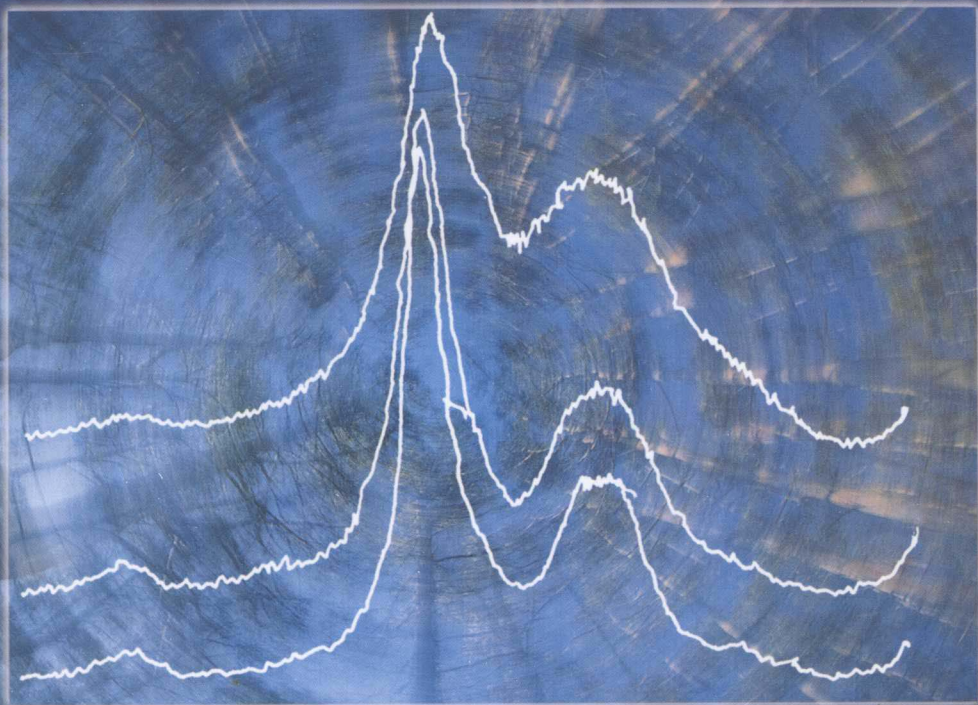


王立娟 李 坚 编著



木材表面化学镀



科学出版社

木材表面化学镀

王立娟 李 坚 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

近年来,木材功能性改良技术在克服木材缺陷、赋予木材新型特殊功能方面发挥了重要作用,推动了木材科学与技术的进步和发展。木材表面化学镀技术是木材科学界的新兴技术之一,是木材表面金属化的重要手段。本书是在总结多年相关科学研究成果的基础上撰写而成的,其中研究了木材表面的催化活化方法以及不同活化方法下的木材表面化学镀镍、镀铜、镀Ni-Cu-P三元合金,对镀液成分及含量、施镀条件及镀层结构、形貌、组成与导电性、电磁屏蔽性能、耐腐蚀性的关系进行了深入细致的探讨。同时还对镀层的附着强度、表面润湿性及色彩、光泽度等视觉特性进行了分析测试。书中详述了作者发明的短流程化学镀工艺及其原理,提出了以乙醛酸为还原剂的环保型化学镀铜方法和采用化学转化膜法制备多彩的木质基电磁屏蔽材料。本书内容对生物质材料表面金属化修饰具有重要的指导作用。

本书可供木材科学与技术、木材保护学、生物质复合材料工程、生物质基功能材料等领域的研究人员、工程技术人员及相关专业的教师和学生学习和参考。

图书在版编目(CIP)数据

木材表面化学镀 / 王立娟, 李卓编著. —北京: 科学出版社, 2013. 12

ISBN 978-7-03-039433-0

I. ①木… II. ①王… ②李… III. ①木材-表面化学-化学镀 IV. ①TG174.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 310206 号

责任编辑:周巧龙 孙 艳 / 责任校对:郭瑞芝

责任印制:赵德静 / 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>

三河市骏杰印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 12 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2013 年 12 月第一次印刷 印张:16 3/4 插页:2

