

酸、碱硅溶胶改性木材的制备与性能研究

石媛, 刘君良, 吕文华, 汪嘉君, 倪林

(中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 采用酸、碱性硅溶胶分别浸渍处理杨木, 并测试未改性和改性材的微观结构、弯曲性能以及热降解性能。结果显示: 硅溶胶可有效渗入并填充在改性木材的孔隙结构中; 酸性硅溶胶改性材的抗弯性能增加, 碱性硅溶胶改性材仅 MOR 增加, MOE 则基本不变; 改性材热降解残重增加, 炭化温度降低, 表观活化能提高, 起到了阻燃效果。

关键字: 硅溶胶; 木材改性; 弯曲性能; 热解动力学; 微观结构

中图分类号: S781.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654 (2019) 01-0021-04

Preparation and Properties of Wood Modified with Acidic and Alkaline Silica Sols

SHI Yuan, LIU Jun-liang, LV Wen-hua, WANG Jia-jun, NI Lin

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract : Acidic and alkaline silica sols were used to impregnate wood samples. Then the wood sample's microstructure was observed using an SEM. Bending properties and thermal degradation properties of the wood samples were also tested.

The results showed that silica sols could effectively permeate and fill into the sample's pore structure. Bending properties of the samples modified with acidic silica sols, increased more than those modified with alkaline silica sols. Thermal degradation residual weights increased with decreased carbonization temperature and increased apparent activation energy, which exhibited improved flame retardance.

Key words: silica sol; wood modification; bending property; thermogravimetric analysis; microstructure

杨木是我国人工林主要树种, 因材质软、强度低等, 需提质增值加工, 以拓宽应用范围。已有研究表明, 用无机物与木材结合^[1-5]制备无机复合木材, 其密度、抗弯强度和阻燃等性能均得到明显改善。

硅溶胶具有黏度低、粒径小的特点, 能够有效渗入木材孔隙结构中, 经过凝胶、干燥后得到稳定的空间结构和较高的硬度^[6-7]; 且硅溶胶安全环保, 无游离甲醛, 具有较好的热稳定性和生物相容性^[8],

是一种很有前景的木材改性剂。

常用的木材改性硅溶胶分酸性和碱性两种, 酸性硅溶胶对木材自身结构影响小; 碱性硅溶胶可使木材发生一定程度降解, 但渗透性改善。酸、碱硅溶胶改性对木材性能的影响, 业界说法不一^[9-10]。

笔者重点探究酸、碱两种硅溶胶对杨木浸渍改性处理后, 木材弯曲性能和热降解特性的差异, 旨在为木材改性技术中硅溶胶的选择提供理论支持。

收稿日期: 2018-04-24; 修改日期: 2018-09-20

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项“高活性硅溶胶改性木材性能与应用研究”(CAFYBB2017MB016)。

作者简介: 石媛 (1993—), 女, 中国林科院木工所硕士研究生。

责任作者: 倪林, 男, 中国林科院木材工业研究所助理研究员。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 杨木 (*Populus tomentosa*), 采自黑龙江, 含水率 8%~10%, 密度 0.391 g/cm³, 试样尺寸为 300

mm×25 mm×25 mm, 共 50 根。

2) 碱性硅溶胶: 固体含量约 20%, pH 值 9~10, 黏度 7.5 mPa·s, 平均粒径 9.94 nm。外购。

3) 酸性硅溶胶: 固体含量约 20%, pH 值 2~3, 黏度 6.3 mPa·s, 平均粒径 7.56 nm。实验室自制。

1.2 试验设备

真空浸渍罐, 热重分析仪, 万能力学试验机, 鼓风干燥箱, 天平, 水浴锅等。

1.3 制备工艺

两种硅溶胶改性工艺均采用满细胞浸渍法, 先将木材在真空度-0.09 MPa 下保持 30 min, 平衡到大气压后, 再将硅溶胶溶液注入浸渍罐中, 加压到 1.0 MPa, 浸渍处理 2 天后将试样取出, 气干 2 周, 然后放入温度 20 ℃, 相对湿度 65%的恒温恒湿箱中, 将含水率调至平衡。两种方法分别浸渍处理 25 根试样。

1.4 结构表征与性能检测

1) 增重率: 取两种硅溶胶浸渍处理试样各 10 根, 结果取平均值。

2) 微观结构: 取规格为 5 mm×5 mm×10 mm 的试样, 电镜 (SEM) 观察。

3) 弯曲性能: 参照 GB/T 1936.2-2009《木材抗弯弹性模量测定方法》和 GB/T 1936.1-2009《木材抗弯强度试验方法》, 测试弯曲性能。每种处理条件各取 20 根试样, 尺寸为 300 mm×20 mm×20 mm。

