

生物质基包装材料专题

# 硅酸钠/聚乙二醇浸渍改性杨木工艺及性能研究

马宇航<sup>1a</sup>, 李萍<sup>1b</sup>, 徐斌<sup>2</sup>, 张源<sup>1a</sup>, 吴义强<sup>1a</sup>, 左迎峰<sup>1a\*</sup>

(1.中南林业科技大学 a.材料科学与工程学院 b.家具与艺术设计学院, 长沙 410004;

2.咸宁市公共检验检测中心, 湖北 咸宁 437000)

**摘要:** **目的** 为了提高速生杨木的物理力学性能、尺寸稳定性、热稳定性等性能, 以硅酸钠( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )溶液和聚乙二醇(PEG)溶液为改性剂, 旨在提高杨木的力学性能、尺寸稳定性以及耐热性能, 并探究硅酸钠质量分数、聚乙二醇质量分数以及分子量对改性杨木性能的影响, 获得最佳浸渍工艺。**方法** 运用单因素试验法探究硅酸钠质量分数、聚乙二醇质量分数、聚乙二醇分子量3个因素对改性杨木浸渍效果的影响。通过最佳浸渍工艺制备硅酸钠/聚乙二醇改性杨木与硅酸钠改性杨木, 并测定其顺纹抗压强度、表面硬度、吸湿体积膨胀率等性能和结构表征, 探究其与未改性杨木的差异。**结果** 通过单因素试验结果可知, 以质量分数为10%的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、PEG-400以及质量分数为5%的PEG-400的浸渍工艺制备出改性杨木性能较佳。硅酸钠/聚乙二醇杨木改性材的顺纹抗压强度、抗弯强度、端面硬度、径面硬度和弦面硬度较未改性杨木的分别提高了69.4%、19.1%、42.2%、39.5%、19.2%, 吸湿体积膨胀率较硅酸钠改性材降低了40.0%。**结论** 速生杨木经过硅酸钠/聚乙二醇改性后的力学强度, 相较于单独硅酸钠改性杨木的力学强度有所提升, 尺寸稳定性能增强, 因此在性能及应用方面, 硅酸钠/聚乙二醇改性杨木更具优势。

**关键词:** 硅酸钠; 聚乙二醇; 速生杨木; 尺寸稳定性; 浸渍改性

中图分类号: TB484 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2023)23-0001-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.23.001

## Technology and Properties of Sodium Silicate/Polyethylene Glycol Impregnation Modified Poplar Wood

MA Yu-hang<sup>1a</sup>, LI Ping<sup>1b</sup>, XU Bin<sup>2</sup>, ZHANG Yuan<sup>1a</sup>, WU Yi-qiang<sup>1a</sup>, ZUO Ying-feng<sup>1a\*</sup>

(1. a. College of Materials Science and Engineering, b. College of Furniture and Art Design,

Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China;

2. Xianning Public Inspection and Testing Center, Hubei Xianning 437000, China)

**ABSTRACT:** The work aims to use sodium silicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) solution and polyethylene glycol (PEG) solution as modifiers to improve the mechanical properties, dimensional stability and thermal stability of fast-growing poplar wood and study the effect of sodium silicate concentration, polyethylene glycol concentration and molecular weight on the properties of modified poplar wood, and obtain the optimum impregnation process. The effect of sodium silicate concentration, polyethylene glycol concentration and polyethylene glycol molecular weight on the impregnation effect of modified poplar wood was investigated by single factor test. Sodium silicate/polyethylene glycol modified poplar wood and sodium si-

收稿日期: 2023-10-27

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(32201485); 湖南省重点研发计划项目(2023NK2038); 湖南省自然科学基金青年项目(2022JJ40863); 湖南省教育厅科学研究重点项目(22A0177); 湖南省教育厅科学研究优秀青年项目(21B0238); 湖湘青年英才科技创新类(2023RC3159)

\*通信作者

licate modified poplar wood were prepared by the optimum impregnation process, and their in-grain compressive strength, surface hardness, moisture absorption volume expansion rate and other properties and structural characteristics were measured to explore their differences with unmodified poplar wood. The results of single factor test showed that the modified poplar wood prepared with 10%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , PEG-400 and 5% PEG-400 had the best property. The grain compressive strength, bending strength, end hardness, diameter surface hardness and chord surface hardness of the modified wood were increased by 69.4%, 19.1%, 42.2%, 39.5% and 19.2%, respectively, and the hygroscopic volume expansion rate was decreased by 40.0% compared with the modified wood. After sodium silicate and polyethylene glycol modification, the mechanical strength and dimensional stability of fast-growing poplar wood are improved compared with sodium silicate modified poplar wood alone, so the sodium silicate/polyethylene glycol modified poplar wood has more advantages in property and application.

**KEY WORDS:** sodium silicate; polyethylene glycol; fast-growing poplar wood; dimensional stability; impregnation modification

木材作为一种使用广泛的天然生物质材料,由于其具有分布广、强重比高等优异性质,在家居装饰、包装工程、建筑工程等多个领域都有广泛应用<sup>[1]</sup>。但由于我国林木资源短缺且大多数国家开始提高木材出口关税或限制木材出口,木材供需矛盾突出<sup>[2]</sup>。随着天然林保护政策的出台,人工速生林成为了满足木材供应的主体。以杨木为代表的速生林木材生长速度较快、轮伐期短,可缓解我国木材供需矛盾带来的压力<sup>[3]</sup>。但在实际应用中,其密度较低、尺寸稳定性较差、存在明显的干缩湿胀的现象。

为了满足日益增长的经济对木材资源的需要,可通过浸渍改性<sup>[4-5]</sup>、密实化处理<sup>[6]</sup>、热处理<sup>[7]</sup>、表面涂饰<sup>[8]</sup>等改性方法提高速生林木材的各项性能,使人工林更好地满足工业用途。浸渍改性是木材改性的主要方法之一,通过将无机或有机改性剂通过浸渍的方式浸入木材中,通过物理填充作用或化学交联作用等方式改变木材的内部结构,提高木材各项物理力学性能并赋予木材新的功能<sup>[9-10]</sup>。研究人员将酚醛树脂(PF)、脲醛树脂(UF)等有机树脂作为浸渍药剂对木材进行浸渍处理,发现虽然能够提高其力学性能、尺寸稳定性等各项性能,但成本相对较高,且在生产与使用中会释放甲醛、苯酚等有毒气体<sup>[11]</sup>。

以硅酸盐为代表的无机改性剂由于环保无毒且成本低廉在实际生产中广泛应用,Nguyen等<sup>[12]</sup>将苯乙烯-丙烯酸共聚物分散体和硅酸钠水溶液作为改性剂,通过真空-加压浸渍法对杨木和辐射松进行改性,探究不同质量分数的硅酸钠对木材力学性能的影响。结果表明,木材的抗弯强度、抗压强度、表面硬度、抗拉强度、抗剪强度的断裂模量(MOR)和弹性模量(MOE)分别提高了83.9%、82.3%、72.7%、48.3%、38.4%和53.1%。Zhang等<sup>[13]</sup>在硅酸盐浸渍改性中加入了氯化镁,制备出硅酸钠/氯化镁改性杉木,并探究药剂对改性杉木的力学性能和吸水率的影响。发现硅酸盐/氯化镁联合改性材比硅酸盐改性材的硬度、抗弯强度、抗压强度更高。赵娟娟等<sup>[14]</sup>探究了木材经过脲基脲磷酸盐和水玻璃(硅酸钠)处理后的阻燃性能,锥形量热分析表明硅酸钠提高了纤维素化学结构

