

一种提高超疏水木材机械稳定性的方法

王成毓, 刘 峰

(东北林业大学生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150040)

[摘要] 超疏水表面稳定性、耐久性的提升, 对于其是否能达到商业应用的要求有着至关重要的作用。本文将聚乙烯醇(PVA)与二氧化硅(SiO_2)复合, 通过滴涂法在木材表面形成一层有机-无机复合薄膜, 之后对薄膜进行疏水改性, 制得了一种机械稳健性较好的超疏水木材。所制得的木材有很好的防水性、较低的滚动角和较好的机械稳定性。

[关键词] 超疏水; 机械稳定性; PVA/ SiO_2 ; 木材表面

[中图分类号] G633.8 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)04-0079-04

1 前言

固体表面的湿润性是固体材料的一种非常重要的物理性能, 其湿润性由固体表面的几何结构和化学组成控制。超疏水表面是一种与水的静态接触角大于 150° 且滚动角小于 5° 的表面^[1], 水滴在其表面容易滚动且能够将表面的灰尘等微小物体带走从而具备自清洁效果, 其在防水、防雾、润滑、微流体等领域具有广泛的应用前景^[2]。

一般而言, 构建超疏水表面有两种方法: 一是在疏水表面构建粗糙的微纳米结构; 二是在粗糙的微纳米结构表面修饰低表面能物质。构建超疏水表面的灵感来自荷叶和一些具备不寻常的超疏水、自净功能的物种。荷叶表面具有一种天然的二维等级粗糙结构, 水在这种表面能形成一个球状的水滴, 致使水滴跟表面的接触面积和粘结力明显减小。近年来, 越来越多的研究者开始致力于超疏水表面的研究, 出现了不同的方法被用来构建超疏水表面, 如化学刻蚀法、化学蒸汽沉积法、溶胶-凝胶法、电化学沉积法等。

本实验研究了一种在木材基底表面, 使用聚乙烯醇(PVA)和二氧化硅(SiO_2)粒子制作复合杂化材料涂层, 经过十八烷基三氯硅烷(OTS)改性后所得的超疏水表面, 其静态接触角达到 159° , 滚动角小于 5° , 达到了超疏水性。该方法工艺操作简单, 成本较低, 所制得的超疏水表面的疏水性能优异。

本文对所制备的超疏水木材表面的机械稳定性进行了测试。利用摩擦实验检测超疏水涂层的机械稳定性, 结果表明, 与其他方法制备超疏水木材相比, 本实验方法制得的超疏水木材有较好的机械稳定性。

2 实验部分

2.1 实验原料

正硅酸乙酯(TEOS): 分析纯, 天津市化学试剂三厂。PVA: 聚合度1700, 98%~99%, 分析纯, 大庆石油化工总厂。氨水: 25%, 分析纯, 天津市凯通化学试剂有限公司。无水乙醇, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂。OTS: 分析纯, 新西兰。去离子水:

[收稿日期] 2013-12-01

[作者简介] 王成毓, 1978年出生, 女, 辽宁本溪市人, 副教授, 主要从事超疏水材料的研究工作; E-mail: wangcy@nefu.edu.cn

自制。杨木(20 mm×10 mm×5 mm)。

2.2 实验方法

二氧化硅的制备:将10 mL正硅酸乙酯(TEOS)、10 mL氨水与100 mL无水乙醇混合,磁力搅拌12 h,再静置、沉化12 h,置于离心机中离心分离,置于50 ℃烘箱干燥12 h得到约2.5 g二氧化硅。将4 g PVA置于90 ℃的热水100 mL中溶解,磁力搅拌2 h,充分溶解后,冷却至室温备用。称2.4 g二氧化硅粉末,溶解于制得的50 mL PVA溶液中超声分散2 h,在室温条件下,磁力搅拌1 h,得到均匀的PVA/SiO₂混合溶液,量取0.5 mL混合液滴于20 mm×10 mm×5 mm木片上,铺展,室温下干燥12 h。将所得木块浸泡于2.0%的OTS正己烷改性液中,50 ℃下改性2 h后取出,置于室温下,干燥,即得到超疏水木材。

