

木材仿生趋磁性及其超疏水性能

姚秋芳¹, 陈逸鹏¹, 钱特蒙¹, 李松¹, 金春德^{1,2}, 孙庆丰^{1,2}

1. 浙江农林大学工程学院, 杭州 311300

2. 浙江省木材科学与技术重点实验室, 杭州 311300

摘要 室温条件下, 利用含 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 盐为前体的化学共沉淀法, 成功地在木材表面上附着纳米磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒, 并经过进一步化学改性后得到超疏水性材料。利用 SEM、XRD、VSM 及 FT-IR 等分析技术对样品进行了表征分析。结果显示, 磁性粒子的形状类似颗粒状, 并均匀地附在木材表面; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子通过氢键作用与木材表面的羟基相互键合而成功附着在木材表面, 并且具有良好的晶型, 且磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒显示出良好的超顺磁性, 经过改性的磁化材料具备很好的超疏水性。

关键词 趋磁性; 超疏水; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 共沉淀法

近年来, 纳米无机粒子/有机复合材料因具备优良的光学、电学、磁性、热学和机械性能逐渐成为材料科学研究的热点之一^[1]。纳米粒子之所以具有广阔的应用前景, 是因为它具有许多不同于常规材料的独特效应, 如量子尺寸效应、表面效应、小尺寸效应及宏观量子隧道效应等, 这些效应使纳米粒子具有不同于常规材料的光、电、声、热、磁、敏感特性, 是一类用途非常广的材料。TiO₂、ZnO、SiO₂、CeO₂、Fe₃O₄ 等是目前常用的纳米材料, 在这些无机纳米粒子之中, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子, 因具有无毒性、优良的热学性能和化学稳定性以及超顺磁性, 而被广泛应用于环保、生物医药、吸波材料、靶向给药和磁共振成像等领域。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的纳米颗粒目前已经可以成功通过多种技术制备, 如共沉淀法、溶胶-凝胶法、激光热解、球磨研磨、声化学等方法^[2,3]。Oka 等^[4,5] 曾对木材的磁性性能做了研究, 迄今为止用于生产磁性木材的方法主要分为浸渍法、粉体法和涂布法 3 种。这些合成磁性木材的方法主要是通过物理沉淀或表面活性剂吸附作用使铁磁流体材料吸附在木材表面或填充于细胞腔内从而使木材具有一定的磁性。在这些生产方法中物理沉淀需要消耗大量的铁磁性原材料, 而且表面活性剂常因环境问题而被限制应用, 因此如何寻找出一种简单高效的方法制造磁性木材至关重要。目前, 木材表面无机纳米修饰技术尚是一个较新的发展领域, 国际上对其深入研究尚未形成系统。

纳米技术在木材科学发展中占着很重要的地位, 是国内外木材科学界所关注的高新技术之一。将纳米技术应用于木材表面功能修饰, 对木材功能性改良和保护都具有十分重要的意义, 也是发展“一料多能”的必然趋势, 具有巨大的研

究和发展空间。但也存在如下问题: 目前木材表面无机纳米修饰技术中使用溶胶-凝胶法居多, 但溶胶-凝胶法在木材功能性改良方面存在诸多限制, 如制备的纳米材料的形貌比较单一, 多为颗粒状, 与木材基体结合性差, 制备的凝胶胶粒容易团聚等问题。Merk 等^[6] 通过以铁盐为前体物的共沉淀的方法制备了具有各向异性的磁性木材。李坚等^[7] 通过水热法制备了 CoFe₂O₄/木材复合材料, 但水热法耗能大, 设备要求较高。本课题组通过常温下共沉淀法制备磁化木, 进一步改性使其既具备磁性又具有很好的超疏水效果, 并对磁性/木复合材料的形态、化学组成、结晶结构和磁化性能进行研究。

1 实验过程

1.1 原材料

所用材料为杨木试样, 切片规格为 20 mm(切向)×20 mm(径向)×2 mm(纵向)。木块素材编号为 OW。本实验使用 FeCl₃·6H₂O, FeCl₂·4H₂O 和 NH₃·H₂O(25%~28%) 为分析纯, 均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 无需提纯可直接使用。

