

纳米 SiO₂/MUG 复合改性剂的制备及其改性材性能研究

孔 静, 吕文华, 胡极航*, 徐诗雨

(中国林业科学研究院 木材工业研究所, 北京 100091)

摘 要:为进一步提升三聚氰胺-尿素-葡萄糖(MUG)生物质树脂改性木材尺寸稳定性,采用单一或复合硅源[纳米 SiO₂、KH550(K₅)、KH560(K₆)单一或复配后]与 MUG 生物质树脂复合,制得 K₅/MUG、K₆/MUG、Si/MUG、Si/K₅/MUG、Si/K₆/MUG 5 种有机-无机复合改性剂,分别浸渍处理人工林杨木,考察不同改性剂对杨木密度、吸水性、尺寸稳定性和力学强度等性能的影响,优选出性能最佳的复合改性剂,利用 SEM 和 FTIR 分析改性剂的分布及与木材组分的反应情况,探明复合硅协同效应及复合体系之间的相互作用机制。结果表明,5 种复合改性剂均具有良好渗透性,改性材的吸药量均>200%、增重率均>44%,吸水性均比素材显著降低;其中,以 5%质量分数的 KH550、1%质量分数的纳米 SiO₂ 和 30%质量分数的 MUG 复合改性杨木的径向、弦向和体积湿胀率最低,分别为 1.14%、2.13%和 3.20%;增容率最小(8.1%);抗胀缩率最高(77.5%);顺纹抗压强度最高(130.9 MPa),较素材提高了 92.03%。纳米 SiO₂ 经 KH550 接枝改性后,能更均匀分散于 MUG 树脂中,并被树脂包覆固化于木材内,有机-无机协同效应使复合体系的交联程度提高,无机 Si 元素的刚性增加了木材机械支撑强度。因此,硅烷偶联剂改性纳米 SiO₂ 能进一步提升 MUG 改性材的尺寸稳定性和力学强度等性能。

关键词:杨木;MUG 生物质树脂;纳米 SiO₂;硅烷偶联剂;改性材性能

中图分类号:S781.7

文献标志码:A

文章编号:1001-7461(2024)01-0208-07

Properties of Poplar Wood Modified by Nano-SiO₂/Melamine Urea Glucose Composite

KONG Jing, LÜ Wen-hua, HU Ji-hang*, XU Shi-yu

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: To further enhance the dimensional stability of modified wood with melamine-urea-glucose (MUG) biomass resin, single or compounded silicon sources, SiO₂, KH550 (K₅) and KH560 (K₆) were mixed with MUG to prepare five organic-inorganic hybrid compound modifiers, i. e., K₅/MUG, K₆/MUG, Si/MUG, Si/K₅/MUG, and Si/K₆/MUG, which were then used to modify poplar wood. The effects of different modifiers on the density, water absorption, dimensional stability and mechanical strength of poplar wood were investigated, and the best modifier was selected. SEM and FT-IR were used to analyze the distribution of modifiers and the reaction with wood components, and to investigate synergistic effect of organic and inorganic silicon and the interaction between modifier and wood. The results showed that all the compound modifiers had good permeability, with the absorption rate more than 200%, the weight gain was greater than 44%, and the water absorption rate was significantly lower than that of the untreated wood. Among the five compound modified woods, the Si/K₅/MUG (5% KH550, 1% nano-SiO₂, and 30% MUG) modified wood had the lowest radial, tangential and volumetric swelling efficiency, which were 1.14%, 2.13% and 3.20%, respectively. The bulking effect was the smallest as 8.1%, anti-swelling efficiency was

收稿日期:2022-11-20 修回日期:2023-10-13

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(CAFYBB2022MA001)。

第一作者:孔 静,博士。研究方向:木材功能性改良。E-mail:jengkong@163.com

*通信作者:胡极航,博士,助理研究员。研究方向:木材功能性改良。E-mail:hujihang88@caf.ac.cn

the biggest as 77.5%, and the compression strength parallel to grain was the highest as 130.9 MPa, 92.03% higher than that of the untreated wood. Nano-SiO₂ can be more uniformly dispersed in MUG resin after being grafted and modified by KH550, and is coated and solidified in wood by resin. The organic-inorganic synergistic effect improves the cross-linking degree of the modifier and wood, and the rigidity of inorganic Si element increases the mechanical support strength of wood. Therefore, nano-SiO₂ modified with organosilane can further improve the dimensional stability and mechanical strength of MUG modified wood.

