

木材浸渍用低分子量低色度酚醛树脂

方桂珍* 李淑君 金钟玲

摘要 为了探讨低分子量酚醛树脂处理木材导致材色加深的因素,采用紫外(UV)和红外(IR)吸收光谱分析低分子量酚醛树脂在合成和固化过程中主要产物的光吸收作用,确定了采用低分子量酚醛树脂改性木材化学药剂的合理配制和处理条件,并测定了处理后大青杨木材材色。结果表明:低分子量酚醛树脂改性木材材色的色差变化较小(ΔE 为10),长时间放置材色稳定。

关键词 酚醛树脂;木材浸渍

Low Molecular Weight and Light Color Phenol-formaldehyde Resin for Impregnation

Fang Guizhen Li Shujun Jin Zhongling

(College of Forest Products, Northeast Forestry University, Harbin 150040)

Abstract To investigate the color darkening effects that low molecular weight phenol-formaldehyde (PF) resin may produce, UV and IR were used to analyze light absorption of main products during synthesizing and solidifying of the resin. Resin synthesis and wood sample treatment conditions were determined and color difference of treated *Populus ussuriensis* samples with the resin were measured. The results showed that color difference of both the treated and the control was small (ΔE^* was about 10), and the color hardly changed even if the treated wood was exposed for a long time.

Keywords Phenol-formaldehyde resin; Wood impregnation

对于软质木材和易变形木材,强化和提高体积稳定性处理是实现劣材优用的主要途径。低分子量树脂作为木材浸渍剂,使改性后的木材有体积稳定,阻湿作用强,力学强度显著提高等优点,受到人们重视。其中低分子量酚醛树脂的化学改性作用明显优于低分子量脲醛和三聚氰胺树脂,但酚醛树脂改性处理使木材材色加深,严重限制了酚醛树脂改性木材的应用范围。

为了探讨导致低分子量酚醛树脂处理使木材材色加深的因素,本研究采用紫外(UV)和红外(IR)吸收光谱分析低分子量酚醛树脂在合成和固化过程中主要产物的光吸收作用,并以化学药剂作抑制变色的处理和对处理的大青杨木材进行材色测定,最终确定采用低分子量酚醛树脂改性木材的合理化学药剂配制和处理条件。

1 试验方法

1.1 化学试剂与试材

化学试剂:苯酚、甲醛、异丙醇、丙酮、冰乙酸、氢氧化钠,均为分析纯。

试材:大青杨(*Populus ussuriensis*)木材,采自黑龙江省帽儿山林场。

1.2 三羟甲基酚的合成与精制^[1]

将苯酚与30%氢氧化钠混合,在冰浴中滴入甲醛,在20℃下反应3天。向混合物中加入异丙醇以游离出三羟甲基酚钠,过滤并用异丙醇洗涤沉淀,然后将沉淀分散于大量的丙酮中,加入适量冰乙酸,使生成的三羟甲基酚溶于丙酮,过滤去乙酸钠。减压浓缩结晶出三羟甲基酚,再用丙酮重结晶。

1.3 紫外与红外光谱分析

采用DU-7型紫外光谱仪和IR-408型红外光谱仪进行光谱测定。

1.4 木材表面材色测定

收稿日期 1998-09-21

* 东北林业大学林产工业学院副教授,哈尔滨 150040

采用 SC-1 型色差仪进行处理前后木材表面材色参数测定

2 结果与分析

2.1 三羟甲基酚的紫外分析

苯酚与甲醛在碱性条件下,发生亲核加成反应,形成羟甲基化合物,试验中可生成一羟甲基、二羟甲基和三羟甲基酚钠及少量的氧化和缩合产物。为了确定低分子量 PF 树脂处理木材时影响材色的主要化合物,试验中合成了具有强共轭效应的三羟甲基酚,并采用 UV 和 IR 吸收光谱分析其光吸收作用。

合成三羟甲基酚反应的初始阶段溶液呈浅色,反应结束时呈深色,加入异丙醇,白色的三羟甲基酚钠位于上层,副反应产物溶于异丙醇在下层,呈现深紫红色,最后结晶出的三羟甲基酚为无色针状晶体。一羟甲基酚、二羟甲基酚及缩聚产物的共轭作用均低于三羟甲基酚,苯酚和三羟甲基酚均为无色化合物,即树脂的颜色是副反应(氧化等)产生。

