

http://pmse.scu.edu.cn

## 环氧大豆油丙烯酸酯浸渍改性速生木材的性能及改性机理

李志斌<sup>1</sup>, 应俏<sup>1,2</sup>, 袁新兵<sup>3</sup>, 唐辉<sup>1</sup>, 罗大伟<sup>1,4</sup>

(1.昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650504; 2.台州科技职业学院 农业与生物工程学院, 浙江 台州 318020; 3.欧美新材料有限公司, 浙江 湖州 313000; 4.老挝南塔师范学院 自然科学部, 南塔 南塔 03000)

**摘要:**为提高速生木材的综合使用性能,以杉木、樟子松和杨木为研究对象,采用经活性单体稀释的环氧大豆油丙烯酸酯(AESO)对其进行化学浸渍改性,比对不同工艺条件对改性木材综合性能的提升效果。通过傅里叶变换红外光谱对合成的AESO进行结构表征,利用X射线光电子能谱仪(XPS)和扫描电子显微镜(SEM)分析AESO浸渍改性木材的微观机理。结果表明,以苯乙烯(St)为稀释剂,按 $m(\text{AESO}):m(\text{St})=3:1$ 配制的混合体系浸渍速生材并在70℃固化6h,3种木材的综合性能均获得明显提升。改性杉木的性能提升最为显著,浸渍率为166.1%,固化增重率为157.0%,7d抗吸水率达到了86.1%,顺纹抗压强度增加了87.2%。XPS分析结果表明,AESO浸渍体系成功渗透到木材内部,渗透方式以横向渗透为主。SEM观察到的微观形貌变化说明,改性后木材的微观结构未遭到破坏,浸渍体系填充、黏附到木材结构组织的细胞壁上并交联固化,细胞壁上的纹孔口被闭塞,极大地提高了速生材的抗吸水性和力学强度。

**关键词:**速生木材;环氧大豆油丙烯酸酯;浸渍改性;抗吸水性

**中图分类号:**                      **文献标识码:** A              **文章编号:** 1000-7555(2022)11-000

木材是一种来源丰富的天然可再生高分子材料,广泛应用于社会生产的各个部门。然而,由于近年来对天然林木的过度开发和禁伐保护措施的施行,优质木材的供应远不足以满足市场需求<sup>[1]</sup>。人工林木生长周期短,但也存在材质疏松、力学强度低、尺寸稳定性差、易霉变易腐朽等天然缺陷,极大地限制了其应用范围<sup>[2]</sup>。木材的天然多孔属性使其具有一定的渗透性,细胞腔、细胞间隙、纹孔等空隙为水分或液体的进入提供了通道和场所,这为化学浸渍改性速生木材提供了便利。

化学浸渍改性是利用木材的多孔可渗透性,将特定的功能性组分浸渍到木材内部结构,通过填充间隙或者化学反应来提高木材的力学强度、尺寸稳定性、热稳定性、抗吸水性、防腐阻燃性、透光性等性能。近年来,为提高人工林速生材资源的高效利用率,国内外学者采用松香、植物油、乙酰化试剂、聚丙烯酸酯、热固性树脂等为改性剂,在不同程度上改善了速生木材的多种使用性能。Bliem等<sup>[3]</sup>以低分子量酚醛树脂为浸渍剂和黏结剂,使云杉单板

的抗拉伸强度和硬度得到提升。Xu等<sup>[4]</sup>合成了一种含剥离有机蒙脱土的水性超支化聚丙烯酸酯乳液用于速生材改性,剥离的有机蒙脱土和支化聚丙烯酸酯在木材细胞壁中的协同作用显著改善了速生材的力学性能。He等<sup>[5]</sup>使用桐油浸渍木材,桐油通过氧化聚合和自由基聚合在木材内固化,有效提高了木材的抗吸湿性和尺寸稳定性。使用酚醛树脂时除了会释放游离酚外,浸渍时一般要以水为溶剂,溶剂脱除会增加浸渍工艺的复杂程度;乙酰化会产生乙酸副产物;环氧树脂等传统热固性树脂改性剂会破坏木材原有的延展性和韧性<sup>[6]</sup>,也不利于石化资源的节约利用;植物基改性剂对木材力学性能的改善效果还有待提高<sup>[7]</sup>。

环氧大豆油(ESO)是一种原料来源丰富、价格低廉,结构中含有长脂肪酸链的环氧化植物油,经丙烯酸(AA)酸化合成的环氧大豆油丙烯酸酯(AESO)具有优良的柔韧性和黏附性,常用于生产涂料、油墨、黏合剂和沥青改性剂等<sup>[8-10]</sup>。Fig.1示出了由丙烯酸酸化ESO合成AESO的化学过程<sup>[11]</sup>。目

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0237

收稿日期:2022-03-08

基金项目:国家自然科学基金地区基金资助项目(51167008);校企合作科技基金资助项目(kkk0201705038)

通信作者:唐辉,主要从事高分子材料与工程方向研究,E-mail:thz9017@163.com

前,将 AESO 用作生物基改性剂浸渍改性速生木材的研究鲜有报道。本文以经活性单体稀释的 AESO 为改性剂在真空条件下分别对杉木、樟子松和杨木 3 种常见的速生材木种进行浸渍改性。通过改变稀释剂种类、稀释比、固化时长,考察不同工艺条件对改性木材的浸渍率、固化增重率、树脂固化度、抗吸水率和抗压强度等性能的影响,比对改性工艺条件对不同木种的适用性,从而获得最优的改性工艺条件。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对合成的 AESO 进行结构表征;采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)和扫描电子显微镜(SEM)分析改性木材表面化学成分和微观形貌的变化,进而探讨 AESO 浸渍改性木材的微观机理。

