

研究开发

单体原位聚合改性杨木性能的评价

何文, 蒋身学, 张齐生, 张勤丽

(南京林业大学竹材工程研究中心, 江苏南京 210037)

摘要: 开发一种杨木改性新方法: 先采用琥珀酸酐(SA)预处理杨木, 然后分别采用苯乙烯(ST)单体、苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(ST-GMA)对其进行原位聚合改性。检测结果显示, SA 预处理试样仅尺寸稳定性有一定程度的改善, 再经过 ST、ST-GMA 原位聚合改性后, 试样的尺寸稳定性、力学性能和防腐能力均显著提高。

关键词: 杨木; 原位聚合; 琥珀酸酐; 苯乙烯; 甲基丙烯酸缩水甘油酯

中图分类号: S792.11; TS6

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2013)01-0017-04

Properties of Poplar Modified with Monomers Using In Situ Polymerization

HE Wen, JIANG Shen-xue, ZHANG Qi-sheng, ZHANG Qin-li

(Bamboo Engineering Research Center, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: The authors studies poplar wood samples following pretreatment, first with succinic anhydride (SA) and then modifying them with styrene (ST) monomer and succinic anhydride-glycidyl methacrylate (ST-GMA) using in situ polymerization to improve their dimensional stability, mechanical properties, and durability. The results showed that the dimensional stability of samples treated with SA improved considerably and the dimensional stability, mechanical properties, and decay resistance of samples modified with ST and ST-GMA showed considerable improvement.

Key words: poplar; in situ polymerization; succinic anhydride; styrene; glycidyl methacrylate

杨木是我国主要的人工林树种,但其木质部较疏松,木纤维较短,未成熟凝胶纤维较多,限制了其应用范围^[1]。单体原位聚合法是先采用乙烯类单体或低分子量的树脂浸渍木材,然后通过热催化工艺,使单体或树脂在木材孔隙中进行原位聚合反应,是改善木材性能的主要方法之一。由于木材中可与单体反应的功能基团数量有限,因此单体仅在细胞腔聚合,并未与细胞壁基质产生作用,导致改性处理只能提高木材的力学性能,而尺寸稳定性的改善效果不理想。

通常,为了改善非极性聚合体与极性木材基质界面间的兼容性与黏附性能,可加入一定比例的马来酸

酐、甲基丙烯酸缩水甘油酯等偶联剂,以增强试样的改性效果。但由于成本和工艺等原因,偶联剂添加量少,其改善效果不显著^[2-3]。琥珀酸酐中的酸酐基团,在一定条件下可取代木材中的羟基,减少木材基质中游离羟基的数量^[4],但至今鲜见将琥珀酸酐用于木材改性的相关报道。鉴于此,笔者先用琥珀酸酐对杨木进行预处理后,再用苯乙烯单体和添加甲基丙烯酸缩水甘油酯的苯乙烯,分别对试样进行原位聚合改性处理,探讨杨木改性的新途径。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 试材: I-69 杨木(*Populus euramericana*), 采

收稿日期: 2012-06-28; 修改日期: 2012-12-17

作者简介: 何文(1979—), 男, 南京林业大学讲师, 博士。

自江苏泗阳,无缺陷,15年生。杨木规格 500 mm×100 mm×80 mm(L×R×T),气干密度(0.43±0.08) g/cm³,含水率 12%。

参照标准要求,各种性能检测用试样的规格(T×R×L,mm)和数量:增重率和密度:10×10×10,8个;尺寸稳定性:25×10×25,12个;静曲强度:15×15×300,8个;压缩强度:20×20×30,8个;防腐性能:20×20×10,15个。

2) 药剂:① 琥珀酸酐(SA),质量分数 98%;② 苯乙烯(ST),质量分数 99%;③ 甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),质量分数 97%;④ 二甲基甲酰胺,质量分数 99%。均外购。

1.2 试验设备

AG-100kNG 力学测试仪;Nicolet Impact 410 光谱分析仪;DKM410C 真空干燥箱等。

1.3 改性工艺

根据已有研究^[5]和预试验,确定改性工艺。

1.3.1 SA 预处理工艺步骤

1) 按 $n(\text{甲苯}):n(\text{丙酮}):n(\text{乙醇})=4:1:1$ 配制抽提溶液,对砂光试件进行 8 h 索式抽提,以去除木材中的可溶性抽提物;

2) 抽提处理完毕,将试样置于 105℃ 下真空干燥 12 h,再置于干燥器中,冷却至室温;

