



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101905471 A

(43) 申请公布日 2010. 12. 08

(21) 申请号 201010256230. 6

(22) 申请日 2010. 08. 18

(71) 申请人 东北林业大学

地址 150040 黑龙江省哈尔滨市香坊区和兴  
路 26 号

(72) 发明人 李永峰 刘一星 董晓英

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事  
务所 23109

代理人 韩未洙

(51) Int. Cl.

B27K 3/50(2006. 01)

C08F 220/14(2006. 01)

C08F 230/08(2006. 01)

C08F 212/08(2006. 01)

C08K 3/36(2006. 01)

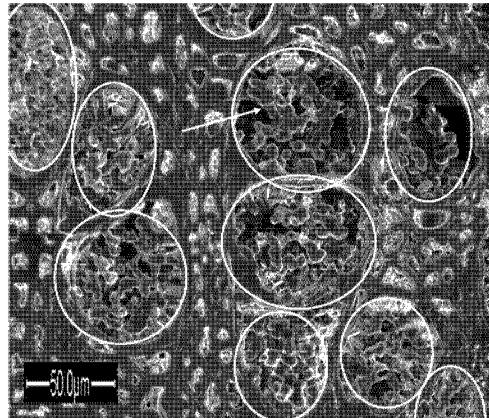
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 4 页

(54) 发明名称

木材 - 有机 - 无机杂化复合材料的制备方法

(57) 摘要

木材 - 有机 - 无机杂化复合材料的制备方法，它涉及一种复合材料的制备方法。本发明解决了现有方法制备的木质复合材料耐久性差、力学性能差的问题。本方法如下：一、单体的预聚合；二、稀溶胶的制备；三、真空 - 加压条件下实现稀溶胶对木材的浸注；四、对浸注完的湿木材加热，即得木材 - 有机 - 无机杂化复合材料。本发明制备的木材 - 有机 - 无机杂化复合材料具有较高的强重比，其硬度、耐磨性、抗弯强度、弹性模量、顺纹抗压强度等力学性能较木材最高可提高 5 倍；尺寸稳定性、防腐性能较木材可提高 50~70% 以上。此外，耐久性试验表明其热稳定性、耐候性也较木材得到明显改善。



1. 木材 - 有机 - 无机杂化复合材料的制备方法, 其特征在于木材 - 有机 - 无机杂化复合材料的制备方法如下: 一、单体的预聚合: 向 90mL~100mL 四氢呋喃中加入 80g~140g 可聚合单体和硅烷偶联剂的混合物, 可聚合单体与硅烷偶联剂的摩尔比为 2~20 : 1, 然后加入可聚合单体和硅烷偶联剂混合物质量 0.3%~0.4% 的引发剂混合均匀后继续搅拌 15 分钟, 再在氮气保护、60℃ 的条件下聚合 70 分钟, 继续搅拌 10 分钟, 冷却至室温, 得到单体的预聚合冷却液;

二、稀溶胶的制备: 将 30~80g 有机硅醇烷、去离子水和盐酸的混合液溶于 20mL~30mL 的四氢呋喃中, 混合均匀, 然后加入单体的预聚合冷却液, 搅拌 15 分钟, 得到稀溶胶, 其中有机硅醇烷与去离子水的摩尔比为 0.5~70 : 1, 去离子水与盐酸的摩尔比为 0.05~25 : 1; 三、稀溶胶对木材的浸注: 将木材浸入到稀溶胶中, 在真空气度为 -0.08MPa 的条件下抽真空 20min, 再在 0.8MPa 的压力下加压 20min, 恢复常压, 得到浸注湿木材; 四、浸注湿木材的杂化聚合: 用铝箔纸或聚乙烯薄膜将浸注湿木材包覆, 然后于 30℃ 的条件下加热 48 小时, 再在 35℃ 条件下继续加热 48 小时, 剥除包覆木材的铝箔纸或聚乙烯薄膜, 最后将木材在 80℃~120℃ 烘箱内加热处理 10 小时, 即得木材 - 有机 - 无机杂化复合材料。

2. 根据权利要求 1 所述的木材 - 有机 - 无机杂化复合材料的制备方法, 其特征在于步骤一中所述可聚合单体是甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 -2- 羟基乙酯、苯乙烯、醋酸乙烯酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、烯丙基缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、聚马来酸 - 邻苯二甲酸 -1, 2- 丙二酯及聚马来酸 - 邻苯二甲酸 - 氧联二乙酯中的一种或其中几种的组合。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的木材 - 有机 - 无机杂化复合材料的制备方法, 其特征在于步骤一中所述硅烷偶联剂是 γ - 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三 (2- 甲氧基乙氧基) 硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、γ - 氨丙基三乙氧基硅烷、γ - 氨丙基甲基二乙氧基硅烷或 N-β (氨乙基) - γ - 氨丙基三甲氧基硅烷。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的木材 - 有机 - 无机杂化复合材料的制备方法, 其特征在于步骤一中所述引发剂是偶氮类引发剂或过氧化物引发剂。

5. 根据权利要求 4 所述的木材 - 有机 - 无机杂化复合材料的制备方法, 其特征在于所述偶氮类引发剂是偶氮二异丁腈或偶氮二异庚腈。

6. 根据权利要求 4 所述的木材 - 有机 - 无机杂化复合材料的制备方法, 其特征在于所述过氧化物引发剂是过氧化苯甲酰、过氧化十二酰、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二环己酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化特戊酸特丁酯、过氧化氢二异丙苯或叔丁基过氧化氢。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的木材 - 有机 - 无机杂化复合材料的制备方法, 其特征在于步骤二中所述有机硅醇烷是正硅酸乙酯。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的木材 - 有机 - 无机杂化复合材料的制备方法, 其特征在于步骤二中所述盐酸的质量浓度为 38%。

