

二氧化硅处理杉木木材增重率与物性之间的关系*

Research of China Wood's Properties Improved by Silicon Dioxide

陈桂丹,符韵林** ,郑伟杰,黄中宇,韦庆吉,黄斌,韦志超,刘钊

CHEN Gui-dan, FU Yun-lin** , ZHENG Wei-jie, HUANG Zhong-yu, WEI Qing-ji,
HUANG Bin, WEI Zhi-chao, LIU Zhao

(广西大学林学院,广西南宁 530004)

(College of Forestry, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:采用溶胶-凝胶法,以正硅酸乙酯为陶瓷前驱体,乙醇为溶剂,乙酸为催化剂(以1:1:0.01摩尔比混合)处理杉木(*Cunninghamia lanceolata*(Lamb.) Hook)边材,制备二氧化硅/木材复合增强材料,测定增强材料的增重率、密度、细胞壁膨胀率、吸湿稳定性及抗流失性,以了解二氧化硅处理杉木木材增重率与物性之间的关系。结果表明,二氧化硅增强材料的增重率随着与预处理材含水率的增大而增加,当预处理材为饱水材时,制备的增强材料由于细胞腔中生成大量的二氧化硅而达到最大值。二氧化硅增强材料的细胞壁膨胀率和密度随着增重率的增加而增大,增重率在48%以上的细胞壁膨胀率变化量要比增重率在48%以下的膨胀率变化量大,增重率大于7%的密度增大比增重率小于7%的增大明显。随着二氧化硅增强材料增重率增加其吸湿膨胀率减少,失重率增加。二氧化硅增强材料的增重率越大,增重余量也就越大,其抗流失性能良好。

关键词:木材 材性 杉木 二氧化硅

中图分类号: S781.7 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2008)04-0441-04

Abstract Preparing reinforced materials by silicon dioxide using Sol-gel which take TEOS as ceramic precursor, ethanol as solvents and acetic acid as catalyst (fixed molar ratio is 1:1:0.01) to treat [*Cunninghamia lanceolata*(Lamb.) Hook] sapwood. Determining the weight percentage gain (WPG), density, cell wall expanding percentage, moisture absorption properties and anti-drain properties of the reinforced materials for understanding the relationship between WPG and physical properties of Chinese fir wood treated by silicon dioxide. The results show that The WPG of reinforced materials by silicon dioxide increased with increasing the moisture content of pretreatment wood, when the pretreatment wood as water saturated wood, the WPG reached maximum because mass of silicon dioxide produced in the cell lumen of reinforced materials by silicon dioxide. The cell wall expanding percentage and density of reinforced materials by silicon dioxide increased with the increasing of WPG, when the WPG is over 48% that the variable quantity of cell wall expanding percentage is more large than it below 48%, when the WPG is over 7% that the density increased more significantly than it below 7%. The moisture absorption expansion ratio decreased but weight loss rate increased as WPG increased. With the increasing of WPG, the gain margin became larger and anti-drain properties became better.

Key words wood, wood properties, Chinese fir, silicon dioxide

近年来,木材/无机复合材料获得了较快的发展,其中二氧化硅/木材复合材料又以其优良的特性在木材/无机复合材料的发展中得到许多学者和专家的关注。日本学者 Saka, Ogiso 等^[1-5]最早利用溶胶-凝胶法制备二氧化硅/木材复合材料。我国王西成,陈志林,李坚等^[6-10]也对二氧化硅/木材复合材

收稿日期: 2008-01-27

作者简介: 符韵林(1977-),男,副教授,博士,主要从事木材科学的研究工作。

* 广西自然科学基金项目(桂科基 0731011)和广西大学基金项目(二氧化硅/木材复合材料的介电弛豫)资助。

** 通讯作者。

料进行了一系列的研究。符韵林^[11,12]采用溶胶-凝胶法制备二氧化硅/木材复合材料,在木材内部空隙中引入二氧化硅无机相,制备成分散相为二氧化硅,连续相为木材的二氧化硅/木材复合材料。二氧化硅/木材复合材料利用非晶区形二氧化硅的优良特性,提高了木材的强度和性能等,保留了木材的多孔、调湿、调湿等优良特性,是两者性能的优化。

