

乙二醛-尿素树脂的合成及橡胶木改性应用

胡极航¹, 刘君良¹, 范书桐²

(1. 中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091; 2. 北华大学材料科学与工程学院, 吉林吉林 132113)

摘要: 以不同量比合成乙二醛-尿素浸渍树脂 (GU), 开发环保型树脂用于橡胶木改性。结果表明, 当乙二醛、尿素的量比 (G/L) 为 1.6 时, 树脂合成反应完全, 其固体含量、黏度、水溶性、储存期等综合性能良好。将该树脂调配成质量分数 30% 的溶液, 用于浸渍处理橡胶木, 与未处理材相比, 改性材的弹性模量和抗弯强度分别提高了 21.5% 和 32.6%, 尺寸稳定性 (ASE) 达到 65.9%, 改性效果良好。

关键词: 乙二醛-尿素树脂 (GU); 配比; 橡胶木; 改性; 性能

中图分类号: S781.7; TS65 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654 (2020) 02-0006-04

Synthesis of Glyoxal-urea (GU) Resin and Its Application in Rubberwood Modification

HU Ji-hang¹, LIU Jun-liang¹, FAN Shu-tong²

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

2. College of Materials Science and Technology, BeiHua University, Jilin 132113, Jilin, China)

Abstract: Glyoxal-urea resins (GU) were synthesized from glyoxal and urea at six ratios respectively, and then used for rubberwood modification. The results showed that at G : U ratio of 1.6, the resin performed best in the solid content, the viscosity, the water solubility and the storage life. Rubberwood samples were impregnated with the GU resin at a concentration of 30%. Modulus of elasticity (MOE) and modulus of rupture (MOR) of the treated rubberwood samples were increased by 21% and 32.5%, respectively, comparing with untreated control samples. Dimensional stability (ASE) of the treated samples reached 65.9% as well.

Key words: glyoxal-urea resin (GU); ratio; rubberwood; modification; property

随着天然林木资源的日益减少, 人工林速生材在木材加工领域发挥了越来越重要的作用。但由于生长速度快、周期短, 速生材的力学性能较差, 应用领域受限^[1-2]。

橡胶木是常见人工林树种之一, 也是天然橡胶

生产过程中珍贵的副产物, 纹理美观、密度适中^[3], 但强度较低且易变形。而树脂浸渍改性处理, 可提高木材的强度、尺寸稳定性和后续的加工性能^[4], 从而扩大应用范围, 提升附加价值。常规用于浸渍改性的热固性树脂主要有: 酚醛树脂、脲醛树脂和三聚氰胺甲醛树脂。这些树脂浸渍处理的产品, 在使用过程中会有一定的甲醛释放。

乙二醛 (又名草酸醛) 是最简单的脂肪族二元醛, 与甲醛相比, 具有低沸点、低毒等优点。2004 年世界卫生组织将乙二醛归类为无毒物质, 是一种

收稿日期: 2019-01-21; 修改日期: 2019-12-24

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金“橡胶木多效防护关键技术” (CAFYBB2017ZX003-04)。

作者简介: 胡极航 (1988—), 女, 助理研究员。Email: hujihang88@163.com

理想的绿色环保型助剂, 用其生产的浸渍树脂在环保性能方面, 具有传统醛系树脂无法比拟的优势^[5-7]。

为从源头上消除或降低浸渍树脂改性材的甲醛释放量, 笔者以乙二醛和尿素为原料, 制备乙二醛-尿素树脂(GU), 并用GU树脂浸渍处理橡胶木, 探讨GU树脂不同配比对橡胶木处理材性能的影响, 旨在为橡胶木的环保增强改性提供技术支持。