## 木材 - 有机 - 无机杂化复合材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种复合材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 木材作为一种天然可再生的生物质复合材料,有着独特的天然多孔结构(赋予其高的强重比)、美丽花纹和良好的环境学特性,可被广泛用于家具、装饰、交通和建筑等领域,自古以来就深受人们的喜爱。但木材受环境影响,易干缩湿胀致尺寸不稳,易受菌虫侵蚀致腐朽降解,易受火焰吞噬致燃烧降解,易受气候影响致风蚀光解等,耐久性大大降低;尤其近些年,随着天然优质木材的急剧减少,大量人工林木材材质低劣,力学性能差,致使木材应用受到大幅限制。为改善木材、尤其低质木材的性能以拓宽其应用范围和提高附加值,各种木材—有机聚合物复合材料和木材—无机复合材料应运而生。

[0003] 木材—有机聚合物复合材料,通常是借助木材的天然多孔结构作为模板,将乙烯类或丙烯酸类可聚合小分子单体如甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(St)、醋酸乙烯酯(VAc)、丙烯腈、丙烯酰胺或低分子聚合物如脲醛树脂、酚醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂及异氰酸酯树脂等浸注处理木材,在热催化作用下聚合制得的木材—聚合物复合材料。该类复合材料可明显改善木材的力学性能,但由于单体价格昂贵、毒性较高、易于挥发、转化率低、与木材基质作用力微弱及各种低分子聚合物固化后期仍释放甲醛有毒物质等缺点致使操作不安全,污染环境,复合材料耐久性差,性价比低,应用范围受到限制。

[0004] 而木材—无机复合材料通常是采用双剂扩散法将两种可溶性无机化合物浸入到木材中,通过化学反应于木材细胞腔或壁中原位沉积形成不溶性无机物,或利用溶胶—凝胶方法将无机化合物如氧化硅、氧化铝等的前躯体浸注入木材多孔结构中,借助木材细胞壁中的结合水或外加水分在酸或碱的催化作用下使溶质水解、醇解原位生成无机化合物,从而最终制得木材—无机复合材料。该复合材料可明显改善木材的热稳定性、尺寸稳定性、防腐性能、耐候性等,但力学性能差,且复合材料制备过程中,存在多余溶剂回收难、污染环境,有机前躯体水解缩聚慢、不稳定等缺点,同样影响了木材的进一步拓展应用。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是为了解决现有方法制备的木质复合材料耐久性差、力学性能差的问题,提供了一种木材 - 有机 - 无机杂化复合材料的制备方法。

[0006] 本发明木材 - 有机 - 无机杂化复合材料的制备方法如下:一、单体的预聚合:向 90ml~100ml 四氢呋喃中加入 80g~140g 可聚合单体和硅烷偶联剂的混合物,可聚合单体与硅烷偶联剂的摩尔比为 2~20 : 1,然后加入可聚合单体和硅烷偶联剂混合物质量 0.3%~0.4% 的引发剂混合均匀后继续搅拌 15 分钟,再在氮气保护、60℃的条件下聚合 70 分钟,继续搅拌 10 分钟,冷却至室温,得到单体的预聚合冷却液;二、稀溶胶的制备:将 30~80g 有机硅醇烷、去离子水和盐酸的混合液溶于 20ml~30ml 的四氢呋喃中,混合均匀,然后加入单体的预聚合冷却液,搅拌 15 分钟,得到稀溶胶,其中有机硅醇烷与去离子水的

摩尔比为 0.5~70 : 1, 去离子水与盐酸的摩尔比为 0.05~25 : 1;三、稀溶胶对木材的浸注:将木材浸入到稀溶胶中,在真空中度为 -0.08MPa 的条件下抽真空 20min,再在 0.8MPa 的压力下加压 20min,恢复常压,得到浸注湿木材;四、浸注湿木材的杂化聚合:用铝箔纸或聚乙烯薄膜将浸注湿木材包覆,然后于 30℃ 的条件下加热 48 小时,再在 35℃ 条件下继续加热 48 小时,剥除包覆木材的铝箔纸或聚乙烯薄膜,最后将木材在 80℃ ~120℃ 烘箱内加热处理 10 小时,即得木材 - 有机 - 无机杂化复合材料;步骤一中所述可聚合单体是甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸丁酯(BMA)、甲基丙烯酸 -2- 羟基乙酯(HEMA)、苯乙烯(St)、醋酸乙烯酯(VAc)、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDMA)、四甘醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)、烯丙基缩水甘油醚(AGE)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、聚马来酸 - 邻苯二甲酸 -1,2- 丙二酯及聚马来酸 - 邻苯二甲酸 - 氧联二乙酯中的一种或其中几种的组合;步骤一中所述硅烷偶联剂是 γ - 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)、乙烯基三甲氧基硅烷(SG-Si 171)、乙烯基三(2- 甲氧基乙氧基)硅烷(SG-Si 172)、乙烯基三乙氧基硅烷(SG-Si 151)、γ - 氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)、γ - 氨丙基甲基二乙氧基硅烷(SG-Si902) 或 N-β (氨乙基) - γ - 氨丙基三甲氧基硅烷(SG-Si900(SG-Si 1122));步骤一中所述引发剂是偶氮类引发剂或过氧化物引发剂;所述偶氮类引发剂是偶氮二异丁腈(AIBN)或偶氮二异庚腈(ABVN);所述过氧化物引发剂是过氧化苯甲酰(BPO)、过氧化十二酰(LPO)、过氧化二碳酸二异丙酯(IPP)、过氧化二碳酸二环己酯(DCPD)、过氧化苯甲酸叔丁酯(TBPB)、过氧化特戊酸特丁酯(BPPD)、过氧化氢二异丙苯(DIP)或叔丁基过氧化氢(TBHP);步骤二中所述有机硅醇烷是正硅酸乙酯(TEOS);步骤二中所述盐酸的质量浓度为 38%。