的热稳定性,产生较少的易燃性物质,提高了木材阻燃性。通过将硅酸盐改性杨木,可提高其物理力学性能、阻燃性能等,但由于其自身特性,仍然存在易流失、吸湿性强等问题<sup>[15]</sup>,而加入有机药剂可以有效改善因吸湿性导致的尺寸稳定性差等问题<sup>[16-17]</sup>,因此硅酸盐复合有机药剂改性速生杨木仍具有研究意义。

在木材浸渍改性的研究中,PEG常用作润胀剂,其通过与水分置换作用扩散到木材细胞壁内部,以达到细胞壁润胀效果。使木材细胞壁始终处于膨胀状态而无法收缩,以此改善木材尺寸的稳定性<sup>[18]</sup>。刘雨晗等<sup>[19]</sup>在聚乙二醇溶液体系中引入纳米二氧化硅( $\text{SiO}_2$ ),将其浸入木材孔隙和细胞腔内,分析其改性对密度、增重率、吸水性、抗流失性的影响。结果表明,所有体系改性后的木材在24 h和10 d的吸水率均低于30%,且木材的抗胀率(ASE)在24 h内超过90%,提高了其抗湿胀性能。林鑫等<sup>[20]</sup>制备聚乙二醇-热处理改性材,探究分子量对其改性材力学性能、尺寸稳定性等性能的影响。结果显示,抗弯强度均有不同程度的提高,木材颜色随聚乙二醇分子量提高而变深,且尺寸稳定性进一步提高。

针对硅酸钠改性杨木吸湿性增强,尺寸稳定性降低的问题,在制备硅酸钠浸渍改性杨木中加入作为木材润胀剂的聚乙二醇,能够与细胞壁内水分置换润胀细胞壁,提高尺寸稳定性<sup>[18]</sup>。通过真空加压浸渍工艺制备硅酸钠/聚乙二醇复合改性速生杨木,探究硅酸钠质量分数、聚乙二醇质量分数以及聚乙二醇分子量硅酸钠/聚乙二醇改性杨木木材性能的影响规律,并选出较优的浸渍加工工艺。为硅酸钠/聚乙二醇浸渍改性杨木开发和在包装工程领域的应用提供科学理论依据和指导建议。

## 1 试验

### 1.1 材料

主要材料:毛白杨采自湖南永州林场,依照GB/T 1927.1—2021《无疵小试样木材物理力学性质试验方法》锯制测试件M(20 mm×20 mm×20 mm ( $L \times R \times T$ ))

( $L$  为木材纵向,  $R$  为木材径向,  $T$  为木材弦向, 下同)、 $W$  (300 mm×20 mm×20 mm ( $L\times R\times T$ ))、 $Y$  (30 mm×20 mm×20 mm ( $L\times R\times T$ ))、 $B$  (70 mm×50 mm×50 mm ( $L\times R\times T$ )); 硅酸钠, 工业级, 3.4 模, 固体含量约为 44.6%, 购于湖南荷塘化工有限公司; 聚乙二醇, 化学纯, 平均相对分子质量分别为 190~210、380~430、570~630, pH 为 4.0~7.0, 购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 设备与仪器

主要设备与仪器: 50L 储罐, S30408, 长沙炬创科技有限公司, 旋片式真空泵, 2XZ-2, 椒江双鹅真空设备厂; 空气压缩机, QCX5-12, 浙江龙希电气有限公司; 电子天平, CP214, 奥豪斯仪器(上海)有限公司; 电子计重秤, JSB15-05, 上海浦春计量仪器有限公司; 超纯水机, ZWL-PA1-20, 湖南中沃水务环保科技有限公司; 真空干燥箱, DZF-6050, 上海一恒科学仪器有限公司; 电热鼓风干燥箱, 101-3AB, 天津市泰斯特仪器有限公司; 万能力学试验机, MWD-500, 济南试金集团有限公司; 电子数显千分尺, IS010012, 桂林广陆数字测控有限公司; 圆锯机, FC1031, 永康市盛邦工贸有限公司; 微机控制人造板万能力学试验机, MWW-100A, 济南华衡实验设备有限公司。

1.3 试件制备方法

挑选纹理规整、无节、无裂缝、无腐朽的杨木, 锯制成 3 种不同规格试件, 锯完后将其去除毛刺、气干。将杨木试样放入浸渍罐中再将压板放在杨木试样上, 用真空泵将浸渍罐抽真空至 0.08~0.09 MPa, 以此将浸渍罐内以及木材间隙中的部分空气抽出, 保持负压 0.5 h。负压结束后打开进液阀, 利用罐内外的压力差将制备的不同质量分数硅酸钠溶液吸入浸渍罐内并没过木材, 打开卸压阀卸载负压; 此时, 用空气压缩机向罐内施加正压至 0.5 MPa 并保压 2 h, 正压结束后打开卸压阀, 利用 0.1 MPa 正压将硅酸钠溶液排出, 最后完全卸压。相同工艺条件, 在浸渍罐内进行二次真空加压浸渍, 在负压结束时利用压力差吸入不同分子量与质量分数的聚乙二醇溶液, 正压结束后将溶液排出。完全卸压后打开浸渍罐, 取出制备好的聚乙二醇/硅酸钠杨木改性试件, 先放置在 80 °C 电热鼓风干燥箱固化 0.5 h, 之后取出气干 72 h, 再在梯度温度 40、50、60 °C 条件下分别干燥 24 h, 最后放入 80 °C 真空干燥箱干燥至无明显水分析出。从真空干燥箱中取出放入密封袋用于性能测试。制备工艺如表 1 所示。

1.4 性能检测与表征

1.4.1 增重率

增重率为浸渍改性后试样绝干质量的变化量与试样浸渍前绝干质量的比值。增重率按式(1)计算。

$$W_{PG} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \tag{1}$$

表 1 杨木改性浸渍配方  
Tab.1 Poplar wood modified impregnation formula

| 序号 | 硅酸钠<br>质量分数/% | PEG<br>质量分数/% | PEG<br>分子质量/u |
|----|---------------|---------------|---------------|
| 1  | 5             | 5             | 400           |
| 2  | 10            | 5             | 400           |
| 3  | 15            | 5             | 400           |
| 4  | 20            | 5             | 400           |
| 5  | 25            | 5             | 400           |
| 6  | 25            | 10            | 400           |
| 7  | 25            | 15            | 400           |
| 8  | 25            | 20            | 400           |
| 9  | 25            | 25            | 400           |
| 10 | 25            | 20            | 200           |
| 11 | 25            | 20            | 400           |
| 12 | 25            | 20            | 600           |

式中:  $W_{PG}$  为增重率, %;  $m_1$  为浸渍改性后试样的绝干质量, g;  $m_0$  为浸渍改性前试样的绝干质量, g。

1.4.2 吸湿体积膨胀率

根据 GB/T 1927.8—2021《无疵小试样木材物理力学性质试验方法 第 8 部分: 湿胀性测定》进行测定, 气干湿胀率为试样从全干状态至气干状态时体积变化与全干状态下体积的比值。试样从全干至气干状态, 体积气干湿胀率按式(2)计算, 精确至 0.1%。

$$\alpha_{vw} = \frac{(L_{rw} \times L_{tw} \times L_{hw}) - (L_{ro} \times L_{to} \times L_{ho})}{L_{ro} \times L_{to} \times L_{ho}} \times 100\% \tag{2}$$

