

改性酚醛树脂制备及对竹重组材防白蚁效果初步研究*

张 聪¹ 马红霞² 陈利芳² 李兴伟²
何雪香² 高 凤²

(1. 太尔胶粘剂(广东)有限公司, 广东 肇庆 526000; 2. 广东省森林培育与保护利用重点实验室/广东省林业科学研究院, 广东广州 510520)

摘要 为改善竹重组材防白蚁效果, 研究分别在酚醛树脂合成前端和后端加入硼化物, 制备竹重组材用改性酚醛树脂, 并对改性酚醛树脂压制的板材进行性能测试。研究表明: 改性酚醛树脂可将竹重组材抗白蚁等级从8级提高至9级以上; 前端改性酚醛树脂压制的竹重组材抗白蚁效果和物理力学性能均优于后端改性酚醛树脂。

关键词 竹重组材; 硼化物; 酚醛树脂; 防白蚁

中图分类号: S781.9 文献标志码: A 文章编号: 2096-2053(2020)04-0064-04

Preparation and Effect of Modified Adhesive on Termite Prevention of Bamboo Scrimber

ZHANG Cong¹ MA Hongxia² CHEN Lifang² LI Xingwei²
HE Xuexiang² GAO Feng²

(1. Dynea (Guangdong) Co., Ltd, Zhaoqing, Guangdong 526000, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Silviculture, Protection and Utilization/ Guangdong Academy of Forestry, Guangzhou, Guangdong 510520, China)

Abstract In order to improve the termite resistance of bamboo scrimber, boride was added into phenol formaldehyde resin (PF) at the forepart and posterior stage of synthesis reaction respectively to prepare modified PF. Results show that the termite resistance grade of bamboo scrimber glued by modified PF is improved from level 8 to level 9 and PF modified at the forepart stage endows the bamboo scrimber better physical and mechanical properties than PF modified at the posterior stage.

Key words bamboo scrimber; boride; phenol formaldehyde resin; termite resistance

竹重组材是由我国自主研发的新型竹基复合材料, 经过十多年的发展, 可替代大径级针叶材用于户外景观、建筑结构等多种领域^[1-2]。它尽可能保持了原竹纤维排列方式, 具有强度高、尺寸稳定性好等优良性能; 与此同时, 竹重组材还具有强耐腐性能和一定的抗白蚁效果, 是一种较为理想的户外用材料。但在白蚁危害比较严重的南

方地区, 竹重组材防白蚁效果还有待进一步提升, 特别是疏解效果较差的单元材料制备的竹重组材, 几乎不具备抗白蚁性能。

含硼化合物具有环境友好、无色无味、不易燃烧、成本低, 且不影响木材本身的色泽与加工性能等优点^[3], 作为木材防腐防虫剂已经有 100 多年的历史。其作用机理主要是与水形成四羟基

* 基金项目: 国家重点研发计划课题(2018YFD06003032); 广州市科技计划项目(201607010324); 广东省省级科技计划项目(2016B020203002)。

第一作者: 张聪(1988—), 男, 工程师, 主要从事酚醛树脂胶粘剂研究工作, E-mail: hgdzhc@163.com。

通信作者: 马红霞(1981—), 女, 正高级工程师, 主要从事木材保护与木/竹基复合材料技术研究工作, E-mail: lkymhx@sinogaf.cn。

硼酸根离子 $[B(OH)_4]^-$ ，这种多羟基的离子络合物可以通过细胞内和细胞外基质整合、酶抑制、改变膜功能等来摧毁生物体^[4]。但因含硼化合物不抗流失，含硼化合物处理的木材只能用于室内，目前不能用于室外。

为此，本研究拟将防白蚁药剂与酚醛树脂复配，制备具有防白蚁功效的改性胶粘剂。在实现板材施胶和防白蚁一体化的同时，通过酚醛树脂的固化交联作用，将硼化物固定在竹重组材中，实现硼化物在户外的应用。

1 材料与方法

1.1 试验材料

麻竹 *Dendrocalamus latiflorus*，采自广东云浮市新兴县簕竹镇，3~4年生，平均含水率47.09%，平均基本密度 0.55 g/cm^3 ；改性酚醛树脂制备原料，主要包括苯酚、甲醛、尿素、硼化物，购自市场。

