北京林业大学学报
JOURNAL OF BEIJING FORESTRY UNIVERSITY

低共熔溶剂预处理对表面矿化木材性能的影响

谢晨 张扬

Effects of deep eutectic solvents pretreatment on performance of surface mineralized wood

Xie Chen, Zhang Yang

引用本文:
谢晨，张扬．低共熔溶剂预处理对表面矿化木材性能的影响[J]．北京林业大学学报，2024，46(7):123-132．doi: 10.12171/j.1000-1522.20240067
Xie Chen, Zhang Yang. Effects of deep eutectic solvents pretreatment on performance of surface mineralized wood[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(7):123-132. doi: 10.12171/j.1000-1522.20240067

在线阅读 View online: https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20240067

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

低共熔溶剂木质素的分离及结构性质研究进展
Research progress on the fractionation and structural properties of lignin based on deep eutectic solvents
北京林业大学学报, 2021, 43(4): 158-168. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20200410

低共熔溶剂提取马尾松松针抗氧化成分的研究
Antioxidant activities in extracts from *Pinus massoniana* needles by deep eutectic solvents
北京林业大学学报, 2021, 43(7): 149-158. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20200030

MIL-100(Fe)处理杨木的阻燃性能研究
Flame retardant properties of MIL-100 (Fe) treated poplar wood
北京林业大学学报, 2024, 46(1): 152-162. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20230225

植酸三聚氰胺处理木材阻燃性能研究
Flame retardant properties of phytic acid and melamine treated wood
北京林业大学学报, 2020, 42(4): 155-161. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20190406

基于敲击声MFSC特征CNN模型的古建筑木材物理力学性能评估
Evaluation of physical and mechanical properties of ancient building wood based on MFSC characteristic CNN model of knocking sound
北京林业大学学报, 2023, 45(2): 149-160. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20220364

蒙脱土/聚乙二醇/超支化聚丙烯酸酯乳液改性木材的力学性能
Mechanical properties of wood modified by montmorillonite/poly(ethyl glycol)/hyperbranched polyacrylate emulsion
北京林业大学学报, 2020, 42(12): 135-141. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20200311

DOI:10.12171/j.1000−1522.20240067

低共熔溶剂预处理对表面矿化木材性能的影响

谢 晨 张 扬
（林木资源高效生产全国重点实验室，国家林草木质材料循环利用工程技术中心，北京林业大学材料学院，北京 100083）

摘要:【目的】为了解决木材矿化改性渗透难、矿化位点少等问题，本研究采用低共熔溶剂（DES）预处理速生杨木、打开木材渗透通道、构建活性位点，研究低共熔溶剂预处理对表面矿化木材性能的影响。**【方法】**本研究使用 DES 预处理杨木构建矿化位点，诱导 SiO_2 在木材表面实现原位矿化，再通过热压制备表面矿化木材，分析 DES 预处理对表面矿化木材物理力学性能的影响作用；以较优条件制备表面矿化木材，并分析其微观结构形貌和热性能。**【结果】**（1）表面矿化木材的密度、质量增长率和表面硬度均随 DES 预处理时间的增加呈先上升后下降的趋势；预处理为 2 h 时，较未处理材分别提高了 35.25%、16.35% 和 51.53%；表面矿化木材的疏水性大幅提高，预处理 0.5 h 时初始接触角增大了 74.08%。（2）DES 预处理可以显著改善表面矿化木材力学性能；当 DES 预处理时间为 2 h 时，表面矿化木材的抗弯强度和弹性模量分别提升了 20.53% 和 214.55%。（3）表面矿化处理向木材内引入 SiO_2 形成有机–无机杂化结构，提高木材阻燃性能；DES 预处理 2 h 时，表面矿化木材的质量残余率相较于未处理材提高了 70.81%，热释放速率降低了 69.9 kW/m^2，总热释放量降低了 27.3 MJ/m^2。**【结论】**速生杨木经 DES 预处理和表面矿化联合改性后物理力学性能提升，热稳定性和阻燃性能良好。

关键词：木材化学；物理力学性能；阻燃；速生杨木；低共熔溶剂；表面矿化
中图分类号：TS653；TQ639 **文献标志码：**A **文章编号：**1000−1522(2024)07−0123−10
引文格式：谢晨，张扬. 低共熔溶剂预处理对表面矿化木材性能的影响［J］. 北京林业大学学报，2024，46(7)：123−132. Xie Chen, Zhang Yang. Effects of deep eutectic solvents pretreatment on performance of surface mineralized wood［J］. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(7): 123−132.

Effects of deep eutectic solvents pretreatment on performance of surface mineralized wood

Xie Chen Zhang Yang
(National Key Laboratory of Efficient Production of Forest and Wood Resources, National Engineering and Technology Center for Recycling of Woody Materials for Forest and Grassland, School of Materials, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract:［**Objective**］In order to solve the problems of difficult penetration and less mineralization sites in wood mineralization modification, deep eutectic solvent (DES) pretreatment was used to open the penetration channel and construct active sites of fast-growing poplar, and the effects of DES pretreatment on the properties of surface mineralized wood were studied.［**Method**］Poplar wood was pretreated with DES to construct mineralization sites, and SiO_2 was induced to realize in-situ mineralization on the wood surface. Then surface mineralized wood was prepared by hot pressing. The effects of DES pretreatment on physical and mechanical properties of surface mineralized wood were analyzed. Surface-mineralized wood was prepared under optimal conditions, and its microstructure morphology and thermal properties were analyzed.［**Result**］(1) The density, mass gain rate and surface hardness of surface mineralized wood increased at first

收稿日期: 2024−03−18 **修回日期:** 2024−06−11
基金项目: 国家自然科学基金面上项目（32171698）。
第一作者: 谢晨。主要研究方向：木质复合材料。Email: xiechen0712@163.com 地址：100083 北京市海淀区清华东路 35 号北京林业大学材料科学与技术学院。
责任作者: 张扬，教授，博士生导师。主要研究方向：木质复合材料和生物质基材料。Email：bjfuzhangyang@bjfu.edu.cn 地址：同上。
本刊网址: http://j.bjfu.edu.cn; http://journal.bjfu.edu.cn

and then decreased with the increase of DES pretreatment time, and increased by 35.25%, 16.35% and 51.53%, respectively when pretreated for 2 h compared with untreated wood. The hydrophobicity of surface mineralized wood was greatly improved, and the initial contact angle increased by 74.08% after 0.5 h pretreatment. (2) DES pretreatment can significantly improve the mechanical properties of surface mineralized wood. When DES pretreatment time was 2 h, the modulus of rupture and elasticity of surface mineralized wood increased by 20.53% and 214.55%, respectively. (3) The surface mineralization treatment introduced SiO_2 into the wood to form an organic-inorganic hybrid structure, which improved the fire resistance of wood. When the surface mineralized wood was pretreated for 2 h, the mass residual ratio of the surface mineralized wood increased by 70.81% compared with the untreated wood, and the heat release rate reduced by 69.9 kW/m^2, and the total heat release reduced by 27.3 MJ/m^2. [**Conclusion**] After DES pretreatment and surface mineralization, the physical and mechanical properties of fast-growing poplar are improved, and the thermal stability and fire resistant properties are good.

