

doi: 10.3969/j.issn.0253-2417.2019.01.007

异氰酸酯改性竹材表面及其抗蚀性能研究



GAO He

高和, 孙勇*, 唐兴, 曾宪海, 林鹿

(厦门大学 能源学院; 福建省生物质清洁高值化技术工程研究中心; 厦门市
生物质清洁高值化利用重点实验室 福建 厦门 361102)

摘 要: 以异氰酸酯对竹材表面进行接枝改性, 大幅提升了天然竹材的抗蚀性能。研究中分别以热水预处理竹材 (H-bam) 和碱预处理竹材 (A-bam) 为原料, 采用二环己甲烷 4,4'-二异氰酸酯 (HMDI) 为改性剂, 得到改性竹材样品 H-HMDI-bam 和 A-HMDI-bam。抗蚀机制研究表明: 改性后竹材表面的羟基数量明显减少, 羰基、酰胺官能团增加, HMDI 成功接枝到纤维表面并形成絮状包裹状, A-HMDI-bam 和 H-HMDI-bam 的负载量分别为 6.342 和 4.080 mmol/cm²。改性样品疏水性明显增强, 其中 H-HMDI-bam 表现优异, 吸水率由原料的 68.7% 下降到 35.5%, 孔径和孔体积大幅下降到 33.48 nm 和 0.039 0 cm³/g。SEM 观察表明 H-HMDI-bam 样品无明显被腐蚀的痕迹, 腐蚀等级为 0~1 级, 与工业传统炭化抗腐处理工艺水平相当。

关键词: 竹材; 改性; 异氰酸酯; 耐蚀性

中图分类号: TQ35

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2019)01-0046-07

引文格式: 高和, 孙勇, 唐兴, 等. 异氰酸酯改性竹材表面及其抗蚀性能研究[J]. 林产化学与工业, 2019, 39(1): 46-52.

Isocyanate Modified Bamboo Surface and Its Corrosion Resistance Property

GAO He, SUN Yong, TANG Xing, ZENG Xianhai, LIN Lu

(Fujian Engineering and Research Center of Clean and High-valued Technologies for Biomass; Xiamen Key Laboratory of Clean and High-valued Utilization for Biomass; College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: The process of enhancing the corrosion resistance of natural bamboo by modifying its surface with isocyanate was developed. The bamboo treated with hot water or alkali was modified with dicyclohexylmethane 4,4'-diisocyanate (HMDI) and achieved the bamboo samples H-HMDI-bam and A-HMDI-bam, respectively. The investigation on corrosion resistance mechanism indicated that the number of hydroxyl groups on the surface of the modified bamboo was significantly reduced after modification, while the numbers of the carbonyl and amide groups increased. HMDI was successfully grafted onto the fiber surface and formed the flocculent encapsulation. The loadings were 6.342 mmol/cm² for A-HMDI-bam and 4.080 mmol/cm² for H-HMDI-bam, respectively. The hydrophobicity of the modified sample was significantly enhanced, especially for H-HMDI-bam, whose water absorption decreased from 68.7% (raw material) to 35.5%, and the pore size and pore volume decreased significantly to 33.48 nm and 0.039 0 cm³/g, respectively. The SEM images showed that the sample coated with HMDI was hardly corroded, corresponding to the grade of 0-1, which was similar to that of the sample treated by the traditional carbonization process in industry.

Key word: bamboo; modification; isocyanate; corrosion resistance

竹子是重要的森林资源, 生长周期短, 可再生能力强, 有超过 1 500 种传统用途, 是理想的木材替代品^[1-2]。由于天然竹材原料容易发生霉变, 对竹产品加工、储存步骤和使用过程会带来一定程度的影响, 故需对竹材加工来提高其防蚀性能。目前, 工业上常用的增强竹材抗蚀性的方法有低温炭化法和热

收稿日期: 2018-10-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21776234); 中国石油天然气集团有限公司创新基金 (2018D-5007-0503)

