

水性丙烯酸树脂交联硅酸钠浸渍改性杉木工艺与性能研究

李萍^{1a}, 刘思羽^{1b}, 张源^{1b}, 周亚^{1b}, 韩建超², 左迎峰^{1b*}

(1. 中南林业科技大学 a. 家居与艺术设计学院 b. 材料科学与工程学院, 长沙 410004;

2. 江苏福庆木业有限公司, 江苏 宿迁 223600)

摘要: **目的** 提高速生杉木木材的物理力学性能、尺寸稳定性、药剂抗流失性、热稳定性等性能, 满足速生杉木在家居装饰、建筑工程、包装工程等领域的应用。**方法** 以硅酸钠和水性丙烯酸树脂为改性剂, 利用真空加法浸渍法, 制得硅酸钠/丙烯酸树脂复合改性杉木。通过对其力学性能、吸水率、流失率进行测试, 并借用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、X 射线光电子能谱 (XPS)、X 射线衍射 (XRD) 和热重分析 (TGA) 对改性杉木进行表征, 探究硅酸钠/丙烯酸树脂复合改性对杉木性能的影响规律。**结果** 当硅酸钠质量分数和水性丙烯酸树脂质量分数均为 15% 时, 硅酸钠/丙烯酸复合改性杉木的力学性能、耐水性能和药剂抗流失效果最佳。相比于未改性杉木、硅酸钠改性杉木和丙烯酸树脂改性杉木, 硅酸钠/丙烯酸复合改性杉木的力学性能、尺寸稳定性、药剂抗流失性、热稳定性都得到了提升。**结论** 硅酸钠/丙烯酸树脂浸渍改性, 既能实现硅酸钠对杉木内部孔隙的物理填充, 又能实现丙烯酸树脂对硅酸钠的化学交联, 从而达到显著提高杉木各项性能的效果。

关键词: 杉木; 硅酸钠; 水性丙烯酸树脂; 浸渍改性; 交联固着

中图分类号: S781.7

文献标志码: A

文章编号: 1001-3563(2024)23-0010-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.23.002

Process and Properties of Water-based Acrylic Resin Crosslinked Sodium Silicate Impregnation Modified Chinese Fir

LI Ping^{1a}, LIU Siyu^{1b}, ZHANG Yuan^{1b}, ZHOU Ya^{1b}, HAN Jianchao², ZUO Yingfeng^{1b*}

(1. a. College of Furniture and Art Design, b. College of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2. Jiangsu Fuqing Wood Industry Co., Ltd., Jiangsu Suqian 223600, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the physical and mechanical properties, dimensional stability, resistance to loss and thermal stability of fast-growing Chinese fir wood, so that the fir wood can be applied in home decoration, building engineering, packaging engineering and other fields. Sodium silicate and water-based acrylic resin were used as modifiers to produce sodium silicate/acrylic resin compound modified wood by vacuum-pressure impregnation. By testing mechanical properties, water absorption and leaching rates, and using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD) and Thermal Weight Analysis (TGA) to characterize modified wood, the effect of compound modification of sodium silicate/acrylic resin on wood performance was investigated. When the sodium silicate concentration and water-based acrylic resin concentration were 15%, sodium

收稿日期: 2024-10-21

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (32201485); 湖南省重点研发计划 (2023NK2038); 湖南省教育厅科学研究项目 (21B0238, 22A0177); 湖湘青年英才科技创新类项目 (2023RC3159)

*通信作者

silicate/acrylic compound modified wood had the best mechanical properties, water resistance and loss resistance. Compared to unmodified wood, sodium silicate modified wood and acrylic resin modified wood, the mechanical properties, dimensional stability, loss resistance and thermal stability of sodium silicate/acrylic compound modified wood were all improved. Sodium silicate/acrylic resin impregnation modification can fill sodium silicate into the internal porosity of Chinese fir wood and realize the chemical crosslinking of acrylic resin and sodium silicate, so as to significantly improve the performance of Chinese fir wood.

KEY WORDS: Chinese fir; sodium silicate; water-based acrylic resin; impregnation modification; chemical crosslinking

杉木是我国重要的速生树种, 具有生长快、质地均匀、香味特殊、抗虫耐腐等优点。但速生人工林杉木的材质结构疏松、密度低、各项力学性能不高、尺寸稳定性差, 限制了其大规模工业化应用^[1]。因此, 对速生杉木进行功能性改良, 对缓解我国木材市场供应紧缺具有重要意义。浸渍改性是一种常用于速生木材强化和性能改良的方法, 根据浸渍改性剂的种类可分为有机浸渍、无机浸渍、有机/无机复合浸渍 3 种方法。早期研究较多的是有机物质浸渍改性, 特别是醛类树脂浸渍, 对提高人工林木材的防腐性、耐水性、尺寸稳定性以及物理力学性能具有良好的效果^[2-3]。然而, 有机树脂浸渍改性通常存在释放有毒气体、易燃烧等危害人居环境安全的问题, 同时会对杉木的涂饰和胶合性能产生不良影响^[4]。鉴于此, 研究者将无机盐、无机氧化物和无机矿土等浸到杉木中, 既可提高杉木的力学强度且成本低廉、环境友好, 又可提高杉木的阻燃抑烟和防霉防腐性能, 此外还能最大限度地保留杉木的视觉特性与环境学特性^[5-6]。但也存在无机改性剂易吸湿、易流失、材料耐冲击性降低以及有机改性剂环保性差、价格昂贵、改性材胶合性能降低等不足。而有机/无机复合改性是一种比较优异的木材改性方法, 它不仅结合了有机/无机各自的优势, 同时也克服了单一组分改性存在的缺陷, 在增强木材性能的同时, 可赋予木材新的功能, 增加其使用价值^[7]。

硅酸钠具有来源广泛、价格低廉、无污染等优点, 是无机浸渍常用试剂之一。硅酸钠浸渍改性的杉木木材吸湿性提高, 当改性杉木湿度达到某一点时易发生硅酸盐流失^[8]。丙烯酸树脂具有良好的耐水性与成膜性, 使用丙烯酸树脂与硅酸钠进行复合浸渍, 可降低改性杉木木材的吸湿性, 减少硅酸盐的流失。因此硅酸钠交联丙烯酸树脂改性剂能在提高改性杉木的阻燃性能与抗弯强度等力学性能的同时, 改善改性杉木的药剂抗流失性与尺寸稳定性, 有利于实现速生杉木的广泛利用。因此, 本研究以硅酸钠溶液、水溶性丙烯酸树脂为改性剂, 对速生杉木进行复合浸渍改性。选用硅酸钠与丙烯酸酯树脂的药液质量分数作为影响因素, 通过红外光谱、X 射线衍射等各项表征方法分析浸渍改性对杉木力学性能、化学结构的影响机制。旨在为低质速生人工林杉木在家居装饰、建筑工程、

