

木材低分子量树脂改性研究进展

黄艳辉¹, 费本华^{1*}, 余雁¹, 赵荣军², 王小青², 黄安民²

(1. 国际竹藤中心, 北京 100102; 2. 中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 人工林木材密度较低、材质较差、防护性能弱, 应用范围受到极大的限制。低分子量树脂处理是提高人工林木材各项性质、增加其附加值的有效途径。作者综述了国内外近年来树脂改性的研究进展, 对改性工艺、改性前后木材的各项性能变化以及改性机理研究进行了详细评述, 并总结了树脂在木材中的存在状态以及与细胞壁的结合情况, 最后提出了本领域的发展趋势, 以便为木材树脂改性的进一步研究提供参考。

关键词: 木材; 低分子量树脂; 改性机理; 力学性能; 尺寸稳定性

中图分类号: S781

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2011)06-0863-04

Advance in low molecular weight resin modification of wood

HUANG Yan-hui¹, FEI Ben-hua¹, YU Yan¹, ZHAO Rong-jun², WANG Xiao-qing², HUANG An-min²

(1. International Center for Bamboo and Rattan, Beijing 100102;

2. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091)

Abstract: Since applied range of wood from plantation has been limited due to its low density, poor quality and weak protection properties, the treatment of low molecular weight resin is an effective method for improving properties and additional value of wood from plantation. This paper summarizes the research development of resin modification both at home and abroad in recent years. The modification technology, the change of performance of wood before and after modification, and mechanism of modification are reviewed in detail. The distribution and combining with cell wall of resin in wood are illustrated. The development tendency is proposed so as to provide reference for further study on resin modification.

Key words: wood; low molecular weight resin; mechanism of modification; mechanical properties; dimensional stability

现阶段, 人工林是我国的主要用材林。但是, 由于人工林木材生长速度快、轮伐期短, 致使其密度较低, 材质较差, 应用范围受到极大的限制。低分子量树脂处理对提高木质材料的力学性质^[1-4]、尺寸稳定性^[5]、抗生物劣化性^[6-7]以及固定木材压缩变形^[8-9]等方面效果显著, 是提高木材利用价值的重要途径。

1 国内研究进展

树脂浸渍多采用真空-加压处理工艺, 这是因为, 要将浸渍液注入木材, 必须施加与木材内微孔半径相应足以克服其张力以及其它一切阻力的压

力。木材是由数量众多的大毛细管系统和微毛细管系统通过串并联组成的多孔性材料, 巨大的内部气体孔隙率使其具有液体可处理性, 真空加压浸渍可以抵消部分木材液体浸渍时在其内部受到的巨大阻力^[10]。有关研究也指出, 在加压条件下杉木的液体渗透性较常压法有很大提高^[11]; 常压浸渍处理木材后, 树脂充填率仅为理论最大浸注量的 10% 左右, 而真空-加压工艺可达到 90% 以上^[12]。因此, 真空-加压处理工艺已经成为一种通用的浸渍处理工艺。

国内有关树脂改性的研究多致力于提高木材的宏观物理、力学、防护性能。物理性能主要指密度和尺寸稳定性, 比如林海等^[13]用低分子酚醛树脂处

收稿日期: 2011-04-12

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (30730076) 和北京市自然科学基金 (6092021) 共同资助。

作者简介: 黄艳辉, 女, 在站博士后。E-mail: huangyanhui@163.com

* 通讯作者: 费本华, 男, 研究员, 博士生导师。

理杨木, 得到改性材的密度达 $0.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。陈端^[14]用 MF 对人工林杉木进行浸渍处理, 结果显示处理后木材吸湿性降低, 且尺寸稳定性较好; 刘亚兰^[15]用醇溶性低分子酚醛树脂处理落叶松木材, 认为处理后木材的尺寸稳定性得到明显提高, 并随着树脂溶液浓度的增大而提高, 当树脂浓度在 20%~30% 时, 抗胀率达到 60% 以上。力学性能上, 刘君良等^[1]指出随着 PF 预聚物处理浓度的增加, 木材的顺纹抗压强度增加, 当树脂浓度为 20% 时, 其顺纹抗压强度增加 75.2%, 但对抗弯强度和抗弯弹性模量来说, 不论树脂浓度多少, 其强度值均有些下降, 但下降幅度不大。防护性能上, 李淑君等^[7]用低分子量酚醛树脂与阻燃剂复配改性大青杨 (*Populus ussuriensis*), 发现处理后木材的力学性能显著提高, 指出当酚醛溶液浓度为 20% 时, 对木材力学强度及经济性能的综合评价较好。

