

TiO₂ 在木材工业中的应用与展望

黄素涌¹, 李凯夫², 彭万喜³

(1. 西南林学院, 云南昆明 650224; 2. 华南农业大学, 广东广州 510642; 3. 中南林业科技大学, 湖南长沙 410004)

摘要: 介绍 TiO₂ 光催化性能的基本原理,并在综合分析文献的基础上,总结国内外木材工业中 TiO₂ 的应用研究现状,指出:TiO₂ 优异的环境特性和使用性能尚未被木材工业很好地研究和利用,在制备多功能型环保材料、抗紫外线材料和性能增强型材料等方面应用前景广阔。

关键词: TiO₂; 木材工业; 应用; 性能增强

中图分类号:TS65

文献标识码:A

文章编号:1001-8654(2008)06-0020-04

Application and Research of Titanium Dioxide in the Wood Industry

HUANG Su-yong¹, LI Kai-fu², PENG Wan-xi³

(1. Southwest Forestry College, Kunming 650224, Yunnan, China;

2. South China Agricultural University, Guangzhou 510642, Guangdong, China;

3. Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, Hunan, China)

Abstract: Using titanium dioxide (TiO₂) to enhance the performance of wood-based composites is increasingly visible in China. This paper introduced the primary theory and characteristics of photocatalytic activity of TiO₂ and also reviewed worldwide research efforts of the application of TiO₂ in the wood industry. Summaries and discussions are presented about the advantages and future research needs to develop potential prospects that TiO₂ may have to improve wood-based composites such as multifunctional, environmentally-friendly, anti-ultraviolet, and reinforced materials.

Key words: titanium dioxide; wood industry; application; performance enhancement

二氧化钛(Titanium dioxide, TiO₂)是白色固体或粉末状两性氧化物,又称为钛白,性质稳定,无毒无臭。自然界中存在的 TiO₂ 有3种变体:金红石和锐钛矿为四方晶体,板钛矿为正交晶体。TiO₂ 不仅具有良好的粘附力和遮盖能力,而且具有良好的耐光性、耐热性、耐碱性、耐候性和憎水性等,在涂料、造纸、印刷油墨等工业中广泛应用。我国是继美国之后的第二大钛白粉消耗国。

1972年,Fujishima等发现 TiO₂ 光分解水的现象后, Frank 和 Band 在 1977 年又发现光能催化降解氰化

物,从此,化学、物理、材料等领域的学者,围绕光化学的转化和合成,不断进行着多项光催化的开发,并为提高光催化的效率进行了大量的研究工作。光催化消除和降解污染物,一时成为最活跃的研究领域。

近年来,木材行业的科研人员也在尝试利用 TiO₂ 制造木质复合材料,并取得初步成果。笔者对此进行了综合分析,以期今后进一步开发新型环保复合材料提供参考。

1 TiO₂光催化剂原理

1.1 TiO₂ 的光催化特性

TiO₂ 是一种 N 型半导体氧化物,其光催化原理可用半导体的能带理论来解释。当能量大于 TiO₂ 禁带宽度的光照射半导体时,光激发电子跃迁到导

收稿日期:2008-03-14; 修改日期:2008-10-17

基金项目:西南林学院基金(01102-110714)。

作者简介:黄素涌(1973—),女,西南林学院讲师,华南农业大学林学院博士研究生。

带,形成导带电子(e^-),同时在价带上留下空穴(h^+)。由于半导体能带的不连续性,电子和空穴能够在电场作用下,或通过扩散的方式运动,与吸附在半导体催化剂粒子表面上的物质发生氧化还原反应,或者被表面晶格缺陷俘获,在催化剂粒子内部或表面直接复合。

光生空穴(h^+)能够同吸附在催化剂粒子表面的 OH^- 或 H_2O 发生作用,生成高活性的羟基自由基($\cdot OH$)。 h^+ 和 $\cdot OH$ 均是强氧化剂,可将多种有机物降解为 CO_2 、 H_2O 等小分子物质,通常认为是光催化反应体系中主要的氧化剂。光生电子(e^-)能够与 O_2 发生作用,生成 $\cdot OH$ 、过氧自由基($\cdot OOH$)、超氧离子自由基($\cdot O_2^-$)以及双氧水(H_2O_2)等活性氧类物质,很好地协同参与氧化还原反应,使效果更为迅速和显著。

1.2 TiO_2 的制备与负载方法

20 世纪七八十年代,国内外学者主要采用悬浮态法研究光催化氧化。由于 TiO_2 粉末极细,易流失,分离回收困难,因此,研究结果难以推广应用。光催化剂的负载化,对光催化技术的实用化非常重要。90 年代初开始,研究重点转移至固定的制备技术,和以此为基础的固定膜反应器的研制技术。

