

三聚氰胺甲醛气凝胶-木材复合材的性能分析

李君, 邱坚, 秦磊, 谢序勤

西南林业大学材料工程学院, 云南省木材胶黏剂及胶合制品重点实验室, 昆明 650224

摘要 采用真空加压浸注法将三聚氰胺甲醛(MF)溶胶填充于木材内部,并经超临界干燥可得MF气凝胶-木材复合材。扫描电镜(SEM)显示, MF气凝胶在木材内部呈三维网络结构, X射线衍射仪(XRD)分析结果表明, MF气凝胶的填充也对木材的结晶特性并无破坏。傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)分析表明, MF气凝胶和木材之间可通过化学实现有机结合, 制备的复合材热稳定性有较大提高。对MF气凝胶/木材复合材的物理力学性能的检测分析表明, 其具有良好的尺寸稳定性、优良的力学性能和热稳定性。

关键词 三聚氰胺甲醛气凝胶; 木材; 复合材料

中图分类号 TQ050.4*25

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.h1.012

Performance Analysis of Melamine-formaldehyde Aerogel-wood Composite Materials

LI Jun, QIU Jian, QIN Lei, XIE Xuqin

Yunnan Key Laboratory of Wood Adhesives and Glue Products; College of Materials Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China

Abstract Wood/melamine-formaldehyde (MF) aerogel composite was obtained by vacuum impregnation and drying with supercritical fluids. The result of scanning electron microscopy shows that MF aerogel in the wood has a network structure. The result of X-ray diffraction indicates that the filling of MF aerogel in the wood would not destroy the crystallization structure of the latter. Because of chemical bonding between MF aerogel and the wood, which was proved by Fourier transform infrared spectroscopy, the resulting composite has better heat resistance. The analysis of the physical and mechanical performance of the composite shows that it has satisfactory dimensional stability and mechanical properties.

Keywords MF aerogel; wood; composite

将有机气凝胶导入木材,尤其是轻质木材中,利用超临界流体干燥,使留驻在木材中的有机体保持纳米尺度的气凝胶网络结构,形成木材-有机纳米气凝胶复合材料,从而改善气凝胶的脆性,同时赋予木材纳米材料的特性,并在此基础上研究其相关的机理、特性及应用方法,是有意义和前景的。三聚氰胺-甲醛气凝胶化学结构稳定,不发生氧化反应而变色,因而具有良好的光学性能^[1-3];并且MF气凝胶体系的反应单体官能度较高,使产品气凝胶具有较好的机械力学性

能,有利于加工成型^[4-6]。本研究对三聚氰胺甲醛气凝胶/木材复合材的热化学、物理、老化等性能进行检测和分析,为木材的功能性改良途径进行探索和实践。

1 材料及方法

1.1 试验材料

木材试件: 试材树种为西印度轻木(*Ochroma lagopus Swartz*),采自云南省西双版纳景洪县勐仑镇,三聚氰胺(M),

收稿日期: 2013-12-22; 修回日期: 2014-01-27

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31270397); 云南省自然科学基金项目(2008CD138)

作者简介: 李君, 副教授, 研究方向为木质复合材料, 电子邮箱: leejunswfu@qq.com

引用格式: 李君, 邱坚, 秦磊, 等. 三聚氰胺甲醛气凝胶-木材复合材的性能分析[J]. 科技导报, 2014, 32(4/5): 74-78.

甲醛(F),蒸馏水,NaOH,稀HCl溶液,10%的乙酸溶液,丙酮等。

1.2 试验仪器与设备

反应釜,CO₂超临界萃取装置,压力真空浸渍罐(定制),氮气减压器(YQD-37A,西安市自动化仪表厂),傅立叶变换红外光谱仪(FIR),Magna IR560,美国 Nicolet 公司;扫描电镜(SEM),Qunata 200,美国 FEI 公司;SEM 上装配的能谱仪(EDXA),ELIONIX ERA-8800FE,日本 Elionix 公司;热稳定性分析(TG-DSC),STA449 TG-DSC,德国耐驰公司;X射线衍射仪(XRD),Rigaku, D/MAX 2200,日本理学公司;动态接触角测定仪,DSA10MK2G140,德国 Kruss 公司;自制紫外加速老化箱;手持式分光光度计,NF-333,日本 Nippon Denshoku 公司等。