Key words: wood chemistry; physical and mechanical property; fire resistance; fast-growing poplar wood; deep eutectic solvent; surface mineralization

杨木是我国最重要的速生材树种之一，存在密度低、物理力学性能差等缺点，在家居建材等领域的应用受到限制。为了扩大速生材应用领域，需要对其进行改性处理。目前常用的改性方法主要有压缩密实和树脂浸渍两种方法，但均存在工艺复杂、能耗大、成本高等缺点，不利于规模化推广。因此，亟待开发一种绿色高效的木材改性方法，用于提高速生材的物理力学性能、功能性和附加值。

木材仿生矿化具有操作简便、环境友好、性能优异、成本低等突出优点，这使其成为木材科学领域的研究热点。仿生矿化即模拟生物的矿化—无机物在有机基质调控下制备具备多级有序结构的功能材料。木材具有丰富的多级孔隙结构，是极佳的仿生矿化有机模板。Yang 等[1]采用层层自组装法诱导 SiO_2 在木材表面成核生长制备仿生矿化木材，有效提高了杨木的阻燃性能；陈世尧等[2]利用壳聚糖的静电吸附作用与 SiO_2 接枝共聚在木材细胞壁上形成有机–无机杂化结构，实现了木材的仿生矿化，从而提高木材的物理力学性能。尽管硅化物可以赋予矿化木材优良的机械性能和阻燃性能，但仍存在难渗透、矿化位点少等关键问题。低共熔溶剂（deep eutectic solvent，DES）作为新一代绿色溶剂，具有成本低、环境友好和可生物降解的优点，是突破木材抗解聚屏障的理想溶剂。DES 预处理既避免了对木材物理和化学结构产生剧烈破坏，又为木材矿化构筑了更多的活性位点和渗透通道，有助于在木材表面实现绿色高效矿化。

本研究以表面定向矿化代替传统的木材整体矿化思路。采用 DES 对速生杨木表面进行预处理，将原硅酸四乙酯作为有机硅前体，聚乙烯亚胺作为聚阳离子电解质，诱导 SiO_2 在木材表面原位矿化，通过热压制备表面矿化木材；分析 DES 预处理对表面矿化木材物理力学性能的影响作用，并对比分析较优条件制备的表面矿化木材与未处理材的微观结构形貌和热性能。以期为拓宽速生杨木的实际应用范围提供新的改性方法。

1 材料与方法

1.1 材 料

速生杨木（*Populus* spp.）采自河北省石家庄市，尺寸为 150 mm（轴向）× 50 mm（弦向）× 10 mm（径向）。氯化胆碱（分析纯）和无水草酸（分析纯）购自上海玻尔化学试剂有限公司。原硅酸四乙酯（98%）购自北京百灵威科技有限公司。聚乙烯亚胺（99%，分子量 600）购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。盐酸（优级纯）购自现代东方（北京）科技发展有限公司。

1.2 研究方法

1.2.1 低共熔溶剂预处理杨木

将氯化胆碱、无水草酸和蒸馏水按 1∶1∶2 的摩尔比混合，在 80 ℃ 下加热搅拌至透明澄清[3]，得到低共熔溶剂，室温条件下密封存储备用。采用 DES 在 100 ℃ 下分别浸渍绝干杨木 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 h，再用去离子水冲洗至洗液呈中性，制得 DES 预处理木材，记为 DEW。

1.2.2 表面矿化木材的制备

取 5 g 聚乙烯亚胺于 1 L 去离子水中充分搅拌，得到均匀的聚乙烯亚胺溶液作为聚阳离子电解质；将原硅酸四乙酯与去离子水按 4∶1 的质量比混合，调节 pH 为 3，30 ℃ 搅拌至溶液均匀，得到二氧化硅

前驱体溶液，作为聚阴离子电解质。

将 DES 预处理材置于 5 g/L 的聚乙烯亚胺溶液中真空浸渍 20 min（常温，真空度为−0.09 MPa），取出后用去离子水清洗表面；再将聚乙烯亚胺溶液浸渍过的木材置于二氧化硅前驱体溶液中真空浸渍 20 min，取出后用去离子水清洗表面；重复上述操作，交替真空浸渍木材 3 次，再将上述处理材置于二氧化硅前驱体溶液中真空浸渍 8 h 后，用去离子水清洗表面。

将经 DES 预处理和矿化后的木材置于热压机上，在温度 140 ℃、单位压力 3 MPa 恒定条件下压缩 10 min 成型，用厚度规控制木材厚度在（7 ± 0.25）mm，得到不同浸渍时间的表面矿化木材（记为 *x*-DW，*x* 分别为 0、0.5、1、1.5、2、2.5），工艺流程如图 1 所示。

1.2.3　物理力学性能测试

参考 GB/T 1927.9—2021《无疵小试样木材物理力学性质试验方法》[4]，将表面矿化木材锯切成尺寸为 150 mm × 50 mm × 7 mm 的试件，用于抗弯强度和弹性模量测试。采用三点弯曲法，使用万能力学试验机（WDW-E，济南耐尔试验机有限公司）分别测定木材的抗弯强度和弹性模量，加载速度为 2 mm/min，两支座跨距为 100 mm，每项测试重复 6 次。

将 150 mm × 50 mm × 10 mm 未处理木材试件与 150 mm × 50 mm × 7 mm 表面矿化木材烘至绝干测试质量，按式（1）计算试件质量增长率（W，%）。

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \tag{1}$$

式中：m_1 为未处理材的绝干质量，g；m_2 为表面矿化木材的绝干质量，g。

截取幅面 50 mm × 50 mm 的试件，使用 X 射线剖面密度测试仪（GreCon DAX 5000 型，德国格雷康公司）对表面矿化木材进行检测，研究密度分布情况。扫描速度为 0.02 mm/s，每组重复 4 次。

截取幅面为 50 mm × 50 mm 的试件，使用邵氏硬度计（TH210，北京时代中测科技有限公司）测试表面矿化木材的硬度。选取试件四角和中心这 5 点测量后取均值，每组重复 4 次。

