

# 速生杉木甲基丙烯酸甲酯改性及材性研究

刘喻娟<sup>1</sup>, 李重根<sup>1</sup>, 郭杰文<sup>2</sup>, 胡传双<sup>1</sup>, 袁纳新<sup>1</sup>, 周冯瑞<sup>1</sup>

(1 华南农业大学 林学院, 广东 广州 510642; 2 国营银盏林场, 广东 清远 511542)

**摘要:**采用甲基丙烯酸甲酯(MMA)对速生杉木 *Cunninghamia lanceolata* 进行改性处理, 试验结果表明: MMA 单体在杉木中的渗透性好, 改性后的杉木密度增加, 且密度分布均匀; 当密度增加率为 60% 时, 木材力学性能最好, 抗弯强度提高 6.37%, 端面硬度提高 90.77%, 顺纹抗压强度提高 36.62%; 改性材尺寸稳定性得到提高, 弦向全干缩率由 5.28% 降低到 3.58%, 径向全干缩率由 3.29% 降低到 1.81%, 弦向气干缩率由 2.88% 降低到 1.74%, 径向气干缩率由 1.81% 降低到 1.01%。

**关键词:** 甲基丙烯酸甲酯(MMA); 杉木; 浸注; 改性

中图分类号: TS652

文献标志码: A

文章编号: 1001-411X(2011)04-0116-03

## Study on Modifying Fast-Growing Chinese-fir with the Methyl Methacrylate and the Properties of Modified Wood

LIU Yu-juan<sup>1</sup>, LI Chong-gen<sup>1</sup>, GUO Jie-wen<sup>2</sup>, HU Chuan-shuang<sup>1</sup>, YUAN Na-xin<sup>1</sup>, ZHOU Feng-rui<sup>1</sup>

(1 College of Forestry, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

2 Yinshan Forest Farm, Qingyuan 511542, China)

**Abstract:** Fast-growing Chinese-fir was modified with the methyl methacrylate(MMA). The result showed that the permeability of Chinese-fir was excellent with MMA; the mass of modified Chinese-fir increased obviously and the uniform of density profile was better than expected. When the rate of density-gain was 60%, bending strength, hardness of cross section and compressive strength parallel to gain of wood increased by 6.37%, 90.77% and 36.32%, respectively. Modified wood dimensional stability improved. Oven drying shrinkage of tangential reduced from 5.28% to 3.58%; radial reduced from 3.29% to 1.81%; air drying shrinkage of tangential reduced from 2.88% to 1.74%; and radial reduced from 1.81% to 1.01%.

**Key words:** methyl methacrylate(MMA); Chinese-fir; impregnation; modification

杉木 *Cunninghamia lanceolata* 是我国南方各省广泛栽培、大量使用的一种重要用材树种。早期的杉木以其独特的芳香、通直的纹理深受人们喜爱。随着近年来天然林资源的减少, 人工速生林作为天然林的重要补充资源而逐步受到重视, 但速生人工林杉木因其材质松软、硬度较低、尺寸稳定性差而使用受到限制。因此, 通过各种方法对其进行改性, 提高其物理力学性质, 扩大其使用范围成为重要课题。化学改性方法是改善软质木材性能的有效方法, 近年来, 学者们对采用酚醛树脂(PF)、脲醛树脂(UF)、三聚氰胺甲醛树脂(MF)等浸渍杉木而改善其材性进行了研究<sup>[1-6]</sup>, 用乙烯基类单体浸渍木材加热聚合制备

复合材料也有报道<sup>[7-11]</sup>, 但对杉木木材的研究较少, 特别是对适用于家具产品制造的规格木材研究, 鲜见报道。本研究采用甲基丙烯酸甲酯(MMA)作为浸渍单体, 对生产实际中常用规格杉木进行真空浸渍处理试验, 目的是研究 MMA 单体在规格木材中的渗透效果, 并对改性材材性的主要物理力学性能进行测试, 探讨其在实际生产中的可行性。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

杉木: 来自广东省清远市银盏林场, 直径 12~18 cm 的速生材。考虑到家具生产中材料的常用规格,

收稿日期: 2011-05-13

作者简介: 刘喻娟(1986—), 女, 硕士研究生; 通信作者: 李重根(1957—), 男, 副教授, 博士, E-mail: lcgen@scau.edu.cn

基金项目: 中山市科技计划项目(20073A140)

本试验所采用试件规格为径向( $R$ )45 mm×弦向( $T$ )45 mm×纵向( $L$ )440 mm. 因为是小径级材, 尽管是靠近圆木的边材部分取材, 但其一侧仍然接近心材.

