

# 低分子量酚醛树脂固体含量 对浸渍改性马尾松的性能影响

王向歌, 金菊婉, 邓玉和, 庄寿增, 韩书广

(南京林业大学材料科学与工程学院, 江苏南京 210037)

**摘要:** 为改善马尾松木材的性能,采用低分子量酚醛(PF)树脂对其进行浸渍改性处理,考察了树脂不同的固体含量对马尾松性能的影响。结果表明:处理马尾松试样的密度增大,尺寸稳定性、静曲强度、弹性模量和硬度均有不同程度的提高,冲击韧性降低。

**关键词:** 马尾松; 低分子量 PF 树脂; 固体含量; 尺寸稳定性; 力学性能

中图分类号: S781.62; S781.2; TS652 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2014)04-0017-04

## Effect of Phenol Formaldehyde Resin Solids Content on Properties of Impregnated *Pinus massoniana* Lumber

WANG Xiang-ge, JIN Ju-wan, DENG Yu-he, ZHUANG Shou-zeng, HAN Shu-guang

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

**Abstract:** *Pinus massoniana* lumber was impregnated with low molecular weight phenol formaldehyde resins, with different solids contents, to improve its physical and mechanical properties. A vacuum-pressure process was used to impregnate the lumber. The results showed that dimensional stability, modulus of rupture, modulus of elasticity and hardness of the test samples were all increased after impregnation with different concentrations of PF resin from 10% to 30%. However, toughness of the samples decreased as the resin weight gain increased.

**Key words:** *Pinus massoniana*; low molecular weight PF resin; solids content; dimensional stability; mechanical properties

马尾松是我国南方的重要用材树种,其对气候、土壤适应性强,已成为我国松属中分布广、数量多、生长快的一种主要用材树种<sup>[1]</sup>,广泛应用于建筑、人造板生产等。但是,马尾松木材易蓝变、腐朽,生长应力大,易翘曲变形,干燥过程中易开裂,松脂多且分布差

异明显,气温高时易渗出而污染表面,影响涂饰效果,难以满足高附加值利用的要求。

以往研究者对马尾松的改性多为对其进行脱脂处理,同时改善其材性<sup>[2-3]</sup>。然而,脱脂技术较复杂,且一定程度上会降低马尾松的力学性能。研究证实,树脂浸渍处理是有效改善马尾松材性的途径之一<sup>[4-6]</sup>。低分子量的酚醛(PF)树脂作为处理剂,不仅可以填充到木材细胞腔中,还可以渗透到细胞壁中,有效改善其性能,且酚醛树脂自身具有一定的防腐性。鉴于此,在已有研究的基础上,笔者利用低分子

收稿日期: 2013-11-28; 修改日期: 2014-06-10

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划“非常用与低等级木材高效加工技术集成与示范”(2012BAD24B01-04); 江苏省高校优势学科建设工程资助项目; 苏北科技发展计划-科技富民强县项目“低等级小径级速生杨木高效强化复合地板加工技术及产业化”(SBN201310202)。

作者简介: 王向歌(1987—),女,南京林业大学硕士研究生。

责任作者: 金菊婉,女,南京林业大学教授。

量 PF 树脂浸渍处理马尾松,探究树脂的不同固体含量对马尾松木材性能的影响,旨在为提高马尾松的主要物理力学性能、拓展其应用范围提供技术依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

1) 马尾松(*Pinus massoniana*),采自广东清远,弦切板,规格(长×宽×厚)280 mm×65 mm×10 mm,含水率8%~10%。

2) 水溶性低分子量 PF 树脂,自制,固体含量49%,分子量290~400。为了考察树脂固体含量对处理材性能的影响,同时考虑处理成本等因素,将 PF 树脂分别配制成固体含量为10%、20%、30%的树脂溶液,备用。

### 1.2 试验方法

#### 1) 浸渍处理

为保证 PF 树脂的浸渍处理效果,依据实际生产中木材的防腐处理工艺,采用真空-加压浸渍处理法。

首先将试件编号并称其质量,在室温下,将试件置于浸渍罐中,并注入树脂溶液,先抽真空40 min,真空度0.09 MPa;然后在压力1.0 MPa下加压1.5 h。卸压后将试件取出,室温下密封保存12 h,擦去木材表面的树脂溶液后再次称质量,每种固体含量水平下处理30个试件;以未处理材作为对照材。

