

原位聚合制备木材/羟甲基脲复合材料及其表征

武国峰, 郎倩, 陈鹤予, 姜亦飞, 蒲俊文*

北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083

摘要 以杨木生材为原料, 采用原位聚合方法制备木材/羟甲基脲复合材料。羟甲基脲在脉冲式压力的作用下浸渍到木材内, 在热压干燥过程中, 经过原位聚合制备木基复合材料。根据国标对改性前后的木材化学成分进行了分析, 并利用 X 射线光电子能谱(XPS)、核磁共振分析(^{13}C -NMR)、EDXA 对改性前后木材中碳和氮元素含量、分布以及官能团变化进行了表征。结果表明木材化学处理后热水抽提物、苯醇抽提物含量提高了 187.43% 和 230.87%, 木素和综纤维素含量降低了 26.55% 和 26.39%, XPS 分析表明改性材 O 与 C 原子的浓度比增加了 9.4%, N 元素含量增加了 137.2%, ^{13}C -NMR 分析表明羟甲基脲与木材结构中的羟基发生了化学反应, 减少了羟基的含量, 醚键含量增加, EDXA 图谱说明了该处理方法可以得到浸渍均匀的改性材, 而且氮元素均匀的分布在木材细胞壁及细胞间隙中。

关键词 速生杨; 羟甲基脲; 原位聚合; 性能表征

中图分类号: TQ35 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)11-3078-05

引言

木材是由各种细胞结构组成的多孔性材料, 是天然的综合材料, 由纤维素、木质素和半纤维素三种主要成分及抽出物和无机物组成的网络结构。各种组分相互贯穿, 这种结构强化了木材的使用特性^[1]。木材具有一定的渗透性, 对于渗透性好的阔叶材, 液体可沿纵向轻易浸入到几米距离, 横向上也能浸入到几厘米。浸渍液在木材中的分布依木材单元构造不同而不同, 如导管分子、木纤维以及早、晚材等, 浸渍剂在木材中分布会显著影响浸渍后木材产品的使用性能^[2]。木材具有的诸多空隙, 如细胞腔, 细胞间隙, 纹孔, 细胞壁内部的微毛细管, 为水分或液体的进入提供了通道和场所^[3]。木材原位聚合即是利用木材本身的这种特性首先浸渍木材, 然后在热的作用下引发浸渍物发生聚合反应。浸渍物与木材组分发生交联反应, 经过热处理之后, 不仅物理力学性能不会降低, 还提高了尺寸稳定性等特性^[4]。这是由于浸渍物浸入细胞壁后会占用原来木材吸附水分可能占用的内部间隙, 从而减少了水分进入的可能, 常用的小分子为水溶性热固性胶或乙烯基等有机单体浸渍入木材的空隙内, 并在一定条件下聚合、固化, 进而与木材原结构一起形成网状结

构, 从而具有强化木材的作用^[2, 5]。

目前常用的木材浸渍方式是首先将木材板材进行干燥, 进而对干燥材采取真空加压浸渍方式, 多选择小分子量的树脂进行浸渍处理^[6]。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^[7]。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, 并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, 8]。资料估计木材中微孔隙的直径范围在 0.4~100 nm, 至少在膨胀状态下这些细胞壁微孔隙的体积可以容纳无机盐分子及一些溶液中的单体和低聚物, 使这些物质能够在木材干燥后与木材结合在一起, 从而改变木材的防腐、阻燃及尺寸稳定性等性质^[9]。

本研究利用木材本身的多孔性的特性, 突破了常规的木材干燥后加压真空浸渍和二次干燥的方法^[10], 使用脉冲式浸渍机对新鲜的速生杨原木生材浸渍处理, 浸渍液为水溶性且相对分子量较小的羟甲基脲, 该预聚体能够在一定的压力作用下沿着木材导管组织、木纤维及木射线等扩散进入细胞壁并使木材增容, 经过干燥过程去除水分, 预聚体因热作用而固化, 并与木材组分发生了交联作用, 发生原位聚合反应

收稿日期: 2011-01-23, 修订日期: 2011-05-10

基金项目: 国家“十一五”科技支撑项目(2006BAD32B03), 北京市优秀博士学位论文指导教师科技项目(YB20091002201), 北京林业大学科技创新计划项目(BLYJ201106)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

