

研究与开发

杉木的 PV A MF真空加压 浸渍改性试验

陈 端

摘要 杉木经 105℃干燥后,分别用 PVA、PV A+ MF、MF真空加压浸渍,再用高温(105℃~ 150℃)干燥,最后经 14 天恒温恒湿处理,测定并计算木材吸湿率、树脂留存率、体积膨胀率、增重率与尺寸变化率、色差和硬度。经分析后认为:本试验以 MF浸渍后用 105℃~ 110℃处理,杉木的改性效果较好。

关键词 杉木; PV A; MF; 浸渍; 改性

Chinese Fir Wood Modification with PVA & MF Vacuum-pressure Impregnating Treatment

Chen Duan

(Chongqing Research Institute of Forestry, Chongqing 400036)

Abstract Chinese fir wood was dried under 105℃, then vacuum-pressure impregnating treated respectively with PVA, MF, PVA+MF resins, dried again under high temperature(105℃~ 150℃), and finally kept for 14 days under room temperature for testing. Hygroscopicity, coefficient of resin remained, coefficient of volume expansion, rate of weight gain and coefficient of dimension variation, chromatism and hardness of specimens were measured and calculated. The testing results showed that the modification effect of Chinese fir was the best among the experiment conditions when MF resin was used as impregnating agent and then dried under temperature of 105℃~ 110℃.

Keywords Chinese fir; PVA; MF; Impregnation; Modification

1 前言

杉木是我国南方各省和日本广泛栽培、大量使用的一种重要用材树种。以其材质松软、硬度较低、尺寸稳定性差而使用受到限制。采用树脂浸渍,改善其物理和力学性能,是材质松软木材扩大使用范围并得到高效利用的重要途径之一,其处理技术的发展日益受到人们的重视。

本试验是笔者在日本广岛工业技术中心进修时所工作的一部分,采用聚乙烯醇(PVA)和三聚氰胺甲醛树脂(MF)作浸渍液,对杉木进行真空加压浸渍处理试验。目前在日本处于试验阶段,以便得到成本更低、方法更简便、效果更好的试验方法。

2 材料与方法

2.1 材料

杉木(*Cunninghamia lanceolata*)边材 试片尺

寸(径向 R ×弦向 T ×纵向 L ,mm)为 30×30×7,用 240 砂纸轻轻磨去试验片各边角上的毛刺。

树脂 PVA 500,水解度 87%,凝胶度 88%,分子量 1 700,日本关东化学工业株式会社制造; MF树脂,固体含量 80%,pH 8.2~ 9.7,粘度 700~ 1 100 mPa·s,牌号为 Sumirez[®] Resin 613,日本住友化学工业株式会社制造。

2.2 方法

2.2.1 试验材料处理 试件处理:将已制成的试片编号、记录重量及各向尺寸。放入干燥箱在 105℃±1℃干燥 24 小时。取出并冷却后再称重。测量各向尺寸,求出体积 S_v 。要求称重精确到 0.0001 g,尺寸测量精度到 0.01 mm。

浸渍液的配制:

(1) PVA 500 浓度 3%溶液的配制,即将 PVA 500 晶体 175 g 放入 70℃~ 80℃ 3 350 ml 蒸馏水中(以下简称 PVA)。

(2) MF浓度 50% 溶液的配制,即将固体含量为 80%的 MF原液 1 200 ml加蒸馏水 750 ml(以下简称 MF)。

(3) PVA 与 MF混合溶液的配制,即将 PVA 500# 5% 溶液 1 000 ml+ MF 50% 溶液 1 000 ml混合(以下简称 PV+MF)。

