

人工林杉木的增强-染色复合改性工艺及性能

石媛, 吕文华, 王雪玉, 刘强强

(中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 通过正交试验, 考察染料、三聚氰胺改性脲醛树脂、 Na_2CO_3 质量分数和固化温度对增强-染色复合改性人工林杉木性能的影响。结果表明: 树脂质量分数对改性材密度、抗胀率、抗弯强度和模量、抗压强度和色牢度影响显著; 染料质量分数对颜色影响显著; Na_2CO_3 质量分数对色牢度影响明显, 固化温度对抗胀率影响明显。优化工艺为: 树脂质量分数 30%、染料质量分数 1%、 Na_2CO_3 质量分数 0.5%和固化温度 100 °C, 改性材物理力学性能和染色效果良好。
关键词: 杉木; 增强-染色复合改性; 物理力学性能; 颜色特性; 优化工艺

中图分类号: S781.7; S791.27; TS62 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654 (2020) 01-0015-05

Modification Process and Properties of Fast Grown Chinese Fir Wood with Melamine-Urea-Formaldehyde Resin and Dye Compound

SHI Yuan, LYU Wen-hua, WANG Xue-yu, LIU Qiang-qiang

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

Abstract: An orthogonal experiment was conducted to evaluate effects of Acid Red G mass fraction, melamine-urea-formaldehyde resin (MUF) concentration, Na_2CO_3 mass fraction and curing temperature on physical and mechanical properties of fast grown Chinese Fir wood modified with the above-mentioned compound and process. Results showed that the MUF concentration had a significant influence on wood density, anti-swelling efficacy (ASE), modulus of elasticity (MOE), modulus of rupture (MOR), compressive strength and color fastness. The dye mass fraction had significant influence only on wood color. The Na_2CO_3 mass fraction significantly affected wood color fastness only. The curing temperature significantly affected only the ASE. Based on a comprehensive evaluation, the optimal process was as follows: 30% of MUF concentration, 1% of Acid Red G mass fraction, 0.5% of Na_2CO_3 mass fraction and 100 °C of curing temperature. The modified wood samples had excellent physical and mechanical properties with good decorative performance, which are desirable for making solid wood furniture and other solid wood products.

Key words: Chinese fir wood; modification for reinforcement and coloring; physical and mechanical properties; color performance; optimal process

收稿日期: 2019-01-11; 修改日期: 2019-12-03

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划课题“人工林软质木材增强制造关键技术与示范”(2015BAD14B01)。

作者简介: 石媛 (1993—), 女, 硕士研究生。Email: shiyuan_y@163.com

责任作者: 吕文华, 女, 副研究员。Email: lwahlily@caf.ac.cn

据第九次全国森林资源清查结果, 我国现有人工杉木林面积为 990.20 万 hm^2 , 占全国人工乔木林面积的 17.33%; 蓄积达 75 545.01 万 m^3 , 占全国人工乔木林蓄积的 22.30%, 其面积和蓄积占比均居于人工乔木林首位^[1]。加强人工林木资源的高效利

用,对于保障国家木材安全、促进木材产业转型升级意义重大。由于人工林杉木密度小、材质软、强度低等缺陷,限制了其在建筑材料和家具制造方面的应用。

树脂浸渍增强和染色处理是人工林木材提质增效的有效手段,为了实现增强-染色处理一体化,同步改善人工林木材的物理力学和装饰性能,笔者利用三聚氰胺改性脲醛树脂(melamine-urea-formaldehyde resin, MUF)与酸性大红染料复配,制备了增强-染色复合改性剂^[2-5]。在前期研究的基础上,对人工林杉木的增强-染色复合改性工艺进行优化,旨在复合改性工艺在人工林杉木的应用提供技术指导。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 人工林杉木(*Cunninghamia lanceolata*):产于江西省赣州市,胸径20~30 cm,气干密度为0.322 g/cm³,尺寸300 mm(L)×25 mm(R)×25 mm(T),绝干,备用。