生成不溶于水的聚合物,从而提高了木材的强度。

1 实验部分

1.1 原材料

新鲜的意杨原木,采于北京。羟甲基脲为实验室自制,制备方法见文献[11]。尿素,甲醛,氨水,氯化铵,醋酸及环六亚甲基四胺由西陇化工股份有限公司购买(均为分析纯)。

1.2 材料制备

用于浸渍的原木规格为 $\phi 20\text{ cm} \times 100\text{ cm}$,将原木夹紧在脉冲式浸渍机中间,在脉冲式压力(0.7~0.8 MPa)的作用下,将定量的木材改性浸渍液浸渍到木材内部(单根耗时 25 min)^[12]。浸渍后的原木加工成板材,规格为 $14\text{ cm} \times 7\text{ cm} \times 100\text{ cm}$ (宽 \times 厚 \times 长),在自制的热压干燥窑内完成干燥处理,干燥温度从室温按一定的干燥基准逐渐升温到 $130\text{ }^\circ\text{C}$,时间为 4~5 d^[13]。

1.3 测试分析方法

1.3.1 化学成分分析

化学处理前后的木材试样劈成小木棒,之后在粉碎机中磨至全部能通过 40 目筛而不通过 60 目筛的木粉,备用。热水抽合物含量参照 GB/T 2677.4—93 进行测量;苯醇抽合物参照 GB/T 2677.6—94 进行测量;木素含量参照 GB/T 2677.8—94 进行测量;综纤维素参照 GB/T 2677.10—95 进行测量;水分含量参照 GB/T 2677.2—93 进行测量。

1.3.2 X 射线光电子能谱测定

仪器型号为 Thermo Scientific 公司的 ESCALab250 型 X 射线光电子能谱仪。激发源为单色器 Al K α X 射线,功率为 150 W。分析时的基础真空约为 6.5×10^{-10} mbar。结合能用烷基碳或污染碳的 C(1s)峰(284.8 eV)校正。

1.3.3 核磁共振谱分析

仪器型号为 BRUKER 公司的 Bruker AV III 400 型核磁共振谱仪。样品溶解在二甲基亚砜中,温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,对每个样品扫描 30 000 次,脉冲宽度为 9.2 μs ,脉冲迟滞 1.89 s。

1.3.4 EDXA 分析

用扫描电子显微镜(JSM 5900 型,日本电子公司)及能谱分析仪观察样品表面的形貌及成分。

2 结果与讨论

2.1 化学成分分析

化学改性处理对速生材杨木化学成分的影响如表 1 所示。经过化学改性处理的试件热水抽提物和苯醇抽提物明显增加,分别增加了 187.43%和 230.87%,这一部分是由于化学浸渍的作用。正是由于改性材中热水抽提物和苯醇抽提物含量的增加,从而提高了改性材的传质传热效率,进而降低了木材干燥时木材温度梯度及含水率梯度,有利于木材干燥的高质快速的实现。

经过化学改性及热压干燥过程中,由于氧气的存在,木材中相对热不稳定的半纤维素及纤维素受热分解,导致改性材的综纤维素含量降低,木素结构中的不稳定的末端基也发

生热降解作用^[14]。因此木素含量也有所降低,木素和综纤维素含量分别降低了 26.55%和 26.39%。木素,纤维素及半纤维素的热降解也导致了热水抽提物和苯醇抽提物含量的增加。

Table 1 Chemical composition analysis

样本	热水抽提物/%	苯醇抽提物/%	木素/%	综纤维素/%	水分/%
素材	5.88	2.70	21.53	81.26	7.32
处理材	16.89	8.94	15.81	59.81	8.71
变化值	187.43	230.87	26.55	26.39	—

2.2 X 射线光电子能谱分析

木材的主要组分为纤维素、半纤维素和木质素三种天然高分子化合物以及含量不等的抽提物,其主要元素为 C, H 和 O,除 H 元素外,C 和 O 元素均可用 X 射线光电子能谱(XPS)分析^[15]。化学处理前后元素成分及相对含量见表 2,木材表面的 XPS 图谱见图 1。经过处理后,C 含量减少 3.6%,O 含量增加 5.4%,O 与 C 原子的浓度比增加了

Table 2 Element composition analysis

样本	$n_{\text{C}}/\%$	$n_{\text{O}}/\%$	$n_{\text{N}}/\%$	$n_{\text{S}}/\%$	$n_{\text{Ca}}/\%$	$(n_{\text{O}}/n_{\text{C}})/\%$
素材	77.04	17.37	2.34	2.4	0.85	22.54
处理材	74.24	18.31	5.55	1.21	0.69	24.66

