

热处理对竹材理化性能影响研究进展

霍鑫升, 杨国超, 张求慧

(北京林业大学 a.木质材料科学与应用教育部重点实验室

b.木材科学与工程北京重点实验室, 北京 100083)

摘要: **目的** 归纳国内外现有热处理工艺对竹材理化性能的影响的研究进展, 分析不足, 并提出热处理竹材作为代木材料在包装领域的未来研究趋势。**方法** 综述不同热处理竹材工艺(包含时间条件、温度条件、介质种类)的研究现状, 总结竹材理化性能的变化特点。**结果** 当前热处理技术作为环保简易的竹改性技术表现出一定优势, 但单一的工艺条件对竹材原有性能会产生负向影响, 需对工艺参数和反应条件进行开发改进, 并设计相应的制备装置。**结论** 采用热处理条件多线程综合工艺可以在优化竹材性能的同时, 保持甚至降低中高温对竹结构的破坏, 从而增加热处理竹材的使用年限, 并拓展其使用领域。

关键词: 竹材性能; 热处理; 代木材料; 环保包装

中图分类号: TB484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2023)05-0024-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.05.004

Research Progress of Effects of Heat Treatment on Physical and Chemical Properties of Bamboo

HUO Xin-sheng, YANG Guo-chao, ZHANG Qiu-hui

(a. Key Laboratory of Wood Material Science and Application, Ministry of Education,

b. Beijing Key Laboratory of Wood Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The work aims to summarize the existing heat treatment process of bamboo, the physical and chemical properties of bamboo under different treatment temperature, analyze their shortages and then put forward the future research trend of heat-treated bamboo slabs as wood substitute material in packaging. The research status of different heat treatment of (including time, temperature and medium of treatment) bamboo and the characteristics of physical and chemical properties of bamboo were summarized. The current heat treatment technology had some advantages as an environmentally friendly and simple bamboo modification technology, but the single process condition had a negative impact on the original properties of bamboo, so it was necessary to develop and improve the process parameters and reaction conditions, and design the corresponding preparation device. The multi-thread integrated process can optimize the properties of bamboo while maintaining or even reduce the damage of bamboo structure at medium and high temperature, thus increasing the service life of heat-treated bamboo and expanding the application field.

KEY WORDS: bamboo material property; heat treatment; wood substitute material; environmental packaging

竹子具有成材快、强度高、质量轻、美观等特点, 且易于加工。第九次中国森林资源报告数据显示, 全国竹林面积已达 641.16 万 hm^2 ^[1], 堪称世界竹产品生

产第一大国。由古至今, 竹包装在我国有着丰富的应用, 如竹篮、竹筐、竹箱等, 具有存储、保存物品等功用; 竹筒、竹叶等, 用作食品接触包装, 以延长食

收稿日期: 2022-05-26

作者简介: 霍鑫升(1997—), 女, 硕士生, 主攻包装材料与结构设计。

通信作者: 张求慧(1960—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为包装材料、家具材料等。

品的保存期限、提升味觉体验;竹藤、竹片、竹编等,多用作物品外装饰和现代创意包装设计等^[2]。基于环保绿色生活理念、弥补木材短缺现状,以竹代木理念使得可再生、可循环的竹材在包装行业,尤其是物流包装和食品包装等方面的应用优势日渐突显。

由于竹材本身的吸湿能力较强,易霉变,易受虫蛀,因此在使用过程中易开裂变形,这是限制其使用的主要原因。研究学者利用饱和蒸汽、氮气、空气等气体,或蓖麻油、植物油、桐油等导热油,或石蜡等作为导热介质和保护介质,将竹材在140~180℃的中温条件和180℃以上的高温条件下保持特定时间,使得竹材中半纤维素和部分纤维素无定型区降解,木质素之间发生了交联反应,最终生成了新的纤维——木质素网络—交联结构^[3],以实现竹材的热处理改性。热处理作为一种绿色易操作的改性方法,不仅可提升材料的尺寸稳定性和生物耐久性,还可改变竹材表面的颜色,提升其使用视觉感受。

近年来,针对竹材(尤其是毛竹材)热处理后的结构成分、尺寸稳定性及抗弯抗压性能等方面的研究较多。这些研究大都专注于处理后竹材的某种性能,对于中高温条件下热处理竹材工艺(如处理温度、处理时间和导热介质等)影响机理的综述较少。文中将从现有热处理工艺对处理后竹材性能的影响进行叙述,以期今后热处理竹材在包装领域的质量控制和材性预测提供综合理论支撑。

1 热处理对竹材物理性能的影响

竹子具有的多孔结构和各向异性,使得竹材易于收缩膨胀,在加工使用过程中常出现裂纹变形。经热处理后,竹材表面会发生直观、明显的变化,改性后竹材的表面润湿性降低,吸水、吸湿能力下降;短时间热处理让竹材的刚度、强度及抗弯能力得到提升,但继续延长处理时间、增加处理温度则会使其力学性能大幅下降;在受热后,竹材表面的颜色会加深,这使得竹材在包装装饰利用时更能满足沉稳内敛的视觉感受。

1.1 热处理对竹材表面润湿性的影响

表面润湿性是反应材料亲水性能的重要指标,热处理能够在一定程度上改善竹材的表面润湿性。不同的加热介质均能对降低材料的表面润湿性起到积极作用。雷文成等^[4]利用干燥热处理毛竹材,探究了吸湿和解吸性能规律,研究发现,当平衡含水率(EMC)降低时,吸湿滞后系数增大,处理后竹材单分子层和多分子层的水吸附能力下降,但是表面水分子与吸附点位之间的相互作用依然保持。在连续氮气流中,热处理毛竹也存在相同规律^[5]。在220℃条件下,竹的薄壁细胞被严重破坏,半纤维素降解^[6]和角质化作用^[7-8]使得其吸水率和厚度膨胀率随着处理温度的升高而降低^[9]。Yuan等^[10]研究发现,相较于气体介质处理,以饱和