通过溶胶-凝胶法制备二氧化硅增强材料,使木材与二氧化硅材料性能融为一体或赋予新的性能,达到改善人工速生杉木木材材质的目的。本文采用溶胶-凝胶法制备二氧化硅增强材料,测定二氧化硅增强材料的增重率(WPG)、密度、细胞壁膨胀率、吸湿稳定性及抗流失性,了解二氧化硅增强材料的基本性质。

1 实验材料与方 法

1.1 实验材料

试材:杉木(*Cunninghamia lanceolata* (Lamb.) Hook)边材,规格:20mm×20mm×20mm,采自于广西。

药剂:正硅酸乙酯(汕头市西陇化工厂, SiO₂含量≥28.0%),无水乙醇(汕头市西陇化工厂,纯度≥99.7%),乙酸(汕头市西陇化工厂,纯度≥99%;),以上药剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 材料制备

使用正硅酸乙酯为陶瓷前驱体,乙醇为溶剂,乙酸为催化剂(以1:1:0.01摩尔比混合)处理杉木,制备二氧化硅增强材料(图1)。将试材加工成标准的三切面小立方,尺寸规格为20mm×20mm×20mm,若干个,分为6个组,每个试样都划上标号,以便实验测量。将加工好的试样放入干燥箱内,在(103±2)°C下干燥至绝干后,将其中4个组的试样利用不同浓度(0%、30%、50%、80%)的硫酸水溶液调节试样含水率,调节时间为7d。湿度调节完成后,每组选取3个试样测定其含水率并取其平均值,代表该组试样调节后的含水率大小。剩余2个组试样中的1个组用蒸馏水浸泡至吸水饱和状态,并测定其含水率。另1个组保持绝干状态。试样调湿完成后直接放入混合溶液中进行化学处理,浸渍时间为7d。化学处理完成后,先将试样放置3d,使生成的二氧化硅陈化。

1.2.2 材料性能测定

将陈化完成后的二氧化硅增强材料转入干燥箱中干燥至绝干(干燥温度(103±2)°C),测定二氧化

硅增强材料的增重率、细胞壁膨胀率、密度,然后用其用蒸馏水调湿处理测定吸湿稳定性和用沸水煮热处理测定抗流失性。

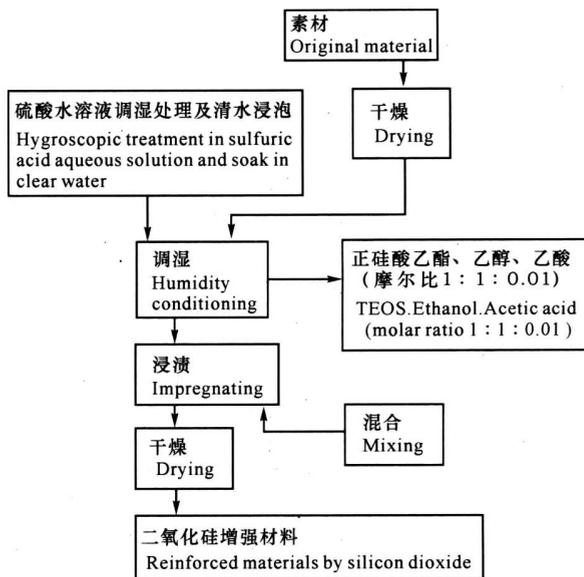


图1 二氧化硅增强材料制备过程

Fig. 1 The preparation process of material strengthened by silicon dioxide

2 结果与分析

2.1 含水率对增重率的影响

从图2可以看出,二氧化硅增强材料的增重率与预处理木材含水率成正相关,随着预处理木材含水率增加,其增重率增大。二氧化硅增强材料的增重率的重量增加来自于正硅酸乙酯在木材内部的水解和缩聚反应,生成二氧化硅。在一定范围内是由于预处理木材中水的含量决定正硅酸乙酯水解和缩聚反应的程度。因此,预处理木材含水率越大,其制备出的二氧化硅增强材料的增重率也就越大。

