

氮羟甲基树脂/蔗糖改性木材的耐候性能

黄政, 王政, 肖泽芳*, 谢延军

(生物质材料科学与技术教育部重点实验室(东北林业大学), 哈尔滨 150040)

摘要:木材在户外应用过程中易发生开裂、变色、霉变、腐朽等材性劣化现象。利用 10% 氮羟甲基树脂(1,3-二羟甲基-4,5-二羟基乙脲)/20% 蔗糖作为改性剂对杨木和辐射松进行改性处理,系统评价了改性处理对木材在哈尔滨户外 39 个月老化后的性能动态影响。结果显示:老化过程中木材表面的颜色变化主要发生在第 1 年,未处理木材表面由浅黄色向灰色转变,而氮羟甲基树脂/蔗糖改性木材则由改性后的棕色逐渐褪色至灰色,表明改性处理不能长期保护木材表面颜色。改性处理在最初的 12 个月内能够明显抑制木材表面微裂,之后抑制效果减弱。老化期间,改性木材含水率及含水率波动均低于未处理材,因此,改性处理有效抑制了木材在户外的变形。傅里叶变换红外光谱和 X 射线衍射分析显示,改性处理可有效减缓木材三大组分在老化初期(12 个月)的降解速度,但经 39 个月老化后,改性与未改性木材表面木质素浓度和纤维素相对结晶度均下降到相似水平,表明改性处理对木材表面组分的长期保护能力有限。木材老化表面微观形貌观察显示,改性处理抑制了木材表层细胞(尤其是早材细胞)的脱落及变色菌在木材内部生长的深度。氮羟甲基树脂/蔗糖改性能够有效抑制木材在户外老化过程中的含水率波动、变形及变色菌的生长,有助于增强木材的户外耐久性。

关键词:木材改性;氮羟甲基树脂;蔗糖;自然老化;表面开裂;褪色

中图分类号:S781.7

文献标志码:A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):

文章编号:2096-1359(2019)05-0060-10



Weathering performance of wood modified with an agent containing N-methylol resin/sucrose

HUANG Zheng, WANG Zheng, XIAO Zefang*, XIE Yanjun

(Key Laboratory of Bio-based Material Science and Technology (Northeast Forestry University),
Ministry of Education, Harbin 150040, China)

Abstract: Wood is susceptible to precipitation, sunlight radiation and frost during outdoor service, resulting in surface crack, discoloration, mould and fungal decay. In this study, two typical wood species used in the Chinese wood industry, namely domestic produced poplar (*Populus adenopoda* Maxim) and imported radiata pine (*Pinus radiata* D. Don) from New Zealand, were impregnated with an agent containing N-methylol resin (1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea) and sucrose (at a vacuum pressure of 0.01 MPa for 1 h, following with a pressure of 0.6 MPa for 2 h) and dried at elevated temperatures. The modified wood specimens were exposed outdoor in Harbin, China (altitude 145-175 m, 125°42'-130°10'E, 44°04'-46°40'N, a region of the temperate continental monsoon climate with a short rainy summer and a long frozen winter) for 39 months to determine the dynamic change in surface color, cracking/checking, deformation and moisture content. The findings could be used as a reference for verifying the potential outdoor application of the modified wood. The results showed that both the non-modified and modified wood species underwent a color change in the first year of exposure. The non-modified wood changed from pale yellow to grey and the modified one from dark brown to grey. It was indicated that the modification could not stabilize wood color during weathering. The modification can considerably restrict the formation of surface cracks in the first 12 months; afterwards both the untreated and treated specimens tended to a comparable degree of cracking. The cracking mode of pine wood was changed by the treatment from longitudinal cracking along the cells to cross-section cell fracture; the treatment did not influence the cracking mode of poplar wood. During the outdoor exposure, the modified specimens had lower moisture content than that of non-modified controls. As a result, the modified specimens exhibited lower deformation. The effect of restricting deformation was more obvious on the poplar wood than the radiata pine

收稿日期:2018-12-25

修回日期:2019-03-05

基金项目:国家重点研发计划(2017YFD0600203)。

作者简介:黄政,男,研究方向为木材功能化改良。通信作者:肖泽芳,女,副教授。E-mail:zxiao@nefu.edu.cn

wood, which was explained by the higher dimensional stability of the radiata pine. The Fourier transform infrared and X-ray diffraction analyses revealed that the degradation of cell wall compositions was restrained in 12 months of weathering; however, the lignin and cellulosic relative crystallinity on the surface cells approached to a similar level. It was indicated that the modification with N-methylol resin/sucrose did not protect the cell wall compositions from the long-term weathering. The microscopic morphology indicated that the treatment restrained the detachment of surface cells, especially earlywood cells. As a result, the modified wood specimens still showed a smooth surface but the non-modified specimens had a surface like washboard. In summary, the modification with N-methylol resin/sucrose could efficiently reduce the fluctuation in moisture content and restrain the dimensional deformation of wood, which might improve the durability and therefore extend the service life.

Keywords: wood modification; N-methylol resin; sucrose; natural weathering; surface cracking; discoloration

随着我国木结构和户外景区旅游业的快速发展,户外用木材的需求量增长较快,对木材的耐候性能提出了更高要求。木材功能改良是改善木材尺寸稳定性和耐久性的有效途径之一,对其耐候性能也有增强作用^[1]。耐候性能的增强主要归因于改性处理减少了木材水分吸收,因而抑制木材的膨胀收缩,减少开裂变形。对于浸渍处理的改性木材,由于药剂的注入,木材密度增加,从而阻碍阳光(主要是紫外和可见光)在木材表面的穿透,抑制了木材表面的光化学降解^[2-3]。木材尺寸稳定性的增加可以减小因尺寸变化导致的户外木材表面涂料层的应力。木材表面化学性能稳定,则能够保持漆膜和木材之间稳定的界面附着力,减少表面涂层的开裂及剥落。例如,乙酰化处理在自然老化早期对木材中的木质素光降解具有抑制作用,然而其并不能长期保护木质素,经过长时间自然老化,乙酰化处理材表面颜色仍然会变灰^[4-7]。戊二醛改性木材经过2年的自然老化后,变色菌在其内部的生长显著低于未处理的木材^[8]。高浓度戊二醛处理的苏格兰松木表面纤维细胞成碎片式脱离,而未处理的苏格兰松木表面纤维成束脱离^[9]。主要原因是戊二醛处理提高了室外木材尺寸稳定性,降低含水率变化,从而减缓了木材中木质素在自然老化中的降解,能够较长时间保持表面细胞与底层细胞之间的黏合^[10-12]。