作者简介: 高和 (1994—), 男, 江西九江人, 硕士生, 研究方向为能源化工

* 通讯作者: 孙勇, 副教授, 硕士生导师, 研究领域为生物能源化学和生物基材料; E-mail: sunyong@xmu.edu.cn。

水处理法。低温炭化主要是通过热分解耐热性差的半纤维素, 缩合部分纤维素中游离羟基, 从而降低了竹材原料的吸湿性, 提高竹材的耐腐蚀性。然而低温炭化存在竹材颜色加深、处理时间长、能耗高等缺点。高温热水抽提也被工业应用作为竹材防腐的处理手段之一, 通过抽提出竹材中的易水解糖和控制材料的吸湿性, 从而提高材料的抗腐蚀性。Liu 等^[3]研究了热水处理竹材能溶解出少量的单糖和低聚糖等导致竹材霉变的物质, 然而同样有费时、材料颜色加深等缺点。化学改性防腐处理具有反应时间短、能耗低的优点, 因此渐渐受到重视。异氰酸酯由于其含有高度不饱和的基团, 在常温下能迅速与多羟基化合物反应生成氨基甲酸酯^[4-5], 常用于做交联剂或表面改性剂使材料获得疏水性、耐磨性、隔热性等性质^[6-7]。Gao 等^[8]利用液化竹材与聚芳基聚亚甲基异氰酸酯(PAPI)反应, 合成了新型可控机械性能的半刚性聚氨酯(PU)泡沫。近些年来, 利用异氰酸酯对高分子材料表面改性的研究得到了广泛关注。本研究中选用二环己甲烷 4,4'-二异氰酸酯(HMDI)作为毛竹的改性剂, 配合热水和碱处理两种不同的预处理方案, 制备了异氰酸酯改性竹材, 探讨了异氰酸酯改性竹材对里氏木霉的抗蚀性能, 并从孔径结构、接触角、吸水率及材料形貌结构几个方面的变化来分析改性竹材的耐蚀机制。

1 实验

1.1 原料、试剂及仪器

毛竹 购自江门市木江伟华香料厂, 处理成相同尺寸(28.0 mm×7.5 mm×2.0 mm)备用。二环己甲烷 4,4'-二异氰酸酯(HMDI)(纯度 98.0%)、无水硫酸镁、CoCl₂·ZnSO₄·7H₂O、FeSO₄·5H₂O、MnSO₄·H₂O、无水氯化钙、四氢呋喃(THF)、丙酮、氢氧化钠、硫酸铵、磷酸二氢钾、二正丁基二乙酸锡(纯度 95%)均为市售分析纯。

里氏木霉(*Trichoderma reesei*) 购买自中国海洋微生物菌种保藏管理中心。基本培养基(无碳源): 取 5.0 g 硫酸铵、15.0 g 磷酸二氢钾、0.6 g 无水硫酸镁、0.6 g 无水氯化钙以及 10 mL 微量元素储备液溶于适量去离子水中, 再定容到 1 L, 用 1 mol/L 的 NaOH 溶液将 pH 值调节至 5.5。其中微量元素储备液为 CoCl₂(0.20 g/mL)、ZnSO₄·7H₂O(0.14 g/mL)、FeSO₄·5H₂O(0.50 g/mL)和 MnSO₄·H₂O(0.16 g/mL)的混合溶液。在混合溶液中加入 20.0 g 琼脂粉, 混合均匀放入压力蒸汽灭菌锅中, 在 0.1 MPa、121 °C 的条件下灭菌 1 h, 灭菌结束趁热倒入培养皿中, 待其自然冷却固化后封口备用。

Parr 100 mL 恒温搅拌反应釜, USA; Elementar Analysen System GmbH 元素分析仪, 德国 Elementar 公司; Nicolet 系列傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪, 美国 Thermo Fisher 公司; DSA20 型接触角测量仪, 德国克吕氏公司; SUPRA 55 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM), Carl Zeiss 公司; Micromeritics ASAP 2020 物理吸附仪, 美国 Micromeritics 有限公司。

1.2 竹材预处理

1.2.1 碱预处理 将竹材加入质量分数 100 g/L 的 NaOH 中, 并于恒温搅拌反应釜中 60 °C 保温 30 min, 反应完毕后用去离子水冲洗样品, 用 pH 计测量洗液 pH 值, 直至洗液呈中性, 60 °C 真空干燥备用, 即得碱预处理样品(A-bam)。

