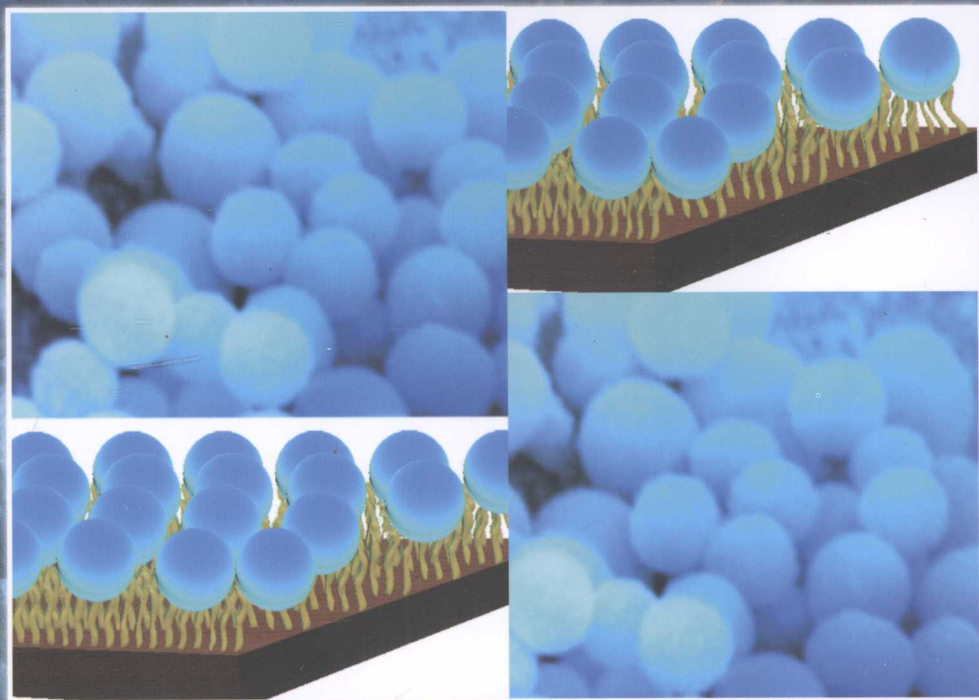


孙庆丰 卢芸 刘一星 编著
李坚 主审



木材无机纳米表面 修饰引论



科学出版社

013052327

S781
06

木材无机纳米表面修饰引论

孙庆丰 卢 芸 刘一星 编著
李 坚 主审



科学出版社

北 京



北航

C1659522

S781
06

内 容 简 介

本书重点阐述木材表面结构、木材表面特性与现代材料分析方法及无机纳米材料在木材表面功能性改良中的应用。本书作者采用低温水热共溶剂法改善木材品质,其自主研发的木材表面负载无机纳米材料技术,既改良了木材自身性能又赋予了木材许多新的特殊功能。

本书可供木材科学、材料科学、建筑、装饰、环境等领域的科研人员、工程技术人员和高等院校的师生使用与参考。

图书在版编目(CIP)数据

木材无机纳米表面修饰引论 / 孙庆丰, 卢芸, 刘一星编著. —北京: 科学出版社, 2013

ISBN 978-7-03-037532-2

I. ①木… II. ①孙…②卢…③刘… III. ①纳米材料-应用-木材-表面性质 IV. ①S781.61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 106193 号

责任编辑: 周巧龙 高 微 / 责任校对: 邹慧卿

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

骏志印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 5 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2013 年 5 月第一次印刷 印张: 14 3/4

字数: 282 000

定价: 68.00 元

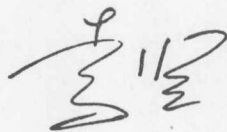
(如有印装质量问题, 我社负责调换)

序

近年来,木材科学研究获得了日新月异的发展,其研究内容越来越多地与其他学科交融渗透,综合外延,并且注重先进性与应用性;其研究内容越来越广阔,研究方法越来越先进,分析测试手段越来越精尖,人们所获取的木材科学知识也越来越丰富;这无疑也将为提升木材和林产品的加工利用水平,为拓展木材使用范围、开发高值化木质基产品提供越来越多的科学可靠的新理论、新思维、新方法和新技术。

“纳米科学与技术”令人瞩目的成绩已深入渗透和影响各个领域。伴随纳米科学与技术而生的纳米材料被誉为“21 世纪最有前途的材料”,成为世界各国研究和开发的焦点,具有优异的特性和广阔的应用前景。将木材科学与纳米科学及技术交叉融合,制备高附加值、多功能的无机纳米/木材复合新型材料,是木材科学领域日益受到重视的高新技术之一。将无机纳米材料的优点与木材属性进行有机结合,既改善了木材原有品质又赋予其新的特殊性能,使制备的材料同时兼有木材特性和纳米材料的优良特性,木材表面的无机纳米修饰将是木材功能性改良新的前沿发展方向。

