

木材/改性 UF 预聚体复合材料制备及性能表征

武国峰, 姜亦飞, 宋舒苹, 曲 萍, 姚 胜, 蒲俊文*

北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083

摘 要 以人工林杨木为研究对象, 利用改性脲醛预聚体浸渍并热压干燥处理, 采用 XRD, TGA, FTIR 及 SEM 分析, 对杨木改性处理前后物理化学变化进行了表征。结果表明: 与杨木素材相比, 改性材基本密度增加 1.06 倍, 改性材抗弯强度提高 33%, 顺纹抗压强度提高 74%, 改性材的吸水性从 104% 降低到了 97%; 改性剂的浸渍使得木材结晶度稍微降低, 从 39.65% 降到了 36.89%; TGA 分析表明改性材的耐热性提高; FTIR 分析表明改性材中的羟基有很好的缔合现象, 并且羰基含量减少, 醚键含量增加; 最后 SEM 谱图分析了预聚体在改性材中的分布及存在状态。

关键词 速生杨; 脲醛预聚体; FTIR; XRD; TGA

中图分类号: TQ351 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)04-1083-04

引 言

我国人工林资源丰富, 第七次全国森林资源清查结果显示, 全国森林覆盖率 20.36%, 人工林保存面积 0.62 亿公顷, 蓄积 19.61 亿立方米, 人工林面积继续保持世界首位。但优质大径级木材严重短缺, 并且这种供求矛盾将在一段时间内长期存在。为了提高速生人工林的使用价值, 扩大其使用范围, 国内外进行了大量速生材改性研究。

木材是一种天然生长的毛细多孔材料, 也是天然生长的毛细多孔有限膨胀胶体, 由各种形状、各种大小、各种组织比量和各种连通情况的永久管状单元(大毛细管)和瞬时管状单元(微毛细管)相互串联和并联起来的一种复合毛细管机构系统^[1]。木材改性就是利用木材的这种多孔特性, 通过一定的方法在木材内部浸渍增强型树脂, 浸渍到木材内部并且与木材内部活性点之间形成化学键交联反应, 能够有效地减缓或者阻止木材受外力时纤维素分子链之间相互滑移的不利现象, 从而提高木材的性能。

钱俊等对速生杉木进行了脲醛树脂浸渍并热压后发现, 静曲强度提高 42%, 弹性模量提高 17%, 吸水率下降 45%, 吸水厚度膨胀率几乎无变化^[2]。刘君良等用脲醛树脂对速生杨进行了增强, 结果表明, 用真空加压浸渍处理, 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^[3]。Gao 等用脲醛树脂对杨木改性试验发现, 改性材的尺寸稳定性提高, 且利用扫描电子显微镜观察了脲醛树脂在木材中的存在状态及分布, 得出了由于脲醛树脂与木材组分之间发生了交联反应从而提高了木材尺寸稳定性^[4]。

本实验是将改性后的脲醛预聚体通过脉冲式加压浸渍的方式浸渍木材, 使小分子量的预聚体能够顺着木材的毛细管结构浸入木材细胞间隙、细胞壁及细胞腔内, 然后通过多层热压干燥处理, 使浸渍到木材内部的脲醛预聚体在受热时固化成型, 同时得到密实化木材。通过对杨木改性前后物理性能变化、X 射线衍射、热重及红外、扫描电镜分析了预聚体与木材结构发生的反应及对木材尺寸稳定性及力学强度的作用。

1 实验部分

1.1 主要试剂

尿素(工业级, 中国石油宁夏石化公司, 含氮量 > 46.4%), 尿素(分析纯, 北京化工厂), 甲醛(分析纯, 西陇化工股份有限公司), 氨水(分析纯, 北京化工厂), 氯化铵(分析纯, 北京化工厂), 醋酸(分析纯, 北京化工厂), 环六亚甲基四胺(分析纯, 北京化工厂), 纳米二氧化硅(工业级)。

