

应用技术

硅溶胶/丙烯酸酯复配乳液改性人工林杉木

张彦娟^{1,2}, 林兰英¹, 傅峰¹

(1. 中国林科院木材工业研究所; 国家林业局木材科学技术重点实验室, 北京 100091;

2. 浙江富得利木业有限公司, 浙江绍兴 312071)

摘要: 用硅溶胶/丙烯酸酯复配乳液对杉木人工林木材进行改性处理, 探讨浸渍时间和浸渍压力对处理木材性能的影响。结果表明, 复配乳液在压力作用下, 填充并固化于木材空隙中, 与木材细胞壁物质发生了化学键合, 从而提高了木材的力学性能。较优的改性工艺为浸渍压力 1.0 MPa、浸渍时间 90 min。

关键词: 硅溶胶/丙烯酸酯溶液; 杉木; 浸渍处理

中图分类号: S781.7; S791.27 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2015)04-0036-04

Modification of Chinese Fir with Silica Sol/Acrylate Emulsion

ZHANG Yan-juan^{1,2}, LIN Lan-ying¹, FU Feng¹

(1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry; Key Laboratory of State Forestry Administration,

Beijing 100091, China; 2. Zhejiang FUDELI Timber Industry Co., Ltd. Shaoxing 312071, Zhejiang, China)

Abstract: A silica sol/acrylate emulsion was prepared to impregnate Chinese fir. Effects of impregnating pressure and duration on properties of the modified wood were evaluated. The results showed that silica sol/acrylate emulsion entered into the wood under pressure and was then cured and filled in the gaps of the wood. Compared with untreated wood, mechanical properties of the modified wood were increased due to new chemical bonding. The optimum modification parameters obtained were impregnating pressure of 1.0 MPa maintained for 90 minutes.

Key words: silica sol/acrylate emulsion; Chinese fir; impregnation

杉木(*Cunninghamia lanceolata*)是我国南方地区主要人工林树种, 由于生长速度快, 轮伐期短, 致使木材中幼龄材比例较高, 材质较差, 应用范围受限, 而化学改性方法是改善低质木材性能的有效方法。已有大量研究表明, 用无机物与木材结合, 制备的无机复合木材的密度大大提高, 抗弯强度、耐磨、阻燃和尺寸稳定等性能均明显改善^[1-3], 从而扩大了木材的应用范围, 增加了产品附加值。

在无机物改性木材的研究领域中, 以二氧化硅改性木材的研究较多^[4], 但二氧化硅改性木材的脆性大, 韧性低, 吸湿性强。为克服单一无机物改性木材的缺点, 采用无机/有机杂化液或共混复合物进行木材改性越来越受到关注^[5-6]。丙烯酸酯聚合物具有良好的耐氧化、耐老化和耐油性能, 对极性和非极性表面均有很强的粘附力。

鉴于此, 本研究用硅溶胶和丙烯酸酯进行复配, 制得硅溶胶/丙烯酸酯复配乳液, 以该乳液对人工林杉木进行浸渍处理, 通过分析处理材的结构与性能, 以获得最佳处理工艺, 为速生人工林木材改性处理、提升附加值, 开辟新径。

收稿日期: 2015-01-24; 修改日期: 2015-05-26

基金项目: 林业公益性行业科研专项“杉木实木功能地板创制关键技术研究”(201004038)。

作者简介: 张彦娟(1983—), 女, 中国林科院木材工业研究所博士研究生。

责任作者: 傅峰, 男, 中国林科院木材工业研究所研究员。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 杉木(*Cunninghamia lanceolata*)试材 采自闽北山区顺昌县洋口国有林场,试材含水率 8.85%、密度 0.37 g/cm³。

按照 GB/T 1927-2009《木材物理力学试材采集方法》、GB/T 1928-2009《木材物理力学试验方法总则》和 GB/T 1929-2009《木材物理力学试材锯解及试样截取方法》,制取试件进行浸渍处理。

2) 复配乳液用原料 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、过硫酸钾(KPS)、壬基酚聚十氧化乙烯基醚(OP-10)、十二烷基磺酸钠(SDS),均为分析纯;中性硅溶胶(SiO₂ · nH₂ O),固体含量为 21.24%。均外购。

1.2 试验设备

S212-5 反应釜;加压浸渍装置;AL-50KNB 力学试验机;S-4800 环境扫描电子显微镜,Impact 410 傅立叶变换红外光谱分析仪等。

1.3 制备工艺

1.3.1 乳液复配

根据前期研究,复配乳液的最佳配比为:硅溶胶、水、OP-10(乳化剂)、十二烷基磺酸钠(表面活性剂)、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯(单体)与过硫酸钾(引发剂),质量比为 1000:850:2:1:110:4。

