

糠醇树脂木材改性技术研究进展

沈晓双, 邹献武, 李改云

(中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 人工林是当前我国木材供应的主要来源, 其材质问题限制了应用。糠醇树脂改性是一种环境友好的木材改性技术, 具有改性剂天然可再生和对生物、环境毒害小的独特优势, 为国内外学者广泛关注。作者系统总结利用糠醇树脂木材改性技术的机理、工艺、性能及影响因素的研究现状, 以期糠醇树脂改性技术的产业化提供借鉴。

关键词: 木材改性; 糠醇树脂; 机理; 工艺; 性能

中图分类号: S781.7 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654 (2017) 03-0027-04

Review of Wood Modification Technology with Furfuryl Alcohol Resin

SHEN Xiao-shuang, ZOU Xian-wu, LI Gai-yun

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

Abstract: Plantation grown forests have become the main wood resource in China. However, poor properties of the wood from this resource restrict wide applications of the wood. Therefore, it is necessary to carry out modification to improve performance. As an environmentally friendly wood modification technology, wood furfurylation shows unique advantages, such as, being a renewable resource and having low eco-toxicity. A systematic summary on wood modification with furfuryl alcohol resin was presented including modification mechanisms, furfurylation processes, furfurylated wood properties and other relevant factors. Suggestions on wood furfurylation were provided for industrialization of the technology.

Key words: wood modification; furfuryl alcohol resin; mechanism; process; properties

随着我国天然林保护工程的实施, 天然林已全面禁止商业性采伐, 加之国际木材进出口贸易的限制, 人工林已成为我国木材供应的主要来源。以杨木、桉木、马尾松、杉木、泡桐等为代表的人工速生材具有生长速度快、成材周期短等优点, 已成为国内主要用材树种。但人工林木材普遍存在密度低、尺寸稳定性差、力学强度低、耐久性差等问题, 限

制了其应用。对人工林木材进行改性, 可改善其性能, 扩大应用范围, 提高利用率和附加值。

目前, 热处理、乙酰化、脲醛树脂改性、糠醇树脂改性、氮羟甲基改性等木材改性技术已实现了商业化生产。其中, 热处理生产设备和工艺较简单, 但是热处理后木材的颜色加深, 力学性能降低^[1]; 乙酰化改性材的尺寸稳定性和耐久性均提高, 力学性能无显著变化, 但是乙酰化木材中残留的醋酸副产物, 酸味较大, 催化剂从废液中回收亦较困难^[2]; 脲醛树脂改性剂的价格低廉, 但脲醛改性液在储存时易发生聚合, 贮存期较短, 且改性材存在甲醛释放问题^[3]; 氮羟甲基改性材具有良好的耐腐性和抗光老化性能, 但也存在甲醛释放问题^[4]。

收稿日期: 2016-07-20; 修改日期: 2017-04-13

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项“木材科学与技术重点学科建设专项”(CAFYBB2016ZX002)。

作者简介: 沈晓双(1991—), 女, 中国林科院木材工业研究所硕士研究生。

责任作者: 邹献武, 男, 中国林科院木材工业研究所副研究员。

与其他木材改性技术相比,糠醇树脂改性技术具有独特的优势:1)糠醇是一种可再生的天然改性剂,主要由玉米芯、甘蔗渣和稻壳等农作物废料生产而得^[5];2)改性后木材的尺寸稳定性和耐久性等性能显著提高,木材颜色变深,可模仿珍贵热带阔叶材^[6];3)对生物和环境毒性小^[7-8]。因此,近年来糠醇树脂木材改性技术引起研究者的广泛关注。

鉴于此,笔者系统地总结了糠醇树脂木材改性技术的机理、工艺和性能及影响因素,以期对技术的深入研究和产业化推广提供参考。

1 糠醇树脂改性木材的机理

糠醇树脂浸渍改性木材的过程,通常是采用满细胞法,先将糠醇小分子和酸性催化剂浸渍到木材内,然后升温,使糠醇小分子发生原位缩聚反应,生成三维结构的高分子树脂并填充于木材空隙中,使细胞壁永久保持充胀状态,从而改善木材的部分性能。

糠醇在木材内形成高分子树脂的过程中,可能发生的反应为:在加热和酸性催化剂作用下,糠醇首先发生分子间脱水,生成亚甲基键或醚键连接的低聚物;生成的低聚物进一步交联为体型结构的高分子树脂^[6]。

