

应用技术

树脂型无机硅酸盐浸渍改性人工林杉木的性能

郑雅娴, 吕文华, 许茂松

(中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 为解决人工林杉木浸注难的问题,应用自制的树脂型无机硅酸盐复合改性剂,采用满细胞法浸渍处理工艺进行杉木改性,并检测改性杉木的物理力学和阻燃性能。结果表明:改性杉木的密度可提高至 $0.550\sim 0.650\text{ g/cm}^3$,抗胀率达 $45\%\sim 50\%$;与素材相比,静曲强度提高 70% 以上,弹性模量、耐磨性能和阻燃性能提高 50% 以上,可满足实木产品加工材料要求。

关键词: 杉木; 无机硅酸盐; 多效树脂型复合改性剂; 满细胞法

中图分类号: S781.7; S791.27

文献标识码: B

文章编号: 1001-8654(2015)06-0036-04

Properties of Chinese Fir Modified with Inorganic Silicate Resin

ZHENG Ya-xian, LV Wen-hua, XU Mao-song

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

Abstract: In order to effectively impregnate Chinese fir from plantations, a multifunctional silicate resin modifier was prepared and used to treat the wood through a repeated pressure/vacuum impregnation technology. Density of the modified wood could reach $0.550\sim 0.650\text{ g/cm}^3$ with anti-swelling rate of $45\%\sim 50\%$. Compared with control wood, modulus of rupture, abrasion resistance and flame resistance of the modified wood were all improved by more than 50% with modulus of elasticity increased by more than 70% . These results indicated that the modified wood was suitable for making high-value added solid wood products.

Key words: Chinese fir; inorganic silicate; multifunctional resin modifier; full impregnation process

第八次全国森林资源清查结果显示^[1],我国人工林面积达 $6\,933\text{ 万 hm}^2$,居世界首位。杉木(*Cunninghamia lanceolata*)是我国南方最主要的人工林树种之一,约占全国人工林面积的 $1/4$ 。但由于人工林杉木的密度小、材质软、强度低等缺陷,目前多用于生产细木工板芯板、包装板等低附加值产品^[2]。

为了拓展人工林杉木资源的利用途径,需开发相应的改性技术。

国内外许多学者采用脲醛、酚醛、三聚氰胺树脂、硅溶胶等作为改性剂,进行人工林木材性能改良^[3]。以 SiO_2 或硅酸盐为改性剂时,可赋予木材优良的阻燃功能,但改性成本过高,难以推广应用^[4];利用有机树脂和其他无机功能性药剂复合改性木材,可兼顾改性效果和成本,但又存在复合改性液储存期短、不能重复利用等问题^[5]。此外,由于杉木浸注难,需要改进改性药液的渗透性及浸渍处理工艺。

基于自主研发的改性三聚氰胺-脲醛(PMUF)树

收稿日期: 2015-02-14; 修改日期: 2015-10-10

基金项目: 农业科技成果转化资金项目“人工林杉木增强改性技术推广与示范”(2013GB24320605)。

作者简介: 郑雅娴(1991—),女,中国林科院木材工业研究所硕士研究生。

责任作者: 吕文华,女,中国林科院木材工业研究所副研究员。

脂,笔者制备出可重复利用、高渗透性的树脂型无机硅酸盐多效复合改性剂(PMUF+Si),并通过多次满细胞法浸渍处理工艺,对杉木板材进行处理,使其密度增加,尺寸稳定、阻燃、耐磨等性能增强,以期达到地板、家具、门等实木产品用材的要求,实现人工林杉木的增值利用,促进我国由人工林资源优势向经济优势转化。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 杉木 采自浙江省龙泉林业局,10 株,木段直径 25 cm,长 2 m,按照 GB/T 1928-2009《木材物理力学性质试验方法》,锯制成木板尺寸为 1 000 mm×120 mm×30 mm。

2) 改性剂

① MUF 树脂:自制。无色透明,黏度 23 mPa·s (23 ℃),固体含量 53.6%,pH 值 9.5~10.5,水溶解倍数≥10。

② PMUF 树脂:由 MUF 树脂改性而得。无色透明,黏度 40 mPa·s (23 ℃),固体含量 56.7%,pH 值 9.5~10.5,水溶解倍数≥7。

③ 复合改性剂:将 PMUF 树脂稀释成质量分数为 10%、20%和 30%的溶液(分别记为 R10、R20 和 R30),再与质量分数为 4%的无机硅酸盐充分混溶,制得浸渍用树脂型无机硅酸盐复合改性剂(记为 R10/20/30+Si)^[2]。

