

一步溶胶凝胶法制备木基超疏水层的研究

贾闪闪, 刘明, 卿彦, 王爽, 吴义强

(中南林业科技大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410004)

摘要: 为简化超疏水木材的制备工艺, 以正硅酸乙酯为前驱体, 氨丙基三乙氧基硅烷为修饰剂, 采用一步溶胶凝胶法构建超疏水木材, 并研究了其表面形貌和疏水性能。结果表明: 表面类荷叶的微纳米分级结构协同低表面能物质, 使杉木转变为超疏水性, 表面接触角达 151.5° , 动态接触角低于 8° ; 试样在大气中放置 1 年, 经强酸、强碱溶液分别浸泡及超声波清洗 25 min 后, 接触角仍高于 140° , 保持了较好的疏水性能。

关键词: 木材; 超疏水表面; 微纳米分级结构; 溶胶凝胶

中图分类号: S781.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654 (2016) 03-0017-04

Preparation of Superhydrophobic Surface on Wood Substrate by One-step Sol-gel

JIA Shan-shan, LIU Ming, QING Yan, WANG Shuang, WU Yi-qiang

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

Abstract: The authors developed a facile one step sol-gel method with TEOS as a precursor and KH550 as a modifier for preparation of a superhydrophobic surface on wood substrate which aims to simplify previous preparation methods. Surface morphology and water repellency of the treated sample were tested, respectively. The results indicated that the micro-nano hierarchical structures, similar to lotus leaves, combining with low-surface-free-energy material transformed the treated Chinese fir samples from a hydrophilic surface to a superhydrophobic surface, with a contact angle (CA) of 151.5° and a sliding angle lower than 8° . After exposure in an air environment for one year, then being immersed in acidic and alkali solutions for 14 hours, washed by an ultrasonic environment for 25 min, the sample's surface still possessed great hydrophobic property with CA larger than 140° .

Key words: wood; superhydrophobic surface; micro-nano hierarchical structures; sol-gel

木材是天然可再生资源, 易加工, 具有良好的力学、环境学特性。然而木材属多孔性材料, 且具

有大量的亲水性基团, 长期置于潮湿环境下易发生变形、开裂、霉变、腐朽、降解。对木材进行超疏水处理, 提高其尺寸稳定性、防霉防腐及其自清洁能力等, 可拓展其应用领域, 在防水性能要求较严苛的环境中使用, 如桑拿房、游泳池、卫生间、园林水景等。

构建木材超疏水表面的首要条件是: 采用水热法和溶胶凝胶法, 构建微纳米二元粗糙结构^[1]; 其次, 采用全氟聚合物、有机硅氧烷、硬脂酸等低表面能

收稿日期: 2015-05-23; 修改日期: 2016-03-28

基金项目: 国家自然科学基金项目“高强耐久木材/微纳米结构超疏水膜仿生构建及界面调控机理”(31270602); 浙江省林业工程重中之重一级学科开放基金项目“有机导向自组装木材超疏水微纳米硅膜构建及其机理研究”(2014lygz001); 中南林业科技大学引进高层次人才科研启动基金“木材超疏水微纳结构仿生自组装及其界面调控机理研究”。

作者简介: 贾闪闪 (1992—), 女, 中南林业科技大学硕士研究生。

责任作者: 吴义强, 男, 中南林业科技大学教授, 博士生导师。

物质修饰^[2-5], 最终获得超疏水木材。因此, 溶胶凝胶法与水热法处理木材一般至少需两步^[1]。

采用一步完成超疏水木材制备, 省去后续的修饰处理, 可简化工艺, 提高生产效率。然而, 目前鲜有研究报道使用溶胶凝胶法与水热法一步完成木材的超疏水处理。

由于水热法所需条件相对复杂, 且会明显改变木材原有颜色。因此, 笔者研发了通过一步溶胶凝胶法制得超疏水木材, 并检测其超疏水表面的耐久性和稳定性, 旨在改进超疏水木材的制备方法, 拓展其应用领域。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 试材: 杉木 (*Cunninghamia Lanceolata*), 采自广州, 取成熟材的边材, 规格 (纵×径×弦): 10 mm×5 mm×10 mm, 平均含水率 8%~12%。

