

研究简报

杨木/无机硅化物复合材处理工艺初探

刘磊¹, 朱玮², 赵砺²

(1. 广东省林业科学研究院森林工业研究所, 广州 510520; 2. 西北农林科技大学生命科学院, 陕西杨凌 712100)

摘要: 用硅酸单体溶液(SAMS)处理及用硅酸钠—三氧化二硼—乙酸复合处理改性文县杨(*Populus wenzianensis*), 制备杨木/无机硅化物复合材(WIC)。结果表明, 在所选择的工艺条件下, SAMS 处理的杨木 WIC 具有很好的尺寸稳定性和抗流失性, 复合处理的杨木 WIC 的阻燃性能和防腐性能有了明显提高。

关键词: 木材改性; 杨木/无机硅化物复合材; 硅酸单体; 复合处理

中图分类号: S792.11 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2001)03-0008-04

Preliminary Study on Preparation of Poplar Wood / Inorganic Silicided Composites

LIU Lei¹, ZHU Wei², ZHAO Li²

(1. Research Institute of Forestry Industry, Guangdong Academy of Forestry, Guangzhou 510520;

2. College of Life Science, Northwest Sci-Tech University of Agriculture & Forestry, Yangling 712100, Shanxi)

Abstract: Poplar wood / inorganic silicided composites (WIC) were made with *Populus wenzianensis* wood treated by silicic acid monomer solution (SAMS) and sodium silicate-boron trioxide-acetic acid respectively. The results showed that under the optimum conditions poplar wood / silicic acid composites had very good dimension stability and small leachability and at the complex treating enabled poplar wood / silicate composites better fire resistance and decay resistance compared with untreated wood.

Key words: Wood modification; Poplar wood/inorganic silicided composites(WIC); SAMS; Complex treating

木材改性大多用有机单体或化合物处理, 有机化合物价格较高, 在改性处理和加工过程中常释放出挥发性成分, 污染环境且不利于操作者的健康。所以目前国外对木材-无机物复合材(WIC)的研究日趋增多。日本学者用硅酸单体溶液(SAMS)处理日本柳杉(*Cryptomer japonica*)^[1,2], 硅酸单体在木材组织内部形成三维立体聚合物, 无色、无毒、不溶于酸碱, 使木材具有良好的尺寸稳定性和一定的抗弯强度; 用硅酸盐复合处理日本柳杉木材, 达到增硬效果, 并提高了阻燃和耐腐蚀性能^[3~5]。

本文以文县杨(*Populus wenzianensis*)作为处理材, 探讨了杨木-硅酸(SAMS)复合材和杨木-硅酸无

机盐复合材的处理工艺以及影响处理材性能的因素。

1 材料与方法

1.1 试材

文县杨 按 GB 1927-91 采自甘肃文县中寨乡。

1.2 处理方法

1.2.1 SAMS 处理 以硅酸钠浓度、抽真空时间、浸渍时间为因素, 按正交试验表 $L_{15}(4^3)$ 设计试验, 将已知体积(20 mm×20 mm×20 mm)和绝干重的试块每种处理 10 块, 在负压为 0.092 MPa 下保持一定时间, 然后用硅酸钠制备的不同浓度的 SAMS 溶液在常压下按不同浸渍时间进行每组试块的浸渍, 之后气干 24 h, 再烘至绝干, 测量试块的体积和重量, 计算增重率(WPG)^[3]。

1.2.2 复合处理 试块件数、尺寸及测定方法同上。

收稿日期: 2000-09-01

基金项目: 陕西省自然科学基金计划项目

第一作者: 刘磊(1974-), 男, 广东省林科院森工所助理工程师, 硕士。

以硅酸钠、三氧化二硼溶液浓度和浓度为 5% 的乙酸溶液处理时间为因素,按照正交试验表 $L_{16}(4^2 \times 2)$ 安排预试验。依照 Takeshi 等^[4]的方法,用不同浓度的硅酸钠溶液、三氧化二硼溶液和浓度为 5% 乙酸溶液依次处理试块,计算 WPG。根据预试验结果,确定硅酸钠、三氧化二硼溶液的适宜浓度,再以硅酸钠溶液和浓度为 5% 乙酸溶液处理时间为因素,按正交试验表 $L_{16}(4^2)$ 试验,方法同上。

2 结果与分析

2.1 影响处理材增重率 WPG 的因素

(1) SAMS 处理 处理材的 WPG 与硅酸钠浓度的关系如图 1 所示。从图 1 中可以看出,处理材的 WPG 随硅酸钠浓度的增大而增加,浓度为 10% 时处理材的 WPG 最大,大于 10% 后 WPG 反而随浓度的增加而减小。这是因为过高的硅酸钠浓度使 SAMS 粘度增大且凝胶时间缩短,影响了向木材组织内部渗透性。