蒸汽热处理竹材后,EMC随着处理温度的升高下降得更多,在180℃下处理10 min后,相较于未处理材料下降了30.5%。高温不仅可以降低毛竹的EMC,还可提高其到达平衡含水率的速度。Zhang等^[11]研究发现,高温下毛竹的含水率达到稳定的时间比生竹材短,在180℃下处理4 min即可使EMC下降约31.3%。Chen等^[12]将其归因于半纤维素的降解,以及纤维素短分子链上羟基发生了桥连反应,生成了醚键,导致无定形区域重排。不同于气体介质,经油介质热处理竹材后,油介质在竹材表层停留时即可形成油膜,从而阻止水分进入细胞^[13],表现为疏水性能得到大幅提升。在160℃下处理2 h后,接触角为87.4°,远高于未处理毛竹的接触角(58.03°)。Hao等^[14]通过对甲基硅油作为热介质处理毛竹材进行研究发现,油中的氢键或酯键与竹材半纤维素中的羟基反应是改善疏水性能的原因。试样表面具有更多的羟基、羧基亲水基团,它们为无定形区物质的降解提供了更多的吸水空间。在高温条件下,竹材中的阿拉伯糖和木糖等多糖的降解羟基、C=O基团,以及C—O基团等亲水活性位点减少,木质素的脱甲基氧化和热交联使得 β -O-4交联部分被消耗,这是竹材表面润湿性和吸水能力降低的另一原因。

经热处理后,竹表面润湿性的提升在降低吸水性能、改善尺寸稳定的同时,对其力学性能也有积极作用,可用于常处于潮湿环境中的集装运输箱体包装。处理后的耐水表面还能够减少胶合竹材加工时胶黏剂的渗透率和施胶量,达到环保绿色需求,对于装饰用竹材的油漆颜料使用量和保持能力都有提升效果。

1.2 热处理对竹材力学性能的影响

竹材的力学性能优异,常作为建筑房梁、家居结构等材料,满足了大型机械包装的需要。研究表明,热处理可以影响硬木材料的机械强度^[15-17],因此热处理工艺对竹材力学性能的影响具有实际研究价值。在温度为150~190℃时,每降低10℃,毛竹材的抗压强度降幅小于5%,200℃是抗压强度显著降低的临界温度,最大降幅约为22.77%。抗弯强度的变化也与之类似。总纤维素等成分的降解导致竹材的密度下降,力学性能在此时也显著降低。Acosta等^[18]利用水解热反应堆处理瓜多竹,研究了竹材的密度与力学性能的相关性,得到 $P < 0.05$,证明了此观点。对于高温处理不利于竹材的制造应用,在生产加工时应控制热处理温度,保障材料的力学性能。基于现有一步饱和蒸汽处理竹材方法,可采用两步饱和蒸汽法处理竹材^[19],即将经过初次饱和蒸汽处理后的竹材再次经过更高温度饱和蒸汽。在2次热处理间隙向反应体系中通入氧气,以催化半纤维素进一步氧化,提高纤维素的结晶度,提升断裂模量和弹性模量,改善最终产品的性能。一步热处理法在处理温度为180℃、处理时间为30 min时,材料的力学性能达到最优。经过140℃保持2 h和160℃保持2 h的2次蒸汽热处理后,材料的断裂模量

由 90.25 MPa 提升至 143.42 MPa, 弹性模量增大, 厚度膨胀率降低。多步热处理不仅可达到更优的力学效果, 同时也降低了工厂的加工能耗, 节约了成本。

采用不同的加热介质处理竹材后, 其力学性能的变化规律略有差异。Yang 等^[20]研究发现, 经 220 °C 真空热处理后, 毛竹材的平压回弹降低、厚度膨胀减小, 其厚度变化率 (TCR) 随着温度的升高而降低, 可以提升竹材在较低密度下的抗弯强度, 由于吸水厚度膨胀率依然较高, 因此限制了其在户外的使用。为了得到更优的力学性能, 拓宽热处理竹的使用领域, Brito 等^[21]利用干燥热处理射频胶黏剂胶合竹板, 在 140 °C 和 160 °C 条件下可达到 ASTM D-2559 要求的中等至高等静曲强度和抗压强度木材标准^[22], 说明中等温度条件处理竹材是代木材料的良好备选品。汇总了多位学者将氮气作为加热介质处理桂竹时的抗弯强度结果, 如图 1 所示^[23-24]。由于外部抗压应力和内部承受拉剪应力的相互作用, 使得低密度竹材具有较高的抗弯强度。随着抗弯强度测试加载时间的增加, 纵向正应变增大, 横向负应变减小, 说明在氮气中进行热处理后, 毛竹材在加载方向上的延展性降低, 横向收缩率增加。在相同的加载时间下, 处理温度的增加也会使竹材的泊松比随之增加。为了降低高温和长时间热处理对材料力学性能的负面作用, 吴再兴等^[25]利用木材防水剂石蜡作为加热介质补强处理竹材, 结果表明, 随着尺寸稳定性、耐水性及防霉性的提升, 顺纹抗压强度和抗弯弹性模量得到增强, 对冲击韧性的影响不明显。由此可见, 加热介质的改变对材料力学性能的影响不大, 可以根据材料加工条件和应用环境选择适合的介质种类进行性能互补。

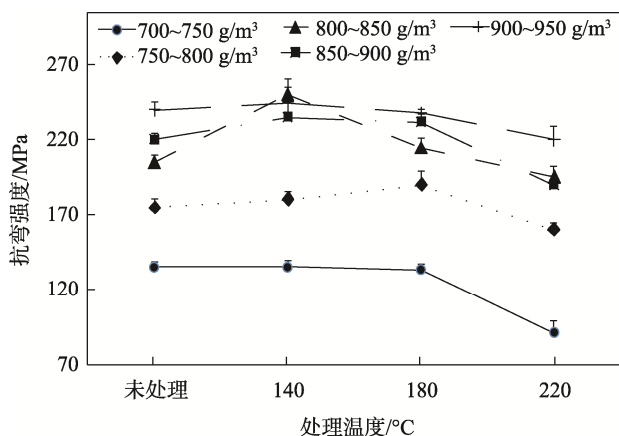


图 1 在氮气流中保持 2 h 时不同温度下竹材的抗弯强度变化情况

Fig.1 Bending strength changes of bamboo at different temperatures when kept in nitrogen flow for 2 h

处理时间对热处理后材料力学性能的影响较明显。Azadeh 等^[26]对比了在 150~225 °C 的干燥箱中热处理 3 h 和 24 h 后材料的动态弯曲模量 (DFM), 可

知在 200 °C 下热处理 3 h 的 DFM 与 175 °C 下热处理 24 h 的 DFM 接近, 并且相较于未处理材料, 降低幅度小于 6%。温度继续上升, 使得热处理 24 h 试样的 DFM 出现大幅下降, 并在 225 °C 时下降至未处理竹材的 40% 以下。

