

橡胶木吸湿/防霉防腐功能改良研究

李元杰¹, 卢鹏耀², 云虹¹

(1. 华南农业大学 材料与能源学院生物基材料与能源教育部重点实验室, 广州 510642;

2. 广州质量监督检测研究院, 广州 511400)

摘要: **目的** 为了改善橡胶木吸湿导致的霉变、虫蛀和腐朽等问题, 利用改性剂降低橡胶木的吸湿性能, 显著改善防霉防腐性能。**方法** 分别用糠醇、马来酸酐和乙酸酐浸渍处理橡胶木, 运用吸湿增重率、动态接触角分析、傅里叶红外光谱 (FTIR) 分析等方法研究橡胶木的吸湿性能变化; 采用空气杂菌、白腐菌和褐腐菌考察其抗生物劣性。**结果** 药剂处理能不同程度地降低橡胶木的吸湿性能, 糠醇和马来酸酐处理材的吸湿率可降低 13.13%~67.18%, 乙酸酐处理材的吸湿率先增加后下降。生物抗性结果显示, 糠醇能显著提升橡胶木的防霉抑菌性, 4 h 处理材对白腐菌的抗性比素材的提升了 45.92%, 对褐腐菌的抗性提升了 16.61%; 马来酸酐和乙酸酐对微生物的生长也有一定抑制效果。**结论** 采用马来酸酐、糠醇和乙酸酐浸渍橡胶木降低了游离羟基含量, 从而降低了橡胶木吸湿性能, 显著改善了防霉防腐性, 且糠醇浸渍处理 4 h 的橡胶木可获得最佳的生物抗性。

关键词: 橡胶木; 羟基; 吸湿; 防霉; 防腐

中图分类号: TB484 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2023)03-0032-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.03.005

Improvement of Rubber Wood in Moisture Absorption/Anti-mildew and Anti-corrosion Function

LI Yuan-jie¹, LU Peng-yao², YUN Hong¹

(1. Key Laboratory for Biobased Materials and Energy of Ministry of Education, College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 511400, China)

ABSTRACT: The work aim to reduce the moisture absorption properties of rubber wood by virtue of chemical agents to significantly improve the anti-mildew and anti-corrosion properties to solve the problems of mould, insects and decay caused by moisture absorption of rubber wood. In this work, rubber wood was impregnated with furfuryl alcohol, maleic anhydride and acetic anhydride. Its changes of moisture absorption property were tested by moisture absorption weight gain rate, dynamic contact angle analysis and FTIR analysis; the effectiveness of control against biological attack was evaluated by airborne miscellaneous bacteria, white rot and brown rot bacteria. The results showed that the chemical treatment could reduce the moisture absorption of rubber wood to different degrees. The moisture absorption rate of furfuryl alcohol and maleic anhydride treated wood could be reduced by 13.13%-67.18%, while the moisture absorption of acetic anhydride treated wood increased first and then decreased. The biological resistance results showed that furfuryl alcohol could significantly improve the anti-mildew and anti-bacterial properties of rubber wood, and the resistance of 4 h

收稿日期: 2022-05-09

基金项目: 广东省林业科技创新项目 (2022KJCX016); 广东省林学会 2020 年度科技计划项目 (2020-GDFS-KJ-04)

作者简介: 李元杰 (1995—), 男, 硕士生, 主攻木质复合材料及改性。

通信作者: 云虹 (1978—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为木质复合材料及改性。

treated wood to white rot fungus increased by 45.92% and to brown rot fungus increased by 16.61%; maleic anhydride and acetic anhydride also had certain inhibitory effect on the growth of microorganisms. Maleic anhydride, furfuryl alcohol and acetic anhydride impregnation of rubber wood reduces the free hydroxyl content and thus reduces the moisture absorption, which significantly improves its anti-mildew and anti-corrosion properties. The the best biological resistance can be obtained by furfuryl alcohol impregnation of rubber wood for 4h.

KEY WORDS: rubber wood; hydroxyl; moisture absorption; anti-mildew; anti-corrosion