[0007] 本发明制备的木材 - 有机 - 无机杂化复合材料具有较高的强重比,其硬度、耐磨性、抗弯强度、弹性模量、顺纹抗压强度等力学性能较木材最高可提高 5 倍;尺寸稳定性、防腐性能较木材可提高 50~70% 以上。此外,耐久性试验表明其热稳定性、耐候性也较木材得到明显改善。

## 附图说明

[0008] 图 1 是具体实施方式十三制备木材 - 有机 - 无机杂化复合材料的电镜(SEM) 观测图;图 2 是图 1 所对应的 X- 射线能谱扫描图。图 3 是具体实施方式十四制备木材 - 有机 - 无机杂化复合材料的电镜(SEM) 观测图;图 4 是图 3 所对应的 X- 射线能谱扫描图。

## 具体实施方式

[0009] 本发明技术方案不局限于以下所列举具体实施方式,还包括各具体实施方式间的任意组合。

[0010] 具体实施方式一:本实施方式中木材 - 有机 - 无机杂化复合材料的制备方法如下:一、单体的预聚合:向 90ml~100ml 四氢呋喃中加入 80g~140g 可聚合单体和硅烷偶联剂的混合物,可聚合单体与硅烷偶联剂的摩尔比为 2~20 : 1,然后加入可聚合单体和硅烷偶联剂混合物质量 0.3%~0.4% 的引发剂混合均匀后继续搅拌 15 分钟,再在氮气保护、60℃ 的条件下聚合 70 分钟,继续搅拌 10 分钟,冷却至室温,得到单体的预聚合冷却液;二、稀溶胶的制备:将 30~80g 有机硅醇烷、去离子水和盐酸的混合液溶于 20ml~30ml 的四氢呋喃中,混合

均匀,然后加入单体的预聚合冷却液,搅拌 15 分钟,得到稀溶胶,其中有机硅醇烷与去离子水的摩尔比为 0.5~70 : 1, 去离子水与盐酸的摩尔比为 0.05~25 : 1;三、稀溶胶对木材的浸注:将木材浸入到稀溶胶中,在真空度为 -0.08MPa 的条件下抽真空 20min,再在 0.8MPa 的压力下加压 20min,恢复常压,得到浸注湿木材;四、浸注湿木材的杂化聚合:用铝箔纸或聚乙烯薄膜将浸注湿木材包覆,然后于 30℃ 的条件下加热 48 小时,再在 35℃ 条件下继续加热 48 小时,剥除包覆木材的铝箔纸或聚乙烯薄膜,最后将木材在 80℃ ~120℃ 烘箱内加热处理 10 小时,即得木材 - 有机 - 无机杂化复合材料。

[0011] 本实施方式步骤一单体的预聚合中采用直接加热的方式引发单体的预聚合。

[0012] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同的是步骤一中所述可聚合单体是甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸丁酯(BMA)、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯(HEMA)、苯乙烯(St)、醋酸乙烯酯(VAc)、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDMA)、四甘醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)、烯丙基缩水甘油醚(AGE)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、聚马来酸-邻苯二甲酸-1,2-丙二酯及聚马来酸-邻苯二甲酸-氧联二乙酯中的一种或其中几种的组合。其它与具体实施方式一相同。

[0013] 本实施方式中所述可聚合单体是组合物时,各成分间为任意比。

[0014] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式一或二之一不同的是步骤一中所述硅烷偶联剂是  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)、乙烯基三甲氧基硅烷(SG-Si 171)、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷(SG-Si 172)、乙烯基三乙氧基硅烷(SG-Si 151)、 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)、 $\gamma$ -氨丙基甲基二乙氧基硅烷(SG-Si902)或 N- $\beta$ (氨乙基)- $\gamma$ -氨丙基三甲氧基硅烷(SG-Si900(SG-Si 1122))。其它与具体实施方式一或二之一相同。

[0015] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式一或二之一不同的是步骤一中所述引发剂是偶氮类引发剂或过氧化物引发剂。其它与具体实施方式一或二之一相同。

[0016] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式四不同的是所述偶氮类引发剂是偶氮二异丁腈(AIBN)或偶氮二异庚腈(ABVN)。其它与具体实施方式四相同。

[0017] 具体实施方式六:本实施方式与具体实施方式四不同的是所述过氧化物引发剂是过氧化苯甲酰(BPO)、过氧化十二酰(LPO)、过氧化二碳酸二异丙酯(IPP)、过氧化二碳酸二环己酯(DCPD)、过氧化苯甲酸叔丁酯(TBPB)、过氧化特戊酸特丁酯(BPPD)、过氧化氢二异丙苯(DIP)或叔丁基过氧化氢(TBHP)。其它与具体实施方式四相同。