合成工艺:在反应釜中,加入硅溶胶、OP-10、十二烷基磺酸钠和水,在 40℃下搅拌 50 min;加入甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯,乳化 30 min;加入引发剂过硫酸钾,升温至 70℃,继续反应 1.5 h,反应结束,降至室温出料。

复配乳液指标为:黏度 6.5 mPa · s,固体含量 18.21%。依据 GB/T 11175-2002《合成树脂乳液试验方法》检测,稀释稳定性、热稳定性和贮存稳定性均良好。

1.3.2 复配乳液处理木材

依据前期研究结果,采用液压满细胞法浸渍工艺,设定前后真空时间均为 10 min,真空度 -0.09 MPa。本研究忽略木材本身构造差异,主要考虑浸渍压力和浸渍时间对木材性能的影响,各因子水平列于表 1。采用全因子试验方法,依据标准要求设定不同性能测试试件的数量。

表 1 浸渍处理因子水平

Tab. 1 Variable factors for impregnation

试验号	处理压力/ MPa	处理时间/ min
1	0.8	30
2	1.0	60
3	1.2	90
4	1.4	120

试件在室温环境中陈放 12 h,使浸渍处理液在木材内部达到平衡,然后干燥至含水率 15%左右,置于调温调湿箱中调至含水率 12%备用。

1.4 结构表征与性能检测

1.4.1 结构表征

选取未处理和未处理试件,观察对比其微观结构;采用傅立叶变换红外光谱分析仪,分析处理试件的分子结构。

1.4.2 增重率

根据浸渍前后试件的绝干质量,计算处理试件的增重率。

1.4.3 力学性能

依据 GB/T 1936.2-2009《木材抗弯弹性模量测定方法》、GB/T 1936.1-2009《木材抗弯强度试验方法》、GB/T 1935-2009《木材顺纹抗压强度试验方法》,测试各项力学性能。