各溶液在配制过程中均电动搅拌 3 小时以上。

用器具将 5 或 10 枚试片为 1 组固定,置入容器内,再放入真空釜中抽真空至 1 333~ 2 000 Pa,保持 1 小时。

2.2.2 浸渍处理 将配制好的浸渍液送入真空釜中的容器内(真空状态下进行),要求试片完全浸没在浸渍液中,然后在真空状态下浸渍 1 小时。缓慢放气后,将盛有浸渍液和试片的容器从真空釜中取出,再放入高压釜中,加压 0.98 MPa 60 分钟后缓慢排气 10 分钟至气排完。取出试片逐枚沾干表面树脂,依编号整齐放在网盘内,在室温(20℃)下自然干燥 16 小时以上,再放入干燥箱中逐渐升温处理 24 小时(调温至 40℃ 1 小时、60℃ 1 小时、80℃ 2 小时、105℃ 20 小时)。

浸渍过程中将试片分别按两类各 6 组完成:一类为用 3 种树脂浸渍液浸渍的各 2 组,其中作恒温恒湿处理各 1 组,作性能测定各 1 组;另一类为 MF 浸渍后在 3 种温度下处理各 2 组(同上)。

同时取 2 组未作浸渍处理的试片,分别进行恒温恒湿处理和性能测定,以作对照。

2.2.3 浸渍后处理 对浸渍后已用 105℃ 处理 20 小时的试片,再先后进行不同温度处理和恒温恒湿处理(图 1)。

无处理材即试片经 105℃ 干燥 24 小时后,仍逐枚称重、测尺寸,但不浸渍,只分别作恒温恒湿处理和 100℃ 浸水 1 小时处理。

整个试验过程中,试片都应将其放在小玻璃皿中进行,以免试片在空气中吸、放湿而增减实际重量。

3 结果与分析

3.1 试验结果

3.1.1 吸湿性 用不同树脂浸渍与未浸渍的杉木试片在恒温恒湿期中的吸湿性变化,是评价其浸渍处理效果指标之一。按上述方法用不同树脂浸渍和 MF 树脂浸渍试件再以不同温度处理的试验结果见图 2 和图 3 吸湿率用下式计算^[1-3]。

$$\text{吸湿率} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中: m_1 — 恒温恒湿期中试件的重量(g);

m_0 — 浸渍干燥后试件的重量(g)

3.1.2 体积膨胀率 本文所述的体积膨胀率是指因树脂浸入木材细胞壁内部而导致的体积膨胀百分率

$$\text{体积膨胀率} = \frac{S_1 - S_0}{S_0} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中: S_1 — 浸渍处理后全干体积;

S_0 — 浸渍处理前全干体积

3.1.3 树脂留存率 将已浸渍了不同树脂,又进行了高温处理的试片,分别用 100℃ 水浸泡 1 h 后,留存在木材内部的树脂的重量百分率。

$$\text{留存率} = \frac{W_2 - (1 - m)W_0}{W_1 - W_0} \times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

式中: W_0 — 树脂浸渍处理前的全干重量(g);

W_1 — 树脂浸渍处理后的全干重量(g);

W_2 — 已浸渍树脂并经高温处理的试片在 100℃ 水浸泡 1 h 后的全干重量(g);

m — 无处理材的热水抽出色,

$$m = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中: T_1 — 100℃ 水浸泡前干重量(g);

T_2 — 100℃ 水浸泡 1 h 后干重量(g)

3.1.4 增重率 木材经用树脂浸渍后试件重量增加的百分率,即增重率,以下式表示:

$$\text{增重率} = \frac{t_2 - t_1}{t_1} \times 100\% \dots\dots\dots (5)$$

式中: t_1 — 试片浸渍处理前的全干重量(g);

t_2 — 试片浸渍处理后的全干重量(g)

