

六甲基二硅氧烷等离子体对思茅松和西南桦木材表面的硅烷化

解林坤^{1,2}, 王洪艳³, 关成², 杜官本^{1,2}

(1. 西南林业大学 云南省木材胶黏剂与胶合制品重点实验室, 云南 昆明 650224; 2. 西南林业大学 材料工程学院, 云南 昆明 650224; 3. 浙江省林业科学研究院 浙江省竹类研究重点实验室, 浙江 杭州 310023)

摘要: 以六甲基二硅氧烷(HMDSO)为沉积单体, 在等离子体环境下对思茅松 *Pinus kesiya* 和西南桦 *Betula alnoides* 木材表面进行了不同时间的硅烷化改性。采用接触角测定仪、X射线光电子能谱仪(XPS)和扫描电子显微镜(SEM)对处理前后木材表面的润湿性、元素组成及化学状态、表面形貌进行了分析和表征。结果表明: 相同处理条件下西南桦的接触角均大于思茅松, 且接触角随处理时间增加逐渐增大, 处理9 min时达最大值, 分别为 $(131 \pm 7.2)^\circ$ 和 $(138.8 \pm 1.7)^\circ$, 处理时间延长至12 min时, 接触角略有下降。处理9 min时思茅松和西南桦木材表面的硅元素质量分数分别为18.80%, 17.82%, 沉积聚合物薄膜主要由Si—C和Si—CH_x($x=1, 2, 3$)组成。沉积后在思茅松木材的细胞壁表面形成了颗粒状结构, 而在西南桦木材的细胞壁表面更趋向于形成棒状的结构。图8表1参19

关键词: 木材科学与技术; 等离子体; 思茅松; 西南桦; 硅烷化

中图分类号: S781.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0756(2015)06-0903-06

Silylated *Pinus kesiya* and *Betula alnoides* wood surfaces using hexamethyldisiloxane (HMDSO) plasma deposition

XIE Linkun^{1,2}, WANG Hongyan³, GUAN Cheng², DU Guanben^{1,2}

(1. Yunnan Provincial Key Laboratory of Wood Adhesives and Glue Products, Southwest Forestry University, Kunming 650224, Yunnan, China; 2. College of Material Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, Yunnan, China; 3. Key Laboratory of Bamboo Research of Zhejiang, Zhejiang Forestry Academy, Hangzhou 310023, Zhejiang, China)

Abstract: *Pinus kesiya* and *Betula alnoides* wood surfaces were silylated for different times using hexamethyldisiloxane (HMDSO) plasma deposition. The wettability, element composition and their chemical bonding information, and surface morphology of the wood surfaces before and after modification were measured and analyzed using contact angle measurement, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and scanning electron microscopy (SEM). Results showed that the hydrophobicity property of *B. alnoides* was better than that of *P. kesiya*. The contact angle increased gradually with an increase in treatment time and attained a maximum value with a 9 min treatment [$P. kesiya = (131 \pm 7.2)^\circ$ and $B. alnoides = (138.8 \pm 1.7)^\circ$]. With a 12 min treatment the contact angles decreased slightly. When deposition time was 9 min, the wood surface Si content for *P. kesiya* was 18.80% and for *B. alnoides* was 17.82%. Furthermore, the structure of the polymerization polymer films was

收稿日期: 2015-01-13; 修回日期: 2015-03-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31260159); 云南省应用基础研究计划面上项目(2012FB166); 云南省教育厅科学研究基金重点资助项目(2011Z034)

作者简介: 解林坤, 副教授, 博士, 从事材料表面等离子体改性、木材材性及功能化改良研究。E-mail: xielinkun@163.com。通信作者: 杜官本, 教授, 博士生导师, 从事木材胶黏剂、木质复合材料等研究。E-mail: guanben@swfu.edu.cn

mainly composed of Si—C and Si—CH_x ($x = 1, 2, 3$). After plasma coated HMDSO was applied to wood surfaces, a grain structure formed on the cell wall surface of *P. kesiya*; whereas a bar-like structure formed on *B. alnoides*. [Ch, 8 fig. 1 tab. 19 ref.]

