

研究与开发

糠醇树脂改性杉木的尺寸稳定性及力学性能

何莉^{1,2}, 余雁¹, 喻云水², 田根林¹, 王汉坤¹

(1. 国际竹藤网络中心生物质新材料研究中心, 北京 100102; 2. 中南林业科技大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410004)

摘要: 使用以水和乙醇为溶剂的糠醇溶液, 分别对人工林杉木进行改性处理。结果显示: 以乙醇做溶剂的糠醇溶液处理的杉木, 增重率平均为 34%, 尺寸稳定性以及抗弯弹性模量、抗弯弹性强度, 均优于以水为溶剂配方处理的杉木。

关键词: 糠醇树脂; 杉木; 力学性能; 尺寸稳定性

中图分类号: S791.27; TS652

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2012)03-0022-03

Stability and Mechanical Performance of Furfurylated Chinese Fir

HE Li^{1,2}, YU Yan¹, YU Yun-shui², TIAN Gen-lin¹, WANG Han-kun¹

(1. Biomaterials Research Center, International Centre for Bamboo and Rattan, Beijing 100102, China;

2. College of Material Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology,

Changsha 410004, Hunan, China)

Abstract: Two formulae of furfuryl alcohol solutions with water and ethanol as the main solvents were prepared for Chinese fir (*Cunninghamia lanceolata*) furfurylation. The results showed that the formula with ethanol as the main solvent increased the overall sample weight by 34% and the treated samples have better anti swelling efficiency (ASE) and mechanical properties than the samples treated with the other formula using water as the main solvent.

Key words: furfurylation; Chinese Fir; mechanical properties; dimensional stability

杉木由于生长速度快、轮伐期短, 已成为我国南方地区主要用材, 但由于其木材存在密度低、表面硬度低等缺陷, 应用范围受到限制^[1]。对杉木进行改性处理, 能有效改善其物理力学性能, 增加附加值。

糠醇树脂改性是一种环境友好、成本合理、商业化前景广阔的改性技术。糠醇由糠醛催化加氢制得, 糠醛可用玉米芯、棉籽壳和甘蔗渣等原料制备, 属于可再生资源^[2]。生命周期评价测试显示, 糠醇树脂改性木材在使用及废弃过程中对环境友好, 对人畜几乎无毒害作用^[3]。国外研究表明, 糠醇树脂改性技术,

可显著增强木材抗生物侵蚀性^[4-6], 提高尺寸稳定性, 降低平衡含水率, 增加表面硬度^[7-12]。

20 世纪 50 年代, 美国林产品实验室首先提出将糠醇用于木材改性的技术, 但因为催化剂的效果不理想, 没有实现产业化生产^[8]。90 年代初期, 加拿大和瑞典同时发现并采用了新型催化剂体系——循环羧酸酐, 在北美和欧洲重新掀起了糠醇树脂改性木材研究热潮^[4,13]。2000 年, 糠醇树脂改性木材开始在挪威 kenbony 公司实现商业化生产, 并根据木材增重率(WPG)的不同, 分三类产品:

VisorWood (WPG 20% ~ 40%), Kebony30 (WPG 10% ~ 50%) 和 Kebony100 (WPG 70% ~ 100%)。VisorWood 主要应用于甲板、窗框、电杆、屋顶材料、户外家具等, Kebony 常被用作木地板、户外家具、船甲板、表面装饰用材及户外工程用材^[14]。

收稿日期: 2011-12-08; 修改日期: 2012-03-28

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(30730076); 北京市重点实验室建设项目。

作者简介: 何莉(1986—), 女, 硕士研究生。

通讯作者: 余雁, 男, 国际竹藤网络中心副研究员。

糠醇树脂改性技术的关键是催化剂、缓冲剂、溶剂的选择与配比,以及固化时间、固化温度的设置。国内目前还未见糠醇树脂改性木材的相关报道。为此,笔者使用水和乙醇,分别制备两种不同溶剂的糠醇溶液,并对人工林杉木进行改性处理,对改性杉木的物理力学性能进行对比分析。

