

超疏水 SiO₂/PS 薄膜于木材表面的构建

张 明,王成毓

(东北林业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

[摘要] 通过溶胶-凝胶法一步合成疏水性且具备独特形貌的二氧化硅粒子,联合聚苯乙烯以滴涂的方式于木材表面仿生合成了稳定性超疏水薄膜。经处理后的木材表面与水的静态接触角为 153°,滚动角小于 5°。通过扫描电子显微镜照片观察到该复合涂层拥有微米/亚微米的二维等级粗糙结构,该结构协同低表面能物质共同决定超疏水性木材的成功制得。此外,进一步研究了超疏水性木材表面的稳定性和耐久性。结果表明,该超疏水性木材于水、腐蚀性液体(酸液/碱液)、常见有机溶剂中以及一些常见条件下仍保留超疏水特性,为未来木材材料的应用领域扩展提供了有利条件。

[关键词] 超疏水;木材表面;滴涂法;复合薄膜

[中图分类号] TB383 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)04-0083-04

1 前言

近年来,受“荷叶效应”的影响,接触角大于 150°,滚动角小于 10°的超疏水表面已经引起了人们在基础研究和实际应用方面广泛的关注。而固体表面的可湿性是一项非常重要的物理性能,由表面粗糙度和化学组成共同决定。基于这点,研究人员利用了以下两个途径来构建超疏水表面:一是在疏水材料表面构建一定程度的粗糙度;二是在粗糙表面修饰低表面能物质。迄今为止,大量的方法已被用来构建超疏水表面,如溶胶-凝胶法^[1],溶液浸泡法^[2],相位分离过程^[3],化学蒸汽沉积法^[4],层层自组装^[5]等等。然而,基于研究人员在超疏水表面领域所做的大量研究工作,用于构建超疏水表面的基质材料大多选用金属、聚合物、金属氧化物及复合材,仅有较少的文献报道了超疏水木材表面的构建。基于此,本实验将通过滴涂聚苯乙烯和亚微米二氧化硅粒子的混合液制得超疏水性的木材表面,并进

一步讨论二氧化硅粒子含量对木材表面疏水性能的影响。

2 实验部分

2.1 实验原料

聚苯乙烯、正硅酸乙酯、氨水、乙醇、十八烷基三氯硅烷、四氢呋喃、去离子水、杨木片(尺寸:4 cm×4 cm)。

2.2 实验步骤

改性二氧化硅粒子的制备:将正硅酸乙酯、氨水,十八烷基三氯硅烷加入到无水乙醇中;将该混合液常温磁力搅拌均匀,静置陈化;把得到的凝胶通过无水乙醇纯化,并干燥。

超疏水木材表面的合成过程为:将聚苯乙烯分散于四氢呋喃,然后将改性二氧化硅加入到聚合物溶液中,待分散均匀后,将得到的改性 SiO₂/PS 混合溶液滴涂于木材表面,干燥,制备得到超疏水性木材表面(如图 1 所示)。

[收稿日期] 2013-12-06

[作者简介] 王成毓,1978 年出生,女,黑龙江哈尔滨市人,教授,研究方向为超疏水性生物材料的研究与开发;

E-mail:wangcy@nefu.edu.cn

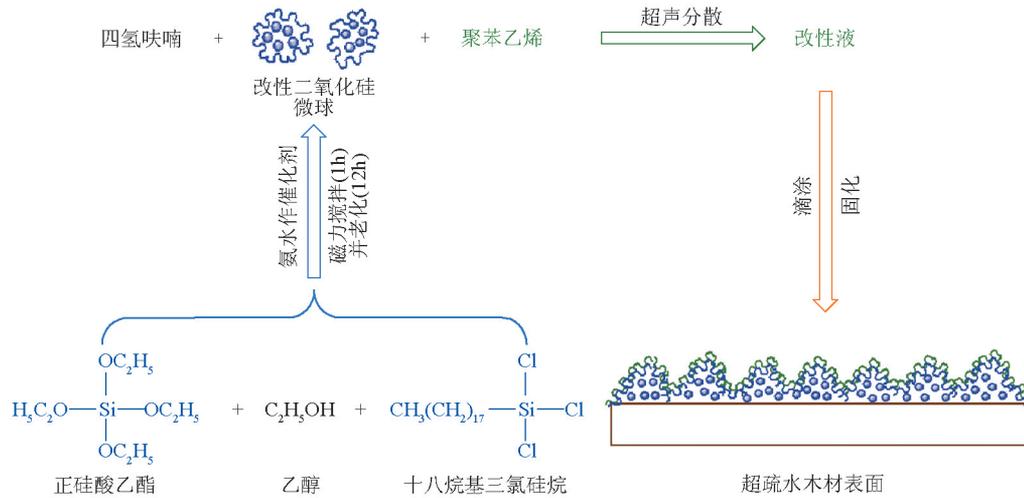


图1 超疏水性木材表面的制备流程图

Fig.1 Schematic illustration for the fabrication of superhydrophobic wood surface