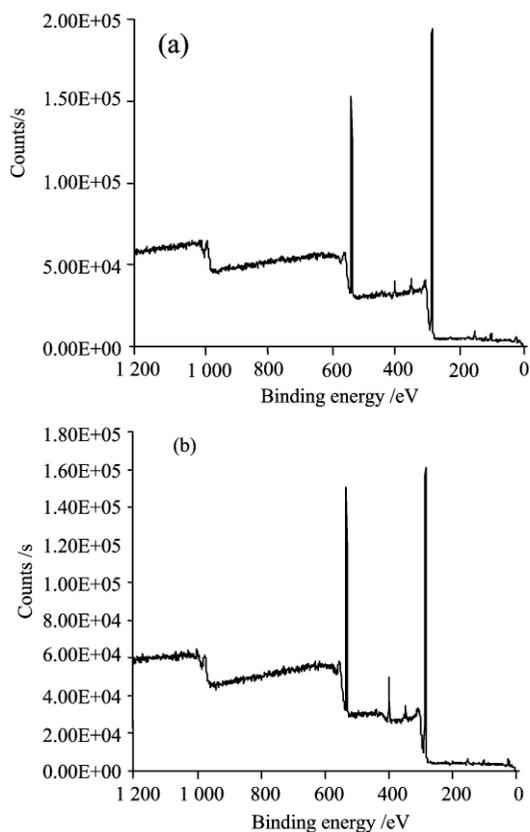


Fig 1 Surface XPS spectra of wood

(a): Natural wood; (b): Treated wood

9.4%，N 元素含量增加了 137.2%。这是由于羟甲基脲的浸入并发生聚合反应，导致了木材元素含量的变化。

电子结合能与所结合的原子或原子团有关，用木材表面的 C 元素的 C(1s) 峰的结合能和化学位移来分析其化学环境，以得到木材表面的化学结构信息。表 3 是 C(1s) 测试数据，图 2 是样品表面的 C(1s) 的 XPS 高分辨图。碳主要有三种结合状态 C1, C2 和 C3，样品处理后三种结合状态的碳原子含量分别为 64.45%，27.08% 和 8.47%。而素材中三种碳原子的含量分别为 72.74%，20.75% 和 6.51%。C1 是仅与碳原子或氢原子连接，其含量的减少是木材组分中木素及纤维素、半纤维素中不稳定的末端基在处理过程中由于氧气的存在，发生了氧化作用，生成了小分子酸类物质，也证明了木材化学成分分析中木素和综纤维素含量均降低，热水抽出物含量增加的结论。同时也说明了 C3 原子(通常是与一个羰基类 O 原子或者两个非羰基类 O 原子相连的 C 原子)含量增加的现象。C2 是与非羰基类的氧原子连接的碳原子，其含量增加由于木材处理过程中，羟甲基脲与木材组成发生了醚化反应^[16]，C—O 官能团的含量增加。

Table 3 Measured data of C(1s)

样本	Peak position E_B/eV			Separation E_B/eV			Area $A/\%$		
素材	284.81	286.28	288.38	1.31	1.65	1.78	1.19	0.34	0.11
处理材	284.83	286.35	288.86	1.26	1.78	1.58	0.97	0.41	0.13

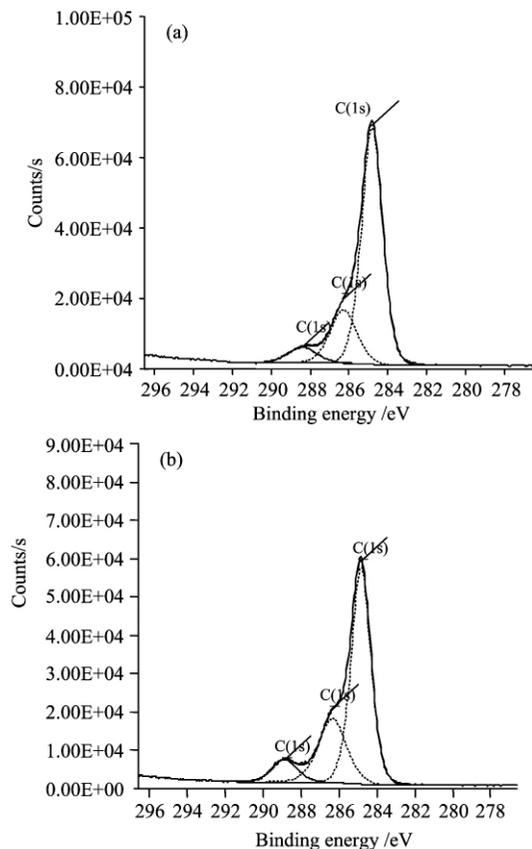


Fig 2 High resolution C(1s) XPS spectra of wood surface
(a): Natural wood; (b): Treated wood

