

DOI: 10.12326/j.2096-9694.2020040

环氧亚麻油-棕榈蜡复合乳液的制备 及处理材的疏水性

王玉娇, 陈金宇, 彭尧, 王望, 曹金珍

(北京林业大学木质材料科学与应用教育部重点实验室, 北京 100083)



摘要: 为改善木材表面的疏水性能, 以环氧亚麻油与棕榈蜡制备的复合乳液用于青杨 (*Populus cathayana* Rehd.) 试样常压浸渍处理, 考察环氧亚麻油与棕榈蜡的配比及亲水亲油平衡值 (HLB 值) 对复合乳液稳定性和粒径的影响, 并评价复合乳液处理材的疏水性。结果表明, 当环氧亚麻油/棕榈蜡配比为 3: 7、复合乳液的 HLB 值为 17.0 时, 复合乳液的平均粒径为 223.5 nm, 离心稳定性达 1 级; 处理材横切面与弦切面 30 s 内的接触角达到 119.2° 和 105.8°, 流失率为 6.1%, 对提高木材表面疏水性能具有实际应用意义。

关键词: 木材表面疏水; 环氧亚麻油; 棕榈蜡; 复合乳液; 离心稳定性; 抗水流失性

中图分类号: S781.61; S785 文献标识码: A 文章编号: 2096-9694 (2021) 01-0030-06

Study on Preparation of Epoxidized Linseed Oil/Carnauba Wax Compound Emulsion and the Hydrophobicity of Treated Poplar Wood

WANG Yu-jiao, CHEN Jin-yu, PENG Yao, WANG Wang, CAO Jin-zhen

(Key Laboratory of Wooden Material Science and Application, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to improve the hydrophobic property of wood surfaces, epoxidized linseed oil and carnauba wax were used to prepare a compound emulsion to impregnate Poplar (*Populus cathayana* Rehd.) samples at atmospheric pressure. The effects of ratio of oil to wax and surfactant hydrophile-lipophile balance (HLB) value on the stability and particle size of compound emulsion were investigated; the hydrophobicity of wood was evaluated simultaneously. The results showed that when the HLB value was 17.0 and epoxidized linseed oil to carnauba wax ratio was 3: 7, average particle size was 223.5 nm and centrifugal stability reached level 1. The contact angles on both cross and tangential sections of treated wood after 30 s reached 119.2° and 105.8° respectively; the leaching rate was 6.1%, which displayed significant improvement of the surface hydrophobic property of wood.

Key words: wood surface hydrophobic; epoxidized linseed oil; carnauba wax; compound emulsion; centrifugal stability; leaching resistance

收稿日期: 2020-03-18; 修改日期: 2020-05-17

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目“基于复合乳液相分离的木材内蒙脱土杂化植物油/蜡双层疏水屏障的形成机制与调控”(31600452)。

作者简介: 王玉娇 (1996—), 女, 硕士研究生。Email: wyj1996@bjfu.edu.cn

通讯作者: 王望, 男, 讲师。Email: wangwang_1987@bjfu.edu.cn

木材因具有多孔性结构并且富含亲水性基团, 极易受水分的影响而发生干缩湿胀, 进而导致木材出现开裂、变形等缺陷。通过对木材进行表面疏水化处理可减弱木材与水分之间的相互作用, 主要思路是在木材表面构建粗糙结构或降低表面自由能。

