

研究与开发

有机硅溶胶-凝胶法改性木材 Si 元素的分布状态

姜亦飞¹, 储富祥², 秦特夫¹

(1. 中国林科院木材工业研究所, 北京 100091; 2. 中国林科院林业新技术研究所, 北京 100091)

摘要: 采用正硅酸乙酯(TEOS)为改性剂先驱体,通过溶胶-凝胶法处理木材,以改善木材性能。为了探究有机硅溶胶-凝胶法改性处理木材的作用机理,应用电镜-能谱方法,分析改性木材中的碳、氧、硅三种元素的相对含量及分布状态。结果表明:随着增重率的增加,硅元素的相对质量分数不断升高,而碳元素相对质量分数降低,氧元素先降低后升高;验证了在木材内部 SiO_2 的生成,而且硅元素主要分布在木材细胞壁表面。

关键词: 木材改性; 有机硅; 溶胶-凝胶; 元素分布; 增重率

中图分类号: TB332; TS653 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2013)01-0021-03

Element Distribution inside Silicon Modified Wood

JIANG Yi-fei¹, CHU Fu-xiang², QIN Te-fu¹

(1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China;

2. Research Institute of Forestry New Technology, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: Silicon sol-gel treatment has been used as an effective method to improve wood properties. In this study, the authors attempted to explore the interacting mechanism between the silicone system and wood. They evaluated the contents and status of carbon, oxygen and silicon elements in a silicon modified wood by scanning electron microscope-energy dispersive analysis of X-ray (SEM-EDAX). The results showed that silicon was mainly distributed in the cell wall. The contents of the carbon, oxygen and silicon elements changed with weight gain (WPG) rates of the modified wood.

Key words: wood modification; organic silicon; sol-gel; element distribution; WPG

由于木材本身存在一些天然缺陷,如干缩湿胀、易燃易腐等,采用物理或化学处理的方法,对其进行改性处理,可改善其性能,提升利用价值。在众多木材改性方法中,溶胶-凝胶改性处理方法最早始于 1992 年日本学者的研究^[1],虽然起步相对较晚,但近年来的研究结果表明,该方法可使有机木材与无机 SiO_2 之间实现

复合,从而在赋予木材一些无机属性的同时,提高其弯曲强度、硬度等力学性能,增强其阻燃性和耐腐蚀性^[2-7],因此成为现在木材化学改性研究的热点。

对于有机硅改性木材,硅元素在木材内部的分布状态,对其性能产生重要影响。然而,目前关于有机硅改性木材的研究,多数侧重于材料的性能评价方面,鲜见元素分析的文献报道。鉴于此,笔者应用电镜-能谱(SEM-EDAX)方法,对有机硅改性木材内部 Si、C 和 O 等主要元素的分布进行分析,探讨有机硅改性剂与木材的作用机理,为改性处理工艺的制定、轻质高强产品的开发及用途拓展,提供理论依据。

收稿日期: 2012-09-03; 修改日期: 2012-12-06

基金项目: 林业公益性行业科研专项(201104004)。

作者简介: 姜亦飞(1981—),男,中国林科院木材工业研究所博士后流动站博士后。

通讯作者: 储富祥,男,中国林科院林业新技术研究所研究员,博士生导师。

1 材料与方法

1.1 材料

1) 试材 杨树(*Populus spp.*)中林 2046 系,产自河北涿州,树龄 5a,胸径 18~24 cm。气干后锯制成 300(L) mm×100(R) mm×50(T) mm 的板材,调节含水率为 12%,随机分组,以备浸渍处理。

2) 改性剂 正硅酸乙酯(Tetraethylortho-silicate, TEOS),分析纯,质量分数 28.0%(以 SiO₂ 计),外购。

3) 助剂 乙醇(C₂H₅OH),分析纯,外购。

1.2 处理方法

1) 有机硅溶胶制备:将改性剂和助剂以 n (TEOS): n (H₂O): n (C₂H₅OH)=5:12:1 的比例混合,用质量分数 10% 的 HCl 调剂体系 pH 值为 4.5,搅拌并缓慢升温至 60 ℃,继续搅拌至体系呈透明状(约 15 min),备用。

