

改良溶胶凝胶法处理铜基防腐木改性研究

王小燕, 云虹*, 韩一琳

(华南农业大学 材料与能源学院, 广州 510642)

摘要: **目的** 以溶胶凝胶法为基础进行改良, 通过温和改性铜基防腐木, 从而提高防腐木中铜基防腐剂有效成分的性能。**方法** 以杨木为研究对象, 选取正硅酸乙酯作为溶胶凝胶反应的前驱体, 探究直接浸渍和原位固定 2 种溶胶凝胶方法分别对 ACQ 防腐剂和 CA 防腐剂浸渍后的试件性能的影响。**结果** 2 种溶胶凝胶方法均可在杨木的导管中形成二氧化硅网状结构, 进而使防腐剂中铜离子的固着率提高 2%~9%。**结论** 通过接触角、热重和防霉等性能测试的结果可知, 2 种溶胶凝胶法均能提高木材的疏水性、热稳定性和防霉性能, 具有较好的改性效果。

关键词: 溶胶凝胶法; 铜基防腐剂; 抗流失性; 正硅酸乙酯

中图分类号: S782.33 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3563(2024)03-0010-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.03.002

Modification of Copper-based Preserved Wood by Sol-gel Method

WANG Xiaoyan, YUN Hong*, HAN Yilin

(College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

ABSTRACT: The work aims to modify copper-based preserved wood mildly through the sol-gel method to improve the properties of active ingredients in copper-based preserved wood. With poplar wood as the research object, and ethyl orthosilicate as the precursor, the effects of two sol-gel methods, direct impregnation and in situ fixation, on the properties of specimens impregnated with ACQ preservative and CA preservative were investigated respectively. The results showed that both sol-gel methods could form a silica mesh structure in the conduit of poplar wood, which in turn increased the fixation rate of copper ions in the preservative by 2%-9%. As shown by the results of the performance tests on the contact angle, thermal weight and mildew protection, both sol-gel methods can improve the hydrophobicity, thermal stability and mildew protection of the wood, and have a better modification effect.

KEY WORDS: sol-gel method; copper-based preservative; loss resistance; ethyl orthosilicate

木材因其坚固耐用、加工简易等优点被广泛应用于木箱、木桶、木托盘等包装材料中。但木包装作为一种生物质材料易发生霉变和腐朽, 因此木材加工行业常用浸渍水溶性铜基防腐剂的处理方式来满足木包装材料的使用要求^[1-3]。其中季铵铜 (Ammoniacal Copper Quaternary, ACQ) 和铜唑 (Copper Azole, CA) 因其对木腐菌有较好的防腐效果, 且具有不含砷、铬

等有害物质和不影响木材力学性能等优点而被广泛应用^[4-5]。然而研究表明, ACQ 和 CA 的处理材在户外使用 5 年后铜离子的流失率分别可达 19% 和 15%, 这不仅缩短了处理材的使用寿命, 同时铜离子的流失所带来的环境问题也不容小觑^[6-8]。

铜离子在木材中可通过物理和化学方式固着, 其中羧基及羟基是铜离子在木材中进行反应的主要场

收稿日期: 2023-10-09

基金项目: 广东省林学会科技计划项目 (2020-GDFS-KJ-04)

*通信作者

所。研究表明,对木材进行预处理和后处理可改善铜离子的抗流失性,如热处理和乙醇抽提物预处理^[9]、蒸汽后处理^[10]等。如果将含铜成分“微化”成极小颗粒,并分散浸渍到木材中,可使含铜微粒沉淀在木材的微孔中从而改善铜离子的流失性^[5-11]。但是,上述预处理和后处理会影响木材的力学性能,存在不稳定性,而亚微米和纳米铜粒子对人体和环境的影响也存在不确定性^[5,12]。因此寻找一种不损害木材力学性能且环保的方式来改善铜离子的抗流失性,具有重要的意义。

溶胶凝胶法制备条件温和,反应温度低,工艺简单,被广泛应用于光电、纺织、石材及工业催化剂等领域^[13-16]。近年来研究者利用木材中孔隙结构丰富,可以使溶胶易于渗透的特点,用溶胶凝胶法制备木基复合材料,以提高其使用性能^[17-18]。目前通常采用常压浸渍和真空加压浸渍制备凝胶,其中后者的效果更好^[19]。研究者们通过溶胶凝胶法制备的木基处理材具有更优的尺寸稳定性、抗腐朽性等^[20-21]。Mahr 等^[22]的研究表明,相较直接将 Cu^{2+} 混入溶胶中对木材进行溶胶凝胶处理,先选取 CuCl_2 对木材浸渍,干燥后再进行溶胶凝胶处理的两步法,能更好地固着铜离子。综上可以推断,借助木材的多孔隙结构,木材纤维素中的羟基可与溶胶中的硅氧键通过缩合连接在木材细胞壁上,同时溶胶中的硅氧键可发生部分缩合形成交联网络。因此以木材细胞为反应器可在原位聚合生长形成硅氧烷凝胶网络,此网络可在木材内部进一步形成加固骨架结构。