1 材料和方法

1.1 材料

1) 杉木(*Cunninghamia lanceolata*) 采自福建省顺昌县,平均胸径 27.32 cm,树高 18.23 m,密度 0.356 g/cm³。

试材均取自胸高以上的成熟材,按照 GB/T 1929-2009《木材物理力学试材锯解及试样截取方法》,分别加工 20 mm×20 mm×30 mm(T×R×L)的顺纹抗压测试试样 5 个,20 mm×20 mm×20 mm 的尺寸稳定性测试试样 15 个。受反应釜体积限制,抗弯强度和模量测试采用非标试样,尺寸为 10 mm×10 mm×150 mm,数量各 6 个。

试样要求无斜纹理、腐朽、节子、裂纹等缺陷,加工后置于(25±1)℃、相对湿度(65±2)%的恒温恒湿箱中调湿一个月后,平衡含水率为 7.08%。

2) 改性试剂 糠醇由上海金山亭新化工厂生产,淡黄色液体,糠醇体积分数≥98%。柠檬酸、碳酸钠,分析纯。

1.2 仪器及设备

真空加压浸渍反应釜:由烟台市招远松岭仪器设备有限公司生产,设计压力与使用压力均为 5 MPa,内径为 120 mm,深 250 mm。

采用工业氮气瓶,最大输出压力为 25 MPa,配置可调式减压阀,可控压力范围 0~1.6 MPa。

1.3 木材改性工艺

1) 糠醇处理液配制:配制两种糠醇处理液,主要组分列于表 1。两种配方中糠醇质量分数均为 50%。

配方 1 用乙醇做主要溶剂,少量纯水用于溶解柠檬酸,经充分混合后呈现均一淡黄色澄清液体;

配方 2 用水做溶剂,将 Na₂CO₃ 和柠檬酸溶解后缓慢加入,经磁力搅拌机搅匀后,溶液呈乳浊现象,常温静置后出现分层,上层为淡黄色油状液体,下层为水状液体。

表 1 两种不同组分糠醇溶液

Tab. 1 Main components of furfuryl alcohol solutions

配方	溶剂	催化剂	缓冲剂	pH
1	乙醇/少量纯水	柠檬酸		2.77
2	纯水	柠檬酸	Na ₂ CO ₃	6.68

2) 加压浸渍:参照国外工艺^[4],采用满细胞法,将加工好的试材置于真空浸渍加压反应釜内,先抽真空 30 min,利用负压加入配置好的糠醇溶液,再用工业氮气加压至 0.5 MPa,保压 3 h。

3) 固化干燥:为避免糠醇挥发,将试样用铝箔包裹,置于 103℃烘箱内固化 3 h;待糠醇树脂固化后去除铝箔,再将试样在 60、80℃下分别干燥 2 h,然后在 103℃烘至绝干状态。

1.4 性能检测

1) 尺寸稳定性评价:检测聚合物留存率(Polymer loading, PL)、抗湿胀系数(Anti swelling efficiency, ASE)。

$$PL=\frac{m_t-m_c}{m_c}\times100\%$$
 (1)

式中:m_t、m_c—处理、未处理试样的绝干质量,g。

ASE 测试方法为:先将试样置于 103℃烘箱烘至绝干,测量其弦向、径向、顺纹方向的尺寸;再将试样置于盛水的密封干燥器内,放置 2 个月达到平衡状态后,再次记录试其弦向、径向、顺纹方向的尺寸。经测试,平衡后干燥器内相对湿度为 96%。通过公式(2)、(3),计算杉木的 ASE:

$$a=\frac{v_{96}-v_{干}}{v_{干}}\times100\%$$
 (2)

$$ASE=\frac{a_0-a_1}{a_0}\times100\%$$
 (3)