除了进行宏观力学测试研究, 建立蠕变预测模型也是当前的研究趋势。Yuan 等^[27]采用纳米压痕技术观察了细胞力学性能的变化规律, 得到了加载-卸载过程中竹细胞的蠕变特性。当处理温度提升至 160 °C 时, 竹细胞壁中对可塑性贡献较大的半纤维素含量降低, 细胞壁的刚度和硬度降低。随着温度的持续升高, 木质素再缩合和纤维素结晶度进一步增加, 进而降低了竹细胞的蠕变。由此可见, 温度的升高对竹细胞壁的抗蠕变能力有着积极的作用。利用阶梯等应力法 (Stepped Isostress Method) 绘制的蠕变预测曲线与实验结果吻合, 即在 180 °C 氮气流中处理 2 h 后, 试样的长期抗蠕变能力随着时间的延长得到显著增加; 在 220 °C 下保持 2 h 时, 试样的长期抗蠕变能力随着时间的延长而降低^[28], 可以为高温处理竹制品后的尺寸稳定时间提供参考。

现有研究表明, 在 140~160 °C (中温) 下热处理竹材, 并将受热时间控制在 24 h 以内, 可以保持甚至提升试样的力学性能, 但高温及长时间的热处理会对多种力学性能产生负面影响, 可利用石蜡、油脂等作为加热介质进行补强处理。探究适合的处理时间和温度是热处理竹工业化使用的关键, 同时根据试验结论构建理论预测模型, 也会是未来的研究趋势。

1.3 热处理对竹材材色的影响

竹材材色是衡量竹材表面视觉特性和视觉心理感受的重要标准之一。热处理导致的竹材材色变暗与半纤维素和纤维素的热降解有关, 这 2 种物质通常会反射可见光, 具有较高的波数。热处理显著加深了竹材的材色, 多数学者参照 GB/T 7921—2008《均匀色空间和色差公式》, 研究了不同处理工艺水平与材色的相关性。Nguyen 等^[29]分别对 100、120、140 °C 热处理后的毛竹材表面颜色进行了分析评价, 结果表明, 经热处理后竹材的亮度 L^* 和 b^* 小于 0, 而 a^* 大于 0。随着温度的上升, 绿-红轴上的 a^* 先上升, 而后在 140 °C 时开始下降; 蓝-黄轴上 b^* 随着温度的升高, 其下降速度由快转慢, 表现为颜色加深。经热处理后的竹样, 其颜色呈现绿色和蓝色趋势。LEE 等^[30]分别处理了不同的竹材, 均发现在分析处理温度为 180~220 °C 时, L^* 、 a^* 和 b^* 均呈下降趋势, 色差 ΔE^* 呈上升趋势。Chung^[31]研究发现此变化规律与竹材的种类无关。将竹材与木材的材色变化情况进行了对比, 在相同条件下, 经空气热处理后毛竹的 ΔE^* 明显高于苏格兰松, 竹材材色的变化相较于木材更为明显^[32-33]; 经甲基硅油热处理后竹木的 ΔE^* 与经桐油热处理后毛竹的值相近, 色彩饱和度 C^* 的变化趋势与 a^* 类似, 不同的是经 200 °C 桐油

热处理后毛竹的 C^* 低于未经处理时^[34]。可见, 目前的研究仅得到竹材材色随处理温度、时间的变化趋势, 但未呈现线性相关关系^[35]。

特性预测模型的建立是竹材表面颜色变化研究的另一大趋势。莫军前等^[36]利用 NIRs 技术实现了热处理毛竹材色预测模型的建立。在此基础上, Li 等^[37]利用 CO_2 激光处理竹材, 当竹材的进给速度较慢、扫线宽度减小时, 竹材表面会吸收更多的 CO_2 激光能量, 表现为 L^* 和 ΔE^* 的增大。较长的辐射周期和较强的辐射强度使得单位时间内竹材表面的总热交换量增加, 这会直接影响竹材的颜色。研究竹材热交换过程中的颜色变化及建立预测模型可以更精确地提升竹材的美观程度, 增加竹材在视觉包装设计领域的可利用价值。

综合考量现有研究发现, 不同种类竹材经热处理后的物理性能呈现相同的变化趋势, 在热处理温度为 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的多种介质中保持 $4\sim 10\text{ min}$ 短时处理, 或降低温度 ($140\sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$)、增加处理时间 (2 h 内) 的多次处理, 均可使材料的表面润湿性和力学性能达到相对较优的状态。其中, 中高温热处理对提升竹材的表面润湿性有着显著影响, 可作为改善竹材耐水性、提高尺寸稳定性的改性工艺, 但对机械强度的负面作用不利于竹包装箱体板材等承重产品的应用。为了综合提升热处理后竹材的物理力学性能, 通过微观层面对竹材内部结构变化进行剖析研究、开发新型热处理制备工艺仍是未来的研究课题。

2 热处理对竹材化学性能的影响

热处理制造的高温环境使得竹材的微观结构改变和化学成分含量变化, 这是影响竹材材性的重要原因。经热处理后, 竹薄壁细胞收缩, 维管束结构被破坏, 从而导致竹材的力学强度下降; 竹纤维素、半纤维素的降解使得竹材的亲水性得到改善, 在高温环境下纤维素的焦糖化对材色的改变也有影响; 内部淀

粉、蛋白质等抽提物的裂解会阻断菌种的营养供给, 从而有利于生物耐久性。通过对细胞结构和内部组分的研究可以得到不同处理工艺下的变化特点, 从微观切入改变反应条件, 可以得到满足要求的材料。

2.1 热处理对竹材微观结构的影响

在利用气体、蒸汽、油等介质制造的中高温环境中, 竹材的内部细胞结构 (见图 2) 会发生明显变化。经热处理后, 竹材的薄壁细胞边缘变得光滑, 细胞壁变薄, 但整体的纵向微观结构仍保持原有规律。在 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下饱和蒸汽处理 10 min 后, 从竹材的扫描电镜 (SEM) 中可以观察到, 完整的维管束被饱满完好的薄壁细胞包围, 与未处理竹材的微观结构无显著差异。在蒸汽温度 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热处理 30 min 时, Wang 等^[38]认为, 由于蒸汽对软化细胞的高压作用, 竹薄壁组织细胞收缩, 细胞体积变小, 密度稍有增加, 表现为细胞致密化状态。此时, 细胞壁结构及维管束与薄壁组织细胞之间的连接很少。在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 饱和蒸汽下热处理 40 min 后, 竹材细胞壁内大量的半纤维素和少数纤维素发生了降解, 易被破坏的薄壁细胞开始与厚壁细胞分离, 外层区域维管束靠外侧纤维鞘和导管孔被破坏后消失, 内侧纤维鞘、导管孔和周围少量的薄壁细胞被保留, 但内层区域维管束中的纤维鞘基本独立^[39], 表现为厚度收缩, 细胞密度降低。