亚麻油和棕榈蜡作为来自植物的绿色环保工业

原料均可用于木材的表面疏水化处理。亚麻油是油漆、清漆的组成成分，常用于家具表面涂饰^[1]，但直接涂饰木材时干燥速度慢、油耗量大，处理材接触角较低^[2]，疏水效果有限。棕榈蜡颗粒涂饰木材可增加表面粗糙度，增大接触角^[2]，但存在凝固速度快等问题。因此二者单独用于木材疏水化处理，均具有一定局限性。环氧化改性后的亚麻油仍保有疏水性，其在酸或碱催化下，环氧乙烷基团开环与木材形成化学结合^[3-4]；环氧亚麻油制备成乳液后体系黏度降低，实现了更好的渗透性^[5]，但接触角较低的问题仍然存在。棕榈蜡分散在溶剂中得到的蜡乳液粒径小、稳定、渗透性好^[6]。为进一步降低木材表面自由能，可考虑将二者结合，在木材表面形成油膜的同时构建蜡凸起结构。目前，将二者制备成复合乳液并用于木材疏水处理的研究鲜有报道。

因此，本研究制备环氧亚麻油/棕榈蜡复合乳液，并对木材进行表面处理，探究环氧亚麻油/棕榈蜡配比与亲水亲油平衡值（Hydrophile-Lipophile Balance, HLB）对复合乳液性能及疏水效果的影响，旨在为木材疏水处理提供新方法。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 木材试件

青杨（*Populus cathayana* Rehd.）采自辽宁省，尺寸为20 mm×20 mm×20 mm（T×R×L），绝干密度为0.472 g/cm³。

2) 化学试剂

① 疏水剂：I. 亚麻油，熔点-16~25℃，碘值160 g/100 g；II. 巴西棕榈蜡，熔点81~86℃；

② 非离子型表面活性剂：I. 烷基酚聚氧乙烯醚40（APE-40），HLB=17.8；II. 烷基酚聚氧乙烯醚4（APE-4），HLB=8.9。均为化学纯。

③ 其他试剂：过氧化氢，甲酸，冰醋酸，氯化钠。均为分析纯，外购。

1.2 试验仪器

RE-52A 真空旋转蒸发仪，JBQ-D1355 手持高速搅拌器，GYB40-10S 高压均质机，Zeta Nano C 纳米粒度和 ZATA 电位分析仪，LD5-10 台式低速离心机，SL200KS 接触角测量仪，场发射扫描电子显微镜（JSM-7001F）。

1.3 试验方法

1.3.1 复合乳液制备

1) 亚麻油环氧化：环氧亚麻油开环可与木材进行化学结合。将一定量的亚麻油于30℃恒温水浴中，边搅拌边滴加过氧化氢与甲酸混合溶液（质量比20:3）。升温至52℃，自滴入开始计时5 h后结束。反应产物用饱和NaCl溶液清洗3次，在90℃环境下旋转蒸发30 min。

碘值表示100 g植物油中与碳碳双键反应的碘含量，碘值越小，表明碳碳双键越少，说明反应充分，产物环氧值高^[7]。参照GB/T 5532—2008《动植物油脂碘值的测定》^[8]，亚麻油原料的碘值为160.0 g/100 g，自制环氧亚麻油碘值降为8.2 g/100 g，可达增塑剂标准（碘值<10）。

2) 配制不同HLB值的复合乳液体系：根据预实验结果，复合乳液中疏水剂、两种非离子型表面活性剂的质量分数分别为35%和5%。依此设置两种疏水剂：环氧亚麻油（epoxidized linseed oil, EL）和棕榈蜡（carnauba wax, CW）的配比（油蜡比）列于表1。对于各油蜡比实验组，根据APE-40与APE-4的HLB值计算二者含量，配制出HLB值梯度为：14.5、15.0、15.5、16.0、16.5、17.0、17.5的复合乳液体系，两种表面活性剂的用量列于表2。

表1 不同乳液配比

Tab.1 Test groups with different ratios of EL/CW contents			
样品组别	m (EL):m (CW)	EL 质量分数/%	CW 质量分数/%
对照组	-	-	-
EL	单一环氧亚麻油	35	-
CW	单一棕榈蜡	-	35
E3C7	3: 7	10.5	24.5
E5C5	5: 5	17.5	17.5
E7C3	7: 3	24.5	10.5

