

研究论文

不同试剂处理对杉木疏水性能的影响

史增谦¹, 傅峰¹, 王思群², 何盛¹, 杨蕊^{2,3}

(1. 中国林科院木材工业研究所, 北京 100091; 2. 美国田纳西大学林产品中心, Tennessee 37996-4570;

3. 南京林业大学木材工业学院, 江苏南京 210037)

摘要: 为改善木材的尺寸稳定性, 采用二甲基二氯硅烷和聚硅氧烷分别对杉木进行改性处理, 并测定处理材的疏水性能。结果表明, 处理杉木的平衡含水率下降, 杉木质量、与水的接触角和抗膨胀系数等均显著增加。

关键词: 杉木; 改性; 二氯二甲基硅烷; 聚硅氧烷; 疏水性

中图分类号: S791.27; S781.62 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2012)04-0016-05

Hydrophobic Property of Chinese Fir Treated with Different Chemicals

SHI Zeng-qian¹, FU Feng¹, WANG Si-qun², HE Sheng¹, YANG Rui^{2,3}

(1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China; 2. Center for renewable Carbon,

Department of Forestry, Wildlife & Fisheries, University of Tennessee, Tennessee 37996-4570, USA; 3. College of Wood

Science & Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: In order to improve the dimensional stability of Chinese fir, the authors used two formulae of dimethyldichlorosilane and polydimethylsiloxane solutions with n-hexane as the main solvent to treat the wood. The results indicated that the equilibrium moisture content of both treated samples decreased considerably. Surface water contact angle and antismelling efficiency of treated samples increased.

Key words: Chinese fir; modification; dimethyldichlorosilane; polydimethylsiloxane; hydrophobicity

普通木材制品在使用过程中, 由于其含水率随环境温湿度的变化而改变, 易出现翘曲变形等问题, 严重者可影响其外观和使用寿命。通过化学改性提高木材的疏水性能, 是改善其尺寸稳定性, 并延长使用寿命的一种有效方法, 已有的研究涉及酸酐类、环氧类、酚醛类、烯炔类等十余种疏水处理试剂^[1-2]。

改性原理主要分为两类: 1) 处理试剂与纤维素上的羟基发生化学反应, 用疏水的化学基团取代羟基。如比较成熟且已实现商业化的是木材乙酰

化^[2-3]; 2) 使用高分子树脂, 如丙烯酸酯类、聚乙二醇、糠醛脲、酚醛树脂和脲醛树脂等^[4-9], 填充在木材内的空隙中, 阻止水分与木材的接触。

近年来, 有学者进行了将氯硅烷和有机硅氧烷用于木材化学改性的研究。氯硅烷处理木材的研究, 主要集中于提高其疏水性和防腐性能^[10-12], 但由于工艺不成熟, 尚未实现商业化生产; 而使用有机硅氧烷改性木材, 一般还需要与其他化学试剂结合^[13-14], 鲜见将其单独用于木材处理。

鉴于此, 笔者选择了二甲基二氯硅烷 (Dimethyldichlorosilane, DMCS) 和聚硅氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS) 分别处理杉木, 以期简化疏水处理工艺, 及开发尺寸稳定性优良的杉木制品, 提供新的思路和方法。

收稿日期: 2012-01-31; 修改日期: 2012-06-18

基金项目: 林业公益性行业科研专项(201004038)。

作者简介: 史增谦(1977—), 男, 中国林科院木材工业研究所博士后。

通讯作者: 傅峰, 男, 中国林科院木材工业研究所研究员。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 试材:杉木(*Cunninghamia lanceolata*),购于浙江绍兴木材市场,含水率10%~12%,密度0.37 g/cm³,规格(长×宽×厚)1 200 mm×100 mm×25 mm。

2) 疏水剂:①聚硅氧烷(PDMS),为双组分,包含基本液和固化剂,均为无色液体,分析纯,外购,双组份按照 $m_{\text{基}}:m_{\text{固}}=10:1$ 进行混合;②二甲基二氯硅烷(DMCS),无色液体,分析纯,外购。

3) 溶剂:正己烷,无色液体,工业级,外购。

1.2 试验设备

Impact 410 型红外光谱分析仪,美国 Nicolet 公司制造;CA-W 型静滴接触角-界面张力测量仪,日本协和界面科学株式会社生产。

1.3 试样制备

将杉木试材按径弦向锯切,加工成尺寸为 20 mm×20 mm×20 mm 的试样。对应各处理液不同的质量分数,在同一板材上取 10 个试样,并分别标号。其中 2 个用于测量含水率,2 个作为空白样,分别在处理时间为 5、30 和 120 min 条件下各处理 2 个。作为平行试验,共使用 5 块杉木试材。