本文采用溶胶凝胶法对铜基防腐木进行处理,试图以木材细胞为反应器在原位聚合生长形成硅氧烷凝胶网络,以改善防腐木的抗流失性、尺寸稳定性等综合性能,为木材防腐剂中有效成分的固着提出新方法和新技术奠定基础。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:杨木(*Poplar*),来自临颖县地金汇木业有限公司;正硅酸乙酯,分析纯,福晨(天津)化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,广州化学试剂厂;乙酸,分析纯,广州化学试剂厂;ACQ 防腐剂(ACQ-D 型),质量分数为 15%,广东省林业科学研究院;CA 防腐剂,质量分数为 10%,广东省林业科学研究院;黑曲霉(*Aspergillus niger*, ATCC16404),上海保藏生物技术中心。

主要仪器:10 L 定制真空压力罐,天津市泰斯特仪器有限公司;DF-101S 型集热式磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限公司;SPECTRUM100 型傅里叶变换红外光谱仪,PerkinElmer 股份有限公司;S-570 型扫描电镜,德国蔡司公司;TG209 F1Libra TM 型热重

分析仪,德国耐驰仪器制造有限公司;220FS 型火焰原子吸收光谱,澳大利亚瓦里公司;OCA20 型光学接触角测量仪,德国 Dataphysics 公司。

1.2 方法

1.2.1 木材防腐处理

选取未经化学处理的无裂纹、疤痕且材质均匀的杨木,锯切成 100 个规格为 40 mm×20 mm×5 mm 的杨木试件,待用。

将杨木试件绝干并编号,记录试件质量。在真空压力罐中放入绝干杨木试件,前真空处理 20 min,压强为 -0.1 MPa,然后利用大气压强吸入防腐剂,使试件完全浸没在防腐剂中,在 0.6 MPa 下保持 1 h。解除压力后立即用滤纸吸干试件表面液体,称量记录后自然晾干待用,制得防腐处理后的木材,称为防腐木。

1.2.2 溶胶凝胶处理

1) 溶胶浸渍法。乙醇和乙酸通常分别作为共溶剂和水解催化剂参与溶胶凝胶反应^[23-24]。按照无水乙醇、乙酸、水物质的量之比为 1:0.01:0.1,在 300 r/s、60 °C 的条件下混合均匀,匀速滴入与无水乙醇同物质的量的正硅酸乙酯,控制滴加时间为 1 h,防止滴加过快出现爆沸或滴加过慢导致正硅酸乙酯过度水解。随后继续搅拌 1 h 充分反应,形成 pH 值为 5 的澄清透明且稳定的溶胶。采用真空加压法将制得的溶胶浸渍到防腐木中,真空加压条件同 1.2.1 节,自然晾干后制得凝胶防腐木。

2) 原位固定法。记录恒重后防腐木的质量,计算出每个试件平均绝对含水率。当正硅酸乙酯与水的物质的量之比为 1:2 时,水解反应完全,根据含水率计算出正硅酸乙酯的用量。用滴管取稍过量的正硅酸乙酯,以保证充分发生水解反应;缓慢均匀滴加到试件的每个表面,以溶液不在试件表面流动为宜;硅/金属醇盐利用木材细胞壁或空腔内的水分进行水解和缩聚反应形成凝胶^[23-24],待其自然干燥形成凝胶防腐木。

1.2.3 表征方法

1) 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)测试。将试件充分干燥后磨成粉状,按照溴化钾与木粉质量比为 100:1 混合研磨并制得压片,在 4 000~400 cm^{-1} 内进行扫描。

2) 热重(TGA)分析。取 2~5 mg 木粉于坩埚中,以空气为介质,升温速率为 10 °C/min,在 35~600 °C 内测量样品的热失重曲线。

3) 接触角(OCA)测试。在试件表面滴加等量的水,同一试件取不同 3 点测量接触角,取中间值。

4) 扫描电子显微镜(SEM)分析。对经液氮冷冻后的样品进行镀金处理,使用场发射扫描,在 10 kV 操作电压下观察其形貌。

1.2.4 抗流失性能测试

参考 GB/T 29905—2013《木材防腐剂流失率试验方法》^[25], 选取规格为 40 mm×20 mm×5 mm (长×宽×厚) 且载药量相近的试件, 采用火焰原子吸收光谱进行元素分析, 依据式 (1) 测试铜离子的固着率。

$$G = \left(1 - \frac{C_1 V \times 10^{-6}}{M \times C_2 \times C_3} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: G 为防腐剂待测成分固着率, %; C_1 为滤出液中铜元素的质量浓度, mg/L; V 为滤出液体积, mL; M 为试件吸药量, g; C_2 为防腐剂溶液中溶质的质量分数, 此处取 1%; C_3 为防腐剂溶液中铜的质量分数, 取 $C_{3(CA)}=96.1\%$, 而 ACQ 中 CuO 的质量分数为 66.7%, 故取 $C_{3(ACQ)}=53.36\%$ 。

