

功能型木材改性剂对速生杨木物理力学性能的改性效果

郎倩, 陈鹤予, 余颖, 武国峰, 蒲俊文

(北京林业大学 材料科学与技术学院, 北京 100083)

摘要: 以速生杨木为研究对象, 通过木材改性剂对速生材浸渍强化处理, 使用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、能谱分析仪、傅氏转换红外线光谱分析仪对改性前后的木材进行表征, 并分析改性前后木材的物理性能。结果表明: 经木材改性后, 速生材物理性能显著提高。X 射线衍射仪数据表明, 木材改性剂使木材结晶度从 39.65% 降到 36.89%, 能谱分析仪结果显示: 氮(N)氧(O)碳(C)元素在木材内部分布均匀, 扫描电子显微镜谱图分析了木材改性剂在木材管孔中的分布, 最后红外光谱图表明改性剂与木材内部集团发生交联反应, 并且羟基数目大量减少。图 4 表 1 参 7

关键词: 木材学; 速生木材; 木材改性剂; 化学改性

中图分类号: S781.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0756(2012)05-0686-05

Effect of wood modifiers on the physical properties of fast-growing poplar wood

LANG Qian, CHEN He-yu, SHE Ying, WU Guo-feng, PU Jun-wen

(College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: Impregnation drying of fast-growing poplar wood was conducted through wood modifiers, and the characteristics of poplar wood before and after modification were observed with X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy-dispersive spectrometer and Fourier transform infrared (FTIR) spectrophotometer to analyze the physical properties of the wood. The results indicated that the modification could significantly improve physical properties of the poplar wood. XRD data showed that wood modifier could reduce crystallinity of wood from 39.65% to 36.89%. The findings of energy-dispersive spectrometer indicated that N, O and C were evenly distributed in the wood. SEM spectrum analyzed the distribution of wood modifier in the wood pores. Finally, the FTIR spectra showed that there was cross-linking reaction between the modifier and the internal parts of the wood and the number of hydroxyl decreased sharply. [Ch, 4 fig. 1 tab. 7 ref.]

Key words: wood science; fast-growing wood; wood modifier; chemical modification

木材及木质材料作为社会经济建设中的重要生产资料, 不仅广泛应用于日常生活中的各个领域, 还广泛应用于交通、建筑、航天等工业领域^[1]。随着世界范围内森林资源日益短缺, 特别是珍贵木材数量日益锐减, 近年来大量的速生树种被广泛栽培, 以满足全球范围内的木材供应, 因此, 利用速生材进行物理或化学改性处理, 不仅提高了速生材的附加值, 还起到了保护珍贵树种资源的作用。近年来, 国家大力提倡栽植速生树种, 但是与天然林木相比, 速生树种受到生长年限短等因素限制, 导致早晚材差异很大, 材质疏松, 力学性能较差, 因此限制了速生材在日常生活中的应用^[2]。由于木材是一种天然的具有多孔性的高分子材料, 由不同大小、形状和不同连通情况的管状单元交错连接而成^[1], 具有流体可渗

收稿日期: 2011-11-30; 修回日期: 2012-04-15

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目(2112032); 北京市优秀博士学位论文指导教师科技项目(YB20091002201); 国家林业公益性行业科研专项项目(201204702-B2)

作者简介: 郎倩, 从事木材学研究。E-mail: langqian4521@126.com。通信作者: 蒲俊文, 教授, 博士, 从事木材改性及制浆造纸技术研究。E-mail: junwenpu@126.com

透性，其特有的多孔状结构为木材改性提供了基础。正是这种特殊的结构为木材改性提供了依据。木材改性是指利用物理、化学和机械等方法对木材原木进行工艺性处理^[3-4]，使木材密度、硬度、强度、尺寸稳定性等物理力学性质等得到良好的改善。以六亚甲基四氨和甲醛为原料，合成具有高反应活性的氨基甲脒中间体，采用脉冲式加压浸渍的方法，使小分子量的改性剂沿着木材毛细管孔结构渗透到木材内部。将木材改性剂加压浸渍到原木内部，然后将改性后的木材进行热压干燥。对改性前后的木材进行物理力学强度分析，并用 X 射线衍射仪、扫描电镜、傅氏转换红外线光谱分析仪 (FTIR) 等仪器对改性前后的木材进行表征。

1 实验部分

1.1 实验材料

试材：欧美杨 107 (*Populus × euramericana* '74/76')；产地：北京；平均树龄：6 a；平均树高：18 m；平均直径：25 cm；实验规格：直径 25 cm，长度 100 cm。含水率 65% 左右。