2) 试剂: 正硅酸乙酯 (TEOS); 氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550); 氨水 ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$), 氨含量 25%~32%; 无水乙醇。均为分析纯, 外购;

去离子水; HCL 溶液 (pH=2) 及 NaOH 溶液 (pH=12), 均为实验室自制。

1.2 试验设备

Quanta 450 型扫描电镜; Quorum SC7620 镀膜仪; IRAffinity-1 型傅里叶红外光谱仪; OCA15 型接触角分析仪等。

1.3 试验方法

1) 在室温下, 用去离子水超声波清洗杉木试样 30 min 后, 在 60 °C 干燥箱内干燥 6 h, 待用。

2) 将 1 mL $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、8 mL 去离子水 (H_2O) 及 60 mL 无水乙醇混合、搅拌, 得到均匀溶液 A; 将 3 mL TEOS 与 18 mL 无水乙醇混合、搅拌, 得均匀溶液 B。将 B 溶液缓慢倒入 A 溶液中, 并加入 6 mL KH550, 配制成处理液。

3) 将装有处理液与杉木试样的烧瓶置于 25 °C 水浴锅内进行磁力搅拌。6 h 后取出试样, 用无水乙醇清洗试样, 去除残余的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、去离子水 (H_2O) 及未反应的 TEOS 和 KH550。再放入 60 °C 的真空干燥箱内干燥 6 h, 即可获得的超疏水试样称为 TEOS+KH550 试样。

按上述制备步骤及试验条件配制混合溶液, 但不加 KH550。获得的处理材为对照试样, 称为 TEOS 试样。

1.4 性能评价

1) 表面形貌 通过真空镀膜仪对试样表面喷金处理后, 使用扫描电镜观察其微观结构。

2) 润湿性能 采用接触角测试仪检测。静态接触角 (表面接触角) 的测试液滴为 4 μL ; 动态接触角为前进角和后退角之差, 初始水滴为 4 μL , 当水滴滴到试样表面时继续增大水滴体积至 20 μL , 观察水滴体积增大过程的前进角, 维持 2 s 后, 将水滴回吸至 4 μL , 观察水滴变化时的后退角。在试样表面测试 6 个点 (上、下表面各 3 个), 取平均值, 平行测试 6 次, 取平均值。

3) 表面成键 采用 KBr 压片法, 获取样品在 4 000~400 cm^{-1} 范围内的红外谱图, 光谱分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描信号累加 16 次, 重复测试 4 次。

4) 稳定性能

① 耐老化性能: 由于我国尚未有超疏水涂层耐老化检测标准, 故参照文献[2], 将超疏水木材试样暴露于空气中 (温度 25 °C, 湿度约 60%) 1 年, 测其表面接触角;

② 耐酸碱性能: 室温下将试样分别放入 HCL 和 NaOH 溶液中浸泡 14 h, 每隔一段时间 (前两次取样间隔 10 min, 第三、四次取样间隔 20 min, 以后每隔 30 min 取样) 取出试样, 在 60 °C 的真空干燥箱内干燥 6 h 后, 测量其表面接触角, 平行测试 6 次, 取平均值;

③ 超疏水膜层的附着力: 将试样置于 30 °C 超纯水内, 利用超声波震荡 25 min, 每 5 min 取出试样置于 60 °C 的真空干燥箱内干燥 6 h, 测量其表面接触角, 平行测试 6 次, 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌及润湿性分析

杉木素材和处理材的表面形貌, 如图 1 所示。

由图 1a 可见, 杉木素材表面, 由微米级细胞壁及中空细胞腔组成的管胞沿径向排列, 细胞壁间微纳米级的孔隙, 细胞壁上的纹孔及细胞腔, 为水分移动提供结构基础, 同时也使木材表面具有一定的

