

讨论与建议

木质材料表面疏水性能的研究进展

杨蕊^{1,2}, 周定国¹, 王思群², 张洋¹, 吴燕¹

(1. 南京林业大学木材工业学院, 江苏南京 210037; 2. 美国田纳西大学再生碳中心, Tennessee 37996-4570)

摘要: 木材及木制品因具有吸湿性, 导致其尺寸稳定性较差, 使用范围受到限制, 使用寿命降低。在总结国内外木质材料表面疏水性研究进展的基础上, 分析相关研究和应用中存在的问题, 并为从根本上解决木质材料尺寸稳定性问题提供建议。

关键词: 疏水性; 木质材料; 表面改性

中图分类号: S781.62; TS65 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2012)06-0026-04

Research Status of Surface Hydrophobic Performance of Wood

YANG Rui^{1,2}, ZHOU Ding-guo¹, WANG Si-qun², ZHANG Yang¹, WU Yan¹

(1. College of Wood Science & Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China;

2. Center for Renewable Carbon, University of Tennessee, Tennessee 37996-4570, USA)

Abstract: The authors summarized the background, principles, processes, and significances of hydrophobic wood modification such as immersion treatment, acetylation, sol-gel process, graft copolymerization and plasma treatments. They also presented the status of hydrophobic research on wood surfaces and provided some suggestions for future research using modifying agents, treating technologies, and evaluation methods.

Key words: hydrophobic performance; wood material; surface modification

近年来,随着微纳米科学技术的飞速发展,以及仿生学研究的兴起,通过改变材料表面的微细结构,可实现其特殊表面润湿性能,如超疏水、超亲水、超亲油、超疏油、各向异性润湿、可控性润湿等。很多研究者开展了材料超疏水表面的研究,如植物叶面微观结构自清洁的特征,就是由粗糙表面上微米级结构的乳突,以及表面存在的蜡状物共同引起的^[1-2]。进一步研究荷叶表面结构发现,荷叶表面乳突上,存在纳米级结构与微米级结构相结合所形成的阶层分形,该结构是其表面具有超疏水性的根本原因^[3]。这种具有

荷叶效应的超疏水、疏油性的自洁型材料研究已日臻成熟。

超疏水表面一般是指与水的接触角 $>150^\circ$ 、滚动角 $<2^\circ$ 的表面,且具有显著的疏水、脱附、防粘和自清洁等功能。具有超疏水性能的产品,在建筑、汽车外表面自净、微流体传输技术、船体减阻、室外天线防尘、电缆防冰和船体表面降阻等领域,均有广泛的应用前景。

借鉴材料科学的超疏水理论及其研究成果,将其应用于木质材料的表面改性,可望从根本上改善木质材料的尺寸稳定性,制备具有疏水性表面的功能型人造板,可大大提高木质材料的综合使用性能,及其附加值。

鉴于此,笔者总结并归纳目前国内外对木质材料疏水表面处理方法的研究进展,分析目前各项改性技

收稿日期: 2012-01-04; 修改日期: 2012-10-17

基金项目: 林业公益性行业科研专项(201004038); 南京林业大学优秀博士学位论文创新基金项目(164020639); Tennessee Experimental Station Project #96。

作者简介: 杨蕊(1983—), 女, 南京林业大学讲师, 博士研究生。

通讯作者: 王思群, 男, 美国田纳西大学再生碳中心教授。

术中存在的问题,并就未来发展趋势提出建议,以期木质材料疏水性的研究、疏水性材料的生产及应用提供参考。

1 木质材料疏水处理研究现状

1.1 全材处理

全材处理方法主要是采用不同的化学试剂,对木质材料进行浸渍、溶胶凝胶法处理,包括木材表层到芯层的改性处理。该方法适用于基材的疏水性处理,处理后可进行砂光、贴面、涂饰等加工。

1.1.1 浸渍处理

浸渍处理是目前已有的提高木质材料表面疏水性方法中,使用范围较广、操作简单,可行性强的一种方法。

美国学者分别采用140、155和170℃的热水,对黄松木(European redwood)刨花预处理30、60 min后,抽提半纤维素,测定刨花的表面接触角和表面自由能。结果表明,刨花表面的化学官能团发生了改变,刨花表面的润湿性降低,表面疏水性提高^[4]。

德国学者利用四乙氧基硅烷(TEOS)、甲基三乙氧基硅烷(MTES)和丙基三乙氧基硅烷(PTEO)、分别对樟子松和山毛榉进行处理,利用单体硅烷、水解前的低聚硅烷分别浸渍处理木材,经检测,前者处理材的疏水性处理效果优于后者^[5]。