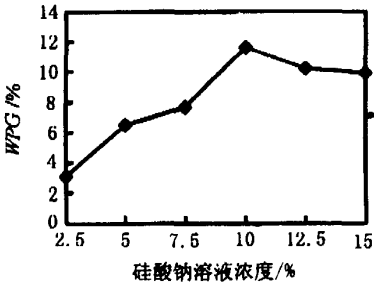


图 1 SAMS 处理材的 WPG 与硅酸钠浓度的关系
Fig. 1 Relationship between WPG and concentration of sodium silicate of SAMS treating

(2) 复合处理 根据预试验结果,确定硅酸钠溶液和三氧化二硼溶液的最佳浓度分别为 30% 和 4%。以 30% 硅酸钠溶液和 5% 乙酸溶液处理时间为因素的正交试验结果表明(表 1),处理材的 WPG 随硅酸钠溶液浸渍时间的延长而增加;在试验所选的硅酸钠溶液浸渍处理的 4 个水平中,用乙酸溶液浸渍 6 h 时 WPG 均为最大值,随乙酸溶液浸渍时间的延长, WPG 基本呈下降趋势。据报道^[3~5],硅酸钠和三氧化二硼在木材组织中形成圆柱形结晶的复合盐,而加入乙酸溶液则是为了使硅酸根负离子变为二氧化硅,同时尽可能减小碱性硅酸钠溶液所引起的木材降解。乙酸与硅酸钠反应除生成二氧化硅外,还得到乙酸钠,前者不溶于水,沉积在木材组织内,而后者为水溶性,随浸渍时间的延长,乙酸钠从浓度大的试材内部向浓度小的试材外部反向迁移,这可能是造成乙酸溶液浸渍时间过长使处理材 WPG 减小的主要原因。

表 1 复合处理条件和结果

Tab. 1 Conditions and results of complex treating

编号	浸渍时间/h		WPG %	ASE %
	30% 硅酸钠溶液	5% 乙酸溶液		
1	12	6	21.66	2.1
2	12	12	15.33	4.1
3	12	18	18.75	3.9
4	12	24	18.55	3.0
5	24	6	27.18	17.3
6	24	12	26.26	13.9
7	24	18	25.11	-22.2
8	24	24	21.59	-22.0
9	36	6	29.22	-10.9
10	36	12	26.94	-24.7
11	36	18	25.38	-29.2
12	36	24	25.79	-27.6
13	48	6	30.09	-20.4
14	48	12	28.97	-16.7
15	48	18	29.75	-21.1
16	48	24	27.19	-29.3

2.2 影响处理材抗缩率 ASE 的因素

参照 GB 1932.6-91 测定不同处理试块的体积干缩性,计算抗缩率(ASE)^[6~7]。

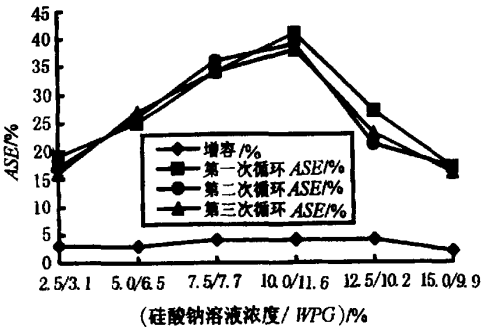


图 2 SAMS 处理材的 ASE 与 WPG 的关系
Fig. 2 Relationship between ASE and WPG of SAMS treated wood

2.2.1 SAMS 处理材 ASE 与 WPG 的关系 从图 2 可知,在硅酸钠浓度小于 10% 时,处理材的 ASE 随 WPG 增加而增大,浓度到 10% 时 WPG 与 ASE 达最大值,分别为 11.6% 和 41%。当硅酸钠浓度超过 10% 后,ASE 开始减小。这可能是因为硅酸钠浓度增大时, WPG 虽然较大,但 SAMS 并未完全渗透试件就开始凝胶,未渗透到的木材部分胀缩比较明显,从而使 ASE 下降。

2.2.2 影响复合处理材 ASE 的因素 从表 1 可知,用硅酸钠溶液浸渍 12 h, ASE 虽为正值,但随着在乙酸溶液中浸渍时间的延长 ASE 提高不明显,这是

由于在硅酸钠溶液中浸渍时间过短,沉积在木材组织内的二氧化硅含量太少的缘故。当在硅酸钠溶液中浸渍时间超过 24 h 后,尽管处理材 WPG 增大,但在碱性条件下的长期浸渍,有可能引起纤维素降解或生成碱纤维素,使木材尺寸稳定性下降,即 ASE 变为负值。即使不超过 24 h,也会因为用乙酸处理时间过长(超过 6 h),引起木材细胞壁成分的酸性降解而使 ASE 下降,甚至变为负值。当用硅酸钠溶液浸渍 24 h,再用乙酸溶液浸渍 6 h,处理材的尺寸稳定性改善明显,ASE 达最大值(17.3%)。