1.3 试验方法

1.3.1 MF气凝胶的制备

MF气凝胶制备包括溶胶-凝胶、溶剂交换、超临界干燥等过程。将三聚氰胺和甲醛以物质的量之比1:4混合并与适量的蒸馏水一并加入反应器中,以NaOH作初始反应催化剂,于40~50℃搅拌,待三聚氰胺完全溶解后用稀HCl调节pH值至1.5~2.0,置于一次性尿杯中升至75~95℃继续反应,使其凝胶。为了进一步促进凝胶交联提高强度,将凝胶从一次性尿杯中取出后于10%的乙酸溶液中浸泡2 d。为了使凝胶孔内的溶剂能够更好地与CO₂交换,将后处理的水凝胶用丙酮交换3 d(每隔12 h换一次溶剂),得到充满丙酮的湿凝胶。

为了减少自然干燥过程中凝胶微孔内表面张力的存在而造成气凝胶孔洞收缩、塌陷及开裂,从而保持MF气凝胶的网络结构,通常采用CO₂超临界干燥湿凝胶样品。

1.3.2 MF气凝胶-木材复合材的制备

MF气凝胶-木材复合材也采用真空/加压浸注工艺,通过采用NDJ-79型旋转黏度计对最优条件下MF与酚醛树脂(RF)溶胶液黏度的测量可以发现,MF和RF溶胶的黏度分别为450和530 mPa·s,MF溶胶的黏度较RF溶胶的要小,采用RF溶胶的浸注工艺参数可以满足MF浸注的要求,故以前真空度为0.03 MPa,前真空持续时间为30 min,浸注压力范围为1.0 MPa,保压时间为1.5 h,后真空度为0.09 MPa,后真空时间为10 min,为MF注入工艺,用增重率测定可以看出在该工艺下素材增重12.8%。

之后将该浸注工艺下得到的样品封装于一次塑料杯中,95℃的恒温水浴环境中静置凝胶化反应20 h后取出浸泡在稀酸溶液(5%~10%乙酸)中,45~50℃的恒温水浴中保温48 h进行老化。然后用丙酮交换至含水量为6000 mg/L,最后进行超临界CO₂流体干燥,得到MF气凝胶-木材复合材。

2 MF气凝胶-木材复合材制备及性能分析

2.1 MF气凝胶-木材复合材的微观形貌分析

图1给出了MF气凝胶-木材复合材不同部位和不同放大倍数的微观特征的SEM图。从图1可以看出,在低倍数下木材的微观形貌变化不大(图1(a)),而在高倍数下可以清晰看

出木材表面附着有一层均匀MF气凝胶网络(图1(b)),纤维细胞和射线细胞,交叉场纹孔和弦面壁上导管间纹孔(图1(b)~(d))都处于填充或半填充状态。这些MF气凝胶网状结构与木材界面通过物理吸附和化学键结合力作为木材中空隙的支架结构,根据处理前后绝干木材的质量计算可得MF气凝胶的注入量约为1.7%。这些填充的气凝胶网络的直径范围约为20 nm左右。由于木材微观特征的孔隙使得水分更易进入木材导致尺寸变化,而现在木材细胞壁上的这些微观特征的孔隙都被MF气凝胶网络交联支撑,故此木材的尺寸稳定性可能会得到大大提高,这对于木材的实际应用具有非常重要的意义。为验证MF气凝胶-木材复合材的尺寸稳定性,对该材料进行了90 d泡水试验和不同含水率条件下木材尺寸变化的测定。