4) 热降解性能: 取 80 目粉末 8~10 mg, 以高纯 N₂ 为氛围, 从室温升温到 700 ℃, 记录质量损失曲线和一次微分曲线。设定升温速率分别为 10、20、30 和 40 ℃/min。

2 结果与分析

2.1 密度与增重率

试样的密度和增重率测试结果, 见表 1。

表 1 两种硅溶胶改性木材的密度与增重率

Tab.1 Density and weight gain rate of wood samples modified with two kinds of silica sols

试样类别	气干密度/(g·cm ⁻³)	增重率/%
未处理素材	0.3911 (0.0414)	—
酸性硅溶胶改性	0.5428 (0.0593)	40.25 (0.0731)
碱性硅溶胶改性	0.5948 (0.0307)	49.87 (0.1111)

注: 括号内为标准差。

表 1 显示, 碱性硅溶胶改性木材的密度和增重率均大于酸性改性材, 这可能是因为碱性硅溶胶对木材有降解作用, 使其内部闭塞的孔道打开, 渗透性提高, 增重率相应变大。

2.2 微观结构

未处理素材、酸、碱性硅溶胶改性材的横、径切面微观结构, 如图 1 所示。

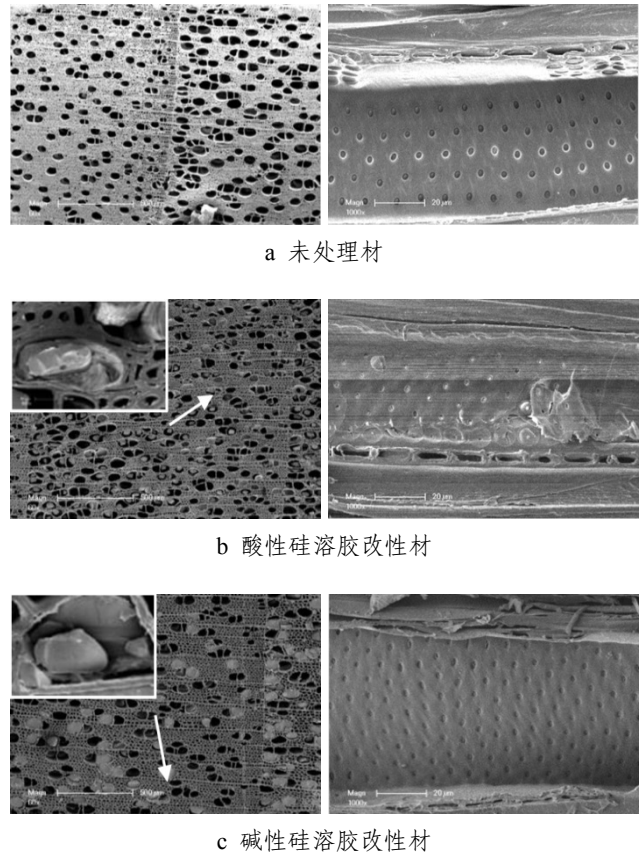


图 1 试样横、径切面电镜图

Fig.1 SEM images in cross and radial sections of modified wood samples

图 1a 显示, 未处理材导管内无填充物; 硅溶胶处理后, 试件的横切面大部分导管中有固体柱状物质填充; 径切面导管壁以及细胞壁纹孔包覆了一层固体物质 (图 1b、c)。这主要是硅溶胶改性剂进入木材后, 经干燥、缩聚并沉积在导管中。

2.3 弯曲性能

未处理、酸、碱性硅溶胶处理材的弯曲性能测试结果, 见图 2。

图 2 显示, 与未改性试样相比, 酸性硅溶胶改性材的 MOR 增加 48.23%, MOE 增加 23.97%; 碱性硅溶胶改性材的 MOR 只增加了 17.47%, MOE 基本

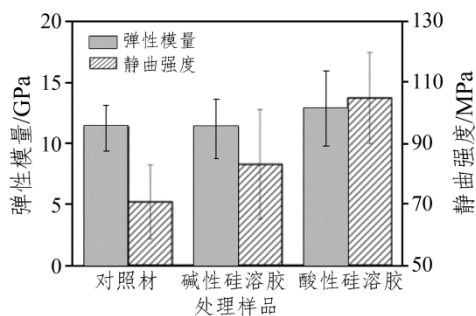


图2 试样的弯曲性能

Fig.2 Mechanical properties of modified wood samples

没变。这可能是因为碱性硅溶胶处理木材时，在细胞壁中起粘结作用的半纤维素发生剥皮反应和碱性水解，降低了抗弯强度。

结合改性材的微观结构(图1)可知，其细胞腔和纹孔中均填充了大量的二氧化硅凝胶，起到了机械支撑作用，可部分抵消因降解导致的性能降低，所以，碱性硅溶胶改性材的性能提升不明显。

