

# 改性三聚氰胺脲醛树脂增强人工林杉木的性能

王 飞, 刘君良, 吕文华

(中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

**摘要:** 采用改性三聚氰胺脲醛(MUF)树脂和递进式逐级渗透处理工艺, 对人工林杉木进行浸渍处理, 制备增强改性杉木木材, 并与未改性素材进行物理化学性能的对比分析。结果表明: 改性材的绝干密度、抗弯强度和抗弯弹性模量均有所提高, 吸水率降低, 热稳定性提高; FTIR 和 SEM 分析显示, 改性剂被成功引入、填充, 并固化于木材管胞和纹孔等孔隙中。

**关键词:** 杉木; 三聚氰胺脲醛树脂; 改性; 浸渍; 性能

中图分类号: S791.27; S781.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654 (2017) 03-0018-04

## Properties of Plantation Grown Chinese Fir Enhanced with Modified Melamine Urea Formaldehyde Resin

WANG Fei, LIU Jun-liang, LV Wen-hua

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

**Abstract:** Plantation grown Chinese fir samples were treated with a modified melamine urea formaldehyde resin in a progressive gradual infiltration process. Physical and chemical properties of the treated and control samples were tested and compared. The results showed that oven-dry density, bending strength and bending elastic modulus of the treated samples increased with decreased water absorption and improved thermal stability. FTIR and SEM analysis also indicated that the resin modifier was successfully introduced, filled and cured in the wood's tracheids and pits.

**Key words:** Chinese fir; melamine urea formaldehyde resin; modification; impregnation; properties

随着全球森林资源的锐减, 以及国内全面停止天然林商业性采伐, 木材供需的矛盾将越来越突出, 而人工林的广泛种植, 一定程度上缓解了我国森林资源紧缺的现状<sup>[1]</sup>。我国现有人工林面积 6 933 万  $\text{hm}^2$ , 居世界首位<sup>[2]</sup>, 人工乔木林主要树种有杉木、杨树、桉树、落叶松、马尾松等, 其中人工杉木林

面积和蓄积比例均列第一<sup>[3]</sup>。但人工林杉木木材存在密度小、材质疏松、尺寸稳定性差、强度低等缺陷, 极大地制约了其开发利用。对其进行功能性改良, 改善其物理力学性质, 是提升其利用价值、实现优化利用的必要途径。

近年来, 国内外学者通过低分子树脂或者预聚物改性人工林木材取得了显著的效果<sup>[4-5]</sup>。在前期研究中<sup>[6-7]</sup>, 制备三聚氰胺脲醛(MUF)树脂需要使用大量毒性较大的甲醇, 且整体合成工艺复杂, 成本高, 不利于工业化生产。

鉴于此, 笔者采用新配方制备出改性 MUF 树脂, 不仅可减少甲醇的用量, 且合成工艺简化, 成本降

收稿日期: 2016-10-18; 修改日期: 2017-03-24

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”(2015BAD14B0102)。

作者简介: 王飞(1989—), 男, 中国林科院木材工业研究所博士研究生。

责任作者: 刘君良, 男, 中国林科院木材工业研究所研究员, 博士生导师。

低；并针对杉木浸注难的特点，采用递进式逐级渗透处理工艺进行杉木改性，旨在开发环保、并有利于工业化生产的人工林杉木高效利用技术。

## 1 材料和方法

### 1.1 试验材料

1) 杉木 (*Cunninghamia lanceolata*)，采自江西省。试件规格 1 000 mm×25 mm×25 mm (纵向×径向×弦向)，气干密度 0.388 g/cm<sup>3</sup>，含水率 9.18%，干燥至绝干备用。

2) 改性 MUF 树脂：以三聚氰胺、尿素和甲醛为主要原料，添加六次甲基四胺、氨水等催化剂，采用碱性 (pH>8)、短时间 (2~3 h) 的合成工艺制备，可有效减少甲醇及盐酸的使用，并简化操作工艺，提高环保性。