[0018] 本实施方式中所述过氧化物引发剂是组合物时,各成分间为任意比。

[0019] 具体实施方式七:本实施方式与具体实施方式一或二之一不同的是步骤二中所述有机硅醇烷是正硅酸乙酯(TEOS)。其它与具体实施方式一或二之一相同。

[0020] 具体实施方式八:本实施方式与具体实施方式一或二之一不同的是步骤二中所述盐酸的质量浓度为 38%。其它与具体实施方式一或二之一相同。

[0021] 具体实施方式九:本实施方式中木材 - 有机 - 无机杂化复合材料的制备方法如下:一、单体的预聚合:向 90ml 四氢呋喃中加入 80g~140g 可聚合单体和硅烷偶联剂的混合物,可聚合单体与硅烷偶联剂的摩尔比为 2 : 1,然后加入可聚合单体和硅烷偶联剂混合物质量 0.3%~0.4% 的引发剂混合均匀后继续搅拌 15 分钟,再在氮气保护、60℃ 的条件下聚合 70

分钟,继续搅拌 10 分钟,冷却至室温,得到单体的预聚合冷却液;二、稀溶胶的制备:将 30g 有机硅醇烷、去离子水和盐酸的混合液溶于 20ml~30ml 的四氢呋喃中,混合均匀,然后加入单体的预聚合冷却液,搅拌 15 分钟,得到稀溶胶,其中有机硅醇烷与去离子水的摩尔比为 0.5 : 1, 去离子水与盐酸的摩尔比为 0.05 : 1;三、稀溶胶对木材的浸注:将木材浸入到稀溶胶中,在真空度为 -0.08MPa 的条件下抽真空 20min,再在 0.8MPa 的压力下加压 20min,恢复常压,得到浸注湿木材;四、浸注湿木材的杂化聚合:用铝箔纸或聚乙烯薄膜将浸注湿木材包覆,然后于 30℃ 的条件下加热 48 小时,再在 35℃ 条件下继续加热 48 小时,剥除包覆木材的铝箔纸或聚乙烯薄膜,最后将木材在 80℃ 烘箱内加热处理 10 小时,即得木材-有机-无机杂化复合材料。

[0022] 具体实施方式十:本实施方式中木材-有机-无机杂化复合材料的制备方法如下:一、单体的预聚合:向 98ml 四氢呋喃中加入 80g~140g 可聚合单体和硅烷偶联剂的混合物,可聚合单体与硅烷偶联剂的摩尔比为 20 : 1,然后加入可聚合单体和硅烷偶联剂混合物质量 0.3%~0.4% 的引发剂混合均匀后继续搅拌 15 分钟,再在氮气保护、60℃ 的条件下聚合 70 分钟,继续搅拌 10 分钟,冷却至室温,得到单体的预聚合冷却液;二、稀溶胶的制备:将 80g 有机硅醇烷、去离子水和盐酸的混合液溶于 20ml~30ml 的四氢呋喃中,混合均匀,然后加入单体的预聚合冷却液,搅拌 15 分钟,得到稀溶胶,其中有机硅醇烷与去离子水的摩尔比为 70 : 1, 去离子水与盐酸的摩尔比为 25 : 1;三、稀溶胶对木材的浸注:将木材浸入到稀溶胶中,在真空度为 -0.08MPa 的条件下抽真空 20min,再在 0.8MPa 的压力下加压 20min,恢复常压,得到浸注湿木材;四、浸注湿木材的杂化聚合:用铝箔纸或聚乙烯薄膜将浸注湿木材包覆,然后于 30℃ 的条件下加热 48 小时,再在 35℃ 条件下继续加热 48 小时,剥除包覆木材的铝箔纸或聚乙烯薄膜,最后将木材在 120℃ 烘箱内加热处理 10 小时,即得木材-有机-无机杂化复合材料。

[0023] 具体实施方式十一:本实施方式中木材-有机-无机杂化复合材料的制备方法如下:一、单体的预聚合:向 95ml 四氢呋喃中加入 100g 可聚合单体和硅烷偶联剂的混合物,可聚合单体与硅烷偶联剂的摩尔比为 10 : 1,然后加入可聚合单体和硅烷偶联剂混合物质量 0.3%~0.4% 的引发剂混合均匀后继续搅拌 15 分钟,再在氮气保护、60℃ 的条件下聚合 70 分钟,继续搅拌 10 分钟,冷却至室温,得到单体的预聚合冷却液;二、稀溶胶的制备:将 50g 有机硅醇烷、去离子水和盐酸的混合液溶于 20ml~30ml 的四氢呋喃中,混合均匀,然后加入单体的预聚合冷却液,搅拌 15 分钟,得到稀溶胶,其中有机硅醇烷与去离子水的摩尔比为 50 : 1, 去离子水与盐酸的摩尔比为 20 : 1;三、稀溶胶对木材的浸注:将木材浸入到稀溶胶中,在真空度为 -0.08MPa 的条件下抽真空 20min,再在 0.8MPa 的压力下加压 20min,恢复常压,得到浸注湿木材;四、浸注湿木材的杂化聚合:用铝箔纸或聚乙烯薄膜将浸注湿木材包覆,然后于 30℃ 的条件下加热 48 小时,再在 35℃ 条件下继续加热 48 小时,剥除包覆木材的铝箔纸或聚乙烯薄膜,最后将木材在 100℃ 烘箱内加热处理 10 小时,即得木材-有机-无机杂化复合材料。

[0024] 具体实施方式十二:本实施方式中木材-有机-无机杂化复合材料的制备方法如下:一、单体的预聚合:向 100ml 四氢呋喃中加入 80g~140g 可聚合单体和硅烷偶联剂的混合物,可聚合单体与硅烷偶联剂的摩尔比为 15 : 1,然后加入可聚合单体和硅烷偶联剂混合物质量 0.3%~0.4% 的引发剂混合均匀后继续搅拌 15 分钟,再在氮气保护、60℃ 的条件下