1.2.5 防霉性能测试

参考 GB/T 18261—2013《防霉剂对木材霉菌及变色菌防治效力的试验方法》^[26], 取适量含吐温 80 的无菌水倒入空气杂菌平板, 刮取平板表面并收集滤液, 重复上述步骤 2 次。以 6 个试件为一组, 控制喷涂次数和距离, 保证菌液均匀且基本等量地接种在各试件上, 在温度为 25 °C、相对湿度为 80% 的条件下培养 28 d, 观察试样表面霉菌的感染面积及生长情况。参照表 1 的被害值分级标准, 根据木材表面的霉变程度, 对处理材的防霉效果进行评价。

表 1 试件被害值分级标准^[26]

Tab.1 Standard for grading of test piece damage levels^[26]

被害值	试件霉变面积
0	试件表面无菌丝、霉点
1	试件表面霉变面积 < 1/4
2	试件表面霉变面积为 1/4~1/2
3	试件表面霉变面积为 1/2~3/4
4	试件表面霉变面积 > 3/4

2 结果与分析

2.1 铜离子抗流失性测试

表 2 为 2 种溶胶凝胶处理前后防腐木的载药量及滤出液中铜元素的含量。由图 1 可知, 溶胶凝胶处理可使防腐剂中铜的固着率明显提高。采用直接浸渍法时 ACQ 和 CA 处理材中铜的固着率分别比未处理材提升了 9.11% 和 3.17%, 这说明正硅酸乙酯在木材中通过缩合最终产生了三维网络结构, 使铜离子的固着性增强; 采用原位固定法时 ACQ 和 CA 处理材中铜的固着率分别比未处理材提升了 7.47% 和 2.15%, 说明木材中的水分为正硅酸乙酯在木材中发生水解提供了条件, 进而产生凝胶。

表 2 溶胶凝胶处理前后防腐木的载药量及滤出液中铜元素的含量

Tab.2 Retention and copper content in the leachate of preserved wood before and after sol-gel treatment

材料	载药量/(kg·m ⁻³)	滤出液中 Cu 含量/(mg·L ⁻¹)		
		仅防腐剂	浸渍法	原位法
ACQ	7.55	26.75	6.9	13.13
CA	8.36	24.18	10.09	16.04

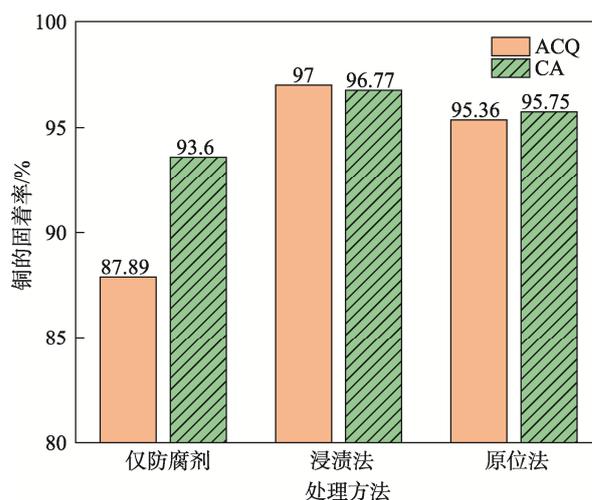


图 1 溶胶凝胶处理后防腐木中铜的固着率
Fig.1 Copper fixation in preserved wood after sol-gel treatment

2.2 红外光谱分析

由图 2 的傅里叶红外光谱图结果可知, 经溶胶凝胶处理后的防腐木试件在 460 cm⁻¹ 处出现伸缩振动峰^[27], 这说明正硅酸乙酯经过水解、缩聚反应, 生成了二氧化硅, 并通过凝胶形成了 Si—O—Si 结构; 波长为 1 732 cm⁻¹ 处为半纤维素或木质素上羰基的伸缩振动吸收峰, 原位溶胶凝胶法处理后木材的吸收峰减弱, 这可能是因为原位溶胶凝胶实验中部分羰基起到了催化正硅酸乙酯水解的作用; 3 450~3 300 cm⁻¹ 为羟基的伸缩振动吸收峰, 处理后的木材在该范围内的羟基强吸收峰明显减弱, 说明正硅酸乙酯上的硅羟基与木材纤维素和半纤维素上的碳羟基之间脱水, 使羟基减少。此外原位处理的木材较直接浸渍溶胶凝胶处理木材的羟基吸收峰更弱, 这说明正硅酸乙酯在水解过程中消耗了部分化学水, 导致羟基减少。上述结果表明, 2 种方法处理的木材均可在木材内部形成硅凝胶。