2.3 材性检验

2.3.1 抗流失性和尺寸稳定性 根据上述试验结果,分别选择最佳条件处理文县杨试材,并参照 Rowell R 等^[6]的方法检验两种处理材的抗流失性和尺寸稳定性,评价指标分别为 3 次水浸—干燥循环处理后处理材的失重率(WPL)和 ASE。

(1) SAMS 处理 先抽真空 0.5 h,用 10%硅酸钠制备的 SAMS 溶液浸泡 10 h;由图 3 可知处理材的流失性很小,具有很好的尺寸稳定性,ASE 为 41% (见图 4)。这是由于硅酸单体进入细胞壁中产生凝胶,引起细胞壁的充胀并且填充了细胞腔内部的空隙^[2]。即使经过 3 次水浸—干燥循环后,ASE 值仍保持 36%,只下降 5.0%。

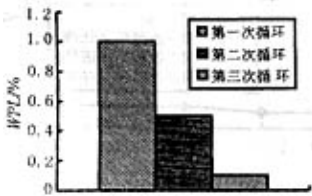


图 3 SAMS 处理材的抗流失性
Fig. 3 Resistance to leaching of SAMS treated wood

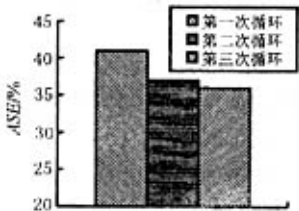


图 4 SAMS 处理材的 ASE
Fig. 4 ASE of SAMS treated wood

(2) 复合处理 试材在温度 50℃和浓度 30%的硅酸钠溶液中浸泡 24 h,然后用 50℃的 4%三氧化二硼溶液浸泡 24 h,再用 5%的乙酸溶液常温浸泡 6 h。处理材的失重很小(见图 5),但抗流失性不如 SAMS

处理材。另外,从图 6 可以看出,复合处理材的 ASE 为 17.3%,尺寸稳定性小于 SAMS 处理材。这是由于复合处理材留存在木材组织内部的不是硅酸凝胶,而是复合盐和二氧化硅以及未能与乙酸反应的硅酸钠和容易流失的反应生成物乙酸钠,且复合盐和二氧化硅主要沉积在木材管胞和导管的细胞腔内,所以效果较差。但经过 3 次水浸—干燥循环后处理材的 ASE 值仍保持在 14.1%,下降不明显。

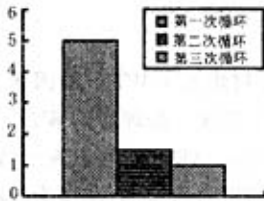


图 5 复合处理材的抗流失性
Fig. 5 Resistance to leaching of complex treated wood

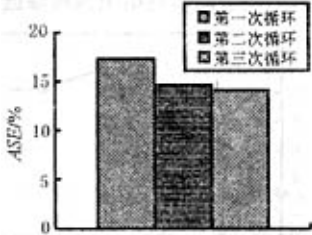


图 6 复合处理材的 ASE
Fig. 6 ASE of complex treated wood

2.3.2 抗吸湿性能 按 Takeshi F 等^[4]的方法,测定最佳条件处理的文县杨试材吸湿率(MEE)。结果表明,两种处理材的 MEE 分别为 -21.8%和 -18.1%,吸湿性比素材大。这是由于在木材组织中形成的硅酸凝胶、硅酸钠复合盐和二氧化硅,都能与水分子形成氢键,因而处理材抗吸湿性能下降。

2.3.3 耐腐性能 按照 GB/T 3942.1-92 进行,用彩绒革盖菌(Coriolus versicolor)测定处理试块的失重率(WPL)。从表 2 看出,SAMS 处理材属于耐腐等级,WPL 比素材降低 30.4%;复合处理材则达到最耐腐等级,WPL 比素材降低 77.3%,这是由于硼化合物是一种优良的木材防腐防虫剂,同时,二氧化硅

表 2 处理材的耐腐性能		
Tab. 2 Decay resistance of treated wood		
试材	WPL/%	耐腐等级
素材	30.9	稍耐腐
SAMS 处理材	21.5	耐腐
复合处理材	7.0	最耐腐

的沉积不仅阻碍了腐朽菌对木材的侵染,也一定程度改善了木材的尺寸稳定性。

2.3.4 阻燃性能 取素材及每种处理材各15块,尺寸2 mm×7 mm×150 mm(径向×弦向×纵向),测定结果表明:素材、SAMS处理材和复合处理材的氧指数分别为23%、26%和40%。对于SAMS处理材,WPG的增大有限,即使ASE达到最大值时,处理材的硅酸含量仍无法使其获得明显的阻燃效果;复合处理材阻燃效果主要靠存在于处理材细胞壁中的硼化合物与管胞和导管细胞腔内的复合盐和二氧化硅协同作用^[3~5]。