3 性能表征

扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta 200)、傅里叶红外光谱仪(FTIR, Magna-IR560, 尼高力仪器公司)、X射线衍射仪(XPS, K-Alpha, 赛默飞世尔科技公司)和接触角测量仪(JC2000C, 上海中晨数字技术设备有限公司)。

4 实验结果及分析

4.1 表面形貌分析

图2代表了原始杨木表面以及改性二氧化硅/聚苯乙烯涂层的低放大倍数和高放大倍数下的扫

描电子显微镜图片。从图2a可以看出,杨木是一类不均相异质多孔材料,组织中管胞平行于轴线方向,其宽度在40~60 μm 。通过接触角测量发现,原始木材表面是亲水的,其接触角大小为66°。从图2b可以观察发现,木材表面被改性二氧化硅/聚苯乙烯复合涂层一致均匀地覆盖,涂层表面零零散散地出现一些空隙或凹槽结构。图2c展现出大量的乳突状粒子随机地分布在木材表面,该粒子的尺寸大小在1~5 μm 。这些微米尺寸的乳突状粒子是由数个粒径大小为200~300 nm的亚微米级球状粒子构成,这种微米/亚微米的二维等级粗糙结构类似于荷叶表面的微观结构。

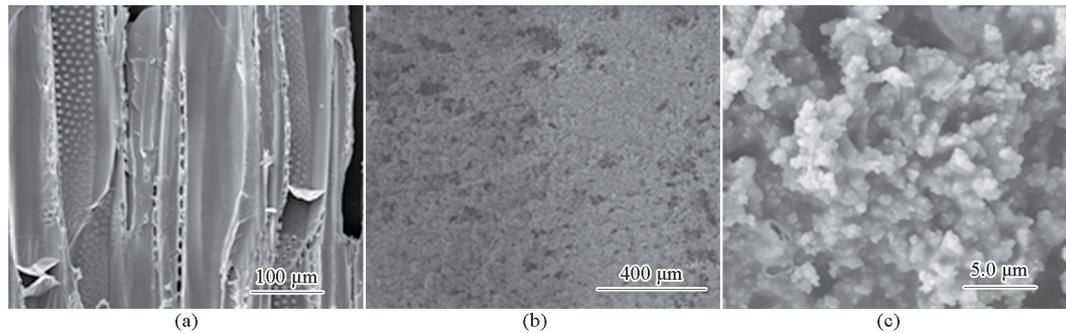


图2 扫描电镜图片:(a)未处理杨木片表面形貌;木片表面超疏水二氧化硅/聚苯乙烯复合涂层在(b)低放大倍数和(c)高放大倍数下的形貌

Fig.2 SEM images of (a) pristine poplar wood surface and the one covered with modified silica/polystyrene composite coatings at (b) low and (c) high magnification

4.2 表面化学组成分析

图3代表了改性二氧化硅粒子和超疏水复合涂层在 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收光谱图。在高频区,两组样品同时在 $2\,917\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 处显示出了吸收峰,该峰分别归属于C—H的非对称和对称伸缩振动,这表明疏水的长链烷基在超疏水涂层上的存在。在低频区, $1\,060\sim 1\,050\text{ cm}^{-1}$ 和 $800\sim 790\text{ cm}^{-1}$ 分别对应于Si—O—Si的反对称和对称伸缩振动。通过观察图3可以发现:在 $1\,452\text{ cm}^{-1}$ 和 696 cm^{-1} 处出现了两个新的吸收峰,它们属于聚苯乙烯中苯基的特征峰。总之,通过红外结果分析可以得到,二氧化硅粒子已被十八烷基三氯硅烷试剂成功改性,且该超疏水复合涂层是由改性二氧化硅粒子跟聚苯乙烯共同组成。

