

定向重组竹纤维素纤维/酚醛树脂复合材料的制备及其性能

李泽 何文 强瀚 王瑞 郭志豪 郭飞宇 曹济舟 芦梦婷

Preparation and properties of directionally reconstituted bamboo cellulose fiber/phenolic resin composites

LI Ze, HE Wen, QIANG Han, WANG Rui, GUO Zhihao, GUO Feiyu, CAO Jizhou, LU Mengting

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210114.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[AlB₂对高硅氧纤维/可瓷化酚醛树脂复合材料及其裂解产物力学性能的影响](#)

Effects of AlB₂ on mechanical properties of high silica fiber/ceramicizable phenolic resin composites and their pyrolysis products

复合材料学报. 2021, 38(1): 129–136 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200619.001>

[高透明羧甲基纤维素/纤维素纤维复合薄膜的制备及其力学性能](#)

Preparation and mechanical properties of highly transparent carboxymethyl cellulose/cellulose fiber composite films

复合材料学报. 2018, 35(6): 1574–1581 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170714.002>

[2.5D石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料的制备与烧蚀性能](#)

Preparation and ablation performance of 2.5D quartz fiber reinforced boron phenolic resin ceramizable composites

复合材料学报. 2020, 37(4): 767–774 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190730.002>

[膨胀石墨/酚醛树脂-聚乙烯醇缩丁醛复合双极板的制备与性能](#)

Preparation and properties of expanded graphite/phenolic resin-polyvinyl butyral composite bipolar plates

复合材料学报. 2018, 35(11): 2950–2957 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180316.002>

[氧化纳米纤维素增强再生纤维素全纤维素复合薄膜的制备及性能](#)

Preparation and properties of all-cellulose composite films with oxidized cellulose nanofibrils reinforcing regenerated cellulose

复合材料学报. 2020, 37(7): 1657–1666 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191120.003>

[竹纤维组合形态对竹纤维/聚丙烯复合材料性能的影响](#)

Effect of combination forms of bamboo fiber on properties of bamboo fiber/polypropylene composites

复合材料学报. 2019, 36(11): 2561–2567 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190121.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210114.001

定向重组竹纤维素纤维/酚醛树脂复合材料的制备及其性能



分享本文

李泽, 何文*, 强瀚, 王瑞, 郭志豪, 郭飞宇, 曹济舟, 芦梦婷
(南京林业大学 材料科学与工程学院, 南京 210037)

摘要: 研究以毛竹为原料, 首先通过不同程度的脱木素处理制备成块状的定向竹纤维素纤维, 然后进行酚醛树脂浸渍, 最后高温热压成定向重组竹纤维素纤维/酚醛树脂复合材料 (DBSP)。SEM、FTIR、XRD 等检测显示随着脱木素时间的增加, 木素含量逐渐降低, 纤维素结晶度逐渐增加, 竹材细胞壁变薄, 并逐步被分离成微米级的定向竹材纤维素纤维。同时, 研究指出随着脱木素处理时间的增加, DBSP 的力学性能被显著提高, 吸水率、尺寸稳定性均得到明显的改善。其中, 脱木素处理 6 h 后的竹纤维素纤维制备的 DBSP 表现出优异的综合性能, 其拉伸强度和静曲强度分别达到 254.3 MPa 和 176.8 MPa, 24 h 吸水率为 5.83%, 24 h 吸水厚度和宽度膨胀率分别为 2.28% 和 0.76%, 因此, 作为一种高性能的竹重组复合材料, 可广泛应用于风力发电机叶片、汽车车身制造等领域。

关键词: 竹纤维素纤维; 定向重组; 酚醛树脂; 脱木素; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)10-3228-09

Preparation and properties of directionally reconstituted bamboo cellulose fiber/phenolic resin composites

LI Ze, HE Wen*, QIANG Han, WANG Rui, GUO Zhihao, GUO Feiyu, CAO Jizhou, LU Mengting
(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Bamboo cellulose fiber was prepared via deligninified treatment at different times, then was impregnated with phenolic resin, finally was fabricated into the directionally reconstituted bamboo cellulose fiber/phenolic resin composites (DBSP) under hot pressing. SEM, FTIR, and XRD tests indicate that with the increase of delignification time, the lignin content gradually decreases, the crystallinity of cellulose gradually increases, and the bamboo cell wall also becomes thinner, finally the bamboo cell wall is separated into micron-scale oriented bamboo cellulose fibers. Moreover, the performance tests display that the mechanical strength, water absorption and dimensional stability of DBSP are significantly improved with the increase of delignification time. Among them, DBSP (6 h) shows excellent comprehensive performance, in which the tensile strength and modulus of rupture are up to 254.3 MPa and 176.8 MPa, respectively; the water absorption of 24 h is decreased to 5.83%, and the absorbing water thickness and width expansion rate are 2.28% and 0.76%, respectively. Therefore, as a kind of high-performance bamboo orientation recombined composites, it could be widely used in wind turbine blades, automotive body and other fields.

Keywords: bamboo cellulose fiber; orientation recombination; phenolic resin; delignification treatment; mechanical properties

纤维增强复合材料是由各种高性能增强材料 瓷等基体复合而成。通常纤维增强复合材料具有如纤维、织物、颗粒等与各种聚合物、金属、陶 比模量高、比强度高优点^[1-2], 是适应现代科技

收稿日期: 2020-11-16; 录用日期: 2021-01-04; 网络首发时间: 2021-01-14 14:22:00
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210114.001>
基金项目: 郴州国家可持续发展议程创新示范区建设专项-新型竹重组材料制备关键技术与产业化 (2019sfq33); 湖南创新型省份建设专项-高性能竹重组材料生产关键技术与产业化 (S2019GXZDGY0500)
通信作者: 何文, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为生物质复合材料 E-mail: hewen2011@njfu.edu.cn
引用格式: 李泽, 何文, 强瀚, 等. 定向重组竹纤维素纤维/酚醛树脂复合材料的制备及其性能 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(10): 3228-3236.
LI Ze, HE Wen, QIANG Han, et al. Preparation and properties of directionally reconstituted bamboo cellulose fiber/phenolic resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(10): 3228-3236(in Chinese).