糠醇分子亦可以与木材细胞壁组分,尤其是与木质素部分发生交联反应^[9],从而提高糠醇改性剂与木材细胞间的结合力。

2 糠醇树脂改性木材的工艺

目前,糠醇树脂改性木材的生产工艺,一般是以酸化的糠醇溶液浸渍木材,然后加热使糠醇缩聚固化,再对改性木材进行干燥处理。

2.1 木材浸渍过程

通常采用满细胞法进行木材的浸渍。木材浸渍的效果主要与浸渍的工艺参数、木材性质和改性剂性质等因素有关^[10]。

1) 浸渍工艺参数

浸渍处理的压力和时间等工艺参数,影响木材浸渍效果。在木材细胞壁能承受的压力范围内,浸渍压力的范围一般在0~1 MPa;浸渍时间取决于试件尺寸和树种等多种因素,需根据具体情况确定。

2) 木材本身性质

木材材性对浸渍效果有显著影响。微观构造方面,木材内部空隙大小及多少、空隙通畅情况,均影响浸渍效果。改性剂分子的直径只有小于细胞壁微孔尺寸时,才可进入木材细胞壁。

木材空隙的多少影响浸渍改性效果。如比重约0.3的木材,浸渍改性后增重率最大可达200%;而比重约0.6的木材,浸渍增重率低于100%^[11]。针叶材管胞纹孔闭塞,阔叶材导管中侵填体含量较高,均会阻碍浸渍液在木材内的渗透。另外,木材的取材位置,如早晚材、心边材、树高和年轮等,也会影响浸渍效果。

3) 改性剂性质

改性剂的分子量、极性和黏度等性质亦影响浸渍效果。

改性剂的黏度,决定其对木材的渗透性及在木材内的流动速率。可浸渍到木材内的改性剂,其黏度在常压下仅几mPa·s,加压时则可增加到30~130 mPa·s^[12]。

改性剂的分子量和极性,决定改性剂能否浸渍到木材细胞壁。分子量在290~470之间的改性剂,可进入木材细胞壁;而分子量为820的改性剂,只能进入木材细胞腔^[13]。

木材自身纤维素、半纤维素和木质素具有羟基、羧基、羰基等极性基团,因此,非极性改性剂很难进入木材细胞壁,只有极性改性剂才能润胀木材细胞壁,进入细胞壁内。

糠醇分子量为98.1,黏度为4.62 mPa·s(25℃),具有极性醇羟基的特性,是其能够浸渍到木材细胞壁,并与木材组分中极性基团结合的主要原因。

2.2 糠醇浸渍材的固化与干燥

木材内糠醇的固化一般是通过空气、水蒸气、热油或高频加热等方式,使糠醇缩聚成体型高聚物。木材内糠醇树脂固化过程的影响因素主要有:催化剂种类和浓度,固化温度和时间等。

1) 催化剂种类和浓度

催化剂的种类及浓度,对糠醇树脂的固化温度、时间和速率等有显著影响。强酸性催化剂可使糠醇发生剧烈的缩聚反应,而弱酸性催化剂作用下的反应较温和。

为了控制糠醇聚合的速度,同时适应工业生产中糠醇溶液常温储存的要求,早期糠醇树脂改性技术的催化剂往往是强酸弱碱盐,如氯化锌、氯化铝等。这些盐类催化剂和糠醇对木材的亲合力不同,在浸渍木材过程中,糠醇和催化剂易分离,导致催化剂在浸渍材表面的浓度大于内部,从而引起改性材表面的糠醇固化多,而内部固化不充分^[14]。

两步浸渍法虽可解决盐类催化剂在木材中分布不均匀的问题,但需两次浸渍、两次干燥^[15],工艺复杂且成本较高。研究发现,有机循环羧酸酐可催化糠醇的聚合,其中以马来酸酐的效果最好。马来酸酐的分子量与糠醇相当,对木材和糠醇有相似的亲合力,在浸渍时不会与糠醇发生分离,固化后糠醇树脂分布均匀。以柠檬酸和草酸的复配催化剂代替马来酸酐,亦可得到相似的改性效果^[16]。目前,糠醇树脂木材改性工业化生产使用的催化剂为马来酸酐、柠檬酸和苹果酸等弱酸。

当温度一定时,催化剂的质量分数在5%~20%范围内,树脂的固化速度随催化剂质量分数增加而加快,固化时间缩短^[15]。当然,催化剂浓度的选择还需考虑生产成本、对木材成分的降解、设定的固化温度等多种因素。