字数:338 000

定价:88.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

近年来,在化石资源危机不断蔓延的背景下,生物质资源的优势显得尤为突出。人们已经开始把着眼点转移到利用生物质资源创生新型功能性产品上。因此,生物质材料引起了许多领域工作者的兴趣,逐渐成为研究热点。木材是树木自然生长形成的一种生物质材料,具有优异的材料学特性和环境学特性,强度高,具有良好的调湿、调温、隔音、减振等特性。同时,天然的纹理给人以舒适、自然的亲切感觉和心理调节作用。千百年来,备受青睐,拥有悠久的历史。但是,木材也存在着一些弱点和缺陷,如易燃、易腐、尺寸稳定性差、易开裂、无导电性和电磁屏蔽性能,难以适应新领域的特殊需求。尤其当前使用的木材以速生丰产林木材为主,材质差、缺陷突出,无法满足应用中的要求。为此,木材功能性改良成为解决木材缺陷和赋予木材新型特殊功能的重要技术。木材表层修饰技术是木材功能性改良的重要组成部分,成为木材科学界活跃的学术阵地,其注重木材科学与表面工程技术交叉融合,赋予木材新的功能。木材表面化学镀技术是木材表层修饰领域的新兴技术之一,可赋予木材自身所不具备的良好的电学性能和金属质感的装饰性能,在提升木材产品附加值和拓展应用领域上发挥重要作用。

在林业公益性行业科研专项经费项目“木材低碳高效干燥与功能性改良关键技术研究”(201304502)的资助和支持下,我们应用化学镀的基本理论深入研究了木材表面化学镀前的活化方法和原理、木材表面化学镀镍、镀镍木材表面的化学转化膜处理、木材表面化学镀铜、木材表面化学镀 Ni-Cu-P 三元合金等内容,做了大量科学实验,获得了理想的研究成果;尤其是,充分利用木材的表面特性发明了新型短流程化学镀工艺,对生物质材料的表面金属化起到了重要的引领作用。本书融合了木材科学、表面工程、电化学、无机化学、仪器分析、波谱学和电磁学等多门学科的相关知识,内容较多,具有一定的创新性,丰富了木材表层修饰技术的内涵,为表面工程技术在生物质领域的应用增添了新的切入点。

本书内容丰富了木材科学领域的学术思想,开辟了创新性和实用性的研究思路。期待本书的内容能为木材科学技术的快速发展产生积极的推动作用。本书内容新颖,知识性、启发性强,适合高等院校相关研究领域的师生阅读,也可供相关研究人员参考。

鉴于作者水平有限,书中难免存在疏漏和不妥之处,恳请读者和同行不吝批评指正,深表谢意!

作 者
2013年9月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 木材及其特性	1
1.1.1 木材的结构	1
1.1.2 木材的化学组成	5
1.1.3 木材的特性	10
1.1.4 木材的缺陷	13
1.2 木材的改良及功能化.....	15
1.3 木质基电磁屏蔽材料.....	16
1.3.1 电磁波及其危害	16
1.3.2 电磁屏蔽及电磁屏蔽材料	18
1.3.3 木质基电磁屏蔽材料及应用	27
参考文献	29
第 2 章 化学镀的基本理论与应用	32
2.1 化学镀的概念及特点.....	32
2.2 化学镀的基本原理.....	32
2.2.1 化学镀镍	34
2.2.2 化学镀铜	42
2.2.3 化学镀合金	49
2.3 化学镀的应用.....	55
2.3.1 化学镀镍的应用	55
2.3.2 化学镀铜的应用	56
2.3.3 化学镀在制造电磁屏蔽材料中的应用	57
参考文献	58
第 3 章 活化方法及原理	62
3.1 胶体钯活化.....	62
3.1.1 第一代活化工艺	62
3.1.2 第二代活化工艺	64
3.2 离子钯活化.....	65
3.3 非钯活化.....	67

3.3.1 胶体银活化	68
3.3.2 胶体铜活化	69
3.3.3 镍活化	71
参考文献	73
第4章 木材表面化学镀镍	75
4.1 基于胶体钯活化的化学镀镍	75
4.1.1 实验分析表征方法	75
4.1.2 常规法木材表面化学镀镍	80
4.1.3 超声波辅助木材表面化学镀 Ni-P 合金	100
4.2 基于氨基改性结合离子钯活化的化学镀镍	108
4.2.1 实验方法	109
4.2.2 硅烷处理的木材表面化学镀镍	110
4.2.3 壳聚糖处理的木材表面化学镀镍	120
4.3 新型短流程化学镀镍	127
4.3.1 工艺流程	127
4.3.2 影响因素	128
4.3.3 电磁屏蔽效能	129
4.3.4 镀层表征	129
4.3.5 镀层与木材之间的结合强度	132
参考文献	133
第5章 镀镍木材表面的转化膜处理	136
5.1 概述	136
5.2 实验过程与方法	137
5.2.1 工艺流程	137
5.2.2 视觉物理量测试	138
5.3 处理条件	140
5.3.1 彩化液浓度初步确定	140
5.3.2 彩化液的成分及含量	141
5.3.3 彩化条件	144
5.4 分析表征	146
5.4.1 镀层 XPS 分析	146
5.4.2 镀层的 X 射线衍射分析	150
5.4.3 镀层 SEM 分析	151
5.4.4 彩化后单板性能研究	153
5.4.5 彩化前后单板视觉特性	156