1.2 处理工艺

采用多次“真空(-0.1 MPa)→加压→保压(1.0 MPa)→卸压”的满细胞法浸渍处理工艺。浸渍后的杉木气干 4~5 d,再采用逐步升温的较软基准进行干燥:40~60 ℃处理 4~6 d,70~80 ℃处理 2~4 d,100 ℃处理 1~2 d,至改性木材终含水率 10%左右。每种条件处理 10 块试板。

1.3 性能检测

根据实木制品(地板、家具、木门)等用材要求,分别按照 GB/T 1928-2009《木材物理力学性质试验方法》、GB/T 15036.2-2001《实木地板检验和试验方法》和 GB/T 2406.2-2009《塑料用氧指数法测定燃烧行为》等方法,检测改性杉木的密度、抗胀缩率、抗弯强度、抗弯弹性模量、耐磨和阻燃等性能。

2 结果与分析

2.1 改性杉木的物理性能

经不同改性剂处理后,杉木试板的吸药量、增重率和密度检测结果,列于表 1。

表 1 不同改性剂处理杉木的密度和增重率

Tab. 1 Density and weight percent gain of modified Chinese fir

改性剂 编号	吸药量/ %	增重率/ %	实测密度/ (g·cm ⁻³)
R10	247.28	22.19	0.428
R10+Si	230.07	31.95	0.449
R20	235.61	45.20	0.521
R20+Si	224.46	46.07	0.591
R30	221.45	69.94	0.616
R30+Si	213.75	68.04	0.661
对照素材	0	0	0.338

如表 1 所示,几种改性杉木试板的平均吸药量都达 200%以上,说明制备的复合改性剂具有良好渗透性,且通过满细胞法多次浸渍处理,使改性剂有效渗透并固着于木材内部。处理试板的密度随增重率的增大而增大,与单一 PMUF 改性试板相比,PMUF+Si 复合改性剂处理试板的密度增幅更大。

图 1 所示为不同改性剂处理杉木试板的抗胀缩率(ASE)检测结果。

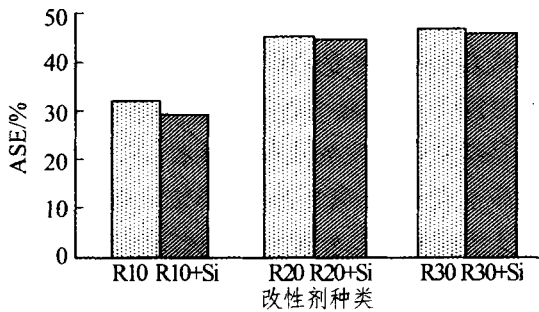


图 1 不同改性剂处理杉木的抗胀缩率

Fig. 1 Anti-swelling efficiency of modified Chinese fir

由图 1 可知,改性试板的 ASE 随改性剂质量分数的增大而明显提高,当改性剂的质量分数达 20%以上时,单一 PMUF 树脂改性剂处理试板及 PMUF+Si 复合改性剂处理试板的 ASE 均>40%。分析认为,树脂型复合改性剂浸入木材后,在干燥和热处理过程中,树脂分子间及树脂与木材间发生交联作用,部分树脂包覆硅离子沉积在木材细胞壁表面和细胞腔内,既对木材细胞壁起膨胀和固定回弹作用,又可阻塞水分通道,使得木材尺寸稳定性提高^[6-7]。

无机硅酸盐本身吸湿性较强,但 PMUF+Si 复合改性剂处理试板的 ASE 与单一 PMUF 树脂处理试板相当,说明 PMUF 树脂能对无机硅酸盐进行良好地包覆和固定^[8]。

对增重率相同的无机硅酸盐改性试板、单一 PMUF 改性试板及 PMUF+Si 复合改性剂处理试板分别进行水煮试验,结果显示:三者失重率依次为 15%、2.29% 和 1.64%。说明 PMUF 树脂的包覆固化,可将无机硅酸盐有效固定在木材内部。

2.2 改性杉木的力学性能

2.2.1 抗弯性能

经不同改性剂处理后,杉木试板的抗弯强度(MOR)和抗弯弹性模量(MOE)检测结果及相对于素材的增幅,列于表 2。

表 2 不同改性剂处理杉木的抗弯性能
Tab. 2 MOE and MOR of modified Chinese fir

改性剂 编号	MOR		MOE	
	检测值/MPa	增幅/%	检测值/GPa	增幅/%
R10	76.04	51.71	12.89	25.87
R10+Si	77.64	54.59	14.27	37.76
R20	84.96	67.75	13.93	34.88
R20+Si	86.79	71.05	14.57	40.36
R30	86.73	70.94	15.05	44.55
R30+Si	89.25	75.47	15.90	51.73
对照素材	47.28		9.88	

