

研究开发

竹基纤维复合材料的染色介质及温度对其性能的影响

胡玉安^{1,2}, 祝荣先¹, 余养伦¹, 张亚慧¹, 高鹏², 于文吉¹

(1. 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;

2. 湖北福汉木业(集团)发展有限责任公司, 湖北武汉 430041)

摘要: 以毛竹为原料,在不同染色工艺条件下,研究纤维化竹单板的上染效果以及染色单板制备的竹基纤维复合材料的性能。结果表明:75℃乙醇分散介质染色与90℃水分散介质染色单板的上染色泽,均优于常温水分散介质染色;75℃乙醇染色制备的竹基纤维复合材料的色泽最佳,常温水染色时,制备材料的物理力学性能最优。综合考虑竹基纤维复合材料的表现色泽和性能,推荐使用75℃乙醇溶剂作为介质的染色工艺。

关键词: 竹基纤维复合材料; 纤维化竹单板; 染色; 分散介质; 色差

中图分类号: S795; TS653 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2014)05-0009-04

Crushed Bamboo-Mat Composite as Affected by Dyeing Medium and Temperature

HU Yu-an^{1,2}, ZHU Rong-xian¹, YU Yang-lun¹, ZHANG Ya-hui¹, GAO Peng², YU Wen-ji¹

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

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

2. Hubei Fuhan Timber Development Co., Ltd., Wuhan 430041, Hubei, China)

Abstract: This study investigated the influences of a dyeing treatment on color change and performance of crushed bamboo-mat composites made from *Phyllostachys pubescens*. Bamboo fibrosis veneers were dyed in three temperature conditions (20, 75 and 90 °C) and two kinds of dispersion medium (water and alcohol). It was found that the samples dyed in alcohol at 75 °C and in water at 90 °C showed higher dye-uptake rates. The dyeing treatment slightly reduced MOR and MOE and improved water resistance of the composite. For better color and mechanical properties, dyeing bamboo fibrosis veneers in alcohol at 75 °C was suggested.

Key words: crushed bamboo-mat composites; bamboo fibrosis veneer; dyeing; dispersion medium; color difference

收稿日期: 2013-11-27; 修改日期: 2014-07-08

基金项目: 农业科技成果转化资金项目“水泥模板用竹基纤维复合材料产业化推广与应用”(2012GB24320588)。

作者简介: 胡玉安(1981—), 男, 中国林科院木材工业研究所博士研究生。

责任作者: 于文吉, 男, 中国林科院木材工业研究所研究员, 博士生导师。

竹基纤维复合材料是中国林科院木材工业研究所经过多年深入研究,在改进现有重组竹及其制造方法的基础上,开发的一种新型竹材人造板材料。近年来,经过不断改进与推广应用^[1-7],该技术成果已经成功转化为实际生产力,陆续建成了规模工业化生产线,具有广阔的应用前景与升值空间。

目前,竹基纤维复合材料产品的表面颜色主要有本色与炭化色两种,远远不能满足消费者对产品表现色泽的需求。对竹材进行染色处理,是使竹材产品表现色泽多样化的主要途径,同时还可以改善竹产品的视觉特性和装饰性能,提高产品附加值。

染料品种繁多,其选择要综合考虑材料性质、生产条件、成本以及产品性能等因素。已有研究表明^[8],酸性染料的渗透性、耐光性以及化学稳定性好,价格低廉,且对竹材的染色效果较好,适合对其进行染色处理。

染色工艺方面,以往研究者直接对竹片进行染色处理,染色效果较好,但处理时间长,工艺复杂。对表面疏松并带有点线状裂纹的纤维化竹单板进行染色处理的研究,尚未见报道。鉴于此,在已有研究的基础上,笔者以毛竹为原料,着重研究纤维化竹单板的上染效果及由染色单板制备的竹基纤维复合材料的物理力学性能,以期提高竹基纤维复合材料产品的附加值,扩大其应用范围。

1 材料和方法

1.1 试验材料

1) 毛竹(*Phyllostachys pubescens*):竹龄 3~4 年,胸径 80~90 mm,壁厚 7~12 mm,产自安徽广德。

2) 酚醛树脂:固体含量 45.36%,黏度 41 mPa·s(25℃),水溶倍数 9 倍,pH 值 10.53,外购。

3) 酸性黑染料:日晒牢度为 5 级,适用于纸张、木制品、丝织物的染色,由中国纺织科学研究院提供。

4) 试剂:无水乙醇,分析纯;双氧水(H_2O_2),体积分数为 30%。均为外购。

1.2 主要设备

热压机、万能力学试验机、烘箱、恒温水浴箱、色差仪、可见分光光度计。

1.3 试验方法

1) 染色:先进行不同分散介质(水和乙醇)与温度(常温 20、75、90℃)条件下,纤维化竹单板的浸渍染色预试验。观察发现:水浴温度为 90℃时,由于高于乙醇挥发点 78℃,故染色试验无法进行;另外,为得到色泽均匀的纤维化竹单板,采用 H_2O_2 对染色单