改性脲醛预聚体: 将一定量的尿素、甲醛、环六亚甲基

收稿日期: 2010-04-29, 修订日期: 2010-07-25

基金项目: 国家林业局“948”引进项目(2006-4-108)资助

作者简介: 武国峰, 1983 年生, 北京林业大学材料科学与技术学院博士研究生 e-mail: wu_guofeng@yahoo.cn

* 通讯联系人 e-mail: jwpu@bjfu.edu.cn

四胺及氨水按一定的比例在三口烧瓶中进行混合,调整混合液的 pH 值达到所需条件,在 25~28 °C 条件下反应 3 h,反应结束后用醋酸或者氨水调节产物的 pH 值在 7~8 之间。然后将产物溶解在质量分数为 20% 的尿素溶液中,并加入一定量的氯化铵和纳米二氧化硅,备用^[5]。

1.2 实验方法

选用的试材为意杨,采于北京。首先将一定的木材改性剂通过脉冲式浸渍机浸入木材内部^[6],然后采用多层热压干燥机进行处理^[7]。实验按《木材物理力学性质试验方法》(GB1927—1943-91)分析了杨木素材与改性材的物理力学强度;XRD、TG 及 FTIR 测定的试样经粉碎机粉碎,过 200 目筛。

2 结果与分析

2.1 物理力学强度

由表 1 可以看出,经过脲醛预聚体浸渍改性处理后,木材的性能指标均有提高。改性材绝干密度增加率为 83%,基本密度增加 1.06 倍,而气干密度增加 1.39 倍。这是因为一方面浸渍预聚体填充了木材的空隙,使木材内部充实,另一方面由于压缩密实化进一步减少了木材的内部空隙,使木材的实质增加,进而提高了木材的密度。木材密实化处理使木材单位体积内质量增加,可以有效地提高木材力学性能,从表 1 中可以看到,改性材抗弯强度提高 33%,顺纹抗压强度提高 74%。改性材力学强度的增加不仅是密度增加的原因,另一方面,脲醛预聚体与木材结构中的活性基团发生化学价键结合,从而提高了木材的强度。从表 1 中还可以看到木材的抗水性有所提高,48 h 吸水性从 104% 降低到了 97%,因为木材中羟基的存在是木材吸水的一个主要原因^[8],说明改性木材结构中的羟基基团数量减少,导致木材的吸水性降低。

Table 1 Mechanical strength of natural and modified wood

指标	素材	改性材	增强率/%
气干密度/(g·cm ⁻³)	0.29	0.70	139
基本密度/(g·cm ⁻³)	0.21	0.44	106
绝干密度/(g·cm ⁻³)	0.30	0.55	83
抗弯强度/MPa	64	85	33
顺纹抗压强度/MPa	35	61	74
48 h 吸水性/%	104	97	—

2.2 XRD 分析

图 1 是素材及改性材的 XRD 分析,各曲线扫描角度 2θ 在 17°, 22.5° 和 35° 时出现的结晶峰分别是木材纤维素 (101), (002) 和 (040) 结晶面的衍射峰。图 1 中改性材的 XRD 衍射峰位置没有改变,说明木材的结晶结构在改性过程中没有被破坏。但峰强降低,结晶度从 39.65% 降到了 36.89%,这是因为浸渍的 UF 预聚体是一种无定形物质^[9],而且在热压干燥处理过程中发生了交联反应,进行 X 射线衍射时,削弱了木材衍射峰的强度。处理材的结晶度降低,主

要是由于 UF 预聚体在热压干燥过程中一方面与木材组分发生反应,另一方面也发生了自身的交联,并且生成在木材无定形区域中,使得无定形区域产生膨胀,从而导致结晶度减小,交联反应不仅生成在细胞壁中,还生成在细胞腔中,所以结晶度较小。