5.4.6 涂饰对彩化镀层的影响	158
5.5 小结	160
参考文献	161
第6章 木材表面化学镀铜	162
6.1 以次亚磷酸钠为还原剂的木材表面化学镀铜	162
6.1.1 实验过程与方法	163
6.1.2 镀液组成研究	163
6.1.3 施镀条件	167
6.1.4 镀层的组织结构	170
6.2 基于离子钯活化和乙醛酸为还原剂的化学镀铜	171
6.2.1 实验方法和原理	172
6.2.2 活化条件与分析	173
6.2.3 乙醛酸为还原剂的化学镀铜研究	180
6.2.4 小结	200
6.3 短流程化学镀铜	201
6.3.1 实验方法与原理	201
6.3.2 NaBH_4 前处理条件	203
6.3.3 化学镀铜溶液的成分与含量	206
6.3.4 化学镀铜工艺条件	210
6.3.5 化学镀铜单板镀层表征	213
6.3.6 化学镀铜单板性能	218
6.3.7 小结	225
参考文献	226
第7章 木材表面化学镀 Ni-Cu-P 三元合金	228
7.1 基于胶体钯活化的化学镀 Ni-Cu-P 三元合金	228
7.1.1 实验原理和方法	228
7.1.2 镀液组成及含量	229
7.1.3 施镀条件探讨	235
7.1.4 镀后木材的形貌及组织结构	242
7.2 基于短流程的化学镀 Ni-Cu-P 三元合金	249
7.2.1 实验方法	249
7.2.2 镀液硫酸铜含量和施镀条件	250
7.2.3 施镀单板的电磁屏蔽性能	256
7.2.4 镀层的形貌观察	256
参考文献	260

第 1 章 绪 论

1.1 木材及其特性

1.1.1 木材的结构

木材的宏观生物结构是指在肉眼或借助 10 倍放大镜所能看到的木材构造特征,主要包括生长轮(年轮)、早材和晚材、边材和心材、管孔、轴向薄壁组织、木射线和胞间道等。

木材是由无数不同形态、不同大小、不同排列方式的细胞所构成的。由于树木受遗传因子、地理环境和气候条件影响,各种树种的木材构造具有多样性,而且物理性质也各不相同。但是,木材的构造和性质也有一定的规律,除了共性的特征外,还有异性的特征。这些特征必须在放大的条件下观察,有些也可以用颜色、气味和轻重等来区分。

木材的构造从不同的角度观察表现出不同的特征,通常从三个切面观察木材的结构,即木材的横切面、径切面、弦切面。通过三个切面,可以全面了解木材的构造。木材的三个切面如图 1.1 所示。横切面是与树干纵轴或木纹垂直的切面,也称端面或横截面。在这个面上可以观察到木材的生长轮、早材和晚材、边材和心材、管孔、木射线、胞间道等构造。径切面是沿着树干的纵轴方向,与木射线平行或

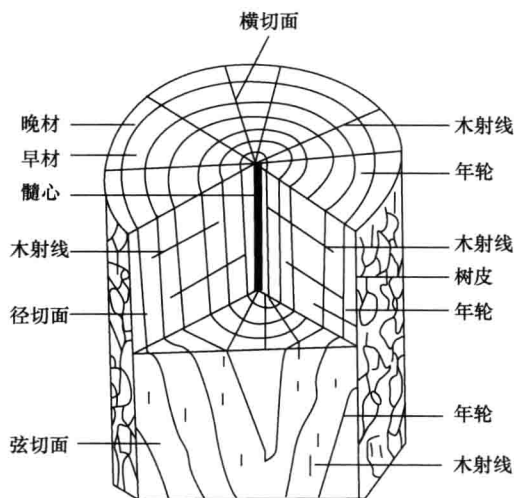


图 1.1 木材的三个切面

与生长轮垂直的切面。在这个面上可以看到相互平行的生长轮或生长轮界线、边材和心材的颜色、导管或管胞线沿纹理方向的排列和木射线等。弦切面是沿着树干的纵轴方向与木射线垂直或与生长轮平行的切面。在弦切面上,生长轮呈抛物线状或“V”字形花纹。

木材构造上的特征一般用肉眼可以辨别,但组成木材各种细胞的微细构造以及相互之间的联系,用肉眼或放大镜就无法观察到,必须借助光学显微镜。各种木材的微观构造是各式各样的,针叶树材的微观构造比较简单,而阔叶树材的微观构造比较复杂。

