

DOI: 10.12326/j.2096-9694.2021077

环氧树脂填充微波膨化樟子松木材的结构及性能

吕少一, 傅峰, 李善明, 彭立民, 周永东

(中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091)



摘要: 采用真空浸渍法制备环氧树脂填充微波膨化樟子松木材, 探讨环氧树脂填充前后微波膨化樟子松的微观形貌、化学结构、热稳定性和力学性能的变化规律。结果表明: 环氧树脂主要填充在微波膨化樟子松的宏观裂缝及其相邻的若干个细胞腔内, 少量填充在晚材细胞腔内, 并在微波膨化樟子松内部形成部分连通的高分子树脂骨架结构; 微波膨化樟子松经环氧树脂填充后, 体积增大1.61%, 密度增加97.37%, 热稳定性提高 ($T_{5\%}$ 分解温度提高了23.18 °C, 最大分解速率提高了11.08 °C); 环氧树脂填充微波膨化樟子松的硬度、抗压强度、弹性模量和静曲强度等力学性能指标, 较樟子松素材分别提高了34.38%、48.74%、12.96%和11.38%, 环氧树脂填充微波膨化樟子松同时具有良好的纹理。本研究为人工林木材的整体化、实木化应用提供了新思路。

关键词: 樟子松; 微波膨化; 环氧树脂; 真空浸渍; 填充

中图分类号: S781.7; S791.253

文献标识码: A

文章编号: 2096-9694 (2022) 02-0048-06

Structure and Properties of Microwave Puffed Mongolian Scotch Pine Wood Filled with Epoxy Resin

LYU Shao-yi, FU Feng, LI Shan-ming, PENG Li-min, ZHOU Yong-dong

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: The microwave puffed Mongolian scotch pine samples were impregnated with the epoxy resin in a vacuum environment. The changes of the morphology, chemical structure, thermal stability, and mechanical properties of the samples before and after the filling were investigated. The results showed that the resin was mainly filled in the macroscopic cracks and several cell lumens on both sides of the puffed wood. A small amount of resin was filled in the cell cavities of the late wood. A partially connected polymer resin skeleton structure was formed in the puffed wood. After being filled with the epoxy resin, the volume of microwave puffed samples increased by 1.61%; the density increased by 97.37%; the thermal stability was improved; $T_{5\%}$ decomposition temperature increased by 23.18 °C; the maximum decomposition rate increased by 11.08 °C; the hardness, compressive strength, elastic modulus, and the static intensity increased by 34.38%, 48.74%, 12.96%, and 11.38% higher than control sample, respectively. Microwave puffed Mongolian scotch pine wood filled with epoxy resin also had good aesthetic textures. This study provides a new idea for the integrated application of the plantation wood.

Key words: Mongolian scotch pine; microwave puffed; epoxy resin; vacuum impregnation; filled

收稿日期: 2021-06-07; 修改日期: 2021-08-25

基金项目: 国家木竹产业技术创新战略联盟科研计划课题“高能微波处理创制新型装饰材关键技术”(Tiawbi202004)。

作者简介: 吕少一 (1983—), 男, 副研究员。Email: lvsy@caf.ac.cn

木材是国家绿色发展的战略资源之一, 但我国木材资源尤其是优质硬阔叶树材等实木资源严重依赖进口^[1], 随着国内天然林禁伐和国外木材出口限制, 人工林木材将成为主要供给来源。但我国人工林木材径级偏小, 多用于人造板加工, 附加值低。如何高值化利用人工林木材, 尤其是整体化、实木化利用, 对弥补我国实木资源不足, 缓解供需矛盾, 满足消费需求意义重大。