与乙酰化和戊二醛处理类似,氮羟甲基树脂也是一类有效的木材改性试剂,具有很好的反应活性,可有效提高木材的尺寸稳定性和耐腐朽性^[1,3]。氮羟甲基树脂改性木材在室外老化试验中也表现出了更小的表面褪色与开裂现象^[13-14]。氮羟甲基树脂分子量小,能够进入细胞壁,与细胞壁羟基反应形成醚键,同时自身缩合沉积在细胞壁微孔中,从而改善木材的尺寸稳定、耐腐及耐老化等性能^[3],但其成本相对较高,在生产过程中会产生一定量的甲醛。针对该问题,本研究团队采用多

羟基醇与氮羟甲基树脂复配,试验证明,氮羟甲基树脂/蔗糖能较好地固定在木材细胞壁及在细胞腔内起填充增强作用,提高木材的密度,降低木材的含水率变化,从而提高尺寸稳定性^[15-16]。改性剂中的蔗糖在120℃及弱酸催化的条件下发生焦糖化,可赋予木材更美观的色彩并凸显木材纹理。氮羟甲基树脂/蔗糖改性木材后,改性木材的防腐性能具有一定提高。由于改性处理改善了木材的尺寸稳定性和表面漆膜附着力,因而提升了涂料在改性木材表面的耐久性^[15]。然而,作为一种潜在的户外用材,氮羟甲基树脂/蔗糖改性木材本身的长期天然老化性能鲜见报道。由于该处理药剂在木材中的多元作用比氮羟甲基树脂本身更加复杂,体系中的蔗糖对处理木材天然老化性能的影响尚不明确。针对这些问题,本研究以代表性人工林木材杨木(阔叶材)和辐射松(针叶材)为对象,研究了氮羟甲基树脂/蔗糖改性对木材在39个月自然气候老化过程中的颜色、含水率、变形、开裂、微观形貌、表面化学组分和菌丝侵染等性能的影响,以期为其在户外应用的可行性提供参考。

1 材料与试验方法

1.1 试验材料

供试杨木(*Populus adenopoda* Maxim)绝干密度为0.38 g/cm³,购自黑龙江省方正县;辐射松(*Pinus radiata* D. Don),绝干密度为0.43 g/cm³,购自新西兰。2种木材均锯成375 mm(长)×78 mm(宽)×20 mm(厚)的板材,在温度(20±2)℃和相对湿度(65±5)%的室内环境下平衡2个月。

改性药剂:蔗糖,购自科密欧化学试剂有限公司;MgCl₂和氮羟甲基树脂(1,3-二羟甲基-二羟基-乙烯脲),购自巴斯夫公司(中国)。改性药液配方:20%蔗糖、1.0% MgCl₂、10%氮羟甲基树脂(均为质量分数)。

1.2 木材改性处理

将制备的板材置于改性药液中进行真空(0.01

MPa、1 h)和加压(0.6 MPa、2 h)浸渍,卸压后取出并气干2周,然后在鼓风式干燥箱中按如下顺序进行梯度升温干燥固化:30 ℃干燥6 d、40 ℃干燥6 d、70 ℃干燥4 d和120 ℃干燥2 d。

1.3 老化试样的选择及放置

按照欧洲标准 BS EN 927-3:2006 选择符合测试标准的杨木、改性杨木、辐射松及改性辐射松试样,每组5块重复试样,其中4块用于室外老化,1块留在室内作为对比试件。所有试样两端横截面用黑色双组分涂料按 BS EN 927-3:2006 中要求的方法涂刷封闭,待漆膜彻底干燥后进行老化试验。

参照 BS EN 927-3:2006 采集老化前木材的外观特征和含水率等数据信息,之后将试件按年轮凸

面朝上面对太阳安放在老化架上,如图1所示,中间用塑料小管隔开,老化架试件安放面与水平线呈45°倾斜角。老化时间为2014年7月至2017年10月,地点为哈尔滨市,海拔145~175 m,125°42'~130°10'E,44°04'~46°40'N,中温带季风气候。老化期间的气象信息统计见表1。



图1 户外试件老化架及试件安放

Fig. 1 Outdoor specimen aging rack and specimen setup

表1 老化期间的气象信息

Table 1 Weather information during the weathering experiments

日期	极端高温/低温	平均高温/低温	降雪时间/d	AQI/PM2.5	年降水量(20~20时)/mm
2014年10月	22 ℃/ -7 ℃	12 ℃/ 1 ℃	1	151/120	415.8
2015年1月	-6 ℃/ -26 ℃	-10 ℃/ -22 ℃	2	156/120	
2015年3月	21 ℃/ -21 ℃	3 ℃/ -7 ℃	3	90/63	420.1
2015年7月	34 ℃/ 14 ℃	28 ℃/ 18 ℃	0	69/31	
2015年10月	25 ℃/ -6 ℃	13 ℃/ 2 ℃	0	82/57	
2016年1月	-7 ℃/ -33 ℃	-14 ℃/ -25 ℃	2	127/96	
2016年3月	16 ℃/ -14 ℃	5 ℃/ -4 ℃	1	82/55	537.8
2016年7月	33 ℃/ 15 ℃	29 ℃/ 20 ℃	0	54/24	
2016年10月	20 ℃/ -10 ℃	9 ℃/ 0 ℃	2	66/43	
2017年1月	-3 ℃/ -28 ℃	-11 ℃/ -22 ℃	4	156/123	
2017年3月	10 ℃/ -18 ℃	4 ℃/ -6 ℃	3	81/56	480.8
2017年7月	35 ℃/ 14 ℃	30 ℃/ 19 ℃	0	74/21	
2017年10月	21 ℃/ -6 ℃	11 ℃/ 1 ℃	0	119/94	

注:AQI为空气质量指数;PM2.5为环境空气中空气动力学当量直径 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 的颗粒物质量浓度,单位为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