质量分数以乳液总量为基准。

表2 两种表面活性剂用量

Tab.2 Test groups with different APE-40/APE-4 contents							
HLB	14.5	15.0	15.5	16.0	16.5	17.0	17.5
APE-40 质量分数/%	3.15	3.43	3.71	3.99	4.27	4.55	4.83
APE-4 质量分数/%	1.85	1.57	1.29	1.01	0.73	0.45	0.17

APE-40与APE-4质量分数以乳液总量为基准。

按表1和表2比例称取环氧亚麻油EL、棕榈蜡CW、两种非离子型表面活性剂于电炉上的加热烧杯

中,待全部固体熔化后,加入100℃去离子水。初乳化处理5 min后导入高压均质机中均质2次(压力50 MPa,每次5 min),导出后冷却。

1.3.2 疏水处理

1) 加入去离子水,将复合乳液稀释至固体含量10%;

2) 将青杨试件置于80℃烘箱内烘干至恒重后,用复合乳液常温浸泡试件2 h,气干;

3) 置于70℃烘箱中在酸氛围中固化处理8天,每块试件冰醋酸用量19 mL。

按式1计算试件浸泡处理后的增重率(WPG):

$$\text{WPG} = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 —处理前试件的绝干质量, g; m_1 —处理后试件的绝干质量, g。

1.4 性能检测和结构表征

1.4.1 复合乳液性能

1) 乳液粒径 将复合乳液稀释至固体含量4%,使用激光粒度仪检测。重复3次,取平均值。

2) 离心稳定性 参照GB/T 11543—2008《表面活性剂中、高粘度乳液的特性测试及其乳化能力的评价方法》^[9]评价:1级—良好的均匀性;2级—初步可见稠度不均;3级—向不均匀清晰转化;4级—初步可见相的分离;5级—明显可见相的分离;6级—两相完全分离。

1.4.2 处理材性能

1) 微观结构表征 在试件弦切面切取5 mm(T)×5 mm(L)×1 mm(R)切片,用场发射扫描电子显微镜(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM)观察试件结构。

2) 表面疏水性 使用接触角测量仪,采用静态坐滴法,测试试件横切面和弦切面的接触角。以去离子水为测试液体,液滴大小为4 μL,测试时间为30 s,每隔1 s拍摄一张静态照片。重复测试6次,取平均值。

3) 抗水流失性 参照AWPA E11—06 “Standard Method of Determining the Leachability of Wood Preservatives”^[10],将试件置于300 mL去离子水中,并用保鲜膜封口,置于磁力搅拌上不断搅拌,持续流失14天,称量流失后的绝干质量 m_2 。每组重复测试6个,取平均值。按式2计算处理材中疏水剂的流失率(L)。

$$L = (m_1 - m_2) / (m_1 - m_0) \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_2 —试件流失试验后的绝干质量, g。

2 结果与讨论

2.1 复合乳液性能

复合乳液粒径是其处理木材的重要指标之一,乳液的粒径越小,浸渍处理木材的渗透性越好。图1为各组复合乳液离心前后的粒径随其HLB值变化的情况。

阔叶树材导管、木纤维等结构孔径均大于1 μm^[11]。由图1可知,整体而言,复合乳液粒径普遍小于250 nm,远小于阔叶树材微观孔径,有利于渗透进入木材内部的孔隙结构,从而达到预期的处理效果。EL组乳液(图1a)粒径随HLB值增加整体减小,但离心后在HLB值17.0处出现转折,这表明当HLB值过高时,表面活性剂亲水性过高,亲油性不足,对环氧亚麻油的附着力减弱。CW组(图1b)在HLB为15.5与17.0处表现出较好的亲水亲油性,E5C5组(图1d)在HLB值为16.0与17.0处表现出较好的亲水亲油性。而当HLB=17.0时,E7C3(图1e)与E3C7(图1c)两组粒径均小于250 nm。

在实际生产应用中,乳液的稳定性是其质量不可忽略的重要因素。乳液离心前后的粒径测试结果见表3。

表3 复合乳液粒径平均值(HLB=17.0)