针叶树材的解剖分子比较简单,排列也较规则,其主要组成分子为轴向管胞、索状管胞、轴向薄壁细胞、木射线和树脂道等。

轴向管胞是木材中的一种锐端细胞,是组成针叶树材的主要细胞。它的主要功能是疏导水分和强固树体。轴向管胞的体积占整个木材体积的90%以上,因而它是决定针叶树材材性和识别木材的重要特征。

索状管胞是指轴向成串的管胞中的某个细胞。其特征是形体短,长矩形,纵向串联,细胞侧壁及端壁均有具缘纹孔,细胞腔内不含树脂。

轴向薄壁组织为典型的矩形或等矩形,其细胞壁上具有单纹孔的细胞所组成的组织。其中某个细胞称为轴向薄壁细胞。

木射线存在于一切针叶树材中,为组成针叶树材的主要分子之一。但针叶树材的木射线含量较少,占木材总体积的7%左右。木射线是由许多沿径向成串排列的矩形细胞组成的。每个单独的细胞称为木射线细胞。

阔叶树材的解剖分子比针叶树材复杂,其组成分子主要有导管、木纤维、管胞、轴向薄壁细胞及木射线等。由于阔叶树材进化得多,其组成分子的作用分工明确,如导管主要起疏导作用,而木纤维主要起增加强度作用。

导管是由一连串的轴向细胞形成的无一定长度的管状组织。构成导管的单个细胞为导管分子。在木材的横切面上,导管分子的截面为孔状,称为管孔。

阔叶树材的管胞不同于针叶树材的管胞,其所占的比例极少,并且管胞的长度较短,是组成木材的基本组织之一。阔叶树材的管胞包括导管状管胞、环管管胞和纤维状管胞。

木纤维是指导管分子、薄壁细胞和管胞之外的一切细长、壁厚的细胞组织。木纤维分为韧性纤维和纤维状管胞两种。木纤维是阔叶树材的主要组成分子之一,占木材总体积的50%以上。其主要功能是支持树体,承受机械作用。木材中所含木纤维的种类、排列方式和数量与木材硬度、容积重及强度等物理力学性质有密切关系。

从木材的横切面上看,有多数颜色较浅、从髓心向树皮呈辐射状排列的线条为木射线。起源于初生组织,后来由形成层再向外延伸的射线,从髓心穿轮直达内树皮,称为韧皮射线(髓射线)。起源于形成层的射线,达不到髓心,称为次生木射线。

在木质部的射线称为木射线,在韧皮部的射线部分称为韧皮射线。木射线存在于一切阔叶树材中,为阔叶树材的重要组成分子之一,与针叶树材相比,阔叶树材的木射线含量较多,约占木材体积的 20%。木射线由许多薄壁细胞组成。薄壁细胞力学强度小,在木材干燥时易沿木射线方向开裂而影响木材的利用。

如图 1.2 所示,木材不像塑料、钢铁那样具有均匀、紧密的结构,而是由各种构造组成的结构性材料,由无数各种细胞构成不同的构造,如射线、导管等^[1],可见木材的孔隙非常发达。为了更好地说明木材的多孔性,利用扫描电镜观察了桦木的横切剖面上的孔隙结构和杨木的弦切剖面上的结构。图 1.3 为桦木的弦切剖面上导管内的穿孔板和管间纹孔的形貌图。图 1.4 为桦木的斜横切剖面上的构造。图 1.5 为杨木的弦切剖面的形貌图,图中清晰可见导管和大量的纹孔(放大后见图 1.6)。由各形貌图更加证明了木材的多孔性,具有这样的结构,使木材具有很好的吸附性能,同时可以使溶液通过孔隙进入木材内部而表现一定的吸湿性能。

