

浸渍热处理对杨木微观结构及尺寸稳定性的影响

吴美卉¹, 赵晨鹏¹, 蔡家斌^{1,2*}, 金菊婉^{1*}, 孙照斌³

(1. 南京林业大学材料科学与工程学院, 南京 210037; 2. 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心, 南京 210037; 3. 河北农业大学林学院, 保定 071001)

摘要: 为扩大速生杨木板材应用范围, 采用脲醛树脂浸渍改性杨木, 并对浸渍材和素材进行热处理, 对杨木素材、浸渍材、不同热处理温度的联合改性材及热处理材的微观结构及湿胀性、吸水性和干缩性等尺寸稳定性进行对比分析。结果表明: 杨木经浸渍处理后, 树脂填充于导管、木纤维、木射线、纹孔及细胞角隅, 并进入细胞壁; 浸渍材经热处理后, 树脂分布发生变化, 160 °C 浸渍热处理材附着于细胞壁上的树脂分布较均匀平整, 随着热处理温度升高, 树脂体积收缩形成规则球状细小颗粒, 不再堵塞纹孔; 浸渍材的干缩湿胀率均较素材提高, 尺寸稳定性降低; 浸渍材经热处理后产生了对杨木素材进行热处理的类似改性效果, 其吸湿率显著降低, 弦向湿胀率、吸水膨胀率和干缩率均降低, 表明热处理能进一步改善浸渍材的尺寸稳定性, 但 160、180 和 200 °C 浸渍热处理材的尺寸稳定性差别不大。

关键词: 浸渍改性; 热处理; 浸渍热处理; 微观结构; 尺寸稳定性

中图分类号: S781.62

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2020)05-0738-06

Effects of impregnation and heat-treatment on microstructure and dimensional stability of poplar

WU Meihui¹, ZHAO Chenpeng¹, CAI Jiabin^{1,2}, JIN Juwan¹, SUN Zhaobin³

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037;

2. Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037;

3. College of Forestry, Hebei Agricultural University, Baoding 071001)

Abstract: In order to expand the application range of fast-growing wood, the poplar wood was impregnated with urea-formaldehyde resin, and the impregnated wood and non-impregnated (untreated) wood were treated with heat treatment. The microstructure, moisture absorption, water absorption and shrinkage performance of untreated, impregnated, impregnated combined heat-treated and heat-treated poplar wood were analyzed. The results showed that the resin filled in the vessels, wood fibers, wood rays, pits and the cell corner, and even inflated the cell wall after impregnation modification. The distribution of resin changed after heat treatment. The resin attached to the cell wall of impregnated combined 160 °C heat-treatment wood was evenly distributed. With the increase of temperature, the volume of resin shrank to form regular spherical fine particles, which no longer blocked the pits. Compared to the untreated wood, the swelling and shrinkage efficiency of the impregnated wood all increased. Similar to the modification effect of the heat treatment on poplar wood, the hygroscopicity of this combined modified wood was significantly reduced than that of the impregnated wood, and the swelling and shrinkage efficiency all decreased, which indicated that heat-treatment can improve the dimensional stability of impregnated wood. Additionally, the effect of the test temperature (160, 180 and 200 °C) of the heat-treatment on dimensional stability of this combined modified wood was not obvious.

Key words: impregnation; heat-treatment; impregnation combined heat-treatment; microstructure; dimensional stability