为解决这些矛盾与问题, 需要在人工林木材提质增效利用层面展开深入研究, 人工林木材微波处理及其功能化改性处理是研究方向之一^[2]。采用高功率微波工艺处理可以得到微波膨化木, 其内部和表面出现大量的宏观裂缝和微观裂隙, 渗透性和功能处理剂浸渍性能得到改善, 为制备防腐^[3]、阻燃^[4-5]、染色^[6-7]、金属复合^[8-9]等功能型木材提供前提, 进一步为人工林木材实木化利用提供更多可能。

高功率微波处理使木材产生了新的宏观裂缝, 增加渗透性的同时, 不可避免地使处理材的力学强度降低^[10-11], 而通过与高分子树脂复合是提高微波膨化木材力学性能的途径之一。将三聚氰胺甲醛、糠醛树脂及异氰酸酯树脂对高功率微波处理木材加压浸渍和热压等处理, 可以得到力学性能优良的改性木材^[12-13]。微波膨化樟子松经加压浸渍树脂基或生物基胶黏剂, 再经热压或冷压处理, 可获得良好的尺寸稳定性和力学强度^[14]。高功率微波杨木经酚醛树脂高压浸渍、热压、炭化与定型处理, 可获得密度大、力学强度高、尺寸稳定性好的改性杨木^[15]。上述方法均需要对微波处理木材加压浸渍、热压或冷压成型, 导致微波处理木材产生的宏观裂缝又部分闭合, 无法得以充分利用。

鉴于此, 本研究在团队前期研究的基础之上, 以微波膨化樟子松木材为研究对象, 采用室温固化、低体积收缩率的双组份环氧树脂, 通过抽真空处理将树脂填充到微波膨化樟子松木材的裂缝和裂隙中, 经室温固化得到力学性能优良的树脂填充微波膨化木材^[16], 并探讨填充前后试样的微观形貌、化学结构、热稳定性和力学性能的变化规律, 旨在微波膨化樟子松木材的功能拓展和商业化应用提供技术保障。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 微波膨化樟子松 (*Pinus sylvestris*): 原木产自绥芬河林场。III型微波膨化试样的处理工艺参照本团队的发明专利^[17]: 裂纹面积比例 $\geq 8\%$, 裂纹数量 $\geq 3\,500$ 个/ cm^2 ^[18], 尺寸 $300\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$, 含水率 $8\% \sim 10\%$ 。50根试样源于同一株树。

2) 试剂: 常温固化双组份环氧树脂 (128 改性型)。主剂黏度 $3\,000 \pm 500\text{ mPa} \cdot \text{s}$, 固化剂黏度 $150 \pm 30\text{ mPa} \cdot \text{s}$, 外购。

1.2 试验设备与装置

DZF 6050 真空试验箱、SU 8020 型冷场发射扫描电子显微镜 (SEM)、SkyScan 1172 型高分辨 X 射线显微 CT 扫描仪、CX31 光学显微镜、MSX10 显微镜相机、Nicolet iS10 spectrometer 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、STA 449F3 同步热分析仪 (TG)、Instron 5582 万能力学试验机。

1.3 环氧树脂填充微波膨化樟子松的制备

参照本团队的发明专利方法^[16], 先将常温固化双组份环氧树脂按照 $m(\text{主剂}): m(\text{固化剂})=3:1$ 配置, 将树脂放入真空试验箱内抽真空脱气泡处理 5 min; 随后将 50 根膨化木试样浸入树脂中, 缓慢多次抽真空处理 5 min。卸压后取出于室温下固化 8~10 h, 得到环氧树脂填充的微波膨化樟子松木材。

1.4 性能表征

1) 微观形貌

使用 SEM 观察样品的微观形貌, 加速电压 5 kV。采用微 CT 扫描观察样品的三维结构, 试样尺寸为 $1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$, 空间分辨率 $1\text{ }\mu\text{m}$, 先获得二维断面图像, 再利用系统软件进行三维重构。采用光学显微镜观察样品的光学图像。

2) 化学结构

采用 FTIR 仪测定不同样品化学基团的变化情况, 波数范围 $4\,000 \sim 500\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