包装工程等领域的高值化利用提供理论与技术支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料

杉木, 采自湖南省永州市林场, 木段纵向长度为 2 m, 直径为 15~20 cm, 气干密度为 0.35~0.45 g/cm³, 含水率为 12%~15%, 按照测试性能需要锯制成 20 mm×20 mm×20 mm ($R \times T \times L$)、50 mm×50 mm×70 mm ($R \times T \times L$)、20 mm×20 mm×300 mm ($R \times T \times L$) 3 种规格; 硅酸钠溶液, 工业级, 模数为 3.4, 动力黏度为 104 mPa·s, 固含量约为 44%, 购自湖南荷塘化工有限公司; 水性丙烯酸树脂, 固含量约为 50%, 购于上海帅科化工有限公司; 超纯水, 实验室自制。

1.2 实验设备

浸渍罐, S30408 型, 容积 50 L, 长沙炬创科技有限公司; 真空干燥箱, DZF-6050 型, 上海一恒科学仪器有限公司; 电子天平, CP-214 型, 奥豪斯仪器(上海)有限公司; 分析天平, AR-124CN 型, 奥豪斯仪器(上海)有限公司; 旋片式真空泵, 2XZ-2 型, 台州市椒江双鹅真空设备厂; 空气压缩机, QCX5-12 型, 浙江龙希电气有限公司; 超纯水机, ZWL-PA1-20 型, 湖南中沃水务环保科技有限公司; 万能力学试验机, MWW-100A 型, 济南试金集团有限公司; 螺旋测微仪, IS010012 型, 桂林广陆数字测控有限公司。傅里叶变换红外光谱仪, Raffinity-1 型, 日本岛津(Shimadu)公司; X 射线衍射仪, XD-2 型, 北京普析通用仪器有限公司; X 射线光电子能谱仪, K-Alpha 型, 美国赛默飞世尔科技公司; 同步热分析仪, STA 449 F3 型, 德国耐驰(Netzsch)公司。

1.3 浸渍改性杉木制备

将杉木试件通过阶梯式干燥方法烘干至绝干, 然后放入浸渍罐, 先浸入硅酸钠, 再浸入水性丙烯酸树脂。浸渍时, 关闭浸渍罐所有阀门, 抽真空至 -0.096 MPa, 并保持负压 20 min, 使浸渍液进入杉木孔隙。负压结束, 打开泄压阀泄压, 加压至 0.5 MPa, 然后保持正压 3 h。此时, 样品内外的渗透差变大, 浸渍液逐渐向样品内部浸入。正压结束, 打开泄压阀泄压。上述

过程循环 2 次,使硅酸钠和水性丙烯酸树脂都浸入样品。将浸渍后的试件放入干燥箱,设置固化温度为 60 °C,固化时间为 3 h。

1.4 性能测试与表征

1) 顺纹抗压强度测试。参考 GB/T 1927.11—2022《无疵小试样木材物理力学性质试验方法 第 11 部分:顺纹抗压强度测定》,将试样放在万能力学试验机的球面滑动支座中心处,加荷压板应盖住整个试样表面。以 3.5 mm/min 的速度持续加荷,直到荷载方向试样的整个变形超过试样高度的 5%。

2) 表面硬度测试。参考 GB/T 1927.19—2021《无疵小试样木材物理力学性质试验方法 第 19 部分:硬度测定》,将试件放于万能力学试验机支座上,并使试验设备的半球型钢压头正对试样试验面的中心位置,以 3~6 mm/min 的速度均匀将半球型钢压头压入试样的试验面,直至压入深度为 5.64 mm 为止。每 1 个试样应该分别在 2 个弦面、2 个径面以及 2 个端面各测试 1 次。

3) 吸水率测试。参考 GB/T 1927.7—2021《无疵小试样木材物理力学性质试验方法 第 7 部分:吸水性测定》,将试样放入水中,将全干试件浸泡到 20 °C±5 °C 的水中,6、24 h 后各称量试样质量 1 次。记录每次称量的质量并计算相应的吸水率,当相邻 2 次的吸水率之差 < 5% 时,即达到最大吸水率,终止试验。每次称量时,应使用吸水纸吸去表面水分再进行称量。

4) 体积膨胀率测试。将硅酸钠改性杉木、丙烯酸树脂改性杉木以及硅酸钠/丙烯酸树脂改性杉木分别在水中浸泡 24 h,测试浸水前尺寸为 L_0 、 R_0 、 T_0 , 体积为 $V_0 = L_0 \times R_0 \times T_0$ 。浸水后尺寸为 L_1 、 R_1 、 T_1 , 体积为 $V_1 = L_1 \times R_1 \times T_1$ 。体积膨胀率 $R_{VE} = (V_1 - V_0) / V_0 \times 100\%$ 。

5) 流失率 (WLR) 测试。将硅酸钠改性杉木、丙烯酸树脂改性杉木以及硅酸钠/丙烯酸树脂改性杉木分别在水中浸泡 60 h 后,在 103 °C 条件下干燥至绝干。流失率计算式为: $R_{WL} = (M_1 - M_X) / (M_1 - M_0) \times 100\%$ 。式中, M_0 为杉木素材绝干质量, M_1 为改性杉木绝干质量, M_X 为改性杉木在水中浸渍 60 h 后的绝干质量。

6) 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 测试。将绝干状态的未处理杉木、硅酸钠改性杉木、丙烯酸树脂改性杉木以及硅酸钠/丙烯酸树脂改性杉木用木材粉碎机打碎成粉状。采用 KBr 压片法制样,在傅里叶变换红外光谱仪中进行检测,设置波长扫描的范围为 500~4 000 cm^{-1} ,分辨率为 0.35 cm^{-1} ,单点反射法测试。

7) X 射线衍射 (XRD) 测试。将绝干状态的未处理杉木、硅酸钠改性杉木、丙烯酸树脂改性杉木以及硅酸钠/丙烯酸树脂复合改性杉木用木材粉碎机打碎成

粉状。用 X 射线衍射仪对试样进行 Cu 靶 ($\lambda=0.154 \text{ nm}$) 扫描,设置光栅的扫描角度 $2\theta=10^\circ\sim40^\circ$,扫描速度为 5°/min,电压为 45 kV,管电流为 40 mA。

