

DOI:10.12326/j.2096-9694.2021019

三聚氰胺-尿素-乙二醛树脂改性对橡胶木物理力学性能的影响

平立娟¹, 孙柏玲¹, 邵亮亮², 柴宇博¹, 刘君良¹

(1. 中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091; 2. 北京林大林业科技股份有限公司, 北京 100083)



摘要: 采用三聚氰胺、尿素和乙二醛合成一种环保型三聚氰胺-尿素-乙二醛(MUG)树脂, 并以6种质量分数(5%、15%、25%、35%、45%、55%)浸渍处理橡胶木, 通过加热聚合, 在木材内部形成固体疏水树脂。试验结果表明, 随着树脂质量分数的增加, 改性材的增重率和密度均增大, 吸水率和浸出率减小, 抗胀缩率先增大后减小。SEM-EDX分析表明, MUG树脂分布在改性材的细胞腔和细胞壁中。与未改性对照试材相比, 25% MUG树脂改性材的抗弯强度和弹性模量分别增大了19.9%、14.3%, 顺纹抗压强度增大了19.2%。经MUG树脂改性后, 橡胶木的尺寸稳定性等物理性能和抗弯强度等力学性能均明显提高。

关键词: 三聚氰胺-尿素-乙二醛树脂; 橡胶木改性; 微观结构; 物理力学性能

中图分类号: S781.7; TS62 文献标识码: A 文章编号: 2096-9694(2021)06-0038-06

Effect of Melamine-Urea-Glyoxal Resin on Physical and Mechanical Properties of Rubberwood

PING Li-juan¹, SUN Bai-ling¹, SHAO Liang-liang², CHAI Yu-bo¹, LIU Jun-liang¹

(1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China;

2. Beijing Forestry University Forest Science Co. Ltd, Beijing 100083, China)

Abstract: In the study, a green and environment-friendly melamine-urea-glyoxal (MUG) resin was synthesized by mixing melamine, urea, glyoxal, and additive for upgrading low-quality rubberwood. Wood/MUG samples were prepared with six different MUG resin concentrations (5%, 15%, 25%, 35%, 45%, and 55%) into the wood matrix, and then heated and polymerized to form a solid and hydrophobic resin in the wood. The physical and mechanical properties of the modified woods were evaluated. The results showed that as the resin concentration increasing, the weight percent gain and density of modified wood samples increased, water uptake and leachability decreased, and the anti-swelling efficiency increased at first and then decreased. SEM-EDX analysis showed that the MUG resin was widely distributed in the cell lumens and cell walls. Modulus of rupture (MOR) and modulus of elasticity of 25% MUG resin treated wood samples were increased by 19.9% and 14.3%, respectively, comparing with untreated control samples. Compression strength parallel to the grain of the treated wood samples was increased by 19.2% than that of control samples. In conclusion, MUG resin was successfully deposited on

收稿日期: 2021-02-26; 修改日期: 2021-09-01

基金项目: 中国林业科学研究院基本科研业务费专项资金项目“橡胶木多效防护关键技术”(CAFYBB2017ZX003-04)。

作者简介: 平立娟(1992—), 女, 博士研究生。Email: plj@caf.ac.cn

通讯作者: 孙柏玲, 女, 助理研究员。Email: sunbling@126.com

the cell walls of rubberwood, and the water uptake of treated wood samples was decreased, and the physical and mechanical properties of rubberwood were improved.

Key words: melamine-urea-glyoxal resin; rubberwood modification; microstructure; physical and mechanical properties

橡胶树 (*Hevea brasiliensis*) 原产于南美洲亚马逊流域, 自 20 世纪下半叶以来在中国广泛种植^[1]。目前主要种植在海南、云南等南方省份, 种植面积 118 万 hm^2 , 每年提供橡胶木原木达 200 万 m^3 ^[2]。橡胶树种植 25~30 年后, 由于自身老化产胶能力下降, 胶园更新的同时可实现橡胶木的可持续利用^[3]。橡胶木密度中等、纹理美观、颜色淡雅、易于加工, 在家具及装修领域广泛应用^[4], 然而由于存在强度低、易变形开裂等缺点, 需通过树脂浸渍改性处理改善其性能, 提高木材利用率^[5]。