使用高速粉碎机分别将未处理材和 DES-预处理材粉碎，取尺寸小于 60 目的粉末。0.3 g 烘干木粉与 3 mL 72% 硫酸混合，溶液室温静置 4 h，然后加入 84 mL 去离子水将溶液体积分数降至 4%。将溶液在 120 ℃ 高压灭菌 1 h，过滤所得溶液得到剩余固体，将其置于玻璃坩埚（G3 级）中。酸不溶木质素质量分数（L，%）采用式（2）计算[5]。

$$L = \frac{m_1' - m_2'}{m_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中：m_0 为粉末的绝干质量，g；m_1' 为坩埚和木质素的绝干质量，g；m_2' 为坩埚的绝干质量，g。

将未处理材和表面矿化木材锯切成尺寸为 50 mm × 50 mm 的试件，以试件对角线交叉点作为厚度测量点。将试件浸入恒温水槽中，实验期间水温保持在（20 ± 1）℃，且试件上部低于水面（25 ± 5）mm。每隔 24 h 取出试件，拭去表面水分后在原测量点测试木材厚度，精确至 0.01 mm。试件的吸水厚度膨胀率（T，%）采用式（3）计算。

$$T = \frac{t_2 - t_1}{t_1} \times 100\% \tag{3}$$

式中：t_1 为试件浸水前厚度，mm；t_2 为试件浸水后厚度，mm。

使用接触角测量仪（SL200B，上海梭伦信息科技有限公司）测量未处理材和表面矿化木材的表面接触角，采用静态液滴法测试。使用去离子水作为测试液体，液滴大小为 2 μL，水滴落下后即刻拍照，选取液滴接触到染色木材表面 0、5、10、20、40 s 拍摄的照片，测量静态接触角。每个样品在四角和中

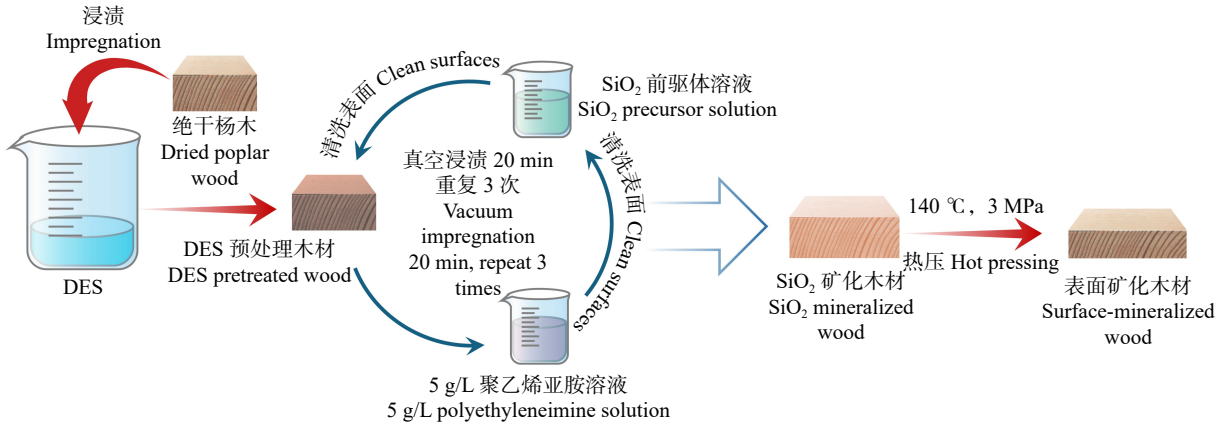


图 1　表面矿化木材制备的工艺流程图

Fig. 1　Process flowchart for surface mineralized wood preparation

心位置各测量 5 次，取 5 次测量的平均值。

1.2.4 物化结构表征

采用傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪（Nicolet iS5，赛默飞世尔科技公司）分析 DES 预处理对表面矿化木材化学基团结构的影响，扫描范围为 500 ~ 4 000 cm^{-1}，扫描次数为 32 次。

采用 X 射线衍射分析仪（Ultima IV，日本 Rigaku 公司）分析 DES 预处理和仿生矿化对木材物相结构的影响，扫描范围为 5° ~ 60°，扫描速率为 2 (°)/min。

采用 X-射线光电子能谱仪（Thermo Kalpha，美国 Thermo 公司）分析 DES 预处理和仿生矿化对木材化学结构的影响，使用 Al-Kα 射线（1 486.6 eV）。

采用扫描电子显微镜（Regulus 8100，日本日立公司）观察未处理材、DES 预处理材和表面矿化木材的微观形貌，喷金处理 120 s，加速电压 3.0 kV。

1.2.5 热性能分析

采用 Q5000 热分析仪（TA Instrument，USA）分析未处理材和表面矿化木材的热稳定性，升温范围为 30 ~ 700 ℃，升温速率为 10 ℃/min，采用 100 mL/min 的氮气气氛。

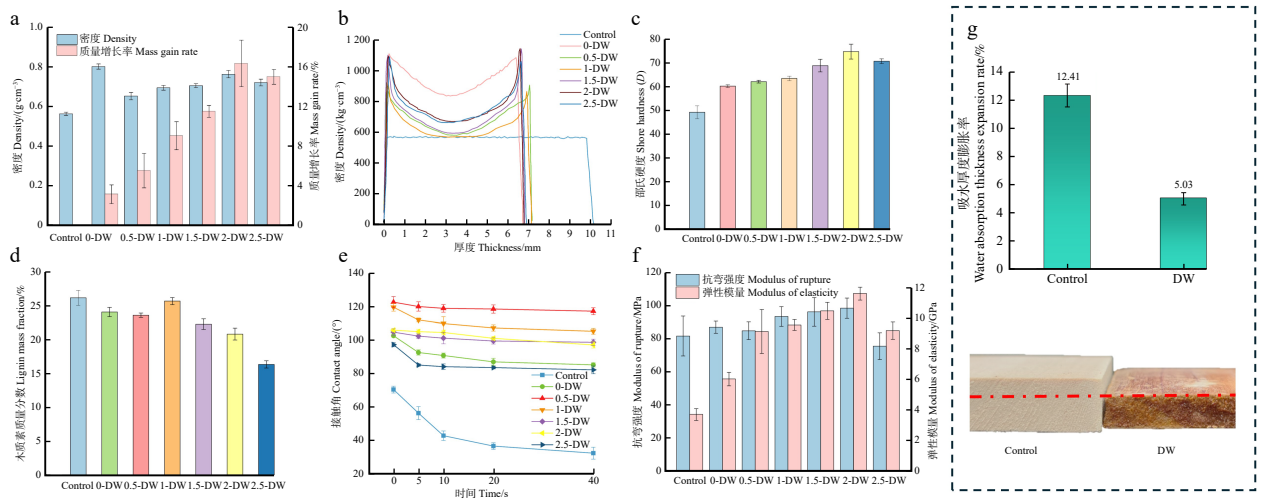
采用锥形量热仪（i-Cone，英国 FTT 公司）分析未处理材和表面矿化木材的燃烧性能。用锡箔纸包裹试件四周和底部，正面朝向火源水平放置在燃烧模具中，测试辐射功率为 50 kW/m^2。

