

具有阻水及阻湿能力的软木阻隔性能分析

仲翌京 翟文翔 魏新莉 闫泽耀

中南林业科技大学材料科学与工程学院 湖南 长沙 410004

【摘要】：本研究以国产栓皮栎软木和葡萄牙产栓皮栎软木为原料，检测了两产地软木的平衡含水率、吸水率、体积湿涨率和表面疏水性，分析了软木结构和化学组分，得到了软木阻隔性能形成机理。研究表明：由于软木细胞特殊的近封闭性壁层结构特点及木栓脂的存在，它对水和水蒸气的阻隔性能较好，特别是栓皮栎软木的阻水、阻湿性明显优于栓皮栎软木，表面的静态接触角接近 150°，具有更好的抗潮疏水性能，适合用于开发对水和水蒸气具有良好阻隔性能的绿色可降解功能性材料。

【关键词】：软木；阻水性；阻隔性

软木，俗称木栓、栓皮。它是从栓皮栎（*Quercus suber*）或者栓皮栎（*Q. variabilis*）上剥下的韧皮部组织^[1]。与木材不同，软木具有规则的径向排列的无细胞间隙的蜂窝状细胞结构，其细胞腔封闭，充满空气，无细胞间隙^[2]。这种特殊的细胞结构使软木具有轻质，可压缩，不易渗透液体和气体的特性，进而加深了其在密封、压缩、隔振及能量吸收领域的应用。

软木的阻水阻湿性主要可从软木结构及软木化学组分等方面分析。软木吸水的动力学过程中，细胞壁的吸附和细胞中的蒸发冷凝机制都有助于水的吸收^[3]。在葡萄牙软木中，可以扩散水和气体的结构还有平行于径向生长方向的透镜状通道（也称皮孔），但这种各向异性的特征可能使扩散速率加快。软木主要含有木栓脂，纤维素和半纤维素、木质素和可抽提物。其中木栓脂约占 40%，并被认为是导致软木吸水率低的原因^[4]。国内外对于软木阻水阻湿性的研究虽有侧重，但不够系统^[5]，因此，本研究以国产栓皮栎软木及葡萄牙栓皮栎软木为研究对象，期望探讨软木的阻隔性能及其内在机理，为实现软木的在防水领域的高效利用提供理论依据^[6]。

1 材料与方法

1.1 实验材料

原材料：中国云南产栓皮栎软木：浅褐色，深纵裂，次生栓皮层；葡萄牙产栓皮栎软木：深褐色，深纵裂，次生栓皮层。

1.2 实验仪器与设备

LP/GDJS-500C 高低温交变湿热试验箱，OCA15plus 视频光学接触角测定仪，WHL-25A 台式电热恒温干燥箱，MIRA3-LMH 扫描电子显微镜，Shimadzu IRAffinity-1 傅里叶变换红外光谱仪，培养皿，电子天平，游标卡尺等。

1.3 实验方法

准备去除表皮后的软木原料的国产栓皮栎软木试件和葡萄牙产栓皮栎软木试件若干，分别标记为 G1, G2,和 P1, P2。

实验步骤：参照 GB/T 1931-2009、GB/T 1934.1-2009、GB/T1934.2-2009 对软木试样进行平衡含水率测试、吸水率测试、湿涨率测试。参照 GB/T 1931-2009，使用 OCA15plus 视频光学接触角测定仪对软木进行表面疏水性能表征。使用扫描电子显微镜获得试样的微观形貌分析。最后利用傅里叶变换红外光谱（FTIR）对软木细胞的结构进行分析测定，探究软木吸湿性的内在机理。

2 结果与分析

2.1 软木中水的吸附平衡

由表 1 可知，在抽取的样本中，栓皮栎软木试件的平衡含水率平均值仅为 6.42%，而葡萄牙产软木试件平衡含水率的平均值为 8.39%，表明软木材料的常温环境下吸湿性能较低，国产栓皮栎软木试件能够更好的阻隔气态水的进出，具有良好阻湿性。