式中:a(a₀、a₁)—木材(未处理对照试样、处理试样)的湿胀系数,%;v₉₆—湿度 96%条件下杉木的体积,m³;v_干—绝干状态杉木的体积,m³。

2) 力学性能测试:参照 GB/T 1935-2009《木材顺纹抗压强度试验方法》,GB/T 1936.1-2009《木材抗弯强度测试方法》和 GB/T 1936.2-2009《木材抗弯弹性模量测定方法》进行。

抗弯强度和模量测试采用 3 点弯曲测试方法,压头直径 30 mm,支座跨距 120 mm,恒定加载速度 4 mm/min,试件在 2 min 内破坏。

顺纹抗压测试时,设定加载速度为 4 mm/min,试件在 90 s 内达到最大抗压载荷。

2 结果与分析

2.1 尺寸稳定性

表 2 显示,配方 1 处理杉木试样的 PL 值比配方 2 处理试样的 PL 值稍高。可能是由于配方 1 液体均一,对杉木渗透比较均匀;而配方 2 溶液有分层现象,渗透不均,从而造成处理杉木的 PL 值偏低。

表 2 两种配方糠醇溶液改性杉木的 ASE
Tab. 2 Anti swelling efficiencies of the modified Chinese Fir samples

改性剂	PL/%	径向 ASE/%	弦向 ASE/%	体积 ASE/%
配方 1	34.04	55.94	58.93	55.67
配方 2	31.69	-2.49	-0.35	4.17

配方 1 改性杉木试样的尺寸稳定性显著改善,与已有的研究结果较为接近^[7-8,12]。糠醇树脂改性技术能有效减少木材径向和弦向的湿胀率,主要原因是糠醇聚合物填充在木材细胞腔和细胞壁中,有效地减少水气的渗透。Nordstierna 等用核磁共振技术(¹HNMR)对糠醇低聚物和木质素模型进行研究,发现糠醇树脂在聚合过程中,与木材细胞壁成分发生化学键结合,固定了细胞壁结构^[15],因此增强了木材的尺寸稳定性。

配方 2 以水做溶剂,其溶液处理杉木试样的体积抗湿胀系数仅为 4.17%,尺寸稳定性增加不显著。可能与配方 2 溶液出现分层现象,使糠醇树脂在木材内部分布不均匀有关;其次是因为其 pH 值偏中性,糠醇在木材内聚合不完全^[16],而糠醇含有亲水的羟基,聚合不完全的糠醇树脂表现为更易吸水,所以其改性杉木试样的弦向和径向尺寸反而增加,体积抗湿胀系数提升不明显。

2.2 力学性能

根据表 3 数据可知,配方 1 溶液处理杉木的弹性模量、抗弯强度、顺纹抗压强度,相对未处理对照试样分别增加了 4.38%、0.78%和 37.26%。配方 2 溶液处理杉木的弹性模量、抗弯强度、顺纹抗压强度,比对

表 3 两种配方糠醇溶液改性杉木的力学性能

改性剂	MOR/MPa		MOE/GPa		顺纹抗压强度/MPa	
	平均值	标准差	平均值	标准差	平均值	标准差
配方 1	72.78	20.10	7.62	1.75	70.74	8.35
配方 2	70.62	10.54	7.50	0.80	65.82	12.07
对照样	72.21	4.48	7.30	0.48	51.54	7.61

照试样分别增加了 2.70%、2.20%和 27.71%。
比较结果发现,糠醇树脂改性处理对木材抗弯强度和模量贡献不大,而对顺纹抗压强度改善显著,与同类研究结果一致^[7,12]。在顺纹压力作用的情况下,细胞壁和填充的树脂均能发挥出承受载荷的作用,因此改性后杉木的顺纹抗压强度增加明显。

3 结论

- 1) 在本试验条件下,以水和乙醇分别作为溶剂溶解糠醇树脂,对杉木进行改性处理。处理后杉木的物理力学性能均有改善,且以乙醇为溶剂的糠醇树脂的改性效果更佳。
- 2) 溶剂的种类、糠醇溶液的均一性及 pH 值等工艺参数,对糠醇树脂改性木材的性能有较大影响。糠醇溶液配方及木材改性工艺的优化,有待进一步试验研究。

参考文献:

[1] 吴玉章. 酚醛树脂对人工林杉木木材的浸注性及其改善的研究[J]. 林业科学, 2003, 39(6): 136-140.