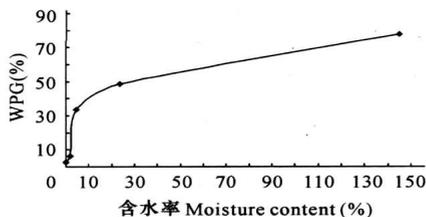


图2 增重率与含水率的关系

Fig. 2 The relationship of weight percentage gain and moisture content

从图2可以看出,调湿时完全浸泡于水中的预处理木材的二氧化硅增强材料的增重率远大于未饱和和调湿木材制备的增强材料。这是因为木材饱水后,细胞壁和细胞腔都分别充满了结合水和自由水,正硅

酸乙酯在木材细胞壁和细胞腔中都发生水解和缩聚反应生产二氧化硅,而细胞腔的体积大,存在大量自由水,于是在细胞腔中生产的二氧化硅远大于在细胞壁中生成的二氧化硅,所以饱水材制备的二氧化硅增强材料的增重率远大于其它调湿材制备的增强材料。

从图 2 可以看出,二氧化硅增强材料的增重率随着含水率的变化呈现出一种不同的趋势,在含水率为 30% 以下(木材纤维饱和点附近),随着含水率增加,增重率增加速度较快,而含水率在 30% 以上,增重率增加较慢。这是因为在纤维饱和点以下,木材中存在的水较为有限,在溶胶-凝胶反应过程中,均能引发陶瓷前驱体的水解-缩聚反应,最后生成二氧化硅,而含水率在 30% 以上(纤维饱和点以上),增加的水主要存在于木材细胞腔、纹孔腔等空隙中,特别是存在着木材纹孔腔中的水,引发的水解-缩聚反应中生成的二氧化硅,位于纹孔腔等空隙中,阻止了前驱体进一步进入木材细胞腔等,所以在含水率在 30% (纤维饱和点)以上,随着含水率的增加,增重率增加速度较慢。

2.2 增重率对细胞壁膨胀率的影响

从图 3 可以看出,二氧化硅增强材料的细胞壁膨胀率随增重率的增加而增大,可以大致的分为增重率在 48% 以下及增重率在 48% 以上 2 个阶段,增重率在 48% 以上的细胞壁膨胀率变化量要比增重率在 48% 以下的膨胀率变化量大,尤其是径向的变化更明显。原因可能是木材细胞壁中存在空隙,当增重率不高,小于 48%,即生成的二氧化硅未能全部填充这些空隙,其对细胞壁膨胀率不做贡献,而当增重率提高到 48% 后,生成大量的二氧化硅把这些空隙充满了,后续再生成的二氧化硅全部贡献于细胞壁膨胀率,以致细胞壁膨胀率变化量变大。

2.3 增重率对密度的影响

从图 4 可以看出,二氧化硅增强材料密度的增加量随其增重率的增加而增加,当增强材料的增重率小于 7% 时,密度的增量较小,而且随增重率的变化量也不大,当增强材料的增重率大于 7% 后,密度的增量明显,而且随增重率增加密度的增加量也越大,当增重率达 77.75% 时,增强材料的密度增大最大,达到 $0.50\text{g}/\text{cm}^3$ 。二氧化硅增强材料密度增加的成分主要来自生成的二氧化硅。这是因为木材饱水后,不仅在细胞壁,同时在体积较大的细胞腔中生成了大量的二氧化硅,因此导致增强材料质量急剧增加,而体积变化较小,密度增量变大。

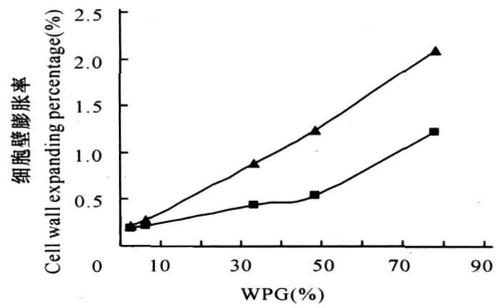


图 3 细胞壁膨胀率与增重率的关系

Fig. 3 The relationship of cell wall expanding percentage and weight percentage gain

—▲—: 弦向; —■—: 径向。

—▲—: Radial direction; —■—: Tangential direction.