1.4 试验步骤

1) 各处理条件下取一个试样,测试其含水率;

2) 为降低处理成本,根据前期的预筛选和初步优化结果,将 PDMS 和 DMCS 分别配制成 2% 和 5% 的正己烷溶液;

3) 测量试样质量(精确至 mg)和规格(精确至 μm),将试样放入反应瓶中,密封后抽真空约 15~20 min,真空度-0.09 MPa;

4) 在真空状态下,吸入改性液至完全浸没试样;

5) 在常压状态下,试样在 2% 和 5% 的疏水剂溶液中,分别浸渍 5、30 和 120 min。浸渍时间主要依据木材乙酰化工艺^[15]和试验需要而确定。

6) 经 PDMS 处理的试样,先置于通风处,使正己烷挥发,再放入 105 ℃ 的烘箱中,加热反应 3~5 h,试样取出后在空气中暴露一周,达到平衡含水率;

DMCS 处理试样,先用质量分数 0.125% 的 NaOH 水溶液浸泡 5 min,清水冲洗 3~5 次,以除去残留的氯硅烷和生成的盐酸;将试样置于通风橱内 12 h,使水分挥发;再放入 60 ℃ 真空烘箱内干燥 3~5

h,试样取出后在空气中暴露一周,达到平衡含水率。

1.5 性能检测

1) 含水率

根据 GB 1931-1991《木材含水率测定方法》进行测定。

2) 化学基团

采用 KBr 压片法,利用红外光谱仪进行分析。

3) 增重率

依据公式(1)计算试样的增重率。

$$W_g = \left(\frac{W_2 - W_1}{W_1} \right) \times 100\% + W_c \quad (1)$$

式中: W_g —增重率,%; W_1 —处理前试样质量, g; W_2 —改性后试样质量, g; W_c —木材含水率, %。

4) 水接触角

沿处理试样纵向中间位置锯开,得到 2 个新的木材横切面。因为此面最易吸水,选择该面作为测量面。如果是素材,水滴在此面会快速渗透,无法直接测量水滴在该表面的稳定接触角。

先用 400 目砂纸打磨新端面,选择测量端面 4 个边角和中心这 5 个点的接触角,取其平均值。测试点应避开年轮交界处,每 20 秒测量一次,每个条件测试 5 个试样。

5) 抗膨胀系数

木材抗膨胀系数(Anti-Swelling Efficiency, ASE)测定参照文献[16],并根据本试验具体情况,对测试方法稍作修改。

测量试样质量和规格后,将其放入抽滤瓶中抽真空 15 min 后,恢复常压,将木块移入大烧杯中,用重物将木块压至完全浸于水中,每隔一定时间后取出样品,测量其尺寸和质量。每个条件下均测量 5 个样品,按公式(2)和(3)计算试样的 ASE:

$$S = [(V_{\text{wet}} - V_{\text{dry}}) / V_{\text{dry}}] \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{ASE} = [(S_{\text{unmod}} - S_{\text{mod}}) / S_{\text{unmod}}] \times 100\% \quad (3)$$

式中: S —试样体积膨胀系数,%; V_{wet} —浸泡后的体积, mm³; V_{dry} —浸泡前的体积, mm³; ASE—抗膨胀系数,%; S_{unmod} —对照材的体积膨胀系数,%; S_{mod} —处理后试样的体积膨胀系数, %。