2.3 微观形貌分析

扫描电镜分析结果如图 3 所示。将溶胶凝胶处理后的试件 (图 3c、d) 与空白素材 (图 3a) 和仅防腐剂浸渍处理 (即未经溶胶凝胶处理) 的试件 (图 3b)

进行对比可得, 溶胶凝胶法处理后的杨木导管中均出现了明显的填充物质, 并在木材纤维表面形成了附着, 这说明 2 种方法均可在木材内形成硅凝胶。同时对比图 3c、d 可知, 浸渍法所得到的凝胶产物更多更厚, 而原位法得到的凝胶较薄。这是因为浸渍法采用的酸催化水解反应更加完全, 并且真空加压可使凝胶更加均匀地进入木材孔隙中。

2.4 表面疏水性能分析

图 4 为试件的水接触角测试结果。ACQ 和 CA 处理材的水接触角分别为 10.8°和 12.7° (图 4a), 为

完全润湿。浸渍法溶胶凝胶处理的 ACQ 和 CA 处理材的水接触角分别为 126.8°和 127.6° (图 4b), 相较于未处理材的疏水性显著增强。这是由于正硅酸乙酯上的羟基与木材纤维素上的羟基发生脱水缩合, 从而减少了羟基的数量和极性基团, 使木材表面与水分的相互作用减弱, 提高了木材的疏水性。原位法溶胶凝胶处理的 ACQ 和 CA 处理材的水接触角分别为 123.1°和 95.5°, 也达到了疏水的效果, 但较浸渍法略差。结果表明溶胶凝胶处理可在木材内部及表面形成二氧化硅凝胶网络, 从而提高了木材的疏水性, 此结果与 2.2 节、2.3 节中的结果一致。