Key words: wood science and technology; plasma; *Pinus kesiya* wood; *Betula alnoides* wood; silylation

木材是一种具有三维结构的天然高分子聚合物,木材组分中的羟基及其他含氧基团容易与水分子形成氢键结合^[1],因此木材本身是一种亲水性的生物质材料。木材由于具有许多优点而成为建筑和装饰中的首先材料。木材吸收水分后常导致其生物降解和膨胀,木材存在易燃、易变色和尺寸稳定性差等缺陷,这在一定程度上影响和制约了木材的耐久性和使用范围。人们通常采用物理或化学的方法对木材进行改性,主要集中在改善木材的耐久性、吸湿性、尺寸稳定性、阻燃性、强度及硬度等方面^[2]。如对木材进行疏水性处理可有效抑制或减缓木材的生物降解,硅烷化疏水处理的木材表面能阻止细菌和真菌的繁殖^[3],这是因为疏水性增加即可减少木材表面的水分子吸附,同时也就降低了微生物细胞的黏附几率。然而,目前对于木材硅烷化改性的研究仍然非常有限^[3-6],Sèbe等^[7]用低分子量的有机硅化合物对松木边材进行化学改性处理,改性后的木材在不同的含水率条件下其尺寸稳定性得到了明显的改善和提高。上述研究均是在传统的液相条件下进行,由于木材的多孔性及木材细胞壁的膨胀,常需要消耗大量的化学药剂,会对环境造成污染。等离子体处理是一种高效的干式工艺,仅对材料表层(从几到数百纳米)进行改性而不影响材料的基体性能^[8]。含硅单体已被广泛用于对不同的材料进行表面等离子体沉积研究^[9]。六甲基二硅氧烷(hexamethyldisiloxane, HMDSO)由于价格低廉、分子量和密度相对较低,在真空压差下易于气化而引入到等离子体处理室,是目前广泛使用的等离子体聚合原料,而且HMDSO单体沉积速率高,裂解产生的Si—O键与基体表面结合紧密^[10]。思茅松 *Pinus kesiya* 主要产于云南南部的麻栗坡、思茅、普洱、景东等地,常用于建筑、制造家具和造纸等,是云南的主要用材树种之一^[11]。西南桦 *Betula alnoides* 是西南地区经济价值较高的速生用材树种,其结构细腻、花纹美丽、加工性能好,是优良的地板和家具用材^[12]。因此,本研究采用HMDSO为聚合单体,西南桦和思茅松2种木材为研究对象,在等离子体环境下对这2种木材进行了硅烷化改性,并用接触角测量仪、X射线光电子能谱仪(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)对改性前后木材的表面性能进行了分析和表征。

1 实验材料与方法

1.1 材料及试剂

实验所用思茅松和西南桦均自购于云南省昆明市木材市场,气干后的含水率分别为9.2%和10.8%,将试材加工成规格为30 mm × 20 mm × 15 mm(轴向×弦向×径向)用于接触角的测量(径切面为测试面),20 mm × 10 mm × 0.1 mm(轴向×弦向×径向)用于XPS和SEM的分析测试。使用前试件均在(103 ± 2)°C的条件下烘致绝干后密封包装备用。六甲基二硅氧烷(纯度≥99.0%),汕头市达濠精细化学品有限公司生产。工业氧气(氧气纯度>99.5%),昆明梅塞尔气体产品有限公司。

1.2 实验设备与仪器

中国常州中科常泰等离子体科技有限公司HD-1B型低温等离子体处理仪;中国上海中晨数字设备有限公司JC2000A型静滴接触角/界面张力测量仪;日本ULVAC-PHI公司PHI5000 VersaProbe II型多功能X射线光电子能谱仪;美国FEI公司Quanta 200型扫描电子显微镜;中国上海博讯实业有限公司医疗设备厂GZX-9240 MBE型数显鼓风干燥箱;中国山西医学院仪器厂SD-4型推拉式三用切片机。