8) X 射线光电子能谱 (XPS) 测试。采用 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪对杉木素材和改性杉木中各元素的化学环境和相对含量进行测试。分析采用 Al-K α 靶 (1 486.6 eV),X 射线束能量为 100 W,光栅直径为 200 mm,灵敏度为 350 kcps,分析室真空度为 10^{-8} bar。

9) 热重分析 (TGA)。将杉木试件用粉碎机打成粉状,用 STA 449 F3 同步热分析仪进行测试,测试温度范围为 30~600 °C,升温速率为 10 °C/min,氩气流速为 30 mL/min,进样量约为 5 mg。

2 结果与讨论

2.1 硅酸钠浓度对改性杉木性能的影响

硅酸钠浓度不同,其在杉木中的渗透能力和迁移能力不同,从而影响浸渍效果和改性杉木的性能。固定丙烯酸树脂质量分数为 15%,设定硅酸钠质量分数分别为 5%、10%、15%、20% 和 25%,对不同浓度硅酸钠改性杉木的顺纹抗压强度、表面硬度、吸水率和药剂流失率进行了测试,结果如图 1 所示。图 1a 和图 1b 分别为不同浓度硅酸钠改性杉木的顺纹抗压强度和表面硬度。随着硅酸钠浓度提高,改性杉木的顺纹抗压强度、弦面硬度、径面硬度和端面硬度都呈现出不断增加的趋势。这是因为硅酸钠浓度提升,在浸渍过程中浸入杉木内部的硅酸钠溶液增多,一部分硅酸钠固化填充了杉木细胞腔,一部分硅酸钠与木材细胞壁形成交联结构,使改性杉木试件的力学性能得到提高。图 1c 为不同浓度硅酸钠改性杉木的吸水率。改性杉木的吸水率随着硅酸钠浓度的提高,呈现出不断增大的趋势。表明硅酸钠浓度越高,在浸渍过程中浸入杉木内部的硅酸钠越多,使浸渍后的杉木样品吸水性能不断提升,耐水性能变差。吸水性随着硅酸钠浓度增高而提升的原因可能是:硅酸钠浓度增高,在浸渍过程中浸入杉木内部的硅酸钠增多,木材内部受到碱性破坏,暴露了更多的羟基活性位点,导致吸水性增加。图 1d 为不同浓度硅酸钠改性杉木的药剂流失率。随着硅酸钠浓度提高,药剂流失率呈现先下降后增加的趋势,质量分数为 15% 的硅酸钠浸渍改性的杉木样品的药剂流失率最低,药剂抗流失效果最佳。当硅酸钠质量分数为 5% 时,硅酸钠浓度过低,木材内部填充细胞腔的硅酸钠及与木材内纤维结合的硅酸钠较少,药剂流失率明显上升。但当硅酸钠质量分数分别为 20%、25% 时,浸入木材内部的硅酸钠增多,木材内部填充细胞腔的硅酸钠及与木材内纤维结合的硅酸钠有限,游离的硅酸钠在实验过程中流失,药剂流失率逐渐上升。

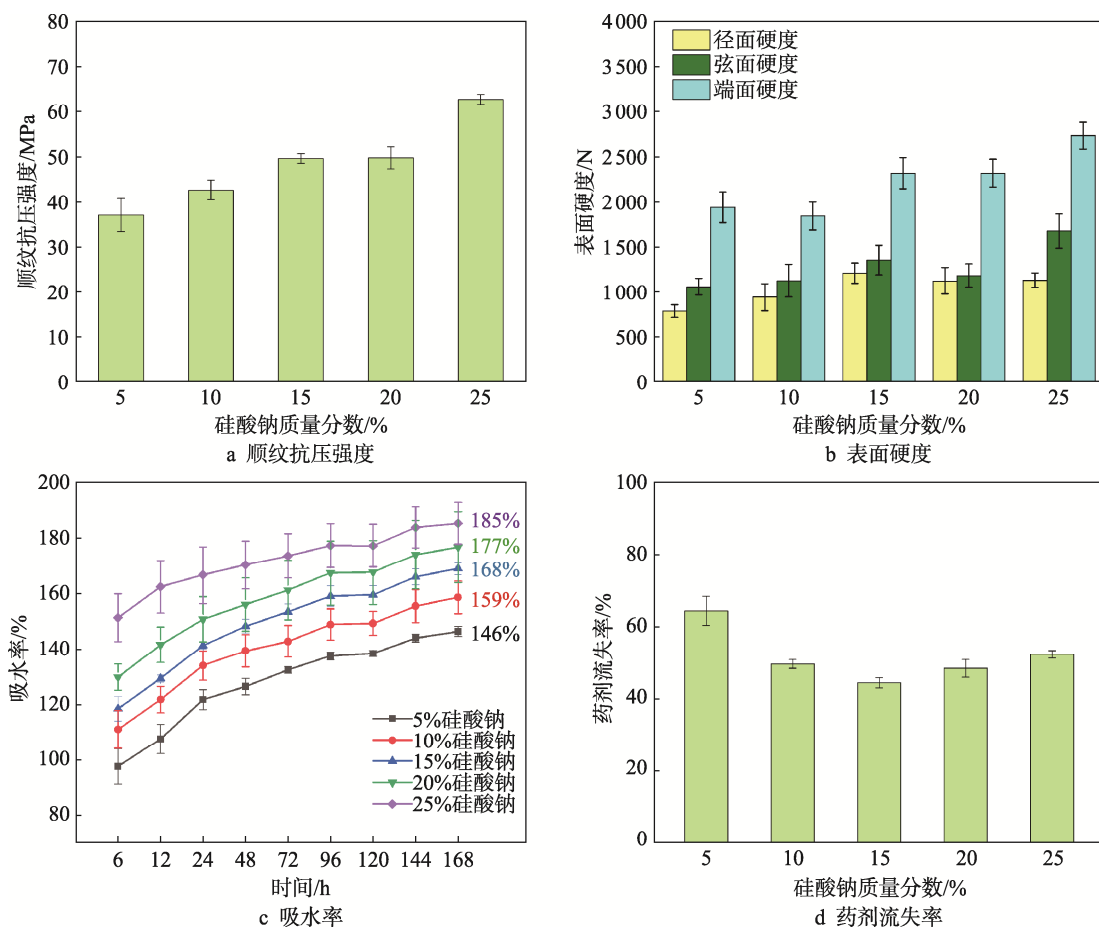


图 1 硅酸钠浓度对改性杉木性能的影响

Fig.1 Effect of sodium silicate concentration on the properties of modified Chinese fir