该书的突出特点是基础与现代、理论与实验兼顾,作者一方面对木材科学基础知识有着充分的理解,对木材表面性质作了深入介绍;另一方面又结合自己的实验研究结果,从科学实验角度分析了木材表面经无机纳米金属氧化物修饰后的功能改善和提高。我相信该书的出版会对木材科学领域从事木质基新型复合材料和无机纳米功能性改良研究的同仁有一定的参考价值和借鉴作用。



前 言

21 世纪,世界普遍关注的科学技术发展的重要焦点之一是新型材料的创生。高性能、多功能、高附加值木质基新型材料的开发是木材科学中重要的研究方向之一。其中,无机纳米/木材复合材料既可改善木材的固有性能,又因无机纳米材料的纳米特性衍生新的性能,从而可实现木质资源的高效利用。在木材诸多性质中,木材表面性能研究未得以充分重视,而木材表面是决定木材制品的产品质量、使用价值和商品价格的主要因素,也是直接刺激人类感官最敏感的部分,对木材加工工艺和利用等也具有重要的意义。随着森林资源危机的加剧,对木材表面的功能性改良也日益得到重视。显然,体现当今科技新发展的木材无机纳米表面修饰的基础性著作将大大有益于木材科研工作者从事木材表面功能性改良的研究工作。

作者所在课题组长期从事木材科学的研究,对木材科学的发展极为关注;同时在多年的研究工作中也有了一定的积累,从而萌生了将课题组的经验和体会总结成书的想法,希望能起到抛砖引玉的作用。若本书能为业界同仁提供一定的参考和借鉴作用,我们将感到非常的荣幸!

本书内容包括无机纳米材料对木材性能的防护及改良作用;木材表面性质;木材表面特性与现代分析技术;水热法制备钛酸盐纳米管及其光催化性能;TiO₂ 修饰木材表面的设计、合成及性能研究;ZnO 修饰木材表面的设计、合成及性能研究;无机纳米 SiO₂、CaCO₃、MnO₂、Ag、二元复合纳米材料 TiO₂-ZnO 修饰木材表面的设计、合成及性能研究。

全书共 7 章。第 1、2、3、6、7 章由刘一星、孙庆丰、卢芸共同编写,第 4 章由孙庆丰编写,第 5 章由卢芸编写。全书由李坚院士主审。

鉴于本书所涉及的是正在快速发展的领域,以及作者学识和能力的限制,书中必定存在不妥之处,恳请读者给予批评指正。

作 者

2013 年 3 月于东北林业大学

目 录

序

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 木材表面功能改良的迫切性	1
1.2 纳米材料在木材功能性改良中的应用	4
1.2.1 物理和力学性能	4
1.2.2 表面效应	5
1.2.3 杀菌和自清洁性能	7
1.2.4 耐候性	7
1.2.5 阻燃性	7
1.3 纳米技术在木材功能性改良方面的研究进展	8
1.3.1 以浸注和插层方式为主的无机质复合木材研究	8
1.3.2 在木材表面形成无机纳米晶层的研究	9
1.4 水热法研究进展	10
1.4.1 水热法简介	10
1.4.2 水热法制备纳米 TiO_2	11
1.4.3 水热法制备 ZnO	14
1.5 木材无机纳米表面修饰引论简介	16
1.5.1 研究背景	16
1.5.2 研究思路	16
1.5.3 实验设计路线	17
1.5.4 主要研究内容	17
参考文献	19
第 2 章 木材表面性质	25
2.1 木材表面结构特征	25
2.1.1 木材三切面	25
2.1.2 边材和心材	26
2.1.3 生长轮	26
2.1.4 早材与晚材	27
2.1.5 管孔	27

2.1.6 轴向薄壁组织	32
2.1.7 木射线	34
2.1.8 胞间道	34
2.1.9 颜色	35
2.1.10 纹理	35
2.1.11 花纹	36
2.2 木材表面物理力学性质	37
2.2.1 水分	37
2.2.2 吸湿性	38
2.2.3 平衡含水率	38
2.2.4 吸水性	39
2.2.5 渗透性	40
2.2.6 干缩或湿胀	41
2.2.7 表面材色	41
2.2.8 木材表面光泽	43
2.2.9 表面粗糙度	44
2.2.10 木材表面润湿性能	44
2.2.11 表面硬度与耐磨性	46
2.3 木材表面的化学性质	47
2.3.1 纤维素	48
2.3.2 半纤维素	56
2.3.3 木质素	60
2.3.4 抽提物	65
参考资料	66
第3章 木材表面特性与现代分析技术	67
3.1 扫描电子显微镜	67
3.1.1 扫描电子显微镜的工作原理	67
3.1.2 扫描电子显微镜的主要种类	70
3.1.3 扫描电子显微镜及配套设备的用途	71
3.1.4 扫描电子显微镜在木材表面研究中的应用	73
3.2 木材的傅里叶变换红外光谱	76
3.2.1 红外吸收光谱原理	77
3.2.2 红外吸收光谱	81
3.2.3 木材的红外光谱特征	87
3.2.4 FTIR 在木材表面化学研究中的应用	90