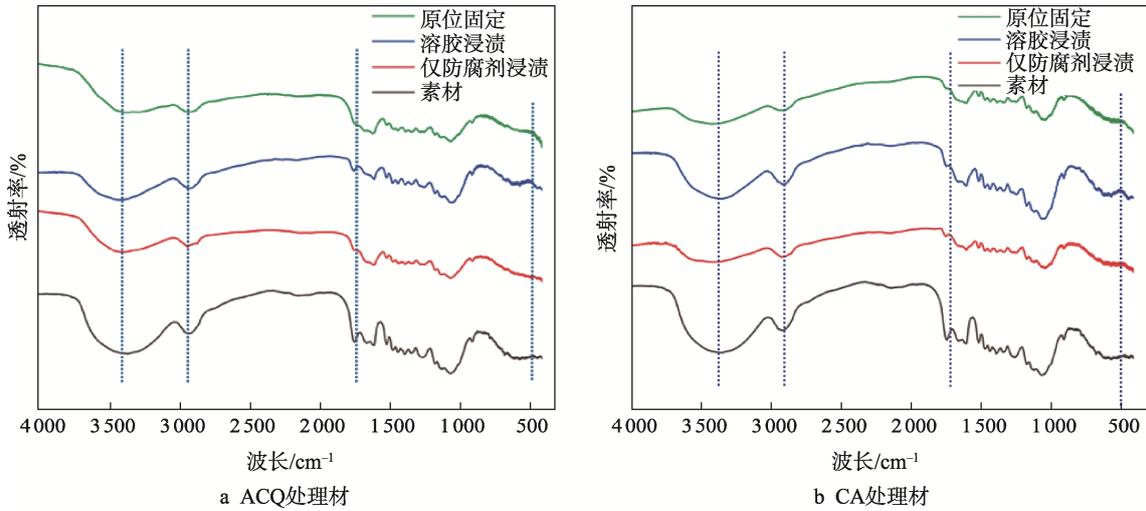


图 2 杨木处理前后红外谱图
Fig.2 Infrared spectra of poplar wood before and after treatment

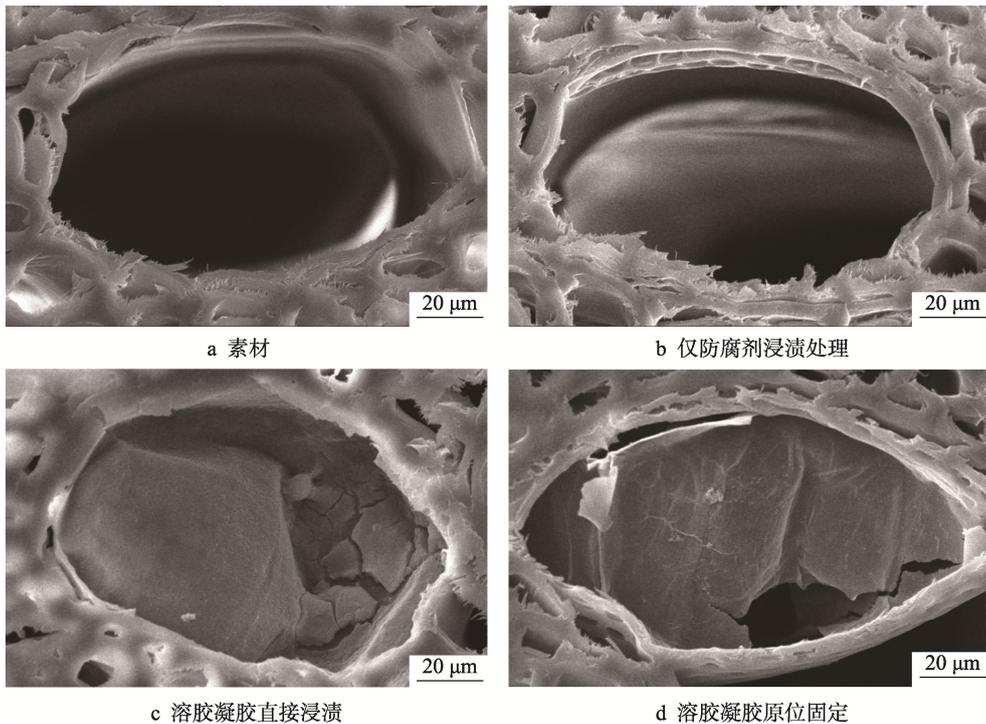


图 3 杨木处理前后扫描电镜图
Fig.3 Scanning electron micrographs of poplar wood before and after treatment

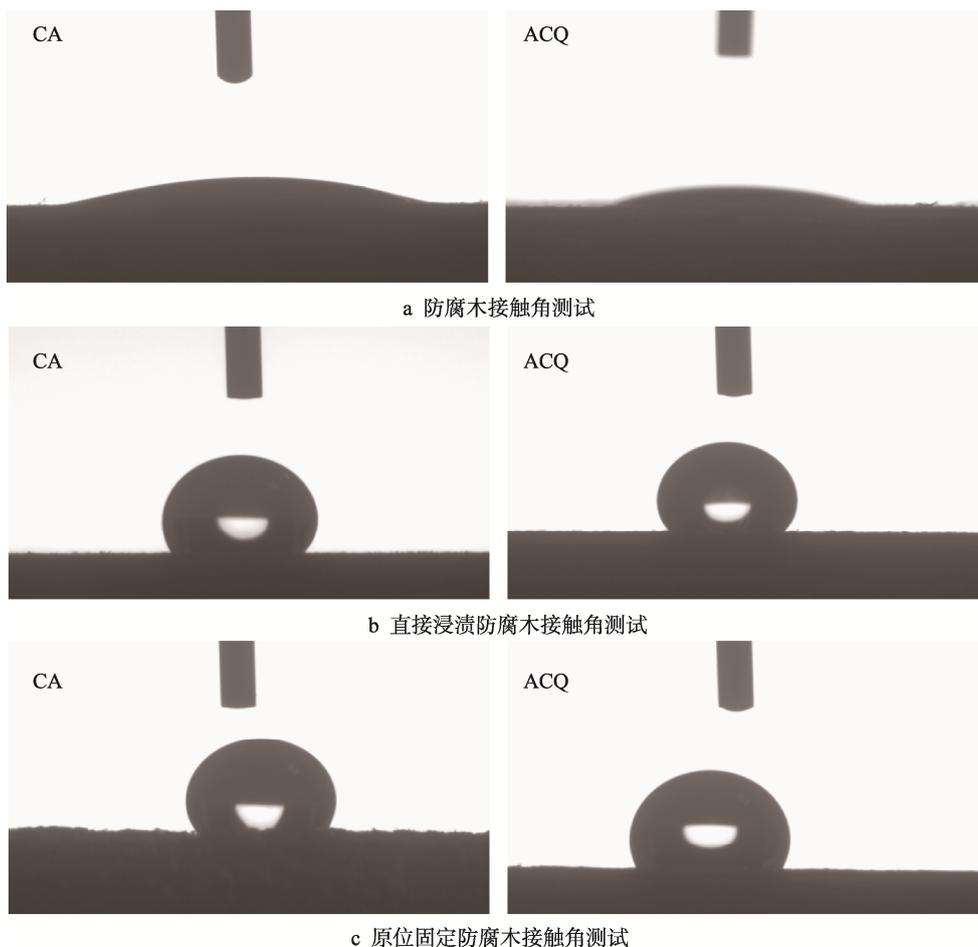


图4 溶胶凝胶处理前后水接触角测试
Fig.4 Water contact angle test before and after sol-gel treatment