综上所述,随着硅酸钠浓度增加,改性杉木的顺纹抗压强度、表面硬度等性能不断提高。吸水性随着硅酸钠浓度提高,呈现出不断增大的趋势,但过高的吸水性会导致木材在使用过程中含水率偏高,出现发霉、腐烂等情况,影响改性杉木的使用年限。改性杉木的药剂流失率随着硅酸钠浓度提高,呈现先增大后减小的趋势,当硅酸钠质量分数为 15% 时,药剂抗流失效果最佳。综合考虑力学性能、耐水性能和药剂抗流失效果,硅酸钠质量分数为 15%, 改性杉木的综合性能较好。

2.2 水性丙烯酸树脂浓度对改性杉木性能的影响

丙烯酸树脂作为交联剂,与硅酸钠形成交联结构,其用量必然影响改性杉木的性能。选择硅酸钠质量分数为 15%, 设定丙烯酸树脂质量分数分别为 5%、10%、15%、20%、25%, 对不同质量分数丙烯酸树脂改性杉木的顺纹抗压强度、表面硬度、吸水率和流失率进行了测试,结果如图 2 所示。不同浓度丙烯酸树脂制备的改性杉木顺纹抗压强度和表面硬度分别如图 2a 和图 2b 所示。随着丙烯酸树脂浓度提高,改性杉木的顺纹抗压强度呈现先增大再减小的趋势,径面硬度、弦面硬度和端面硬度也呈现先增大后减小的

趋势,当质量分数为 20% 时都达到最大值。随着丙烯酸树脂浓度增大,其与硅酸钠在杉木内部形成的交联结构更多更紧密,使得改性杉木的力学性能提高。改性杉木试件的顺纹抗压强度和表面硬度在丙烯酸树脂质量分数为 25% 时下降,是由于丙烯酸树脂浓度过高,其浸入木材内部的难度增大,导致与硅酸钠形成的交联结构减少,力学性能降低。图 2c 为不同浓度丙烯酸树脂改性杉木的吸水率。随着丙烯酸树脂浓度提高,改性杉木吸水性呈现先增大后减小再增加的趋势。当丙烯酸树脂质量分数为 20%、25% 时,丙烯酸树脂浓度过高,少量丙烯酸树脂分子浸入木材内部,木材内部硅酸钠的交联效果变差,使杉木样品吸水性随浓度增加。图 2d 为不同浓度丙烯酸树脂改性杉木的药剂流失率。随着丙烯酸树脂浓度的提高,药剂流失率呈现先减小后增大的趋势。质量分数为 15% 的丙烯酸树脂浸渍改性的杉木样品的药剂流失率最低,药剂抗流失效果最佳。这是因为当丙烯酸树脂质量分数分别为 5%、10% 时,丙烯酸树脂浓度过低,对硅酸钠的交联程度不高,使得硅酸钠易溶于水而流失。当丙烯酸树脂质量分数为 20%、25% 时,丙烯酸树脂浓度过高,浸入木材内部的丙烯酸树脂较少,对硅酸钠的交联效果不佳,药剂流失率增大。

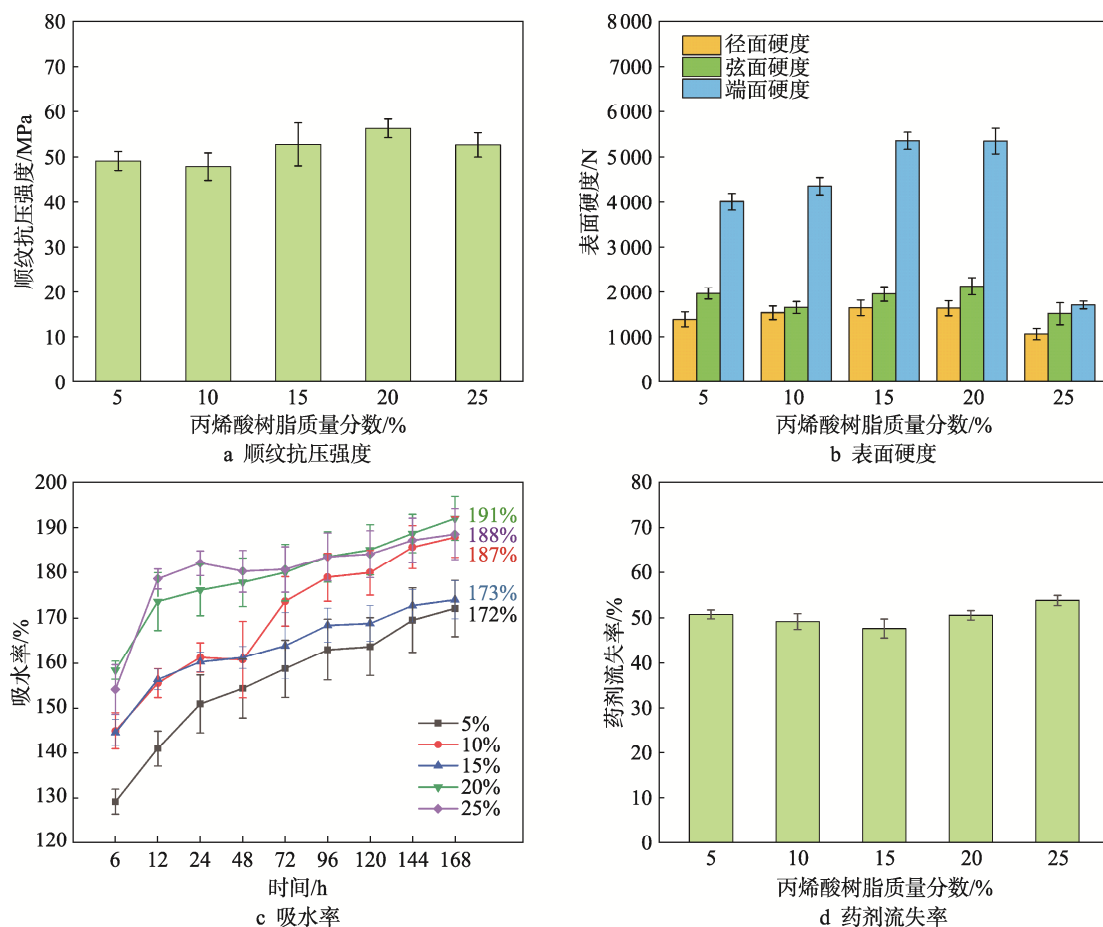


图2 丙烯酸树脂浓度对改性杉木性能的影响

Fig.2 Effect of acrylic resin concentration on the properties of modified Chinese fir