1.3 实验方法

1.3.1 木材表面的等离子体处理 等离子体结构示意图及操作步骤见文献[13]。为了去除木材表面的弱边界层和污染物,首先用氧气等离子体在功率为100 W,工作压力为20 Pa的条件下对木材表面预处理2 min(0.1 mm厚的样品仅预处理20 s);将装有HMDSO单体的圆底烧瓶水浴加热至60 °C左右,在真空压差下将其引入到等离子体处理室中并保持压力稳定,每次实验的工作压力稳定在25 Pa,处理功率设定为60 W,2种木材表面聚合沉积的时间均为3, 6, 9和12 min。

1.3.2 处理前后的性能分析 木材表面的润湿性用静态接触角来表征。经微量注射器将体积为1.0 μL

的蒸馏水滴到木材表面稳定 5 s 后对图像进行抓拍，用量角法进行测量，由于木材本身的变异性较大，因此同一个样品随机选 10 个不同的位置进行测试取其平均值作为测试结果；表面元素组成及化学状态用 XPS 分析，样品用单色化 Al K α 射线(1 486.6 eV)激发，射线源功率为 50 W，电压 15 kV，本底真空度 $\leq 6.7 \times 10^{-10}$ mPa，结合能以 C1s(284.8 eV)为基准进行校正；表面形貌用扫描电子显微镜进行观察。

2 结果与分析

2.1 润湿性能

接触角被用来评价和判断组成材料表面化学基团的亲/疏水性，是一种直观简便的方法^[14]。由前文可知，多数木材本身极具亲水性，水滴接触到未处理的思茅松和西南桦木材表面后均能立即润湿并渗透于木材内部，此时我们认为水接触角为“0”^[15]，表明这 2 种木材具有极好的润湿性能。由图 1 可知：在相同的处理工艺条件下，思茅松和西南桦木材表面的接触角随处理时间的变化趋势完全相同，即处理时间从 3 min 延长到 9 min，接触角逐渐增大，而且均是在处理 9 min 时接触角达最大值，分别为 $(131 \pm 7.2)^\circ$ 和 $(138.8 \pm 1.7)^\circ$ 。处理时间延长至 12 min 时，接触角反而下降，思茅松、西南桦分别降为 $(121.2 \pm 2.9)^\circ$ 和 $(126.4 \pm 4.4)^\circ$ 。出现这种现象的原因可能是由于长时间处理导致木材表面氧化加剧，含氧基团(如 Si—O 结构)增多^[9]，致使疏水性下降。从图 1 还可以看出：虽然处理工艺和方法完全相同，但西南桦的疏水性比思茅松的要好，这是由于西南桦属于散孔材，表面粗糙度相对较小，而思茅松早材和晚材差异较大，使得其粗糙度也大；木材表面的粗糙度对其润湿性能有着决定性的影响，即木材表面的粗糙度越大，表面的润湿性能就越好^[16]。

2.2 元素组成与化学状态

X 射线光电子能谱对材料表面的分析深度不超过 10 nm，分析的灵敏度远高于其他的分析方法，电子结合能的大小与所结合的原子或原子团有关，因此，可以根据结合能的大小和化学位移来分析某种元素周围的化学状态，最终得到木材表面化学结构的信息^[17]。思茅松和西南桦处理前后的 XPS 宽扫描图谱分别如图 2 和图 3 所示。图谱中相应的元素组成及含量如表 1 所示。可见，思茅松和西南桦经过 HMDSO 等离子体处理后，表面均出现了新的谱峰 Si2s 和 Si2p，这表明木材表面引入了含硅官能团^[9]。思茅松木材表面硅元素的质量分数为 18.80%，硅/碳(Si/C)比为 0.305；而西南桦木材表面的硅元素质量分数为 17.82%，比思茅松略低 1 个百分点，Si/C 比为 0.289。