2) 三聚氰胺改性脲醛树脂(MUF):实验室自制,三聚氰胺、甲醇、甲醛、尿素的量比为1:2.3:2.3:1.2,无色透明,黏度5.7 mPa·s,固体含量53.5%,pH值8.2,水溶解倍数>10。

3) 酸性大红 G (C.I. Acid Red 1),市售,CAS号3734-67-6,分子质量509.43。

4) 固色剂 Na₂CO₃,外购,分析纯。

1.2 主要设备仪器

真空加压浸渍罐,CR-400 台式测色仪,万能力学试验机,鼓风干燥箱,恒温恒湿箱,水浴锅等。

1.3 试验方法

根据前期试验结果,选取对复合改性材的颜色和物理力学等性能影响较大的四个因素:MUF 树脂质量分数、染料质量分数、固色剂 Na₂CO₃ 质量分数和固化温度,进行 L₉(3⁴) 正交试验,试验方案列于表 1。

将自制 MUF 树脂稀释至试验设计的质量分数,再加入一定质量分数的酸性大红 G 和碳酸钠助剂,充分搅拌混溶,制得增强-染色复合改性剂;采用多次交替抽真空(−0.09 MPa/0.5 h)→加压(1.0 MPa/4 h)→卸压的浸渍处理工艺,使复合改性剂充分浸入杉木。

表 1 正交试验方案

Tab.1 Orthogonal experiment design

试验 编号	A 树脂质量 分数/%	B 染料质量 分数/%	C Na ₂ CO ₃ 质量 分数/%	D 固化温度/ ℃
1	10	0.5	0.5	80
2	10	1.0	1.5	100
3	10	1.5	3.0	120
4	20	0.5	1.5	120
5	20	1.0	3.0	80
6	20	1.5	0.5	100
7	30	0.5	3.0	100
8	30	1.0	0.5	120
9	30	1.5	1.5	80

取出处理材,先气干至含水率约 50%,再梯度升温至一定固化温度,将试材干燥至绝干,制得增强-染色复合改性杉木,在温度 20 ℃、相对湿度 65% 条件下平衡,待用。

每组条件处理 20 根试材。

1.4 性能检测

1) 吸药量和增重率:在试样浸渍树脂前后称质量,根据质量变化计算。

$$\text{吸药量} = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100\%$$

$$\text{增重率 (WPG)} = (m_2 - m_0) / m_0 \times 100\%$$

式中: m_0 —浸渍前绝干质量; m_1 —浸渍后湿状质量; m_2 —为浸渍后绝干质量;单位均为 g。

2) 物理力学性能:按照 GB/T 1933—2009《木材密度测定方法》、GB/T 1934.2—2009《木材湿胀性测定方法》、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》进行测试。

每组 15 个试件,取统计平均值。

3) 颜色:采用测色仪, D₆₅ 标准光源, 0/d(垂直照明/漫反射),在试材处理前后测定亮度 L^* 、红绿指数 a^* 和黄蓝指数 b^* 值,按公式^[6]计算 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* 、颜色饱和度 ΔC^* 和总色差 ΔE^* 。

4) 色牢度:

① 耐水色牢度 参照 GB/T 5713—2013《纺织品色牢度试验 耐水色牢度》和 GB/T 8427—2008《纺织品 色牢度试验 耐人造光色牢度:氙弧》,测算试材在 500 mL 沸水中浸泡 3 h 后的颜色溶蚀色差^[7];