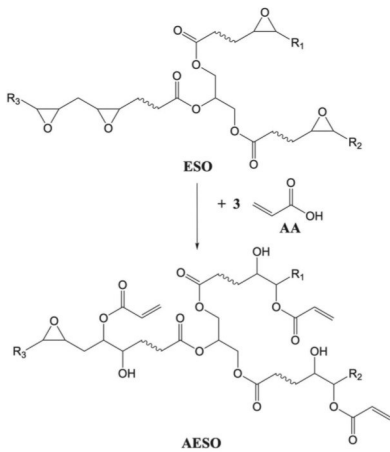


Fig.1 Schematic diagram of AESO synthesis reaction<sup>[11]</sup>

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

ESO: 工业品,环氧值为 6.28%,市售;AA、苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、偶氮二异丁腈(AIBN):分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;三苯基膦(TPP):分析纯,天津市大茂化学试剂厂;对羟基苯甲醚(MEHQ):分析纯,北京市津同乐泰化工产品有限公司;原木样品:杉木、樟子松和杨木的含水率分别为 7.9%、7.8%和 8.1%,规格为 20 mm×20 mm×30 mm,市售。

旋转黏度计:NDJ-1 型,上海精密科学仪器有限公司;FT-IR: Spectrum Two 型,美国 PerkinElmer 公司;压力试验机, YAW-100D 型,济南中路昌试验机制造有限公司;XPS: PHI5000 Versaprobe-II 型,日本 Ulvac-Phi 公司;SEM: TESCAN VEGA3 型,捷克 Tescan 公司。

### 1.2 改性木材试件的制备

**1.2.1 AESO 浸渍体系的制备:**称取一定量的环氧大豆油置于三口烧瓶中,搅拌、升温至 80 °C,以环氧大豆油为基准,用滴液漏斗缓慢滴加计量关系  $n_{\text{环氧基}}:n_{\text{羧基}}=1.1:1$  的丙烯酸、质量分数 1.5% 的三苯基膦、质量分数 0.1% 的对羟基苯甲醚混合物,30 min 滴加完毕。将混合体系升温至 110 °C 恒温反应并按 GB/T 6743-2008 监测酸值,直至酸值降至 10 mgKOH/g 以下时结束反应,得到 AESO。

AESO 是一种高黏度活性单体,黏度为 18.3 Pa·s,必须经稀释剂稀释后才适宜对木材进行浸渍改性。实验选用 2 种带有 C=C 官能团的低黏度稀释剂苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯作为活性稀释剂,AESO 本身含有的 C=C 与经由活性稀释剂引入的 C=C 在引发剂 AIBN 的作用下发生自由基聚合反应,活性稀释剂随即成为 AESO 固化物交联结构中的一部分。黏度的测定采用 GB/T 2794-2013 中的方法。

**1.2.2 木材试件的浸渍改性:**为尽可能减小木材试件(20 mm×20 mm×30 mm)之间的天然性差异,选择的原木试件应从同一板材锯取且外形完整无缺陷,密度接近平均密度,即杉木密度为  $(0.30\pm 0.03)$  g/cm<sup>3</sup>,樟子松密度为  $(0.45\pm 0.03)$  g/cm<sup>3</sup>,杨木密度为  $(0.48\pm 0.03)$  g/cm<sup>3</sup>。将在  $(103\pm 2)$  °C 真空干燥 2 h 处理至绝干的试件放入浸渍瓶,在 0.08 MPa 真空度预抽真空 30 min;然后保持真空度将预先加入了 3% 引发剂 AIBN 的 AESO 浸渍体系吸入浸渍瓶并浸没过试件,完成真空浸渍;最后在常压下浸渍 2 h 以保证试件浸渍完全。

### 1.3 测试与表征

**1.3.1 红外谱图分析:**使用 FT-IR 对原料 ESO、合成的 AESO 以及商用 AESO 进行红外光谱分析。将试样均匀涂抹于红外透光窗片,厚度不超过 30 μm,测试分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数为 32 次,测试波数范围为 400~4000 cm<sup>-1</sup>。

**1.3.2 浸渍体系固化度的测定:**纯 AESO 浸渍体系的固化度测定按照 GB/T 2576-2005 中的方法,利用索氏萃取器以接近沸点温度的乙酸乙酯抽提固化后 AESO 浸渍体系中的可溶成分,不可溶部分被认为是已固化的树脂。固化度( $\alpha$ )按式(1)计算

$$\alpha = \frac{m'}{m} \quad (1)$$

式中: $m$ ——萃取前试样质量,mg; $m'$ ——萃取后试样质量,mg。

AESO 浸渍体系在木材中的固化度测定参照纯 AESO 浸渍体系的固化度测定方法,AESO 浸渍体系

在木材中的固化度( $\beta$ )按式(2)计算

$$\beta = \frac{m_3 - m_2(1 - c_0)}{m_1 - m_2} \quad (2)$$

式中： $m_1$ ——萃取前改性木材试样的质量，mg； $m_2$ ——萃取前改性木材试样中原木的质量，mg； $m_3$ ——萃取后改性木材试样的质量，mg； $c_0$ ——原木经萃取后的质量损失率，%。