2 结果与讨论

2.1 平衡含水率和化学基团

经检测,改性后,杉木的平均平衡含水率由 9.2%

降为 3.9%,证明疏水处理使得杉木的平衡含水率显著降低。

分别用质量分数 5% 的 PDMS 和 DMCS,处理杉木试样 30 min,其红外光谱图如图 1 所示。

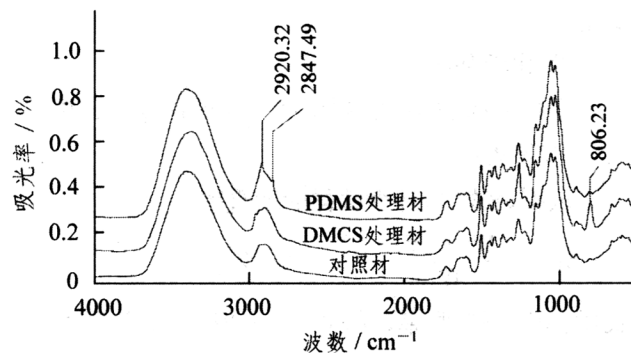


图 1 疏水改性前后杉木的红外光谱图

Fig. 1 Chinese Fir FT-IR spectra before and after modification

图 1 显示,与对照材相比,PDMS 改性材在波数 2 847、2 920 cm^{-1} 的位置上,均出现小尖峰,这是由于 PDMS 分子上甲基和亚甲基的 C—H 的弯曲震动,引起的红外吸收;DMCS 改性材在波数为 806 cm^{-1} 的吸收峰显著加强,此处是氯硅烷与木材羟基反应产生的 Si—O 的伸缩震动吸收峰,说明氯硅烷与纤维素形成了硅氧键,可提高其尺寸稳定性。在 1 070 cm^{-1} 附近未见出现 Si—O 的弯曲振动吸收峰,及 2 900 cm^{-1} 附近亦未出现 C—H 的吸收峰,是因为木材自身的吸收峰将其掩盖了。

2.2 增重率

经 2 种疏水剂处理后,杉木的增重率列于表 1。

表 1 疏水处理杉木试样的增重率

Tab. 1 Weight gain of samples treated with PDMS and DMCS under different conditions

处理时间/ min	处理剂质量 分数/%	增重率/%	
		PDMS	DMCS
5	2	3.82	8.54
	5	8.28	10.76
30	2	3.84	8.64
	5	8.40	11.02
120	2	4.48	9.29
	5	9.49	12.40

从表 1 可知,在同一处理时间和处理液质量分数时,DMCS 处理材的增重率,明显高于 PDMS 改性杉木。主要是因为 DMCS 是与纤维素上的羟基发生化

学反应,形成稳定的化学键,而 PDMS 则是物理填充到木材纤维束的空腔中,在浸渍后的干燥过程中,部分 PDMS 分子会随溶剂挥发而流失。

处理时间相同的条件下,随疏水剂质量分数的增加,2 种疏水剂处理杉木的增重率均有增加,但 PDMS 改性杉木的增幅高于 DMCS 处理材。这是因为杉木自身的维管束内,有大量的空间可以使 PDMS 填充在木材内部;而 DMCS 与羟基的反应一旦达到饱和,即使加入过量的疏水剂,反应亦不再进行。

2.3 水接触角

PDMS 和 DMCS 改性杉木的接触角测量结果,见图 2、3。

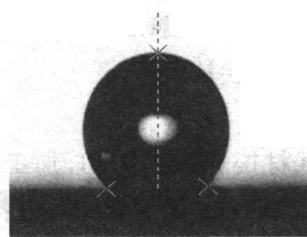


图 2 5%PDMS 处理 30 min 后杉木的水接触角

Fig. 2 Surface water contact angle of treated samples

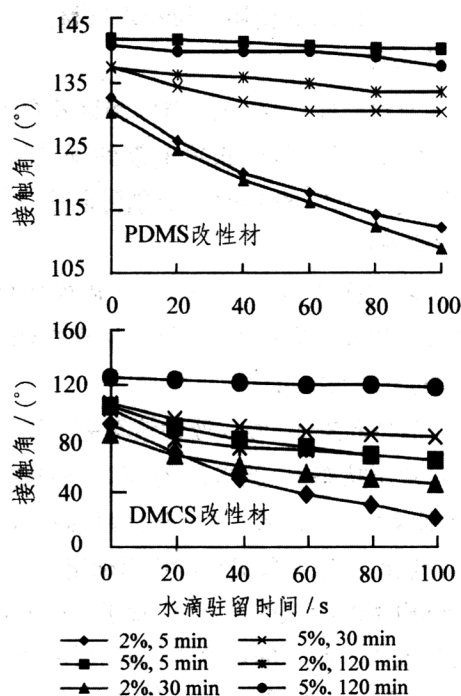


图 3 PDMS 和 DMCS 改性杉木的水接触角

Fig. 3 Water contact angle of DMCS and PDMS samples under different conditions

观察发现,水滴在未改性材表面很快渗透,接触

角不稳定,无法测量;在改性木材的表面可形成稳定的球体,接触角变大(图 2)。图 3 显示,随着检测时间的延长,2 种处理材的接触角均逐渐降低;用 5% 的 PDMS 和 DMCS 改性杉木的接触角,大于质量分数为 2% 的 PDMS 和 DMCS。其原因是与试样增重率变化趋势密切相关。此外,PDMS 中含有较多的疏水的烷烃链,从而导致 PDMS 改性材的水接触角高于 DMCS 处理材,且比较稳定。