聚合 70 分钟,继续搅拌 10 分钟,冷却至室温,得到单体的预聚合冷却液;二、稀溶胶的制备:将 60g 有机硅醇烷、去离子水和盐酸的混合液溶于 20ml~30ml 的四氢呋喃中,混合均匀,然后加入单体的预聚合冷却液,搅拌 15 分钟,得到稀溶胶,其中有机硅醇烷与去离子水的摩尔比为 3 : 1, 去离子水与盐酸的摩尔比为 1 : 1;三、稀溶胶对木材的浸注:将木材浸入到稀溶胶中,在真空度为 -0.08MPa 的条件下抽真空 20min,再在 0.8MPa 的压力下加压 20min,恢复常压,得到浸注湿木材;四、浸注湿木材的杂化聚合:用铝箔纸或聚乙烯薄膜将浸注湿木材包覆,然后于 30℃ 的条件下加热 48 小时,再在 35℃ 条件下继续加热 48 小时,剥除包覆木材的铝箔纸或聚乙烯薄膜,最后将木材在 110℃ 烘箱内加热处理 10 小时,即得木材-有机-无机杂化复合材料。

[0025] 具体实施方式十三:本实施方式中木材-有机-无机杂化复合材料的制备方法如下:一、单体的预聚合:向 100ml 四氢呋喃中加入 76g 甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、15g γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570) 和 0.3g 偶氮二异丁腈(AIBN),搅拌 15 分钟,再在氮气保护、60℃ 的条件下聚合 70 分钟,继续搅拌 10 分钟,冷却至室温,得到单体的预聚合冷却液;二、稀溶胶的制备:将 35g 正硅酸乙酯(TEOS)、3g 去离子水和 0.5g 质量浓度为 38% 的盐酸溶于 20ml 的四氢呋喃中,混合均匀,然后加入单体的预聚合冷却液,搅拌 15 分钟,得到稀溶胶;三、稀溶胶对木材的浸注:将木材浸入到稀溶胶中,在真空度为 -0.08MPa 的条件下抽真空 20min,再在 0.8MPa 的压力下加压 20min,恢复常压,得到浸注湿木材;四、浸注湿木材的杂化聚合:用铝箔纸或聚乙烯薄膜将浸注湿木材包覆,然后于 30℃ 的条件下加热 48 小时,再在 35℃ 条件下继续加热 48 小时,剥除包覆木材的铝箔纸或聚乙烯薄膜,最后将木材在 115℃ ~120℃ 烘箱内加热处理 10 小时,即得木材-有机-无机杂化复合材料。

[0026] 由图 1 可清晰地观测到杂化聚合物以微球网状交联的独特形式存在于大导管腔中,而以实体填充的形式存在于细小纤维腔中;但无论哪种存在形式,杂化聚合物与木材细胞壁基质紧密相连,显示了良好的界面相互作用力。这种微球网状交联与实体填充共同存在的独特结构形式有望赋予木材更高的强重比和独特功能,在结构和功能材料领域均具有潜在且广泛的应用价值。

[0027] 由图 2 可清晰观测到木材-有机-无机杂化复合材料中来自于原始材料中的有机硅醇烷和硅烷偶联剂的 Si 元素的存在,间接证明该复合材料中存在有机-无机杂化成分。表 1 表明通过 X-射线能谱扫描检测该 SEM 观测图(图 1)中的 Si 元素重量百分含量为 9.38%;原子百分含量为 4.72%。由图 2 和表 1 定性和定量证明了该复合材料中存在的有机-无机杂化成分。

[0028] 表 1

元素	质量百分含量(Wt%)	原子百分含量(At%)
C K	51.62	60.79
O K	39.01	34.49
Si K	09.38	04.72

具体实施方式十四:本实施方式中木材-有机-无机杂化复合材料的制备方法如下:一、单体的预聚合:将 120g 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、18g γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570) 和 0.48g 偶氮二异丁腈(AIBN) 加入到 90ml 四氢呋喃中,搅拌 15 分钟,再在氮气保护、60℃ 的条件下聚合 70 分钟,继续搅拌 10 分钟,冷却至室温,得到单体的预聚合冷却

液；二、稀溶胶的制备：将 70g 正硅酸乙酯(TEOS)、4g 去离子水和 1g 质量浓度为 38% 的盐酸溶于 30ml 的四氢呋喃中，混合均匀，然后加入单体的预聚合冷却液，搅拌 15 分钟，得到稀溶胶；三、稀溶胶对木材的浸注：将木材浸入到稀溶胶中，在真空度为 -0.08MPa 的条件下抽真空 20min，再在 0.8MPa 的压力下加压 20min，恢复常压，得到浸注湿木材；四、浸注湿木材的杂化聚合：用铝箔纸或聚乙烯薄膜将浸注湿木材包覆，然后于 30℃ 的条件下加热 48 小时，再在 35℃ 条件下继续加热 48 小时，剥除包覆木材的铝箔纸或聚乙烯薄膜，最后将木材在 80℃ 烘箱内加热处理 10 小时，即得木材-有机-无机杂化复合材料。

[0029] 由图 3 可清晰地观测到杂化聚合物多以半填充的独特形式存在于大导管腔和细小纤维腔中，杂化聚合物仅部分与木材细胞壁基质紧密相连；该木材-有机-无机杂化复合材料部分保持了木材所特有的多孔结构。此独特多孔结构有望赋予该杂化复合材料更高的强重比，在结构材料领域将具有潜在且广泛的应用价值。

[0030] 由图 4 可清晰观测到该木材-有机-无机杂化复合材料中来自于原始材料中的有机硅醇烷和硅烷偶联剂的 Si 元素的存在，间接证明该复合材料中存在有机-无机杂化成分。表 2 表明通过 X-射线能谱扫描检测该 SEM 观测图(图 3) 中的 Si 元素重量百分含量为 5.08%；原子百分含量为 2.47%。由图 3 和表 2 定性和定量证明了该复合材料中存在的有机-无机杂化成分。