综上所述,随着丙烯酸树脂浓度增加,改性杉木的顺纹抗压强度和表面硬度先增大后减小。硅酸钠/丙烯酸复合改性杉木的顺纹抗压强度、表面硬度在丙烯酸树脂质量分数分别为15%、20%时,改性效果较好。丙烯酸树脂质量分数为15%时,硅酸钠/丙烯酸复合改性杉木试件的吸水性较低。质量分数为15%的丙烯酸树脂浸渍改性的杉木样品的流失率最低,抗流失效果最佳。考虑改性杉木的力学性能、耐水性和抗流失性,当丙烯酸树脂质量分数为15%时,硅酸钠/丙烯酸树脂复合改性杉木的综合性能较好。

2.3 硅酸钠/丙烯酸树脂改性杉木改性效果分析

对比了未改性杉木、硅酸钠改性杉木、丙烯酸树脂改性杉木和硅酸钠/丙烯酸树脂复合改性杉木的顺纹抗压强度、表面硬度、体积膨胀率和药剂流失率,结果如图3所示。图3a和图3b分别为未改性杉木和不同改性类型杉木的顺纹抗压强度和表面硬度。相比于未改性杉木,硅酸钠改性杉木、丙烯酸树脂改性杉木和硅酸钠/丙烯酸树脂复合改性杉木的顺纹抗压强度和表面硬度都有不同程度的提升,硅酸钠/丙烯酸树脂复合改性杉木的顺纹抗压强度、径面硬度、弦面硬度和端面硬度提升最显著。这是由于丙烯酸树脂与

硅酸钠在杉木内部一方面起到物理填充作用,另一方面形成了交联结构,使力学性能提升最显著。图3c为不同改性类型杉木浸水后的体积膨胀率。相比于硅酸钠改性杉木和丙烯酸树脂改性杉木,硅酸钠/丙烯酸树脂复合改性杉木的体积膨胀率最小,表面吸水后的尺寸稳定性最好。这一方面是由于丙烯酸树脂具有成膜性,能将硅酸钠包覆在改性材内,减少木材内部亲水基团与空气中水分的接触,使杉木试件的尺寸稳定性提升;另一方面,丙烯酸树脂能与硅酸钠发生化学反应形成交联网络结构,减小水溶性硅酸钠的吸水率。图3d为不同改性类型杉木的流失率。硅酸钠改性杉木的流失率最高,丙烯酸树脂改性杉木的药剂流失率最低。而相比于硅酸钠改性杉木,硅酸钠/丙烯酸树脂复合改性杉木的药剂流失率降低,表明抗流失性得到改善。这也是由于丙烯酸树脂的成膜性对硅酸钠形成包覆,以及丙烯酸对硅酸钠的化学交联作用,减少了水溶性硅酸钠的流失。

综上所述,相比于未改性杉木、丙烯酸改性杉木和硅酸钠改性杉木,硅酸钠/丙烯酸树脂改性杉木的顺纹抗压强度和表面硬度都得到显著提升,同时尺寸稳定性和药剂抗流失性也得到了提升,表明丙烯酸树脂可有效提升硅酸钠改性杉木的力学性能、尺寸稳定性和药剂抗流失性。

