

文章编号: 1000-3851(2009)03-0122-05

甲基三乙氧基硅烷改性溶胶制备陶瓷化木材的性能

陈志林^{*1}, 傅 峰¹, 王 群², 左铁镛²

(1. 中国林业科学研究院 木材工业研究所, 北京 100091; 2. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100022)

摘 要: 采用甲基三乙氧基硅烷(MTES)与正硅酸乙酯(TEOS)共水解获得改性溶胶, 然后将溶胶通过真空-加压设备注入木材内部, 并发生凝胶复合制备陶瓷化木材, 解决了 TEOS 水解溶胶制备的陶瓷化木材脆性大、耐水性差的问题。改性凝胶具有疏水性, 降低了陶瓷化木材的吸水增重率, 提高了抗压和抗弯曲强度等力学性能。

关键词: 陶瓷化木材; 溶胶-凝胶; 甲基三乙氧基硅烷; 浸入

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

Performance of wood - ceramic composites impregnated with methyl triethoxy silane modified sol

CHEN Zhilin^{*1}, FU Feng¹, WANG Qun², ZUO Tieyong²

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

2. School of Materials Science and Engineering, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, China)

Abstract: Wood - ceramic composites which demonstrate some unique characteristics have attracted scientists' research attention lately. A modified sol prepared through the methyl triethoxy silane (MTES) hydrolysis process was impregnated into the wood cells with vacuum - pressure cycles. The alternate pressure cycles overcame some barriers of slow and incomplete impregnation that the previous processing method presented. The results indicate that wood - ceramic composites made with the METS modified sol through the alternate pressure cycles exhibit improved water-repellency and plasticity, and the mechanical property is also enhanced.

Keywords: wood - ceramic composite; sol - gel; methyl triethoxy silane (MTES); impregnation

木材的优点是具有良好的环境协调性, 较高的强重比, 缺点是易于干缩、湿胀、变形、腐朽和燃烧, 所以改进和提高木材材质, 特别是改进人工林木材性质是当今世界研究的重要课题。陶瓷化木材是以木材为基体, 无机物质为增强体, 通过适当的复合工艺而得到的一种复合材料, 具有强度高、耐磨、尺寸稳定性好、阻燃等优良特性^[1]; 它既保持了木材原有的特性又附加了优异功能, 可以用作建筑材料、室内装修材料等。

采用溶胶-凝胶法制备陶瓷化木材的基本原理是硅醇盐溶液水解后, 失水缩聚生成硅氧烷聚合物, 最后形成 SiO₂ 凝胶, 与木材进行复合。以正硅酸乙酯(Tetraethyl orthosilicate, TEOS)作为陶瓷前驱体浸渍剂主要成分注入木材内形成溶胶, 经养护在 105℃下热处理可以获得陶瓷化木材。利用木材细胞壁内的吸附水使正硅酸乙酯水解形成溶胶-

凝胶过程是以往类似研究采用的方法^[2]。由于吸附水只存在于细胞壁内, 水解反应只能在细胞壁内进行, 所以凝胶只在细胞壁中出现, 而细胞间隙和细胞腔内几乎没有凝胶^[3]。这种方法能够保持木材的多孔性结构, 但木材性能改善仅限于细胞壁。采用高盐基度碱式氯化铝作为催化剂的方法, 使之渗入陶瓷前驱体中进行水解缩聚反应进入 Si—O 网络, 可形成多组分陶瓷网络结构^[4]。在正硅酸乙酯水解溶胶中加入 B₂O₃ 和 P₂O₅ 可使陶瓷化木材具有较好的阻燃性^[5]。用水饱和试样制备的木材-无机质复合材料, SiO₂ 凝胶可有选择地在木材细胞壁内生成, 保留了木材多孔结构特性^[6]。为了提高 SiO₂ 凝胶的增重率(WPG), 在溶胶-凝胶过程中采用超声波辐射处理, 与对照相比, 经过超声波辐射处理的木材试样 WPG 增加了 15%~30%^[7]。以正硅酸乙酯作为无机纳米前驱体, 甲基丙烯酸甲酯