2.5 耐热性能分析

由图5可知,当温度为160~400℃时,纤维素和半纤维素加速分解,经过溶胶凝胶法处理的木材热解曲线的斜率明显减缓,这是由于处理后在木材的孔隙中产生了二氧化硅凝胶,减缓了木材的导热性及热解速度,从而提高了处理材的热稳定性。由表3可知,

ACQ防腐木的质量残留率为13.43%,比未处理材高4.35%,这是因为防腐剂中存在部分无机物。浸渍法和原位法溶胶凝胶处理材的质量残留率较杨木素材和防腐处理材的增加,说明溶胶凝胶处理使木材内部产生了二氧化硅凝胶网络结构,并且浸渍法的残留率较原位法的更高,说明浸渍法在木材内形成的二氧化硅网络凝胶更多。这与2.3节中扫描电镜结果一致。

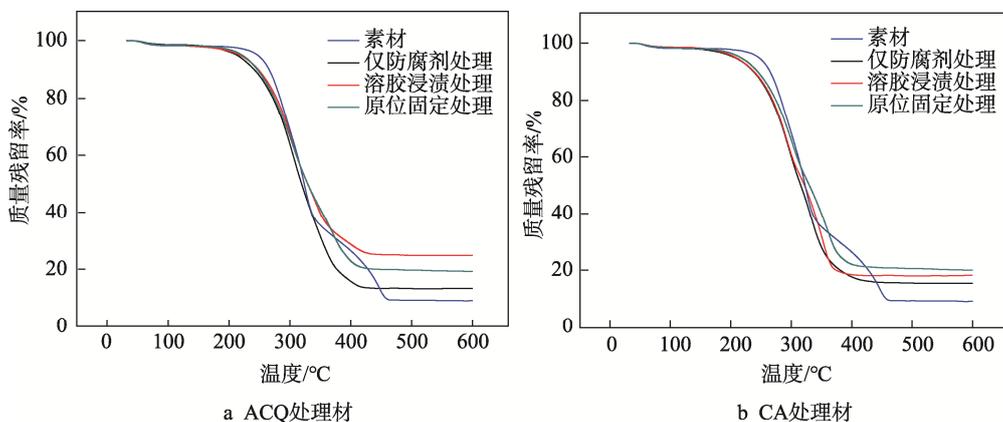


图5 木材的热重曲线
Fig.5 TG curve of wood

表 3 素材及各处理材的质量残留率
Tab.3 Quality residual rates for raw material and treated material %

材料	素材	仅防腐剂处理	直接浸渍法	原位固定法
ACQ	9.08	13.43	24.90	19.24
CA		15.36	18.14	19.99

2.6 防霉性能分析

由图 6 可知, 根据表 1 对素材和各处理材进行被害值定级, 情况如表 4 所示。未处理材的侵染面积达 75%, 被害值为 4; 经过防腐剂处理的木材表面出现零星霉点, 霉变面积小于 5%, 被害值为 0; 溶胶凝胶处理的木材表面光滑平整, 无发霉现象, 霉变面积为 0, 被害值为 0。结合上述实验结果可知, 一方面, 二氧

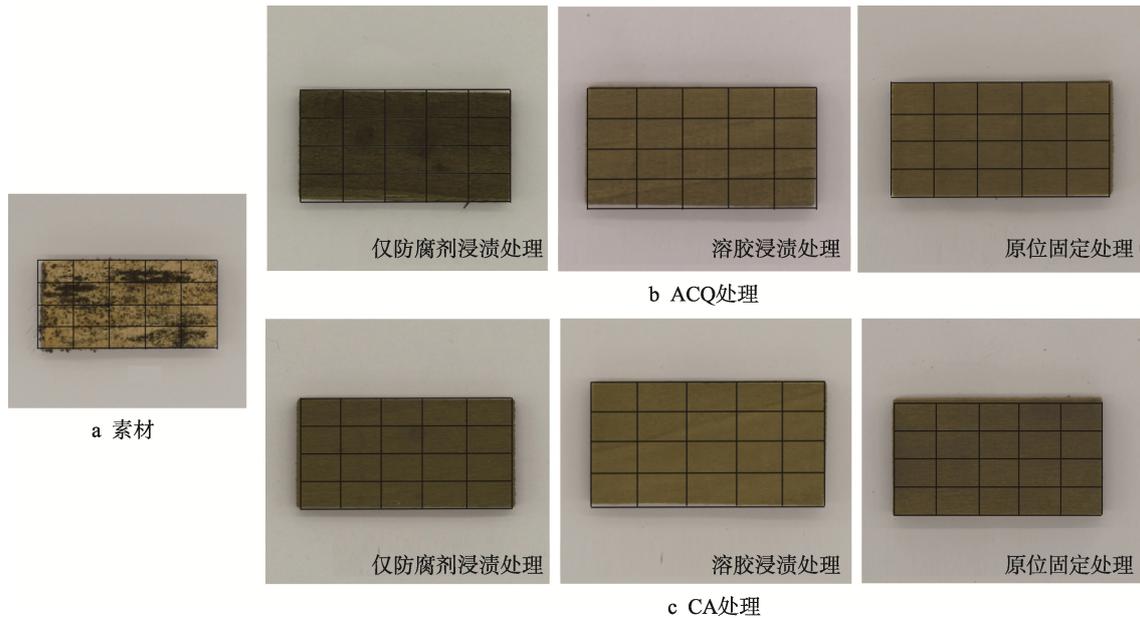


图 6 木材防霉效果
Fig.6 Effectiveness of wood against mould

表 4 素材及各处理材被害值定级情况
Tab.4 Classification of damage value of raw material and treated material