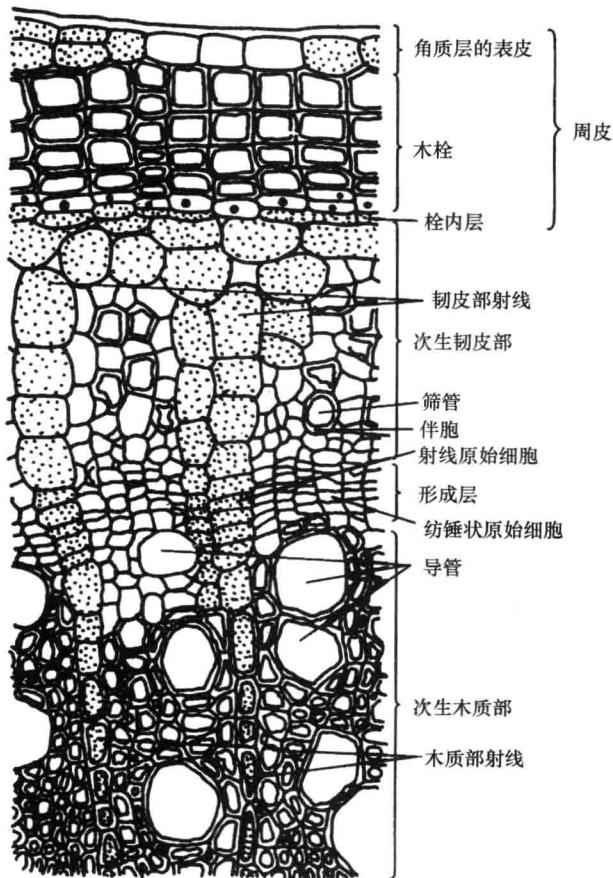


图 1.2 木材的次生构造示意图

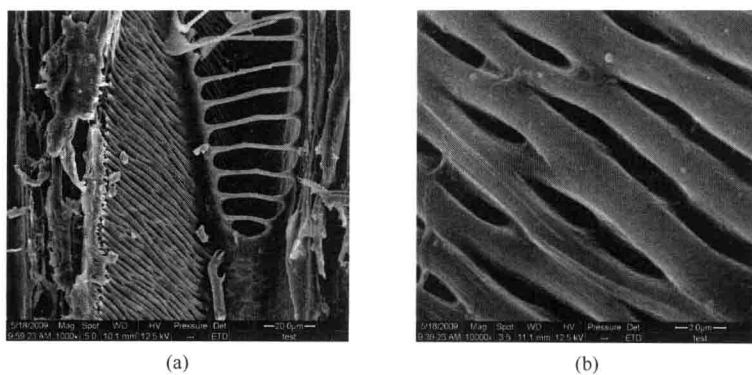


图 1.3 桦木的弦切剖面上的穿孔板(a)和管间纹孔(b)

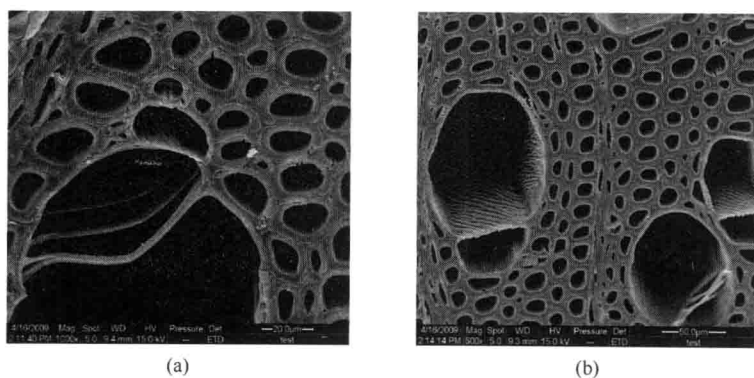


图 1.4 桦木的斜横切剖面上的构造
(a)×1000; (b)×500

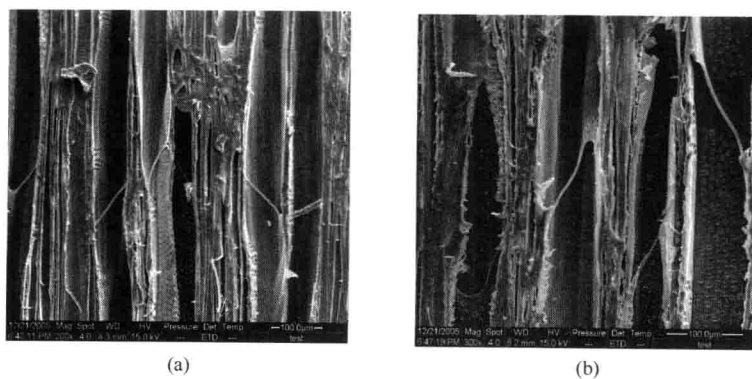


图 1.5 杨木的弦切剖面上的导管(a)和纹孔分布(b)