收稿日期: 2008-12-08; 收修改稿日期: 2008-12-29

基金项目: 国家“十一五”科技支撑课题(2006BAD18B06); 国家林业局重点研究项目(2006-53)

通讯作者: 陈志林, 博士, 副研究员, 主要研究方向为木质功能材料及其阻燃技术 E-mail: chenzt@caf.ac.cn

(MMA)为有机改性单体,在木材内聚合可以获得木材-PMMA-SiO₂ 复合材料^[8]。用3-异氰酸丙酯基三乙氧基硅烷(IPTEOS)对木材进行改性,再通过4-异丙基钛酸酯(TPT)的溶胶-凝胶处理,可以得到具有TiO₂ 凝胶的IPTEOS 化学改性的木材-无机质复合材料^[3],实现木材与无机物质的化学键合作用。本文中采用甲基三乙氧基硅烷(Triethoxy methyl silane, MTES)与TEOS 共水解获得改性溶胶,将甲基引入到凝胶内,使得陶瓷化木材的疏水性和材料的韧性得到改善;采用真空-加压设备系统将改性溶胶强制性注入木材孔隙内,提高了处理材的增重率和原料的利用率。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

采用的杨树木材,属黑杨派的69 杨,产地为安徽省芜湖地区,树龄18~21 年,木材密度0.34~0.42 g/cm³。

1.2 制备溶胶

以TEOS 为硅源,通过TEOS 水解获得溶胶,进入木材孔隙后与木材细胞壁结合或填充孔隙形成Si-O 凝胶网络。工业用MTES 价格便宜,它与TEOS 一样在酸性条件下可以进行水解反应,反应动力学相似^[9]。TEOS 水解原料配比、水解温度、反应时间、酸碱度影响溶胶的产率、黏度和性能,为了使反应在均相体系中进行,选择乙醇作为反应体系的共溶剂。根据试验选择MTES、TEOS、水和乙醇的摩尔比为1:1:4:0.6。

取72 mL MTES、18 mL TEOS 和20 mL 蒸馏水于三口烧瓶中,加若干质量分数为25%的盐酸溶液,调节pH 值为4.5,然后加入计量水和乙醇(摩尔比1:0.6),逐渐升温至80℃进行水解,反应约1 h后,用氨水调节pH 为7~8,继续搅拌反应0.5 h,得到透明、澄清的溶胶液体,经过测试溶胶质量分数为35%、黏度为20 s(涂氏杯)。

1.3 陶瓷化木材的制备

在常温、常压下依靠溶胶流体对木材的渗透,会因为渗透性的差异,溶胶渗透分布不均,导致材料结构均匀性降低。为提高溶胶对木材的增重率和材料浸渍的均匀性,采用真空加压满细胞法将溶胶浸注到木材内。将木材经过干燥后,加工成20 mm×20 mm×300 mm 尺寸的试样,置于压力处理罐内,打开真空泵抽真空,使试样在压力-0.08 MPa 下

保持0.5 h。然后将溶胶抽吸入压力罐内,关闭负压阀门,打开正压阀门使压力罐内保持正压0.08 MPa,时间为0.5 h。泄压取出后陈化24 h,置于烘箱内在105℃下烘干。这种方法的优点是:TEOS 和MTES 在进入木材前先进行水解,反应条件容易控制,反应充分,原料的利用率高。

1.4 性能测试

陶瓷化木材的吸水性试验方法是将试样没入20℃水浴锅内一定时间,取出后调整湿度测量试样吸水后的质量,计算增重率。抗沸水流失性的试验方法是将试样放入沸水中煮一定时间后,放入烘箱内干燥至绝干,称重,计算试样质量损失率,可以用来表示陶瓷化木材的稳定性。借助电子显微镜观察TEOS 和MTES 共水解溶胶制取的凝胶结构以及与木材复合后的情况。利用X 射线衍射仪进行凝胶分析。利用美国产MTS810 力学性能试验机进行陶瓷化木材的物理力学性能检测。

2 结果与分析

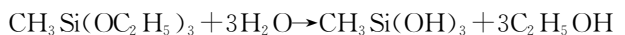
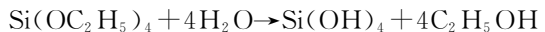
2.1 凝胶的结构