土耳其研究者采用生物油浸渍欧洲赤松,生物油填充在木材细胞中,可使欧洲赤松的吸水率降低,比未处理材表现出更好的疏水特性^[6]。

在斯洛文尼亚,学者们分别用褐煤蜡(montan wax, LGE)、聚乙烯乳液(polyethylene, WE1)、氧化聚乙烯乳液(oxidized polyethylene, WE6)3种蜡质乳液分别浸渍处理挪威松,采取三段式处理方法,即先抽真空30 min,保压180 min,再抽真空10 min。检测结果表明,3种处理挪威松木材表面均表现出较好的疏水性能,其中,以褐煤蜡乳液处理材的表面疏水性能最优^[7]。

我国学者采用三甲基氯硅烷(TMCS)对云南松木材表面进行改性处理,改性材的表面疏水性增强。表现在处理材的吸水率从未处理时的138%下降到111%;甘油表面接触角从未改性时的89°上升到99°,蒸馏水表面接触角从54°上升到69°。傅立叶红

外光谱(FTIR)显示,改性云南松在 $1\,265\text{ cm}^{-1}$ 位置出现了 $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ 的特征峰,表明木材表面疏水性增强,是由于表面羟基与TMCS之间发生了硅烷化反应所致^[8]。

1.1.2 乙酰化处理

木材乙酰化是木材羟基与乙酰化试剂之间进行的酯化反应。木材吸水主要是由于细胞壁聚合物的羟基与水分子之间形成了氢键。用乙酰基取代部分羟基可降低木材的吸水性及吸水膨胀率,提高尺寸稳定性^[9]。

1928年,德国学者最早开始进行木材乙酰化研究。采用乙酰酐加催化剂硫酸进行木材乙酰化处理,增重率超过40%。

1945—1946年,乙酰化首次被证明可提高木材的耐腐蚀性和尺寸稳定性,各国学者纷纷进行了多种木材和农作物资源的乙酰化研究。

20世纪80年代,美国林产品研究所和瑞典Chalmers技术大学,联合开发了无需催化剂或潜溶剂的乙酰化技术,乙酰化松木和杨木的纤维饱和点,及在不同相对湿度下的平衡含水率均有大幅下降^[10],并在瑞典建成年产4 000 t的乙酰化木质纤维厂。用其产品生产的纤维板不但具有优良的尺寸稳定性,而且具有较高的力学性能^[11]。

1.1.3 溶胶凝胶法处理

溶胶凝胶法是目前木材改性研究的主要方向之一,该方法通常采用3-异氰酸丙酯基三乙氧基硅烷(IPTEOS)和四异丙基钛酸酯(TPT)等含有烷氧基的药剂,对木材进行改性处理,改性材的尺寸稳定性有不同程度的提高。

其改性原理:木材细胞壁内的束缚水被烷氧基水解,形成自由硅羟基和酒精,硅羟基凝结形成聚硅烷,聚硅烷在木材表面发生反应形成氢键;加热处理后,表面的氢键失水后形成共价键,从而降低了木材的润湿性。

美国研究者发现,通过溶胶凝胶法反应,可在木材表面形成有机-无机聚合物薄膜,阻隔氧气或水蒸气的渗透,增强木材表面的疏水性能^[12]。

1.1.4 接枝共聚处理

在木材表面进行接枝共聚反应,是改善木材表面极性、降低材料间界面能差的有效方法之一。通过接

枝共聚反应,使得改性木材表面形成类似热塑性材料化学结构的表面分子层,达到改善木材表面的极性化程度,降低木质材料与热塑性材料间界面能差的目的。

我国学者采用苯乙烯试剂,对杉木和杨木分别进行接枝共聚反应处理,测试结果显示,改性杉木和杨木临界表面张力均降低,说明接枝共聚处理可使木材表面自由能降低^[13]。

我国学者将木粉浸入蒸馏水中 30 min,加入一定量的稀硫酸溶液,通氮气 10 min 后,注入硝酸铈铵溶液,30 min 后注入丙烯酸丁酯,在 45 °C 恒温水浴中反应 4 h,所得到的初产物用蒸馏水重复洗涤后烘干,再用索式抽提器提取 24 h,反应物经 60 °C 干燥至恒重,即完成接枝共聚处理,木粉表面由亲水性转变为疏水性^[14]。