1.2 磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /木材复合材料(MWH)的制备

磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的纳米颗粒通过共沉淀法结合在木材表面上。本实验中, 木材分别用去离子水和乙醇清洗, 而后用超声波清洗 30 min, 并在 60℃ 下真空干燥 48 h。室温下原木样品标记为 OW。将 OW 样品浸渍在含有 0.5 mol/L 的 FeCl₃·6H₂O 和 FeCl₂·4H₂O 的混合溶液烧杯中, 其中 Fe³⁺ 与 Fe²⁺ 的固定物质的量之比 2:1。将其浸渍 3h 后转为真空浸渍 2 h, 而后再滴加 NH₃·H₂O 调节 pH 值到 12, 并连续搅拌 1 h。之后, 将

收稿日期: 2015-12-15; 修回日期: 2016-02-29

基金项目: 浙江省自然科学基金重点项目(LZ15C160002); 浙江农林大学人才启动项目(2014FR077)

作者简介: 姚秋芳, 硕士研究生, 研究方向为木材仿生趋磁性功能材料制备, 电子信箱: yaoqiufang105@163.com; 孙庆丰(通信作者), 副教授, 研究方向为木材仿生智能科学、生物质废弃资源的高值功能化开发利用, 电子信箱: qfsun@zafu.edu.cn

引用格式: 姚秋芳, 陈逸鹏, 钱特蒙, 等. 木材仿生趋磁性及其超疏水性能[J]. 科技导报, 2016, 34(19): 46-49; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2016.19.006

木样品从溶液取出并在去离子水中用超声清洗 15 min, 随后在 60°C 下真空干燥 48 h, 制得的样品标记为 MWH。

1.3 超疏水磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /木材复合材料 (SMWH) 的制备

将 MWH 浸入 1% 十七氟癸基三甲氧基硅烷 (FAS-17) 的甲醇溶液中, 在室温下浸渍 24 h。接着, 将样品用乙醇洗涤以除去残留的化学物质, 然后在 60°C 下干燥 48 h。

1.4 表征手段

扫描电子显微镜 (SEM, FEI, Quanta 200, 美国) 用于检测样品的表面形态与特征。晶体结构由 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku, D/MAX 2200, 日本) 采用镍过滤的铜 Ka 射线在 40 kV, 40 mA 下从 5° 到 80° 进行表征。样品表面的官能团及其变化由傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet, Magna-IR560, 美国) 进行表征分析。复合材料的磁性特性由振动试样磁力计 (VSM, Lake Shore, Model 7404, 美国) 在 25°C 下进行测试。通过接触角分析仪 (JC2000C, Pereço 有限公司, 中国) 在室温下以 5 滴水来测量样品的接触角 (CA)。在每个样品的不同位置拍摄的 5 次测量的平均值用于计算最终的 CA 值。表征方法可见表 1。

表 1 表征手段

Table 1 Characterization methods

设备	型号	目的
扫描电子显微镜	SEM, FEI, Quanta 200	表面形态
X 射线衍射仪	XRD, Rigaku, D/MAX 2200	晶体结构
傅里叶变换红外	FT-IR, Nicolet, Magna-IR	官能团及其变化
接触角分析仪	560JC2000C, Pereço	接触角

2 结果与分析

图 1 为木材 (OW) 和磁化木 (MWH) 的磁滞回线图 (M-H)。M-H 曲线显示 MWH 具有超顺磁性且其最大饱和磁化强度为 $0.179 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 OW 曲线表现为无磁性; 右下角

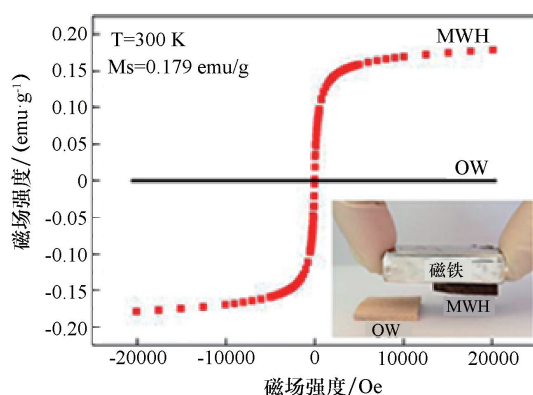


图 1 OW 和 MWH 的 M-H 磁滞回线曲线
(内插图 为 磁铁 吸 起 MWH 的 照片)

Fig. 1 Magnetic hysteresis loops for OW and MWH, and MWH attracted by a magnet bar (as shown in the inset)

内插图 为 OW 和 MWH 同时 在 磁铁 棒 的 作用 下, 磁铁 棒 易 于 将 MWH 吸 起 而 离 开 桌 面, 然 后 OW 本 无 磁 性 所 以 纹 丝 不 动。上 述 结 果 表 明, 通 过 共 沉 淀 法 成 功 地 将 磁 性 粒 子 负 载 于 木 材 表 面。