3.3 木材的 X 射线衍射分析技术	94
3.3.1 X 射线与 X 射线衍射原理	94
3.3.2 X 射线与物质的作用	97
3.3.3 X 射线衍射图谱	98
3.3.4 X 射线衍射技术在测定木材表面特性中的应用	100
3.4 木材的热分析技术	104
3.4.1 热分析的发展简史	104
3.4.2 热重法	104
3.4.3 差热分析	105
3.4.4 差示扫描量热法	108
3.5 木材的 X 射线光电子能谱	110
3.5.1 X 射线光电子能谱的基本原理	110
3.5.2 XPS 在木材表面化学处理研究中的应用	113
3.5.3 XPS 在木材耐候性研究中的应用	115
3.5.4 XPS 在木材表面微波等离子体处理研究中的应用	115
3.6 木材的电子自旋共振波谱	118
3.6.1 电子自旋共振波谱的基本原理	118
3.6.2 ESR 在木材表面研究中的应用	119
参考资料	121
第 4 章 水热法制备钛酸盐纳米管及其光催化性能	122
4.1 引言	122
4.2 水热法制备钛酸盐纳米管实验工艺	122
4.2.1 不同摩尔浓度对钛酸盐纳米管特征的影响	122
4.2.2 不同温度对钛酸盐纳米管特征的影响	122
4.2.3 不同反应时间对钛酸盐纳米管特征的影响	123
4.2.4 钛酸盐纳米管热稳定性及光催化活性	123
4.3 水热法制备钛酸盐纳米管特征分析及光催化性能	123
4.3.1 不同摩尔浓度 NaOH 对钛酸盐纳米管特征及光催化活性的影响	123
4.3.2 不同反应温度对钛酸盐纳米管特征及光催化活性的影响	126
4.3.3 不同反应时间对钛酸盐纳米管特征及光催化活性的影响	128
4.3.4 钛酸盐纳米管热稳定性和光催化活性	131
4.3.5 钛酸盐纳米管热形成机理	133
4.3.6 本章小结	133
4.3.7 水热法制备钛酸盐纳米材料对木材无机纳米修饰表面的启示	134
参考文献	135

第 5 章 TiO₂ 修饰木材表面的设计、合成及性能研究	136
5.1 引言	136
5.2 无机纳米 TiO ₂ 修饰木材表面制备工艺	137
5.2.1 无机纳米 TiO ₂ 在木材表面的可控生长工艺	137
5.2.2 稳定型外负载型 TiO ₂ /木材的制备	137
5.2.3 疏水外负载型 TiO ₂ /木材的制备	137
5.2.4 抗紫外 TiO ₂ /木材的制备	138
5.2.5 抗菌、自降解甲醛 TiO ₂ /木材的制备	139
5.2.6 阻燃型 TiO ₂ /木材的制备	139
5.3 无机纳米 TiO ₂ 修饰木材表面形成机理及材料性能分析	139
5.3.1 无机纳米 TiO ₂ 修饰木材表面形成机理	139
5.3.2 外负载型 TiO ₂ /木材的尺寸稳定性及力学性能	144
5.3.3 疏水外负载型 TiO ₂ /木材的表征及性能分析	149
5.3.4 抗紫外 TiO ₂ /木材的表征及性能分析	154
5.3.5 抗菌、自降解甲醛 TiO ₂ /木材的表征及性能分析	160
5.3.6 阻燃 TiO ₂ /木材的表征及阻燃性能分析	166
5.3.7 本章小结	172
参考文献	173
第 6 章 ZnO 修饰木材表面的设计、合成及性能研究	175
6.1 引言	175
6.2 无机纳米 ZnO 修饰木材表面制备工艺	175
6.2.1 ZnO 纳米棒阵列在木材表面的制备工艺	175
6.2.2 纳米针的合成	175
6.2.3 纳米盘的合成	176
6.2.4 纳米花的合成	176
6.2.5 纳米球的合成	176
6.3 无机纳米 ZnO 修饰木材表面形成机理及材料性能分析	177
6.3.1 水热反应温度	177
6.3.2 水热反应时间	178
6.3.3 锌盐浓度	181
6.3.4 矿化剂 HMTA 与硝酸锌浓度比	182
6.3.5 外负载型氧化锌纳米棒阵列(ZNA)/木材表面元素、晶体结构及化学官能团	185
6.3.6 外负载型 ZNA/木材尺寸稳定性及力学性质	186
6.3.7 外负载不同形貌 ZnO/木材的抗紫外、疏水及光催化性能	199

