

研究与开发

蒙脱土处理木纤维的表面性状及吸湿性

欧阳靓¹, 曹金珍¹, 罗文圣²

(1. 北京林业大学材料科学与技术学院; 木质材料科学与应用教育部重点实验室, 北京 100083;

2. 北京盛大华源科技有限公司, 北京 100070)

摘要: 采用钠基蒙脱土(Na-MMT)和季铵盐(DDAC)两步处理法改性木纤维,并检测改性纤维的吸湿性、接触角,并对其结构、基团变化、形态进行表征分析。结果表明:改性纤维的吸湿率降低,接触角增加;Na-MMT与DDAC在木纤维内部反应生成OMMT,在纤维细胞壁形成有效插层,且与纤维中的化学组分发生结合。为纤维板尺寸稳定处理提供一种新方法。

关键词: 木纤维; 钠基蒙脱土; 有机蒙脱土; 改性; 吸湿性

中图分类号: S781.62; TS653.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2014)03-0013-04

Surface Performance and Moisture Adsorption of Wood Fiber Modified with Montmorillonite

OU-YANG Liang¹, CAO Jin-zhen¹, LUO Wen-sheng²

(1. College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University; Key Laboratory of Wooden Material Science and Application, Beijing 100083, China; 2. Beijing Shengdahuyuan Technology Co., Ltd., Beijing 100070, China)

Abstract: Sodium-montmorillonite (Na-MMT) and quaternary ammonium salt (DDAC) were sequentially used to modify wood fibers to improve dimensional stability of MDF. The moisture adsorption and contact angles of the modified fibers were investigated and the fiber structure, surface groups and morphology were also characterized. The results showed that the moisture absorption rate of the fibers decreased and the contact angles increased after modification. Organic montmorillonite was formed through reactions between Na-MMT and DDAC and then was intercalated into the cell wall and was further reacted with chemical components of the fibers.

Key words: wood fiber; sodium-montmorillonite (Na-MMT); organic montmorillonite (OMMT); modification; moisture adsorption

木纤维作为纤维板的主要原料,具有来源广、成本低等优点,但在高湿环境中,由于纤维的吸湿性及水分作用,纤维之间的胶黏剂结合被破坏,引起纤维

板厚度方向发生膨胀,从而影响板材的尺寸稳定性。已有的板材尺寸稳定性改善方法,如热处理、添加防水剂和使用改性胶黏剂等,均存在改性成本高、能耗大、有效时间短,且影响板材的力学性能等问题^[1]。

蒙脱土是一种常见的纳米填料,为层状结构、片状结晶的含水铝硅酸盐土状矿物,片层厚度约为0.96 nm,广泛应用于新型高性能纳米插层复合材料的制备^[2],近年,有研究尝试将其应用于木材加工领域,制备木材/蒙脱土纳米复合材料^[3-5]。

收稿日期: 2013-11-12; 修改日期: 2014-04-15

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金“北京林业大学杰出青年人才培养计划/科技创新团队”(TD2011-14); 木竹产业技术创新战略联盟科研计划“高防潮型纤维板生产技术”(2013)。

作者简介: 欧阳靓(1990—),女,北京林业大学硕士研究生。

责任作者: 曹金珍,女,北京林业大学教授,博士生导师。

木材是一种多孔性材料,根据孔隙尺度,可分为宏观孔隙、微观孔隙和介观孔隙。介观孔隙也称纳米孔隙,存在于针叶树材的具缘纹孔、润胀状态下的微纤丝间隙等,为蒙脱土等纳米材料进入木材细胞壁创造了条件^[4]。

研究发现,在适宜的蒙脱土添加量和改性工艺下,纳米级蒙脱土能够填充于木材细胞腔等大孔隙中,部分进入细胞壁无定形区,使复合材料的阻湿率、抗弯强度、抗压强度和阻燃性等提高^[3-9]。但是,使用蒙脱土改性木材,为了分离蒙脱土片层,需要借助中间载体,如酚醛树脂、环氧树脂等高分子聚合物^[2,5]。有学者采用先对钠基蒙脱土改性,获得有机蒙脱土粉末,再使用其悬浮液浸渍改性木材^[6-7],但是由于有机蒙脱土具有疏水性,其悬浮液不稳定,从而影响有机蒙脱土向木材内部渗透^[8]。