目前主要研究的树脂改性剂有三聚氰胺-尿素-甲醛 (melamine-urea-formaldehyde, MUF) 树脂、尿素-甲醛 (urea-formaldehyde, UF) 树脂、糠醇树脂等^[2, 6-8]。出于环保和健康的需求, 绿色环保型木材改性方法备受关注。乙二醛是一种挥发性低、无毒的二醛, 通常在制浆造纸工业中用作纸张增强剂, 由于有两个并列的醛基, 可用于细胞壁中木质素的乙醛酸化, 或通过半缩醛或缩醛反应与纤维素中的羟基交联^[9-10], 故可用于木材改性。橡胶木经尿素-乙二醛 (urea-glyoxal, UG) 树脂浸渍处理, 抗胀缩率、抗弯强度和弹性模量均有提高^[11]。但研究发现 UG 树脂改性木材的耐水性较差, 且不能作为承重结构材^[12]。三聚氰胺-尿素-乙二醛 (melamine-urea-glyoxal, MUG) 树脂是一种绿色环保的有机树脂, 相对于 UG 树脂, 耐水性有一定改善, 但仍有待进一步增强。有研究采用聚乙烯醇改性 MUG 树脂, 由于聚乙烯醇黏性较大, 使用量较少, 耐水性提高不明显; 石蜡改性虽然可以有效提高耐水性, 但导致力学性能下降^[13]。

为了提升橡胶木的性能使其满足工程材料的要求, 本研究采用乙二醛、三聚氰胺、尿素和交联剂合成一种改性 MUG 树脂, 并将其用于浸渍处理橡胶木, 探究树脂质量分数对橡胶木物理力学性能的影响, 提高 MUG 树脂改性材抗流失性, 旨在为橡胶木的绿色环保改性提供技术支持。

1 材料和方法

1.1 试验材料

橡胶木 (*Hevea brasiliensis*) 产自海南省乐东县。平均树龄 30 年, 取距地面 1.3 m 以上长度 2 m 的原木, 平均胸径 30 cm, 含水率为 8%~10%。选择无节子、无变色、无虫蛀等明显缺陷的板材作为试验用材。试件规格尺寸为 300 mm × 20 mm × 20 mm (L×R×T), 30 mm × 20 mm × 20 mm (L×R×T) 和 20 mm × 20 mm × 20 mm (L×R×T), 每组测试重复样品数量为 10 个。

试剂: 乙二醛 (质量分数 40%)、三聚氰胺和尿素, 分析级; 氢氧化钠水溶液 (NaOH, 质量分数 30%) 和交联剂, 均外购。

1.2 试验仪器

电热鼓风干燥箱, 数显电动搅拌器, 真空加压浸渍罐, 恒温水浴锅, 数字黏度计, 扫描电子显微镜, 凝胶色谱仪, 万能力学试验机等。

1.3 试验方法

1.3.1 MUG 树脂的合成

MUG 树脂由三聚氰胺、尿素、乙二醛和交联剂合成, 量比为 0.08:0.6:1:0.5。将适量的乙二醛 (质量分数 40%) 和交联剂加入到三口烧瓶中, 搅拌。用质量分数 30% NaOH 调节溶液呈弱酸性, 即 pH 值 5~6。加入三聚氰胺和尿素, 搅拌, 加热至 70 °C, 在弱酸性条件下反应 3 h 合成 MUG 树脂。用质量分数 30% NaOH 调节 pH 值 8~9, 冷却至室温, 得到 MUG 树脂改性剂。

1.3.2 改性材的制备

1) 试样准备: 浸渍前, 所有试样在 103 °C 的条件下烘干, 测量绝干质量和尺寸。

2) 改性材制备: 首先抽真空至 -0.1 MPa, 保持 30 min, 卸压; 然后加压至 1.0 MPa, 保压 6 h。

3) 干燥固化工艺: 浸渍后取出试样, 使用吸水纸擦干试样表面多余的药液。为了防止固化过程中溶液蒸发, 将样品包裹在铝箔中, 在 103 °C 的烘箱中固化 4 h, 使树脂在木材基体中充分聚合。

之后, 去掉铝箔, 先将试样在 80 °C 下干燥 3 h, 再在 103 °C 下烘干, 制备不同质量分数的 MUG 树脂改性材。为了比较, 也制备了 UG 树脂^[11]及其处理过的木材样品, 记为 UG 改性材。