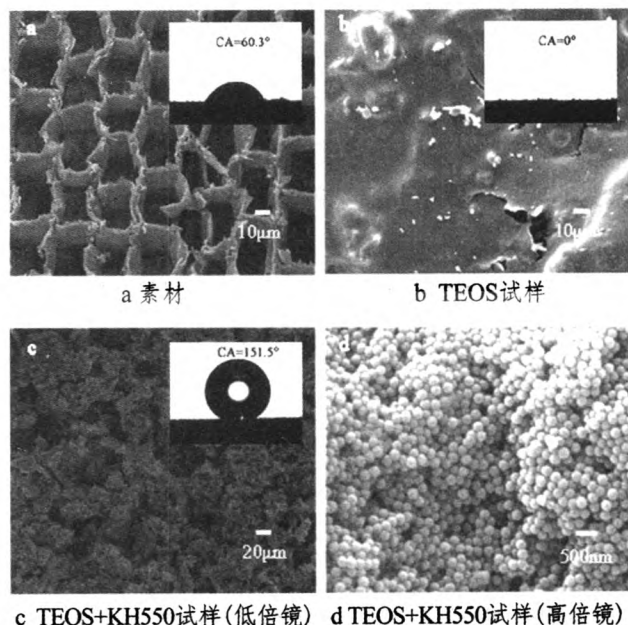


图1 素材和处理材试样表面形貌扫描电镜图
Fig.1 SEM of surface morphology of untreated and treated wood samples

微纳米级粗糙度。因此，当水滴滴落在木材表面时，部分水分因毛细管张力而被吸收，接触角为 60.3° 。

图1b为TEOS试样的管胞空腔被一层非均质光滑薄膜覆盖，薄膜上分散着少许形状不规则的白色颗粒，部分薄膜有球状突起。TEOS试样表面粗糙度比素材表面小，亲水性更强。当水滴滴落时，瞬间即被完全吸收。这是因为TEOS水解、缩聚产物表面含有大量 $-OH$ ，可以与水分子形成氢键，呈强亲水性^[6]。因此，水滴与TEOS试样表面的接触角为 0° 。此外，还可以看出，膜层表面有几处已开裂和脱落，表明该膜层的附着力差。原因可能是该膜层以物理方式沉积，作用力较弱。

由图1c可见，TEOS+KH550试样表面堆积着一层蜂窝状的均质膜层，膜层上可见大量微米级凹槽。这是由于KH550水解产物与 SiO_2 表面 $-OH$ 反应，形成网状结构，降低了其表面能，形成空间位阻，使硅核的化学环境改变，硅原子运动受限，分子运动变慢^[7]，减弱了自身团聚，进而使得 SiO_2 粒子之间反应温和，连接有序，在试样表面生成均质的疏水层。

将TEOS+KH550试样表面疏水层中没有凹槽部分的膜层局部放大（图1d），可以看到大量单分散的微球，粒径范围为 $200\sim 280\text{ nm}$ ，在微球表面有许多的明显纳米级孔隙。这种由一步溶胶凝胶法构建

的微纳米级粗糙结构类似于自然界中荷叶的表面结构^[8]。纳米孔隙很容易截留空气，因此试样表面形成一种由微球和空气组成的复合表面，水滴与之接触时，空气将水滴托起，符合典型的Cassie-Baxter接触模型^[9]。润湿性测试表明，TEOS+KH550试样表面的接触角达 151.5° ，动态接触角 $<8^\circ$ ，具备超疏水特性，这是由于该复合表面与低表面能物质KH550中的疏水基团 $-CH_3$ 的协同作用所致。