**1.3.3 改性木材的浸渍率与固化增重率测定：**AESO体系浸渍木材的浸渍率( $IY$ )按式(3)计算，固化增重率( $WPG$ )按式(4)计算

$$IY = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \quad (3)$$

$$WPG = \frac{M_3 - M_1}{M_1} \quad (4)$$

式中： $M_1$ ——原木试件的质量，g； $M_2$ ——浸渍后木材试件的质量，g； $M_3$ ——固化后木材试件的质量，g。

**1.3.4 改性木材抗吸水性能的测定：**根据 GB/T 1934.1-2009 中的测定方法，测定周期为 7 d，按式(5)计算改性木材试件的吸水率( $A$ )

$$A = \frac{m_n - m_0}{m_0} \quad (5)$$

式中： $m_0$ ——木材试件全干时的质量，g； $m_n$ ——木材试件吸水后的质量，g。

改性木材试样的抗吸水率( $WRE$ )按式(6)计算。

$$WRE = \frac{A_0 - A}{A_0} \quad (6)$$

式中： $A_0$ ——原木试件的吸水率，%； $A$ ——改性木材试件的吸水率，%。

**1.3.5 改性木材顺纹抗压强度的测定：**按照 GB/T 1935-2009 中的方法，使用压力试验机测定木材试件的顺纹抗压强度。将试件按顺纹方向放置在试验机球面活动支座的中心位置，设定加载速度为 0.5 kN/s，记录试件的破坏荷载。按式(7)计算改性木材试件的顺纹抗压强度( $\sigma$ ，单位 MPa)

$$\sigma = \frac{P_{\max}}{b \cdot t} \quad (7)$$

式中： $P_{\max}$ ——破坏荷载，N； $b$ ——试件宽度，mm； $t$ ——试件长度，mm。

**1.3.6 XPS 分析改性木材表面化学成分：**将原木及改性木材试件从弦向切割为 5 mm×5 mm×2 mm 的弦切面试样，使用 XPS 进行表面化学元素分析。以

Al 阳极为 X 射线源，功率为 50 kW，过能为 46.95 eV，XPS 全谱图和高分辨谱图的步长分别为 0.8 eV 和 0.2 eV，结合能均采用烷基碳的 C1s(284.8 eV)进行荷电校正。

**1.3.7 SEM 分析改性木材表面微观形貌：**将原木及改性木材试件从弦向切割为 5 mm×5 mm×2 mm 的弦切面试样，使用 SEM 进行表面微观形貌的研究。试样进行喷金处理以避免表征过程中出现电荷积聚，然后在 20 kV 的加速电压下分别放大 1000 倍和 5000 倍测试。

## 2 结果与分析

### 2.1 AESO 的红外光谱表征

Fig.2 中自上到下分别为 ESO、合成 AESO、商用 AESO 的红外光谱图。可以看出合成 AESO 和商用 AESO 的特征吸收峰完全吻合；ESO 谱图中 824  $\text{cm}^{-1}$  和 844  $\text{cm}^{-1}$  处环氧基团的特征峰在 AESO 谱图中消失，3475  $\text{cm}^{-1}$  处羟基的伸缩振动吸收峰在 AESO 谱图中明显增强，说明 ESO 中的环氧基已与丙烯酸发生反应，环氧基开环后生成的羟基并未继续进行酯化反应；ESO 谱图中 1744  $\text{cm}^{-1}$  处 C=O 的吸收峰和 1242  $\text{cm}^{-1}$ ，1161  $\text{cm}^{-1}$  处 C—O 的吸收峰在 AESO 谱图中的伸缩振动频率发生位移，说明 AESO 中不仅具有 ESO 带入的甘油酯，还新生成了丙烯酸酯<sup>[12]</sup>。综合分析，本实验成功合成了 AESO。

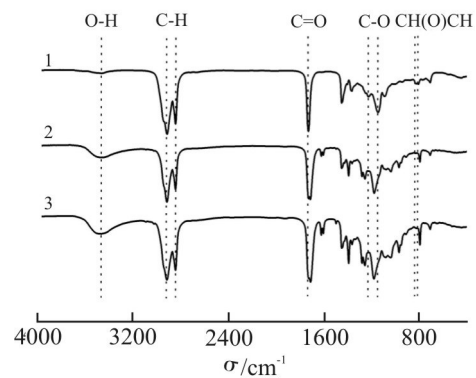


Fig.2 Infrared spectra of AESO

1, 2 and 3 represent the infrared spectra of ESO, synthetic AESO and commercial AESO, respectively