[0031] 具体实施方式十三显示的图 1 和具体实施方式十四显示的图 3 的结构差异则主要取决于可聚合单体自身的结构和性质差异；而硅(Si)元素含量不同，则取决于原料用量差异。

[0032] 表 2

元素	质量百分含量(Wt%)	原子百分含量(At%)
C K	58.13	66.12
O K	36.78	31.41
Si K	05.08	02.47

具体实施方式十五：本实施方式中木材-有机-无机杂化复合材料的制备方法如下：一、单体的预聚合：将 100g 苯乙烯(St)、20g γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570) 和 0.42g 偶氮二异丁腈(AIBN) 加入到 100ml 四氢呋喃中，搅拌 15 分钟，再在氮气保护、60℃ 的条件下聚合 70 分钟，继续搅拌 10 分钟，冷却至室温，得到单体的预聚合冷却液；二、稀溶胶的制备：将 50g 正硅酸乙酯(TEOS)、3.5g 去离子水和 0.8g 质量浓度为 38% 的盐酸溶于 25ml 的四氢呋喃中，混合均匀，然后加入单体的预聚合冷却液，搅拌 15 分钟，得到稀溶胶；三、稀溶胶对木材浸注：将木材浸入到稀溶胶中，在真空度为 -0.08MPa 的条件下抽真空 20min，再在 0.8MPa 的压力下加压 20min，恢复常压，得到浸注湿木材；四、浸注湿木材的杂化聚合：用铝箔纸或聚乙烯薄膜将木材包覆，然后于 30℃ 的条件下加热 48 小时，再在 35℃ 条件下继续加热 48 小时，剥除包覆木材的铝箔纸或聚乙烯薄膜，最后将木材在 80℃ 烘箱内加热处理 10 小时，即得木材-有机-无机杂化复合材料。

[0033] 对具体实施方式十三制备的木材-有机-无机杂化复合材料(表中用 a 表示)、具体实施方式十四制备的木材-有机-无机杂化复合材料(表中用 b 表示)和具体实施方式十五制备的木材-有机-无机杂化复合材料(表中用 c 表示)与素材(未经任何处理的木材)进行性能检测，试验结果如下表所示：

表 3

性能 实施例	顺纹抗压强度		抗弯强度		弹性模量		硬度	
	性能值 /MPa	提高 倍数	性能值 /MPa	提高 倍数	性能值 /MPa	提高 倍数	性能值 /MPa	提高倍 数
素材	42.1	—	57.47	—	4314.92	—	893	—
a	125.8	1.99	108.46	0.89	9742.53	1.26	4628	4.18
b	88.6	1.10	99.30	0.73	9207.29	1.13	5192	4.81
c	68.3	0.62	82.81	0.44	8081.11	0.87	4757	4.33

表 4

性能 实施例	耐磨性		尺寸稳定性			防腐性能		
	质量损 耗/g	提高 倍数	浸水1天 后的抗 吸水率 /%	—	浸水1 天后的 抗胀率 /%	—	失重率 /%	提高倍 数
素材	1.3123	—	—	—	—	—	79.28	—
a	0.4448	0.66	91.11%	—	88.3%	—	6.05	92.37%
b	0.42	0.68	83.69%	—	69.8%	—	18.33	76.88%
c	0.5843	0.55	79.26%	—	53.6%	—	30.16	61.96

由表 3、表 4 看出采用具体实施方式十三、十四和十五制备的木材 - 有机 - 无机杂化复合材料均具有较高的强重比, 其硬度、耐磨性、抗弯强度、弹性模量、顺纹抗压强度等力学性能较木材最高可提高 5 倍; 尺寸稳定性、防腐性能较木材可提高 50~70% 以上。此外, 耐久性试验表明其热稳定性、耐候性也较木材得到明显改善。