1.4 性能测试

1.4.1 树脂性能

参照 GB/T 14074—2017《木材胶粘剂及其树脂检验方法》, 测试树脂的黏度、固体含量、pH 值及储存期等。采用凝胶渗透色谱法 (GPC) 和装有折射率检测器的系统 (RID-20), 测定树脂分子量。

1.4.2 改性材性能

1) 增重率 (weight percent gain, WPG): 未处理试件烘至绝干, 称质量记作 m_0 。浸渍处理后的改性材亦烘至绝干后称质量, 记作 m_1 。按公式 1 计算增重率 WPG。试样尺寸规格为 20 mm×20 mm×20 mm (L×R×T), 每组重复 10 个试样。

$$\text{WPG} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 为试样浸渍前的绝干质量, g; m_1 为浸渍后的绝干质量, g。

2) 抗流失性: 用浸出率 (leachability, L)^[14]表示。处理后的试样烘干后, 先浸泡在蒸馏水中 20 d (期间定时换水), 取出擦去多余水分, 然后在 103 °C 下烘干。根据浸水前后的绝干质量计算 L。试样尺寸规格为 20 mm×20 mm×20 mm (L×R×T), 每组重复 10 个试样。

$$L = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_1 和 m_0 定义与式 1 相同; m_2 为试样泡水后的绝干质量, g。

3) 密度 (density, D)、吸水性 (water uptake, WU) 和抗胀缩率 (anti-swelling effect, ASE): 分别按照 GB/T 1933—2009《木材密度测定方法》、GB/T 1934.1—2009《木材吸水性测定方法》和 GB/T 1934.2—2009《木材湿胀性测定方法》测定。试样尺寸规格为 20 mm×20 mm×20 mm (L×R×T), 每组重复 10 个试样。

4) 弹性模量 (modulus of elasticity, MOE)、抗弯强度 (modulus of rupture, MOR) 和顺纹抗压强度 (compressive strength, CS): 分别按照 GB/T 1936.2—2009《木材抗弯弹性模量测定方法》、GB/

T 1936.1—2009《木材抗弯强度试验方法》和 GB/T 1935—2009《木材顺纹抗压强度试验方法》测定。MOE 和 MOR 试样尺寸规格为 300 mm×20 mm×20 mm, CS 试样尺寸规格为 30 mm×20 mm×20 mm。每组重复 10 个试样。

5) 微观结构: 从 20 mm×20 mm×20 mm 的试样中切取 5 mm×5 mm×5 mm 的小木块, 用滑走式切片机将表面刮平, 利用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 结合能量色散 X 射线 (EDX) 探测器, 对试样的形貌和元素进行测试分析。

2 结果和讨论

2.1 树脂性能

合成的 MUG 树脂呈淡黄色, 在室温下能稳定储存 30 天以上, 黏度为 3.16 mPa·s, 固体含量为 47.62%, pH 值为 8.0。

图 1 为 MUG 树脂的 GPC 色谱图。首先在树脂中检测到分子量较大的低聚物, 其次是分子量较小的低聚物。

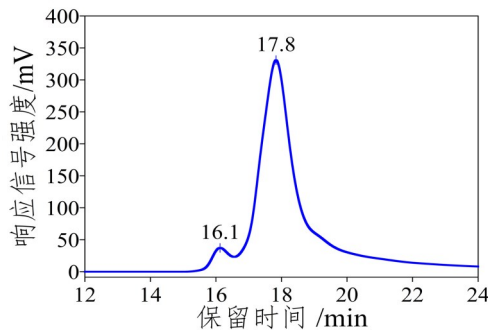


图 1 MUG 树脂的凝胶色谱图
Fig.1 GPC chromatograms of modified MUG resin

由图 1 可知, 17.8 min 的保留时间为低分子量部分 (low molecular weight, LMW), 峰面积占比为 97.06%; 16.1 min 的峰为高分子量部分 (high molecular weight, HMW), 峰面积占比为 2.94%。MUG 树脂的数均分子量 (M_n) 和重均分子量 (M_w) 值相对较小, 分别为 334 g/mol 和 355 g/mol, 说明树脂中含有少量的高分子化合物。分散指数 (polydispersity Index, PDI) 为 1.06, 说明 MUG 树脂的分子量分布均匀。大部分 MUG 树脂的分子量分布在 290~470 之间, 说明 MUG 树脂可以进入木材的细胞壁^[8]。

