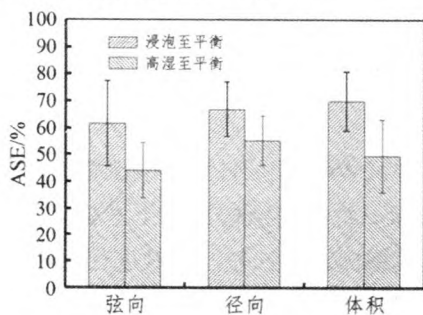


图 2 改性竹材的抗湿胀系数

Fig.2 ASE of untreated and modified bamboo

改性材从绝干态经高湿平衡后,弦向、径向和体积的 ASE 分别为 44%、55%和 50%;经浸泡至湿饱和后,弦向、径向和体积的 ASE 分别为 62%、67%和 70%。可见改性后,竹材的尺寸稳定性显著提高。

主要是因为塑化剂在加热条件下,与交联剂作用并发生反应,在竹材细胞腔中形成高分子量的不溶聚合网络结构,阻碍水分进入;另外,低分子量

塑化剂进入竹材细胞壁使其润胀,同时与细胞壁份中的游离羟基发生反应,也可降低竹材的吸湿性。

2.2 改性竹材的顺纹抗压强度

未处理和改性竹材的顺纹抗压强度,如图 3 所示。与未处理材相比,改性材的顺纹抗压强度增加了 16.5%。主要是因为塑化剂聚合物填充在竹材细胞腔和细胞壁微孔中,增加了承载能力。

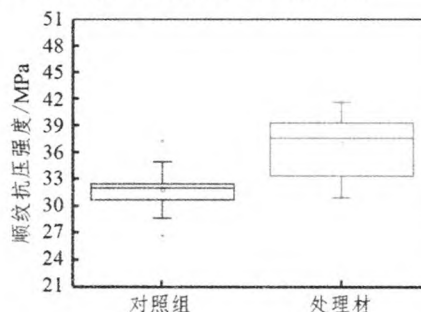


图 3 未处理及改性竹材的顺纹抗压强度

Fig.3 Parallel-to-grain compressive strength of untreated and modified bamboo

2.3 改性竹材的防霉性能

经过 30 天侵染后,未处理及改性竹材的防霉等级见表 1,防霉测试结果见表 2。

表 1 未处理及改性竹材的防霉等级

Tab.1 Anti-mildew grade of untreated and modified bamboo

竹材样品	菌种/被害值			
	黑曲霉	绿色木霉	桔青霉	可可球二孢
未处理	4	2	4	4
塑化改性	0	0	0	0

由表 2 可知,在侵染一周后,未处理竹材的表面开始出现明显的霉菌和蓝变菌菌丝;侵染四周后,其表面布满菌丝,其中上下表面主要被黑曲霉和桔青霉覆盖,端部桔青霉较多,附着少许绿色木霉,被害值为 4 (表 1)。可见未处理竹材对 3 种霉菌和变色菌均无抗菌能力。

经过 30 天侵染后,改性竹材表面均没有菌丝附着,显示出优异的防霉和防变色能力。根据 GB/T 18261-2013 判定,改性竹材对黑曲霉、绿色木霉、桔青霉及蓝变菌的防治效力达 100%。

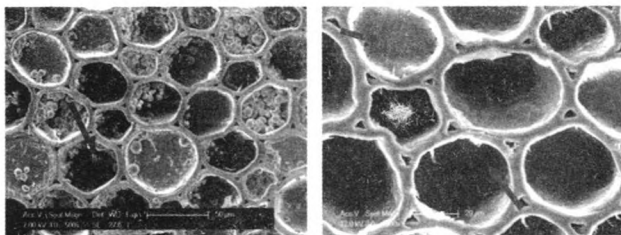
2.4 微观结构

为进一步探究塑化剂对竹材防霉性能的影响,通过 ESEM 观察内部结构,如图 4 所示。

表2 未处理及改性竹材的防霉测试结果

Fig.2 Results of untreated and modified bamboo mold resistance

类别	第一周	第二周	第三周	第四周
未处理竹材 混合霉菌				
改性材 混合霉菌				
未处理竹材 变色菌				
改性材 变色菌				



a 未处理材 b 改性材

图4 未处理及改性竹材薄壁细胞的环境扫描电镜图
Fig.4 ESEM of parenchyma cell of untreated and modified bamboo

发现未处理材的薄壁细胞中含有大量的淀粉颗粒(图4a);而改性材的薄壁细胞中淀粉颗粒消失,且薄壁细胞内壁聚合物附着明显(图4b)。说明改性竹材中营养物质流失及霉菌生长环境发生了变化。

3 结论

1) 根据本研究配制的塑化剂及设定的塑化改性工艺,一次处理竹材的增重率达25.6%,吸水率显著降低,尺寸稳定性明显提高。

2) 与未处理材相比,改性竹材的顺纹抗压强度增加了16.5%。

3) 改性竹材经过30天侵染,对黑曲霉、绿色木霉、桔青霉及蓝变菌的防治效力达100%。

4) 后续将进一步优化竹材塑化改性技术,提高塑化剂在竹材内部的稳定性,明确塑化改性机理。

参考文献:

- [1] Obataya E, Kitin P, Yamauchi H. Bending characteristics of bamboo (*Phyllostachys pubescens*) with respect to its fiber-foam composite structure[J]. Wood Science and Technology, 2007, 41(5): 385-400.
- [2] 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): 137-140.
- [3] Sun F, Bao B, Ma L, et al. Mould-resistance of bamboo treated with the compound of chitosan-copper complex and organic fungicides[J]. Journal of Wood Science, 2012, 58(1): 51-56.
- [4] Liese W. The anatomy of bamboo culms[J]. Inbar Technical Report, 1980.
- [5] 孙丰文, 关明杰. 毛竹尺寸稳定性处理的研究[J]. 竹子研究汇刊, 2006, 25(4): 41-43.
- [6] 李万菊, 王昊, 安晓静, 等. 糠醇树脂改性对竹材物理、力学及防霉性能的影响[J]. 北京林业大学学报, 2014, 36(2): 133-138.

(责任编辑 孟凡丹、向琴)