处理方法	材料	霉变面积/%	被害值等级	现象
不经过处理	素材	75	4	全部霉变
仅防腐剂处理	ACQ	< 5	0	稍有霉点出现
	CA			
直接浸渍法	ACQ	0	0	表面光滑平整, 无发霉现象
	CA			
原位固定法	ACQ	0	0	表面光滑平整, 无发霉现象
	CA			

化硅网状结构的填充可有效地固着防腐剂的主要成分, 提高了木材的防霉性; 另一方面, 二氧化硅在木材表面形成的薄膜也可有效减少微生物的损伤。

3 结语

本研究采用 2 种溶胶凝胶法对铜基防腐木进行处理, 比较探究了其对木材中铜离子的抗流失性、疏水性及防霉性能的影响, 得出以下结论: 2 种溶胶凝

胶方法处理使铜基防腐木中形成了二氧化硅网状结构, 可有效提高铜离子的固着率, 可以在改善防腐木材抗流失性的同时, 提升其疏水性、热稳定性和防霉性能。

综上, 溶胶凝胶处理铜基防腐木不仅缓解了铜离子流失带来的环境问题, 延长了铜基防腐剂的效力, 从而延长了木包装材料的使用寿命, 还降低了防腐木使用场景的要求。同时本文所采用的设备可以用工业上常用的大型真空加压设备代替, 对实际生产有借鉴

价值。因此本文对铜基防腐木在实际生产中的技术创新具有借鉴意义,对木包装材料行业也有一定的积极意义。

参考文献:

- [1] 刘于菽,王小燕,云虹. 生物基防腐技术的研究进展及其在木包装中的应用展望[J]. 包装工程, 2023, 44(3): 8-15.
LIU Y Y, WANG X Y, YUN H. Research Progress of Bio-Based Preservative Technology and Its Application Prospect in Wood Packaging[J]. Packaging Engineering, 2023, 44(3): 8-15.
- [2] 蒋明亮,费本华. 木材防腐的现状与研究开发方向[J]. 世界林业研究, 2002, 15(3): 44-48.
JIANG M L, FEI B H. Current Situation of Wood Preservation Technology and some Suggestions on Its Research and Development in China[J]. World Forestry Research, 2002, 15(3): 44-48.
- [3] 杨守禄,罗莎,吴义强,等. 铜类木材防腐剂抗流失性能的研究进展[J]. 木材工业, 2016, 30(1): 35-38.
YANG S L, LUO S, WU Y Q, et al. Literature Overview on Leaching Resistance of Copper-Based Wood Preservatives[J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2016, 30(1): 35-38.
- [4] 王佳敏,马尔妮,曹金珍. 铜唑(CA-C)/石蜡防水剂复配处理材的金属腐蚀性能[J]. 林业科学, 2015, 51(8): 74-80.
WANG J M, MA E N, CAO J Z. Metal Corrosion of Copper Azole(CA-C)/Paraffin Wax Emulsion Compound System Treated Wood[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2015, 51(8): 74-80.
- [5] 鲍敏振,陈玉和,李能,等. 竹材防腐技术的研究现状及发展趋势[J]. 西北林学院学报, 2019, 34(6): 197-201.
BAO M Z, CHEN Y H, LI N, et al. Review on the Antimould Research and Development Trend of Bamboo Wood[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2019, 34(6): 197-201.
- [6] 王雅梅,刘君良,王喜明. ACQ 防腐剂处理竹材的防腐性能和抗流失性能[J]. 木材工业, 2008, 22(2): 14-16.
WANG Y M, LIU J L, WANG X M. Decay and Leaching Resistance of Bamboo Treated with ACQ Preservatives[J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2008, 22(2): 14-16.
- [7] TEMIZ A, YILDIZ U C, NILSSON T. Comparison of Copper Emission Rates from Wood Treated with Different Preservatives to the Environment[J]. Building and Environment, 2005, 41(7): 910-914.
- [8] 陈人望,李惠明,张祖雄,等. ACQ 木材防腐剂的性能改良[J]. 木材工业, 2009, 23(4): 47-49.
CHEN R W, LI H M, ZHANG Z X, et al. Performance Improvement of Ammoniacal Copper Quaternary Preservatives[J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2009, 23(4): 47-49.
- [9] 武泉伟,云虹,孙怡敏,等. 预处理对 ACQ 在杨木中的吸附与固着的影响[J]. 林产工业, 2017, 44(6): 21-24.
WU X W, YUN H, SUN Y M, et al. Effect of Pretreatment on ACQ Adsorption and Fixation in Poplar[J]. China Forest Products Industry, 2017, 44(6): 21-24.
- [10] 于丽丽. 后处理对 ACQ-D 处理材流失性影响及固着机理研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2010.
YU L L. Study on the Influence of Post-Treatment on the Loss of ACQ-D Treated Wood and Its Fixation Mechanism[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2010.
- [11] 孙芳利,PROSPER N K,吴华平,等. 木竹材防腐技术研究概述[J]. 林业工程学报, 2017, 2(5): 1-8.
SUN F L, PROSPER N K, WU H P, et al. A Review on the Development of Wood and Bamboo Preservation[J]. Journal of Forestry Engineering, 2017, 2(5): 1-8.
- [12] YE M, MORRELL J. Effect of Treatment Postfixation Practices on Copper Migration from Alkaline-Copper-Treated Douglas-Fir Lumber[J]. Wood and Fiber Science, 2015, 47(4): 391-398.
- [13] WANG B, LIU J L, XU Y J, et al. Flame Retardation of Polyester/Cotton Blended Fabrics via Intumescent Sol-Gel Coatings[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 204(4): 110115.
- [14] REX A, DOS SANTOS J H Z. The Use of Sol-Gel Processes in the Development of Supported Catalysts[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2023, 105(1): 30-49.
- [15] SALAZAR-HERNÁNDEZ C, SALAZAR-HERNÁNDEZ M, MENDOZA-MIRANDA J M. The Sol-Gel Process Applied in the Stone Conservation[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2023, 106(2): 495-517.
- [16] PERIYASAMY A P, VENKATARAMAN M, KREMENAKOVA D, et al. Progress in Sol-Gel Technology for the Coatings of Fabrics[J]. Materials, 2020, 13(8): 1838.
- [17] WANG Y D, GE-ZHANG S J, MU P X, et al. Advances in Sol-Gel-Based Superhydrophobic Coatings for Wood: A Review[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2023, 24(11): 9675.
- [18] BELLAYER S, GOSSIAUX A, DUQUESNE S, et al.