经蒸汽热处理后, 竹薄壁细胞上的淀粉颗粒相较于未处理前, 呈表面光滑的圆状或椭圆形态, 在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及更高温度下, 淀粉颗粒表面出现穗状突起, 内部凹陷变为甜甜圈状, 且温度越高其数量越多, 出现了大小不规则、形状不均匀的紧密聚集情况。甲基硅油作为热处理介质也会出现相同现象, 并且在温度达到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时可以观察到淀粉颗粒糊化消失, 淀粉残渣与冷凝的硅油混合物填补了细胞间隙。较小的油脂分子逐渐进入淀粉颗粒的结晶区, 造成淀粉颗粒的膨胀坍塌, 这会加速其热解和沉淀。

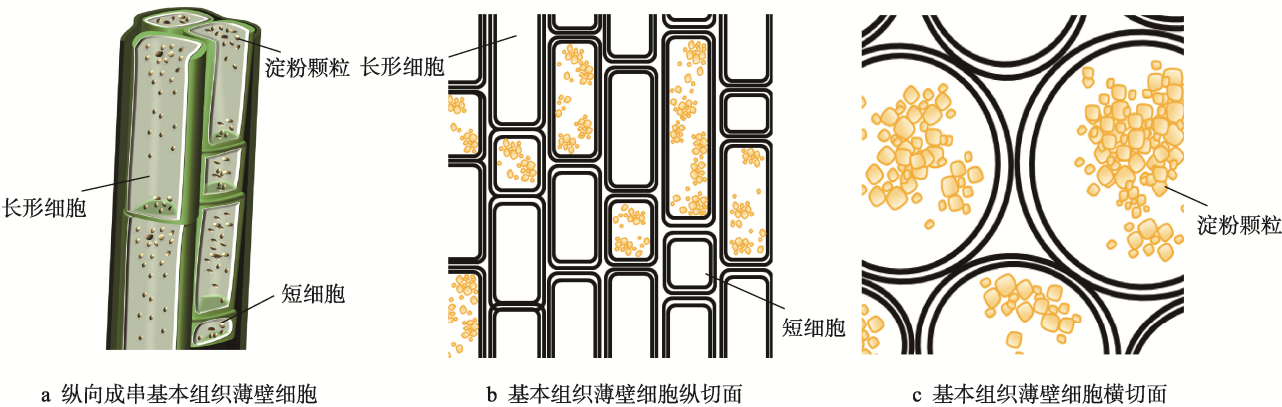


图 2 竹材秆茎中基本组织薄壁细胞
Fig.2 Parenchyma cells in the basic tissue of bamboo stem

热改性引起微观结构形貌的变化对于研究竹材的机械强度变化、渗透作用等具有推动意义,尤其是在竹材结构件的再加工和装饰材涂饰改善性能效果等方面。探究热处理加工过程中结构增强试剂和竹包装制品表面涂料的渗透行为将成为主要趋势。

2.2 热处理对竹材化学组分的影响

经热处理逐步降解后,竹材的化学组分相对含量变化明显。在高温条件下,聚合度较低、热稳定性较差的半纤维素(见图3)多糖最先发生脱乙酰基等分解反应^[40];纤维素分子链长,聚合度高,热稳定性较好,在长时间高温高湿作用下半纤维素会降解,并产生大量的乙酸,纤维素非结晶区分子链无序排列,导致纤维素含量小幅下降;木质素的结构相对稳定,半纤维素含量的减少^[41]与多糖分解副产物可能参与木质素再聚合反应相关,引发木质素的占比增加^[42];其他抽提物降解后,竹材的含量发生改变是引起竹材材色变化、生物耐久性提升的关键原因。

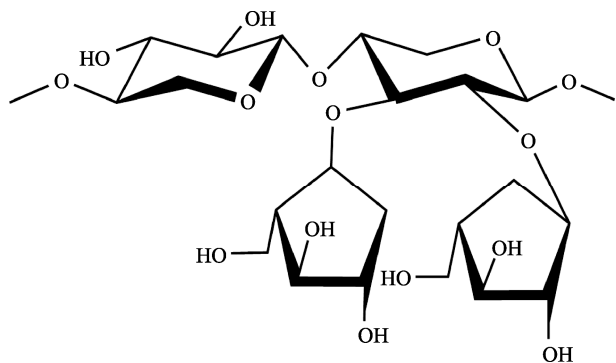


图3 半纤维素结构
Fig.3 Hemicellulose texture

多位学者用热处理后化学组分含量的变化来解释宏观性质的表现机理。Mo等^[43]利用近红外光谱(NIRs)对热处理后3~5年生毛竹材的化学成分进行了分析,纤维素含量随着处理温度的上升而降低,半纤维素和木质素的含量呈上升趋势。在处理温度达到180℃时,其质量开始损失,在210℃时的质量损失较明显,且达到最大值,然后趋于稳定。NIRs结果表明,经热处理后纤维素吸收带呈下降趋势,表明浓度下降。结晶区中O—H振动吸收带在处理前后的差值不大,表明纤维素的无定形区受热分解,结晶区相对稳定,结晶度上升。木质素的吸收带呈现上升趋势,与化学成分分析结果吻合。在此基础上,Guo等^[44]用毛竹去青去黄后的竹粉末制成悬浊液,分离竹纤维和竹薄壁组织细胞,进一步观察其化学成分的变化时发现,经饱和蒸汽热处理后羟基发生不可逆还原,这是竹材吸湿性降低同时尺寸稳定提高的关键原因。半纤维素在竹纤维中的含量高于在薄壁细胞中的含量,同时其细胞壁更厚,受热对吸湿性的影响相对较小。观察120、140、160、180℃等多种处理温

度对热蒸汽毛竹纤维形态和结晶结构的影响发现^[45],当温度升高后竹材的无定型区羟基脱水缩合,产生了醚键,微纤丝排列更有序,从而增加了结晶度。特殊的中空结构和水分的损失导致竹纤维在受热后收缩,纤维长宽比明显增加,可以提高竹纤维的可用性。利用干燥热处理与饱和蒸汽处理的不同,薄壁细胞内部纤维素含量在220℃下处理后较未处理时提升了15%,说明水分是影响热处理后竹材化学成分变化的关键因素。

