

不同处理竹材的表面性能分析

于文吉 余养伦 江泽慧

(中国林业科学研究院木材工业研究所)

摘要:为了揭示不同处理方法对竹材表面性能的影响规律,该文以毛竹为研究对象,采用 ESCA 和 FTIR 分析技术,对不同部位和不同处理条件竹材表面的碳氧比和 C_{1s} 4 种结合形式的分布情况,以及红外光谱的谱峰位置和相对吸收强度进行了分析.结果表明:不同部位和不同处理条件下竹材表面的碳氧比有很大差异;竹材表面主要以木素和各种抽提物为主;高温干燥导致竹材表面易挥发的抽提物分解,使部分纤维素和半纤维素的结构特征得以显露,而硼酸处理效果不明显;高温处理和硼酸处理后竹材表面的自由羟基减少,活性降低;竹黄表面的活性自由羟基的数量高于竹青表面.

关键词:竹材, 表面性能, ESCA 分析, FTIR 分析

中图分类号:S781.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-1522(2007)01-0136-05

YU Wen-ji; YU Yang-lun; JIANG Ze-hui. **Surface chemical performance of bamboo wood treated by different methods.** *Journal of Beijing Forestry University* (2007) **29**(1) 136-140 [Ch, 18 ref.] Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing, 100091, P.R.China.

To explore the effects of different treatments on the surface chemical performance, components of *Phyllocladus heterocycla* var. *pubescens* were studied in this paper. The carbon to oxygen ratio (C/O ratio), distribution of C_{1s} in four combining forms, and the position and relative absorbing intensity of peaks of Fourier Transformation Infrared Spectroscopy (FTIR) were analyzed by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) and FTIR under various positions and processing conditions of the bamboo surface. Results showed that: there were significant differences in the carbon to oxygen ratio (C/O ratio) among various positions and processing conditions; lignin and abstracts mainly made up the surface of bamboo; high temperature drying resulted in the decomposition of volatile abstracts in the surface, which indicated some structure of cellulose and hemicellulose, while the effects of processing with boracic acid were not apparent; the bamboo processed in high temperature and with boracic acid showed decreased free hydroxide and activity at the same time; the amount of active free hydroxide of inner layer was higher than that of the outer.

Key words bamboo wood, surface performance, ESCA analysis, FTIR analysis

随着国家天然林保护政策的制定,高效开发利用竹材资源成为重要课题.国内学者对竹材的化学成分进行了大量的研究,并取得了一定的成果^[1-4],但竹材表面性能的研究较少.竹材的表面性质是影响竹材胶合的重要因子^[1],无论是制造何种人造板,都是通过后加工手段将竹材加工成纤维、刨花、竹条等几何形状,形成新的表面,然后根据最终产品的要求使用树脂将其胶合在一起,制成新的材料.胶合的形成主要依赖于分子间的相互作用,其中包括竹材与胶粘剂之间、胶粘剂之间以及竹材内聚合物之间

的相互作用.作为生物质体材料,竹材的表面化学性质处于动态变化之中,受加工工艺、温度变化、暴露时间、光辐射、湿度以及各种污染的影响^[5].竹材的氧化、老化、降解以及竹材胶接的破坏、涂层的剥落等往往都从胶合表面或界面开始^[1].因此,对竹材加工形成的表面进行深入的研究,对促进竹材的工业化利用和改善最终产品的性能和品质有重要的意义.

采用一般的分析方法和手段研究竹材表面化学性质的变化是不够的,需要在分子、原子乃至电子水

收稿日期:2006-01-14

<http://journal.bjfu.edu.cn>

基金项目:“863”国家高新技术研究发展计划(2002AA245111).

第一作者:于文吉,研究员,博士生导师.主要研究方向:木质和非木质复合材料加工工艺.电话:010-62889427 Email:yuwenji@forestry.ac.cn

地址:100091 北京中国林业科学研究院木材工业研究所.

平上对竹材的表面性能和化学成分进行分析和研究.对(竹)木材表面的化学组成直接评估最具代表性的方法是化学分析光电子能谱(ESCA)和红外光谱(FTIR)^[6].国内外的学者采用 ESCA 和 FTIR 对木材以及木质纤维的表面进行了大量的研究并取得了一定的成果^[7-16];而利用 ESCA 和 FTIR 对竹材表面化学成分分布特征的研究极少.

1 材料与方法

1.1 材料

毛竹(*Phyllostachys pubescens*)采自安徽广德,3 度竹,气干;硼酸(分析纯);硼砂;亚铁氰化钾(分析纯).