Key words: poplar wood; MUG resin; SiO₂ nanoparticle; silane coupling agent; modified wood property

木材中的大量羟基易吸收水分引起其尺寸增大,这是由于木材细胞壁无定形区相邻纤维间水层变厚伸展所致^[1-2]。木材内水分对其各项性质和加工利用有非常大影响,因此降低木材亲水性,提高其尺寸稳定性对其加工利用具有非常重要的意义^[3]。由于 MUG 葡萄糖基生物物质树脂中存在羟基残留、树脂交联程度低等问题,用有机-无机硅杂交联体系来进一步抑制 MUG 改性材的吸湿性^[4]。纳米 SiO₂ 是一种超微细无机材料,绿色、来源广、低成本,具有独特三维网状结构,可将氨基树脂分子接枝到其表面,提高树脂分子间键合力,促进氨基树脂交联反应^[5]。但无机纳米 SiO₂ 直接与有机树脂进行混合相容性差,易产生团聚,不能有效改善树脂性能。利用复合硅源之间的协同效应可制备性能优异的复合改性树脂^[6]。由于硅烷偶联剂分子中具有硅烷氧基、有机官能基等 2 种以上不同反应基,可以将性质不同的无机材料和有机树脂进行化学键合,既改善纳米 SiO₂ 在树脂中的分散性,同时增强木材与树脂间的界面相容性^[7],从而提升复合树脂的综合性能。

本研究分别采用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)2 种硅烷偶联剂对纳米 SiO₂ (Si) 接枝改性,再与 MUG 葡萄糖基生物物质树脂复合,制备纳米 SiO₂/MUG 树脂复合改性剂,考察纳米 SiO₂/MUG 树脂复合改性材的增重率、增容率、密度、吸水率、湿胀率、抗胀缩率、抗压强度等性能,探讨复合硅源的协同效应,旨在通过有机-无机复合改性剂与木材形成化学交联,获得性能优异的改性杨木。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

人工林杨木(*Populus tomentosa*),采自山东济南,树龄>10 a,胸径>30 cm,平均树高约 16 m,材质优良无缺陷,绝干密度 0.45 g·cm⁻³,截取杨木边材。葡萄糖、KH550、KH560、无水乙醇、无水甲醇、纳米 SiO₂,上海麦克林生化科技有限公司;三聚

氰胺、尿素、氯化铝,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;盐酸、氢氧化钠,北京化工厂;乙酸,西陇化工股份有限公司,化学试剂均为分析纯。

1.2 试验方法

1.2.1 纳米 SiO₂/MUG 制备 将 KH550 和 KH560 分别与无水乙醇和无水甲醇、离子水按照 20:72:8 比例进行混溶,磁力搅拌 2 h,制得分散液备用;将一定质量分数纳米 SiO₂ 溶于离子水,超声分散 30 min,制得纳米 SiO₂ 分散液;将纳米 SiO₂ 分散液分别与 KH550 分散液、KH560 分散液混溶,磁力搅拌 1 h,超声分散 30 min,制得硅烷改性纳米 SiO₂ 溶液备用。

将一定质量分数的 MUG 树脂和分散液分别复配,磁力搅拌 2 h,制得 3 种二元组分(K₅/MUG、K₆/MUG 和 Si/MUG)、2 种三元组分(Si/K₅/MUG、Si/K₆/MUG)的 MUG 树脂复合改性剂,具体配比见表 1。

表 1 不同 MUG 树脂复合改性剂的组分及其质量分数

Table 1 Components and mass fraction of different MUG resin compound modifiers %

组别	树脂含量	KH550	KH560	纳米二氧化硅 SiO ₂
MUG	30	0	0	0
K ₅ /MUG	30	5	0	0
K ₆ /MUG	30	0	5	0
Si/MUG	30	0	0	1
Si/K ₅ /MUG	30	5	0	1
Si/K ₆ /MUG	30	0	5	1

1.2.2 改性材制备 将 6 种改性剂分别采用满细胞法浸渍处理杨木:抽真空(-0.09 MPa,30 min)→注入药液→加压(1.0 MPa,24 h)→卸压→取出浸渍材→气干至约 50%含水率→梯度升温至 103℃→干燥至绝干。

1.2.3 红外光谱(FTIR)分析 将 6 种改性剂分别在 120℃件下固化后制取 200 目粉末,采用傅立叶红外光谱仪(Nicolet 6700,美国尼高力公司)进行测试,扫描范围 4 000~400 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 32 次。