思茅松和西南桦处理前后木材表面的 C1s 高分辨率拟合图谱分别见图 4 和图 5。人们一致认为木材中的碳原子有 4 种不同的结合形式^[17-19]，按照结合能由低到高的顺序依次为：C—C/C—H，主要来自木素苯基丙烷和脂肪酸、脂肪及蜡等碳氢化合物；C—O，纤维素和半纤维素分子中均有大量碳原子与羟基连接；O—C—O/C=O，来自木素分子中的酮基和醛基，系木材中的羰基和木材表面组分被氧化后的

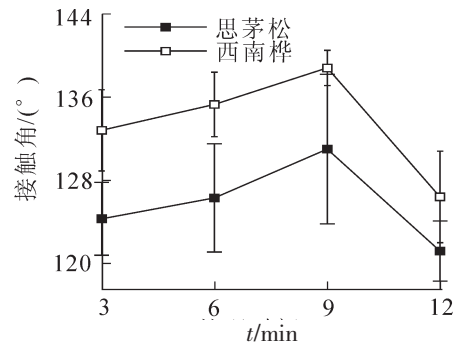


图 1 处理时间对木材表面接触角的影响
Figure 1 Effect of plasma discharge time on contact angle of wood surface

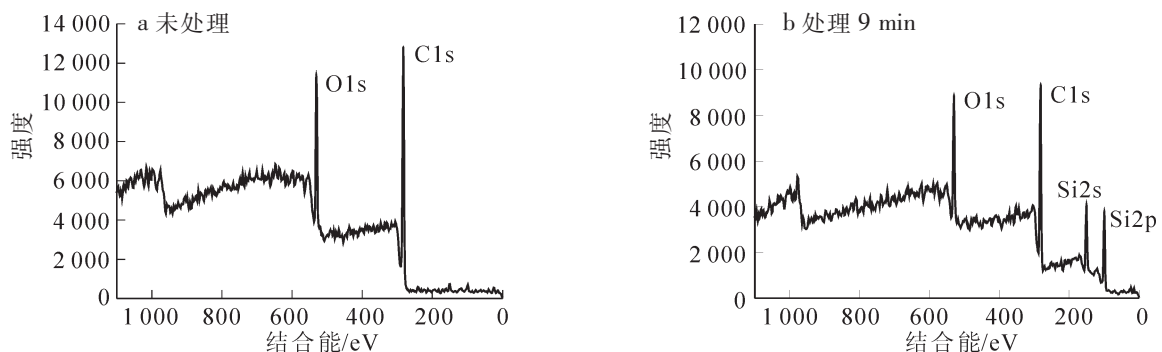


图 2 思茅松处理前后的 XPS 宽扫描图谱

Figure 2 Survey XPS spectra of *Pinus kesiya* wood surface

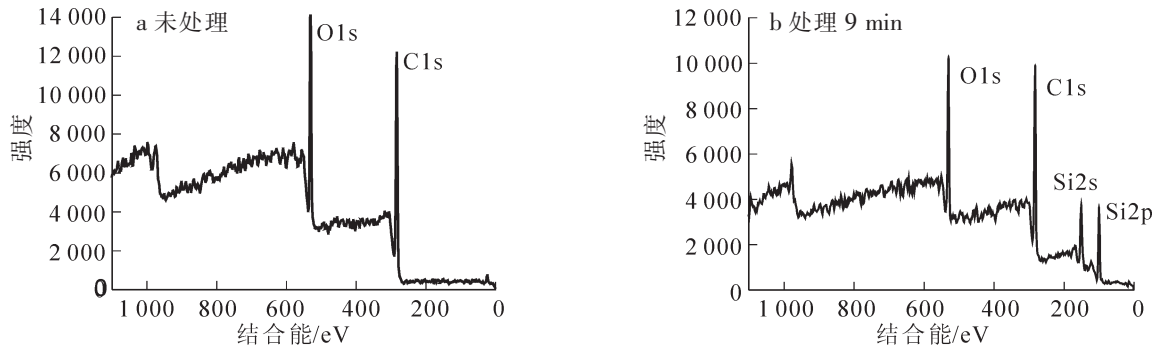


图3 西南桦处理前后的XPS宽扫描图谱

Figure 3 Survey XPS spectra of *Betula alnoides* wood surface

特征；O—C=O，源自酯基、羧基等，是木材中原有或加工过程中产生的有机酸。