式中:  $\alpha_{vw}$  为试样体积的气干湿胀率, %;  $L_{rw}$ 、 $L_{tw}$  和  $L_{hw}$  分别为试样气干时的径向、弦向和顺纹方向尺寸, mm;  $L_{ro}$ 、 $L_{to}$  和  $L_{ho}$  分别为试样全干时的径向、弦向和顺纹方向尺寸, mm。

1.4.3 含水率

含水率为木材中所包含的水分质量与绝干木材质量的百分比。木材含水率按式(3)计算。

$$W = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \tag{3}$$

式中:  $W$  为木材含水率, %;  $m_1$  为试样试验时的质量, g;  $m_0$  为试样全干时的质量, g。

1.4.4 抗弯强度、顺纹抗压强度与表面硬度

根据 GB/T 1927.1—2021《无疵小试样木材物理力学性质试验方法》, 试件 W 作为抗弯强度测试件, 试件 Y 作为抗压强度测试件, 试件 B 作为表面硬度测试件, 分别在万能力学试验机(MWD-500, 济南试金集团有限公司)中进行力学性能检测。

1.4.5 扫描电子显微镜 (SEM)

将杨木试件劈开后切取横切面薄片, 将烘至绝干

后的薄片贴于导电胶上,对试样进行溅射喷金处理,再放置于扫描电子显微镜下观察,测试电压为 20 kV。

#### 1.4.6 能谱仪 (EDS)

能谱仪配合扫描电子显微镜使用,对扫描电子显微镜的微区进行成分分析。

#### 1.4.7 X 射线衍射 (XRD)

X 射线衍射测试根据 XRD 图谱的衍射峰的位置和强度对浸渍改性杨木试件和素材试件的细胞壁结晶结构进行表征分析。将干燥后的硅酸钠/聚乙二醇杨木改性试件、硅酸钠杨木改性试件以及未改性试件都加工成尺寸为 10 mm×1 mm×1 mm ( $L \times R \times T$ ) 的小木条,再用微型植物试验粉碎机加工成粉状,再通过 200 目的筛网后,用密封袋装好并编号作为测试试样。利用 X 射线衍射仪对试样进行 Cu 靶 ( $\lambda=0.154$  nm) 扫描,设置光栅的扫描角度  $2\theta=10^\circ \sim 40^\circ$ ,扫描速度为  $5 (^\circ)/\text{min}$ ,电压为 45 kV,管电流为 40 mA,测定试件细胞壁的晶胞结构并结合 XRD 衍射谱进行物相分析。采用 Segal 经验法<sup>[21]</sup>计算表示纤维素结晶度,其计算如式 (4) 所示。

$$I_{\text{Cl}} = \frac{I_{002} - I_{\text{am}}}{I_{\text{am}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中:  $I_{\text{Cl}}$  为纤维素结晶度;  $I_{002}$  为主结晶峰 002

的最大衍射强度;  $I_{\text{am}}$  为  $2\theta$  角为  $18^\circ$  时非结晶背景衍射的散射强度。

#### 1.4.8 红外光谱测试 (FT-IR)

将试件加工成尺寸为 10 mm×1 mm×1 mm ( $L \times R \times T$ ) 的小木条,再用微型植物试验粉碎机打碎成粉状,过 200 目的筛网,干燥至绝干后用密封袋装好并编号作为送检试样。采用 KBr 压片法制样,设置波长扫描的范围为  $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ ,分辨率为  $0.35 \text{ cm}^{-1}$ ,在傅里叶变换红外光谱仪中进行检测。

#### 1.4.9 热重测试 (TG)

将杨木试件劈成小条,再用微型植物试验粉碎机打碎成粉状,干燥至绝干后用密封袋装好并编号作为送检试样。测试温度为  $30 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,升温速率为  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,介质气氛为  $\text{N}_2$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 硅酸钠质量分数对改性杨木性能影响

探究不同硅酸钠质量分数对硅酸钠/聚乙二醇改性杨木力学性能与尺寸稳定性的影响,以发现合适的硅酸钠质量分数。试验结果如图 1 所示,随着硅酸钠

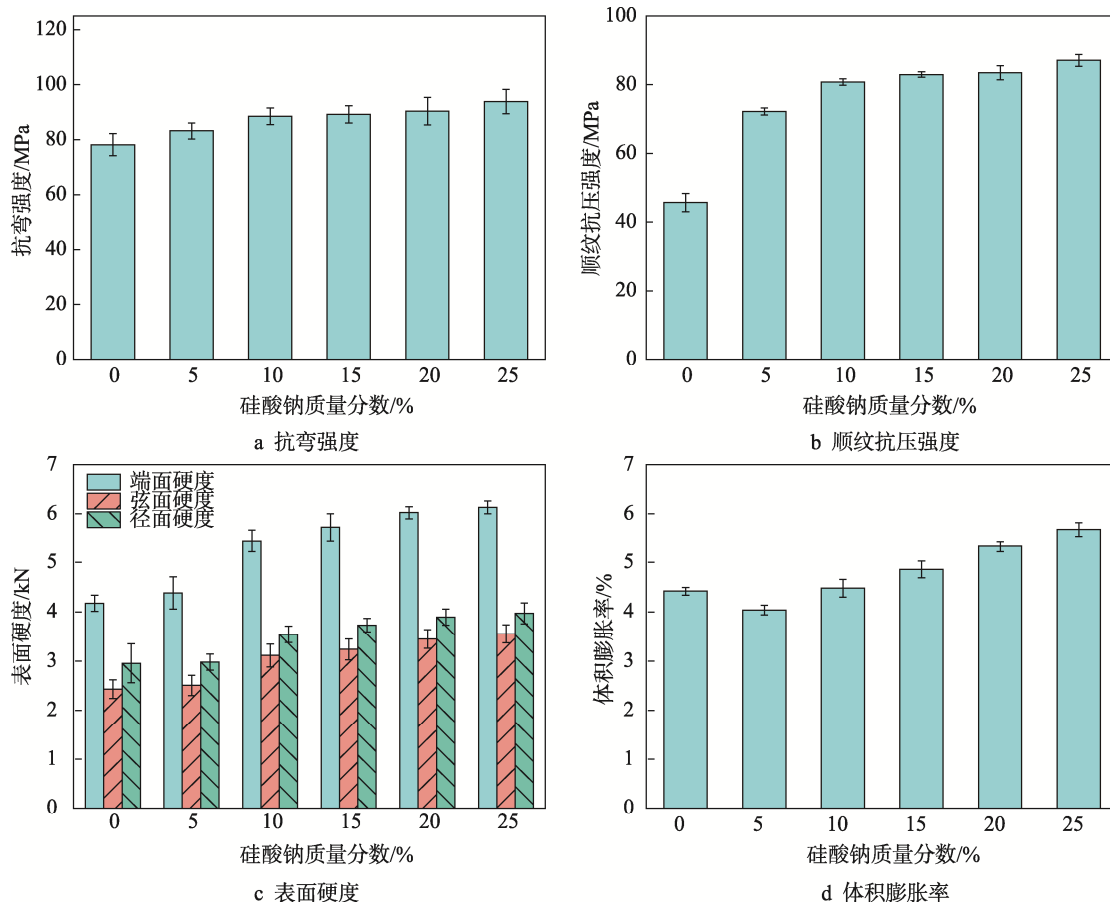


图 1 不同质量分数硅酸钠改性杨木的力学性能以及尺寸稳定性  
Fig.1 Mechanical properties and dimensional stability of poplar wood modified by sodium silicate with different mass fraction