1.2 主要试验设备

电热套、搅拌器、单元材料疏解设备、热压机、AGS-X-100KN万能力学试验机、DK-8AD电热恒温水槽。

1.3 改性胶粘剂合成方法

酚醛树脂制备工艺：向反应釜加入适量的甲醛、苯酚、水，搅拌均匀，用烧碱调至pH大于9.0，保温 80°C 缩聚 120 min 后，冷却降温，同时加适量烧碱，水和尿素，最终得到成品。

通过将硼化物加入酚醛树脂中制备改性酚醛树脂，然后将改性酚醛树脂作为胶粘剂。加料工艺上采用前端加入和后端加入两种方式，前端加入即在酚醛树脂合成前期加入到体系，后端加入即向酚醛树脂合成后端加入硼化物。硼化物的加入量参考《GB/T 27651—2011 防腐木材的使用分类和要

求》^[5] 中 C2 等级木材中三氧化二硼用量计算得出。

1.4 制板工艺^[6]

将竹材剖分成竹片，通过疏解设备疏解成竹束。将竹束干燥至含水率7%~10%，常压浸胶，设定施胶量为18%，干燥至含水率7%~8%。将浸胶竹束进行铺装压板。其中板材设定密度 1.20 kg/m^3 ，压板采用“热进冷出”工艺，热压温度 135°C ，热压压力 15 MPa，芯层温度达到 125°C 后，保温 25 min，保温结束后降温，芯层温度降低到 50°C 后卸压。将压制的重组竹材平衡一周后，锯制物理力学性能检测试件。

1.5 检测方法

1.5.1 改性胶粘剂性能 根据《GB/T 14074—2017 木材工业用胶粘剂及其树脂检验方法》^[7] 测定胶粘剂相关指标，并测试改性胶粘剂中硼元素流失性能。

1.5.2 板材防白蚁效果 防白蚁效果根据《GB/T 18260—2015 木材防腐剂对白蚁毒效实验室试验方法》^[8] 进行测试，每一试验条件 5 个重复。

1.5.3 竹重组材物理力学性能 参照《GB/T 30364—2013 重组竹地板》^[9]，测试板材 1 h 水煮后的吸水厚度膨胀率；参照《GB/T 17657—2013 人造板及饰面人造板理化性能试验方法》^[10] 测试竹重组材弹性模量和静曲强度。每一测试设 6 个重复。

2 结果与分析

2.1 改性酚醛树脂的质量指标

本试验制备的硼化物改性酚醛树脂相关质量指标如表 1 所示。硼化物在酚醛树脂反应前端加入对树脂各项性能影响不大；硼化物在酚醛树脂反应后端加入，平均粘度达 $240 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。根据树脂固化后硼的流失性能测试结果看，硼的流失率仅

表 1 改性酚醛树脂性能
Tab.1 Properties of PF modified by boride

酚醛树脂指标 Index of PF	单位 Unit	未加防腐剂 Control	前端加入 Boride added at the forepart stage	后端加入 Boride added at the posterior stage
粘度 Viscosity	$\text{mPa}\cdot\text{s}$, (23°C /1# 转子 /20 rpm)	68	70	240
游离甲醛 Free formaldehyde	%	0.18	0.17	0.19
游离酚 Free phenol	%	1.86	2.48	1.87
水溶倍数 Mixture Properties with water	倍 / 25°C	> 20.0	> 20.0	> 20.0
pH 值 pH value		9.9	9.8	9.6

为 11.11% 和 14.45%，因此推测硼化物与酚醛树脂发生了化学反应。

根据树脂固化后硼的流失性能测试结果看，硼的流失率仅为 11.11%（前端改性工艺）和 14.45%（后端改性工艺），结合图 1 数据，前后端改性树脂均在 1368 cm^{-1} 附近出现了明显的硼氧键伸缩振动峰^[11]，表明硼化物同酚醛树脂发生化学反应。从吸收峰强度来看， 1368 cm^{-1} 附近，前端改性 PF 的吸收峰强度大于后端改性 PF，表明前端硼化物反应程度更深，而在 1000 cm^{-1} 附近，后端改性 PF 的苯羟基吸收峰强度相比较未改性 PF 和前端改性 PF 低，表明后端改性 PF 中苯羟基更多的参与同硼化物反应，硼化物起到了交联的作用，所以粘度也变大。另一方面也表明，前后端改性 PF 中硼化物加入虽然都能参与反应生成硼氧键，但反应位点还是有差异的，这也会带来应用性能上的差异。

