

甲基丙烯酸羟乙酯/甲基丙烯酸甲酯交联聚合物在木材中原位构建及其尺寸稳定性影响

吴华平, 饶 瑾, 杨秀树, 刘庭菰, 孙芳利*

(浙江农林大学 工程学院, 浙江 临安 311300)

摘 要:以甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)2种单体为原料,在过硫酸铵(APS)和偶氮二异丁腈(AIBN)的引发下,通过N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(N,N'-MBA)的交联作用,在木材中原位构建交联聚合物网络体系,改善其因干缩湿胀引起的变形和开裂,提高尺寸稳定性。通过扫描电镜发现,HEMA和MMA经聚合和交联反应后构建贯穿木材细胞腔和细胞壁的网络结构,形成的P(HEMA/MMA)交联聚合物附着在木材薄壁组织并堵塞细胞壁纹孔。木材经3次吸湿-干燥和吸水-干燥循环试验,结果表明,在第1次吸湿-干燥循环中的膨胀率和抗胀率分别为1.6%和65.3%;在吸水-干燥循环试验中,吸水膨胀率和抗胀率分别为8.5%和37.0%。经P(HEMA/MMA)改性处理的木材能够在一定程度上提高木材的尺寸稳定性。

关键词:交联聚合物;木材;尺寸稳定性

中图分类号:S781.7 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-7461(2018)04-0193-05

Dimensional Stability Improvement of Wood Via *in situ* Construction of Polyhydroxyethyl Methylacrylate and Polymethyl Methylacrylate Networks

WU Hua-ping, RAO Jin, YANG Xiu-shu, LIU Ting-song, SUN Fang-li*

(School of Engineering, Zhejiang Agriculture & Forestry University, Lin'an, Zhejiang 311300, China)

Abstract: In this study, the chemical modification of wood was explored based on *in situ* construction of polyhydroxyethyl methylacrylate and polymethyl methylacrylate networks (P(HEMA/MMA)) to improve the property of dimensional stability. Initiated by ammonium persulfate (APS) and azobisisobutyronitrile (AIBN), monomers of HEMA and MMA were used to construct a crosspolymer network through cross-linking of N, N'-methylenebisacrylamide (N, N'-MBA). SEM revealed that P(HEMA/MMA) went through cell cavities and cell walls, which attached to wood parenchyma and blocks pits on cell wall. The dimensional stability was tested under three water soaking or moistening and drying cycles. The results showed that swelling ratio and anti-swelling ratio reached 1.6% and 65.3% in the first moisture absorption cycle, respectively, and 8.5% and 37.0% of the first cycle water absorption, respectively, which indicated that the treatment of P(HEMA/MMA) improved dimensional stability of wood to some extent.

Key words: polymer network; wood; dimensional stability

木材作为多孔性材料,含有大量的游离羟基,致使木材具有吸水、吸湿性和解吸性能,另外,木材中大多数细胞轴向排列,水分变化会使细胞在尺寸变化上产生差异,从而导致木材的开裂和变形^[1]。这