板进行漂白处理 2 h,但漂白与否对 90℃水染色的影响不明显,因此,仅对 75℃乙醇为分散介质的染色单板进行染前漂白处理。

在预试验的基础上,本试验最终确定 3 组染色工艺:① 90℃水为分散介质染色;② 75℃乙醇为分散介质染色;③ 常温水为分散介染色。参照纺织行业常规的染色工艺方法,确定浸渍染色的浴比为 1:15,时间为 144 h。以 20℃水染色及未染色试样作为对照组,进行对比分析。

2) 浸胶:控制染色纤维化竹单板含水率为 8%~10%,浸胶时间 4 min,陈放 4 min,浸渍量 14%。

3) 干燥:在 70℃下进行浸渍纤维化竹单板的干燥,控制单板含水率为 8%~10%。

4) 组坯:顺纹组坯,设定板材的密度 1.10 g/cm³,由厚度规控制厚度,幅面 30 cm×17 cm×2 cm。每个条件制备试板 3 块。

5) 热压:温度 135℃,压力 4 MPa,时间 1 min/mm。通冷水冷却至 70℃后卸板。

1.4 性能测试

1) 染色效果

① 上染率 从预先配制的质量分数为 10%的染液中,取出 5 mL 染液稀释至 250 mL,测量吸光度 A_0 ;染色过程中,按照不同时间点,依次将剩余的染液加蒸馏水恢复至染液初始体积,并从中取 5 mL 染液稀释至 250 mL,在染料的最大吸收波长(580 nm)处测量不同时间点的吸光度 A_t ,计算上染率^[9-10]。

$$C = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100 \quad (1)$$

式中: C —上染率,%; A_0 —染色前溶液吸光度; A_t —染色后溶液吸光度。

② 表面色泽 按照国际照明委员会 CIE($L^*a^*b^*$)标准色度学理论,利用分光测色仪,对染色过程中纤维化竹单板、浸胶竹单板及热压后复合材料进行颜色参数测量。竹单板取出烘干后,在竹青面取 6 个测点进行测量,结果取平均值。

2) 板材性能

参照 GB/T 17657-2013《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》,测试试板的吸水厚度膨胀率(TS)、吸水率(WA)、静曲强度(MOR)、弹性模量(MOE)、垂直加载剪切强度(SS)。

2 结果与分析

2.1 染色效果

2.1.1 上染率

纤维化竹单板上染率随浸渍时间延长的变化趋势,如图1所示。

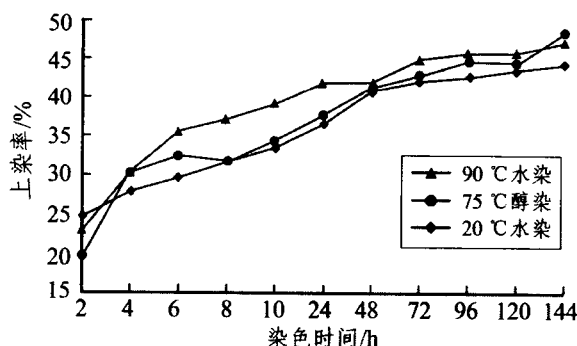


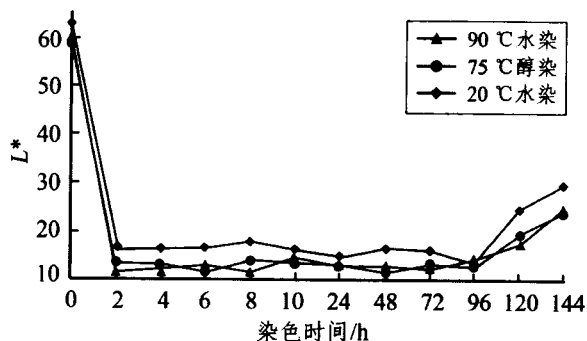
图1 染色纤维化竹单板上染率

Fig. 1 Dye uptake rate of bamboo fibrosis veneer with dyeing time

由图1可知,上染率随染色时间的延长,呈上升趋势。90 °C水染色与75 °C乙醇溶剂染色的上染率均高于20 °C常温水染色。原因在于温度升高,可加剧分子间的相互运动;乙醇的表面张力小,染料易随乙醇溶液进入竹材内部。