2.3 样品的测试与表征

木材表面的超疏水性能通过水的接触角(CA)测量仪测量,测量过程中取木材表面任意五点测量其接触角值,得到的平均值为其接触角大小。木材表面超疏水薄膜的微观结构通过扫描电子显微镜

(SEM)。机械性能的测试通过摩擦实验来进行对比和检验。

3 结果与讨论

3.1 PVA/SiO₂超疏水木材表面的微观形貌

图1分别为原始杨木表面、涂覆有PVA/SiO₂复合杂化材料的木材表面的低倍与高倍的扫描电子显微镜图。其中,图1a为原木材的SEM图,由图可知原木材具有非均相且粗糙的表面。图1b和图1c为PVA/SiO₂杂化材料涂覆于木材表面的SEM图,其中木材表面与PVA/SiO₂杂化材料通过双方表面所含有的羟基连接,以此在保证超疏水性能的条件上达到一定的稳定性。图1c清晰地表现出PVA/SiO₂的微观形貌为“花瓣状”结构,其尺寸呈随机分布,“花瓣”的宽度范围为2~5 μm,其厚度为30 nm。PVA/SiO₂复合材料的覆盖为木材表面提供了很多空腔,这些空腔大大增加了木材表面的粗糙度,并且可以形成空气垫结构,以此达到超疏水的要求。

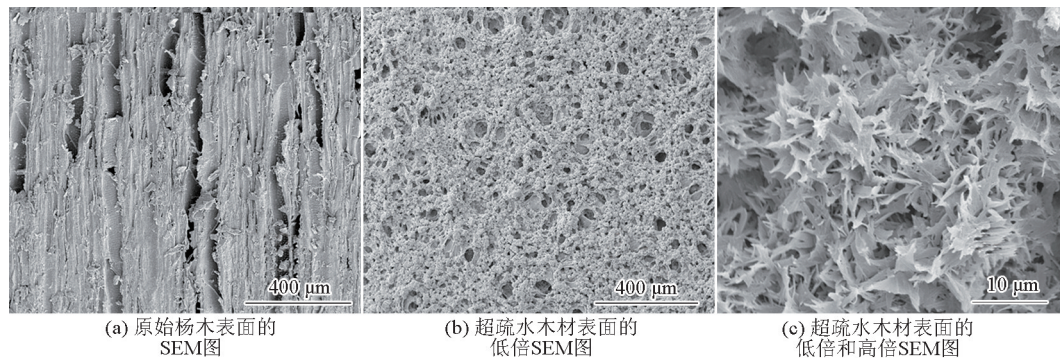


图1 扫描电子显微镜图

Fig.1 SEM images

3.2 超疏水木材表面的浸润性

接触角是衡量表面润湿性的重要标准。图2为水滴在木材表面的接触角图。图2a表明,原始木材的接触角为69°,是一种亲水性材料。由图2b可知,当原始杨木表面被OTS改性之后,接触角有一定增大,达到122°。相反,由图2c可知,当木材表面覆盖有PVA/SiO₂杂化材料图层时接触角几乎为0°。由图2d可知,当这种杂化材料被OTS改性后,木材表现出了超疏水性能,接触角达到了159°。这种复合杂化材料的微观结构具有很大的粗糙度,这种结构可以使较多的

空气被包含于表面的空隙中,形成空气垫,因此材料可以达到超疏水性能要求。

3.3 超疏水表面的摩擦实验

为了测定超疏水表面的耐磨性能,使用了如图3a所示的测试方法。其中试纸作为摩擦表面,与木块的超疏水表面相接触。木块的表面放置一个100 g的重物,在恒定外力的作用下拖动25 cm。为了检验所制得的超疏水木材的机械稳定性,将本实验制得的超疏水木材与课题组之前制备的超疏水木材^[3]进行了同样的摩擦实验。