当溶胶在105℃的温度下处理2 h 即可形成凝胶。TEOS 水解溶胶形成的凝胶,在电子显微镜下观察成片状、龟裂纹状(如图1(a));而TEOS 与MTES 共水解获得的凝胶呈颗粒状(如图1(b))。TEOS 水解获得的凝胶在宏观下观察为无色透明,呈玻璃状,具有较大的脆性;而MTES-TEOS 共水解溶胶形成的凝胶为乳白色,不透明。TEOS 水解形成的凝胶,表现出的缺点是基体不稳定、力学性能差、脆性大,改进的办法是利用Si-C 间存在强的共价键作用形成无机-有机杂化凝胶。

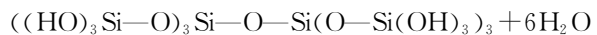
2.2 MTES 和 TEOS 溶胶的形成和凝胶反应

TEOS 水解形成羟基化的产物(硅酸)和甲基的烷氧化合物以及相应的醇;硅酸之间或硅酸与TEOS 之间发生缩合反应形成胶体状态混合物;低聚物继续聚合形成硅三维网络结构^[10]。

水解反应:



聚合反应:



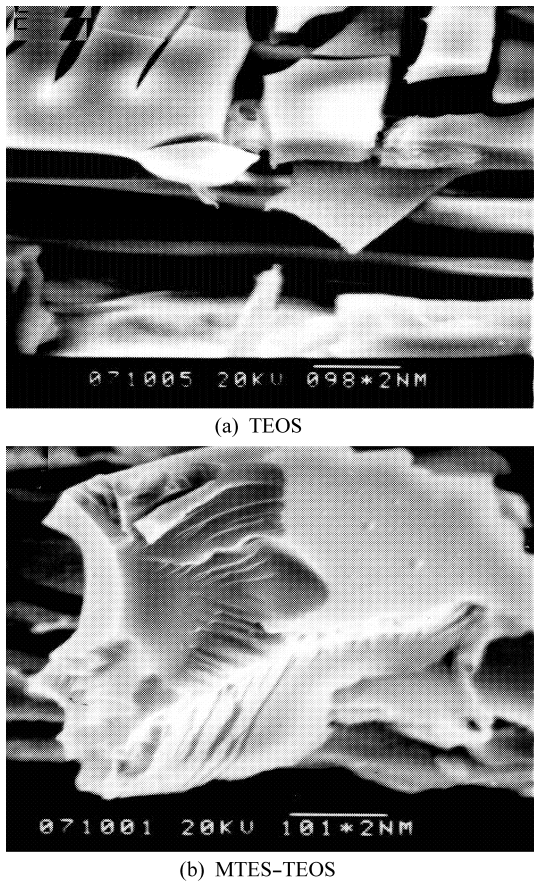
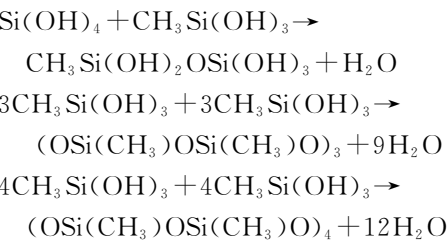


图1 TEOS 和 MTES-TEOS 水解后获得的凝胶照片
Fig.1 SEM images of the gel from TEOS and MTES-TEOS