### 2.2 稀释条件对 AESO 浸渍体系的影响

**2.2.1 稀释条件对 AESO 体系浸渍效果的影响：**Tab.1 对采用不同稀释剂种类和稀释比例的 AESO 体系的浸渍效果进行了比较。

**Tab.1 Comparison of impregnation effects of AESO system under different dilution conditions**

Diluents	Dilution ratio $m(\text{AESO}):m(\text{diluent})$	Viscosity $/(Pa \cdot s)$	Wood species	Log density $/(g \cdot cm^{-3})$	Density after Impregnation/ $(g \cdot cm^{-3})$	TY/%
MMA	4:1	0.20	S	0.27	0.48	76.5
MMA	3:1	0.14	S	0.28	0.51	84.0
MMA	2:1	0.03	S	0.27	0.56	111.6
St	4:1	0.29	S	0.32	0.44	36.4
St	3:1	0.21	S	0.32	0.85	166.1
St	2:1	0.09	S	0.30	0.45	50.1
MMA	4:1	0.20	Z	0.47	0.60	28.8
MMA	3:1	0.14	Z	0.44	0.57	29.6
MMA	2:1	0.03	Z	0.47	0.63	34.0
St	4:1	0.29	Z	0.48	0.65	34.1
St	3:1	0.21	Z	0.45	0.70	55.8
St	2:1	0.09	Z	0.42	0.58	36.9
MMA	4:1	0.20	Y	0.48	0.71	49.6
MMA	3:1	0.14	Y	0.49	0.78	58.7
MMA	2:1	0.03	Y	0.46	0.81	77.4
St	4:1	0.29	Y	0.45	0.73	59.8
St	3:1	0.21	Y	0.51	0.84	63.1
St	2:1	0.09	Y	0.49	0.75	55.5

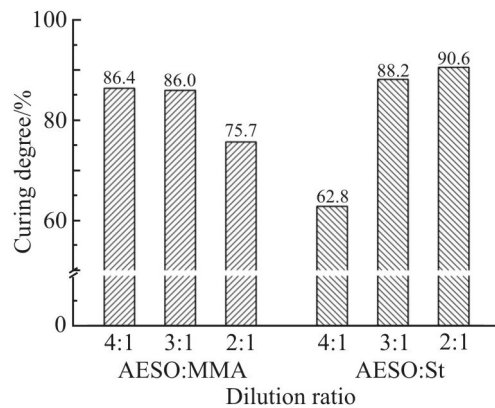
note: S, Y and Z in the table represent the log samples of Chinese fir, pinus sylvestris and poplar respectively

由 Tab.1 可知,对于由 MMA 稀释的 AESO 浸渍体系,3 种木材试块的浸渍率均随着稀释比例的减小而增大,即在 4:1 到 2:1 的稀释区间内,MMA 用量占比越大、体系黏度越小,浸渍效果越好。对于由 St 稀释的 AESO 浸渍体系,当稀释比例为 3:1 时,3 种木材试块的浸渍率均为最高,而 4:1 与 2:1 时的浸渍效果相差不大。

**2.2.2 稀释条件对 AESO 体系固化度的影响:** AESO 浸渍体系的固化度反映了体系在一定引发条件下发生的交联反应,从黏流态转变为固态体型网络结构树脂的完全程度,用以衡量体系固化能力的大小。以 3% 的 AIBN 为引发剂,考察 6 种不同稀释条件的 AESO 浸渍体系在 70 °C 下固化 6 h 的固化度,实验结果如 Fig.3 所示。

由 Fig.3 可知, MMA 稀释的 AESO 浸渍体系在 4:1 和 3:1 的稀释比时的固化度较高,为 86% 左右; St 稀释的 AESO 浸渍体系在 3:1 和 2:1 的稀释比时体系的固化度较高,为 90% 左右。综合考虑不同稀释条件下 AESO 浸渍体系对木材的浸渍效果及其自身的

固化能力,比较发现 MMA 和 St 稀释的 AESO 浸渍体系均在 3:1 的稀释比下达到较高的浸渍率和固化度,由此选取 3:1 的稀释比条件进行下一步的木材改性实验。



**Fig.3 Curing degree of AESO impregnation system under different dilution conditions**

### 2.3 工艺条件对 AESO 浸渍改性木材性能的影响

Tab.2 列出了不同工艺条件下 AESO 体系浸渍改性木材的性能。

**Tab.2 Comparison of wood modification effects of AESO impregnation system under different modification processes**

Curing conditions	Diluents	Wood species	Log density /( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	Density after curing/( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	WPG/%	Curing degree of resin in wood/%	Anti-water absorption rate /%	Compressive Strength/MPa
70℃*4h	MMA	S	0.27	0.39	42.8	49.5	86.1	31.6
70℃*6h	MMA	S	0.28	0.44	62.1	69.2	76.2	32.9
70℃*8h	MMA	S	0.28	0.44	58.0	70.1	86.7	33.6
70℃*4h	St	S	0.33	0.80	139.5	85.4	91.1	46.7
70℃*6h	St	S	0.32	0.82	157.0	96.7	86.1	55.4
70℃*8h	St	S	0.33	0.77	132.5	95.2	90.2	56.7
70℃*4h	MMA	Z	0.45	0.61	29.5	62.9	80.7	54.6
70℃*6h	MMA	Z	0.44	0.52	23.1	68.3	69.2	48.8
70℃*8h	MMA	Z	0.48	0.61	27.4	70.8	78.3	68.3
70℃*4h	St	Z	0.44	0.60	37.4	71.3	79.8	64.6
70℃*6h	St	Z	0.45	0.62	43.0	97.7	75.3	72.8
70℃*8h	St	Z	0.48	0.63	34.7	98.3	73.3	67.9
70℃*4h	MMA	Y	0.47	0.67	39.7	61.9	63.1	59.8
70℃*6h	MMA	Y	0.49	0.70	46.8	68.1	54.6	58.5
70℃*8h	MMA	Y	0.51	0.78	53.3	69.4	73.7	61.3
70℃*4h	St	Y	0.45	0.63	40.8	88.2	59.1	62.2
70℃*6h	St	Y	0.51	0.80	53.9	93.6	75.7	76.1
70℃*8h	St	Y	0.49	0.73	46.2	94.8	68.8	76.7

