

碱性脱脂处理对马尾松单板表面特性的影响

卫佩行, 周定国

(南京林业大学 木材工业学院, 江苏 南京210037)

摘要: 对马尾松 *Pinus massoniana* 单板进行氢氧化钠碱液脱脂处理, 借助电子自旋振动波谱仪、扫描电镜和表面张力仪分析脱脂处理对马尾松单板表面特性因子的影响。结果表明: 稀碱脱脂处理以后, 马尾松单板的自由基峰强度降低, 但是马尾松单板脱脂前后自由基浓度分别为 17.649 4 和 17.672 8, 几乎没有变化; 脱脂前后马尾松单板表面形貌的变化发现, 稀碱脱脂处理大大降低了木材的脂含量, 但是会增大木材表面粗糙度; 脱脂处理以后, 马尾松单板表面接触角变小, 表面自由能增加了 8.63%。图 5 表 2 参 11

关键词: 木材学; 碱性; 脱脂处理; 马尾松单板; 表面特性

中图分类号: S781.6

文献标志码: A

文章编号: 2095-0756(2012)05-0778-05

Surface characteristics of an alkaline degreasing treatment on *Pinus massoniana* veneer

WEI Pei-xing, ZHOU Ding-guo

(College of Wood Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: Wood surface characteristics are very complicated, which is very important for wood bonding. Therefore, after *Pinus massoniana* veneer alkali degreased, related research of surface characteristics were studied. The influence of NaOH alkaline degreasing treatment on *Pinus massoniana* veneer was studied. Surface characteristics, such as surface free radical concentration, surface shape, and surface free energy, all with and without the degreasing process, were analyzed. The surface characteristics factors, such as surface free radical concentration, surface shape, and surface free energy, before and after degreasing process, were investigated by Electron Spin Resonance Spectroscopy (ESR), Scanning Electron Microscope (SEM), and Scanning Tunneling Microscopy (STM), respectively. The results showed that the free radicals' peak strength of *Pinus massoniana* veneer decreased after dilute alkali degreasing, but the concentration of free radicals had no change (17.649 4 and 17.672 8). SEM of the surface shape revealed that the alkali degreasing treatment greatly in the wood, but it also reduced smoothness of the wood surface. In addition, the surface contact angle decreased, and the surface free energy increased slightly (about 8.7%). Based on the results, alkaline degreasing treatment on *Pinus massoniana* veneer improved the wood bonding inefficiently [Ch, 5 fig. 2 tab. 11 ref.]

Key words: woody science; alkaline; degreasing process; *Pinus massoniana* veneer; surface characteristics

中国森林资源短缺, 天然林木材供应紧张, 但速生林木材资源丰富^[1]。马尾松 *Pinus massoniana* 是中国特有的速生树种, 分布广, 生长快, 质量高^[2]。目前, 马尾松材已成为南方人造板工业的主要原料, 由于马尾松材富含松脂, 在加工利用过程中松脂溢出会污染材面, 影响胶合和油漆, 因此, 一般情况下, 马尾松材在使用前应进行脱脂处理^[3-4]。目前的脱脂方法主要有化学药剂脱脂法、溶剂萃取法、催化聚合法、高温干燥法、真空干燥法等。马尾松的加工利用中, 人们很重视其力学性能, 但是对其表面

收稿日期: 2011-11-15; 修回日期: 2011-12-27

基金项目: 江苏省高校优势学科建设工程资助项目(164020639)

作者简介: 卫佩行, 博士, 从事木材科学与技术研究。E-mail: wayne0448123@163.com。通信作者: 周定国, 教授, 博士生导师, 从事木质与非木质复合材料研究。E-mail: dgzhou@njfu.com.cn

特性往往忽视。木材是一种天然高聚物，又是各向异性材料，变异性大^[5]，所以，马尾松木材的表面性质十分复杂。目前，针对马尾松木材表面特性的研究鲜有报道^[6]。为此，笔者对马尾松单板经碱液脱脂前后表面特性的变化进行了相关研究。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

取自安徽省叶集试验区某工厂的马尾松单板，在实验室采用质量分数为 5.0 g·kg⁻¹ 的氢氧化钠溶液对马尾松单板进行脱脂处理，干燥至含水率为 6% 左右。所用测试液的相关参数见表 1。