1.2.4 改性材性能测试

1.2.4.1 物理性能 ①吸药量(W_{et} WPG, 式中记为 $W_{et\ WPG}$), 测试木材浸渍前后的质量, 根据公式(1)计算得出。②改性材的增重率(WPG, 式中记为 W_{PG})根据改性处理前、后试件的绝干质量, 按照公式(2)计算得出。③改性材的增容率(BE, 式中记为 B_E)根据木材浸渍前和浸渍后木材的绝干体积, 按照公式(3)计算得出。④按照 GB/T 1933—2009《木材密度测定方法》, 测试试件的气干密度(A)。⑤吸水率(WA), 按照 GB/T 1934.1—2009《木材吸水性测定方法》, 测试试件经不同时间浸泡后的吸水率变化, 根据公式(4)计算得出。⑥湿胀率(SE), 按照 GB/T 1934.2—2009《木材湿胀性测定方法》和 LY/T 2490—2015《改性木材尺寸稳定性测定方法》, 测量试件浸渍前后径向、弦向、纵向尺寸变化, 并分别按照式(5)和(6)计算出试件的线性或体积湿胀率(β)、抗胀率(A_{SE})。各性能指标重复测试 15 个试件。

$$W_{et\ WPG} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$W_{PG} = \frac{m_2 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$B_E = \frac{V_1 - V_0}{V_0} \times 100\% \quad (3)$$

$$A = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100\% \quad (4)$$

$$\beta = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (5)$$

$$A_{SE} = \frac{\beta_0 - \beta_1}{\beta_0} \times 100\% \quad (6)$$

式中: m_0 为浸渍前木材的绝干质量(g); m_1 为浸渍后木材湿质量(g); m_2 为浸渍后木材的绝干质量(g); V_0 为浸渍前木材的绝干体积(mm^3); V_1 为浸渍后木材的绝干体积(mm^3); M_1 为试件吸水后的质量(g); M_0 为试件吸水前的绝干质量(g); L_1 为试件吸水后的径向、弦向尺寸(mm)或体积(mm^3);

L_0 为试件吸水前绝干径向、弦向尺寸(mm)或体积(mm^3); β_0 为素材的径向、弦向或体积湿胀率(%); β_1 为改性材的径向、弦向或体积湿胀率(%)。

1.2.4.2 力学性能 按照 GB/T 1935—2009《木材顺纹抗压强度试验方法》, 测量改性前后木材顺纹抗压强度。各项性能指标重复测试 15 个试件。

2 结果与分析

2.1 改性材物理性能

由表 2 可知, 6 种改性剂均使木材吸药量达 200% 以上, 复合改性材的增重率均在 44% 以上, 其中 MUG 树脂改性材的吸药量最大, 为 254%, 说明 MUG 生物质树脂具有优良的木材渗透性; Si/ K_6 /MUG 改性材的增重率最大, 为 62.4%, Si/MUG 改性材的增重率最小, 说明硅烷偶联剂尤其是 K_6 能有效提升 MUG 树脂对纳米 SiO_2 的包覆固定能力。与 MUG 改性材相比, K_5 /MUG、 K_6 /MUG 和 Si/MUG 改性材的增重率分别为 58.9%、59.8% 和 44.9%, 均低于 MUG 改性材的 61.5%, 这表明单一硅源(硅烷偶联剂或纳米 SiO_2)与 MUG 树脂复配, 浸渍效果均较差。纳米 SiO_2 经 KH550、KH560 改性后, 再分别与 MUG 复配, 所得 Si/ K_5 /MUG 和 Si/ K_6 /MUG 改性材增重率均有提高, 分别为 60.7% 和 62.4%, 说明三元复配体系在木材内的固着更为有效。所有复合改性材的增容率均小于 MUG 改性材, 其中 Si/ K_5 /MUG 改性材密度最大, 达 $0.680\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 而增容率最小, 为 8.1%, 表明 Si/ K_5 /MUG 有机-无机复合改性剂在木材细胞腔作用更充分。纳米 SiO_2 经 KH550、KH560 接枝改性后, 再与 MUG 树脂复合, 可以有效降低改性材的增容率, 提高改性材密度, 其中 Si/ K_5 /MUG 改性材的密度最大、尺寸稳定性最好。这是因为硅烷偶联剂具有有机和无机双重属性, 可与 MUG 树脂和无机纳米 SiO_2 双向接枝^[8], 使得复合改性剂在木材中的浸渍固着能力增强。

表 2 不同复合 MUG 树脂改性杨木物理性能

Table 2 Physical properties of poplar wood modified with different MUG compound resins

组别	吸药量(%)	增重率(%)	增容率(%)	密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
素材(W)	—	—	—	0.452(± 0.02)
MUG	254.3(± 14.2)	61.5(± 6.12)	11.2(± 1.23)	0.667(± 0.02)
K_5 /MUG	227.1(± 12.4)	58.9(± 5.42)	8.4(± 1.46)	0.631(± 0.09)
K_6 /MUG	223.7(± 23.3)	59.8(± 9.36)	9.1(± 2.59)	0.664(± 0.19)
Si/MUG	212.5(± 19.6)	44.9(± 6.78)	8.8(± 1.22)	0.634(± 0.25)
Si/ K_5 /MUG	231.9(± 16.7)	60.7(± 4.68)	8.1(± 0.73)	0.680(± 0.02)
Si/ K_6 /MUG	233.3(± 15.4)	62.4(± 7.45)	9.3(± 1.39)	0.648(± 0.07)