1.2 试样制备

1.2.1 ESCA 试样制备

取竹材中部经刨削加工后,锯成宽 1 cm 窄条,然后采用模具在精截锯上将按要求的部位(竹青部分以取外部 1/3 为准,竹黄以取内部 1/3 为准)锯成 10 mm×10 mm×1 mm 的试件.

1.2.2 FTIR 试样制备

试验取 3 株竹材,每株取距地面 3.5 m 高处 1 个竹节间长,按要求劈制成窄条(竹青部分以取外部 1/3 为准,竹黄以取内部 1/3 为准),用专用粉碎机制成木粉样品(120 目);将不分竹青、竹黄的竹条劈制成窄条后,用专用粉碎机粉碎成 120 目的木粉.

将上述各个试样分为 3 组,一组为空白对照试件,一组为高温干燥试件,另外一组为硼酸+硼砂处理试件.

试件的高温干燥条件为:在(105±2)℃下干燥

6 h,然后置于干燥环境中.

试件的硼酸+硼砂处理条件为:将硼砂、硼酸和水按质量 2.4:3.6:94 的比例配成溶液,加热到 60℃后将试样放入其中处理 6 h,取出用蒸馏水将表面冲洗干净,然后与空白对照试件一起在(80±2)℃温度下干燥 48 h.

1.3 方法

1.3.1 ESCA 试验方法

用 ESCA750 型化学光电子能谱仪以及配套的电子计算机数据处理系统,测定上述 3 组 6 种试件的碳、氧原子的结合状态和相对量,对每一试件所探测到的 C_{1s} 谱图进行分峰处理,以 C_{1s} 峰束缚能 285 eV 作为内标,决定其余峰的束缚能和化学位移.

1.3.2 FTIR 试验方法

用 Magna 750 型红外光谱仪,选亚铁氰化钾(分析纯)做外标,用玛瑙研钵将其研细过筛(60 目),在 70℃下干燥 2 h,除去结晶水,干燥完毕放入干燥器内存放备用.溴化钾做同样处理,干燥温度为 120℃.制样时,亚铁氰化钾与竹粉以质量 1:1.75 比例混合,再加入适量溴化钾,在红外灯下反复研磨,混合均匀,然后取少许混合好的竹粉压片制样.

2 结果与讨论

2.1 竹材表面碳氧原子的变化

从图 1 和表 1 可以看到,竹材表面的主要成分为碳和氧,这与竹材基本化学成分的分析是一致的(大约 50%碳,44%氧,6%氢).竹材中含有少量的硅,特别是在竹青处含量较多,谱峰位置分别在 104 和 154 eV.

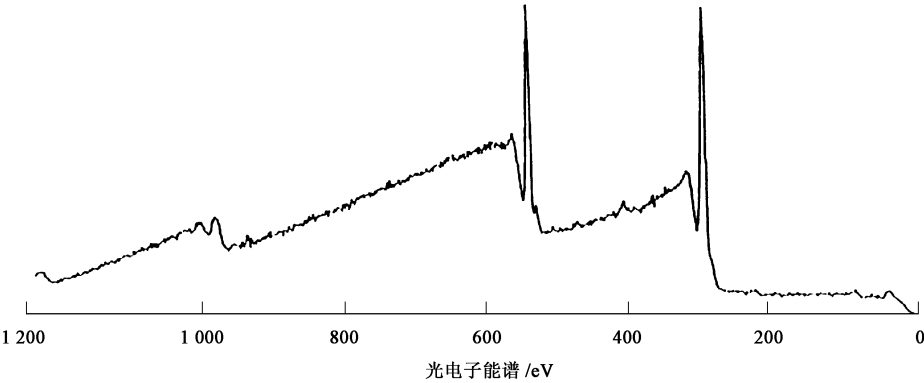


图 1 竹材表面 ESCA 碳氧峰位图

FIGURE 1 C/O peak of ESCA on the surface of bamboo wood

不同处理条件下竹材表面的碳氧比有很大差异.未经处理竹青表面的氧原子比例大于竹黄表面氧原子;干燥处理对竹黄表面的氧原子比例没有明显影响,但竹青表面的氧原子比例明显下降,说明在

干燥过程中竹青表面的抽提物在高温下挥发,特别是脂肪酸类物质易在高温下蒸发;经过硼酸处理后竹青表面的氧原子含量呈下降趋势,竹黄表面则变化不明显.上述结果说明,处理过程对竹青表面的影

响显著,对竹黄表面影响不显著.