表 1 3 种测试液的相关参数

Table 1 Properties of three test fluids

测试液	液体表面张力/(mN·m ⁻¹)	密度/(g·cm ⁻³)	分子量	色散分量/(mN·m ⁻¹)
正己烷	18.40	0.66	86.17	18.40
乙醇	22.40	0.79	46.10	18.80
水	72.80	1.00	18.02	21.80

1.2 试验方法

1.2.1 原料制备 用工具刀将单板切割成木棒，尺寸为 20.0 mm × 1.0 mm × 1.0 mm，制备马尾松脱脂木棒和未脱脂木棒各 5 片，用于测试表面自由基浓度。制备尺寸为 10.0 mm × 10.0 mm × 1.0 mm 的木材薄片(马尾松脱脂薄片和未脱脂薄片各 4 片)用于观察表面形貌变化。制备尺寸为 20.0 mm × 10.0 mm × 2.1 mm 的马尾松脱脂单板和未脱脂单板各 54 片，用于测量接触角和自由能。

1.2.2 试验设备 电子自旋共振波谱仪：型号为 JES-FA 型(日本 JEOL 公司)。采用 X-波段；微波频率为 9 139.352 MHz；扫场范围为 317.163~337.163 mT；调制频率为 100 kHz；调制幅度为 0.25 mT；时间常数为 0.3 s；扫描时间为 2 min。扫描电子显微镜：SEM 505 型(荷兰 PHILIPS 公司)。表面张力仪：Sigma701 高级扩展型(芬兰 KSV 公司)。

2 结果与讨论

2.1 脱脂处理对马尾松单板表面自由基浓度的影响

木材是多种高聚物的复合体，其中的木素含有一定数量稳定的自由基。在机械断裂、光辐射或其他条件下，木材中的综纤维素也会产生一定数量的自由基，因而木材的自由基波谱是不同聚合物自由基谱线的重叠。

通过对电子自旋共振(ESR)波谱图的波谱分析，可以了解到未成对电子的电子云以及未成对电子周围顺磁分子组成等结构信息^[7]。

ESR 测量的脱脂及未脱脂马尾松单板表面自由基浓度的波谱图如图 1 所示。通过对图中的峰面积进行积分计算得到： $A_{\text{脱脂}}=17.649\ 4$ ， $A_{\text{未脱脂}}=17.672\ 8$ 。已知： $N_s=1.83\times10^{18}$ 。根据公式： $N_{\text{脱脂}}=N_s(A_{\text{脱脂}}/A_s)=6.291\ 1\times10^{14}$ ； $N_{\text{未脱脂}}=N_s(A_{\text{未脱脂}}/A_s)=6.299\ 4\times10^{14}$ ； $g_{\text{脱脂}}=h\nu/\beta_H=1.995\ 9$ ； $g_{\text{未脱脂}}=h\nu/\beta_H=1.995\ 9$ 。其中 $A_{\text{脱脂}}$ 指的是脱脂单板表面自由基强度波谱图中的峰面积； $A_{\text{未脱脂}}$ 指的是未脱脂单板表面自由基强度波谱图中的峰面积； N_s 指的是标准样品(1,1-二苯基-2-三硝基苯肼)的自旋数； $N_{\text{脱脂}}$ 指的是脱脂单板的自旋数； $N_{\text{未脱脂}}$ 指的是未脱脂单板的自旋数； $g_{\text{脱脂}}$ 指的是脱脂单板的自由基特征量 g 因子； $g_{\text{未脱脂}}$ 指的是未脱脂单板的自由基特征量 g 因子。

从图 1 可以看出：未脱脂马尾松单板的表面自由基峰强度高于脱脂马尾松，这是因为稀碱与木材中的化学成分发生反应，使自由基数目减少了。但是若以峰积分面积大小来表示自由基浓度^[8]，发现脱脂马尾松材和未脱脂马尾松材表面自由基浓度峰面积为 17.649 4 和 17.672 8。即在同一磁场条件下，脱脂马尾松单板自由基浓度和未脱脂马尾松单板自由基浓度相差甚小。从脱脂单板的自旋数和未脱脂单板的自旋