从图4和图5可知：未处理思茅松和西南桦木材表面主要由C—C，C—H，C—O和O—C—O等组成，其中思茅松木材表面还检测到了少量O—C=O基团，质量分数仅为5.49%；经过HMDSO等离子体处理后，2种木材表面的C1s高分辨率拟合图谱的峰形和对应的峰面积发生了显著的变化，说明木材表面的化学组成发生了改变，主要组成为C—Si和C—C/C—H^[9]，此峰在思茅松和西南桦中分别占了87.70%，80.61%，表明木材表面含有大量的硅基官能团。思茅松和西南桦Si2p的高分辨率拟合图谱见图6，2种木材的Si2p谱图中包含有101.7 eV的Si—C，102.7 eV的Si—CH_x(x=1, 2, 3)，103.6 eV的Si—O的3个峰，其中Si—O基团的质量分数相对较少，思茅松和西南桦分别为13.42%，21.95%。

表1 XPS宽扫描图谱中的元素组成及质量分数

Table 1 Composition and content of element for wide scan XPS spectra of wood samples

样品	处理	C/%	O/%	Si/%	O/C	Si/C
思茅松	未处理	77.11	22.89	0	0.297	0
	处理9 min	61.70	19.50	18.80	0.316	0.305
西南桦	未处理	73.06	26.94	0	0.369	0
	处理9 min	61.60	20.58	17.82	0.334	0.289

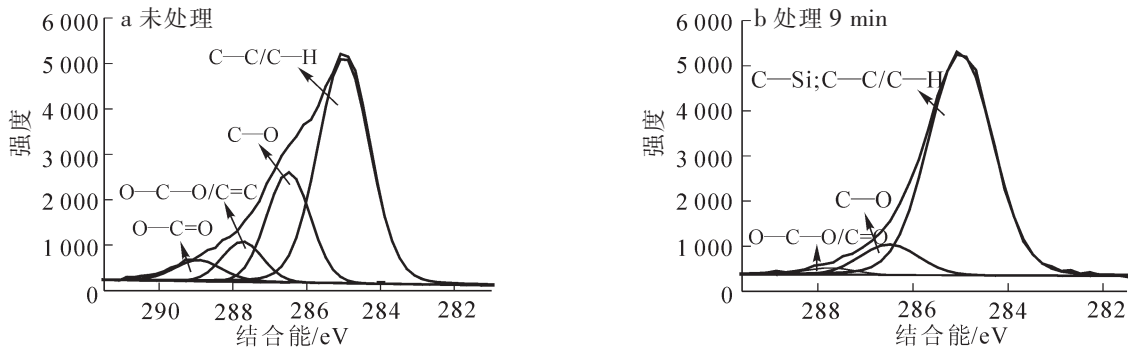


图4 思茅松处理前后的XPS高分辨率C1s拟合图谱

Figure 4 High resolution C1s spectra and their fitted spectra of *Pinus kesiya* wood surface