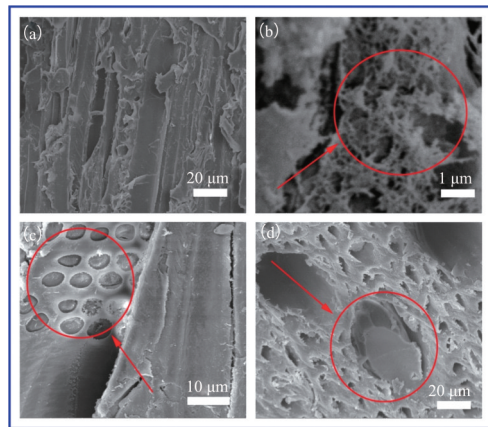


图1 MF气凝胶-木材复合材不同区域和不同倍数下的SEM图

Fig. 1 SEM images of MF aerogel-wood composites

2.2 MF气凝胶-木材复合材的结晶特性分析

从图2可知,木材素材XRD谱图 2θ 分别为16.5°和22.5°,这是木质纤维素的特征衍射峰,可以采用面积法估算出素材的结晶度为73.53%。而在该复合材料的XRD谱图上这2个特征峰没有明显的变化,结晶度为71.32%,说明木材的结晶结构在MF的填充过程中没有遭到明显破坏,主要以物理填

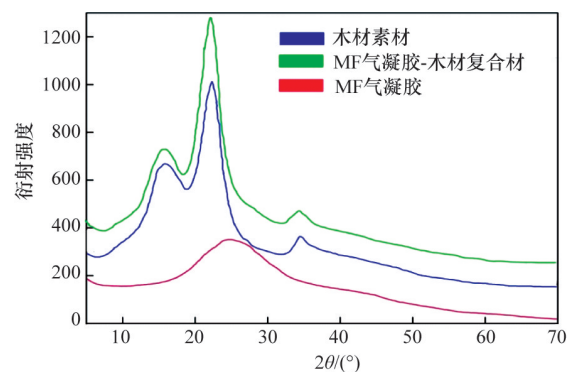


图2 木材素材、MF气凝胶、MF气凝胶-木材复合材的XRD谱图

Fig. 2 XRD patterns of the control wood, MF aerogel and MF aerogel-wood composites

充为主,由于木材的木质素存在苯酚结构,也可以参与三聚氰胺和甲醛化学交联,使结晶度略微有所下降。但复合材料没有因MF的加入显现出新的衍射峰,这一方面是由于加入量不大,另一方面是由于MF的无定型结构峰强度较弱引起的。

2.3 MF气凝胶-木材复合材料的化学结构分析

图3给出了处理前后木材的傅里叶变换红外光谱。在木材和复合材料中都存在 3400 cm^{-1} 处羟基或者吸附水中的O—H伸缩振动吸收峰和 2930 cm^{-1} 和 2860 cm^{-1} 处—CH₃的非对称及—CH₂的对称伸缩振动吸收峰,并且在指纹区相似,MF由于填充量有限,对木材红外谱图影响不大,结合XRD分析进一步说明木材在MF凝胶注入以后化学形态没有受到较大的影响,但是在O—H伸缩振动吸收峰处处理后的木材样品峰值明显变窄,表明MF和木材的结合不是单纯的物理填充,还存在羟基键的氢键结合。

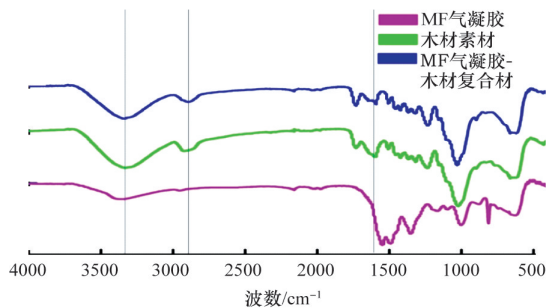


图3 木材素材、MF气凝胶、MF气凝胶-木材复合材料的FTIR谱图
Fig. 3 FTIR spectra of the control wood, MF aerogel and MF aerogel-wood composites

2.4 MF气凝胶-木材复合材料的热稳定性分析

从图4可以看出,复合材料与木材的热失重曲线相似,在 90°C 附近开始出现第1个失重平台,这是由于自身吸附的小分子散失导致,当温度达到 300°C 左右出现第2个主失重区,这个区主要是由于高分子的裂解产生的。从样品的最大失重区的起始温度可以发现,由于木材与MF结合,其热稳定性有所提高,介于MF气凝胶和木材之间。