甲基丙烯酸甲酯(MMA): 化学纯, 购于广州市华皓贸易有限公司. 偶氮二异丁腈(AIBN): 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产.

## 1.2 方法

1.2.1 工艺过程 规格为45 mm×45 mm×440 mm试件8根, 分成4组, 每组2根重复试验, 试验设计的控制密度增加率分别为25%、60%、100%和140%, 通过浸渍时间控制密度增加率, 实际操作时, 每次试验的密度增加率会略有差异. 将试验材料烘到绝干, 冷却, 称质量后放入真空装置中抽真空到-0.08 MPa, 保持30 min, 然后注入MMA, 取出后用塑料袋密封, 放置一段时间, 目的是使MMA在木材中均匀, 最后将密封的浸渍材放入压力罐中加热聚合, 温度70℃, 4 h后冷却取出试件.

1.2.2 性能测定 处理材和对比材的密度按GB/T1933—2009<sup>[12]</sup>方法测定, 改性材分层密度取样见图1.

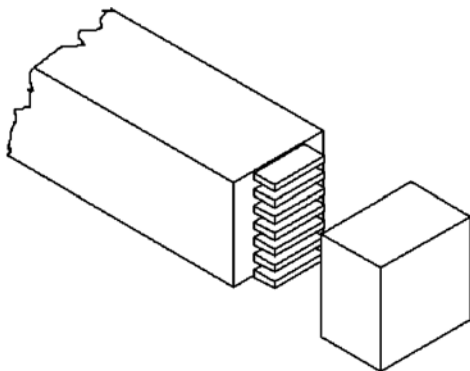


图1 改性材分层密度取样示意图

Fig.1 Layered density sampling schematic diagram of modified wood

处理材和未处理材(素材)的抗弯强度、硬度、顺纹抗压强度等力学性能均用岛津AG-50力学试验机进行测试, 测定方法参照国家标准<sup>[13-15]</sup>进行; 处理材和未处理材的干缩性按照国家标准<sup>[16]</sup>测定. 考虑到木材边部和两端可能因接近表面会影响到测定结果, 取样时, 所有试样均取自改性木材的中心部位, 改性木材的两端分别被截去30 mm后进行取样.

## 2 结果与分析

### 2.1 改性材的质量增加率

杉木经抽真空处理, 浸注MMA单体, 再经24 h的陈放和4 h温度为70℃的加热聚合, 制备得到MMA改性木材. 对改性前的素材和改性后的改性材称质量, 得出MMA在杉木木材中的质量增加率, 见表1.

表1 试件质量增加率数据

Tab.1 The growth rate data of specimen

| 编号 | 控制质量<br>增加率/% | $m_{干}/g$ | $m_{处理后}/g$ | 实际质量<br>增加率/% | 误差率 <sup>1)</sup> /<br>% |
|----|---------------|-----------|-------------|---------------|--------------------------|
| 1  | 25            | 314.56    | 400.27      | 27.25         | 9.00                     |
| 2  | 25            | 306.21    | 380.96      | 24.41         | 2.36                     |
| 3  | 60            | 313.32    | 517.14      | 65.05         | 8.42                     |
| 4  | 60            | 324.94    | 525.93      | 61.85         | 3.08                     |
| 5  | 100           | 301.90    | 620.09      | 105.40        | 5.40                     |
| 6  | 100           | 305.76    | 623.95      | 104.07        | 4.07                     |
| 7  | 140           | 300.62    | 735.16      | 144.55        | 3.25                     |
| 8  | 140           | 295.53    | 698.04      | 136.20        | 2.71                     |

1) 指实际质量增加率与控制质量增加率的误差率.

从表1中的数据可以看出: 木材的实际质量增加率与设计控制质量增加率之间的差异很小, 最大的也只为9.00%, 说明通过合适的工艺过程, 在实际操作中可以很好地控制改性材质量增加率.

