

讨论与建议

溶胶-凝胶法制备木材/无机复合材料 研究现状及进展

吕宁, 赵广杰

(北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083)

摘要: 本文简要介绍了溶胶-凝胶法的基本原理、生产工艺以及国内外应用溶胶-凝胶法制备木材/无机复合材料的研究现状, 并指出了溶胶-凝胶法在木质复合材料制备上现存的问题。

关键词: 溶胶-凝胶法; 木材/无机复合材料; 现存的问题

中图分类号: TQ433 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8654(2004)04-0024-04

Review of Research on Wood/Inorganic Composites Made by the Sol-Gel Process

LU Ning, ZHAO Guang-jie

(Material Science and Technology College, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: The sol-gel process, with its associated mild conditions, has become an important and efficient approach for organic-inorganic composite synthesis. This article begins with a description of the sol-gel process and a review of the characteristics of the composite. Some research on wood/inorganic composites using the sol-gel process is also being done abroad and this work is also reviewed and summarized. Finally, some problems obstructing the development and application of sol-gel process are presented.

Key words: Sol-Gel process; Wood/inorganic composites; Current problems

随着我国森林资源结构的变化, 人工林木材及其间伐材所占有的市场份额愈来愈大, 而人工林木材的某些固有缺陷限制了木材的使用范围。近年来, 采用陶瓷分子及胶体材料, 在较低温或常温条件下, 与天然生物材料在纳米或细胞水平上, 实现对材料结构和组成的设计与控制, 以改善和提高材料性能的研究广为引人关注, 利用溶胶-凝胶法(Sol-Gel)制造木材-无机复合材料就是基于此原理。通过凝胶-溶胶法, 木材与二氧化硅等无机物在分子水平复合, 可以提高木材的强度、耐热性、阻燃性、耐腐蚀性及尺寸稳定性等性能, 从而提高木材的使用价值, 实现木材的高效利用。这对于缓解我国木材供应紧张的局面、保护地球生态环境等具

有十分重要的现实意义。

1 溶胶-凝胶法的基本原理

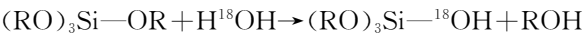
Sol-Gel 技术的研究始于 19 世纪中叶, 最早是利用溶胶和凝胶制备单组分化合物。但直到 1971 年 H. Dislich 利用 Sol-Gel 法成功开发出多组分玻璃之后, Sol-Gel 法才引起科学界的广泛关注。20 世纪 80 年代以来, Sol-Gel 技术已应用于制备玻璃、氧化物涂层、功能陶瓷粉料等, 尤其是传统方法难以制备的复合氧化物材料, 如高锝(Tc)氧化物超导材料的合成, 已成为无机材料合成中的一个独特的方法。

1.1 溶胶-凝胶法的基本原理^[1]

Sol-Gel 法的基本过程: 将酯类化合物或金属醇盐溶于有机溶剂中, 形成均匀的溶液, 然后加入其它组分, 在一定温度下经过水解和缩聚反应而逐渐凝胶化,

再经干燥和烧结等处理制成所需材料。

(1) 水解反应 金属盐在水中的性质受金属离子半径、电负性、配位数等因素影响。硅醇盐的水解机理为水分子中的氧原子和硅原子进行亲核结合：

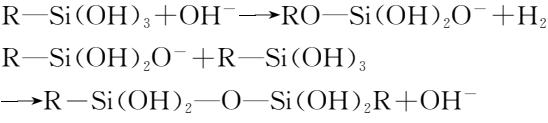


溶剂化效应、溶剂的极性、极矩和对活泼质子的获取性等都对水解过程有重要影响，而在不同的介质中水解反应的机理亦不同。

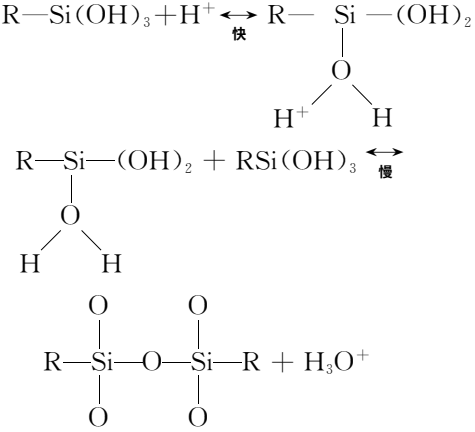
水解反应是可逆反应，如果在反应时排除掉水和醇的共沸物，则可以阻止逆反应进行；如果溶剂的烷基不同于醇盐的烷基，则会产生交换反应。