2 结果与分析

2.1 表面矿化木材的物理力学性能分析

图 2a 表明：相较于未处理材，表面矿化木材的密度和质量增长率均随 DES 预处理时间增加，总体上呈先上升后下降的趋势；当 DES 预处理时间为 0 h 时，表面矿化木材密度达到最大值 0.80 g/cm^3，但质量增长率仅有 3.18%；当 DES 预处理时间为 2 h 时，表面矿化木材的密度和质量增长率分别达到 0.76 g/cm^3、16.35%。这是因为 DES 预处理时间为 0 h 时，木材的结构保持完整，经过矿化和热压后，总体密度上升，但木材表面活性羟基少和渗透通道不足导致 SiO_2 矿化量很少，因此质量增长率较低。图 2b 显示：表面矿化木材的表层密度随 DES 预处理时间增加呈先上升后下降趋势，DES 预处理时间为 2 h 时达到峰值 1 150.12 kg/m^3，往芯层方向密度逐渐降低，表面矿化深度为（342.6 ± 16.2）μm。这是由于随着 DES 预处理时间的增加，木材细胞壁内木质素降解程度增大，暴露出更多活性羟基和羧基，有利于后续仿生矿化在木材细胞壁和细胞腔内生成更多 SiO_2，具有高硬度的 SiO_2 填充在木材细胞壁与空隙内，提高木材密度和质量增长率。但 DES 预处理时间过长会过度溶解木材中的木质素，导致木材结构严重被破坏[6]，矿化生成的 SiO_2 不足以完全填充 DES 预处理导致的孔隙，因此木材密度反而下降。

图 2c 显示：由于密实化处理，表面矿化木材的表面硬度显著增大；当 DES 预处理时间为 2 h 时，表面矿化木材的表面硬度较未处理材提升了 51.53%。与其他预处理大量脱除木质素的密实化木材相比[7−8]，本研究中表面矿化木材的木质素质量分数变化很小。图 2d 显示：当 DES 预处理时间为 2 h 时，木质素质量分数仅降低 5.32%。这说明 DES 预处理在构筑活性位点和渗透通道的同时，并没有严重破坏木材的物理、化学结构。



a. 密度与质量增长率 Density and mass gain rate; b. 剖面密度分布 Profile density distribution; c. 邵氏硬度 Shore hardness; d. 木质素质量分数 Lignin mass fraction; e. 表面接触角 Surface contact angle; f. 抗弯强度与弹性模量 Flexural strength and modulus of elasticity; g. 吸水厚度膨胀率 Water absorption thickness expansion rate

图 2 未处理材（control）与表面矿化木材（DW）物理力学性能

Fig. 2 Physical and mechanical properties of untreated wood (control) and surface mineralized wood (DW)

图 2e 显示：表面矿化木材的初始接触角与未处理材相比显著提高；当 DES 预处理时间为 0.5 h 时，表面矿化木材的初始接触角为 122.6°，相较于未处理材提高了 74.08%。表面矿化木材疏水性的改善主要有两个原因：一方面 SiO_2 填充木材的孔隙使得水的运输受到阻碍，降低了亲水性；另一方面，SiO_2 与木材细胞壁上的活性基团形成化学键，消耗木材表面的部分亲水基团，降低木材表面的吸水性。DES 预处理使木质素降解，暴露更多的活性基团，这有利于 SiO_2 的矿化生成，生成的无定形 SiO_2 具有亲水性。因此，随着 DES 预处理时间的增加，矿化生成的 SiO_2 量增多，表面矿化木材的表面亲水性提高[9]。

图 2f 显示：经 DES 预处理及仿生矿化改性后，木材的抗弯强度和弹性模量均得到提升，且随着 DES 预处理时间的增加，表面矿化木材的抗弯强度和弹性模量均呈现先上升后下降的趋势；当 DES 预处理时间为 2 h 时，表面矿化木材的抗弯强度和弹性模量达到 98.29 MPa 和 11.61 GPa，相较于未处理材分别提升了 20.53% 和 214.55%。这是由于 DES 预处理使得木材细胞壁的木质素大分子内氢键断裂，发生降解[10−11]，在细胞壁上为后续仿生矿化提供更多位点，而原位生成的 SiO_2 沉积在木材细胞间隙与细胞壁中，起到支撑作用，并与木材细胞壁之间形成有机–无机杂化结构，提高了木材细胞壁的强度与刚度。胡良兵等[12]研究表明：当木材木质素含量低于一定程度时，木材的物理力学性能会随着木质素含量的减少而降低。DES 预处理时间过长会导致木质素严重降解，使得表面矿化木材的物理力学性能下降。木材受到横向载荷时，破坏通常发生在上下表面，而表面密实化处理使得木材上下表面密度提高，抵抗弯曲变形的能力增强。因此，表面矿化木材宏观上会表现出更好的物理力学性能[13]。

图 2g 显示：未处理材的吸水厚度膨胀率为 12.41%，而表面矿化木材的吸水厚度膨胀率仅有 5.03%，同比下降了 59.47%。这主要是因为 DES 预处理能够破坏木材组分内的氢键和其他非共价键，加速表面矿化木材的内应力松弛[14]；并且热压过程中，DES 预处理木材的分子链运动能力增强，更容易发生断裂和重组，从而进一步促进表面矿化木材内应力的释放和稳定结构的形成，使得表面矿化木材有更低的内应力和更稳定的性能[5]，宏观上表现为吸水厚度膨胀率减小、尺寸稳定性提高。

2.2　表面矿化木材的化学结构分析

图 3 显示表面矿化木材在 1 735 cm^{-1} 处的吸收峰明显下降。其原因在于：DES 预处理会引起木质素大分子降解，且木材中的羧基与聚乙烯亚胺的NH_4^+反应使得羧基数量减少，促使非共轭羰基或羧基 C═O 中的伸缩振动峰减弱[15−16]。相较于未处理材，表面矿化木材在 790 cm^{-1} 处出现新的伸缩振动峰。这与 SiO_2 前驱体溶液静置后产生的晶体红外谱图相对应，这两处伸缩振动峰归属于 Si—O—Si，说明 SiO_2 已经进入木材。而 942 cm^{-1} 处的 Si—O—Si 的伸缩振动峰则表明 SiO_2 与木材细胞壁形成化学键结合，在木材表面构建了有机–无机杂化结构，实现了 SiO_2 对木材的仿生矿化改性。