注: 括号内为标准差。

2.2 改性材尺寸稳定性

通过改性材浸水后的吸水率变化探讨其亲水性。杨木素材及改性材经蒸馏水浸泡 144 h 的吸水率变化见图 1。由图 1 可知,不同木材吸水率均随着浸泡时间延长而增加,在浸水前期阶段(0~48 h),吸水率均增幅较大,其中素材吸水率明显高于改性材;在浸水中期阶段(48~84 h),改性材吸水率曲线逐渐平缓,素材吸水率仍保持较高增长速率。在浸水后期阶段(84~144 h),改性材吸水率变化较小,基本达到平衡状态,素材吸水率仍持续增加。MUG、 K_5 /MUG、 K_6 /MUG、 Si /MUG、 Si/K_5 /MUG 和 Si/K_6 /MUG 改性材吸水率分别为 65.9%、59.4%、65.6%、68.6%、58.5%、69.3%,与素材(116.7%)相比,分别降低了 43.5%、49.1%、43.8%、41.2%、49.9%、40.7%,其中 Si/K_5 /MUG 改性材吸水率最低,改性效果最明显。改性材吸水率下降的原因主要有 2 个:一是改性剂在木材内聚合固化,填充了细胞孔隙,阻挡了水分进入;二是改性剂与木材中羟基交联,减少了改性材中吸水性基团^[9]。 Si/K_5 /MUG 改性材吸水率小于 Si /MUG 改性材,表明无机纳米 SiO_2 经过 KH550 接枝后与树脂复合,能有效填充木材孔隙并封闭羟基,从而显著降低木材吸水性。

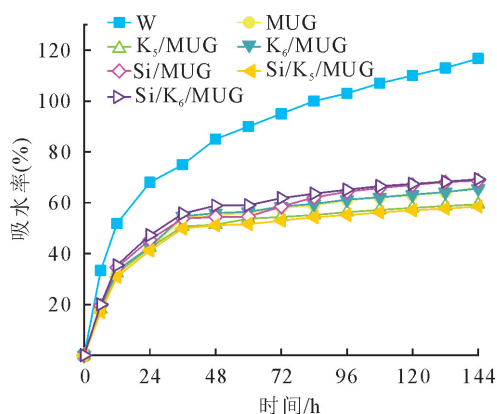


图 1 不同复合 MUG 改性杨木的吸水率变化

Fig. 1 Water absorption change of poplar wood modified with different MUG compound resins

木材湿胀率和抗胀缩率是反映木材尺寸稳定性的重要指标,湿胀率越小,木材尺寸稳定性越好。素材和不同改性材吸水 144 h 后的径向、弦向和体积湿胀率见图 2,改性材湿胀率均小于未改性材,与吸水率结果相一致。MUG 生物质树脂可显著改善杨木尺寸稳定性,使素材体积湿胀率由 14.4%降至 3.6%;在几种复合改性材中, Si/K_5 /MUG 改性材的径向、弦向和体积湿胀率最小,分别为 1.14%、2.13%和 3.20%,其尺寸稳定性最好。除 Si/K_5 /MUG 改性

材体积湿胀率降低外,其余复合改性材体积湿胀率增大,说明单一的硅烷偶联剂或纳米 SiO_2 与 MUG 树脂复合,不能提高杨木尺寸稳定性;而利用 KH550 对纳米 SiO_2 接枝改性后再与 MUG 复合,则能进一步降低 MUG 改性材湿胀率,提高其尺寸稳定性。由于 Si/K_5 /MUG 复合改性剂的交联作用,及其对木材细胞的充胀固定,减少了木材中吸湿性基团。

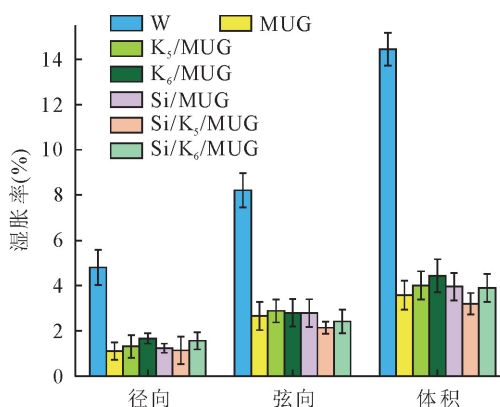


图 2 不同复合 MUG 改性杨木的湿胀率

Fig. 2 The swelling efficiency of poplar wood modified with different MUG compound resins

