

乳化石蜡/硅烷木材防水剂的制备及性能

董迎, 王玉娇, 王望, 曹金珍

(北京林业大学木质材料科学与应用教育部重点实验室, 北京 100083)

摘要: 为确定石蜡/硅烷木材防水剂的制备工艺, 采用正交试验法, 考察硅烷直链烷基链长、石蜡/硅烷比例、表面活性剂 HLB 值和含量四个因素对防水剂稳定性和粒径的影响, 并探究不同配比石蜡/硅烷防水剂处理样的防水效果。结果表明, 表面活性剂用量 6%、HLB 值为 13.5, 配制石蜡/硅烷为 2:1 的石蜡/十二烷基甲氧基硅烷乳液, 乳液平均粒径 195.7 nm, 稳定性等级达到 1 级, 用于木材试样疏水改性的 384 h 防水效率达 27.3%。

关键词: 木材; 石蜡; 硅烷; 乳液; 防水剂; 改性; 稳定性

中图分类号: S781.7; S785 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654 (2018) 04-0018-04

Preparation and Properties of Emulsified Water Repellent Made from Paraffin Wax and Silane for Wood Modification

DONG Ying, WANG Yu-jiao, WANG Wang, CAO Jin-zhen

(Key Laboratory of Wooden Material Science and Application, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to develop formulations of paraffin wax/silane emulsion for wood modification, an orthogonal test was designed to determine the effect of alkoxy silane chain length and ratio of wax to silane. This test also studied hydrophile-lipophile balance (HLB) value and content of surfactant on stability and particle size of the paraffin wax/silane emulsion. Moreover, water repellent efficiency of wood samples treated with different paraffin wax/silane emulsions was also determined.

The results indicated that the optimal emulsion formulation was found with 2:1 ratio of wax to silane as well as 13.5 of the HLB value and 6% of the surfactant content. The emulsion reached stability grade 1 with 195.7 nm average particle size and 27.3% water repellent efficiency of the wood samples achieved after 384 h immersion.

Key words: wood; paraffin wax; silane; emulsion; water repellent; modification; stability

作为一种生物质材料, 木材中含有大量的亲水基团, 因而易受环境中水分的影响, 出现干缩湿胀、变形开裂等问题, 故需使用防水剂处理。

常用的木材防水剂包括: 石蜡乳液、氟化物和硅胶等^[1-3], 其中石蜡乳液最为经济有效。但木材作为一种强极性的材料, 与非极性的石蜡之间结合作用弱; 此外, 石蜡分子量较大, 难以进入木材细胞壁, 因此, 对木材尺寸稳定性的提高, 有一定局限性。

为解决上述问题, 可以在石蜡乳液中添加直链烷基烷氧基硅烷成分。硅烷类防水剂可进入到木材细胞壁中, 通过增容的方式提高木材尺寸稳定性。此外, 直链烷基烷氧基硅烷的直链烷基, 可较好地

收稿日期: 2017-11-02; 修改日期: 2018-06-08

基金项目: 国家林业局林业科技成果推广计划(林业专利 2017-3)“低粒径石蜡乳液防水剂技术推广应用”; 北京市大学生科研创新训练项目(S201710022041)“蜡基防水剂对防腐处理材耐候性的影响”。

作者简介: 董迎(1997—), 女, 北京林业大学材料科学与技术学院本科生。

责任作者: 王望, 男, 北京林业大学材料科学与技术学院讲师。

与石蜡物理结合, 其中的硅羟基也可通过水解, 与木材细胞壁中的羟基反应, 生成化学键, 克服石蜡无法与木材发生有效结合的缺点。

在以往的研究中, 一般有两种方法将硅烷引入木材: 一种是利用细胞壁中的吸着水, 使硅烷发生水解, 从而在木材细胞壁内部发生溶胶凝胶反应^[4]; 另一种是浸渍前先将硅烷进行水解^[5]。这两种方法均能显著降低木材的吸湿性, 提高木材的尺寸稳定性和防腐性能。但将硅烷和石蜡乳液复配使用的方法鲜有报道。

鉴于此, 笔者选用直链烷基烷氧基硅烷和石蜡制备乳液, 以乳液的形式, 将烷氧基硅烷和石蜡共同引入木材, 发挥协同作用, 并探讨了硅烷直链烷基链长、石蜡/硅烷比例、表面活性剂 HLB 值和用量等因子对石蜡/硅烷防水剂性能及防水效果的影响, 旨在木材的防水处理提供新方法与新思路。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 试材 南方松 (*Pinus spp.*) 板材: 3 050 mm × 140 mm × 25.4 mm, 将其锯切为 20 mm (T) × 20 mm (R) × 20 mm (L) 试样 60 个, 备用。