图 2 为 OW 和 MWH 的 SEM 图像。图 2(a) 显示 出 OW 表 面 呈 现 出 其 微 观 结 构, 可 以 观 察 到 它 的 木 纤 维 和 导 管 结 构。从 图 2(b) 可 知, 在 共 沉 淀 过 程 之 后, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗 粒 形 成 了 密 集 层, 并 均 匀 地 覆 盖 在 木 材 的 表 面 上, 掩 盖 了 木 材 本 身 的 维 管 束 和 其 它 结 构。因 此, 可 以 看 出 木 材 表 面 上 已 经 均 匀 有 效 地 沉 积 了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗 粒。

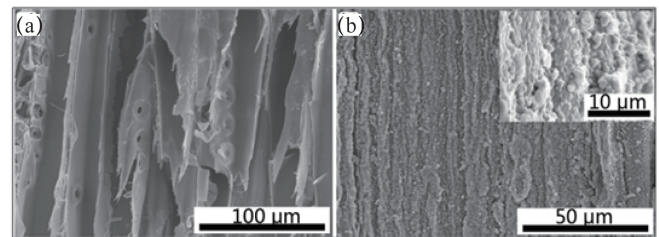


图 2 OW(a) 和 MWH(b) 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of OW(a) and MW(b), and SEM image of MWH (the inset)

图 3(a) 为 OW 和 MWH 的 XRD 图 谱。如 图 3(a) 所 示, 大 约 在 22° 和 16° 处 出 现 的 衍 射 峰 是 木 纤 维 素 I 型 的 典 型 反 射 面 (002) 和 (101)。然 而, 对 于 MWH, 除 了 纤 维 素 的 衍 射 峰 外, 在 2θ 分 别 为 30.3°、35.68°、43.38°、53.36°、57.46° 和 62.86° 处 出 现 的 新 的 较 强 的 衍 射 峰, 这 些 衍 射 峰 分 别 对 应 着 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶 面, 经 比 对 可 知, 这 与 标 准 的 尖 晶 石 相 的 磁 赤 铁 矿 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS39-1346) 的 XRD 衍 射 特 征 峰 一 致^[9], 且 无 其 他 杂 项 峰 生 成, 表 明 通 过 共 沉 淀 法 得 到 了 高 纯 度 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶 体。

图 3(b) 为 OW 和 MWH 的 红 外 吸 收 光 谱。OW 在 3421 cm^{-1} 处 的 吸 收 峰 和 MWH 在 3398 cm^{-1} 处 的 吸 收 峰, 归 因 于 羟 基 (O—H) 的 伸 缩 振 动^[10], 可 以 看 出 MWH 的 O—H 峰 相 对 于 OW 的 O—H 峰 更 为 窄 小, 且 波 数 发 生 了 蓝 移, 这 很 可 能 是 OW 表 面 的 羟 基 和 所 沉 积 在 其 表 面 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗 粒 之 间 的 互 相 作 用 导 致 的。同 时, 在 580 和 437 cm^{-1} 处 的 强 峰 为 Fe—O—Fe 的 伸 缩 振 动 导 致 的, 这 是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 伸 缩 振 动 的 特 征 峰^[11]。在 FT-IR 光 谱 发 现 该 特 征 表 明 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗 粒 已 经 与 木 材 表 面 通 过 氢 键 互 相 结 合 而 生 长。

图 4 所 示 的 是 SMWH 的 超 疏 水 性 和 磁 性 以 及 表 面 的 SEM 图 像。在 图 4(a) 中, 数 滴 水 滴 以 球 形 停 留 在 SMWH 表 面。由 于 磁 棒 产 生 的 磁 场, SMWH 迅 速 离 开 桌 面 移 向 磁 棒。通 过 测 试, 它 的 WCA 约 为 158° (左 下 角 内 插 图)。表 明 其 SMWH 的 磁 性 和 超 疏 水 性, 与 文 献 [12] 的 超 疏 水 性 相 当。图 4 (b) 显 示 了 SMWH 表 面 的 形 貌, 其 微 观 结 构 是 类 似 的 植 物 表 面 结 合 蜡 类 晶 体 和 表 皮 褶 皱。正 是 这 样 的 微 结 构, 提 供 了 一 种 防 水 表 面^[13]。