抗胀缩率越高,木材尺寸稳定性越好。MUG 改性材及不同复合 MUG 改性材的抗胀缩率见表 3。改性材不同方向的抗胀缩率均 $>58\%$,表明 MUG 树脂及其不同复合改性树脂均能使木材尺寸稳定性显著提高。 K_5 /MUG、 K_6 /MUG 和 Si /MUG 改性材抗胀缩率比 MUG 改性材抗胀缩率(73.4%)小,分别为 67.0%、66.4%和 69.5%; Si/K_5 /MUG 改性材抗胀缩率最高,达 77.5%。与 MUG 改性材相比,单一硅烷偶联剂或纳米 SiO_2 与 MUG 树脂复合改性材尺寸稳定性有所降低。 Si/K_5 /MUG 改性材的抗胀缩率比 K_5 /MUG 改性材提高了 10.46%; Si/K_6 /MUG 改性材抗胀缩率比 K_6 /MUG 改性材提高了 1.9%;且 Si/K_5 /MUG 改性材抗胀缩率大于 Si/K_6 /MUG 改性材。2 种硅烷改性纳米 SiO_2 均能进一步提升 MUG 改性材抗胀缩率,且 KH550 效果更好。这是由于改性剂渗透至木材细胞腔和细胞壁孔隙中,填充了木材大毛细管系统与微毛细管等水分通道,改性剂中有机组分(MUG 树脂)、无机组分(硅氧基)与细胞壁羟基发生交联反应,增加了非结晶区中纤维素、半纤维素等网状体的横向连接,从而提高了木材疏水性,改善了木材尺寸稳定性^[10]。

2.3 改性材抗压性能分析

由图 3 可知,顺纹抗压强度大小顺序为 Si/K_5 /MUG $>$ Si/K_6 /MUG $>$ Si /MUG $>$ K_6 /MUG $>$ K_5 /MUG $>$ MUG。与 MUG 树脂改性材相比,5 种

复合改性材的顺纹抗压强度均有所增大,主要是因为无机 Si 元素刚性增加了木材的机械支撑强度^[11]。Si/K₅/MUG 改性材的顺纹抗压强度明显高于 Si/MUG、K₅/MUG 改性材,比 K₅/MUG 改性材提高了 15.2%;Si/K₆/MUG 改性材的顺纹抗压强度比 K₆/MUG 改性材提高了 4.1%;且 Si/K₅/MUG 改性材的顺纹抗压强度大于 Si/K₆/MUG 改性材,达 130.9 MPa。纳米 SiO₂ 经 KH550 接枝改性后,能更均匀分散于 MUG 树脂中,纳米 SiO₂ 被树脂包覆固化于木材内,有机-无机协同效应使复合体系交联程度提高,从而增加了改性材的机械支撑强度^[11]。

表 3 不同复合 MUG 树脂复合改性杨木的抗胀缩率

Table 3 The anti-swelling efficiency of poplar wood modified with different MUG compound resins %

组别	抗胀缩率 ASE		
	径向	弦向	体积
MUG	65.12(16.91)	72.75(9.72)	73.38(8.40)
K ₅ /MUG	69.62(9.63)	60.43(7.98)	67.01(6.54)
K ₆ /MUG	77.06(6.86)	58.45(9.46)	66.44(6.32)
Si/MUG	72.10(6.47)	64.33(7.40)	69.45(5.38)
Si/K ₅ /MUG	66.91(9.17)	66.65(9.42)	77.47(7.11)
Si/K ₆ /MUG	68.44(8.41)	59.69(7.53)	68.23(6.87)

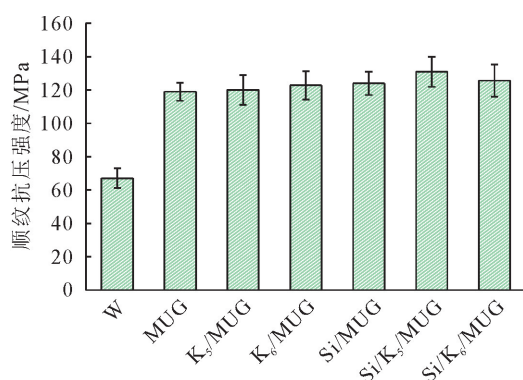


图 3 不同复合改性材的顺纹抗压强度

Fig. 3 Compression strength parallel to grain of different compound modified woods