不仅破坏其视觉的完整性,降低其力学强度,同时会加速木材的光解,为菌虫的侵入提供便利,致使木材老化腐朽。所以,提高木材尺寸稳定性是实现木材高效利用的有效途径之一。

收稿日期:2017-09-11 修回日期:2017-12-04

基金项目:国家自然科学基金(31470587);浙江省重点自然科学基金(Z14C160009)。

作者简介:吴华平,女,在读硕士,研究方向:木质材料改良。E-mail:15068171509@163.com

* 通信作者:孙芳利,女,教授,博士,研究方向:木质材料改良。E-mail:sun_fangli@163.com

关于提高木材尺寸稳定性已经做出大量研究,例如,在特定条件下,对木材进行热处理^[2-4],使木材内部的半纤维素成分部分分解,淀粉、糖类营养物质反应、挥发,木材内部重新形成新的化学键结合,从而提高木材尺寸稳定性,但是处理材的机械强度在一定程度上会下降。另外,热油处理木材利用油的疏水性进一步提高处理材的尺寸稳定性^[5]。将蜡注入木材内部的纤维间隙、纹孔及细胞腔内,可阻塞水分子进出的通道,包裹木材部分羟基,进一步阻隔水分的移动,有效提高木材的尺寸稳定性,但是注蜡技术具有时效性^[6]。利用化学药品浸渍改性木材,包括酯类复合处理,将醋酸酐、马来酸酐等浸入到木材内部后进行酯化反应,向木材中浸入不溶性无机盐等^[7-9]。具有疏水性的乙酰基置换木材细胞壁组份中的活性羟基,降低木材的吸水吸湿性,并充胀细胞壁,提高其尺寸稳定性^[10-11]。另外,糠醇低聚体在加热和催化剂存在条件下可以活化其末端基团,与木材细胞壁物质发生交联反应^[12](Choura 1996),有效改善木材尺寸稳定性和防霉防腐性^[13-14]。

借鉴将改性剂注入木材内部进行酯化等反应思路,在木材中构建交联网络体系,提高木材的尺寸稳定性。在木材细胞壁中注入水溶性单体、聚合物和交联剂,通过单体聚合和聚合物之间的交联作用,在木材内部形成不溶、纵横交织、相互贯穿的互穿聚合物网络体系,堵塞木材部分孔隙、改变部分羟基,同时增加木材横向连接,则能有效提高木材的尺寸稳定性,减少开裂的发生。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试验材料 毛白杨(*Populus tomentosa*),尺寸为 20 mm×20 mm×20 mm,标准径弦向试块,无缺陷且未经过任何化学药剂处理。将试块置于恒温鼓风干燥箱中采用 60℃干燥 2 h,升温至 80℃干燥 2 h,103℃干燥 4 h 的方式烘至绝干,用游标卡尺测量长、宽和高,计算体积 V_1 ,然后对试块进行称重,得 W_1 。

1.1.2 试验药剂 甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,过硫酸铵(APS,AR)购自国药集团化学试剂有限公司,偶氮二异丁腈(AIBN,CP)购自天津市光复京西化工研究所,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(N,N'-MBA,CP)购自源叶生物有限公司。

1.1.3 试验仪器 傅里叶变换红外光谱仪(IRAffinity-1,IRAffinity-21 日本 SHIMADZU);扫描式电子显微镜(SS-550,日本岛津);恒温磁力搅

拌器(DF-101S,河南省予华仪器有限公司);恒温干燥箱(DHG-9073B5-Ⅲ,上海新苗医疗器械制造公司);分析天平(AR2130,奥豪斯国际贸易上海有限公司);恒温恒湿培养箱(PQX,宁波莱福科技有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 木材中聚合物网络体系的构建 将体积比为 3 : 1 的甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸甲酯溶于体积比为 1 : 1 水和乙醇混合溶液中,配制成质量百分比为 20% 的单体溶液,加入 1% 的引发剂过硫酸铵和偶氮二异丁腈,搅拌至均匀溶液后加入 2% 交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,继续搅拌至溶解。同时,按照相同比例制备了甲基丙烯酸羟乙酯浸渍液和甲基丙烯酸甲酯浸渍液。将待浸渍的试块放入真空干燥皿中,上压惰性重物以防浮起,在真空度为 0.1 MPa 下抽真空 30 min,吸入上述浸渍液,恢复常压并浸渍 1 h,取出试块,每组 12 块试样。将浸药处理好的试块放入恒温鼓风干燥箱中,80℃反应 3 h,使药剂在试块内部充分反应。随后将试块置于恒温鼓风干燥箱中采用 80℃干燥 2 h,103℃干燥 4 h 方式烘至绝干,称重、测体积,得 W_2 和 V_2 ,计算试块的聚合物留存率(PL)和增容率(B)。计算公式如下:

$$PL = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\%$$

$$B = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \times 100\%$$

1.2.2 改性材的表征和性能测试

1.2.2.1 红外光谱分析 取干燥 P(HEMA/MMA)改性处理材,粉碎并筛分出 200 目粉末,与 KBr(质量比 100 : 1)混合压片,采用傅立叶变换红外光谱(FTIR)在 500~4 000 cm^{-1} 范围内进行测试。

1.2.2.2 扫描电镜观察 将样品在 60℃干燥 2 h,升温至 80℃干燥 2 h,103℃干燥 4 h 方式烘至绝干,切成一定大小的试块,液氮冷冻后用切片机切平待观测表面,喷金后采用扫描电镜(SEM),在 15 kV 电压下,观察改性材和未处理材的显微结构。