图 4 显示：未处理材与表面矿化木材在 2θ 为 15.20°、22.32°和 34.56°时都表现出典型的纤维素Ⅰ结构（010、002 和 040）[17]。相较于未处理材，表面矿化木材在 2θ = 6.69°处出现了一个新的峰。这与 SiO_2 前驱体溶液静置后产生的晶体 XRD 谱图相对应，说明有 SiO_2 生成填充于木材的细胞壁和细胞间隙。未处理材与表面矿化木材的结晶度分别为 16.94% 和 8.45%，表面矿化木材结晶度的下降表明生成的 SiO_2 主要是无定形态的。表面矿化木材的衍射峰位置不变，只是强弱有所变化，说明生成的 SiO_2 只影响了木材的结晶度而没有改变纤维素的结

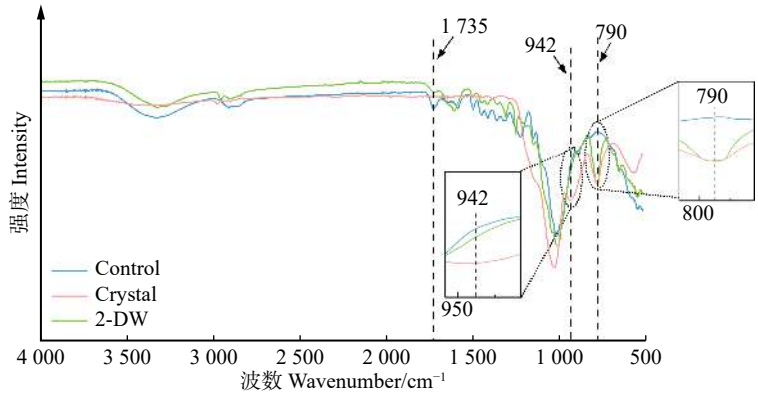


图 3　未处理材（control）、SiO_2 前驱体溶液静置后产生的晶体（crystal）和表面矿化木材（2-DW）的 FT-IR 谱图

Fig. 3　FT-IR spectra of untreated wood (control) , crystal produced by SiO_2 precursor solution standing (crystal) and surface mineralized wood (2-DW)

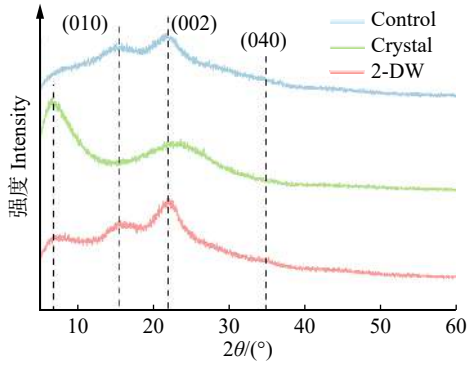
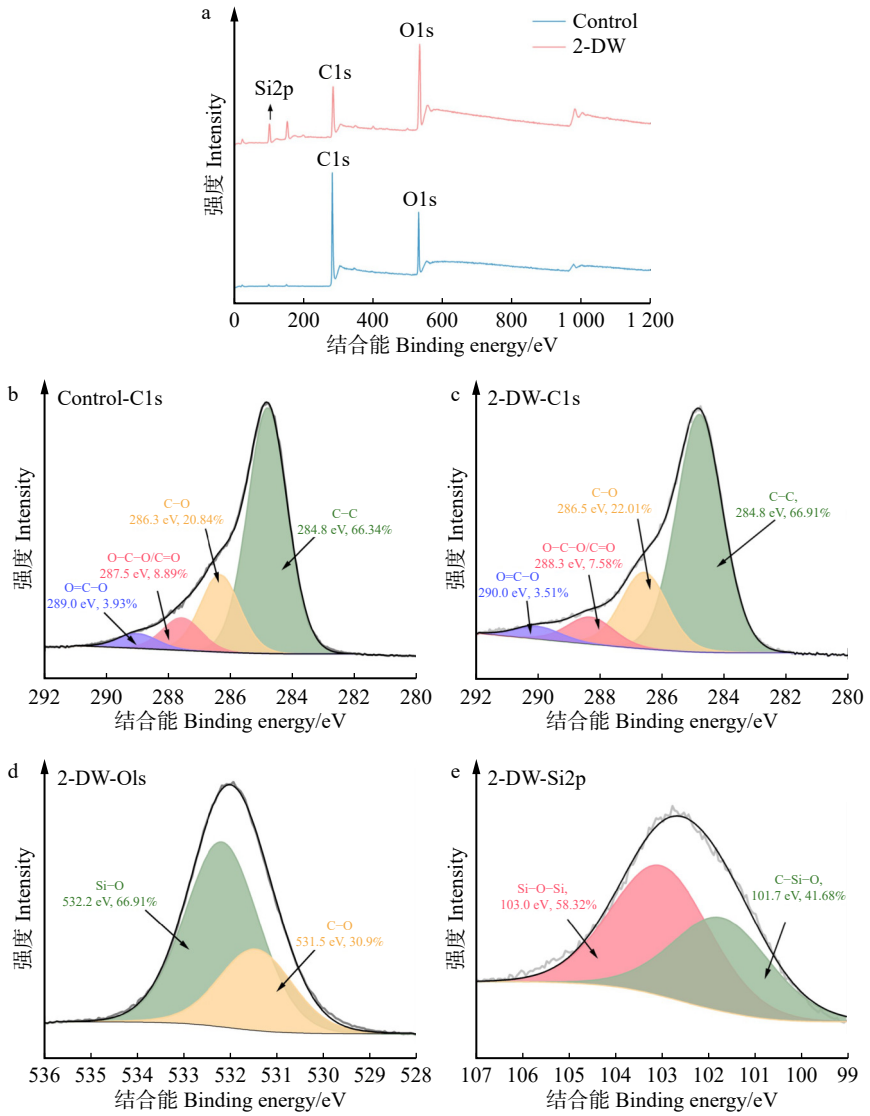


图 4 未处理材(control)、SiO_2 前驱体溶液静置后产生的晶体(crystal)和表面矿化木材(2-DW)的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD spectra of untreated wood (control) , crystal produced by SiO_2 precursor solution standing (crystal) and surface mineralized wood (2-DW)

构和晶型。

图 5a 显示：相较于未处理材，表面矿化木材含有 Si 元素，这与 XRD 结果相同。为进一步确认表面矿化木材的化学结构变化，对 C1s 区进行分峰拟合，计算样品中含碳官能团的化学键种类和相对含量。图 5b 和 5c 显示：C1s 区分峰拟合处理后在 284.8、286.5、288.3、290.0 eV 处出现 4 个峰，分别对应 C1(C—C)、C2(C—O)、C3(O—C—O/C═O)、C4(O═C—O)基团。与未处理材相比，表面矿化木材中 C4 含量由 3.93% 降到 3.51%，表明木材表面的羧基与聚乙烯亚胺中的NH_4^+反应并参与到后续的仿生矿化中。图 5e 在 103 和 101.7 eV 处出现的明显吸收峰分别对应 Si—O—Si 和 C—Si—O，说明木材



a. 未处理材与表面矿化木材的全谱 Full spectra of untreated wood and surface mineralized wood; b. 未处理材 C1s 区的精细谱 Fine spectrum of C1s region of untreated wood; c.表面矿化木材 C1s 区的精细谱 Fine spectrum of C1s region of surface mineralized wood; d. 表面矿化木材 O1s 区的精细谱 Fine spectrum of O1s region of surface mineralized wood; e. 表面矿化木材 Si2p 区的精细谱 Fine spectrum of Si2p region of surface mineralized wood