1 试验材料

1.1 试验材料

乙二醛: 质量分数40%, 分析纯, 外购。

尿素: 工业级。外购。

橡胶木: 树龄约30年, 直径28~40 cm, 产地海南乐东县, 含水率8%~12%。

试件尺寸分别为: 20 mm × 20 mm × 300 mm, 20 mm × 20 mm × 20 mm, 每种规格的试件数量均为15个。

1.2 仪器设备

红外光谱仪; 热重分析仪; 真空加压浸渍罐; 多功能力学试验机; 恒温恒湿箱; 干燥箱; 涂4杯黏度计; 数显恒温水浴锅等。

1.3 试验方法

1) GU树脂合成工艺:

根据以往研究及前期试验^[8], 选择六种乙二醛溶液和尿素的量比 $n(G)/n(U)$, 分别为: 0.8、1.0、1.2、1.4、1.6、1.8。

按照设定的配比称取乙二醛溶液和尿素, 将全部乙二醛溶液及75%的尿素加入三口烧瓶, 用NaOH调节溶液pH值至6~7, 加热升温至70~75℃, 反应2 h, 加入余下25%的尿素, 反应时间为1 h。反应结束后降温至30℃出料, 备用。

2) 浸渍工艺:

选择综合性能较优的GU树脂进行橡胶木浸渍处理。将树脂调配成质量分数为30%的处理液, 采用真空-加压工艺进行处理。

将试件放入真空加压浸渍罐中, 抽真空至-0.095 MPa, 保持1 h, 然后由进液管加入GU浸渍树脂, 加压到1.0 MPa, 保持6 h后取出试样, 擦去表面多余浸渍液, 将浸渍完成的试件放入干燥箱中。按照温度梯度(40、60、80、103℃)逐渐烘至绝干。取

出后分别再次称重和测定尺寸。

1.4 性能检测

1) GU树脂技术参数:

参照GB/T 1723—1993《涂料粘度测定法》, 测定25℃时树脂的黏度; 参照GB/T 14074—2006《木材胶粘剂及其树脂检验方法》测试树脂固体含量和pH值等。

2) GU树脂性能表征:

① 使用红外光谱仪测定分子内官能团, 扫描范围400~4 000 cm^{-1} , 分辨率: 4 cm^{-1} ;

② 使用热重分析仪测定树脂热稳定性, 升温速率10 k/min, 温度范围100~800℃, 在氮气气氛下进行测试。

3) 浸渍改性处理橡胶木性能:

① 根据处理前后试样质量和弦向、径向和顺纹方向的尺寸, 计算增重率、体积湿胀率和尺寸稳定性(ASE)。

② 参照GB/T 1933—2009《木材密度测定方法》测试密度; GB/T 1936.1—2009《木材抗弯强度试验方法》, 测试静曲强度(MOR); GB/T 1936.2—2009《木材抗弯弹性模量测定方法》, 测试弹性模量(MOE)。

结果取15次测试的平均值。

2 结果与分析

2.1 量比对合成树脂基本参数的影响

不同量比制备GU树脂的基本参数, 列于表1。

表1 不同量比制备GU树脂的基本技术参数
Tab.1 Characteristics of GU resins with different ratios

$n(G)/n(U)$	固体含量/%	黏度/s	颜色	储存期/天	状态
0.8	40.9	14.23	淡黄色	<3	分层
1.0	40.3	13.50	淡黄色	<3	分层
1.2	39.4	12.45	黄色	<10	分层
1.4	37.1	12.33	黄色	>30	均一
1.6	35.4	12.12	棕黄色	>60	均一
1.8	33.3	11.50	棕黄色	>30	均一

由表1可知, 随着乙二醛与尿素量比的增大, GU树脂的固体含量、黏度均呈减小趋势。

当 $n(G)/n(U) \leq 1.2$ 时, 树脂会出现不同程度的分层现象, 在下层出现白色结晶物质, 这表明GU树脂

中的尿素尚未完全反应,树脂稳定性差;当 $n(\text{G})/n(\text{U}) \geq 1.4$ 时, GU 树脂的储存期均超过 30 d, 反应比较完全, 无白色晶体析出, 颜色变化不明显, 且观察发现, 能形成透明薄膜; 尤其当量比达 1.6 时, 树脂储存期最长, 成膜性能最佳。因此, 确定后续试验按 $n(\text{G})/n(\text{U})$ 为 1.6 进行树脂表征、分析及浸渍处理木材。