1.2 主要试剂

尿素 (工业级，中国石油宁夏石化公司)，尿素 (分析纯，北京化工厂)，六亚甲基四胺，氯化铵 (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)，醋酸 (分析纯，北京化工厂)。

1.3 实验方法

木材改性剂的制备。将一定量的甲醛、尿素、六亚甲基四胺按照一定量比例在反应釜内混合，待尿素完全溶解后，采取冷凝回流的方式，在 27~30 °C 条件下反应 3 h。反应结束后，使用醋酸和氨水调节该改性剂的 pH 值，使之成为 pH 7~8。将一定量的稳定剂加入上述产物中，得到功能性木材改性剂待用。

选取直径为 25 cm 左右的新鲜大径材欧美杨 107 的树干部分，将它们锯成 20 cm × 20 cm × 100 cm 的方木作为试材，将木材改性剂通过脉冲式浸渍机浸渍到木材内部，将浸渍后的木材开板成 100 cm × 10 cm × 3 cm 的木板，对它们进行热压干燥处理 120 h，压力为 0.5 MPa。将干燥处理后的木材按照 GB1927-1939-2009 《木材物理力学性质试验方法》制作试样，每项内容随机选取素材和改性材各 10 个，分析改性前后木材物理力学强度。将素材和改性材制成木粉 (100 目) 等仪器表征试样，使用 X 射线衍射仪 (XRD)，扫描电镜 (SEM)，傅氏转换红外光谱分析仪 (FTIR)，能量散射 X-射线光谱仪 (EDXA) 等对改性前后的木材试样进行表征。

2 结果与分析

2.1 力学性能分析

表 1 为速生材经过化学改性后物理性能指标的对比，可以看出：经过改性剂处理后的木材各项指标明显提高。其中，在木材密度方面，木材气干密度由改性前的 0.30 g·cm⁻³ 增加到 0.58 g·cm⁻³，提高了 93.33%，基本密度由原来的 0.21 g·cm⁻³ 增加到 0.44 g·cm⁻³，提高了 109.52%，并且绝干密度由改性前的

表 1 素材及改性材力学强度比较

Table 1 Mechanical strength of natural and modified wood

名称	气干密度/ (g·cm ⁻³)	基本密度/ (g·cm ⁻³)	绝干密度/ (g·cm ⁻³)	抗弯强 度/MPa	顺纹抗压 强度/MPa	48 h 吸 水性/%	湿胀性/%			干缩性/%		
							弦向	径向	体积	弦向	径向	体积
素材	0.300 0	0.210 0	0.270 0	67.000 0	37.000 0	104.000 0	3.740 0	4.120 0	9.720 0	5.800 0	5.000 0	10.800 0
标准 偏差	0.017 0	0.019 0	0.019 0	2.920 0	2.940 0	0.110 0	0.001 3	0.001 4	0.001 3	0.001 4	0.001 3	0.001 5
改性材	0.580 0	0.440 0	0.510 0	85.000 0	52.000 0	93.000 0	3.140 0	3.910 0	7.030 0	2.170 0	2.430 0	5.230 0
标准 偏差	0.001 3	0.029 0	0.059 0	4.330 0	3.980 0	0.048 0	0.000 5	0.000 7	0.000 8	0.000 7	0.000 9	0.000 5
增强率	93.330 0	109.520 0	88.890 0	26.870 0	40.540 0	-10.580 0	-16.040 0	-5.100 0	-27.670 0	-62.590 0	-51.400 0	-51.570 0

0.27 g·cm⁻³ 增加到 0.51 g·cm⁻³, 增强率达到了 88.89%。因为浸渍过程中木材改性剂填充了木材的间隙, 使木材内部丰实, 增重效果明显。另一方面木材的强度也有明显变化, 抗弯强度由改性前的 67 MPa 提高到 85 MPa, 顺纹抗压强度由改性前的 37 MPa 提高到 52 MPa, 分别提高了 26.87%, 40.54%。这是由于木材改性剂渗透到木材内部, 并与木材中的活性基团发生了交联反应^[5-6], 与此同时, 木材经过热压干燥, 木材改性剂在内部高温固化, 使木材的强度增加。

