

溶胶-凝胶原位生长制备超疏水木材

梁金, 吴义强, 刘明

(中南林业科技大学材料科学与工程学院, 长沙 410004)

[摘要] 采用溶胶-凝胶原位生长的方法制备超疏水木材,在木材表面形成一层纳米结构超疏水薄膜,水滴在木材表面接触角达到 150.6° 。采用X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)分别对超疏水木材样品的物相组成、表面形貌及表面化学官能团进行检测,分析表明木材的超疏水性是表面纳米级突起粗糙结构和乙烯基疏水基团共同作用的结果。

[关键词] 木材;超疏水;溶胶-凝胶;纳米

[中图分类号] S781.61 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)04-0087-05

1 前言

木材制品目前被广泛应用于日常生活中,如室内装饰、木雕、木桥、园林建筑等,尤其是木制建筑历史名胜的保护方面。木材由纤维素、半纤维素和木质素组成,这些物质富含羟基,羟基基团具有强烈的吸湿特性,因此,木材表现为强烈的亲水、吸湿性能,导致木材具有易腐、尺寸不稳定等特性。木材的这些特性使得木材制品的使用寿命受许多环境因素的影响,如空气中的湿气和酸雨都强烈影响木材制品的耐久性和使用性能^[1]。

近年来,与水滴静态接触角大于 150° 的超疏水表面由于具有防水、防污、自清洁等优点,在航天飞机及船舶的防腐蚀、高压电线防覆冰、微流体的无损运输等工农业生产及日常生活方面都具有潜在应用前景,受到了人们的广泛关注^[2,3]。

将超疏水技术应用于木材表面,采用物理、化学方法堵塞、修改或去除木材细胞壁的羟基基团,改变木材表面化学组成,使木材由亲水性向超疏水

性转变,继而避免木材的亲水、吸湿特性所引起的木材制品易腐、尺寸不稳定等一系列问题,将有助于大大提高木材制品的耐久性和使用性能,是近年来引人关注的一种木材改性新技术^[4]。

迄今为止,国内外已有一些超疏水木材的制备及性能表征方面的报道。Wang等^[4]采用湿化学方法在松木表面生长ZnO纳米棒,并采用硬脂酸修饰,获得了超疏水木材样品,接触角达到 153.5° 。Liu等^[5]采用溶液浸渍法使木材与甲基硅酸钾及通入的 CO_2 气体反应,在杨木表面制备了超疏水涂层,得到的超疏水木材接触角为 153° ,滚动角为 4.6° 。Sun等^[6]采用水热法在杨木表面生长纳米 TiO_2 ,并用十二烷基硫酸钠溶液修饰,获得最大接触角为 154° 的超疏水木材样品。这些方法有的需要昂贵的修饰剂,有的过程繁琐、设备依赖性强,使木材的超疏水改性技术难以实现规模化应用及走向实用。

本文以正硅酸乙酯和乙烯基三乙氧基硅烷为主要原料,采用溶胶-凝胶原位生长的方法一步制备超疏水木材,原料便宜易得,设备要求简单,探讨

[收稿日期] 2013-11-27

[基金项目] 国家自然科学基金项目(31270602);湖南省科技计划项目(2012GK3020);湖南省教育厅科学研究项目(13C1148)

[作者简介] 梁金,1981年出生,女,江西高安市人,博士生,讲师,研究方向为仿生功能材料;E-mail:ljcfstu@163.com

了对木材进行超疏水改性的新途径。

2 实验

2.1 实验试剂

木材:桉木,20 mm(长)×20 mm(宽)×3 mm(厚);化学试剂:正硅酸乙酯、丙酮、氨水、无水乙醇、乙烯基三乙氧基硅烷,均为分析纯;蒸馏水自制。

2.2 实验过程

首先,木材样品依次用丙酮、无水乙醇和蒸馏水超声清洗10 min,放入80℃烘箱中干燥2 h待用。其次,将3 mL正硅酸乙酯和9 mL无水乙醇的混合溶液快速加入6 mL氨水、10 mL蒸馏水和30 mL无水乙醇的混合溶液中,将木材悬挂浸入,室温反应4 h后,继续加入乙烯基三乙氧基硅烷,反应3 h。最后,取出木材,用无水乙醇将木材表面清洗干净,去除残余的氨水、水及未反应的正硅酸乙酯和乙烯基三乙氧基硅烷等,室温晾干,80℃烘箱