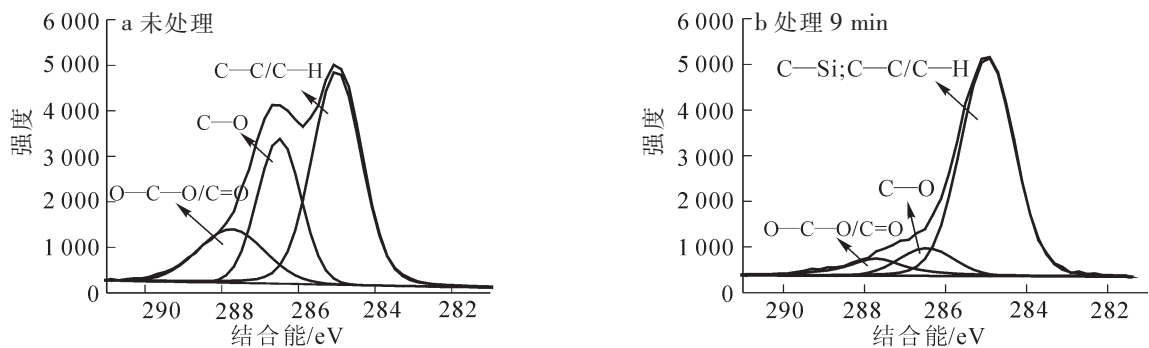
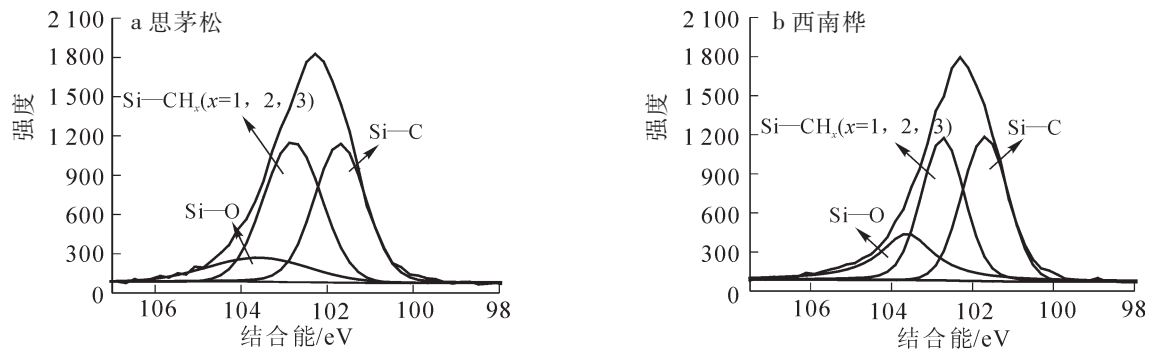


图5 西南桦处理前后的XPS高分辨率C1s拟合图谱

Figure 5 High resolution C1s spectra and their fitted spectra of *Betula alnoides* wood surface

图 6 Si_{2p} 的高分辨率拟合图谱Figure 6 High resolution Si_{2p} spectra and their fitted spectra

2.3 表面形貌

由接触角和 XPS 分析可知, 用 HMDSO 等离子体处理思茅松和西南桦, 木材表面均沉积了硅基官能团, 思茅松和西南桦处理前后木材细胞壁表面的 SEM 图如图 7 和图 8 所示。从图 7 可以看出: 未处理的思茅松木材细胞壁表面平整光滑, 处理后在木材表面形成了颗粒状的结构, 这与 Denes 等^[9]用原子力显微镜分析 HMDSO 等离子体处理南方黄松获得的二维形貌图相似。由图 8 可知: HMDSO 等离子体在西南桦木材表面沉积后更趋向于形成棒状的结构。可见, 虽然处理工艺相同, HMDSO 等离子体在不同组成结构的木材表面沉积所形成的表面形貌和结构也不尽相同, 这种结构上的差异也可能是造成 2 种木材疏水性差异的原因。

3 结论

用 HMDSO 等离子体处理思茅松和西南桦, 木材表面的润湿性发生了显著的改变, 由未处理时的强亲水性转变为疏水性, 接触角随处理时间增加逐渐增大, 均是在处理 9 min 时达最大值, 分别为 $(131 \pm 7.2)^\circ$ 和 $(138.8 \pm 1.7)^\circ$, 处理时间延长至 12 min 时, 接触角分别下降为 $(121.2 \pm 2.9)^\circ$ 和 $(126.4 \pm 4.4)^\circ$, 相同处理条件下西南桦的接触角均大于思茅松。XPS 分析表明, 沉积 9 min 时思茅松和西南桦木材表面的 Si