取自制三羟甲基酚少量溶于水,测得其 pH 值为 7.37,用氢氧化钠及乙酸溶液调 pH 值,对各样品进行紫外-可见光谱测定,得图 1。

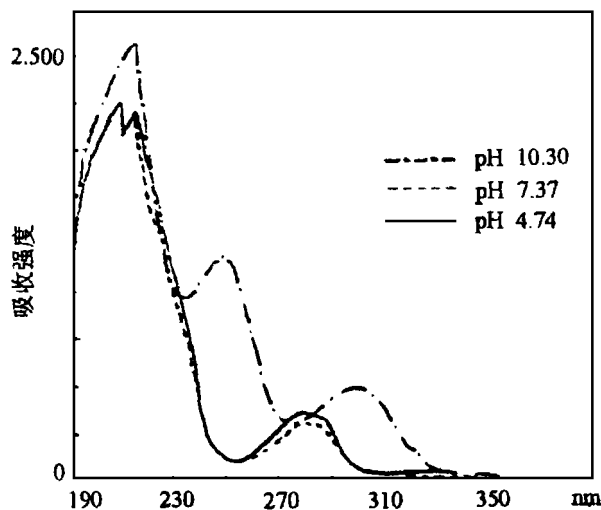


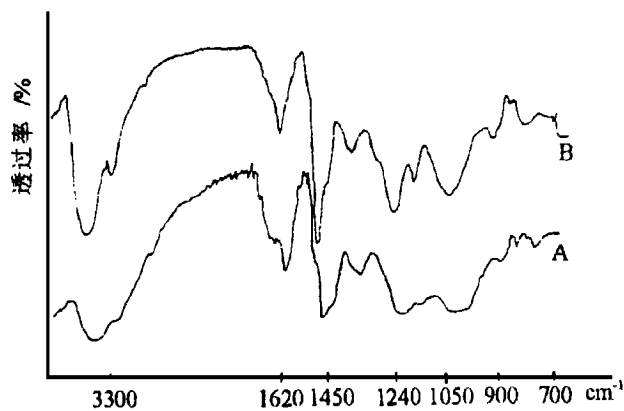
图 1 不同 pH 值时的三羟甲基酚的紫外-可见光谱

Fig. 1 UV-visible spectrograms of 2,4,6-trimethylolphenol with different pH values

由图 1 可知,三羟甲基酚无论在 pH 值大于、等于、还是小于 7 的条件下,在可见光区均无吸收。三羟甲基酚在碱性下共轭作用增强,其紫外吸收最强,而在中性、弱酸性下吸收较小,即共轭作用较弱,且几乎无差别。

2.2 固化后酚醛树脂的红外光谱分析^[2]

取 120℃ 下固化 3 h 的树脂样品测得 IR 谱图,样品 A(淡黄色)、样品 B(紫红色)分别为酸性条件和碱性条件下固化的树脂,见图 2。



A 酸性固化的 PF 树脂; B 碱性固化的 PF 树脂

图 2 固化后 PF 树脂的红外谱图

Fig. 2 IR spectrograms of solidified PF resins

图 2 中,于 3 300、1 240 cm^{-1} 有强的谱带,分别对应酚羟基和芳香族醚键的吸收。在 3 300 cm^{-1} 处,由于两种羟基谱带叠加,使吸收峰宽且强。由于样品 B 的酚羟基部分以钠盐的形式存在,因此该吸收峰弱于样品 A。在 1 620~1 420 cm^{-1} 和 900~700 cm^{-1} 之间也有很多中等强度的谱带,为取代苯环的吸收。在 1 010 cm^{-1} 有一条较强的谱带,是 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 的吸收峰,样品 A 仍强于样品 B,这说明样品 A 的交联程度低于样品 B。此外,在 1 450 cm^{-1} 还有一 $-\text{OH}$ 弯曲振动谱带,很明显样品 A 也高于样品 B。

酚类的氧化产物是醌(如对醌、邻醌),极强的共轭作用使 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰向低波数移动,取代基 $-\text{OH}$ 为给电子基,还能形成氢键,使该吸收峰移向低波数一端。又由于氧化产物少,所产生的吸收峰极易被取代苯环在 1 620~1 420 cm^{-1} 的吸收带掩盖。只是在弱酸性条件下羟甲基的缩聚反应性能较低,而且颜色 A 为浅黄, B 为紫红。

2.3 试验路线的确定

上述试验证明了三羟甲基酚在可见光区域无吸收,从理论上分析,纯净的缩聚产物同样不会有吸收,合成树脂的颜色是由副反应产生。酚醛树脂从合成到固化,始终伴随氧化等副反应,所形成的醌类物质使树脂产生颜色,在碱性条件下的氧化作用更强。为此,在合成时采用低的用碱量和温和的反应条件,将甲阶酚醛树脂调至弱酸性再固化,可减小氧化等副反应发生,达到颜色浅化的目的。根据紫外光谱,三羟甲基酚溶液的 pH 值为 6.08 和 4.27 时其紫外吸收几乎无