1.2.2 热水预处理 将竹材加入一定量去离子水中, 并于恒温搅拌反应釜中 160 °C 保温 1 h, 反应完毕后用大量去离子水冲洗样品, 60 °C 真空干燥备用, 即得热水预处理样品(H-bam)。

1.3 竹材改性样品的制备

1.3.1 HMDI 改性竹材 称取 0.5 g HMDI 溶于 5 mL 四氢呋喃, 将预处理后的样品 A-bam/H-bam 分别浸泡在溶液中, 滴加少量二乙酸二正丁基锡作为催化剂, 常温下充分搅拌 5 min, 将样品取出用水喷淋 5 s, 待其在表面皿中自由发泡 30 min, 得到碱预处理的 HMDI 改性竹材(A-HMDI-bam)和热水预处理的 HMDI 改性竹材(H-HMDI-bam)。再用丙酮抽提样品 8 h 洗去表面杂质, 在 60 °C 真空干燥, 备用。

1.3.2 炭化竹材 将竹材在管式炉中采用氮气氛围(流速 1.0 L/min)加热至 260 °C(升温速率 10 K/min, 初始温度为室温), 保温 10 h, 得炭化竹材(C-bam)。

1.4 分析表征

1.4.1 HMDI 负载量测定 竹材主要由三大组分(纤维素、半纤维素和木质素)组成, 因竹材本身氮元素

含量很低,研究中利用测定氮元素含量来确定样品表面的 HMDI 接枝含量。将原料和不同样品经反复粉碎过筛,以确保所得粉末的最终粒径小于 450 μm ,取 10 mg 粉末进行元素分析测试。HMDI 负载量按下式计算,其中 w_N 和 w'_N 分别为改性前后样品中的 N 元素(%), m_d 为样品干质量, M_N 为 N 的相对分子质量, S 为样品表面积($S=5.62\text{cm}^2$)。

$$L_{\text{HMDI}} = \frac{(w'_N - w_N) \times m_d}{2 \times M_N \times S}$$

1.4.2 FT-IR 将各个样品粉碎后,在 Nicolet 系列傅里叶变换红外光谱仪上采用 KBr 压片法测试,光谱分辨率为 4cm^{-1} 。

1.4.3 水接触角测定 利用 DSA20 型接触角测量仪,采用高速科学用 CCD 成像,测量原料和不同样品的纵向接触角。每次测量取 5 s 时的读数,测定环境温度为 $24\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.4.4 吸水率的测定 将各样品浸泡在去离子水中 48 h 后,分别测量试件充分吸水后的质量(m_w),再将其置于烘箱中烘至绝干($110\text{ }^\circ\text{C}$),最后称取绝干后样品的质量(m),吸水率(W)的计算公式如下^[9]:

$$W = (m_w - m) / m \times 100\%$$

1.4.5 FE-SEM 分析 样品形态结构采用场发射扫描电子显微镜进行分析,加速电压为 5 kV,样品在 Bal-Tec MD 020 仪器中进行炭和金溅射涂层。

1.4.6 BET 分析 将不同预处理及其改性样品裁剪至 $5.0\text{ mm} \times 5.0\text{ mm} \times 2.0\text{ mm}$,使用物理吸附仪分析样品的比表面积及孔径分布。在氮气吸附测试前,将待测物置于分析管中,在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空脱气 4 h。

1.5 抗腐蚀性能测试

将处理后的 6 组样品(C-bam、bam、H-bam、A-bam、H-HMDI-bam 和 A-HMDI-bam)采用紫外灭菌法灭菌 12 h 后备用。

取里氏木霉孢子 50 μL 加入磷酸缓冲液中,再将 6 组样品分别浸入混合液中,浸泡 10 min 后取出依次放入不同固体培养基中,封口后再将培养基放入 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 培养箱培养,定期观察腐蚀情况。培养 10 日后,按国家标准 GBT 1741—2007《漆膜耐霉菌性测定法》对样品被腐蚀情况进行分级。