3) 将试样放入质量分数为 10% SA 的二甲基甲酰胺溶液中,在(100±5)℃ 下反应 3 h;

4) 终止反应,2 h 后按步骤 2 设定的条件,再次抽提处理;

5) 记录试样的尺寸和质量。

1.3.2 单体原位聚合改性工艺步骤

1) 将 SA 预处理试样分别放入密封容器中,在 0.8 MPa 压力下真空处理 20 min;

2) 分别加入 ST 单体溶液和 $n(\text{ST}):n(\text{GMA})=5:1$ 的混合液。其中,分别按照两种处理液质量的 0.1%,添加引发剂偶氮二异丁腈;

3) 试样先在 0.6 MPa 下浸渍 30 min 后,再在常压下浸渍。为得到相同的增重率,试样在两种溶液中的浸渍时间分别设为 4 h 和 3 h;

4) 从浸渍罐中取出试样,擦拭表面的浸渍液,用铝箔密封包裹,放入真空干燥箱中:ST 浸渍处理试样,80℃ 下加热 18 h;ST-GMA 浸渍处理试样,100

℃ 下加热 20 h^[6];

5) 干燥完毕,砂去试样表面的聚合物,测量试样的规格和质量。

1.4 性能检测

1) 物理性能

① 增重率 按照公式(1)计算。

$$W=(m_2-m_1)/m_1\times 100\% \quad (1)$$

式中:W—增重率,%; m_2 —处理试样的质量,g; m_1 —未处理试样的质量,g。

② 密度 参照 GB/T 17657-1999《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》检测。

③ 吸水率和体积膨胀率 将处理试样与对照材均放入(25±2)℃ 水中,分别浸泡 0.5、2、6、24、48、96、120、144 和 168 h 后,记录试样的尺寸和质量,按照公式(2)、(3)计算试样的吸水率 A(%) 和体积膨胀率 S(%)^[7]。

$$A=(m_{\text{浸}}-m_0)/m_0\times 100\% \quad (2)$$

$$S=(v_{\text{浸}}-v_0)/v_0\times 100\% \quad (3)$$

式中: $m_{\text{浸}}$ —试样浸水后质量,g; m_0 —试样初始质量,g; $v_{\text{浸}}$ —试样浸水后体积,mm³; v_0 —试样初始体积,mm³。

2) 力学性能

参照 GB/T 1936.1-2009《木材抗弯强度试验方法》和 GB/T 1936.2-2009《木材抗弯弹性模量试验方法》,检测试样的静曲强度(MOR)和弹性模量(MOE);参照 GB/T 1935-2009《木材顺纹抗压强度试验方法》和 GB/T 1943-2009《木材顺纹抗压弹性模量试验方法》,检测试样的压缩强度与抗压弹性模量。

3) 防腐性能

参照 LY/T 1283-1998《木材防腐剂对腐朽菌毒性实验室试验方法》,检测试样的防腐性能。

2 结果与分析

2.1 物理性能

经 SA 预处理和单体原位聚合改性后,试样的增重率和密度列于表 1,其吸水率和体积膨胀率变化趋势如图 1 所示。

表 1 显示,SA 预处理试样的质量和密度略有增加,再经 ST 和 ST-GMA 处理后,试样的增重率和密度均显著提高。原因是 SA 预处理后,部分 SA 进入

表 1 处理试样的增重率与密度
Tab. 1 Weight gain and density of samples
before and after treatment

试样类型	增重率/%	密度/(g·cm ⁻³)
未处理对照材	-	0.43±0.11
SA 预处理材	6	0.46±0.08
ST 处理材	49	0.72±0.13
ST-GMA 处理材	51	0.73±0.09