#### 2) 干燥

在通风良好处,将浸渍后的试件自然干燥至含水率约25%,再经(130±3)℃下干燥2 h,使树脂充分固化;然后将试件放入恒温恒湿箱中,调整含水率至8%~10%。

### 1.3 试验装置

真空压力浸渍罐;恒温恒湿箱;电热鼓风干燥箱;剖面密度测量仪;万能力学试验机等。

### 1.4 性能检测

#### 1) 基本特性

分别按照公式(1)和(2),计算处理材的浸渍量(液体增重率)和增重率(固体树脂增重率)。

$$WI_{\text{浸}} = (m_2 - m_1) / m_0 \times 100 \quad (1)$$

$$WI = (m_2 - m_1) / m_0 \times \omega \times 100 \quad (2)$$

式中:  $WI_{\text{浸}}$ —浸渍量,%;  $WI$ —增重率,%;  $m_0$ —试材浸渍前绝干质量,g;  $m_1$ —试材浸渍前质量,g;  $m_2$ —试

材浸渍后质量,g;  $\omega$ —PF 树脂溶液的固体含量。

按照 GB/T 1933-2009《木材密度测定方法》,测定试样的基本密度。

用 X-射线剖面密度测试仪测定试样的剖面密度。

#### 2) 尺寸稳定性

分别按照 GB/T 1932-2009《木材干缩性测定方法》、GB/T 1934.2-2009《木材湿胀性测定方法》和 GB/T 1934.1-2009《木材吸水性测定方法》,测定处理材的干缩性、湿胀性和吸水性;按照 LY/T 1700-2007《地采暖用木质地板》,检测处理材的耐热尺寸稳定性。

#### 3) 力学性能

按照 GB/T 17657-1999《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》,测定试样的静曲强度(MOR)和弹性模量(MOE);按照 GB/T 1940-2009《木材冲击韧性试验方法》测定其冲击韧性;根据 GB/T 1941-2009《木材硬度试验方法》测量其硬度。

## 2 结果及分析

### 2.1 基本特性

#### 2.1.1 增重率和基本密度

经不同固体含量树脂浸渍处理后,试样的浸渍量、增重率和基本密度,如表1所示。

表1 不同固体含量 PF 树脂浸渍马尾松处理材的特性

Tab. 1 Properties of samples treated with different PF resin solids content

| 检测指标                       | 浸渍树脂固体含量 |        |        |
|----------------------------|----------|--------|--------|
|                            | 10%      | 20%    | 30%    |
| 浸渍量/%                      | 150.40   | 151.90 | 150.20 |
| 增重率/%                      | 15.00    | 30.40  | 45.10  |
| 基本密度/(g·cm <sup>-3</sup> ) | 0.60     | 0.68   | 0.74   |

由表1可见,经过3种固体含量的 PF 树脂浸渍后,试样的浸渍量变化不明显。原因是马尾松细胞中的容积是一定的,在浸渍工艺相同的情况下,浸入木材中液体的量亦是一定的;而在浸渍量基本相同的条件下,树脂固体含量越大,木材的树脂增重率越大。

处理材的基本密度随 PF 树脂固体含量的增加而增加,与树脂增重率变化趋势一致。其中固体含量30%的树脂浸渍马尾松的密度,与实木地板原料柚木的密度相当<sup>[7]</sup>。

2.1.2 剖面密度

处理材的剖面密度分布测量结果见图 1。

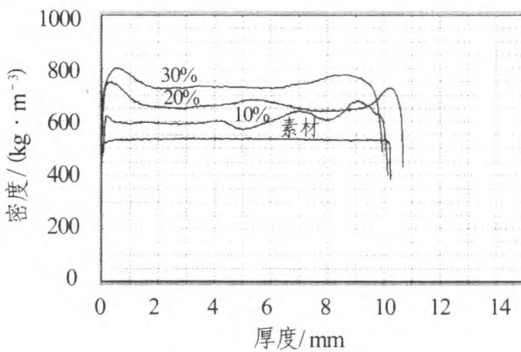


图 1 不同固体含量 PF 树脂浸渍马尾松处理材的剖面密度分布

Fig. 1 Vertical density profiles of samples treated with different PF resin solids content

图 1 显示,与对照材相比,处理材的密度随浸渍树脂固体含量的增加而增大,尤其是木材边部的密度增幅略大于木材内部,说明树脂已进入木材中,且表面树脂的填充率略高于木材内部,材料表层性能更优,有利于其应用。

在浸渍处理时,树脂溶液主要沿木材长度方向进入木材内部,部分树脂沿其宽度和厚度方向渗透。浸渍完成后,部分树脂溶液残留在木材表面,使得木材表面密度较高。

2.2 尺寸稳定性

2.2.1 干缩性和湿胀性

处理材的干缩性和湿胀性检测结果列于表 2。

表 2 的数据证明,处理材的干缩率和湿胀率,均随着树脂固体含量的增加而降低。原因是低分子量的 PF 树脂浸注于木材中后,高温下树脂发生快速聚合,与木材中的羟基形成氢键结合或化学结合,在细胞壁内生成不溶性聚合物,使细胞壁充胀增容,对细胞壁的收缩产生抑制作用,同时树脂与羟基结合,减少了木材中的羟基数量,故木材的亲水性降低。