收稿日期: 2019-12-14

基金项目: 江苏省科技项目 (SZ-SQ2019023) 和安徽省重点科技攻关项目 (1704a070076) 共同资助。

作者简介: 吴美卉, 硕士研究生。E-mail: meihuiwu359@163.com

* 通信作者: 蔡家斌, 教授。E-mail: nldfloor@163.com 金菊婉, 教授。E-mail: jjw@njfu.edu.cn

由于杨木人工速生林木材的密度、力学性能、尺寸稳定性等不及天然林优质木材, 对速生材进行改性处理, 提高其性能是目前研究的重要方向。通过树脂浸渍改性可改善木材的密度、抗弯强度、硬度等机械性能, 还可提高其阻燃性能、耐生物侵蚀等适用性性能^[1-2]。高温热处理技术是改善木材尺寸稳定性的重要手段, 但往往是以降低木材机械强度为代价。已有研究采用浸渍改性与热处理改性相结合的方法改性木材: 如徐康等^[3]研究证实高温热处理可进一步提高杨木 PF 浸渍材的尺寸稳定性; Sun 等^[4]研究发现进一步热处理的 MUF 树脂浸渍材的尺寸稳定性较单一热处理材更佳; Lahtela 和 Kärki^[5]研究表明适当的热处理可以降低浸渍材的吸湿性, 并进一步提高其力学性能。但目前浸渍热处理材的研究主要侧重于改性工艺对吸湿尺寸稳定性等性能的影响规律, 对于从微观结构等方面分析其改性内在机理的研究还甚少。鉴于此, 作者以速生杨木为研究对象, 采用低分子量脲醛树脂对杨木浸渍改性, 然后对浸渍材进行热处理(温度为 160、180 和 200℃), 并对比杨木素材、浸渍材及热处理杨木素材的微观结构、密度、吸湿平衡含水率、湿胀率、吸水率、吸水膨胀率和干缩率, 探讨浸渍联合热处理改性方法对杨木尺寸稳定性的影响, 以期浸渍联合热处理改性技术的工业化推广应用提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料及改性处理

杨木原木 (*Populus tomentosa*) 采自河北省邯郸市周边地区, 胸径为 30 cm 以上, 锯解成 2 400 mm×100 mm×24 mm (长×宽×厚) 的板。筛选出 34 块弦切板, 再加工成长为 660 mm 和 1 740 mm 的两段(分别记为 A 和 B)。其中试材 A 不作浸渍处理, 试材 B 采用低分子量脲醛树脂进行真空加压浸渍处理, 浸渍处理工艺是为抽真空-加压浸渍-浸渍材二次干燥, 其中抽真空压力为 -0.08 MPa, 保持 30 min 后, 加压浸渍压力为 3.0 MPa, 保压 1 h, 浸渍用树

脂的技术指标如表 1 所示。木材浸渍后湿增重率范围为 21.00%~26.27%, 二次干燥后得到浸渍材。将试材 A 锯切等分成长度为 330 mm 的 2 段, 一段作为素材(以下简称 Control), 一段进行热处理, 热处理温度为 180℃, 保温 3 h, 获得热处理材(以下简称 HT); 将浸渍试材 B 加工成长为 330 mm 的 4 段, 1 段不作热处理(以下简称 IMPG), 其余 3 段分别进行不同温度的热处理, 考虑到热处理时间对木材性能的影响远小于温度对木材的影响, 故只对热处理温度这一因素进行考察。热处理温度设为 160、180 和 200℃, 保温时间均为 3 h, 从而获得 160℃浸渍材(以下简称 IMPG-160)、180℃浸渍材(以下简称 IMPG-180)和 200℃浸渍材(以下简称 IMPG-200)。

表 1 浸渍用树脂技术指标

Table 1 The technical specifications of impregnated resin	
技术指标	树脂性能
Technical specification	Property
外观 Appearance	白色透明液体 Colorless transparent liquid
pH	8.57
黏度/mPa·s Viscosity	1.5
固体含量/% Solid content	19.56 (原液 original solution: about 50%)
贮存期/d Storage life	≥40

1.2 性能测试及表征

1.2.1 SEM 及 SEM-EDAX 从浸渍材、3 种热处理温度的浸渍热处理材及热处理材上分别制备横切面和弦切面切片样品若干, 抽真空喷金处理后采用扫描电子显微镜 (EVO-LS10, 德国) 观察每组样品的横切面和弦切面的表面形貌。采用扫描电子显微镜与能谱仪 (SEM-EDAX) 联用设备 (QUANTA 200, 美国 FEI) 面扫分析浸渍材中氮 (N) 元素的分布。采用飞纳电镜能谱一体机 (Phenom ProX) 点扫分析浸渍材的元素分布。