3) 热稳定性

采用同步热分析仪在 N_2 气氛下得到样品的热分解曲线 (TG) 和微商热重曲线 (DTG), 温度范围为室温至 $600\text{ }^\circ\text{C}$; 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

4) 物理力学性能

① 根据 GB/T 1933—2009 《木材密度测定方法》测试密度, 试样尺寸为 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 20$

mm。结果取测试10组试样的平均值。

② 根据 GB/T 1941—2009《木材硬度试验方法》分别测试端面和弦面硬度,试样尺寸为70 mm×50 mm×50 mm,长度为顺纹方向,加荷速度为1 mm/min。结果取测试15组试样的平均值。

③ 根据 GB/T 1935—2009《木材顺纹抗压强度试验方法》和 GB/T 1939—2009《木材横纹抗压试验方法》分别测试顺纹和横纹抗压强度。试样尺寸为30 mm×20 mm×20 mm,长度为顺纹方向。将试样放置在试验机球面活动支座的中心位置,恒定加载速度为2 mm/min,使试样在2 min之内破坏。结果取15组试样的平均值。

④ 根据 GB/T 1936.1—2009《木材抗弯强度试验方法》测试静曲强度(MOR)和弹性模量(MOE)。采用三点弯测试方法,压头直径10 mm,支座跨距220 mm,恒定加载速度为2 mm/s。结果取测试15组试样的平均值。

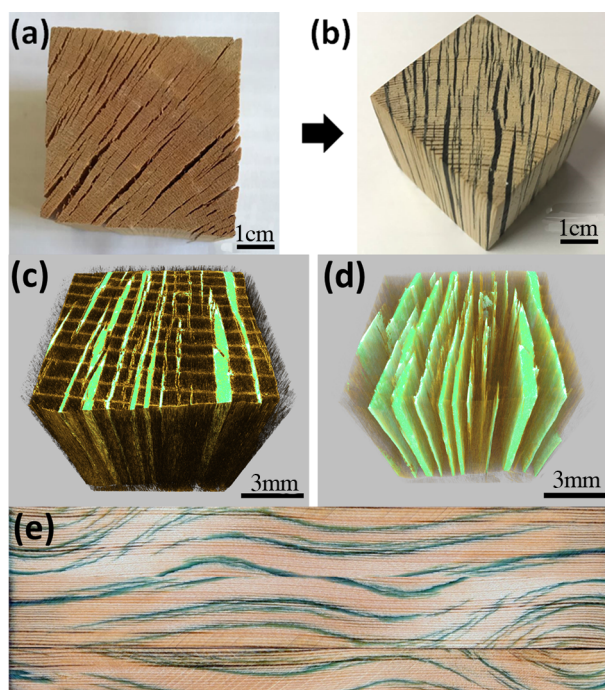
2 结果与分析

2.1 微观形貌

微波膨化樟子松被环氧树脂填充前后的对比图以及三维重构图和树脂填充木材表面拼接效果图,见图1。

图1a显示,III型微波膨化樟子松具有明显的宏观裂缝,经过环氧树脂填充后,宏观裂缝处基本填满了环氧树脂(图1b)。为方便观察,在环氧树脂中加入了微量的蓝色染料。图1c、d为环氧树脂填充微波膨化樟子松经X射线断层扫描后的三维重构图,其中,棕色部分是木材,亮绿色部分为环氧树脂。

可见,在微波膨化樟子松内部形成了新的、部分连通的高分子树脂骨架结构(图1d)。将环氧树脂填充微波膨化樟子松经一定角度锯切后,由于环氧树脂的填充作用,可获得一定异质异相结构的特殊纹理(图1e),这是由于木材相和高分子树脂相的性质差异大,在界面处形成两相相互贯穿的复合体,在非界面处两相单独存在使得复合材料具有木材和树脂的特性。这种纹理结构不同于常规木材表面化学变色和浸渍染色的纹理,有望应用于地板和家具等领域。



a 微波膨化樟子松;b 环氧树脂填充微波膨化樟子松;
c, d 三维重构图;e 树脂填充木材表面拼接效果。

图1 微波膨化樟子松被环氧树脂填充前后的对比图
Fig.1 Comparison of microwave puffed Mongolian scotch pine before and after impregnation with the epoxy resin