1.4 老化木材的数据采集

老化过程中,大致每隔3个月对户外放置的试件进行一次评估分析。评估之前,先用刷子去除表面的杂物,然后对试件称质量(精确到0.01 g),计算木材的含水率(参照Xiao等^[8]所述方法进行)。在室内平衡1周后,使用扫描仪记录试件表面信息。参照ISO 4628-4:2003的等级制定方法,对木材表面开裂等级进行分等(等级0~5,0表示无肉眼可见裂纹,5表示表面存在大量深而长的裂纹),所得数值取平均值,且保留一位小数。改性木材在老化39个月后的变形程度评价参照GB/T 6491—2012《锯材干燥质量》中6.3.4.2扭曲度测试方法,即先把所有样品放在水平板上,观察是否有明显变形现象,记录变形试件数量,然后把存在变形现象的每一个木板放在水平面上,使其3角着地,测试第4角离水平面超过3 mm的试件数量。试样表面颜色利用分光测色计(CM-2300d型,日本

Minolta公司)参照ISO 7724-2:1984测定,确定每个试件的标准光源D65和标准间距10 mm的CIE(1976)色坐标($L^* a^* b^*$),每块试样取6个测试点,取均值作为最终值。参照ASTM D2244-16计算色差(ΔE)。

1.5 老化试件化学组分变化分析

从老化前、老化12个月、老化39个月的试样表面及老化39个月的试件底面切取7 mm×7 mm(径向(R)×纵向(L))小薄片,使用傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700型,美国Thermo Fisher Scientific公司)全反射(ATR)技术分析木材细胞壁化学组分随老化时间的变化规律。采集图谱时,分辨率为 2 cm^{-1} ,扫描次数32次,扫描范围 $600 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

从老化试件的老化表面、表面下10 mm处以及老化试件背面,用刀片均匀刮取一定量木粉用于木材中纤维素相对结晶度分析。使用X射线衍射

仪(D/MAX 2200型,日本 Rigaku 理学公司)对上述试样进行X射线衍射(XRD)图谱采集,扫描区间 $5^{\circ}\sim 45^{\circ}$,扫描速率 $5^{\circ}/\text{min}$ 。根据式(1)计算不同木粉试件的相对结晶度(CrI):

$$\text{CrI} = \frac{l_{002} - l_{\text{am}}}{l_{002}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: l_{002} 为(002)晶格衍射的极大强度(任意单位); l_{am} 为 2θ 接近 18° 时非结晶区背景衍射的散射强度, l_{002} 与 l_{am} 单位相同。

1.6 老化试件表层及横切面微观形貌观察

1.6.1 光学显微镜分析

将老化后的试件表面用去离子水小心润洗,除去木材上附着的灰尘。干燥后在没有外部光线下使用体视显微镜(XTL-245型,上海长方光学仪器有限公司)进行表面组织结构观察。观察霉菌在木材中的渗透时,使用刀片制备光滑的横截面试件,然后在体式显微镜下观察。

1.6.2 电子显微镜分析

将老化后的试件用去离子水小心润洗,除去木材上附着的灰尘。用刀片小心地剥下老化面 $7\text{ mm}\times 7\text{ mm}$ (R×L)的表面层,将样品固定到扫描电子显微镜(SEM)专用样品架上,置于 25°C 的真空烘箱中干燥,然后在表面溅射 15 nm 的铂层,在 5 kV 加速电压下于场发射扫描电子显微镜(Quanta 200型,美国FEI公司)下进行分析。

2 结果与分析

2.1 老化木材表面颜色变化

木材在不同老化时间下的表面扫描图见图2。杨木及辐射松初始颜色均呈浅黄色,辐射松表面颜色略深于杨木。氮羟甲基树脂/蔗糖改性木材的颜色均为深棕色,改性会加大早晚材间的色差对比度,因而增强了木材表面纹理。这是由于在催化剂的作用下,蔗糖在 120°C 下出现焦糖化,加深了木材原色;焦糖化的试剂在早晚材中分布不一致,能够增强早晚材的纹理色泽对比^[16]。

老化3个月后未处理木材表面仍可见木材原色,但6个月后颜色迅速加深。主要原因是木质素在紫外光作用下降解生成发色基团,此外,空气中的粉尘颗粒在表面沉积也会加深木材表面颜色。改性木材的颜色在老化初期由深棕色变为浅棕色,这主要归因于木材表层细胞中的焦糖化试剂褪色。老化12个月后,所有木材均呈现出灰黑色,早晚材色差减小,失去原来的纹理,主要原因是木材表面开始有变色菌生长,且灰尘沉积增多。老化12月之后,由于光照、雨水/雪和温度的交互作用,木材细胞组织降解破损,变色菌的菌丝生长,灰尘在表面细胞中的进一步积累,从而导致木材表面颜色进一步变为灰黑色。



图2 木材在不同老化时间下的表面扫描图

Fig. 2 Surface scanning maps of wood under different aging times

经6个月老化后,未改性木材和改性木材的表面均出现裂纹,随着室外暴露时间的进一步延长,

裂纹的宽度和长度不断增加。改性杨木的开裂现象较未改性杨木相对缓慢,主要原因是由于改性药剂充胀细胞壁及填充部分细胞腔,减少了木材含水率随外界相对湿度变化而变化的程度,从而抑制了木材由于变形引起的开裂^[13-14]。未改性辐射松表面老化主要沿着早晚材边界带产生纵向裂纹,而改性辐射松不仅出现了少量纵向裂纹,而且在早材部分出现了横向裂纹,表明改性剂在早材细胞中的分布改变了细胞壁涨缩应力的取向。

木材表面颜色变化是木材耐老化性能的重要衡量指标之一^[17-18]。未改性及改性木材表面在39个月老化过程中红绿指数(a)、黄蓝指数(b)、色差(ΔE)和明度(L)的变化情况见图3。氮羟甲基树脂/蔗糖改性处理增加了杨木和辐射松的初始 a 、 b 值,降低了木材的明度。由图3中 a 、 b 值随时间的