表 2 吸湿试验方案

Table 2 Parameters for moisture sorption tests

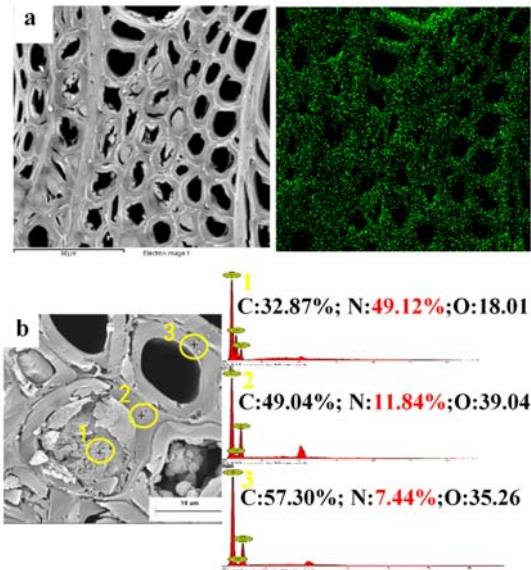
温度/℃ Temperature	湿度/% Humidity	测试环境 Test environment	试件尺寸 Specimen size	试件数量 Specimen number
25	(43.16±0.39) (hereinafter, 43)	Airtight drier containing saturated solution of K ₂ CO ₃	20 mm×20 mm×20 mm	10
25	(84.34±0.26) (hereinafter, 84)	Airtight drier containing saturated solution of KCl		10
25	(65.00±1.50) (hereinafter, 65)	Constant temperature humidity chamber		10

1.2.2 性能测试 分别参考 GB/T 1933-2009 《木材密度测定方法》、GB/T 1934.2-2009 《木材湿胀性测定方法》和 GB/T 1931-2009 《木材含水率测定方法》、LY/T 2490-2015 《改性木材尺寸稳定性测定方法》、GB/T 1932-2009 《木材干缩性测定方法》和 GB/T 1934.1-2009 《木材吸水性测定方法》，测量杨木素材、浸渍材、浸渍热处理材和热处理材的全干密度、线性湿胀率、吸湿平衡含水率、抗吸湿率、线性干缩率、差异干缩、吸水率和线性吸水膨胀率。其中湿胀性试验在 3 种相对湿度条件下进行，具体试验方案见表 2。密度、干缩性和吸水性试验每组试材均测 15 个试件，并计算其平均值。

2 结果与分析

2.1 SEM-EDAX 分析

图 1 为 IMPG 的微观构造图。由 N 元素分布图 (图 1a) 可以看出, IMPG 中 N 元素含量较多且分布较均匀, 树脂主要分布于木纤维、木射线内, 覆盖于导管壁上; 图 1b 能谱图中显示树脂中 N 元素含量高达 49.12%, 而细胞壁 N 元素含量为 7.44% ~ 11.84%, 明显超过前人^[6-7]研究报道的杨木中 N 元素的含量 (2%左右), 可以推测树脂进入了木材细胞壁。



a. N 元素分布图(面扫); b. 能谱图(点扫)。

a. distribution image of N element (surface scanning); b. energy dispersive spectrum (spot scanning).