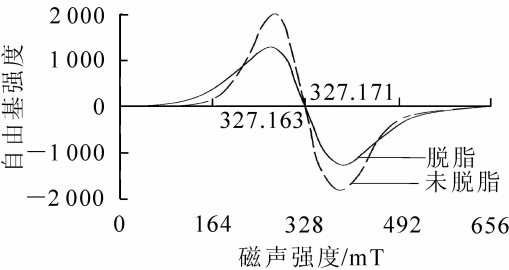


图 1 脱脂马尾松单板和未脱脂马尾松单板的表面自由基强度

Figure 1 Intensity of free radicals on surface of *Pinus massoniana* veneer with and without handling

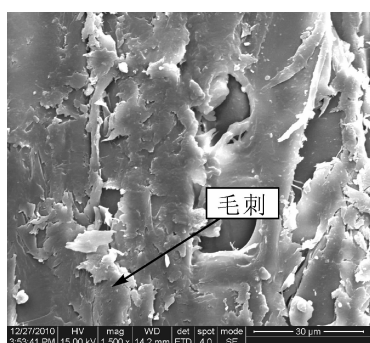
数来看^[9], 脱脂单板的自旋数略小于未脱脂单板的自旋数, 这是因为碱液进入木材以后, 与木材中化学成分反应, 使未成对电子有所减少。可以得出结论, 脱脂处理对自由基浓度峰面积和自旋数影响甚小, 即脱脂处理对自由基浓度影响甚小; 脱脂单板和未脱脂单板的自旋角动量和轨道角动量对电子磁矩的贡献几乎一样大。

2.2 脱脂处理对马尾松表面形貌的影响

木材是由多种细胞组成的多孔性材料, 在不同切面上其微观构造差异很大。木材表面形貌的差异是影响木材表面性质如化学成分、润湿性等理化性能的重要因素。目前, 观测木材表面形貌的先进工具是扫描电镜^[10]。

将所要研究的木材单板切成 $10.0\text{ mm} \times 10.0\text{ mm} \times 1.0\text{ mm}$ 的薄片。按照扫描电镜(SEM)制样的方法, 在样品准备过程中, 单板的实验面要保证无任何污染。用银粉导电胶将木材薄片粘在铝试样托上; 将样品放入真空喷镀仪内, 使标本台旋转, 在真空下蒸发并喷射金到样品表面, 喷镀层一般以 $10\sim 20\text{ nm}$ 为宜, 以形成导电的表面; 将扫描电镜调节到最佳工作状态, 然后把木材薄片及试样托一起放入电镜样品室观察, 拍摄内外表面。

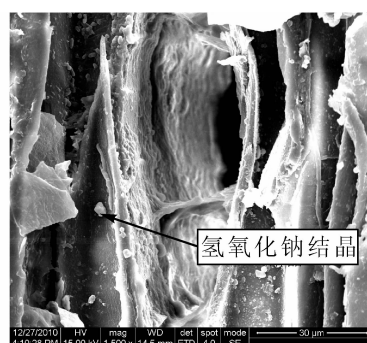
碱液处理对马尾松表面有很大影响, 尤其是对马尾松的树脂道内含物, 图 2~5 形象直观地反映了马



制作试件时, 刀片切割面为单板内表面, 未切割面为单板外表面

图 2 未经氢氧化钠碱液脱脂处理马尾松单板外表面

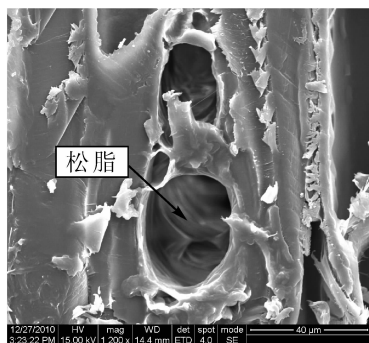
Figure 2 Surface morphology of *Pinus massoniana* veneer's outer Surface without NaOH solution handling



制作试件时, 刀片切割面为单板内表面, 未切割面为单板外表面

图 3 氢氧化钠碱液脱脂处理马尾松单板外表面

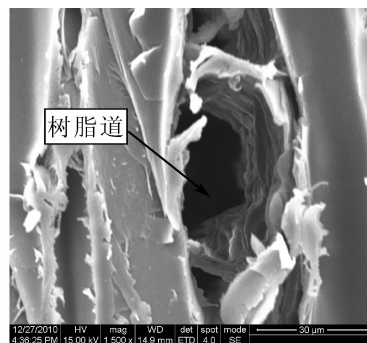
Figure 3 Surface morphology of *Pinus massoniana* veneer's outer surface with NaOH solution handling