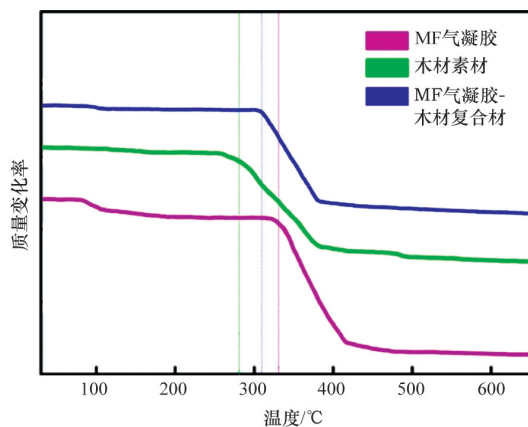


图4 木材素材、MF气凝胶、MF气凝胶-木材复合材料的TG曲线
Fig. 4 TG curves of the control wood, MF aerogel and MF aerogel-wood composites

2.5 MF气凝胶-木材复合材料的物理性质及力学性能

图5给出了木材素材和MF气凝胶-木材复合材料泡水90 d中的吸水率变化。两种试样的初始含水率均为7.3%,从图中可以看出,随着浸泡时间的延长,木材素材和MF气凝胶-木材复合材料的质量都不断增加。而MF气凝胶-木材复合材料经过90 d冷水浸泡后,质量增加只有67.5%;而木材素材的吸水率高达211.8%,吸水率减少了3.1倍之多。将吸水率与浸泡时间进行二次回归后发现二者有着良好的二次回归关系($R^2=0.988$),回归方程式 $y=-0.007x^2+1.289x+8.175$,这可为MF气凝胶-木材复合材料吸水率的变化提供相应的数学模型。

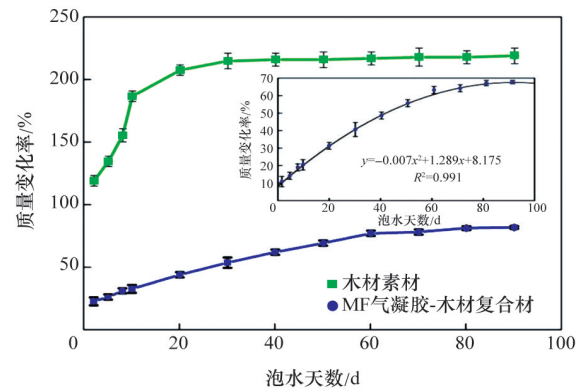


图5 木材素材和MF气凝胶-木材复合材料在泡水90 d中的质量变化率

Fig. 5 Weight percentage change of untreated control wood and MF-aerogel-wood composites during 90 days of water immersion test

图6给出了木材素材和MF气凝胶复合材料在长期泡水情况的径面、弦面和体积尺寸变化。从图6可以看出,当木材内细胞空腔被MF气凝胶填充后,木材的各尺寸变化明显减小。尺寸变化的结果表明,MF气凝胶-木材复合材料具有一定的耐水性,进一步说明MF气凝胶网络状结构对木材中的管胞空隙有支撑作用。

对不同相对湿度下(20%~90%)的木材素材和MF气凝胶-木材复合材料的吸湿量、弦向和径向尺寸的变化进行测试分析。图7给出了不同湿度下两种木材的平衡含水率(EMC),从图7(a)可以看出,木材素材的EMC在任何湿度下都高于MF气凝胶-木材复合材料。木材素材的最大EMC是接近纤维饱和点,而MF气凝胶-木材复合材料在12%左右。

图7(b)给出了木材素材和MF气凝胶-木材复合材料在不同的湿度条件下,经过90 d平衡后的质量百分比变化。当相对湿度小于40%时,MF气凝胶-木材复合材料的质量没有显著变化,超过40%相对湿度后,木材质量成线性增加,最大质量变化约11%,这表明MF气凝胶可以大大减少不同湿度条件下木材对水蒸气的吸收。图7(c)给出了木材素材和MF气凝胶-木材复合材料在不同相对湿度下,经过90 d平衡的体积收缩率的变化,从图中可以看出,与木材素材相比,改性木材在