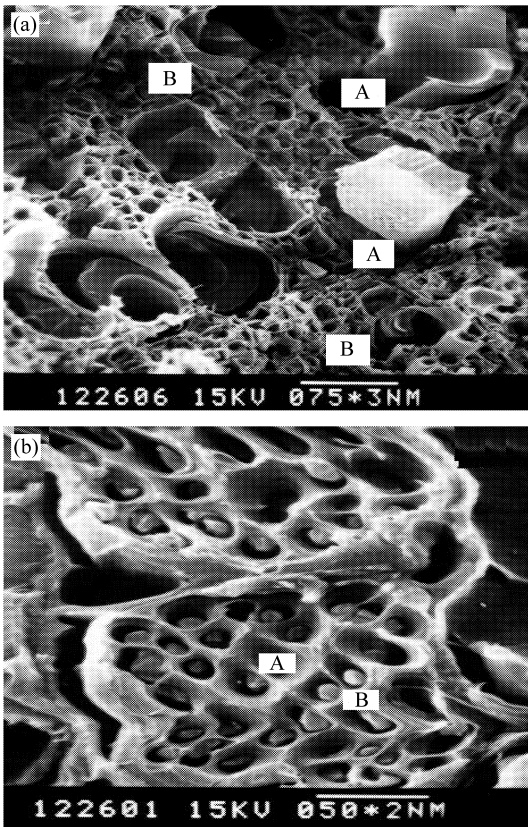


MTES 通过水解得到具有甲基的烷氧化合物，它可以作为网络改性剂或者网络成型剂，通过聚合后进入 SiO₂ 网络中，从而实现将甲基引入到凝胶网络中的目的。由于 Si—CH₃ 的存在，在凝胶中引入了有机成分，使得凝胶塑性得到改进，疏水性得到提高。

2.3 溶胶对木材的渗透

木材流体渗透性是指流体在木材中可移动的性质。木材是多孔体，具有流体可渗透性，但是其渗透性大小差异非常大，这是木材构造特点所致。木材的孔隙包括细胞腔、细胞间隙、纹孔以及微毛细管，这些孔隙尺度大小从纳米级到微米级、毫米级均有分布。采用真空-加压设备在负压作用下，将

溶胶吸入一部分进入细胞腔，在正压压力作用下，又有一部分溶胶被压入木材内，溶胶进入木材后，经过加热干燥形成凝胶。图 2 表明，凝胶以颗粒状填充在木材的导管或纤维中(图 2(a))，凝胶颗粒还填充了纹孔(图 2(b))，从凝胶颗粒的分布和数量来看，纹孔是木材细胞之间横向渗透的主要通道。



A: Gels in vessels and pits; B: Gels in fibers and pits

图2 MTES-TEOS 凝胶颗粒填充木材导管、纤维和细胞壁纹孔
Fig.2 Gel of MTES-TEOS filling in the vessels, fibers and pits of the wood

2.4 陶瓷化木材的耐水性能

在相同溶胶处理增重率(WPG)条件下，MTES-TEOS 共水解溶胶处理材(溶胶处理 WPG 58.4%)比 TEOS 水解溶胶处理材(溶胶处理 WPG 58.0%)的吸水增重率低(如图 3(a))。图 3(b)表明，在沸水中煮沸初始时间内二者质量损失率相差不大；但是随着煮沸时间的延长，MTES-TEOS 处理材的失重率明显低于 TEOS 水解溶胶处理材，在水中煮沸 2.5 h 后，前者大约为后者的 50%。处理材增重率越高，材料的疏水性能越好，尺寸稳定性也好。