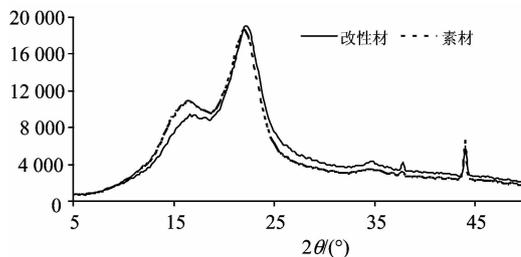


Fig. 1 X-ray diffraction diagram of natural and modified wood

2.3 TGA 分析

木材在热的作用下发生一系列复杂的化学反应。图 2 是素材与改性材的热重(TG)、微商热重(DTG)曲线图。从图 2 可以看出,素材的热分解历程可划分为三个阶段:第一阶段是在 38~120 °C 时,主要是水分的消失,失重率较小,之后,缓慢热分解,200 °C 左右热分解加快(失重加快),主要分解温度为 270~370 °C,最大热解速率时的温度即峰温约为 365 °C;第二阶段失重约 60%,主要是纤维素的分解和燃烧;剩余部分则在第 3 阶段 370 °C 之后分解。与素材相比,改性材的热性能有很大的提高,以不同的热解过程进行分解和炭化。改性材的 DTA 曲线有 3 个峰,峰温分别为 280, 360 和 485 °C,其热解失重分三个阶段进行。在 280 °C 时主要是改性剂中的小分子物质的消失及预聚体的部分分解。360 °C 的失重是脲醛预聚体与纤维素及半纤维素发生了交联作用,提高了纤维素与半纤维素的分解温度,但木材与脲醛预聚体之间产生的是一种氢键结合,由于氢键键能低、稳定性差,在热作用下容易被破坏,当这些氢键被破坏后,开始出现木材的快速失重过程^[10]。在 485 °C 发生的失重是因为脲醛预聚体与纤维素及半纤维素形成的化学键的分解及木素的分解引起,所以出现一个尖锐的放热峰。通过分析可以看出,经过改性处理的杨木热重曲线斜率变得平缓,DTG 失重峰顶点出现的温度提高,失重率比素材小,这说明脲醛预聚体改性木材降低了木材的失重率,提高了热分解温度,有效地阻止了木材的热分解,改性后杨木耐热性提高。

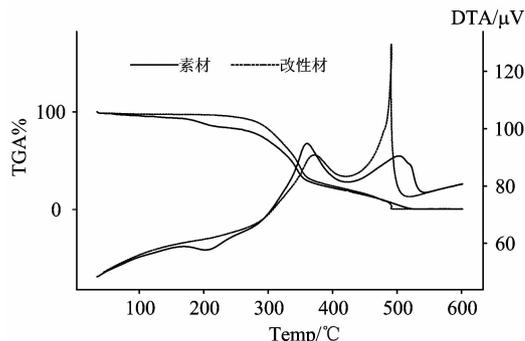


Fig. 2 TGA diagram of natural and modified wood

2.4 FTIR 分析

实验过程使用的木材改性剂为改性后的脲醛预聚体,在热压干燥时预聚会进行自身聚合及其与木材结构交联作用。分析纯脲醛树脂的 FTIR 光谱图可知,脲醛树脂分子中羟基与羟基、羟基与氨基、氨基与氨基之间形成分子间氢键,产生缔合现象, O—H 和 N—H 的伸缩振动吸收峰向低波数方向位移,在 $3\ 354.37\ \text{cm}^{-1}$ 出现一个宽而强的吸收峰, $958.00\ \text{cm}^{-1}$ 为亚甲基的 C—H 伸缩振动, $1\ 654.48$ 和 $1\ 544.15\ \text{cm}^{-1}$ 为酰胺基吸收带(酰胺带 I 和 II), $1\ 384.79$ 和 $1\ 249.94\ \text{cm}^{-1}$ 为亚甲基面内变形振动, $1\ 131.44\ \text{cm}^{-1}$ 为醚键 CH_2OCH_2 吸收带, $1\ 008.85\ \text{cm}^{-1}$ 为羟甲基 CH_2OH 吸收带^[11], $789\sim 800\ \text{cm}^{-1}$ 范围是 Uron 环的骨架振动^[12]。