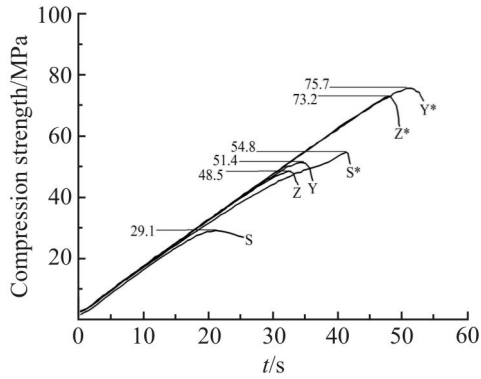
S, Y and Z in the table represent the log samples of Chinese fir, pinus sylvestris and poplar respectively

**2.3.1 固化时间对 AESO 浸渍体系在木材中固化度的影响:**从 Tab.2 中可以看出, St 稀释的 AESO 浸渍体系在 3 种木材中的固化度均高于 MMA 稀释的 AESO 浸渍体系, 说明在 3:1 的稀释比条件下 St 的交联能力要优于 MMA。固化时长为 4 h 的固化度普遍低于 6 h 和 8 h 的固化度, 固化时长为 6 h 和 8 h 的固化度基本持平。其中, 以 St 稀释的 AESO 浸渍体系在 70 ℃\*6 h 和 70 ℃\*8 h 的固化条件下在 3 种木材中的固化度最高, 都达到了 93% 以上, 说明 AESO 浸渍体系在固化时长为 6 h 时已能达到很高的固化完全程度, 为了减少不必要的能耗损失, 选取 70 ℃\*6 h 为最佳固化条件。

**2.3.2 固化条件对木材抗吸水性能的影响:**经测定, 杉木原木、樟子松原木和杨木原木的 7 d 吸水率分别为 134.6%, 65.6% 和 86.1%, 这对木材在后续加工应用过程中的防水防腐要求极为不利。通过 AESO 浸渍、固化改性后的杉木、樟子松、杨木的 7 d 吸水率分别降至 33%, 30% 和 40% 以下, 如 Tab.2 中所示, 3 种木材的抗吸水性能都获得了极大的提升,

其中杉木的改善效果最佳。

**2.3.3 固化条件对木材抗压缩性能的影响:**比较 Tab.2 中不同固化条件下 3 种改性木材试件的顺纹抗压强度发现, 以 St 稀释的 AESO 浸渍体系在 70 ℃\*6 h 和 70 ℃\*8 h 的固化条件下改性木材试件的抗压强度最高。这与固化条件对 AESO 浸渍体系在木材中固化度的影响规律相吻合, 说明浸渍体系在木材中的固化完全程度越高, 其对应的改性木材抗压强度也越高。再者, 经 St 稀释的 AESO 浸渍体系在固化过程中将刚性链苯环带入交联结构, 使改性木材的力学强度更好。由分析可知, 以 St 为稀释剂, 按 3:1 稀释的 AESO 浸渍体系在 70 ℃ 下固化 6 h 为最优的木材改性工艺。Fig.4 将最优改性条件下的一组改性木材及对应原木试件的顺纹抗压强度进行了比较, 图中显示 3 种木材的顺纹抗压强度都得到了较大幅度的提升, 改性后杉木、樟子松和杨木的抗压强度平均增加率分别为 87.2%, 50.4% 和 47.5%, 杉木的提升效果最为显著。



**Fig.4 Compressive strength-time curves of log and modified wood**  
S\*, Z\*, Y\* and S, Z, Y respectively represent the compressive strength-time curves of modified Chinese fir, modified pinus sylvestris, modified poplar and corresponding logs under optimal conditions

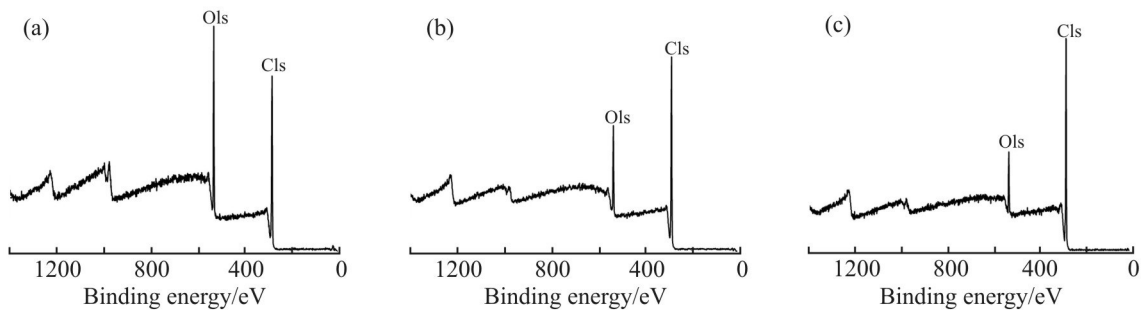
#### 2.4 AESO体系浸渍改性木材的微观机理

在杉木、樟子松和杨木3种速生木材中,杨木为阔叶材,组织构造和组成细胞相对于针叶材的杉木、樟子松更为高级与完善,因此选择杨木及改性杨木用AESO体系浸渍改性的微观机理进行探讨。