变化曲线可以看出,木材的初始颜色越深,在老化过程中下降越明显。老化12个月后,改性和未改性木材的 a 、 b 值趋于一致,说明改性木材引入的新显色基团在老化作用中由于光降解和雨水冲刷已经被去除,尤其是在老化6个月后,改性木材的色差值变化率达到最高(图3d)。在老化期间,未改性木材的明度变化高于改性木材,尤其是3个月后,明度下降最明显。而改性木材的明度变化在9个月后才出现明显下降。在整个老化期间,改性木材的色差和明度变化都低于未改性木材(图3c、d)。以上结果表明,氮羟甲基树脂/蔗糖改性剂在老化12个月内能一定程度地保护木材表面颜色,尤其是前6个月的短暂暴露,但对长期老化而言,该处理并不能实质性地保护木材表面颜色^[2]。

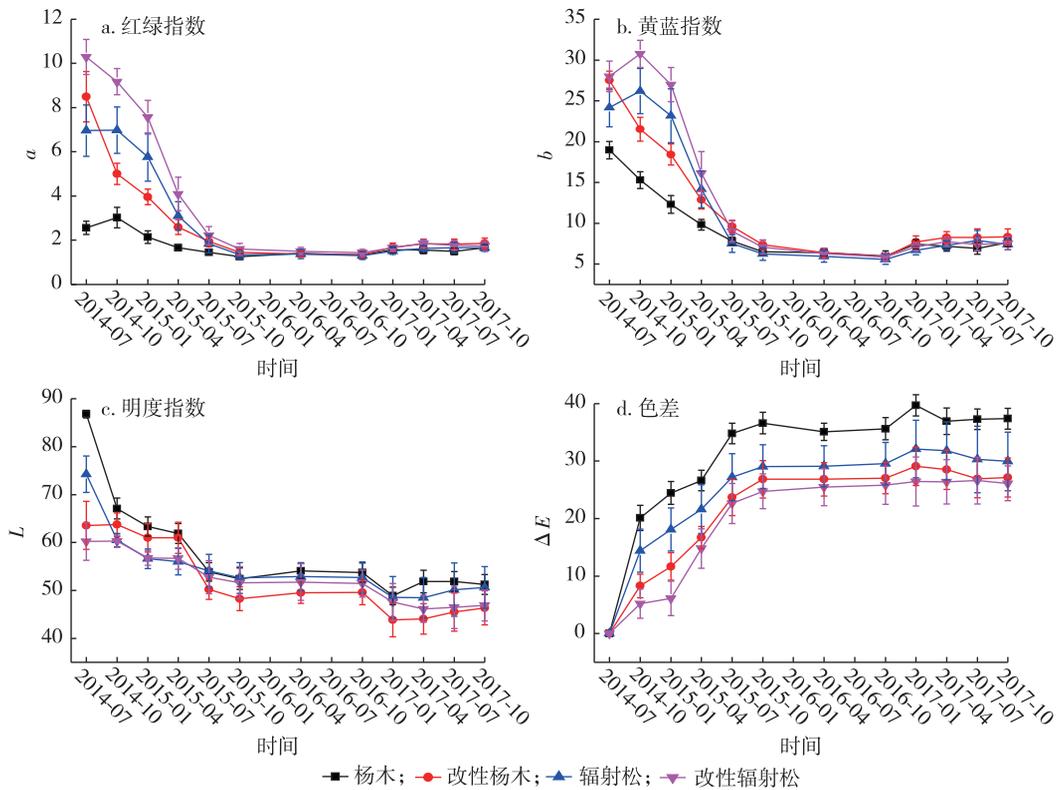


图3 自然老化39个月过程中木材表面的颜色变化

Fig. 3 Color changes of wood surface during 39 months' natural weathering

2.2 老化木材表面开裂及变形

分别参照 ISO 4628-4:2003 和 GB/T 6491—2012 对不同老化时间内的木材表面进行开裂等级评价和变形数量统计,结果如表2所示。老化6个月后,所有试件均出现不同程度的开裂,随着老化时间的延长,开裂等级均呈现增长趋势。对于早晚材差异不大的杨木,改性处理对其开裂的抑制作用并不明显,老化39个月后都在表面形成多而细小

的裂纹。对于早晚材密度差异较大的辐射松,改性处理在一定程度上减少了木材开裂。从表2中可以看出,经过39个月老化后未改性杨木发生了较大的变形,而改性处理后的杨木变形得到了很大程度的抑制。与未处理杨木相比,未处理辐射松本身变形较小,具有很好的尺寸稳定性,改性处理对辐射松木材的变形数量影响不大。

表 2 不同木材试样 39 个月自然老化过程中的开裂等级和变形数量

Table 2 Cracking levels and deformation amounts of various wood samples during 39 months' natural weathering

树种	开裂等级					变形数量	
	6 个月	12 个月	24 个月	30 个月	39 个月	变形试样数量	第 4 角距平面超过 3 mm 变形的试样数量
杨木	0	0.3±0.43	1.0±0	1.8±0.4	2.3±0.4	4	4
改性杨木	0.3±0.4	0.8±0.83	1.5±0.9	1.8±0.8	2.5±0.9	1	1
辐射松	0.3±0.4	1.5±0.50	1.8±0.8	2.3±1.1	3.3±1.1	3	1
改性辐射松	0.3±0.4	1.8±0.40	2.0±0	2.3±0.4	2.8±0.4	3	1

2.3 木材含水率变化

气候变化是木材自然老化过程中含水率变化的重要影响因素。在 39 个月的自然老化过程中, 改性与未改性木材的含水率变化与测试时间点前几天的气候变化(主要是空气相对湿度、降水和温度)密切相关。未改性及改性木材在户外老化过程中含水率的变化情况见图 4。与未改性杨木相比, 改性杨木的含水率除了在 2016 年 4 月和 10 月更低, 其他测试时间点的含水率基本相当。2016 年 4 月和 10 月 2 次测试均发生在降雨后几天, 这表明改性杨木对高湿度环境的敏感度更低, 有助于减小因含水率剧烈波动造成的尺寸变化。未改性辐射松材在老化过程中的含水率波动剧烈, 波动幅度从最低的 8% 到最高的 37% (2016 年 4 月)。改性处理后, 辐射松的含水率波动明显下降, 尤其是在高湿度环境时期, 幅度从最低的 5% 到最高的 14%。在老化后期(2015 年 10 月之后), 改性辐射松的含水率均低于未改性辐射松。在高湿环境下, 改性木材的含水率低于未改性木材的原因可归因于改性试剂填充部分细胞壁和细胞腔, 减少了水蒸气和液态水扩散进入木材内部的通道^[14-15]。