质量分数提高, 改性杨木的顺纹抗压强度、抗弯强度、表面硬度呈上升趋势。表明硅酸钠与聚乙二醇的加入对改性杨木的力学强度有一定程度的提升, 但随着质量分数继续增加, 强度上升的趋势开始趋于缓慢, 反而吸湿体积膨胀率逐渐上升。在质量分数为 10% 和 15% 时, 改性杨木的各力学性能测试结果相近, 而硅酸钠用量减少且抗湿胀性更好。表明质量分数 10% 的硅酸钠溶液能够满足浸渍效果, 不会由于质量分数过高而影响改性杨木的抗胀性。硅酸钠不仅沉积在木材内部起物理支撑作用, 水解后生成的硅酸还与二次真空加压浸渍过程中加入的聚乙二醇结合生成  $\text{Si-O-C}$  键<sup>[22]</sup>, 高温固化后填充于木材内部。质量分数过高的硅酸钠溶液由于其带有吸湿性, 会导致尺寸稳定性降低<sup>[23]</sup>。

## 2.2 聚乙二醇质量分数与分子量对改性杨木尺寸稳定性影响

聚乙二醇通过置换细胞壁内的水分, 达到润胀细胞壁的作用<sup>[18]</sup>。聚乙二醇能够进入细胞壁内的分子量大小有限, 因此探究不同分子量下的聚乙二醇对改性杨木尺寸稳定性的影响, 使得聚乙二醇既能够润胀木材细胞壁, 使其完全膨胀不收缩, 又能够避免无法进入细胞壁导致浸渍效果下降。试验结果如图 2 所示。由图 2a 可知, 随着聚乙二醇分子量的增加, 体积膨胀率呈先降低再升高趋势。这说明分子量过低时由于其无法完全润胀细胞壁导致体积膨胀率上升, 但分子量过高也会导致其浸渍效果下降。由图 2b 可知, 引入聚乙二醇可降低硅酸钠改性材体积膨胀率, 但随聚乙二醇质量分数提升, 体积膨胀率缓慢增加。这可能是由于聚乙二醇的质量分数达到饱和, 过量的聚乙二醇由于羟基增加导致吸湿性增加, 尺寸稳定性下降。

因此, 在使用质量分数为 5% 的 PEG-400 时, 浸渍效果最好。

经过浸渍工艺条件优化, 硅酸钠/聚乙二醇改性杨木试件使用质量分数 10% 的硅酸钠和质量分数 5% 的 PEG-400 作为浸渍溶液。

## 2.3 硅酸钠/聚乙二醇改性杨木最佳工艺验证以及对比

为进一步分析改性杨木的浸渍效果, 用最佳工艺条件对杨木进行浸渍处理, 制得硅酸钠聚乙二醇杨木试件以及硅酸钠改性杨木试件。最佳浸渍工艺下的硅酸钠/聚乙二醇改性杨木、硅酸钠改性杨木、未改性杨木的各项性能检测结果如表 2 所示。由表 2 可知, 在最佳浸渍工艺下硅酸钠/聚乙二醇改性材的顺纹抗压强度、抗弯强度、端面硬度、弦面硬度、径面强度分别为 77.3 MPa、93.0 MPa、5935 N、3390 N、3523 N, 比未改性材的提高了 69.4%、19.1%、42.2%、39.5%、19.2%, 说明硅酸钠/聚乙二醇改性杨木具有良好的力学性能。对比硅酸钠改性杨木, 硅酸钠聚乙二醇改性杨木的吸湿体积膨胀率降低了 40.0%, 主要是由于在二次加压过程中, 聚乙二醇进入细胞壁内通过润胀作用, 使细胞壁一直处于膨胀状态, 同时部分聚乙二醇与硅酸钠水解后形成的硅酸发生反应, 生成了  $\text{Si-O-C}$  键<sup>[22]</sup>, 削弱了由于硅酸钠自身的吸湿性导致的吸湿现象, 从而降低吸湿体积膨胀率。硅酸钠/聚乙二醇改性杨木相对硅酸钠改性杨木的抗弯强度有所下降, 这是由于 PEG 对木材细胞壁的润胀作用, 在受力时纤维素微纤丝容易变形导致抗弯性能有所降低, 这与 Bjurhager 等<sup>[24]</sup>的研究结果一致。

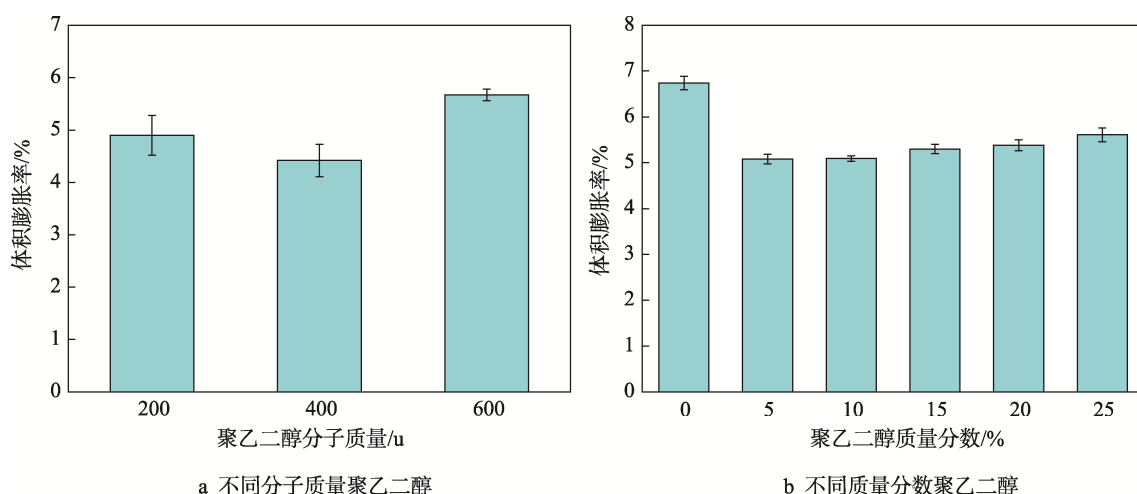


图 2 不同质量分数与分子量聚乙二醇改性杨木的尺寸稳定性  
Fig.2 Dimensional stability of poplar wood modified by polyethylene glycol with different mass fraction and molecular weight

表 2 最佳浸渍工艺改性杨木试件性能对比  
Tab.2 Property comparison of optimum impregnation process modified poplar wood specimen

| 检试件          | 增重率/%      | 吸湿体积<br>膨胀率/% | 7d 吸湿后<br>含水率/% | 抗弯<br>强度/MPa | 顺纹抗压<br>强度/MPa | 端面<br>硬度/N | 弦面<br>硬度/N | 径面<br>硬度/N |
|--------------|------------|---------------|-----------------|--------------|----------------|------------|------------|------------|
| 硅酸钠/聚乙二醇改性杨木 | 29.15±0.59 | 4.00±0.17     | 8.96±0.11       | 93.0±5.8     | 77.3±1.1       | 5 935±187  | 3 390±295  | 3 523±493  |
| 硅酸钠改性杨木      | 16.48±1.86 | 6.06±0.14     | 13.61±0.13      | 97.9±4.3     | 57.88±1.8      | 5 669±128  | 2 995±129  | 2 929±268  |
| 未改性杨木        | 0          | 4.42±0.08     | 10.4±0.29       | 78.1±4.1     | 45.6±2.7       | 4 175±163  | 2 430±187  | 2 957±395  |