2.4 FTIR 分析

图 4A 为 MUG 树脂及其复合树脂的红外光谱图(4 000~400 cm⁻¹),可以看出不同树脂的图谱峰形大致相同,说明主要官能团相似。在 3 300 cm⁻¹ 处宽而强的吸收峰主要是缔合羟基(—OH)峰及 N—H 伸缩振动峰^[12],表明树脂中含有大量的—OH 和—NH₂ 基团;Si/MUG 复合树脂在 3 300 cm⁻¹ 处的缔合羟基(—OH)峰及 N—H 伸缩振动峰减弱^[12-13],表明纳米 SiO₂ 和 MUG 树脂中的部分氨基发生了反应,使得游离—OH 数量减少;Si/K₅/MUG 和 Si/K₆/MUG 2 种复合树脂在 3 300 cm⁻¹ 处的吸收峰减弱更明显,表明硅烷的加入可使纳米 SiO₂ 和 MUG 树脂发生更充分的交联反应,进一步

减少树脂中游离羟基。

由图 4B 可见,在 2 000~400 cm⁻¹,不同树脂的红外吸收强度存在差异,在 1 713 cm⁻¹ 处为 5-羟甲基糠醛(HMF)的=C—C=O 非对称伸缩振动峰^[14];在 1 079 cm⁻¹ 处吸收峰为葡萄糖的 C—O 伸缩振动、C—C 和 C—H 弯曲振动及糖苷键 C—O—C 不对称伸缩振动^[15];770 cm⁻¹ 处吸收峰归因于 HMF 呋喃环的骨架振动^[16]。460 cm⁻¹ 处吸收峰归属于 Si—O—Si 伸缩振动^[17];Si/K₅/MUG 和 Si/K₆/MUG 在 460 cm⁻¹ 处的 Si—O—Si 吸收峰强度明显增加,表明硅烷接枝增强了纳米 SiO₂ 与 MUG 树脂体系之间的交联。可见,通过硅烷偶联剂的接枝改性,能发挥纳米 SiO₂ 与硅烷偶联剂协同效应,有效促进无机纳米 SiO₂ 与有机 MUG 树脂发生交联,减少树脂中游离羟基。

2.5 SEM-EDX 分析

与其他改性材相比,Si/K₅/MUG 复合改性材的吸湿性最低,密度最大、抗胀缩率、抗压强度等性能均最佳,考察复合改性剂在其木材中的分布情况(图 5),杨木素材的纤维细胞及导管均呈中空状态,整体类似蜂巢结构,其细胞壁表面干净平滑;Si/K₅/MUG 改性杨木的细胞腔、细胞壁纹孔均被改性剂填充覆盖,部分微细颗粒填充固化在细胞纹孔中,表明改性剂能有效渗透进木材细胞壁。部分 KH550 接枝纳米 SiO₂ 分散在树脂聚合物中呈颗粒状,低分子量树脂经干燥固化后形成疏水性高分子聚合物,沉积在木材部分导管和纤维细胞腔中,有效阻碍了木材中水分的移动,进一步提高了木材疏水性。

通过 EDX 能谱扫描图(图 6)可以看出,杨木素材的碳、氧、硅元素沿细胞壁轮廓分布,其中硅元素分布很少。Si/K₅/MUG 改性材的碳、氧、硅元素在木材细胞腔、细胞壁、细胞间隙等处均有分布,硅元素含量明显增多,导管处由于改性剂沉积,元素特征光子数最多。可见,MUG 树脂与 KH550 硅烷改性纳米 SiO₂ 复合,能形成更加致密的聚合物填充于木材孔隙中,既填充木材细胞腔,也渗透至木材细胞壁,从而有效提升木材尺寸稳定性等性能。

3 结论

MUG 复合树脂均具有良好渗透性,且单一硅源复合改性材(K₅/MUG、K₆/MUG 和 Si/MUG)增重率均低于 MUG 改性材。复合硅源(Si/K₅/MUG 和 Si/K₆/MUG)改性材增重率均高于单一硅源改性材。复合改性材增容率均小于 MUG 改性材,其中 Si/K₅/MUG 改性材增容率最小(8.1%)。