2.2 GU 树脂的特性表征

1) TG 分析

选择 G/U 量比为 1.6 的树脂进行热重分析, 曲线如图 1 所示。

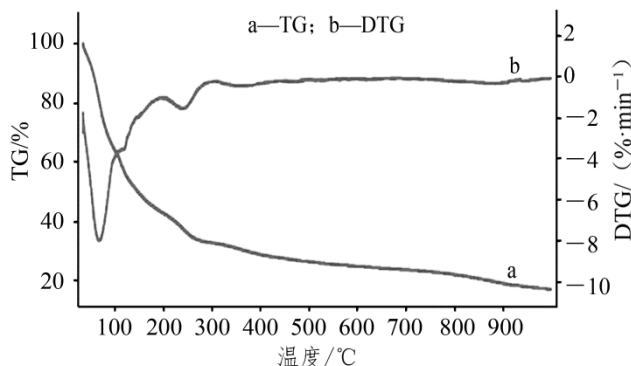


图 1 乙二醛-尿素树脂的热重分析
Fig.1 TG of glyoxal-urea resins

图 1 显示, 100 °C 之前, 主要为水分失重, 因为乙二醛是 40% 水溶液。100~300 °C 为主要失重阶段, 树脂的失重率为 33.6%, 在此阶段, GU 树脂分解产生气体挥发。300~800 °C, 树脂的失重率为 17.49%, 随着温度升高, 有机物完全分解成小分子。

2) FT-IR 分析

GU 树脂的 FTIR 分析谱图, 见图 2。

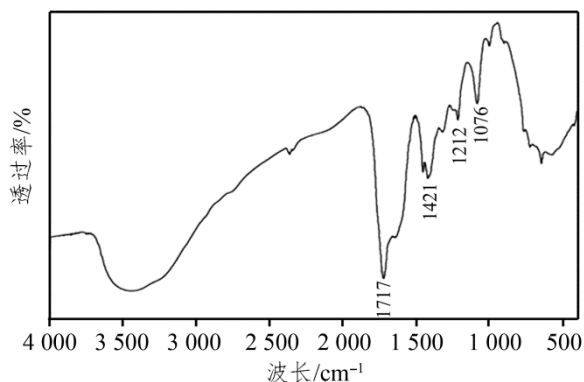


图 2 乙二醛-尿素树脂的红外光谱分析
Fig.2 FTIR of glyoxal-urea resins

由图 2 可知, 3 300~3 600 cm^{-1} 处有宽而强的吸收峰, 是缔合—OH 和—NH₂ 的伸缩振动吸收峰的重合峰, 表明 GU 树脂中含有大量—OH 和—NH₂ 活性基团; 在 1 717 cm^{-1} 附近是 C=O 的伸缩振动吸收峰, 在 1 421 cm^{-1} 左右是树脂中饱和 C—H 变形振动的特征吸收峰, 1 212 cm^{-1} 和 1 076 cm^{-1} 处是 C—N 和 C—O 的伸缩振动吸收峰。

值得注意的是, 在 2 850、2 720 cm^{-1} 附近并未出现醛基 (—CHO) 中 C—H 的伸缩振动特征峰, 进一步说明 GU 树脂中游离的乙二醛含量很低甚至没有, 表明乙二醛已与尿素反应完全, 因而可判断, 制备的 GU 树脂不含游离醛。