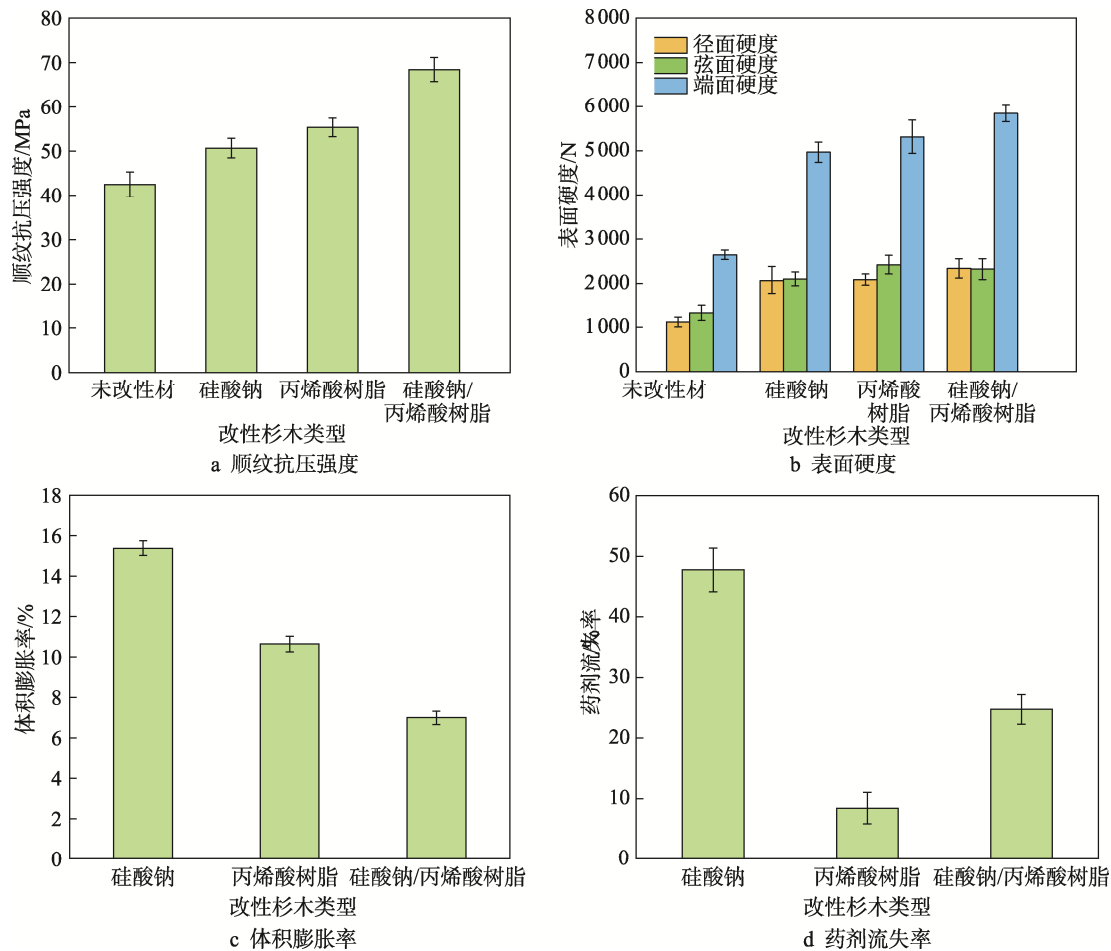


图 3 不同类型改性杉木的性能
Fig.3 Properties of different types of modified Chinese fir

2.4 硅酸钠/丙烯酸树脂改性杉木化学结构分析

采用傅里叶变换红外光谱对未改性杉木、硅酸钠改性杉木、丙烯酸树脂改性杉木、硅酸钠/丙烯酸树脂复合改性杉木的化学基团进行了表征,结果如图 4 所示。3 400 cm^{-1} 处的伸缩振动特征峰主要为—OH, 2 902 cm^{-1} 处的伸缩振动特征峰主要为—CH₂—, 1 734 cm^{-1} 处的伸缩振动特征峰主要为 C=O^[9]。硅酸钠改性杉木与硅酸钠/丙烯酸树脂改性杉木在 1 734 cm^{-1} 处的 C=O 伸缩振动特征峰消失, 是由于硅酸钠溶液呈碱性, 木质素大分子变成小分子, 木质素酚羟基中的 H 被 Na 取代所导致。468 cm^{-1} 处的伸缩振动特征峰主要为 Si—O—Si, 硅酸钠改性杉木与硅酸钠/丙烯酸树脂改性杉木出现了 Si—O—Si 伸缩振动特征峰, 表明改性剂在浸渍过程中充分浸入杉木内部, 能够在木材内部均匀分布^[10-11]。

图 5 为硅酸钠改性杉木和硅酸钠/丙烯酸树脂复合改性杉木的 XPS 图谱 Si 元素窄扫谱图。由图 5 可知, 硅酸钠改性杉木、硅酸钠/丙烯酸树脂复合改性杉木中出现了 Si—O—Si 和 Si—O—C 等化学结构。这

一方面是由于硅酸钠浸入杉木内部孔隙, 在孔隙中固化形成了 Si—O—Si 结构; 另一方面, 硅酸钠与杉木以及丙烯酸树脂中的羟基等基团发生化学反应, 形成了 Si—O—C 结构^[12]。

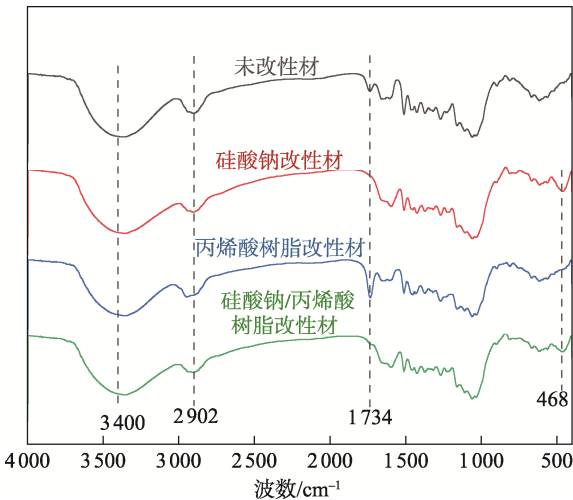


图 4 不同类型改性杉木的红外光谱图
Fig.4 Infrared spectra of different types of modified Chinese fir

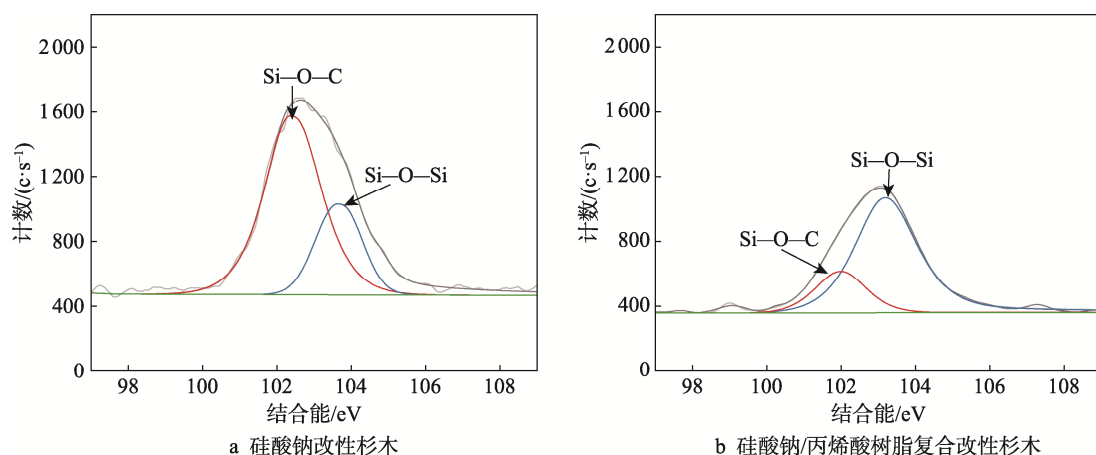


图 5 改性杉木的 Si 元素窄扫 XPS 谱图
Fig.5 Narrow scan XPS spectra of Si element in modified Chinese fir

图 6 为未改性杉木、硅酸钠改性杉木、丙烯酸树脂改性杉木、硅酸钠/丙烯酸树脂复合改性杉木的 XPS 图谱 O 元素谱图。相比于未改性杉木,硅酸钠改性杉木与硅酸钠/丙烯酸树脂复合改性杉木中 C=O/Si=O 键增多,羟基减少。这是由于硅酸钠的浸入提供了较多的 Si=O 键,其中一部分与羟基结合形成了 Si-O-C 结构。相对于未改性杉木,丙烯酸树脂改性杉木中 C=O 键增多及羟基减少,说明丙烯酸树脂与木材中的羟基发生了交联作用。相比于硅酸钠改性杉木与丙烯酸树脂