1.2.2.3 3 次吸湿(吸水)循环试验 将改性处理后的试块置于恒温鼓风干燥箱中,60℃干燥 2 h,升温至 80℃干燥 2 h,103℃干燥 4 h 烘至绝干,测体积。参考国标 GB 1934.2-91 进行吸湿-干燥循环试验,将干燥后的试块置于 20℃,相对湿度 75% 的条件下吸湿至尺寸稳定。取出后立即称重,测体积,然后再进行干燥和吸湿,如此循环 3 次。根据测得的数据计算试块在吸湿-干燥循环中的膨胀率 S_w 、干

缩率 S_k 和吸湿抗胀率 ASE 。另外,参考国标 GB 1934.1-91 进行吸水-干燥循环试验,将干燥后的试块置于室温水中浸泡 72 h。取出后立即称重,测体积,然后再进行干燥和浸水,如此循环 3 次。按照公式计算试块在吸水-干燥循环中的膨胀率 S_w 、干缩率 S_k 和吸水抗胀率 ASE 。计算公式如下:

$$S_w = \frac{V_m - V_{0n}}{V_{0n}} \times 100\% \tag{1}$$

$$S_k = \frac{V_{0n} - V_m}{V_m} \times 100\% \tag{2}$$

$$ASE = \frac{S_{\text{未处理}} - S'_{\text{处理}}}{S'_{\text{处理}}} \times 100\% \tag{3}$$

式中, S_w 为膨胀率, S_k 为干缩率, ASE 为吸湿或吸水抗胀率, V_m 为第 n 次吸湿或浸水后试块的体积, V_{0n} 为第 n 次干燥后试块的体积, S_{w_n} 为未处理材的吸湿或浸水膨胀率, S'_{w_n} 为处理材的吸湿或浸水膨胀率, $n=1,2,3$ 。

2 结果与分析

2.1 改性材的 FTIR 分析

图 1 为 P(HEMA/MMA) 处理材和未处理材的红外光谱图。改性材的 FTIR 图中, $2\,950\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰分别是由聚合物的一 CH_3 和一 CH_2 对称伸缩振动引起, $1\,724\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是由丙烯酸酯中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动形成^[15], 这表明 P(HEMA/MMA) 可以附着在木材内部, 从而改善木材性能, 图谱中并

没有出现新的官能团, 说明聚合物和木材之间的结合方式只存在物理结合而不存在化学键的结合。

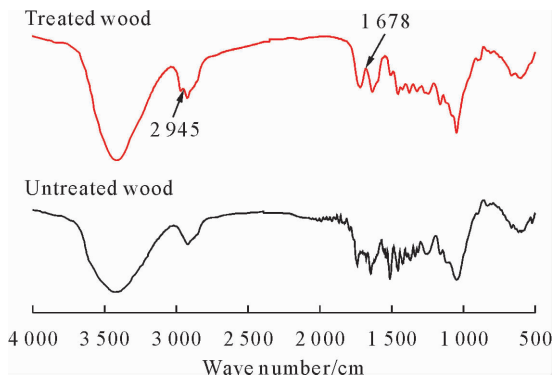


图 1 P(HEMA/MMA) 处理材和未处理材的红外光谱图
Fig.1 FTIR of P(HEMA/MMA) treated and the untreated woods

2.2 改性材的显微观察

采用扫描电镜观察未处理材和改性材的显微结构, 如图 2 所示。对比改性材和未处理材横切面, 聚合物处理后木材内部, 管孔、木纤维内壁和细胞间隙都有改性剂附着。并且改性剂充胀了细胞壁, 导致细胞壁膨胀, 相互挤压变形。从纵切面上看, 改性剂能够通过纹孔进入细胞壁内部, 并填充于纹孔中。甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙酸甲酯通过聚合和交联作用可以形成聚合物网络堵塞纹孔、细胞间隙和部分细胞腔, 从而对其尺寸变化起到一定的抑制作用。