中干燥2 h,获得超疏水木材样品。

2.3 性能表征

木材样品经喷金处理后,采用扫描电子显微镜(SEM, Nova NanoSEM 230)观察表面形貌;采用Dataphysics OCA20接触角测量系统测试样品的静态接触角,测量液滴大小为5 μL,同一样品测量5个不同位置取平均值作为最终的接触角值。将反应后的溶胶经洗涤、离心分离、干燥后获得的粉体采用X射线衍射仪(XRD, X'Pert MPD Pro, PANalytical, 荷兰)检测分析粉体的晶体结构;木材表面超疏水薄膜的化学组成用傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR, Shimadzu IRAffinity-1)进行检测,将薄膜从木材基底上刮擦下来,并与KBr粉体一起压制成薄片,测试400~4 000 cm⁻¹波数范围的透射图谱。

3 实验结果与讨论

图1a和图1b分别为未经任何处理的木材的低倍(×500)和高倍(×5 000) SEM图像,可见未经处理

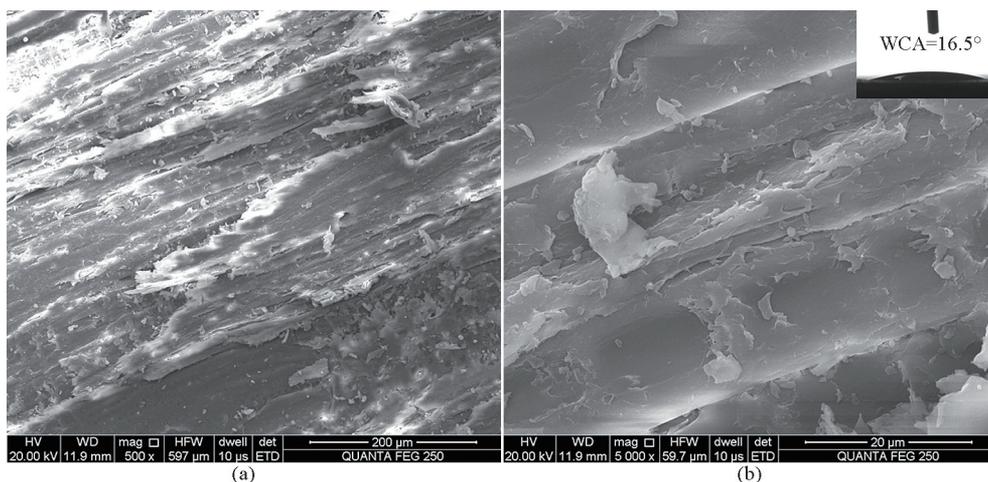


图1 纯木材的低倍(×500)(a)和高倍(×5 000)(b) SEM图像

Fig.1 Low magnification (×500) (a) and high magnification (×5 000) (b) SEM images of untreated wood sample

注:WCA—水接触角

的木材表面比较平整;图1b内插图水滴在未经处理的木材表面的接触角测试图,接触角值为16.5°,未经处理的木材表现为很强的亲水性。

图2a~图2c分别为经超疏水处理后木材的低倍(×500)和高倍(×5 000)、(×10 000) SEM图像。由图2可见,经超疏水处理后,木材表面形成了一层薄膜,且由高倍SEM图像可观察到在薄膜表面随机分布着很多纳米级的小圆球颗粒突起,这些纳米级突起导致木材表面形成了粗糙的表面结构,类似

于自然界存在的超疏水典范——荷叶表面的微纳米级乳突结构。研究表明,固体材料表面的超疏水性能是材料表面化学组成(低表面能)和几何微观结构(粗糙结构)共同作用的结果^[7]。这种木材表面粗糙结构的形成以及化学反应过程中木材表面羟基被掩盖或被其他疏水基团取代,使得处理后木材表面水滴的接触角测量值达到150.6°,如图2d所示。图3a和图3b分别为水滴在未经处理的木材和经超疏水处理后木材表面的数码照片。由图3a可

见,水滴在未处理的木材表面铺展开来,而且经过一段时间以后,水滴将逐渐渗透,最终完全被木材吸收;而水滴在超疏水处理后的木材表面呈圆球

状,稍微倾斜一个很小的角度,水滴就会从木材表面滚落,见图3b。

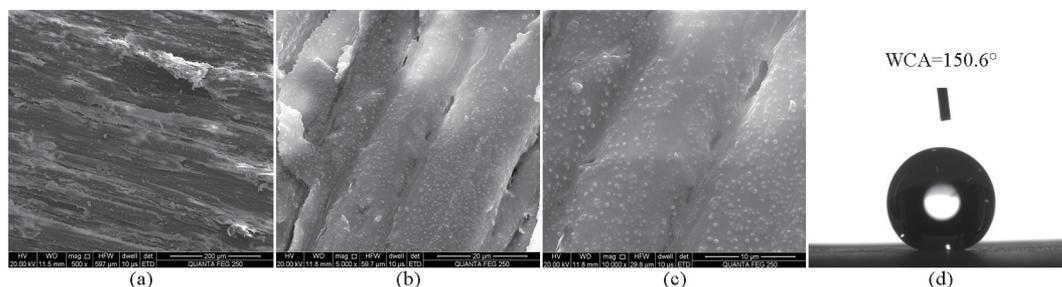


图2 超疏水木材的低倍(×500)(a)和高倍(×5 000(b)、×10 000(c))SEM图像及接触角测试图(d)