试件增重率的测定结果见表 1 表 2

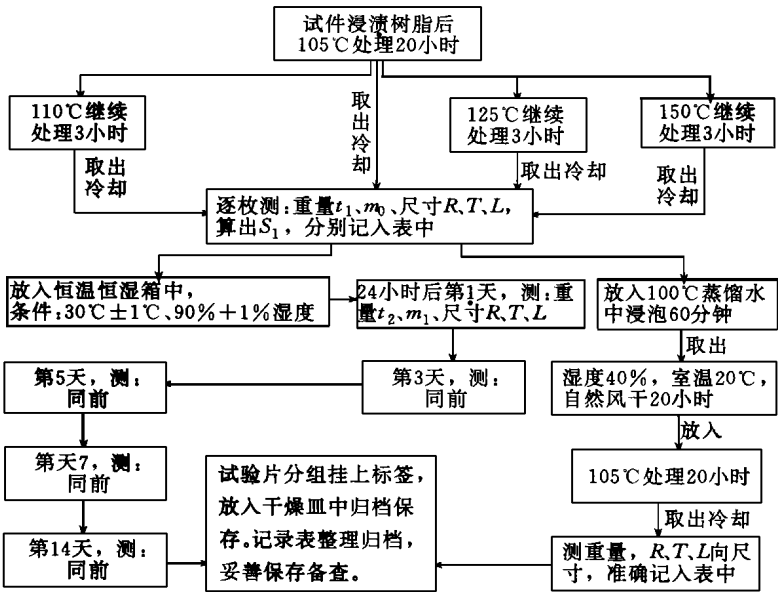


图 1 杉木浸渍树脂后不同处理过程示意图
Fig. 1 Flowchart of modification and testing

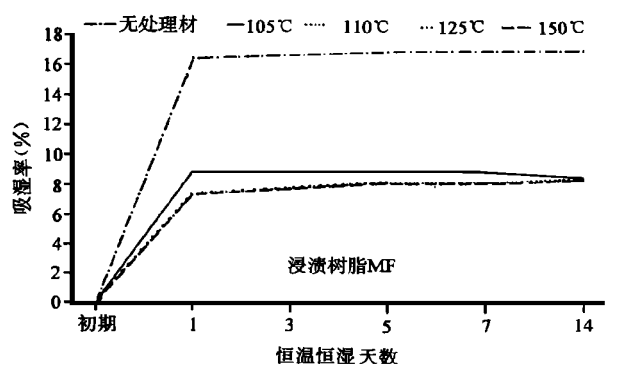


图 2 不同干燥温度对试件吸湿率的影响

Fig. 2 Influence of drying temperature on hygroscopicity

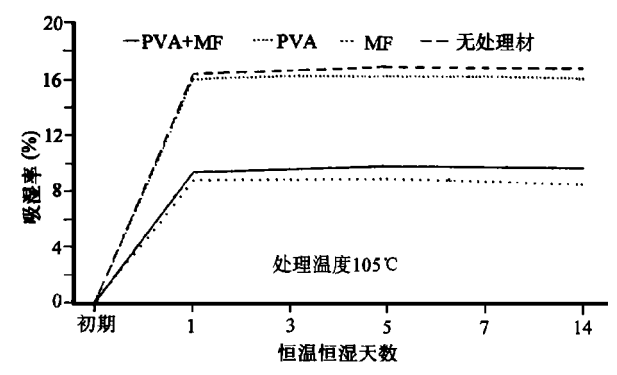


图 3 不同树脂浸渍对试件吸湿率的影响

Fig. 3 Influence of different resins on hygroscopicity

表 1 不同树脂浸渍的试验结果

Tab. 1 Testing results of specimen impregnated with different resins			
树 脂	增重率(%)	体积膨胀率(%)	留存率(%)
PV A	15.94	2.92	23.32
PV A+ M F	78.71	6.06	85.74
M F	130.52	4.41	84.23

注:干燥温度 105℃

Tab. 2 Testing results under different treating temperature			
处理温度(℃)	增重率(%)	体积膨胀率(%)	留存率(%)
110	137.09	3.50	84.27
125	136.31	3.45	83.61
150	130.75	3.34	88.05

注:试片用 MF 树脂浸渍后,在 105℃ 下干燥 20 小时后继续在不同温度下处理 3 小时。

3.1.5 尺寸稳定性 杉木试片经不同树脂浸渍和干燥,再用不同温度处理后,在图 1 所示条件下,观察试片尺寸变化率,以说明浸渍后的木材尺寸稳定性。

考虑到木材纵向(端面)是树脂的主要入口和附着面,木材尺寸变化可能较大,不能客观反映浸渍效果。故纵向的尺寸变化率不作描述,径向和弦向的尺寸变化率计算如公式(6),试验结果见图 4~ 图 7