② 耐光色牢度 测算试材经氙光衰减仪（照度 42 W/m²、黑板温度 65 ℃、湿度 60%）照射 100 h 后的褪色情况^[8]。

试材尺寸 50 mm (L)×20 mm (R)×10 mm (T)，每组 5 个，每个试样测 3 点，取统计平均值。

2 结果与分析

2.1 物理力学性能

复合改性杉木试样的主要物理力学性能测试结果，列于表 2。

表 2 复合改性杉木试样的主要物理力学性能

Tab.2 Properties of compound modified Chinese fir wood samples

序号	吸药量/ %	增重率/ %	密度/ (g·cm ⁻³)	ASE/ %	MOE/ GPa	MOR/ MPa	抗压强度/ MPa
1	255.42	26.02	0.403	66.77	10.12	72.02	60.54
2	260.63	28.91	0.412	65.16	11.44	75.68	60.39
3	265.08	29.22	0.416	63.99	10.34	72.56	59.81
4	267.32	52.50	0.496	70.10	11.89	82.52	72.98
5	271.90	57.38	0.521	65.82	12.49	85.85	73.71
6	266.53	52.31	0.522	68.77	12.76	85.79	76.01
7	261.04	74.87	0.600	70.56	14.30	95.09	85.66
8	270.58	79.35	0.622	78.99	15.69	107.02	83.86
9	267.67	75.84	0.608	71.84	15.16	101.45	82.15
素材	-	-	0.369	-	8.91	66.82	46.28

由表 2 结果可知，杉木吸药量均大于 250%，说明不同配比的复合改性剂都能在真空加压条件下有效渗入木材，染料和助剂对 MUF 树脂在木材中的渗透性影响较小。

随着树脂质量分数从 10%增至 30%，改性材的增重率分别从 28%增加至 75%左右，其抗胀率、抗弯强度和抗压强度等性能指标增加显著，特别是 ASE 均大于 63%，表明尺寸稳定性提高明显。第 8 组改性材的密度、MOE、MOR 和抗压强度，分别比素材提高了 69%、76%、60%和 81%，其 ASE 达 78.99%，物理力学性能改善显著。

2.2 颜色和色牢度

2.2.1 颜色

杉木改性前后的颜色参数测试结果，列于表 3。

酸性大红 G 是红色染料，表 3 结果表明，杉木改性前后的颜色变化主要表现为红绿指数 a^* 增加，

表 3 杉木复合改性前后的颜色变化

Tab.3 Color change of compound modified Chinese fir wood samples

序号	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔE^*
1	-25.43	26.94	-12.40	10.47	39.07
2	-35.22	36.60	-8.27	21.53	51.46
3	-37.65	33.60	-9.54	17.26	51.35
4	-25.47	26.08	-8.63	10.94	37.46
5	-31.78	31.48	-9.25	15.36	45.67
6	-29.97	32.72	-14.14	15.35	46.57
7	-23.99	27.06	-11.93	10.45	38.08
8	-24.12	32.58	-14.11	15.74	42.92
9	-35.04	35.32	-11.09	22.64	50.97

改性剂上染性越好，则杉木染红后的 Δa^* 和 ΔE_1^* 越大。复合改性材的 Δa^* 、 ΔC^* 和 ΔE^* 均显著增加， ΔL^* 明显降低，说明复合改性均使杉木红染明显，色彩饱和度增加。

随着染料质量分数由 0.5%（第 1、4、7 组）增至 1%（第 2、5、8 组），改性材 Δa^* 、 ΔE^* 值增加显著；增至 1.5% 时，颜色参数值有增有减但差异不大，这与无树脂增强时的纯水染材染色规律一致^[9]，说明存在最佳染料质量分数。与水染材相比^[5]，增强-染色复合改性杉木的红色虽稍浅，但更均匀艳丽。

2.2.2 色牢度

如图 1 所示，经水溶蚀后和氙光照射后，增强染色的复合改性杉木均褪色明显，红色调（ Δa^* ）减少，彩度（ ΔC^* ）降低，明度（ ΔL^* ）增大。第 1 组试材在水浸和光照前后的色差最大，说明色牢度最差；第 7 组试材（树脂质量分数 30%、Na₂CO₃ 质量分数 3%）在水浸和光照前后，色差最小，颜色变化最小，色牢度最好。由于 MUF 树脂分子可吸收转移部分光能^[10]，其 -NH₂ 可与酸性大红 G 中的 -SO₃H 结合形成磺酸盐，在一定程度上，阻止染料溶蚀^[11]；通过 Na₂CO₃ 添加量调节 pH 值，可改变染液介质，从而影响染料分子在染色材中的结合状态及光照反应，起固色效果^[12]。