发展并具有极大生命力的新材料。传统纤维增强复合材料是以玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维等不可再生的纤维为主^[3-5]。近年来,随着环保问题的突出及生态环保材料需求的日益增长,为了实现资源的可持续循环再利用,人们开始将焦点集中在一些低成本、产量丰富的天然纤维材料上^[6-7]。

木材与竹材都是一种低成本、产量丰富且具有可持续性的天然纤维资源,长期以来一直被用作建筑和家具材料^[8-9]。相对于木材来说,竹材生长迅速、生长周期短,3~5年即可成材,且一经栽培便可永续成林^[10]。同时,竹材具有收缩性小、强度高等特点,其抗拉强度约为木材的2.0~2.5倍;抗压强度为木材的1.2~2.0倍^[11]。因此,基于上述优点,竹材纤维被认为是一种理想的增强材料。

通常,竹纤维是通过将竹片或竹刨花进行化学分解、蒸汽爆破或机械分离等方式获得的竹材短纤维^[12-14]。然而,这些分离方法通常会破坏天然竹纤维的定向排列,因此,对复合材料的增强效果具有一定局限性。同时,竹短纤维的制备工艺相对复杂,且加工能耗大,实际应用的附加值不高。本研究拟直接以竹材为原料,首先对竹材通过脱木素处理制备成块状的具有不同形态的定向竹纤维素纤维,然后以酚醛树脂为胶黏剂,最后高温热压成定向重组竹纤维素纤维/酚醛树脂复合材料,重点研究了脱木素处理工艺对定向竹纤维素纤维的结构及复合材料性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

毛竹 (*Phyllostachys pubescens*, 密度 0.674 g/cm³, 含水率 18%~24%), 取自浙江省诸暨市, 所有竹片均按统一高度取材; H₂O₂(AR, 质量分数: 30wt%, 国药集团化学试剂有限公司)、乙酸 (CH₃COOH, AR, 质量分数≥99.5wt%, 南京化学试剂股份有限公司)、乙醇 (C₂H₆O, AR, 质量分数≥99.7wt%, 国药集团化学试剂有限公司)、酚醛树脂(固含量: 46%, 黏度: 30 mPa•s), 取自浙江永裕家居股份有限公司, 去离子水(实验室自制)。

1.2 定向重组竹纤维素纤维/酚醛树脂复合材料 (DBSP) 的制备

1.2.1 块状定向竹纤维素纤维的制备

将毛竹去除青、黄后制备成 200 mm(L)×20 mm(W)×3 mm(H) 的竹条 (BS), 然后在 80℃ 下

真空干燥至含水率为 6%~8%。将竹条放入乙酸/H₂O₂ 混合溶液(体积比为 1 : 1) 中抽真空浸渍 0.5 h (真空度为-0.09 MPa) 后, 取出容器放入 80℃ 的水浴锅中加热脱除木质素处理, 反应每进行 1 h 后更换新鲜的乙酸/H₂O₂ 混合溶液, 处理时间分别为 2 h、4 h、6 h、8 h, 获得的脱木素样品分别标记为 DBS₂、DBS₄、DBS₆、DBS₈(表 1), 再将所有样品置入乙醇/去离子水混合溶液(质量比为 1 : 1) 中震荡清洗 2 h, 重复此过程 4~6 次, 去除样品中残留的反应液。最后, 将洗至中性的样品进行冷冻干燥 24 h (冷阱温度: -51℃, 真空度为 999 Pa), 即获得不同脱木素处理的块状定向竹纤维素纤维。

1.2.2 定向重组竹纤维素纤维/酚醛树脂复合材料 (DBSP) 的制备

将上述步骤制备的块状定向竹纤维素纤维放入酚醛树脂中, 使样品完全没入酚醛树脂液面下浸渍 10~15 min, 然后放入真空浸渍罐中抽真空浸渍 6 min(真空度为-0.09 MPa), 取出样品陈放 2~3 h 后淋干, 再放入真空干燥箱中在 60℃ 下干燥至含水率为 12%~14%。称取定量的酚醛树脂浸渍的竹纤维素纤维, 按竹材全顺纹方向装入自制模具中 (200 mm(L)×20 mm(W)×20 mm(H)), 放入平板硫化机中在 0.5 MPa 下冷压 15 min 后成型, 随后将压机升高温度至 120℃, 升温速率为 20℃/min, 热压时间为 12 min, 单位压力为 4 MPa, 最后分阶段降压并冷却至 40℃ 左右脱模, 得到不同的 DBSP, 分别标记为 DBSP₂、DBSP₄、DBSP₆、DBSP₈。同时, 未处理竹条也按照相同工艺模压成型, 标记为 BSP(表 1)。

1.3 表征

傅里叶红外光谱 (FTIR) 测试: 将所有定向竹纤维素纤维进行 FTIR(VERTEX80V, Bruker, 德国) 检测, 将样品粉碎成长度约 80 μm, 然后与

表 1 竹纤维素纤维 (DBS) 和定向重组竹纤维素纤维/酚醛树脂复合材料 (DBSP) 的样品名称

Delignification time/h	DBS	DBSP
0	—	DBSP
2	DBS ₂	DBSP ₂
4	DBS ₄	DBSP ₄
6	DBS ₆	DBSP ₆
8	DBS ₈	DBSP ₈

KBr 粉末按 1 : 100 比例 (质量比) 均匀混合后, 在单位压力 15 MPa 下常温压制成薄片, 测定范围为 4 000~400 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹。

化学成分测定: 采用化学组分测定仪 (F800 纤维测定仪, 海能, 中国) 测量脱木质素处理竹条的化学组分, 并利用 Van Soest 法计算样品中的纤维素、半纤维素和木质素的相对含量。

X-射线衍射仪 (XRD) 检测: 采用 XRD(Ultima IVX, Rigaku, 日本) 检测定向竹纤维素纤维的晶体结构变化情况, 将所有样品粉碎成长度约 80 μm 后并烘至绝干, Cu 为射线源, λ=0.15406 nm, 步长为 2θ=0.01°, 测试电压、电流分别为 40 kV、30 mA, 扫描范围 2θ 为 5°~40°, 扫描速率 5°/min。

扫描电子显微镜 (SEM) 观察: 通过 SEM(Quanta 200, FEI, 美国) 对所有样品的横截面 (距端头 2 cm 处沿横向切断) 和纵向 (距表面 3 mm 处沿纵向切割) 的微观构造进行观察, 扫描电压为 15 kV。