2.4 热降解性能

2.4.1 残重和质量损失率

不同升温速率条件下，试样的热降解曲线，如图3所示；试样的热降解特征值，见表2。

由图3可知，热解过程可分为水分挥发(30~130℃)、玻璃化转变(130~200℃)、热解(200~420℃)和炭化(高于420℃)四个阶段。未改性和改性材在第一、二阶段基本相同；第三阶段改性材的质量损失减少，炭化起始温度(热解终止温度)降低，热解剩余物增加。酸、碱性硅溶胶改性材的质量损失率分别为62%、40%；热降解剩余物分别为22%、38%。

炭化温度降低，说明木材内部的二氧化硅凝胶与木材组分发生化学交联反应，或者覆盖在其表面，加速了炭化过程，对木材起到了一定的保护作用。

由图3和表2可知，改性材快速降解的起始温度均前移，主要是因为二氧化硅凝胶内部的水分逸出而失重；其次，二氧化硅凝胶中未参与缩聚反应的羟基，在高温作用下也会发生脱水而失重。

在第三阶段木材重量持续减少过程中，由失重速率曲线可以看出，改性材失重时间更久，原因是木材与二氧化硅之间反应是通过氢键结合，氢键键能低、稳定性差，在高温作用下易被破坏，从而导致木材失重，同时使改性材的失重时间延长。

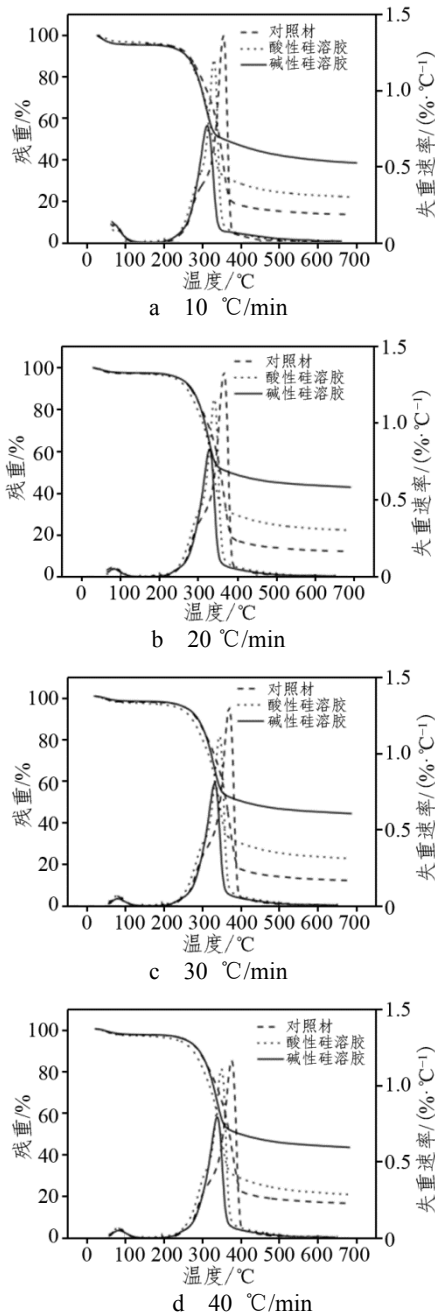


图3 不同升温速度下试样的热降解曲线

Fig.3 Thermal degradation curves of modified wood samples at different heating rates

表2 试样的热降解特征值

Tab.2 Thermal degradation characteristics of modified wood samples

试样类别	T_A / °C	T_B / °C	T_P / °C	WL_A / %	WL_B / %	WL_P / %	R / %
未处理素材	213.34	370.65	353.66	4.82	79.31	62.39	13.63
酸性硅溶胶改性	183.99	344.24	326.43	4.00	65.99	49.97	22.00
碱性硅溶胶改性	158.20	321.79	306.89	4.61	43.78	33.48	38.51

注： T_A 、 T_B 、 T_P —为起始、终了解温度及峰值温度； WL_A 、 WL_B 、 WL_P —一起始、终了解温度时的失重率及峰值温度时的失重率； R —残余率。

酸性硅溶胶改性材快速降解的起始温度 (T_A) 和 DTG 峰的温度 (T_p) 均比碱性硅溶胶改性材的高, 原因是除了脱水失重外, 碱性硅溶胶改性使木材发生降解, 导致温度降低。

2.4.2 热解动力学分析

以往研究表明, 木材类生物质材料热解的反应速度是升温速率、加热温度以及热解产物的函数, 通过热分解动力学分析, 能深入了解木材的热降解反应过程和机理^[11]。

采用常见的 FWO^[12] 法计算表观活化能 (E), 当分解度 (α) 一定时, 热解速率是温度的函数:

$$\lg \beta = \lg \left(-\frac{AE}{R \ln(1-\alpha)} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (1)$$