2.2 竹重组材抗白蚁性能

根据测试结果（表 2），马尾松对照材白蚁平

均蛀蚀等级为 5.20，说明本试验用的白蚁符合测试要求。测试过程中，采用未改性酚醛树脂制备的竹重组材白蚁存活率为 47.57%，与马尾松对照试样情况基本相同；采用改性酚醛树脂制备的竹重组材白蚁存活率分别降至 26.38% 和 13.94%，说明改性后酚醛树脂对白蚁有明显致死或拒食效果。

对照竹重组材白蚁平均蛀蚀等级达到 8.0，说明竹重组材本身一定的抗白蚁性能，但仍不能满足户外使用要求；而采用硼改性酚醛树脂制备的竹重组材，其平均抗白蚁等级提高至 9.0 以上，抗白蚁性能得到显著提升。改性方法不同，抗白蚁效果略有差异。反应前端改性酚醛树脂压制的竹重组材白蚁平均蛀蚀等级为 9.3，显著高于反应后端改性酚醛树脂。

2.3 竹重组材物理力学性能

将改性酚醛树脂进行压板，测试板材物理力学性能，测试结果如图 2 所示。试件经过 1 h 水煮后，未改性酚醛树脂、前端改性酚醛树脂和后端

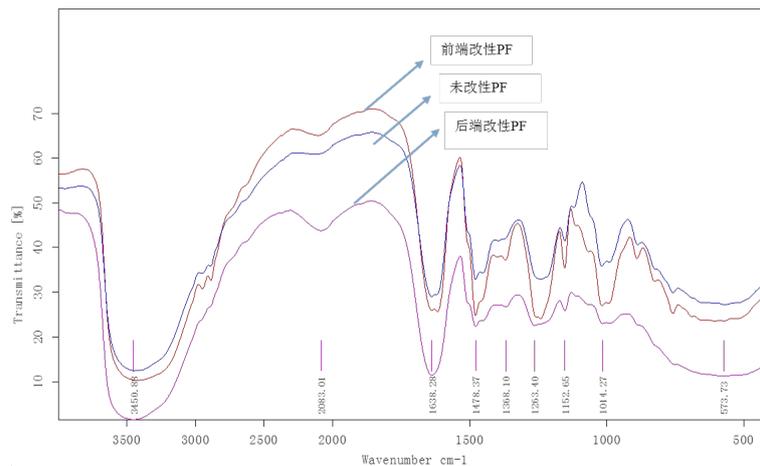


图 1 不同改性方式酚醛树脂红外光谱图

Fig.1 FTIR spectrum of PF

表 2 竹重组材抗白蚁性能

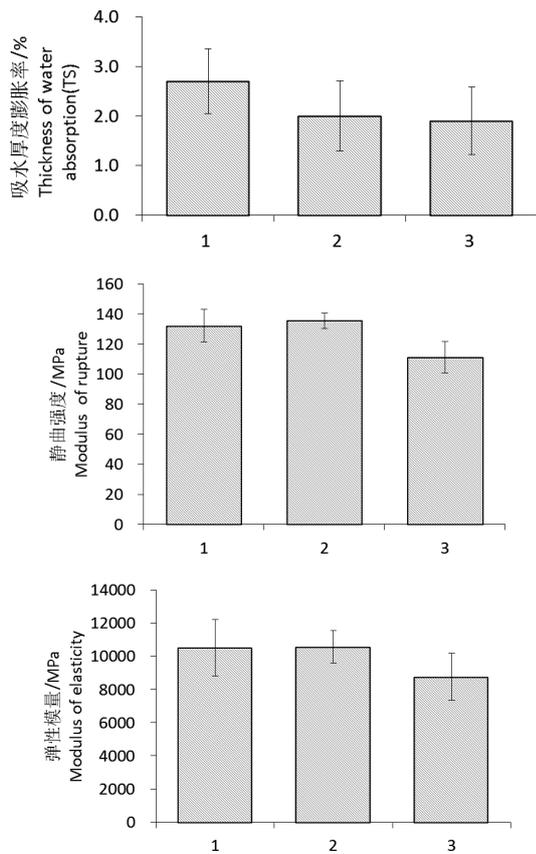
Tab.2 Termite resistance property of bamboo scrimber

试验条件 Experimental conditions	质量损失率 % Mass Loss	白蚁存活率 % Survival rate of termite	蚁蛀等级 Termite resistance grade
马尾松对照 Masson pine	43.14 ± 9.16	48.17 ± 11.08	5.20 ± 1.10
未改性酚醛树脂对照 Control sample with unmodified PF	5.72 ± 0.43	47.57 ± 9.95	8.00 ± 0.00 a
前端改性酚醛树脂 Sample with forepart-stage modified PF	4.45 ± 0.63	26.38 ± 14.77	9.30 ± 0.27b
后端改性酚醛树脂 Sample with posterior-stage modified PF	4.60 ± 0.47	13.94 ± 20.46	9.00 ± 0.00c

注：表中数据为平均值 ± 标准差；不同字母表示在 0.05 水平上差异显著。

Note: the data are expressed as ± Standard Deviation; different alphabets mean significant difference at the 0.05 level.