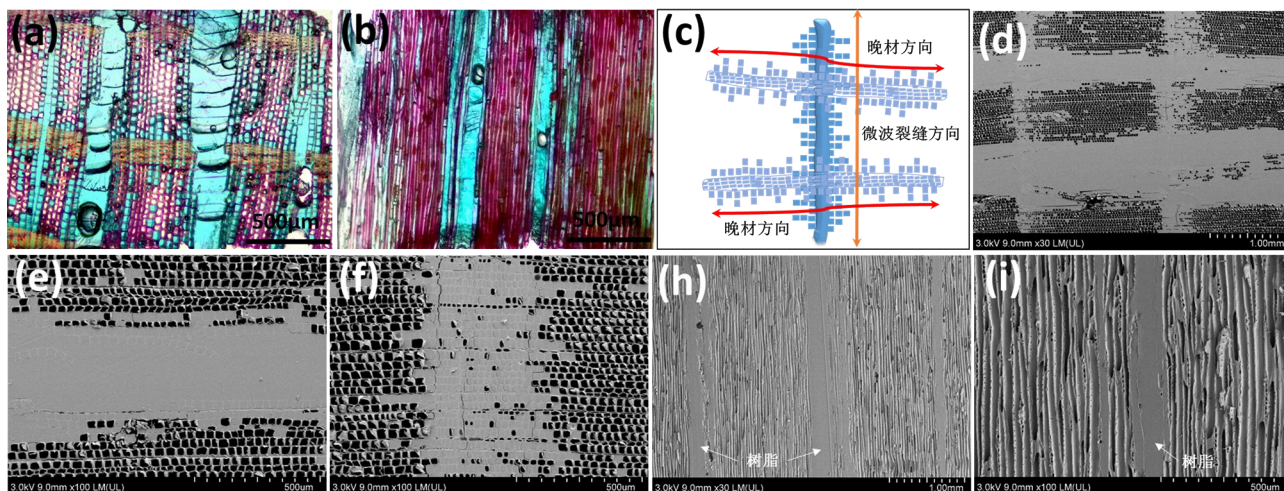
为了进一步考察环氧树脂填充微波膨化樟子松的微观形态,对其进行光学显微图像和扫描电镜图像观察,如图2所示。图中蓝色为加入蓝色染料的环氧树脂,红色为染色后的木材细胞结构。

图2显示,树脂与木材细胞间形成了紧密的结合。在微波膨化木内部形成两条树脂填充路径:1) 主要沿着微波裂缝方向;2) 少量沿着晚材方向(图2c)。在微波裂缝方向,宏观裂缝及其相邻若干个细胞腔内均填充了树脂(图2a、e);在晚材方向,也出现了少量的树脂填充(图2f)。

从渗透机理层面,当树脂在微波膨化木材中流动时,流体会优先填充到整个宏观裂缝中,产生在宏观裂缝界面附近流动的边界树脂流体和裂缝中间的体相树脂流体。由于树脂具有一定的黏度,边界树脂流体会与木材裂缝界面及周围细胞壁发生固液界面的吸附作用,从而形成一定的吸附阻力。因此,边界树脂流体需要更高的外部压力来克服阻力才能发生流动。边界层树脂流体的相对厚度与微波膨化木材的孔隙结构和树脂自身性质有关。当树脂流经木材中的孔道半径越小,