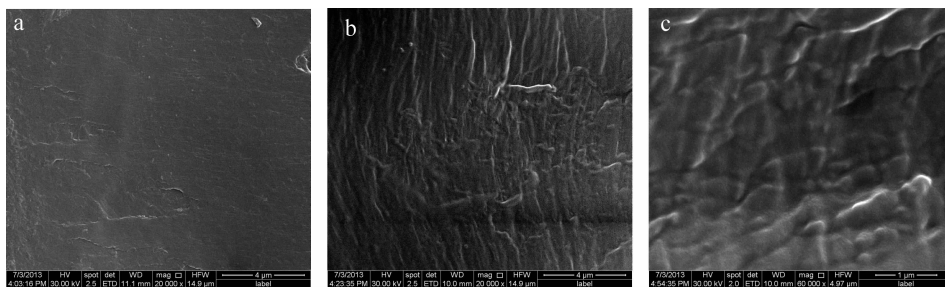
a. 未处理, $\times 20\,000$; b. 处理 9 min, $\times 20\,000$; c. 处理 9 min, $\times 60\,000$ 。

图 7 思茅松木材表面处理前后的 SEM 图

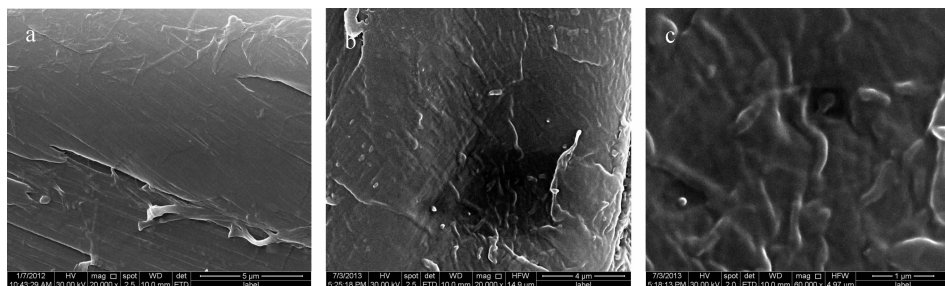
Figure 7 SEM images of *Pinus kesiya* before and after treatmenta. 未处理, $\times 20\,000$; b. 处理 9 min, $\times 20\,000$; c. 处理 9 min, $\times 60\,000$ 。

图 8 西南桦木材表面处理前后的 SEM 图

Figure 8 SEM images of *Betula alnoides* before and after treatment

元素质量分数分别为 18.80%，17.82%，沉积聚合物薄膜主要由 Si—C 和 Si—CH_x(x=1, 2, 3) 组成，而 Si—O 质量分数相对较少。沉积后在思茅松木材的细胞壁表面形成了颗粒状结构，而在西南桦木材的细胞壁表面更趋向于形成棒状的结构。