2 结果与分析

2.1 HMDI 改性竹材的结构分析

2.1.1 HMDI 的负载量 竹材中 N 元素含量较低,可以通过 N 元素的变化来反应异氰酸酯的接枝量^[10],各样品具体元素分析结果以及 HMDI 负载量见表 1。

表 1 不同样品元素含量以及 HMDI 负载量

Table 1 The HMDI loading and the elements content of bamboo samples

样品编号 ¹⁾ samples code	N/%	C/%	HMDI/%	HMDI 负载量/(mmol·cm ⁻²) HMDI loading
bam	0.122	43.788		
A-bam	0.130	44.472		
H-bam	0.117	45.671		
C-bam	0.043	61.074		
A-HMDI-bam	0.904	44.473	7.252	6.342
H-HMDI-bam	0.717	45.794	5.622	4.080

1) bam: 原料竹材 bamboo raw materials; A-bam: 碱预处理竹材 alkali pretreated bamboo; H-bam: 热水预处理竹材 hot water pretreatment bamboo; C-bam: 炭化竹材 carbonized bamboo; A-HMDI-bam: 碱预处理-HMDI 改性竹材 alkali pretreatment-HMDI modified bamboo; H-HMDI-bam: 热水预处理-HMDI 改性竹材 hot water pretreatment-HMDI modified bamboo,下同 same as in following

由表 1 可知,竹材经过热水处理后,C 元素从 43.788% 升至 45.671%,但 N 元素由 0.122% 变为 0.117%,几乎没什么变化。改性后,样品 H-HMDI-bam 和 A-HMDI-bam 中的 N 的质量分数分别增加至 0.717% 和 0.904%,说明 HMDI 成功接枝到样品表面。并且样品 A-HMDI-bam 的 HMDI 负载量 ($6.342\text{ mmol}/\text{cm}^2$) 高于样品 H-HMDI-bam ($4.080\text{ mmol}/\text{cm}^2$),说明样品碱预处理后 A-bam 表面与 HMDI 反应的羟基数量更多,有利于接枝反应。

2.1.2 FT-IR 分析 以水作为引发剂, HMDI 能迅速与竹材表面游离羟基反应, 生成氨基甲酸酯, 在竹材表面形成网状结构, 使竹材表面覆盖一层疏水性基团, 同时减少竹材表面游离羟基的数量^[11]。图 1 为样品的红外光谱图, 由图可见所有样品在 3400 cm⁻¹ 都有较大的一OH 吸收峰, 2800~3000 cm⁻¹ 附近为亚甲基吸收峰, 且接枝 HMDI 后的样品(H-HMDI-bam 和 A-HMDI-bam) 在 3400 cm⁻¹ 处的羟基峰明显减小, 表明纤维表面的自由羟基数量减少。样品 H-bam 和 A-bam 在 1720 cm⁻¹ 处的羰基峰明显减小, 说明两种预处理的方法都能有效脱除一定量的半纤维素和木质素; 而接枝 HMDI 后的样品在 1720 cm⁻¹ 附近的羰基峰又重新出现, 是因为反应生成了氨基甲酸酯重新引入了羰基^[12]。样品 H-HMDI-bam 和 A-HMDI-bam 在 3337.7 cm⁻¹ 处出现 N—H 的伸缩振动峰, 且在 1621 和 1258 cm⁻¹ 处出现酰胺键峰和醚键(酯类) 峰进一步证明了氨基甲酸酯的生成^[13], 说明 HMDI 已成功连接到竹材的表面。

2.1.3 BET 分析 图 2 中为 H-HMDI-bam 和 A-HMDI-bam 这两种具有代表性样品的吸附-脱附曲线图。吸附与脱附曲线基本重合, 并且在相对压力低于 0.4 的时吸附量很低, 而接近饱和压力, 吸附量明显上升, 属于 BDDT 分类法的 III 型等温线^[14]。这说明样品颗粒内部孔隙很少, 而外表面有一些能够引起毛细管凝聚的大孔。固体表面由于各种原因呈现凹凸不平的状态, 而当凹坑深度大于凹坑直径时就会变成孔结构, 孔的吸附水分行为因孔径而异, 样品的主要孔隙结构参数见表 2。