光催化剂 TiO_2 的制备与负载,可分为后负载法和原位负载法。后负载法是指 TiO_2 的制备和负载单独进行,常用的方法有:悬浮浆料法、溶胶-凝胶法、电沉积法、碳化法和偶联法等;原位负载法则是指 TiO_2 的制备和负载同时完成,常用的方法有:液相沉积法、物理气相沉积法、化学气相沉积法等。

在学者们的不断努力下,可以作为 TiO_2 光催化剂载体的基质材料种类日渐增多,如玻璃类、陶瓷类、金属类、多孔性载体等,研究亦日渐深入。

2 国外研究状况

20 世纪 90 年代初,工业发达国家对 TiO_2 的研发达到热潮,使 TiO_2 的应用逐渐向日常生活领域扩张。 TiO_2 光催化剂在利用光能和改善环境污染方面的良好作用,以及对于能源危机认识的不断加深,都极大地促进了 TiO_2 光催化性能在各个领域的开发应用。但目前将 TiO_2 用于木材工业的有关报道寥寥无几,已有的一些研究大多集中在溶胶-凝胶法制备木材-无机复合材料的探索性试验,将 TiO_2 混合于木工涂料,以及将 TiO_2 与活性炭复合,制备具有协同效应的环境净化材料等方面。

TiO_2 在木材工业领域内的研究,日本走在世界的前列。Miyafuji^[1-4]等以日本扁柏(*Chamaecyparis obtusa*)为材料,采用溶胶-凝胶法制备无机质复合木材,发现用 3-异氰酸丙酯基三乙氧硅烷(IPTEOS)对木材进行化学改性后,再用四异丙基钛酸酯(TPT)处理, TiO_2 凝胶在细胞壁内表面与木材物质形成化学键合,制备出的复合材料具有阻燃性能和较好的尺寸稳定性;而以未经化学改性的木材为原材料时, TiO_2 凝胶在细胞腔中沉积,制备出的复合材料不具有多孔性特征。

1997 年 Miyafuji 又以铁杉(*Tsuga spp.*)为材料进行试验。同时采用 TPT,应用溶胶-凝胶法处理,制备出的复合材料的性质未得到改善。分析其原因是 TPT 具有较高的水解率,使 TiO_2 凝胶在细胞腔中沉积。因此提出:可采用低水解率的 TBT、TOT、TAA、TAT 等钛酸酯,制备 TiO_2 /木材无机复合材料。当凝胶沉积在细胞壁中时,可改善木材的尺寸稳定性和阻燃性能。

Ohkoshi^[5]等在不影响木材胶合性能的前提下,将 TiO_2 微粒与聚乙二醇单异丁烯酸(PEGMA)混合,加入涂料中并涂覆在木材表面。加速老化试验的结果表明:微粒的添加能够极大地抑制木材色差的变化。这是因为 TiO_2 微粒降低了木材的光降解,PEGMA 控制了由于含水率变化和木材光降解所引起的木材尺寸变化。

Huang^[6]等将活性炭放进 TPT 和异丙醇的混合溶液中,超声处理后离心取上清液,然后将活性炭置于空气中完成溶胶-凝胶反应,再用异丙醇超临界处理,得到超临界 TiO_2 -活性炭复合材料($Sc-TiO_2-AC$)。试验结果显示,超临界处理法对于制备光催化复合材料非常有效,可使复合材料对甲醛的吸附和光催化降解产生很好的协同效应。

Hou H^[7]等也研究了超临界处理制备的 $Sc-TiO_2-AC$ 材料对氨气的吸附和光催化活性,发现: $Sc-TiO_2-AC$ 的光催化活性要高于 $Sc-TiO_2$,主要的降解产物是无害的 N_2 ,故 $Sc-TiO_2-AC$ 可作为环境净化材料使用,能有效防止氨气的散发。

Okawa^[8]等利用 TiO_2 的光催化活性,制备出了具有催化降解功能的木材/ TiO_2 复合材料,能够降解多种有机毒物。将木材用硅酸盐处理后,再与 TPT 以气相反应进行改性,制备的木材/ SiO_2 / TiO_2 复合材料,既能够有效发挥 TiO_2 的光催化性,对有机毒物进行降解,又成功地保护了木材基质。

3 国内研究状况

国内鲜见利用 TiO_2 制造功能性无机-木材复合材料的有关报道。基础理论方面的研究尚浅,在应用方面,已开展了利用 TiO_2 的光催化活性制备抗菌性或自洁性功能材料的试验研究。采用的方法有:溶胶-凝胶法,与胶黏剂或涂料物理混合直接施加于木材等。

王西成^[9]等采用溶胶-凝胶法,制备了 TiO_2 -木材无机纳米复合材料。由于纳米材料的小尺寸效应, TiO_2 渗入木材细胞壁中成核、聚集,同时与纤维素等大分子发生作用,成为细胞壁的组成部分,保持了细胞腔的毛细管系统,最大限度地保持了木材的环境学特征。