2.1.2 表面色泽

纤维化竹单板的明度 L^* 和色差 ΔE^* ,随浸渍染色时间延长的变化趋势,见图2、3。为了考察浸渍胶黏剂及热压对竹单板颜色的影响,对染色120、144 h的竹单板,分别测试其浸胶后及热压制成复合材料试样的表面色泽,结果亦列于图2、3中。



注: 染色120、144 h的测试对象分别为浸胶竹单板、竹基纤维复合材料。图3同。

图2 染色、浸胶纤维化竹单板和复合材料的明度

Fig. 2 Lightness of dyed and impregnated bamboo fibrosis veneers and composite sample

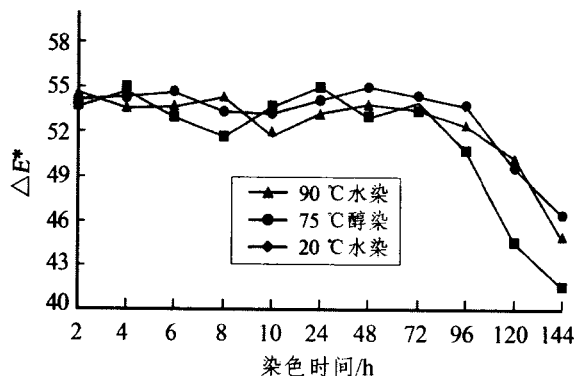


图3 染色、浸胶纤维化竹单板和复合材料的色差

Fig. 3 Colordifference of dyed and impregnated bamboo fibrosis veneers and composite sample

由图2可知,纤维化竹单板在浸渍2 h后,明度值基本保持稳定;在制成复合材料后明度值出现小幅上升。主要原因是:1) 施胶过程中胶黏剂与染料发生反应,部分染料出现化学降解;2) 热压制板过程中,材料的表面温度过高,也使得附着的染料受热分解^[10]。而乙醇染色明度最小,说明乙醇染色的纤维化竹单板上染效果最好。

由图3可以看出,随着染色时间的延长,2 h后染色竹单板的 ΔE^* 值基本保持稳定;当施胶压板后, ΔE^* 出现下降趋势,也是因为施胶与压板使得材料表面的染料分解所致,其中以常温水染色时单板的 ΔE^* 下降幅度最大,其值最小,上染效果最差。

2.2 物理力学性能

2.2.1 MOR、MOE

不同染色工艺条件下,制备的竹基纤维复合材料的MOR与MOE变化,如图4所示。

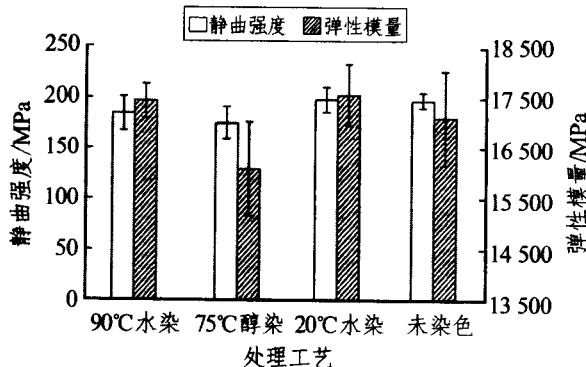


图4 染色竹基纤维复合材料的静曲强度与弹性模量

Fig. 4 MOR and MOE of dyed crushed bamboo-mat composites

图4显示,不同染色工艺对竹基纤维复合材料的抗弯性能有影响。用75℃乙醇溶剂染色的板材,其抗弯性能低于90℃水染色的板材,这是因为醇溶剂染色竹单板经过了漂白,使半纤维素受损害,部分纤维之间发生分离,强度受损^[11]。作为对照组的未染色和常温水染色板材的性能最好,正是因为竹材细胞壁中起粘接作用的半纤维素没有受到热的作用,故而未发生分解。