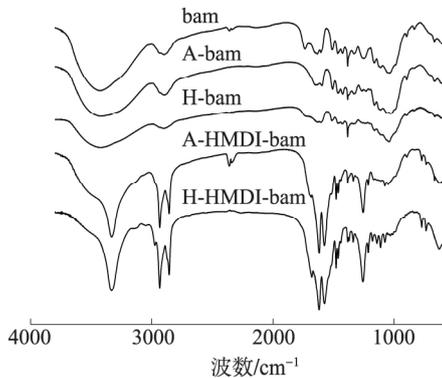


图 1 多种改性竹材的红外图谱

Fig. 1 FT-IR spectra of modified bamboos

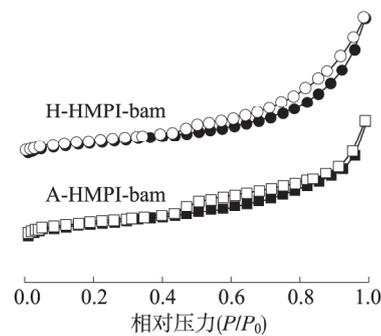


图 2 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 2 N₂ adsorption-desorption isotherms

相对于原料竹材来说, A-bam 的孔体积和平均孔径分别减小至 0.060 3 cm³/g 和 50.32 nm, 主要是由于碱预处理过程中部分半纤维素和木质素被抽提出来; H-bam 经热水处理后部分半纤维素分解成小分子的糖类溶解出来, 同样导致了样品孔体积和孔径的降低, 分别减小至 0.057 2 cm³/g 和 37.84 nm; 炭化过程中, C-bam 样品的孔隙结构呈现出相似的变化趋势, 这主要归结于样品中半纤维素和木质素的部分分解以及纤维素的软化。

表 2 各样品的物理结构特征

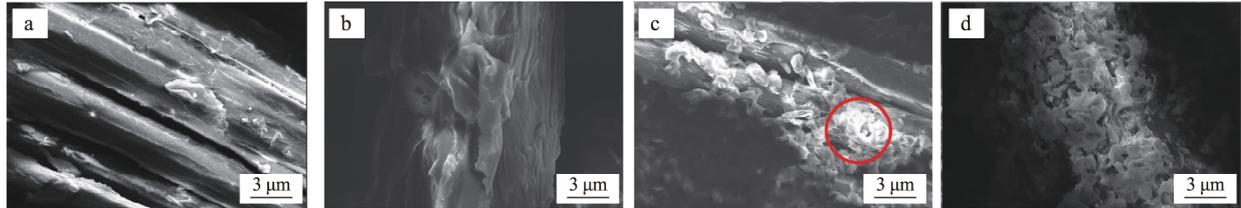
Table 2 Textural properties of bamboo samples

样品 samples	比表面积/(m ² ·g ⁻¹) surface area	孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹) pore volume	孔径/nm pore size
bam	1.592	0.0636	65.98
A-bam	2.163	0.0603	50.32
H-bam	2.423	0.0572	37.84
A-HMDI-bam	5.710	0.0426	42.71
H-HMDI-bam	4.227	0.0390	33.48
C-bam	2.324	0.0536	17.16

这 3 个过程都会破坏三组分的镶嵌结构, 造成结构坍塌, 结构坍塌对于孔体积大小的变化起主导作用^[15]。而半纤维素和木质素析出, 使得原有样品中有大量的小孔形成, 从而使得样品颗粒内部的孔隙结构更为发达, 造成样品 A-bam 和 H-bam 的比表面积增大, 分别增加至 2.163 和 2.423 m²/g。由于改性剂本身的发泡性会形成微细孔系层负载在改性材料表面, 并对材料表面原孔道产生一定的填充作用, 使

得改性后的样品 A-HMDI-bam 和 H-HMDI-bam 的平均孔径相比于预处理之后的样品分别降低了 7.61 和 4.36 nm, 而比表面积增大了 3.547 和 1.804 m^2/g 。从上述分析可知, 由于坍塌、改性和填充的多重作用, 使得两种 HMDI 改性后的竹材比表面积增大, 孔体积和孔径减小, 孔的吸附水分的能力因孔径缩小而下降, 这在一定程度上增强了材料疏水性能。

