

研究与开发

杨木纤维/PF树脂制取木陶瓷的研究

孙德林¹, 刘文金¹, 余先纯², 黄泽才¹

(1. 中南林业科技大学木材科学重点实验室, 湖南长沙 410001; 2. 岳阳职业技术学院, 湖南岳阳 414000)

摘要: 采用 XRD、SEM 等技术, 对以杨木纤维/PF 树脂为基材制备的木陶瓷进行了研究, 结果表明: 木陶瓷呈三维网状结构, 保持了木材结构的部分特征, 随着烧结温度的升高有可石墨化倾向; 随着树脂含量的增加和烧结温度的升高, 木陶瓷的抗压强度、弹性模量以及耐磨性能增强, 表观密度和显气孔率升高, 而体积电阻率迅速降低。

关键词: 木陶瓷; 结构; 抗压强度; 弹性模量; 传导性

中图分类号: TQ174.75 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2008)05-0001-04

Wood-Ceramic Samples Made from Poplar Fiber Impregnated with Phenol-Formaldehyde Resin

SUN De-lin¹, LIU Wen-jin¹, YU Xian-chun², HUANG Ze-cai¹

(1. Central South University of Forestry and Technology, Key Lab of Wood Science, Changsha 410001, Hunan, China;

2. Yue Yang Vocational & Technical College, Yueyang 414000, Hunan, China)

Abstract: Development of wood-ceramic products made from poplar fiber impregnated with phenol-formaldehyde resin was investigated in this study. It was found that the three-dimensional structure of wood-ceramic samples was very similar to the one of a typical natural wood. The crystallization and the tendency of graphitization increased considerably with the raise of the sintering temperature. The results showed that the compressive strength, elastic modulus, and abrasion resistance of the wood ceramic samples improved dramatically when the resin contents and sintering temperature increased, especially for the sintering temperature between 500°C and 800°C. The apparent density and porosity also increased when the resin content and sintering temperature increased, but the electrical resistance rapidly decreased.

Key words: wood-ceramic; structure; compression strength; modulus of elasticity; conductivity

木陶瓷是将浸渍了热固性树脂的木材(或生物质材料), 经真空烧结而成的新型多孔碳材料。木陶瓷质轻、比强度高, 其结构特性介于传统的炭和碳纤维或石墨之间, 具有良好的力学、热学、电磁学、摩擦学特性以及一些与生物质材料相似的特性, 可用作电磁屏蔽、摩擦、温度传感等材料, 应用前景广阔^[1-3]。

目前在制备方法上, 主要是将实木、MDF 等材料浸渍酚醛(PF)树脂, 然后在真空或惰性气体保护下烧结。由于实木存在各向异性, 在烧结过程中容易变

形和开裂, 而 MDF 浸渍树脂比较困难, 难以获得质地均匀的产品。也有学者将浸渍了 PF 树脂的木粉胶压后用于制备木陶瓷, 但由于木粉的粒度很小, 所制备的木陶瓷在某种意义上, 已经不具有木材作为生物模板的特性^[4]。本研究使用杨木纤维和 PF 树脂制备木陶瓷, 并对其结构和基本性能进行探讨, 旨在使其更多地保持木材的生物质结构特性。

1 试验材料与方法

1.1 试验原料与检测仪器

杨木(*Populus euramericana* cv, '1-214')纤维: 长度 0.5~1.5 mm, 湖北吉象人造林制品有限公司提供。

收稿日期: 2008-01-09; 修改日期: 2008-08-17

基金项目: 湖南省科技攻关计划项目(2006FJ3127)。

作者简介: 孙德林(1966—), 男, 中南林业科技大学博士研究生, 高级工程师。

PF 树脂:株洲市荣富树脂厂,固体含量 50%~53%,黏度 30~40 s(涂-4 杯,25℃)。

设备与仪器:High multi-5000 多功能烧结炉,D/ MAX-RA(Cu-K α) X 射线衍射仪,JSM-35C 型扫描电镜,SANS/CMT5504 电子万能试验机,MDMDY-300 密度仪和 JM-I 型磨耗仪等。

1.2 试验方法

1) 制备工艺 将干燥后的杨木纤维置于浸渍罐中,抽真空至 0.08 MPa,按照试验设计的比例,注入 PF 树脂,恢复常压并保持 2 h,再加压到 1.5 MPa 保持 2 h;然后排除 PF 树脂,抽真空并保持 0.5 h;最后将杨木纤维从浸渍罐中取出,在 60~65℃ 的温度下,干燥至含水率 5%;在压力 15 MPa、温度 160℃ 下热压 8 min,制得杨木纤维/PF 树脂复合材料试件(规格为:长×宽=150 mm×150 mm,厚度>12 mm)。将试件在烧结炉中 Ar 气氛保护、300~1 600℃ 烧结,制成木陶瓷。