尺寸变化率 = $\frac{Z_0 - Z_1}{Z_1} \times 100\% \dots\dots (6)$

式中: Z_0 — 恒温恒湿期试片径(弦)向尺寸;
 Z_1 — 浸渍处理后的全干试片径(弦)向尺寸。

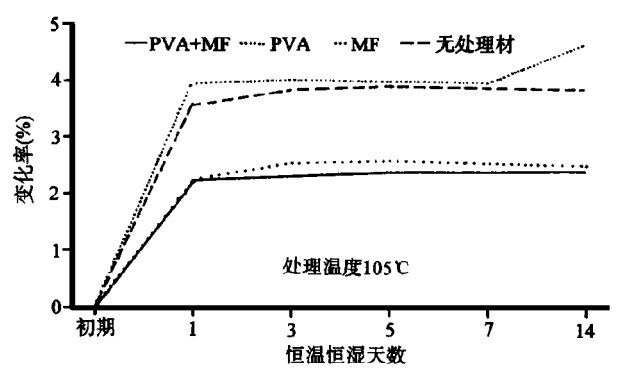


图 4 不同树脂浸渍的试片径向尺寸变化率

Fig. 4 Dimensional variation ratio in radial direction of specimen impregnated with different resins

注:试片用不同树脂浸渍,并在 105℃ 干燥 20 小时。

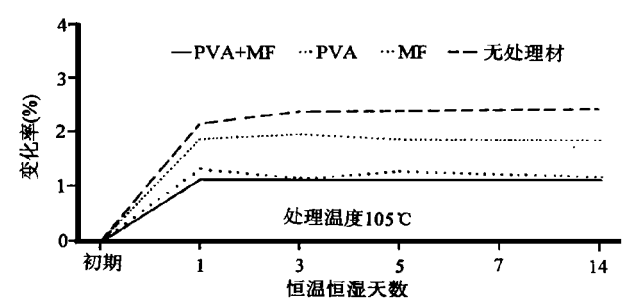


图 5 不同树脂浸渍的试片弦向尺寸变化率

Fig. 5 Dimensional variation ratio in tangential direction of specimen impregnated with different resins

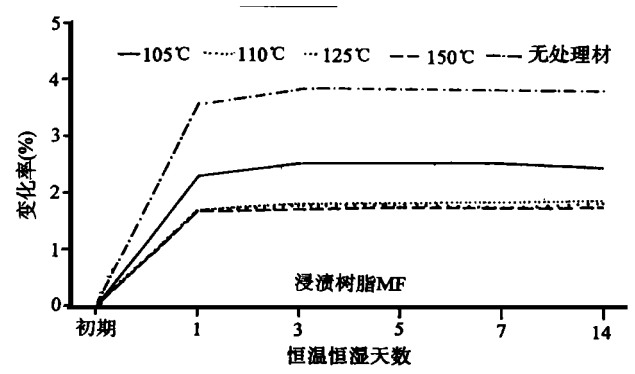


图 6 不同温度处理的试片径向尺寸变化率

Fig. 6 Dimensional variation ratio in radial direction of specimen treated at different temperature

3.1.6 浸渍后的试片硬度 将 3 种浸渍液处理后和未处理的对照试片(40 mm× 40 mm× 40 mm)各 1 枚,在其径、弦、纵向的平面上分别确定出 4 个被测点^[4](图 8)用低荷重精密万能试验机以 0.5 mm/min 的

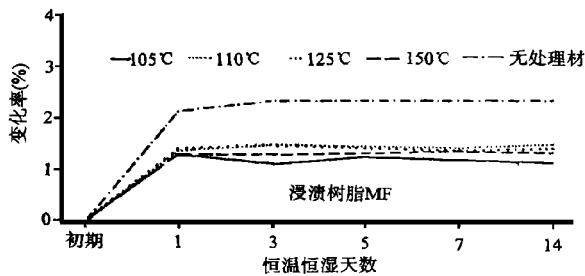


图 7 不同温度处理的试片弦向尺寸变化率
Fig. 7 Dimensional variation ratio in tangential direction of specimen treated at different temperature