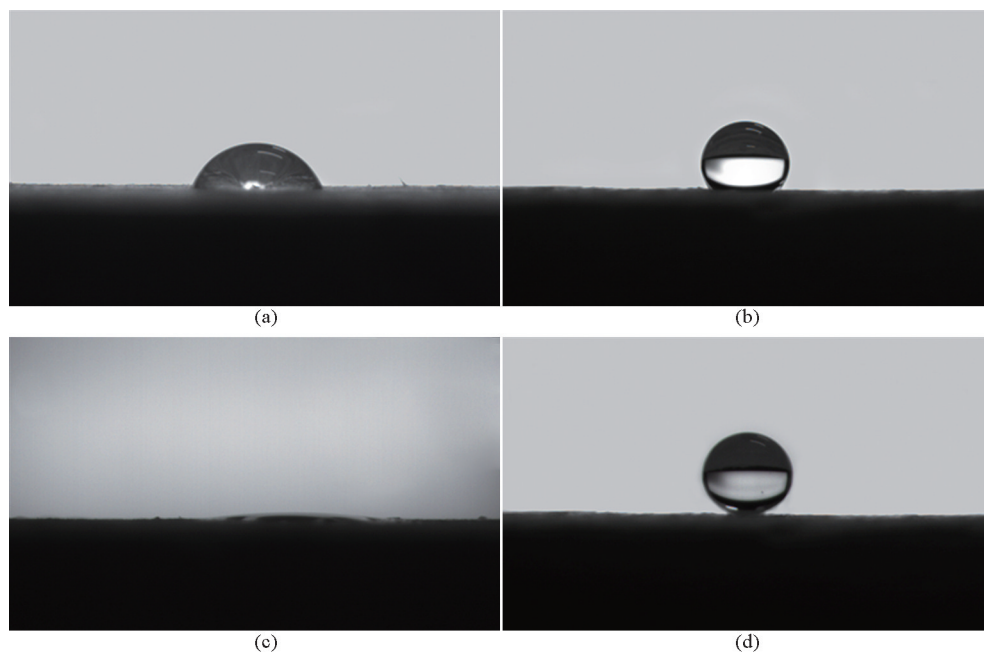


图2 水滴在不同木材表面的接触角图

Fig.2 Images of water droplets on different surfaces

注: (a)水滴在原始杨木表面; (b)水滴在经过OTS改性的杨木原木表面; (c)水滴在涂覆有PVA/SiO₂复合杂化材料的杨木原木表面; (d)水滴在涂覆有PVA/SiO₂复合杂化材料并且经过OTS改性处理的杨木原木表面