我国研究人员在树脂浸渍后固定木材压缩变形方面也进行了一定量的研究。例如, 龙传文等^[16]研究了 PF 树脂对杉木的浸渍与压缩工艺, 发现当浸胶浓度为 25%、浸胶时间为 24 h、热压温度为 160°C 和每单位厚度的保压时间为 $45 \text{ s}\cdot\text{mm}^{-1}$ 时, 所得改性杉木的性能最佳。刘君良等^[2,5,17]用树脂浸渍处理人工林树种, 再通过热压定型工艺制得表面密实化木材, 在对杨木的研究中发现, 随着压缩率的增加, 木材顺纹抗压强度明显增大, 当压缩率为 50% 时, 其顺纹抗压强度几乎增加一倍; 当树脂浓度为 10%, 压缩率为 20% 时, 抗弯强度增加 33.5%, 弹性模量增加 9.2%, 表面硬度增加 1.5 倍; 当压缩率为 50% 时, 抗弯强度增加 105.8%, 弹性模量增加 43.8%, 表面硬度增加近 3 倍。总之, 表面压缩密实化后, 木材的尺寸稳定性和力学性质都得到了明显的提高^[4]。

另外, 在树脂改性研究中, 纳米 SiO_2 的添加对提高木材的抗吸水性、阻燃性, 以及木材的硬度等各项综合性能都有显著作用^[18]。用不同质量分数的 SiO_2 纳米材料和酚醛树脂混合液、以及不同压缩率对木材进行处理后, 木材的密度、硬度和力学强度均能够得到显著提高^[3]。

在树脂改性机理方面, 国内研究者也进行了有益的探索。钱俊等^[19]提出酚醛树脂预聚液中含有大量苯环类结构, 与木材内部主要组分形态类似, 根据“相似相容”的原理, 酚醛树脂对木材具有天然的浸润亲近性, 两者相容后, 增强了基相材料的均匀性, 基相材料与增强材料间的连接力也得到增强, 这是改性材具有高强度和高模量的重要原因。周永东^[20]

则对改性前后木材的微观结构观察中指出, 阔叶材的结构决定了树脂浸渍过程是一个“多级过滤-浸入”过程, 分子量较大的部分树脂被“截留”在导管中, 稍小些的分子进入并覆盖在木纤维及射线细胞的胞腔内表面, 再小的分子才能浸渍入木材细胞壁中, 对细胞壁起到充胀作用。为了研究木材压密实化处理过程中交联试剂与木材的作用机理, 方桂珍等^[21]以大青杨为试样, 分离制得综纤维素、纤维素、 α -纤维素和木质素, 并分别与三聚氰胺-甲醛反应, 结果表明, 三聚氰胺-甲醛与大青杨木材细胞壁组分的反应活性顺序为木质素 > 半纤维素 > 综纤维素 > α -纤维素 > 纤维素, 还采用红外光谱对交联作用前后的化学结构变化进行了分析, 确定了反应过程中主要官能团的变化。刘君良等^[22]利用 FTIR 光谱、ESCA 和材料表面自由基分析的方法, 证明 PF 预聚物处理固定木材压缩变形的主要原因是由于 PF 预聚物填充于木材细胞壁空隙中和细胞腔内表面, 活性很高的羟甲基等基团与木材细胞壁物质发生化学反应, 部分取代了羟基及其它基团, 形成共价键或其它键型, 提高了木材以及木材细胞壁的物理力学性能。