差别,又因大青杨木材自身 pH值为 6.46,为此,本试验采用弱酸性低分子酚醛树脂改性杨木。

2.4 改性大青杨木材的表面材色分析

大青杨木材经不同浓度弱酸性低分子量酚醛树

表 1 PF树脂处理材颜色变化

Tab. 1 Color difference of samples treated with PF resin

处理材		材色变化						
		L^*	a^*	b^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
素材	○	84.92	2.17	16.28				
	⊙	83.92	2.68	16.08	1.00	0.51	0.20	1.14
15% PF 处理材	○	82.98	1.68	13.22				
	●	81.00	3.44	22.36	1.98	1.76	9.14	9.52
20% PF 处理材	○	79.10	3.13	22.11	1.90	0.31	0.25	1.94
	●	84.19	1.52	13.13				
23% PF 处理材	○	82.05	3.42	23.35	2.14	1.90	10.22	10.61
	⊙	82.83	3.25	22.57	0.78	0.17	0.78	1.12
素材	○	85.08	1.95	15.18				
	●	79.38	3.71	24.87	5.7	1.76	9.69	11.30
素材	○	76.95	3.55	27.66	2.45	0.16	2.79	3.72

注:○处理前,●处理后;⊙露放三个月后

脂处理后,明度值 L^* 变化微小,仅色度值 b^* 变化较明显,颜色向黄偏转,色差 ΔE^* 为 10 左右。而经碱性 PF 树脂处理, ΔL^* 为 20, 色差 ΔE^* 超过了 20 另外,弱酸性 PF 树脂处理材露放三个月,材色无明显变化。

3 结论

三羟甲基酚在可见光区域无吸收,纯净的缩聚产物同样不会有吸收,合成树脂的颜色是由副反应产生。将甲阶酚醛树脂调至弱酸性再固化,可减小氧化等副反应发生,达到颜色浅化的目的。

4 参考文献

1 Shin-ichiro Tohmura, et al. Acceleration of the Cure of Phenolic Resin Adhesives IV. - Kinetics of the Condensation Reaction of 2,4,6-trimethylphenol. Journal of the Japan Wood Research Society, 1994, 40(4): 390~ 398
2 沈得言著. 红外光谱法在高分子研究中的应用. 北京: 科学出版社, 1982

(上接第 8 页)

从表 9 中,阻燃橡胶木胶合板与对照板相比:

(1)起始分解温度降低,可解释为阻燃剂改变了材料的热分解模式。使之在较低温度下开始分解并释出可燃性气体。而燃烧时,可燃性气体浓度降低,燃烧释出热量降低。促进了碳化层的形成。因此,用 WFR 处理抑制了气相燃烧。阻燃橡胶木胶合板的点着温度和燃烧热值测定结果也说明了这一点;

(2)失重率明显低于未处理板,说明阻燃处理确实对材料起到保护作用;

(3)最高峰温显示材料达到最大热解速率时的温度^[4]。阻燃橡胶木胶合板热重曲线的峰温显著降低,说明阻燃处理降低材料达到最高热解速率时的温度。

阻燃橡胶木胶合板综合燃烧性质降低。阻燃处理可以使橡胶木胶合板由可燃材料改性为难燃材料。

3 结论

1)未阻燃处理的四种胶合板的燃烧性质测试结果显示,点着温度:水曲柳胶合板>杨木胶合板>橡胶木胶合板和榉木胶合板;氧指数:水曲柳胶合板>榉木胶合板>橡胶木胶合板>杨木胶合板;火传播比值:橡胶木胶合板>杨木胶合板和榉木胶合板>水曲柳胶合板;燃烧热值:水曲柳胶合板>榉木胶合板>杨木胶合板>橡胶木胶合板;烟密度:四种胶合板均

为一级。热重分析数据表明,起始分解温度:杨木胶合板,水曲柳胶合板和榉木胶合板>橡胶木胶合板;峰温:杨木胶合板>榉木胶合板>水曲柳胶合板>橡胶木胶合板;失重率:榉木胶合板,杨木胶合板>橡胶木胶合板,水曲柳胶合板。

尽管在四种胶合板中,橡胶木胶合板较易燃烧,水曲柳胶合板较不易燃烧,但差别很小。

2)橡胶木胶合板经 WFR 阻燃液处理后,难燃性能显著提高。表现在点着温度下降,氧指数大大提高,燃烧热值显著降低,火焰传播值减小,热重分析曲线中起始分解温度和峰温均明显降低,失重减少。说明 WFR 能赋予橡胶木胶合板很好的难燃性,使其从可燃材料改性为难燃材料。

致谢:本文中热重分析和燃烧热值试验结果由东北林业大学骆介禹教授等提供,点着温度试验由吕惠梅协助进行,在此致以诚挚的感谢。

4 参考文献

1 刘燕吉. 木质材料的燃烧. 木材工业, 1996, 10(6): 37~ 39
2 刘燕吉,等. 泡桐等 14 种阔叶树木材点着温度及燃烧热值试验研究. 林业科学, 1985, 21(4): 432~ 434
3 于永忠,等. 阻燃材料手册. 北京: 群众出版社, 1996. 12
4 周雄志,等. 阻燃处理木材的热分析. 木材工业, 1991, 5(3): 15~ 20