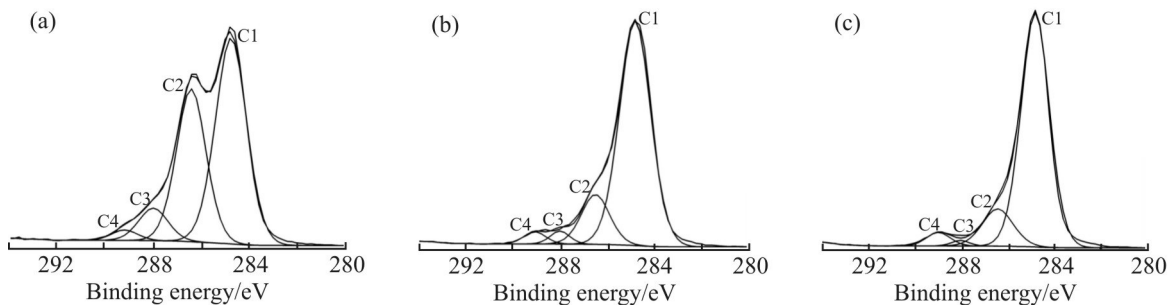
**2.4.1 改性木材表面化学成分的XPS分析:**选取杨木原木和最优改性工艺即以St为稀释剂,按3:1稀释的AESO浸渍体系在70℃下固化6h制备的改性

杨木样品进行XPS表征。XPS探测的主要对象是C原子1s电子亚层的吸收峰变化,C1s的电子结合能随C原子结合方式的不同而发生变化,因此可以根据C1s的吸收峰强度和化学位移变化来分析C的含量及所处的化学环境,从而获得改性木材表面的化学成分信息。

Fig.5和Fig.6分别为各样品的XPS全扫描谱图和C1s高分辨谱图。从图中可以看出,结合能283~290 eV和532 eV附近有强吸收峰,表明杨木原木及改性杨木样品表面均含有大量的C和O元素。木材中的C原子与其它原子或原子团的结合状态可划分为4种形式<sup>[13, 14]</sup>。Fig.6中,C1组分的C原子对应于脂肪族和芳香族碳链,C原子仅与C或H原子结合,主要来自于原木中具有苯基丙烷结构的木质素、木材抽提物以及环氧大豆油丙烯酸酯树脂中的主链结构贡献,电子结合能约为284.8 eV。C2组分对应C—O的结合,木材中的纤维素和半纤维素分子中均有大量的C原子与羟基相连,因此这种结合状态代表着木材中纤维素与半纤维素的化学结构特征,电子结合能约为286.4 eV。C3组分的C原子与2个非羰基类O原子或1个羰基类O原子的



**Fig.5 Survey XPS spectra of poplar log and AESO impregnated modified poplar samples**  
(a): poplar log chord section(Sample A); (b): modified poplar inner chord section(Sample B);  
(c): modified poplar outer chord section(Sample C)



**Fig.6 High resolution C1s XPS spectra of poplar log and AESO impregnated modified poplar samples**  
(a): poplar log chord section(Sample A); (b): modified poplar inner chord section(Sample B);  
(c): modified poplar outer chord section(Sample C)

连接有关,主要来源于纤维素与半纤维素<sup>[15]</sup>。C在O—C—O结构中的氧化态较高,电子结合能约为288 eV,会产生明显的化学位移。C4组分的C原子与1个非羰基类O原子以及1个羰基类O原子连接,具有很高的氧化态,结合能约为289 eV,能产生较大的化学位移,其主要来源是木材抽提物中的脂肪酸、乙酸等物质以及环氧大豆油丙烯酸酯树脂中的酯基。Tab.3列出了C原子在样品各组分中对应的主要结合状态,Tab.4列出了样品表面化学元素的含量。

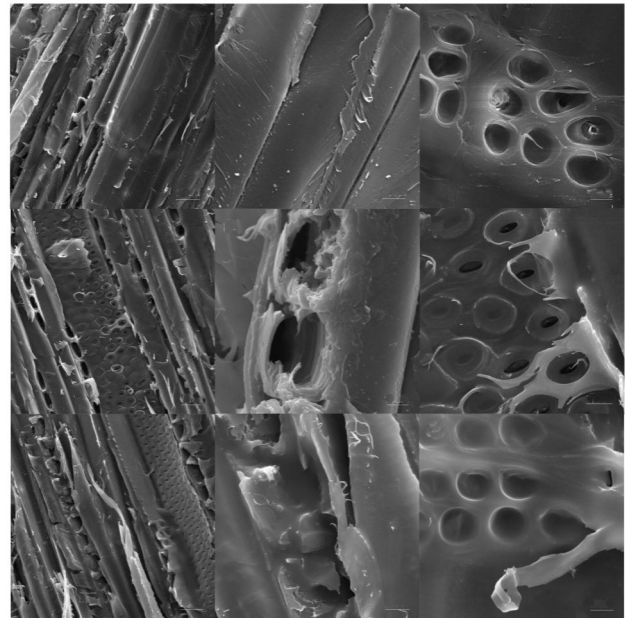
**Tab.3 Distribution of C atoms in log and modified wood components**