橡胶木 (*Rubber wood*), 材色淡雅, 纹理清晰且质量轻、加工简易^[1], 物理力学性能优异, 深受大众喜爱, 被广泛应用于家居材料和各种包装装饰材料^[2]。天然橡胶木具有极强的吸湿特性, 主要是纤维素等大分子链富含游离羟基, 与水分子结合能力强。研究发现^[3], 其游离糖和淀粉等营养物质含量相当突出 (约 8%), 远高于一般树种。在水分和富营养条件下, 橡胶木容易滋生微生物, 发生虫蛀、霉变和腐朽, 生物耐候性差, 限制了橡胶木及其制品的应用^[4], 因此, 橡胶木防霉防腐性能的改良尤为重要。高温热处理、浸渍改性和乙酰化处理等方式能有效改善橡胶木的吸湿性、抗生物劣性等。高温热处理通常在超过 160 °C 的惰性环境中进行, 使木材化学结构发生变化, 抑制各种微生物的生存, 由此提升木材的尺寸稳定性和抗生物劣性, 当应用更高的处理温度、相对湿度和更长的持续时间时, 性能改变更为显著^[5]。李家宁等^[6]在 210 °C 利用过热蒸汽对橡胶木保温 2 h 改性处理, 处理材的径向干缩率从 2.60% 降低为 1.10%, 提高了尺寸稳定性; 经褐腐菌侵蚀后试件质量损失率由 55.93% 减少到 11.63%, 防腐性能也得到提升。通过高温热处理, 木材的性能得到显著提升, 但是高温处理使木材中的发色基团数量迅速增多, 木材的颜色变暗变黑^[7], 应用场景因此受限。目前, 很多研究者利用低分子量的改性剂浸渍木材, 使改性剂在试样中物理填充或发生化学反应, 经过干燥固化后, 试样的尺寸稳定性得到提高, 更耐生物侵害等, 避免了材色变暗现象。东婉茹等^[8]在真空条件下用质量分数为 5% 的纳米复合防腐剂 (MCZ) 浸渍橡胶木 20 min, 烘干后再把试件用不同浓度的酚醛树脂浸渍 20 min 制得改性橡胶木, 酚醛树脂中的羟甲基与木材中的羟基结合使其含量降低, 尺寸稳定性得到提升; 经白腐菌腐朽测试后, 试件的质量损失率仅为 4.6%, 远低于素材的 62.58%, 说明浸渍改性提高了橡胶木的防腐性能。崔伟^[9]采用 1 mol/L 的 $\text{Ca}(\text{AC})_2$ 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 先后浸渍橡胶木 1 h, 烘干后再经过 200 °C 保温 2 h 处理, 制得浸渍/热处理联合改性木材试样, 利用白腐菌进行 12 周生物抗性测试, 试件质量损失率从 67.13% 降低至 20.59%, 改性材的耐腐性显著提升。Esteves 等^[10]用高浓度糠醇在反应釜中真空浸渍松木边材, 然后在真空干燥窑中固化和干燥, 试件的吸药增重率为 38%, 平衡含水率 (EMC) 降低超过 40%, 白腐菌和褐腐菌引起的质量损失分别减少了 86% 和

96%, 改性材具有显著的抗生物劣性。Epmeier 等^[11]采用苏地松边材为材料, 不使用催化剂或有机共溶剂, 仅使用少量醋酸酐在 100~120 °C 反应 4 h 进行乙酰化处理, 并对未反应的酸酐和乙酸副产物蒸干, 改性后试样的平衡含水率平均下降 65%, 吸湿性能得到大幅提升, 因此, 采用低分子量改性剂浸渍木材, 使其在木材内部干燥固化, 能够降低其吸湿吸水能力, 木材内部附着的改性剂也能抑制微生物的生存, 使木材具有良好的生物抗性。

本研究采用高浓度糠醇、乙酸酐和马来酸酐浸渍处理橡胶木, 利用高浓度差使改性剂快速填充木材细胞间隙和发生化学反应, 以减少水分吸着点, 抑制水分进入木材内部, 制备出具有良好防霉防腐性能的改性橡胶木, 为探究木材改性技术及推广应用提供理论根据。

1 实验

1.1 材料与设备

主要材料: 橡胶木 (含水率为 8%~10%), 东莞市亚洲木业公司; 糠醇、乙酸酐、马来酸酐 (分析纯、质量分数为 98%), 广州化学试剂厂; 白腐菌为彩绒革盖菌 (*Trametes versicolor*)、褐腐菌为绵皮卧孔菌 (*Postia placen*), 北京北纳创联生物技术研究院。

实验仪器: 细木工带锯机, JBS-5A, 上海宁乾实业有限公司; 光学接触角测量仪, OCA20, 德国 DATAPHYSICS; 傅里叶变换红外光谱仪, VERTEX70, 布鲁克公司; 高压蒸汽灭菌器, LDZX-40A, 上海申安医疗器械厂; 超净工作台, SW-CJ-1D, 苏州净化设备有限公司。

1.2 方法

1.2.1 改性橡胶木的制备

选取无裂痕、结疤且材质均匀的橡胶木锯切成以下规格。

1) 吸湿性能测试。20 mm×20 mm×20 mm, 每组 5 个, 共计 65 个。

2) 防霉性能测试。50 mm×20 mm×5 mm, 每组 6 个, 共计 78 个。

3) 防腐性能测试。30 mm×10 mm×5 mm, 每组 6 个, 共计 78 个, 将试样放置在恒温恒湿箱内控制

其含水率为 8%~10% 备用。

药剂浸渍处理前,称量试件质量,分别用质量分数为 98% 的糠醇/乙酸酐在常温常压下,以及质量分数为 98% 的马来酸酐在 55 °C 水浴锅中浸渍试件,浸渍时间分别为 1、2、3、4 h;处理过程要保证试件完全被试剂浸没且试件之间留有一定的空隙,浸渍处理后称重,每隔 8 h 记录一次质量,直到质量变化率小于 0.1%。