每个水平的试件不少于 24 个,结果取平均值。

2 结果与分析

2.1 复配乳液改性材的结构表征

2.1.1 形貌结构

图 1 为浸渍压力 1.2 MPa、浸渍时间 90 min 的改性处理试件,与未处理对照试件的横、径切面的微观结构。

对比处理试件与未处理试件的横切面可见,复配乳液固化填充在处理试件的管胞等空腔中;局部放大图显示,处理试件的管胞壁由于较大的浸渍压力,已出现微观裂隙。

径切面图片显示处理试件的管胞中充填了大量柱状固体物质,致密充实;细胞壁的纹孔中也包覆了一层固体物质,是复配乳液进入木材后经干燥、聚合所形成的。

2.1.2 分子结构

复配乳液、处理试件(浸渍压力 1.0 MPa,浸渍时间 90 min)及未处理试件的红外光谱,如图 2 所示。

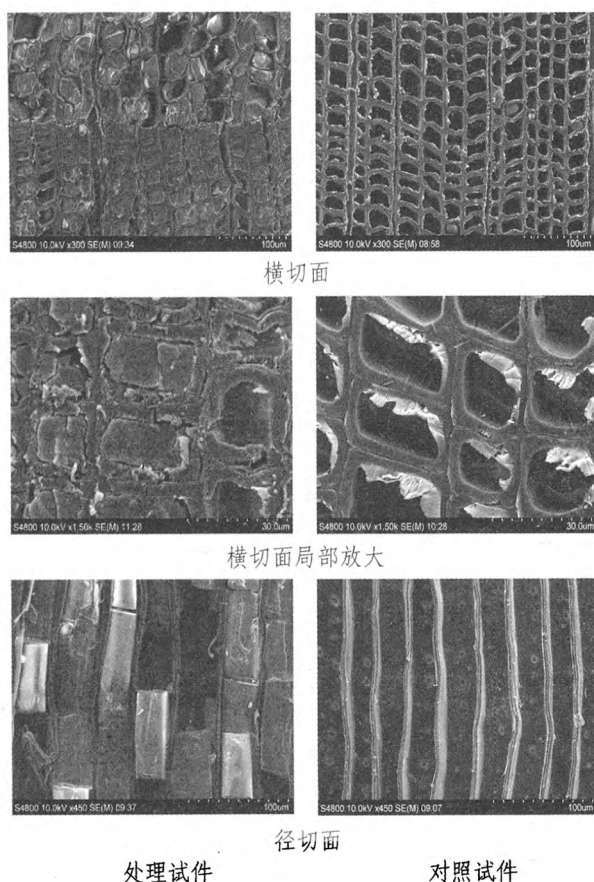


图1 处理和未处理试件的微观结构

Fig. 1 SEM pictures of treated and untreated samples

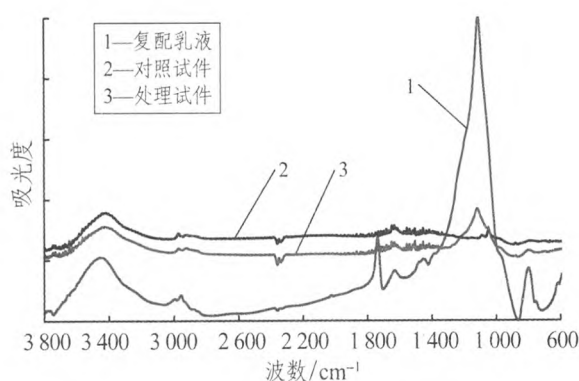


图2 复配乳液、处理材和未处理材的红外光谱

Fig. 2 FTIR spectrum of silica sol/acrylate emulsion, treated and untreated samples

从图2可以看出,未处理材在波长 $3\,419\text{ cm}^{-1}$ 处出现—OH的伸缩振动吸收峰, $2\,924\text{ cm}^{-1}$ 为C—H伸缩振动吸收峰, $1\,632\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,043\text{ cm}^{-1}$ 分别是纤维素、半纤维素和木质素中的C=O伸缩振动和C—O—C键的伸缩振动吸收峰。

• 38 •

复配乳液在波长 $3\,444\text{ cm}^{-1}$ 处出现—OH吸收峰, $2\,973\text{ cm}^{-1}$ 处为—CH₂—的吸收峰, $1\,734\text{ cm}^{-1}$ 处显示了较强的C=O吸收峰, $1\,111\text{ cm}^{-1}$ 处的一O—吸收峰较窄且峰型较尖较强,在 783 cm^{-1} 处显示硅溶胶—Si—O—Si吸收峰。

复配乳液处理材在波长 $3\,419\text{ cm}^{-1}$ 处—OH的吸收峰强度减弱,说明经复配乳液处理,木材中氢键数量减少;在 $1\,734\text{ cm}^{-1}$ 处复合乳液C=O的吸收峰在处理材中变得不明显, $1\,111\text{ cm}^{-1}$ 处的一O—吸收峰相对未处理材增强,相对复配乳液明显减弱,且—Si—O—Si吸收峰变得不明显,说明复配乳液与木材细胞壁上的—OH和C=O分别形成了Si—O—C和—C(=O)—O—酯键,增强了木材的力学性能。

2.2 增重率

图3显示不同条件处理试件的增重率变化趋势。

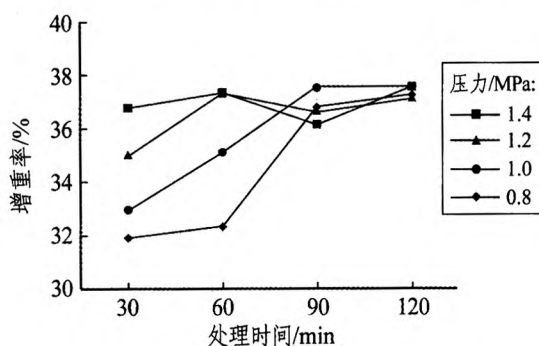


图3 浸渍工艺因子与处理材增重率的关系
Fig. 3 Relationship among impregnating factors and WPG

由图3中可看出,当浸渍压力为0.8和1.0 MPa时,随浸渍时间的延长,处理材的增重率呈现增加的趋势,起初增加趋势明显;当浸渍时间至90 min以后,处理材的增重率趋稳。且浸渍压力1.0 MPa的处理材增重率,始终高于浸渍压力0.8 MPa处理材的增重率。说明在此范围内,处理90 min可使试件中的处理液基本饱和。

当浸渍压力升高至1.2、1.4 MPa时,处理材的增重率随时间的延长,则呈现出波动性变化。这是因为在较高浸渍压力下,木材在较短的浸渍时间(60 min)内即可达到基本饱和;当进一步延长浸渍时间对处理材的增重率无显著作用。当时间至90或120 min时,出现增重率略有下降的现象,可能与长时间高压作用下,木材组织遭到破坏有关。