2) 试剂 乳液的油相: 58 号半精炼固体石蜡, 熔点 58~60 °C; 直链烷基甲氧基硅烷, 烷基链长分别选用甲基、丁基、辛基和十二烷基;

表面活性剂: ① 失水山梨醇单硬脂酸酯 (Span 60): 化学纯, 亲水亲油平衡值 (Hydrophile-Lipophile Balance, HLB) = 4.7; ② 聚氧乙烯 (20EO) 失水山梨醇单硬脂酸酯 (Tween 60): 化学纯, HLB=14.9。

Span 60 和 Tween 60 按不同比例混合, 得到 HLB 值范围在 11.5~14.5 的非离子型表面活性剂。

以上材料均外购。

1.2 试验仪器

JRJ300-SH 数显剪切乳化搅拌机, APV2000 高压均质机, Zeta Nano C 激光粒度仪, TDL-4 低速台式离心机。

1.3 试验方法

1.3.1 防水剂制备

石蜡/硅烷防水剂的制备流程如下:

将石蜡加热至 80 °C, 按照设定的比例, 加入特

定链长的直链烷基甲氧基硅烷 (石蜡/硅烷用量占乳液总量的 30%), 及表面活性剂, 搅拌均匀。加入 80 °C 的去离子水, 对混合物进行初乳化 5 min, 再导入高压均质机, 在 40 MPa 压力下均质 2 次, 最终制得石蜡乳液。

根据预试验结果, 采用正交试验 $L_{16}(4^4)$, 以石蜡/硅烷比例、表面活性剂 HLB 值、表面活性剂用量以及烷基链长为试验因子, 因子与水平列于表 1。

1.3.2 防水处理工艺

先将试样在 80 °C 下干燥至质量恒定, 随后采用传统真空-加压浸渍处理工艺: 真空度 -0.01 MPa, 45 min; 加压压力 2 MPa, 时间 90 min。浸渍完成后, 擦干试验表面水分, 并在 80 °C 下干燥至质量恒定。

1.4 性能检测

1.4.1 防水剂性能

1) 储存稳定性: 石蜡乳液在室温条件下静置 3 个月, 参照 GB/T 20623-2006 《建筑涂料用乳液》, 目测其稳定性。1 级: 未出现分层或可见颗粒; 2 级: 未出现分层, 但出现少量可见颗粒; 3 级: 初步出现分层现象; 4 级: 有明显分层。

2) 乳液粒径: 将石蜡乳液稀释至固含量为 2%, 测量乳液粒径, 测量范围 5~7 000 nm。

上述试验重复测试 3 次, 取均值。

1.4.2 防水效果

参照 GB/T 1934.1-2009 《木材吸水性测定方法》进行。首先将试样在 103 °C 下干燥至质量恒定 m_1 , 随后在去离子水中分别浸泡 6、48、384 h, 取出试样称量质量 m_n 。吸水率 (WAR) 和防水效率 (WRE) 计算:

$$WAR = (m_n - m_1) / m_1 \times 100$$

$$WRE = (WAR_c - WAR_m) / WAR_c \times 100$$

式中: m_n —经过 n 小时浸泡后试样的质量, g; WAR_m —处理样的吸水率, %; WAR_c —未处理样的吸水率, %。

重复测试 6 次, 结果取均值。

2 结果与讨论

2.1 乳液的稳定性与粒径

不同因素及水平的石蜡/硅烷乳液, 其稳定性与粒径测试结果列于表 1; 直观分析见图 1。

由表1可知,不同的石蜡/硅烷比、表面活性剂HLB值、表面活性剂用量和硅烷直链烷基链长,均对乳液的稳定性和粒径产生不同的影响。

表1 石蜡/硅烷乳液的稳定性与粒径

Tab.1 Stability and particle size of silane/wax emulsion

编号	石蜡:硅烷	HLB值	表面活性量/%	烷基链长	稳定性等级	粒径/nm
1	1:0.5	11.5	2	甲基	3	192.3
2	1:0.5	12.5	4	丁基	2	191.8
3	1:0.5	13.5	6	辛基	1	182.4
4	1:0.5	14.5	8	十二烷基	1	189.8
5	1:1	11.5	4	辛基	3	191.3
6	1:1	12.5	2	十二烷基	2	195.5
7	1:1	13.5	8	甲基	3	169.5
8	1:1	14.5	6	丁基	2	173.2
9	1:1.5	11.5	6	十二烷基	2	193.5
10	1:1.5	12.5	8	丁基	2	180.9
11	1:1.5	13.5	2	辛基	3	172.8
12	1:1.5	14.5	4	甲基	3	175.2
13	1:2	11.5	8	丁基	4	162.3
14	1:2	12.5	6	甲基	4	151.4
15	1:2	13.5	4	十二烷基	2	183.1
16	1:2	14.5	2	辛基	3	191.9