2) 性能检测 采用 XRD 图谱确定木陶瓷的石墨化程度;用 SEM 照片分析木陶瓷的结构特征;按 GB/T 1966-1996《多孔陶瓷显气孔率、容重试验方法》检测表观密度和显气孔率;按照 GB/T 1431-1985《炭素材料耐压强度测定方法》检测抗压强度;参照 GB/T 10700-1989《工程陶瓷弹性模量试验方法》测试弹性模量;参照 GB/T 1768-88《漆膜耐磨性测定方法》测试耐磨性;按照 GB/T 1410-2006《固体绝缘材料体积电阻率和表面电阻率试验方法》测试体积电阻率。

2 结果与讨论

2.1 XRD 图谱分析

理想石墨材料的 XRD 图谱中有(002)、(100)、(101)等 9 个特征峰。本试验中,不同温度下烧结的木陶瓷的 XRD 衍射图谱如图 1 所示。图 1 中只有(002)和(100)衍射峰出现,随着烧结温度的升高,(002)衍射峰由平缓到突起;Bragg 衍射角 2 θ 向右移动,(002)衍射峰变窄、变强;(100)衍射峰从无到有,但即使烧结温度高达 1 600℃,衍射峰也是弥散型的宽峰,而没有石墨所特有的尖锐峰,且(100)衍射峰也无再分化。

(002)和(100)衍射峰的变化表明:随着烧结温度的升高,木陶瓷微晶中石墨烯片的芳环数增加,石墨微晶数以及石墨烯片的层数增加、层间距减小,微晶中层与层之间的排列更趋于规整^[4-5],说明木陶瓷的可石墨化倾向加大,但没有出现完整的晶形结构。

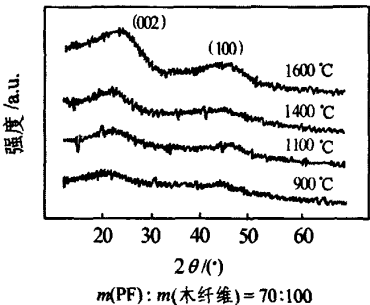


图 1 不同温度烧结的木陶瓷的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD spectrum for wood-ceramic samples sintered at different temperatures

2.2 SEM 照片分析

图 2 为 900℃ 烧结温度下,不同树脂含量木陶瓷的 SEM 照片,图中灰色、白色和黑色的区域分别是杨木纤维生成的无定形碳、PF 树脂生成的玻璃炭和孔隙。图 2a 木陶瓷呈不规则的层状结构;图 2b 玻璃炭的分布更加均匀,网络结构更加明显;图 2c 为图 2b 的放大照片,可见其结构致密且有特殊光泽,与木纤维形态和结构相关的圆形和椭圆形孔清晰可见。

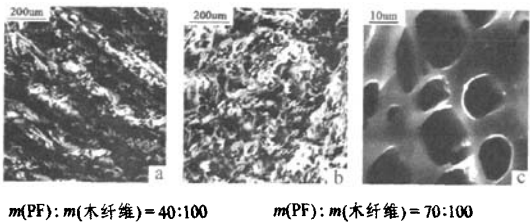


图 2 不同树脂含木陶瓷的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of wood-ceramic samples with different resin contents

2.3 基本性能

2.3.1 表观密度与显气孔率 从表 1 可知,随烧结温度的升高和树脂含量的增加,木陶瓷的表观密度提高,显气孔率也呈现出升高的趋势。

表 1 不同烧结温度、树脂含量木陶瓷的密度和显气孔率
Tab. 1 Apparent density and apparent porosity of samples at various sintering temperature and resin content

树脂含量/%	烧结温度/℃	表观密度/(g·cm ⁻³)	显气孔率/%
56.3	800	0.63	39.5
	900	0.67	38.3
	1 000	0.75	41.2
	1 100	0.78	43.3
83.6	800	0.77	28.1
	900	0.80	29.3
	1 000	0.84	31.9
	1 100	0.87	32.6

木陶瓷表观密度的变化,是烧结过程中剧烈的化学变化所致。随着烧结温度的升高,石墨微晶的数量增加,微晶的层间距减小,导致材料的体积收缩和致密性增加。但在升温过程中,小分子物质的逸出以及材料的烧失,又会导致表观密度下降。