速度加压,加压深度 0.32 mm,得到各被测点的受压能力 (N/mm^2) 被测面 4 点的平均值为该种树脂对杉木处理后试片各方向的硬度 (图 9)。

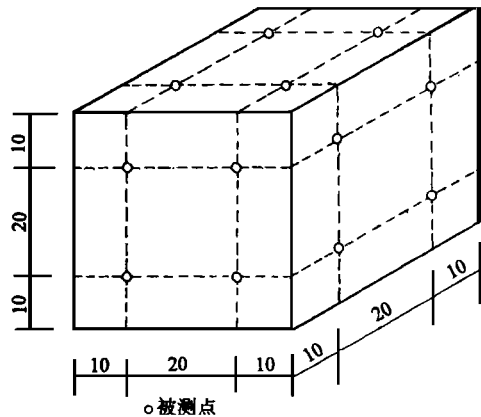


图 8 试片硬度测点示意图

Fig. 8 Diagram of hardness testing point

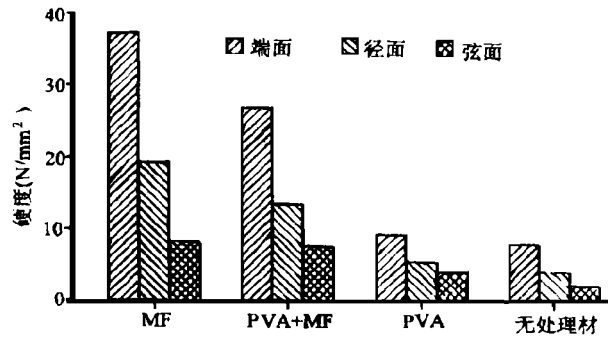


图 9 不同树脂浸渍材的硬度

Fig. 9 Hardness testing results of specimen impregnated with different resins

3.1.7 浸渍材的色度变化 将作色差分析用的试片各 4 枚,浸渍前后用 M SCM 全自动多光源分光测色计 (1988 年日本岛津产) 逐枚测其 L^* (明亮度黑白 0~100)、 a^* (红蓝度+ ~ 0~ -)、 b^* (黄绿度+ ~ 0~ -) 的各色水平。从分光测色计中计算得到不同浸渍

液处理后的试片色差^[5] (表 3)。

表 3 杉木浸渍树脂前后的色差

Tab. 3 Chromatism before and after impregnation

浸渍树脂	处理前			处理后			比较值		计算值	
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
MF	84.95	4.72	20.72	80.25	4.40	19.14	-4.70	-0.32	-1.58	4.97
PVA	83.62	5.38	20.96	77.00	6.23	21.25	-6.62	0.85	0.29	6.68
PVA+MF	84.42	5.29	21.44	80.84	5.45	20.91	-3.58	0.16	-0.53	3.62

注: 试件用不同树脂浸渍后, 在 105°C 烘干 20 小时

3.2 分析

3.2.1 吸湿率 木材经 MF 和 PVA 树脂浸渍后的吸湿率明显低于未处理材的吸湿率。主要是因为树脂浸入木材细胞壁内后, 在干燥和热处理过程中使树脂分子间及部分树脂与木材间发生交联作用, 部分树脂沉积在木材细胞壁上和细胞腔内, 阻塞了水分进入的通道, 导致木材吸湿率降低。

3.2.2 体积膨胀率 在浸渍条件和干燥条件相同的情况下, 浸 MF 的试件其体积膨胀率大于浸 PVA 的。而在本试验中, 以浸渍 PVA+MF 时体积膨胀率最大达 6.06%, 其原因有待进一步探讨。

3.3.3 树脂留存率 试片用 MF 浸渍并经 4 种温度处理后, 树脂在试片中的留存率均达 80% 以上。只是因为 MF 是热固性树脂, 在浸渍后干燥过程中树脂内部及部分树脂与木材物质起交联作用而固化, 所以留存率高。MF 与 PVA 混用可使 PVA 也能较多地留存在木材里。用 PVA 单独处理的则偏低。