渗流就越难^[19]; 且树脂的黏度越大, 这种趋势越明显。对于III型微波膨化木而言, 由于其宏观裂缝尺寸远大于微波处理产生的微观裂隙以及木材自身的纹孔等尺寸, 因此, 黏度高的树脂更容易优

先渗流到宏观裂缝中。因此, 从渗透机理角度, 通过合理控制树脂黏度和真空压力, 树脂可以绝大多数填充到III型微波膨化木材的宏观裂缝中, 而少量填充到细胞腔中。



光学显微图:a横切面,b弦切面;c树脂填充路径示意图;SEM图:d横切面整体,e横切面裂缝处,f横切面晚材;h,i弦切面。

图2 环氧树脂填充微波膨化樟子松的微观结构与填充路径示意图

Fig.2 Microstructure and the filling path of microwave puffed Mongolian scotch pine filled with the epoxy resin

2.2 化学结构

环氧树脂填充微波膨化樟子松木材及其对照样的红外吸收光谱图, 见图3。

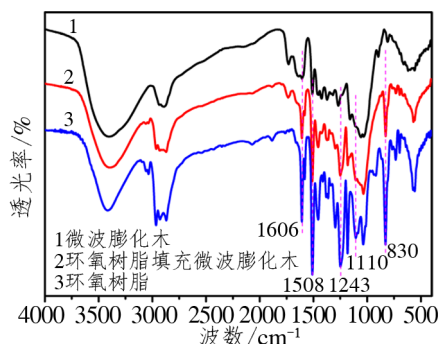


图3 不同样品的FTIR谱图

Fig.3 FTIR of different samples

图3显示, 微波膨化樟子松经环氧树脂填充后, 在 1606 cm^{-1} 、 1508 cm^{-1} 附近具有苯环骨架的振动吸收峰, 在 1243 cm^{-1} 附近具有环氧基对称式伸缩振动吸收峰, 在 1110 cm^{-1} 附近具有脂肪醚基(C-O-C)的对称式伸缩振动特征吸收峰, 同时, 在 830 cm^{-1} 附近出现明显的苯环对二取代弯曲振动吸收峰^[20]。表明, 微波膨化樟子松经环氧树脂填充后主要呈现环氧树脂的特征峰, 并未形成新的特

征峰, 这说明, 环氧树脂与微波膨化樟子松之间未形成化学键合作用, 环氧基和木材中的羟基之间仅形成一定的氢键作用。

2.3 热稳定性

环氧树脂填充微波膨化樟子松木材及其对照样的热稳定性曲线, 如图4所示。

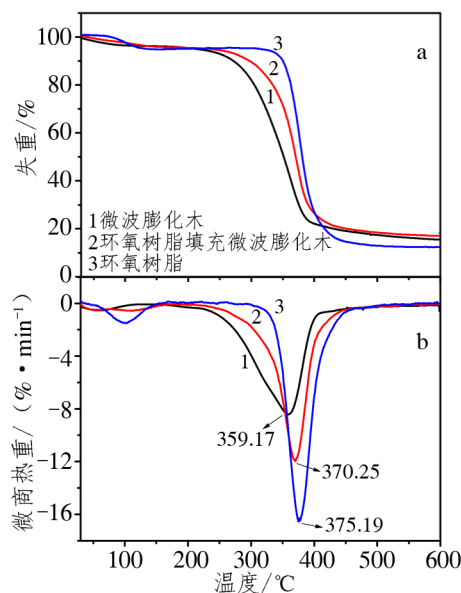


图4 不同样品的热稳定性曲线

Fig.4 Thermal stability curves of different samples

图4显示, 环氧树脂的 $T_{5\%}$ (质量损失5%的分解温度) 和最大分解速率温度 (DTG 峰值位置) 分别为313.73 °C和375.19 °C。树脂填充后微波膨化樟子松的 $T_{5\%}$ 由211.88 °C提高到235.06 °C, 最大分解速率温度由359.17 °C提高到370.25 °C。这说明, 环氧树脂填充微波膨化樟子松发生热分解时, 首先是樟子松自身分解, 随后才发生环氧树脂的分解。微波膨化樟子松经环氧树脂填充后, 热稳定性得到提高。