力学性能检测: 利用万能力学试验机 (CMT4304, 新三思, 中国 (深圳)) 测试所有复合材料的力学性能。纵向拉伸强度测定标准参考标准 GB/T 1040—2018^[15], 样品尺寸为 100 mm(L)×6 mm(B)×2 mm(H), 拉伸速率为 2 mm/min, 每组试件为 6 个。抗弯性能测定标准参考标准 GB/T17657—2013^[16], 样品尺寸为 100 mm(L)×18 mm(B)×5 mm(H), 运行速率

为 2 mm/min, 每组试件为 6 个。

24 h 吸水率和尺寸稳定性: 参考 GB/T 17657—2013^[16]。试件尺寸为 20 mm(L)×20 mm(B)×2 mm(H), 将试件置于温度 (20±2)°C、相对湿度 (65±5)% 环境中至质量恒定, 随后浸于 pH 值为 7.0±1.0、温度为 (20±1)°C 的水槽中, 在试验期间温度保持不变。浸渍 24 h 后取出试件, 擦去表面附着的水, 每组试件测试 6 个, 取平均值, 分别计算其 24 h 吸水率, 24 h 吸水厚度和宽度膨胀率。

2 结果与讨论

2.1 脱木素时间对定向竹纤维素纤维结构及组分的影响

2.1.1 脱木素时间对定向竹纤维素纤维微观结构的影响

图 1 为所有样品的横截面和纵向的微观结构。图 1(a) 为未处理竹材的细胞在横截面规则排列, 细胞壁层次清晰, 且相邻细胞壁之间紧密连接, 未有间隙出现。脱木素 2 h 后 (图 1(b)), 竹材细胞壁变薄, 且细胞壁开始出现分层结构, 细胞之间也出现明显的间隙。随着脱木素时间的进一步增加, 竹材细胞壁显著变薄, 且细胞壁分层明显, 相邻细胞壁之间空隙进一步增大 (图 1(c)); 脱木质素 6 h 时后, 细胞壁之间的连接已完全脱离,

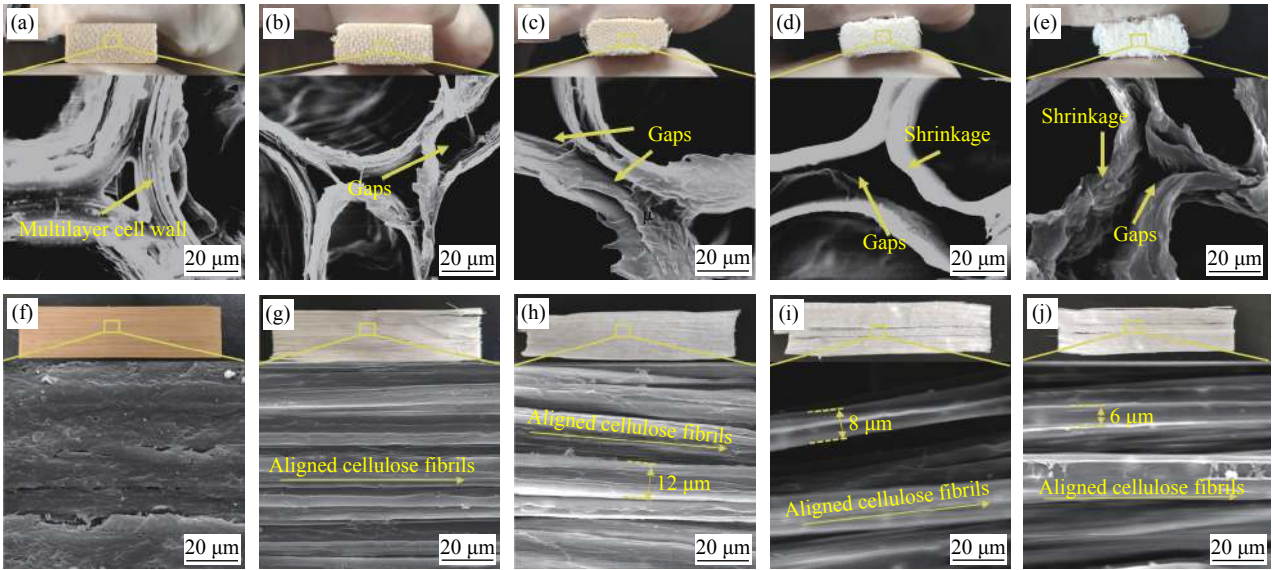


图 1 竹条 (BS) 和所有脱木素竹条 (DBS) 的实物、横截面及纵向微观结构

((a)、(f) BS 的实物、横截面和纵向微观结构; (b)-(e) DBS₂、DBS₄、DBS₆、DBS₈ 的实物和横截面微观结构;

(g)-(j) DBS₂、DBS₄、DBS₆、DBS₈ 的实物和纵切面的微观结构)

Fig. 1 SEM micrographs of bamboo splint (BS) and all decanted bamboo strip (DBS) specimens on the cross sections and longitudinal sections ((a), (f) SEM micrographs of BS on the cross sections and longitudinal sections; (b)-(e) SEM micrographs of DBS₂, DBS₄, DBS₆ and DBS₈ on the cross sections; (g)-(j) DBS₂, DBS₄, DBS₆ and DBS₈ on the longitudinal sections)

细胞完全以纤维的形式单独存在，同时，细胞壁明显变薄且无分层现象。然而，随着脱木素增至 8 h 时，竹材细胞明显溃塌，细胞壁呈现出严重的皱缩现象，这主要是由于氧化时间过长，除了木质素被去除外，细胞壁中的半纤维素也被逐渐去除，导致细胞壁缺少粘结和支撑成分，从而发生皱缩和崩溃现象。

同样地，样品的纵向观察显示，未处理竹片呈现出浅黄色，且竹材纤维完全被胶质包裹，竹材细胞之间连接紧密(图 1(f))；然而，脱木素处理后，竹条颜色逐渐变白，包裹于纤维表面及纤维之间的胶质成分被去除，逐渐呈现出单根纤维的形态，并且纤维直径逐渐减小；脱木素时间为 6 h 时，竹材细胞完全以单根纤维形态按纵向定向排列，纤维直径在 5~10 μm 范围内(图 1(i))。进一步地，随着脱木素时间达到 8 h 时(图 1(j))，纤维表面呈现出明显的裂隙，且弯曲和断裂现象严重。