1.2.2 表征与测试方法

1.2.2.1 吸湿性能分析

按照 GB/T 1934.1—2009 和 GB/T 1934.2—2009 对改性橡胶木进行吸湿增量检测。首先在 (60±2) °C 条件下将试样烘至绝干并记录绝干质量,然后放入温度为 20 °C、相对湿度为 65% 的恒温恒湿室中,直至吸湿达到平衡状态,记录试样的最终质量。

1.2.2.2 水接触角分析

在 25 °C 环境条件下利用接触角测试仪分析橡胶木浸渍处理前后的接触角,测试时间范围选取 0~2 s,接触角取点间隔 0.25 s。

1.2.2.3 红外光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 观察处理前后橡胶木试件官能团的变化。使用 KBr 压片法压制试验样品,将试样与 KBr 粉末按质量比 1:100 压制均匀且透光样品,红外光谱仪分辨率为 4 cm⁻¹,波长范围为 400~4 000 cm⁻¹,分别测定不同方法处理橡胶木后的红外光谱。

1.2.3 防霉性能测试

抗菌试验方法根据 GB/T 18261—2013 并略有调整。采用喷涂法将菌液均匀喷涂在试样表面,控制喷涂次数和距离以保证试件接菌量基本一致,将接菌后的试件置于 (25±2) °C 环境培养 4 周以上。

制作培养基和培养试菌:马铃薯切丁煮沸 30 min,然后滤去残渣,用无菌水定容至 1 000 mL 制得滤液混合液;再添加 3.0 g 的 KH₂PO₄、1.5 g 的 MgSO₄·7H₂O、20.0 g 的葡萄糖和 20.0 g 的琼脂;然后在磁力搅拌器作用下混合,再转移至耐压瓶并置于高压蒸汽灭菌锅杀菌 (121 °C、20 min),杀菌后把混合液转移至培养皿备用;最后将配置好并已冷却的培养基打开置于自然环境中感染空气杂菌,将感染后的培养基转移到培养箱,在温度为 25 °C、相对湿度为 75% 的环境中培养,要经常观察霉菌的生长及菌落的分布。

试菌接菌与培养:将 10 mL 蒸馏水和 2 滴吐温 80 混合均匀,轻倒在制备好的霉菌培养基,再轻轻刮取霉菌表层,菌液过滤后装进密封瓶,重复操作一次以上步骤,由此得到 20 mL 混合菌液。橡胶木防霉测试样品需在高压灭菌锅中 20 min 后才可进行霉菌试验,操作步骤:使用喷瓶在试件上方 5 cm 处将菌液喷涂在试件表面,控制喷涂次数一致,处理后的试

件轻放在不锈钢架,控制好霉菌生存的环境湿度,环境温度控制在 (25±2) °C,隔 7 d 观察记录霉菌生长情况,通过表 1 对试样感染值进行评价。

表 1 样品表面感染值分级
Tab.1 Classification of surface infection values of specimens

被害值	样品感染面积
0	表面无菌丝,霉点
1	表面感染面积 < 25%
2	表面感染面积为 25%~50%
3	表面感染面积为 50%~75%
4	表面感染面积 > 75%

1.2.4 防腐性能测试

按照 ICS 71.100.50 测试橡胶木的防腐效力。测试前记录橡胶木试件的绝干质量,记为 m_0 ,为确保霉菌以及其他真菌的影响,在 121 °C 高压灭菌条件处理试件 20 min。将试件迅速转移到白腐菌和褐腐菌培养皿,用密封带封口在培养箱中培养,环境温度控制在 (25±2) °C。防腐测试周期为 28 d,清理试件表层残留的白腐菌和褐腐菌,最后将测试样品烘至绝干,并称量其质量 m_1 。改性橡胶木防腐效力计算见式 (1)。

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: Δm 为质量损失率,%; m_0 为橡胶木防腐测试前的绝干质量, g; m_1 为橡胶木防腐测试后的绝干质量, g。

1.3 改性橡胶木吸药增重率计算

试件的吸药增重率按式 (2) 计算:

$$W_{PG} = \frac{(M_* - M_0)}{M_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: W_{PG} 为橡胶木的吸药增重率,%; M_* 为橡胶木浸渍后试件的质量, g; M_0 为橡胶木浸渍前试件的质量, g。

2 结果与分析

2.1 吸药量结果分析

橡胶木吸药量见图 1,糠醇处理材在前 2 h 吸药速率较快,之后明显变缓,处理 3 h 后试件吸药量基本饱和,增重率曲线趋势基本不变。处理 2 h 的试件增重率比 1 h 提高了 7.39%,处理延长至 3 h 增重率仅提高 2.37%,说明时间对糠醇处理材增重率影响有限。糠醇的分子量较小,渗透性好,短时间内迅速深入细胞壁并填充微纤丝间归属羟基的位置。同时,糠醇分子会发生原位聚合反应^[12],生成三维结构的高分