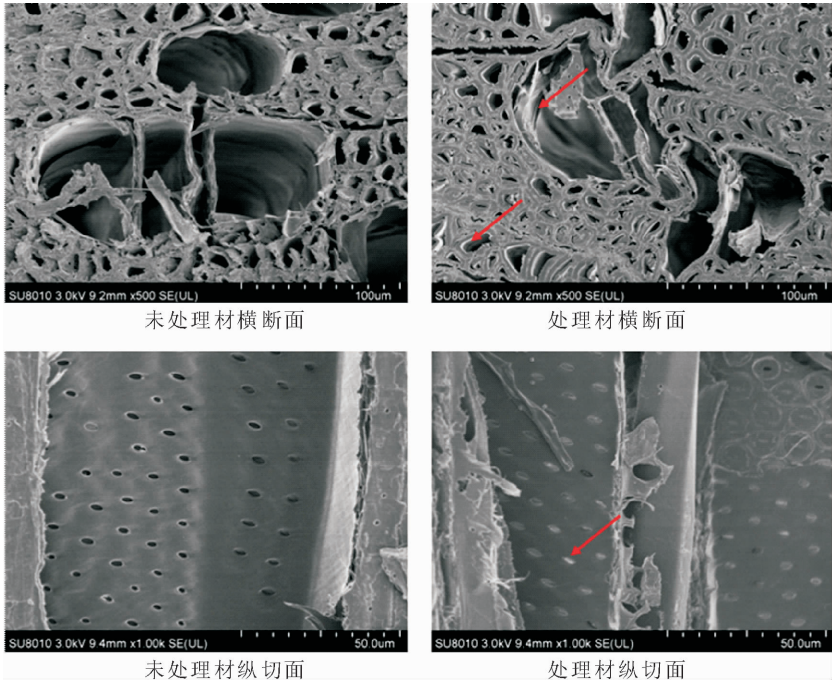


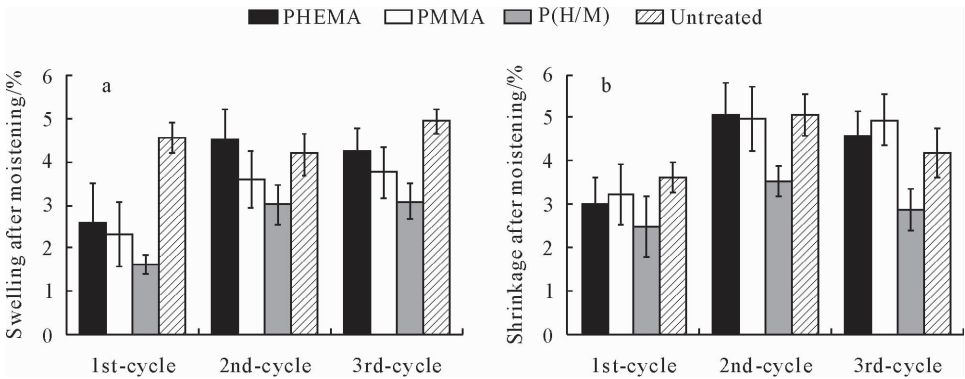
图 2 未处理材和处理材的 SEM 图
Fig.2 SEM of untreated and treated wood

2.3 改性材的尺寸稳定性

2.3.1 改性材 3 次吸湿干燥循环试验 经 P(HEMA/MMA)、PHEMA 和 PMMA 处理材平均聚合物留存率(PL)分别为 15.9%、16.2%和 15.0%，增容率(B)分别为 3.4%、2.2%和 1.9%。由图 3 可以看出,经 P(HEMA/MMA)处理的木材的体积膨胀和收缩率明显小于未处理材,在 3 次吸湿-干燥循环试验中,第 1 次体积膨胀率为 1.6%，远小于未处理材的体积膨胀率 4.6%。改性材第 2 次和第 3 次的体积膨胀率有所增加,分别为 3.0%和 3.1%，仍低于未处理材的第 2 次和第 3 次体积膨胀率4.2%和 4.9%。处理材第 1 次体积干缩率为2.5%，小于未处理材的体积干缩率 3.6%，处理材第 2 次和第 3 次的体积干缩率也有所增加,但是相比于未处理材要低。另外,经 PHEMA 和 PMMA 处理的木材 3 次吸湿-干燥循环试验中体积膨胀率分别为 2.6%、4.5%、4.2%和 2.3%、3.6%、3.8%，干缩率分别为 5.0%、4.6%和 3.2%、4.9%、4.9%，同时低于未处