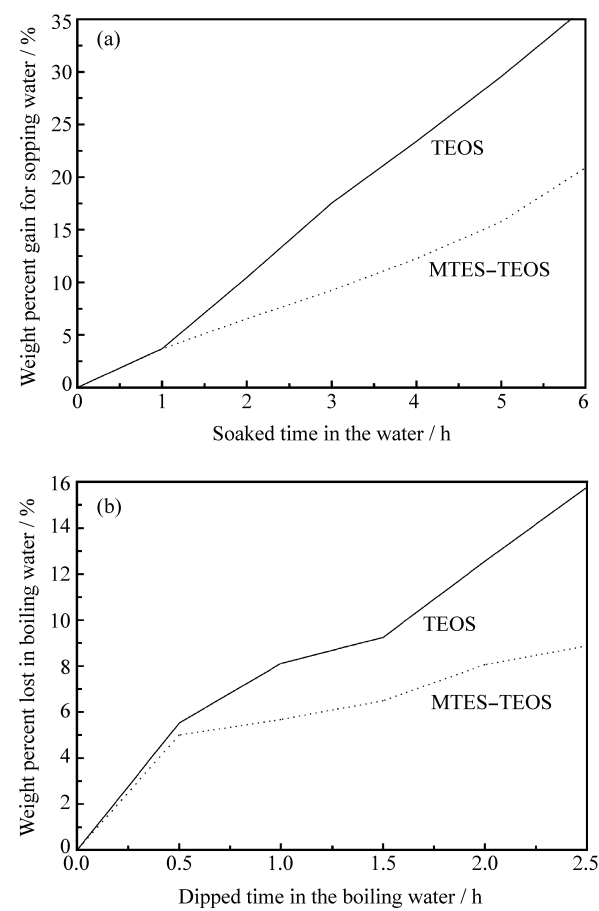


图 3 改性溶胶处理材与 TEOS 溶胶处理材的吸水增重率和沸水失重率

Fig. 3 WPG absorb water and weight percent lost in the boiling water of MTES-TEOS and TEOS gel treated wood

2.5 陶瓷化木材的力学性能

陶瓷化木材的增重率指木材处理后质量变化的百分率,它是木材陶瓷化程度最简单而且直观地反映,与木材的力学性能直接相关。图 4(a)表明增重率与弦面压缩应力的关系。随着处理材增重率的增大,弦面压缩应力增大,二者呈线性正相关关系,相关系数为 0.958。这是由于凝胶颗粒填充了木材孔隙后,减少了细胞壁的应力集中,抵抗外力压缩的能力增大。MTES 通过水解得到具有甲基的烷氧化合物,在进行凝胶反应时,含有甲基的有机硅聚合物与无机相相互交联,均匀分散在无机相中,它们填充于凝胶网络中间,有效地降低了凝胶收缩量和干缩应力。通过涂膜试验表明,由 MTES-TEOS 水解溶胶获得的凝胶塑性比 TEOS 水解溶胶获得的凝胶大。图 4(b)显示未处理木材(Wood)、用 TEOS 水解溶胶处理木材(TEOS)、

MTES-TEOS 共水解溶胶处理的木材(MTES-TEOS)试样在静力弯曲试验中所表现的行为特点。与未处理材相比,经过溶胶处理的木材静曲强度和弹性模量均有所提高,而断裂破坏时的变形量降低。这说明在提高陶瓷化木材弯曲强度的同时降低了材料的断裂韧性。在处理材增重率相近的条件下,MTES-TEOS 共水解溶胶处理材(WPG 为 49.3%)的弯曲弹性模量与 TEOS 水解溶胶处理材(WPG 为 48.7%)非常相近,但是静力弯曲强度和断裂破坏时的变形量大。产生这种现象的原因应该是 MTES-TEOS 凝胶的断裂韧性比 TEOS 凝胶高。

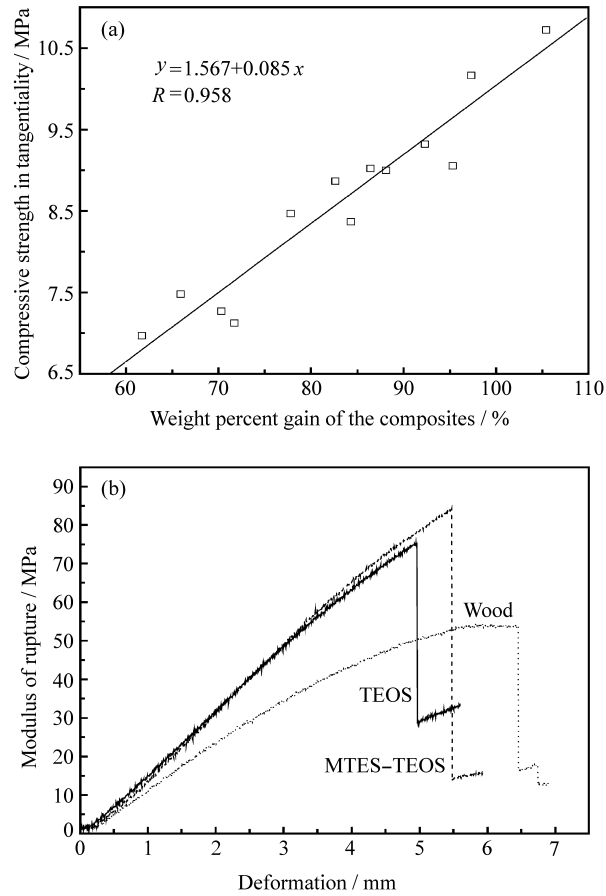


图 4 试样力学性能曲线

Fig. 4 Mechanical property curves of samples

3 结 论

(1) 正硅酸乙酯(TEOS)与甲基三乙氧基硅烷(MTES)共水解形成的羟基化产物相互之间发生缩合反应得到低聚合物的溶胶,通过聚合引入了含甲基的有机功能基团,使凝胶具有较好的疏水性和断裂韧性。