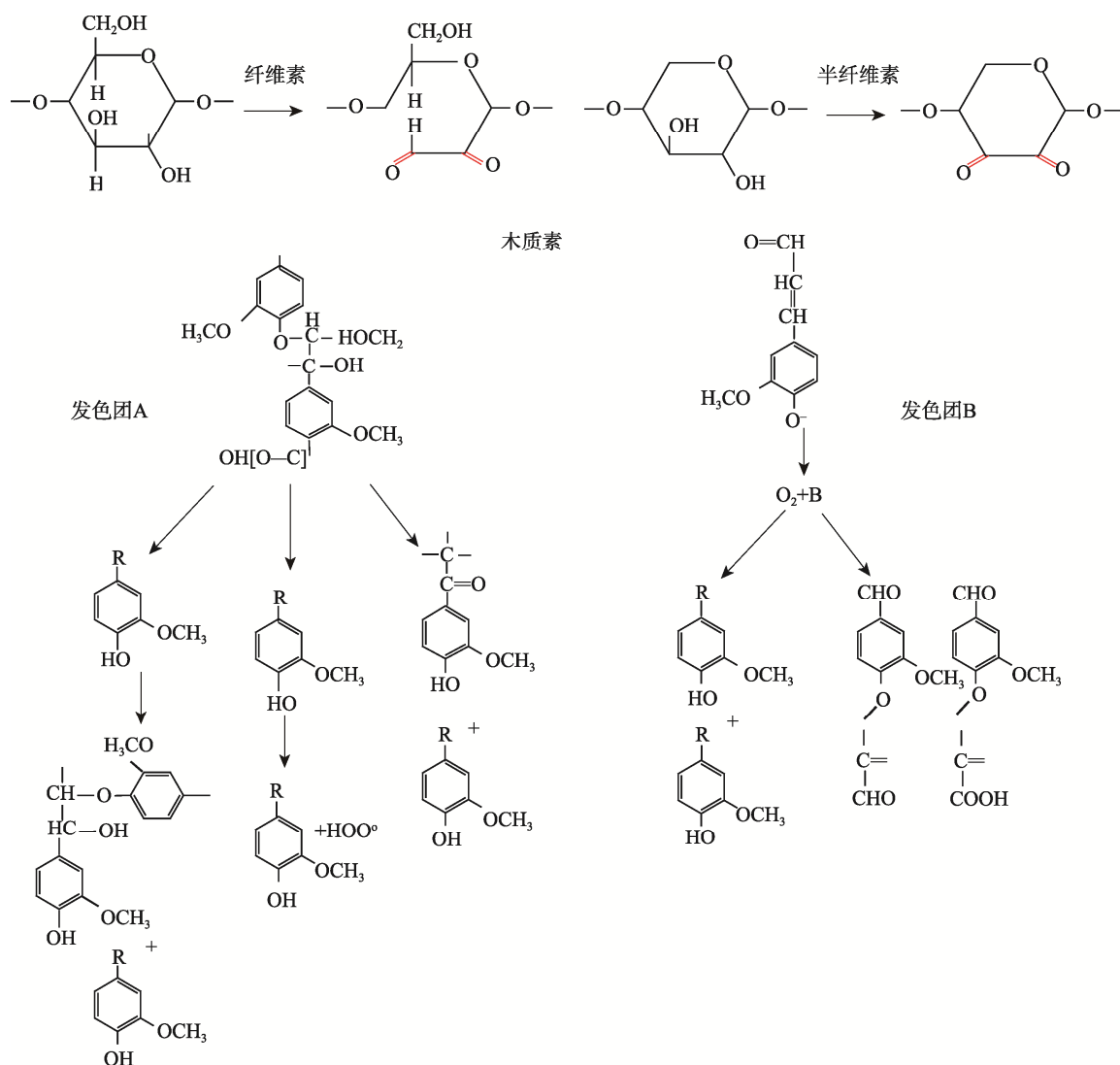
经油热处理后,竹材的化学组分呈现不同的变化,使得竹材具有更优的力学强度和稳定性。将天然植物提取的擦拭剂——木蜡油作为热介质对竹材进行处理^[46],无刺激性的木蜡油不仅在竹材表面形成了保护膜,还会迅速穿透管腔和导管,渗入细胞内的孔隙,蜡层与竹纤维的结合增强了材料的强度。在180~200℃油热条件下,竹材半纤维素非晶态碳水化合物部分降解,纤维素在非结晶区水解重排,以上2个过程形成平衡,最终得到结晶度维持或稍有提升的结论。

热处理竹材化学组分的变化也是竹材变色的原因。Zhang等^[47]研究发现,竹材中木质素发生化学变化产生羰基等发色基团是竹材变色的重要原因。此外,随着温度的升高,酚类化合物的氧化,还原糖和氨基酸的存在,甲醛的散发,奎宁的形成或总纤维素组分的焦糖化也会对竹材材色产生影响^[48-49]。同时,经热处理后薄壁细胞表面更加粗糙,薄壁细胞及细胞间隙被破坏,分别致竹纤维和薄壁细胞的颜色发生改变,这也是竹材外观颜色变化的内在原因^[50]。

通过研究热处理前后材料的化学组分含量,从微观机理层面解释竹材的尺寸稳定性、力学性能改变的原因,并探究热处理对竹材材色、生物耐久性产生显著作用的缘由。关注不同导热介质、处理时间、处理温度对竹材化学组分的影响,可为从分子层面探索材性改变机理、调整工艺参数提供基础,同时可尝试开发加工环保型催化剂,以调整优势组分处理后的含量,继续完善热处理竹工艺体系。

2.3 热处理对竹材生物耐久性的影响

生物耐久性是评价竹材使用年限和使用体验的重要指标,随着热处理后竹材疏水性的提升,继而对其耐久性也会产生积极作用。Kim等^[51]利用加速紫外光老化实验表征热处理竹材,经光降解后竹材内化学成分的变化情况,光降解机理如图4所示^[52]。木质素经光降解后,导致细胞壁出现塌陷,表现为与竹纤维方向一致的裂缝。采用195℃处理的毛竹材经960h的加速老化试验后,其表面未出现明显的裂痕,保持了较好的光泽度^[53]。说明热处理后竹材的抗光老化性能得到显著提升,更有利于在光照环境中保持材料的稳定。

图 4 纤维素、半纤维素和木质素光降解机理^[52]Fig.4 Photodegradation mechanism of cellulose, hemicellulose and lignin^[52]

除光老化外,竹材制品(尤其是食品接触型包装)还容易发霉,这会影响产品的保鲜效果、使用寿命和美观性。热处理温度高于 180 °C 对竹材的防霉抗菌会产生显著作用。褐腐菌是常见的易侵染竹的菌种之一,利用甲基硅油热处理后发现,褐腐菌侵染引起的质量损失随着处理时间和温度的增加而降低,当温度高于 180 °C 时,耐腐性等级为 I 级,耐腐性最佳。试验证明,用黑曲霉、柠檬青霉和绿皮毛霉侵染处理竹材 30 d 后,其表面开始出现少量菌丝,同样会产生抑制作用。竹材中半纤维素、水分和淀粉含量的降低抑制了霉菌的生长,协同材料外部油膜的生成,共同使材料的防霉性能得到提升。在空气中进行热处理时,虽然无油膜对竹材具有阻隔作用,其抗菌性仍提升明显,在高温条件(180、200 °C)下生成的酚、醛、糠醛等不能作为真菌的营养物质,会阻止菌群的生长繁殖,继而提升竹材的耐久性。采用 SEM 观察到,在 160 °C 及更高的温度环境下淀粉开始降解,组

