

应用技术

# 微纳纤丝改性豆胶制造染色杨木胶合板

刘聪, 张洋, 杨雨薇

(南京林业大学木材工业学院, 江苏南京 210037)

**摘要:** 将不同微纳纤丝添加量的三聚氰胺树脂涂饰在杨木单板表面,并以添加微纳纤丝的豆胶作为胶黏剂,制造杨木胶合板,检测微纳纤丝添加量对染色杨木单板表面色牢度、胶合板表面耐磨性能、胶合强度的影响。结果表明:微纳纤丝可明显改善单板表面色牢度及表面耐磨性能;在豆胶中加入微纳纤丝,可提高胶合板的胶合强度。

**关键词:** 微纳纤丝; 染色; 豆胶; 杨木胶合板; 色牢度; 表面耐磨性; 胶合强度

中图分类号: TQ432.7<sup>+</sup>3; TS653.3 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2011)04-0044-03

## Properties of Dyed Poplar Plywood with Micro/nano Fibrils Modified Soybean Adhesive

LIU Cong, ZHANG Yang, YANG Yu-wei

(College of Wood Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

**Abstract:** Micro/nano fibrils were used to modify melamine formaldehyde (MF) resin and a soybean resin as a surface coating on plywood face layer veneer and the plywood bonding adhesive, respectively. The authors evaluated the color fastness of the dyed poplar veneer face layer, the surface wear resistance and the plywood bond strength. The results showed that adding the micro/nano fibrils to both the MF and soybean resins improved the color fastness and the surface wear resistance as well as enhancing the poplar plywood bond strength.

**Key words:** micro/nano fibrils; dye; soybean glue; poplar plywood; color fastness; wear-resistant surface; bond strength

我国杨树人工林面积已达800万hm<sup>2</sup>,种植面积和蓄积量均居世界首位,杨树人工林木材已成为我国人造板工业的重要原料之一<sup>[1-2]</sup>,但杨木密度低,纹理单一,力学强度差;杨木胶合板易起泡、分层和翘曲,特别是受潮开胶现象尤为严重,极大地制约了杨木的应用范围。

与普通材料相比,纳米材料具有小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应。此外,纳米材料具有较高的扩散率,使一些通常在较高温度下才能形成的稳定或介稳相,在较低温度下就可以存在,还可以使纳

米结构材料的烧结温度大大降低。纳米材料的高扩散率对于材料的蠕变、超塑性等力学性能有显著影响,可以在较低的温度下对材料进行有效的掺杂。

微纳米级纤维自身具有很高的强度,可作为复合材料的增强相。目前,木材微纳纤丝制备主要有:化学方法和机械方法<sup>[3]</sup>。笔者将通过机械方法制备的微纳纤丝加入三聚氰胺树脂,涂布在染色杨木单板表面,旨在提高单板的装饰、防水和耐磨性能;此外,亦将微纳纤丝加入豆胶中,旨在提高杨木胶合板的胶合强度。以期为扩大杨木应用领域,提高杨木产品附加值,提供技术支持。

## 1 材料和方法

### 1.1 试验材料

1) 杨木(*populus* spp.)单板,外购,厚度(1.7±

收稿日期: 2010-08-16; 修改日期: 2011-06-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(31070492); 林业局林业科学技术推广项目[2010]33号; 江苏省高校科研成果产业化推进工程项目(JH10-15); 江苏省苏北科技富民强县项目(BN2009011)。

作者简介: 刘聪(1986—),女,南京林业大学硕士研究生。

通讯作者: 张洋,男,南京林业大学教授,博士生导师。

0.2)mm,幅面 250 mm×250 mm,密度 0.3~0.5 g/cm<sup>3</sup>,含水率 8%~12%。

2) 染色剂,根据黑胡桃配色方案,酸性大红 GR、酸性黑 ATT、酸性橙 II 的质量比为 8:4:1.5。

3) 三聚氰胺树脂(MF),自制,技术指标:黏度 33 mPa·s,固体含量 40%,pH 值 7.7,储存期 5—7d (20℃)。

4) 微纳纤丝溶液,杨木纤维取自造纸厂的纸浆纤维,用粉碎筛选出 80 目细小纤维;将其按 1%的质量比,浸泡于蒸馏水中 24 h,利用超声波破碎仪进行破碎,得到微纳纤丝悬浮液,微纳纤丝尺寸从几纳米到几十微米不等。

5) 豆胶,取自连云港人造板厂,茶褐色黏稠状液体,黏度 4 000~4 500 mPa·s,固体含量 25%~28%,pH 值 3.1~3.5。

## 1.2 试验设备

DHG-9030A 型电热干燥箱,754 型紫外可见分光光度计,XLB 型平板硫化机,JM-IV 型磨耗仪,木材万能力学试验机。

## 1.3 试验方法

### 1.3.1 杨木单板染色、表面涂布工艺

采用冷压工艺,对单板进行预压,压力 6.8 MPa,时间 5 min,压缩率达 20%。将预压后的杨木单板置于质量分数为 0.5%染液中,温度 75℃,浸渍 4 h 后,将单板取出,室温下晾干。