2.2 改性材性能

2.2.1 改性材的物理性能

由图2a和2b可知, 改性材的增重率和密度均随树脂质量分数的增加而增大。改性材的增重率越大, 说明进入木材内部的MUG树脂越多。橡胶木素材的密度为 0.62 g/cm^3 , 55%MUG树脂改性材的密度最大, 为 0.90 g/cm^3 , 比对照素材增大了45.2%。

由图2c和2d可知, 改性材的吸水率和浸出率随树脂质量分数的增大而减小。浸泡60 d后, 素材和改性材的吸水率达到平衡, 55%MUG树脂改性材的吸水率比素材降低了80.9%。说明MUG树脂进入木材内部可以提高其耐水性能。其原因一方面是疏水的MUG树脂进入木材内, 填充了木材内部的孔隙^[15]; 另一方面, MUG树脂与木材中的羟基可能发生交联反应, 导致羟基数量减少, 从而降低木材的吸水率。为了保证改性材的耐久性, 需要将树脂固定在木材内部而不被水浸出。图2d为不同质量分数树脂改性材浸泡20 d的浸出率, 质量分数大于25%时, 改性材浸出率减小的速率降低, 55%MUG树脂改性材的浸出率为11.90%, 改性材的抗流失性较好。树脂质量分数较低时浸出率高, 主要是因为树脂质量分数低时, 改性材增重率小, 进入木材内部的树脂量少, 浸出试验时水的渗透性高, 导致浸出率大; 反之, 树脂质量分数较大时, 改性材增重率大, 进入木材内部的树脂量多, 填充木材内部孔隙, 浸出试验时阻碍了水分进出, 因此浸出率减小。

试样的径向、弦向和体积ASE如图3所示。树脂进入木材内部主要进行纵向渗透, 通过导管、细胞间隙等进入细胞腔, 再经由细胞腔向细胞壁内渗透, 在5%~35%质量分数范围内, 改性材的ASE随树脂质量分数的增加而增大, 质量分数为25%和35%的MUG改性材ASE相差不大。树脂质量分数为35%时, 改性材的尺寸稳定性较好, 径向、弦向和体积ASE分别为57.6%、49.9%和62.6%, 主要是因为MUG树脂分子较小, 可以进入木材细胞壁, 高温固化后, 在木材内部形成疏水性的固体树脂导致细胞壁膨胀, 从而降低改性材的膨胀率, 提高改性材的尺寸稳定性。

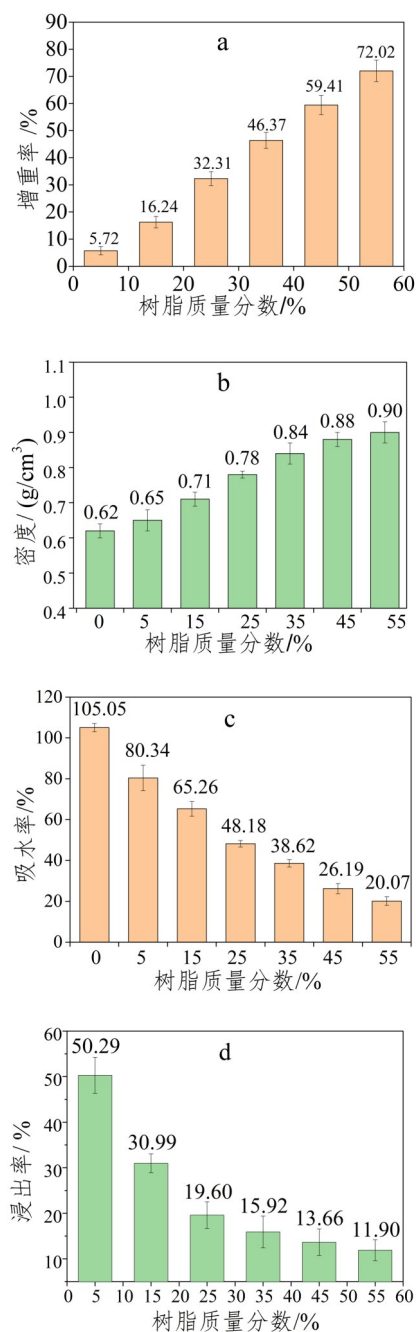


图2 不同改性材的增重率、密度、吸水率和浸出率
Fig.2 WPG, density, water uptake, and leachability of different treated rubberwood samples