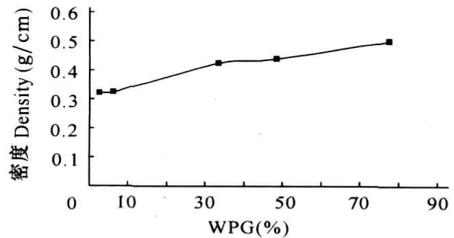


图 4 密度与增重率的关系

Fig. 4 The relationship of density and weight percentage gain

2.4 吸湿稳定性与增重率的关系

从图 5A 可以看出,随着吸湿时间增加,增强材料的弦向吸湿膨胀率增加,在吸湿 18h 内,吸湿膨胀率随吸湿时间增加而急剧增大,在吸湿 30h 以后,吸湿膨胀率基本不增加或增加量很小,直至增强材料的尺寸稳定无变化。

从图 5B 可以看出,随着吸湿时间增加,增强材料的径向膨胀率随增加,在吸湿 18h 内,吸湿膨胀率随吸湿时间增加而急剧增大,18h 后变化趋于平缓直至不变。

从图 5 可以看出,二氧化硅增强材料的吸湿变化趋势与未处理材的素材相同。这说明两者都是由于水分子以气态进入细胞壁,并与细胞壁中的羟基产生氢键结合,从而达到吸水的效果。

从图 5 可以看出,二氧化硅增强材料的吸湿膨胀率比未处理素材小,而且随着增重率的增加,其吸湿膨胀率减小。这是由于材料中羟基的不同而导致吸湿能力不同,增重率越大,细胞壁及细胞腔中生成的二氧化硅越多,使亲水的羟基更多地减少,限制其吸湿作用。因此,二氧化硅越多,木材吸附水分子的能力就越弱,膨胀率也就越小。

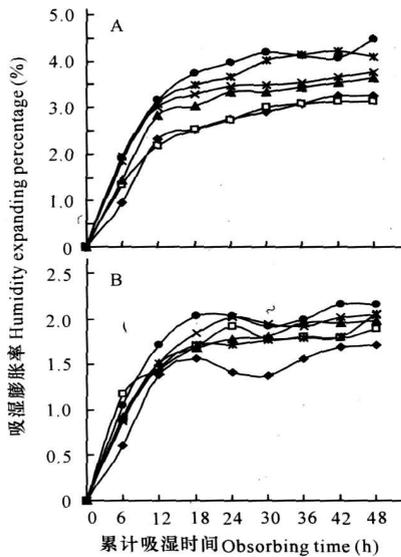


图 5 膨胀率与吸湿时间的关系

Fig. 5 The relationship of humidity expanding percentage and absorbing time

A 弦向, B 径向. A radial direction, B tangential direction.

◆: WPG77.75%; □: WPG48.42%; ▲: WPG33.36%; ×: WPG6.13%; * : WPG2.6%; ●: CK.

2.5 增重率与抗流失性的关系

从图 6 可以看出,在一定范围内二氧化硅增强材料的失重率随着沸腾时间的增加而逐渐增加,其增加的过程可以大致分为 2 个阶段,第 1 个阶段是沸腾 40min 以内,失重率随时间的增加迅速增大,第 2 个阶段是沸腾时间 40min 以上,失重率增加缓慢,甚至不变;在相同的沸腾时间内,二氧化硅增强材料的增重率越大,它的失重率也就越大。

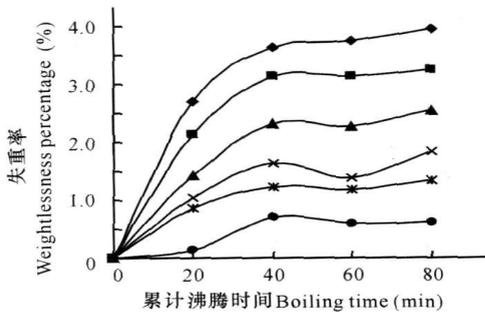


图 6 失重率与沸腾时间的关系

Fig. 6 The relationship of weightlessness percentage and boiling time

◆: WPG77.75%; □: WPG48.42%; ▲: WPG33.36%; ×: WPG6.13%; * : WPG2.6%; ●: CK.