基于此,笔者采用钠基蒙脱土和季铵盐两步法浸渍处理木纤维,使其在纤维内部合成有机蒙脱土(OMMT),达到改性木纤维的目的,并测定改性纤维的吸湿率与接触角及进行表征分析,旨在探究钠基蒙脱土应用于纤维原料改性的可行性,为纤维板的尺寸稳定化处理提供新思路。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 木纤维,混合树种,含水率 $<1.0\%$,柯诺木业有限公司提供。

2) 钠基蒙脱土(Na-MMT),外购,其片层厚度约1 nm,溶于水中的悬浮液粒径为740 nm,阳离子交换容量(CEC)为90 mmol/100 g,层间距1.45 nm。

3) 季铵盐,二癸基二甲基氯化铵(DDAC),外购,阳离子表面活性剂,无色透明液体,质量分数70%,密度 $0.89\sim 0.93\text{ g/cm}^3$,pH值7~8。

1.2 改性纤维的制备工艺

根据已有研究^[5-7]和前期预试验结果,设定改性工艺参数。

1) Na-MMT处理 配制0.5%、1.0%、2.0%三种质量分数的Na-MMT悬浮液,将10 g木纤维浸渍在盛有300 mL悬浮液的烧杯中,对照组加入等量去离子水。将烧杯放入浸注罐中,通入0.6 MPa压缩氮气对纤维进行加压浸渍处理1.5 h。处

理后取出纤维,滤除水分,在 $(103\pm 2)^\circ\text{C}$ 下干燥至恒重,备用。

2) DDAC处理 根据Na-MMT悬浮液的质量分数,配制相应质量分数的DDAC溶液(Na-MMT与DDAC的阳离子交换量比为1:0.7),将Na-MMT处理纤维(约10 g)浸渍于配制好的DDAC溶液(300 mL)中, 60°C 下水浴加热并搅拌2 h,取出纤维,滤除水分后干燥至恒重,木纤维的增重率为3.4%~9.4%。

1.3 试验装置

接触角测定仪;X射线衍射仪;傅里叶红外光谱测定仪;扫描电子显微镜;射线能谱仪;X射线光电子能谱分析仪等。

1.4 性能检测

1) X射线衍射(XRD)分析 将改性纤维和对照纤维粉碎,干燥至恒重后进行分析。扫描范围 $2\theta=2\sim 40^\circ$,步长 0.09° ,旋转扫描,转速30 r/min。

2) 傅立叶红外光谱(FTIR)分析 将纤维研磨成木粉,然后与溴化钾混合研磨、压成薄片进行分析。扫描范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数32次。

3) 扫描电子显微镜-X射线能量散射(SEM-EDXA)分析 将改性前后的纤维经真空镀金处理后,对纤维表面和横截面进行分析。

4) X射线光电子能谱(XPS)分析 对改性前后的纤维表面进行XPS分析,分析室真空度约0.2 MPa;使用X光源:单色化的Al K α 源,15 kV,150 W,束斑大小650 μm 。

5) 吸湿率 将木纤维干燥至绝干,称取一定量放入锡纸盒中,并放入相对湿度约100%的干燥器中,环境温度 $(23\pm 2)^\circ\text{C}$ 。经过2、6、12、24、48、96、144 h,取出称其质量,计算吸湿率。

6) 接触角 称取一定量木纤维,压制成薄片进行测定。每组8个试样,各试样测试3点,取平均值。

2 结果与分析

2.1 改性纤维的XRD分析

图1为改性纤维的XRD分析结果。

图1显示,改性纤维在 $2\theta=3\sim 4^\circ$ 均出现新的衍

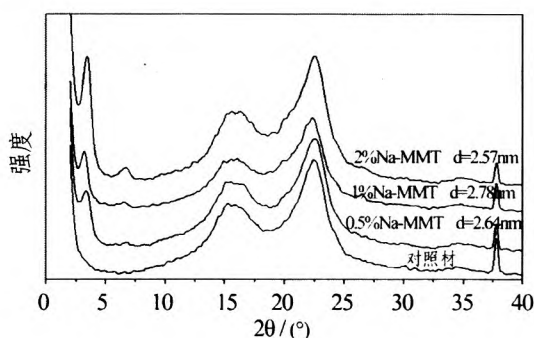


图 1 Na-MMT 改性纤维的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction spectra of fibers modified with Na-MMT