在木材表面接枝聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),随反应时间的延长,改性材表面的接触角逐渐增大。当反应时间为 8 h 时,表面接触角达到 140°,接近于超疏水性^[15]。傅里叶红外分析仪检测表明,PMMA 成功接枝到木材表面,其峰强度亦随反应时间的延长而增加。

1.2 表面改性

表面疏水改性主要是指在木质材料表面进行覆膜处理,或对其表面进行等离子处理等。其特点是对材料表面进行物理或化学改性,不改变材料内部的性质,适用于表面无需后序加工的木质原料。

1.2.1 表面覆膜处理

在材料表面进行表面覆膜处理,制备微纳米级结构涂层或者薄膜,是目前集中研究的一种表面疏水改性方法。

水滴在经过紫外光辐照的二氧化钛(TiO_2)纳米晶表面可以迅速铺展,接触角接近 0°,这种超亲水材料已成功用于防雾及自清洁透明涂层的制作。受荷叶表面超疏水和自清洁效应原理的启发,研究人员通过改变固体材料表(界)面微纳米级结构,以实现木质材料的超疏水改性。

日本研究人员通过对各种粉末状碳材料氟化处理后,以粉末形式存在的氟化碳具有极低的表面能,对水的接触角为 140°。氟化碳粉末的流动性亦很好,不仅可以单独使用,也可将其添加到树脂、橡胶或

者薄膜等材料中,用以提高材料的疏水性能,该项技术已申请了专利^[16]。

我国学者进行了在 25 °C 以下,将杨木浸渍在 150 mL 含 0.33 g 乙酸锌和 2 mL 三乙胺的溶液中 24 h,然后室温下用氮气吹干、再用蒸馏水清洗、再次氮气吹干后,在 120 °C 干燥箱中干燥试样 12 h,处理材表面即形成了氧化锌疏水层。还可以利用硬脂酸对氧化锌表层进行改性处理,将样品浸渍在 10 mL 含有硬脂酸的乙醇溶液中,60 °C 下浸渍 2 h,然后用乙醇清洗 3 次,在室温下用氮气处理后,在 60 °C 下干燥 12 h 即完成改性处理。处理后的杨木试样表面具有较好的疏水性能^[17]。

其他学者将 0.01 mol 硝酸锌、0.01 mol 尿素、0.02 mol 氯化铵、30 mL 质量分数为 25% 的氢氧化铵和 10 mL 质量分数为 25% 的氢氧化钠,溶解在水中,将南方松边材样品浸于溶液中并加热到 90 °C,保温 25 min。在该温度下,机械搅拌溶液和试件 24 h;之后用去离子水将样品表面的化学物质清洗干净,再用氮气吹 24 h,也可在样品表面形成一层超疏水氧化锌薄膜^[18]。

1.2.2 等离子处理

等离子处理应用于高分子材料表面改性的研究,已取得很大进展。等离子处理能使木材表面产生大量的自由基和极性基团,使木材表面活化,进而改善木材的表面特性^[19]。

法国研究人员采用乙烯、乙炔、丁烯-1 等多种气体,分别在无缺陷的加勒比松木材表面进行等离子处理,结果显示以使用丁烯-1 气体等离子处理的木材表面疏水性效果最佳。同时采用正硅酸乙酯蒸汽(TEOS)和氧气进行等离子处理后,可以产生辉光放电,在木材表面形成疏水层^[20]。

德国研究者采用体积分数分别为 2% 硅烷和 98% 氮气的混合气体,对云杉进行等离子体处理,云杉的表面疏水性明显提高^[21]。

美国研究者分别用四氟化碳(CF_4)和六氟化硫(SF_6),对白杨纤维增强材料制备的淀粉泡沫托盘表面进行等离子气体处理后,其表面接触角高达 150°,具有超疏水性^[22]。

1.2.3 化学气相沉积法

在常温、常压下,制备超疏水表面可采用化学气

相沉积法。其原理是利用气相反应,在高温、等离子或激光等辅助条件下,控制反应气压、气流速率、材料温度等因素,从而控制纳米级微粒薄膜的成核生长过程;或者通过薄膜后处理,控制非晶薄膜的晶化过程,从而获得纳米级结构的薄膜材料。该方法已应用于硅片和玻璃表面改性^[23]。

我国学者将去除竹青、竹黄的毛竹,在去离子水中超声清洗之后,放在恒温恒湿箱中4周进行平衡处理。采用低表面能的三氯甲基硅烷,利用常温常压化学气相沉积法进行疏水处理,具体步骤:

1) 将样品置于常压密闭容器内1~2 d,进行平衡处理,相对湿度约33%;2) 用移液管快速滴加300 μL 的三氯甲基硅烷至容器内的悬空托盘上,使其快速汽化并与容器内的气态水分子发生反应,12 h后取出样品。该处理方法可大幅提高竹材的表面疏水性能^[24]。

2 存在问题与建议

2.1 存在问题

1) 浸渍处理所用的化学试剂,在提高木材表面疏水性时,也会部分破坏木材自身的组织结构,因而影响其力学性能等。同时,由于大多化学试剂带有毒性或者强酸性,试材处理完毕后须多次洗涤,或采用碱性药剂中和酸性,从而增加了处理工艺的难度和处理成本。

2) 溶胶凝胶法在木材微纳米级结构材料的研制中虽然早有应用,但因其工艺较复杂,对设备要求亦较高,提高了处理成本和加工难度,难以实现大规模工业生产。

3) 表层覆膜法是对木材自身材性破坏较小的一种处理方式,但由于影响了处理材表面的后续胶合和涂饰等加工,提高了后续加工工艺的难度。

4) 等离子处理具有高效、快速等优点,但具有时效性,无法保证处理材表面疏水性的持久度。

5) 超疏水处理在木材中的研究、应用较少,对于木材超疏水性能的评价,尚未制定相关标准,影响到对木材疏水性能的科学评价。

2.2 建议

1) 疏水处理化学试剂优选 研发低毒性、对木材材性影响小的浸渍处理药剂,在提高木材表面疏水

性的同时,不影响木材强度。

2) 表面疏水处理工艺优化 将疏水处理与胶合、涂饰工艺相结合,研究不同类型疏水处理剂与各类胶黏剂和涂料等的相容性,探索多功能一体化处理工艺。

3) 木材超疏水性能评价标准制订 通过进一步研究,在木材与其他材料疏水性能对比的基础上,制定木材超疏水性能科学评价的标准。

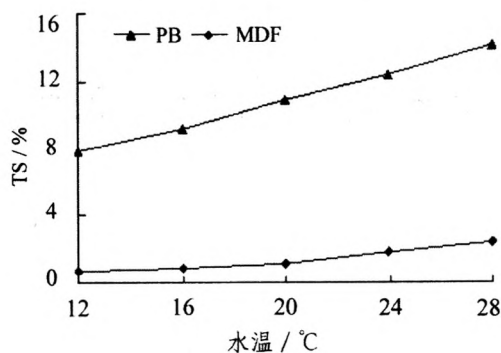
3 结语

借鉴目前材料科学的超疏水理论及其研究成果,制备具有疏水性表面的功能型人造板,使其具有防污染、防老化、抗氧化、抗腐蚀等性能,大大改善材料的综合使用性能,拓展木质复合材料的应用领域和提高木材制品的附加值。

参考文献:

- [1] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1-8.
- [2] Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces[J]. *Annals Botany*, 1997, 79(3): 667-677.
- [3] Feng L, Li S H, Li Y S, et al. Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial[J]. *Adv Mater*, 2002, 14(24): 1857-1860.
- [4] Hosseinaei O, Wang S Q. Effects of decreasing carbohydrate content on properties of wood strands[J]. *Cellulose*, 2011, 18(3): 841-850.
- [5] Donath S, Militz H, Mai C. Wood modification with alkoxysilanes[J]. *Wood Sci Technol*, 2004, 38(5): 555-566.
- [6] Temiz A. Efficiency of bio-oil against wood destroying organisms[J]. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2011, 4(4): 317-323.
- [7] Botjan Lesar. Wax treatment of wood slows photodegradation[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(7): 1271-1278.
- [8] 李英杰, 田森林, 郭治遥, 等. 硅烷化对云南松木材表面疏水性和润湿性的影响[J]. *资源开发与市场*, 2009(1): 1-4.
- [9] 朱家琪. 木材乙酰化的研究及进展[J]. *林业科学*, 1994, 30(3): 272-278.
- [10] Tshabalala M A, Kinshott P, VanLandingham M R, et al. Surface chemistry and moisture sorption properties of wood coated with multifunctional alkoxysilanes by sol-gel process[J]. *Appl Polym Sci*, 2003, 88(4): 2828-2841.