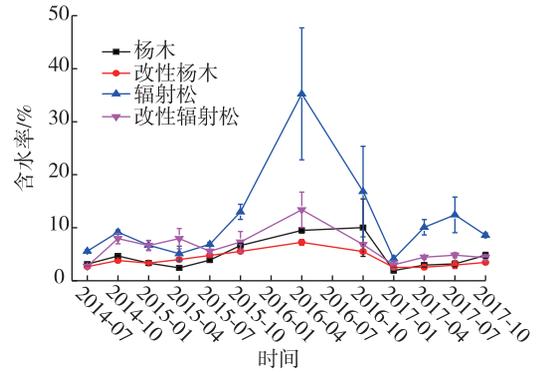
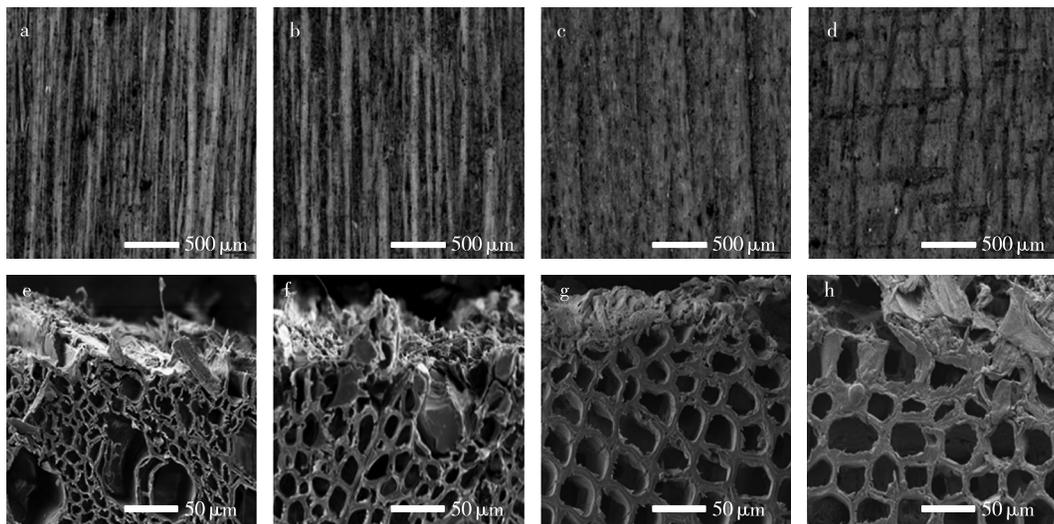


图 4 自然老化 39 个月过程中木材含水率的变化
Fig. 4 Moisture content changes of wood during 39 months' natural weathering

2.4 木材老化表面微观形貌

不同木材在自然老化 39 个月后的表面微观形貌见图 5。从图 5a、b 中可以看出, 未改性和改性杨木的表面多为沿纤维细胞生长方向的细长小裂纹, 这些裂纹主要是由杨木中的大导管在自然老化过程中发生破坏所形成。大导管属于薄壁细胞, 其耐老化性能低于厚壁的纤维细胞, 在老化过程中, 大导管细胞壁易破损消失, 在木材表面形成微小的沟槽。这些沟槽易于蓄积降水, 导致相邻纤维的干



a、e 为杨木; b、f 为改性杨木; c、g 为辐射松; d、h 为改性辐射松

图 5 不同木材在自然老化 39 个月后的表面微观形貌

Fig. 5 The surface micrographs of different woods after 39 months' natural weathering

缩湿胀变化加剧,产生的应力引起纵向开裂^[16-17]。从图 5e 可以看出,未改性杨木表面的多层纤维细胞失去了原有的柱形,细胞腔发生变形,成束聚集紧贴,主要原因是紫外线能够穿透多层细胞壁,降解细胞壁上的木质素和半纤维素,细胞壁失去了原有的支撑而塌陷变形。改性杨木纤维(图 5f)仅表层细胞壁老化破损后失去支撑散落表面,其他细胞依然保持原有形状;细胞腔中沉积有改性药剂的表层细胞腔仍然保持原有形态,说明改性药剂增加了细胞壁的尺寸稳定性及胞间层木质素的稳定性^[13-14]。此外,改性处理也增加了细胞密度,从而减少了太阳紫外线在改性木材表面的穿透深度,改善了改性木材的耐光降解性能。

未改性辐射松在老化期间主要发生纵向开裂,开裂多发生在早晚材交界区域,其主要原因是早晚材密度差异大,干缩湿胀系数差异大(图 5c)。改性辐射松在早材部分多呈现横向开裂,早晚材的交界区有少量纵向开裂(图 5d)。改性辐射松发生纵向开裂可归因于药剂在早材细胞中沉积的量多于晚材,减小了早晚材之间的密度差异,从而使早晚材细胞缩胀幅度更均一。改性处理会减少强度较弱的横向薄壁细胞木射线的弹性,当受外界气候因素影响,木材变形时辐射松中木射线细胞成为易破

损部分,因此,在改性辐射松的早材部分出现了横向断裂(图 5d)。与改性杨木相同,改性后的辐射松表层下的纤维细胞经过改性剂的填充,能够在室外老化情况下保持良好的初始形状(图 5h)。

2.5 老化木材表面变色菌生长情况

体视显微镜拍摄的老化木材表面横截面的菌丝侵染情况见图 6。杨木的老化表面布满了黑色的变色菌丝,由表面向内的侵染深度为 5~6 mm,大多数菌丝聚集在腔体较大的大导管中(图 6a),这也是杨木老化面呈灰黑色的主要原因之一。改性后的杨木表面有变色菌生长(图 6b),但其在木材中的侵染深度远低于未改性杨木。未改性辐射松老化表面的菌丝侵染深度为 0.5 mm 左右(图 6c),低于未改性杨木;而改性辐射松则未发现菌丝自表面向内部侵染的痕迹(图 6d),其表面约 5 层管胞的细胞壁褪色,变得较为透明,说明改性辐射松仅表层 200 μm 左右呈现出老化现象。菌丝可以以糖类为营养源^[19],但是氮羟甲基树脂/蔗糖改性明显抑制了木材老化过程中受菌丝侵染的情况,这是因为氮羟甲基树脂与蔗糖在酸作用下醚化形成新的化学键结合,使得修饰后的蔗糖不再是变色菌的食物。改性处理也降低了外界水分在改性木材表面渗透的能力,更干燥的环境可抑制菌丝体在其中的生长。