2.2.2 吸水性

处理材的吸水性变化趋势如图 2 所示。

由图 2 可知,处理后木材的吸水率明显降低;随着时间的延长,处理材的吸水率亦逐渐增加,在 15 天左右吸水达到饱和状态。主要是因为低分子量酚醛树脂进入木材细胞壁和细胞腔充胀后,使其中的羟基

表 2 不同固体含量 PF 树脂浸渍马尾松处理材的干缩性和湿胀性

Tab. 2 Shrinkage and swelling properties of samples treated with different PF resin solids content

| 检测指标  | 测试状态       | 方向 | 浸渍树脂固体含量 |      |     |     |
|-------|------------|----|----------|------|-----|-----|
|       |            |    | 对照材      | 10%  | 20% | 30% |
| 干缩性/% | 湿材至气干      | 弦向 | 3.6      | 2.9  | 1.8 | 1.5 |
|       |            | 径向 | 2.0      | 1.7  | 1.3 | 0.9 |
|       |            | 体积 | 6.1      | 5.0  | 3.6 | 2.8 |
|       | 湿材至全干      | 弦向 | 6.7      | 5.8  | 4.4 | 3.5 |
|       |            | 径向 | 4.0      | 3.7  | 2.8 | 2.5 |
|       |            | 体积 | 11.3     | 10.1 | 8.1 | 6.7 |
| 湿胀性/% | 全干至气干      | 弦向 | 1.5      | 1.3  | 1.1 | 1.0 |
|       |            | 径向 | 1.3      | 1.1  | 1.0 | 0.8 |
|       |            | 体积 | 3.3      | 2.9  | 2.7 | 2.3 |
|       | 全干至至吸水稳定   | 弦向 | 6.1      | 5.0  | 4.2 | 3.7 |
|       |            | 径向 | 3.9      | 3.4  | 3.0 | 2.7 |
|       |            | 体积 | 11.3     | 9.6  | 8.4 | 7.5 |
|       | 全干至沸水煮 2 h | 弦向 | 7.8      | 6.0  | 4.8 | 4.6 |
|       |            | 径向 | 4.5      | 4.2  | 3.0 | 2.7 |
|       |            | 体积 | 13.8     | 11.8 | 9.1 | 8.4 |

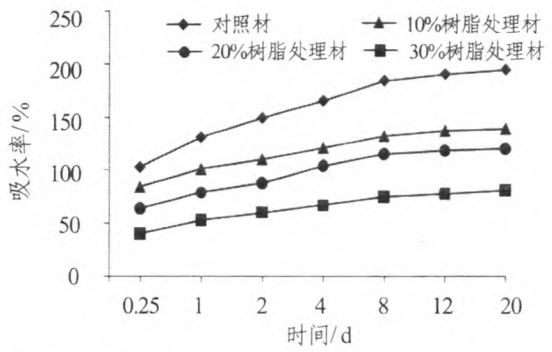


图 2 不同固体含量 PF 树脂浸渍处理材的吸水率变化趋势

Fig. 2 Water absorption of samples treated with different PF resin solids content

减少,进而降低了木材对水分的吸附作用。

2.2.3 耐热尺寸稳定性

处理材的耐热稳定性变化趋势见图 3。

由图 3 可知,处理材长度方向的耐热尺寸稳定性更好;与未处理材相比,处理材在宽度方向上的热尺寸稳定性明显提高。主要是由木材的构造特点造成,马尾松是针叶树材,主要细胞是轴向管胞,其细胞壁内微纤丝的方向在次生壁外层和内层,与细胞主轴几乎垂直,中层则与主轴近似平行,而细胞壁中次生壁所占比例最大,次生壁中又以中层厚度最大,而微纤丝是由大分子链所组成的基本纤丝构成的。因此,当木材受热干缩时,化合水分子难以从分子链内逃脱出来,

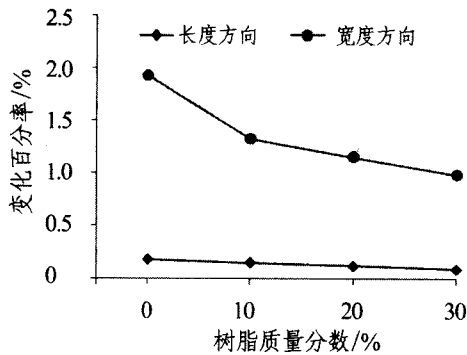


图3 不同固体含量 PF 树脂浸渍处理材的耐热尺寸稳定性变化

Fig. 3 Dimensional stability against heat of samples treated with different PF resin solids content