6.3.8 生长机理	203
6.3.9 本章小结	204
参考文献	205
第7章 无机纳米 SiO_2、CaCO_3、MnO_2、Ag、二元复合纳米材料 TiO_2-ZnO 修饰木材表面的设计、合成及性能研究	207
7.1 引言	207
7.2 无机 SiO_2 、 CaCO_3 、 MnO_2 、Ag、二元复合纳米材料 TiO_2 -ZnO 修饰木材表面制备工艺	207
7.2.1 无机 SiO_2 修饰木材表面制备工艺	207
7.2.2 CaCO_3 修饰木材表面制备工艺	207
7.2.3 MnO_2 修饰木材表面制备工艺	208
7.2.4 纳米 Ag 修饰木材表面制备工艺	208
7.2.5 二元复合纳米材料 TiO_2 -ZnO 修饰木材表面制备工艺	208
7.3 无机 SiO_2 、 CaCO_3 、 MnO_2 、Ag、二元复合纳米材料 TiO_2 -ZnO 修饰木材表面形成机理及材料性能分析	208
7.3.1 无机 SiO_2 修饰木材表面特性分析	208
7.3.2 CaCO_3 修饰木材表面特性分析	213
7.3.3 MnO_2 修饰木材表面特性分析	214
7.3.4 单质 Ag 修饰木材表面特性分析	216
7.3.5 TiO_2 -ZnO 复合纳米材料修饰木材表面特性分析	218
7.3.6 低温水热共溶剂法制备外负载型无机纳米材料/木材的生长机理	221
7.3.7 本章小结	221
参考资料	222

第 1 章 绪 论

1.1 木材表面功能改良的迫切性

纳米科学与技术是科技发展的一个新型领域,它不仅将加工和测量精度从微米级提高到纳米级,而且使人类对自然的认识和改造方面深入到一个新的层次,即从微米层深入到分子级、原子级的纳米层次。在深入到纳米层次时,所面临的不是几何上的“相似缩小”的问题,而是一系列新的现象和新的规律。在纳米层次上,也就是原子尺寸级别的层次上,一些宏观的物理量,如弹性模量、密度、温度等已要求重新定义,在工程科学中的欧几里得几何、牛顿力学、宏观热力学和电磁学已不能正确描述纳米级的工程现象和规律,而量子效应、物质的波动特性和微观涨落等已是不可忽略的,甚至成为主导的因素^[1-4]。纳米材料是指材料的尺寸一般为 1~100nm,是一种介于原子、分子与宏观物质之间,处于中间状态的固体材料。纳米材料的物理化学性质既不同于微观的原子、分子,也不同于宏观物体,纳米介于宏观世界与微观世界之间,称为介观世界。它具有量子效应、小尺寸效应、表面效应和分形聚集特性等,从而表现出许多特有的性质,可以用于光电磁敏感和催化等领域,或根据纳米颗粒的特性设计紫外反射涂层、红外吸收涂层、微波隐身涂层以及其他纳米功能涂层^[5-11]。将纳米科学与技术引入木材科学中,极大地拓宽了木材科学的研究领域,促进了其与相关学科的交叉、外延与综合,使研究深度从细胞水平上升到分子水平。21 世纪木材功能性改良将面临巨大的发展机遇与挑战,制备新型多功能化的木质基材料将是木材科学与技术发展的一个重要趋势。木材功能性改良不但要合理利用木材,注重木材基本性质的改善,还要以高新技术为先导,赋予木材诸如超疏水、抗紫外、阻燃等新的功能^[12-17]。

自古以来,木材作为一种可再生的多功能的天然资源环境材料,与人类息息相关,广泛应用于人类生活的方方面面,如木质建筑、室内外家具、音乐器材、取暖和装饰材料等,如图 1-1 所示。木材在这些方面得到广泛应用,主要是由于木材的视觉特性、触觉特性、听觉特性、嗅觉特性、调节特性、易加工性、强重比高、热绝缘性、电绝缘性、可再生性和可降解性等优良的品质已经受到人类的广泛认同^[18,19]。