### 2.2 改性材的密度

由表1和表2可以看出: MMA在杉木中的渗透性极好, 考虑加热聚合时部分挥发量, 实际在木材中的质量增加率可超过140%. 从分层密度数据中还可以看出, 杉木改性材中心部分与表面部分的密度差异很小, 说明该渗透液在木材内部的流动性也非常好, 完全可以进入木材内部. 考虑到家具生产中实际使用的木材尺寸大致也是该规格, 因此, 可以认为该技术应用于实际生产中是可行的.

表2 浸渍MMA改性材的分层密度<sup>1)</sup>

Tab.2 Layered density of modified wood with methyl methacrylate

|                              | $g/cm^3$ |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 控制质量<br>增加率 <sup>2)</sup> /% | 1层       | 2层    | 3层    | 4层    | 5层    | 6层    | 7层    | 平均值   |
| 0(素材)                        |          |       |       |       |       |       |       | 0.341 |
| 25                           | 0.465    | 0.417 | 0.395 | 0.366 | 0.416 | 0.451 | 0.519 | 0.433 |
| 60                           | 0.596    | 0.526 | 0.481 | 0.479 | 0.481 | 0.508 | 0.579 | 0.521 |
| 100                          | 0.655    | 0.632 | 0.607 | 0.582 | 0.61  | 0.637 | 0.658 | 0.626 |
| 140                          | 0.776    | 0.751 | 0.728 | 0.711 | 0.733 | 0.759 | 0.778 | 0.748 |

1) 表中分层数据为相同控制质量增加率试件的平均值.

### 2.3 改性材的力学性能

从表3可以看出: 杉木改性后的力学性能有明显提高. 提高最大的是木材的硬度: 端面硬度由3.25 kN增加到最大值6.2 kN, 增加幅度为90.77%, 径面和弦面硬度分别由2.28和2.22 kN增加到4.15和4.05 kN, 增加幅度分别为82.01%和82.43%; 其次是木材的顺纹抗压强度, 由改性前的32.77 MPa增加到最大值44.77 MPa, 增加幅度为36.62%; 增强效果最小的是抗弯强度, 由43.66 MPa增加到最大值46.44 MPa, 增加幅度仅为6.37%. 改性材的这些特性改变有利于其用作家具材料, 因为家具对材料

的表面硬度和抗压强度要求较高.由表 3 还可看出:不同质量增加率对力学性能的影响是不同的,在质量增加率为 60% 时的力学性能最好.

表 3 未改性材与改性材的力学性能<sup>1)</sup>

Tab. 3 Mechanical performance of unmodified wood and modified wood

| 控制质量<br>增加率/% | 硬度/kN |      |      | 抗弯强度/<br>MPa | 顺纹抗压<br>强度/MPa |
|---------------|-------|------|------|--------------|----------------|
|               | 径面    | 弦面   | 端面   |              |                |
| 0(素材)         | 2.28  | 2.22 | 3.25 | 43.66        | 32.77          |
| 25            | 3.40  | 3.75 | 5.50 | 43.19        | 44.20          |
| 60            | 4.15  | 3.60 | 6.20 | 46.44        | 44.77          |
| 100           | 3.80  | 4.05 | 5.60 | 44.56        | 38.94          |
| 140           | 3.50  | 3.85 | 5.65 | 43.95        | 39.88          |

1)表中数据为相同控制质量增加率试件的平均值.

## 2.4 改性材的尺寸稳定性

由表 4 可以看出:改性后的杉木木材弦向和径向干缩率大幅度降低,浸注液的填充作用使得木材细胞无法收缩是木材干缩系数减小的主要原因.从表中也可以看出:当杉木质量增加率大于 60% 时,继续增加质量增加率对干缩率的影响不大,因而为了节约浸渍树脂,树脂含量不应大于 60%.超量树脂浸入对干缩率影响不大,可能的原因是过量的树脂仅存在于木材的细胞腔中,只有依附于细胞壁中的树脂才对木材的干缩特性有影响.