(2) 缩聚反应 Si、P、B 以及许多金属元素，如 Al、Ti、Fe 等的醇盐或无机盐在水解的同时常常会发生缩聚反应，如失水、失醇、氧化等。

硅醇烷在碱催化条件下的缩聚反应主要为：



在酸性介质催化下的缩聚反应为：



但这些聚合物还可能发生键的重新分配，或 Si—O 二聚体转变为三聚体。

1.2 溶胶-凝胶法的工艺^[2]

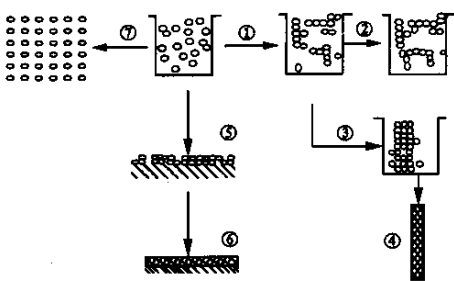


图 1 溶胶-凝胶法工艺过程
Fig. 1 Sol-Gel process

在 Sol-Gel 法的全过程(图 1)中，金属醇盐、溶剂、水以及催化剂组成均相溶液，由水解缩聚而形成均相溶胶，进一步陈化成为湿凝胶①；经过超临界干燥除去溶剂或直接蒸发溶剂分别得到气凝胶②或干凝胶③，后者经烧结得到致密的陶瓷体④。同时，均相溶胶可以在不同衬底上涂膜⑤，经过焙烧等热处理得到均匀致密的薄膜⑥，以及均相溶胶经不同方式处理得到粉体⑦。

1.3 溶胶-凝胶法的特点

Sol-Gel 方法的特点是用液体化学试剂(或将粉状试剂溶于溶剂中)或溶胶为原料，而不是用传统的粉状物体在液相下均匀混合，反应生成物是稳定的溶胶体系，经放置一定时间转变为凝胶，其中含有大量液体介质，需借助蒸发除去，而不是机械脱水，在溶胶或凝胶状态下即可成型为所需制品，在低于传统烧成温度下烧结。

该方法的优点^[3]：(1)反应温度低，反应过程易于控制；(2)制品的均匀度和纯度高(均匀性可达分子或原子水平)；(3)化学计量准确，易于改性，掺杂的范围宽(指掺杂物的数量和种类)；(4)采用同一种原料，改变工艺过程即可获得不同的产品，如粉料、薄膜、纤维等；(5)工艺简单，不需要昂贵的设备。

该方法的缺点：(1)原料多为有机化合物，成本较高，有些对健康有害；(2)处理时间较长，制品易产生开裂；(3)若烧成不够完善，制品中会残留细孔及 OH⁻ 或 C，后者可使制品带黑色。

2 溶胶-凝胶法制备木材/无机复合材料的研究进展

国内外对木材/无机复合材料的制备及其性能和应用进行了广泛的研究，利用溶胶-凝胶法制造木材/无机复合材料是当前一个热点。用 Sol-Gel 法制造无机-有机复合体是通过有机单体与 Ti 或 Si 的醇盐混合反应制得，通过聚合反应使无机联结(Si—O，Ti—O)，再通过与有机高分子的共有联结形成无机-有机复合体。Sol-Gel 法以其温和的反应条件，为无机基质掺杂于多孔性材料——木材中提供了前提。