2) 固化温度和时间

固化温度和时间选择,与试材尺寸、催化剂种类及浓度等多种因素有关。糠醇树脂改性木材的固化温度通常在70~140℃,温度越高,树脂固化速度越快,但固化温度超过100℃后,需严格控制木材内水分的蒸发速度,避免木材因干燥应力而开裂。

从控制生产成本的角度考虑,在保证树脂完全固化的前提下,固化时间越短越好。以质量分数(糠醇质量为基准)5%~20%的马来酸酐为催化剂,对10~20 mm厚木材,以固化温度在100~120℃,固化时间在2~3 h之间时,可使糠醇树脂固化完全^[15]。

糠醇树脂固化后改性木材内水分含量仍较高,需进一步干燥。由于改性后木材内部的空隙被糠醇树脂部分填充,导致改性材内部水分的移动受到阻碍,干燥更困难。

目前,糠醇树脂改性木材的干燥工艺尚缺乏系统研究,应根据改性材的实际尺寸进行选择和设定,且严格控制干燥温度,以避免产生干燥缺陷。

3 糠醇树脂改性木材的性能

3.1 尺寸稳定性

木材的尺寸稳定性可用抗胀缩率(ASE)表征。糠醇树脂改性后木材的ASE值显著提高,并与增重率(WPG)有关。糠醇树脂改性木材的WPG为15%时,体积ASE提高约30%;WPG为32%时,体积ASE提高约50%;WPG为47%时,体积ASE提高约70%^[17]。

糠醇树脂改性材尺寸稳定性提高的主要原因:

1) 糠醇树脂填充于木材的空隙,降低了细胞壁的储水能力,堵塞了木材内水分子的移动通道;2) 改性材的细胞壁因树脂填充作用,永久保持膨胀状态,从而使得改性材因内部水分变化而引起的收缩膨胀能力降低^[6]。

3.2 力学性能

糠醇树脂改性材的冲击强度降低,弯曲强度和弹性模量变化不大,硬度和顺纹抗压强度显著提高,刚度的变化情况与改性程度有关。

不同浓度糠醇树脂处理的木材,其冲击强度的降低程度与WPG有关。WPG为15%、125%的改性材,冲击强度分别降低约25%、65%。改性材的硬度在WPG 125%时的增幅超过100%。WPG在15%~47%时,改性材的刚度稳定率显著提高;但WPG达125%时,刚度稳定率反而降低^[17];WPG在35%~80%时,顺纹抗压强度与WPG成正相关^[18]。

改性材有些力学性能降低的主要原因是,改性过程中加热和酸性条件,引起木材组分的部分降解^[19]。有研究尝试在糠醇改性剂中添加质量分数为0~2.0%的纳米二氧化硅增强剂,以改善改性材的弯曲强度,但是效果并不显著^[20]。

3.3 耐久性

糠醇树脂改性材的耐腐性、抗白蚁和抗海生钻孔动物的能力均与WPG有关。WPG在30%~120%的改性材,具有良好耐腐性和抗海生钻孔动物能力。WPG约30%的改性材,耐腐性优于CCA存留量为9 kg/m³的处理材,其抗海生钻孔动物能力高于CCA存留量18 kg/m³的处理材^[8]。WPG≥43%的改性材,具有良好抗白蚁性^[6]。

改性材具有耐腐性的原因可能是,改性后木材内空隙减少,吸湿性降低,含水率低于微生物繁殖所需含水率^[21]。

3.4 生理毒性

决定木材改性技术商业化的一个重要因素是改性材在使用和废弃时对环境无污染,包括:改性剂本身在使用过程中无毒、不会向环境排放有毒性气体、水浸出液无毒和丢弃后不会释放有毒物质^[22]。研究表明,糠醇改性材在使用环境中释放的物质主要是少量的糠醛和糠醇,在气候箱中测试28天时,糠醛释放量为 $47\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,糠醇释放量为 $60\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[8]。

糠醇树脂改性材燃烧释放的挥发性有机化合物和多环芳烃的量均低于未改性材,表明糠醇树脂改性对环境危害小;改性材的水浸出液对水生生物毒性亦较小^[8]。

4 糠醇树脂木材改性技术的方向

1) 生产成本与改性材目标性能精准匹配。

糠醇树脂存留量是决定改性材性能的重要因素之一。树脂存留量越高,改性材性能越好,但会增加生产成本。因此,应综合考虑糠醇树脂改性技术的目的和成本,控制树脂存留量。然而,目前以WPG表征糠醇树脂改性材的树脂存留量,测定误差较大。研究人员试图通过建立数学模型测定树脂存留量,但存在对试样要求高且数量大、模型适用性差等缺陷^[23]。今后需深入系统地研究树脂存留量的控制技术,实现糠醇改性工艺成本控制与改性材目标性能精准匹配。