Components	Main binding state of C atom			
	C1	C2	C3	C4
Lignin	C—C			
Cellulose and hemicellulose		C—O	O—C—O	
Extractives of wood	C—C			O—C=O
AESO resin	C—C			O—C=O

Tab.4中,从原木样品弦切面到改性木材样品的内、外弦切面,观察总碳含量以及不同结合方式碳原子的相对含量变化,可以看出总碳含量及C—C和O—C=O的碳相对于总碳的含量比呈逐渐增加的趋势,而C—O和O—C—O的碳相对含量则逐渐降低;样品的氧元素含量及O/C从原木弦切面到改性木材内、外弦切面梯度方向呈下降趋势。结果表明,与原木相比,改性杨木表面纤维素和半纤维素的相对含量由内弦切面到外弦切面呈梯度下降,分析造成这一趋势的原因是以C—C和O—C=O为特征链接方式的AESO树脂在这一梯度方向上呈增加趋势,其在外弦切面的相对浓度略高于内弦切面,树脂的浸渍方式是以渗透性由外到内呈递减趋势的横向渗透为主。

**2.4.2 改性木材表面微观形貌的SEM分析:**选取杨木原木和最优改性工艺即以St为稀释剂,按3:1稀

释的AESO浸渍体系在70℃下固化6h制备的改性杨木样品进行SEM表征,结果如Fig.7所示。



**Fig.7 SEM images of poplar log and AESO impregnated modified poplar samples**

(a), (b) and (c) are the SEM images of chord section of poplar log sample; (d), (e) and (f) are the SEM images of inner chord section of modified poplar sample; (g), (h) and (i) are the SEM images of outer chord section of modified poplar sample. (a), (d) and (g) are 1000 times magnification; (b), (c), (e), (f), (h) and (i) are 5000 times magnification

从Fig.7(a~c)可以清晰看出,杨木原木的弦切面上导管分子、木纤维及木射线胞腔内无明显附着物,纹孔口及纹孔腔敞通,这为AESO体系渗透进入细胞腔、细胞间隙、纹孔等空隙提供了通道和场所。与之相比,从Fig.7(d~i)可以看出,改性杨木的微观结构并未遭到破坏,内、外弦切面上导管分子、木纤维及木射线胞腔内局部黏附有半透明树脂状填充物,纹孔口几乎完全被填充树脂堵塞,外弦切面上的填充密度也略高于内弦切面,与XPS的分析结果相一致。

纹孔是液体在木材各微观组织细胞间流动的通

**Tab.4 Contents of chemical elements on the surface of poplar log and modified poplar samples**

Sample number	C/%	C—C/%	C—O/%	O—C—O/%	O—C=O/%	O/%	O/C/%
Sample A	71.39	37.67	26.51	5.61	1.60	27.23	38.14
Sample B	82.83	64.81	13.10	2.39	2.53	15.72	18.98
Sample C	87.71	70.30	12.66	1.70	3.05	11.52	13.13

道, AESO 浸渍体系将木材内大部分的纹孔口堵塞, 使改性木材的渗透性降低, 极大地提高了抗吸水性。木材结构中的木纤维(阔叶材)及管胞(针叶材)承担着主要的机械支撑作用, AESO 体系填充、黏附到这些细胞的细胞壁上并进一步交联固化, 又提高了改性木材的抗压强度。

### 3 结论

以 St 为稀释剂按 3:1 稀释的 AESO 体系浸渍速生材, 并在 70 °C 下固化 6 h, 杉木、樟子松和杨木的综合性能均获得了明显提升。其中, 改性杉木的性能提升最为显著, 浸渍率为 166.1%, 固化增重率为 157.0%, 吸水率由 135% 下降至 33% 以下, 7 d 抗吸水率达到了 86.1%。AESO 体系在杉木中的固化度为 96.7%, 改性杉木的顺纹抗压强度从 29.6 MPa 升高到 55.4 MPa, 增加了 87.2%。

改性木材表面的 XPS 分析结果表明, 以 C—C 和 O—C=C 为特征链接方式的 AESO 树脂成功浸渍到木材内部, 其在木材外弦切面的相对浓度略高于内弦切面, 渗透方式以横向渗透为主。由 SEM 观察改性木材的微观形貌发现, 在不破坏微观结构的基础上, 改性木材的导管分子、木纤维、管胞、木射线等组成分子及纹孔中均填充、黏附有 AESO 树脂, 大幅度提高了木材的综合性能。