2.1 木材/无机物二相复合

坂志朗等^[4]利用结合水在木材细胞壁内形成硅凝胶的烷氧基硅烷溶胶-凝胶过程，研制出具有多孔型结构的木材/无机复合材料。无机物大量存在于木材的细胞壁中，这样既保持了木材的多孔型结构，又增强了木材的力学性能。研究发现，细胞壁内形成的硅凝胶是有选择性的，对试材来说，结合水的含量越高，形成的凝胶量也越多。对含有不同硅凝胶量的复合材料进行

评估的结果表明,复合材料内部凝胶含量越高,其尺寸稳定性和滞火效应越好。

小木兽宏治^[5]在溶胶-凝胶过程中利用超声波促进木材/无机复合材料中凝胶的生成。试验结果表明,这种处理可使二氧化硅凝胶的增重率(WPG)提高15%~30%。对所制备的两种复合材料的研究表明,与在细胞腔中形成的硅凝胶相比,在细胞壁内形成的凝胶增重虽小,但对提高木材的尺寸稳定性、阻燃性、抗生物降解性等的作用很大。小木兽宏治对此现象的解释是,超声波处理引发了空穴现象,在受到超声波(辐射)的液体中,蒸汽泡破裂时产生了极端压力和局部过热。由于这种现象发生在细胞壁中结合水附近,正硅酸乙酯(TEOS)有更多的机会与结合水碰撞。这种溶液分子运动和局部热效应可能促进了TEOS的水解和可持续缩聚反应,增加了在细胞壁中SiO₂凝胶的生成。

坂志朗等^[6]又用3-异氰酸丙酯三乙氧硅烷(IPTEOS)对木材进行了改性,然后用四异丙基钛酸酯(TPT)的异丙醇溶液浸渍制备具有TiO₂凝胶的木材-无机复合材料。在这些复合材料中,TiO₂凝胶在细胞腔中沉淀,在细胞壁内表面与木材物质键合而成的木材/无机复合材料具有耐火效能和较好的尺寸稳定性。

在后来的试验中,小木兽宏治等^[7]还研究了用异氰酸盐、环氧树脂和甲基丙烯酸树脂类的硅烷偶联剂在无水条件下改性木材。首先是无机改性,已经发现异氰酸盐和环氧树脂类试剂与木材细胞壁物质之间形成共价键,而乙烯树脂和甲基丙烯酸树脂类试剂主要作为均聚物引入木材中。然后将经过化学改性的木材用TEOS处理,用Sol-Gel法制备带有SiO₂凝胶的化学改性木材/无机复合材料。研究结果表明,与其它两种复合材料相比,在制备的异氰酸盐和环氧树脂类无机复合材料内部,SiO₂凝胶同与木材物质共价键合的硅烷偶联剂缩聚,对提高木材的尺寸稳定性和耐热性更有效,其原因可能是由于木材通过硅烷偶联剂与SiO₂凝胶之间的共价键结合。

关于木材/二氧化硅的复合机理,王西成^[8]等提出,复合材料中有机/无机组分的结合状态有3种可能方式:第一,TEOS生成的二氧化硅凝胶,通过自身未反应的羟基以氢键和纤维素上的游离羟基结合;第二,木材纤维素上的羟基参与了TESO的缩合反应,成为凝胶网络的一部分;第三,木材与硅氧网络发生了C—O—Si形式的化学键合。

孙立等^[9]用正硅酸乙酯为主要组分的前驱体溶液

注入常规预处理或偶联剂(GPTMS)预处理的木材试样,在热处理条件下反应,使氧化硅在木材细胞壁内形成核,聚集并长大,制成木材/二氧化硅纳米复合材料。

王西成等^[10]对木材/二氧化硅原位复合材料的界面研究结果表明,木材/二氧化硅原位复合材料借助偶联剂,使木材与无机相二氧化硅之间在很大程度上通过Si—O—Si及C—O—C醚键连接起来,增强了界面结合力,进一步提高了木材的综合性能。