2.1.2 脱木素时间对定向竹纤维素纤维化学结构及组分的影响

图 2 为 BS 和所有 DBS 的 FTIR 光谱。BS 的 FTIR 图谱显示了竹材化学组分的典型特征峰，在 1 605 cm⁻¹、1 508 cm⁻¹ 处出现的吸收峰是由木质素中的芳香族骨架振动而引起^[17]；在 1 330 cm⁻¹ 的吸收峰主要是由丙苯烷中芳香环的 C—H 与 C—O 基团弯曲振动而引起^[18]；1 462 cm⁻¹ 处呈现的特征峰归因于丙苯烷芳香环中不对称 C—H 弯曲振动^[19]。然而，随着木质素的脱除，DBS₂ 的 FTIR 中木质素的所有特征峰强度明显减弱，而 DBS₄ 中除了 1 508 cm⁻¹、1 330 cm⁻¹ 出现微弱的吸收峰，其他木质素特征峰均已消失；而当脱木素超过 6 h 时，即 DBS₆ 和 DBS₈ 的 FTIR 图谱中所有木质素的吸收峰完全消失，表明竹材中的木质素基本被完全脱除。另一方面，所有样品在 3 430 cm⁻¹、2 913 cm⁻¹ 和 1 160 cm⁻¹ 处均呈现出典型的纤维素特征峰，这些吸收峰主要是由葡萄糖分子中—OH 和 C—O—C 伸缩振动而引起^[20-21]。并且，这些特征峰的强度和位置并未改变，表明脱木素处理并未破坏纤维素的化学结构。此外，所有样品在 1 730 cm⁻¹ 处仍呈现出典型的半纤维素特征峰^[22]，而 DBS₆ 和 DBS₈ 所属峰的强度有一定程度的降低，可能是由于较长的氧化时间导致部分半纤维素发生降解。

同时，采用 Van Soest 法定量测定了不同脱木质素处理后竹材的化学组分^[23]，如表 2 所示。未

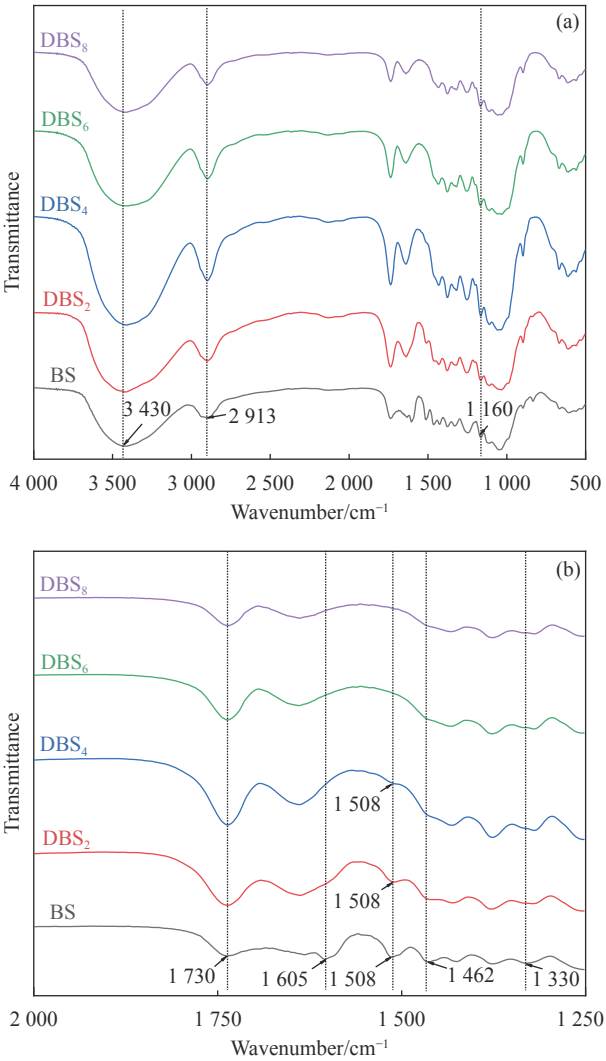


图 2 BS 和 DBS 的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of BS and DBS
((a) 4 000-500 cm⁻¹; (b) 2 000-1 250 cm⁻¹)

处理竹条的纤维素、半纤维素、木质素相对含量分别为 55.85wt%、20.56wt%、22.27wt%。随着脱木素时间的增加，木质素的相对含量逐渐减少，当处理时间为 6 h 时，木质素相对减少至 1wt%，而在 8 h 时，其相对含量降到 0.05wt%。然而，半纤维素的相对含量也由于 H₂O₂ 的强氧化作用也随着处理时间的增加而降低，当处理时间为 8 h 时，

表 2 脱木素处理对竹条化学组分的影响
Table 2 Effect of delignification treatment of bamboo strips on chemical composition

Sample	Hemicellulose/wt%	Cellulose/wt%	Lignin/wt%
BS	20.56	55.85	22.27
DBS ₂	16.98	70.08	11.32
DBS ₄	11.33	78.47	8.28
DBS ₆	10.63	85.48	1.02
DBS ₈	9.16	89.66	0.05

其相对含量急剧下降,约9wt%;相反,竹材中纤维素的相对含量逐渐增加,当处理时间为8h时,其相对含量达到89%。竹材化学组分的定量测定也与FTIR分析结果相一致。