在理论上,材料的表观密度增加,则显气孔率应该下降,但表 1 结果显示:本试验制备的木陶瓷的显气孔率呈现出未减反增的趋势。其原因一方面是本陶瓷在高温作用下体积发生了收缩,由于两种碳的收缩率不一样,导致网状孔隙结构增多;另一方面,与 PF 树脂对试件内部残留孔隙的封闭作用有关。当试件发生收缩时,有些被封闭的空隙裂开,形成开口气孔,造成了显气孔率增加,与用甘蔗渣制备的木陶瓷的情况相似^[6]。

对两种不同树脂含量的试件比较发现,在相同的烧结温度下,树脂含量较高的试件,其表观密度亦高。这是由于在高温作用下,PF 树脂中的碳原子更容易形成环状结构所致^[7];同时,较高含量的 PF 树脂,其填充作用更强。

2.3.2 抗压强度和弹性模量 图 3 显示木陶瓷的抗压强度与烧结温度的关系。当烧结温度从 500 °C 升至 800 °C,木陶瓷的抗压强度急剧增加;当烧结温度超过 800 °C 以后,抗压强度增幅变缓,与 Iizuka H 的研究结果相近^[7]。

这是因为高温将使木陶瓷的体积收缩率增大,并导致致密性增加,从而使力学强度增加;同时,玻璃炭和无定形碳的界面在高温的作用下逐渐消失,形成两相复合材料,也使得力学性能大幅度提高。但当烧结温度超过 800 °C 以后,虽然化学和结构变化还发生,但速度减缓;同时,木陶瓷的烧失增加,反会导致木陶瓷的气孔率增加、密度减小,从而影响力学强度;因此,木陶瓷的力学强度变化相对平稳。

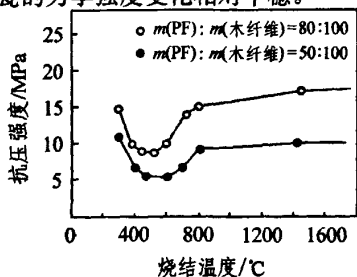


图 3 烧结温度对木陶瓷抗压强度的影响
Fig. 3 Effects of sintering temperature on compression strength

图 4 为 1 000 °C 下烧结的不同树脂含量木陶瓷的弹性模量(MOE)。当树脂含量从 20% 上升到 80% 时,木陶瓷的 MOE 由 1.3 GPa 急剧上升到 3.7 GPa,随后的变化则不再显著。这是因为当树脂含量较低时,PF 树脂所生成的玻璃炭在木陶瓷中的分布比较分散,其作用不明显;当树脂含量在 20%~80% 之间,木陶瓷的结构从松散型的层状向网状的体型结构转变,导致 MOE 增强;当树脂含量在 80% 左右时,木陶瓷的网状结构基本定型,即使树脂含量进一步增加,但对木陶瓷的结构不再起决定性作用,因此 MOE 变化平稳。

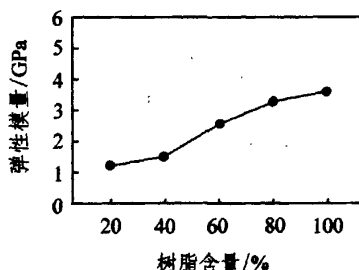


图 4 酚醛树脂含量对弹性模量的影响
Fig. 4 Effect of phenol resin contents on of elasticity

2.3.3 耐磨性 图 5 显示的是不同烧结温度下木陶瓷的磨耗性能。当烧结温度从 600 °C 升高到 1 400 °C,木陶瓷的磨耗量从 0.18 g 减少到 0.07 g,说明较高的烧结温度有利于增加木陶瓷的耐磨性。其原因: 1) 在高温下木陶瓷的致密性增加; 2) 高温的作用使得木陶瓷的可石墨化程度增加,石墨在摩擦过程中有自润滑作用,从而增加了耐磨性。

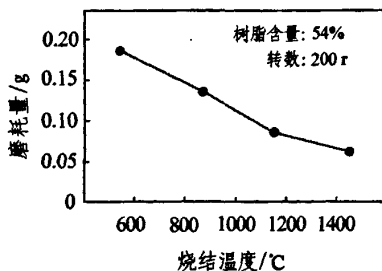


图 5 烧结温度与磨耗量
Fig. 5 Relationship between sintering temperature and abrasion resistance

图 6 显示树脂含量对木陶瓷耐磨性的影响。当树脂含量从 30% 上升到 70% 时,木陶瓷的磨耗量从 0.33 g 下降到 0.09 g。由于 PF 树脂生成的玻璃炭的强度远高于木纤维生成的无定形碳的强度,当树脂