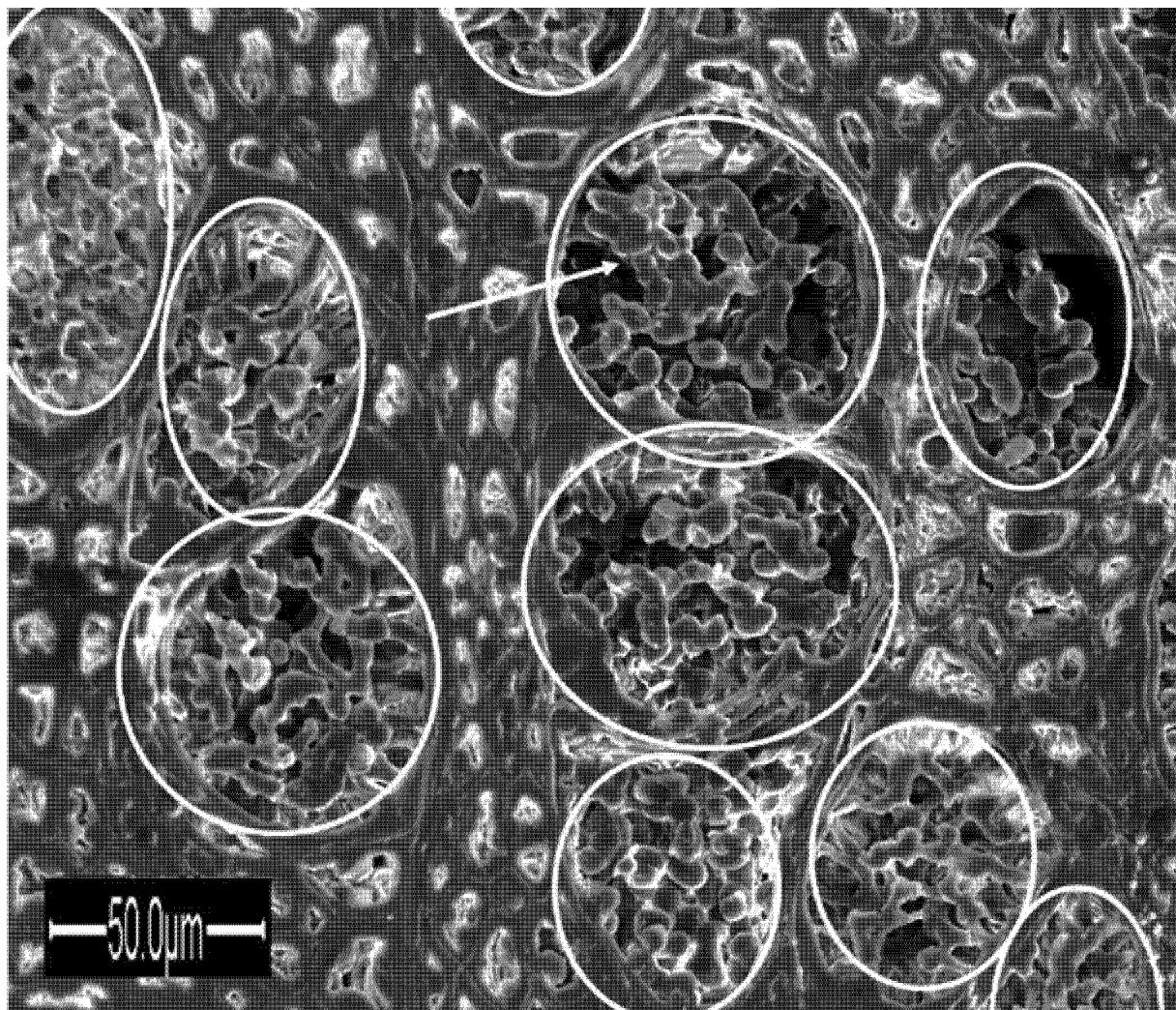


图 1

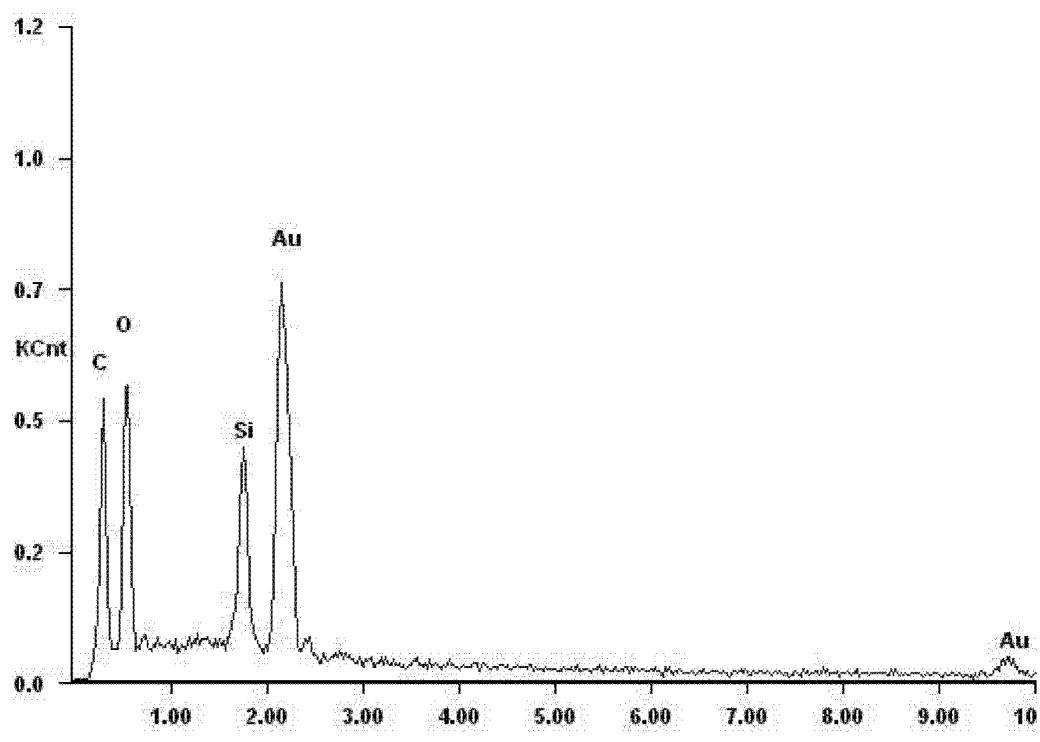


图 2