式中: E —表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R —气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; A —指前因子, S^{-1} ; T —绝对温度, K ; $\beta = dT/dt$ —升温速率。

相同的反应体系中, 可以得出 α 在不同升温速率时所对应的不同温度 (图 4), 即 $\lg \beta$ 与 $(1/T)$ 关系图。

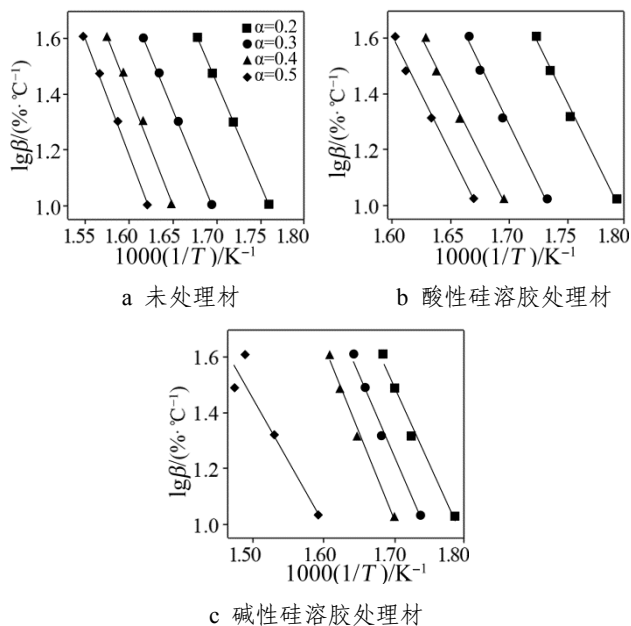


图 4 试样的 $\lg \beta$ 与 $(1/T)$ 关系

Fig.4 $\lg \beta$ vs. $(1/T)$ curve of modified wood samples

E 可以通过 $\lg \beta$ 与 $(1/T)$ 关系的回归直线的斜率获得^[13]。对不同升温速率 $\lg \beta$ 和 $(1/T)$ 数据点进行一元线性回归分析, 得到改性杨木的热解动力学参数, 见表 3。

表 3 试样的热解动力学参数

Tab.3 Kinetic parameters of modified wood samples

试样类别	分解度 α	活化能 $E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	指前因子 $A/(\text{S}^{-1})$	相关系数 R^2
素材	0.2	132.99	2.08×10^{14}	0.9999
	0.3	143.01	8.55×10^{14}	0.9971
	0.4	149.81	2.18×10^{15}	0.9929
	0.5	151.77	2.60×10^{15}	0.9917
酸性硅溶胶改性	0.2	159.14	1.05×10^{17}	0.9897
	0.3	161.91	9.29×10^{16}	0.9873
	0.4	161.05	5.32×10^{16}	0.9905
	0.5	158.34	2.49×10^{16}	0.9931
碱性硅溶胶改性	0.2	106.21	9.06×10^{11}	0.9769
	0.3	112.99	3.20×10^{12}	0.9870
	0.4	119.36	9.91×10^{12}	0.9934
	0.5	85.99	4.69×10^9	0.8639

由表 3 可知, 随着分解度的增加, 未改性材的活化能呈增加的趋势; 改性材的活化能则先增后减。酸性硅溶胶改性材的活化能增加, 说明引入的硅系化合物缓解木材的热解, 提高了木材的阻燃性能; 碱性硅溶胶改性材的活化能减小, 这可能是因为木材自身呈弱酸性, 在浸渍过程中木材发生了降解, 其结构遭到破坏, 活化能降低, 阻燃性能未改善。

3 结论

1) 分别采用酸、碱性硅溶胶浸渍改性杨木后, 硅溶胶可沉积在细胞腔和纹孔等结构中, 使改性材密度增加, 增重显著。

2) 改性材的弯曲性能均优于未改性材, 且酸性硅溶胶改性材的弯曲性能更好。

3) 改性材热降解后残重均增加, 炭化温度降低, 对木材起到了一定的保护作用。酸性硅溶胶处理材的表观活化能提高, 对木材起到阻燃效果。

4) 后续还将从硅溶胶自身结构方面, 系统研究不同硅溶胶改性木材的机理。

参考文献:

- [1] Fu Y L, Liu X, Cheng F, et al. Modification of the Wood surface properties of tsoongiodendron odorum chun with silicon dioxide by a sol-gel method[J]. Bioresources, 2016, 11(4): 10273-10285.
- [2] Dong Y M, Yan Y T, Zhang S F, et al. Wood/polymer nanocomposites prepared by impregnation with furfuryl alcohol and nano-SiO₂[J]. Bioresources, 2014, 9(4): 6028-6040.

(下转第 33 页)

- (责任编辑 劳万里、姜 征)

(上接第24页)

- (责任编辑 孟凡丹、向 琴)