## 2.4 微观形貌分析

通过试验发现硅酸钠聚乙二醇改性杨木的顺纹抗压强度和表面硬度都显著提高,吸湿体积膨胀率和 7 d 含水率都得到改善,这表明硅酸钠和聚乙二醇能够有效固化填充于杨木的导管内部。为进一步观察硅酸钠填充效果以及聚乙二醇浸入后的变化,采用 SEM 检测分别对比硅酸钠/聚乙二醇改性杨木、硅酸钠改性杨木和未改性杨木的横切面的微观构造,结果如图 3 所示。图 3a 中未改性杨木具有的大量导管,为硅酸钠的填充提供了场所。在图 3b 中观察到硅酸钠沉积在导管内部,这说明硅酸钠能够在杨木导管内部纵向流通并沉积在导管内部。在图 3c 和图 3d 中观察到聚乙二醇能够浸入与硅酸钠反应形成新的沉淀物。图 3b 和图 3c 的电

镜图显示出 2 种改性杨木中沉积物微观形貌的不同,硅酸钠沉积物表面光滑,结构紧密;而硅酸钠聚乙二醇表面粗糙且不平整,说明聚乙二醇能够在杨木导管内部与硅酸钠混合发生反应,并产生新的沉淀物。

## 2.5 能谱元素成分分析

为了进一步验证聚乙二醇和硅酸钠的浸渍效果,对扫描电镜图中微区成分元素种类与含量进行能谱分析。能谱分析结果如图 4 所示。由图 4b 可知,硅酸钠/聚乙二醇改性杨木的碳元素、氧元素、钠元素、硅元素的质量分数分别为 39.48%、36.96%、3.21%、20.26%。如图 4c 和图 4f 可知,在细胞腔中的填充物存在碳元素和硅元素,说明硅酸钠和聚乙二醇成功浸入细胞壁,并沉积在细胞腔内部。