2.3 ^{13}C -NMR 分析

杨木化学改性前后 ^{13}C -NMR 分析如图 3 所示，其最明显的信号峰主要集中在 50~110 ppm，表示纤维素上的六个碳原子，106 ppm 表示 C1，90 和 85 ppm 分别代表结晶区和非结晶区的 C4，65 和 63 ppm 代表结晶区和非结晶区的 C6，C2, C3 及 C5 的信号峰主要出现在 73 和 75 ppm 处^[17]。图 3 中的两条曲线证明羟甲基脲与木材结构发生反应的主要特征峰是 137.62, 134.23, 84.99 以及 83.33 和 75.40 ppm。其中 134 ppm 处的特征峰归属于 R—CH=C 及 R—C=C 结构，主要是由于羟甲基脲中的 C=O 引进；84.99 和 89.29 ppm 处特征峰说明纤维素的结晶结构没有被破坏，只是纤维素结构中的非结晶区发生了醚化反应，导致纤维素结构中羟基的减少，从图中可以看到，84.99 和 89.29 ppm 处的特征峰的强度相对减弱，也是羟基减少的一个表现；83.33 ppm 处特征峰是位于纤维素结晶区的 C4 产生的化学位移。半纤维素上的碳 NMR 峰分别位于 21, 63, 75, 98, 105 及 173 ppm 处，他们分别代表半纤维素中的甲氧基碳、C6、多糖中的 C2-C5、木聚糖 C4、半纤维素中的 C1 和乙酰基中的羰基碳，从图中可以看出，除 21 ppm 处的特征峰外，其余各处的特征峰峰强均有所降低，这主要是因为化学处理过程中在热的作用下，半纤维素中的不稳定结构发生了降解，这也是化学成分分析中综纤维素含量减少的表现。木质素中各种碳原子产生的化学位移主要来自于组成它的三种基本结构，56 ppm 处的化学位移是由于连接在木质素芳环上的甲氧基碳产生的，紫丁香基中的 C2 和 C6 的化学位移主要位于 119~122 ppm，134~136 ppm 处的化学位移代表的是紫丁香基中的 C4 和 C1、愈创木基 C1 和对羟基基中的 C2-C6。

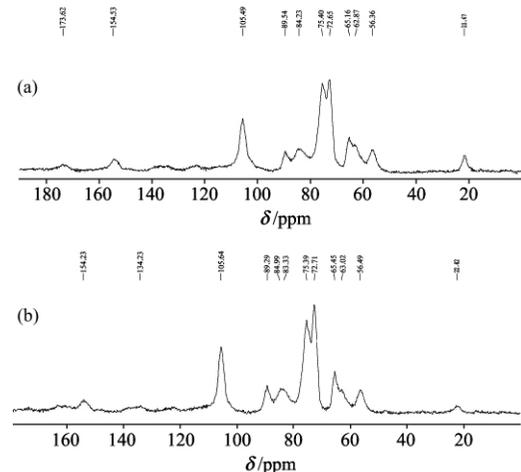


Fig 3 ^{13}C NMR spectrum of wood
(a): Natural wood; (b): Treated wood

2.4 EDXA 分析

图 4 是木材经过处理后的 EDXA 分析元素分布图。从图中可以看到处理材中 N 元素的含量及分布位置及其与 C 元素分布状态，可以得出，该试验方法能够得到浸渍均匀的木材，并且 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，并且可以很好的看出木材细胞的轮廓。说明羟甲

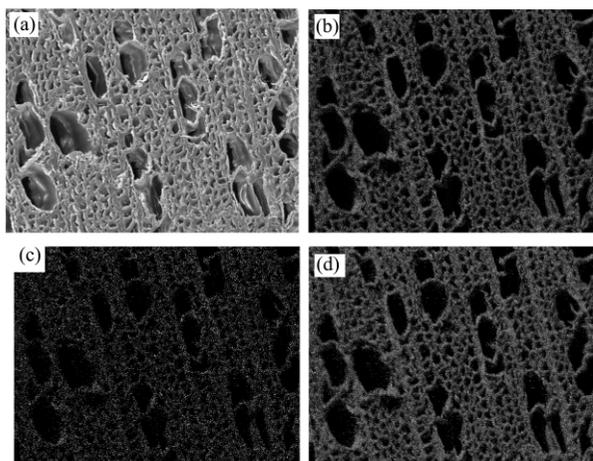


Fig 4 EDXA analysis of element distribution of treated wood

(a): SEM photograph ($\times 200$); (b): Distribution of C;
(c): Distribution of N; (d): Distribution of C and N

