

“木竹资源材料高效利用技术”专题

热处理对竹基纤维复合材料性能的影响

张亚梅, 于文吉

(中国林科院木材工业研究所; 国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091)

摘要: 为拓展竹基纤维复合材料的应用领域,对慈竹纤维化单板进行热处理,探讨蒸汽压力和热处理时间对竹基纤维复合材料性能的影响。结果表明:经过热处理,竹基纤维复合材料的尺寸稳定性改善;随着蒸汽压力的增大和热处理时间的延长,材料的静曲强度和水平剪切强度显著降低,弹性模量则呈现先增后减的趋势。在保证材料性能的前提下,建议根据产品需求来选择适宜的热处理工艺。

关键词: 竹基纤维复合材料; 热处理; 纤维化竹单板; 慈竹; 性能

中图分类号: S795; TS653 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2013)04-0005-04

Effect of Heat Treatment on Properties of Crushed Bamboo-Mat Composite

ZHANG Ya-mei, YU Wen-ji

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry;

Key Laboratory of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China)

Abstract: To improve the performance of crushed bamboo-mat composites, a heat treatment was conducted on *Neosinocalamus affinis* bamboo-mat. The properties of the bamboo composites made with the treated mats were tested. It was observed that the composites made with the treated mats showed darker color and better dimensional stability. However, their bending strengths and horizontal shear strengths decreased with increasing steam pressure and treatment duration.

Key words: crushed bamboo-mat composites; heat treatment; crushed bamboo mat; *Neosinocalamus affinis*; properties

近年来,关于竹材热处理的研究不断增多。热处理不仅有助于提高竹材的尺寸稳定性,而且使竹材的颜色加深,与高档名贵木材相近,因此,常将热处理竹材用于高档家具制造,提高产品附加值。竹材热处理多使用炭化罐,采用压力过热蒸汽作干燥介质,直接加热干燥材料^[1],过热蒸汽压力高于 1 个标准大气压、温度高于 100 ℃(也称压力蒸汽)。

由于竹材被疏解为纤维化竹单板,在热处理过程

中,可以不考虑材料的变形与开裂,大幅缩短热处理时间,提高热处理效率。笔者采用压力过热蒸汽对竹基纤维复合材料的基本单元——纤维化竹单板进行热处理,探究热处理工艺对材料性能的影响,以期竹基纤维复合材料的更广泛应用提供技术依据。

1 材料和方法

1.1 材料

慈竹(*Neosinocalamus affinis*): 采自四川洪雅,竹龄 3~4 年,胸径 5~8 cm,壁厚 2~3 mm。

酚醛树脂胶(PF): 外购,黏度 40.5 mPa·s (25 ℃),固体含量 45.36%,pH 值 10.64,水溶倍数 15.7,游离醛为 0.10%,游离酚<1%。

收稿日期: 2013-05-09; 修改日期: 2013-05-27

基金项目: 林业公益性行业科研专项“木地板坯料/基材质量控制关键技术研究示范”(201304501)。

作者简介: 张亚梅(1979—),女,中国林科院木材工业研究所博士研究生。

通讯作者: 于文吉,男,中国林科院木材工业研究所研究员,博士生导师。

1.2 仪器设备

疏解机,炭化罐,浸胶槽,热压机,微机控制电子式人造板试验机,色差仪等。

1.3 制备工艺

设定板材密度为 1.10 g/cm³,幅面为 30 cm×17 cm,厚度为 20 mm,制备工艺流程为:

竹材→剖分→疏解→热处理(未处理)→干燥→浸胶→二次干燥→组坯→热压→冷却

纤维化竹单板疏解 5 次,置于炭化罐内在设定的蒸汽压力(0.35、0.40、0.45 MPa)和时间(110、140、170 min)下进行热处理后,干燥至含水率 10%;未处理和热处理后的纤维化竹单板施胶量均为 8%左右,浸胶后干燥至含水率 8%;热压工艺参数:温度 145 ℃,压力 4.0 MPa,时间 1 min/mm。每个条件压制 3~4 块试板。

1.4 性能检测

1) 颜色 按照 1976 年国际照明委员会 CIE(L* a* b*)标准色度学理论,采用色差仪,测试试样的明度(L*)、红绿轴色度指数(a*)、黄蓝轴色度指数(b*)。每组试样共测 20 个点,结果取其平均值。

2) 性能 参照 GB/T 17657-1999《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》、GB/T 20241-2006《单板层积材》进行测试。

其中,物理性能主要测试厚度膨胀率(TS)和宽度膨胀率(WS);力学性能主要测试静曲强度(MOR)、弹性模量(MOE)和水平剪切强度(HS)。每个检测项目各取 6 个有效试件,结果取平均值。