2.4 抗膨胀系数

PDMS 和 DMCS 改性杉木的抗膨胀系数,如表 2、3 所示。

表 2 PDMS 改性杉木的抗膨胀系数

Tab. 2 ASE of PDMS modified samples

under different conditions

%

质量 分数/%	处理 时间/min	浸泡时间/h					
		3	8	24	48	96	168
2	5	20.69	16.64	15.04	14.59	14.01	11.46
	30	25.15	20.68	19.62	20.41	18.09	15.50
	120	24.37	19.27	20.52	19.25	16.74	15.86
5	5	25.13	21.28	17.79	16.20	15.87	14.34
	30	27.68	22.54	18.86	18.71	16.40	14.67
	120	30.90	23.64	22.28	21.83	19.97	19.34

表 3 DMCS 改性杉木的抗膨胀系数

Tab. 3 ASE of DMCS modified samples

under different conditions

%

质量 分数/%	处理 时间/min	浸泡时间/h				
		3	8	24	72	168
2	5	29.48	30.27	27.31	23.87	23.04
	30	35.20	31.89	30.04	27.64	28.03
	120	40.14	36.71	35.81	24.42	23.71
5	5	25.60	23.39	23.41	20.97	22.48
	30	26.98	25.81	25.15	24.15	23.01
	120	29.48	28.37	26.52	24.39	17.02

由表 2、3 可知,疏水剂质量分数一定时,随处理时间增加,处理试样的抗膨胀系数基本呈逐渐增加的趋势,这主要与试样的增重率变化有关,试样增重率的逐渐增加,导致试样抗膨胀系数增大。

在处理时间相同时,随处理液质量分数的增加,PDMS 处理试样的抗膨胀系数增大,DMCS 处理试样则相反。原因是二者的改性机理不同。PDMS 是以物理填充的方式进入木材,不会损伤木材分子,填

充量愈多,疏水效果愈好;而 DMCS 则与木材中羟基发生反应,会生成盐酸,处理完成后需用 NaOH 溶液中和产生的盐酸,从而使木材纤维素结晶度略有下降,无定型纤维素的比例增大^[17]。当处理液质量分数增加,生成的盐酸和用于中和盐酸的 NaOH 均增加,导致木材抗膨胀系数下降。

与 PDMS 处理杉木相比,因为 DMCS 与木材内无定形纤维素上的羟基反应,在木材纤维素分子上形成稳定的疏水层,更有效地阻止水分子与纤维素的结合;而 PDMS 可能因为在杉木内的填充不均匀,长时间浸泡后,水分子会进入木材细胞内,故 DMCS 处理杉木的抗膨胀系数较高,且较稳定。

在同一疏水剂质量分数和处理时间下,随着在水中浸泡时间的延长,向试样内部渗透的水分逐渐增加,从而导致 PDMS 和 DMCS 改性材的抗膨胀系数均逐渐下降。

3 结论

1) 经 PDMS 和 DMCS 两种疏水剂处理后,试样的平衡含水率显著下降;经红外光谱分析发现,PDMS 改性材出现甲基和亚甲基的 C—H 的吸收峰;DMCS 改性材产生了 Si—O 的伸缩震动吸收峰,从而改善其尺寸稳定性。

2) 随处理时间和处理液质量分数的增加,两种处理试样的增重率均逐渐增大;与未处理杉木相比,处理杉木试样的水接触角显著提高。

3) 疏水剂质量分数不变时,处理时间增加,2 种处理杉木的抗膨胀系数均表现出增加的态势;同一处理时间下,疏水剂质量分数增加,PDMS 处理试样的抗膨胀系数增大,DMCS 处理试样的抗膨胀系数则降低。

4) 在本试验范围内,5% PDMS 处理杉木 30 min,可以使处理材水接触角显著提高,同时具有较高的抗膨胀系数,是较优的疏水改性处理工艺。

参考文献:

- [1] Rowell R M. Chemical modification of wood [J]. Forest Products Abstracts, 1983, 6(12):363-382.
- [2] Rowell R M. Chemical modification of wood[M]. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, 2005:381-420.
- [3] Rowell R M. Chemical modification of wood: A short review [J]. Wood Material Science and Engineering, 2006(1):29-33.