使分子链的长度变化极小,但分子链的间隙却明显缩小。因此,宽度方向尺寸变化较明显<sup>[8]</sup>。

2.3 力学性能

处理材的主要力学性能列于表 3。

表 3 不同固体含量 PF 树脂浸渍处理材的主要力学性能  
Tab. 3 Mechanical properties of samples, treated with different PF resin solids content

| 性能指标                       | PF 树脂固体含量 |       |        |        |
|----------------------------|-----------|-------|--------|--------|
|                            | 对照材       | 10%   | 20%    | 30%    |
| MOR/MPa                    | 78        | 79    | 100    | 125    |
| MOE/MPa                    | 7 300     | 9 280 | 12 380 | 14 580 |
| 冲击韧性/(kJ·m <sup>-2</sup> ) | 31        | 26    | 21     | 17     |
| 硬度/N                       | 1 860     | 2 570 | 2 860  | 3 310  |

表 3 显示,处理材的 MOR、MOE 和硬度,均随着浸渍树脂固体含量的增加逐渐提高。其原因是浸渍及干燥后部分 PF 树脂进入木材细胞壁,使细胞壁密度增大;PF 树脂固化后硬度较大,从而使浸渍木材硬度显著提高。但随着树脂的固体含量增大,试样的

抗冲击性能降低。主要原因是 PF 树脂胶固化后的脆性大,故使得处理试样的韧性变差。

3 结论

1) 马尾松木材经过低分子量 PF 树脂浸渍处理后,试样增重率 and 基本密度随树脂固体含量的增加而增大;干缩性、湿胀性和吸水性明显改善,耐热尺寸稳定性增强。

2) 随着浸渍树脂固体含量的增加,处理材的静曲强度、弹性模量和硬度均逐渐提高,但冲击韧性受树脂固化后脆性大的影响而降低。

3) 与马尾松脱脂处理相比,浸渍处理不仅工艺简单,且在一定程度上提高了其力学性能。浸渍用低分子量树脂的种类及其分子量大小,对马尾松板材性能的影响有待进一步研究。

参考文献:

[1] 郭妍. 马尾松人工林的老龄林优势种群数特征研究[D]. 福建: 福建农林大学, 2008.

[2] 杨哲, 解林坤, 彭万喜, 等. 马尾松板材的强碱性脱脂技术[J]. 技术开发, 2004, 18(2): 39-40.

[3] 韦文榜, 刘元, 冯昌信. 马尾松木材中性脱脂技术[J]. 化工与材料, 2008 (3): 30-31.

[4] 陈光华, 于积英, 廖可军. 马尾松材改性作木模材的研究[J]. 中南林业学院学报, 1994, 14(2): 141-147.

[5] 汪佑宏, 顾炼百, 刘启明, 等. 三聚氰胺改性脲醛对马尾松速生材性质影响[J]. 南京林业大学学报, 2011, 35(1): 67-70.

[6] Hui Wan, Moon G Kim. Distribution of phenol-formaldehyde resin in impregnated southern pine and effects on stabilization [J]. Wood and Fiber Science, 2008, 40(2): 181-189.

[7] 成俊卿, 杨家驹, 刘鹏. 中国木材志[M]. 北京: 中国林业出版社, 1992.

[8] 刘一星, 赵广杰. 木质资源材料学[M]. 北京: 中国林业出版社, 2004.

(责任编辑 张一萍)

行业简讯

中国林产品质量与标准化技术研讨会在杭州召开

2014 年 6 月,“中国林产品质量与标准化技术研讨会”在杭州召开,公益性行业“双打(打击制售假冒伪劣商品、打击侵犯知识产权)”专项的林业相关产品检验鉴定技术标准研讨会同期召开,旨在通过研讨,加强林产品质量和标准化研究,通过质量监控手段,促进我国林产品产业的转型升级。

会议由全国人造板标准化技术委员会和木材标准化技术委员会主办,中国林科院木材工业研究所和浙

江省林产品质量检测站承办。国家林业局科技司标准处处长冉东亚到会并做题为“林业标准与质量监测管理”报告;国家人造板与木竹制品质量监督检验中心、中国林科院木材工业研究所标准化与产业风险研究室做专题报告;浙江、江苏、广西、湖南等省级林产品质检机构,分别介绍各自质检工作的经验与体会。

近 160 位来自科研院所、质检机构、高校和企业的代表出席会议。

本刊讯