射峰,为 OMMT 的特征峰,说明 Na-MMT 的金属阳离子与 DDAC 的有机长链发生了置换反应,在纤维内生成 OMMT。同时,改性纤维依然具有木纤维自身的特征衍射峰,说明 OMMT 并未影响纤维的结晶结构。

OMMT 衍射峰对应的层间距,均明显大于 Na-MMT 的层间距(1.45 nm)。这是因为部分 OMMT 在纤维中进行了有效插层,使蒙脱土层间距变大。但是处理液质量分数过高,会影响蒙脱土在悬浮液中分散的均匀度,及其在纤维细胞壁上的有效插层。

处理液质量分数增加,纤维中 OMMT 衍射峰的强度亦增加,但是在质量分数较高时,出现较弱的 Na-MMT 衍射峰($2\theta=6^\circ$ 附近),说明仍有少量 Na-MMT 未改性。

2.2 改性纤维的 FTIR 分析

为探究改性纤维中蒙脱土与木纤维组分的化学键结合情况,对改性纤维进行 FTIR 检测,如图 2 所示。

图 2 显示,与对照纤维相比,改性纤维在 1 466

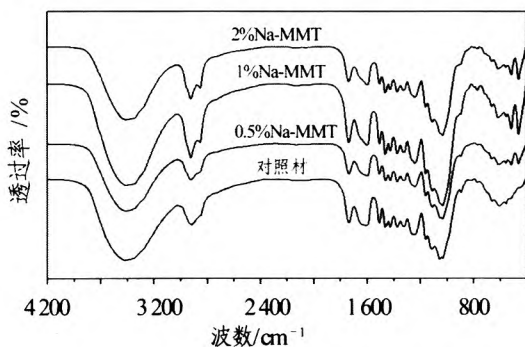


图 2 钠基蒙脱土改性纤维的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectrum of fibers modified with Na-MMT

cm^{-1} 附近的 $-\text{CH}_2$ 弯曲振动增强,在 $2\,926\text{ cm}^{-1}$ 附近的 $\text{C}-\text{H}(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ 吸收峰变尖锐,在 $2\,855\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了新的 $-\text{CH}_2$ 的对称伸缩振动吸收峰,说明 DDAC 将 Na-MMT 转化成 OMMT;改性纤维在 460 cm^{-1} 和 516 cm^{-1} 附近,均出现蒙脱土 $\text{Si}-\text{O}$ 耦合振动吸收峰和 $\text{Al}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰^[6],表明蒙脱土随着处理液进入木纤维中。

此外,位于 $1\,508\text{ cm}^{-1}$ 附近的苯环碳骨架振动峰是木质素的特征吸收峰,改性纤维在此处的吸收峰均减弱,表明改性纤维的木质素的芳香环结构发生解离,生成酚基阴离子,与 DDAC 铵根阳离子及蒙脱土层间的阳离子结合为酚盐^[2],表明 OMMT 能够与木纤维的化学成分发生结合。

2.3 改性纤维的 SEM-EDXA 分析

对改性纤维的表面和横截面分别进行电镜和 SEM-EDXA 分析,见图 3、4 所示。

图 3 显示,对照纤维表面光滑平整,而改性纤维表面则出现颗粒状物质(OMMT)。随着处理液质量分数的增加,纤维表面的 OMMT 增加,可能是处理液质量分数较高时,处理液黏度增大,大量 OMMT 不能进入纤维的细胞壁,而覆盖在纤维表面。