制作试件时, 刀片切割面为单板内表面, 未切割面为单板外表面

图 4 未经氢氧化钠碱液脱脂处理马尾松单板内表面

Figure 4 Surface morphology of *Pinus massoniana* veneer's inner surface without NaOH solution handling



制作试件时, 刀片切割面为单板内表面, 未切割面为单板外表面

图 5 氢氧化钠碱液脱脂处理马尾松单板内表面

Figure 5 Surface morphology of *Pinus massoniana* veneer's inner surface with NaOH solution handling

尾松单板脱脂前后的形貌变化。

图 2 可看出：未脱脂处理马尾松单板外表面结构紧凑，组织致密。图 3 所示为碱液处理后马尾松单板的外表面，可以看出树脂道中树脂减少很多，同时有氢氧化钠结晶残留在树脂道旁边，在一定程度上可以说明，氢氧化钠分子已经进入到树脂道，并和树脂发生了化学反应。图 4 所示为未脱脂处理马尾松单板内表面，可以看到马尾松具有正常的横向树脂道，树脂道中充满了无定形的树脂物质。图 5 为碱液脱脂处理马尾松单板内表面，可以看出树脂道中树脂减少很多，毛刺增加，但没有氢氧化钠结晶，说明稀碱渗入木材是随着厚度增加而减少的趋势。

综上分析可以得出，脱脂处理以后，马尾松单板毛刺增加，树脂道中树脂大幅减少。根据木材胶合理论，在一定条件下，木材表面光洁度越好，接触角越小，胶合性能越好。虽然树脂减少对木材胶合有利，但过多毛刺引起表面光洁度下降，对木材胶合不利，因此，若仅以表面形貌变化判断脱脂处理对马尾松单板胶合性能的影响是不行的，必须进一步研究才能得出正确结论。

2.3 脱脂处理对马尾松单板接触角及自由能的影响

木材的润湿性是影响木材表面胶合性能的重要因子。木材的润湿性所表征的是液体胶黏剂和固体木材之间分子接触程度，是持久胶合的必要条件。需要指出的是，并不是说润湿性越好，木材胶接性能越优良，这是因为润湿性只是预测木材胶合性能的一个重要因子。液体对木材表面润湿性的好坏主要通过液体在木材表面的接触角大小和木材的表面自由能来表征的^[11]。

分别用 3 种测试液(正己烷、乙醇、水)测量未脱脂马尾松单板和脱脂马尾松单板表面接触角，同种条件重复 6 次，并利用计算机软件直接算出木材表面自由能。木材表面接触角的测试结果见表 2。由表 2 得出：正己烷和乙醇对马尾松单板的前进接触角和后退接触角都为 0，润湿性良好；无论脱脂与否，其润湿性都较好。采用水作为测试液时，脱脂处理后马尾松单板与未脱脂的马尾松单板相比，前进接触角变小，润湿性改善。未脱脂单板表面自由能为 74.21 MJ·m⁻²，脱脂单板表面自由能为 80.62 MJ·m⁻²。脱脂处理以后马尾松单板表面自由能略有增加，增加约 8.63%。

表 2 脱脂前后马尾松单板的接触角测试结果
Table 2 Contact angle of *Pinus massoniana* veneer with and without handling

类型	试件	前进			后退		
		(F/P)/(mN·m ⁻¹)	cosθ	θ	(F/P)/(mN·m ⁻¹)	cosθ	θ
未脱脂单板	W _{正己烷}	147.00	7.99	0.00	160.86	8.74	0.00
脱脂单板	T _{正己烷}	129.91	6.69	0.00	149.44	8.12	0.00
未脱脂单板	W _{乙醇}	133.49	5.96	0.00	204.23	9.12	0.00
脱脂单板	T _{乙醇}	112.93	5.04	0.00	191.23	8.54	0.00
未脱脂单板	W _水	44.96	0.62	51.77	130.49	1.79	0.00
脱脂单板	T _水	68.27	0.94	18.22	190.59	2.62	0.00

说明：W 为未脱脂试件，T 为脱脂试件，F 为测出的拉力与试件质量之差，P 为试件周长，θ 为接触角。

产生上述现象的原因是马尾松松脂中的松香和松节油都是非极性物质，经过碱处理后极性增加，故与水的相容性增加。事实上，碱液脱脂的过程是松节油挥发和部分松香与碱反应的过程，脱脂以后木材的亲水性增加，表面自由能增加，润湿性提高。

