

研究论文

二氧化硅改性处理桉树生材的材性分析

张钰雯, 符韵林

(广西大学林学院; 广西高校林业科学与工程重点实验室, 广西南宁 530004)

摘要: 采用溶胶-凝胶法,对含水率 142%~146%的速生桉树生材进行改性处理,采用电镜 SEM、X-射线能谱仪 EDAX 及红外光谱 FTIR 分析,观察木材微观结构和 SiO₂ 分布状态,并检测理化性能。结果表明:浸渍时间不同,改性材中的 SiO₂ 含量和分布不同;改性材的增重率最大达 45%,气干密度可提高至 0.6 g/cm³ 左右,抗弯强度、硬度及耐光老化性能等均相应提高。

关键词: 桉树; 生材; 溶胶-凝胶; 二氧化硅; 微观结构; 性能

中图分类号: S781.7; S792.39 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2015)01-0014-04

Properties of Green Eucalyptus Modified with Silicon Dioxide

ZHANG Yu-wen, FU Yun-lin

(Forestry College, Guangxi University; Key Laboratory of Guangxi Colleges and Universities for Forestry Science and Engineering, Nanning 530004, Guangxi, China)

Abstract: Green eucalyptus from plantation forests was modified by the sol-gel method. Microstructure and silicon dioxide (SiO₂) distribution of the samples were evaluated with scanning electron microscopy (SEM)/ energy dispersive X-ray analyzer (EDAX) and Fourier transform infrared (FTIR) and then were tested for physical and chemical properties. The results showed that soaking time had a very important effect on content and distribution of SiO₂. Weight percentage gain (WPG) and air dry density of the samples could reach 45% and 0.6 g/cm³, respectively. Bending strength, hardness and light aging resistance of the modified samples were also improved.

Key words: eucalyptus; green wood; sol-gel method; silicon dioxide; microstructure; properties

从 20 世纪 80 年代以来,广西桉树引种、栽培及改良技术的研究取得显著成果^[1-2],现已大面积引种成功,长势良好,但由于速生桉树木材生长应力大、干燥困难、容易开裂,尺寸稳定性差,影响利用途径拓展。开展桉树人工林木材的改性研究,对提高其利用价值十分必要。

以往速生桉树木材的改性研究多采用热处理方

法,以提高其尺寸稳定性、耐久性^[3-9],但此方法需要热处理装置,增加成本,且对木材的力学性能有一定负面影响。

溶胶-凝胶法具有反应温度低、易达到分子水平上的均匀、工艺简单等优点,被广泛应用于生物材料等诸多材料领域。溶胶-凝胶法改性处理中,水是最重要的引发剂,能引发生成更多的二氧化硅 SiO₂ 溶胶。本研究采用溶胶-凝胶法,利用生材本身所含的水分,对速生桉树生材进行改性,探索桉树生材的改性处理技术,为简化桉树实木的加工工序、改善木材性能,提供技术依据。

收稿日期: 2014-03-12; 修改日期: 2014-12-06

基金项目: 教育部霍英东教育基金“纳米二氧化硅增强木材表面特性反应路径及机理研究”(121031)。

作者简介: 张钰雯(1988—),女,广西大学硕士研究生。

责任作者: 符韵林,男,广西大学教授。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

1) 桉树(*Eucalyptus grandis* × *E. urophylla*) 购自广西南宁某木材厂,5~7年生,胸径16~20 cm,含水率142%~146%。按照 GB/T 1929-2009《木材物理力学试材锯解及试样截取方法》要求,制取不同规格的性能检测试件各21个,待进行改性处理。

2) 化学试剂 正硅酸乙酯($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、冰乙酸(CH_3COOH),均外购,分析纯。

1.2 仪器及设备

S-3400N 扫描式电子显微镜、Thermo scientific 傅立叶变换红外光谱、木材万能力学试验机、QUV/SPRAY(喷淋型)紫外老化仪、ADCI-60-C 全自动测色色差计。

1.3 改性处理

酸催化有利于水解反应的进行,但酸性过强会导致水解速率减慢,过低则影响水解反应正常进行。本研究选用的是生材,木材身身的高含水量对酸有稀释作用,凝胶化时间减少。故以正硅酸乙酯为前驱体,无水乙醇为催化剂,冰乙酸为溶剂,以1:1:0.01的量比混合,制备处理液。

将各种规格试件分成3组,每组7个,均在室温下浸渍于处理液中,浸渍时间分别为:9、6、3 d。

浸渍处理试件在室温下放置7 d,使生成的 SiO_2 溶胶陈化,再放入干燥箱中,在80℃条件下干燥4 h,再升至(103±2)℃干燥。根据各性能指标检测方法的国家标准要求,干燥至绝干或气干状态,然后进行性能检测。