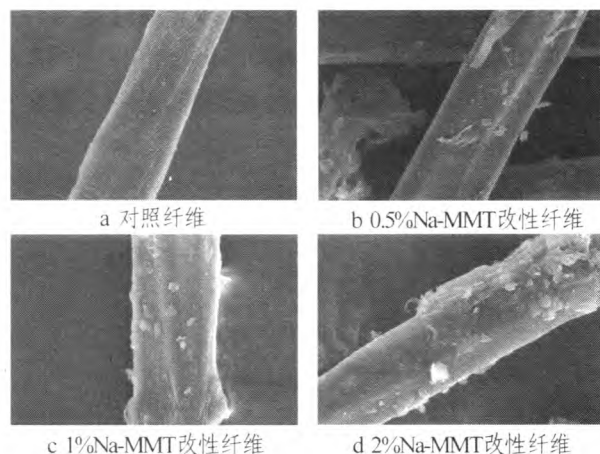


图 3 OMMT 在木纤维表面的分布情况

Fig. 3 Distribution of OMMT on modified wood fiber surface

从图 4a 和 4d 可见,改性纤维细胞壁表面附着有片层状物质,为 OMMT 片层及少量未反应的 Na-MMT。分析发现,对照纤维中几乎没有 Si 和 Al 元素,而改性纤维中明显可见 Si 和 Al 元素,且集中分布在纤维横截面的细胞壁中。

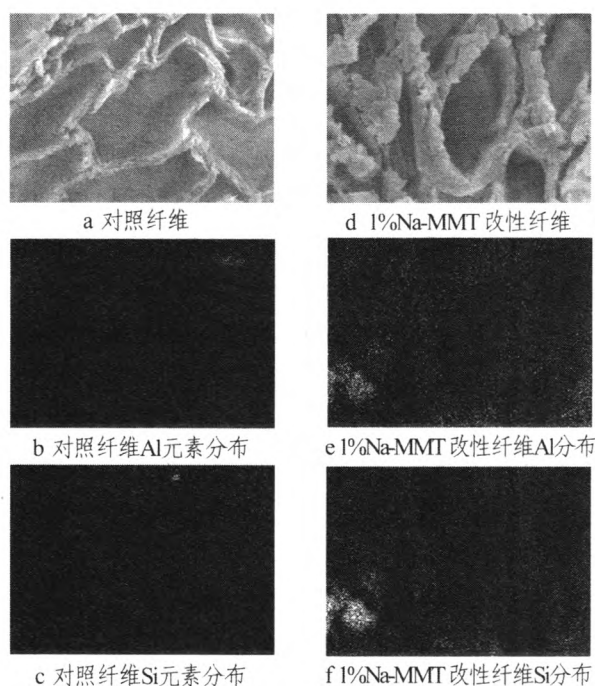


图4 对照纤维和改性纤维的电镜-能谱分析

Fig. 4 SEM-EDXA analysis of control and OMMT of modified fibers

2.4 改性纤维的 XPS 分析

为了分析 OMMT 与木纤维表面的结合情况,对质量分数 2% 的处理液改性纤维和对照纤维进行了 XPS 测试,图 5 显示改性纤维在 101.82 eV 和 73.47 eV 处,分别出现了 Si 和 Al 的发射峰,进一步证实了纤维中存在 OMMT。