2) 木材浸渍处理:将木材试样浸没于溶胶中,抽真空(-0.1 MPa)保持 30 min,再加压 1.0 MPa 保持 90 min,使浸渍液完全充满木材细胞腔;然后通过适当抽真空调剂浸渍量,再卸压取出试样,水平放置在常温下陈化 6 h 后,置于 60 ℃烘箱中干燥 3 h;再以 15 ℃/h 的速度升温至 105 ℃,继续干燥 12 h 至含水率<12%。

1.3 改性木材性能测试

选取增重率(WPG)<15%的三组浸渍改性处理试样(增重率分别为 7.08%、10.93%、14.33%),取试样中心部位,加工成厚度约 2 mm 的薄片。为了维持改性剂在木材内部的形态,保持切断面的元素分布趋势,试样采用液氮淬断;然后采用扫描电子显微镜及 EDAX 能谱分析仪,对横切面进行观察,测量 Si、C、O 三种元素的相对含量(以质量分数计)。

2 结果与讨论

2.1 元素含量与增重率的关系

改性处理试样的 WPG 越高,说明浸入木材内部的改性剂量越大。经过有机硅溶胶-凝胶法改性处理,在木材内部形成 SiO₂ 凝胶,因此,与素材相比,改性试样中 Si、O 元素的相对含量增加。在本试验条件下,改性试样中 C、O、Si、三种元素的相对质量分数随其增重率的变化趋势,如图 1 所示。

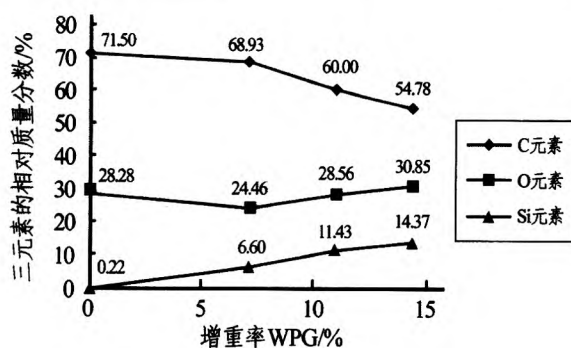


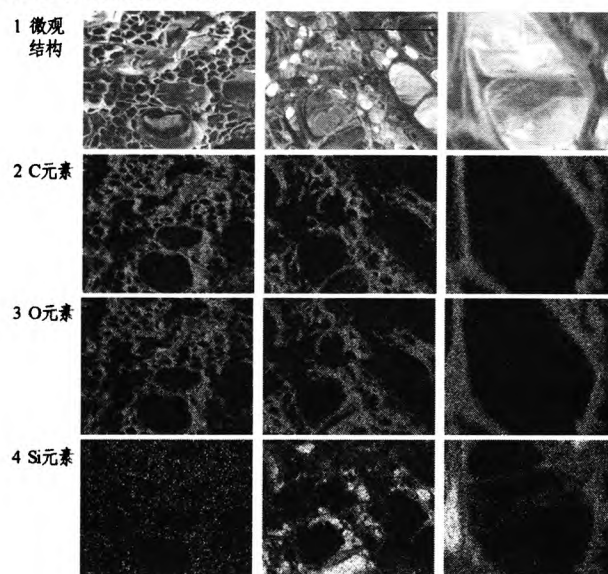
图 1 改性试样中 C、O、Si 元素的相对质量分数随增重率的变化趋势

Fig. 1 C, Si, O contents vs. weight percentage gain rates for modified samples

由图 1 可以看出,随着试样 WPG 的增加, Si 元素的质量分数呈现逐步增加的趋势, O 元素的质量分数先降后升, C 元素的质量分数则一直呈下降趋势。此结果并非 O 元素实际含量的降低,而是因为试验所测结果为 C、O、Si 三者的相对质量分数,由于 Si 元素的增加,导致 O 元素的质量分数相对降低。正是由于 Si 元素的增加,改变了木材天然的一些性质,使其硬度、抗菌防腐以及尺寸稳定性得以提高^[8-9]。

2.2 元素的分布状态

木材试样的微观结构以及 C、O、Si 三种元素的分布状态,如图 2 所示。



a 未处理试样 b WPG为10.93%的试样 c WPG为14.33%的试样
注: 图2a、2b的放大倍数为1000; 图2c的放大倍数为1500。

图 2 改性试样中 C、O、Si 元素的分布状态
Fig. 2 Distribution of C, O, Si elements in treated and untreated wood samples

木材本身含有少量的 Si 元素,是植物生长必需的微量元素。由图 2a 可以看出, Si 元素在木材中的相对含量低于 C、O 元素,但分布比较均匀,与 C、O 元素的分布形态相似。