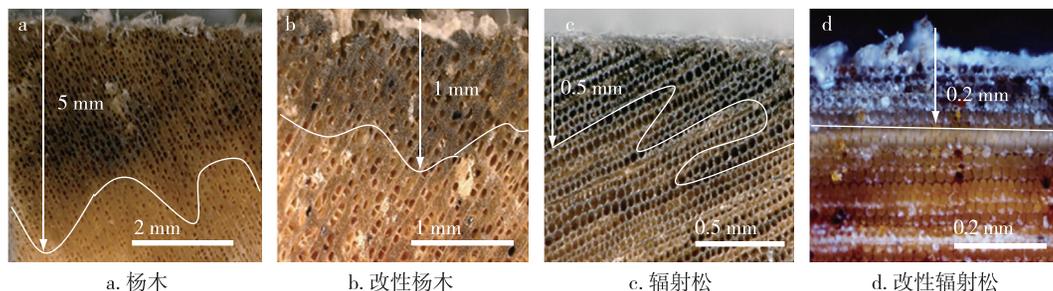


图 6 自然老化 39 个月的木材菌丝侵染情况

Fig. 6 Mycelial infection of the wood after 39 months' natural weathering

自然老化 39 个月的试件背面菌丝侵染情况见图 7。在无太阳光直接照射下,试件背面的各纤维细胞虽然紧密黏附在木材表面,但细胞壁表面和胞

间层中的木质素也在与外界的接触过程中发生了降解。温度和水分的变化也会导致变色菌在表层细胞中的生长,未改性木材背面变色菌的生长面积

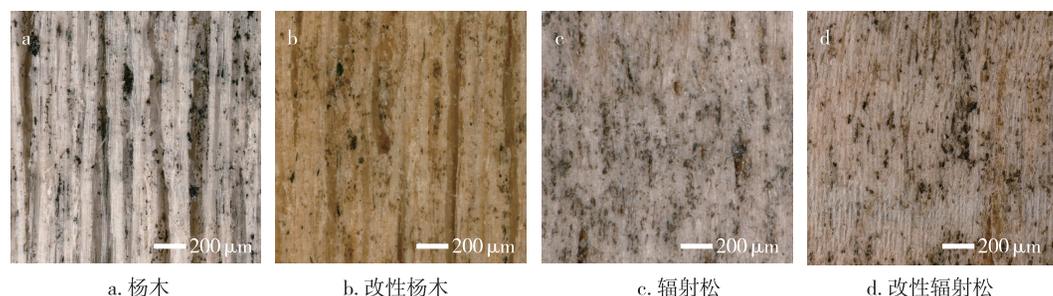


图 7 自然老化 39 个月的试件背面菌丝侵染情况

Fig. 7 Mycelial infection on the rear surface of the specimens after 39 months' natural weathering

大于改性木材。杨木表面破损导管形成的凹槽成为菌丝生长的主要区域(图7a);改性杨木的大导管中填充的改性药剂不仅减缓了导管的老化破损,而且抑制了菌丝通过破损的导管向内生长(图7b)。由于未改性辐射松(图7c)背面管胞的老化破损剥落程度大于改性辐射松(图7d),因此,变色菌能在改性辐射松表面存留更长时间,表面的菌丝体浓度相对更高。

2.6 FT-IR 和 XRD 谱图

不同自然老化时间下的木材红外谱图见图8。由图8可知,改性处理木材在半纤维素典型的非共轭羰基特征区($1\ 707\sim 1\ 735\text{ cm}^{-1}$)吸收出现增强。除了木材组分中的半纤维素外,氮羟甲基树脂分子上也存在羰基^[11-12],老化12个月时羰基峰强度出现下降,可归因于木材表面部分半纤维素被降解^[20-22]。老化39个月时吸收又出现增强,这可归因于表层纤维被降水(雨/雪)洗掉后暴露出新的底层细胞,底层细胞中含有尚未被完全降解的氮羟

甲基树脂及半纤维素^[16-17]。木质素芳香族骨架振动峰($1\ 512\text{ cm}^{-1}$)、木质素 CH_3 非对称弯曲振动峰($1\ 463\text{ cm}^{-1}$)、愈创木基结构单元和半纤维素中 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动($1\ 265\text{ cm}^{-1}$)在12个月和39个月老化后基本消失,证明氮羟甲基树脂/蔗糖处理并不能长期有效保护木材中的木质素。木材三大组分中,木质素降解速率最快,半纤维次之,纤维素相对较稳定^[20-22]。纤维素典型特征区主要体现在 $1\ 425$ 和 $1\ 375\text{ cm}^{-1}$ 处的 CH_2 和 CH 面内弯曲振动峰,随着天然老化时间的增加(12个月和39个月),2个峰强度均有所降低,但没有消失,这表明纤维素抗老化降解能力较木质素和半纤维素更强^[20-22]。改性木材纤维素特征峰强度相对于未改性木材降幅较小,表明改性处理能够抑制木材纤维素的降解,这主要归因于氮羟甲基树脂/蔗糖覆盖在纤维素表面可起到物理阻隔作用。此外,药剂扩散到木材细胞中,增加了木材密度,也可降低紫外光在木材中的渗透深度。