Tab.3 Average particle size of compound emulsions (HLB=17.0)

乳液编组	离心前粒径/nm	离心后粒径/nm	稳定性等级
EL	192.0	188.3	1
CW	221.6	217.3	1
E3C7	223.5	215.0	1
E5C5	210.0	215.7	1
E7C3	200.2	208.0	1

由表3结果可知,复合乳液离心前后的粒径变化不大,均小于250 nm,表现出良好的均匀性。通过直观观察,经过高速离心后,各组复合乳液均未出现分层、颗粒析出而导致的沉淀和凝固等不稳定现象,表观形貌整体上无明显变化。可判断离心稳定性为1级。

综合上述实验结果,当五组复合乳液HLB值为17.0时,离心前后的粒径分布在180~230 nm之间,利于在木材表面均匀分布。

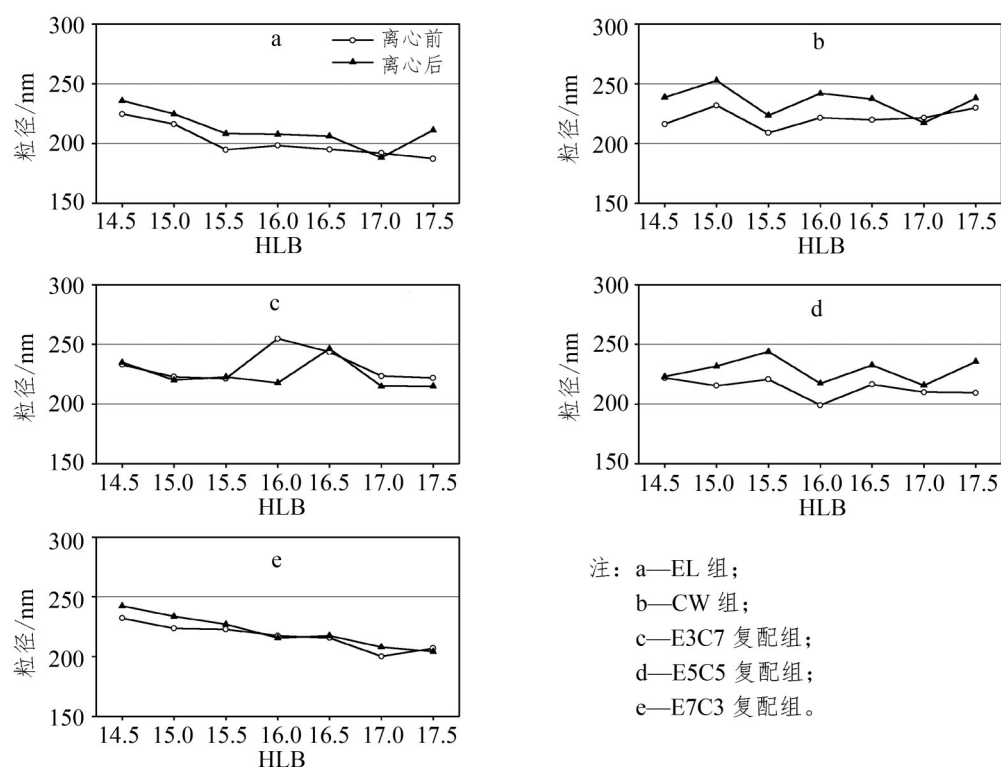


图1 复合乳液粒径分布

Fig.1 Particle size distribution of compound emulsions

2.2 处理材性能

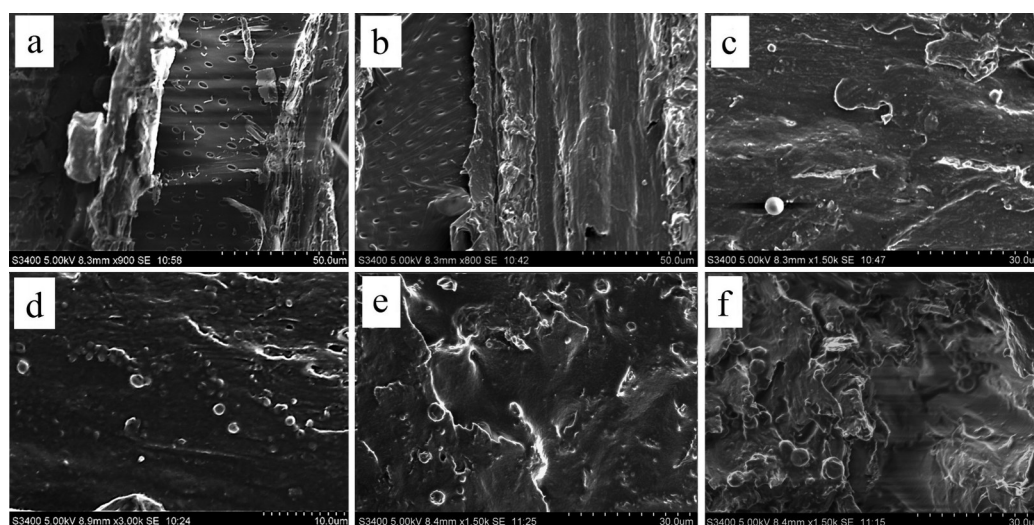
2.2.1 处理材表面微观特征

将HLB值固定为17.0, 采用不同油蜡比配制复合乳液, 进行木材表面处理。各组乳液处理木材的弦切面微观结构, 如图2所示。

对照组试件(图2a)表面不做任何处理, 可见

圆锯片切碎的木材组织依旧棱角分明, 导管壁上的纹孔清晰可见。

而经过乳液处理的木材表面几乎看不到棱角分明的破碎组织, 附着在木材表面的乳液在水分蒸发破乳后, 在木材表面形成一定厚度的膜层和颗粒凸起结构。



a. 对照组; b. EL 组; c. CW 组; d. E3C7 复配组; e. E5C5 复配组; f. E7C3 复配组