在图 2b、2c 所示改性木材试样的形貌特征中,未发现块状凝胶颗粒;与图 2a 比较发现,在未处理与处理试样中, Si 元素分布的具体区域有所不同:在改性试样中,溶胶的凝胶位置仍以细胞壁表面为主,在细胞壁内部有一定的渗透。此结果与以往有机硅水解在木材中形成凝胶颗粒的现象不同^[5],其差异可能由木材处理条件不同引起。在以往研究中,改性木材的 WPG 达到 58.0%;而笔者处理木材的 WPG 最高仅为 14.33%,由于增重率相对较低,改性剂缩聚生成的 SiO₂ 并没有大量形成凝胶颗粒,而是仅在细胞壁的表面均匀分布。

图 2c 显示了改性木材细胞腔内部分侵填体的形貌特征,在侵填体周围 Si 元素的分布密度,相对于 C 和 O 元素明显增加,说明凝胶反应主要在细胞壁表面发生,改性剂填充于其中,并借助侵填体的构型,形成骨架结构。

3 结论

1) 在有机硅溶胶-凝胶法改性木材中, C、O、Si 元素的相对含量与木材的增重率有直接关系。对增重率较低(<15%)的改性木材,凝胶反应主要发生在细胞壁表面,未出现大块凝胶颗粒。

2) 用有机硅溶胶-凝胶改性方法,由于改性剂的黏度小,易于浸渍,可解决较厚木材难于浸渍的问题,但改性剂的成本较高,难以大规模地工业化推广应用。今后应针对乒乓球拍、共鸣板等高强度、低密度或其他高附加值产品,进行改性处理工艺的深入研究。

参考文献:

- [1] Saka S, Seaki M, Tanahashi M. Wood-inorganic composite prepared by sol-gel processing I. Wood-inorganic composite with porous structure[J]. Mokuzai Gakkaishi, 1992, 38(11): 1043-1049.
- [2] Saka S, Yakake Y. Wood-inorganic composite prepared by sol-gel processing III. Chemically-modified wood inorganic composite[J]. Mokuzai Gakkaishi, 1993, 39(3): 308-314.
- [3] 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): 435-439.
- [4] 廖秋霞, 卢灿辉, 许晨. 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): 21-23.
- [5] 陈志林, 傅峰, 王群, 等. 甲基三乙氧基硅烷改性溶胶制备陶瓷化木材的性能[J]. 复合材料学报, 2009, 26(3): 122-126.
- [6] 符韵林, 赵广杰. 二氧化硅/木材复合材料的动态黏弹性[J]. 林业科学, 2009, 45(3): 101-104.
- [7] 卿彦, 吴义强, 秦志永, 等. SiO₂/杨木复合材料制备与性能评价[J]. 复合材料学报, 2011, 28(6): 125-131.
- [8] Carsten Mai, Holger Militz. Modification of wood with silicon compounds. Inorganic silicon compounds and sol-gel systems: A review[J]. Wood Sci Technol, 2004, 37(5): 339-348.
- [9] Steffen Donath, Holger Militz, Carsten Mai. Wood modification with alkoxysilanes[J]. Wood Sci Technol, 2004, 38(7): 555-566.

(责任编辑 向琴)

书 讯

《木材界面学与界面技术》出版

2012 年 12 月,中国林业出版社和永港伟方(北京)科技股份有限公司联合举办的《木材界面学与界面技术》图书座谈会,在北京林业大学举行。

该书由雷得定、刘正添、周雄志、郝丙业撰写,对木材界面技术的基础理论进行了归纳、总结和分析,并加以木材界面技术的具体应用实践,进行了充分的论述。

中国林产工业协会、北京林业大学材料科学与技术学院、北京建筑木材厂等单位的专家、专业媒体代表、以及北京林业大学材料科学与技术学院的学生代

表,参加了座谈会。

该书作者介绍了图书的写作过程、出版目的以及主要内容等。与会专家认为,该书将理论知识与应用技术结合,向社会推广,是企业履行社会责任的体现;不仅适合于高等院校、科研院所的木材加工专业、造纸专业及相近专业的学生作为教学参考书,也适合在木材工业行业从事生产、技术研发等工作的企业技术人员阅读,对企业发展、高校教学及科研有重要的参考价值。

向琴