主要性能指标：pH 值 9.33，固体含量 53.17%，黏度 2.1 mPa·s (25 ℃)，水混溶性>10，游离甲醛释放量≤0.3 mg·L<sup>-1</sup>，储存期 30 d。

加水稀释，得到质量分数 30% 的 MUF 改性剂。

### 1.2 试验设备和仪器

SBK-450B 真空加压浸渍罐；INSTRON-5582 型 10 t 多功能力学试验机；STA449F3 型同步热分析仪；D8 ADVANCE X 射线衍射仪；Nicolet 6700 傅立叶变换红外光谱仪；SU 8010 扫描电子显微镜。

### 1.3 制备方法

1) 浸渍工艺：将木材置于密闭处理罐中，采用递进式逐级渗透处理工艺 (图 1 所示)，利用正负压的转换作用与逐步加压的推进作用，使改性剂在木材中反复进出细胞腔及细胞间隙，有效打通杉木的渗透通道。

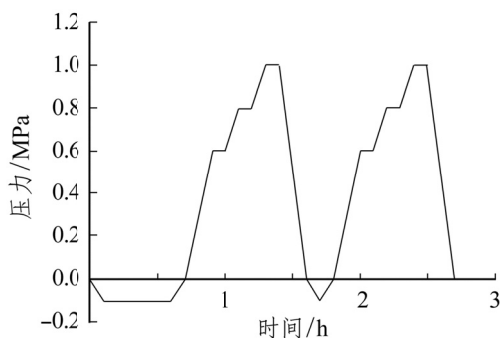


图 1 递进式浸渍处理工艺

Tab.1 Curve of progressive pressurized impregnation

2) 干燥工艺：先将处理材气干 4~5 d，再逐步升温干燥：40、50、60、70、80、90 ℃各处理 1 d，100 ℃处理 1~2 d，至改性材终含水率达 10%。

### 1.4 性能检测

#### 1) 物理力学性能

根据 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 1934.1-2009 《木材吸水性测定方法》、GB/T 1936.1-2009 《木材抗弯强度试验方法》和 GB/T 1936.2-2009 《木材抗弯弹性模量测定方法》，检测试样的绝干密度、抗胀率、吸水率、抗弯强度 (MOR) 和抗弯弹性模量 (MOE)。

#### 2) 化学特性

① 热稳定性：在空气气氛下对 40~60 目木粉进行热重分析，测试温度 25~600 ℃，升温速率 10 ℃/min。

② 结晶度：对 100~120 目木粉进行 XRD 测试。根据 Segal 法，计算试样的结晶度<sup>[8]</sup>。

③ 化学官能团：用溴化钾压片法，红外光谱范围 4 000~400 cm<sup>-1</sup>，扫描 32 次，光谱分辨率 4 cm<sup>-1</sup>。利用 OMNIC 8.0 软件对图谱进行自动基线校正，并对曲线纵坐标进行归一化处理。

#### 3) 微观构造

采用扫描电子显微镜观察样品表面形貌。

## 2 结果与分析

### 2.1 物理力学性能

未改性素材与改性材的性能检测结果列于表 1。

表 1 素材与改性材的物理力学性能

Tab.1 Physical and mechanical properties of control and modified wood samples

| 指标                         | 素材          | 改性材         | 增幅/% |
|----------------------------|-------------|-------------|------|
| 增重率/%                      | -           | 70.2±3.2    | -    |
| 绝干密度/(g·cm <sup>-3</sup> ) | 0.366±0.016 | 0.577±0.013 | 57.7 |
| 抗胀率/%                      | -           | 60.6±5.6    | -    |
| 20 d 吸水率/%                 | 128.8±10.7  | 86.4±9.4    | -    |
| 抗弯强度/MPa                   | 73.67±9.35  | 103.77±9.06 | 40.9 |
| 抗弯弹性模量/GPa                 | 10.46±1.55  | 15.30±1.64  | 46.3 |