2.3 单指标显著性和极差分析

试验因素对杉木性能影响的差异显著性和极差分析结果，分别列于表 4 和表 5。

表 4 结果表明，树脂质量分数对改性材的密度、ASE、MOE、MOR 和抗压强度等多项性能影响显著；

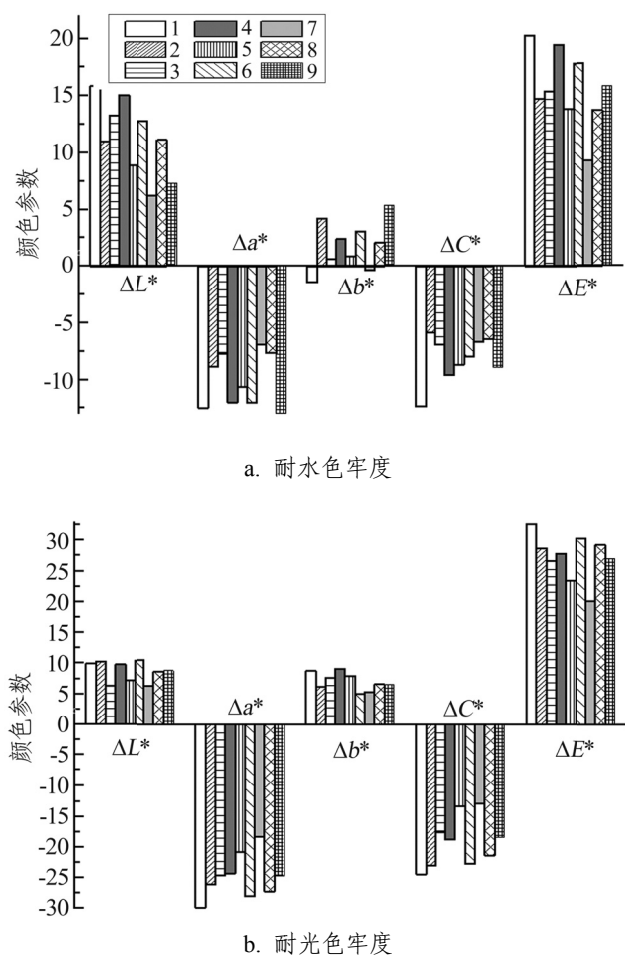


图1 杉木复合改性材的耐水/耐光色牢度
Fig.1 Water and light fastness of compound modified Chinese fir wood samples

表4 四因素对改性杉木性能影响的差异显著性分析结果
Tab.4 Significant difference analysis of influence factors on properties of modified Chinese fir wood samples

因素	密度	ASE	MOE	MOR	抗压强度	表面颜色	耐水色牢度	耐光色牢度
A	**	**	**	**	**	-	**	-
B	-	-	-	-	-	**	-	-
C	-	-	-	-	-	-	*	*
D	-	*	-	-	-	-	-	-

注：**、*分别表示在 0.01、0.05 水平上显著。

120 ℃的固化温度对 ASE 影响明显,是因为在较高温度时有一定热处理效应,进一步减少木材羟基^[14],从而提升其尺寸稳定性。染料和助剂在复合染色剂中的质量分数较小,固化温度最高 120 ℃,三者均对改性材力学性能无明显影响。

表5 因素对改性杉木性能影响的极差分析结果
Tab.5 Analysis of influence factors on properties of modified Chinese fir wood samples

性能指标	A	B	C	D	优水平	主次顺序
密度/(g·cm ⁻³)	0.200	0.018	0.010	0.001	A ₃ B ₂ C ₁ D ₂	A-B-C-D
抗胀率/%	8.48	2.79	3.72	2.86	A ₃ B ₂ C ₁ D ₃	A-C-D-B
MOE /GPa	4.42	1.11	0.47	0.24	A ₃ B ₂ C ₁ D ₂	A-B-C-D
MOR /MPa	27.77	6.30	3.77	0.93	A ₃ B ₂ C ₁ D ₂	A-B-C-D
抗压强度/MPa	23.65	0.41	1.63	2.38	A ₃ B ₁ C ₁ D ₂	A-D-C-B
染色后ΔE ₁ [*]	4.06	11.43	3.78	1.46	A ₁ B ₃ C ₂ D ₂	B-A-C-D
水浸后ΔE ₂ [*]	4.10	2.25	3.41	2.05	A ₃ B ₂ C ₃ D ₂	A-C-B-D
光照后ΔE ₃ [*]	3.89	1.13	7.37	1.52	A ₃ B ₁ C ₃ D ₂	C-A-D-B