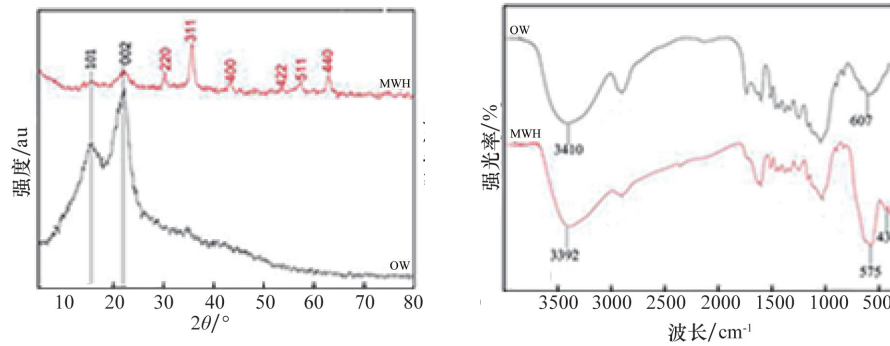


图3 (a)OW和MWH的XRD图谱,(b)OW和MWH的FT-IR吸收光谱

Fig. 3 (a) XRD patterns of OW and MWH, (b) FT-IR spectra of OW and MWH

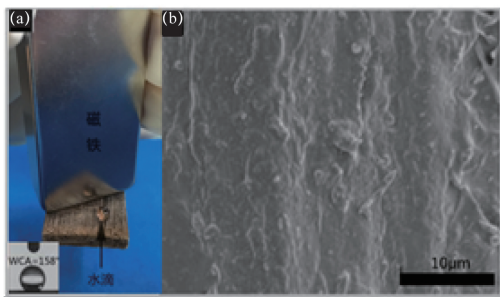


图4 (a)SMWH的超疏水和磁性以及WCA(插图), (b)SMWH表面的SEM图

Fig. 4 Superhydrophobic and magnetic performances, and its WCA (in the inset) of SMWH (a), and SEM image(b)

图5所示的是磁性粒子与木材表面基团可能的反应机理:当木材浸入含有Fe(III)和Fe(II)离子前体的溶液中,Fe(III)和Fe(II)离子通过强的静电相互作用附着在木材表面形成复合过渡状态,例如铁离子和来自于木表面羟基上带有负电子的氧原子之间离子-偶极相互作用;在加入氨碱性溶液后,Fe(III)和Fe(II)离子分别通过原位共沉淀与木材基材形成Fe(OH)₃/木材和Fe(OH)₂/木材;然后形成Fe₃O₄/木材,而后在干燥过程中Fe₃O₄/木材很容易被氧化为γ-Fe₂O₃/木材。因此,γ-Fe₂O₃颗粒成功地生长在木材表面上,并且样品的表面为黑褐色正如图1内插图所示。

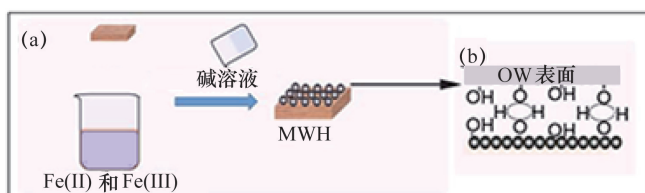


图5 MWH的反应机理

Fig. 5 Schematic diagram of the preparation of MWH

3 结论

通过化学共沉淀法制备了具有超顺磁性的γ-Fe₂O₃粒子,这是制备磁化木复合材料的一种可行方法。扫描电镜结果表明其形貌为颗粒状,并均匀地附着在木材表面;XRD和FT-IR证实了γ-Fe₂O₃纳米粒子是通过与木材表面上的羟基氢键缔合并经过改性处理得到超疏水的磁化木材料。本文制备的磁性木材的饱和磁强相比李坚等^[14]水热法制备的磁性CoFe₂O₄/木材复合材料小一个数量级,但本实验的合成的磁性复合材料很容易被磁铁吸着而悬空,表面宏观磁性很强。其原因包括水热反应提供的能量更利于磁性物质的生成,也可能是检测过程中制样的问题。而且本研究采用的常温共沉淀法相比水热法更为节能环保低能。Merk等^[17]通过共沉淀的方法制备磁性物质,开拓了具有超疏水性能的磁性木材,这为木材的保护和合成多功能复合木材提供了思路。Hui等^[15]通过有机高分子壳聚糖改性木材原位合成了磁性木材也有很好的磁性,相比本文实验过程较为繁琐。

这种磁性复合材料具有制备方法简易、低成本及无毒性,所以将会是具有环保、生物医药、微波吸收等功能的一种新型材料。同时,可以在此基础上,结合现代的纳米技术,开发出有效地改善和提高木材性能(抗菌防腐、阻燃、尺寸稳定、耐酸耐碱耐磨等)的功能性木材,以开阔其使用领域和拓展其应用范围且延长木材的使用寿命。