2 结果及分析

2.1 竹基纤维复合材料的色度指数

不同热处理条件下,竹基纤维复合材料的色度指数变化列于表 1。

热处理纤维化竹单板制备的竹基纤维复合材料,其 L* 和 b* 相对未处理材显著下降,而 a* 显著升高。在蒸汽压力固定为 0.40 MPa 的条件下,随着热处理时间的延长,复合材料的 L* 和 b* 变化不显著,a* 值逐渐升高,总色差△E* 之间差异不显著;当热处理时间恒定为 140 min 时,随着蒸汽压力的增大,复合材料的 L* 逐渐降低,a* 和 b* 值变化不显著,总色差逐渐升高。

表 1 热处理条件对竹基纤维复合材料颜色的影响

Tab. 1 Effect of heating treatment on the color of samples

蒸汽压力/MPa	处理时间/min	颜色参数			色差			
		L*	a*	b*	△L*	△a*	△b*	△E*
0.35	140	46.64 ^A (4.72)	9.14 ^B (9.55)	19.89 ^A (10.82)	-15.93	1.91	-7.46	17.69
0.40	140	45.43 ^A (6.34)	9.22 ^B (7.99)	19.38 ^A (12.41)	-17.14	1.99	-7.97	19.01
0.45	140	42.49 ^B (5.18)	8.95 ^B (10.11)	17.37 ^A (12.90)	-20.08	1.72	-9.98	22.49
0.40	110	45.03 ^A (6.81)	8.45 ^A (9.97)	18.18 ^A (12.97)	-17.54	1.22	-9.17	19.83
0.40	170	44.79 ^A (4.16)	9.56 ^B (7.42)	19.83 ^A (9.41)	-17.78	2.33	-7.52	19.44
未处理		62.57 ^C (4.00)	7.23 ^C (13.04)	27.35 ^B (3.60)				

注:括号内为变异系数;采用单因素方差分析方法分析,置信区间为 p<0.05;不同字母显示了在 0.05 水平上的显著差异。

另外,由于竹基纤维复合材料是施以 PF 胶黏剂热压而成的,因此,纤维化竹单板、PF 胶的颜色以及热压过程,均会对竹基纤维复合材料的颜色产生影响,而单板的颜色是复合材料颜色变化的主要原因。

竹材经热处理后抽提物显著增多^[2],包括多元酚类物质、苯环、酚羟基、羟基、羰基以及无色花素和单宁等,抽提物在受热时结构不稳定,产生发色物质。酚类物质具有苯环和酚羟基,无论是间苯环,还是连苯环上的酚羟基,均易与铁离子形成络合物而呈蓝色^[3]。在热处理过程中,半纤维素在高温(150 ℃以上)的作用下开始分解,生成醋酸以及发色基团-酚类化合物,而醋酸环境对木素和纤维素的结构变化或分解可以起到类似“催化剂”的效果。随着处理温度的升高,木材组分易发生酯化作用^[4];木素在 180 ℃以上开始发生降解,使 β-醚键发生均裂,生成不稳定的自由基^[5],极易迅速与相邻分子作用发生链传递和终止反应,形成过氧化物,最后分解为有色化合物^[3]。

2.2 竹基纤维复合材料的尺寸稳定性

不同热处理条件下,竹基纤维复合材料的耐水性检测结果列于表 2,方差分析列于表 3。

表 2 表明,热处理纤维化竹单板制备的竹基纤维复合材料,其 TS 和 WS 相对于未处理材有所降低,并随着热处理时间的延长和蒸汽压力的增大,呈总体下降的趋势。方差分析可知,在本试验条件下,热处理时间和蒸汽压力对复合材料 TS 和 WS 的影响在 0.01 水平上均不显著。

表 2 热处理条件对竹基纤维复合材料耐水性能的影响

Tab. 2 Effect of heating treatment
on water resistance of samples

蒸汽压力/ MPa	处理时间/ min	TS/ %	WS/ %
0.40	110	5.27(0.69)	2.08(0.51)
0.40	140	5.21(0.59)	2.02(0.25)
0.40	170	4.76(0.55)	1.65(0.10)
0.35	140	5.02(0.56)	2.04(0.40)
0.45	140	4.78(0.97)	2.04(0.13)
未处理		6.51(0.91)	2.57(0.93)

表 3 热处理对竹基纤维复合材料 TS 和 WS 影响的方差分析

Tab. 3 Variance of analysis of the effect of heating
treatment on TS and WS of samples