将两种产地软木试样放置在蒸馏水中进行 30 天完全浸泡，浸泡后的吸水率如表 1 所示。

由表 1 可知，抽取的国产栓皮栎软木试样的平均吸水率较低，仅为 32.14%，而葡萄牙软木试样的平均吸水率相对较高，超过国产栓皮栎软木试件 78%，因此可以看出栓皮栎软木对水的阻隔性优于葡萄牙产软木。

木材在吸水后，其尺寸和体积通常会随之增加或膨胀，从浸泡的两种产地的软木试样中分别抽取试样来观察软木材料的体积湿涨率。如表 1 所示，将软木试样完全浸泡吸水 30 天后，栓皮栎软木的体积湿涨率保持在 11%左右，而葡萄牙

牙产软木的体积湿涨率在 16% 左右, 表明栓皮栎软木试件的体积涨缩幅度更小。这种差异产生的原因推测是与软木细胞的孔隙结构有关^[7]。另外, 不同产地的软木中纤维素的含量不同, 也会对软木的膨胀具有部分影响^[8]。

表 1 软木阻水和水蒸气实验

名称	平衡含水率/%	吸水率/%	体积湿涨率/%
葡萄牙栓皮栎软木	8.39	110.67	16.88
国产栓皮栎软木	6.42	32.14	11.12

2.2 软木表面疏水性能

当固体表面接触角在 $90^\circ < \theta < 150^\circ$ 时, 属于疏水材料, 超过 150° , 就属于超疏水材料。本实验分别绘制了两种软木试样在 0~700s 内接触角随着时间变化的曲线图, 如图 2 所示。结果表明, 实验所测国产和葡萄牙产软木试件的静态接触角都超过 120° , 特别是国产栓皮栎软木试件接触角的平均值为 144.8° , 接近 150° , 具有非常优良的疏水性能。

分析图 1 可知, 两种软木试件的接触角均随着时间的延长而降低, 但栓皮栎软木试件的接触角始终以较为平缓的变化递减, 说明栓皮栎软木具有更好的阻隔水的性能, 而葡萄牙产软木试件变化曲线上却存在明显的陡降。一方面, 无论是栓皮栎软木还是栓皮栎软木中都存在一些杂质, 包括皮孔组织和硬化细胞, 这种结构的存在一般被认为会对软木的应用产生负面影响^[9], 但大量夹杂的存在填充了条纹状的皮孔通道^[10], 使栓皮栎软木表面形成的稳定的接触界面。另一方面, 栓皮栎软木存在大量孔径较大的皮孔, 这些皮孔沿软木的厚度方向分布, 大孔径皮孔的存在使得软木表面在实验中存在无法稳定维持其接触角的情况。

另一个重要发现是相比葡萄牙栓皮栎软木, 栓皮栎软木接触角测试结果更为集中, 大致集中在 135° 以上。而栓皮栎软木的接触角则在 $110^\circ \sim 140^\circ$ 左右均有结果。这表明国产栓皮栎软木比栓皮栎软木在防水性方面稳定。

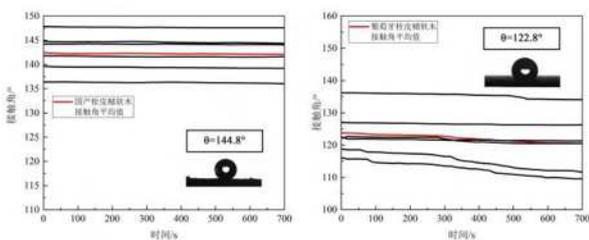


图 1 两种产地软木接触角

3 软木阻隔性能形成机理

3.1 软木形貌

软木皮孔被描述为由死细胞壁和细胞间隙组成准圆柱形通道。它们沿径向穿过软木, 直径只有几毫米, 长度可以达到几厘米, 这取决于软木的厚度。它提供了树芯和外部环境之间的气体渠道交换。皮孔细胞的化学成分与木材细胞壁的化学成分相细胞主要由木质素 (约 47 wt%)、多糖 (约 21 wt%) 和抽提物组成, 主要是极性抽提物 (约 32 wt%)。软木中皮孔的比率是工业应用中软木质量的主要指标。