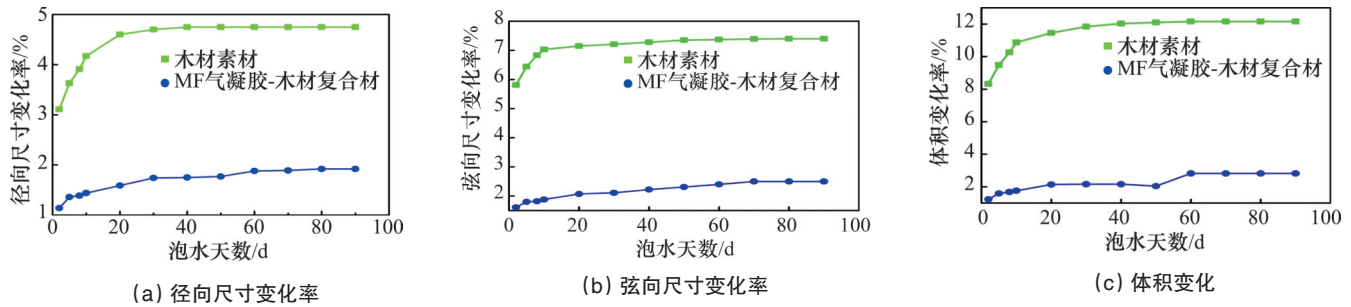


图6 木材素材和MF气凝胶-木材复合材在泡水90 d中的径向尺寸、弦向尺寸和体积变化率

Fig. 6 Thickness swelling (TS) in the radial direction and the tangential direction and volumetric change of untreated control wood and MF aerogel-wood composites during 90 days of water immersion test

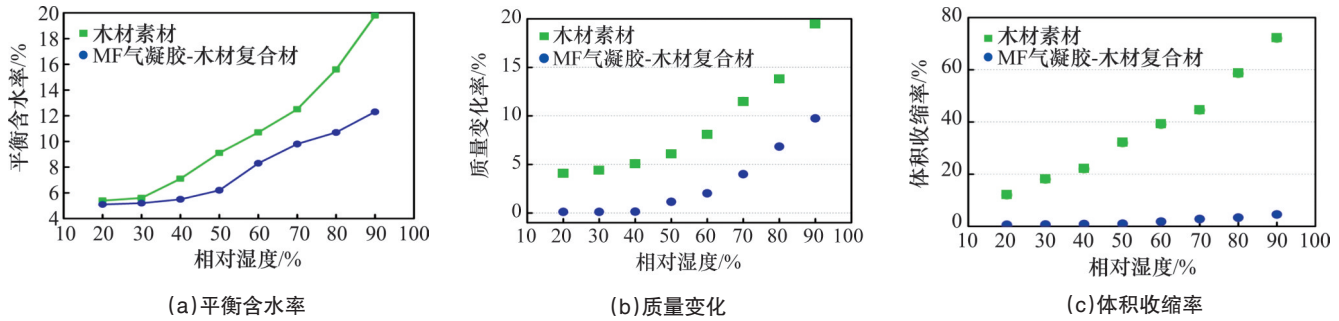


图7 不同相对湿度下木材素材和MF气凝胶-木材复合材的平衡含水率、质量变化和体积收缩率

Fig. 7 Equilibrium moisture content, weight percentage change and difference in volumetric relative swelling between the untreated control wood and MF aerogel-wood composites due to water vapor absorption in different relative humidity conditions

不同相对湿度下的体积变化很小。图8给出了MF气凝胶-木材复合材的体积收缩率与相对湿度间的关系,可以发现其尺寸在相对湿度50%以下和50%以上都满足两个线性拟合关系,50%以下拟合方程为 $y=0.014x+0.304$, $R^2=0.984$, 体积收缩率几乎无变化;40%以上拟合方程为 $y=0.087x-3.362$, $R^2=0.985$, 体积收缩率增加幅度开始增大。

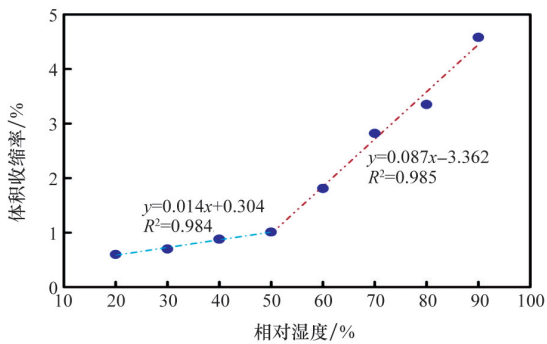


图8 不同相对湿度下MF气凝胶-木材复合材体积收缩率线性拟合图

Fig. 8 Linear fitting graph of MF aerogel-wood composites due to water vapor absorption in different relative humidity conditions