Fig.2 Low magnification (×500) (a) and high magnification (×5 000 (b), ×10 000 (c)) SEM images of superhydrophobic wood sample, and the water contact angle of superhydrophobic wood (d)

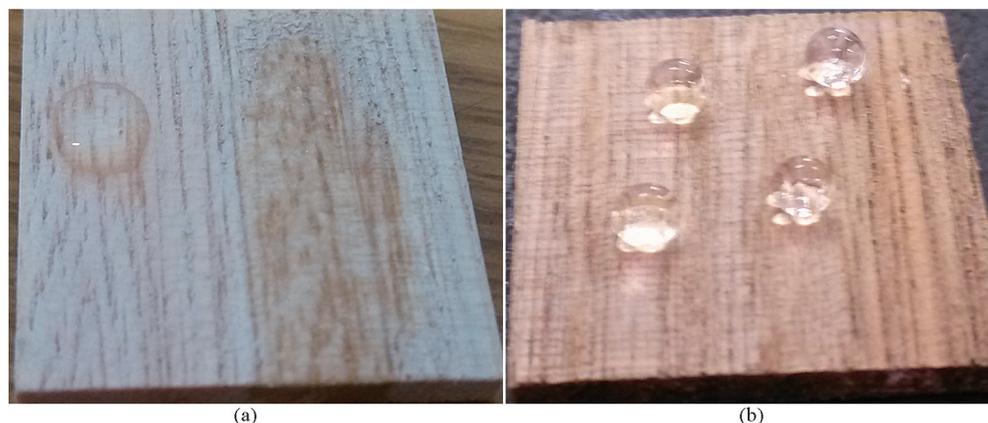
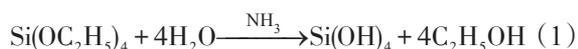


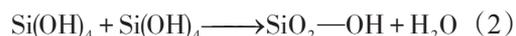
图3 水滴在未处理的木材(a)和超疏水木材(b)表面的数码照片

Fig.3 Digital photographs of the shape of water droplets on untreated wood (a) and superhydrophobic wood (b)

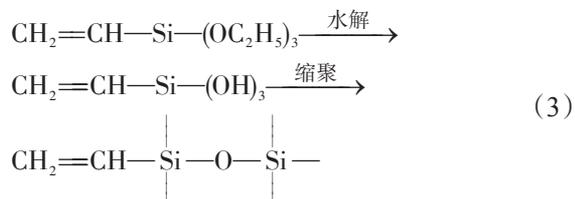
在反应过程中,首先正硅酸乙酯在氨水催化下发生水解。



硅羟基与木材表面的羟基进行缩合,形成木材—O—Si键,同时硅醇之间发生缩聚反应,得到表面有很多羟基基团连接的二氧化硅颗粒。



加入乙烯基三乙氧基硅烷后,首先乙烯基三乙氧基硅烷发生水解形成乙烯基硅醇,乙烯基硅醇上的硅羟基可能与二氧化硅颗粒上的硅羟基发生缩合,同时也可能在自身之间发生缩聚反应,形成乙烯基硅氧烷。