图2 试件的场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)图片

Fig.2 The field emission scanning electron microscope (FE-SEM) images of samples

单一环氧亚麻油乳液表面处理材(图2b)的部分纹孔被油膜覆盖,且细胞腔内油膜连续平整,被油膜覆盖的破碎组织表面更平滑;单一棕榈蜡乳液表面处理材(图2c),可以观察到大量蜡的球状颗粒,这是因为固化温度(70℃)低于棕榈蜡的熔点(80~86℃),未经熔化的棕榈蜡不能在木材表面铺展以形成均匀连续的蜡膜,而是自然破乳后,在木材表面形成大量球状的颗粒结构,从而构造出凸起结构。

经复合乳液处理的木材(图2d~2f),表面同时具有膜层与颗粒凸起结构。处理材表面被油膜均匀覆盖后,堵塞了水分的输送通道,且表面存在蜡状颗粒结构,为表面处理材的疏水性提供了结构上的支持。

2.2.2 处理材的疏水效果

各组复合乳液处理材的增重率测试结果列于表4。由表4可知,经不同油蜡比的复合乳液处理后,各组试材的增重率相近。这是由于各组复合乳液的粒径远远小于木材的细胞孔径,对渗透效果影响差别不大。

表4 各组乳液处理材的增重率与流失率

Tab.4 Weight percent gain and leaching rate of treated wood samples

组别	平均粒径/nm	增重率/%	流失率/%
EL	192.0	3.32 (0.37)	27.2
CW	221.6	4.42 (0.68)	7.4
E3C7	223.5	3.71 (0.68)	6.1
E5C5	210.0	3.19 (0.58)	17.3
E7C3	200.2	3.91 (0.36)	23.2