对素材杨木和MF气凝胶-木材复合材进行了力学强度测试,结果发现,与对照组杨木(静曲强度(MOR)为55.72 MPa,弹性模量(MOE)为4298.8 MPa)相比, MF气凝胶-木材

复合材的MOR为75.61 MPa, MOE为6526.9 MPa,有明显的提升。这是由于MF气凝胶填充到木材的细胞空腔中与本体木材通过物理和化学作用力结合,对木材起到了一定的支撑和加强作用,故木材的力学强度得到了一定的提升。

2.6 MF气凝胶-木材复合材的加速老化试验性能分析

图9给出了素材杨木和MF气凝胶-木材复合材的宏观图像。和素材相比, MF气凝胶-木材复合材对于木材本色影响不大。其中,与素材相比, L^* , a^* , b^* 值(L^* 表示明度, a^* 表示从红色至绿色的范围, b^* 表示从黄色至蓝色的范围)分别为0.05、1.12和2.10。

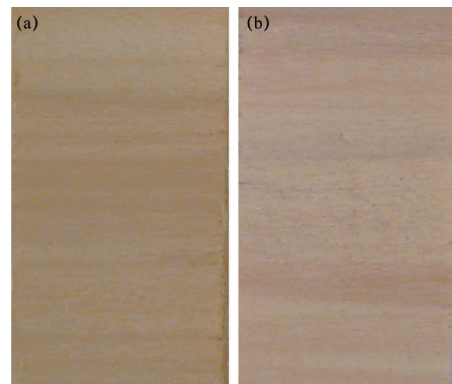


图9 木材素材(a)和MF气凝胶-木材复合材(b)的宏观图像
Fig. 9 Camera images of the control wood (a) and MF aerogel-wood composites (b)

图10给出了木材素材和MF气凝胶-木材复合材的颜色随着紫外线辐照时间的变化趋势。在图10(a)中,木材素材的 Δa^* (a^* 的变化值)随着紫外灯辐照时间的延长,其表面颜色变得越来越红;MF气凝胶-木材复合材的 Δa^* 值呈现与素材的变化相似,但是,MF气凝胶-木材复合材的 Δa^* 值却略有

下降,从 Δb^* 值(b^* 的变化值)的变化趋势来看,木材素材与复合材的变化趋势也相近,都朝向黄色方向偏移。而从 ΔL^* 值的变化趋势来看,木材素材和MF气凝胶-木材复合材都朝向暗轴方向变化。结合 ΔE^* (色差值,反应变色程度的大小)进一步说明MF气凝胶的加入对木材的影响不大。