但木材同时由于本身固有的特性,也存在着一些使用上的缺陷。例如,吸水膨胀导致尺寸稳定性不佳;易被细菌侵蚀、易被有机物污染而使其表面失去美丽的颜

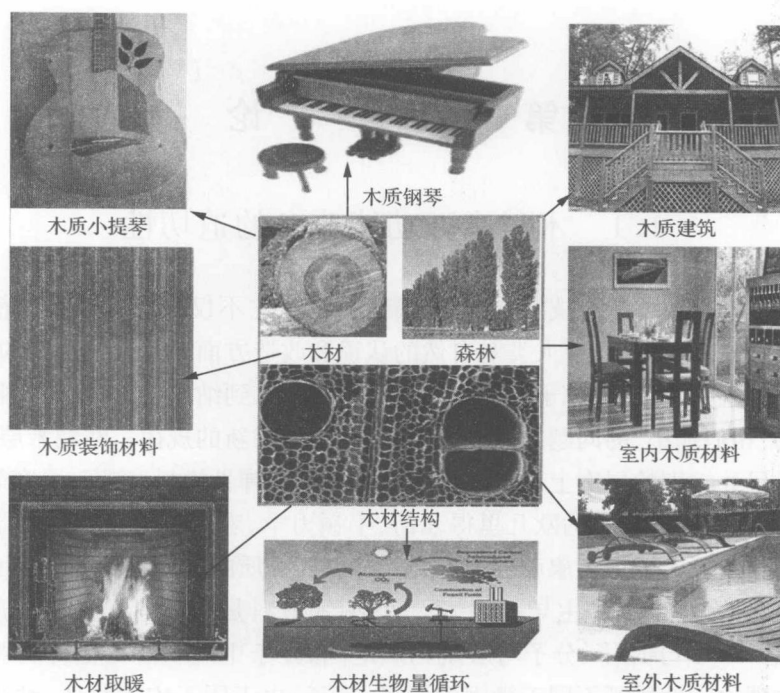


图 1-1 木材在日常生活中的广泛用途

色;受到紫外线照射后会发生严重的表面劣化;在高温或有火源的情况下易燃等(图 1-2)。由于木材这些固有缺陷的存在,在实际应用中较大程度地限制了其使用范围和领域。

随着科技进步和社会发展,人类对木材的需求量越来越大,应用的范围越来越广,要求的品质也越来越高。图 1-3 给出了我国 2001~2010 年进口原木情况及世界近年来对木质材料所创造的经济产值。从图中可以看出,人们对木材的需求量随着社会和科技的发展越来越大,但木材又不能在很短时间内成材以满足人们的需求。所以,如何提高木材的综合利用率、改善木材的原有性能、扩大其应用范围等方面的研究越来越受到重视,并不断涌现出各种对木材进行功能性改良的新技术、新工艺和新方法^[20-24]。在木材各种功能改良方法中,木材表面功能性改良是指通过一定的技术手段改变木材表面的形态、成分、结构或应力状态,从而获得各种特殊的表面性能的系统工程^[24-34]。木材表面功能性改良具有特殊意义,一方面,它可有效地改善和提高材料和产品的性能(防腐、阻燃、尺寸稳定、耐磨、装饰性能),确保产品使用的可靠性和安全性,延长使用寿命,节约资源和能源,减少环境污染;另一方面,还可赋予木材特殊的物理和化学性能(疏水、抗菌、自清洁、自降解

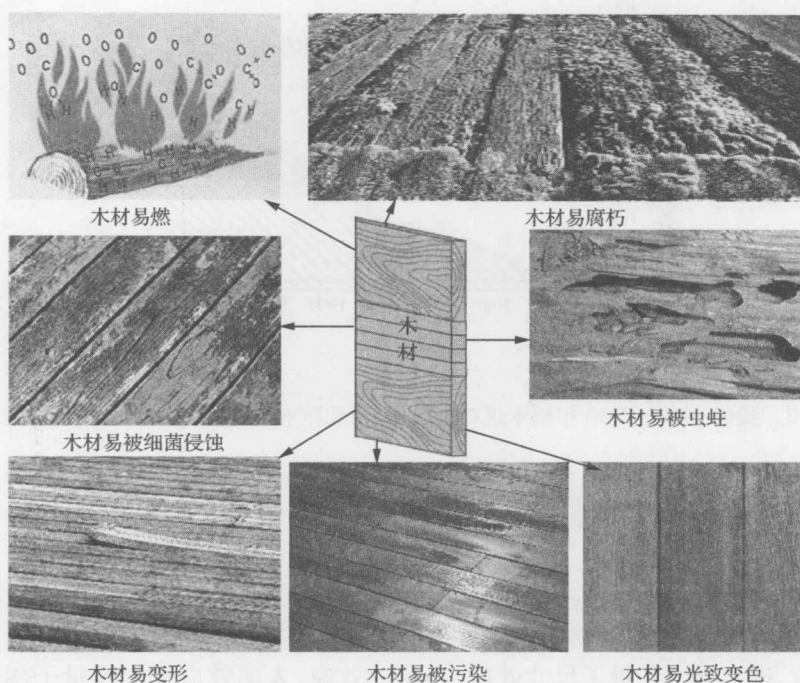
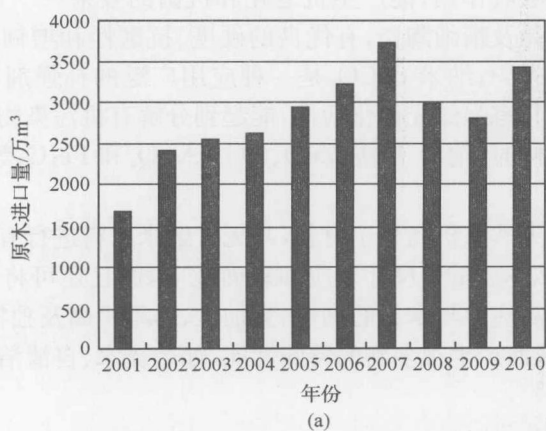