表 4 未改性材与改性材的干缩率<sup>1)</sup>

Tab. 4 Dry shrinkage of unmodified wood and modified wood %

| 控制质量<br>增加率/% | 全干缩率 |      | 气干干缩率 |      |
|---------------|------|------|-------|------|
|               | 弦向   | 径向   | 弦向    | 径向   |
| 0(素材)         | 5.28 | 3.29 | 2.88  | 1.81 |
| 25            | 4.68 | 2.39 | 2.71  | 1.22 |
| 60            | 3.96 | 1.90 | 1.88  | 1.07 |
| 100           | 3.70 | 1.81 | 1.83  | 1.01 |
| 140           | 3.58 | 1.84 | 1.74  | 1.01 |

1)表中数据为相同控制质量增加率试件的平均值.

## 3 结论

本文对家具生产实用规格杉木浸泡甲基丙烯酸甲酯溶液改性后的密度、硬度、顺纹抗压、抗弯强度的变化情况进行了研究.通过对试验数据的分析,得出如下结论:1)随着质量增加率的增加,规格杉木的平均密度也随着增大;改性后的规格木材内外密度差异不明显,表明 MMA 树脂在 45 mm 厚的杉木内部渗透性极好,因此,在实际生产中,可以采用该树脂对整体木材进行改性;2)改性后的木材力学性能有所提高,提高最为明显的是木材表面硬度,这对于杉

木改性材用于制作家具十分有利,有利于提高家具表面硬度和光洁度;3)改性后杉木木材弦向和径向干缩率明显减小,有利于家具产品的尺寸稳定;4)质量增加率在 60% 以下时,增加树脂含量对力学性能提高和木材干缩率的减小都有明显的影响,但当质量增加率大于 60% 时,继续增加树脂含量对材性的影响有限,为降低成本,改性材的树脂含量应控制在 60% 以下.

## 参考文献:

- [1] 余先纯. PF 树脂浸渍速生杉木的性能研究[J]. 林产工业, 2008, 35(4): 38-40.
- [2] 刘君良, 王玉秋. 酚醛树脂处理杨木、杉木尺寸稳定性分析[J]. 木材工业, 2004, 18(6): 5-8.
- [3] 钱俊, 叶良明, 余肖红, 等. 速生杉木的改性研究——UF 树脂浸渍后热压法改性[J]. 木材工业, 2001, 15(2): 14-16.
- [4] 陈泽军, 范友华, 胡伟. 湖南速生材杉木浸渍改性工艺研究[J]. 湖南林业科技, 2008, 35(3): 11-13.
- [5] 吴玉章, 松井宏昭, 片冈厚. 酚醛树脂对人工林杉木木材的浸注性及其改善的研究[J]. 林业科学, 2003, 39(6): 136-140.
- [6] 陈瑞. 杉木的 PVA、MF 真空加压浸渍改性试验[J]. 木材工业, 1997, 11(5): 9-13.
- [7] 马灵飞, 杨云芳, 许英超. 木塑复合材性能的研究[J]. 浙江林学院学报, 1996, 13(1): 104-108.
- [8] 邱坚, 肖绍琼, 杜官本, 等. 西南桉木木塑复合材料的研究[J]. 林业科学, 2003, 39(3): 98-105.
- [9] 王强, 曹爱丽, 黄积涛, 等. 苯乙烯(St)/甲基丙烯酸甲酯(MMA)/丙烯腈(AN)三元接枝共聚塑合木研制[J]. 林业科学, 1999, 35(2): 82-86.
- [10] 王逢瑚, 李永峰, 孙建平, 等. 强化杨木单板复合人造板工艺参数的遴选[J]. 东北林业大学学报, 2007, 35(6): 1-3.
- [11] 王新爱, 朱玮, 赵荣军, 等. 杨木塑合木制备初探 I: 杨木-甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸共聚塑合木的制备[J]. 西北林学院学报, 2001, 16(2): 83-87.
- [12] 吕建雄, 黄荣凤, 赵有科, 等. GB/T1933—2009 木材密度测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [13] 骆秀琴, 任海青, 殷亚方, 等. GB/T1936. 1—2009 木材抗弯强度试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [14] 汪佑宏, 江泽慧, 刘一星, 等. GB/T1941—2009 木材硬度试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [15] 江京辉, 骆秀琴, 殷亚方, 等. GB/T 1935—2009 木材顺纹抗压强度[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [16] 虞华强, 费本华, 吕建雄, 等. GB/T1932—2009 木材干缩性测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

【责任编辑 李晓卉】