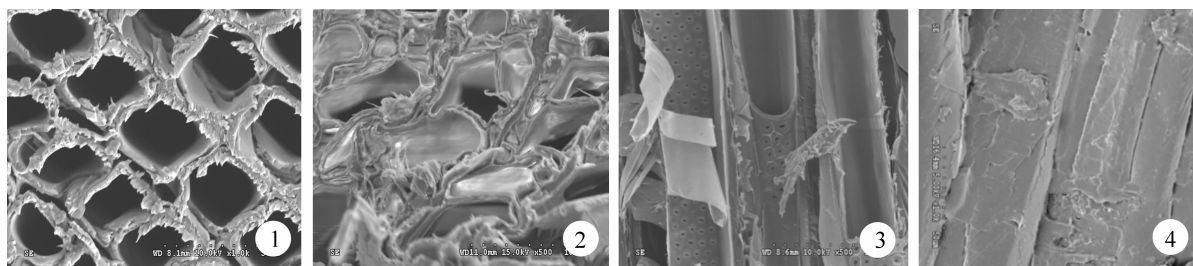
从表 1 中可以明显看出: 经过木材改性剂处理后的木材在吸水性、湿胀性及干缩性都有明显变化, 其中以干缩性及吸胀性变化最为明显, 由于木材中存在大量的吸水基团—羟基, 它是影响木材吸水性、吸胀性及干缩性的重要基团, 木材经过改性及热压干燥处理, 木材改性剂与木材中的羟基发生交联反应, 减少了羟基的数目, 从而使其吸水性降低, 湿胀性和干缩性降低幅度都很大。

2.2 X 射线衍射仪 (XRD) 分析

为了考察木材改性剂对于速生材结构的影响, 对改性前后的速生材样品进行 XRD 表征。在图 1 中, 经木材改性剂处理后的速生材 XRD 谱图在 2θ 等于 17.0°, 22.5°, 35.0° 处仍具有木材纤维素(101)(002)(040)结晶面的特征衍射峰, 说明改性材的结晶结构并没有遭到破坏, 但峰强度降低, 结晶度由 39.65% 下降为 36.89%, 是因为改性剂是一种无定形物质^[7], 在木材干燥热压过程中, 木材改性剂不仅在木材的无定形区内自身发生了交联反应, 而且与木材中的其他组分发生化学反应, 导致无定形区域膨胀。另一方面, 改性剂中含有破坏木材结晶区的氨成分, 所以在进行 X 射线衍射时, 使木材衍射峰强度降低。

2.3 扫描电镜 (SEM) 分析

图 2 是速生材试材处理前后横切面及径切面扫描电镜图片。图 2-1 与图 2-2 是速生材改性前后横切面扫描电镜图, 通过对比可以发现木材改性剂主要是渗透到木材细胞腔和细胞间隙中, 说明木材改性剂浸渍到木材内部。图 2-3 与图 2-4 为速生材改性前后径切面扫描电镜照片, 可以清晰地看出, 改性后的速生材纹孔大部分被木材改性剂堵塞, 改性剂填充于木材内部。正是由于木材改性剂在木材内部的聚合, 这种填充作用降低了木材的吸水及吸胀性能, 并由于木材改性剂在干燥后为黏稠状物质, 填充于木材内部结构中, 并与木材内部基团发生交联反应, 进而增强了木材的尺寸稳定性。