2.3 GU 树脂浸渍处理橡胶木的性能评价

选用 G/U 量比为 1.6 制备的 GU 树脂, 将处理液质量分数调配为 30% 后用于浸渍处理橡胶木, 改性后其物理力学性能测试结果, 见表 2。

表 2 改性橡胶木的物理力学性能

Tab.2 Properties of treated rubberwood samples

检测指标	对照材	改性材
增重率/%	—	19.63
绝干密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.66 ± 0.01	0.72 ± 0.02
体积湿胀率 S/%	11.72	4.00
尺寸稳定性/%	—	65.87 ± 4.7
MOE/GPa	13.23 ± 1.02	16.07 ± 1.31
MOR/MPa	91.79 ± 6.62	121.68 ± 7.06

表 2 显示, 与未处理橡胶木试样相比, GU 树脂改性材的弹性模量提高了 21.5%, 抗弯强度提高了 32.6%, ASE 值达到 65.9%。

3 结论

1) 随着 GU 合成过程中乙二醛与尿素的量比 $n(\text{G})/n(\text{U})$ 增大, 浸渍树脂的固体含量和黏度降低; 在 $n(\text{G})/n(\text{U})=1.6$ 时, 综合技术指标良好, 树脂的储存期最长。

2) 红外分析显示, 乙二醛与尿素合成树脂不含游离甲醛。

3) 选用 $n(\text{G})/n(\text{U})=1.6$ 的 GU 树脂浸渍处理橡胶木, 改性材的密度、抗弯性能、尺寸稳定性明显提高, 且纹理保持良好。后续有待进一步开展 GU 树脂改性材与传统醛类树脂改性材的对比研究。

参考文献:

- [1] 王德福, 李春风, 刘明利, 等. 热处理与硅酸钠联合改性杨木的物理力学性能[J]. 木材工业, 2016, 30(6): 31-34.
WANG D F, LI C F, LIU M L, et al. Properties of poplar wood modified by a combined process of sodium silicate solution impregnation and heat treatment[J]. China Wood Industry, 2016, 30(6): 31-34.
- [2] 胡拉, 徐慧兰, 冯源恒, 等. 高产脂马尾松间伐材的材性分析[J]. 森林与环境学报, 2018, 38(3): 290-296.
HU L, XU H L, FENG Y H, et al. Analysis on basic properties of *Pinus massoniana* thinning wood with high-yield rosin[J]. Journal of Forest and Environment, 2018, 38(3): 290-296.
- [3] 李家宁, 李民, 李晓文, 等. 热处理橡胶木的有机酸释放量及其对材性的影响[J]. 木材工业, 2012, 26(4): 21-24.
LI J N, LI M, LI X W, et al. Rubber wood properties influenced by organic acid release during heat treatment[J]. China Wood Industry, 2012, 26(4): 21-24.
- [4] 左迎峰, 吴义强, 张新荔, 等. 低分子量酚醛树脂浸渍人工林木材研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(23): 7-11.
- ZUO Y F, WU Y Q, ZHANG X L, et al. Progress on plantation wood impregnated with low molecular weight phenol-formaldehyde resin[J]. Material Guide, 2015, 29(23): 7-11.
- [5] 邓书端. 乙二醛—尿素—甲醛共缩聚树脂的合成、性能及反应机理[D]. 北京: 北京林业大学, 2014.
- [6] XU Wenfeng, XIONG Shanshan, SHI Yuqing, et al. Addition mechanisms of phenol toward formaldehyde under acidic condition: a theoretical investigation[J]. Chinese Journal Structure Chemical, 2012(6): 821-828.
- [7] 邓书端, 杜官本, 汪进. 乙二醛-尿素树脂的合成、结构与性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2014, 23(3): 25-29.
DENG S R, DU G B, WANG J. Study on synthesis, structure and properties of glyoxal-urea resin[J]. Chinese Adhesive, 2014, 23(3): 25-29.
- [8] Loeffler KW, Koehler CA, Paul NM. Oligomer formation in evaporating aqueous glyoxal and methyl glyoxal solutions[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(20): 6318-6321.