2.3.5 力学性能 用万能试验机初步测定处理材的顺纹抗压强度、抗弯强度、端面硬度,并与素材进行比较。素材及每种处理材各30块,尺寸分别为:20 mm×20 mm×30 mm,20 mm×20 mm×200 mm,20 mm×20 mm×20 mm(径向×弦向×纵向),含水率12%,测定结果见表3。在本研究条件下,SAMS处理材的顺纹抗压强度、硬度与素材相仿或稍有提高,而抗弯强度较素材提高14.3%;复合处理材的顺纹抗压强度与抗弯强度分别降低4.5%与10%,但硬度比素材提高34.8%,这主要归因于木材组织下生的成二氧化硅。但二氧化硅易使木材变脆,因而复合处理材的抗弯性能比SAMS处理材和素材差。

表3 处理材的力学性能

Tab.3 Mechanical properties of treated wood

试材	顺纹抗压强度	增幅	抗弯强度	增幅	端面硬度	增幅
	MPa	%	MPa	%	N	%
素材	38.0		66.9		2950	
SAMS处理材	38.7	1.84	76.5	14.3	3038	2.98
复合处理材	36.3	-4.50	60.2	-10.0	3979	34.9

3 结论

1) SAMS处理文县杨,硅酸钠溶液浓度不大于10%时,处理材的WPG随硅酸钠浓度的升高而增大,ASE随WPG的增大而提高。当WPG达最大值

时,处理材亦获得最大ASE;而复合处理的文县杨,需选择合适的试剂浓度和浸渍时间,才能获得较佳的处理效果。

2) 在本试验条件下,SAMS处理文县杨的最佳条件为:抽真空0.5 h,10%硅酸钠溶液制备的SAMS浸泡10 h;复合处理最佳条件为:30%硅酸钠溶液在50℃浸泡24 h,然后用4%三氧化二硼溶液在50℃浸泡24 h,再用5%的乙酸溶液在常温下浸泡6 h。

3) 两种处理方法制得的文县杨WIC抗流失性都很强,其中SAMS处理材的ASE明显增大,可用于杨木的尺寸稳定化处理;而复合处理材的阻燃性能、对彩绒革盖菌的耐腐蚀性及硬度都有显著提高,更适合木材保护处理。但两种处理材的抗湿性均低于素材,所以不适合在高湿度环境下使用。

4) 两种处理方法的共同点是试剂和试材价格低廉,制备方法简单,对环境污染小。

参考文献:

- [1] Haruhiko Y. Properties of Silicic Acid Compounds as Chemical Agents for Impregnation and Fixation of Wood[J]. Mokuza Gakkaishi, 1994, 40 (8): 830~837.
- [2] Haruhiko Y. Preparation and Physical Properties of Wood Fixed with Silicic Acid Compounds[J]. Mokuza Gakkaishi, 1994, 40 (8): 838~845.
- [3] Takeshi F, Tohru V, Susumu J. Combination of Wood and Silicate I. Impregnation by Water Glass and Application of Aluminum Sulfate and Calcium Chloride as Reactants[J]. Mokuza Gakkaishi, 1991, 37(5): 462~472.
- [4] Takeshi F, Kenta S, Tohru U, et al. Combinations of Wood and Silicate II. Wood-mineral Composites Using Water Glass and Reactants of Barium Chloride, Boric Acid, and Borax, and their Properties[J]. Mokuza Gakkaishi, 1992, 38(5): 448~457.
- [5] Takeshi F, Tohru U, Susumu J. Combinations of Wood and Silicate III. Some Properties of Wood-mineral Composites Using the Water Glass-boron Compound System[J]. Mokuza Gakkaishi, 1993, 39(5): 561~570.
- [6] Rowell R M. The Chemistry of Solid Wood[M]. Washington: American Chemical Society, 1984.

学会简讯

△中国林学会木材工业分会拟于2001年下半年评选第五届青年科技奖。本届候选人年龄为1961年1月1日以后出生的青年科技工作者,各学会组织(即推荐单位)可推荐1~2名,本届获奖人数不超过15名。具体评选细则及申报表已由我会秘书处寄送我会各大区委员会、专业研究会及各省林学会,申报截止日期为7月20日,敬请有关人士关注。

△经研究,我会诚邀参与《木材综合利用信息》主办单位。该刊为我会设立专栏,从2001年1月开始有关我会信息、情况报导等均在的专栏中刊载,我会秘书处《简讯》停印。凡原寄发《简讯》的单位和个人,以后每月将改寄《木材综合利用信息》,按期由该编辑部自上海寄出,特此通报。