子树脂填充木材间隙,影响了糠醇分子继续渗入木材内部继续固化,导致处理材的吸药速率降低。乙酸酐浸渍橡胶木,样品的质量增大 6.89%~9.28%,试件增重率随浸渍时间延长而增大,浸渍时间升到 2 h 后增长率变化平缓。说明处理时间对乙酸酐处理材吸药量影响有限,常温常压条件下,乙酸酐仅依赖浓度差溶液渗透到橡胶木内层十分困难,药剂堵塞细胞通道也限制了乙酸酐的渗透,从而导致吸药量没有明显增加。马来酸酐处理材随时间延长,吸药增长率是一条持续上升的曲线,在 4 h 时最大吸药量达 15.68%,说明浸渍时间对马来酸酐处理材的吸药量影响较大。

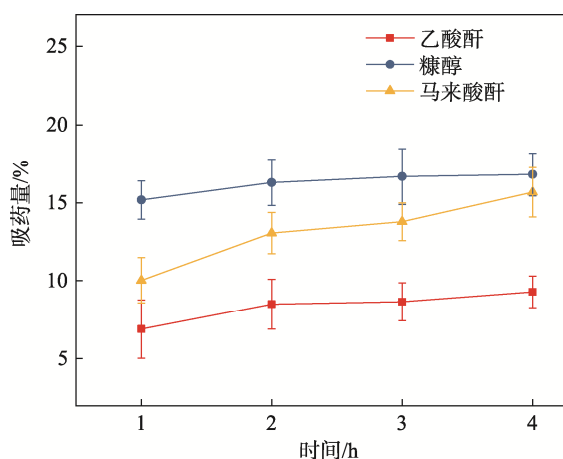


图1 时间对橡胶木吸药量的影响
Fig.1 Effect of time on absorption rate of rubber wood

常温条件下马来酸酐为白色结晶固体,需要在其加热熔化时浸渍橡胶木试件,温度升高使得木材孔道扩张,改性剂更加容易渗透到内部。当浸渍结束后,存留在木材通道和表面的马来酸酐改性剂又恢复为固态,因此,马来酸酐处理材的吸药增量还受试验结束后样品表层和通道药剂的影响,且随浸渍时间延长,影响更加明显。

2.2 药剂处理对橡胶木吸湿性的影响

如图2所示,橡胶木素材的吸湿增重率为 5.79%,药剂处理后吸湿增重率有不同程度的下降,其中马来酸酐处理效果最佳,浸渍 1~4 h 吸湿增重率分别降低至 3.98%、2.96%、2.53%、1.90%;糠醇处理 1~4 h 后吸湿增重率分别降低至 5.03%、4.61%、4.38%、4.34%;马来酸酐和糠醇短时间处理橡胶木试件,吸湿增重率可降低 13.13%~67.18%,乙酸酐处理材的吸湿增重率曲线呈先上升后下降的变化。木材是一种常见的多孔结构材料,气态水分子能快速深入细胞壁后与三大素中亲水极性羟基氢键结合,这一过程分子链可能会发生滑移,暴露出大量的水分吸着点^[13]。橡胶木经马来酸酐和糠醇处理后,木材中游离羟基数量和水分吸着点减少,同时残留的马来酸酐和糠醇会充胀细胞间

隙,阻碍了水分进入木材内部,从而降低了橡胶木的吸湿性。乙酸酐处理材在引入乙酰基后,纤维素大分子链之间的间隔增大,一部分氢键断裂生成新的游离羟基,吸湿性增加,随着反应程度的加大,新生成的游离羟基被继续取代,吸湿率下降。结合吸药量结果,试样的吸药量与处理时间呈正相关,随着处理时间延长,试样的吸湿性能降低。

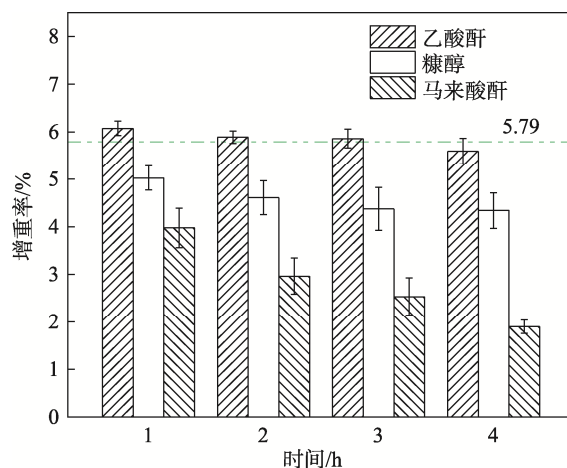


图2 时间对橡胶木增重率的影响
Fig.2 Effect of time on weight gain rate of rubber wood

2.3 接触角结果分析

图3为改性橡胶木水接触角,由图3可知未经药剂处理的橡胶木试件的水接触角在前 0.5 s 迅速下降,随后曲线变化平缓,一秒后基本一致,接触角低于 25°,说明水滴渗透到试件内部,该变化说明试件的润湿性很好。糠醇、马来酸酐和乙酸酐处理后,试件的动态接触角曲线与对照组相比没有太大的变化,说明处理材润湿性能变化不显著。动态接触角测试可以分析水滴在试件表面的动态变化过程,比静态接触角更能准确表达木材的润湿性。从改性橡胶木吸湿性能分析出药剂处理能降低橡胶木的吸湿性能,但是动态接触角结果表明处理材并未构筑疏水表面,疏水性未得到提高,橡胶木的润湿能力较强。