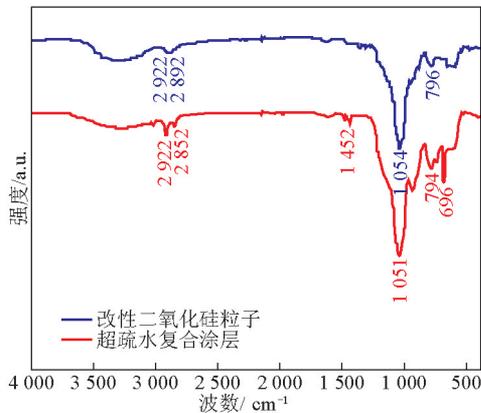


图3 FTIR图谱
Fig.3 FTIR spectra

4.3 稳定性测量

笔者等对木片表面超疏水复合涂层进行了稳定性和耐久性的测量。当把超疏水木片暴露在空气环境中3个月时,表面的接触角大小几乎没有什么变化,这表明试样具有良好的空气稳定性。另外,笔者等发现超疏水复合涂层具有很好的抗酸抗碱性能。在pH从0到14的范围内,水的接触角都在 140° 以上。这一结果对于具有超疏水性的工程聚合物涂层在宽广的pH范围内的使用具有实际的应用价值。此外,还发现当超疏水涂层在水中、甲苯、乙醇、正己烷等溶剂中浸泡12h后,处理木片表面的接触角大小还维持在 150° 以上。XPS光谱见图4。

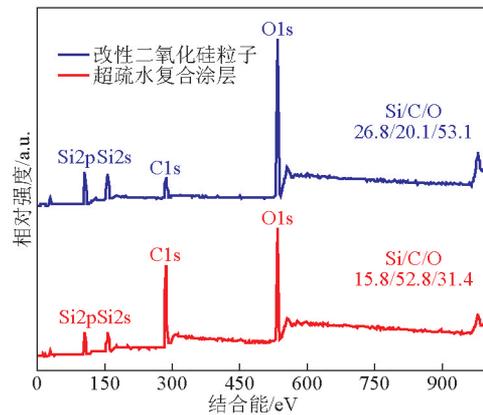


图4 XPS光谱
Fig.4 XPS spectra

5 结语

原始杨木片是一类亲水性的材料,与水的接触角为 66° 。然而,当木片表面经过超疏水处理后,其表面由原来的亲水性转变为了超疏水性。此外,制得的超疏水性木材具有良好的空气稳定性和抗酸抗碱性能,在水中或常见有机溶剂中同样具有很好的耐久性。进一步分析表明,二氧化硅微米/亚微米等级的粗糙结构与十八烷基三氯硅烷、聚苯乙烯低表面能的协同作用导致了木材表面的超疏水性能。而随着超疏水性木材表面的成功制备,具有自清洁、防水特性的木制品将会有着极大的潜在应用价值。

参考文献

- [1] Rao A V, Latthe S S, Nadargi D Y, et al. Preparation of MTMS based transparent superhydrophobic silica films by sol-gel method [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 332 (2): 484-490.
- [2] Wang S T, Feng L, Jiang L. One-step solution-immersion process for the fabrication of stable bionic superhydrophobic surfaces [J]. Advanced Materials, 2006, 18(6): 767-770.
- [3] Yuan Z Q, Chen H, Tang J X, et al. Facile method to fabricate stable superhydrophobic polystyrene surface by adding ethanol [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201 (16/17): 7138-7142.
- [4] Zheng Z R, Gu Z Y, Huo R T, et al. Superhydrophobicity of polyvinylidene fluoride membrane fabricated by chemical vapor deposition from solution [J]. Applied Surface Science, 2009, 255 (16): 7263-7267.
- [5] Yang H T, Deng Y L. Preparation and physical properties of superhydrophobic papers [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 325 (2): 588-593.

Fabrication of superhydrophobic SiO₂/PS coatings on wood surface

Zhang Ming, Wang Chengyu

(College of Materials Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

[Abstract] The silica particles with unique morphology and hydrophobicity have been synthesized via a one-step sol-gel process, which as well as polystyrene was employed in the bionic and stably superhydrophobic coatings with water contact angle of 153° and sliding angle less than 5° on wood surface by a drop-coating method. Scanning electron microscope (SEM) studies revealed that the composite coatings possess two dimensional hierarchical structures comprising of micron scale papilla and submicron scale granules. The synergistic effect of micron/submicron binary structure and low surface energy layer was responsible for the superhydrophobicity of wood surface. Moreover, the stability and durability of treated wood have been investigated as well, and the results showed that the product possesses superhydrophobic property in a wide extent, such as pure water, corrosive water under both acidic and basic conditions, some common organic solvents, which offers an opportunity to extend the range of practical applications for wood resources.

[Key words] superhydrophobic; wood surface; drop-coating method; composite coatings