Lequin^[11]等人对皮孔的水蒸汽吸附等温线进行了研究, 发现其具有于软木相同的形状, 但吸附量明显高于软木。软木中的杂质成分主要是由夹砂和夹杂共同构成, 而这些深黄色和深棕色物质对软木细胞间的孔隙结构造成了影响。葡萄牙栓皮栎软木上丰富的皮孔组织对其阻隔性能产生了巨大影响。

软木的微观结构也对软木的阻水及水蒸气的特性也具有积极影响。软木细胞弦切面细胞结构如图 2a、b 所示。结果表明, 栓皮栎与栓皮栎的细胞排列基本一致, 呈多边形蜂窝状排列, 中间无细胞间隙, 相互交织, 彼此紧贴^[12]。葡萄牙栓皮栎软木具有更大的细胞腔和更薄的细胞壁层, 而国产栓皮栎软木具有较厚细胞壁和较小的细胞腔, 软木细胞壁的主要组成成分为木栓脂, 是一种主要由多羟基的脂肪酸构成的复杂混合物, 同时木栓脂与蜡质交织组成了细胞壁中最厚的次生壁。

图 2c 魏新莉^[13]拍摄了栓皮栎胞间连丝 SEM 照片, 为细胞壁相连的透镜状圆柱通道, 直径约为 $1\mu\text{m}$ 左右, 这种少量的通道被视为软木细胞输送营养、水分、信号的重要途径。软木仅在细胞初生时有胞间连丝用于物质交换, 随着细胞快速的木栓化死亡, 胞间连丝通道被致密物填充凸起、阻塞, 使软木细胞成为不透气、透液的封闭单元。

由于木栓脂与蜡质交织的细胞壁层的存在和胞间连丝堵塞后细胞的封闭作用使湿气只能在细胞内外水蒸汽压力差下非常缓慢移动, 因此软木渗透性很差。不同于常规的木材由多层亲水性的木纤维细胞构成, 渗透性远大于软木细胞^[14]。国产栓皮栎软木由于细胞腔小且细胞壁更厚, 单位面积内细胞对湿气的阻隔作用更加明显。

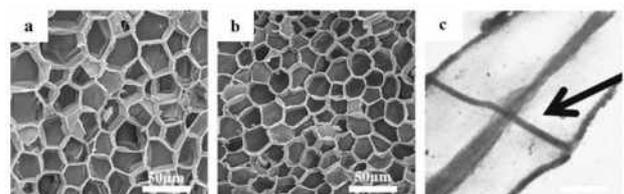


图 2 软木的微观结构

3.2 软木红外光谱分析

水和水蒸气不仅通过软木细胞上的小通道（胞间连丝等）渗透（如气体渗透），还通过吸附和扩散穿过软木细胞壁。首先，水通过氢键吸附在由羟基和甲氧基组成的亲水位点上，然后在亲水位点周围形成水团簇继续吸附。亲水性基团是指能与水分子生成氢键的基团，如图3，软木中的亲水基团主要是羟基（O-H）和羰基（C=O）。图6中，谱线在波数3350 cm^{-1} 处是O-H键的吸收带，1627 cm^{-1} 、1733 cm^{-1} 处为C=O吸收带，同时国产栓皮栎各吸收带强度均小于栓皮栎软木，证明葡萄牙亲水基团更多，更易吸湿，纤维素部分在吸水过程中起着重要作用。