图 1 浸渍材的横切面 SEM-EDAX 图

Figure 1 SEM-EDAX image of impregnated wood for cross section

2.2 SEM 分析

图 2 为各试材横切面的 SEM 图。与素材比较,

可以发现, 杨木经浸渍后树脂还填充于细胞角隅(白色箭头部分)。浸渍材和素材经热处理后, 部分细胞壁上出现裂纹(黑色箭头部分), 且热处理温度越高, 裂纹越多。

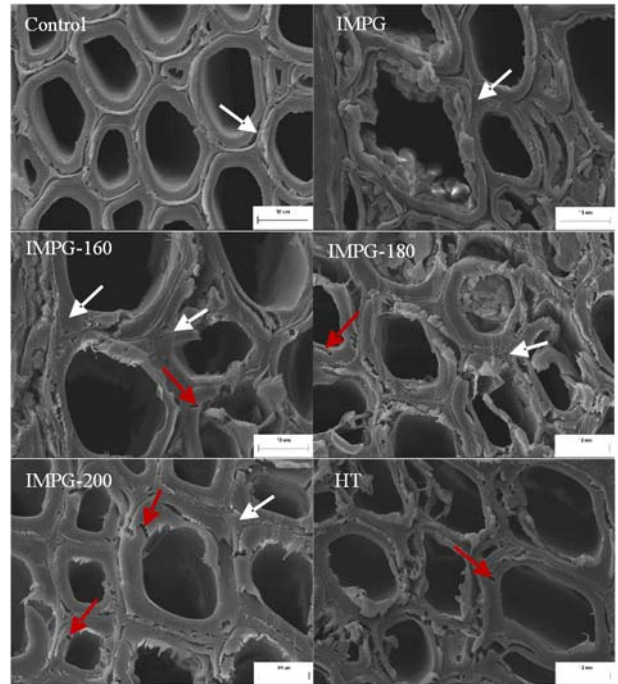


图 2 不同试材的横切面 SEM 图

Figure 2 SEM images of different specimens for cross section

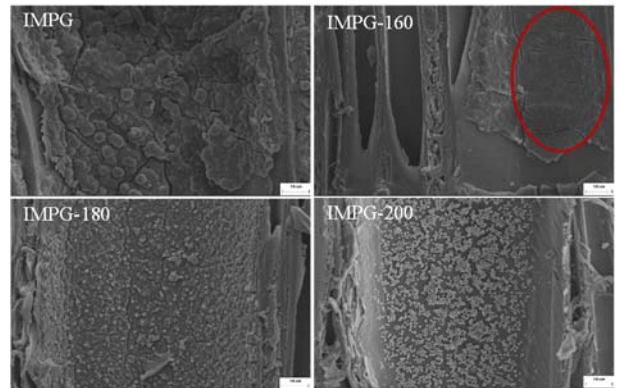


图 3 浸渍材及浸渍热处理材弦切面导管壁附着树脂的 SEM 图

Figure 3 SEM images of impregnate wood and impregnated combined heat-treated wood for tangential section

从图 3 可以观察到浸渍材热处理前后导管壁上树脂分布的变化, IMPG 导管壁上的树脂颗粒大片覆盖在导管壁上。160℃ 热处理后, 树脂趋于平整, 随着热处理温度的升高, 树脂收缩, 逐渐形成较规则的细小球形颗粒。

树脂首先渗透进孔径较大的木材管孔, 然后通过纹孔继续扩散到木纤维及木射线内。从图 4 中观察各试材导管壁上纹孔的变化, 可以发现 IMPG 的

纹孔基本被树脂堵塞, IMPG-160 的纹孔几乎全部堵塞, 而 IMPG-180 和 IMPG-200 中堵塞的纹孔数量减少, 这是由于热处理温度越高, 树脂颗粒越小