改性材的颜色受染料质量分数影响显著;色牢度主要受树脂和助剂的质量分数影响。树脂质量分数对耐水色牢度影响显著,对耐光色牢度无明显影响;Na₂CO₃ 质量分数对耐水和耐光色牢度均影响明显。树脂在光照前期可以减缓改性材褪色,但随着光照时间延长,树脂分子也发生光照降解^[11],反而会加剧改性材光照变色。

由表5极差分析结果可知,改性材的密度、MOE和MOR受四因素影响一致,因素影响顺序:树脂质量分数>染料质量分数>Na₂CO₃质量分数>固化温度,各指标均随树脂质量分数增大而增大,随染料质量分数增大,呈先增后降,随Na₂CO₃质量分数增大而降低,受树脂固化温度影响最小。

树脂质量分数是决定改性材密度和强度的重要因素^[13]。改性材 ASE 主要受树脂分数影响,随树脂质量分数提高而提高,随Na₂CO₃质量分数提高而降低,固化温度达 120 ℃时最大。抗压强度主要受树脂分数影响,随树脂质量分数增大而增大。

染色后总色差ΔE₁^{*}主要受染料质量分数的影响,随染料质量分数增大而增大,说明杉木上染效果越好;水浸褪色后的总色差ΔE₂^{*}主要受树脂质量分数影响,随树脂质量分数增大,改性材被水浸溶后色差变化越小,即耐水色牢度随树脂质量分数增大而提高;光照褪色后的ΔE₃^{*}随Na₂CO₃质量分数和树脂质量分数增大而降低,说明Na₂CO₃和树脂的存在,可以减少木材和染料的光降解,使其耐光性提高。

2.4 综合评价较优工艺

1) 根据单性能指标的最佳水平组合和四因素影

响主次结果,树脂质量分数对密度、ASE、MOE、MOR、抗压强度和耐水色牢度6个性能指标的影响都排在第一位,对表面颜色和耐光色牢度的影响排在第二位,且以 A_3 在单性能优化工艺中的频率最多,即以30%质量分数为佳。

2)染料质量分数对改性材颜色影响最大,对密度、MOE和MOR的影响较大,以 B_2 在较优工艺组合中的频率最多,且以1%质量分数为最佳。

3) Na_2CO_3 质量分数对综合性能影响排在其次,以 C_1 即0.5%质量分数为佳。固化温度的影响最小,以 D_2 即100℃为佳。

按优化工艺制备的增强-染色复合改性杉木,总色差 ΔE^* 大于50 NBS,上染效果好;与水染材相比,颜色更均匀艳丽,耐水和耐光色牢度更好;与未处理材相比,密度、MOE、MOR和抗压强度分别提高了61.0%、48.5%、95.7%和83.2%,抗胀率达70%,物理力学性能改善显著。

3 结论

1)正交试验极差和方差分析结果表明,染料质量分数、MUF树脂质量分数、 Na_2CO_3 质量分数和固化温度四因素,对增强-染色复合改性杉木的密度、抗弯弹性模量和抗弯强度的影响一致。

2)树脂质量分数对增强-染色复合改性杉木的密度、抗胀率、抗弯弹性模量、抗弯强度、抗压强度和耐水色牢度均影响显著;染料质量分数对复合改性杉木颜色影响显著; Na_2CO_3 质量分数对复合改性杉木耐水和耐光色牢度影响明显;固化温度仅对抗胀率有明显影响。