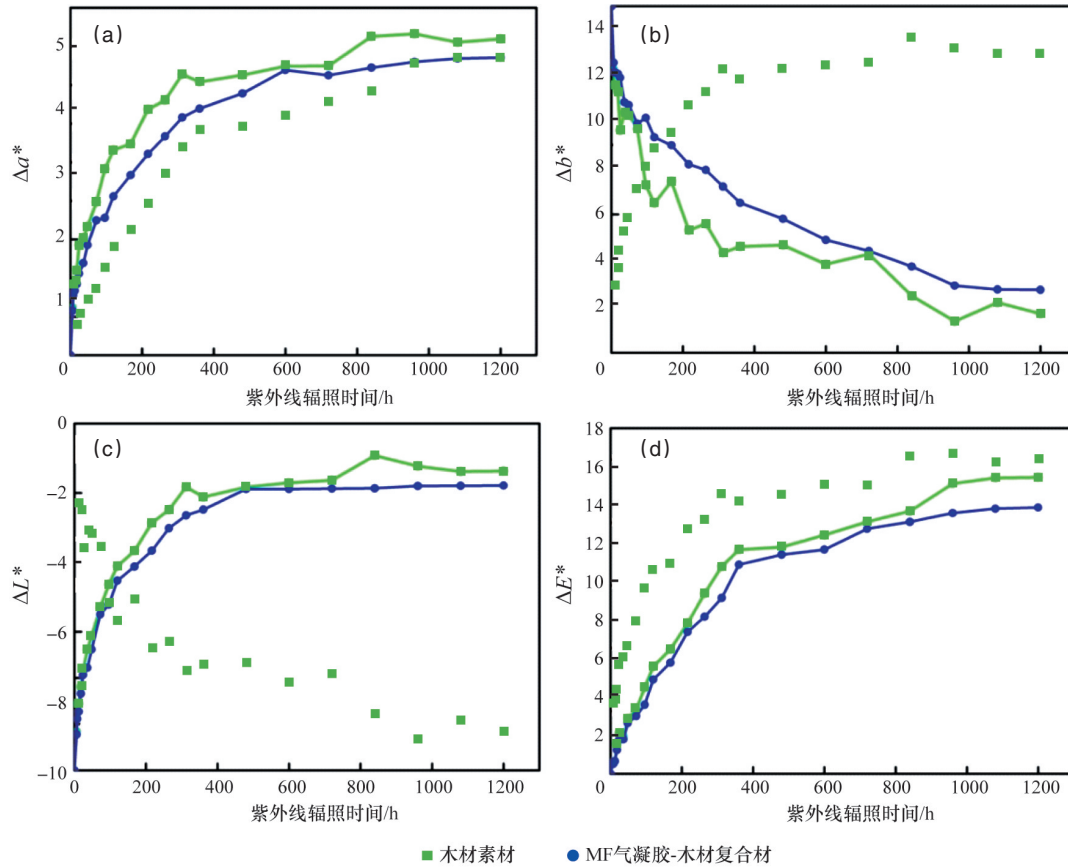


图10 木材素材和MF气凝胶-木材复合材的 Δa^* , Δb^* , ΔL^* 和 ΔE^* 变化

Fig. 10 Variation tendency of Δa^* , Δb^* , ΔL^* , and ΔE^* of the control wood and MF aerogel-wood composites

3 结论

本研究通过对三聚氰胺甲醛气凝胶/木材复合材的热化学、物理、老化等性能进行分析和表征,得出以下结论。

1) MF的填充对木材的宏观色泽影响不大,具有均匀的网状填充结构。

2) 木材的结晶结构在MF的填充过程中没有遭到明显破坏,气凝胶在木材中主要以物理填充为主。

3) 红外光谱图中O—H伸缩振动吸收峰处复合材的峰值较素材明显变窄,表明MF和木材的结合不是单纯的物理填充,还存在羟基键的氢键结合。

4) MF气凝胶/木材复合材的热稳定性较素材有一定的提高。

5) MF气凝胶/木材复合材的尺寸稳定性和力学性能较素材有较大提高,具有一定的抗紫外老化的能力。

参考文献(References)

[1] Kistler S S. Coherent Expanded Aerogels and Jellies[J]. Nature, 1931,

127: 741-744.

[2] Pekala R W, Stone R E, Chen C. Low-density resorcinol-formaldehyde aerogels for direct-drive laser inertial confinement fusion targets[J]. Polymer Preparation, 1988, 6(4): 2559-2563.

[3] Pekala R W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde[J]. Journal of Materials Science, 1989, 24: 3221-3225.

[4] Lu X, Arduini-Schuster M C, Kuhn J. Thermal conductivity of monolithic organic aerogels[J]. Science, 1992, 255(5047): 971-972.

[5] 卢芸, 孙庆丰, 李坚. 高频超声法纳米纤丝化纤维素的制备与表征[J]. 科技导报, 2013, 31(15): 17-22.

Lu Yun, Sun Qingfeng, Li Jian. Preparation and characterization of nanofiber films and foams based on ultrasonic nanofibrillated cellulose from wood[J]. Science & Technology Review, 2013, 31(15): 17-22.

[6] 邱坚, 李坚. 纳米科技及其在木材科学中的应用前景(I)—纳米材料的概况、制备和应用前景[J]. 东北林业大学学报, 2003, 31(1): 1-5.

Qiu Jian, Li Jian. The application prospects of nano-st in the wood science(n): Nano material survey, preparation and application prospects [J]. Journal of Northeast Forestry University. 2003, 31(1): 1-5.

(责任编辑 吴晓丽)