2.4 红外光谱结果分析

改性橡胶木红外光谱见图4,与素材红外谱图进行对比,糠醇处理材部分特征吸收峰发生了变化。在 3 350 cm^{-1} 附近—OH 的伸缩振动,2 920 cm^{-1} 处纤维素的—CH₃ 和 =CH₂ 的 C—H 键吸收峰,1 050 cm^{-1} 处的纤维素 β-糖苷键均有明显减弱趋势,可能是纤维素参与了反应。1 741 cm^{-1} 附近是半纤维素 C=O 伸缩振动吸收峰,896 cm^{-1} 处是由半纤维素的异头碳变形伸缩振动导致的,改性前后的特征峰强度存在一定差别,半纤维素结构可能发生了变化。1 590 cm^{-1} 附近为苯环的碳骨架振动,Nordestierna 等^[14-15]通过糠醇与木质素模型研究,证明了苯环中的—OH 十分

活跃,能够与糠醇反应得到 $=CH_2$ 。从特征峰强度变化可以发现,纤维素、半纤维素及木质素结构在糠醇处理后都发生了变化。由乙酸酐处理材红外谱图可知,在 $3\ 350\text{ cm}^{-1}$ 处的 $-OH$ 吸收峰、 $2\ 920\text{ cm}^{-1}$ 附近的 $C-H$ 吸收峰和 $1\ 741\text{ cm}^{-1}$ 附近的 $C=O$ 伸缩振动峰的强度都略有降低。在常温常压且没有催化剂作用下,认为橡胶木难以发生乙酰化反应,吸收峰强度的变化可能是由乙酸酐水解造成的。