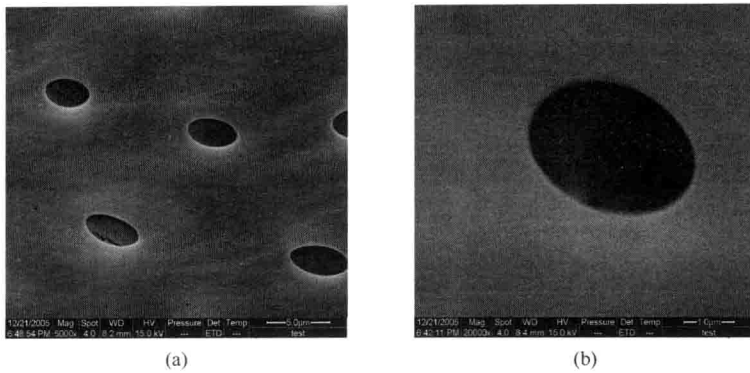


图 1.6 杨木的管间纹孔
(a)×5000; (b)×20000

1.1.2 木材的化学组成^[2]

木材由高分子物质和低分子物质组成。构成木材细胞壁的主要物质是三种高聚物——纤维素、半纤维素和木质素,占木材绝干质量的 97%~99%,热带木材中的高聚物含量略低,约占 90%。在高聚物中以多糖居多,占木材总质量的 65%~75%。除高分子物质外,木材中还含有少量的低分子物质。木材的化学组成如图 1.7 所示。

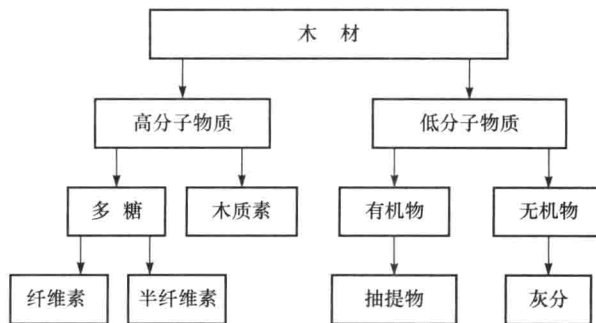


图 1.7 木材的化学组成

1.1.2.1 高分子物质

纤维素是木材的主要组分,约占木材总质量的 50%,可以简单地表述为一种线形的由 β -D-葡萄糖组成的高分子聚合物。它在木材细胞壁中起骨架作用,其化学性质和超分子结构对木材性质和加工性能有重要影响。

半纤维素是细胞壁中与纤维素紧密连接的物质,起黏结作用,主要由己糖、甘

露糖、半乳糖、戊糖和阿拉伯糖五种中性单糖组成,有的半纤维素中还含有少量的糖醛酸。其分子链远比纤维素的短,并具有一定的分支度。阔叶树材中含有的半纤维素比针叶树材多,而且组成半纤维素的单糖种类也有区别。

木质素是木材化学组成中的第三种高分子物质,其分子构成与多糖完全不同,是由苯基丙烷单元组成的芳香族化合物。针叶树材中含有的木质素多于阔叶树材,并且针叶树材与阔叶树材的木质素结构也有不同。在细胞形成过程中,木质素是沉积在细胞壁中的最后一种高聚物,它们互相贯穿着纤维,起强化细胞壁的作用。