2.2 木材/无机物三相复合

一些学者发现,在溶胶-凝胶过程中加入其它的化学组分,即木材同时与2种无机物复合,制备的复合材料的某一种或几种性能会进一步得以增强。

宫藤久士等^[11]在坂志朗研究的基础之上提出,Sol-Gel法制备木材/无机复合材料,在提高材料的尺寸稳定性、阻燃性、抗生物降解性等方面仍有潜力。他们在SiO₂凝胶形成的过程中,将三甲基磷酸盐(TMP)或三甲基硼酸盐(TMB)加入到反应系统中,获得了SiO₂—P₂O₅或者SiO₂—B₂O₃与木材复合的材料。与木材/SiO₂复合材料相比,这种复合材料的重量获得率在仅35%的情况下,其阻燃性能大幅度提高,并且还能保持木材的多孔性结构。在后来的试验中,坂志朗等^[12]还证明,由于SiO₂—P₂O₅具有较好的耐水性,SiO₂—P₂O₅与木材的复合材料即使经过劣化处理仍然具有比较出色的阻燃性能。

王西成^[13]提出,虽然有不少研究涉及溶胶-凝胶法制备木材/无机复合材料,但在先前的研究中仍有不少问题。例如,注入木材的金属醇盐水解缩聚过程缓慢且反应不完全,不仅耗能耗时、原材料浪费严重,且反应不完全使得木材/无机复合物的WPG随时间延伸而降低,导致材料的性能随时间延长而劣化。因此,王西成等又研究以AlCl₃·6H₂O作为催化剂和网络形成剂,参与前驱体中TESO和GPTMS的水解缩聚反应,将其注入到木材中并热处理,得到高性能的(Al—,Si—)木材/无机复合物。研究结果表明,(Al—,Si—)木材/无机复合物的阻燃性、尺寸稳定性等性能都比木材/二氧化硅复合材料有较明显的提高。

廖秋霞等^[14]以正硅酸乙酯作为无机纳米前驱体,以甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为改性单体,经溶胶-凝胶过程或与有机单体原位聚合,同时制得木材/SiO₂复合材料与木材-PMMA-SiO₂复合材料,并通过SEM对其微观结构进行表征。结果表明,改性物质在木材中的结合方式与单纯加入有机高分子或无机粒子有很大差别,从径向观察均可见在细胞壁及细胞空隙分布有复合材料,进一步证实无机材料的结合是在细胞壁上

而不是填充在细胞腔中,复合材料仍保持木材的多孔结构特征。从木材-SiO₂ 复合材料细胞壁上 SiO₂ 凝胶粒子结构图中可观察到,生成的 SiO₂ 凝胶粒子尺寸为 60~80 nm,表明制备的木材/SiO₂ 复合材料具有纳米结构特征。但在木材与 PMMA-SiO₂ 复合材料的微观照片中,可观察到 PMMA 及二氧化硅粒子在胞腔、胞壁中均有分布,这说明木材-PMMA-SiO₂ 复合材料丧失了木材的多孔性结构。

3 结语

采用溶胶-凝胶法制备木材/无机复合材料,可以将木材与无机组分通过共价键或次价键结合起来,达到分子级的分散水平,使木材与无机材料性能融为一体或赋予新的性能。采用溶胶-凝胶法制备的木材/无机复合材料,具有其它方法制备的木材复合材料所不可比拟的优异性,但此法制备的木材/无机复合材料要得到广泛应用尚需付出巨大的努力,主要是由于技术及理论方面还存在不少问题有待解决,如制得的复合材料的性能随着时间延长而劣化,原料有毒且价格昂贵等。尽管如此,其重大的理论价值和巨大发展潜力会吸引更多的研究者参与到对该方法的理论研究与实际应用开发中。

参考文献:

[1] 洪新华,李保国. 溶胶-凝胶(Sol-Gel)方法的原理与应用[J]. 天津师范大学学报(自然科学版),2001(21):5-8.
[2] 章永化,龚克成. Sol-Gel 法制备有机-无机纳米复合材料进展[J]. 高分子材料科学与工程,1997(13):14-18.
[3] 张剑峰,郑强. 溶胶-凝胶法制备高分子/无机复合材料[J]. 功能材

料,2000,31(4):357-360.