未处理材与处理试材横切面与弦切面的接触角在30 s内的变化情况,如图3所示。

横切面:未处理材初始接触角为103.3°。随着时间的变化,水滴在木材表面润湿并渗入内部,22 s后完全渗入木材。EL乳液表面处理材初始接触角仅为82.7°,疏水效果甚至不及未处理材。CW乳液处理材的接触角最大,为138.7°,30 s后为121.5°,可能是因为棕榈蜡表面自由能较低,且可以在木材表面构造出一定的凸起结构,从而使得木材的疏水效果更好。3组复合乳液处理材的接触角由大到小依次为:E3C7>E5C5>E7C3,其中效果最好的E3C7组,初始接触角可达134.7°,30 s后还保持在119.2°。

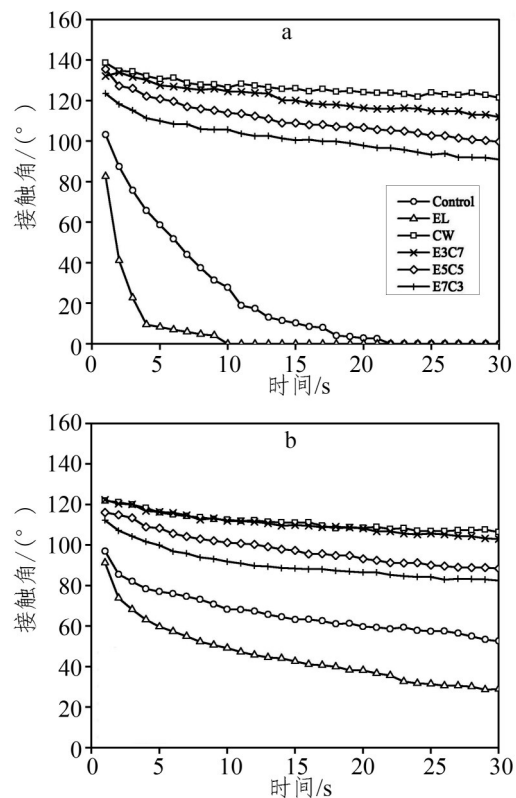


图3 处理材横切面(a)和弦切面(b)的接触角随时间变化
Fig.3 Changes of contact angle as a function of time on cross (a) and tangential (b) sections

弦切面:接触角的变化趋势与横切面相似,30 s后的接触角由大到小依次为: CW组>E3C7组>E5C5组>E7C3组>Control组>EL组,复合乳液组中疏水效果最好的也是E3C7组,初始接触角为125.4°,30 s后仍可达105.8°。

可见,复合乳液中CW的含量越高,处理青杨试件的接触角越大,疏水性越好。E3C7组处理材横切面与弦切面的初始接触角及30 s时的接触角可由图4直观观察。

2.2.3 处理材的抗水流失性

各组乳液处理试件的流失率亦列于表4。流失率越小,表明处理材的油膜和凸起结构遭到破坏的程度越小。

直观判断流失率由小到大依次为: E3C7组< CW组<E5C5组<E7C3组<EL组。当CW含量越高,流失率越小。E3C7组的流失率最小,仅为6.1%,略小于CW组,原因可能是EL乳液对CW颗粒起到覆盖作用,在一定程度上改善了单独使用CW处理木材的流失性。EL乳液在酸性环境下开环,与木材发生化学结合,但其抗流失性能却不理