(下转第41页)



注: 20 °C 为标准规定的水温值。

图2 水温对 PB 和 MDF 试件 TS(2 h) 的影响

Tab. 2 Effect of water temperature on thickness swelling of PB and MDF samples

2.3 恒温恒湿处理对板材 TS 的影响

经不同恒温恒湿条件处理后,试件的 TS(24 h) 检测结果列于表 1。

表 1 恒温恒湿处理对试件 TS(24 h) 的影响

Tab. 1 Effect of conditioning temperature and relative humidity on thickness swelling of PB and MDF samples

编号	处理条件	TS(24 h)/%	
	温度/°C, 相对湿度/%	PB	MDF
1	(10±2), (30±5)	11.08	1.13
2	(20±2), (65±5)	10.89	1.08
3	(30±2), (90±5)	9.72	0.88

注: 第 2 组恒温恒湿处理条件为标准规定值。

表 1 中第 2 组试件按照标准规定的恒温恒湿条

件进行处理,相对而言,第 3 组试件的 TS 测定值偏低,而第 1 组试件的 TS 测定值则高于第 2 组。

这是由于高温、高湿处理过程中, PB 和 MDF 吸湿膨胀,试件的初始厚度 h_1 增大;而低温、低湿处理过程中,试件则失水干缩,初始厚度 h_1 减小,而 3 组试件经 24 h 浸泡达吸水饱和后的厚度 h_2 基本相同。

3 结论

1) 当浸泡时间 > 10 h 后, MDF 和 PB 试件的 TS 不再增加。因此,现有国标中规定浸泡时间为 24 h 偏长,而 2 h 浸泡时间又显偏短。建议在相关标准修订时,对浸泡时间进行相应调整。

2) 浸泡水温及恒温恒湿平衡处理条件,均对人造板 TS 检测结果有明显影响。为了保证测量结果的准确性,在检测人造板 TS 时,必须严格执行标准规定的水温和恒温恒湿处理条件。

参考文献:

- [1] 李旻,付跃进,史燕平,等. 干燥时间对竹地板浸渍剥离试验结果的影响[J]. 木材工业, 2011, 25(2): 35-36.
- [2] 刘晓辉. 检测条件对人造板吸水厚度膨胀率测定结果的影响[J]. 木材工业, 2005, 19(3): 31-33.
- [3] 赵丽媛,田卫国,张双保. 吸水厚度膨胀率对强化木地板质量稳定性的影响[J]. 木材加工机械, 2007(6): 14-16.

(责任编辑 张一萍、姜 征)

(上接第 29 页)

- [11] R Simonson, R M Rowell. A new process for the continuous acetylation of lignocellulosic fiber[C]//Proceeding of 5th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium, 2000:190-196.
- [12] Tshabalala M A, Gangstad J E. Accelerated weathering of wood surfaces coated with multifunctional alkoxysilanes by sol-gel deposition[J]. Coating Technol, 2003, 75(2): 37-42.
- [13] 阎昊鹏,秦特夫. 木材与苯乙烯接枝共聚过程中化学官能团和表面极性的变化[J]. 木材工业, 1999, 11(6): 19-21.
- [14] 王剑峰. 表面接枝改性木粉及其在 PVC 基木塑复合材料中的应用[J]. 化学工程与装备, 2008, 4(4): 11-16.
- [15] 李刚. 利用原子转移自由基聚合方法的木材表面功能性改良[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2011.
- [16] 山名雅之. 氟化碳粒子及其制法和用法[P]. 日本专利: CN1092742A, 1994.
- [17] Wang S L. Fabrication of a superhydrophobic surface on a wood substrate[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(22): 9362-9365.
- [18] Wang C Y. Synthesis and characterization of superhydrophobic wood surfaces[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(3): 1667-1672.
- [19] 崔会旺,杜官本. 木材等离子体改性研究进展[J]. 世界林业研究, 2008, 21(2): 51-55.
- [20] Laurence Podgorski, Bruno Chevet, Ludivine Onic, et al. Modification of wood wettability by plasma and corona treatments[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2000, 20(2): 103-111.
- [21] Bente M, Avramidis G, Frster S, et al. Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure for creating water repellent characteristics[J]. Holz Roh Werkst, 2004, 62(3): 157-163.
- [22] Yousoo Han. Cold plasma treatment on starch foam reinforced with wood fiber for its surface hydrophobicity[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(2): 1031-1037.
- [23] Artus G R J, Jung S, Seeger S, et al. Silicone nanofilaments and their application as superhydrophobic coatings[J]. Advanced, 2006, 18(4): 2758-2762.
- [24] 田根林,余雁,王戈,等. 竹材表面超疏水改性的初步研究[J]. 北京林业大学学报, 2010, 32(3): 166-169.

(责任编辑 张一萍、姜 征)