织细胞中淀粉颗粒形态与高压处理后玉米淀粉颗粒的形状(不规则、大小不均匀)类似^[54]。证明细胞内淀粉糊化可能是热处理后竹材抗菌耐腐性能提升的原因之一^[55-56]。热处理不仅能够提升单层竹板的耐腐蚀效果,经热处理后的重组竹材比普通重组竹材的防霉、防变色能力更强,且酚醛树脂胶黏剂的加入减弱了热处理对力学性能的负面影响^[57]。

综合来看,热处理法可以作为一种工艺简单、成本低廉、操作方便的防霉方法,用于工业化酒水类、日化产品包装等。为了提升材料的耐久性,可将竹材在 180 °C 及以上加热条件下处理数小时,但是该处理方法会破坏内部细胞骨架结构、牺牲竹材的力学性能,同时不能保证对自然界中众多菌种都会产生防范作用。作为物流包装,在使用中需要避免与土壤长时间接触,实际生产中可利用油介质填充作用增强竹材的力学性能,或者采用油膜隔离的保护方法。探究开发更适宜的加热介质及其反应条

业可以提升热处理竹多方面的综合性能,以满足工业生活需求。

3 结语

热处理作为一种高效、快捷、环保、绿色的竹材改性方式,可以赋予竹材更优异的耐水性、尺寸稳定性和防霉性能,同时经热处理后竹材的颜色更加沉稳美观,耐久性得到提升,应用环境增多。采用高温长时的热处理会使竹材出现开裂、质量损失严重和力学性能下降等问题,为了拓宽包装行业对热处理改性竹材的应用场景,应该关注以下方向。

1) 开发复合多线型热处理技术,并研发相应的技术装备。为了弥补现有单一热处理工艺条件对竹材不同性能的差异性,可探究组合式热处理工艺,即根据目标产品需求将不同种类的加热介质与处理时间和温度进行多线程组合;尝试将热处理改性技术与竹展平技术、竹胶合技术、重组竹技术等热门竹加工技术相结合。同时,在设备建模时,引入处理窑等内部循环风速、温湿度参数,并建立热耦合模型,解决内部循环不均及与外界能量交换紊乱等客观因素的影响,从而确保热处理竹产品的标准化。

2) 设计热处理环保型竹催化剂,探究最适宜的处理酸碱环境。为了优化热处理竹材工艺,降低处理过程中的能耗和处理时间,保持竹材较高的力学性能,减少加工抽提物挥发污染,提高接触型包装利用的安全性,可以尝试添加易于竹材成分裂解的生物物质催化剂。同时,竹半纤维素在高温环境下会分解,产生乙酸,使得竹材处于酸性环境中,从而改变竹材的尺寸稳定性、力学性能等。可以通过研究酸性、中性和碱性加热环境,得到性能不同的竹材,通过寻找热处理最适 pH 值,改善热处理竹材的加工环境条件,得到优化的材料。

3) 建立热处理竹材微观宏观关联体系。通过建立微观结构与宏观特性关联理论,探究细胞内微观力学性能变化对宏观力学的影响机制,以保持甚至增强微观结构作用,如细胞壁骨架作用、细胞间隙组分作用等;探讨分析热处理后竹材内抽提物组分挥发和裂解过程反应机理,通过微观角度,从细胞层面切入竹材材性的影响研究。通过宏观调控生产工艺,得到性能更优异、承重保护效果更好的箱体材料。

4) 进一步建立热处理竹材材性预测模型。在工业化生产时,可根据热处理的目的建立预测模型,得到更加符合标准的生态型竹材制品。通过化学组分和微观变化构建模型,可以分析竹材的热处理材色、表面特征等视觉特性,以及生物耐候性、尺寸稳定性和细胞力学性能等特点。通过宏观力学试验结果构建模型,可以模拟分析实际使用中竹制品的破坏行为,合理设计试样的结构,规避材料缺陷造成的风险。根据要求选择适合的工艺方式,改变处理介质,控制时间

温度,选择适当的催化剂,构建反应环境,以实现工业标准化生产应用。

参考文献:

- [1] 国家林业和草原局. 中国森林资源报告 2014—2018[M]. 北京: 中国林业出版社, 2019: 3-4.
National Forestry and Grassland Administration. China Forest Resources Report (2014-2018)[M]. Beijing: China Forestry Publishing House, 2019: 3-4.
- [2] 柳燕子, 杨柯, 张晶. 竹材在现代包装设计中的探索与创新[J]. 包装工程, 2019, 40(4): 99-103.
LIU Yan-zi, YANG Ke, ZHANG Jing. Exploration and Innovation of Bamboo in Modern Packaging Design[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(4): 99-103.
- [3] 邢东, 胡建鹏, 姚利宏. 热处理木材的材性预测与质量控制研究现状与发展[J]. 浙江农林大学学报, 2020, 37(4): 793-800.
XING Dong, HU Jian-peng, YAO Li-hong. Research Review of Material Prediction and Quality Control of Heat-Treated Wood[J]. Journal of Zhejiang A & F University, 2020, 37(4): 793-800.
- [4] 雷文成, 张亚梅, 于文吉, 等. 热处理毛竹材吸湿与解吸特性[J]. 林业工程学报, 2021, 6(3): 41-46.
LEI Wen-cheng, ZHANG Ya-mei, YU Wen-ji, et al. The Adsorption and Desorption Characteristics of Moso Bamboo Induced by Heat Treatment[J]. Journal of Forestry Engineering, 2021, 6(3): 41-46.
- [5] CHEN Q, WANG G, MA X, et al. The Effect of Graded Fibrous Structure of Bamboo (*Phyllostachys Edulis*) on Its Water Vapor Sorption Isotherms[J]. Industrial Crops and Products, 2020, 151: 112467.
- [6] YANG T H, LEE C H, LEE C J, et al. Effects of Different Thermal Modification Media on Physical and Mechanical Properties of Moso Bamboo[J]. Construction and Building Materials, 2016, 119: 251-259.
- [7] AYRILMIS N, JARUSOMBUTI S, FUEANGVIVAT V, et al. Effect of Thermal-Treatment of Wood Fibres on Properties of Flat-Pressed Wood Plastic Composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(5): 818-822.
- [8] BORREGA M, KÄRENLAMPI P P. Hygroscopicity of Heat-Treated Norway Spruce (*Picea Abies*) Wood[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2010, 68(2): 233-235.
- [9] YANG T, CHUNG M, WU T, et al. Physicomechanical Properties and Water Resistance of Heat-Modified Moso Bamboo (*Phyllostachys Pubescens*) as a Function of