1.4 性能检测

1) 微观结构 刮取一定量木屑,研磨、压片,通过电子显微镜(Scanning electron microscopy, SEM)及X-射线能谱仪(Energy dispersive X-ray analyzer, EDAX)分析,观察试件的微观结构,分析硅系化合物在木材基体中的存在方式、范围及含量。

2) 理化性能 参照 GB/T 1933-2009《木材密度测定方法》、GB/T 1932-2009《木材干缩性测定方法》和 GB/T 1934.2-2009《木材湿胀性测定方法》,检测试样的全干密度、全干缩率和线湿胀率;参照 GB/T 1936.1-2009《木材抗弯强度试验方法》、GB/T 1936.2-

2009《木材抗弯弹性模量测定方法》、GB/T 1935-2009《木材顺纹抗压强度试验方法》和 GB/T 1941-2009《木材硬度试验方法》,进行相关力学性能检测。

3) 耐光老化性能 选用 UV-340 型灯管模拟紫外光照,设定辐射度 0.89 W/m^2 ,温度60℃。根据南宁地区平均日照时间、降水量以及湿露情况,设定荧光紫外灯照射12 h,喷淋15 min,冷凝11.25 h,分别模拟24 h室外光照、雨水、湿露条件。

老化处理后,测定试样的 L^* (亮度)、 a^* (红绿指数)和 b^* (黄蓝指数)等色度参数,并计算色差 ΔE^* 。

2 结果与分析

2.1 微观结构

改性处理试件及未处理对照试件的 SEM 照片,如图1所示。

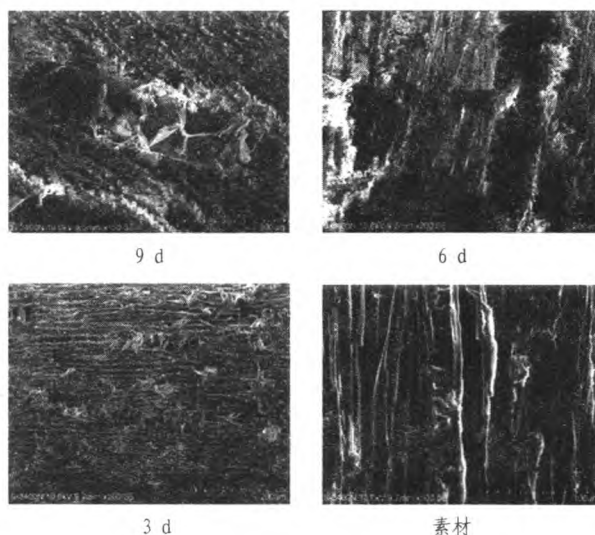


图1 不同浸渍时间改性试样的 SEM 分析

Fig. 1 SEM images of SiO_2 modified wood samples with different immersion time

结合 SEM 及 EDAX 分析可见,浸渍9 d的改性试样,无论是细胞壁还是细胞腔,均有大量 SiO_2 密集连续分布;浸渍6 d的试样,细胞壁和细胞腔内亦有 SiO_2 分布,但含量减少;浸渍3 d的试样, SiO_2 在细胞壁和细胞腔中较分散,并不密集;而未处理对照素材的细胞则非常畅通,只可见素材本身少量零星的 Si 分布,能清晰看到细胞壁的轮廓。

EDAX 分析结果显示,浸渍9、6、3 d的改性试样中,Si 的含量分别为:8.73%、6.84%、5.64%。

改性试样及未处理对照试材的红外光谱图,如图2所示。

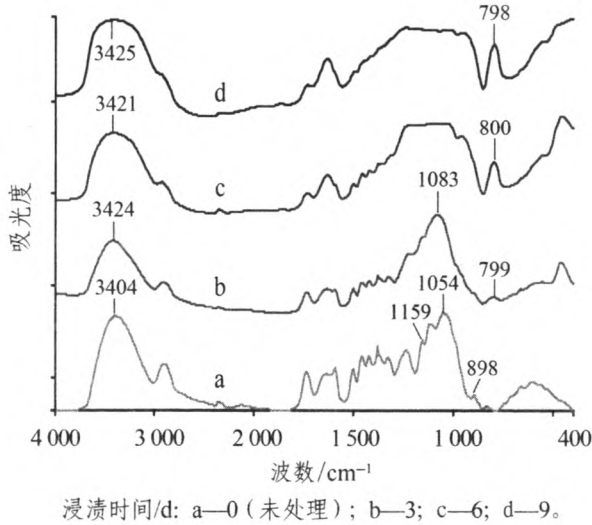


图2 3组不同浸渍时间的改性材的红外光谱图
Fig. 2 FTIR spectrogram images of modified wood with different immersion time