从表 1 可以看出，改性材增重率达到 70.2%，说明通过递进式逐级渗透处理，使改性剂有效渗透并固着于木材内部，改性材相对未处理材增重明显。

与素材相比,改性材的绝干密度增幅达 57.7%。这是因为改性 MUF 树脂在木材内部固化后,填充了木材的孔隙,使木材的实质增加,因而改性材的抗弯强度和抗弯弹性模量分别提高 40.9%和 46.3%。此外,改性剂进入木材形成牢固的聚合物,增强了木纤维和树脂预聚物之间的附着力和相容性,提高了其力学性能<sup>[9]</sup>。

木材改性后吸水率从 128.8%下降到 86.4%,抗胀率达到 60.6%,亦是由于改性剂聚合后,在木材细胞腔表面形成一层屏障,在一定程度上阻碍水分进入木材<sup>[10]</sup>,从而提高其尺寸稳定性。

## 2.2 化学特性

### 2.2.1 热稳定性

由图2可知,素材和改性材的热解过程主要分为3个阶段。

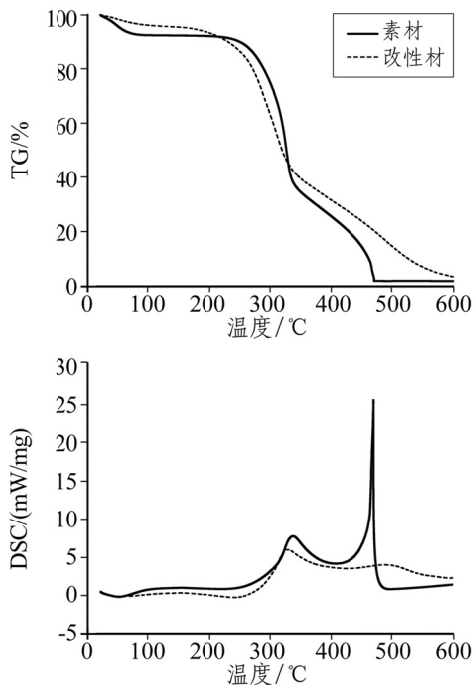


图2 素材与改性材的 TG-DSC 曲线

Fig.2 TG-DSC curves of control and modified wood samples

第1阶段是干燥阶段,温度范围从 25~150 °C,质量损失主要是因为水分受热蒸发。

第2阶段是炭化阶段,温度范围在 150~410 °C 热分解速度加快。素材在这个阶段的质量损失约 68%;改性材的质量损失亦加快,DSC 曲线中的放热峰提前,可能是改性 MUF 在热解过程中,在较低温度时,促进纤维素和木素化学键的断裂<sup>[11]</sup>。

第3阶段是煅烧阶段,温度范围从 410~600 °C,改性材的质量损失约 22%,是纤维素降解产物的重新结合和有焰燃烧的结果。温度达到 410 °C 以后,脱水和炭化反应继续,但显然缓慢很多。从 DSC 曲线可以看出,素材在 470 °C 有一个尖锐的放热峰,而改性材的放热峰则很平缓,峰值大幅降低并且出现时间推迟,说明改性材的热释放速率明显降低,热稳定性提高。但是 475 °C 之后,改性材的 DSC 曲线一直高于素材,说明改性剂继续分解释放热量。