2.4 物理力学性能

环氧树脂填充微波膨化樟子松及对照样的物理力学性能测试结果, 见图5。

微波膨化樟子松经环氧树脂填充后, 体积变化率很小, 仅增加1.61% (图5a)。原因是: 首先, 常温固化的双组份环氧树脂具有非常低的固化体积收缩率, 结合微观结构分析可知, 环氧树脂经常温固化后基本填充了微波膨化樟子松产生的裂缝; 其次, 微波膨化樟子松经环氧树脂填充后, 平均密度增加了97.37%。原因是环氧树脂的密度约为1.12 g/cm³, 远高于微波膨化樟子松。当树脂填充到微波裂缝中时, 会使填充后微波膨化樟子松木材的整体密度显著增加。

图5b显示, 环氧树脂填充微波膨化樟子松的弦面和端面硬度平均值分别为2 043.75、4 850.12 N, 与樟子松素材相比, 分别增加了34.38%和17.22%, 且弦面硬度提高程度优于端面硬度, 这是因为, 树脂有少量沿着晚材方向填充, 从而对弦面起到更多的增强作用。

图5c显示, 环氧树脂填充微波膨化樟子松的横纹抗压强度和顺纹抗压强度平均值分别为6.50 MPa和81.38 MPa, 与樟子松素材相比, 分别提高了48.74%和13.50%; 且横纹抗压强度提高幅度大于顺纹抗压强度。

原因是树脂填充到微波裂缝及其两侧若干个细胞腔内, 赋予了木材细胞壁及细胞腔一定承受载荷的能力; 此外, 树脂填充到由射线薄壁细胞和轴向管胞/木纤维之间的胞间层破坏、剥离产生的宏观裂缝当中, 从而使微波膨化樟子松具备更强的抵抗横纹抗压的能力^[21]。