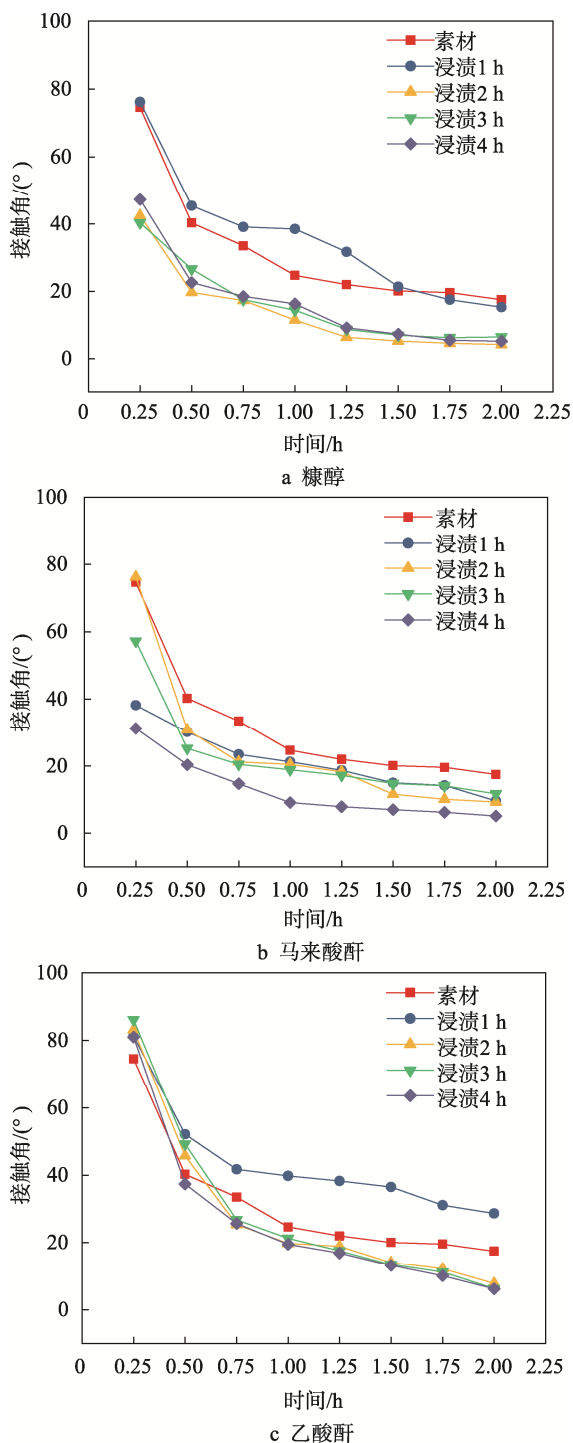


图3 橡胶木动态接触角
Fig.3 Dynamic contact angle of rubber wood

从马来酸酐处理材可以看出,在 $3\ 350\text{ cm}^{-1}$ 附近的 $-OH$ 及 $2\ 920\text{ cm}^{-1}$ 附近的 $C-H$ 伸缩振动特征峰变得不明显,但在 $3\ 060\text{ cm}^{-1}$ 附近出现明显的伸缩振动峰。原因是气干后马来酸酐恢复为白色结晶状,红外光谱图的结果实质上是试样与马来酸酐的混合物。所以 $3\ 350\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 920\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰受马来酸酐的影响变宽,在 $3\ 060\text{ cm}^{-1}$ 附近出现明显的伸缩振动峰。在 $1\ 741\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 228\text{ cm}^{-1}$ 处 $C=O$ 伸缩振动及 $C-O-C$ 弯曲振动特征峰基本不变,认为半纤维素没有参与反应。在 $1\ 050\text{ cm}^{-1}$ 附近的纤维素 $C-O$ 伸缩振动峰差异较明显,说明纤维素的结构发生了变化;在 $1\ 505\sim 1\ 595\text{ cm}^{-1}$ 处木质素苯环骨架吸收峰发生偏移,木质素也可能参与了反应。

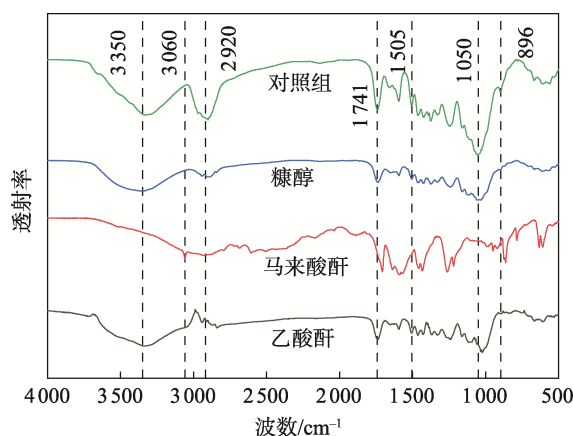


图4 改性橡胶木红外谱图
Fig.4 Infrared spectroscopy of modified rubber wood

2.5 橡胶木的防霉效力分析

由图5可知,糠醇可大幅抑制试件的霉菌生长,前3周被害值为0~1级,但第4周感染值开始上升,且增加速率较高,为探究改性材是否具有长期的防治效力,观察周期从4周延长至6周。糠醇处理4h,试件第6周最终感染面积为84.25%,阻碍霉菌生长速率效果明显。糠醇改性材防霉效果显著,这是物理吸附和化学改性共同作用的结果,糠醇与游离羟基化学结合,减少了水分吸着点,降低其吸湿性,同时吸附在细胞间隙的药剂能阻碍水分的进入,反应产物和残留药剂能限制霉菌的生存繁殖。在试验初期样品未受侵害,但是抑菌成分随环境水分的进出逐渐流失,抑菌效果延缓了霉菌的快速生长,但速率仍远低于对照组。常温常压下乙酸酐处理材难以发生乙酰化反应,主要依赖物理吸附作用在橡胶木表层吸附一定厚度的抑菌成分。在实验前期改性材具有良好的防霉效力,但防霉效果随着改性剂的流失而逐渐降低,因此在后期的研究中将重点研究橡胶木改性材的抗流失能力。