2.2.2 剪切强度

图5所示为不同染色工艺条件下,制备的竹基纤维复合材料的水平剪切强度。

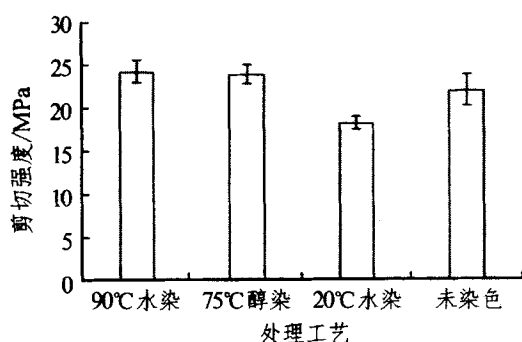


图5 染色竹基纤维复合材料的剪切强度

Fig. 5 Shear strength of dyed crushed bamboo-mat composites

90℃水染色与常温水染色的板材,剪切强度优于75℃乙醇溶剂染色与未染色的试样,是因为水处理对纤维化竹单板有软化作用,从而有效促进了单板之间的胶合;在乙醇溶液中染色时,半纤维素受损,导致板材的剪切强度降低。

2.2.3 耐水性能

不同染色工艺条件下制备的竹基纤维复合材料的耐水性能,如图6所示。

90℃和常温水染色工艺压制板材的吸水厚度膨胀率TS,均优于乙醇溶剂染色制备的板材,原因同样来自漂白对纤维化竹单板维管束的破坏。染色处理试样的耐水性能均优于未处理试样,原因是:

1) 长时间的水热处理使竹材内应力得到一定程度的释放,温度越高,应力释放越彻底,从而有效地提高了材料的尺寸稳定性。

2) 水热染色处理使得半纤维素的亲水基团等化学成分发生缩聚反应,生成不可逆憎水物质,也降低

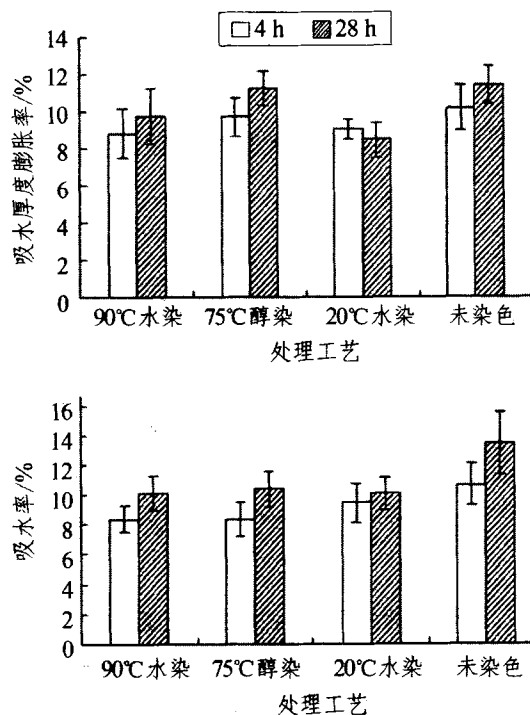


图6 染色竹基纤维复合材料的耐水性能

Fig. 6 Water resistance of dyed crushed bamboo-mat composites

了材料的吸湿膨胀;而纤维素及半纤维素上的亲水基团羟基与染料分子基团或极性水分子形成氢键,也有助于改善材料的尺寸稳定性。

3) 水热染色处理使得竹材内部结构充分润胀,从而改善胶黏剂在竹材内部的浸渍效果,提高胶合强度,亦增强材料的尺寸稳定性^[12]。

3 结论

1) 90℃水染色和75℃乙醇溶剂染色条件下,纤维化竹单板的染色效果良好,其中以乙醇溶剂染色的竹基纤维复合材料染色效果较好,砂光后板材的表面色泽均一。

2) 3种染色条件下,制备的竹基纤维复合材料均具有优异的物理力学性能,利用该方法生产染色竹基纤维复合材料具有可行性。

3) 综合考虑竹基纤维复合材料的表观色泽和物理力学性能,以75℃有机溶剂醇类作为分散介质进行纤维化竹单板的染色,是制备染色竹基纤维复合材料的较佳工艺。

(下转第27页)

参考文献:

- [1] 赵临五,王春鹏,张伟,等.低成本E₀级实木复合地板用PUF树脂胶的研制[J].林产工业,2012,39(4):17-19.
- [2] 顾继友,朱丽滨.环保型脲醛树脂在中密度纤维板生产中的用[J].林产工业,2010,37(4):26-28.
- [3] 吕建,黄洁洁,韦春.改性低毒脲醛树脂的固化研究[J].塑料工业,2007,35(增刊):158-160.
- [4] 顾继友,朱丽滨,小野拉邦.低甲醛释放脲醛树脂固化反应历程的研究[J].林业化学与工业,2005,25(4):11-16.
- [5] 李超.木材中水分弛豫特性的核磁共振研究[D].内蒙古:内蒙古农业大学,2012.
- [6] Han Minyi, Zhang Yingjun, Fei Ying, et al. Effect of microbial transglutaminase on NMR relaxometry and microstructure of pork