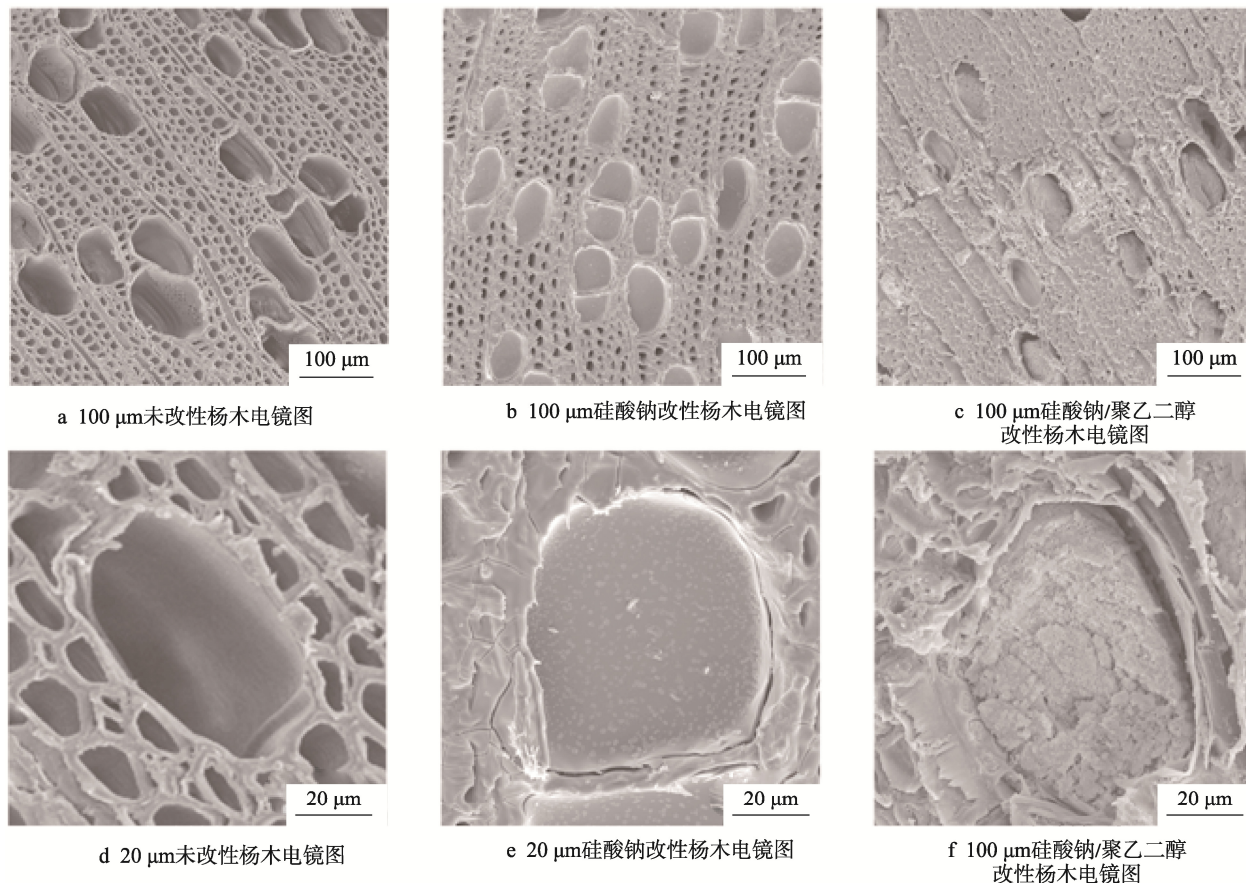


图 3 改性杨木电镜图

Fig.3 Electron microscope images of modified poplar wood

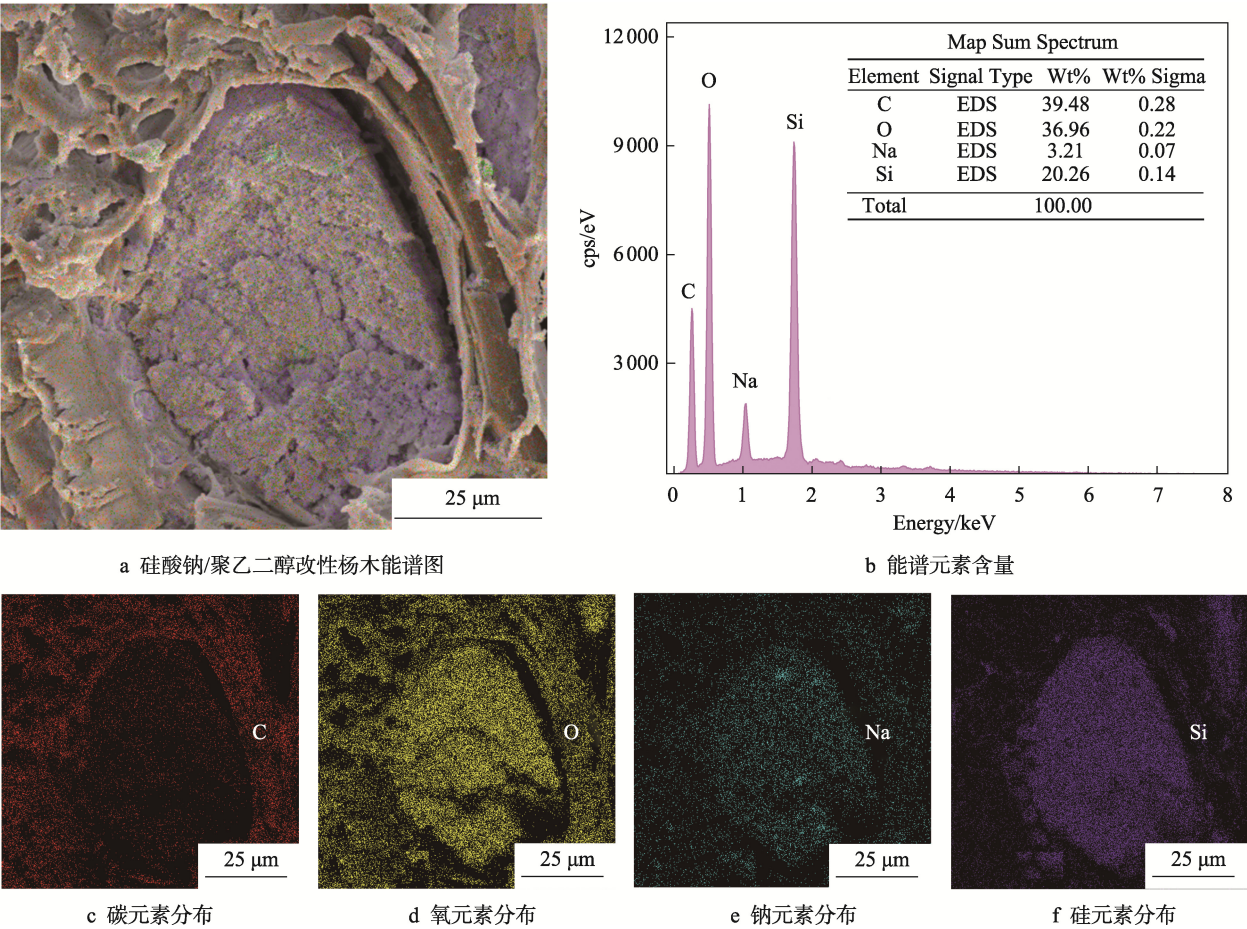


图 4 硅酸钠/聚乙二醇改性杨木能谱图以及各元素含量及其分布  
Fig.4 Energy spectrum, content and distribution of elements in poplar wood modified by sodium silicate/polyethylene glycol

2.6 结晶结构分析

经过试验得出硅酸钠聚乙二醇改性杨木的抗弯强度、顺纹抗压强度、表面硬度等都有所提升，吸湿体积膨胀率得到改善。这说明聚乙二醇能通过润胀细胞壁有效降低吸湿体积膨胀率，而聚乙二醇与硅酸钠反应固化后填充于木材内部。为了进一步探究改性杨木内部结构，利用 X 射线衍射探究内部结晶结构的变化，XRD 衍射图谱结果如图 5 所示。

由图 5 可以看出，杨木中纤维素 I 型典型晶面（101）、（002）和（040）的衍射峰分别出现在  $2\theta$  为  $15.8^\circ$ 、 $22.2^\circ$ 和  $34.4^\circ$ 的位置<sup>[25]</sup>。经过硅酸钠、聚乙二醇以及硅酸钠/聚乙二醇浸渍处理后，衍射峰的位置未发生改变，表明改性杨木试件的晶胞结构未被破坏，但是结晶度有所下降。其中，硅酸钠改性试件、硅酸钠/聚乙二醇改性试件的（002）面衍射峰值都有所减小，说明改性药剂对纤维素结晶结构有影响，但影响并不明显；另外，对比其（101）面衍射峰值，硅酸钠改性试件与未处理试件相差很大，而与硅酸钠/聚乙二醇改性试件的相差较小，进一步表明改性木材结晶度下降得不多。采用 Segal 经验法<sup>[21]</sup>计算 4 种杨

木试件中纤维素的相对结晶度，得到未处理试件、聚乙二醇试件、硅酸钠/聚乙二醇改性试件和硅酸钠改性试件的纤维素相对结晶度分别为 39.4%、39.0%、37.7%、37.1%。硅酸钠/聚乙二醇改性材的纤维素结

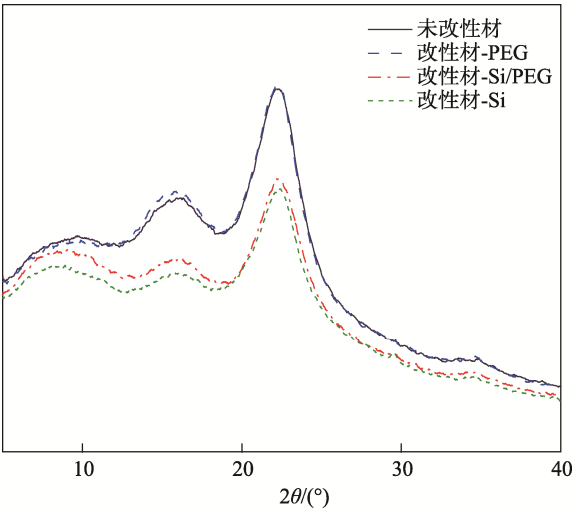


图 5 改性杨木与未改性杨木的 XRD 图谱  
Fig.5 XRD graph with modified and unmodified poplar wood

晶度较未处理材的仅下降了 4.3%。因此,硅酸钠改性材和硅酸钠/聚乙二醇改性材对纤维素的结晶结构并无明显影响。相较硅酸钠改性材而言,硅酸钠/聚乙二醇改性材对纤维素的结晶结构的影响更低。

## 2.7 改性杨木化学结构分析

利用傅里叶红外光谱 (FT-IR) 分析杨木改性前后,以及对比 3 种改性杨木试件的化学组分的差异,红外光谱如图 6 所示。 $2\,923\text{ cm}^{-1}$  处的伸缩振动特征峰主要为  $-\text{CH}_2-$ <sup>[26]</sup>,硅酸钠/聚乙二醇改性材相对硅酸钠改性材在此处的振动特征峰有所提高,说明聚乙二醇成功浸入硅酸钠改性材。相比未处理材,硅酸钠处理后在  $3\,400\text{ cm}^{-1}$  处的  $-\text{OH}$  伸缩振动吸收峰有所减弱,这是由于硅酸钠与木材中的  $-\text{OH}$  发生反应。由于引入了具有羟基的聚乙二醇,使单独聚乙二醇改性材在  $3\,400\text{ cm}^{-1}$  处的  $-\text{OH}$  伸缩振动的叠加,导致该吸收峰有所增强。而经过硅酸钠/聚乙二醇改性后,在  $3\,400\text{ cm}^{-1}$  处的  $-\text{OH}$  伸缩振动并没有增强,这是由于聚乙二醇

的  $-\text{OH}$  与硅酸钠水解后形成的硅酸发生反应生成了  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  键。硅酸钠/聚乙二醇改性材和硅酸钠改性材由于硅酸钠的引入,在  $790\text{ cm}^{-1}$  和  $460\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  特征振动峰以及  $1\,060\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  伸缩振动峰增强<sup>[27]</sup>,这是由于硅酸钠与木材之间发生化学反应,生成了  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键和  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  键。而硅酸钠/聚乙二醇在  $1\,060\text{ cm}^{-1}$  处较硅酸钠改性材更为明显,除硅酸钠与木材发生化学反应以外,聚乙二醇与部分硅酸钠生成的硅酸也会结合生成  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  键。硅酸钠改性材以及硅酸钠聚乙二醇改性材在  $1\,735\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动明显减弱,原因主要是硅酸钠溶液呈碱性,导致部分半纤维素上的乙酰基水解。