- Transparent Fire Protective Sol-Gel Coating for Wood Panels[J]. *Polymer Testing*, 2022, 110(1): 107579.
- [19] 吕宁. 溶胶-凝胶法制备木材/无机复合材料[D]. 北京: 北京林业大学, 2004.
- LYU N. Preparation of Wood/Inorganic Composites by Sol-Gel Method[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2004.
- [20] SCHORR D, BLANCHET P. Improvement of White Spruce Wood Dimensional Stability by Organosilanes Sol-Gel Impregnation and Heat Treatment[J]. *Materials*, 2020, 13(4): 973.
- [21] 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(10): 9070-9078.
- [22] MAHR S, HVBERT T, STEPHAN I, et al. Reducing Copper Leaching from Treated Wood by Sol-Gel Derived TiO_2 and SiO_2 Depositions[J]. *Holzforschung*, 2013, 67(4): 429-435.
- [23] 卢嫣, 冯苗, 詹红兵. 木材的溶胶-凝胶改性研究进展[J]. *高分子通报*, 2013(12): 31-37.
- LU Y, FENG M, ZHAN H B. Research Progress on Sol-Gel Modification of Wood[J]. *Polymer Bulletin*, 2013(12): 31-37.
- [24] 贾闪闪, 刘明, 卿彦, 等. 一步溶胶凝胶法制备木基超疏水层的研究[J]. *木材工业*, 2016, 30(3): 17-20.
- JIA S S, LIU M, QING Y, et al. Preparation of Superhydrophobic Surface on Wood Substrate by One-Step Sol-Gel[J]. *Chinese Journal of Wood Science and Technology*, 2016, 30(3): 17-20.
- [25] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 木材防腐剂流失率试验方法: GB/T 29905—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Laboratory Method of Determining the Leachability of Wood Preservatives: GB/T 29905-2013[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014.
- [26] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 防霉剂对木材霉菌及变色菌防治效力的试验方法: GB/T 18261—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Test Method for Anti-Mildew Agents in Controlling Wood Mould and Stain Fungi: GB/T 18261-2013[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014.
- [27] 陈继超, 姜维娜, 曹文静, 等. 杨木纤维/Si-B 复合材料制备及其防腐性能研究[J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 2018, 42(5): 206-210.
- CHEN J C, JIANG W N, CAO W J, et al. Preparation and Antiseptic Properties of Poplar Fiber/Si-B Composite Materials[J]. *Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition)*, 2018, 42(5): 206-210.