改性杉木,硅酸钠/丙烯酸树脂复合改性杉木的羟基减少幅度较小,这是由于硅酸钠与丙烯酸树脂发生了交联作用,减少了与木材羟基的交联作用。

2.5 硅酸钠/丙烯酸树脂改性杉木耐热性能分析

图 7 为未改性杉木、硅酸钠改性杉木、丙烯酸树脂改性杉木、硅酸钠/丙烯酸树脂复合改性杉木的 TGA 曲线与 DTG 曲线。由 TGA 曲线可知,未改性

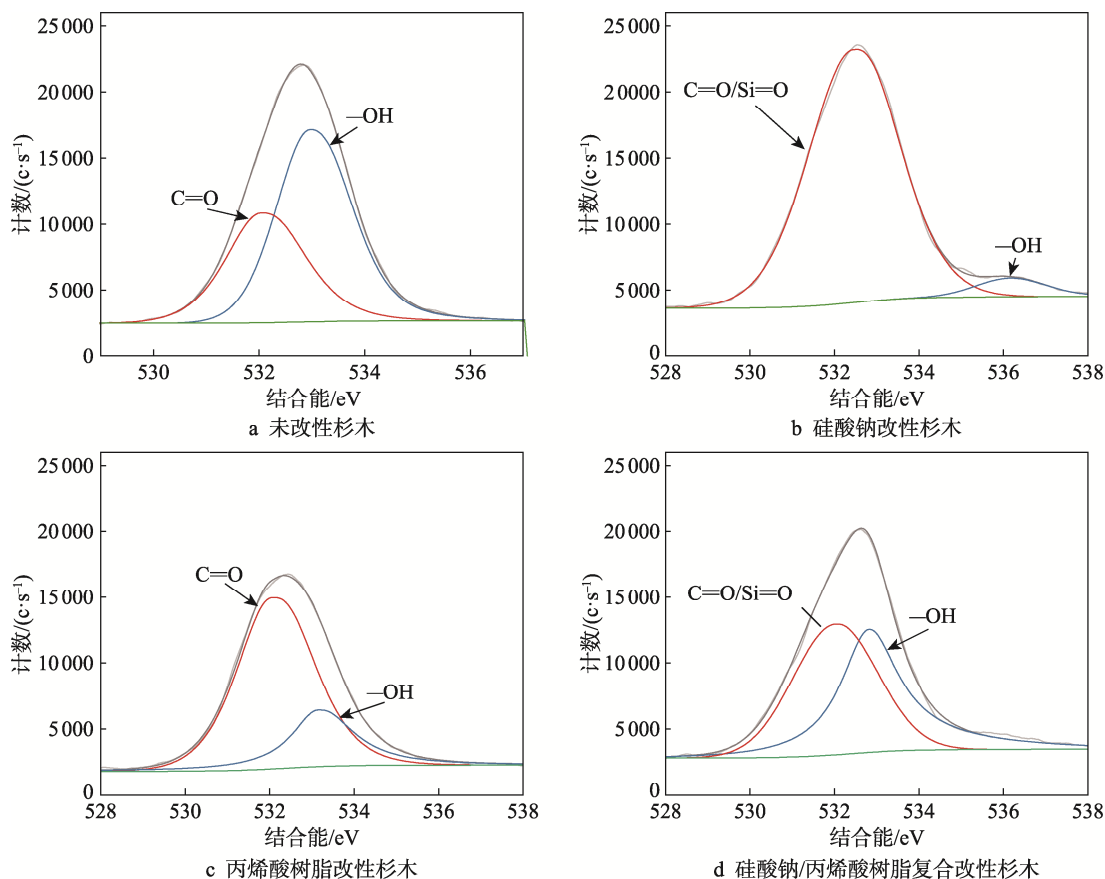


图 6 未改性杉木与不同类型改性杉木的 O 元素窄扫谱图
Fig.6 Narrow scan spectra of O elements in unmodified Chinese fir and different types of modified Chinese fir

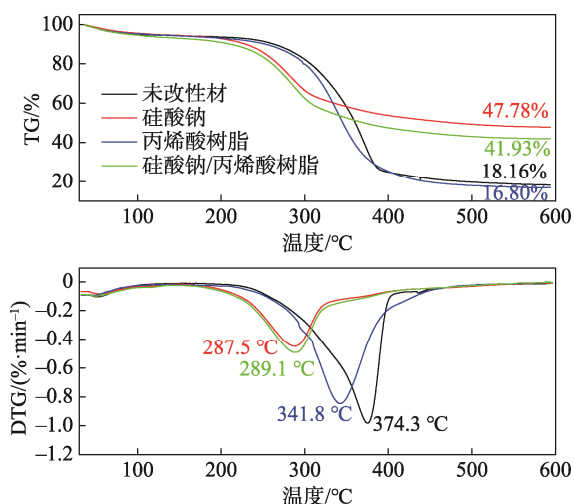


图 7 不同类型改性杉木的 TGA-DTG 曲线
Fig.7 TGA-DTG curves of different types of modified Chinese fir

杉木、硅酸钠改性杉木、丙烯酸树脂改性杉木、硅酸钠/丙烯酸树脂复合改性杉木在温度为 600 °C 时的残余质量分数分别为 18.16%、47.78%、16.80%、41.93%。相比于未改性杉木, 丙烯酸树脂改性杉木热稳定性变化不明显, 硅酸钠改性杉木、硅酸钠/丙烯酸树脂复合改性杉木的热稳定性得到明显提高, 这是硅酸钠在木材表面形成无机硅渣的热屏障所导致^[13]。由 DTG 曲线可知, 未改性杉木、硅酸钠改性杉木、丙烯酸树脂改性杉木、硅酸钠/丙烯酸树脂复合改性杉木的最大质量损失速率分别在 374.3、287.5、341.8、289.0 °C 时达到。从图 8 不同类型改性杉木的 X 射线衍射图可以看出, 相比于未改性杉木, 丙烯酸树脂改性杉木的结晶度降低, 而硅酸钠改性杉木和硅酸钠/丙烯酸改性杉木的结晶度都显著升高。这是由于硅酸钠溶液和复合改性剂进入杉木内部, 渗透到杉木纤维的非结晶区, 与纤维素链发生化学结合作用, 从而促进非结晶区规

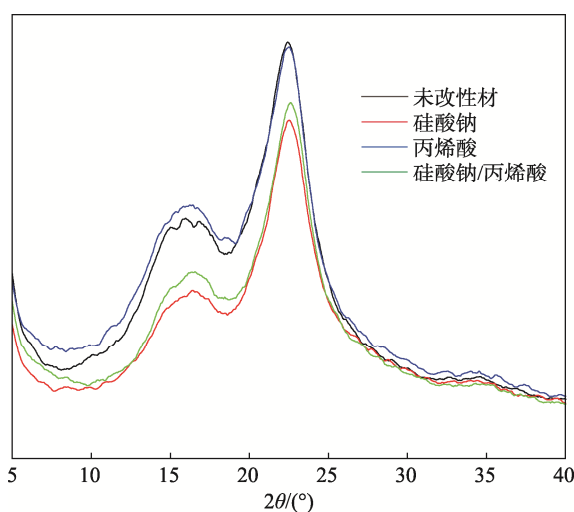


图 8 不同类型改性杉木的 X-射线衍射图
Fig.8 X-ray diffraction patterns of different types of modified Chinese fir