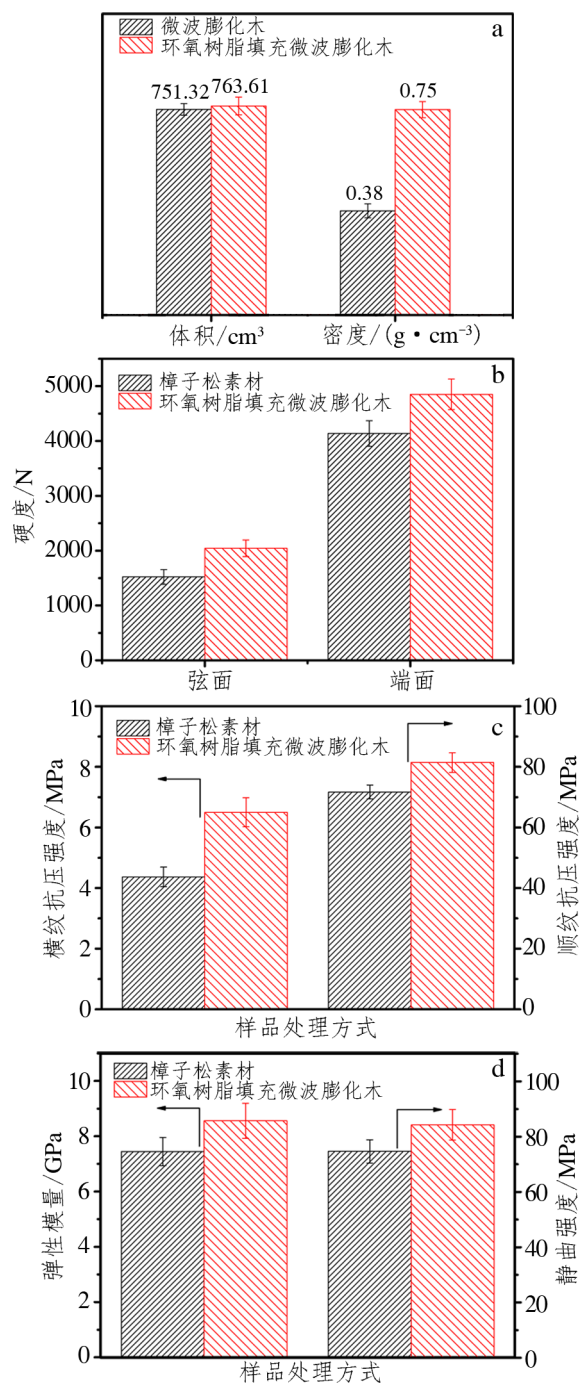


图5 环氧树脂填充微波膨化樟子松和对照样的物理力学性能

Fig.5 Physical and mechanical properties of microwave puffed Mongolian scotch pine filled with the epoxy resin vs. the control sample

图5d显示, 环氧树脂填充微波膨化木的MOE和MOR平均值分别为8.65 GPa和84.27 MPa, 与樟子松素材相比, 分别提高了12.96%和11.38%。说明经环氧树脂填充后, 微波膨化樟子松的抗弯强度得到小幅提升。树脂填充到微波裂缝及其两

侧若干个细胞腔内,在木材内部形成新的、部分连通的高分子树脂骨架结构,这种结构在木材与树脂形成的两相体系中起到传递载荷和分散应力的作用,从而对树脂填充微波膨化木的整体抗弯强度产生积极作用^[14,22]。但是,由于III型微波膨化樟子松的结构较樟子松素材产生较大的破坏,即便经过树脂填充后,强度提高的并不明显。

3 结论

1) 通过真空浸渍处理,环氧树脂主要填充在微波膨化樟子松的宏观裂缝及其两侧若干细胞腔内,少量填充在晚材细胞腔内;在微波膨化樟子松内部形成部分连通的高分子树脂骨架结构。

2) 微波膨化樟子松经环氧树脂填充后,热稳定性提高,其中 $T_{-5\%}$ 分解温度提高了23.18℃;体积变化率很小,仅增大了1.61%,而平均密度明显增加,增加率为97.37%。

3) 与樟子松素材相比,微波膨化樟子松经环氧树脂填充后,力学性能得到增强,弦面和端面平均硬度分别增加了34.38%和17.22%,横纹抗压强度和顺纹抗压强度平均值分别提高了48.74%和13.50%,MOE和MOR平均值分别提高了12.96%和11.38%。

4) 环氧树脂填充微波膨化樟子松具有不同于常规木材表面化学变色和浸渍染色的美学纹理,有望应用于地板和家具等领域,为人工林木材的整体化、实木化应用提供技术方案。

参考文献:

- [1] 兰馨.林产工业谋创新 布局生态产业链[N].中国贸易报,2019-12-12(8).
- [2] 徐恩光,林兰英,李善明,等.木材微波处理技术与应用进展[J].木材工业,2020,34(1):20-24,29.
XU E G, LIN L Y, LI S M, et al. Wood microwave treatment technology and its applications[J]. China Wood Industry, 2020, 34(1): 20-24, 29.
- [3] Vinden P, Torgovnikov G, Hann J. Microwave modification of Radiata pine railway sleepers for preservative treatment[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2011, 69(2): 271-279.
- [4] 朱长庆,张建,庄期应,等.工艺条件对杉木微波处理后渗透性能影响的研究[J].林业机械与木工设备,2009,37(11):18-21,25.
ZHU C Q, ZHANG J, ZHUANG Q Y, et al. Study on the effect of technological conditions on permeability of microwave treated fir[J]. Forestry Machinery & Woodworking Equipment, 2009, 37(11): 18-21, 25.
- [5] 李晓东.微波超声波技术在阻燃剂浸渍处理木材中的应用[J].化工

进展,2005,24(12):1422-1425.