参考文献(References)

- [1] Zeng J, Liu S, Cai J, et al. TiO₂ immobilized in cellulose matrix for photocatalytic degradation of phenol under weak UV light irradiation[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(17): 7806-7811.
- [2] Yu X, Liu S, Yu J. Superparamagnetic γ-Fe₂O₃@SiO₂@TiO₂ composite microspheres with superior photocatalytic properties[J]. Applied Catalysis. B-Environmental, 2011, 104(1-2): 12-20.
- [3] Ni Y, Ge X, Zhang Z, et al. Fabrication and characterization of the plate-shaped γ-Fe₂O₃ nanocrystals[J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(3): 1048-1052.
- [4] Oka H, Hojo A, Seki K, et al. Wood construction and magnetic

- characteristics of impregnated type magnetic wood[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002, 239(1-3): 617-619.
- [5] Oka H, Hojo A, Osada H, et al. Manufacturing methods and magnetic characteristics of magnetic wood[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 272(3): 2332-2334.
- [6] Trey S, Olsson R T, Ström V, et al. Controlled deposition of magnetic particles within the 3-D template of wood: Making use of the natural hierarchical structure of wood[J]. *RSC Advances*, 2014(4): 35678-35685.
- [7] Gan W, Gao L, Zhanx, et al. Hydrothermal synthesis of magnetic wood composites and improved wood properties by precipitation with CoFe_2O_4 /hydroxyapatite[J]. *RSC Advances*, 2015(5): 45919-45927.
- [8] Moreno E, Zayat M, Morales M, et al. Preparation of narrow size distribution superparamagnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles in a sol-gel transparent SiO_2 matrix[J]. *Langmuir*, 2002, 18(12): 4972-4978.
- [9] Ni Y, Ge X, Zhang Z, et al. Fabrication and characterization of the plate-shaped $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocrystals[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(3): 1048-1052.
- [10] Lu T, Jiang M, Jiang Z, et al. Effect of surface modification of bamboo cellulose fibers on mechanical properties of cellulose/epoxy composites [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2013, 51: 28-34.
- [11] Cao S W, Zhu Y J, Ma M Y, et al. Hierarchically nanostructured magnetic hollow spheres of Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: Preparation and potential application in drug delivery[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2008, 112: 1851-6.
- [12] Wang Y, Shi Y, Pan L, et al. Multifunctional superhydrophobic surfaces templated from innately microstructured hydrogel matrix[J]. *Nano Letter*, 2014(14): 4803-4809.
- [13] Jiang L, Zhao Y, Zhai J. A Lotus-leaf-like superhydrophobic surface: A porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics[J]. *Angewandte Chemie*, 2004, 116: 4438-4441.
- [14] Gan W, Liu Y, Gao L, et al. Growth of CoFe_2O_4 particles on wood template using controlled hydrothermal method at low temperature[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(10): 14876-14885.
- [15] Hui B, Li G, Han G, et al. Fabrication of magnetic response composite based on wood veneers by a simple *in situ* synthesis method[J]. *Wood Science and Technology*, 2015, 49(4): 755-767.

Bionic magnetotaxis of wood and its superhydrophobic properties

YAO Qiufang¹, CHEN Yipeng¹, QIAN Temeng¹, LI Song¹, JIN Chunde^{1,2}, SUN Qingfeng^{1,2}

1. College of Engineering, Zhejiang Agricultural and Forestry University, Hangzhou 311300, China

2. Key Laboratory of Wood Science and Technology, Hangzhou 311300, China

Abstract The magnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles are successfully deposited on the surface of the wood via a chemical co-precipitation method with Fe^{3+} and Fe^{2+} salts as precursors at the room temperature and with a modification, which show good hydrophobic properties. The scanning electron microscopy (SEM), the X-ray diffraction (XRD), the Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and the vibrating sample magnetometer (VSM) are employed to characterize the features of the grown magnetic nanoparticles on the surface of the wood. The SEM images show that the shape of magnetic particles is granular. The XRD spectrum shows that the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles with good crystalline are successfully grown on the wood surface. The magnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles display good superparamagnetic behavior and are chemically bonded to the bamboo surface through the combination of the hydrogen groups. After modified, the magnetic wood material has good superhydrophobic properties.

Keywords magnetotaxis; superhydrophobic; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; co-precipitation method

(编辑 祝叶华)