(本文编校 孟凡丹、向 琴)

(上接第5页)

参考文献:

- [1] 国家林业和草原局. 中国森林资源报告(2014—2018) [M]. 北京: 中国林业出版社, 2019.
- [2] 王飞, 刘君良, 吕文华. 改性三聚氰胺脲醛树脂增强人工林杉木的性能[J]. 木材工业, 2017, 31(3): 18-21.
WANG F, LIU J L, LYU W H. Properties of plantation grown Chinese fir enhanced with modified melamine urea formaldehyde resin[J]. China Wood Industry, 2017, 31(3): 18-21.
- [3] 杜兰星, 孙照斌, 张晓燕. 脲醛树脂胶浸注毛白杨木材工艺初步研究[J]. 木材加工机械, 2011, 22(4): 19-22.
DU L X, SUN Z B, ZHANG X Y. Study on impregnation technology using UF resin for *Populus tomentosa* wood[J]. Wood Processing Machinery, 2011, 22(4): 19-22.
- [4] 夏炎, 许俊, 章瑞, 等. 杨木材性对酚醛树脂浸渍改性材的影响[J]. 林业科技开发, 2010, 24(2): 52-54.
XIA Y, XU J, ZHANG R, et al. Effects of wood properties on modified poplar wood by PF resin[J]. China Forestry Science and Technology, 2010, 24(2): 52-54.
- [5] Chai Yubo, Liu Junliang, Zhao Yong, Yan Ning. Synthesis and characterization of phenol formaldehyde resol resins modified by different boron compounds[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(37): 9840-9850.
- [6] 柴宇博, 刘君良, 孙柏玲, 等. 三聚氰胺脲醛树脂复配硼化物改性处理杨木的性能[J]. 木材工业, 2015, 29(3): 5-9.
CHAI Y B, LIU J L, SUN B L, et al. Dimensional stability, mechanical properties and combustion performance of poplar wood modified with a mixture of MUF/boric acid/borax[J]. China Wood Industry, 2015, 29(3): 5-9.
- [7] 王飞, 柴宇博, 刘君良. 树脂型硅酸盐改性剂及改性材的制备工艺与性能分析[J]. 木材加工机械, 2016, 27(4): 33-36.
WANG F, CHAI Y B, LIU J L. Preparation and performance analysis of resin-based silicate modifier and modified wood[J]. Wood Processing Machinery, 2016, 27(4): 33-36.
- [8] Yanhui Huang, Benhua Fei, Rongjun Zhao. Modified mechanism of cell walls from Chinese fir treated with Low-molecular-weight phenol formaldehyde resin[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(12): 3356-3359.
- [9] Yanjun Xie, Qiliang Fu, Qingwen Wang, et al. Effects of chemical modification on the mechanical properties of wood[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2013, 71(8): 401-416.
- [10] 王飞, 刘君良, 吕文华. 增强-阻燃改性人工林杉木的性能研究[J]. 林产工业, 2017, 44(6): 7-11.
WANG F, LIU J L, LYU W H. Study on properties of enhanced-flame retardant plantation Chinese fir[J]. China Forest Products Industry, 2017, 44(6): 7-11.
- [11] Yutao Yan, Youming Dong, Jianzhang Li, 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.
- [12] Baysal E. Determination of oxygen index levels and thermal analysis of scots pine impregnated with melamine formaldehyde-boron combinations [J]. Journal of Fire Sciences, 2002, 20(5): 373-389.
- [13] 杨丽, 周逸潇, 韩新宇, 等. 阻燃剂阻燃机理的探讨[J]. 天津化工, 2010, 24(1): 1-4.
YANG L, ZHOU Y X, HAN X Y, et al. Discussion on the mechanism of flame retardants[J]. Tianjin Chemical Industry, 2010, 24(1): 1-4.
- [14] 欧育湘, 李建军. 阻燃剂-性能、制造及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 290-291.

(本文编校 孟凡丹、向 琴)