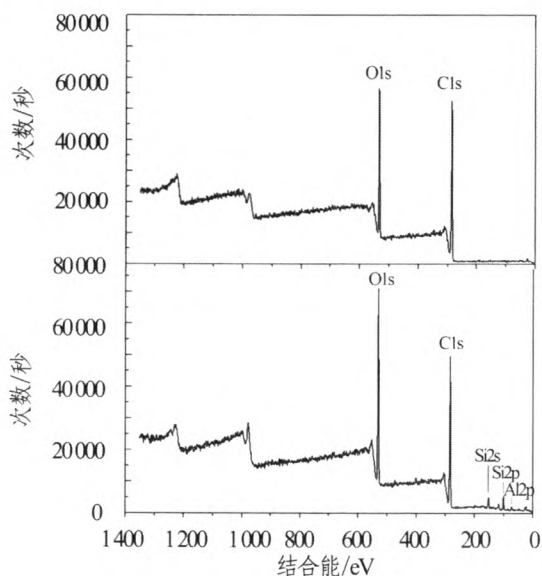


图5 对照纤维和改性纤维的 XPS 图

Fig. 5 XPS spectra of control and modified fibers

2.5 改性纤维的吸湿率

改性纤维的吸湿性检测结果,如图 6 所示。

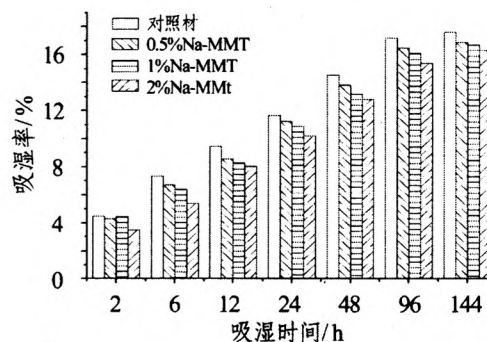


图6 Na-MMT 改性纤维的吸湿率

Fig. 6 Adsorption rate of fibers modified with Na-MMT

从图 6 看出,与对照纤维相比,改性纤维的吸湿率下降,随着 Na-MMT 处理液的质量分数的增加,纤维吸湿率逐渐降低,说明 OMMT 对木纤维的吸湿性具有抑制作用。这是因为:1) OMMT 作为一种疏水性物质,沉积在木纤维表面、细胞纹孔塞缘等纤维毛细孔隙中,阻碍了水分向纤维内扩散及毛细管凝结水的产生;2) OMMT 进入纤维细胞壁形成插层或吸附于纤维表面,阻碍了纤维表面和细胞壁内的游离羟基与水分子形成氢键结合。

2.6 改性纤维的接触角

由图 7 可见,当处理液的质量分数 < 2% 时,OMMT 自身的疏水作用及其对纤维亲水性的抑制,使得改性木纤维表面接触角小于对照纤维。当处理液质量分数进一步增大时,少量未改性 Na-MMT 的存在,使得纤维表面的接触角下降。

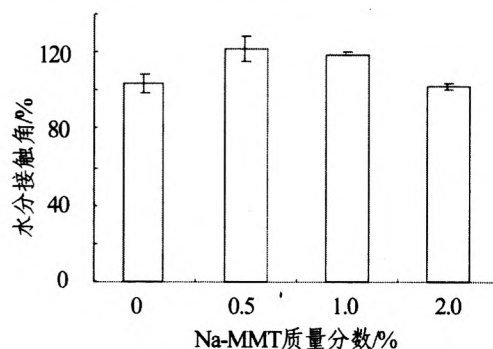


图7 Na-MMT 改性纤维的接触角

Fig. 7 Contact angle of fibers modified by Na-MMT

(下转第 21 页)

2.7 效益分析

木材阻燃剂 FRW 的成本约 2 万/t, APP 约 8 000 元/t, 本研究中, 将木材阻燃剂 FRW 和水溶性聚磷酸铵 APP 按照 4 : 1 进行复配, 通过计算, 复配制剂的生产成本相比 FRW 降幅达 12% 左右。

3 结论

1) 复配制剂处理的樟子松试样的成炭率较高, 阻燃剂 FRW 和 APP 具有阻燃协效作用。

2) 与单一阻燃剂 FRW 相比, 复配阻燃剂处理试样的热释放速率、总热释放量、有效燃烧热、质量损失和 CO、CO₂ 释放量均有不同程度的降低。

3) FRW 与 APP 复配, 制剂成本比单一 FRW 可降低 12% 左右。今后将进行 FRW 与其他阻燃剂的复配研究, 使其兼具较优的经济效益和阻燃性能。

参考文献:

- [1] 王清文. 木材阻燃工艺学原理[M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2000.
- [2] 王清文, 李坚. 木材阻燃剂 FRW 的阻燃机理[J]. 林业科学, 2005, 41(5): 123-126.
- [3] Wang Q W, Li J, Winandy J E. Chemical mechanism of fire retardance of boric acid on wood[J]. Wood Science and Technology, 2000, 38(5): 375-389.