2.2 表面成键分析

图2为TEOS、TEOS+KH550试样的红外谱图。

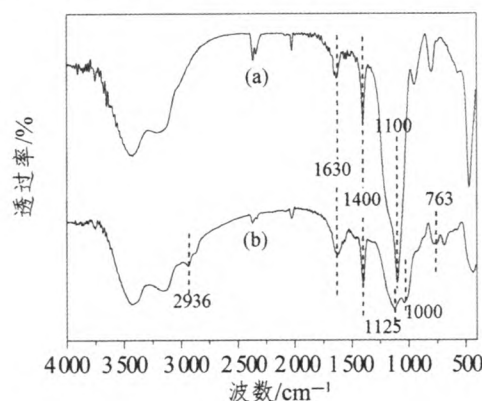


图2 TEOS试样(a)和TEOS+KH550试样(b)的红外谱图
Fig.2 FTIR spectra of wood samples treated with TEOS (a) and TEOS+KH550 (b)

由图2可见， 1100 cm^{-1} 和 1125 cm^{-1} 吸收峰归属于 $Si-O-Si$ 的不对称伸缩振动^[12]，TEOS+KH550试样的 $Si-O-Si$ 吸收峰比TEOS试样的吸收峰宽，这是由于KH550不完全水解形成的 $Si-O-C$ 的吸收峰（ 1000 cm^{-1} 处）与 $Si-O-Si$ 吸收峰重叠导致^[13]； 1400 cm^{-1} 处为 $C-H$ 弯曲振动吸收峰， 1630 cm^{-1} 为 SiO_2 表面 $-OH$ 的特征吸收峰^[14]，TEOS和TEOS+KH550试样的谱图中均有 $Si-OH$ 的吸收峰，说明尽管KH550修饰后木材表面具有超疏水性能，仍存在 $-OH$ 。

图2b中 763 cm^{-1} 为 $Si-C$ 键的吸收峰^[15]，由此可知KH550成功接枝到 SiO_2 表面。 2936 cm^{-1} 是KH550中 $-CH_3$ 的伸缩振动峰，该疏水基团可降低木材的表面能。

2.3 稳定性分析

1) 耐老化性能：

将TEOS+KH550试样暴露在大气中放置1年后，测其表面接触角，仍达 151° 。

2) 耐酸碱性:

室温下, 将 TEOS+KH550 试样分别放入 HCL 溶液和 NaOH 溶液中浸泡, 接触角随浸渍时间的变化, 如图 3 所示。

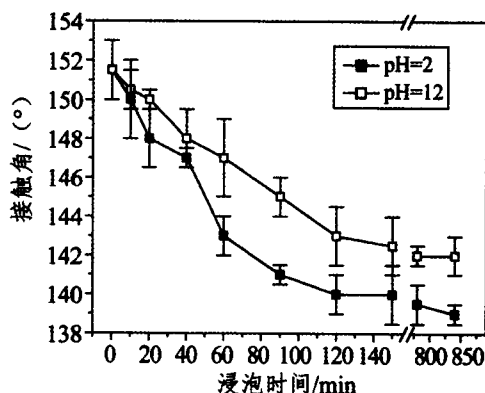


图3 浸泡时间对超疏水木材试样表面接触角的影响

Fig.3 Effect of immersion time in acid and alkaline solutions on contact angles of superhydrophobic wood samples

由图 3 可见, 随着浸渍时间的延长, 表面接触角先缓慢减小, 后趋于稳定。浸渍 2 h 后, 表面接触角仍 $>140^\circ$, 继续浸泡 14 h 后, 表面接触角无明显变化。说明超疏水木材具有抗酸碱性能, 这是由于超疏水膜层含有 SiO_2 等化学性质稳定的氧化物。

3) 超疏水膜层的附着力:

试样超声波震荡测试结果, 如图 4 所示。

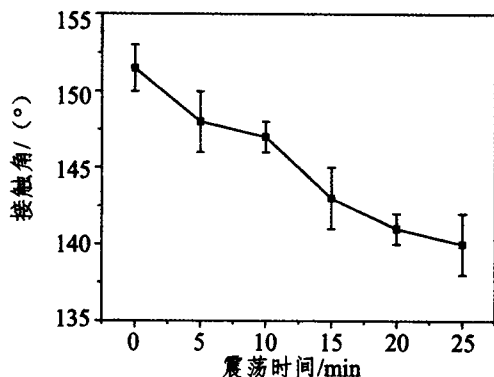


图4 震荡时间对于超疏水木材试样表面接触角的影响

Fig.4 Effect of washing time on CA of superhydrophobic wood samples

由图 4 可见, 随着震荡时间的延长, 表面接触角缓慢减小, 25 min 后接触角仍 $>140^\circ$, 说明超疏水膜层并未脱离试样表面, 原因可能是 KH550 的加入, 改变了膜层与基材的结合方式, 增强了膜层与基材的结合力。

3 结论

1) 采用一步溶胶凝胶法可制备超疏水木材, 表面接触角达 151.5° , 动态接触角低于 8° 。

2) 超疏水膜层具有良好的稳定性, 在大气中放置 1 年后, 再置于强酸强碱溶液中浸泡 14 h 以及超声波震荡 25 min 等条件下, 接触角仍高于 140° 。

3) 一步溶胶凝胶法制备超疏水木材, 简便、高效, 且超疏水膜层的耐老化、耐化学腐蚀性能优良, 具有一定的推广前景。

参考文献:

- [1] Liu M, Qing Y, Wu Y, et al. Facile fabrication of superhydrophobic surfaces on wood substrates via a one-step hydrothermal process[J]. Applied Surface Science, 2015, 330: 332-338.
- [2] Wang S, Wang C, Liu C, et al. Fabrication of superhydrophobic spherical-like $\alpha\text{-FeOOH}$ films on the wood surface by a hydrothermal method[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 403: 29-34.
- [3] Teisala H, Tuominen M, Aromaa M, et al. Development of superhydrophobic coating on paperboard surface using the liquid flame spray[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(2): 436-445.
- [4] Wang X, Liu S, Chang H, et al. Sol-gel deposition of TiO_2 nanocoatings on wood surfaces with enhanced hydrophobicity and photostability[J]. Wood Fiber Science, 2014, 46(1): 109-117.
- [5] 常焕君, 刘思辰, 王小青, 等. 木材表面纳米 TiO_2 疏水薄膜的构建及抗光变色性能[J]. 南京林业大学学报, 2015, 39(4): 116-120.
- [6] Zhang M, Wang S, Wang C, et al. A facile method to fabricate superhydrophobic cotton fabrics[J]. Applied Surface Science, 2012, 261: 561-566.
- [7] 朱建君, 翟秋阁, 李晓玲, 等. KH550 改性纳米 SiO_2 的制备及其界面相互作用研究[J]. 化学研究与应用, 2014, 26(7): 988-992.
- [8] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. Planta, 1997, 202(1): 1-8.
- [9] Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40: 546-551.
- [10] Tshabalala M A, Kingshott P, VanLandingham M R, et al. Surface chemistry and moisture sorption properties of wood coated with multifunctional alkoxy-silanes by sol-gel process[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(12): 2828-2841.
- [11] 卢嫚, 冯苗, 詹红兵. 木材的溶胶-凝胶改性研究进展[J]. 高分子通报, 2013 (12): 31-37.
- [12] Hong J K, Kim H R, Park H H. The effect of sol viscosity on the sol-gel derived low density SiO_2 film for intermetal dielectric application[J]. Thin Solid Films, 1998, 332(1): 449-454.
- [13] Liu C, Wang S, Shi J, et al. Fabrication of superhydrophobic wood surfaces via a solution-immersion process[J]. Applied Surface Science, 2011, 258 (2): 761-765.
- [14] 张伟丽, 王祎龙, 贺桦, 等. 细乳液法合成单核核壳结构氧化硅/聚苯乙烯复合微球[J]. 功能材料, 2007, 38(2): 272-275.
- [15] 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.

(责任编辑 向琴、劳万里)