图 5 未处理材(control)与表面矿化木材(2-DW)的光电子能图谱

Fig. 5 Photoelectric sub-spectra of untreated wood (control) and surface mineralized wood (2-DW)

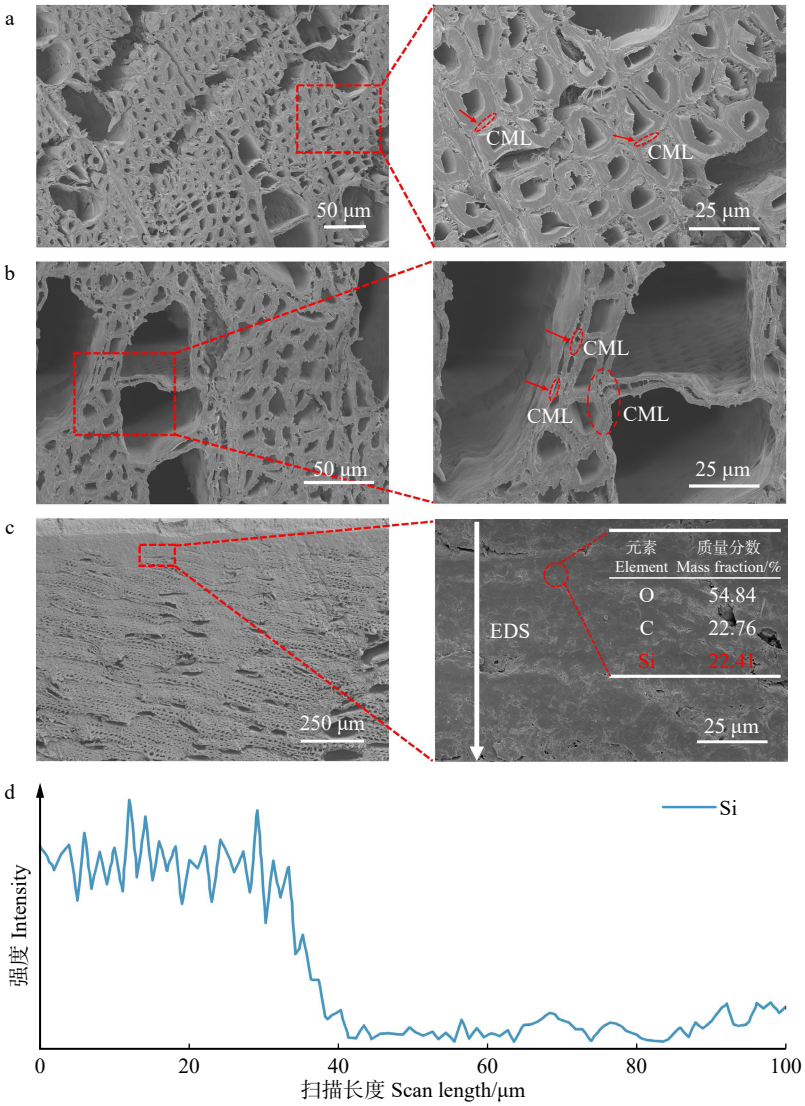
表面上存在硅氧烷键，SiO_2 成功与木材形成化学结合[18−19]，这与 FT-IR（图 3）的分析结果一致。

2.3　微观形貌分析

图 6a，b 显示未处理材的形态表现为多条直通道和完整的蜂窝状细胞结构。DES 预处理后，木材成分降解引起复合胞间层（compound middle lamella，CML）区域分离，DES 预处理材孔隙变多且刚性更低，为后续热压密实化木材表面提供了便利。图 6c 中木材结构由表及里逐渐疏松，这与剖面密度的研究结果相符；SiO_2 在木材表面形成连续界面，表面矿化木材的能谱图显示 Si 元素含量达到 22.41%。这表明聚乙烯亚胺诱导 SiO_2 快速沉积于木材细胞壁和细胞间隙，聚乙烯亚胺协同 SiO_2 在木材细胞壁上形成有机–无机杂化层，既增强了木材细胞壁，又使 SiO_2 与木材结合更稳定，最终表现为宏观上木材物理力学性能的提升。图 6d 是表面矿化木材接近端部横切面的 Si 元素 SEM-EDS 线扫图，从表面矿化木材高密度区向低密度区扫描，EDS 线扫全长为 100 μm。图 6d 显示：在 0 ~ 33 μm 的区域，Si 元素含量相对较高，代表 SiO_2；在 34 ~ 42 μm 的区域，Si 元素相对含量逐渐降低并在之后的区域保持较低含量，表明木材矿化程度呈现随深度的增加而逐渐减弱的趋势。

2.4　热性能分析

图 7 是未处理材与表面矿化木材（2-DW）的热重分析图，木材的热分解过程分为 3 个阶段：第一阶段 30 ~ 235 ℃，木材质量下降由木材内部水分蒸发和木材细胞壁组分半纤维素部分分解所致；第二阶段 235 ~ 400 ℃，木材的质量下降主要与纤维素和半纤维素的降解有关，部分木质素也在该阶段降解；第



a.未处理材 Untreated wood；b. DES 预处理材 DES pretreated wood；c. 表面矿化木材 Surface mineralized wood；d. 表面矿化木材横切面 Si 的 SEM-EDS 线扫图 SEM-EDS line scan map of Si on the cross section of surface mineralized wood；CML. 复合胞间层 Compound middle lamella

图 6　未处理材、DES 预处理材和表面矿化木材的 SEM 图

Fig. 6　SEM images of untreated wood, DES pretreated wood and surface mineralized wood