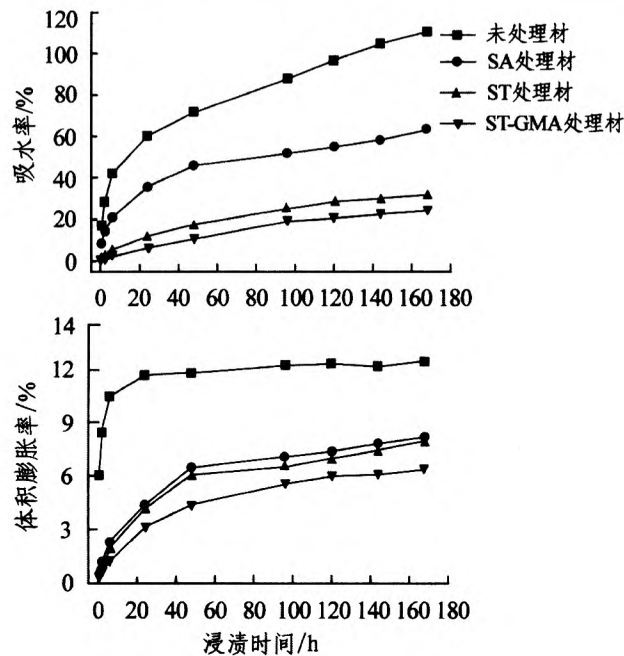


图 1 处理前后试样的吸水率和体积膨胀率
Fig. 1 Water absorption and swelling
of samples before and after treatment

木材中,且酸酐与木材细胞壁中部分羟基发生了酯化反应;当分别再经过 ST、ST-GMA 处理后,大量单体聚合在木材细胞腔与细胞间隙中。

从图 1 看出,三种处理试样的吸水率和体积膨胀率,均随着浸渍时间的延长而增加。木材中有大量的孔隙,细胞壁上亦存在大量游离羟基^[10],随着浸渍时间的延长,水分逐渐进入细胞腔及细胞间隙。

与对照材相比,SA 预处理试样的吸水率和体积膨胀率明显降低,经 ST、ST-GMA 原位聚合改性后,试样的吸水率和体积膨胀率进一步降低。

SA 预处理材细胞壁上的部分游离羟基,与酸酐发生酯化反应,降低了其对水分的吸收;经 ST、ST-GMA 改性后,ST 聚合物填充在细胞腔及细胞间隙,进一步抑制了试材对水分的吸收。

原因主要是 GMA 的环氧基团与木材中部分羟

基发生酯化反应,且其双键与 ST 发生聚合反应,这种交联支链的形成,有效阻止和抑制了水分子的浸入。傅里叶红外光谱分析证实,改性处理后,木材细胞壁上的游离羟基,与 SA 和 GMA 均发生了酯化反应。

2.2 力学性能

改性处理试样的力学性能,如图 2 所示。

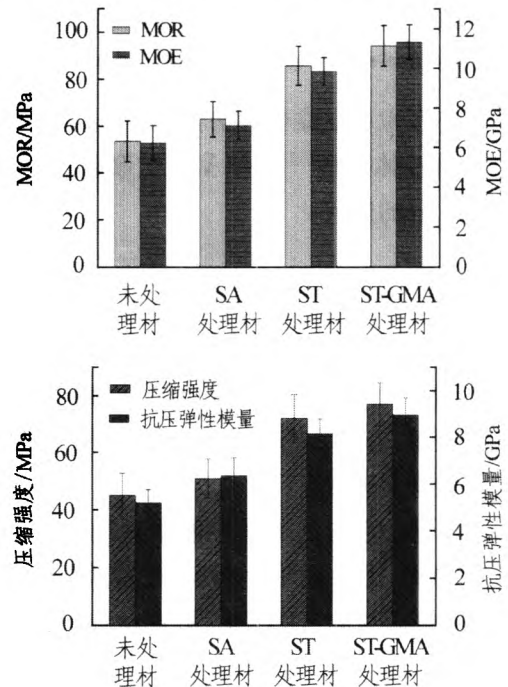


图 2 未处理材与处理材的力学性能
Fig. 2 Mechanical properties of samples
before and after treatment

图 2 显示,与未处理对照材相比,SA 预处理试样的 MOR、MOE、压缩强度与抗压弹性模量略有改善;而 ST 和 ST-GMA 改性后,则均有显著提高。

主要原因是在细胞腔和细胞间隙中填充的 ST 聚合物,在一定程度上吸收了应力作用产生的变形,增强了试样的强度^[8]。而且,添加的 SA 和 GMA,使木材细胞壁上羟基与酸酐及环氧基团之间形成了交联,将应力从木材基质转移到了聚合物,从而改善了木材的力学性能。

2.3 防腐性能

图 3 为改性处理材的防腐性能检测结果。被褐腐菌侵蚀后,与对照材相比,SA 预处理试样的质量损失率有小幅降低,防腐性能有一定提高;ST、ST-GMA 处理材的防腐性能明显改善。