从图 7 可以看出,经过 40min 的沸腾时间后增重余量基本不变或变化极小,沸腾时间 40min 内的增

重余量的曲线斜率随增重率的增大而增大,说明增重率越大质量损失越严重;沸腾时间 40min 以后,增重余量基本稳定,说明材料经过 40min 的沸腾时间后进入了稳定状态。由图 7 还可以看出,二氧化硅增强材料经过抗流失性实验后,增重率在 6.13% 以上的复合材料的增重余量仍占未水煮前的增重余量的 60% 以上,最高的达到 90.60%,说明经过抗流失性实验后,大部分的二氧化硅还是保存在增强材料中。二氧化硅增强材料的抗流失性能良好。

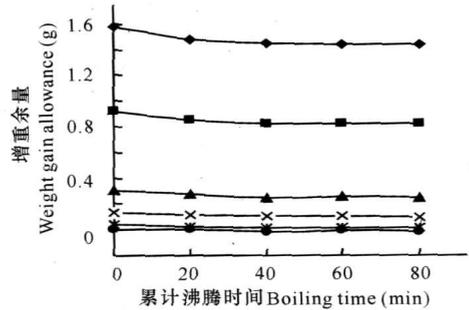


图 7 增重残量与沸腾时间的关系

Fig. 7 The relationship of weight gain allowance and boiling time

◆: WPG77.75%; □: WPG48.42%; ▲: WPG33.36%; ×: WPG6.13%; * : WPG2.6%; ●: CK.

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备二氧化硅增强材料,测定其增重率、密度、细胞壁膨胀率、吸湿稳定性及抗流失性,我们得到如下结论: (1)二氧化硅增强材料的增重率随着与预处理材含水率的增大而增加,当预处理材为饱水材时,制备的增强材料由于细胞腔中生成大量的二氧化硅而达到最大值。(2)二氧化硅增强材料的细胞壁膨胀率随着增重率的增加而增大,而且弦向膨胀率明显大于径向膨胀率,增重率大于 48% 时,二氧化硅增强材料细胞壁膨胀率的变化率大于增重率小于 48% 的细胞壁膨胀率。(3)二氧化硅增强材料的密度随着增重率的增加而增大,其随增重率增加而增大的过程可以分为 2 个部分,当增重率小于 7% 时,密度增加较小,增重率大于 7% 时,密度增加明显增大。(4)二氧化硅增强材料的吸湿膨胀率与增重率呈负相关,随着增重率的增加其吸湿膨胀变化可分为 2 个不同的减小过程,在吸湿过程中前 18h,膨胀率增加明显,18h 后膨胀率增加大幅减缓,直至不变。二氧化硅增强材料的吸湿膨胀率小于未处理材的吸湿膨胀率,是因为二氧化硅增强材料中

(下转第 448 页 Continue on page 448)

实际生产中,粗蛋白质含量为 15. 1% (第V组)的日粮比较适用,这与王立新等报道的基本一致^[4]。但由于本试验从幼虫出壳后到成品均一直使用同一种日粮,而从动物生长发育角度考虑,其只能满足中华真地鳖生长发育过程中某一阶段的营养需要,究竟其在生长发育过程中的前、中、后期所需的最适日粮粗蛋白质水平仍有待进一步研究

3.2 饲料成本与毛利润的关系

在动物养殖中,其饲料成本占生产总成本在 50% 以上,因而饲料成本决定了养殖效益。一般情况下,配合饲料的价格比较稳定,并且与其粗蛋白质含量密切相关,性价比较合理。但有的单一饲料,其价格不够稳定,且与其粗蛋白质含量关系不大,性价比很不合理。从本试验可以看出,玉米的粗蛋白质含量仅为 8. 6%,而其价格却高达 2. 00元/千克,远远超过了其提供可利用养分的价值,也超过了粗蛋白质含量为 13. 5% 的配合饲料组(第III组),并很接近粗蛋白质含量为 15. 1% 的配合饲料组(第V组)的价格;麦麸的粗蛋白质含量为 14. 0%,但其价格只有 1. 10元/千克,真是物超所值。