2.1.3 脱木素时间对定向竹纤维素纤维晶体结构的影响

图3为BS和DBS的XRD图谱。所有样品在2θ为15.8°、22.5°和34.6°处均出现的衍射峰,分别

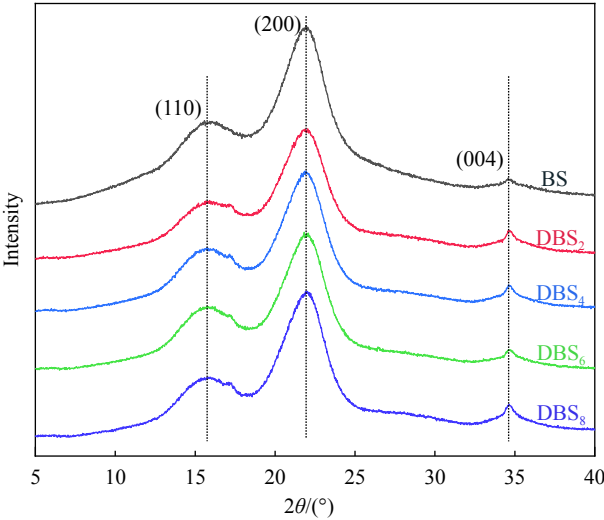


图3 BS和DBS的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of BS and DBS

对应纤维素的 I_{010} 、 I_{200} 和 I_{004} 晶面,呈现出了典型的纤维素I晶型结构,结果表明竹材纤维素的晶体结构未被破坏^[24]。另一方面,随着脱木素时间的增加, I_{200} 晶面衍射峰的强度明显增大。根据Segal方法计算出的所有样品的相对结晶度^[25],如表3所示,BS的结晶度为53.99%,DBS₂结晶度增加到54.64%,随着脱木素时间的进一步增加,样品结晶度逐渐增大,DBS₆结晶度达到最大值58.22%,而DBS₈有轻微的减小,这主要是由于在脱木素处理过程中,随着木质素的移除,氧化剂渗透进纤维素的结晶区中,导致部分结晶区酸解而导致结晶度有轻微的下降。

2.2 DBSP的结构及性能

2.2.1 DBSP的微观结构

图4为所有DBSP及竹条/酚醛树脂复合材料(BSP)样品的横截面微观结构。图4(a)为BSP的

表3 BS和DBS的结晶度

Table 3 Crystallinity of BS and DBS

Sample	Relative crystallinity/%
BS	53.99
DBS ₂	54.64
DBS ₄	57.88
DBS ₆	58.22
DBS ₈	57.66

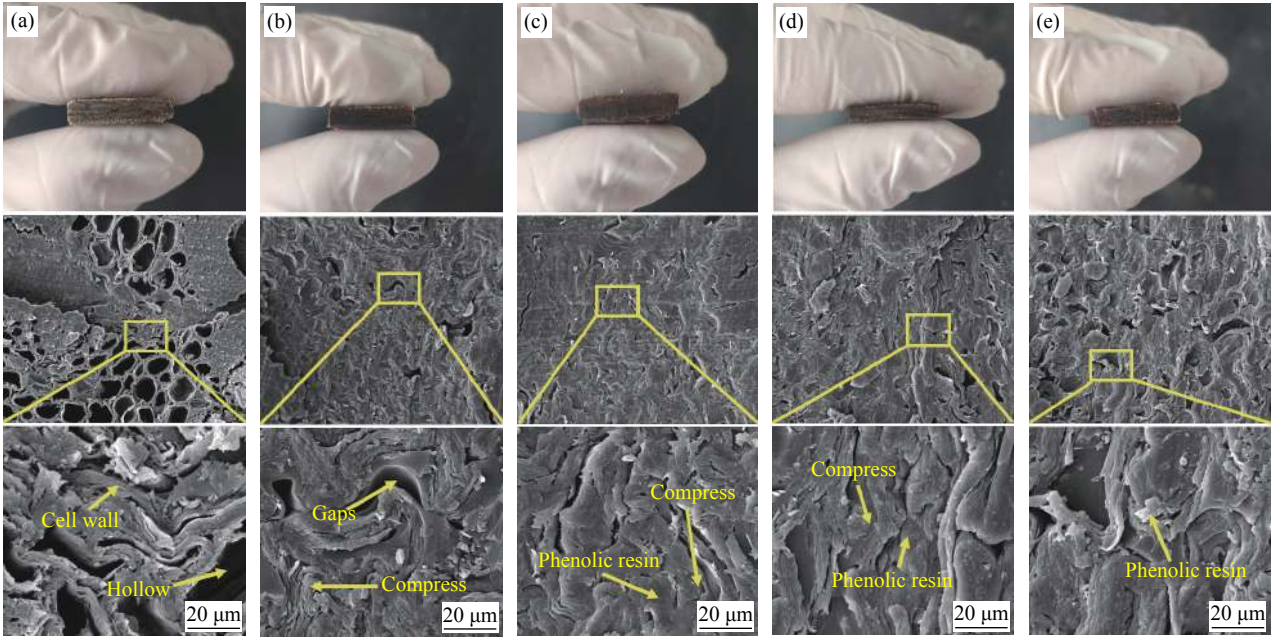


图4 竹条/酚醛树脂复合材料(BSP)与所有DBSP样品的横截面微观结构

((a)BSP的实物和微观结构;(b)-(e)DBSP₂、DBSP₄、DBSP₆、DBSP₈的实物、放大400倍和放大2000倍的微观结构)

Fig. 4 Microstructures of the cross section of the bamboo splint/phenolic resin composites (BSP) and DBSP specimens

((a) Microstructure of the BSP specimen on the cross section; (b)-(e) Physical pictures and the microstructures of DBSP₂, DBSP₄, DBSP₆ and DBSP₈ with the magnification of 400 times and 2000 times)

部分细胞腔和细胞间隙未被酚醛树脂填充, 且细胞壁中由于木素的存在很难被压缩, 密实化程度较差。DBSP₂、DBSP₄(图 4(b)、图 4(c)) 显示竹材细胞腔已被酚醛树脂完全填充, 竹纤维的细胞壁已基本被压缩, 只有少量细胞间隙存在。在 DBSP₆ 中酚醛树脂更容易渗透到细胞壁中, 并在细胞间隙与细胞腔中均匀分布, 经过密实化处理后, 纤维之间的空隙被消除, 横断面呈现相互交织的层状结构, 如图 4(d) 所示。然而, DBSP₈(图 4(e)) 尽管也显示出了较好的密实化结构, 但是其细胞壁已被完全压溃, 在细胞腔或细胞间隙中固化的酚醛树脂占据了横断面的大部分体积。图 5 为 BSP 和 DBSP 的密度。天然竹材的密度为 0.64 g/cm³, 经过酚醛树脂填充并压缩固化后, 定向重组竹纤维素纤维的密度增加到 0.94 g/cm³, 而所有 DBSP 的密度明显高于 BSP, 且逐渐增大, DBSP₆ 的密度达到了最大值 1.19 g/cm³。