2.1.4 FE-SEM 分析 从图 3 中可以看出, 相比于经过热水预处理(图 3(a)) 和碱预处理(图 3(b)) 的样品, 经过异氰酸酯改性后, 竹片能明显观察到 HMDI 接枝在竹纤维表面(图 3(c) 和 (d) 的表面), 在纤维表面形成局部无规则的絮状包裹, 有效地减少了霉菌与竹材的接触几率。



a. H-bam; b. A-bam; c. H-HMDI-bam; d. A-HMDI-bam

图 3 各样品表面形态的 SEM 图($\times 2\ 000$)

Fig. 3 SEM images of samples

2.2 吸湿性分析

2.2.1 表面润湿性 各个样品在 5 s 时的纵向接触角为: bam 74.3° 、H-bam 88.0° 、A-bam 69.7° 、C-bam 96.5° 、H-HMDI-bam 100.3° 和 A-HMDI-bam 91.2° 。由此可见, 改性后的 H-HMDI-bam 和 A-HMDI-bam 接触角相比预处理竹材分别提高了 12.3° 和 21.5° , 表面的疏水性增强。而 A-bam 接触角从 74.3° 降低至 69.7° , 是因为碱处理打断了部分半纤维素和木质素与纤维素之间的化学与物理连接, 样品表面吸水性基团裸露, 造成样品的表面润湿性增大。

2.2.2 吸水率 表 3 为各个样品的吸水率。可以看出对照样品 bam 的吸水率为 68.7%, 而改性后的 H-HMDI-bam 和 A-HMDI-bam 分别为 35.5% 和 41.9%, 均在 50.0% 以下。说明改性之后竹材的整体的疏水性有一定程度的提升。

综合来看, H-HMDI-bam 相对于其它样品来说有较低的表面润湿性和吸水率。竹材表面纤维本身含有大量的亲水性的羟基, 改性之后大部分羟基基团被封闭, 虽然会重新出现有一定亲水性的酰氨基结构, 但由于 HMDI 中的环己烷的疏水结构存在, 竹材的表面润湿性总体上会大幅度降低, 使得改性竹材整体亲水性降低^[16]。由于 HMDI 在纤维表面呈均匀的分布, 其疏水性阻碍了水向深层纤维通道的渗透, 因此吸水率也会明显降低。

2.3 抗蚀性试验结果

2.3.1 腐蚀等级分析 通过观察样品表面菌落的分布情况随时间的变化可以反映出样品的抗蚀性能, 样品被腐蚀情况分级见表 3。各样品的抗蚀实验结果如图 4 所示。

表 3 不同样品的吸水率及腐蚀情况

Table 3 Water absorption and corrosion level of samples

样品 samples	干质量/g dry weight	湿质量/g wet weight	吸水率/% water absorption	腐蚀等级 ¹⁾ corrosion degree	表面霉菌斑点程度 mold area on surface
bam	1.47	2.48	68.7	4	>60%
H-bam	1.22	1.96	60.6	3	30%~60%
A-bam	1.19	2.09	75.6	4	>60%
H-HMDI-bam	1.07	1.45	35.5	0~1	~0
A-HMDI-bam	1.29	1.83	41.9	1	~10%
C-bam	1.16	1.46	25.9	0	0

1) 抗菌实验第十天的表面霉菌分布情况 surface mold distribution of antibacterial experiment on 10th day

相比于其它样品, 样品 A-bam 表面菌落生长速度最快, 表面霉菌斑点超过 60%, 腐蚀程度为 4 级。可能是由于经过碱预处理后竹材表面中的一部分半纤维素和木质素脱离, 而木质素本身具有一定的抗菌性; 其次, 低温碱性处理难以充分溶解出表面深层的糖低聚物、蛋白等霉菌营养成分, 使得表面环境有