如以第III组所取得的毛利润 879. 90元作为盈亏

平衡点进行分析,则麦麸、米糠和玉米的盈亏平衡点价格分别为 1. 72元/千克、1. 48元/千克和 0. 78元/千克。也就是说,当麦麸、米糠的价格分别上升到 1. 72元/千克和 1. 48元/千克时,就不能采用单一饲料麦麸、米糠进行养殖中华真地鳖,否则就达不到毛利润 879. 90元;当玉米的价格下降到 0. 78元/千克时,采用单一饲料玉米进行养殖中华真地鳖,就可获得毛利润 879. 90元。

由此可见,各地应根据麦麸、米糠和玉米的价格情况,适当选择单一饲料或由其配制而成的配合饲料进行养殖中华真地鳖,只有这样,才能取得好的经济效益。

参考文献:

- [1] 唐庆峰,吴振廷,王学林,等.地鳖虫人工饲养和食用药用研究进展[J].经济动物学报,2005,9(1): 57-62.
- [2] 陈梦林,韦永梅.特种养殖活体饵料高产技术[M].上海:上海科学普及出版社,2000.
- [3] 唐庆峰,吴振廷,金涛,等.不同饲料对中华真地鳖营养效应的研究[J].安徽农业科学,2005,33(1): 94-95.
- [4] 王立新,张树杰,吴伟伟,等.地鳖虫若后虫期蛋白质和能量的需要量[J].动物学杂志,2003,38(5): 75-79.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 44 页 Continue from page 44)

起吸水作用的羟基少于未处理材中的羟基。(5)二氧化硅增强材料失重率随沸腾时间和增重率的增加而增大;增重余量随增重率增加而增大,随沸腾时间的增加而减少。经过抗流失性实验后,增强材料中大部分的二氧化硅仍然保存下来了,增重率越大,最终的增重余量也就越大。二氧化硅增强材料抗流失性能良好。

参考文献:

- [1] Saka S, Sasaki M, Tanahashi M. Wood-Inorganic composite prepared by Sol-Gel processing I. Wood-inorganic composite with porous structure[J]. Mokuza Gakkaishi, 1992, 38(11): 1043-1049.
- [2] Ogiso K, Saka S. Wood-inorganic composites prepared by the Sol-Gel process II. Effects of ultrasonic treatments on preparation of wood-inorganic composites[J]. Mokuza Gakkaishi, 1993, 39(3): 301-307.
- [3] Saka S, Yakake Y. Wood-Inorganic composite prepared by Sol-Gel process III. Chemically-modified wood-inorganic composite [J]. Mokuza Gakkaishi, 1993, 39(3): 308-314.
- [4] Ogiso K, Saka S. Wood-Inorganic composite prepared

by Sol-Gel process IV. Effects of chemical bonds between wood and inorganic substances on property enhancement [J]. Mokuza Gakkaishi, 1994, 40(10): 1100-1106.

- [5] Saka S, Tanno F. Wood-Inorganic composites prepared by the Sol-Gel process VI. Effects of a property-enhancer on fire-resistance in and wood-inorganic composites [J]. Mokuza Gakkaishi, 1996, 42(1): 81-86.
- [6] 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.
- [7] 王西成,程之强,莫小洪,等.二氧化硅/木材原位复合材料的界面研究[J].材料工程,1998(5): 16-18.
- [8] 王西成,史淑兰,程之强,等.(Si-Al)陶瓷化木材的化学方法[J].材料研究学报,2000,14(1): 51-55.
- [9] 陈志林,王群.无机质复合木材的复合工艺与性能[J].复合材料学报,2003,20(4): 128-132.
- [10] 李坚,邱坚.新型木材无机纳米复合材[M].北京:科学出版社,2005.
- [11] 符韵林,赵广杰,全寿金.二氧化硅/木材复合材料的微观构造与物理性能[J].复合材料学报,2006,23(4): 52-59.
- [12] 符韵林,赵广杰.二氧化硅/木材复合材料的微观构造[J].北京林业大学学报,2006,28(5): 119-124.

(责任编辑: 邓大玉)