针叶、阔叶树材中所含有的三种高分子物质——纤维素、半纤维素和木质素含量见表 1.1。

表 1.1 针叶、阔叶树材中的高分子物质含量

高分子物质	针叶树材/%	阔叶树材/%
纤维素	42±2	45±2
半纤维素	27±2	30±5
木质素	28±3	20±4

一般地,阔叶树材中纤维素和半纤维素含量高于针叶树材,而木质素含量较针叶树材低。此外,在木材中还含有少量的低聚物质,如淀粉和果胶质。

1) 纤维素

纤维素是木材的主要组分,约占木材总质量的 50%,可以简单地表述为一种线形的由 β -D-葡萄糖组成的高分子聚合物,其结构如图 1.8 所示。

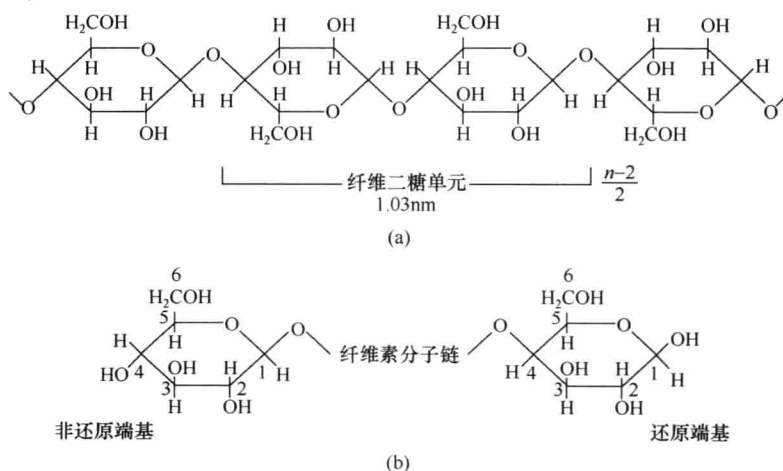


图 1.8 纤维素大分子的化学结构式

(a) 纤维二糖单元结构; (b) 端基结构

纤维素在细胞壁中起着骨架物质的作用,对木材的物理、力学和化学性质有着重要影响。纤维素具有吸湿性,纤维素无定形区分子链上的羟基,部分形成氢键^[3](图 1.9),部分处于游离状态。游离的羟基为极性基团,易于吸附极性的水分子,与其以分子间氢键结合,这就是纤维素具有吸湿性的根本原因。由于纤维素是木材的主要成分,所以纤维素具有的吸湿性,木材同样具有。

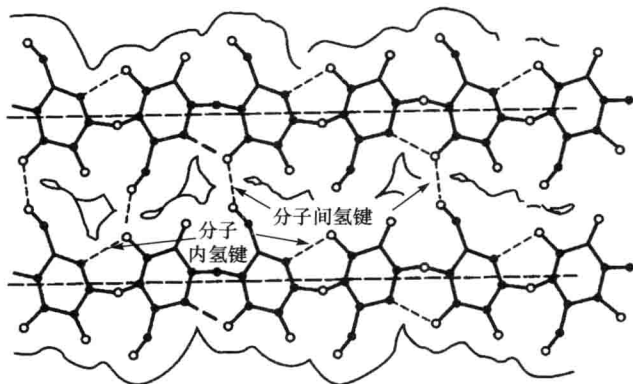


图 1.9 纤维素分子在(002)面上形成的分子内氢键和分子间氢键

纤维中的纤维素聚集态是十分复杂的。公认的两相结构理论,即纤维素是以结晶相(形成结晶区)和非结晶相(形成无定形区)共存的。纤维素的两相示意图如图 1.10 所示。结晶区与无定形区之间无严格的界面,是逐渐过渡的。

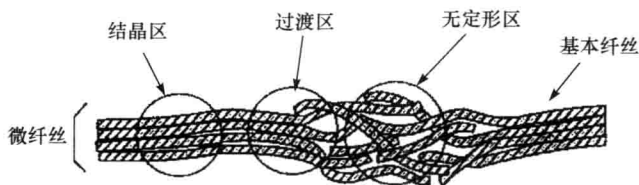


图 1.10 纤维素的两相结构示意图

在结晶区,纤维素分子链的排列定向有序,具有完全的规模性,靠侧面的氢键缔合构成一定的结晶格子,呈清晰的 X 射线衍射图。在无定形区,纤维素分子链的排列不呈定向有序,规则性不强,不构成结晶格子,但也不像液体那样完全无序,只是排列不整齐,结合松散而已。结晶区与无定形区之间无严格的界面,是逐渐过渡的。在无定形区和过渡区不显示 X 射线衍射图。由于纤维素分子链很长,所以一个分子链可以连续穿过几个结晶区和无定形区。纤维素除结晶区与无定形区以外,还包含许多空隙,形成空隙系统。空隙的大小一般为 $1 \sim 10\text{nm}$,最大可达 100nm 。

2) 半纤维素

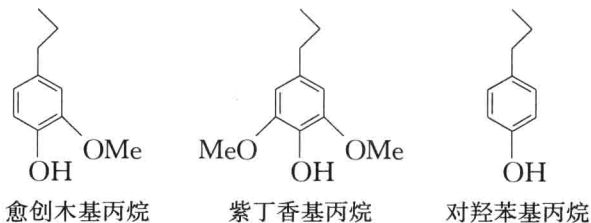
除纤维素外,存在于木材和其他植物组织的另一种多糖称为半纤维素。其组成与纤维素不同,含有多种糖基,分子链很短,具有分支度。构成半纤维素的最基本的糖基主要有戊糖、己糖、己糖醛酸。半纤维素的主链可以由一种糖基组成形成均聚物,也可以由两种或两种以上糖基组成形成杂聚物,在主链上常带有侧链。和纤维素相比,半纤维素是相对分子质量较小的高分子化合物。半纤维素具有吸湿性强、耐热性差、容易水解等特点,在外界条件的作用下易发生变化,对木材的某些性质和加工工艺产生影响。

3) 木质素

从木材中除去纤维素、半纤维素和抽提物后,剩余的细胞壁物质便是木质素。木质素和木材多糖在一起,构成木材细胞壁,在细胞壁中起硬固作用^[4]。木材组织中含有木质素则增加了强度,使活立木能够挺立,并使一些树木高达百米以上而依然挺拔茂盛。