理材。

2.3.2 改性材 3 次吸水干燥循环试验 由图 4 可以看出,经 P(HEMA/MMA)处理的木材 3 次体积膨胀率分别为 8.5%，9.5%和 10.6%，而未处理材的 3 次体积膨胀率分别为 13.5%，13.1%和 13.48%。经 P(HEMA/MMA)处理的木材 3 次体积干缩率分别为 8.9%，8.7%和 9.8%，而未处理材的 3 次体积干缩率分别为 11.6%，11.8%和 11.6%。经 PHEMA 和 PMMA 处理材 3 次体积膨胀率分别为 10.8%、11.3%、12.3%和 13.0%、12.1%、15.0%，体积干缩率分别为 9.6%、10.6%、10.7%和 10.7%、10.2%、9.6%，低于未处理材。可见所选几种改性处理剂均能够提高木材的尺寸稳定性,其中效果最明显的是 P(HEMA/MMA)。由图 5 可以看出,3 次吸湿抗胀率和吸水抗胀率分别为 65.3%、29.0%、38.7%和 37.0%、28.4%、22.0%。以上说明,在木材中构建的聚合物网络对其尺寸稳定改善方面起到重要的作用。



注:(a)体积膨胀率;(b)体积收缩率。图 4 同。

图 3 木材吸湿-干燥循环后体积膨胀率和收缩率

Fig. 3 Swelling and shrinking of wood after cyclic moistening

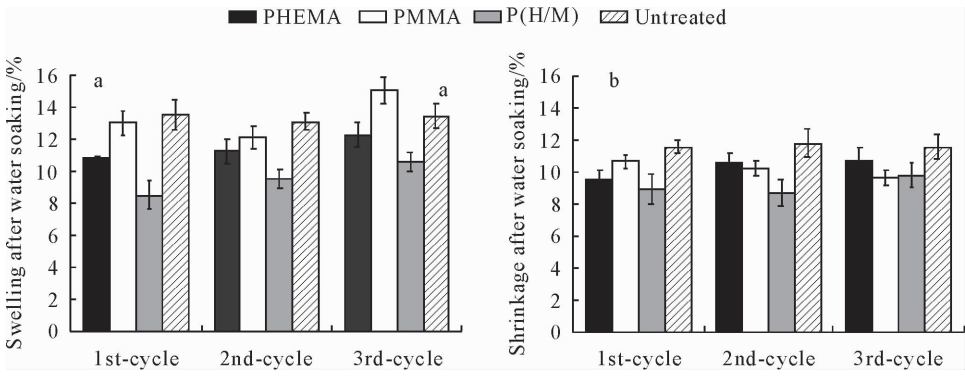


图 4 木材吸水-干燥循环后体积膨胀率和收缩率

Fig. 4 Swelling and shrinkage of wood after cyclic water soaking

3 结论与讨论

改性材 SEM 形貌图说明聚合物存在于木材细

胞腔内壁并堵塞纹孔,改性材横切面细胞拥挤变形现象说明改性剂能进入并充胀细胞壁。P(HEMA/MMA)改性处理材中没有出现新的官能团,聚合物

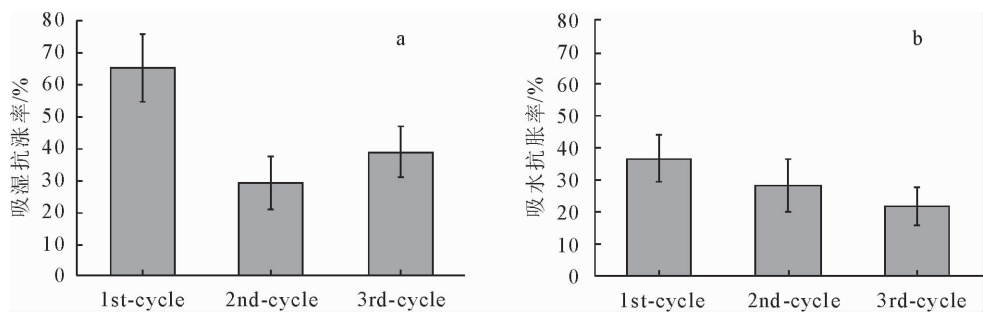


图 5 处理材的吸湿抗胀率和吸水抗胀率

Fig. 5 ASE of different treatments

跟木材没有发生化学交联。

木材 3 次吸湿和吸水循环试验结果表明,改性材的尺寸稳定性明显高于未处理材,3 次吸湿抗胀率和吸水抗胀率分别为 65.3%、29.0%、38.7%和 37.0%、28.4%、22.0%。经 P(HEMA/MMA)交联聚合物处理的木材能够在一定程度上提高木材的尺寸稳定性。第 2 次和第 3 次循环后抗胀率有所下降,原因可能在于改性材中聚合物化学交联较少,氢键和物理交联较多,在水分作用下氢键破坏、交联网络松弛,吸湿和吸水增加,抗胀率减小。后续试验中如果仅从木材尺寸稳定性提高的角度出发,则需要进一步提高化学交联程度,构建耐水耐湿的聚合物交联网络体系。

参考文献:

[1] 刘培义,孟国忠. 木材的尺寸稳定性处理[J]. 木材工业,2003,17(2):24-26.
LIU P Y, MENG G Z. Treatment for wood dimensional stability [J]. China Wood Industry, 2003, 17(2): 24-26. (in Chinese)

[2] BOONSTRA M J, RIJSDIJK J F, SANDER C, *et al.* Microstructural and physical aspects of heat treated wood. Part 1. softwoods[J]. Maderas. Ciencia Y Tecnología, 2006, 8(3): 193-208.

[3] FANG C H, MARIOTTI N, CLOUTIER A, *et al.* Densification of wood veneers by compression combined with heat and steam[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2012, 70(1-3): 155-163.

[4] PRIADI T, HIZIROGLU S. Characterization of heat treated wood species[J]. Materials & Design, 2103(49): 575-582.

[5] DUBEY K M, PANG S S, JOHN W. Changes in chemistry, color, dimensional stability and fungal resistance of *Pinus radiata* D. donwood with oil heat-treatment [J]. Holzforschung, 2012, 66(1): 49-57.