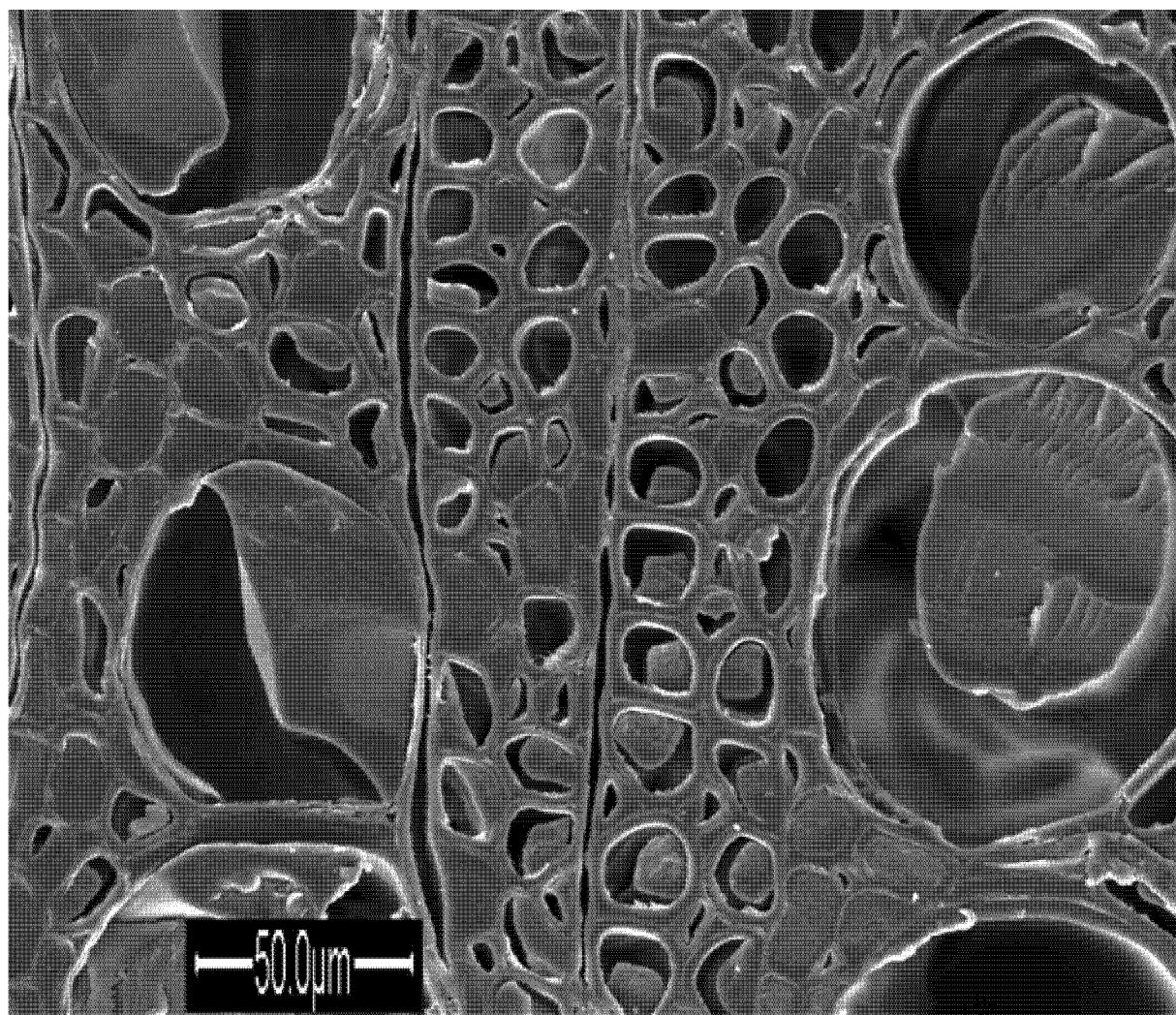


图 3

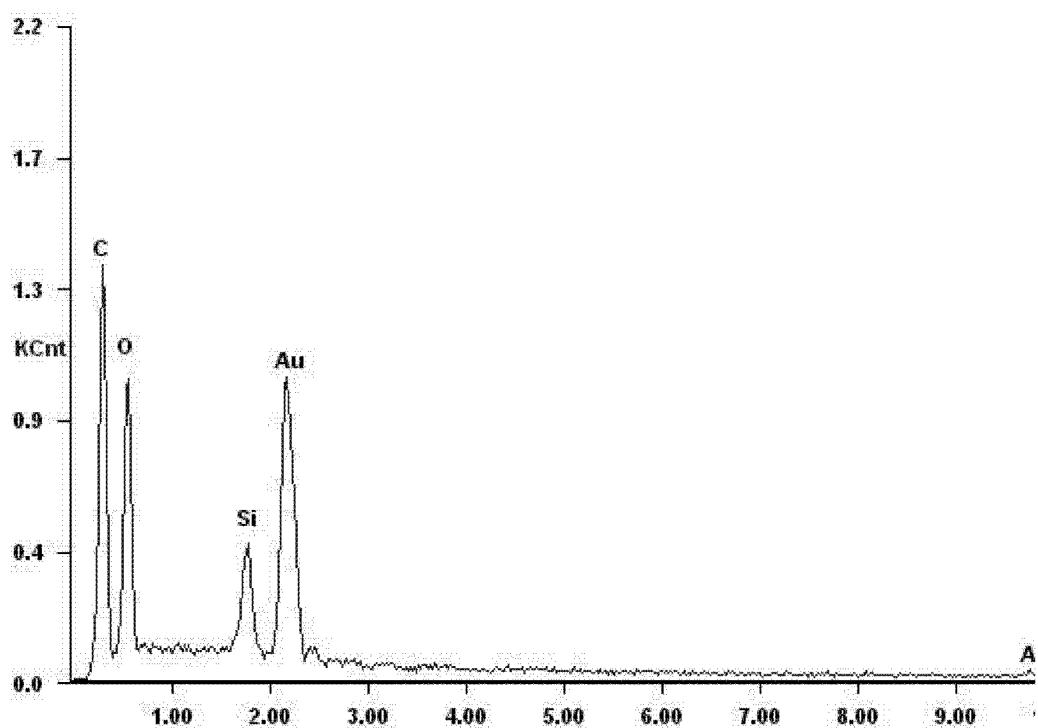


图 4