性能	因子	平方和	自由度	均方	F 值	显著性
TS	处理时间	6.227	2	0.462	1.219	
	蒸汽压力	4.575	2	0.179	0.381	
WS	处理时间	2.197	2	0.312	2.782	
	蒸汽压力	0.771	2	0.001	0.013	

复合材料的尺寸稳定性提高,与纤维化竹单板主要化学成分在高温处理下发生降解有关。半纤维素的吸湿性较强,其降解有助于材料尺寸稳定性的提高。在高温条件下,半纤维素中的部分多糖容易裂解为糠醛和某些糖类的裂解产物,裂解产物在高温作用下发生聚合作用,生成不溶于水的聚合物,从而降低材料的干缩湿胀性。此外,竹材细胞壁物质在高温条件下发生重组,羟基数量减少;同时,软化的木素发生流动并堵塞细胞中的孔隙,极大地限制了水分进入竹材结构中^[6],也会降低材料的吸湿性能。

2.3 竹基纤维复合材料的力学性能

不同热处理条件下,竹基纤维复合材料的力学性能检测结果列于表 4(其中剪切破坏类型均为层间破坏),对结果的方差分析列于表 5。

表 4 热处理条件对竹基纤维复合材料力学性能的影响

Tab. 4 Effect of heating treatment on the
mechanical properties of samples

蒸汽压 力/MPa	处理时 间/min	MOR/ MPa	MOE/ MPa	HS/ MPa
0.40	110	265(3.05)	30 569(1.78)	16.23(4.86)
0.40	140	243(10.40)	29 507(2.20)	14.24(6.00)
0.40	170	188(9.42)	25 146(3.01)	14.38(5.08)
0.35	140	244(8.87)	27 415(3.16)	12.17(11.39)
0.45	140	177(2.91)	24 688(5.57)	11.57(5.38)
未处理		275(6.49)	27 022(2.34)	14.98(6.11)

表 5 热处理条件对竹基纤维复合材料力学性能影响的方差分析

Tab. 5 Variance of analysis of effect of heating treatment
on mechanical properties of samples

性能	因子	平方和	自由度	均方	F 值	显著性
MOR	处理时间	11398.099	2	5699.050	15.264	***
	蒸汽压力	12111.310	2	4601.412	11.074	***
MOE	处理时间	6.456×10^7	2	3.049×10^7	68.148	***
	蒸汽压力	1.474×10^8	2	6.851×10^7	46.205	***
HS	蒸汽压力	22.699	2	7.749	8.608	**
	处理时间	22.050	2	7.290	12.686	***

注:*** 代表在 0.01 水平差异显著; ** 代表在 0.05 水平差异显著。

2.3.1 对 MOR 和 MOE 的影响

由方差分析可知,热处理时间和蒸汽压力对竹基纤维复合材料 MOR 和 MOE 的影响,在 0.01 水平差异显著。

由热处理纤维化竹单板制备的竹基纤维复合材料的 MOR,相对于未处理材有所下降。原因是半纤维素对高温的敏感性高于纤维素,耐热性差,因此,纤维化竹单板经过高温处理后,竹材的多糖损失主要是半纤维素;而半纤维素在细胞壁中起粘结作用,其受热分解后削弱了竹材内部的强度,导致竹基纤维复合材料脆性增强,MOR 降低。

随着热处理时间的延长,材料的 MOE 亦逐渐下降。这主要是由于木素发生部分降解,致使纤维化竹单板的刚度降低,从而 MOE 降低。随着蒸汽压力的增大,MOE 呈先增加后降低的趋势,与以往对木材的研究结果一致^[7]。竹材细胞壁的主要组成成分中,纤维素作为骨架物质,赋予竹材弹性和强度,而木素扮演硬固物质的角色,赋予木材硬度和刚性。通过对热处理后纤维化竹单板综纤维素结晶度的测定,发现热处理后纤维素的相对结晶度显著增大。以往研究发现,热处理后木材中的部分非结晶纤维素部分结晶化,从而致使材料的刚度增大^[8]。所以在 110~140 min 和 0.35~0.40 MPa 的条件下热处理,竹基纤维复合材料的 MOE 较高。

2.3.2 对 HS 的影响

水平剪切强度的破坏形式主要有两种:基材剪断破坏和层间剪切破坏。在本试验中,试件的主要破坏形式均为层间剪切破坏。方差分析可知,热处理时间对材料 HS 的影响在 0.01 水平上差异显著,而蒸汽压力对材料 HS 的影响在 0.05 水平上显著。

在 0.40 MPa 的蒸汽压力下热处理 110 min 时,竹基纤维复合材料的 HS 比未处理材升高 8%,可能与竹材的疏解状态有关,具体原因有待进一步研究。随着热处理时间的继续延长,HS 升幅不显著;随着蒸汽压力的增大,HS 呈现先增后降的趋势。