并逐渐通过纹孔。与热处理材相似, 浸渍材进一步热处理后, 其纹孔形态均未出现破裂现象。

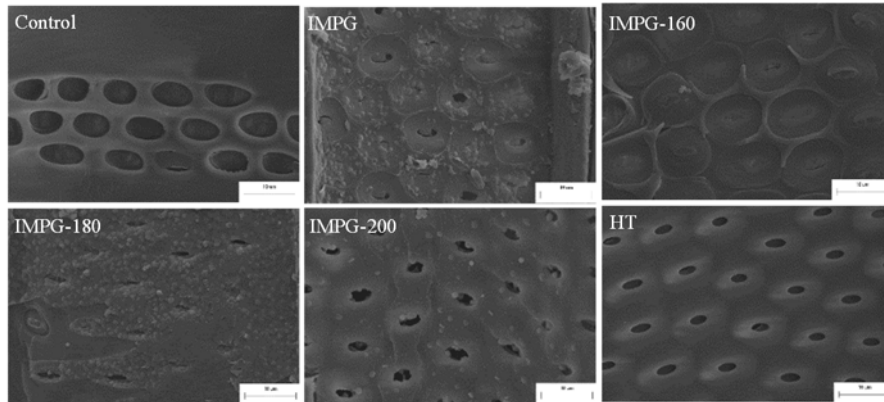


图 4 不同试材弦切面纹孔的 SEM 图

Figure 4 SEM images of different specimens for tangential section

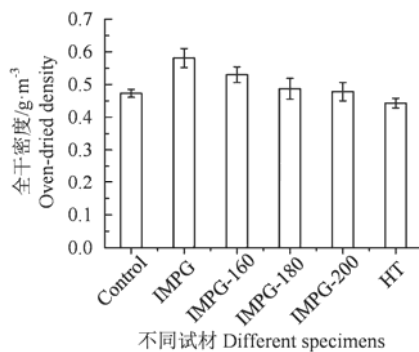


图 5 不同试材的全干密度

Figure 5 Oven-dried densities of different specimens

表 3 不同试材在 3 种湿度条件下的抗吸湿率

Table 3 Anti-moisture efficiencies of different specimens under different humidity conditions

试材 Specimen	抗吸湿率 Anti-moisture efficiency		
	43%RH	65%RH	84%RH
IMPG	16.39	15.77	13.91
IMPG-160	37.68	31.35	24.42
IMPG-180	38.10	31.55	27.31
IMPG-200	38.66	35.81	25.13
HT	40.90	40.67	32.95

2.3 全干密度

试材的全干密度测试结果(图 5)表明, 与素材相比, IMPG、IMPG-160、IMPG-180、IMPG-200 和 HT 的全干密度分别提高 22.83%、12.05%、2.96%、1.06% 和 -9.03%。浸渍材经热处理后, 全干密度降低, 且温度越高, 密度越低。相同热处理条件(180℃)下, 浸渍材经热处理后其密度降低率(16.18%)较

素材(6.34%)大, 这是由于浸渍材在热处理过程中还伴随树脂的质量损失, 且树脂优先损失质量^[8]。

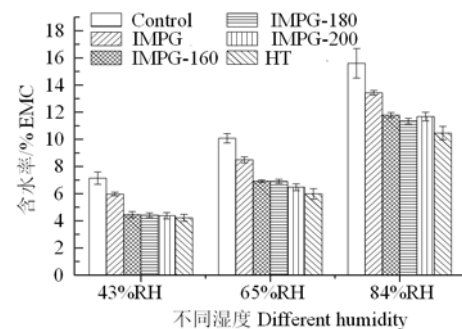


图 6 不同试材在不同湿度条件下的吸湿平衡含水率

Figure 6 Equilibrium moisture contents of different specimens under different humidity conditions

2.4 吸湿性

吸湿平衡含水率(EMC)测试结果(图 6)显示, 各试材在不同湿度条件下的 EMC 均表现为: 素材>浸渍材>浸渍热处理材>热处理材。抗吸湿率结果(表 3)表明, 浸渍热处理材的抗吸湿率相对于 IMPG 显著提高, 几乎与 HT 相当, 这主要是因为浸渍树脂充胀细胞壁或与细胞壁组分的活性羟基反应, 同时热处理导致木材组分降解或重组, 水分吸着位点减少, 吸湿性大大降低^[9]。此外, 与 HT 在不同湿度条件下抗吸湿率的变化规律相似, 在 84%RH 下, 浸渍热处理材的抗吸湿率显著降低, 这可能是由于半纤维素热解产生的低分子糖类化合物只在高湿条件下吸湿, 因而湿度越高, 热处理材的抗吸湿性越差^[10]。