所有改性杉木的 MOE 和 MOR 均比未处理素材明显提高,增幅随改性剂质量分数的增大而提高。尤其是经复合改性剂处理的杉木,其 MOR 与 MOE 远远高于素材,亦高于单一 PMUF 树脂改性试板。说明无机硅酸盐经水溶性有机树脂包覆后,能有效渗透、沉积并固化于木材内部的细胞壁表面和细胞腔内,增加木材抵抗外力的能力^[9],使其 MOR 和 MOE 显著增加,表现出一定复合增效作用。

2.2.2 冲击韧性

基于质量分数 20% 的树脂溶液和质量分数 4% 的硅酸盐溶液,制备 MUF+Si、PMUF+Si 复合改性剂,分别考察各种改性剂处理杉木试板的冲击韧性,测试结果如图 2 所示。

图 2 结果表明,树脂和无机硅酸盐溶液都会在一定程度上降低杉木木材韧性。尤其以纯硅酸盐溶液处理试板的冲击韧性降幅最大,比素材降低了 45%;MUF 及 MUF+Si 处理试板的冲击韧性比素材降低

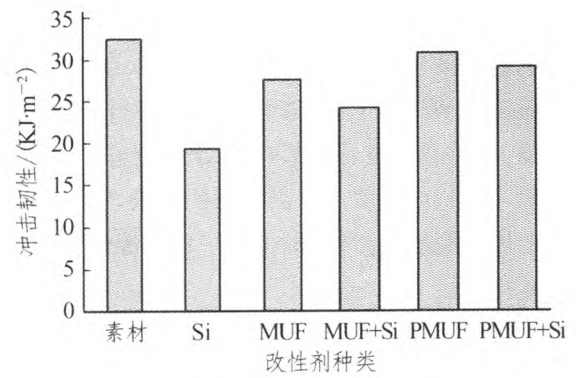


图 2 不同改性剂处理杉木的冲击韧性

Fig. 2 Impact toughness of modified Chinese fir

了 30%~40%,其降幅随硅酸盐加入量增多而增大;相比之下,PMUF 及 PMUF+Si 处理试板的冲击韧性比素材仅略有降低,其中 PMUF 处理试板的冲击韧性与素材相近,说明 PMUF 树脂可有效减少杉木木材韧性的损失。

热固性 MUF 树脂是一种三维交联结构的大分子聚合物,其三嗪环之间由亚甲基连接,交联密度很高,脆性大^[10],沉积在细胞腔中或细胞壁上会使木材变脆。

本研究中,MUF 树脂改良助剂中含醇羟基,可与三嗪环上的羟甲基进行脱水缩合反应,生成柔性较好的双-三嗪环结构化合物,再与甲醛作用生成交联网状树脂^[11-12];由于连接两个三嗪环的部分亚甲基被醇羟基所替代,使得相邻三嗪环之间距离变大,并且反应过程中增加了醚键和亚乙基^[13],使得树脂变形能力及柔韧性提高,从而脆性降低。

2.2.3 耐磨性能

基于质量分数 20% 的树脂溶液和 4% 的硅酸盐溶液,分别考察单一无机硅酸盐溶液 Si、PMUF 树脂溶液及 PMUF+Si 复合改性剂处理杉木试板的磨蚀损耗情况,如图 3 所示。

所有改性试板的磨耗率均比素材明显降低,以 PMUF+Si 复合改性剂处理试板的磨蚀损耗最小,不及杉木素材的一半。说明无机硅酸盐溶液与 PMUF 树脂浸渍处理均能改善杉木的耐磨性能,且两者复配具有复合增效作用。