2 国外研究进展

早在 1951 年, Stamm 等^[23]研究者用水溶性酚醛树脂浸渍单板, 并压缩密实化处理, 制得密度高达 $1.3\sim 1.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的高性能木材。随后, 相关研究逐渐增多。今村博之^[24], 井上雅文等^[25-26]使用水溶性低分子量树脂对木材进行浸渍和压缩固定, 优化试验工艺和参数, 使木材的尺寸稳定性和力学性质均大幅提高。Inoue 等^[27], Miroy 等^[28], Deka 等^[29]则将低分子量水溶性三聚氰胺-甲醛树脂用于提高木材的表面硬度和弹性模量研究上。Wan 等^[30]发现低分子量水溶性 PF 对定向刨花板的尺寸稳定性影响显著。

与国内相比, 国外研究者研究得较为提前和深入, 不仅对改性前后影响木材使用的重要宏观物理、力学、防护性能进行了评价, 还从微观构造入手, 探索树脂在木材中的渗透路径、在木材中的分布状态以及与细胞壁的结合情况。然而, 迄今为止, 树脂向细胞腔的渗透过程已被广泛研究^[31-36], 但是, 向细胞壁的扩散情况却很少能找到直接的证据, 有限的文献也多是光谱等间接的方法得到间接的证据: Smith and Cote^[37]通过电镜和 energy-dispersive x-ray analysis (EDAX) 的联合, 检测到溴化的 PF 存在于胶合界面附近的细胞壁中; Rapp 等^[38]使用

electron energy loss spectroscopy 分析了三聚氰胺甲醛树脂存在于细胞壁中; Furuno 等^[39]则通过 Electron Probe X-ray Microanalysis (EPMA) 观察认为, 分子量为 290 和 470 的酚醛树脂溶液很容易进入到细胞壁中, 而分子量为 820 的酚醛树脂溶液却很难进入到细胞壁中。Gindl 等^[40-48]在对三聚氰胺甲醛树脂改性前后细胞壁力学性质的变化研究中也指出, 改性后细胞壁的弹性模量和硬度分别增加了 33% 和 115%, 进一步证实了树脂能进入到细胞壁中, 并可能与细胞壁发生交联^[49], 还通过紫外分光光度计 UV 直接对比了改性前后细胞壁吸光度的改变。Notburga 等^[50]则使用紫外分光光度计 UV 和共聚焦拉曼光谱对细胞壁内的三聚氰胺甲醛树脂进行了定量计算。

3 发展趋势

树脂改性研究虽然取得了一定进展, 但是, 这方面的研究还急需深入, 内在机理还不明确, 尤其是向细胞壁的直接渗透或扩散以及存在情况还不清楚, 以后应从以下几方面深入研究:

(1) 树脂进入木材细胞壁的渗透或扩散路径;

(2) 树脂在木材细胞壁中的存在状态, 是物理状态填充 (增加木材细胞壁的密度), 还是化学状态结合 (交联), 或是两者都有, 各占比例不同, 若存在化学状态结合, 则需深入研究具体的化学反应过程和产物;

(3) 酚醛树脂改性后细胞壁物理学及化学性质的变化。

参考文献:

- [1] 刘君良, 江泽慧, 孙家杰. 酚醛树脂处理杨树木材物理力学性能测试[J]. 林业科学, 2002, 38(4): 176-180.
- [2] 刘君良, 江泽慧, 许忠允. 人工林软质木材表面密实化新技术[J]. 木材工业, 2002, 16(1): 20-22.
- [3] 沈德君, 周丛礼. 纳米复合材料改性杨木木材的物理力学性能[J]. 东北林业大学学报, 2009, 37(3): 53-54.
- [4] 陈波, 张玉玲, 范鹏辉. 低分子酚醛树脂处理杨木物理力学性能测试[J]. 辽宁林业科技, 2009, 6: 18-21.
- [5] 刘君良, 王玉秋. 酚醛树脂处理杨木、杉木尺寸稳定性分析[J]. 木材工业, 2004, 18(6): 5-8.
- [6] 尤纪雪, 金重为. 马尾松酚醛树脂改性研究[J]. 南京林业大学学报, 1988(2): 60-64.
- [7] 李淑君, 金钟跃, 方桂珍. 低分子量酚醛树脂与阻燃剂复配改性大青杨木材的研究[J]. 木材工业, 2000, 14(6): 15-17.
- [8] 方桂珍, 刘一星, 崔永志, 等. 低分子量 MF 树脂固定杨木压缩木回弹技术的初步研究[J]. 木材工业, 1996, 10(4): 17-20.
- [9] 张云岭. 低分子量三聚氰胺-甲醛树脂固定泡桐压缩木回弹的研究[J]. 木材工业, 1996, 10(6): 15-18.
- [10] 岳孔, 卢晓宁, 刘伟庆. 速生杨木 PF 浸渍增强机理及力学性能可靠性分析[J]. 南京林业大学学报, 2010, 34(4): 49-51.
- [11] 马掌法, 李延军, 陶金星, 等. 速生杉木木材液体渗透性及影响因子[J]. 浙江林学院学报, 2001, 18(3): 278-280.
- [12] 吴玉章, 松井宏昭, 片冈厚. 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.
- [13] 林海, 刘君良, 王岩, 等. PF 预聚物改性杨木的研究[J]. 林业科技, 2007, 31(4): 41-42.
- [14] 陈端. 杉木的 PVA、MF 真空加压浸渍改性试验[J]. 木材工业, 1997, 11(5): 9-13.
- [15] 刘亚兰. 人工林落叶松木材的表面改质——醇溶性低分子酚醛树脂处理[J]. 东北林业大学学报, 2005, 33(2): 89-90.
- [16] 龙传文, 龙博, 韦文榜. PF 树脂对杉木浸渍与压缩工艺的研究[J]. 中国胶粘剂, 2008, 17(4): 27-29.
- [17] 刘君良, 刘一星. 杨木、柳杉表面压密材的研究[J]. 吉林林学院学报, 1998, 14(2): 21-24.
- [18] 时尽书, 李建章, 周文瑞, 等. 脲醛树脂与纳米二氧化硅复合改善木材性能的研究[J]. 北京林业大学学报, 2006, 28(2): 123-128.
- [19] 钱俊, 叶良明, 余肖红, 等. 速生杉木的改性研究—UF 树脂浸渍后热压法改性[J]. 木材工业, 2001, 15(2): 14-16.
- [20] 周永东. 低分子量酚醛树脂强化毛白杨木材干燥特性及其机理研究[D]. 中国林业科学研究院, 2009.
- [21] 方桂珍, 李坚, 刘一星, 等. 三聚氰胺-甲醛与木材的交联作用[J]. 林业科学, 1997, 33(3): 252-258.
- [22] 刘君良, 李坚, 刘一星, 等. PF 预聚物处理固定木材压缩变形的机理[J]. 东北林业大学学报, 2000, 28(4): 16-20.
- [23] Stamm A J, Seborg R M. Resin-treated laminated. Compressed wood-compreg[R]. 1951: 1381.
- [24] 今村博之, 岡本一, 後藤輝男, 等. 木材利用的化学[M]. 东京: 共立出版株式会社, 1985, 295-499.
- [25] 井上雅文, 尾行重行. メラミン树脂初期缩合物含浸处理材の寸法安定性. 力学性质. および耐光性[J]. 木材学会志, 1993, 39(2): 181-189.
- [26] 井上雅文, 则元京. 软质针叶树材的表面层压密化处理 (第 I II III 报)[J]. 木材学会志(日), 1990, 36(11): 969-975; 1991, 37(3): 227-241.
- [27] Inoue M, Ogata S, Nishikawa M, et al. Dimensional stability, mechanical properties, and color changes of a low molecular weight melamine-formaldehyde resin impregnated wood [J]. Mokuzai Gakkaishi, 1993, 39: 181-189.
- [28] Miroy F, Eymard P, Pizzi A. Wood hardening by methoxymethyl melamine [J]. Holz Roh Werkst, 1995, 53: 276.
- [29] Deka M, Saikia C N, Baruah K K. Studies on thermal degradation and termite resistant properties of chemically modified wood[J]. Bioresour Technol, 2002, 84: 151-157.