图 1-2 木材自身存在的各种缺陷

有机物等特性),从而制备新型高附加值的功能性木材,以开阔其使用领域,拓展其应用范围^[35-37]。



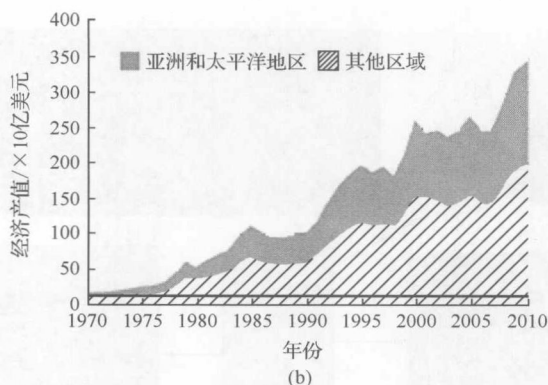


图 1-3 我国 2001~2010 年原木进口情况(a)和世界木质材料所创造的经济产值(b)

1.2 纳米材料在木材功能性改良中的应用

纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围(1~100nm)或由它们作为基本单元构成的材料。物质的尺度进入纳米量级后,性能发生了从量变到质变的飞跃,产生了量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等新现象,明显地表现出许多不同于宏观物体,也不同于单个孤立原子的新性质。纳米材料发展的时间并不长,但却在方方面面得以应用,推动了科技的发展。大量研究表明,无机纳米粒子特别是晶态纳米金属氧化物能够产生透光、耐水、隔热、防火、杀菌、自洁等效果,可以运用到材料保护中。例如,纳米 ZnO 有很强的紫外线屏蔽作用和红外线吸收作用,能产生抗老化和抗菌的效果^[38,39];纳米 Al_2O_3 、 SiO_2 主要应用于光学单晶及精细陶瓷,有优良的硬度、抗磨性和增韧作用,可大幅度地提高其强度和韧性^[40-43];纳米 CaCO_3 是一种应用广泛的补强剂,可提高硬度和刚度^[44,45];纳米 TiO_2 具有强的光催化活性,能起到分解有机污染物、净化空气和杀菌自洁的作用^[46-49]。同时,纳米 TiO_2 、 ZnO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等也都是优良的抗老化剂。

木材作为一种天然有机高分子材料,与无机纳米材料进行有机复合,不仅具有纳米材料的小尺寸效应、量子尺寸效应和表面效应,而且还可将无机物的刚性、尺寸稳定性和耐高温高热性与木材的韧性、宜加工、强重比高及独特的环境学特征有机地融合在一起,从而产生很多新的特殊性能,如超疏水、自清洁性、杀菌性和自降解有机物等性能。

1.2.1 物理和力学性能

木材使用过程中一个最主要的缺陷是木材在吸收水分后会膨胀,进而导

致尺寸稳定性不高和易遭受细菌侵蚀。将纳米 SiO_2 或 TiO_2 与木材进行复合可大大改善木材的尺寸稳定性和其他物理性能。Hübner 等^[50] 采用溶胶-凝胶(sol-gel)法将 TiO_2 溶胶浸入木材中,经检测发现木材的体积收缩率可降至 5%,而尺寸稳定性可提高至 60%。图 1-4 给出了 TiO_2 胶粒在木材中的分布。邱坚等^[51] 利用 sol-gel 法在木材内空细胞浸注 SiO_2 胶体并对其力学性质进行检测,发现木材的表面硬度提高非常明显,而木材的顺纹抗压强度、抗弯强度和抗弯弹性模量较素材有一定程度的降低,研究结果与刘磊等^[52] 一致。所以,无机纳米材料在改善木材尺寸稳定性方面有着显著的优势,但同时伴随着力学性能的降低。如果能将一些有机高分子先与无机纳米化合物进行复合,之后再对木材性能进行改善,那么由于纳米粒子比表面积大、表面层原子数量大,可以充分地聚合物吸附键合,可能会对木材力学性能有所改善。