从图2可见,改性处理后的木材,在 800 cm^{-1} 附近和 $1\ 000\sim 1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 波段内,分别出现了Si-O-Si对称伸缩振动和反对称伸缩振动吸收峰^[10]。随着处理时间的增长,峰强逐渐增加,其中Si-O-Si反对称伸缩振动吸收峰强增加尤为明显,浸渍9 d和6 d的改性试样在 $1\ 000\sim 1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 波段内吸收峰的增强,使附近其他吸收峰被遮盖。说明改性处理过程中,正硅酸乙酯在木材内部发生了水解、缩聚反应,生成了 SiO_2 ,而且随着处理时间的增长,生成的 SiO_2 逐渐增多。

2.2 常规理化性能

改性材与素材的性能检测结果列于表1。

表1 改性材与素材的物理力学性能检测结果

Tab. 1 Properties of modified and control wood samples								
浸渍时间/d	WPG/%	气干密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	全干缩率/%			线湿胀率/%		
			纵向	弦向	径向	纵向	弦向	径向
3	15.12	0.561	1.49	11.0	4.1	1.1	8.2	1.0
6	26.57	0.635	1.47	10.4	3.7	0.9	7.6	0.9
9	45.58	0.666	1.46	9.9	3.6	0.8	4.1	0.9
素材		0.511	1.62	13.6	7.8	1.6	8.9	1.9
浸渍时间/d	MOR/MPa	MOE/MPa	顺纹抗压强度/MPa			硬度/N		
			端面	端面	弦面	端面	径面	弦面
3	97.9	4 407	53.8	6 804	3 477	3 966		
6	100.0	5 400	55.7	6 853	3 640	4 659		
9	101.0	5 506	59.8	7 408	3 954	5 158		
素材	56.3	4 195	37.1	2 897	1 997	2 235		

表1结果表明,随着浸渍时间的延长,改性材的增重率增大,其性能改善的幅度提升。这是因为木材为多孔性材料,经浸渍处理以后, SiO_2 可进入木材细胞壁或细胞腔中,与细胞壁无定形区的羟基产生化学结合,使木材吸附水分子的能力降低,湿胀率降低,尺寸稳定性增强,刚性增加^[11];并且,填充到细胞腔的 SiO_2 ,也起到机械支撑作用,有助于提高木材的抗压强度^[12]。

2.3 耐光老化性能

经过24、48、72 h光照后,各试样的颜色变化趋势如图3所示。

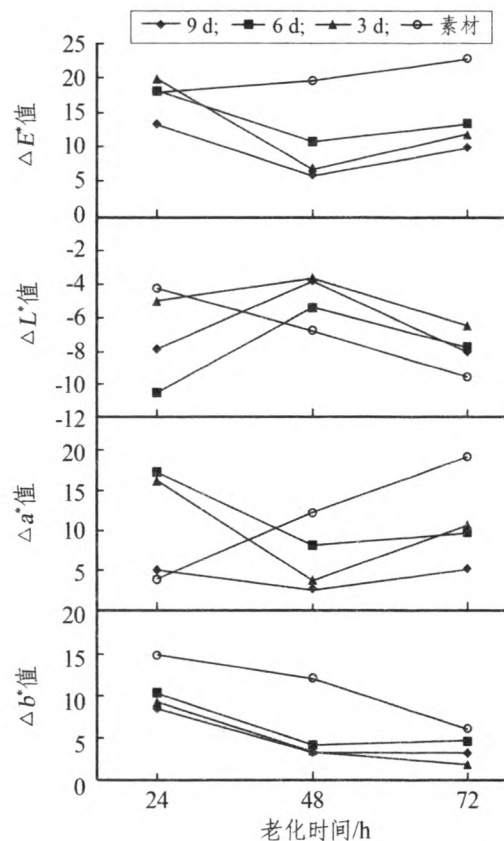


图3 改性材和素材随老化时间延长的颜色变化
Fig. 3 Color changes of modified and control wood samples with aging time

经过加速老化试验后,素材的 L^* 大幅减小, a^* 变大, ΔE^* 变大。相对而言, SiO_2 改性材各颜色参数的变化幅度均小于素材。随着浸渍时间的增加,改性试样的 L^* 变化趋势大致相同,均在老化48 h后减小,72 h后略增;而浸渍9 d改性试样的 a^* 基本稳定,浸渍6 d和3 d的试样颜色在老化48 h后趋于稳