### 2.2.2 结晶度 (XRD)

图3是素材及改性材的 XRD 曲线。

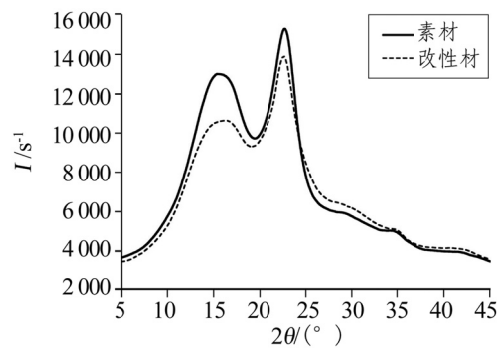


图3 素材与改性材的 XRD 曲线

Fig.3 XRD curves of control and modified wood samples

由图3可知,相对于素材,改性材结晶峰的位置没有发生变化,说明化学改性并没有破坏木材的结晶结构。但  $2\theta$  为  $17^\circ$  和  $22.5^\circ$  附近的结晶峰变得平缓,结晶度从 36.3%降到 33%。这是因为在水、压力和碱性改性剂<sup>[12]</sup>的作用下,细胞壁发生润胀,使得改性剂更易进入木材细胞壁中非结晶区的空隙,引起非结晶区面积增大,甚至可能是结晶区,最终引起木材相对结晶度的降低<sup>[8]</sup>。

### 2.2.3 化学官能团变化

从图4a可见,与素材相比,改性材  $2900\text{ cm}^{-1}$  附近的 C-H 伸缩振动减弱,并出现  $-\text{CH}_3$  ( $2942\text{ cm}^{-1}$ ) 的吸收峰,  $1659\text{ cm}^{-1}$  处 N-C=O 伸缩振动大幅增强,可能是由于改性剂中的  $\text{NHCH}_2\text{OH}$  基团与木材中的羧基发生反应。

由图4b可知,改性材具有典型的酰胺基 I ( $1659\text{ cm}^{-1}$ ),酰胺基 II ( $1548\text{ cm}^{-1}$ ) 和酰胺基 III ( $1263\text{ cm}^{-1}$ ) 的红外吸收光谱特征<sup>[5, 13]</sup>,并且  $1461\text{ cm}^{-1}$  处 C-N 的伸缩振动增强明显<sup>[14]</sup>,说明 MUF 树脂已经被成功引入到木材中,故木材的力学性能增强。

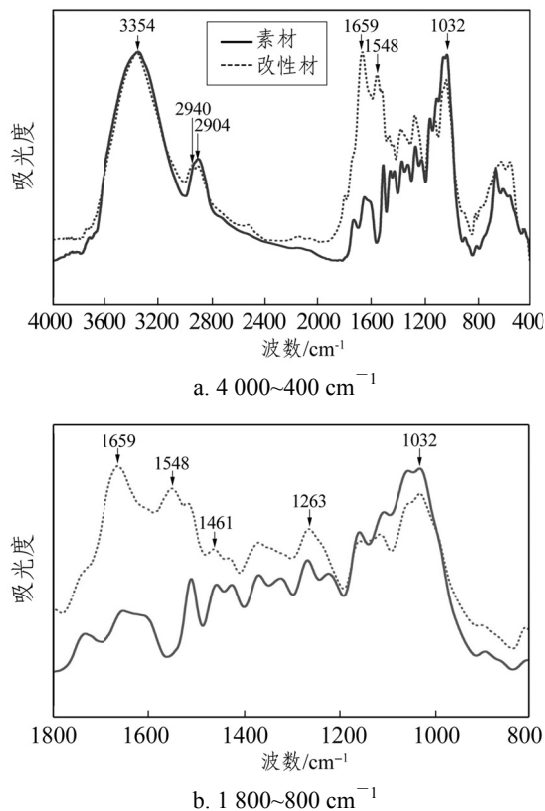


图4 素材与改性材的FTIR光谱

Fig.4 FTIR spectra of control and modified wood samples

### 2.3 微观结构

从图5a可以看到,横切面上,未处理素材的管胞中空状态,管胞内壁的纹孔清晰可见;而图5b显示,改性剂在聚合后,以一种沉淀状的胶状物质均匀的分布在木材的管胞和空隙中。