#### 参考文献:

- [1] Dong X Y, Zhuo X, Wei J, *et al.* Wood-based nanocomposite derived by in-situ formation of organic-inorganic hybrid polymer within wood via a sol-gel method[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9: 9070-9078.
- [2] 郎倩, 毕增, 郑雪, 等. 交联型改性剂提高速生杨木材的应用品质及机理分析[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(8): 267-275.  
Lang Q, Bi Z, Zheng X, *et al.* Cross-linking modifier improves applied quality of fast-growing poplar[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2013, 29(8): 267-275.
- [3] Bliem P, Konnerth J, Frömel-Frybort S, *et al.* Influence of drying and curing parameters on phenol-formaldehyde impregnated wood veneers[J]. *The Journal of Adhesion*, 2019, 96: 253-271.
- [4] Xu J F, Qin Y, Liu R, *et al.* Preparation and properties of high-performance fast-growing wood modified by exfoliated organo-montmorillonite in waterborne hyperbranched polyacrylate emulsion[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 298: 123868.
- [5] He Z B, Qian J, Qu L J, *et al.* Effects of Tung oil treatment on wood hygroscopicity, dimensional stability and thermostability [J]. *Industrial Crops & Products*, 2019, 140: 111647.
- [6] Hoque M E, Aminudin M A M, Jawaid M, *et al.* Physical, mechanical, and biodegradable properties of meranti wood polymer composites[J]. *Materials and Design*, 2014, 64: 743-749.
- [7] 许吉, 翟兆兰, 闫鑫焱, 等. 改性松香对速生杨木性能提升的研究[J]. *林产化学与工业*, 2020, 40(2): 55-62.  
Xu J, Zhai Z L, Yan X L, *et al.* Improvement of properties of fast-growing poplar by modified rosin[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2020, 40(2): 55-62.
- [8] 吴琼, 胡云, 张金帅, 等. 植物油基光固化树脂研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(1): 183-190.  
Wu Q, Hu Y, Zhang J S, *et al.* Progress in plant oil-based UV-curable resins[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36(1): 183-190.
- [9] Lebedevaite M, Ostrauskaite J. Influence of photoinitiator and temperature on photocross-linking kinetics of acrylated epoxidized soybean oil and properties of the resulting polymers [J]. *Industrial Crops & Products*, 2021, 161: 113210.
- [10] Lee T H, Park Y I, Lee S H, *et al.* A crack repair patch based on acrylated epoxidized soybean oil[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 476: 276-282.
- [11] Quiles-Carrillo, Duart S, Montanes N, *et al.* Enhancement of the mechanical and thermal properties of injection-molded polylactide parts by the addition of acrylated epoxidized soybean oil[J]. *Materials and Design*, 2018, 140: 54-63.
- [12] 何吉喆, 刘明言, 徐杨书函. 环氧豆油树脂涂层的防腐性能研究 [J]. *化工学报*, 2021, 72(2): 1067-1077.  
He J Z, Liu M Y, Xu Y S H. Study on anticorrosive properties of epoxy soybean oil resin coating[J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(2): 1067-1077.
- [13] Inari G N, Pétrissans M, Dumarcay S, *et al.* Limitation of XPS for analysis of wood species containing high amounts of



- lipophilic extractives[J]. *Wood Science and Technology*, 2011, 45: 369-382.
- [14] Hu Y C, Hu F Q, Gan M X, *et al.* A rapid, green method for the preparation of cellulosic self-reinforcing composites from wood and bamboo pulp[J]. *Industrial Crops & Products*, 2021, 169: 113658.
- [15] Bañuls- Ciscar J, Pratelli D, Abel M L, *et al.* Surface characterisation of pine wood by XPS[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2016, 48: 589-592.

## Performance and Mechanism of Acrylated Epoxidized Soybean Oil Impregnation Modified Fast-Growing Wood

Zhibin Li<sup>1</sup>, Qiao Ying<sup>1,2</sup>, Xinbing Yuan<sup>3</sup>, Hui Tang<sup>1</sup>, Dawei Luo<sup>1,4</sup>

(1.Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650504, China;

2.College of Agriculture and Biological Engineering, Taizhou Vocational College of Science & Technology,

Taizhou 318020, China; 3.Ochemate Advanced Material Technology, Huzhou 313000, China; 4.Natural

Science Office, Louangnamtha Teacher Training College, Louangnamtha 03000, Laos)

**ABSTRACT:** At present, the limitation of bio-based modifiers is that they can only improve some single aspects of the properties for fast-growing wood. To improve the comprehensive applied performance of fast-growing wood, Chinese fir, *pinus sylvestris*, and poplar were modified with acrylated epoxidized soybean oil (AESO) diluted by active monomer, and the comprehensive performance of modified wood under different processing conditions were compared. The synthesized AESO was characterized by FT-IR. Moreover, the surface composition and microstructure of AESO impregnated modified wood were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and SEM, and the modification mechanism was further analyzed. The results show that the comprehensive properties of the three kinds of wood are improved by impregnating the fast-growing wood and curing it at 70 °C for 6 h using a mixed system with  $m(\text{AESO}): m(\text{St})=3:1$ , styrene (St) as diluent. The properties of modified Chinese fir are improved most significantly, the impregnation yield is 166.1%, the curing mass gain percent is 157.0%, the anti-water absorption rate of 7 d is 86.1%, and the compressive strength is increased by 87.2%. XPS analysis show that the AESO impregnation system successfully penetrates into the interior of the wood, mainly through transverse penetration. The changes of micromorphology observed by SEM indicate that the microscopic structure of the wood after modification has not been destroyed, and the impregnation system filled and adhered to the cell walls of various structural tissues of wood and cured. Pits on the cell wall are blocked, which greatly improve the anti-water absorption resistance and mechanical strength of fast-growing wood.

**Keywords:** fast-growing wood; acrylated epoxidized soybean oil; impregnated modification; anti-water absorption resistance