注:表面活性量以乳液总量为基准。

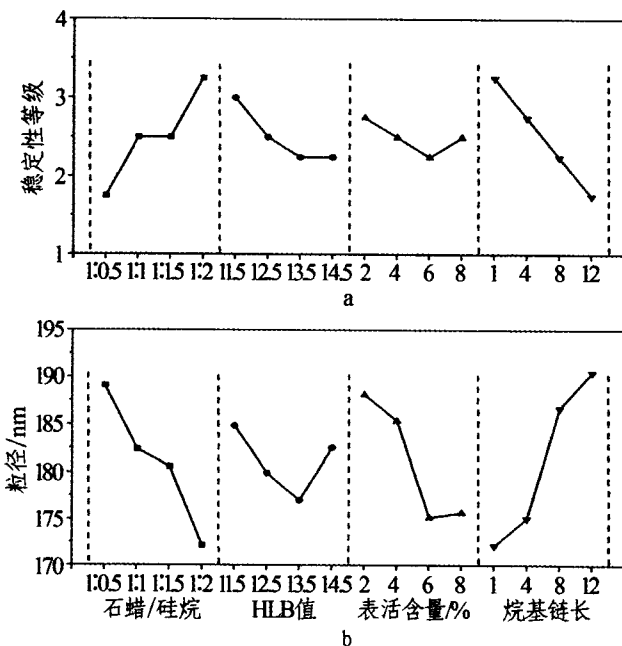


图1 乳液稳定性和粒径的直观分析

Fig.1 Stability and particle size of silane/wax emulsion

由图1a可知,随硅烷添加比例的减小和HLB值的增大,乳液的稳定性逐步上升;6%的表面活性

剂用量较有利于获得稳定的乳液;十二烷基甲氧基硅烷所制得的乳液稳定性最佳,而随着链长的变短,稳定性逐步下降。

根据直观分析,乳液稳定性较好的条件组合为:硅烷种类为十二烷基甲氧基硅烷;石蜡/硅烷配比为2:1;表面活性剂HLB值为13.5,用量为6%。

乳液粒径影响乳液在木材中的渗透。由图1b可知,随硅烷添加比例的增大,乳液平均粒径逐步减小,可见硅烷的加入有利于乳液平均粒径的下降;表活HLB值为13.5,用量为6%时,有利于获得平均粒径较小的乳液;而随着链长的增长,乳液粒径逐步增大,可见小分子的硅烷更有利于乳液整体平均粒径的减小。

根据直观分析,硅烷种类为甲基甲氧基硅烷、石蜡/硅烷配比为1:2、表面活性剂HLB值为13.5、表面活性剂用量为6%时,乳液粒径最小。

理想的石蜡/硅烷乳液应稳定且平均粒径较小,但本试验结果显示,最小的粒径和最稳定的效果并未同时出现。烷基链长和石蜡/硅烷比例对乳液稳定性的提高和平均粒径的降低有相反的作用,原因有待进一步研究。

将表面活性剂用量和HLB值分别固定为6%和13.5,探究不同硅烷烷基链长和添加比例对乳液和木材防水效果的影响,以确定较佳的乳液制备条件。

2.2 乳液处理材的防水效果

不同石蜡/硅烷乳液制备条件、乳液性能和处理样增重率的测试结果,列于表2。

表2 乳液制备条件、乳液性能和处理样增重率

Tab.2 Preparation parameter and properties of emulsions and weight percent gain of modified wood samples

组别	石蜡:硅烷	烷基链长	稳定性等级	粒径/nm	增重率/%
对照	3:0	-	1	200.2	4.52
	0:3	辛基	-	溶胶状态	5.01
	0:3	十二烷基	-	溶胶状态	4.78
试验	1:0.5	辛基	1	189.4	4.43
	1:1.0	辛基	1	175.4	4.40
	1:2.0	辛基	2	162.3	4.01
	1:0.5	十二烷基	1	195.7	4.45
	1:1.0	十二烷基	1	182.3	4.59
	1:2.0	十二烷基	2	169.4	3.89