当树脂质量分数大于35%时, 改性材的ASE不升反降。由于树脂质量分数低于35%时, 大部分树脂进入木材后主要附着在细胞壁上, 提高了木材的抗胀缩率; 而当树脂质量分数高于35%时, 树脂更多地在细胞腔内固化沉积, 对抗胀缩率几乎没有贡献。综合考虑, 可以选择质量分数25%的MUG树脂浸渍处理橡胶木。

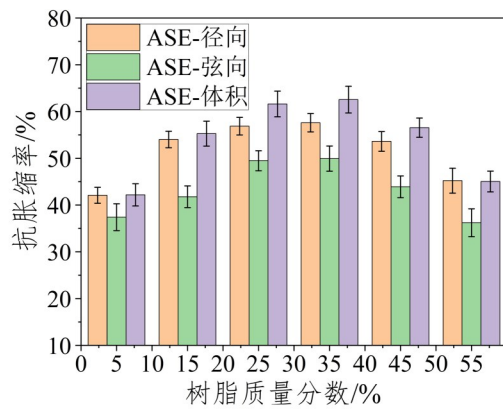


图3 不同处理材的抗胀缩率

Fig.3 Anti-swelling efficacy of the different treated rubberwood samples

2.2.2 改性材的力学性能

素材、乙二醛-尿素 (UG) 树脂改性材和 MUG 树脂改性材的抗弯强度、弹性模量和顺纹抗压强度如图 4 所示。

由图 4a 可知, 相对于素材, 25%UG 树脂改性材的抗弯强度略下降, 弹性模量增大了 5.5%。25%MUG 树脂改性材的抗弯强度和弹性模量, 比素材增大了 19.9%和 14.3%。

由图 4b 可知, 25%UG 树脂改性材和 25%MUG 树脂改性材的顺纹抗压强度, 分别比素材提高了 7.9%和 19.2%。MUG 改性材的力学强度增大, 主要是因为 MUG 树脂进入木材内部, 填充细胞腔和细胞壁, 从而增大了细胞壁的强度, 提高了改性材的力学性能。相同质量分数时, MUG 树脂改性的力学性能均大于 UG 树脂改性材, 主要是因为将三聚氰胺加入 UG 树脂中, 形成了三维的网状结构, 促进树脂交联^[16], 从而提高了 MUG 树脂改性材的力学性能。

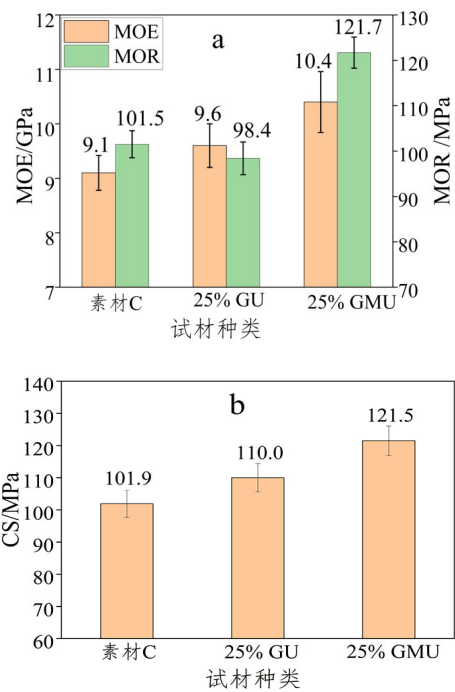


图4 素材、25%UG 改性材和 25% MUG 改性材的抗弯强度、弹性模量和顺纹抗压强度

Fig.4 MOR, MOE, and CS of rubberwood samples (controlled group, 25% of UG treated, and 25% of MUG treated)