[6] SCHOLZ G, KRAUSE A, MILITZ H. Capillary water uptake and mechanical properties of wax soaked Scots pine[C]. The

Fourth European Conference on Wood Modification, Stockholm, Sweden, 2009: 209-212.

[7] SCHNEIDER M. Wood polymer composites[J]. Wood Fiber Sci, 1994, 26: 142-151.

[8] LI Y F, WU Q L, LI J, *et al.* Improvement of dimensional stability of wood via combination treatment: swelling with maleic anhydride and grafting with glycidyl methacrylate and methyl methacrylate[J]. Holzforschung, 2012, 66(1): 59-66.

[9] BAYSAL E, YALINKILIC M K, ALTINOK M, *et al.* Some physical, biological, mechanical, and fire properties of wood polymer composite (WPC) pretreated with boric acid and borax mixture[J]. Constr Build Mater, 2007, 21: 1879-1885.

[10] STAMM A J, TARKOW H. Dimensional stabilization of wood [J]. Journal of Physical and Colloid Chemistry, 1947, 51(2): 493-505.

[11] 秦特夫, 阎昊鹏. 木材表面非极性化原理的研究 I: 木材乙酰化过程中化学官能团的变化[J]. 木材工业, 1999, 13(4): 17-20, 23.
QIN T F, YAN H P. Study on the mechanism of wood surface non-polarization part I: changes of chemical functional group in the process of wood acetylation[J]. China Wood Industry, 1999, 13(4): 17-20, 23. (in Chinese)

[12] CHOURA M, BELGACEM N M, GANDINI A. Acid-catalyzed polycondensation of furfuryl alcohol: mechanisms of chromophore formation and cross-linking [J]. Macromolecules, 1996, 29(11): 3839-3850.

[13] EPMEIER H, JOHANSSON M, KLIGER R, *et al.* Material properties and their interrelation in chemically modified clear wood of scots pine[J]. Holzforschung, 2007, 61(1): 34-42.

[14] LANDE S, EIKENS M, WESIN M. Chemistry and ecotoxicology of furfurylated wood [J]. Scandinavian Journal of Forest Research, 2004, 19(5): 14-21.

[15] ZHAO J, XIAO C F, XU N K, *et al.* Microstructure, rheology, and potential oil absorbency of poly(butyl methacrylate) and poly(hydroxyethyl methacrylate) blends[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 2012, 51(11): 2297-2309.