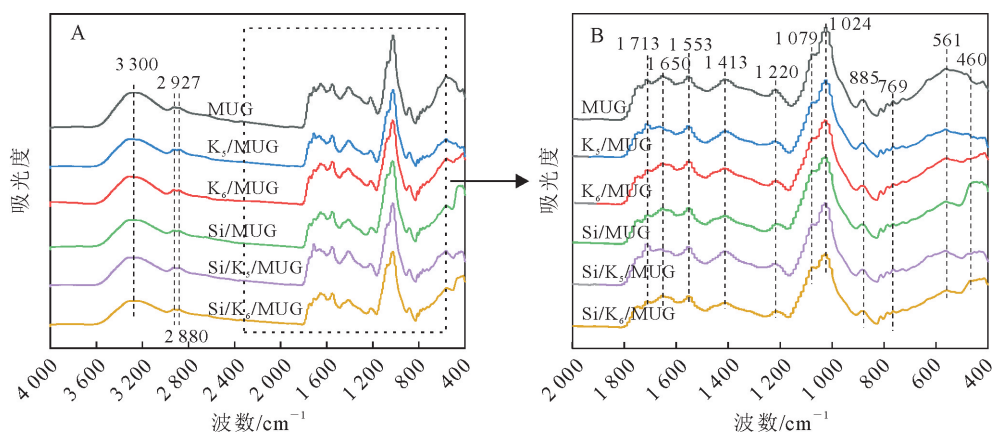


图 4 不同复合改性树脂的 FTIR 图谱

Fig. 4 FTIR spectra of modified MUG resins

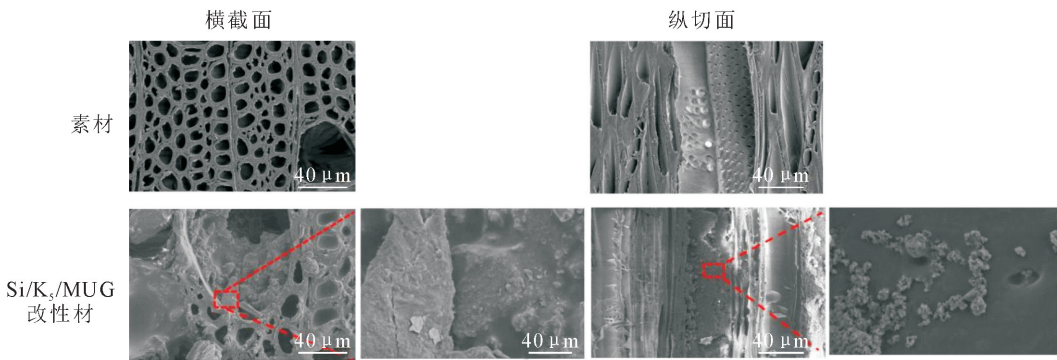


图 5 杨木素材及其改性材的 SEM

Fig. 5 SEM images of cross section of poplar wood and its modified wood

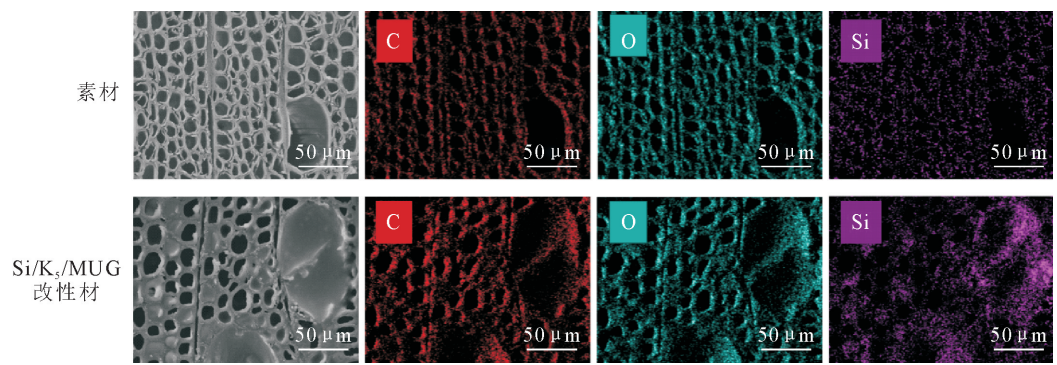


图 6 杨木素材及其改性材横切面 SEM-EDX

Fig. 6 SEM-EDX image of cross section of poplar wood and its modified wood

与素材相比,改性材吸水率均降低,其中 Si/K₅/MUG 改性材吸水率最低为 58.5%,其抗胀缩率最高达 77.5%,改性效果最佳。改性材顺纹抗压强度均增大, Si/K₅/MUG 改性材顺纹抗压强度最大达 130.9 MPa,明显高于 Si/MUG、K₅/MUG 改性材。

MUG 树脂及其复合改性树脂的主要官能团相似,因此红外图谱峰型均大致相同;硅烷的加入促进了纳米 SiO₂ 和 MUG 树脂发生更充分的交联反应,有机-无机协同效应使复合体系交联程度提高,从而

减少了树脂中的游离羟基。

Si/K₅/MUG 改性杨木的细胞腔、细胞壁纹孔均被改性剂填充覆盖,部分微小颗粒填充于纹孔中;纳米 SiO₂ 经 KH550 接枝改性后能更均匀分散并被 MUG 树脂包覆固化于木材内,形成更加致密的聚合物,从而有效提升木材尺寸稳定性等性能。

参考文献:

[1] 覃引鸾. 尿素预处理及低摩尔比 MUF 树脂增强桉木机制研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2021.