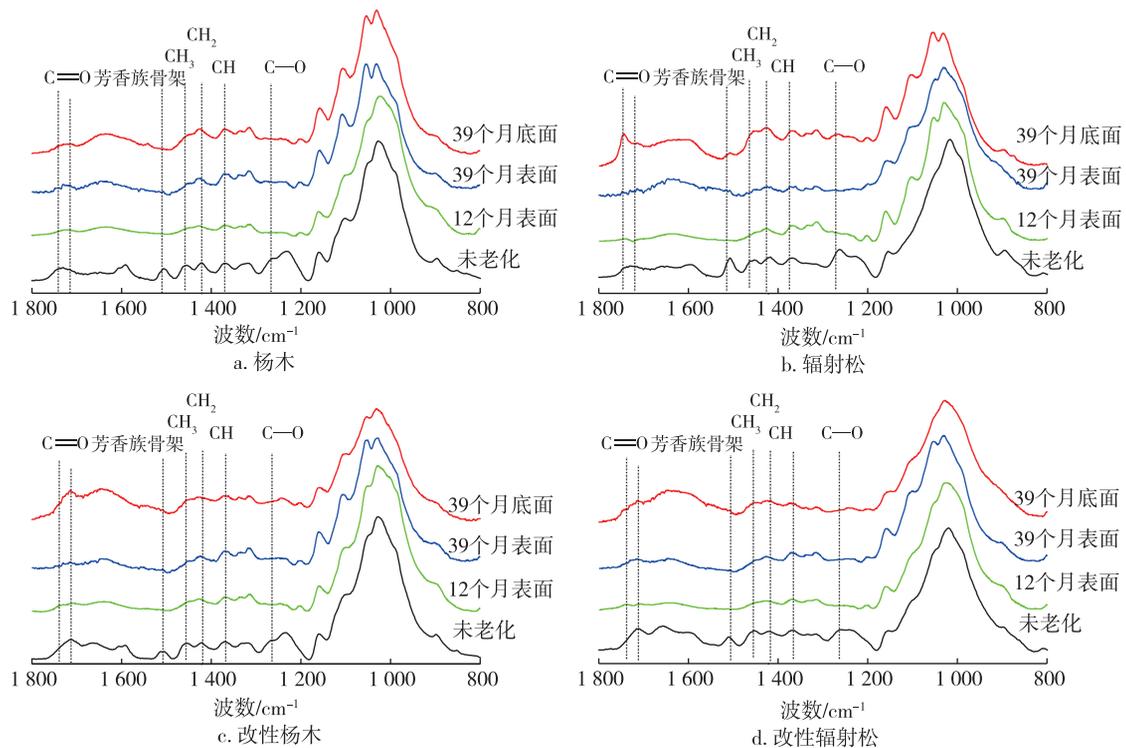


图8 不同自然老化时间下的木材红外谱图

Fig. 8 FT-IR spectra of wood after different natural weathering times

39个月自然老化后木材的XRD图及不同部位的相对结晶度分别见图9和表3。所有试件在 $2\theta = 16.5^\circ$, 22.6° 和 35° 处分别有一个较低的衍射峰、一个较陡的窄峰以及一个较弱的衍射峰。这些衍射峰呈现出典型的纤维素I型结构^[20]。老化不改变纤维素结晶形态,但老化面在 27.5° 处出现一处新的窄峰,这是二氧化硅的特征峰(可能是雾霉

中的二氧化硅成分),老化表面和背面图谱上存在不同强度的峰型。从表3中可以看出,试样老化表面和背面的纤维素相对结晶度相比试件内部均有所降低,说明木材表面细胞与自然长期直接接触后都会导致其中的纤维素相对结晶度下降,而试样背面纤维素相对结晶度下降可归因于可见光的长期穿透破坏。改性木材的细胞老化后,纤维素相

对结晶度都低于未改性木材,主要原因是改性后的细胞能更长时间黏附在木材表面,保持原来的状态

而不易脱落(图5,6),因此,改性木材细胞中的纤维素可承受更长时间的老化作用。

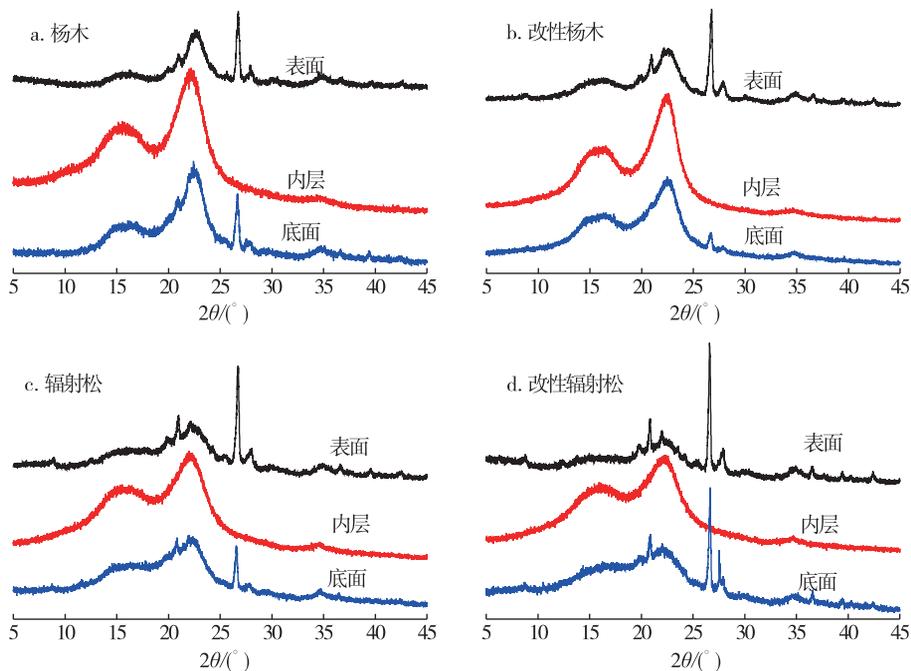


图9 39个月自然老化后木材的XRD图

Fig. 9 XRD spectra of wood after 39 months' natural weathering

表3 39个月自然老化后木材不同部位的相对结晶度

Table 3 The relative crystallinity of wood at different parts after 39 months' natural weathering

木材类型	相对结晶度/%		
	老化表面	中间	背面
杨木	51.97	52.88	48.34
改性杨木	50.08	53.28	46.89
辐射松	35.96	36.09	32.19
改性辐射松	29.62	32.77	26.34

3 结论

氮羟甲基树脂/蔗糖改性处理可加深木材表面颜色,降低明度。在39个月(2014年7月至2017年10月)天然老化期间,改性处理可在12个月内减缓木材褪色速度。由于该改性剂未能有效提高木质素的光稳定性,因此,老化12个月后改性木材的表面颜色开始加速退化。改性木材的含水率变化幅度小于未处理材,因此,改性处理可提高木材的尺寸稳定性,减少改性木材在室外的开裂变形。杨木与辐射松在相同天然老化条件下表现出明显不同的降解方式,其主要原因可能是2种树种的主要细胞结构不同和胞间层木质素的分布不同所导致的。改性处理可增加木材细胞密度和木材纤维之间的黏接强度,通过减少紫外线和水在木材表面的穿透作用,起到物理屏蔽作用,从而减少表面木