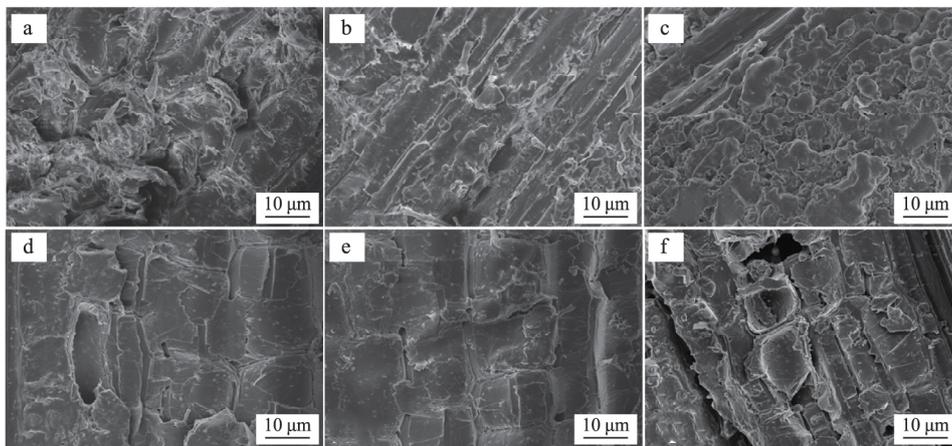
利于纤维素降解霉菌的生殖,从而使样品 A-bam 的腐蚀程度与速度比其它样品更大。对比 A-bam 与 A-HMDI-bam,可以看出改性之后的 A-HMDI-bam 表面菌落面积明显减小,霉菌斑点程度约 10%左右,腐蚀等级为 1 级,可知 HMDI 的接枝阻碍了霉菌在竹材表面的生长。而热水预处理过程能够除去为霉菌提供营养的单糖、低聚糖和无机盐等组分^[17],抑制了霉菌的生长,从而提高了 H-bam 的抗腐蚀性。在此基础上,接枝 HMDI 后的 H-HMDI-bam 抗蚀性进一步提升,表面几乎观察不到里氏木霉的菌落,腐蚀等级为 0~1 级,与传统工业所用的炭化方法制得的竹材抗蚀性相当。炭化样品 C-bam 的水接触角只有 96.5°,低于 H-HMDI-bam,但其被腐蚀等级为 0 级,可能是因为炭化过程中竹材中的低聚糖、蛋白等营养物质会分解或蒸发逸出,从而表现出对真菌的生长繁殖的抑制,因此,竹材样品的表面亲水性和低聚糖等营养成分的含量共同决定了样品的耐腐蚀性。



图 4 不同样品腐蚀情况图

Fig. 4 Photographs of samples before and after corrosion resistance test

2.3.2 FE-SEM 分析 从 SEM 图(图 5)中可以观察到抗蚀测试之后样品表面的微观变化。经过 10 天的培养,样品 A-bam 和 bam 的表面最为粗糙,纤维纹理被破坏严重,能明显看到霉菌腐蚀后留下的不规则痕迹。与 A-bam 和 H-bam 比较,A-HMDI-bam 和 H-HMDI-bam 基本保持了竹材的本征结构,未见明显霉菌腐蚀痕迹,这也与宏观状态下观察到的结果一致。C-bam 表面结构出现明显的孔隙和裂缝,主要是由于炭化过程中半纤维素的分解,以及挥发分的析出所造成的^[10]。



a. bam; b. H-bam; c. A-bam; d. H-HMDI-bam; e. A-HMDI-bam; f. C-bam

图 5 抗腐蚀测试后各样品表面 SEM 图(×500)

Fig. 5 SEM images of samples after corrosion resistance test

从宏观结果与扫描电镜观察到的情况中可以得知,HMDI 接枝到竹材表面确实可以影响霉菌在竹材上的生长,增加竹材的抗腐蚀性,减缓霉菌腐蚀速度。

3 结论

3.1 以二环己甲烷 4,4'-二异氰酸酯(HMDI)为改性剂,分别对热水预处理竹材(H-bam)和碱预处理竹材(A-bam)表面进行接枝改性得到改性竹材样品。由于HMDI的填充作用,使得H-HMDI-bam平均孔径和孔容分别减小至 $0.0572\text{ cm}^3/\text{g}$ 和 37.84 nm ,而孔的吸附水分能力因孔径下降而降低;同时氨基甲酸酯的形成使竹材表面亲水性羟基减少,环己烷疏水结构使竹材的表面润湿性降低,从而改性之后竹材的整体亲水性下降。其中样品H-HMDI-bam的纵向水接触角由 74.3° 提升到 100.3° ,吸水率从 68.7% 降低到 35.5% 。