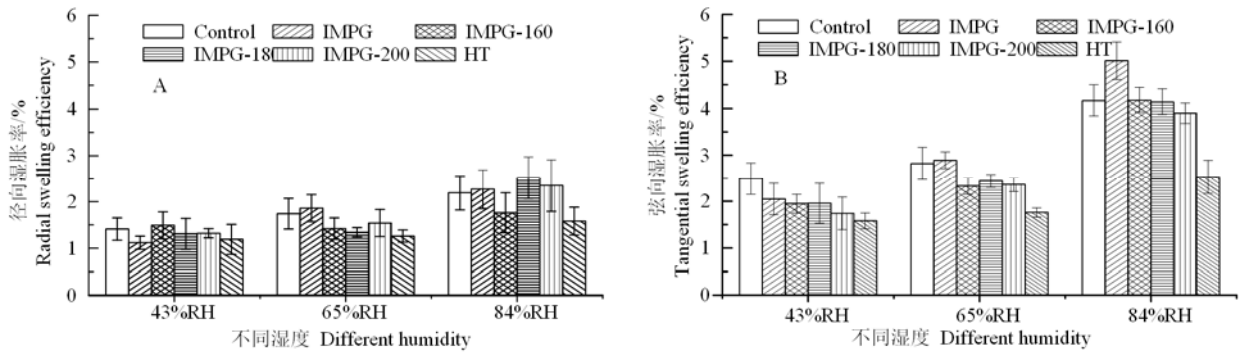


图 7 不同试材在不同湿度条件下的湿胀率

Figure 7 Swelling efficiency of different specimens under different humidity conditions

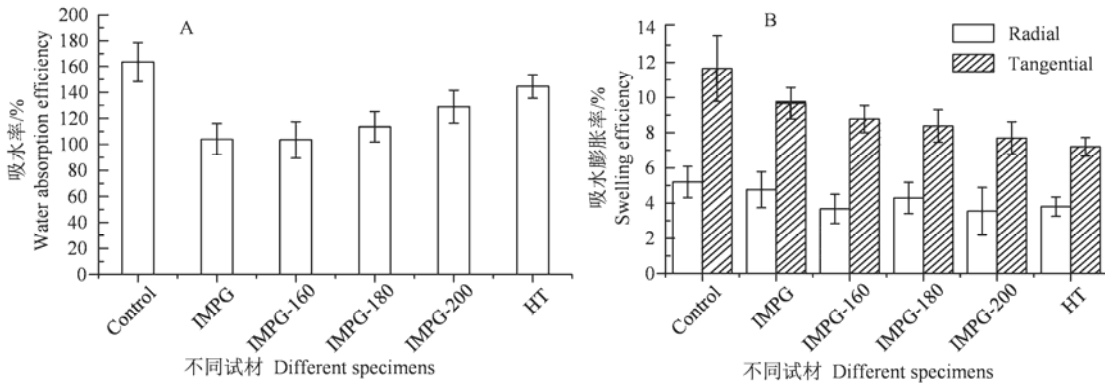


图 8 不同试材的吸水率及吸水膨胀率

Figure 8 Water absorption efficiency and swelling efficiency of different specimens