2.2.3 不同改性材的微观结构

图 5 为 MUG 树脂改性材的 SEM-EDX 图。如图 5a 所示, 改性处理后, 木材基本可以保持其天然多孔结构。由图 5b、5c 和 5d 可知, 改性材中含有较多的 C 和 O 元素, 少量 N 元素, 其中, C 和 O 元素来自木材的组成成分和 MUG 树脂, N 元素主要来自 MUG 树脂。说明 MUG 树脂可以进入木材内部, 经高温固化后稳定存在于细胞壁和细胞腔中, 这也是改性材的密度和尺寸稳定性增大, 吸水率和浸出率减小的原因。

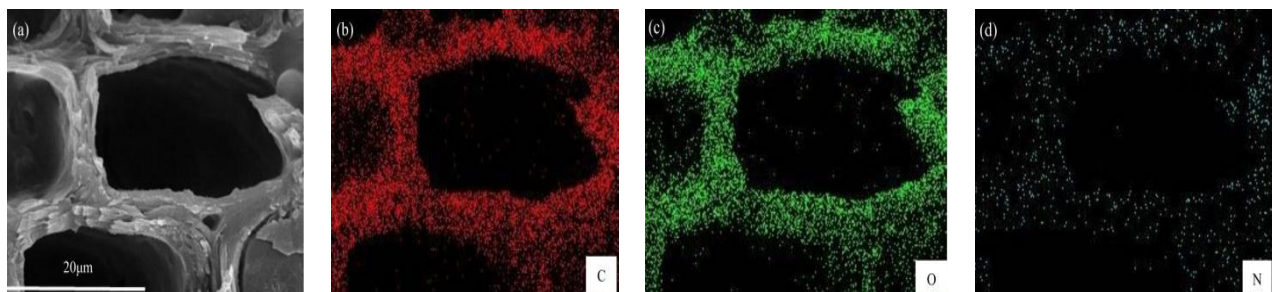


图5 改性材的SEM-EDX图

Fig.5 SEM-EDX images of modified rubberwood samples

2.3 橡胶木MUG改性材与其他改性材的性能比较

表1为橡胶木的不同工艺处理材性能的对比。由表1数据可知, 25%MUG树脂、50%UF树脂和25%MUF树脂改性材的增重率和密度相近, 而50%UF树脂和25%MUF树脂改性材的力学性能略低于25%MUG树脂改性材。糠醇树脂改性材与25%MUG树脂改性材增重率大致相同的情况下, 两者的力学性能相差不大。30%UG树脂改性材的密度小于25%MUG树脂改性材, 而30%UG树脂改性材的弹性模量略大于25%MUG树脂改性材。25%MUG树脂改性材的力学性能满足GB/T 36408—2018《木结构用单板层积材》的10E-33f等级强度要求, 可以用作以承重为目的的结构用材。

表1 橡胶木不同处理材的性能对比

Tab.1 The properties of different experimental rubber-wood samples

改性类型	WPG/ %	密度/ (g/cm ³)	MOR/ MPa	MOE/ GPa
25% MUG	32.31	0.78	121.7	10.4
50% UF ^[2]	27.37	0.78	117.3	10.0
25% MUF ^[5]	31.73	0.81	90.0	10.9
糠醇树脂改性 ^[6]	32.00	-	116.5	11.1
30%UG ^[11]	19.63	0.72	121.6	11.7
GB/T 36408—2018 中10E-33f	-	-	>33.0	>10.0

3 结论

1) 采用本研究合成的MUG树脂用于橡胶木浸渍改性处理, 橡胶木增重率和密度随树脂质量分数的增加而增大, 吸水率和浸出率降低, 抗胀缩率先增大后减小。树脂进入木材内部, 填充了木材内部孔隙, 使得改性材的吸水率下降, 尺寸稳定性得到改善。

2) 经25%MUG树脂改性的橡胶木抗弯强度和弹性模量比素材分别增大了19.9%和14.3%, 顺纹抗压强度提高了19.2%。改性橡胶木具有良好的力学性能, 后期可继续探索MUG树脂改性实木规格材用于承重结构材的工业化生产工艺。

参考文献:

[1] 秦韶山, 李晓文, 李民, 等. 中国橡胶木改性技术研究现状、前景与建议[J]. 热带农业工程, 2017, 41(4): 69-72.
QIN S S, LI X W, LI M, et al. Present situation, prospect and suggestion of Chinese rubber wood modification technology[J]. Tropical Agricultural Engineering, 2017, 41(4): 69-72.