[4] Shiro Saka, Megumi Saski. Wood-Inorganic Composites Prepared by Sol-Gel Process I. Wood-Inorganic Composites with Porous Structure[J]. Mokuzai Gakkaishi, 1992(38):1043-1049.
[5] Koji Ogiso, Shiro Saka. Wood-Inorganic Composites Prepared by Sol-Gel Process II. Effects of Ultrasonic Treatments on Preparation of Wood-Inorganic Composites [J]. Mokuzai Gakkaishi, 1993(39):301-307.
[6] Shiro Saka, Yoshikazu Yakake. Wood-Inorganic Composites Prepared by Sol-Gel Process III. Chemically-modified Wood-Inorganic Composites[J]. Mokuzai Gakkaishi, 1993(39):308-314.
[7] Koji Ogiso, Shiro Saka. Wood-Inorganic Composites Prepared by Sol-Gel Process IV. Effects of Chemical Bonds between Wood and Inorganic Substances on Property Enhancement [J]. Mokuzai Gakkaishi, 1994(40):1100-1106.
[8] 王西成,田杰. 陶瓷化木材的复合机理[J]. 材料研究学报,1996,10(4):435-440.
[9] 孙立同,莫小洪,王西成. 用化学方法制备木材/二氧化硅纳米复合材料[J]. 中国建材科技,1998,7(3):23-25.
[10] 王西成,程之强,莫小洪. 木材/二氧化硅原位复合材料的界面研究[J]. 材料工程,1998(5):16-18.
[11] Hisashi Miyafuji, Shiro Saka. Wood-Inorganic Composites Prepared by Sol-Gel Process V. Fire-resisting Properties of the SiO₂-P₂O₅-B₂O₃. Wood-inorganic Composites [J]. Mokuzai Gakkaishi, 1996,42(1):74-80.
[12] Shiro Saka, Fumie Tanno. Wood-Inorganic Composites Prepared by Sol-Gel Process VI. Effects of a Property-enhancer on Fire-resistance in SiO₂-P₂O₅ and SiO₂-B₂O₃ Wood-inorganic Composites [J]. Mokuzai Gakkaishi, 1996,42(1):81-87.
[13] 王西成,史淑兰. (AL—,Si—)陶瓷化木材的化学方法[J]. 材料研究学报,2000,14(1):51-55.
[14] 廖秋霞,卢灿辉. 原位溶胶-凝胶制备木材-PMMA-SiO₂ 复合材料及其显微结构[J]. 福建化工,2001(1):1-23.

(上接第 7 页)

业内部各企业之间的关系,沟通国内外相关协会之间信息交流渠道,推进木材保护领域产、学、研联合,促进企业科技进步和生产管理水平的提高,加快中国木材保护工业发展。

参考文献:

[1] 陈长坤. 实施木材保护工程,推动木材防护工作[C]. 中国木材保护工业发展问题研讨会论文集,2002,11.
[2] 李玉栋. 我国木材防腐产业的状况、问题与对策[C]. 中国木材保护工业发展问题研讨会论文集,2002,11.

[3] 陈允适. 木材防腐是节约利用木材,解决木材资源不足的一项重要措施[C]. 中国人能否自己解决需要的木材问题研讨会,1997,129-132.
[4] 朱政贤. 木材干燥[M]. 北京:中国林业出版社,1989.
[5] 顾炼百,杜国兴. 木材干燥[M]. 北京:中国林业出版社,2003.
[6] 蒋明亮,费本华. 木结构防腐材简介及其在国内的应用潜力[C]. 中国木材保护工业发展问题研讨会论文集,2002,11.
[7] 陈水合. 法国的木材改性增强处理技术很适合我国利用[J]. 中国木材信息,2003,8.
[8] 张士成,庞久寅. 木材的防腐和防蓝变[C]. 中国木材保护工业发展问题研讨会论文集,2002,11.