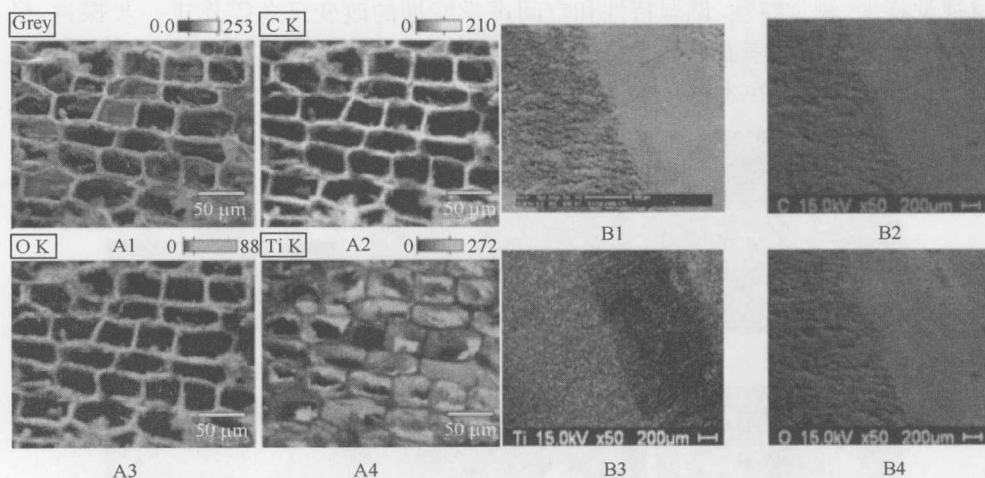


图 1-4 TiO_2 胶体浸注松木的 SEM 图像和 ESEM 图像:A. 横切面;B. 弦切面

A1. 木材经 TiO_2 浸注后横切面的 SEM 图;A2. 木材横切面经 TiO_2 浸注后中碳元素的 ESEM 图;A3. 木材横切面经 TiO_2 浸注后中氧元素的 ESEM 图;A4. 木材横切面经 TiO_2 浸注后中钛元素的 ESEM 图;B1. 木材经 TiO_2 浸注后弦切面的 SEM 图;B2. 木材弦切面经 TiO_2 浸注后中碳元素的 ESEM 图;B3. 木材弦切面经 TiO_2 浸注后中钛元素的 ESEM 图;B4. 木材弦切面经 TiO_2 浸注后中氧元素的 ESEM 图

1.2.2 表面效应

由于纳米材料的小尺寸效应,当纳米材料与木材发生相互融合时,纳米材料小分子会在木材细胞壁中成核、长大、聚集,同时也可能会与木材中的主要组分纤维素上富含的羟基发生键合,从而使得纳米材料成为木材本身的一个组成部分,保持了细胞腔的毛细管系统。利用纳米材料的表面效应可以制备具有特殊性能的木材新型材料。Wang 等^[53,54] 将纳米 ZnO 阵列、球形 $\alpha\text{-FeOOH}$ (图 1-5)等负载于木材

表面制备了超疏水木材,改变了木材的亲水性质。其基本原理是利用纳米制备的化学方法,在木材表面上建造微米纳米尺寸共存、几何形状互补的界面结构,在增加表面粗糙度的同时降低了木材的表面能,纳米化的木材表面由于表面张力小,会优先与大气中的气体分子结合,导致液滴不能完全接触到木材表面,这样就在木材表面构建了一层稳定的气体薄膜,油或水无法与木材的表面直接接触,木材具有与本身性质完全相反的特性,使得油污或水在接触到木材表面时不会被其表面张力所吸附,从而达到自清洁效果。由此可见,利用纳米材料的制备技术可以制备具有疏水疏油性质的木材,大大提高和改善木材的疏水拒油的能力,使得木材不再因吸水而导致木材膨胀、不再因吸附一些有机物而致使其表面被沾污,制备的纳米材料层既可作木材表面的无机涂层,又可将纳米材料的小尺寸效应发挥出来,实现了将木材本身特性与纳米材料特性有机融合的目的。同时,由此衍生的纳米材料对木材视觉特性、触觉特性、调湿特性和空间声学特性的改变又急需作进一步探讨,最为关键的是当木材表面负载无机纳米材料涂层后是否会对其使用产生负面作用,所以研究纳米材料在木材功能性改良中的小尺寸效应非常重要。