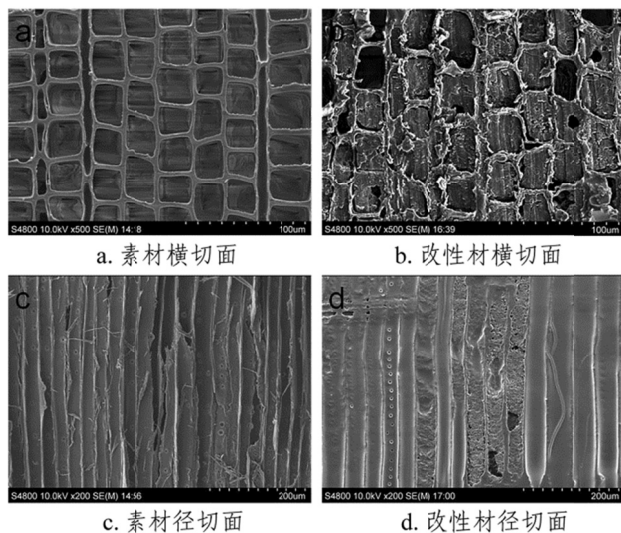


图5 素材与改性材的SEM图片

Fig.5 SEM images of control and modified wood samples

图5c和5d为木材改性前后的径切面,对比可发现,改性材的管胞和纹孔被大量聚合物填充覆盖。

### 3 结论

1) 用改性MUF通过递进式逐级渗透处理工艺浸渍人工林杉木,可使改性材的密度、力学强度和耐水性提高;

2) 改性材的热释放速率降低,热稳定性提高;改性剂被成功引入到木材内部,填充并固化于木材管胞和空隙中。

### 参考文献:

- [1] 陈幸良, 巨茜, 林昆仑. 中国人工林发展现状、问题与对策[J]. 世界林业研究, 2014, 27(6): 54-59.
- [2] 国家林业局. 第八次全国森林资源清查结果[J]. 林业资源管理, 2014, (1): 1-2.
- [3] 李萍, 左迎峰, 吴义强, 等. 家具和地板用浸渍改性杉木研究进展[J]. 林业工程学报, 2016, 1(5): 133-138.
- [4] Xie Y J, Fu Q L, Wang Q W, et al. Effects of chemical modification on the mechanical properties of wood[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2013, 71(4): 401-416.
- [5] Chen H Y, Miao X W, Feng Z F, et al. In Situ Polymerization of Phenolic Methylolurea in Cell Wall and Induction of Pulse-Pressure Impregnation on Green Wood[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(23): 9721-9727.
- [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杨木的性能[J]. 木材工业, 2015, 29(3): 5-9.
- [7] 郑雅娟, 吕文华, 许茂松. 树脂型无机硅酸盐浸渍改性人工林杉木的性能[J]. 木材工业, 2015, 29(6): 36-39.
- [8] 黄艳辉, 费本华, 赵荣军. 低分子量酚醛树脂处理对杉木细胞壁的改性机理研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(12): 3356-3359.
- [9] Wan Y Z, Luo H L, He F, et al. Mechanical, moisture absorption, and biodegradation behaviours of bacterial cellulose fibre-reinforced starch biocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(7-8): 1212-1217.
- [10] Chen H Y, Lang Q, Bi Z, et al. Impregnation of poplar wood (*Populus euramericana*) with methylolurea and sodium silicate sol and induction of in-situ gel polymerization by heating[J]. Holzforschung, 2014, 68(1): 45-52.
- [11] 李思锦, 母军, 张宇. 基于TG-FTIR的杨木热解过程中脲醛树脂影响机理的模型物研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(6): 1497-1501.
- [12] Borysiak S, Doczekalska B. X-ray diffraction study of Pine wood treated with NaOH[J]. Fibres & Textiles in Eastern Europe, 2005, 13(5): 87-89.
- [13] Lin Q J, Chen N R, Bian L P, et al. Development and mechanism characterization of high performance soy-based bio-adhesives[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2012, 34(4): 11-16.
- [14] 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-SiO<sub>2</sub>[J]. RSC Advances, 2015, 5(67): 54148-54155.

(责任编辑 向琴)