- myofibrillar protein gel[J]. Eur Food Res Technol, 2009, 228(4): 665-670.
- [7] Goelman G, Prammer M G. The CPMG pulse sequence in strong magnetic-field gradients with applications to oil-well logging[J]. J Magn Reson, 1995, 113(1):11-18.
- [8] 马大燕,王喜明,张明辉.核磁共振研究木材吸着过程中水分吸附机理[J].波普学杂志,2011,28(1):135-141.
- [9] Leandro Luetkmeyer, Maria Ines Bruno Tavares, Gisele C X Valle, et al. The use of low field NMR and thermal analysis to the wood polymer composite study[J]. Macromolecular Symposia, 2007, 258(1): 108-112.

(责任编辑 向琴)

(上接第12页)

参考文献:

- [1] 于文吉.我国高性能竹基纤维复合材料的研究进展[J].木材工业,2011,25(1):6-8.
- [2] 孟凡丹,余养伦,祝荣先,等.浸渍量对纤维化竹单板层级材料物理力学性能的影响[J].木材工业,2011,25(2):1-3.
- [3] 祝荣先,于文吉.风电叶片用竹基纤维复合材料力学性能的评价[J].木材工业,2012,26(3):7-10.
- [4] 祝荣先,周月,任丁华,等.制造工艺对竹基纤维复合材料性能的影响[J].木材工业,2011,25(3):1-3.
- [5] 张亚梅,余养伦,于文吉.热处理对毛竹竹材颜色变化的影响[J].木材工业,2009,23(5):5-7.
- [6] 张亚慧,孟凡丹,于文吉.疏解次数对竹基纤维复合材料性能的影响[J].木材工业,2011,25(5):1-4.
- [7] 张亚慧,祝荣先,于文吉,等.浸胶竹纤维化单板干燥温度对竹基纤维复合材料性能的影响[J].木材工业,2011,25(6):1-4.

- [8] 俞福惠,李兆龙.日本的竹材着色处理技术[J].今日科技,1986(7):10-11.
- [9] 韦双颖,顾继友,孟黎鹏,等.桦木单板芯表层染色工艺参数的遴选[J].东北林业大学学报,2007,35(4):34-35.
- [10] 王菊生.染整工艺原理:第3册[M].北京:中国纺织出版社,1984.
- [11] Tenorio C, Moya R, Quesada-Pineda H J. Kiln drying of Acacia mangium wood: colour shrinkage, warp, split and check in dried lumber[J]. Journal of Tropical Forest Science, 2012, 24(1):125-139.
- [12] Zhang Y M, Yu Y L, Yu W J. Effect of thermal treatment on the physical and mechanical properties of *Phyllostachys pubescens* bamboo[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2013, 71(1):61-67.

(责任编辑 向琴、孟凡丹)

(上接第23页)

参考文献:

- [1] ASTM D 5456. Standard specification for evaluation of structural composite lumber products [S].
- [2] 王宏棣,时兰翠.单板条平行成材(PSL)研究现状及发展趋势[J].林业科技,2007,32(4):51-53.
- [3] 高婧,王石建,朱祥光,等.工艺因子对杨木碎单板PSL材性变异性的影响[J].林业科技开发,2011,25(1):57-59.
- [4] 那斌,王雯雯,王实建,等.单板条层积材(PSL)施胶方法与热压工艺的研究[J].西北林学院学报,2012,27(1):241-245.
- [5] 卢晓宁,王石建,宋明鑫,等.单板条层积材力学性能的预测模

- 型[J].南京林业大学学报(自然科学版),2012,36(4):119-122.
- [6] Denes L, Lang E M, Kovacs Z. Product development from veneer-mill residues: An application of the taguchi's method[J]. Wood and Fiber Science, 2006, 38(1): 36-48.
- [7] Dai C P, Yu C M, Zhou C. Theoretical modeling of bonding characteristics and performance of wood composites. Part I. Inter-element contact[J]. Wood and Fiber Science, 2007, 39(1):48-55.

(责任编辑 张一萍)

欢迎订阅《木材工业》杂志,邮发代号 2-311

订单下载请登录: www.criwi.org.cn/mcgy_zz/