2.2.2 DBSP 的力学性能

图 6 为天然竹材、BSP 及所有 DBSP 的力学性能。图 6(a) 为拉伸应力-应变曲线, 图 6(b)、图 6(c) 分别为拉伸强度和拉伸模量。可知, 所有 DBSP 的拉伸强度和模量值明显高于 BSP, 且随着脱木素时间的增加而逐渐升高。DBSP₆ 显示出最高的拉伸强度和模量, 分别为 254.3 MPa 和 26.5 GPa, 比 BSP 分别增长了 89.7% 和 108.6%, 相比天然竹

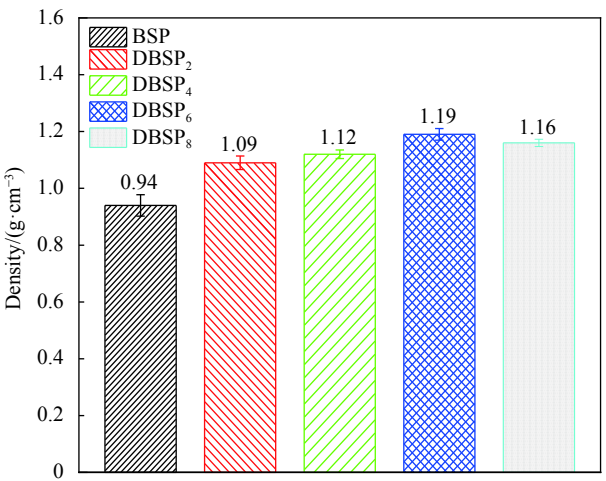


图 5 BSP 和所有 DBSP 样品的密度

Fig. 5 Density changes of BSP and all DBSP specimens

材增长了 142.7% 和 147.7%。图 6(d) 为所有 DBSP、BSP 及天然竹材的弯曲应力-应变曲线, 图 6(e)、图 6(f) 分别为静曲强度和弹性模量值。相似地, DBSP 的静曲强度与弹性模量均高于 BSP 和天然竹材, 且随着脱木素时间的增加而逐渐增加。同样地, DBSP₆ 呈现出最高的静曲强度与弹性模量值, 分别为 176 MPa 和 16.3 GPa, 相比 BSP 分别增长了 58.6% 和 41.7%, 比天然竹材分别增长了 83.8% 和 91.8%。经过脱木素处理后, 竹材细胞壁孔隙率增加, 胞间层基本被移去, 形成微米级的定向

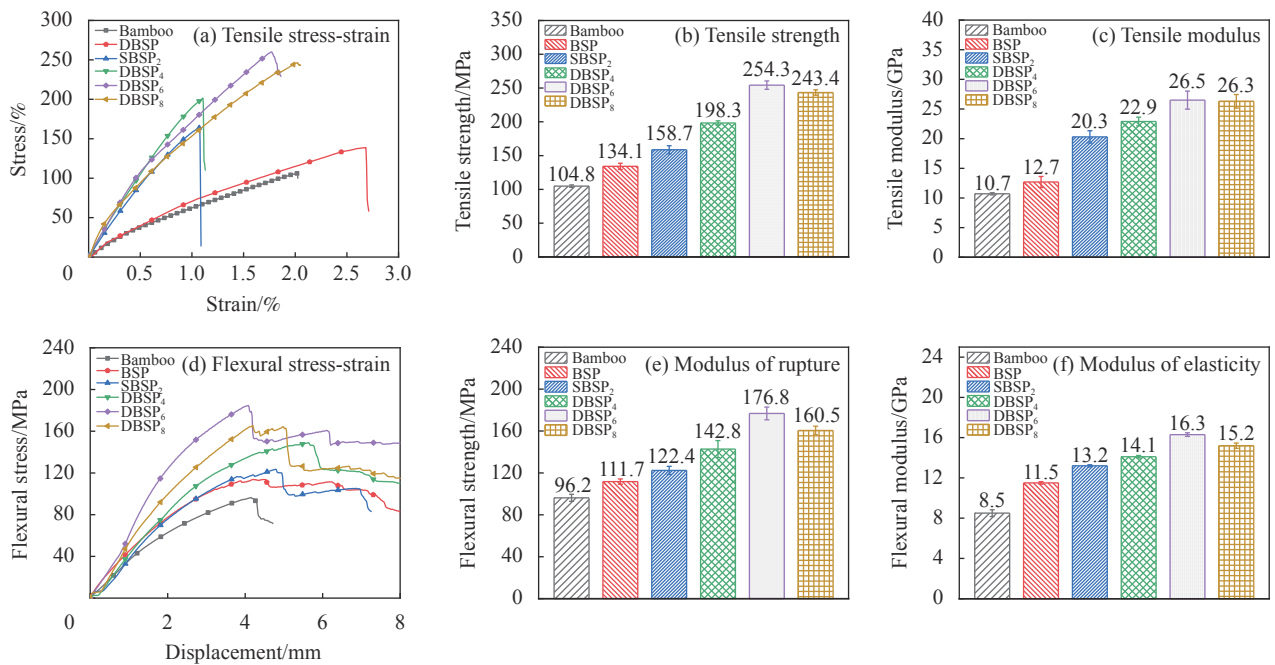


图 6 天然竹材、BSP 和 DBSP 的力学性能

Fig. 6 Mechanical properties of natural bamboo, BSP and DBSP specimens

竹材纤维素纤维，因此酚醛树脂更容易浸渍到细胞间隙和细胞壁中，经过定向重组后，竹材纤维素纤维相互交联，再经过高压密实化处理下，材料密度逐渐增加，最终导致材料的力学性能显著增加。然而，相比 DBSP₆，DBSP₈ 的力学性能有轻微的降低，这是由于过度的脱木素处理导致纤维素的结晶区遭受轻微的破坏，从而影响复合材料的力学性能。因此，通过本研究获得的 DBSP₆，作为一种轻质的高强度材料，可用于风力发电机叶片及汽车车身、座椅架等制造领域。