木质素在数量上仅次于地球上含量最多的有机物——纤维素。但与纤维素不同,木质素只存在于高等植物中,菌类、藓类和藻类中是没有木质素的。不同树种的木材中木质素含量为 20%~40%。同种树木或同株树木的木质素含量也有变化,如应力木的木质素含量平均比正常木材高 9% 左右。因此,木质化程度差异很大。

针叶树材与阔叶树材木质素中的基本结构单元有所不同。针叶树材木质素中存在大量的愈创木基丙烷和少量的对羟基苯基丙烷;阔叶树材木质素中存在大量的紫丁香基丙烷和愈创木基丙烷,还有少量的对羟基苯基丙烷,其含量比针叶树材的少。三种丙烷的结构式如下:



木质素中存在多种官能团,主要有甲氧基、羟基和羰基等。其中,甲氧基因木质素的来源而异,一般针叶树材木质素中含 13%~16%,阔叶树材木质素中含 17%~23%。木质素的羟基有两种类型,即存在于木质素结构单元苯环上的酚羟基和存在于木质素结构单元侧链上的脂肪族羟基或苯甲醇羟基。苯环上的酚羟基,一小部分以游离酚羟基形式存在,大部分与其他木质素结构单元连接,以醚的形式存在。木质素结构单元侧链上的脂肪族羟基,有的分布在 α -碳原子上,有的分布在 β -碳原子上,有的分布在 γ -碳原子上,它们既以醚键形式存在,也以游离形式存在。羰基主要存在于结构单元的侧链上,其中一部分为醛基,位于结构单元的

γ -碳原子上,另一部分为酮基,位于侧链的 β -碳原子上。木质素是具有庞大结构、极其复杂的天然高分子化合物。许多研究表明,木质素与半纤维素之间有化学连接,半纤维素分子主要通过阿拉伯糖、木糖和半乳糖与木质素分子相连接,形成木质素-糖复合物(lignin-carbohydrate complex, LCC)^[3]。

1.1.2.2 低分子物质

低分子物质仅占木材总质量的一小部分,但它影响着木材的性质和加工质量。木材中所含有的化学组分种类繁多,很难十分准确地划分开,通常简单地把这些物质分为有机物和无机物。一般这些有机物为木材抽提物,无机物为灰分。木材的低分子物质主要包括以下一些化合物。

1) 木材中的有机物质

(1) 芳族(酚)化合物。芳族化合物中最重要的一类化合物是单宁,分为水解单宁和缩聚单宁。此外,还有芪、立格南、黄酮类及其衍生物。

(2) 萜烯化合物。这是来源于异戊间二烯的一类范围很宽的化合物。由两个或多个异戊间二烯单元可以合成单半萜烯、倍半萜烯、二萜烯、三萜烯、四萜烯和多萜烯等化合物。

(3) 酸。木材中饱和的、未饱和的高级脂肪酸大部分是以它们相应的甘油酯(脂肪和油)或高级醇酯(蜡)的形式存在。乙酸以酯基的形式连接在半纤维素分子中。二羧酸和羟基羧酸主要以钙盐的形式出现。

(4) 醇。木材中的脂肪族醇主要以酯基化合物的形式存在,属于甾族化合物的芳基甾醇主要以苷的形式存在。

2) 木材中的无机物质

木材的主要组分为有机物质,但还有少量的次要组分——无机物质。木材燃烧后无机物成为灰分。木材中的灰分含量,一般占绝干木材质量的0.3%~1.0%。灰分可分为两类:一类能溶于水,为全部灰分的10%~25%,其中主要是钾、钠的碳酸盐类;另一类不溶于水,占全部灰分的75%~90%,其中主要为钙、镁的碳酸盐、硅酸盐和磷酸盐。已知木材的灰分中含有下列一些元素:硫(S)、磷(P)、钾(K)、钙(Ca)、镁(Mg)、铁(Fe)、锰(Mn)、锌(Zn)、硼(B)、铜(Cu)、钼(Mo)等。据文献报道,美国五叶松木材灰分中有27种元素,巨冷杉(*Abies grandis*)灰分中有28种元素。

寄生于木材的菌类,其生长需要相当数量的磷(P)、钾(K)、硫(S)、镁(Mg)及少量的铁(Fe)、锌(Zn)、铜(Cu)、锰(Mn)和钼(Mo),所以说这些无机物的存在,也为木腐菌寄生于木材提供了条件。

树木的灰分含量,因树种、树木生长条件、土壤、采集样木的季节及树龄等不同而异。即使一株树木,在不同的部位,灰分的含量也不相同。例如,云杉和桦木的