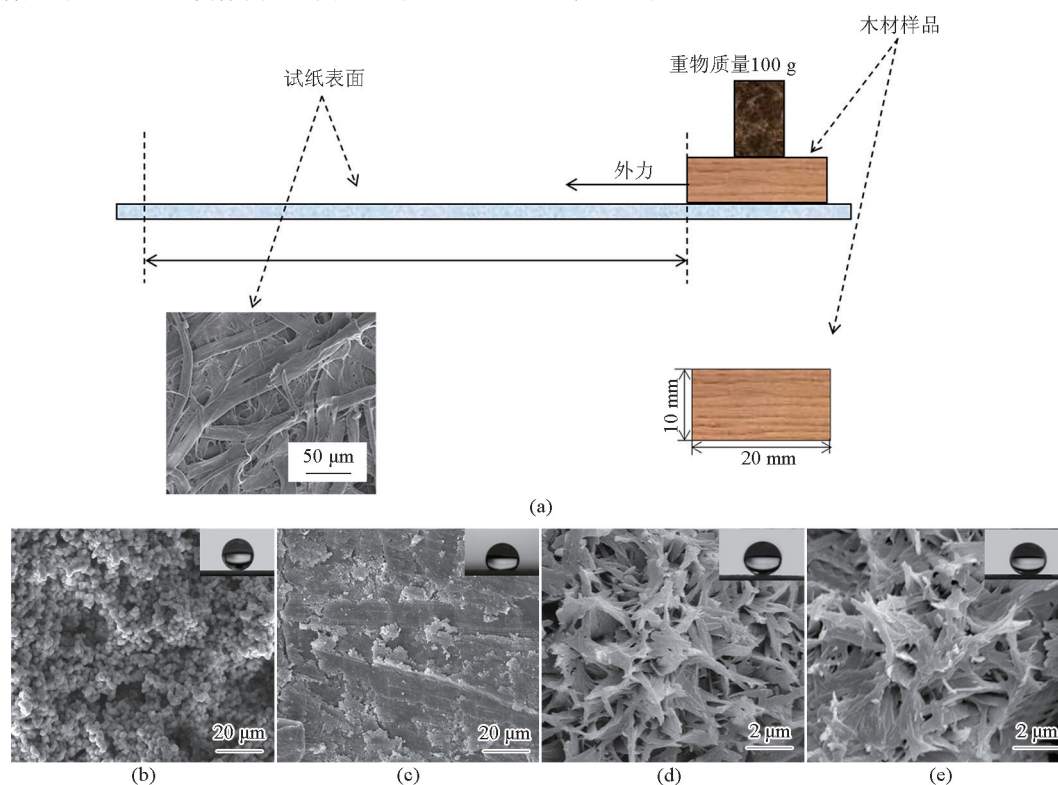


图3 检验超疏水木材表面机械性能的摩擦实验示意图以及SiO₂-木材、PVA/SiO₂-木材超疏水木材摩擦实验前超疏水表面的SEM图

Fig.3 Schematic of the abrasion test invoked to evaluate robustness on a superhydrophobic wood surface, and SEM image of the surface morphology of the filter paper surface for SiO₂-wood and PVA/SiO₂-wood

注: (b)和(c)分别为磨损前和磨损后试纸上SiO₂-木材表面的扫描电子显微镜图(25 cm磨损长度); (d)和(e)分别为磨损前和磨损后试纸上PVA/SiO₂-木材表面的扫描电子显微镜图

之前课题组制备的超疏水木材表面经过摩擦实验之后接触角有较明显的变化,并且通过扫描电子显微镜观察到其表面的微观形貌如图3b和图3c所示。经摩擦实验拖动25 cm后,超疏水木材 SiO_2 的粗糙结构基本被摩擦掉,其表面形貌产生了巨大的变化,表面的微观结构发生了巨大的变化。显而易见的是,这种表面并没有达到足够的机械稳定性以保持超疏水性能。

由图3d和图3e可知,本实验制得的超疏水木材表面,经过摩擦实验后,表面形貌和接触角均未发生明显的变化,说明所制得的超疏水木材较之前制备的超疏水木材有很明显的提升。

4 结语

在提高木材超疏水表面的机械稳定性的基础上,本课题研究了一种简单高效的在木材表面通过涂覆制备PVA/ SiO_2 复合杂化超疏水涂层的方法,并以此达到超疏水的性能要求。在PVA中掺杂 SiO_2 颗粒,在OTS的改性下达到超疏水。本实验中,简

单地涂覆即可使木材获得超疏水的性能,具有很高的商业应用价值。 SiO_2 粒子的加入对于增加复合杂化材料超疏水表面的机械稳定性具有很重要的价值,这一强化效果归因于 SiO_2 作为固态的塑化剂强化化学键合以及机械性能。木材超疏水表面稳定性已经进行了许多类似的摩擦实验,经过以上的实验证明,PVA/ SiO_2 复合杂化材料所制得的超疏水表面具有更好的机械性能,在木材工业中具有较好的商业价值。

参考文献

- [1] Budunoglu H Y, Yildirim A, Guler M O, et al. Highly transparent, flexible, and thermally stable superhydrophobic ORMOSIL aerogel thin films [J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3: 539–545.
- [2] Qiu Ri, Wang Peng, Zhang Dun, et al. One-step preparation of hierarchical cobalt structure with inborn superhydrophobic effect [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 377(1): 144–149.
- [3] Wang Shuliang, Liu Changyu, Liu Guochao, et al. Fabrication of superhydrophobic wood surface by a sol-gel process [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 258: 806–810.

A method for improve the mechanical robustness of the superhydrophobic wood

Wang Chengyu, Liu Feng

(Key Laboratory of Bio-based Material Science and Technology, Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

[Abstract] Improvement of the robustness of superhydrophobic surface is crucial for the purpose of achieving commercial applications of these surfaces in such various areas as self-cleaning, water repellency and corrosion resistance. We have investigated a fabrication of polyvinyl alcohol (PVA)/silica (SiO_2) composite polymer coating on wooden substrates with super repellency toward water, low sliding angles, low contact angle hysteresis, and relatively better mechanical robustness.

[Key words] superhydrophobic; mechanical robustness; PVA/ SiO_2 ; wood surface