周晓燕^[10]等将 TiO_2 纳米粉体材料,分别与脲醛胶和蒸馏水混合,然后喷施于表层刨花,所制得的刨花板具有自洁功能。纳米材料的添加量加大,刨花板的自洁功能略有增强。

龙玲^[11]等将纳米 TiO_2 浆料作为抗菌剂,制备饰面人造板。结果表明:在 MU 树脂中添加 TiO_2 浆料调制的胶黏剂,其相容性好且不影响胶合性能,在常温下放置 3 h 无分层现象。加入纳米 TiO_2 的三聚氰胺浸渍纸和浸渍单板,具有明显的抗菌性。当 MU 胶中 TiO_2 加入量为 1% 时,制备的浸渍材料对革兰氏阳性的金黄色葡萄球菌和革兰氏阴性细菌大肠杆菌,均有良好的抑制作用。

王卫东^[12]等选取一种经过纳米无机银类抗菌材料和纳米 TiO_2 光催化剂处理的实木复合地板,对其抗菌性能和耐磨性能进行了检测和分析。结果表明,产品能够抑制室内常见的金黄色葡萄球菌以及大肠杆菌的繁殖,同时对“黑曲霉”有防菌和灭菌的效果,且其表面耐磨性优于未处理的普通实木地板和实木复合地板。

叶江华^[13]等以纳米 TiO_2 为原料,采用超声波分散法对纳米 TiO_2 水溶液进行分散,将分散液通过抽滤的方式注入薄木。薄木扫描电镜和断面能谱显示, TiO_2 纳米颗粒较均匀地分散在薄木表面,且对内部也有一定的渗透量;抗菌试验结果亦表明,处理过的薄木具有抗菌作用。

4 展望

4.1 多功能型环保材料

环保是当今社会的一大热点问题。木材作为室内装修和家具制造等的主要材料,环境保护将始终是

其功能性改良中一项不可忽视的重要内容。具有环保性能的木材制品,其本身不应该对使用环境和使用者构成污染威胁,同时还应具有帮助清洁环境、降低污染的作用。

借鉴有关木材-SiO₂ 纳米复合材料、 TiO_2 应用于玻璃和陶瓷等其他基质材料领域中已取得的成果,将 TiO_2 光催化材料以粉晶或者薄膜的形式,引入木材-无机复合材料中,后负载或原位负载于木材基质材料表面,开发 TiO_2 功能性木质复合材料。利用 TiO_2 的光催化性能和作为纳米材料的特殊性能,可使木材具有抗菌、防霉、除臭、净化空气、甚至自洁等环保特征功能。

4.2 抗紫外线材料

影响木材自然老化的因素很多,主要原因之一是阳光辐射使木材分子产生光化降解。特别是由于紫外光的辐射,将使木材的木素、纤维素和半纤维素分子共价键断裂,其中木素最容易受到光辐射而降解,导致木材表面颜色的变化。

将 TiO_2 作为紫外线吸收剂,直接施加于木材表面,或者混合于清漆中,涂饰在木材或木制品表面,能够有效地抑制木材表面的光劣化或光化降解作用,使其既具有防腐性能,又具有耐候性能,大大地延长木材在室外的使用年限。较之二苯甲酮系等有机物抗紫外线添加剂, TiO_2 无毒性、使用性能更稳定、效率更高、更加环保。

4.3 自身性能增强型材料

将 TiO_2 负载于木材基质材料上时,其光催化作用主要体现在复合材料的表面,但由于木材细胞结构中存在大量空隙和通道,使 TiO_2 在大量负载于木材表面完成光催化功能的同时,也会少量一定深度地进入木材细胞内部,沉积在细胞壁上,在一定程度上改善木材的耐热性、耐腐蚀性等性能。

综上所述, TiO_2 在木材工业中的研究与应用尚处于探索阶段。 TiO_2 与木材复合时的状态和机理,以及复合后如何最大限度地保持 TiO_2 的光催化活性等,有待进行深入研究。

赵广杰^[14]认为木材中存在着纳米尺度的空隙,本身即具有收容纳米结构单元的固有空间,因此,不用特意开凿,就可制得纳米木材及木材-无机纳米复合材料。与其他基质材料相比,木材因其特殊的多孔结构,而使负载于其上的 TiO_2 比表面积增大,无形中增大了光照接触面,这使得 TiO_2 的光催化特性更易于发挥作用。

借鉴 TiO_2 在其他材料领域的研究和应用成果,以及 TiO_2 本身的良好特性,纳米 TiO_2 光催化剂的引入,必将对木材和木质材料的功能性改良带来变化,为木材或木质材料的性能升级和高值化利用,提供新的思路和方法。