超疏水粉体的XRD图谱如图4所示。由图谱中22°附近低而宽的馒头峰可知,所得超疏水粉体为非晶态的纳米二氧化硅。

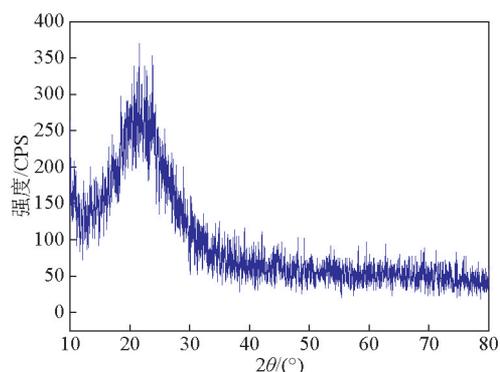


图4 超疏水粉体的XRD图谱

Fig.4 XRD pattern of the superhydrophobic powder

注:CPS—counts per second

超疏水样品的FTIR谱图如图5所示。由图5可知,在400~4 000 cm^{-1} 波数范围内出现了几个特征吸收峰。其中,1 105 cm^{-1} 处的吸收峰对应的是Si—O—Si的特征不对称伸缩振动^[7];964 cm^{-1} 处的吸收峰是Si—OH的对称伸缩振动吸收峰;765 cm^{-1} 处的吸收峰是Si—C的吸收峰^[8];而1 647 cm^{-1} 处的吸收峰是C=C的振动吸收峰^[9];1 410 cm^{-1} 处的吸收峰是C—H的弯曲振动吸收峰;2 922 cm^{-1} 和2 852 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应的是—CH₃的不对称伸缩振动和—CH₂的对称伸缩振动^[10]。结合XRD和FTIR结果分析可知,超疏水膜表面由疏水性乙烯基基团修饰的SiO₂纳米颗粒构成,疏水性乙烯基基团降低了木材的表面能,与SiO₂纳米颗粒形成的粗糙结构共同对木材表面的超疏水性作出贡献。

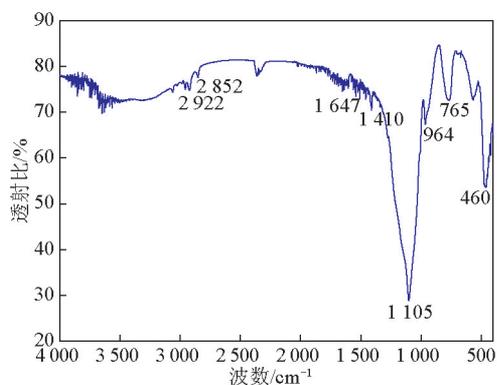


图5 超疏水样品的FTIR谱图

Fig.5 FTIR spectrum of the superhydrophobic sample

4 结语

采用溶胶-凝胶原位生长的方法成功制备了超疏水木材。SEM结果显示,经超疏水处理后,木材表面分布着大量纳米级圆球突起颗粒;采用XRD和

FTIR对薄膜表面的物相成分及化学组成进行了分析,结果表明薄膜表面分布着大量被乙烯基疏水基团修饰的SiO₂纳米粒子突起结构, SiO₂纳米颗粒形成的粗糙结构以及乙烯基基团的低表面能共同作用导致木材由亲水性向超疏水性转变,与水滴的接触角达到150.6°。

参考文献

- [1] Hsieh Chien-Te, Chang Bi-Sheng, Lin Jia-Yi. Improvement of water and oil repellency on wood substrates by using fluorinated silica nanocoating [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(18): 7997-8002.
- [2] Roach Paul, Shirtcliffe Neil J, Newton Michael I. Progress in superhydrophobic surface development [J]. Soft Matter, 2008, 4(2): 224-240.
- [3] 赵宁, 卢晓英, 张晓艳, 等. 超疏水表面的研究进展[J]. 化学进展, 2007, 19(6): 860-871.
- [4] Wang Chengyu, Piao Cheng, Lucas Cran. Synthesis and characterization of superhydrophobic wood surfaces [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(3): 1667-1672.
- [5] Liu Changyu, Wang Shuliang, Shi Junyou, et al. Fabrication of superhydrophobic wood surfaces via a solution-immersion process [J]. Applied Surface Science, 2011, 258(2): 761-765.
- [6] Sun Qingfeng, Lu Yun, Liu Yixing. Growth of hydrophobic TiO₂ on wood surface using a hydrothermal method [J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(24): 7706-7712.
- [7] Hong Jung-Kyun, Kim Hong-Ryul, Park Hyung-Ho. The effect of sol viscosity on the sol-gel derived low density SiO₂ xerogel film for intermetal dielectric application [J]. Thin Solid Films, 1998, 332(1/2): 449-454.
- [8] Parrill T M. Transmission infrared study of acid-catalyzed sol-gel silica coatings during room ambient drying [J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(8): 2230-2239.
- [9] Fan Youhua, Li Changzhu, Chen Zejun, et al. Study on fabrication of the superhydrophobic sol-gel films based on copper wafer and its anti-corrosive properties [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(17): 6531-6536.
- [10] Liang Jin, Hu Yunchu, Fan Youhua, et al. Formation of superhydrophobic cerium oxide surfaces on aluminum substrate and its corrosion resistance properties [J]. Surface and Interface Analysis, 2013, 45(8): 1211-1216.

Preparation of superhydrophobic wood by an in situ sol-gel process

Liang Jin, Wu Yiqiang, Liu Ming

(College of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

[Abstract] Superhydrophobic wood was prepared by an in situ sol-gel process. The wood surface was covered by a thin layer of nanostructured superhydrophobic film, and the contact angle of water droplet on the wood surface reached 150.6° . The phase composition, surface morphology and chemical groups of the superhydrophobic wood sample were observed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), respectively. The results revealed that the rough surface with nanoscale projections combined with hydrophobic vinyl groups on the surface contribute to the superhydrophobic property of the wood surface.

[Key words] wood; superhydrophobic; sol-gel; nanoscale