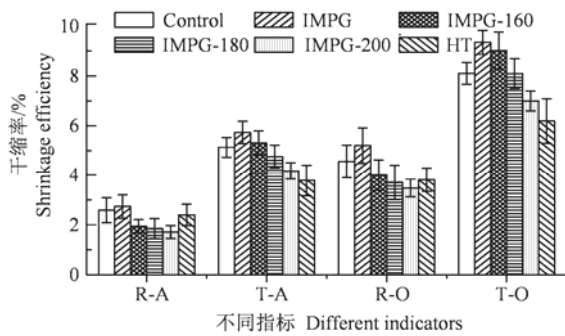


图 9 不同试材的干缩率

Figure 9 Shrinkage efficiency of different specimens

试材的线性湿胀率测试结果(图7)显示,不同吸湿环境下各试材的径向湿胀率均小于弦向湿胀率。在43%RH条件下,IMPG的径向和弦向湿胀率均较素材降低,但随着湿度的升高,IMPG的径向和弦向湿胀率反而较素材增加,原因可能是部分未固化完全的脲醛树脂在较高湿条件下由内向外迁移,导致木材尺寸稳定性变差。在3种吸湿环境下,尽管浸渍热处理材的尺寸稳定性不如HT,但其弦向湿胀率均较IMPG减小,其尺寸稳定性相对于IMPG明显提高;不同温度的联合改性材的湿胀率差别不大,且无明显变化规律。

表 4 不同处理材的差异干缩

试材 Specimen	Shrinkage differential of different specimens	
	气干差异干缩 Air-dried differential shrinkage	全干差异干缩 Oven-dried differential shrinkage
Control	1.98	1.78
IMPG	2.09	1.80
IMPG-160	2.73	2.25
IMPG-180	2.57	2.18
IMPG-200	2.44	2.01
HT	1.58	1.62

2.5 吸水性

吸水率和吸水膨胀率测试结果(图8)显示各改性材吸水率的大小关系为: HT>IMPG-200>IMPG-180>IMPG>IMPG-160。IMPG-160的吸水率最小,这是其纹孔堵塞更完全的结果(图4)。温度越高,浸渍热处理材的吸水率越大,这同样与前文的SEM结果相符,因为温度越高,填充于木纤维、导管壁及纹孔的树脂体积越小,细胞壁裂纹增多,导致木材中可容纳水分的空间增大,吸水率反而增加。Kymäläinen等[1]的研究也表明木材抽提物及热解产物对孔隙的堵塞阻止木材吸水。与吸水率结果相反,各改性材的弦向膨胀率由大到小为:

IMPG > IMPG-160 > IMPG-180 > IMPG-200 > HT, 表明木材的吸水膨胀率与木材的孔隙率无明显关系, 主要取决于木材细胞壁亲水性的降低程度, 热处理温度越高, 细胞壁亲水性基团数量越少, 吸水尺寸稳定性越好。

2.6 干缩性

干缩率测试结果(图 9)表明, 无论是气干还是全干条件下, 各改性材弦向干缩率的大小关系为: IMPG > IMPG-160 > IMPG-180 > IMPG-200 > HT。IMPG 的弦径向干缩率均最大, 由于常规干燥温度通常无法使树脂完全固化, 参照标准测法, 测量前需将试件泡水至饱水状态, 浸泡过程中有部分树脂溢出, 所以尺寸稳定性反而降低^[12]。相对于 IMPG, 浸渍热处理材的干缩率明显降低, 气干径向、气干弦向、全干径向和全干弦向干缩率分别最高降低 37.50%、27.03%、33.07% 和 25.15%, 表明热处理能进一步固化树脂, 减少树脂的流失, 从而改善浸渍材的尺寸稳定性。且浸渍热处理材的尺寸稳定性随热处理温度的升高而提高。

由差异干缩(弦向干缩与径向干缩的比值)结果(表 4)可以发现, 气干和全干差异干缩的变化规律一致, 差异干缩由大到小顺序为: IMPG-160 > IMPG-180 > IMPG-200 > IMPG > Control > HT。相对于素材, IMPG 的差异干缩增大, 表明填充于细胞腔中的树脂影响木材的各向异性, 这与 Ohmae 等^[13]得到的结论一致; 此外, 树脂的溢出对其也有影响。HT 的差异干缩减小, 表明热处理过程中木材趋向均质化, 这与丁涛等^[14]报道的结果一致。但浸渍热处理材的差异干缩反而较 IMPG 增大, 表明热处理使得树脂分布趋向无序。热处理温度越高, 浸渍热处理材的差异干缩越小, 这是由于温度越高, 温度对树脂的影响越明显, 从而减小了树脂对木材各向异性的影响。