定, a^* 与 b^* 的变化趋势基本一致; 不同浸渍时间改性试样的 ΔE^* , 均在老化 48 h 后变小, 72 h 后略增。

这是由于 SiO_2 具有极强的紫外吸收特性, 对波长 400 nm 以内的紫外线吸收率高于 70%^[13], 故经过 72 h 的加速老化后, 改性材的表面色差低于素材, 耐光老化性能提高。

3 结论

1) 采用溶胶-凝胶法对速生桉树生材进行 SiO_2 改性处理, SiO_2 与木材羟基结合, 适宜的浸渍时间为 6~9 d。

2) 在本试验条件下, 改性速生桉树生材的增重率可达 45%, 气干密度提高至 0.6 g/cm³; 相对未处理对照素材, 其弦向和径向的干缩率降低明显, 降幅分别为 27.2%、53.8%, 纵向、弦向、径向的湿胀率均降低了 50% 以上, 抗弯强度和弹性模量分别提高了 79.4%、31.3%, 顺纹抗压强度提高了 1.6 倍, 端面、径面、弦面的硬度均提高了 2 倍以上, 耐光老化性能增强。

3) 在本试验中, 约 40% 的改性试样发生了翘曲、扭曲, 今后有待进一步研究速生桉树木材的变形原因及解决措施。

参考文献:

[1] 项东云, 陈健波, 刘建, 等. 广西桉树资源和木材加工现状与产业发展前景[J]. 广西林业科学, 2008, 37(4): 175-178.

[2] 黄国勤, 赵其国. 广西桉树种植的历史、现状、生态问题及应对策略[J]. 生态学报, 2014, 34(18): 5142-5152.

[3] 刘元. 桉材热处理及其渗透性能的改善[J]. 木材工业, 1994, 8(3): 30-44.

[4] 李龙哲, 阳财喜, 宋作梅, 等. 桉树木材的浸渍增强热处理技术[J]. 木材工业, 2009, 23(3): 40-42.

[5] 刘君良, 阳财喜, 王雪花. 增强-热处理桉树木材物理力学性能分析[J]. 木材加工机械, 2010(3): 1-4.

[6] 巫国富, 黄圣霞. 速生人工林桉树木材高温热处理力学性能研究[J]. 中国农学通报, 2012, 28(10): 59-62.

[7] 阳财喜, 阎昊鹏, 刘君良. 桉树真空热处理材表面性能分析[J]. 林业科学, 2010, 46(10): 130-134.

[8] 陈太安, 顾炼百, 王昌命. 赤桉材干燥皱缩的热处理调控[J]. 桉树科技, 2010, 27(2): 8-11.

[9] 高伟, 罗建举, 王冠玉, 等. 高温热处理速生桉木材的疏水性能研究[J]. 南方农业学报, 2013, 44(4): 638-643.

[10] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用: 上卷[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994: 633-635.

[11] 符韵林, 赵广杰. 溶胶-凝胶法在木材/无机纳米复合材料上的应用[J]. 林产化工, 2005, 32(1): 6-9.

[12] 陈志林, 傅峰, 叶克林, 等. SiO_2 凝胶/木材复合材料制备[J]. 北京工业大学学报, 2010, 36(2): 250-254.

[13] 柯博, 黄志杰, 左美祥, 等. 纳米 SiO_2 在涂料中的应用[J]. 涂料工业, 1998(12): 29-30.

(责任编辑 向琴)

行业简讯

木材湿热改性细胞壁响应机理研究获新进展

湿热处理是一项重要的环境友好型木材改性技术, 但由于天然细胞壁的复杂性, 湿热处理对其结构与性能的影响机理尚不清楚。

近期, 中国林科院木材工业研究所的木材解剖学团队, 针对不同湿热与压缩处理条件下的木材, 分别从细胞壁化学结构、微力学性能与吸湿性能等方面, 研究木材细胞壁响应机制。发现并证明了纤维素结

晶区变化、葡甘露聚糖骨架以及木聚糖侧链降解, 是湿热与压缩处理后细胞壁性能变化的关键因素。

这是该研究组在已取得的蒸汽处理下木材细胞壁响应机制、木材边心材转变中, 细胞壁结构与性能变化等系列研究成果之后, 在木材细胞壁研究领域的又一项重要进展, 对木材的功能改良技术开发, 提供了重要的理论依据。

本刊讯

欢迎订阅《木材工业》杂志, 邮发代号 2-311

订单下载: mcgy.criwi.org.cn

投稿邮箱: mcgybjb@criwi.org.cn