1. 素材横切面; 2. 改性材横切面; 3. 素材径切面; 4. 改性材径切面

图 2 素材及改性材切面扫描电镜

Figure 2 SEM of natural and modified wood

2.4 能量散射 X 射线光谱仪 (EDXA) 分析

图 3 是木材经过改性剂处理后的 EDXA 分析元素分布图。从图 3 中可以观察到: 改性前后木材中氮

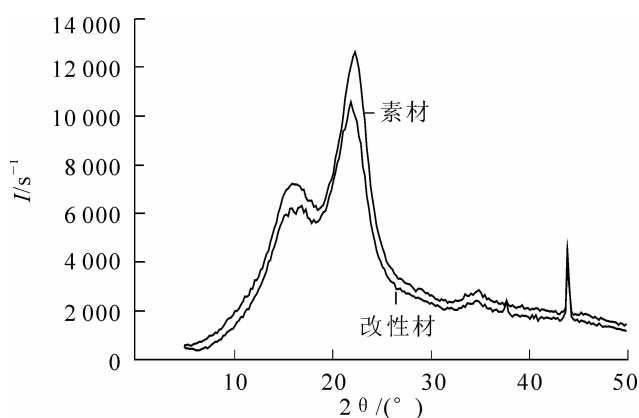
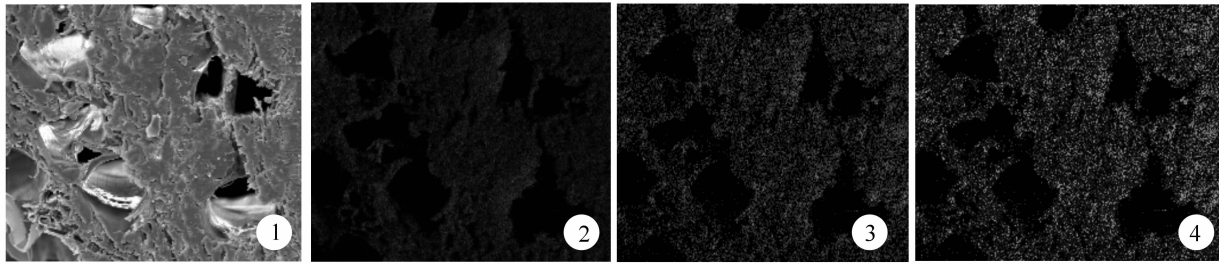


图 1 素材及改性材 X 衍射

Figure 1 X-ray diffraction diagram of natural and modified wood



1. SEM谱图；2. 碳(C)元素分布；3. 氮(N)元素分布；4. 氧(O)和氮(N)元素分布

图 3 木材表面的元素分布

Figure 3 EDXA analysis about element distribution of treated wood

(N)碳(C)氧(O)元素的摩尔分数及分布位置。从图 3 中可以看出：氮(N)元素均匀的分布在木材细胞壁及细胞间隙，甚至细胞腔内，同时能清楚的看出木材细胞的轮廓，说明改性剂在速生材内部分布均匀，并且在速生材细胞中与活性基团发生了聚合反应。经过化学处理后，木材中碳(C)元素为 58.78%(摩尔分数，下同)，氮(N)元素为 11.70%，氧(O)元素为 29.08%。

2.5 傅氏转换红外线光谱分析仪 (FTIR) 分析

图 4 为经过木材改性剂改性前后的木材的 FTIR 图谱。其中 $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 附近处为羟基的伸缩振动； $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 附近为 C—H 的伸缩振，包括 CH_3 ， CH_2 ； $1\ 726\ \text{cm}^{-1}$ 附近为 C=O 的伸缩振动(木聚糖乙酰基)； $1\ 596\ \text{cm}^{-1}$ ， $1\ 506\ \text{cm}^{-1}$ 附近为木质素苯环碳骨架的振动； $1\ 460\ \text{cm}^{-1}$ 对应为木质素、聚糖中的 CH_2 的弯曲振动，苯环的碳骨架振动； $1\ 424\ \text{cm}^{-1}$ 纤维素 CH_2 的剪式振动和木质素 CH_2 的弯曲振动； $1\ 374\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 329\ \text{cm}^{-1}$ 分别为 C—H 和 CH_2 的弯曲振动， $1\ 234\ \text{cm}^{-1}$ ~ $1\ 257\ \text{cm}^{-1}$ 为酰氧键的伸缩振动以及木质素酚醚键的振动； $1\ 103\ \text{cm}^{-1}$ 为 OH 缔合吸收带； $1\ 055\ \text{cm}^{-1}$ 为纤维素和半纤维素中 C—O 键伸缩振动。

通过对比改性前后木材的 FTIR 谱图可以得到，经过改性剂处理后的木材，羟基数量明显减少。其中 $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 附近 C—H 伸缩振动减弱， $1\ 726\ \text{cm}^{-1}$ 附近为 C=O 的伸缩振动(木聚糖乙酰基)消失， $1\ 596\ \text{cm}^{-1}$ 处苯环碳骨架振动加强， $1\ 245\ \text{cm}^{-1}$ 处半纤维素 CO—OR 键和木质素 Ph—O—R 振动也有所减弱， $1\ 103\ \text{cm}^{-1}$ 处羟基缔合吸收带减弱，说明木材改性剂不仅填充于木材细胞腔和细胞间隙之间外，还与木材内部的某些基团发生了交联反应。

3 结论

将木材改性剂通过脉冲式加压浸渍的方式对新鲜木材进行改性处理，对改性后的木材进行热压干燥处理。对改性前后的木材进行物理力学性能进行测定，并使用多种实验仪器对改性前后的木材进行表征。结果表明：经木材改性剂处理，木材密度、抗弯强度、顺纹抗压强度、吸水性能等物理力学强度有明显提高。通过 XRD，FTIR，SEM 及 EDXA 对改性前后的木材进行仪器表征充分证明：木材改性剂均匀地分布在木材细胞间隙、细胞壁以及细胞腔内，并与木材内部结构中的基团发生化学交联反应，降低了木材中羟基的数量，从而提高了其物理力学性能。

参考文献：

[1] 王恺，管宁. 森林资源保护和社会产品材料结构优化[J]. 木材工业，2000，14 (1)：3 - 4.