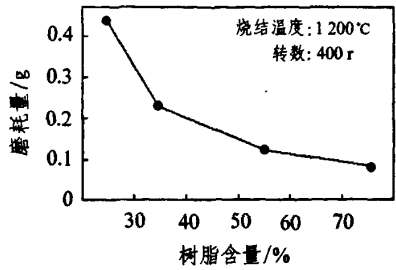


图 6 树脂含量与磨耗量

Fig. 6 Relationship between resin content and abrasion resistance

含量增加时,也就意味着木陶瓷中玻璃炭的含量增加,所以耐磨性增强。

2.3.4 体积电阻 木陶瓷的电阻包括无定形碳、玻璃炭,以及两者之间的接触电阻 3 种,增加树脂含量和提高烧结温度,均能降低体积电阻率^[8]。

图 7 显示不同烧结温度下制得木陶瓷的体积电阻率变化。烧结温度低于 500℃时制备的木陶瓷,基本处于绝缘状态;当烧结温度由 500℃升至 800℃,木陶瓷的体积电阻率急剧下降,并从绝缘体逐渐转变成导体。在此期间,木陶瓷不仅可石墨化程度增加,而且无定形碳和玻璃炭的结合更紧密,因此降低了界面接触电阻;在 800℃之后,木陶瓷的结构已基本形成,体积电阻率变化平缓。

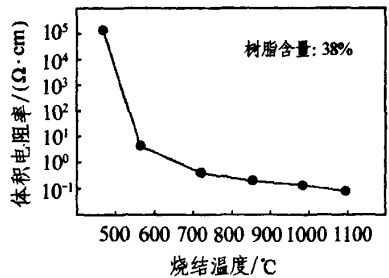


图 7 烧结温度与体积电阻率

Fig. 7 Relationship between sintering temperature and electrical resistance

图 8 是不同 PF 树脂含量的木陶瓷在 900℃时的体积电阻率变化。当树脂含量从 30%增加到 50%时,木陶瓷的体积电阻率从 2.63 Ω·cm 下降到 0.97 Ω·cm。这是因为玻璃炭的体积电阻率远小于无定形碳^[9]。

3 结论

1) 以杨木纤维/PF 树脂为基材制备的木陶瓷,是一种由无定形碳和玻璃炭组成的、呈网状结构的两

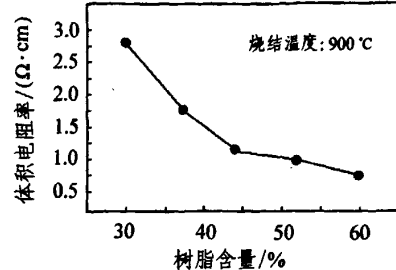


图 8 树脂含量与体积电阻率

Fig. 8 Relationship between resin content and electrical resistance

相复合材料,由于 PF 树脂对杨木纤维有一定的强化作用,使得木陶瓷部分保持了木材作为天然生物体的结构特征。

2) 随着烧结温度的增加,木陶瓷的微晶层片的排列趋于规整、有序,有可石墨化倾向。

3) 随烧结温度的升高和 PF 树脂含量的增加,木陶瓷的表观密度增大,显气孔率上升,体积电阻率下降,抗压强度、弹性模量以及耐磨性能等力学性能均有所增强。

参考文献:

[1] 陶毓博. 木质材料/酚醛树脂烧结制造网络形态木陶瓷的研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学,2006:78-93.

[2] Shibata K, Okabe T, Saito k, et al. Electromagnetic shielding properties of woodceramics made from wastepaper[J]. Porous Materials, 1997, 4(4):269-275.

[3] Akagaki T, Hokkirigawa K, Okabe T, et al. Friction and wear of woodceramics under oil and water lubricated sliding contacts[J]. Porous Mater, 1999, 6(3):197-204.

[4] 钱军民,金志浩,王继平. 酚醛树脂/木粉复合材料制备木材陶瓷结构变化过程研究[J]. 复合材料学报,2004,21(4):18-23.

[5] Kercher A K, Nagle D C. Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis[J]. Carbon, 2003, 41(1):15-27.

[6] 吴文海. 植物残渣综合利用新探索[D]. 昆明:昆明理工大学,2001:79-82.

[7] Iizuka H, Fushitani M, Okabe T, et al. Mechanical properties of woodceramics: A porous carbon material[J]. Journal of Porous Materials, 1999, 6(3): 175-184.

[8] Zhang Di, Xie Xianqing, Fan Tongxiang, et al. Morphology and damping characteristics of woodceramics[J]. Materials Science, 2002, 37(20): 4457-4463.

[9] Qian Junmin, Jin Zhihao, Wang Jiping. Structure and basic made from phenolic resin-basswood powder composite[J]. Materials Science and Engineering, 2004(A368): 71-79.

(责任编辑 向 琴)