- LI X D. Introducing microwave and ultrasonic technology to soaking wood with fire retardants[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2005, 24(12):1422-1425.
- [6] 常佳,王金林,王清文,等.微波处理对木材染色性能的影响[J].林业科学,2008,44(6):109-112.
CHANG J, WANG J L, WANG Q W, et al. Effects of wood dyeing with microwave processing[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2008, 44(6): 109-112.
- [7] 胡嘉裕,刘元,喻胜飞,等.微波预处理对杨木活性染料染色效果的影响[J].中南林业科技大学学报,2015,35(12):123-126.
HU J Y, LIU Y, YU S F, et al. Effects of microwave pretreatment on poplar veneer dyeing with reactive dyes[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2015, 35(12):123-126.
- [8] CHAI Y, LIANG S Q, ZHOU Y D, et al. 3D microscale heat transfer model of the thermal properties of wood-metal functional composites based on the microstructure[J]. Materials (Basel, Switzerland), 2019, 12(17): 2709.
- [9] 梁善庆,柴媛,傅峰.一种导热系数可控的木基复合材料及其制备方法:CN108656272A[P].2018-10-16.
- [10] Oloyede A, Groombridge P. The influence of microwave heating on the mechanical properties of wood[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2000, 100(1/2/3): 67-73.
- [11] 周志芳,江涛,王清文.高强度微波处理对落叶松木材力学性质的影响[J].东北林业大学学报,2007,35(2):7-8,25.
ZHOU Z F, JIANG T, WANG Q W. Influence of intensive microwave treatment on mechanical properties of larch wood[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2007, 35(2): 7-8, 25.
- [12] Torgovnikov G, Vinden P. High-intensity microwave wood modification for increasing permeability[J]. Forest Products Journal, 2009, 59(4): 84-92.
- [13] 格里戈里·托尔格夫尼科夫,彼得·文登.变性木制品及其加工方法:CN02806929.3[P].2004-05-19.
- [14] 林兰英,傅峰,周永东,等.微波处理重组材及其制备方法:CN105965638A[P].2016-09-28.
- [15] 李贤军.一种高品质杨木复合材料的制造方法:CN102229170A[P].2011-11-02.
- [16] 吕少一,傅峰,李善明,等.一种树脂填充微波膨化木材的制备方法:CN111086077B[P].2021-10-22.
- [17] 傅峰,林兰英,周永东,等.一种木材的膨化方法及其制备的膨化木材:CN111086077B[P].2021-10-22.
- [18] 熊令明,邢雪峰,林兰英,等.高场强微波处理对樟子松木材宏观裂纹的影响[J].木材工业,2020,34(6):1-4.
XIONG L M, XING X F, LIN L Y, et al. Effects of high-field-intensity microwave treatment on macroscopic cracks in Mongolian Scotch Pine [J]. China Wood Industry, 2020, 34(6):1-4.
- [19] [美]R.E. Collins 著,陈钟祥,吴望一译.流体通过多孔材料的流动[M].北京:石油工业出版社,1984.
- [20] González M G, Cabanelas J C, Baselga J. Applications of FTIR on epoxy resins-identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake[J]. Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology, 2012, 2: 261-284.
- [21] 李善明,邢雪峰,林兰英,等.高能微波预处理辐射松木材的弯曲性能研究[J].木材工业,2020,34(5):1-6.
LI S M, XING X F, LIN L Y, et al. Effect of high energy density microwave pretreatment on bendability of Radiata Pine (*Pinus radiata*) wood[J]. China Wood Industry, 2020, 34(5):1-6.
- [22] 徐恩光.樟子松微波膨化木性能及其树脂强化处理研究[D].北京:中国林业科学研究院,2020.

(本文编校 孟凡丹)