则排列, 使改性杉木的纤维素结晶度受到影响^[14]。这也使硅酸钠改性杉木和硅酸钠/丙烯酸改性杉木的热解速率峰值的温度降低^[15]。同时, 在 240~340 °C 的热解阶段, 硅酸钠/丙烯酸树脂复合改性杉木的质量损失速率明显低于未处理杉木的^[16]。相比于未改性杉木, 改性杉木的炭化阶段提前, 更早在木材表面形成炭化层, 使改性杉木耐热性有所提升。

3 结论

以硅酸钠溶液、水性丙烯酸树脂为改性剂对速生杉木进行了复合浸渍改性, 探究复合浸渍对杉木力学性能、尺寸稳定性、药剂抗流失性、化学结构、耐热性能等影响, 主要研究结论如下:

1) 当硅酸钠质量分数为 15%, 丙烯酸树脂质量分数为 15% 时, 相比于未改性杉木、丙烯酸改性杉木和硅酸钠改性杉木, 硅酸钠/丙烯酸树脂改性杉木的顺纹抗压强度和表面硬度都得到显著提升, 同时尺寸稳定性和药剂抗流失性也得到了提升。

2) 硅酸钠/丙烯酸树脂改性材中出现 Si—O—Si 键和 Si—O—C 键, 表明硅酸钠一部分填充木材内部孔隙, 另一部分与杉木中的羟基形成化学键结合, 同时硅酸钠与丙烯酸树脂发生了交联作用。

3) 相比于未改性杉木, 硅酸钠/丙烯酸树脂复合改性杉木的炭化阶段提前, 热稳定性得到明显提高。

参考文献:

- [1] 王雯, 田健夫, 彭尧. 速生杉木改性技术研究进展[J]. 林产工业, 2019, 56(11): 52-55.
WANG W, TIAN J F, PENG Y. Research Progress on Modification Technologies of Fast-Growing Chinese Fir[J]. China Forest Products Industry, 2019, 56(11): 52-55.
- [2] HE G B, RIEDL B, AİT-KADI A. Curing Process of Powdered Phenol-Formaldehyde Resol Resins and the Role of Water in the Curing Systems[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89(5): 1371-1378.
- [3] 岳孔, 卢晓宁, 刘伟庆. 速生杨木 PF 浸渍增强机理及力学性能可靠性分析[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2010, 34(4): 49-51.
YUE K, LU X N, LIU W Q. Reliability of Mechanical Performance of Untreated and Treated Fast-Growing Poplar Wood with PF[J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition), 2010, 34(4): 49-51.
- [4] 周亚, 李萍, 左迎峰, 等. 无机质增强木材研究进展与发展趋势[J]. 材料导报, 2019, 33(17): 2989-2996.
ZHOU Y, LI P, ZUO Y F, et al. Research Progress and

- Development Trend of Inorganic Reinforced Wood[J]. Materials Reports, 2019, 33(17): 2989-2996.
- [5] WANG K H, WANG S H, MENG D, et al. A Facile Preparation of Environmentally-Benign and Flame-Retardant Coating on Wood by Comprising Polysilicate and Boric Acid[J]. Cellulose, 2021, 28(18): 11551-11566.
- [6] FU Q L, MEDINA L, LI Y Y, et al. Nanostructured Wood Hybrids for Fire-Retardancy Prepared by Clay Impregnation into the Cell Wall[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(41): 36154-36163.
- [7] 孙振宇, 张源, 左迎峰, 等. 有机-无机复合改性速生木材研究现状与展望[J]. 材料导报, 2021, 35(5): 5181-5187.
- SUN Z Y, ZHANG Y, ZUO Y F, et al. Research Status and Prospect of Organic-Inorganic Compound Modified Fast-Growing Wood[J]. Materials Reports, 2021, 35(5): 5181-5187.
- [8] ZHOU Y, ZHANG Y, ZUO Y F, et al. Construction of a Network Structure in Chinese Fir Wood by Na_2SiF_6 Crosslinked Na_2SiO_3 [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(6): 14190-14199.
- [9] 马宇航, 李萍, 徐斌, 等. 硅酸钠/聚乙二醇浸渍改性杨木工艺及性能研究[J]. 包装工程, 2023, 44(23): 1-10.
- MA Y H, LI P, XU B, et al. Technology and Properties of Sodium Silicate/Polyethylene Glycol Impregnation Modified Poplar Wood[J]. Packaging Engineering, 2023, 44(23): 1-10.
- [10] XU E G, ZHANG Y J, LIN L Y. Improvement of Mechanical, Hydrophobicity and Thermal Properties of Chinese Fir Wood by Impregnation of Nano Silica Sol[J]. Polymers, 2020, 12(8): 1632.
- [11] SUN Z Y, LYU J X, LI P, et al. In Situ Construction of Epoxy Crosslinked Si-Al Zeolite-Like Catalytic Structure in Wood to Achieve High Flame Retardancy[J]. Industrial Crops and Products, 2024, 209: 118069.
- [12] BI X Q, ZHANG Y, LI P, et al. Building Bridging Structures and Crystallization Reinforcement in Sodium Silicate-Modified Poplar by Dimethylol Dihydroxyethylene Urea[J]. Wood Science and Technology, 2022, 56(5): 1487-1508.
- [13] 肖泽芳, 常野, 程泽斌, 等. 硅酸钠/硼酸处理增强杨木和辐射松阻燃性能[J]. 林业工程学报, 2022, 7(5): 35-43.
- XIAO Z F, CHANG Y, CHENG Z B, et al. Enhancement of Wood Flame Retardancy by Treatment with Sodium Silicate and Boric Acid[J]. Journal of Forestry Engineering, 2022, 7(5): 35-43.
- [14] GUAN P F, LI P, WU Y Q, et al. Comparative Study on the Properties of Inorganic Silicate and Organic Phenolic Prepolymer Modified Poplar Wood by Vacuum Cycle Pressurization[J]. Journal of Renewable Materials, 2022, 10(9): 2451-2463.
- [15] LI P, ZHANG Y, ZUO Y F, et al. Comparison of Silicate Impregnation Methods to Reinforce Chinese Fir Wood[J]. Holzforschung, 2021, 75(2): 126-137.
- [16] 王燕, 张源, 李萍, 等. 硅镁凝胶强化人工林杉木的制备工艺优化及性能研究[J]. 北京林业大学学报, 2022, 44(8): 125-133.
- WANG Y, ZHANG Y, LI P, et al. Technology Optimization and Properties of Chinese Fir Plantation Wood Strengthened by Silica and Magnesium Gel[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2022, 44(8): 125-133.