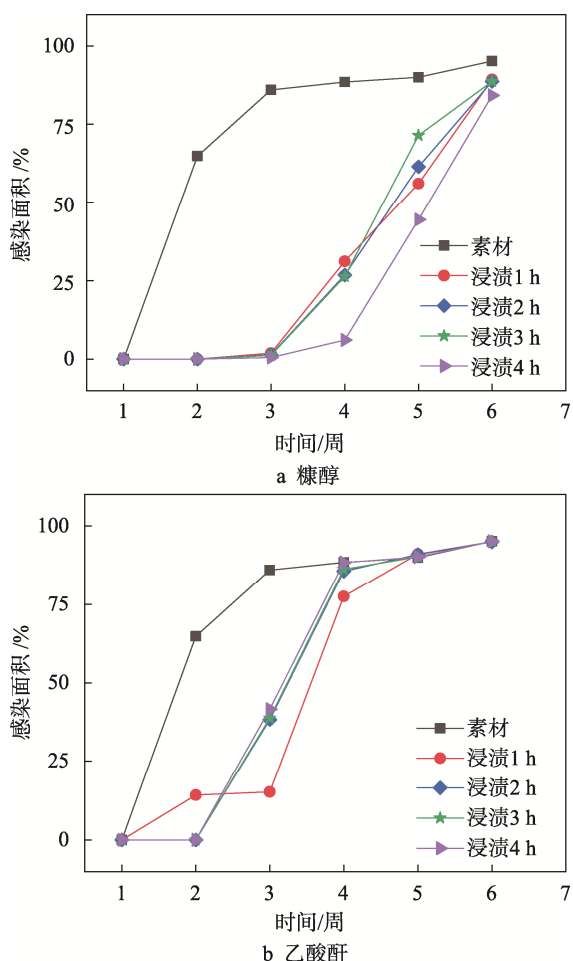


图 5 改性橡胶木防霉效果
Fig.5 Anti-mildew effect of modified rubber wood

马来酸酐处理橡胶木试件,在防霉测试过程试件表面始终保持润湿,且没有菌丝,试件无霉菌感染现象。原因可能是常温常压条件下马来酸酐吸收环境中的水分生成顺丁烯二酸对霉菌有毒害作用,同时在试件表面形成一层连续的水膜,把环境与试材表面隔离,空气杂菌无法透过水膜进入木材内部。鉴于实验室条件有限,具体的机理仍需深入探索。

2.6 橡胶木的防腐效力分析

橡胶木防腐测试结果见图 6,防腐与防霉效力基本一致,素材在白腐菌和褐腐菌培养基中放置 4 周后,质量分别减少了 1.16%、7.32%。糠醇、马来酸酐和乙酸酐处理后的试件对白腐菌的侵害均有明显降低作用,但处理时间对马来酸酐或乙酸酐处理材的影响有限,处理材对白腐菌的防治效力最大可提升 20.49%;糠醇处理材的防治效力则随时间延长而增强,且处理 4 h 防治效力最佳,处理材对白腐菌的抗性可提升 45.92%。马来酸酐或乙酸酐处理材对褐腐菌生长抑制作用不显著,质量损失率呈水平的曲线,糠醇处理效果显著,且处理 4 h 效果最好,质量损失

率降低了 16.61%。木材腐朽主要是真菌感染引起,微生物繁殖破坏了木材各个组分的结构而失去刚性,其中白腐菌大量降解木质素,而褐腐菌则主要侵蚀纤维素^[16]。由于木材三大组分含量的差异,导致了 2 种真菌的生长、繁殖差异,最终体现在试件的质量损失上。乙酸酐和马来酸酐改性材在试件表层和细胞间隙吸附一定厚度的改性剂,能够一定程度上改善橡胶木对白腐菌和褐腐菌的侵害,但是改性剂保留率受时间的影响。红外谱图表明,糠醇能够与木材三大素发生化学反应,在木材内部发生聚合,对生物侵害能起长期保护木材的作用,吸附在细胞间隙的改性剂对防腐性能也有增强效果。

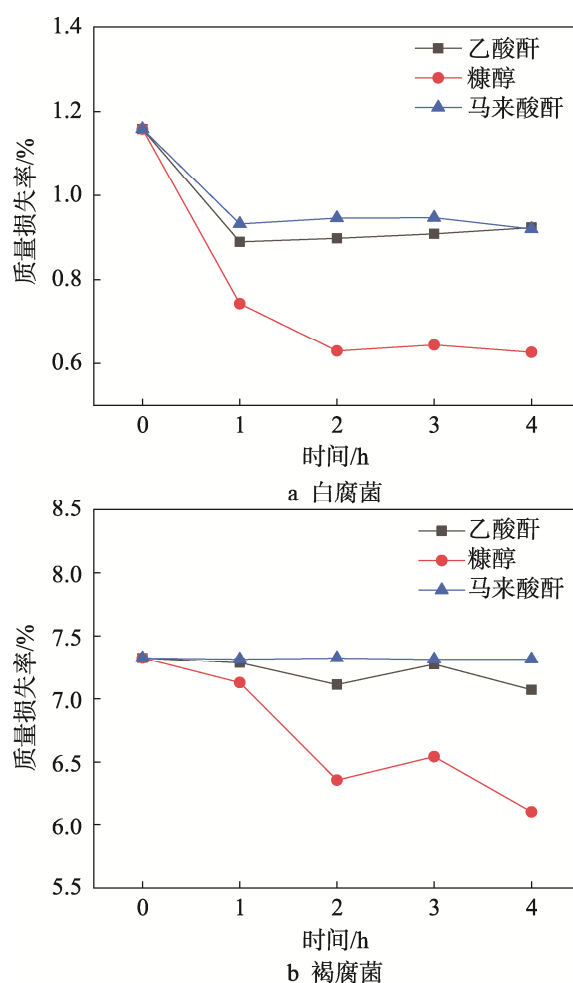


图 6 改性橡胶木防腐效果
Fig.6 Anti-corrosion effect of modified rubber wood

3 结语

本研究分析了改性剂处理时间对橡胶木吸湿性能的影响,结果表明试样吸药量与处理时间呈正相关关系,吸湿性能随时间延长而降低。傅里叶红外光谱证明了改性后橡胶木羟基的吸收峰强度变弱,含量减