解析 FTIR 光谱(图 3)知,木材改性后 $3\ 200\sim 3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处的羟基吸收峰变宽,这是由于改性剂填充于木材细胞之间,并且与木材细胞壁物质的某些基团发生作用, $3\ 200\sim 3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 为羟基的伸缩振动峰,其面内弯曲振动吸收在 $997\ \text{cm}^{-1}$,表明有大量的羟基存在,另外发现这些峰型相应都展宽了,说明了分子间发生氢键缔合, $3\ 300$ 和 $1\ 595\ \text{cm}^{-1}$ 附近归属于—OH 伸展振动的吸收峰强度增大,表明木材中的缔合羟基增多,这现象来之于羟甲基脲的羟基的强极性^[13],表明这些羟基是属于羟甲基脲。在 $1\ 750\ \text{cm}^{-1}$ 处的羰基峰强度减弱,说明半纤维素聚木糖发生结构改变,部分羰基与改性剂发生了反应,降低了羰基含量。在 $1\ 520\ \text{cm}^{-1}$ 出现弱的吸收峰,是由于酰胺基吸收带造成的。醚键振动的 $1\ 060\sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰明显增强,表明醚键大量增多。由上推断,预聚体与木材之间除了氢键作用外,还可能通过氧原子发生了某种化学键结合,由于杨木中的大量羟基被封闭或结合,改性后杨木各种性能明显提高。

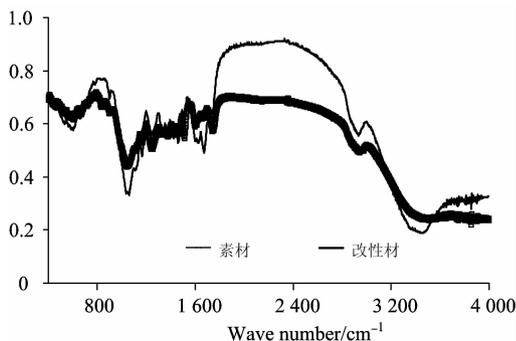


Fig. 3 FTIR spectra of natural and modified wood

2.5 SEM 分析

脲醛预聚体在木材中的分布状态,包括分散均匀程度、有无蓄积等对复合材料的物理力学性能和加工性能有较大影响。通过对形态的观察,可以有效地控制脲醛预聚体在木材中的分散状态,提高改性材的性能。通过 SEM 对预聚体在改性材中的形态及分布进行了观察和分析,图 4(a)与

图 4(b)为木材改性前后横切面,对比发现脲醛预聚体在纹孔和细胞壁附着与渗入,并且图 4(b)细胞有压缩变形,说明木材已经密实化;图 4(c)与图 4(d)为木材改性前后径切面,对比发现脲醛预聚体在聚合后以大颗粒形态存在并填充于木材导管等大孔隙中。由于脲醛预聚体分子的渗透以及木材在浸渍处理过程中本身的渗透性等存在较大变异,脲醛预聚体在改性材中的大小、形态和分布具有多样性。通过 SEM 观察发现脲醛预聚体对木材细胞壁有润胀、填充作用,从而增强细胞壁,很多脲醛预聚体填充于交错纤维间的空隙中,增强了纤维与纤维间的结合,并且与细胞壁中的纤维素和半纤维素可能通过键合作用相结合。

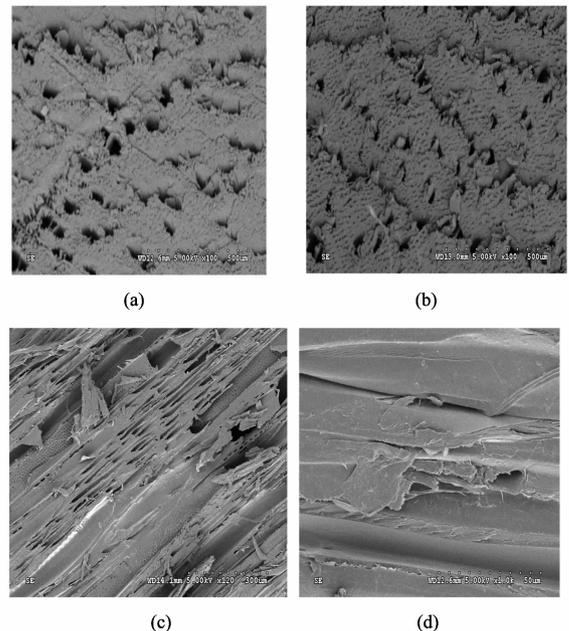


Fig. 4 SEM of natural and modified wood

- (a): Transection of natural wood;
- (b): Transection of modified wood;
- (c): Radial section of natural wood;
- (d): Radial section modified wood