[2] 石芳, 刘光华. 糠醇加氢制糠醇催化剂的研究进展[J]. 工业催化, 2006, 14(增刊): 28-30.

[3] Westin M, Lande S. Furfurylation of wood-technology scale scale-up and commercial status[EB/OL]. [2011-10-24]. <http://www.bfaffh.de/inst4/45/ppt/3furfury.pdf>.

[4] Lande S, Westin M, Schneider M. Properties of furfurylated wood [J]. Scandinavian Journal of Forest Research, 2004, 19(5): 22-30.

[5] Lande S, Eikenes M, Westin M. Chemistry and ecotoxicology of furfurylated wood [J]. Scandinavian Journal of Forest Research, 2004, 19(5): 14-21.

[6] Hadi Y S, Westin M, Rasyid E. Resistance of furfurylated wood to termite attack [J]. Forest Products Journal, 2005, 55(11): 85-88.

[7] Epmeier H, Westin M, Rapp A. Differently modified wood; comparison of some selected properties[J]. Scandinavian Journal of Forest Research, 2004, 19(5): 31-37.

[8] Lande S, Westin M, Schneider M. Development of modified wood products based on furan chemistry[J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, 2008, 484: 367-378.

[9] Lande S, Eihenes M, Westin M, et al. Changes in mechanical properties of furfurylated wood [C]//The Second European Conference on Wood Modification. Gottingen, Germany, 2005: 283-289.

[10] Epmeier H, Johansson M, Kliger R, et al. Bending creep

(下转第 28 页)

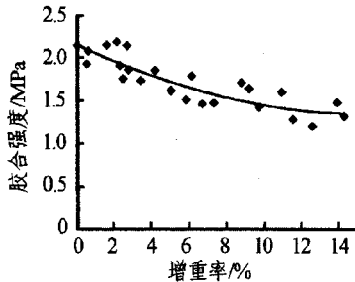


图3 乙酰化杨木胶合强度与其增重率的关系

Fig. 3 Relationship between bonding strength and weight gain for acetylated poplar samples

在本试验条件下,所有乙酰化试材中,增重率12.6%的乙酰化杨木的胶合强度最低,为1.2 MPa。GB/T 3324-2008《木家具通用技术条件》并未对木材胶合强度做明确规定,但规定表面胶合强度 ≥ 0.4 MPa。参考此规定,乙酰化木材的胶合性能虽略有下降,但仍满足家具生产的要求。

2.4 漆膜附着力

未改性杨木、樟子松,及不同增重率的乙酰化杨木、樟子松的划格试验结果,均为“割痕光滑,无漆膜剥落”,即均为0级,满足GB/T 3324-2008《木家具通用技术条件》漆膜附着力不低于3级的要求。说明乙酰化改性不影响杨木及樟子松的涂饰性能。

3 结论

1) 在本试验条件下,乙酰化杨木和樟子松的热塑性得到改善,有利于压缩密实化;吸水率、湿胀率下降,意味着进行压缩定型后,其吸水回弹会减少,为速生材压缩木的性能改善提供了新径。

2) 对杨木、樟子松进行乙酰化改性处理后,木材阻湿率和抗胀率提高,可用作厨卫等非干燥环境中使用的家具材料;胶合强度下降,但仍能达到GB/T 3324-2008的要求。乙酰化改性木材的漆膜附着力,亦满足GB/T 3324-2008的要求。