(2) 经过 MTES 改性处理溶胶制备的陶瓷化木材吸水增重率低, 在沸水中煮沸质量损失率均明显低于 TEOS 水解溶胶处理的陶瓷化木材; 处理材增重率越高, 材料的疏水性能越好。

(3) 随着处理材增重率的增大, 弦面压缩应力增大, 二者呈线性正相关关系。在处理材增重率相近的条件下, MTES 改性溶胶处理的木材弯曲弹性模量与 TEOS 水解溶胶处理材相近, 但是前者静力弯曲强度和断裂破坏时的变形量大。

参考文献:

- [1] 陈志林, 王 群, 傅 峰, 叶克林, 等. 无机质复合木材的复合工艺与性能研究[J]. 复合材料学报, 2003, 20(4): 128-134.
Chen Zhilin, Wang Qun, Fu Feng, Ye Kelin, et al. The study for techniques and properties of the wood-inorganic composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(4): 128-134.
- [2] 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): 435-440.
Wang Xicheng, Tian Jie. Composite mechanism of ceramic-wood [J]. Chinese Journal of Materials Research, 1996, 10(4): 435-440.
- [3] Hisashi Miyafuji, Shiro Saka. Topochemistry of SiO_2 wood-inorganic composites for enhancing water-repellency [J]. Materials Science Forum, 1999, 5(4): 270-275.
- [4] 王西成, 史淑兰, 程之强. (Si-, Al-)陶瓷化木材的化学方法[J]. 材料研究学报, 2000, 14(1): 51-55.
Wang Xicheng, Shi Shulan, Cheng Zhiqiang. Synthesis of (Si-, Al-) ceramic wood by chemical process [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2000, 14(1): 51-55.
- [5] Hisashi Miyafuji, Shiro Saka, Akira Yamamoto. SiO_2 - P_2O_5 - B_2O_3 wood-inorganic composites prepared by metal alkoxide oligomers and their fire-resisting properties [J]. Holzforschung, 1998, 52(4): 410-416.
- [6] 符韵林, 赵广杰, 全寿京. 二氧化硅/木材复合材料的微观结构与物理性能 [J]. 复合材料学报, 2006, 23(4): 52-59.
Fu Yunlin, Zhao Guangjie, Quan Shoujing. Microstructure and physical properties of silicon dioxide/wood composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(4): 52-59.
- [7] Li J Z, Katoh S, Furuno T. Dimensional stability and flame resistance of silicate-acetylated and-propionylated wood composite [J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2000, 20(4): 441-453.
- [8] 廖秋霞, 卢灿辉, 许 晨. 原位溶胶-凝胶制备木材-PMMA- SiO_2 复合材料及其显微结构[J]. 福建化工, 2001(1): 21-23.
Liao Qiuxia, Lu Chanhui, Xu Cheng. Preprocess and microstructure of wood-PMMA- SiO_2 composites with in-site sol-gel method [J]. Fujian Chemical Engineering, 2001(1): 21-23.
- [9] 曹 冰, 朱从善. 采用有机改性硅醇盐甲基三乙氧基硅烷制备无支撑孤立膜[J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(6): 768-772.
Cao Bing, Zhu Congshan. Preparation of self-sustained film from $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1998, 26(6): 768-772.
- [10] 杨 雨, 钱国栋, 王民权. MTES-TEOS 先驱液水解-缩聚机理及其凝胶玻璃性能研究 [J]. 材料科学与工程, 2000, 18(3): 52-56.
Yang Yu, Qian Guodong, Wang Minquan. Study on the mechanism of hydrolysis-condensation of MTES-TEOS precursor solutions and the properties of the derived gel glass [J]. Materials Science & Engineering, 2000, 18(3): 52-56.