## 2.8 改性杨木耐热性能分析

硅酸钠是良好的无机阻燃剂,通过在木材表面形成无机硅渣的热屏障提升木材耐热性能<sup>[28]</sup>。因此,采用热重分析仪 (氮气气氛) 对改性材以及未改性材进行测试,探究硅酸钠与聚乙二醇的加入对杨木耐热性能的影响,结果如图 7 所示。图 7a 为改性材与未改性材的 TG 曲线图,从图 7a 中可以看出,当温度达到  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,未改性材、硅酸钠改性材以及硅酸钠/聚乙二醇改性材的残余质量百分比分别为 22.9%、35.9% 和 29.1%,硅酸钠改性材的热稳定性更高,未改性材的热稳定性最差。这是由于硅酸钠在高温下形成无机硅渣的覆盖起到了隔热的作用<sup>[29]</sup>,而聚乙二醇的加入使得残余质量百分比影响并不显著。图 7b 为改性材与未改性材的 DTG 曲线图,可以看出硅酸钠改性材、硅酸钠/聚乙二醇改性材以及未改性材分别在温度为  $296.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $305.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $327.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  时达到最大质量损失速率。由图 7b 可知,改性杨木相对未改性杨木提前碳化解,这可能是由于碱性的硅酸钠溶液分解了半纤维素,破坏了纤维素的结晶结构,导致分解温度提前,这与 He 等<sup>[30]</sup>的研究结果一致。然而,改性材在  $250\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  的炭化阶段,质量损失速率明显低于未改性材,因此杨木的耐热性能有所提升。由图 7b 可知,聚乙二醇的加入并不会对质量损失速率产生明显影响,耐热性能下降不明显。

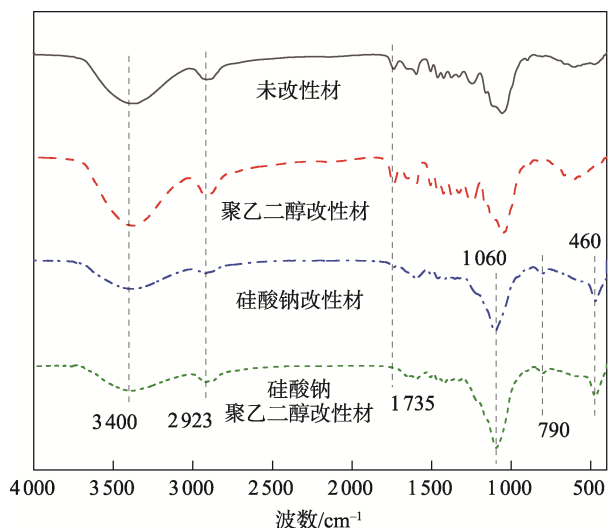


图 6 改性杨木与未改性杨木的傅里叶变换红外光谱

Fig.6 FT-IR with modified and unmodified poplar wood

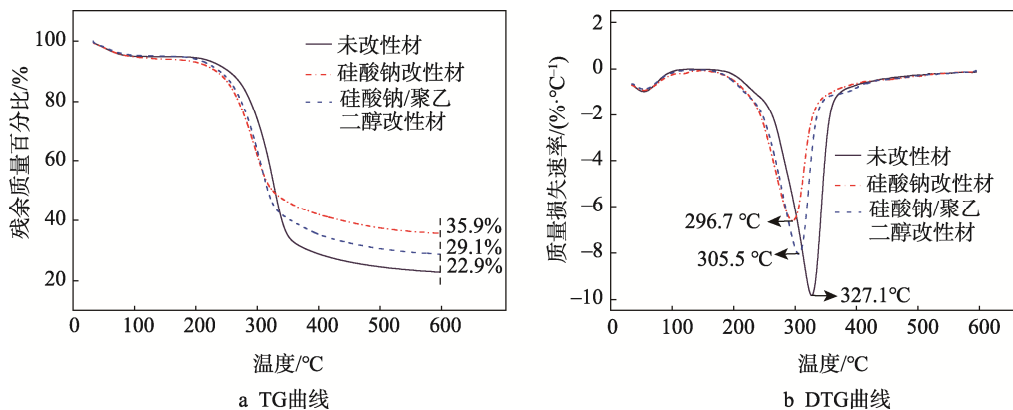


图 7 改性杨木与未改性杨木的 TG 曲线和 DTG 曲线

Fig.7 TG curves and DTG curves of modified and unmodified poplar wood

### 3 结语

本文采用硅酸钠/聚乙二醇改性速生杨木,用不同检测方法测定了硅酸钠/聚乙二醇改性杨木的各项性能,主要结论如下:

1) 通过二次真空加压浸渍工艺制备硅酸钠/聚乙二醇改性杨木,根据单因素试验结果发现质量分数为10%的硅酸钠、质量分数为5%的PEG-400浸渍工艺制备出的改性杨木性能较佳。

2) 最佳浸渍工艺下的硅酸钠/聚乙二醇杨木改性材的顺纹抗压强度、抗弯强度、端面硬度、径面硬度和弦面硬度较未改性材的分别提高了69.4%、19.1%、42.2%、39.5%、19.2%,力学性能明显增强;聚乙二醇能够通过置换细胞壁内的水分达到润胀细胞壁的作用,降低吸湿体积膨胀率,加入的部分聚乙二醇还能与硅酸钠发生结合,抗湿胀性较硅酸钠改性材有所提高;制备出的硅酸钠/聚乙二醇改性材较硅酸钠改性材的吸湿体积膨胀率降低了40.0%。

3) SEM扫描电镜和EDS能谱图发现硅酸钠与聚乙二醇成功浸入杨木导管内部,发生反应形成新的沉淀;XRD图谱发现硅酸钠/聚乙二醇改性材的结晶结构并未被破坏;FT-IR图谱发现,硅酸钠与木材反应生成了Si—O—C键。