2.3 改性杉木的阻燃性能

不同改性剂处理杉木试板的氧指数检测结果,如图 4 所示。

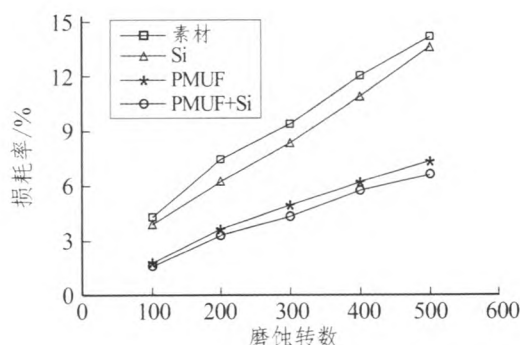


图3 不同改性剂处理杉木的耐磨性能

Fig. 3 Abrasion resistance of modified Chinese fir

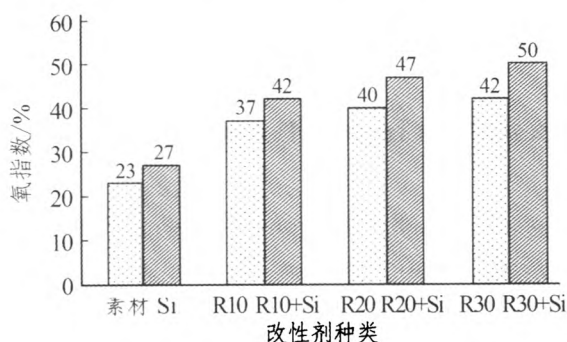


图4 不同改性剂处理杉木的氧指数

Fig. 4 Oxygen index of modified Chinese fir

不同改性剂处理杉木试板的氧指数均 >27 ,属于难燃材料^[14]。纯无机硅酸盐溶液处理试板的增重率仅1.72%,其氧指数比素材提高约17%。PMUF处理试板的氧指数比素材提高61%以上,且随树脂溶液质量增加而增加。所有PMUF+Si复合改性剂处理杉木试板的氧指数,均比素材提高了1倍以上。可见,无机硅酸盐溶液和PMUF树脂浸渍改性均能提高木材阻燃性能,且两者复合增效。

原因是PMUF树脂中的三聚氰胺属于氮系阻燃剂,强热(250~450℃)分解会吸收大量热,并放出 N_2 等不可燃气体进行阻燃^[2];无机硅酸盐则在多羟基化合物(如纤维素)燃烧时生成二氧化硅,在木材表面形成无定型硅保护层,进一步加强阻燃作用^[4]。

3 结论

1) 采用自制的树脂型无机硅酸盐多效复合改性剂,通过满细胞法多次浸渍处理,能对浸注性较差的人工林杉木板材进行有效渗透,使其吸药量 $>200\%$,增重率 $>50\%$ 。

2) 在本试验条件下,经不同复合改性剂处理的人工林杉木板材,密度可提高至 $0.550\sim0.650\text{ g/cm}^3$,抗胀缩率 $45\%\sim50\%$,弹性模量和静曲强度分别比素材提高 50% 和 70% 以上,具有密度大、强度高、尺寸稳定、阻燃、耐磨等优点,可用于加工制造实木地板、门和家具等高附加值实木产品。

参考文献:

- [1] 刘琨. 多角度解读第八次全国森林资源清查结果[J]. 林业经济, 2014(5): 3-9, 15.
- [2] 王明, 刘君良, 柴宇博, 等. 增强-阻燃处理改善柳杉木材的性能研究[J]. 木材工业, 2011, 25(4): 15-17.
- [3] 顾练百. 木材改性技术发展现状及应用前景[J]. 木材工业, 2012, 26(3): 1-6.
- [4] 贾修伟, 刘治国. 硅系阻燃剂研究进展[J]. 化工进展, 2003, 22(8): 818-821.
- [5] 谭惠芬, 郭红霞, 杜万里, 等. 有机/无机复合浸渍液对杨木的改性处理[J]. 木材工业, 2009, 23(4): 40-42.
- [6] C Yong, C Elvin T, B H Michael. Effect of selected water-soluble bulking chemicals on moisture diffusion and dimensional stability of wood [J]. Forest Products Journal, 1995, 45(5): 84-90.
- [7] H Yan Hui, F Ben Hua, Z Rong Jun. Investigation of low-molecular weight phenol formaldehyde distribution in tracheid cell wall of Chinese fir wood [J]. Bioresources, 2014, 9(3): 4150-4158.
- [8] W Gindl, E Dessipri, R Wimmer. Using UV-microscopy to study diffusion of melamine-urea formaldehyde resin in cell walls of Spruce wood [J]. Holzforschung, 2002, 56(1): 103-107.
- [9] W Gindl, H S Gupta. Cell-wall hardness and Young's modulus of melamine-modified spruce wood by nano-indentation [J]. Composites: part A, 2002, 33(8): 1141-1145.
- [10] M Deka, C N Saikia. Chemical modification of wood with thermosetting resin: effect on dimensional stability and strength property [J]. Bioresource Technology, 2000, 73(2): 179-181.
- [11] 马天信. 聚乙二醇对三聚氰胺甲醛树脂的改性研究[J]. 粘接, 1999, 20(2): 23-25.
- [12] 杨晓刚, 张何林, 王宏力, 等. 密胺树脂的改性工艺研究[J]. 现代化工, 2012, 32(8): 52-53.
- [13] L Shu Pin, C Jin Zhen, W Xing. Properties of PEG/thermally modified wood flour/polypropylene (PP) composites [J]. Forestry Studies in China, 2012, 14(4): 307-314.
- [14] 葛浙东, 李宁, 罗建举. 有机膨胀型阻燃剂在桉树中纤维板中的应用[J]. 木材工业, 2013, 27(2): 53-56.

(责任编辑 向琴)