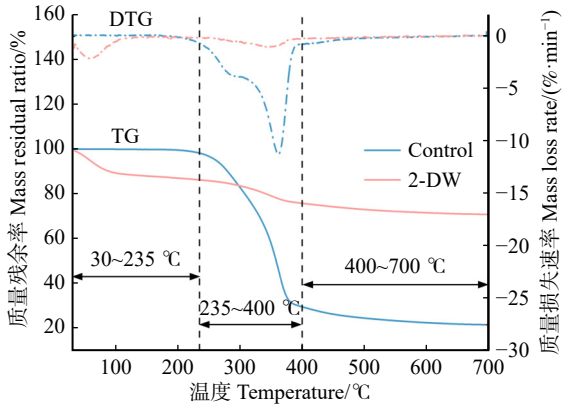


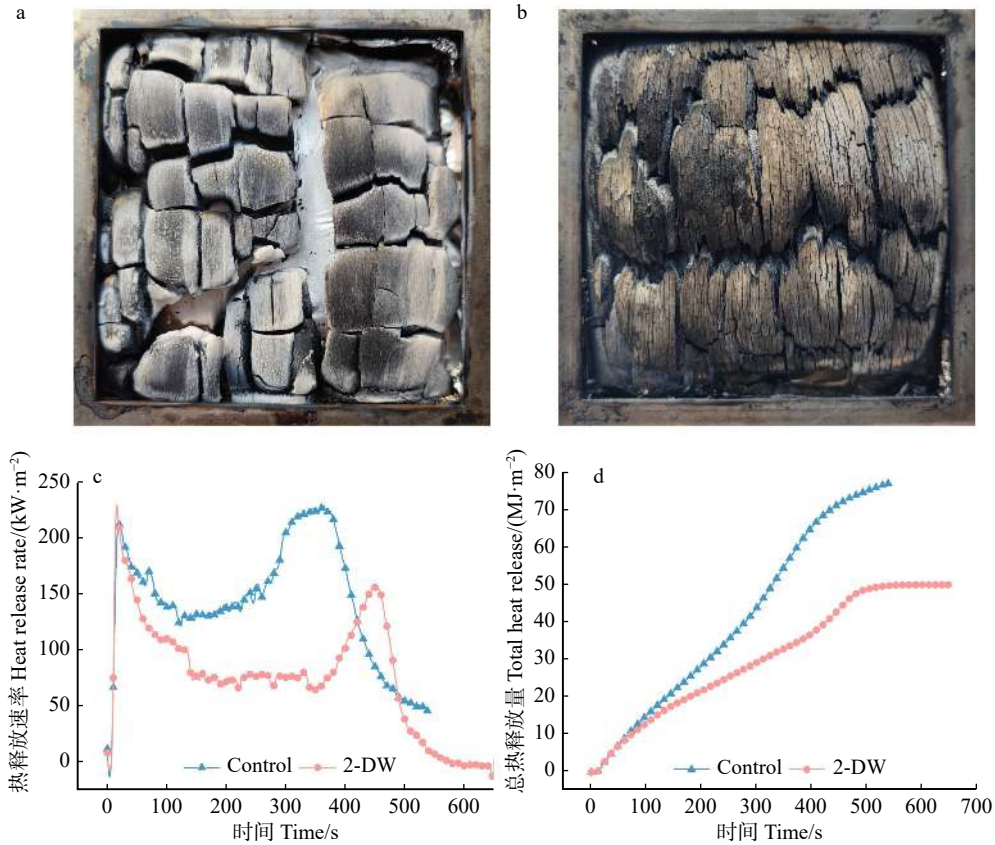
图 7 未处理材 (control) 和表面矿化木材(2-DW)的热重分析图

Fig. 7 Thermogravimetric analysis of untreated wood (control) and surface mineralized wood (2-DW)

三阶段为炭化反应阶段，400 ℃ 之后木质素进一步降解，木材逐渐炭化[15]。相比于未处理材，表面矿化木材的质量残余率提高了 70.81%。由此推测出：DES 预处理提高了木材表面渗透性，构建了更多矿化位点，促进了 SiO_2 的原位矿化，原位生成的 SiO_2 阻止了木材燃烧。DTG 曲线显示表面矿化木材在第二阶段的燃烧得到了抑制，说明 SiO_2 与木材细胞壁发生化学键合并形成有机–无机杂化结构，在表面矿化木材热解过程中促使木材形成炭层结构，遏制热量传递，提高木材热稳定性[20–22]。

图 8a 和 b 分别是未处理材与表面矿化木材(DW)在燃烧后的形貌，图 8c 和 d 分别是未处理材与表面矿化木材的热释放速率(heat release rate，HRR)和总热释放量(total heat release，THR)图。图 8a 和 b 显示：未处理材燃烧后炭层严重开裂，表面矿化木材燃烧后炭层致密，未处理材剧烈燃烧。这主要是因为木材本身的多孔结构和各向异性，仿生矿化改性和热压处理可以有效降低木材孔隙率，填充具有高导热系数的 SiO_2，阻止空气与木材纤维的接触，且表面矿化能够促进木材脱水炭化，有效抑制木材进一步热解。

图 8c 显示：未处理材在早期阶段(0 ~ 60 s)，HRR 达到第一个峰值 214.6 kW/m^2，此时木材表面会形成炭层，减缓可燃性挥发物的释放，HRR 缓慢降低；表面矿化木材在早期阶段的燃烧更剧烈，在 15 s 时 HRR 达到第一个峰值 229.8 kW/m^2，这是因为 DES 预处理影响了早期阶段的炭层结构形成；与未处理材相比，表面矿化木材的 HRR 在下降到最小值后并未急剧增加，而是缓慢达到第二个峰值



a.未处理材(control)燃烧后形貌 Morphology of untreated wood (control) after combustion; b. 表面矿化木材(2-DW)燃烧后形貌 Morphology of surface mineralized wood (2-DW) after combustion; c. 未处理材和表面矿化木材的 HRR 图 HRR maps of untreated wood and surface mineralized wood; d. 未处理材和表面矿化木材的 THR 图 THR maps of untreated and surface mineralized wood

图 8 锥形量热数据分析图

Fig. 8 Conical calorimetric data analysis diagram

158.4 kW/m^2, 且第二个放热峰出现时间较未处理材延缓了约 94 s[23]。图 8d 显示: 与 HRR 结果相似, 表面矿化木材的 THR 显著下降, 表面矿化木材的 THR 为 50.2 MJ/m^2, 较未处理材(77.5 MJ/m^2)下降了 35.23%。这种现象可归因于木材的表面矿化。研究结合热重分析数据可知: 木材燃烧首先是半纤维素与纤维素的分解, 而后 SiO_2 与木材形成的有机–无机交联结构逐渐转移到木材表面形成保护层[21, 23], 覆盖木材表面的炭层、减缓热量传递、遏制氧气渗透, 脱水过程中生成的水蒸气稀释气相中的氧气浓度, 从而遏制燃烧, 改善木材的阻燃性能[24−25]。

3　结　　论

本研究以速生杨木为研究对象, 使用 DES 预处理杨木构建矿化位点, 诱导 SiO_2 在木材表面实现原位矿化, 再通过热压制备表面矿化木材。进一步分析了 DES 预处理对表面矿化木材物理力学性能的影响作用, 并对比分析了较优条件制备的表面矿化木材与未处理材的微观结构形貌和热性能。具体研究结论包含以下 3 点。