- [2] 吴华平,饶瑾,杨秀树,等. 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对其尺寸稳定性影响[J]. 西北林学院学报, 2018, 33(4): 193-197.
WU H P, RAO J, YANG X S, *et al.* Dimensional stability improvement of wood via *in situ* construction of polyhydroxyethyl methylacrylate and polymethylmethacrylate networks[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2018, 33(4): 193-197. (in Chinese)
- [3] 何锐,刘雨晗,石江涛,等. 溶剂体系对聚乙二醇浸渍杨木尺寸稳定性的影响[J]. 西北林学院学报, 2022, 37(1): 217-221.
HE R, LIU Y H, SHI J T, *et al.* Effect of the solvent system on the dimensional stability of polyethylene glycol impregnated poplar woods[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2022, 37(1): 217-221. (in Chinese)
- [4] 龙庆,黄锦圳,韦江雄,等. 纳米 SiO₂ 改性水性聚氨酯涂料的制备及其对混凝土抗渗性能的影响[J]. 材料保护, 2022, 55(10): 31-36.
LONG Q, HUANG J Z, WEI J X, *et al.* Preparation of nano-SiO₂ modified waterborne polyurethane coatings and its influence on the anti-permeability of concrete[J]. Materials Protection, 2022, 55(10): 31-36. (in Chinese)
- [5] YANG L C, WU Y, YANG F, *et al.* Study on the preparation process and performance of a conductive, flexible, and transparent wood[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 15: 5396-5404.
- [6] 段昊辰. 牙科用纳米粒子/环氧基复合树脂的制备及性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2022.
- [7] LIU Y N, GUO L M, WANG W H, *et al.* Modifying wood veneer with silane coupling agent for decorating wood fiber/high-density polyethylene composite[J]. Construction and Building Materials, 2019, 224: 691-699.
- [8] 朱建君,翟秋阁,李晓玲,等. KH550 改性纳米 SiO₂ 的制备及其界面相互作用研究[J]. 化学研究与应用, 2014, 26(7): 988-992.
ZHU J J, ZHAI Q G, LI X L, *et al.* Preparation and studies on the interaction at the organic-inorganic interface of KH550 modified SiO₂[J]. Chemical Research and Application, 2014, 26(7): 988-992. (in Chinese)
- [9] 郎倩. 复合改性剂对速生杨木和椿木改性效应及机理研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2016.
- [10] LIU Q Q, DU H J, LV W H. Physical and mechanical properties of poplar wood modified by glucose-urea-melamine resin/Sodium silicate compound[J]. Forests, 2021, 12(2): 127.
- [11] 杜浩佳,吕文华,刘强强,等. 三聚氰胺-尿素-葡萄糖(MUG)生物质树脂/硅酸钠复合改性杨木的性能与机理研究[J]. 北京林业大学学报, 2022, 44(5): 124-131.
DU H J, LÜ W H, LIU Q Q, *et al.* Properties and mechanism of poplar wood modified by melamine-urea-glucose (MUG) biomass resin and sodium silicate compound[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2022, 44(5): 124-131. (in Chinese)
- [12] 杨冰,李凤英,卢猷豹. 葡萄糖酸磷酸三聚氰胺盐的合成及与 APP 协同阻燃研究[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2012, 44(6): 166-170.
YANG B, LI F Y, LU X B. Synthesis of ATDPDP and the synergistic flame retardant effect with APP[J]. Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition, 2012, 44(6): 166-170. (in Chinese)
- [13] 王凯伦,刘雪纯,甘卫星,等. 基于淀粉液化的 APF 树脂的合成及表征[J]. 桂林理工大学学报, 2019, 39(2): 446-452.
WANG K L, LIU X C, GAN W X, *et al.* Synthesis and characterization of APF resin based on starch liquefaction[J]. Journal of Guilin University of Technology, 2019, 39(2): 446-452. (in Chinese)
- [14] HE X Y, XIAO Z F, FENG X H, *et al.* Modification of poplar wood with glucose crosslinked with citric acid and 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxy ethyleneurea[J]. Holzforschung, 2016, 70(1): 47-53.
- [15] MUSCAT Delina, Tobin Mark J., Guo Qipeng, *et al.* Understanding the distribution of natural wax in starch-wax films using synchrotron-based FTIR (S-FTIR)[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 102: 125-135.
- [16] KONG L Z, GUAN H, WANG X Q. In situ polymerization of furfuryl alcohol with ammonium dihydrogen phosphate in poplar wood for improved dimensional stability and flame retardancy[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(3): 3349-3357.
- [17] LIU C Y, WANG S L, SHI J Y, *et al.* Fabrication of superhydrophobic wood surfaces via a solution-immersion process[J]. Applied Surface Science, 2011, 258(2): 761-765.