在 MF 树脂中,杨木微纳纤丝的添加量分别是 1、3 和 5%。将 MF 按照涂布量 150 g/m<sup>2</sup>(单面),涂饰在染色单板表面,然后放入 50℃烘箱中 0.5 h,使其残留挥发分控制在 5%~10%。热压温度 150℃,时间 5 min,压力 6.8 MPa,控制单板的压缩率在 45%左右,同时使 MF 树脂充分固化。

### 1.3.2 杨木胶合板热压工艺

在豆胶中分别加入质量分数为 1、2、3 和 5%的微纳纤丝溶液后,涂胶量 480 g/m<sup>2</sup>(双面)。将染色杨木单板作为表板,未处理杨木单板为芯板和背板。

由于豆胶含水率较高,组坯后需陈化 0.5 h,待板坯含水率达 10%~15%后进行预压。预压温度 120℃、时间 0.5 h、压力 0.01 MPa;热压温度 160℃、时间 80 s/mm、压力 1.6 MPa,压制 3 层胶合板。

## 1.4 性能检测

### 1) 单板色牢度测定

用乙醇溶液浸泡染色单板,部分染料分子会溶入其中,用可见光照射时,溶液会反射其本身颜色的色

光而吸收其他色光,溶液中染料分子的质量分数越高,吸光度越大<sup>[5]</sup>。

热压后的染色单板干燥至含水率 12%左右,然后浸泡在 95%的乙醇中 1 h,根据乙醇浸泡液的吸光光谱,确定其吸收峰波长  $\lambda$ ;

用 722 栅分光光度计,以吸收峰波长  $\lambda$  测定浸泡液的吸光度<sup>[6]</sup>;同时,测定 95%乙醇对照液的吸光度。取浸泡液吸光度与对照液吸光度之差( $\Delta A$ )的倒数,即颜色坚牢度, $\Delta A$  值愈小,颜色坚牢度愈好,反之则颜色坚牢度较差。

### 2) 胶合板性能测定

根据 GB/T 17657-1999《人造板及饰面人造板理化性能实验方法》,检测试件的表面耐磨性能。根据 GB/T 17657-1999 中的 II 类胶合板的检测标准,检测试件的胶合强度。

## 2 结果与分析

### 2.1 染色单板的表面色牢度

经添加微纳纤丝的 MF 涂饰处理的单板和对照单板的色牢度,检测结果如表 1 所示。

表 1 表面涂饰 MF 染色单板表面色牢度  
Tab. 1 Color fastness of a plywood surface coating  
by MF resin with micro/nano fibrils

| MF 中微纳纤丝添加量/% | $\Delta A$ | 色牢度    |
|---------------|------------|--------|
| 0             | 0.006      | 166.67 |
| 1             | 0.006      | 166.67 |
| 3             | 0.005      | 187.51 |
| 5             | 0.005      | 187.51 |
| 未涂饰 MF 染色单板   | 0.079      | 12.66  |

由表 1 看出,未涂布 MF 树脂的染色单板色牢度极低,经 MF 涂饰后,染色单板色牢度显著提高,而在 MF 树脂中添加了 3%和 5%微纳纤丝后,MF 树脂处理单板的色牢度改善效果更显著。

其原因可能在于 MF 树脂填充于细胞壁微纤丝之间,且部分基团和细胞壁物质中的某些基团发生交联,从而防止染料分子脱落。MF 中添加 3%和 5%微纳纤丝后,微纳纤丝均匀分布于杨木单板表面,由于纳米纤丝所具有的小尺寸效应和表面效应,使胶合板比表面积增大,加强了 MF 树脂和胶合板表面的结合,有效地防止了染料分子从单板表面脱落,因而,MF 处理单板的色牢度更好。

### 2.2 杨木胶合板的表面耐磨性能

胶合板耐磨性及其方差分析结果,列于表 2、3。

表 2 染色胶合板的表面耐磨性测定结果

Tab. 2 Wear-resistant plywood surface with different micro/nano fibrils content

| 微纳纤丝添加量/% | 平均磨损率/% | 标准差    | 重复次数 |
|-----------|---------|--------|------|
| 0         | 0.1200  | 0.1474 | 4    |
| 1         | 0.0728  | 0.0218 | 4    |
| 3         | 0.1068  | 0.0220 | 4    |
| 5         | 0.0863  | 0.0165 | 4    |

表 3 微纳纤丝添加量对胶合板表面耐磨性影响的方差分析

Tab. 3 Influence of micro/nano fibril content on plywood wear-resistant surface

| 变因      | 自由度 | 平方和     | 均方      | $F_0$ | $F_{0.01}$ |
|---------|-----|---------|---------|-------|------------|
| 微纳纤丝添加量 | 3   | 0.00511 | 0.00170 | 3.566 | 2.81       |
| 纳米纤丝比例  | 9   | 0.00429 | 0.00048 |       |            |
| 总变异     | 12  | 0.00940 |         |       |            |