2.2.3 DBSP 的吸水性及尺寸稳定性

图 7 为 BSP 及所有 DBSP 的 24 h 吸水率、24 h 厚度膨胀率与 24 h 宽度膨胀率。可以看出，BSP 显示了较高的吸水率为 17.11%，随着脱木素时间的增加，DBSP 的吸水率急剧下降，DBSP₆ 与 DBSP₈ 均显示了最低的吸水率，仅为 5.83% 和 5.21%。同时，随着脱木素时间的增加，DBSP 的厚度、宽度膨胀率也呈现明显的下降趋势，24 h 吸水厚度膨胀率由 BSP 的 16.42% 降低到 2.28%(DBSP₆)，而吸水宽度膨胀率由原来的 5.33% 降低到 0.76% (DBSP₆)。竹材中由于含有大量的亲水性游离羟基，水分可以充分进入细胞壁和细胞腔，细胞壁中无定型区域的纤维素分子链的氢键极易被打开，而发生膨胀，最终导致竹材的体积的增加。随着木质素逐渐减少，细胞壁上孔隙率增加，为酚醛树脂的渗入提供了空间导致竹材纤维完全被酚醛树脂覆盖，阻挡了水分的进入；另一方面，经过高温重组后，DBSP 密实化程度提高，减少了水分传输路径，进一步抑制了水分吸收体积膨胀。

3 结论

(1)随着脱木素时间的增加，毛竹中木质素被完全脱除，且保持了完整的纤维素 I 晶型结构，随着脱木质素时间的增加，竹材中的薄壁细胞间隙逐渐增大，木质素含量逐渐减小，仅留下支撑细胞形态的纤维素骨架，纤维素结晶度逐渐增加。脱木素 6 h 后，竹材已基本被分离成微米级的定向竹纤维素纤维。

(2)随着脱木素时间的增加，酚醛树脂更容易浸渍到细胞间隙及细胞腔中，纤维之间结合逐渐紧密，定向重组竹纤维素纤维/酚醛树脂复合材料的横断面呈现相互交织的层状结构，且复合材料的密度也逐渐增大。定向重组竹纤维素纤维/酚醛树脂复合材料 (6h) 密度达到最大值，约 1.19 g/cm³，

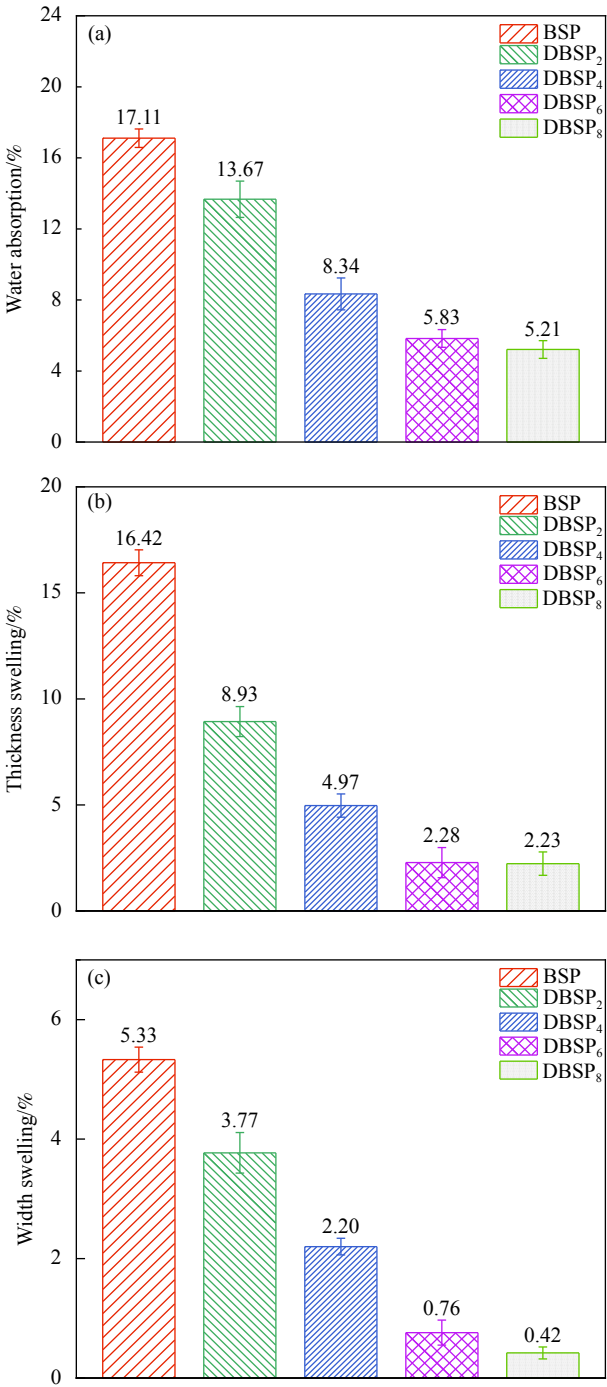


图 7 BSP 和 DBSP 样品的吸水率和尺寸稳定性
((a) BSP 和所有 DBSP 的 24 h 吸水率; (b) BSP 和所有 DBSP 的 24 h 吸水厚度膨胀率; (c) BSP 和所有 DBSP 的 24 h 吸水宽度膨胀率)
Fig. 7 24 h water absorption and dimensional stability of BSP and DBSP specimens
((a) 24 h water absorption of the BSP and DBSP specimens; (b) Thickness expansion rate of 24 h water absorbing of the BSP and DBSP specimens; (c) Width expansion rate of 24 h water absorbing of the BSP and DBSP specimens)

并且显示出优异的综合性能，其拉伸强度和模量高达 254 MPa 和 26.5 GPa，相比竹条/酚醛树脂复

合材料提高了 89.7% 和 108.6%; 定向重组竹纤维素纤维/酚醛树脂复合材料 (6 h) 的静曲强度与弹性模量分别为 176 MPa 和 16.3 GPa, 比竹条/酚醛树脂复合材料分别提高了 58.6% 和 41.7%; 同时, 定向重组竹纤维素纤维/酚醛树脂复合材料 (6 h) 显示出低的吸水性和高的尺寸稳定性。

参考文献:

[1] KU H, WANG H, PATTARACHAIYAKOOP N, et al. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2011, 42(4): 856-873.

[2] UNTERWEGER C, BRÜGGEMANN O, FÜRST C. Synthetic fibers and thermoplastic short-fiber-reinforced polymers: Properties and characterization[J]. *Polymer Composites*, 2014, 35(2): 227-236.