3)基于综合平衡法,得出杉木增强-染色复合改性的优化工艺参数为:MUF树脂质量分数30%、染料质量分数1%、 Na_2CO_3 质量分数0.5%和固化温度100℃。

在此条件下制备的增强-染色复合改性杉木,其密度、抗弯弹性模量、抗弯强度和抗压强度,分别比未改性对照材提高了61.0%、48.5%、95.7%和83.2%,抗胀率达70%,并具有良好的耐水和耐光色牢度,可用于加工家具、实木门和实木地板等高附加值实木产品。

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] 郑雅娟, 吕文华, 许茂松. 增强-染色复合改性杨木的耐水色牢度[J]. 东北林业大学学报, 2016, 44(2): 39-41.
ZHENG Y X, LYU W H, XU M S. Color fastness to water of strengthening-dyeing-combined modified poplar wood[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2016, 44(2): 39-41.
- [3] 许茂松, 吕文华, 王雪玉. 人工林杨木增强-染色复合改性材的性能[J]. 林业科学, 2017, 53(1): 82-87.
XU M S, LYU W H, WANG X Y. Properties of strengthening-dyeing-combined modified plantation poplar wood[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2017, 53(1): 82-87.
- [4] 王雪玉, 吕文华. 杉木增强-染色复合改性剂的制备工艺[J]. 东北林业大学学报, 2018, 46(4): 73-77.
WANG X Y, LYU W H. Preparation of Chinese fir MUF resin-dye compound modifier[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2018, 46(4): 73-77.
- [5] 石媛, 吕文华, 王雪玉. 增强-染色复合改性杉木的力学及加工性能评价[J]. 木材工业, 2019, 33(3): 9-13.
SHI Y, LYU W H, WANG X Y. Evaluation of reinforcement and dyeing performance of modified Chinese fir wood[J]. China Wood Industry, 2019, 33(3): 9-13.
- [6] MOYA R, Soto F R, Jiménez B P, et al. Relationship between wood color parameters measured by the CIE Lab system and extractive and phenol content in *Acacia mangium* and *Vochysia guatemalensis* from fast-growth plantations[J]. Molecules, 2012, 17(4): 3639-3652.
- [7] WANG X Q, TANG R L, ZHANG Y, et al. Preparation of a novel chitosan based biopolymer dye and application in wood dyeing[J]. Polymers, 2016, 8(9): 1-13.
- [8] LIU Y, SHAO L, GAO J, et al. Surface photo-discoloration and degradation of dyed wood veneer exposed to different wavelengths of artificial light[J]. Applied Surface Science, 2015, 331: 353-361.
- [9] 王雪玉, 吕文华. 增强-染色复合改性杨木的强度和耐光色牢度[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2017, 41(5): 147-151.
WANG X Y, LYU W H. Strengths and light fastness of the strengthening-dyeing modified poplar wood[J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Science Edition), 2017, 41(5): 147-151.
- [10] KIELMANN B, MAI C. Application and artificial weathering performance of translucent coatings on resin-treated and dye-stained beech-wood [J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 95: 54-63.
- [11] RIZK H F, IBRAHIM S A, EL-BORAI M A. Synthesis, fastness properties, color assessment and antimicrobial activity of some azo reactive dyes having pyrazole moiety[J]. Dyes and Pigments, 2015, 112: 86-92.
- [12] BABAR A A, PEERZADA M H, JHATIAL A K, et al. Pad ultrasonic batch dyeing of causticized lyocell fabric with reactive dyes[J]. Ultrasonic Sonochemistry, 2017, 34: 993-999.
- [13] Oh S W, PARK H J. Vacuum pressure treatment of water-soluble melamine resin impregnation for improvement of mechanical property, abrasion resistance and incombustibility on softwood[J]. Journal of the Korean Wood Science & Technology, 2015, 43(6): 792-797.
- [14] GUO J, YIN J P, ZHANG Y G, et al. Effects of thermo-hygro-mechanical (THM) treatment on the viscoelasticity of in-situ lignin[J]. Holzforschung, 2017, 71(6): 455-460.

(本文编校 向琴)