### 参考文献:

- [1] 吴义强. 木材科学与技术研究新进展[J]. 中南林业科技大学学报, 2021, 41(1): 1-28.  
WU Yi-qiang. Newly Advances in Wood Science and Technology[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2021, 41(1): 1-28.
- [2] 王振宇, 林兰英, 傅峰, 等. 木材高强微波处理及其结构失效机制研究进展[J]. 林业工程学报, 2022, 7(4): 13-21.  
WANG Zhen-yu, LIN Lan-ying, FU Feng, et al. Research Progress on High-Intensity Microwave Treatment and Failure Mechanism of Wood[J]. Journal of Forestry Engineering, 2022, 7(4): 13-21.
- [3] 杨洋, 张蕾, 宋菲菲, 等. 人工林速生材高值化利用研究进展[J]. 林产工业, 2020, 57(5): 53-55.  
YANG Yang, ZHANG Lei, SONG Fei-fei, et al. Research Progress on High Value Utilization of Fast-Growing Wood in Plantation[J]. China Forest Products Industry, 2020, 57(5): 53-55.
- [4] SUN H, CHANG X, FU C, et al. Effect of Impregnation with a Low-Concentration Furfuryl Alcohol Aqueous Solution on Hygroscopic Properties of Chinese Fir and Poplar Wood[J]. Forests, 2022, 13(8): 1176.
- [5] 蹇鸿洋, 王张恒, 孙德林, 等. 增强-染色复合改性松木的制备及性能研究[J]. 家具与室内装饰, 2022, 29(12): 50-53.  
JIAN Hong-yang, WANG Zhang-heng, SUN De-lin, et al. Study on the Preparation and Properties of Reinforced-Dyed Composite Modified Pine[J]. Furniture & Interior Design, 2022, 29(12): 50-53.
- [6] CHU D, MU J, AVRAMIDIS S, et al. Functionalized Surface Layer on Poplar Wood Fabricated by Fire Retardant and Thermal Densification. Part 1: Compression Recovery and Flammability[J]. Forests, 2019, 10(11): 955.
- [7] WU M, JIN J, CAI C, et al. Effects of Impregnation Combined Heat Treatment on the Pyrolysis Behavior of Poplar Wood[J]. Plos One, 2020, 15(3): 0229907.
- [8] 宋魁彦, 吴梓菡. 木蜡油涂饰对木材表面装饰效果的影响研究[J]. 家具与室内装饰, 2023, 30(2): 84-87.  
SONG Kui-yan, WU Zi-han. Study on the Effect of Wood Wax Oil Finishing on Wood Surface Decoration[J]. Furniture & Interior Design, 2023, 30(2): 84-87.
- [9] 秦泽秀, 张银亮, 刘明利, 等. 浸渍处理对木材尺寸稳定性影响研究进展[J]. 林产工业, 2021, 58(12): 22-25, 38.  
QIN Ze-xiu, ZHANG Yin-liang, LIU Ming-li, et al. Research Progress on Effect of Impregnation Treatment on Dimensional Stability of Wood[J]. China Forest Products Industry, 2021, 58(12): 22-25, 38.
- [10] SPEAR M J, CURLING S F, ATHANASIOS D, et al. Review of Functional Treatments for Modified Wood[J]. Coatings, 2021, 11(3): 327.
- [11] 孙振宇, 张源, 左迎峰, 等. 有机-无机复合改性速生木材研究现状与展望[J]. 材料导报, 2021, 35(5): 5181-5187.  
SUN Zhen-yu, ZHANG Yuan, ZUO Ying-feng, et al. Research Status and Prospect of Organic-Inorganic Compound Modified Fast-Growing Wood[J]. Materials Review, 2021, 35(5): 5181-5187.
- [12] NGUYEN T T, XIAO Z, CHE W, et al. Effects of Modification with a Combination of Styrene-Acrylic Copolymer Dispersion and Sodium Silicate on the Mechanical Properties of Wood[J]. Journal of Wood Science, 2019, 65: 2.
- [13] ZHANG Y, BI X, LI P, et al. Sodium Silicate/Magnesium Chloride Compound-Modified Chinese Fir Wood[J]. Wood Science and Technology, 2021, 55(6): 1781-1794.
- [14] 赵娟娟, 刘刚, 高明. 脲基脲磷酸盐和硅酸钠对木材的阻燃作用[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2019, 39(3): 264-269.  
ZHAO Juan-juan, LIU Gang, GAO Ming. Flame Retardant Effects of GUP and Sodium Silicate on Wood[J]. Journal of Hebei University (Natural Science Edition),

- 2019, 39(3): 264-269.
- [15] LIU Q, DU H, LYU W. Physical and Mechanical Properties of Poplar Wood Modified by Glucose- Urea-Melamine Resin/Sodium Silicate Compound[J]. *Forests*, 2021, 12(2): 127.
- [16] 杜浩佳, 吕文华, 孔静, 等. MUG 生物质树脂/硅酸钠木材改性剂的优化制备[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2023, 51(1): 102-109.
- DU Hao-jia, LYU Wen-hua, KONG Jing, et al. Optimized Preparation of MUG Resin and Sodium Silicate Modified Poplar Wood[J]. *Journal of Northwest A&F University (Natural Science Edition)*, 2023, 51(1): 102-109.
- [17] 邓雨希, 关鹏飞, 左迎峰, 等. 基于互穿交联结构的 PVA-硅酸钠杂化改性杨木的制备与性能[J]. *材料导报*, 2021, 35(10): 10221-10226.
- DENG Yu-xi, GUAN Peng-fei, ZUO Ying-feng, et al. Preparation and Properties of PVA-Sodium Silicate Hybrid Modified Poplar with Interpenetrating and Cross-Linking Structure[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(10): 10221-10226.
- [18] 徐炜玥, 朱愿, 欧阳靓, 等. 聚乙二醇和高温热处理复合改性对杨木吸水性的影响[J]. *林业机械与木工设备*, 2012, 40(2): 23-26.
- XU Wei-yue, ZHU Yuan, OUYANG Jing, et al. The Effect of Polyethylene Glycol(PEG) and Compound Modification through High Temperature Treatment on Water Absorption of Poplar[J]. *Forestry Machinery & Woodworking Equipment*, 2012, 40(2): 23-26.
- [19] 刘雨晗, 黄思琴, 石江涛, 等. 改性木材的超亲水性高尺寸稳定性研究[J]. *西南林业大学学报(自然科学)*, 2023, 43(2): 147-152.
- LIU Yu-han, HUANG Si-qin, SHI Jiang-tao, et al. Super Hydrophilic Wood with Ultrahigh Dimensional Stability[J]. *Journal of Southwest Forestry University*, 2023, 43(2): 147-152.
- [20] 林鑫, 王立朝, 许民. 聚乙二醇联合热改性对橡胶木性能的影响[J]. *东北林业大学学报*, 2021, 49(8): 106-110.
- LIN Xin, WANG Li-chao, XU Min. Effect of Combined Thermal Modification of Polyethylene Glycol on the Properties of Rubber Wood[J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2021, 49(8): 106-110.
- [21] SEGAL L, CREELY J J, MARTIN A E, et al. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer[J]. *Textile Research Journal*, 1959, 29(10): 786-794.
- [22] 邓雨希. 聚乙 烯醇-硅酸钠改性杨木制备与性能研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2022.
- DENG Yu-xi. Preparation and Mechanism of Poplar Wood Modified by Poly(Vinyl Alcohol) and Sodium Silicate[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2022.
- [23] SUN Z, ZUO Y, LI P, et al. Hyperbranched Organic-Inorganic Co-Modification Improves the Strength, Dimensional Stability, and Thermal Stability of Poplar Wood[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 191: 115923.
- [24] BJURHAGER I, LJUNGDAHL J, WALLSTROEM L, et al. Towards Improved Understanding of PEG-Impregnated Waterlogged Archaeological Wood: A Model Study on Recent Oak[J]. *Holzforschung*, 2010, 64(2): 243-250.
- [25] GUAN P, LI P, WU Y, et al. Comparative Study on the Properties of Inorganic Silicate and Organic Phenolic Prepolymer Modified Poplar Wood by Vacuum Cycle Pressurization[J]. *Journal of Renewable Materials*, 2022, 10(9): 2451-2463.
- [26] 吴义强, 刘晓梅, 左迎峰, 等. 聚乙烯醇交联硅酸钠木材胶黏剂的耐水改性 1)[J]. *东北林业大学学报*, 2015, 43(6): 124-127.
- WU Yi-qiang, LIU Xiao-mei, ZUO Ying-feng, et al. Watre Resistance Modified of PVA Cross-Linking Sodium Silicate Wood Adhesive[J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2015, 43(6): 124-127.
- [27] JIANG J, CAO J, WANG W. Characteristics of Wood-Silica Composites Influenced by the pH Value Of Silica Sols[J]. *Holzforschung*, 2018, 72(4): 311-319.
- [28] GARSKAITE E, KARLSSON O, STANKEVICIUTE Z, et al. Surface Hardness and Flammability of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and Nano- $\text{TiO}_2$  Reinforced Wood Composites[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(48): 27973-27986.
- [29] 肖泽芳, 常野, 程泽斌, 等. 硅酸钠/硼酸处理增强杨木和辐射松阻燃性能[J]. *林业工程学报*, 2022, 7(5): 35-43.
- XIAO Ze-fang, CHANG Ye, CHENG Ze-bin, et al. Enhancement of Wood Flame Retardancy by Treatment with Sodium Silicate and Boric Acid[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2022, 7(5): 35-43.
- [30] HE Z, QIAN J, QU L, et al. Effects of Tung Oil Treatment on Wood Hygroscopicity, Dimensional Stability and Thermostability[J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 140: 111647.