3 结论

利用改性后的脲醛预聚体改性速生杨木可以有效地提高其各项性能指标,一方面是由于预聚体的填充,对木材细胞壁有充胀作用,增加了杨木的密度,改性材结晶度显示轻微降低;另一方面,预聚体与木材结构间发生的交联反应,提高了改性材的耐热性及抗弯强度和顺纹抗压强度,FTIR 光谱可以得出木材结构中的羟基缔合作用增强,醚键增多而羰基含量减少,最后 SEM 谱图说明了改性剂在木材细胞壁及细胞腔、细胞间隙中的存在状态和分布。

References

- [1] BAO Fu-cheng, HU Rong(鲍甫成, 胡 荣). *Scientific Silvae Sinicae*(林业科学), 1990, 26(3): 239.
- [2] QIAN Jun, YE Liang-ming, WANG Guo-du, et al(钱 俊, 叶良明, 王国杜, 等). *China Wood Industry*(木材工业), 2001, 15(2): 14.
- [3] LIU Jun-liang, JIANG Ze-hui, SUN Jia-jie(刘君良, 江泽慧, 孙家杰). *Scientia Silvae Sinicae*(林业科学), 2002, 38(4): 176.
- [4] GAO Zhen-hua, LI Dong. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(5): 2980.
- [5] PUN Jun-wen, WU Guo-feng, JIANG Yi-fei(蒲俊文, 武国峰, 姜亦飞). *China Patent*(中国专利), 101549508, 2009.
- [6] PUN Jun-wen, WU Guo-feng, JIANG Yi-fei(蒲俊文, 武国峰, 姜亦飞). *China Patent*(中国专利), 101531018, 2009.
- [7] PUN Jun-wen, WU Guo-feng, JIANG Yi-fei(蒲俊文, 武国峰, 姜亦飞). *China Patent*(中国专利), 101618559, 2009.
- [8] QIAN Jun-min, JIN Zhi-hao, WANG Ji-ping(钱军民, 金志浩, 王继平). *Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报), 2004, 21(4): 18.
- [9] LI Ai-ping, KAN Cheng-you, DU Yi, et al(李爱萍, 阚成友, 杜 奕, 等). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报), 2006, 22(7): 873.
- [10] DU Wan-li, GUO Hong-xia, WANG Qun(杜万里, 郭红霞, 王 群). *China Plastics*(中国塑料), 2006, 20(10): 64.
- [11] LIN Qiao-jia, YANG Jia-di, LIU Jing-hong(林巧佳, 杨佳娣, 刘景宏). *Journal of Fujian College of Forestry*(福建林学院学报), 2005, 25(2): 97.
- [12] LI Dong-guang(李东光). *Urea-Formaldehyde Resin Adhesive*(脲醛树脂胶黏剂). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2002. 8.
- [13] CAO Yang, LIU Ya-qing, SUN You-yi, et al(曹 杨, 刘亚青, 孙友谊, 等). *Insulating Materials*(绝缘材料), 2007, 40(6): 12.

Preparation and Properties of Wood/Modified UF Prepolymer Composite Materials

WU Guo-feng, JIANG Yi-fei, SONG Shu-ping, QU Ping, YAO Sheng, PU Jun-wen*
College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China

Abstract In the present research, the urea-formaldehyde prepolymer and multilayer hot-press drying were used to modify poplar plantation. The prepolymer was impregnated into cell lumen space by pulse-dipping machine. Then the timbers were compressed and dried by the multilayer hot-press drying kiln. The results showed that the physical and chemical properties of poplar were changed in this investigation. The basic density of modified wood increased 1.06 times compared with the natural wood, and the bending strength increased 33% for modified wood, compressive strength parallel to grain increased 74%, the water absorption decreased to 97% from 104%. The crystallinity decreased slightly from 39.65 to 36.89 because of the modifier impregnated. TGA analysis showed that the heat resistance of modified wood increased, the three exothermic peaks in DTA curve of modified wood were 280, 360 and 485 °C which were higher than natural wood in the corresponding position. FTIR analysis showed that the hydroxyl modified material has a good association phenomenon, and carbonyl content decreased. The SEM spectrum showed the distribution of the prepolymer in the modified timber.

Keywords Poplar wood; Urea-formaldehyde prepolymer; FTIR; XRD; TGA

(Received Apr. 29, 2010; accepted Jul. 25, 2010)

* Corresponding author