(1)DES 预处理可以有效提高木材的物理力学性能。随 DES 预处理时间的增加, 表面矿化木材的密度、质量增长率、表面硬度、抗弯强度和弹性模量均呈先上升后下降的趋势。当 DES 预处理时间为 2 h 时, 可制备出物理力学性能较优的表面矿化木材。

(2)DES 预处理溶解了木质素大分子, 打开了木材渗透通道, 构建了矿化活性位点(羟基), 有利于 SiO_2 进入木材内部与木材细胞壁发生化学反应形成 C—Si—O 键, 实现原位矿化。

(3)表面矿化处理成功向木材内引入 SiO_2 形成有机–无机杂化结构, 在木材燃烧过程中促使木材表面形成致密炭层, 提高木材的热稳定性和阻燃性能。相较于未处理材, 表面矿化木材的质量残余率提高了 70.81%, 热释放速率降低了 69.9 kW/m^2, 总热释放量降低了 27.3 MJ/m^2。

综上所述, 表面矿化改性可以有效提高速生杨木的物理力学性能和阻燃性能, 在家具用材及户外建筑材料方面具有应用潜能。利用表面定向矿化代替传统的木材整体矿化或压缩处理, 这种方法在提高木材性能的同时减少材积损耗、简化工艺流程, 对表面矿化木材的实际应用与推广具有重要意义。

参　考　文　献

[1] Yang T, Xia M, Chen S, et al. Enhancing the thermal stability of silica-mineralized wood via layer-by-layer self-assembly[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2021, 145(2): 309−318.

[2] 陈世尧, 袁光明, 杨涛, 等. 壳聚糖-SiO_2 仿生物矿化协同改性尾巨桉木材 [J]. 材料导报, 2020, 34(10): 10182−10186.
Chen S Y, Yuan G M, Yang T, et al. Synergistic modification of eucalyptus urophylla wood by chitosan-SiO_2 biomimetic mineralization[J]. Materials Reports, 2020, 34(10): 10182−10186.

[3] 刘永壮. 低共熔溶剂对木质资源组分高效分离和转化利用 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2019.
Liu Y Z. Efficient lignocellulosic resources fractionation and valorization in deep eutectic solvents[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2019.

[4] 中国林业科学研究院木材工业研究所. 无疵小试样木材物理力学性质试验方法: GB/T 1927.9—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry. Test methods for physical and mechanical properties of small clear wood specimens: GB/T 1927.9−2021[S]. Beijing: Standards Press of China, 2021.

[5] Ran Y, Lu D, Jiang J, et al. Deep eutectic solvents-assisted wood densification: a promising strategy for shape-fixation[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 471: 144476.

[6] Francisco M, Den B, Adriaan V, et al. New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): screening as solvents for lignocellulosic biomass processing[J]. Green Chemistry, 2012, 14(8): 2153−2157.

[7] Yahyaee S M H, Dastoorian F, Ghorbani M, et al. Combined effect of organosolv delignification/polymerization on the set recovery of densified poplar wood[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2022, 80(2): 367−375.

[8] Guo J, Wang C, Li C, et al. Effect of acetylation on the physical and mechanical performances of mechanical densified spruce wood[J]. Forests, 2022, 13(10): 1−10.

[9] 李航. 二氧化硅矿化杨木复合材料制备与性能研究 [D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2022.
Li H. Preparation and properties of silica mineralized poplar composites[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2022.

[10] Xia S, Baker G A, Li H, et al. Aqueous ionic liquids and deep eutectic solvents for cellulosic biomass pretreatment and saccharification[J]. Rsc Advances, 2014, 4(21): 10586−10596.

[11] Alvarez-Vasco C, Ma R, Quintero M. Unique low-molecular-weight lignin with high purity extracted from wood by deep eutectic solvents (DES): a source of lignin for valorization[J]. Green Chemistry, 2016, 18(19): 5133−5141.

[12] Zhu Y, Yu Z, Zhu J, et al. Developing flame-retardant lignocellulosic nanofibrils through reactive deep eutectic solvent treatment for thermal insulation[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 445: 136748.

[13] 高志强. 木材层状压缩可控性机理及其变形固定研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2019.
Gao Z Q. Controllability mechanism and deformation fixation of wood sandwich compression[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2019.

[14] Salama A, Hesemann P. Synthesis and characterization of N-guanidinium chitosan/silica ionic hybrids as templates for calcium phosphate mineralization[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 147: 276−283.

[15] Shabir M M, Hübert T, Sabel M, et al. Fire retardancy of sol-gel derived titania wood-inorganic composites[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(19): 6849−6861.

[16] Liu Q, Chai Y, Ni L, et al. Flame retardant properties and thermal decomposition kinetics of wood treated with boric acid modified silica sol[J]. Materials, 2020, 13(20): 4478.

[17] French A D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs[J]. Cellulose, 2014, 21(2): 885−896.

[18] Flamini D O, Trueba M, Trasatti S P. Aniline-based silane as a primer for corrosion inhibition of aluminium[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 74(2): 302−310.

[19] Trueba M, Trasatti S P. Pyrrole-based silane primer for corrosion protection of commercial Al alloys[J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 66(3): 254−264.

[20] Jiang S, Tang G, Chen J, et al. Biobased polyelectrolyte multilayer-coated hollow mesoporous silica as a green flame retardant for epoxy resin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 342: 689−697.

[21] Lazar S T, Kolibaba T J, Grunlan J C. Flame-retardant surface treatments[J]. Nature Reviews Materials, 2020, 5(4): 259−275.

[22] 何梦凡, 李晓玉, 连海兰, 等. 木材阻燃技术的研究进展 [J]. 林业机械与木工设备, 2022, 50(3): 21−29, 36.
He M F, Li X Y, Lian H L, et al. Research progress in wood fire retardant technology[J]. Forestry Machinery & Woodworking Equipment, 2022, 50(3): 21−29, 36.

[23] Pan M, Mei C, Du J, et al. Synergistic effect of nano silicon dioxide and ammonium polyphosphate on flame retardancy of wood fiber–polyethylene composites[J]. Composites Part a: Applied Science and Manufacturing, 2014, 66: 128−134.

[24] Mingzhu P, Hailan L, Changtong M. Flammability of nano silicon dioxide–wood fiber–polyethylene composites[J]. Journal of Composite Materials, 2013, 47(12): 1471−1477.

[25] 潘明珠, 梅长彤. 纳米 SiO_2-APP 对木塑复合材料界面特性及力学性能的影响 [J]. 北京林业大学学报, 2013, 35(5): 117−122.
Pan M Z, Mei C T. Effects of nano SiO_2-ammonium polyphosphate on the interfacial and mechanical properties of wood fiber-polyethylene composites[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2013, 35(5): 117−122.

（责任编辑 吴 娟
责任编委 于志明）