由表 2 可见,不同粒径的乳液处理样的增重率相差不大,但随着乳液稳定性的下降,增重率有所降低。

不同防水乳液的处理样,浸泡不同时间后的防水效率,如图 2 所示。

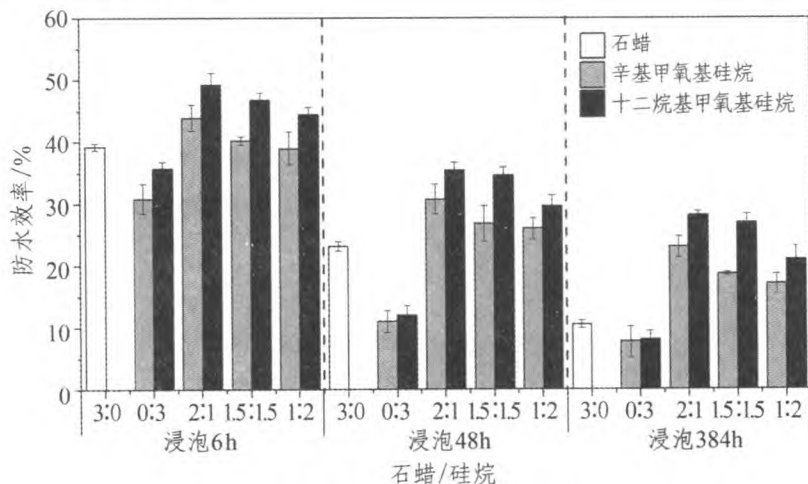


图 2 处理材浸泡不同时间后的防水效率
Fig.2 Water repellent efficiency of modified wood samples after 6 h, 48 h and 384 h immersion

对照组中,仅用辛基甲氧基硅烷和十二烷基甲氧基硅烷处理,浸泡 6 h 后试样的防水效率分别为 30.87%和 35.70%,说明十二烷基甲氧基硅烷的疏水性略优,可能是由于前者具有更长的疏水基团所致。而随浸泡时间延长,仅用硅烷处理的试样的防水效率迅速下降,原因是随浸泡时间的延长,甲氧基硅烷与木材之间所形成的 Si-O-C 键发生水解,甚至有部分重新水解的硅烷溶胶发生流失。

用石蜡/硅烷乳液浸渍处理样的防水效率,特别是长期防水效率,明显优于单一的硅烷溶胶浸渍处理材和石蜡乳液处理样,浸泡 384 h 后防水效率仍达 27.3%,而仅用辛基甲氧基硅烷、十二烷基甲氧基硅烷和石蜡处理的试样,防水效率则分别降至 7.7%、8.02%和 10.57%。原因是硅烷与木材上的羟基发生反应,生成 Si-O-C 的化合键,且其暴露在外的直链烷基极性高,能更好地与破乳的石蜡附着在一起。石蜡附着在硅烷-木材化学结合结构的外面,在一定程度上有效地阻止了在水分浸泡过程中 Si-O-C 键与水的接触,减少了硅烷的流失和进一步水解,体现了两者的协同作用。

对比不同烷基链长的石蜡/硅烷乳液的防水效果

发现,十二烷基甲氧基硅烷与石蜡共同制备乳液的防水效果较优。一方面是十二烷基甲氧基硅烷的疏水性要高于辛基甲氧基硅烷,另一方面是十二烷基甲氧基硅烷中烷基链与石蜡的结合能力更强。

尽管随硅烷添加比例的增大,乳液的粒径有所减小,但木材的防水效果却呈现逐渐减弱。说明与粒径对乳液渗透性的影响相比,石蜡含量是影响木材疏水性的关键性因素。

综上所述,确定石蜡/硅烷木材防水剂较佳的制备条件为:硅烷种类选用十二烷基甲氧基硅烷;石蜡/硅烷配比 2:1;表面活性剂 HLB 值 13.5;表面活性剂用量 6%。

3 结论

1) 本试验条件下,表面活性剂用量 6%、HLB 值 13.5,配制石蜡/硅烷为 2:1 的石蜡/十二烷基甲氧基硅烷乳液,平均粒径 195.7 nm,稳定性等级达到 1 级,可用于木材的疏水改性。

2) 此条件下制备的石蜡/硅烷乳液可有效的提高南方松木材的防水性,6 h 防水效率可达 48.9%,384 h 防水效率仍达 27.3%。

3) 下一步将开展石蜡/硅烷乳液在不同树种木材中的渗透研究,及户外实际应用效果检测。

参考文献:

- [1] Pizzi A. Extend durability by chemical fixation of unsaturated waxes as wood surface finishes[J]. Holz als Roh- und Werkstoff, 1992, 50(3): 122-122.
- [2] Evans P D, Wingatehill R, Cunningham R B. Wax and oil emulsion additives: how effective are they at improving the performance of preservative-treated wood[J]. Forest Products Journal, 2009, 59(1): 66-70.
- [3] Mai C, Militz H. Modification of wood with silicon compounds. Treatment systems based on organic silicon compounds — a review[J]. Wood Science and Technology, 2004, 37(6): 453-461.
- [4] Saka S, Sasaki M, Tanahashi M. Wood-inorganic composites prepared by sol-gel processing, 1: Wood-inorganic composites with porous structure[J]. Journal of the Japan Wood Research Society (Japan), 1992.
- [5] Unger B, Bucker M, Reinsch S, et al. Chemical aspects of wood modification by sol-gel-derived silica[J]. Wood Science and Technology, 2013, 47(1): 83-104.

(责任编辑 劳万里、姜征)