3 结论

杨木经浸渍改性后, 树脂分布于木材导管、木纤维、木射线内, 填充细胞角隅及纹孔, 并进入细胞壁, 木材水分通道减少, 浸渍材的吸湿、吸水率降低, 但其干缩率和湿胀率相对于素材增大, 尺寸稳定性变差。

浸渍材经热处理后吸湿性进一步降低, 抗吸湿率最高提高至 38.66%, 湿胀率、吸水膨胀率及干缩率均相对于浸渍材降低, 尺寸稳定性得到明显改善。浸渍材热处理过程中, 树脂体积收缩并随着热处理温度的升高, 逐渐形成规则球状颗粒, 不再堵塞纹

孔, 导致浸渍热处理材的吸水膨胀率和弦向干缩率随温度的升高呈现降低的趋势, 但不同温度对浸渍热处理材的湿胀率影响无明显规律。

参考文献:

- [1] HUANG Y H, FEI B H, YU Y, et al. Effect of modification with phenol formaldehyde resin on the mechanical properties of wood from Chinese fir[J]. *Bioresources*, 2012, 8(1): 272-282.
- [2] SANDBERG D, KUTNAR A, MANTANIS G. Wood modification technologies-a review[J]. *IForest*, 2017, 10(6): 895-908.
- [3] 徐康, 吕建雄, 李贤军, 等. 高温热处理对杨木 PF 浸渍材尺寸稳定性的影响[J]. *北京林业大学学报*, 2015, 37(9): 70-77.
- [4] SUN B L, WANG X H, LIU J L. Changes in dimensional stability and mechanical properties of *Eucalyptus pellita* by melamine-urea-formaldehyde resin impregnation and heat treatment[J]. *Eur J Wood Wood Prod*, 2013, 71(5): 557-562.
- [5] LAHTELA V, KÄRKI T. The influence of melamine impregnation and heat treatment on the fire performance of Scots pine (*Pinus sylvestris*) wood[J]. *Fire Mater*, 2016, 40(5): 731-737.
- [6] 武国峰, 郎倩, 陈鹤予, 等. 原位聚合制备木材/羟甲基脲复合材料及其表征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(11): 3078-3082.
- [7] 郎倩, 毕增, 郑雪, 等. 交联型改性剂提高速生杨木材的应用品质及机理分析[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(8): 267-275.
- [8] 冯永顺, 黄志义, 母军. 含脲醛树脂胶黏剂的杨木刨花板的热解特性[J]. *北京林业大学学报*, 2012, 34(1): 119-122.
- [9] ORMONDROYD G, SPEAR M, CURLING S. Modified wood: review of efficacy and service life testing[J]. *Proc Inst Civ Eng - Constr Mater*, 2015, 168(4): 187-203.
- [10] 顾炼百, 丁涛, 江宁. 木材热处理研究及产业化进展[J]. *林业工程学报*, 2019, 33(4): 1-11.
- [11] KYMÄLÄINEN M, BEN MLOUKA S, BELT T, et al. Chemical, water vapour sorption and ultrastructural analysis of Scots pine wood thermally modified in high-pressure reactor under saturated steam[J]. *J Mater Sci*, 2018, 53(4): 3027-3037.
- [12] 徐康, 吕建雄, 刘君良, 等. 浸渍后处理及干燥处理对木材树脂浸渍改性效果的影响[J]. *林业科学*, 2018, 54(4): 84-92.
- [13] OHMAE K, MINATO K, NORIMOTO M. The analysis of dimensional changes due to chemical treatments and water soaking for hinoki (*Chamaecyparis obtusa*) wood[J]. *Holzforchung*, 2002, 56(1): 98-102.
- [14] 丁涛, 顾炼百, 蔡家斌. 热处理对木材吸湿特性及尺寸稳定性的影响[J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 2015, 39(2): 143-147.