表 1 不同处理方法对竹材表面碳氧原子比例的影响
TABLE 1 Effects of different treatment methods on the ratios of C/O of bamboo wood surface

样 品	元素	灵敏度因子	谱峰面积	碳氧原子百分比/%
竹黄空白	C _{1s}	0.24	34 742	81.07
	O _{1s}	0.61	20 872	18.93
竹青空白	C _{1s}	0.24	35 659	79.86
	O _{1s}	0.61	22 859	20.14
竹黄高温处理	C _{1s}	0.24	34 234	80.65
	O _{1s}	0.61	20 621	19.35
竹青高温处理	C _{1s}	0.24	23 834	82.56
	O _{1s}	0.61	12 793	17.44
竹黄硼酸处理	C _{1s}	0.24	32 439	80.23
	O _{1s}	0.61	20 314	19.77
竹青硼酸处理	C _{1s}	0.24	25 936	81.03
	O _{1s}	0.61	15 436	18.97

2.2 竹材表面 C_{1s}分布

从表 2 可以看出,C_I、C_{II} 的峰相对强度明显强于 C_{III}、C_{IV}.说明竹材表面主要以木素和各种抽提物的分布为主,纤维素和半纤维素的含量明显低于木素和抽提物.该现象可以从两个角度予以解释,一是在竹材表面的形成过程中,竹材中的抽提物在各种不同的条件下迁移到竹材的表面;二是在竹材表面的形成过程中,竹材细胞结构破坏与分离主要是在

表 2 不同处理条件的 C_{1s}谱图分峰结果
TABLE 2 C_{1s} fitting of bamboo under different treatment conditions

样品号	参量	峰号			
		C _{IV}	C _{III}	C _{II}	C _I
竹黄空白	P _p /eV	288.185	287.196	286.237	284.6
	P _h /%	3.42	9.40	41.25	92.00
	H _w /eV	1.456	1.371	2.142	2.552
	P _a /%	2.30	6.4	28.2	63.10
竹青空白	P _p /eV	288.123	287.341	286.209	284.60
	P _h /%	2.89	14.97	38.00	93.71
	H _w /eV	2.00	1.637	1.857	2.571
	P _a /%	1.90	10.00	25.40	62.70
竹黄高温处理	P _p /eV	288.12	287.34	286.20	284.60
	P _h /%	3.38	9.26	44.48	90.54
	H _w /eV	1.756	1.335	2.066	2.571
	P _a /%	2.30	6.30	30.10	61.30
竹青高温处理	P _p /eV	288.1	287.3	286.2	284.6
	P _h /%	2.41	7.48	28.83	62.15
	H _w /eV	2.152	1.808	1.932	2.438
	P _a /%	2.20	7.40	28.60	61.80
竹黄硼酸处理	PP/eV	288.1	287.3	286.341	284.6
	P _h /%	4.22	6.65	36.65	91.45
	H _w /eV	1.668	1.351	1.895	2.700
	P _a /%	3.00	4.80	26.4	65.8
竹青硼酸处理	P _p /eV	288.1	287.3	286.2	284.6
	P _h /%	1.76	12.79	27.54	69.74
	H _w /eV	1.718	1.842	1.929	2.631
	P _a /%	1.57	11.40	24.60	62.40

注:P_p表示峰位,即该状态的结合能;P_h表示相对峰高;H_w表示半峰高;P_a表示相对峰面积,即各结合状态的相对含量.

胞间层以及初生壁与次生壁之间,而细胞的胞间层和初生壁的主要化学成分为木素和半纤维素,因此反应在竹材表面则是以木素含量较高.竹材在不同处理条件下,官能团的变化可以通过红外光谱图中的谱峰位置和相对吸收强度得到反映.

2.2.1 C_I分布

由表 2 可以看出,在所有的处理条件下,竹黄表面的 C_I 相对峰强总是大于竹青.C_I 主要分布于木素的 C—C、半纤维素乙酰基的 C—C、抽提物中的 C—C(脂肪酸)上,这说明竹黄表面的抽提物和木素含量要大于竹青表面的.这可能由两方面造成,一是竹青的抽提物含量低于竹黄;二是竹黄表面的形成更多是从胞间层分离,胞间层的组织以木素为主.