- Density[J]. Construction and Building Materials, 2021, 306: 124897.
- [10] YUAN Tian-cheng, LIU Jie, HU Shou-heng, et al. Multi-Scale Characterization of the Effect of Saturated Steam on the Macroscale Properties and Surface Changes of Moso Bamboo[J]. Materials Express, 2021, 11(5): 740-748.
- [11] ZHANG Y, YU Y, LU Y, et al. Effects of Heat Treatment on Surface Physicochemical Properties and Sorption Behavior of Bamboo (*Phyllostachys Edulis*)[J]. Construction and Building Materials, 2021, 282: 122683.
- [12] CHEN Yao, FAN Yong-ming, GAO Jian-min, et al. Coloring Characteristics of in Situ Lignin during Heat Treatment[J]. Wood Science and Technology, 2012, 46(1): 33-40.
- [13] WANG Xin-zhou, CHEN Xuan-zong, XIE Xu-qin, et al. Effects of Thermal Modification on the Physical, Chemical and Micromechanical Properties of Masson Pine Wood (*Pinus Massoniana* Lamb)[J]. Holzfor-schung, 2018, 72(12): 1063-1070.
- [14] HAO Xiao-meng, WANG Qiu-yi, WANG Yi-hua, et al. The Effect of Oil Heat Treatment on Biological, Mechanical and Physical Properties of Bamboo[J]. Journal of Wood Science, 2021, 67(1): 1-14.
- [15] COSTA H W D, COLDEBELLA R, ANDRADE F R, et al. Brittleness Increase in Eucalyptus Wood after Thermal Treatment[J]. International Wood Products Journal, 2020, 11(1): 38-42.
- [16] BORŮVKA V, ZEIDLER A, HOLEČEK T, et al. Elastic and Strength Properties of Heat-Treated Beech and Birch Wood[J]. Forests, 2018, 9(4): 197.
- [17] KOUMBI-MOUNANGA T, LEBLON B, UNG T. Modeling Bending Strength of Oil-Heat-Treated Wood by Near-Infrared Spectroscopy[J]. Journal of the Indian Academy of Wood Science, 2020, 17(1): 54-65.
- [18] ACOSTA R, MONTOYA J A, LONDOÑO C A. The Influence of Thermal Treatment on the Compressive Strength and Density of Bamboo (*Guadua Angustifolia* Kunth)[J]. BioResources, 2021, 16(4): 7006-7020.
- [19] HAN Xin, LOU Zhi-chao, YUAN Cheng-long, et al. Study on the Effect of Two-Step Saturated Steam Heat Treatment Process on the Properties of Reconstituted Bamboo[J]. Journal of Renewable Materials, 2022, 10(12): 3313-3334.
- [20] YANG Y H, CHUNG M J, WU T L, et al. Characteristic Properties of a Bamboo-Based Board Combined with Bamboo Veneers and Vacuum Heat-Treated round Bamboo Sticks[J]. Polymers, 2022, 14(3): 560.
- [21] BRITO F M S, PAES J B, DA SILVA OLIVEIRA J T, et al. Physico-Mechanical Characterization of Heat-Treated Glued Laminated Bamboo[J]. Construction and Building Materials, 2018, 190: 719-727.
- [22] ASTM D2559, Standard Specification for Adhesives for Bonded Structural Wood Products for Use Under Exterior Exposure Conditions[S].
- [23] YANG Teng-chun, CHUNG M J, YEH C H. Effects of Flexural Configuration and Thermal Modification on the Physical and Flexural Properties of Makino Bamboo (*Phyllostachys Makinoi*)[J]. Wood Material Science & Engineering, 2022: 1-10.
- [24] ANG T, YANG Y, YEH C. Thermal Decomposition Behavior of Thin Makino Bamboo (*Phyllostachys Makinoi*) Slivers under Nitrogen Atmosphere[J]. Materials Today Communications, 2021, 26: 102054.
- [25] 吴再兴, 陈玉和, 何盛, 等. 石蜡热处理对竹材力学性能的影响[J]. 竹子学报, 2019, 38(2): 40-46.
- WU Zai-xing, CHEN Yu-he, HE Sheng, et al. Effects of Heat Treatment with Paraffin on Mechanical Properties of Bamboo[J]. Journal of Bamboo Research, 2019, 38(2): 40-46.
- [26] AZADEH A, GHAVAMI K, SAVASTANO JUNIOR H, et al. Static Flexural Behavior of Bamboo as a Functionally Graded Material and the Effect of Heat on Dynamic Flexural Modulus[J]. Journal of Building Engineering, 2021, 34: 101949.
- [27] YUAN Tian-cheng, HUANG Ya-qian, ZHANG Tao, et al. Change in Micro-Morphology and Micro-Mechanical Properties of Thermally Modified Moso Bamboo[J]. Polymers, 2022, 14(3): 646.
- [28] YANG Teng-chun, WU T L, YEH C H. Water Resistance and Creep Behavior of Heat-Treated Moso Bamboo Determined by the Stepped Isostress Method[J]. Polymers, 2021, 13(8): 1264.
- [29] NGUYEN Q, NGUYEN T, NGUYEN N. Effects of Bleaching and Heat Treatments on Indosasa Angustata Bamboo in Vietnam[J]. Bioresources, 2019, 14: 6608-6618.
- [30] LEE H W, LEE E J. Effects of Hot-Air Heat Treatment on the Surface Color of *Phyllostachys Bambusoides* Bamboo[J]. Journal of the Korean Wood Science and Technology, 2021, 49(6): 566-573.
- [31] CHUNG W Y. Comparative Study on The Coloration Characteristics and Sun Light Fastness of the Bamboos by Dry Type Heating Treatment[J]. Journal of The Korea Furniture Society, 2021, 32(4): 384-391.
- [32] LEE C H, YANG T H, CHENG Y W, et al. Effects of