参考文献:

- [1] H Miyafuji, S Saka. Fire-resisting properties in several TiO_2 wood-inorganic composites and their topochemistry[J]. Wood science and technology, 1997, 31(6): 449-455.
- [2] S Saka, M Sasaki, M Tanahashi. Wood-inorganic composites prepared by the sol-gel process I: Wood-inorganic composites with porous structure[J]. Mokuzai gakkaiishi, 1992, 38(11): 1043-1049.
- [3] S Saka, Y Yakake. Wood-inorganic composites prepared by the sol-gel process III: Chemical-modified wood-inorganic composites[J]. Mokuzai gakkaiishi, 1993, 39(3): 308-314.
- [4] K Ogiso, S Saka. Wood-inorganic composites prepared by the sol-gel process IV. Effects of chemical bonds between wood and inorganic substances on property enhancement [J]. Mokuzai gakkaiishi, 1994, 40(10): 1100-1106.
- [5] Ohkoshi Makoto, Terakado Hideto. Improvement of coated wood surface by addition of TiO_2 micro particulate and PEGMA to clear paint[J]. Toso Kogaku, 2002, 37(10): 340-349.
- [6] Biao Huang, Shiro Saka. Photocatalytic activity of TiO_2 crystallite-activated carbon composites prepared in supercritical isopropanol for the decomposition of formaldehyde[J]. Wood science, 2003, 49(1): 79-85.
- [7] Hou H, Hisashi Miyafuji, Haruo Kawamoto, et al. Super-critically treated TiO_2 -activated carbon composites for cleaning ammonia[J]. Wood science, 2006(3): 1-6.
- [8] Okawa Shingo, Sugi Shiro, Oishi Hiroyuki, et al. Improvement of wood surface by inorganic modification[J]. Transactions of the Materials Research Society of Japan, 2002, 27(3): 637-640.
- [9] 张双保,王淑娟. 复合材料的发展展望[J]. 中国木材, 2001(1): 30-31.
- [10] 周晓燕,陈亮. 纳米自洁型刨花板初步研究[J]. 林业科技开发, 2005, 19(6): 50-51.
- [11] 龙玲,万祥龙,王金林. 抗菌型饰面人造板的研究[J]. 林业科学, 2006, 42(12): 114-119.
- [12] 王卫东,钟家林,卢晓宁. 抗菌耐磨实木复合地板的性能分析[J]. 木材工业, 2004, 18(6): 36-37.
- [13] 叶江华. 纳米 TiO_2 改性薄木的研究[D]. 福州:福建农林大学硕士学位论文, 2006.
- [14] 赵广杰. 木材中的纳米尺度、纳米木材及木材-无机纳米复合材料[J]. 北京林业大学学报, 2002, 24(5/6): 204-207.

(责任编辑 向琴)

行业简讯

第二届全国环保型人造板高新技术暨竹木产业发展战略研讨会

“第二届全国环保型人造板高新技术暨竹木产业发展战略研讨会”于2008年11月,在浙江龙游举行。会议由中国林学会木材工业分会、中国林科院木材工业研究所和浙江省林业产业联合会共同举办,人造板与胶黏剂研究会、浙江龙游县政府、浙江龙游竹产业总会联合承办。来自全国各地的人造板及胶黏剂领域的专业人士,以及当地政府机构、竹木加工企业代表,共120余人出席了会议。

简短的开幕式后,业内专家和国内知名企业的代表,分别就自主创新、加快竹产业现代化进程;我国木材供给及原料林建设;我国竹人造板及其胶黏剂高新技术发展;中国竹材加工行业热点问题及未来发展;我国木/竹人造板环保指标状况;以及传统醛类胶的性能研究、改性工艺;环保胶黏剂的开发研制及应用等议题,做了专题报告。

龙游县是浙江省重点产竹县之一,现有竹林

35.6万亩,以毛竹为主,毛竹林地达34万亩,年产竹材800万株。竹产业是龙游县的传统、优势产业,也是当地农业的支柱产业,仅次于安吉、临安,位于全省第三。竹胶板、竹地板等是其主导产品之一。

此次会议在龙游召开,对当地竹产业的发展意义重大。为此,特安排了龙游县林业局、招商局介绍当地竹产业发展规划和投资环境,专家们就新近研制开发的竹木加工技术成果、产业发展方向、规划的进一步完善等进行了交流,并提出建议。龙游县委书记向中国林科院木材工业研究所等单位的4位专家,颁发了科技顾问聘任书。

会议期间,与会代表参观考察了浙江省骨干农业龙头企业——浙江腾龙竹业集团下辖的腾龙竹木地板制造有限公司,以及龙游均泰科技竹木业有限公司2家当地优秀企业,对竹制品的加工工艺和产品应用有了更深刻的了解。本刊讯