

马尾松塑化木研究*

林志勇 颜文礼

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

摘要 采用有机溶剂进行脱脂,经双氧水漂白的方法处理了马尾松,分别进行了单体和预聚物聚合及高聚物塑化改性.结果表明,刚性链高分子塑化改性的效果不理想,柔性链高分子和增塑聚合物塑化的木材,其冲击强度有明显提高,最大冲击强度比原木冲击强度高3.1倍.同时经塑化的木材尺寸稳定性、耐水性、防腐性均有明显的提高.

关键词 马尾松,塑化,木材改性

分类号 S 781.43

马尾松是一种速生树,是我国南方的主要树种之一.在我省林业中占有重要位置,其林木蓄积量占全省林木总蓄积量的59.4%,年伐量占木材生产的50%~60%.马尾松树纹优雅,清晰,用途广泛.但由于马尾松中含有大量松脂,随着使用时间的增加,松木里的松脂会逐渐溢出而被氧化,因此其颜色会逐渐变暗.同时由于其材质较疏松、机械强度低,抗冲击强度小,硬度小、耐候性差、尺寸稳定性差、易变形、易腐蚀等缺点,限制了其进一步的使用.目前只能作为低级木材使用.在我国目前森林资源严重不足的情况下,人们迫切希望能够把低级木材改性成为优质木,以满足多方面不断增长的需要,使马尾松价值成倍提高.因此马尾松改性便显得具有一定的实际经济意义.目前大家比较感兴趣的切实可行的方法是松木塑化、即塑化木(简称WPC)^(1~2).马尾松是一种多孔性树脂,其孔隙体积占木材体积的50%~80%,同时还含有大量松脂,为了使单体、预聚物、高聚物充分浸入,塑化改性之前须先脱脂.目前国内外多采用水煮、碱煮或水蒸汽蒸馏的办法进行脱脂^(2~4),其效果均不甚理想,而且碱处理易使木材失去光泽,变得暗淡难看.为此本文采用有机溶剂进行脱脂、双氧水漂白的方法处理了木材,进行了木材塑化,比较系统地研究了单体浸入聚合、预聚体、高聚物填充塑化改性马尾松的塑化效果.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

松木:南方松木,经有机溶剂进行脱脂、双氧水漂白处理.所使用单体苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸(MAA)和丙烯酸(AA)与溶剂均为CP级试剂.仪器:CHARY X CJ-40冲击机,河南承德仪器厂生产.

* 本文1994-11-15收到

脱脂木冲击强度与原木冲击强度之比(σ_1/σ_0)=1.10.

1.2 性能测试

1.2.1 抗冲击强度

抗冲击强度公式 $\sigma=A/(a \cdot b)$,其中 A 为样品吸收的冲击能, ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$); a, b 分别为样品的宽度和高度, (m). 每个冲击强度值均为五根松木冲击强度的平均值.

1.2.2 木块增重率

木块增重率公式 $G=\frac{G_2-G_1}{G_1} \times 100\%$,其中 G_1 为塑化前脱脂木块重量, G_2 为塑化木重量. 样品称量前均在 100°C 烧至恒重. 每个增重率均为五根木块增重率的平均值.

1.2.3 木块吸水性和湿胀性

按GB 1934-80进行. 吸水性公式 $W=\frac{W_2-W_1}{W_1} \times 100\%$,其中 W_1 为试样干燥后重量, W_2 为试样吸水后重量. 每个 W 值均为五根木块 W 的平均值.

湿胀性公式 $H=\frac{H_2-H_1}{H_1} \times 100\%$,其中 H_1 为试样干燥后的尺寸, H_2 为试样吸水后的尺寸. 每个 H 均为五根木块的 H 的平均值.

1.3 塑化条件

经过脱脂、漂白处理的木材浸入配制好的单体塑化液中, 室温塑化40 min. 每种单体塑化液均含过氧化苯甲酰和N,N-二甲酰胺. 熔融样是塑化后的木块再经 200°C 熔融0.5 h而成的. 抽真空样品是在真空度为6.67 kPa抽完空气后加入塑化液制成的. 其余塑化木样品均为常压加入塑化液而成的.

2 结果与讨论

2.1 单体浸入聚合塑化体系

材料的冲击强度与分子柔韧性有关. 脱脂木冲击强度比原木冲击强度大($\sigma_1/\sigma_0=1.10$), 主要是因为脱脂木含有的脆性分子——松脂量较少, 应力集中点少, 同时脱脂后的木材, 空隙较多, 木材纤维素分子链节活动空间增大, 因此韧性增加所致.

表1~2分别为木材经St/MA, St/MMA, St/MAA, St/MMA/MAA体系室温塑化处理, 熔融处理、含邻苯二甲酸二丁酸(DBP), 抽真空塑化处理的冲击强度. 由表可见, 木材填充刚性高分子PSt, PMMA, PAA, PMAA等, 不但冲击强度没有提高, 甚至下降, 这与原木中松脂含量高、冲击强度小相似. 同时由于木材孔隙中空气阻碍单体浸入, 使填充量减少, 空气中的氧及单体中的阻聚剂对单体聚合起阻聚作用, 使单体不能充分聚合也有关. 加入 $w=6\%$ 的

表1 木材塑化的 σ/σ_0

木材处理方式	$w_{\text{PSt}}/w_{\text{TAA}}$					$w_{\text{PSt}}/w_{\text{PMMA}}$		
	2:1	3:1	4:1	5:1	1:1	2:1	3:1	1:2
聚合物熔融	0.93	0.63	0.66	—	0.92	1.17	0.87	0.98
预聚体聚合	0.75	0.87	0.75	0.86	0.74	0.82	1.17	0.89
单体聚合 ^①	{ 木材未抽真空							
	—	1.24	1.34	—	—	1.30	—	—
单体聚合 ^①	{ 木材经抽真空							
	—	1.36	1.58	—	—	1.52	—	—

① 单体聚合, DBP的质量分数为6%

DBP 后,冲击强度有明显提高,其抽真空样效果更佳.抽真空样 $w_{\text{PSI}}/w_{\text{PMA}}$ 为 4 : 1, $w_{\text{PSI}}/w_{\text{PMMA}}$ 为 2 : 1, DBP 质量分数各为 6% 时其冲击强度较原木均提高了 50 %.可见增塑剂的加入使刚性高分子链段活性提高,从而使木材冲击强度提高.塑化后再熔融样冲击强度提高不大是因为填充物仍为刚性高分子.可见要获得较好的塑化效果须采用柔性聚合物,同时要尽可能提高填充量.