- Thermal Modification on the Surface and Chemical Properties of Moso Bamboo[J]. Construction and Building Materials, 2018, 178: 59-71.
- [33] KAMPERIDOU V, BARBOUTIS I, VASILEIOU V. Response of Colour and Hygroscopic Properties of Scots Pine Wood to Thermal Treatment[J]. Journal of Forestry Research, 2013, 24(3): 571-575.
- [34] TANG Tong, FEI Ben-hua, SONG Wei, et al. Tung Oil Thermal Treatment Improves the Visual Effects of Moso Bamboo Materials[J]. Polymers, 2022, 14(6): 1250.
- [35] WANG Yu-jiao, HUANG Yu-xiang, XUE Jing, et al. Effects of Heat Treatment Temperatures on the Photostability of Moso Bamboo during Accelerated UV Weathering[J]. Wood Material Science & Engineering, 2022, 17(6): 823-833.
- [36] 莫军前, 张文博. 基于近红外光谱技术的热处理竹材物理力学性能[J]. 林业工程学报, 2019, 4(1): 32-38.
MO Jun-qian, ZHANG Wen-bo. Physical and Mechanical Properties of Heat-Treated Bamboo Using near Infrared Reflectance Spectroscopy[J]. Journal of Forestry Engineering, 2019, 4(1): 32-38.
- [37] LI Rong-rong, CHEN Jing-jing, WANG X A. Prediction of the Color Variation of Moso Bamboo during CO₂ Laser Thermal Modification[J]. BioResources, 2020, 15(3): 5049-5057.
- [38] WANG Xin-zhou, CHENG Da-li, HUANG Xia-nai, et al. Effect of High-Temperature Saturated Steam Treatment on the Physical, Chemical, and Mechanical Properties of Moso Bamboo[J]. Journal of Wood Science, 2020, 66(1): 1-9.
- [39] 王新洲, 袁朱润, 黄雅茜, 等. 毛竹工艺纤维高温饱和蒸汽-机械分离及其物理力学特性[J]. 复合材料学报, 2021, 38(6): 1905-1913.
WANG Xin-zhou, YUAN Zhu-run, HUANG Ya-qian, et al. Physical and Mechanical Properties of Bamboo Fibers Extracted by High-Temperature Saturated Steam and Mechanical Treatment[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(6): 1905-1913.
- [40] 娄志超, 袁成龙, 李延军, 等. 饱和蒸汽热处理对竹束化学成分和结晶度的影响[J]. 林业工程学报, 2020, 5(2): 29-35.
LOU Zhi-chao, YUAN Cheng-long, LI Yan-jun, et al. Effect of Saturated Steam Treatment on the Chemical Composition and Crystallinity Properties of Bamboo Bundles[J]. Journal of Forestry Engineering, 2020, 5(2): 29-35.
- [41] WINDEISEN E, STROBEL C, WEGENER G. Chemical Changes during the Production of Thermo-Treated Beech Wood[J]. Wood Science and Technology, 2007, 41(6): 523-536.
- [42] GONZALEZ-PENA M M, CURLING S F, HALE M. The Effect of Heat on the Chemical Composition and Dimensions of Thermally-Modified Wood[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(12): 2184-2193.
- [43] MO Jun-qian, ZHANG Wen-bo, FU Xiao-hui, et al. Near Infrared Spectroscopy to Evaluate Change in Color and Chemical Composition in Heat-Treated Bamboo[J]. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2020, 28(4): 214-223.
- [44] GUO Fei, ZHANG Xue-xia, YANG Ri-long, et al. Hygroscopicity, Degradation and Thermal Stability of Isolated Bamboo Fibers and Parenchyma Cells Upon Moderate Heat Treatment[J]. Cellulose, 2021, 28(13): 8867-8876.
- [45] HONG Y, LI K, TU D, et al. Effect of Heat Treatment on Bamboo Fiber Morphology Crystallinity and Mechanical Properties[J]. Wood Research, 2016, 61(2): 227-234.
- [46] PIAO X, ZHAO Z, GUO H, et al. Improved Properties of Bamboo by Thermal Treatment with Wood Wax Oil[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 643: 128807.
- [47] ZHANG Ya-hui, YU Wen-ji, KIM N, et al. Mechanical Performance and Dimensional Stability of Bamboo Fiber-Based Composite[J]. Polymers, 2021, 13(11): 1732.
- [48] SANDOVAL-TORRES S, JOMAA W, MARC F, et al. Causes of Color Changes in Wood during Drying[J]. Forestry Studies in China, 2010, 12(4): 167-175.
- [49] SUNDQVIST B. Color Response of Scots Pine (*Pinus Sylvestris*), Norway Spruce (*Picea Abies*) and Birch (*Betula Pubescens*) Subjected to Heat Treatment in Capillary Phase[J]. Holz Als Roh- Und Werkstoff, 2002, 60(2): 106-114.
- [50] WU Jie-yu, ZHONG Tu-hua, ZHANG Wen-fu, et al. Comparison of Colors, Microstructure, Chemical Composition and Thermal Properties of Bamboo Fibers and Parenchyma Cells with Heat Treatment[J]. Journal of Wood Science, 2021, 67(1): 1-11.
- [51] KIM Y S, LEE K H, KIM J S. Weathering Characteristics of Bamboo (*Phyllostachys Pubescence*) Exposed to Outdoors for one Year[J]. Journal of Wood Science, 2016, 62(4): 332-338.
- [52] 陈凯文, 彭辉, 蒋佳荔, 等. 热处理木材光变色机理及防治方法的研究进展[J]. 木材科学与技术, 2022, 36(2): 11-17.
CHEN Kai-wen, PENG Hui, JIANG Jia-li, et al. Re-

- search Review of Photo Discoloration Mechanism and Prevention for Thermally Modified Wood[J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2022, 36(2): 11-17.
- [53] LI Neng, BAO Min-zhen, RAO Fei, et al. Improvement of Surface Photostability of Bamboo Scrimber by Application of Organic UV Absorber Coatings[J]. Journal of Wood Science, 2019, 65(1): 1-9.
- [54] VALLONS K J R, RYAN L A M, ARENDT E K. Pressure-Induced Gelatinization of Starch in Excess Water[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2014, 54(3): 399-409.
- [55] CHENG Da-li, JIANG Shen-xue, ZHANG Qi-sheng. Mould Resistance of Moso Bamboo Treated by Two Step Heat Treatment with Different Aqueous Solutions[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2013, 71(1): 143-145.
- [56] BRITO F, PAES J B, OLIVEIRA J, et al. Chemical Characterization and Biological Resistance of Thermally Treated Bamboo[J]. Construction and Building Materials, 2020, 262: 120033.
- [57] YANG Kai, LI Xin-gong, WU Yi-qiang, et al. A Simple, Effective and Inhibitor-Free Thermal Treatment for Enhancing Mold-Proof Property of Bamboo Scrimber[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2021, 79(5): 1049-1055.

责任编辑: 彭颀