3.2.4 增重率 增重率表示试件经树脂浸渍后浸入的药剂重量占试件重量的百分率, 增重率的大小反映该药剂对木材的渗透能力。本试验中 MF 的增重率约为 PVA 的 8.2 倍, 说明 MF 对木材有良好的渗透能力, 而 PVA 500# 的渗透能力较差, 如用于浸渍, 宜选用分子量更小一些的树脂。

3.2.5 尺寸稳定性 由于 PVA 是水溶性的, 在相对湿度调节到 90% 的恒温恒湿箱中易吸入较多的水分, 导致木材细胞体积增大, 木材尺寸发生变化, 而 MF 树脂由于渗透性好, 有部分渗入细胞壁内部, 在加热过程中产生交联而固化, 填充了细胞壁内的空隙, 部分分子可能与木材上的活性基团产生交联, 所以用 MF 树脂浸渍的试件有良好的尺寸稳定性。当 MF 与 PVA 混用时, 除 MF 本身的作用外, 可能 MF 在固化过程中网罗了一部分 PVA 附着在细胞腔内, 起到堵塞水分通道的作用。

3.2.6 硬度 对于质地松软的木材, 用树脂浸渍以提高其硬度。提高的程度决定于树脂性质与树脂的吸入量, 用 MF 树脂浸渍的试件, 其增重率及留存率均高, 所以它的硬度增加最大, 而用 PVA 处理的试件

硬度稍有增加。由于木材端面硬度大于其它两个面的硬度,且树脂主要是由端面方向吸入,在端面及靠近端面部位树脂吸入量大,硬度更大。

3.2.7 色差 根据色差评价理论,系数 ΔE 值越高,色差变化越大。PV A与 MF混用后,试片色差变化最小,说明 MF和 PV A相互抑制了其对木材色差的影响。其发生机理有待进一步研究。

4 结论

4.1 本试验以 MF为较适宜的浸渍主剂,选择浸渍后的强化处理温度为 110℃。

4.2 由于杉木试片的密度和含水率在浸渍前 (0.29 g /cm³和 13.37%)后 (最高 0.32 g /cm³, 13.46%;最低 0.25g /cm³和 11.21%)不同,经浸渍处理后的吸湿率最低 7.36% (MF, 100℃处理)和最高 16.5% (PV A, 105℃处理),故在试验中宜根据不同树脂选择相应浓度 (PV A < 3%、MF > 50%)、较高的强化处理温度 (> 110℃)

4.3 杉木经树脂浸渍后,吸湿率与树脂留存率、体积

膨胀率成反比;增重率与树脂留存率、体积膨胀率成正比;木材体积膨胀率与尺寸变化率成反比。

谢词 本试验得到日本广岛市工业技术中心木下利德先生的指导;文中插图由曹纯武绘制,在此一并致谢。

5 参考文献

- 1 今村博之.木材化学利用.共立出版社,1983,256~ 269
- 2 日本木材加工技术协会关西分会编.木材基础科学.海青出版社,1992,140~ 142
- 3 铃木正治等编.木质资源材料.海青出版社,1993,19~ 50
- 4 日本工业规格.木材硬度试验方法.Z 2117- 1977
- 5 日本工业规格.色差表示方法.Z 8730- 1980
- 6 松浦力等.针叶树的材质改良及开发利用.广岛县东部工业技术中心研究报告,1993(6): 42~ 45
- 7 松浦力等.树脂浸渍板材与强适应性木质材料的开发.广岛县东部工业技术中心研究报告,1992(5): 69~ 72
- 8 熊谷实等.无机质浸渍材高温加热处理效果.(日)木材工业,1994,49(8): 367~ 369
- 9 伊藤贵文.树脂浸渍与木材表面硬化及尺寸稳定性处理.奈良县林业试验场研究报告,1989
- 10 木下利德.树脂浸渍与木质材料改质.日本中国地方分会交流材料,1994