4 参考文献

- [1] ROWELL R M. Chemical modification of wood [J]. *For Prod Abstr*, 1983, **6**(12): 363 – 382.
- [2] DONATH S, MILITZ H, MAI C. Wood modification with alkoxy silanes [J]. *Wood Sci Technol*, 2004, **38**(7): 555 – 566.
- [3] MOHAMMED-ZIEGLER I, HÓRVÖLGYI Z, TÓTH A, *et al.* Wettability and spectroscopic characterization of silylated wood samples [J]. *Polym Adv Technol*, 2006, **17**(11/12): 932 – 939.
- [4] ZOLLFRANK C. Silylation of solid beech wood [J]. *Wood Sci Technol*, 2001, **35**(1/2): 183 – 189.
- [5] ZOLLFRANK C, WEGENER G. FTIR microscopy and ultrastructural investigation of silylated solid wood [J]. *Holzforchung*, 2002, **56**(1): 39 – 42.
- [6] MOHAMMED-ZIEGLER I, MAROSI G, MATKÓ S, *et al.* Silylation of wood for potential protection against biodegradation. An ATR-FTIR, ESCA and contact angle study [J]. *Polym Adv Technol*, 2003, **14**(11/12): 790 – 795.
- [7] SÈBE G, JÉSO B D. The dimensional stabilization of maritime pine sapwood (*Pinus pinaster*) by chemical reaction with organosilicon compound [J]. *Holzforchung*, 2000, **54**(5): 474 – 480.
- [8] ŠVORČÍK V, KOLÁŘOVÁ K, SLEPIČKA P, *et al.* Modification of surface properties of high and low density polyethylene by Ar plasma discharge [J]. *Polym Degrad Stab*, 2006, **91**(6): 1219 – 1225.
- [9] DENES A R, TSHABALALA M A, ROWELL R, *et al.* Hexamethyldisiloxane-plasma coating of wood surfaces for creating water repellent characteristics [J]. *Holzforchung*, 1999, **53**(3): 318 – 326.
- [10] 王迎, 李淳. 射频等离子体聚合沉积六甲基二硅氧烷[J]. 大连工业大学学报, 2008, **27**(1): 76 – 79.
WANG Ying, LI Chun. Deposition of hexamethyldisiloxane film by RF plasma polymerization [J]. *J Dalian Polytechn Univ*, 2008, **27**(1): 76 – 79.
- [11] 李晓平, 吴章康, 王珺. 思茅松阻燃胶合板的制备和性能[J]. 浙江农林大学学报, 2013, **30**(5): 724 – 728.
LI Xiaoping, WU Zhangkang, WANG Jun. Manufacture and properties of *Pinus kesiya* flame retardant plywood [J]. *J Zhejiang A & F Univ*, 2013, **30**(5): 724 – 728.
- [12] 刘元, 胡进波, 裴姗姗, 等. 西南桦木材干燥特性与干燥方法及其工艺[J]. 中南林学院学报, 2005, **25**(2): 15 – 20, 37.
LIU Yuan, HU Jinbo, CHANG Shanshan, *et al.* Drying characteristics and drying methods and technology of *Betula alnoides* Buch-Ham Wood [J]. *J Cent South For Univ*, 2005, **25**(2): 15 – 20, 37.
- [13] 解林坤, 黄元波, 代沁伶, 等. RF-Ar 等离子体对聚乙烯薄膜的表面改性[J]. 真空科学与技术学报, 2012, **32**(7): 545 – 549.
XIE Linkun, HUANG Yuanbo, DAI Qinling, *et al.* Surface modification of polyethylene film by RF-Ar plasma treatment [J]. *Chin J Vac Sci Technol*, 2012, **32**(7): 545 – 549.
- [14] WAVHAL D S, FISHER E R. Hydrophilic modification of polyethersulfone membranes by low temperature plasma-induced graft polymerization [J]. *J Membrane Sci*, 2002, **209**(1): 255 – 269.
- [15] 杜官本, 华毓坤, 王真. 微波等离子体处理对杉木表面性能的影响[J]. 木材工业, 1998, **12**(6): 17 – 20.
DU Guanben, HUA Yukun, WANG Zhen. Surface performance of Chinese fir wood treated by microwave plasma [J]. *China Wood Ind*, 1998, **12**(6): 17 – 20.
- [16] 程瑞香, 顾继友. 落叶松、桦木和柞木木材表面的润湿性[J]. 东北林业大学学报, 2002, **30**(3): 29 – 31.
CHENG Ruixiang, GU Jiyou. Wettability of larch, birch and oak [J]. *J Northeast For Univ*, 2002, **30**(3): 29 – 31.
- [17] 杨喜昆, 杜官本, 钱天才, 等. 木材表面改性的 XPS 分析[J]. 分析测试学报, 2003, **22**(4): 5 – 8.
YANG Xikun, DU Guanben, QIAN Tiancai, *et al.* Analysis of the surface modification of wood by X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *J Instrumental Anal*, 2003, **22**(4): 5 – 8.
- [18] HUA X, KALIAGUINE S, KOKTA B V, *et al.* Surface analysis of explosion pulps by ESCA Part 1. Carbon (1 s) spectra and oxygen-to-carbon ratios [J]. *Wood Sci Technol*, 1993, **27**(6): 449 – 459.
- [19] HON D N S. ESCA study of oxidized wood surfaces [J]. *J Appl Polym Sci*, 1984, **29**(9): 2777 – 2784.