改性酚醛树脂平均吸水厚度膨胀率分别未 2.70%、2.05%、1.93%。改性酚醛树脂制备的竹重组材吸水厚度膨胀率呈降低趋势，特别是在反应后端改性的酚醛树脂，平均吸水厚膨胀率降低 20% 左右。反应前端改性酚醛树脂对试样静曲强度和弹性模量影响不大，和对照试样无明显区别，反应后端改性酚醛树脂制备的试样静曲强度和弹性模量明显降低。结合表 1 测试结果分析原因，主要与酚醛树脂粘度增加有关。反应后端改性酚醛树脂粘度增加，树脂流动性变差，树脂渗透到竹材内部空隙量减少，降低胶合界面刚性^[12]，但与此同时，树脂在界面附着量增加，有利于增加界面结合强度，降低板材吸水厚度膨胀率，该结论与前期研究结果一致^[13]。



注：1. 未改性酚醛树脂对照；2. 前端改性酚醛树脂；3. 后端改性酚醛树脂
 Note: 1. Control sample with unmodified PF; 2. Sample with forepart-stage modified PF; 3. Sample with posterior-stage modified PF.

图 2 竹重组材吸水厚度膨胀率、静曲强度和弹性模量

Fig.2 TS, MOR and MOE of samples

3 结论

3.1 采用硼化物对竹重组材用酚醛树脂进行改性

处理，合成前端改性酚醛树脂各项性能无显著变化；后端改性合成酚醛树脂粘度增加。

3.2 采用硼化物对酚醛树脂改性处理，通过一体化施胶工艺，可将竹重组材白蚁蛀蚀等级从 8 级提高到 9 级以上；合成前端改性酚醛树脂防白蚁效果优于合成后端改性酚醛树脂。

3.3 硼化物对竹重组材物理力学性能无不利影响，但硼化物引起酚醛树脂粘度增加，会改变胶粘剂的分布，进而影响板材性能。因此，需要针对不同改性酚醛树脂，制定相应的制板工艺参数。

参考文献

- [1] 于文吉. 我国重组竹产业发展现状与趋势分析[J]. 木材工业, 2012, 26(1): 11-14.
- [2] 马红霞, 王裕霞, 曹永建, 等. 广东麻竹制备竹重组材可行性[J]. 林业与环境科学, 2017, 33(3): 8-11.
- [3] 王晨之, 赵福来, 潘程远. 硼酸—单宁复合处理木材的耐腐朽及抗白蚁效果研究[J]. 中华卫生杀虫药械, 2017, 23(6): 268-271.
- [4] 李志强. 硼酸盐化合物的合成及其处理材的抗流失性和耐腐蚀性[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2010.
- [5] 中国林业科学研究院木材工业研究所. 防腐木材的使用分类和要求: GB/T 27651—2011 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [6] 马红霞, 李兴伟, 何雪香, 等. 竹材疏解方式和浅碳处理工艺对广东典型丛生竹制备竹重组材性能的影响[J]. 林业与环境科学, 2018, 34(12): 61-65.
- [7] 华南农业大学. 木材工业用胶粘剂及其树脂检验方法: GB/T 14074—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [8] 中国林业科学研究院木材工业研究所. 木材防腐剂对白蚁毒效实验室试验方法: GB/T 18260—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [9] 中国林业科学研究院木材工业研究所. 重组竹地板: GB/T 30364—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013: 4-17.
- [10] 中国林业科学研究院木材工业研究所. 人造板及饰面人造板理化性能试验方法: GB/T 17657—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013: 8-11.
- [11] 柳洪超, 吴立军, 尤瑜升, 等. 硼酚醛树脂固化过程的红外表征[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(7): 51-54.
- [12] 马红霞, 任海青, 赵荣军. 木材表面胶粘剂渗透性能研究进展[J]. 世界林业研究, 2008, 21(6): 57-60.
- [13] 张亚慧, 马红霞, 孟凡丹, 等. 浸胶方式对竹基纤维复合材料性能的影响[J]. 林产工业, 2017, 44(9): 24-27.