有研究指出,分析热处理对材料强度的影响时,需考虑热处理环境中 pH 值的变化^[9]。竹单板经高温处理后,其 pH 值显著降低,对凝胶时间产生影响^[10]。其次,热处理后纤维化竹单板的热水抽提物含量显著增加,大量抽提物沉积于竹材的表面,对界面间的胶合产生影响。另外,前期研究发现,竹片在 100~180 °C 热处理后,其表面润湿性降低^[11],也是导致胶合质量降低的因素之一。

3 结论

1) 由热处理纤维化竹单板制备的竹基纤维复合材料,颜色明显变深。热处理时间对总色差的影响不显著,总色差随着蒸汽压力的增高而逐渐加大。

2) 在本试验条件下,蒸汽压力和热处理时间对复合材料的 TS 和 WS 的影响均不显著;随着蒸汽压力的增大和热处理时间的延长,复合材料的 MOR 和 HS 显著降低,而 MOE 则呈现先增后减的趋势。

3) 在热处理工艺改善竹基纤维复合材料性能的实际应用中,应根据最终产品的需求,选择适合的热处理工艺,在保证复合材料力学性能的前提下,改变材料表面的颜色,提高材料的尺寸稳定性。

参考文献:

- [1] 程万里,刘一星. 木材高温高压蒸汽干燥工艺学原理[M]. 北京:科学出版社,2007.
- [2] Yamei Zhang, Wenji Yu, Yahui Zhang. Effect of steam heating on the color and chemical properties of *Neosinocalamus affinis* bamboo[J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2013, 33(4):235-246.
- [3] 高建民. 三角枫在干燥过程中诱发变色的研究[D]. 北京:北京林业大学博士学位论文,2004.
- [4] B F Tjeerdsm, H Militz. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood[J]. Holz als Roh-und Werkstoff, 2005, 63(2):102-111.
- [5] U Westermark, B Samuelsson, K Lundquist. Homolytic cleavage of the β -ether bond in phenolic β - α -4 structures in wood lignin and in guaiacylglycerol- β -guaiacyl ether [J]. Research on Chemical Intermediates, 1995, 21(3-5):343-352.
- [6] Rowell R, Lange S, Davis M. Evans PD (ed) proceedings of 5th Pacific Rim bio-based composites symposium [C]//ACIAR Proceedings, Canberra, Australia, 2000.
- [7] L Awoyemi, I P Jones. Anatomical explanations for the changes in properties of western red cedar (*Thuja plicata*) wood during heat treatment[J]. Wood Sci Technol, 2011, 45(2):261-267.
- [8] Elisabeth Windeisen, Claudia Strobel, Gerd Wegener. Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood [J]. Wood Sci Technol, 2007, 41(6):523-536.
- [9] Winandy J E, Lebow P K. Modeling strength loss in wood by chemical composition: I. An individual component model for southern pine [J]. Wood and Fiber Science, 2001, 33(2):239-254.
- [10] C Xing, S Y Zhang, J Deng. Effect of wood acidity and catalyst on UF resin gel time[J]. Holzforschung, 2004, 58(4):408-412.
- [11] 张亚梅. 热处理对竹材颜色及物理力学性能影响的研究[D]. 北京:中国林科院硕士论文,2010.

(责任编辑 向琴、孟凡丹)

行业简讯

2013 美国胶合木应用专题研讨会成功举办

2013 年 6 月,美国针叶材出口联盟联手全国木材标准化技术委员会结构用木材分技术委员会(SAC/TC41/SC4),在北京举办美国胶合木应用专题研讨会。约 150 名专业人士出席会议。

研讨会以胶合木在美国和我国的应用为主题,旨在促进我国胶合木产业的发展。四川省建筑科学研究院、美国工程木材协会、中国建筑西南设计研究院有限公司、奥雅纳(ARUP)公司的各位专家,分别就木结构在中国的发展及现状、集成材和工程木材的设计和应用、《中国胶合木结构技术规范》的发展、胶合木结构的创新性、海外木结构设计及其可持续性等重点

题,发表演讲;美国针叶材出口联盟介绍了胶合木结构工程操作实务,总结了胶合木结构的相关标准、工程实际操作情况和木结构项目的实现步骤等内容。

美国针叶材出口联盟为美国针叶材外销委员会、美国工程木材协会(The engineered wood association, APA)和美国南方林产品协会联合推出的市场品牌,是代表美国针叶树材评级机构、工业贸易协会、出口开发机构的非营利性组织。其会员公司的产品,约占北美木质结构板材市场的 75%,占北美胶合木市场的 70%。

张一萍