材细胞(尤其是早材细胞)的降解脱落。氮羟甲基树脂/蔗糖改性有助于减小木材在户外使用过程中的老化速度,提高木材的耐候性能。

参考文献(References):

- [1] 谢延军,符启良,王清文,等.木材化学功能改良技术进展与产业现状[J].林业科学,2012,48(9):154-163. DOI: 10.11707/j.1001-7488.20120924.
- XIE Y J, FU Q L, WANG Q W, et al. Wood chemical modification: the state of the art of technologies and commercialization [J]. Scientia Silvae Sinicae, 2012, 48(9): 154-163.
- [2] EVANS P D. Review of the weathering and photostability of modified wood[J]. Wood Material Science and Engineering, 2009, 4(1/2): 2-13. DOI: 10.1080/17480270903249391.
- [3] EMMERICH L, BOLLMUS S, MILITZ H. Wood modification with DMDHEU (1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea)-State of the art, recent research activities and future perspectives[J]. Wood Material Science & Engineering, 2019, 14(1): 3-18. DOI: 10.1080/17480272.2017.1417907.
- [4] FEIST W C, ROWELL R M, ELLIS W D. Moisture sorption and accelerated weathering of acetylated and methacrylated aspen[J]. Wood and Fiber Science, 1991, 23(1): 128-136. DOI: 10.1007/BF00227532.
- [5] HUNG K C, CHEN Y L, WU J H. Natural weathering properties of acetylated bamboo plastic composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(9): 1680-1685. DOI: 10.1016/j.polydegradstab.2012.06.016.
- [6] FEIST W C, ROWELL R M, YOUNGQUIST J A. Weathering and finish performance of acetylated aspen fiberboard[J]. Wood and Fiber Science, 1991, 23(2): 260-272. DOI: 10.1515/

- hfs.1991.45.2.155.
- [7] ROWELL R, BONGERS F. Coating acetylated wood [J]. *Coatings*, 2015, 5(4): 792–801. DOI: 10.3390/coatings5040792.
- [8] XIAO Z F, XIE Y J, MAI C. The fungal resistance of wood modified with glutaraldehyde [J]. *Holzforschung*, 2012, 66(2): 237–243. DOI: 10.1515/hf.2011.138.
- [9] XIAO Z F, XIE Y J, ADAMOPOULOS S, et al. Effects of chemical modification with glutaraldehyde on the weathering performance of Scots pine sapwood [J]. *Wood Science and Technology*, 2012, 46(4): 749–767. DOI: 10.1007/s00226-011-0441-z.
- [10] XIAO Z F, XIE Y J, MILITZ H, et al. Effect of glutaraldehyde on water related properties of solid wood [J]. *Holzforschung*, 2010, 64(4): 483–488. DOI: 10.1515/hf.2010.087.
- [11] XIAO Z F, XIE Y J, MILITZ H, et al. Effects of modification with glutaraldehyde on the mechanical properties of wood [J]. *Holzforschung*, 2010, 64(4): 475–482. DOI: 10.1515/hf.2010.058.
- [12] XIE Y J, XIAO Z F, GRÜNEBERG T, et al. Effects of chemical modification of wood particles with glutaraldehyde and 1,3-dimethylol-4, 5-dihydroxyethyleneurea on properties of the resulting polypropylene composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70(13): 2003–2011. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.07.024.
- [13] XIE Y J, KRAUSE A, MILITZ H, et al. Weathering of uncoated and coated wood treated with methylated 1,3-dimethylol-4, 5-dihydroxyethyleneurea (mDMDHEU) [J]. *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, 2008, 66(6): 455–464. DOI: 10.1007/s00107-008-0270-4.
- [14] XIE Y, KRAUSE A, MAI C, et al. Weathering of wood modified with the N-methylol compound 1,3-dimethylol-4, 5-dihydroxyethyleneurea [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 89(2): 189–199. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.08.017.
- [15] 肖泽芳, 袁沛沛, 王清文, 等. 蔗糖/DMDHEU 改性对木材涂饰和老化性能的影响 [J]. *林业工程学报*, 2016, 1(4): 18–24. DOI: 10.13360/j.issn.2096-1359.2016.04.003.
- XIAO Z F, YUAN P P, WANG Q W, et al. Coating and weathering performance of wood modified with a mixing solution of sucrose and DMDHEU [J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2016, 1(4): 18–24.
- [16] HE X Y, XIAO Z F, FENG X H, et al. Modification of poplar wood with glucose crosslinked with citric acid and 1,3-dimethylol-4, 5-dihydroxy ethyleneurea [J]. *Holzforschung*, 2016, 70(1): 47–53. DOI: 10.1515/hf-2014-0317.
- [17] OBERHOFNEROVÁ E, PÁNEK M, GARCÍA-CIMARRAS A. The effect of natural weathering on untreated wood surface [J]. *Maderas Ciencia Y Tecnología*, 2017, 19(2): 173–184. DOI: 10.4067/s0718-221x2017005000015.
- [18] AGRETI G, BONIFAZI G, CALIENNO L, et al. Surface investigation of photo-degraded wood by colour monitoring, infrared spectroscopy, and hyperspectral imaging [J]. *Journal of Spectroscopy*, 2013(4): 1–13. DOI: 10.1155/2013/380536.
- [19] COGULET A, BLANCHET P, LANDRY V. The multifactorial aspect of wood weathering: a review based on a holistic approach of wood degradation protected by clear coating [J]. *BioResources*, 2018, 13(1): 2116–2138. DOI: 10.15376/biores.13.1.Cogulet.
- [20] PANDEY K K. A note on the influence of extractives on the photo-discoloration and photo-degradation of wood [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 87(2): 375–379. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.09.007.
- [21] COLOM X, CARRILLO F, NOGUÉS F, et al. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 80(3): 543–549. DOI: 10.1016/s0141-3910(03)00051-x.
- [22] LIONETTO F, DEL SOLE R, CANNOLETTA D, et al. Monitoring wood degradation during weathering by cellulose crystallinity [J]. *Materials*, 2012, 5(10): 1910–1922. DOI: 10.3390/ma5101910.

(责任编辑 莫弦丰)