- [4] Ozmen N, Cetin N S. The effect of chemical modification on the strength of wood and bonded wood joints[J]. European Polymer Journal, 2002, 38(7):1483-1486.
- [5] Makoto O. FTIR-PAS study of light-induced changes in the surface of acetylated or polyethylene glycol-impregnated wood [J]. Journal of Wood Science, 2002, 48(5):394-401.
- [6] Schneider M H, Phillips J G. Waterborne furfural-urea modification of wood[P]. US Patent: US 2009/0004395 A1, 2009.
- [7] Schneider M H, Phillips J G. High weight percent gain (WPG) furfural-urea modification of wood[P]. US Patent: US 2009/0004495 A1, 2009.
- [8] Sakai K, Matsunaga M, Minato K, et al. Effects of impregnation of simple phenolic and natural polycyclic compounds on physical properties of wood[J]. Journal of Wood Science, 1999, 45(3): 227-232.
- [9] Deka M, Saikia C N. Chemical modification of wood with thermosetting resin: effect on dimensional stability and strength property[J]. Bioresource Technology, 2000, 73(2):179-181.
- [10] Donath S, Militz H, Mai C. Wood modification with alkoxysilanes[J]. Wood Science and Technology, 2004, 38 (7):555-566.
- [11] Mohammed Ziegler I, Tanczos I, Horvolgyi Z, et al. Water-repellent acylated and silylated wood samples and their surface analytical characterization [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem, 2008, 319(1-3):204-212.
- [12] Thompson M M. Preservative compositions for wood products [P]. US Patent: US 7758924 B2, 2010.
- [13] Hansmann C, Weichsberger G, Gindl W. A two-step modification treatment of solid wood by bulk modification and surface treatment[J]. Wood Science and Technology, 2005, 39 (6):502-511.
- [14] Vetter L D, Bulcke J V D, Acker J V. Impact of organosilicon treatments on the wood-water relationship of solid wood[J]. Holzforschung, 2010, 64(4):463-468.
- [15] 朱家其. 木材乙酰化的研究及进展[J]. 林业科学, 1994, 30 (3):272-279.
- [16] Rowel R M, Ellis W D. Determination of dimensional stabilization of wood using the water-soak method[J]. Wood and Fiber Science, 1978, 10(2):104-111.
- [17] 薛振华, 赵广杰. 碱处理对木材结晶构造的影响及其微观模型 [C]. 呼和浩特: 第二届全国生物质材料科学与技术学术研讨会, 2008:485-490.

(责任编辑 张一萍、姜征)

2012 中国木结构技术及产业发展高峰论坛



由中国林业科学研究院木材工业研究所和现代木结构建筑技术产业联盟主办的“2012 中国木结构技术及产业发展高峰论坛”, 将于 2012 年 8 月

8—11 日, 在山东烟台东山宾馆举行。本届会议主题为“发展现代木结构建筑技术, 培育战略性新兴产业”。

同期举办: 1、现代木结构建筑技术产业联盟成立大会; 2、《木结构房屋用连接件通用技术条件》、《胶结处木材破坏率的测定方法》、《轻型木结构建筑覆面板用定向刨花板》、《木材和工程复合木材的持续负载和蠕变影响评定》和《木工字梁》标准审定会。

主要议题

- 科研突破** 木质结构材、竹结构材及其结构
- 质量控制** 结构材制造; 结构材认证; 木结构施工验收; 木结构性能评估
- 技术共享** 地方风格木屋施工技术; 高端特色木屋施工技术; 预制木结构建造技术; 定向刨花板等结构材应用技术; 木结构防护技术; 木结构建筑设计
- 产业需求** 木结构与住宅产业化; 木结构与园林建

筑; 木结构与生态休闲旅游; 木结构与古建文物保护; 木结构与大型公共建筑; 木结构与移动房车; 木结构与多层建筑; 木结构相关政策法规标准

相关产业 木结构专用设备; 木结构各种连接材料; 木结构与品牌战略; 木结构与低碳、循环经济

会议议程

- 7 日 全天报到(烟台市芝罘区环山路 207 号)
- 8 日 领导致辞; 主题报告; 专题报告;
现代木结构建筑技术产业联盟成立大会
- 9 日 专题报告; 互动交流; 企业参观
- 10—11 日 结构用木材标委会标准审定会

会议注册

会议费: 不同交费时段和参会人数享有相应优惠, 以汇款凭单发出日期为准(宿费和交通费自理)。

酒店预订、参会回执等详情查询 www.ctss.org.cn

联系人: 宋 健 徐伟涛

电话/传真: 010-62888978; 13311170906;

Email: mjgbw@caf.ac.cn; mjgbw_001@163.com