2.2.2 C_{II}分布

由表 2 可以看出,高温干燥导致 C_{II} 的相对峰强增加,而硼酸处理对 C_{II} 的峰强没有显著影响.C_{II} 所表示的结构特征为纤维素和半纤维素与羟基相连的碳原子.高温干燥导致该结构特征增强,说明竹材表面部分易挥发的抽提物在高温的作用下分解,从而使部分纤维素和半纤维素结构特征得以显露.

2.2.3 C_{III}分布

由表 2 可以看出,3 种样品竹黄表面的 C_{III} 峰强没有显著变化;经高温后,竹青表面的峰强显著减小.C_{III} 所表示的结构特征为木素中的酮基和醛基的碳原子,经过高温处理竹青 C_{III} 峰减弱说明竹青表面的蜡质层和部分抽提物漂移到竹青表面,使竹青表面 C_{III} 峰强减弱;经过硼酸处理后,竹青表面的蜡质层和部分抽提物溶解于酸性硼酸剂中,使竹青表面的木素结构得以显露,所以,硼酸处理的竹青 C_{III} 峰增强.

2.2.4 C_{IV}分布

由表 2 可以看出,高温处理对竹材表面 C_{IV} 峰强影响不显著,硼酸处理对竹黄表面的 C_{IV} 峰强影响显著.C_{IV} 所表示的结构特征为羧基,主要分布在竹材原有或加工过程中产生的有机酸中.这说明在硼酸处理过程中有新的羧酸根产生,从而导致 C_{IV} 结构特征峰增强.

2.3 竹材表面基团变化

5 种试样的 FTIR 光谱图(图 2)发生了明显的变化,吸收峰的位置和相对吸收强度见表 3.

2.3.1 不同部位竹材表面 FTIP 图谱分析

从图 2 和表 3 可以看出,在 3 423 和 1 052 cm⁻¹ 未处理竹材的羟基收缩震动和碳-氧震动最强,竹黄表面次之,竹青最弱;波数 1 736、1 632、1 601 和 1 510 cm⁻¹ 处分别表征酯羰基的伸缩震动、木素羧

基的伸缩震动以及苯环伸缩震动,可见竹黄、竹青和未为处理竹材谱峰的相对吸收强度基本趋于一致,推断出竹青竹黄表面结构以C—H与C—O为主体,并含有一定的氧化硅,形成了以糖类为骨架并搀杂硅类有机物的封闭层;但竹黄的活性基团数量比竹青多,反应活性官能团比竹青多,反应活性优于竹

青.由于竹青竹、黄在相对于竹肉来说,相对量很小,未处理竹材表面的羟基、甲基与亚甲基等官能团数量明显比竹青、竹黄多,同时氧化硅基团少,反映了竹材表面活性明显增强,有利于提高竹材与胶粘剂的胶合性能.

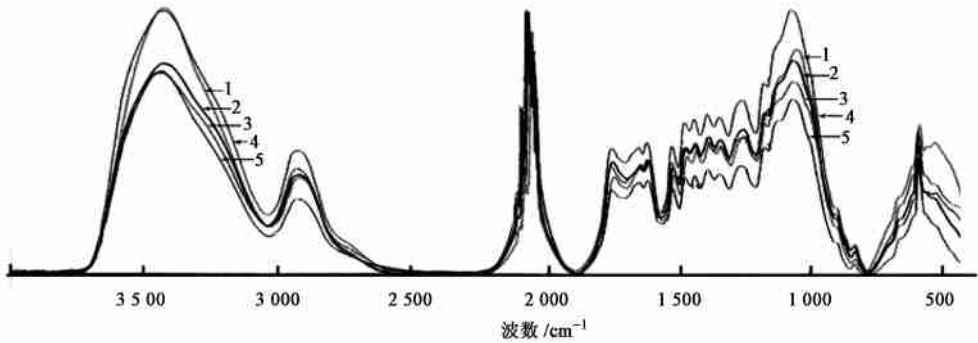


图2 不同处理竹材的红外光谱图

FIGURE 2 FTIR spectra of bamboo wood under different treatment methods

注:1为空白样,2为竹黄,3为竹青,4为经过高温处理,5为经过硼酸处理的竹材表面经基线校正后的傅立叶红外光谱图;
2 020~2 130 cm⁻¹范围内的吸收峰为外标物亚铁氰化钾的吸收峰.