参考文献:

- [1] Brelid P Larsson, R Simonson, O Bergman, et al. Resistance of acetylated wood to biological degradation [J]. Holz Rohund Werksto, 2000, 58(5): 331-337.
- [2] Rowell R M. Acetylation of wood: Journey from analytical technique to commercial reality [J]. Forest Products Journal, 2006, 56(9): 4-121.
- [3] 曲保雪,秦特夫,储富祥. 木材的塑化技术及应用 [J]. 木材工业, 2009, 23(5): 26-30.
- [4] 石雷,孙庆丰,邓疆. 人工幼龄印度黄檀木材解剖性质和结晶度的径向变异及预测模型 [J]. 林业科学研究, 2009, 22(4): 553-558.
- [5] 刘伟,刘晓洪,殷肖海,等. 热处理对苧麻纤维结晶度的影响 [J]. 纺织科技进展, 2009, 31(4): 50-51.

(责任编辑 向琴)

(上接第21页)

参考文献:

- [1] 吕晓慧,朱林峰. 速生杨木材染色处理工艺的研究 [J]. 中南林业科技大学学报, 2012, 32(1): 70-74.
- [2] 彭万喜,李凯夫,范智才,等. 木材染色工艺研究的现状与发展 [J]. 木材工业, 2005, 19(6): 1-3.
- [3] 于志明,赵立,李文军. 木材染色过程中染液渗透机理的研究 [J]. 北京林业大学学报, 2002, 24(1): 79-82.
- [4] Rowell R M. A simplified procedure for the Acetylation of hardwood and softwood flakes for flakeboard production [J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 1986, 6(3): 427-448.
- [5] Mohamed Jebrane, Gilles Sèbe. A new process for the esterification of wood by reaction with vinyl esters [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 72(4): 657-663.
- [6] Nihat Sami Cetin, Nilgöl Özmen, Philippe Tingaut, et al. New transesterification reaction between acetylated wood and tetramethoxysilane: A feasibility study [J]. European Polymer Journal, 2005, 41(11): 2704-2710.
- [7] Ying Zhao, Xiaoyan Tan, Xiao qiao Wan, et al. Dyeing properties of acetylated wood with red disperse dyes [J]. Advanced Materials Research, 2011, 335-336: 1061-1066.
- [8] 赵莹,曹福祥,张贵,等. 一种红色耐水洗木材及其制备方法: 中国, CN201110118006. 5 [P]. (责任编辑 张一萍、姜征)

(上接第24页)

- performance of modified timber [J]. Holz Roh-Werkst, 2007, 65(5): 343-351.
- [11] Epmeier H, Johansson M, Klinger R, et al. Material properties and their interrelation in chemically modified clear wood of Scots pine [J]. Holz Roh-Werkst, 2007, 61(1): 34-42.
- [12] Esteves B, LINA Nunes, Helena Pereira. Properties of furfurylated wood (Pinus pinaster) [J/OL]. (2011-02-24) [2011-12-08]. <http://www.springerlink.com/content/h6547tht7484v726/>.
- [13] Schneider M. New cell wall and cell lumen wood polymer composites [J]. Wood SCI Technol, 1995, 29(2): 121-127.
- [14] Brynildsen P, Myhre E. Commercial development of VisorWood® and Kebony® furfurylated wood [C] // European Conference on Wood Modification 2007, Beijing, 2007: 11-19.
- [15] Nordstierna L, Lande S, Westin M. 1H NMR Demonstration of Chemical Bonds between ligninlike model molecules and poly (furfuryl alcohol): Relevance to Wood Furfurylation [C] // European Conference on Wood Modification 2007, Beijing, 2007: 41-48.
- [16] 张承琦,吕荣玲. 糠醇树脂的试制 [J]. 化学世界, 1954: 173-176.

(责任编辑 向琴)