2) 改性剂定向填充于木材细胞壁。

改性剂只有进入木材细胞壁,并与细胞壁物质反应或在细胞壁内形成大分子物质,才能有效改善木材性能,并具有持久性。控制糠醇树脂定向填充于木材细胞壁,提高糠醇树脂细胞壁改性木材的效率,减少糠醇的用量,是糠醇改性工艺今后的重点研究方向之一。

参考文献:

- [1] 史蕾,吕建雄,鲍甫成,等. 热处理木材性质变化规律及变化机理研究[J]. 林业机械与木工设备, 2011, 39 (3): 20-24.
- [2] 柴宇博. 木材乙酰化及其作用机制研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2015.
- [3] 柴宇博,刘君良,吕文华,等. 一种多功能木材浸渍用树脂改性剂的制备方法及应用: CN104070572A[P]. 2014-10-01.
- [4] 毕增,蒲俊文. DMDHEU 对速生杨化学改良及机理研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2015.

- [5] Gandini A. Furans as offspring of sugars and polysaccharides and progenitors of a family of remarkable polymers: a review of recent progress[J]. Polymer Chemistry, 2009, 1 (3): 245-251.
- [6] Lande S, Eikenes M, Westin M, et al. Furfurylation of Wood: Chemistry, Properties, and Commercialization. [M]. ACS Symposium Series, American Chemical Society, 2008.
- [7] Pilgård A, Vetter L D, Acker J V, et al. Toxic hazard of leachates from furfurylated wood: Comparison between two different aquatic organisms[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010, 29(5): 1067-1071.
- [8] Lande S, Westin M, Schneider M H. Eco-efficient wood protection: Furfurylated wood as alternative to traditional wood preservation[J]. Management of Environmental Quality, 2004, 15 (5): 529-540.
- [9] Nordstierna L, Lande S, Westin M, et al. Towards novel wood-based materials: Chemical bonds between lignin-like model molecules and poly(furfuryl alcohol) studied by NMR. [J]. Holzforschung, 2008, 62 (6): 709-713.
- [10] Nicholas D D. Wood deterioration and its prevention by preservation treatments: preservatives and preservative systems[C]. Syracuse, N Y: Syracuse University Press, 1973.
- [11] Wood Polymer Technologies As. Furan polymer impregnation wood: EP1368167B1[P]. 2004-10-13.
- [12] Schneider M H. Wood Polymer Composites[J]. Wood and Fiber Science, 1994, 26 (1): 142-151.
- [13] 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.
- [14] Goldstein I S. The impregnation of wood to impart resistance to alkali and acid[J]. Forest Products Journal, 1955, 5 (4): 265-267.
- [15] Schneider M H. Furan polymer impregnated wood, method for preparing polymer and uses thereof: NO20000005137[P]. 2000-10-12.
- [16] 余雁,江泽慧,李万菊,等. 一种用于木材或竹材改性的糠醇改性溶液: CN104552516A[P]. 2015-04-29.
- [17] Lande S, Westin M, Schneider M. Properties of furfurylated wood[J]. Scandinavian Journal of Forest Research, 2004, 19 (6): 22-30.
- [18] 何莉,喻云水. 马尾松木材糠醇树脂改性技术及机理研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2012.
- [19] Li W, Ren D, Zhang X, et al. The furfurylation of wood: a nanomechanical study of modified wood cells[J]. BioResources, 2016, 11 (2): 3614-3625.
- [20] Dong Y, Yan Y, Zhang S, et al. Flammability and physical-mechanical properties assessment of wood treated with furfuryl alcohol and nano-SiO₂[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2015, 73 (4): 457-464.
- [21] Alfreidsen G, Ringman R, Pilgård A. New insight regarding mode of action of brown rot decay of modified wood based on DNA and gene expression studies: a review[J]. International Wood Products Journal, 2015, 6 (1): 5-7.
- [22] Hill CAS. Wood modification: chemical, thermal and other processes [M]. John Wiley & Sons, 2006.
- [23] Venås T M, Åsmund Rinnan. Determination of weight percent gain in solid wood modified with in situ, cured furfuryl alcohol by near-infrared reflectance spectroscopy[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2008, 92 (2): 125-130.

(责任编辑 向琴、劳万里)