基脲在木材细胞中发生了原位聚合反应, 经过化学处理后, 木材中 C 元素的含量为 58.78% (摩尔百分数, 下同), N 元素的含量为 11.70%, 氧元素的含量为 29.08%。

3 结 论

将羟甲基脲预聚体通过脉冲式浸渍机对新鲜的杨木处理, 经过热压干燥发生原位聚合反应, 得到的改性材化学成分有一定的改变, 但是并没有改变木材原有的结构与特性。该实验结果表明, 所选用的羟甲基脲经过聚合反应后存在于木材细胞间隙、细胞壁以及细胞腔内, 并且与木材成分发生了化学交联反应, 导致改性材的羟基含量减少, 醚键增加, 从而降低了木材的吸水性, 提高了其尺寸稳定性。木材化学处理后热水抽提物、苯醇抽提物含量提高了 187.43% 和 230.87%, 木素和综纤维素含量降低了 26.55% 和 26.39%, XPS 分析表明改性材 O 与 C 原子的浓度比增加了 9.4%, N 元素含量增加了 137.2%。该方法可望在木材防腐剂木材改性中实现, 避免目前采用真空加压浸渍方式的弊端。

References

- [1] Forest Products Laboratory. Wood Handbook—Wood as Engineering Materials. Madison, WI: U. S Forest Products Laboratory, 1999. 463.
- [2] Rowell R M, Banks W. Water Repellency and Dimensional Stability of Wood. Madison, WI: U. S Forest Products Laboratory, 1985. 24.
- [3] LI Jian(李 坚). Wood Science(木材科学). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 2002.
- [4] Gao Zhenhua, Li Dong. J. Appl. Sci., 2007, 104: 2980.
- [5] YANG Xi-kun, DU Guan-ben, QIAN Tian-cai, et al(杨喜昆, 杜官本, 钱天才, 等). J. Instrument Analysis(分析测试学报), 2003, 22: 5.
- [6] Roger M Rowell. Chemical Modification of Wood. In: Handbook on Wood and Cellulosic Materials. Chapter 15, 1991. 703.
- [7] QIAN jun, YE Liang-ming, WANG Guo-du(钱 俊, 叶良明, 王国杜). China Wood Industry(木材工业), 2001, 15(2): 14.
- [8] Glazkov S S, Biryukova I P. J. Appl. Chem., 2005, 78: 673.
- [9] Smulski S, Côté W A. Wood Sci. Tech., 1984, 18: 59.
- [10] FANG Gui-zhen(方桂珍). Wood Functional Modification(木材功能性改良). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2008.
- [11] PU 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.
- [12] PU 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.
- [13] PU 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.
- [14] WU Guo-feng, JIANG Yi-fei, ZHANG Hao, et al. Advanced Materials Research, 2010, 129-131: 46.
- [15] LI Jian(李 坚). Wood Spectrum(木材波谱学). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2003.
- [16] Wu G F, Lang Q, Qu P, et al. BioResources, 2010, 5: 2581.
- [17] Kono H, Numata Y, Nagai N, et al. Carbohydrate Research, 1999, 322: 256.

Preparation and Characterization of Wood/Methylolurea Composite with *In-Situ* Polymerization

WU Guo-feng, LANG Qian, CHEN He-yu, JIANG Yi-fei, PU Jun-wen*

College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China

Abstract Wood/methylolurea composite was prepared with the *in-situ* polymerization. The green timber with high moisture content was impregnated by a pulse-dipping machine and then was dried in a hot-press drying kiln. The cross-linking reaction was taken under the heat treatment between the wood modifier and the wood composition, including cellulose, hemicelluloses, and lignin. The chemical composition was analyzed according to the Chinese standard, including X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), nuclear magnetic resonance (NMR) and energy dispersive analysis of X-rays (EDXA). The changes in chemical composition of modified wood and carbon and nitrogen element were discussed in the research. The results showed that the content of water extraction and benzene alcohol extraction increased 187.43% and 230.87% respectively compared with the natural wood, while the lignin and holocellulose decreased 26.55% and 26.39% respectively. XPS showed that the concentrations of O and C atoms increased 9.4% and N element content increased 137.2%. ¹³C-NMR analysis showed that chemical reaction of the hydroxyl methyl urea with the hydroxyl in timber structure took place, with the reduction of hydroxyl content and increase in ether bond content. EDXA showed that the processing method can get impregnated modification wood and nitrogen element is evenly distributed in wood cell walls and intercellular space.

Keywords Green poplar wood; Methylolurea; *In-situ* polymerization; Performance characterization

(Received Jan. 23, 2011; accepted May 10, 2011)

* Corresponding author