2.2 预聚物填充塑化体系

表 3 是以二甲苯为溶剂,按重量比 1 : 1 将环氧树脂溶解,加入相对环氧树脂的一定质量数值的固化剂乙二胺及乌洛托品的塑化结果.由表可见,环氧树脂塑化对松木冲击强度提高不明显,基本上与脱脂木冲击强度相当.这是由于填充物仍是刚性高分子的原故.

2.3 高聚物填充塑化体系

表 4 是填充高聚物塑化的体系.塑化液分别是质量分数为 5% 尼龙 6/甲酸溶液、质量分数为 5% 涤纶(PET)/2 : 3 苯酚/二氯乙烷溶液、质量分数为 5% 乙烯-酯酸乙酯共聚物(EVA, 其中 VA 质量分数为 25 %)/二甲苯溶液,质量分数为 5 % EVA(其中 VA 质量分数为 40 %)/二甲苯溶液.

表 4 木材经高聚物塑化的 σ/σ_0

木材处理方式	5 % 尼龙 6/甲酸溶液	5 % PET/2 : 3 苯酚/ 二氯乙烷溶液	5 % EVA/二甲 苯溶液	5 % EVA/二甲 苯溶液
木材未抽真空	1.06	1.30	2.10	2.94
木材经抽真空	1.27	1.49	2.49	3.10

由表可见,填充尼龙 6, PET 也能提高木材的冲击强度.填充非晶、柔软性的 EVA (VA 含量 40 %), 抽真空填充时木材冲击强度比原木提高 2.1 倍, 不抽真空填充时也能提高 1.94 倍, 可见要使塑化木冲击强度有明显提高、必须填充非晶柔韧性高分子.这种方法比低分子单体浸入聚合、预聚物填充塑化对木材冲击强度的改善有明显的优势.

2.4 塑化木的吸水性及湿胀性

原木、脱脂木、塑化木吸水性及湿胀性见表 5, 由表可知, 塑化后木材的吸水性及湿胀性得到了明显的改善, 塑化后的木材吸水性约是原木的 1/5, 脱脂木的 1/10. 这与木材内部孔隙度相对应. 脱脂木孔隙度最大, 原木次之, 塑化木由于高聚物的填充、表面孔隙度最小, 因此塑化木吸水性及湿胀性最小, 木材的尺寸稳定性也最好. 同时由于高聚物的填充、使塑化木更具有防腐性.

表 2 木材经 PSt/PMMA,
PSt/PMMA/PMMA 塑化的 σ/σ_0

$w_{\text{PSt}}/w_{\text{PMMA}}$		$w_{\text{PSt}}/w_{\text{PMMA}}/w_{\text{PMMA}}$	
2 : 1	3 : 1	1 : 2 : 1	2 : 1 : 1
0.74	0.86	0.72	0.87

表 3 木材经环氧树脂塑化

木材处理方式	σ/σ_0
2% 乙二胺	1.10
4% 乙二胺	0.77
6% 乙二胺	1.17
10% 乙二胺	1.10
2% 乌洛托品	1.04
6% 乌洛托品	1.30

表5 原木脱脂木 PMMA 塑化木的吸水性及湿胀性(%)

类别	t/d											湿胀性		
	0.5	1	2	3	4	5	7	9	12	15	20	弦向	径向	顺纹方向
原木	26.7	35.0	40.8	45.6	50.1	54.0	63.0	66.4	70.1	73.8	80.7	18.1	25.0	2.9
脱脂木	51.1	69.0	84.7	94.1	103.5	115.7	128.1	135.9	141.5	144.8	145.1	35.7	47.6	3.3
MMA 塑化木	5.8	7.5	8.7	9.6	10.5	11.3	11.9	12.8	13.6	14.3	14.9	7.2	15.8	0.6

参 考 文 献

- 1 邱威杨. 松木改性研究. 林产工业. 1986, 5: (2) 2~3
- 2 山德尔曼 W 著. 天然树脂、松节油、木浆浮油化学和工艺学. 万定选等译. 北京: 中国林业出版社. 1982, 118~200
- 3 李齐贤, 刘恢绪. 松香生产技术问答. 北京: 中国农林出版社. 1983. 8~12
- 4 斯耶斯特勒姆埃罗著. 木材化学. 王佩卿等译. 北京: 中国林业出版社, 1985. 91~105

A Study of Plasticizing Wood of Masson Pine

Lin Zhiyong Yan Wenli

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract A study is made on Masson pine (*Pinus massoniana*)-plastics composite. After degreasing with organic solvent and bleaching, Masson pine is subjected to monomer, prepolymer and polymer modification. As shown by the results, the plasticizing wood modified by polymer with flexible chain shows a higher impact strength up to 3.1 times than that of the log, and it shows also a significant increase of dimensional stability, water-resistance property and rot-resisting property; while the one by polymer with rigid chain shows but insignificant effect.

Keywords Masson pine (*Pinus massoniana*), plasticization, modification