表3 不同部位、不同处理条件下竹材的FTIR分析

TABLE 3 FTIR data of different bamboo layers under different treatment methods

波数/cm ⁻¹	归 属	竹黄未处理		竹青未处理		未处理		高温处理		硼酸处理	
		强度	相对量	强度	相对量	强度	相对量	强度	相对量	强度	相对量
3 423	O—H 伸缩震动	0.359	0.801	0.363	0.761	0.361	1.104	0.36	0.997	0.36	0.768
2 922	CH ₂ 伸缩震动	0.167	0.373	0.188	0.394	0.128	0.391	0.167	0.463	0.131	0.279
2 042	外标峰	0.448	1.000	0.477	1.000	0.327	1.000	0.361	1.000	0.469	1.000
1 736	C=O 酯羰基伸缩震动(聚木糖)	0.189	0.422	0.192	0.403	0.130	0.398	0.170	0.471	0.147	0.313
1 632	C=O 木素羰基伸缩震动	0.183	0.408	0.190	0.398	0.147	0.450	0.172	0.476	0.162	0.345
1 601	苯环伸缩震动	0.192	0.429	0.205	0.430	0.151	0.462	0.179	0.496	0.165	0.352
1 510	苯环伸缩震动	0.180	0.402	0.200	0.419	0.133	0.407	0.173	0.479	0.151	0.322
1 462	CH ₂ 形变震动(木素、聚木糖)	0.215	0.480	0.227	0.476	0.158	0.483	0.206	0.571	0.169	0.360
1 425	CH ₂ 剪切震动(纤维素、木素)	0.222	0.496	0.232	0.486	0.165	0.505	0.210	0.582	0.173	0.369
1 377	CH 弯曲震动(纤维素、半纤维素)	0.234	0.522	0.238	0.499	0.177	0.541	0.217	0.601	0.184	0.392
1 332	CH ₂ 弯曲震动	0.228	0.509	0.230	0.482	0.171	0.523	0.213	0.59	0.177	0.377
1 248	C=O 伸缩震动(木素酚醚键)	0.245	0.547	0.247	0.518	0.185	0.566	0.236	0.654	0.191	0.407
1 052	—C—O— 伸缩震动(纤维素、半纤维素)	0.363	0.810	0.347	0.727	0.303	0.927	0.361	1.000	0.31	0.627
	—O—Si—O— 伸缩震动										

2.3.2 不同处理竹材表面FTIP 图谱分析

从图2、表3可以看出,在3 423 cm⁻¹处高温处理竹材表面的羟基收缩震动与未处理竹材相当,但在1 736、1 632、1 601、1 510和1 052 cm⁻¹处,高温处理竹材吸收峰大于未处理竹材.经过高温处理的谱峰增强主要是因为竹材表面羟基脱水生成醚键、饱和烃基和抽提物分解,使竹材纤维素和半纤维素的特性得以显露.

在各个波段,硼酸处理后竹材表面吸收峰都低于未处理竹材表面,在各波段吸收峰平均减小了26.40%,主要原因是硼酸处理过程导致防霉剂在竹材表面的残留,使竹材各个特征峰减弱.

3 讨 论

1)竹材的青黄面主要以木素和抽提物为主,并含有一定的氧化硅,形成了以糖类为骨架并搀杂硅类有机物的封闭层.竹黄的表面活性明显强于竹青,说明竹青的角质层是竹青胶合的主要障碍.

2)未处理竹材表面的羟基、甲基与亚甲基等官能团数量明显比竹青、竹黄面多,同时氧化硅基团少,反应了竹材表面活性明显增强,故去除竹青、竹黄将有利于提高竹材与胶粘剂的胶合性能.

3)高温处理对竹青表面的影响比竹黄表面的显著;经过高温处理后导致表面抽提物的降解,使竹材

纤维素和半纤维素的结构特征得以显露,但竹材表面羟基脱水生成醚键、饱和烃基,与胶粘剂的反应活性降低,故高温处理后竹材的胶合性能降低.

4) 硼酸处理能使竹材表面的部分抽提物溶解于酸性硼酸剂中,使竹材表面木素结构特征得以显露;硼酸处理过程导致防霉剂残留在竹材表面,影响竹材表面的酸碱性,对竹材的胶合性能造成影响.

参 考 文 献

[1] 张齐生.中国竹材的工业化利用[M].北京:中国林业出版社,1995.
ZHANG Q S. *Industrial utilization of bamboo in China* [M]. Beijing: China Forestry Publishing House, 1995.

[2] 苏文会,顾小平,马灵飞.大木竹化学成分的研究[J].浙江林学院学报,2005,22(2):180-184.
SU W H, GU X P, MA L F. Study on chemical compositions of *Bambusa wenchouensis* wood [J]. *Journal of Zhejiang Forestry College*.2005,22(2):180-184.