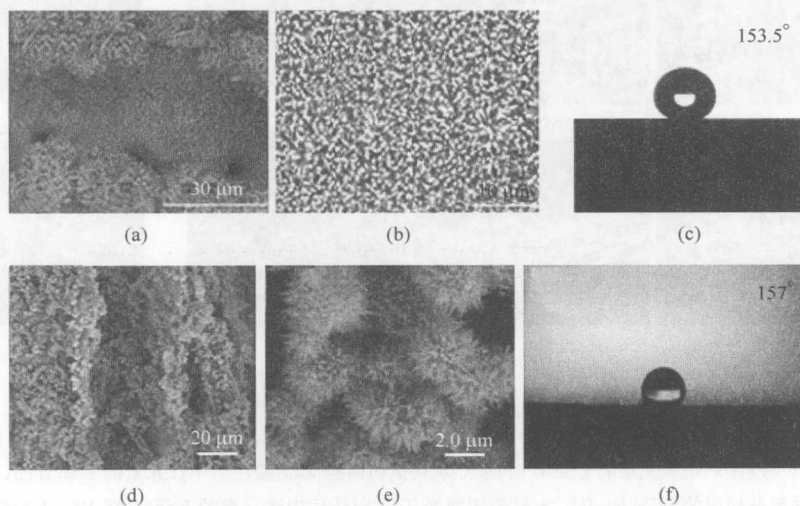


图 1-5 (a)木材表面生长 ZnO 阵列的低倍 SEM 图;(b)对图(a)中木材表面生长的 ZnO 阵列进行局部放大的 SEM 图,可以发现木材表面生长的 ZnO 阵列排列紧密,均匀分布于木材表面;(c)水滴在生长有 ZnO 阵列木材表面的直观图,经测定后知其接触角为 153.5°;(d)木材表面生长 α -FeOOH 的低倍 SEM 图;(e)对图(d)中木材表面生长的 α -FeOOH 进行局部放大,可以发现 α -FeOOH 是针刺状球形结构;(f)水滴在生长有 α -FeOOH 木材表面的直观图,经测定后知其接触角为 157°

1.2.3 杀菌和自清洁性能

寻找新的、无毒且与人类和环境友好的高效木材保护剂,一直是木材科学所关注的问题。近年来利用纳米 TiO_2 、 ZnO 等半导体光催化消除和降解污染物成为研究热点。如果能有效地将这些光催化半导体材料与木材有机结合在一起,赋予木材防腐、杀菌、自清洁和自降解有机物等能力,那么就可以大大拓宽木质材料的使用范围和利用途径。龙玲等^[55]将纳米 TiO_2 浆料和以纳米 TiO_2 浆料为抗菌剂的饰面人造板进行杀菌性能检测,发现饰面人造板具有较好的抑菌效果,它对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均有良好的抑制作用。黄素涌等^[56]采用溶胶-凝胶法制备了杉木/ TiO_2 复合材料小样品,经微生物抗菌检测实验结果证实,所制备的杉木/ TiO_2 复合材料具有显著而广谱的抗菌性,对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、鼠伤寒沙门氏菌以及枯草杆菌的抗菌率基本都在 90% 以上,且抗菌性具有一定的稳定性和持久性。

1.2.4 耐候性

近年来使用无机纳米材料来改善木材的耐候性是木材科学界研究的一个热点。余雁等^[57-64]采用提拉-浸渍和液相沉积相结合的方法,在木材表面沉积 ZnO 纳米棒阵列[图 1-6(a)],研究结果发现木材的抗紫外线能力大大提高和改善。Tshabalala 等^[65-70]利用各种无机物对木材进行改性后将木材放在强紫外灯下照射发现,木材的耐候能力有了较大提高[图 1-6(b)]。应用纳米材料方面的特性来克服木材表面性状和品质劣化的缺点,对户外木材的使用具有重要的实际意义,可显著地延长木材室外的使用年限。

1.2.5 阻燃性

木材阻燃一直是木材科学中比较难于克服的技术难题之一,许多科研工作者在此方面做了很多探索性工作,并一直在不断寻求新的无毒绿色阻燃剂。随着纳米科学与技术的兴起,将无机纳米材料用于木材阻燃,提高木材耐火能力也受到了很多专家和学者的关注。日本专家 Saka 等将 TiO_2 、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 等无机纳米材料采用溶胶-凝胶法填充于木材细胞腔内,然后测定改性材料的热稳定性和抗火能力,研究结果发现无机纳米材料对木材的阻燃能力有一定提高^[49,71]。Sun 等将锐钛矿 TiO_2 负载于木材表面后使用锥形量热仪(CONE)技术测定了改性材料的燃烧行为,研究结果发现改性材料的燃烧时间可以延长 2 倍,同时烟释放量及 CO 和 CO_2 的初始产生值大大减少^[72]。所以使用无机纳米材料来改善木材的阻燃性能将是未来重要的研究方向之一。

总之,从发展一剂多能、绿色环保、高附加值的木材功能性改良方式和减少环