3.2 由于HMDI使竹材整体亲水性降低,破坏了里氏木霉生长所需的环境。同时HMDI的局部包裹也减小了竹材纤维与霉菌的接触,使得改性竹材在抗蚀效果中呈现优异的抗蚀性。H-HMDI-bam表面几乎看不到菌落,被腐蚀等级为0~1级,与工业传统炭化防腐处理制备的竹材相当。该方法具有传统工业方法不具有的能耗低,加工时间短的优点,具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] CHONGTHAM N, BISHT M S, HAORONGBAM S. Nutritional properties of bamboo shoots: Potential and prospects for utilization as a health food[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science & Food Safety* 2011, 10(3): 153-169.
- [2] SHRESTHA K. Distribution and status of bamboos in Nepal [R/OL]. Xishuangbanna: Bamboo Training Course/Workshop (1998-05-17) [2018-03-30]. https://www.bioversityinternational.org/fileadmin/bioversity/publications/Web_version/572/ch29.htm.
- [3] LIU B B, ZHANG S Y, ZHOU Y Y, et al. Mildew in bamboo flour treated with different solvents[J]. *Journal of Zhejiang A&F University* 2015, 32(1): 11-17.
- [4] MURRAY L J, DINCÁ M, LONG J R. Hydrogen storage in metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews* 2009, 38(5): 1294-1314.
- [5] CHATTOPADHYAY D K, WEBSTER D C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes[J]. *Progress in Polymer Science* 2009, 34(10): 1068-1133.
- [6] BLATTMANN H, FLEISCHER M, BHR M, et al. Isocyanate- and phosgene-free routes to polyfunctional cyclic carbonates and green polyurethanes by fixation of carbon dioxide[J]. *Macromol Rapid Communication* 2014, 35(14): 1238-1254.
- [7] XUE F, JIA D, LI Y, et al. Facile preparation of a mechanically robust superhydrophobic acrylic polyurethane coating[J]. *Journal of Materials Chemistry A* 2015, 3: 13856-13863.
- [8] GAO L L, LIU Y H, LEI H, et al. Preparation of semirigid polyurethane foam with liquefied bamboo residues[J]. *Journal of Applied Polymer Science* 2010, 116(3): 1694-1699.
- [9] 王相君. 酯化改性木材的过程和性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2010: 17-18.
WANG X J. Esterification process and the performance of esterified wood[D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2010: 17-18.
- [10] GONG C, HUANG J, FENG C, et al. Effects and mechanism of ball milling on torrefaction of pine sawdust[J]. *Bioresource Technology* 2016, 214: 242-247.
- [11] STANKOVICH S, PINER R D, NGUYEN S B T, et al. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets[J]. *Carbon* 2006, 44(15): 3342-3347.
- [12] CHEN J, KONG Z W, JIAO J, et al. Preparation and characterization of graft modified poplar wood powder by 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate)/ γ -aminopropyltriethoxysilane[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products* 2013, 33(1): 1-7.
- [13] TANG Q, HE J, YANG R, et al. Study of the synthesis and bonding properties of reactive hot-melt polyurethane adhesive[J]. *Journal of Applied Polymer Science* 2013, 128(3): 2152-2161.
- [14] BRUNAUER S, DEMING L S, DEMING W E, et al. On a theory of the van der Waals adsorption of gases[J]. *Journal of the American Chemical Society* 1940, 62(7): 1723-1732.
- [15] 郝宏蒙. 烘焙生物质疏水性能及热解特性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2013: 20-21.
HAO M H. The study on biomass hydrophobic property and pyrolysis characteristics [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2013: 20-21.
- [16] 李贤军, 刘元, 苏洪泽, 等. 高温炭化处理对木材平衡含水率的影响规律[J]. *林业实用技术* 2008, 2008(10): 50-51.
LI X J, LIU Y, SU H Z, et al. Effect of high temperature carbonization on the equilibrium moisture content of wood[J]. *Practical Forestry Technology* 2008, 2008(10): 50-51.
- [17] 徐干君, 彭万喜, 吴海刚, 等. 水抽提对尾巨桉木材表面界面性质的影响[J]. *科技创新导报* 2009(10): 124-126.
XU G J, PENG W X, WU H G, et al. Effect of water extraction on the interface properties of the wood table[J]. *Science and Technology Innovation Herald* 2009(10): 124-126.