- [4] 王奉强, 王清文, 张志军, 等. 锥形量热仪法研究 FRW 系列阻燃剂的抑烟性能[J]. 木材工业, 2011, 25(3): 11-14.
- [5] 王清文, 李坚. 用 CONE 法研究木材阻燃剂 FRW 的阻燃机理[J]. 林产化学与工业, 2004, 24(2): 29-34.
- [6] LI J, WANG QW. The role of boric acid in the pyrolysis and fire retardation of wood//Proceedings of 5th Pacific Rim Bio-based Composites Symposium[C]. Australia, 2000, 693-698.
- [7] 王清文, 李坚. 用热分析法研究木材阻燃剂 FRW 的阻燃机理[J]. 林产化学与工业, 2004, 24(3): 37-41.
- [8] 夏燎原, 胡云楚, 吴义强, 等. 层状磷酸铝/聚磷酸铵复合阻燃剂对木材的阻燃抑烟性能研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2012, 32(1): 32-36.
- [9] 胡云楚. 磷酸铝和聚磷酸铵在木材阻燃中的成炭作用和抑烟作用[D]. 中南林业科技大学, 2006.
- [10] 夏燎原, 胡云楚, 吴义强, 等. 介孔 SiO₂-APP 复合阻燃剂的制备及其对木材的阻燃抑烟作用[J]. 中南林业科技大学学报, 2012, 32(1): 9-13.
- [11] 刘燕吉, 李玉栋, 崔润华. 三种以聚磷酸铵为主剂的木材阻燃浸渍剂的试验研究(一)阻燃性能的测定[J]. 木材工业, 1988(2): 7-14.
- [12] 胡云楚, 刘元, 吴志平, 等. 木材的化学组成与阻燃技术的发展方向[J]. 木材工业, 2004, 18(4): 28-31.
- [13] 李晓东. ZR-M-301 阻燃剂浸渍处理木材方法研究[D]. 天津大学, 2005.
- [14] 嘎力巴, 王鲁英, 刑云, 等. 磷酸铝对樟子松的阻燃影响[J]. 化工科技, 2012(3): 40-42.
- [15] Ming Gao, Shousheng Yang, Rongjie Yang. Flame retardant Synergism of GUP and boric acid by cone calorimetry[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(6): 5522-5527.

(责任编辑 张一萍)

(上接第 16 页)

3 结论

1) 采用 Na-MMT 与 DDAC 两步法对木纤维进行改性后, 纤维的吸湿率下降, 接触角增加。经过 XRD、FTIR、SEM-EDXA 和 XPS 分析可知, Na-MMT 与 DDAC 在木纤维内部反应生成了 OMMT, 并进入细胞壁中和吸附于细胞表面。

2) 在适宜的处理液质量分数下(0.5%~1%), 纤维表面的吸湿性明显得到改善。

3) 今后有待进行改善蒙脱土对木纤维细胞壁的渗透性、提高蒙脱土片层在纤维中的有效插层量等研究。针对改性纤维的吸湿性, 确定适宜的热压工艺, 获得尺寸稳定性和力学性能均较优的纤维板产品。

参考文献:

- [1] 欧阳靓, 曹金珍, 朱愿. 中密度纤维板的尺寸稳定性改良技术[J]. 林产工业, 2013, 40(4): 12-16.
- [2] Alamri H, Low I M. Effect of water absorption on the mechanical

- properties of nanoclay filled recycled cellulose bre reinforced epoxy hybrid nanocomposites [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2013, 44: 23-31.
- [3] 李娜, 马建中, 鲍艳. 纳米有机蒙脱土改善人工速生材性能的初步研究[J]. 化学研究, 2009, 20(1): 98-103.
- [4] 吕文华, 赵广杰. 杉木木材/蒙脱土纳米复合材料的结构和表征[J]. 北京林业大学学报, 2007, 29(1): 131-135.
- [5] 薛凤莲, 赵广杰. 杉木/钙基蒙脱土插层复合材的结构表征[J]. 林产工业, 2009, 36(3): 26-28.
- [6] 姜御宏. 微化蒙脱土悬浮液的制备及其处理材的性能和表征[D]. 北京: 北京林业大学, 2010.
- [7] 汪亮, 曹金珍, 姜御宏, 等. 蒙脱土-DDAC 复合防腐剂处理杨木的性能及表征[J]. 北京林业大学学报, 2010, 32(4): 242-246.
- [8] Ashori A, Nourbakhsh A. Effects of nanoclay as a reinforcement filler on the physical and mechanical properties of wood-based composite[J]. Journal of Composite Materials, 2009, 43(18): 1869-1875.
- [9] Salari A, Tabarsa T, Khazaeian A, et al. Effect of nanoclay on some applied properties of oriented strand board (OSB) made from underutilized low quality paulownia (Paulownia fortunei) wood[J]. Journal of Wood Science, 2012, 58(6): 513-524.

(责任编辑 张一萍)