[3] 郑蓉.不同海拔毛竹竹材化学组成成份分析[J].浙江林业科技,2001,21(1):17-20.
ZHENG R. Analysis of chemical content of bamboo wood of *Phyllostachy sheterocycle* cv. *pubescens* of different altitude[J]. *Jour of Zhejiang For Sci & Tech*, 2001,21(1):17-20.

[4] 吴炳升,夏玉芳,傅懋毅,等.料慈竹化学成分的研究[J].浙江林学院学报,1995,12(3):281-285.
WU B S, XIA Y F, FU M Y, *et al*. Chemical composition of *Bambusa distegia* wood[J]. *Journal of Zhejiang Forestry College*, 1995,12(3):281-285.

[5] 鲁博,张林文,曾竟成,等.天然纤维复合材料[M].北京:化学工业出版社,2005.
LU B, ZHANG L W, ZENG J C, *et al*. *Natural fiber reinforced plastics*[M].Beijing: Chemical Industry Press ,2005.

[6] 李坚.木材波谱学[M].北京:科学出版社,2003.
LI J. *Spectroscopy of wood*[M].Beijing:Science Press,2003.

[7] 欧年华.木材表面特征的 ESR 与 ESCA 分析[J].北京林学院学报,1982,3(3):168-178.
OU N H.Characteristics of bamboo analyzed by ESR and ESCA[J]. *Journal of Beijing Forestry College*, 1982,3(3):168-178.

[8] 杜官本.表面光电子能谱(XPS)及其在木材科学与技术领域的应用[J].木材工业,1999,13(3):17-20.
DU G B. Application of X-ray photoelectron spectroscopy in wood

science and technology[J]. *China Wood Industry*,1999,13(3):17-20.

[9] DORRIS G M, GRAY D G. The surface analysis of paper and wood fibers ESCA(Ⅰ): Application of cellulose and lignin[J]. *Cellulose Chem Techno*, 1978,12(1):9-23.

[10] DORRIS G M, GRAY D G. The surface analysis of paper and wood fibers ESCA(Ⅱ): Surface composition of mechanical pulps [J]. *Cellulose Chem Techno*, 1978,12(12):721-734.

[11] BUCHERT J, CARLSSOR G, VIIKAN L, *et al*. Surface characterization of unbleached kraft pulps by enzymatic peeling and ESCA[J]. *Holzorschung*, 1998,52(1):69-71.

[12] CRACIUM R. XPS and FTIR applied to the study of waterborn copper naphthenate wood preservatives[J]. *Holzforschung*, 1997,51(3):207-213.

[13] 秦特夫.木材表面非极化原理的研究(Ⅳ):化学分析光电子能谱(ESCA)对木材乙酰化处理表面化学特征的研究[J].木材工业,2000,14(6):12-14.
QIN T F . Study on mechanism of wood surface non-polarization (Ⅳ): Surface characteristics of wood treated by acetyloxide for ESCA analysis [J]. *China Wood Industry*,2000,14(6):12-14.

[14] 吴章康,周定国.稻草原料表面特性 FTIR 和 XPS 分析[J].木材工业,2003,17(6):6-8.
WU Z K .ZHOU D G. Surface characterization of rice straw and its fibers by FTIR and XPS [J]. *China Wood Industry*, 2003,17(6):6-8.

[15] RAMMON R M, KELLEY S S, YOUNG R A, *et al*.Bond formation by wood surface reaction(Ⅰ): Chemical mechanicals of nitric acid activation [J]. *J Adhesion*, 1982,58(13):257-281.

[16] BACK E L. Oxidative activation of wood surfaces for flue bond[J]. *Forest Prod J*, 1991,41(2):30-36.

[17] 江泽慧,于文吉,余养伦.竹材表面润湿性研究[J].竹子研究汇刊,2005,24(4):31-38.
JIANG Z H, YU W J, YU Y L. Studied on the wettability of bamboo surface [J]. *Journal of Bamboo Research*, 2005,24(4):31-38.

[18] 于文吉,余养伦,江泽慧.竹材表面胶合性能[J].竹子研究汇刊,2006,25(1):30-36.
YU W J, YU Y L, JIANG Z H. Bonding property on the bamboo surface[J]. *Journal of Bamboo Research*, 2006,25(1):30-36.

(责任编辑 李文军)