少。考察改性橡胶木的抗生物劣性,发现糠醇处理材具有显著的生物抗性,4 h 处理材前 4 周基本不受霉菌侵害;与素材相比,糠醇处理材对白腐菌的抗性提升了 45.92%,对褐腐菌的抗性提升了 16.61%。本研究结果表明糠醇、马来酸酐和乙酸酐能显著降低橡胶木的吸湿性能,有效抑制微生物的生存繁殖,延长了木材的使用寿命,对木材防霉防腐工艺的改良具有借鉴和指导意义。

参考文献:

- [1] 李凯. 三嗪基木材改性剂的合成及其对橡胶木的改性研究[D]. 太原: 中北大学, 2020: 1-2.
LI Kai. Synthesis of Triazine-Based Wood Modifier and Their Modification of Rubber Wood[D]. Taiyuan: North University of China, 2020: 1-2.
- [2] ZHANG Nan-nan, XU Min, CAI Li-ping. Improvement of Mechanical, Humidity Resistance and Thermal Properties of Heat-Treated Rubber Wood by Impregnation of SiO₂(2) Precursor[J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 982.
- [3] 秦韶山, 李民, 李晓文, 等. 处理温度对高温热改性橡胶木物理力学性能的影响[J]. 热带作物学报, 2011, 32(3): 533-539.
QIN Shao-shan, LI Min, LI Xiao-wen, et al. Effects of Treatment Temperature on the Physical and Mechanical Properties of Thermal Modified Rubber Wood[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2011, 32(3): 533-539.
- [4] 何吉来. 橡胶木疏水阻燃改性配方工艺研究[D]. 太原: 中北大学, 2021: 1-2.
HE Ji-lai. Research on the Formulation Process of Hydrophobic Flame Retardant Modification of Rubber Wood[D]. Taiyuan: North University of China, 2021: 1-2.
- [5] DING Tao, CHENG Ya-fei, JIANG Tian-le. Preparation and Characterization of Heat-Treated Douglas Fir Wood with Core-Shell Structure[J]. Forests, 2022, 13: 825.
- [6] 李家宁, 李民, 李晓文, 等. 高温热处理改性橡胶木的初步研究[J]. 木材加工机械, 2010, 21(1): 8-10.
LI Jia-ning, LI Min, LI Xiao-wen, et al. Rubberwood Modification by Heat Treatment[J]. Wood Processing Machinery, 2010, 21(1): 8-10.
- [7] SRINIVAS K, PANDEY K K. Effect of Heat Treatment on Color Changes, Dimensional Stability, and Mechanical Properties of Wood[J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2012, 32(4): 304-316.
- [8] 东婉茹, 许民. 纳米铜? 锌防腐剂联合酚醛树脂对橡胶木性能的影响[J]. 林业工程学报, 2019, 4(1): 39-44.
DONG Wan-ru, XU Min. Effect of Nano Copper? zinc Preservative Combined with Phenolic Resin on Properties of Rubber Wood[J]. China Forestry Science and Technology, 2019, 4(1): 39-44.
- [9] 崔伟. 浸渍/热处理联合改性橡胶木性能的研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2018: 52-58.
CUI Wei. Study on Properties of Rubber Wood Modified by Impregnation/Heat Treatment[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2018: 52-58.
- [10] ESTEVES B, NUNES L, PEREIRA H. Properties of Furfurylated Wood (Pinus Pinaster)[J]. European Journal of Wood and Wood Products, New York: Springer, 2011, 69(4): 521-525.
- [11] 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.
- [12] 沈晓双, 邹献武, 李改云. 糠醇树脂木材改性技术研究进展[J]. 木材工业, 2017, 31(3): 27-30.
SHEN Xiao-shuang, ZOU Xian-wu, LI Gai-yun. Review of Wood Modification Technology with Furfuryl Alcohol Resin[J]. China Wood Industry, 2017, 31(3): 27-30.
- [13] 黄彦快, 王喜明. 木材吸湿机理及其应用[J]. 世界林业研究, 2014, 27(3): 35-40.
HUANG Yan-kuai, WANG Xi-ming. Wood Hygroscopic Mechanism and Its Application[J]. World Forestry Research, 2014, 27(3): 35-40.
- [14] NORDSTIERNA L, LANDE S, WESTIN M, et al. Towards Novel Wood-Based Materials: Chemical Bonds between Lignin-Like Model Molecules and Poly(Furfuryl Alcohol) Studied by NMR[J]. Holzforschung, Berlin: Walter De Gruyter GmbH, 2008, 62(6): 709-713.
- [15] BECK G, HILL C, COCHER P, et al. Accessibility of Hydroxyl Groups in Furfurylated Wood at Different Weight percent Gains and during Rhodonia Placenta Decay[J]. European Journal of Wood & Wood Products, 2019, 77: 953-955.
- [16] 李伟, 李贤军, 王望, 等. 木材腐朽机理研究现状及展望[J]. 世界林业研究, 2022, 35(2): 64-69.
LI Wei, LI Xian-jun, WANG Wang, et al. Research on Wood Decay Mechanism: Status and Future[J]. World Forestry Research, 2022, 35(2): 64-69.

责任编辑: 曾钰婵