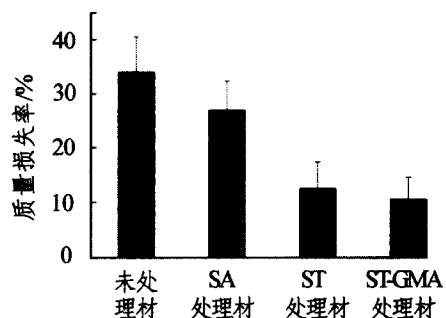


图3 处理材与未处理材的质量损失率

Fig. 3 Mass loss rate of samples before and after treatment

原因是填充在木材空隙中的聚合物,阻止了水分进入和抑制了菌丝体扩散^[9];GMA 使交联键形成,进一步阻止了水分的进入。

3 结论

1) SA 预处理杨木试材的增重率和密度有小幅增加,ST 和 ST-GMA 处理材的增重率和密度大幅提高;SA 预处理材、ST 处理材和 ST-GMA 处理材的尺寸稳定性均显著提高。

2) SA 预处理材的力学性能略有提高,ST 处理材和 ST-GMA 处理材的力学性能改善效果显著。

3) ST 处理材和 ST-GMA 处理材的防腐性能显著提高。

4) 该改性方法进一步拓宽了杨木的用途,尤其作为户外结构材的应用,如户外建材、集装箱底板等,下一步研究重点将集中在该改性法对木材胶合性能的影响。

参考文献:

- [1] Nemeth R, S Molnar, J Abraham, et al. Wood anatomy and mechanical characteristics of several fast growing robinia variety candidates grown on different sites[J]. Wood Struct Properties, 2006, 61(2): 518-528.
- [2] Li Yong Feng, Liu Yi Xing, Wang Xiang Ming. Wood-polymer composites prepared by the in situ polymerization of monomers within wood[J]. J Appl Polym Sci, 2011, 119(6): 3207-3216.
- [3] Devi Rashmi Rekha, Maji Tarun Kumar. Effect of glycidyl methacrylate on the physical properties of wood-polymer composites[J]. Polymer Composites, 2007, 28(1):1-5.
- [4] CHEN Xianhai. Ring opening copolymerization of succinic anhydride-ethylene oxide by al (III) organometallic catalysts [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 1997, 15 (3): 262-272.
- [5] He Wen, Nakao T, Yoshinobu M, et al. Treatment of fast-growing poplar with monomers using in situ polymerization. part I: dimensional stability and resistance to biodegradation [J]. For Pro J, 2011, 61 (2):113-120.
- [6] Simpson W, Ten Wolde A. Physical properties and moisture relations of wood. In Wood Handbook: Wood as an Engineering Material [R]. General Technical Report FPL- GTR-113; Madison, WI: USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, 1999;256-264.
- [7] Zhang Y, S Y Zhang, D Yang, et al. Dimensional stability of wood-polymer composites[J]. J Appl Polym Sci, 2006, 102(6): 5085-5094.
- [8] Devi R R, I Ali, T K Maji. Chemical modification of rubber wood with styrene in combination with a crosslinker; Effect on dimensional stability and strength property [J]. Bioresour Technol, 2003, 88(3):185-188.
- [9] Kartal S N, T Yoshimura, Y Imamura. Decay and termite resistance of boron-treated and chemically modified wood by in situ copolymerization of allyl glycidyl ether with methyl methacrylate[J]. Int Biodeterior Biodegrad, 2004, 53(2):111-117.

(责任编辑 张一萍、姜 征)

行业简讯

2012 年度富得利、梦天奖学金再度颁发

2012 年 12 月,由浙江富得利木业有限公司资助设立的“中国林科院木工所-富得利奖学金”和由浙江梦天木业有限公司资助设立的“中国林科院木工所-梦天奖学金”颁奖仪式,在中国林科院木材工业研究所举行。中国林科院木材工业研究所、中国林科院研究生院的负责人以及导师代表和研究生,参加了颁奖仪式。富得利木业和梦天木业的负责人,分别为获奖者颁奖。

颁奖仪式上,获奖学生代表及导师代表对出资设立奖学金的企业表示感谢,获奖同学表示,要珍惜下

一步到企业实习的宝贵机会,增强实际工作能力。两家企业负责人分别介绍了各自企业的情况,并同与会师生围绕研究生就业及创业问题,进行了热烈交流。

富得利、梦天奖学金分别设立于 2009、2010 年,旨在搭建科研机构研究生与企业之间沟通的桥梁,为优秀研究生深入企业了解生产实际创造机会,亦为毕业生进入优秀企业的研发团队创造有利条件。这种产学研结合、企业参与优秀人才培养的举措,对研究生教育和能力培养将起到积极的作用。

向琴摘编