[2] 秦韶山, 雷隆和, 李家宁, 等. UF树脂浸注改性橡胶木的物理力学性质[J]. 林产工业, 2015, 42(4): 14-17.
QIN S S, LEI L H, LI J N, et al. Physical and mechanical properties of rubber wood modified with UF resin by impregnation[J]. China Forest Products Industry, 2015, 42(4): 14-17.

[3] Balsiger J, Bahdon J, Whiteman A. The utilization, processing and demand for rubberwood as a source of wood supply[M]. Rome: Forestry Policy and Planning Division, 2000.

[4] ZHANG N N, Xu M, Cai L P. Improvement of mechanical, humidity resistance and thermal properties of heat-treated rubber wood by impregnation of SiO₂ precursor[J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 1-9.

[5] Matan N, Woraprayote W, Saengkrajang W, et al. Durability of rubberwood (*Hevea brasiliensis*) treated with peppermint oil, *Eucalyptus* oil, and their main components[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2009, 63(5): 621-625.

[6] 秦韶山, 李家宁, 李晓文, 等. MUF树脂浸注改性橡胶木初步研究[J]. 热带农业科学, 2013, 33(7): 68-73, 79.
QIN S S, LI J N, LI X W, et al. Modification of rubber wood impregnated with MUF resin[J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 2013, 33(7): 68-73, 79.

[7] 蒲黄彪, 陈太安, 李元翻. 糠醇化对橡胶木性质的影响[J]. 林业科技开发, 2014, 28(4): 50-53.
PU H B, CHEN T A, LI Y F. Influences of furfurylation modification on the wood properties of rubberwood[J]. China Forestry Science and Technology, 2014, 28(4): 50-53.

[8] Furuno T, Imamura Y, Kajita H. The modification of wood by treatment with low molecular weight phenol-formaldehyde resin: A properties enhancement with neutralized phenolic-resin and resin penetration into wood cell walls[J]. Wood Science and Technology, 2004, 37(5): 349-361.

[9] Navarrete P, Pizzi A, Rode K, et al. MALDI-TOF study of oligomers distribution in spray-dried glyoxalated lignin for wood adhesives[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2013, 27(5/6): 586-597.

[10] Deng S D, Pizzi A, Du G B, et al. Synthesis, structure, and characterization of glyoxal-urea-formaldehyde cocondensed resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014. DOI: 10.1002/APP.41009.

[11] 胡极航, 刘君良, 范书桐. 乙二醛-尿素树脂的合成及橡胶木改性应用[J]. 木材工业, 2020, 34(2): 6-9.
HU J H, LIU J L, FAN S T. Synthesis of glyoxal-urea(GU) resin and its application in rubberwood modification[J]. China Wood Industry, 2020, 34(2): 6-9.

[12] YAN Y T, DONG Y M, LI J Z, et al. Enhancement of mechanical and thermal properties of Poplar through the treatment of glyoxal-urea/nano-SiO₂[J]. RSC Advances, 2015, 5(67): 54148-54155.

[13] 孙永春. 乙二醛/三聚氰胺/尿素共缩聚树脂的制备性质及应用的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.

[14] 沈晓双, 邹献武, 李改云, 等. 糠醇单体与预聚体混合物改性杨木[J]. 林业科学, 2019, 55(9): 197-204.
SHEN X S, ZOU X W, LI G Y, et al. Modified poplar wood with the mixture of prepolymer and monomer of furfuryl alcohol[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2019, 55(9): 197-204.

[15] Kong L Z, Guan H, Wang X Q. In situ polymerization of furfuryl alcohol with ammonium dihydrogen phosphate in poplar wood for improved dimensional stability and flame retardancy[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(3): 3349-3357.

[16] 席雪冬, 雷洪, 杜官本, 等. 高质量分数甲醛增强冷固型三聚氰胺-尿素-甲醛树脂性能[J]. 浙江农林大学学报, 2016, 33(2): 300-305.
XI X D, LEI H, DU G B, et al. Cold-setting MUF resin adhesive prepared with concentrated formaldehyde[J]. Journal of Zhejiang Forestry College, 2016, 33(2): 300-305.

(本文编校 张鹏、向琴)