- [30] Wan H, Kim M G. Impregnation of southern pine wood and strands with low molecular weight phenol-formaldehyde resins for stabilization of oriented strandboard [J]. *Wood Fiber Sci*, 2006, 38(2):314-324.
- [31] Suchsland O. über das eindringen des Leimes bei der Holzverleimung und die Bedeutung der Eindringtiefe für die Fugenfestigkeit[J]. *Holz Roh Werkst*, 1958, 16: 101-108.
- [32] Fengel D, Kumar R N. Electron microscopic studies of glued wood joints [J]. *Holzforschung*, 1970, 24:177-181.
- [33] Furuno T, Goto T. Structure of the interface between wood and synthetic polymer [J]. *Mokuzai Gakkaishi*, 1975, 21: 289-296.
- [34] Brady D E, Kamke F A. Effects of hot-pressing parameters on resin penetration [J]. *For Prod J*, 1988, 38(11):63-68.
- [35] Sernek M, Resnik J, Kamke F A. Penetration of liquid urea-formaldehyde adhesive into beech wood [J]. *Wood Fiber Sci*, 1999, 31:41-48.
- [36] Harper D, Lee S H, Rials T G, et al. Adhesive penetration of wood cell walls investigated by scanning thermal microscopy (SThM) [J]. *Holzforschung*, 2008, 62: 91-98.
- [37] Smith L A, Cote W A. Studies of penetration of phenol-formaldehyde resin into wood cell walls with the SEM and energy-dispersive X-ray analyser[J]. *Wood Fiber*, 1971, 3: 56-57.
- [38] Rapp A O, Bestgen H, Adam W, *et al.* Electron energy loss spectroscopy (EELS) for quantification of cell wall penetration of a melamine resin[J]. *Holzforschung*, 1999, 53: 111-117.
- [39] Furuno T, Imamura Y, Kajita H. The modification of wood by treatment with low molecular weight phenol-formaldehyde resin: a properties enhancement with neutralized phenolic-resin and resin penetration into wood cell walls [J]. *Wood Sci Technol*, 2004, 37(5): 349-361.
- [40] Gindl W. SEM and UV-microscopic investigation of glue lines in Parallam[®] PSL [J]. *Holz Roh Werkst*, 2001, 59:211-214.
- [41] Gindl W, Dessipri E, Wimmer R. Using UV-microscopy to study diffusion of melamine-urea-formaldehyde resin in cell walls of spruce wood[J]. *Holzforschung*, 2002, 56:103-107.
- [42] Gindl W, Gupta H S. Cell-wall hardness and Young's modulus of melaminemodified spruce wood by nano-indentation [J]. *Composites: Part A*, 2002, 33: 1141- 1145.
- [43] Gindl W, Schoberl T, Jeronimidis G. The interphase isocyanate glue lines in wood [J]. *Int J Adhes Adhes*, 2004a, 24:279-286.
- [44] Gindl W, Schoberl T, Jeronimidis G. Corrigendum to "The interphase in phenolformaldehyde (PF) and polymeric methylene di-phenyl-di-isocyanate (pMDI) glue lines in wood" [J]. *Int J Adhes Adhes*, 2004, 24: 535.
- [45] Gindl W, Sretenovic A, Vincenti A, et al. Direct measurement of strain distribution along a wood bond line. Part 2: Effects of adhesive penetration on strain distribution [J]. *Holzforschung*, 2005, 59: 307-310.
- [46] Gindl W, Zargar Y F, Wimmer R. Impregnation of softwood cell walls with melamine-formaldehyde resin [J]. *Bioresour Technol*, 2003, 87: 325-330.
- [47] Gindl W. Tensile shear strength of UF- and MUF-bonded veneer related to data of adhesives and cell walls measured by nanoindentation[J]. *Holzforschung*, 2010, 64(3): 337-342.
- [48] Gindl W. Wood adhesive bondlines by nanoindentation[J]. *Experimental Analysis of Nano and Engineering Materials and Structures*, 2007, 2: 493-494.
- [49] Troughton G E, Chow S Z. Evidence for covalent bonding between melamine-formaldehyde glue and wood. Part I. Bond degradation[J]. *J Inst Wood Sci*, 1968, 21: 29-33.
- [50] Notburga G, Christian H, Thomas R, et al. Comparison of UV and confocal Raman microscopy to measure the melamine-formaldehyde resin content within cell walls of impregnated spruce wood [J]. *Holzforschung*, 2005, 59: 210-213.