想, 其原因可能是酸固化的时间或温度不理想, 具体原因需进一步研究。

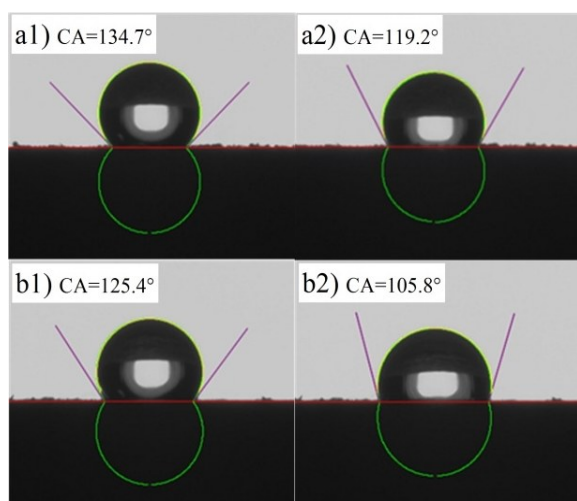


图4 E3C7组横切面(a)和弦切面(b)的初始接触角(a1, b1)和30 s时的接触角(a2, b2)

Fig.4 Initial contact angle (a1, b1) and at 30 s' (a2, b2) of cross (a1, a2) and tangential (b1, b2) sections of E3C7

综上所述, 确定环氧亚麻油-棕榈蜡复合乳液的制备条件为: EL和CW质量比为3:7; 表面活性剂HLB值17.0。

3 结论

1) 本试验条件下, 乳液油相占比35%、表面活性剂用量5%、HLB值17.0, 配制环氧亚麻油/棕榈蜡质量比为3:7的复合乳液, 平均粒径为223.5 nm, 离心稳定性等级达到1级。

2) 此条件下制备的复合乳液常压浸渍处理青杨, 横切面与弦切面在30 s内的接触角达到119.2°和105.8°, 疏水剂流失率仅6.1%。

3) 利用环氧亚麻油与棕榈蜡两种绿色原料配制而成的复合乳液, 其粒径和稳定性可以满足常压浸渍工艺要求, 且表面疏水性与抗流失性良好, 起到一定的疏水作用。下一步将改善酸固化条件并采用满细胞法处理木材, 以探究其防水性能, 并监测户外应用效果。

参考文献:

- [1] Tiryaki S, Okan O T, Malkocoglu A, et al. The use of some vegetable oils in the furniture industry as wood finishing substances[J]. *Gastroenterology*, 2013, 146(5): 620-630.
- [2] Lozhechnikova A, Vahtikari K, Hughes M, et al. Toward energy efficiency through an optimized use of wood: The development of natural hydrophobic coatings that retain moisture-buffering ability[J]. *Energy & Buildings*, 2015, 105(2015): 37-42.
- [3] 孔莉. 环氧亚麻油的开发与应用前景[J]. *甘肃科技*, 1997, 1(5): 38-39.
- [4] Campanella A, Rustoy E, Baldessari A, et al. Lubricants from chemically modified vegetable oils[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(1): 245-254.
- [5] Demirel G K, Temiz A, Jebrane M, et al. Micro-distribution, Water absorption and dimensional stability of wood treated with epoxidized plant oils[J]. *Bioresources*, 2018, 5(1): 178-182.
- [6] 杨改霞, 谢武, 何佳正, 等. 巴西棕榈蜡乳液的制备[J]. *材料研究与应用*, 2012, 6(1): 75-77.
YANG G X, XIE W, HE J Z, et al. Preparation of carnauba wax emulsion [J]. *Materials Research and Application*, 2012, 6(1): 75-77.
- [7] 哈丽丹·买买提, 努尔买买提, 吾满江·艾力. 过氧化氢一步法制备环氧亚麻油工艺[J]. *化学进展*, 2006, 25(5): 581-584.
MAMATHLD, MAMATN, AILIW. One-step process for epoxidisation of linseed oil with hydrogen peroxide to produce linseed oil epoxide[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2006, 25(5): 581-584.
- [8] GB/T 5532-2008, 动植物油脂碘值的测定[S].
- [9] GB/T 11543-2008, 表面活性剂中、高粘度乳液的特性测试及其乳化能力的评价方法[S].
- [10] AWPA E11-06, Standard method of determining the leachability of wood preservatives[S].
- [11] Tsoumis G. Science and technology of wood: structure, properties, utilization [M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991.

(本文编校 张鹏、向琴)