WANG Kai, GUAN Ning. Protection of forest resources and optimization of social products' material structure [J].

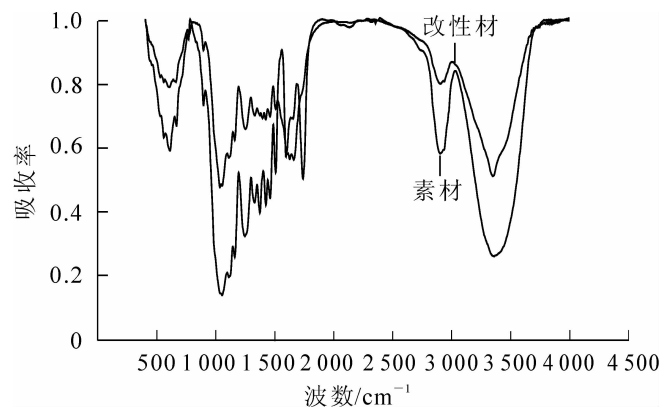


图 4 木材改性前后红外谱图

Figure 4 FTIR analyze of modified and natural wood

- China Wood Ind*, 2000, **14** (1): 3 - 4.
- [2] 涂登云, 江宁, 李睿, 等. 辐射松板材加速干燥工艺对材性的影响[J]. 林产工业, 2004, **31** (2): 34 - 37.
TU Dengyun, JIANG Ning, LI Rui, *et al.* Study on the technology of accelerating drying of radiata pine lumber and its affection on wood character [J]. *China For Prod Ind*, 2004, **31** (2): 34 - 37.
- [3] 鲍甫成, 吕建雄. 木材渗透性可控制原理研究[J]. 林业科学, 1992, **28** (4): 336 - 342.
BAO Fucheng, LÜ Jianxiong. A study on the principle of permeability control of wood [J]. *Sci Silv Sin*, 1992, **28** (4): 336 - 342.
- [4] ROWELL R M, ELLIS W D. Chemical modification of wood: reaction of methyl isocyanate with southern pine [J]. *Wood Sci*, 1979, **12** (1): 52 - 58.
- [5] WU Guofeng, JIANG Yifei, ZHANG Hao, *et al.* Chemical and physical changes for dimensionally stability of compressed wood [J]. *Adv Mater Res*, 2010, **129/131**: 46 - 49.
- [6] WU Yiqiang, HAYASHI K, LIU Yuan, *et al.* Relationships of anatomical characteristics versus shrinkage and collapse properties in plantation grown eucalyptus wood from China [J]. *J Wood Sci*, 2006, **52** (3): 187 - 194.
- [7] 龙传文, 龙博, 韦文邦. PF树脂对杉木浸渍与压缩工艺的研究[J]. 中国胶黏剂, 2008, **17** (4): 27 - 29.
LONG Chuanwen, LONG Bo, WEI Wenbang. Study on dipping and compressive process of Chinese fir by PF resin [J]. *China Adhes*, 2008, **17** (4): 27 - 29.

12项科研成果获浙江省第12届“科技兴林奖”

由浙江农林大学主持或参与合作完成的12项科研成果获得浙江省第12届“科技兴林奖”。其中,“竹林生态系统碳过程、碳监测与增汇技术研究”等3项成果获得一等奖,“木材多尺度图像采集和辅助识别及其应用”等5项成果获得二等奖,“安吉山川乡社会主义新农村示范”等4项成果获得三等奖。

从获奖成果的研究内容看,其选题均紧紧围绕学校中长期发展“1030”(10个重点领域,30个优先主题)战略重点,紧密结合浙江省林业产业发展实际,注重林业科学技术研究与推广应用,创新度高,着力在林业生产实践中应用新技术、推广新品种,生态效益、经济效益、社会效益显著,对于推进浙江省林业产业转型升级和林业现代化建设具有现实指导意义。

据悉,浙江省第12届“科技兴林奖”共有63个项目获奖,其中一等奖7项,二等奖22项,三等奖34项。