[3] UMAMHESHWAR RAO R S, MAHENDER T. Mechanical properties and optimization of processing parameters for epoxy/glass fiber reinforced composites[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 19: 489-492.

[4] 水兴瑶, 刘猛, 朱曜峰, 等. 水性上浆剂对碳纤维表面及碳纤维/环氧树脂复合材料界面性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(2): 273-279.

SHUI Xingyao, LIU Meng, ZHU Yaofeng, et al. Effect of waterborne sizing agent on carbon fiber surface and properties of carbon fiber/epoxy composites interface[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(2): 273-279(in Chinese).

[5] PATTERSON B A, MALAKOOTI M H, LIN J, et al. Aramid nanofibers for multiscale fiber reinforcement of polymer composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 161: 92-99.

[6] WEI J, MEYER C. Degradation mechanisms of natural fiber in the matrix of cement composites[J]. *Cement and Concrete Research*, 2015, 73: 1-16.

[7] PICKERING K L, EFENDY M G A, LE T M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 83: 98-112.

[8] SCURLOCK J M O, DAYTON D C, HAMES B. Bamboo: An overlooked biomass resource[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2000, 19(4): 229-244.

[9] 张玉红, 蔡基伟, 李珍. 竹材力学性能及阻燃性能的改善[J]. *化学研究*, 2018, 29(2): 197-201.

ZHANG Yuhong, CAI Jiwei, LI Zhen. Research on improving mechanical and flame retardant properties of bamboo[J]. *Chemical Research*, 2018, 29(2): 197-201(in Chinese).

[10] 陈复明, 王戈, 程海涛, 等. 新型竹纤维复合材料的研发[J]. *东北林业大学学报*, 2016, 44(2): 80-85.

CHEN Fuming, WAGN Ge, CHENG Haitao, et al. Development of advanced bamboo fiber based composites material[J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2016, 44(2): 80-85(in Chinese).

[11] 罗蓓, 何蕊, 杨燕, 等. 竹材资源分布及其在建筑中的应用[J]. *西南林业大学学报(社会科学)*, 2019, 3(5): 44-47.

LUO Bei, HE Rui, YANG Yan, et al. Distribution of bamboo resource and its application in architecture[J]. *Journal of Southwest Forestry University(Social Sciences)*, 2019, 3(5): 44-47(in Chinese).

[12] OKUBO K, FUJII T, YAMAMOTO Y. Development of bamboo-based polymer composites and their mechanical properties[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004, 35(3): 377-383.

[13] 李文豪, 吴义强, 李萍, 等. 竹纤维/聚乳酸可降解复合材料相容界面构建进展[J]. *材料导报*, 2018, 32(17): 3076-3082.

LI Wenhao, WU Yiqiang, LI Ping, et al. Construction of compatible interfaces for BF/PLA biodegradable composites: A review[J]. *Materials Review*, 2018, 32(17): 3076-3082(in Chinese).

[14] 何文, 宋剑刚, 汪涛, 等. 热油处理对重组竹性能的影响[J]. *林业工程学报*, 2017, 2(5): 15-19.

HE Wen, SONG Jiangang, WANG Tao, et al. Effect of heat oil treatment on bamboo scrimber properties[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2017, 2(5): 15-19(in Chinese).

[15] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 拉伸性能的测定: GB/T 1040—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.

Standardization Administration of the People's Republic of China. *Plastics—Determination of tensile properties: GB/T 1040—2018*[S]. Beijing: China Standards Press, 2019(in Chinese).

[16] 中国国家标准化管理委员会. 人造板及饰面人造板理化性能试验方法: GB/T 17657—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.

Standardization Administration of the People's Republic of China. *Test methods of evaluating the properties of wood-based panels and surface decorated wood based panels: GB/T 17657—2013*[S]. Beijing: China Standards Press, 2014(in Chinese).

[17] LI Z, CHEN C, MI R, et al. A Strong, tough, and scalable structural material from fast-growing bamboo[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(10): 1906308.

[18] HE W, ZHANG X, YU C, et al. Synthesis of bamboo/polyaniline composites by in situ polymerization and their characteristics[J]. *Bioresources*, 2015, 10(2): 2969-2981.

[19] NISHIDA M, TANAKA T, MIKI T, et al. Multi-scale instrumental analyses for structural changes in steam-treated

bamboo using a combination of several solid-state NMR methods[J]. [Industrial Crops and Products](#), 2017, 103: 89-98.

[20] GAO K, SHAO Z, WU X, et al. Cellulose nanofibers/reduced graphene oxide flexible transparent conductive paper[J]. [Carbohydrate Polymers](#), 2013, 97(1): 243-251.

[21] 吴波, 陈梦唯, 吴永亮, 等. 纳米纤维素/还原氧化石墨烯透明导电薄膜的制备及表征[J]. 林业工程学报, 2019, 4(2): 106-112.

WU Bo, CHEN Mengwei, WU Yongliang, et al. Fabrication and characteristics of cellulose nano-fibrils/reduced graphene oxide transparent conductive films[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2019, 4(2): 106-112(in Chinese).

[22] KALALI E N, HU Y, WANG X, et al. Highly-aligned cellulose fibers reinforced epoxy composites derived from bulk natural bamboo[J]. [Industrial Crops and Products](#), 2019, 129: 434-439.

[23] 李朝英, 郑路, 杨文娟, 等. 用范氏法测定多类植物中酸性洗涤木质素的影响因素研究[J]. 江西农业学报, 2019, 31(3): 61-64.

LI Chaoying, ZHENG Lu, YANG Wenjuan, et al. Research on factors affecting determination of acid detergent lignin in many types of plants by using van soest method[J]. *Acta Agriculturae Jiangxi*, 2019, 31(3): 61-64(in Chinese).

[24] FRENCH A D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs[J]. [Cellulose](#), 2014, 21(2): 885-896.

[25] 马晓娟, 黄六莲, 陈礼辉, 等. 纤维素结晶度的测定方法[J]. 造纸科学与技术, 2012(2): 75-78.

MA Xiaojuan, HUANG Liulian, CHEN Lihui, et al. Determination methods for crystallinity of cellulose[J]. *Paper Science & Technology*, 2012(2): 75-78(in Chinese).