表 2 显示,经添加微纳纤丝的 MF 处理,胶合板的表面磨损值均有不同程度的减小,表面耐磨性提高;其中以添加 1%微纳纤丝时板材的耐磨性最好,磨损率比未加微纳纤丝 MF 处理的板材表面降低了 39%。试验中发现,胶合板表面 MF 树脂涂层均未磨损。表 3 证明,微纳纤丝添加量对试材表面耐磨性能影响显著。

分析原因:MF 树脂进入木材细胞中,经高温热压处理后,部分树脂进入纤维素无定形区,并使纤维素分子链重新排列,可能形成新的结晶区,导致纤维素结晶度提高。因此,经 MF 树脂涂布的胶合板表面强度大大提高。而纳米纤丝的表面效应,使胶合板表面和 MF 胶黏剂界面紧密结合,使 MF 树脂层从胶合板表面脱离的颗粒减少;纳米纤丝的小尺寸效应,大幅增加了胶合板的比表面积,增大了胶合板表面与 MF 树脂的接触面积,使 MF 树脂颗粒不易从胶合板表面脱离。

但继续添加微纳纤丝,胶合板表面耐磨性改善效果并不显著。可能是因为 1%微纳纤丝的加入量已经达到饱和,加量过多,纳米纤丝易发生团聚,与 MF 树脂的粘结性变差,使其易脱落,反而不利于提高胶合板的表面耐磨性能。

2.3 杨木胶合板的胶合强度

改性豆胶杨木胶合板的胶合强度,见表 4。

表 4 的数据显示,除了 5%的微纳纤丝添加量外,胶合板的胶合强度随微纳纤丝加量的增加而提高。微纳纤丝的添加量 3%时,板材胶合强度最高,比对照板提高了 56%。

表 4 微纳纤丝改性豆胶杨木胶合板的胶合强度

Tab. 4 Bonding strength of soybean glue bonded poplar plywood improved by micro/nano fibrils at different content levels

| 豆胶中微纳纤丝添加量/% | 胶合强度/MPa | 标准差  |
|--------------|----------|------|
| 0            | 0.55     | 0.06 |
| 1            | 0.31     | 0.14 |
| 2            | 0.35     | 0.11 |
| 3            | 0.86     | 0.27 |
| 5            | 0.22     | 0.07 |

这是因为微纳纤丝提高了单板中结晶区的比例,而且,纳米纤丝的表面效应,使豆胶和单板表面之间的联结更紧密;纳米纤丝所具有的小尺寸效应,大大增加了豆胶和杨木单板的接触面积,从而增强了胶合板的胶合性能。

添加 5%微纳纤丝的处理效果不理想,其原因可能是微纳纤丝加入量过多时,带入的水分增多,不利于豆胶的固化;且微纳纤丝容易团聚,致使豆胶与单板之间的粘结性降低。

3 结论

1) 将微纳纤丝与 MF 树脂混合,涂布在染色杨木单板表面,可明显改善其表面色牢度,考虑生产成本,以添加 3%微纳纤丝为宜。

2) 加入微纳纤丝可提高染色杨木胶合板的表面耐磨性能,添加 1%时,胶合板的表面耐磨性最好。

3) 采用微纳纤丝添加量为 3%的豆胶,制造的胶合板,胶合强度达到了国标 II 类胶合板的要求。

4) 微纳纤丝明显改善了豆胶胶合板的胶合强度,且不存在甲醛释放问题。但微纳纤丝对于豆胶固有的发霉特性是否有影响,还有待进一步研究。

参考文献:

[1] 张久荣,吴玉章. 人工林杨木利用现状及前景[J]. 中国林业产业, 2006(11): 24-26.

[2] 华毓坤,金菊婉. 江苏南方型杨树的加工利用现状及发展[J]. 木材工业, 2006, 20 (2) : 72-75.

[3] Cheng Qing zheng, Wang Siqun, Zhou Dingguo, et al. Lyocell derived cellulose fibril and its biodegradable nanocomposite[J]. Journal of Nanjing Forestry University, 2007, 31(4): 21-26.

[4] 吴燕,周定国,王思群,等. 稻秸微/纳米增强聚丙烯纳米复合材料的研究[J]. 林产工业, 2009, 36(2): 21-33.

[5] 李宁,罗建举,牟继平,等. 木材染色处理工艺参数对颜色牢度的影响[J]. 林产工业, 2002, 29 (5) : 11-15.

[6] 刘艳萍,章昕,曾辉,等. 杨木单板染色工艺对颜色牢度的影响[J]. 木材工业, 2008, 22(5): 5-7.

(责任编辑 张一萍、姜征)