2.3 力学性能

不同工艺处理试件的力学性能测试结果,如图4所示。

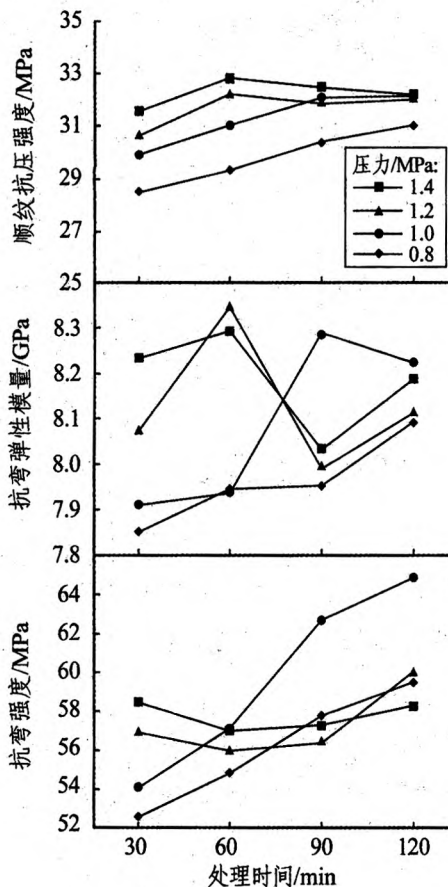


图4 浸渍工艺因子与处理材力学性能的关系

Fig. 4 Relationship among impregnating factors and mechanical properties

1) 顺纹抗压强度 图4显示,浸渍工艺因子对处理材顺纹抗压强度的影响,与其对处理材增重率的影响趋势基本相同。

当浸渍压力 ≤ 1.0 MPa时,随浸渍时间的延长、压力的增大,处理材的顺纹抗压强度呈逐渐增加的趋势;当浸渍压力为1.2、1.4 MPa时,处理材的顺纹抗压强度随着浸渍时间的延长呈现先升、后降的趋势。未改性素材的顺纹抗压强度均值为27.87 MPa,对比可知,各工艺处理材的顺纹抗压强度均提高,最大提高幅度为13.7%。

2) 弯曲性能 相比素材的抗弯强度(MOR)均值52.26 MPa、抗弯弹性模量(MOE)均值7.30 GPa,各工艺处理材的抗弯性能均提高,MOE最大提高16.2%,MOR最大提高20.4%。

由图4还可看出,在浸渍压力 ≤ 1.0 MPa时,处理材的MOR和MOE随浸渍时间的延长呈现显著增加趋势。这是因为木材经复配乳液改性后,有机无机成分填充到细胞腔或进入细胞壁、纹孔等空隙内,起机械支撑作用或应力分解和传递作用,从而增强木材的力学性能。

而浸渍压力 ≥ 1.2 MPa时,处理材的MOE在浸渍时间为60 min时即达到最高;之后,随着浸渍时间延长,弯曲性能呈先降低后增加的趋势。这是因为较高浸渍压力下,长时间的浸渍处理使得木材的微观结构发生破坏,易产生集中应力,当受到弯曲载荷作用时,形成裂纹或滑移面;而进一步延长浸渍时间,处理材的增重率可抵消部分木材细胞结构上微裂纹对弯曲性能的影响,因而弯曲性能略有升高。

3 结论

1) 通过液压满细胞法,用硅溶胶/丙烯酸酯复配乳液浸渍杉木人工林木材,复配乳液可填充于木材的细胞腔、纹孔等空隙中并固化,复配乳液与木材细胞壁上的—OH和C=O分别形成了Si—O—C和—C(=O)—O—酯键。

2) 在本试验范围内,硅溶胶/丙烯酸酯复配乳液改性杉木人工林木材较优的工艺为:浸渍压力1.0 MPa,浸渍时间90 min。处理材的顺纹抗压强度、抗弯强度和抗弯弹性模量,比素材分别提高13.65%、20.35%和16.22%。

参考文献:

- [1] 袁光明,刘元,吴义强,等. 杉木-纳米SiO₂复合材料结构表征及复合机理[J]. 湖南大学学报,2009,36(9):59-62.
- [2] 陈桂丹,符韵林,郑伟杰,等. 二氧化硅处理杉木木材增重率与物性之间的关系[J]. 广西科技,2008,15(4):441-444.
- [3] 陈泽君,胡伟,范友华. 杉木/二氧化硅复合材料的制备及其尺寸稳定性[J]. 林业科技开发,2008,22(5):42-44.
- [4] 符韵林,赵广杰. 木材/二氧化硅复合材料的微细构造[J]. 北京林业大学学报,2006,28(5):119-124.
- [5] 王群,郭红霞,李永卿,等. 有机/无机杂化液复合木材的制备与性能[J]. 化学研究与应用,2006,18(8):939-942.
- [6] Guo H X, Xu C L, Lin L Y, et al. The composite wood by poplar wood impregnated with Na₂SiO₃-polyacrylamide hybrid solution [J]. Science and Engineering of Composite Materials, 2011, 18 (3):151-155.

(责任编辑 向琴)