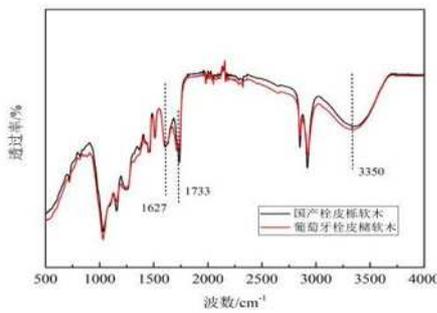


图3 软木红外光谱图

参考文献

- [1] 宋孝周,苑一丹,张强等.软木细胞壁结构及其主要化学成分研究进展[J].林产化学与工业,2016,36(05):133-138.
- [2] ROSA,M. Emilia;FORTES,M.A.Water absorption by cork. Wood and fiber science,2007,25.4:339-348.
- [3] Rosa M E, Fortes M A. 1993. Water absorption by cork. Wood & Fiber Science,25(4):339-348.
- [4] Gil A M, Lopes M H, Pascoal Neto C et al, An NM R microscopy study of water absorption in cork [J].Journal of Materials Science, 2000,35(8):1891-1900.
- [5] 甘启蒙,吕宏.我国软木工业发展概况[J].林业机械与木工设备,2009,37(03):10-12.
- [6] 张润华,赵昕刚,马尔妮.栓皮栎软木微观构造和化学成分的研究[J].林产工业,2019,46(01):48-52.
- [7] 徐绘,雷亚芳.软木材料吸水性的研究[J].木材工业,2009,23(05):12-15.
- [8] Beate G, Water and oxygen permeance of phellems isolated from trees:the of wax es and lenticels[J]. Planta,2002,215(5):794-801.
- [9] 白超,张文辉,雷亚芳等.两种类型栓皮栎软木细胞微观排列与形态特征[J].西北木学报,2014,34(04):703-710.
- [10] 姚慧军,王彦丽,赵泾峰等.栓皮栎软木杂质微观构造及化学成分分析[J].西北林学院学报,2014,29(03):178-182.
- [11] Lequin, S; Bellat, J.-P. Adsorption equilibria of water vapor on cork.[J].Agric. Food Chem. 2010, 58, 3438-3445.
- [12] PEREIRA, Helena. The rationale behind cork properties: a review of structure and chemistry.BioResources, 2015, 10.3: 6207-6229.
- [13] Song X, Zhao J. Ultrastructural study of plasmodesmata in cork cells from Quercus variabilis Blume (Fagaceae)[J].2017.
- [14] 魏新莉,向仕龙,周蔚红.3种栓皮化学成分对其性能的影响[J].木材工业,2007(06):17-19.
- [15] 赵泾峰,宋孝周,冯德君,雷亚芳,张英杰.栓皮栎软木膨化除杂工艺研究[J].西北农林科技大学学报(自然科学版),2015,43(05):87-92.

作者简介：仲翌京（1996—），女，汉族，山东省，研究生，软木室内装饰材料，中南林业科技大学。

4 结论

本文以软木的阻水性为研究对象，探讨了两产地软木中水的吸附平衡、软木水蒸气吸附平衡、软木阻水性能形成机理，研究结果如下：

(1) 当软木完全浸泡水中，栓皮栎软木的吸水率较低，仅为32%左右；完全浸泡后软木的体积变化不大，葡萄牙产软木的体积湿涨率在17%左右，而栓皮栎软木的体积湿涨率在11%左右。软木在标准湿度环境中，相对于其它木材，具有较低的平衡含水率，阻湿性较好，栓皮栎软木的阻湿性优于栓皮栎软木。

(2) 软木材料的静态接触角在122°~145°之间，特别是栓皮栎软木的静态接触角高达145°，且在后续的观测时间内，接触角变化很小。说明软木材料具有良好的疏水性能。

(3) 国产栓皮栎软木的阻水性和阻湿性高于栓皮栎软木，疏水抗潮性能明显优于葡萄牙产栓皮栎软木，在绿色可降解木基材领域，具有良好的阻水性（液态）和阻湿性（气态），具有很好的疏水防潮效果。