3 结论

通过上述试验，可以得出脱脂处理对马尾松单板表面特性和胶合强度有一定影响，其影响如下：①稀碱脱脂处理后，马尾松单板的自由基峰强度降低，但是自由基浓度几乎没有变化。从自旋数变化来看，脱脂单板的自旋数略小于未脱脂单板的自旋数，这说明碱液进入木材以后，与木材中的化学成分发生反应，使未成对电子有所减少。②通过扫描电镜观察稀碱脱脂处理前后马尾松单板表面形貌的变化，发现：稀碱脱脂处理大大降低了木材的树脂含量，但也会降低木材表面光洁度。③通过测试脱脂处理前后马尾松单板表面接触角和自由能的变化发现，脱脂处理以后，马尾松单板表面接触角变小，表面自由

能略有增加,说明脱脂处理在一定程度上提高了表面润湿性。

参考文献:

- [1] 国家林业局. 第 7 次全国森林资源清查结果[EB/OL]. [2011-11-28]. <http://www.forestry.gov.cn/portal/main/s/65/content-326341.html>.
- [2] 周政贤. 中国马尾松[M]. 北京: 中国林业出版社, 2001: 1 - 2.
- [3] 董会军, 杜国兴. 马尾松板材的脱脂处理[J]. 林业科技开发, 2001, **15** (6): 24 - 26.
DONG Huijun, DU Guoxing. Degreasing process of *Pinus massoniana* [J]. *China For Sci Technol*, 2001, **15** (6): 24 - 26.
- [4] 杨哲, 解林坤, 彭万喜. 马尾松板材的强碱性脱脂技术[J]. 林业科技开发, 2004, **18** (2): 39 - 40.
YANG Zhe, JIE Linkun, PENG Wanxi. Alkali degreasing process of *Pinus massoniana* [J]. *China For Sci Technol*, 2004, **18** (2): 39 - 40.
- [5] 尹思慈. 木材学[M]. 北京: 中国林业出版社, 2000: 106 - 108.
- [6] 莫引优, 符韵林, 乔梦吉, 等. 二氧化硅改良马尾松木材表面性质的效果[J]. 东北林业大学学报, 2011, **39** (4): 89 - 92.
MO Yinyou, FU Yunlin, QIAO Mengji, *et al.* Modification of surface properties of *Pinus massoniana* wood by silicon dioxide [J]. *J Northeast For Univ*, 2011, **39** (4): 89 - 92.
- [7] 周晓燕, 周定国, 施登军. 微波处理对稻草表面特性影响[J]. 林产工业, 2005, **32** (5): 28 - 30.
ZHOU Xiaoyan, ZHOU Dingguo, SHI Dengjun. Effect of microwave treatment on the surface characteristic of rice straw [J]. *China For Prod Ind*, 2005, **32** (5): 28 - 30.
- [8] 冯云平, 梅长彤. 速生银杏木材表面特性的研究[J]. 科学技术与工程, 2009, **9** (5): 1250 - 1253.
FENG Yunping, MEI Changtong. Research of surface characteristics of fast-growing ginkgo wood [J]. *Sci Technol & Eng*, 2009, **9** (5): 1250 - 1253.
- [9] 杜官本, 杨忠, 邱坚, 等. 微波等离子体活化木材表面的 ESR 分析[J]. 林业科技开发, 2002, **16** (3): 28 - 31.
DU Guanben, YANG Zhong, QIU Jian, *et al.* Surface ESR analysis of wood by microwave plasma activation [J]. *China For Sci Technol*, 2002, **16** (3): 28 - 31.
- [10] 薛丽丹. 5 种木材表面特性对多层实木复合地板胶合性能影响的研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2007.
XUE Lidan. *Study on Surface Characteristics of Five Kinds of Wood Influencing on Bond Strength of Engineered Solid Wood Flooring* [D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2007.
- [11] 程瑞香, 顾继友. 落叶松、桦木和柞木木材表面的润湿性[J]. 东北林业大学学报, 2002, **30** (3): 29 - 31.
CHENG Ruixiang, GU Jiyu. Wettability of larch, birch and oak [J]. *J Northeast For Univ*, 2002, **30** (3): 29 - 31.