

# 高强度超疏水性杨木材料的构建

张明<sup>1,2</sup>, 张文博<sup>1</sup>, 时君友<sup>2</sup>, 王成毓<sup>1</sup>

1. 东北林业大学木材仿生智能科学研究中心, 哈尔滨 150040
2. 北华大学, 吉林省木质材料科学与工程重点实验室, 吉林 132013

**摘要** 针对超疏水性材料应用过程中性能不够持久的问题,以杨木为例,通过实验研究了具有高强度超疏水性性能的杨木材料的构建。采用真空加压方法将二氧化硅合成原料注入杨木内部,使正硅酸乙酯、氨水、乙醇在杨木微米级导管内发生溶胶-凝胶作用而生成SiO<sub>2</sub>纳米粒子,在不破坏杨木原本结构的情况下实现二氧化硅与木材的复合,使杨木材料形成更强健的二维多级粗糙结构,并经十八烷基三氯硅烷修饰使杨木材料表面获得高强度的超疏水性能。检测结果表明,该超疏水性杨木材料样品在水、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均保持了优异的超疏水特性。

**关键词** 超疏水性; 杨木材料; SiO<sub>2</sub>纳米粒子; 真空加压

2014年2月,中国国家林业局公布的第八次全国森林资源清查(2009—2013)结果显示,全国森林面积达到2.08亿ha,森林覆盖率21.63%,森林蓄积151.37亿m<sup>3</sup>;人工林面积0.69亿hm<sup>2</sup>,蓄积24.83亿m<sup>3</sup>,继续居世界首位。但是,中国森林覆盖率远低于全球31%的平均水平,人均森林面积仅为世界人均水平的1/4,人均森林蓄积只有世界人均水平的1/7,森林资源总量相对不足、质量不高、分布不均的状况仍未得到根本改变。然而国人对木材的加工使用具有悠久历史,尤其在建筑材料和家具材料方面更加青睐木材,这是因为木材美丽的自然纹理、柔和温暖的视觉和触觉感受、优雅的气味等特点是其他材料所无法替代的,而且木材还有安抚人情绪、保持人体健康等神秘作用。中国是世界人口大国,面对庞大的木材需求,国内的森林资源相对短缺,目前的木材供应主体是来自人工林。但人工林材存在材质疏松、密度低和干燥时容易开裂的缺陷。另外,由于木材的主要组分(纤维素、半纤维素和木质素)具有较强的吸水性,若长期处于潮湿的环境中会因吸水膨胀而变形,再干燥时可能会发生开裂、扭曲等破坏,进一步降低木材材料的各项性能<sup>[1-4]</sup>。因此,目前需要迫切解决的问题应该是加强对木材的改良,提高木材的尺寸稳定性、耐久性、耐磨性,赋予木材防水、防蛀、防腐、阻燃等性能,以实现木材的高效利用<sup>[5,6]</sup>。

超疏水性材料的研究源于《爱莲说》中的绝唱佳句“予独爱莲之出淤泥而不染,濯清涟而不妖,中通外直,不蔓不枝,香远益清,亭亭净植,可远观而不可亵玩焉。”1997年,Neinhuis & Barthlott报道了植物叶片表面微观结构和化学组成的

研究成果,后来江雷研究小组在荷叶表面还发现了大量密集的纳米级结构。因此,超疏水性材料得以成功制得的技术核心是微/纳二元分级结构与低表面能蜡状物质的有机结合。迄今为止,制备超疏水表面的方法有很多,包括蒸汽沉积<sup>[7]</sup>、静电纺丝<sup>[8,9]</sup>、平版印刷<sup>[10]</sup>、电化学反应沉积<sup>[11,12]</sup>、刻蚀法<sup>[13]</sup>、层层自组装<sup>[14]</sup>、溶胶-凝胶过程<sup>[15,16]</sup>等。近年来,超疏水性材料合成技术的进一步发展及其与木材的良好结合,开拓了超疏水性能在木材方向的应用领域。目前有关超疏水性木材研究的报道很多,但如何使木材表面维持稳定的超疏水性能仍是难以攻克的技术难题。本课题组率先提出了赋予木材超疏水性能的设计,并在该领域进行了多方面的研究与探索<sup>[2,4,5,15,17-19]</sup>。本文通过实验,研究具有高强度超疏水性性能的杨木材料构建方法,并对其超疏水性能的稳定性进行分析。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验原料

正硅酸乙酯(98.0%),氨水(28.0%),无水乙醇(99.7%),十八烷基三氯硅烷(OTS, 98.0%),杨木(边材,帽儿山林场),去离子水。

### 1.2 超疏水性杨木材料样品的制备

预处理:锯取远离木材端的试材,尺寸为25 mm×25 mm×25 mm,刮净毛刺及锯屑,放置在温度为103℃的烘箱内烘至绝干。

溶胶-凝胶处理:将体积比为1:1:9的正硅酸乙酯、氨水与无水乙醇充分混合后,迅速将预处理后的杨木试材浸没于混

收稿日期:2015-12-14;修回日期:2016-01-15

基金项目:国家自然科学基金面上项目(31470584);中央高校基本科研业务费专项(2572016AB23);国家林业公益性科研专项重大项目(201504502)

作者简介:张明,博士研究生,研究方向为超疏水性生物质基复合材料及木材功能性改良,电子信箱:mattzhiming@163.com;王成毓(通信作者),教授,研究方向为超疏水性木材与生物基材料的仿生合成及应用,电子信箱:wangcy@nefu.edu.cn;时君友(共同通信作者),教授,研究方向为高分子材料的合成及生物质能源的有效应用,电子信箱:shijunyou@beihua.edu.cn

引用格式:张明,张文博,时君友,等.高强度超疏水性杨木材料的构建[J].科技导报,2016,34(19):149-153;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2016.19.026

合液中,放置于真空加压设备内,抽真空至0.2 MPa处理30 min,恢复至常压30 min,加压至0.8 MPa处理2 h;从真空加压设备中取出,在室温常压下反应2 h,在无水乙醇中漂洗后,进行60℃真空干燥。

疏水性处理:选取OTS配制1%的乙醇溶液,将上述处理后的杨木适材浸没其中改性1~2 h,干燥后即得到超疏水性杨木材料样品。

### 1.3 超疏水性杨木材料样品的观察与测试

样品的微观形貌结构采用扫描电镜(Quanta 200型,FEI公司,美国)进行观察,高真空模式,工作电压12.5 kV,束斑5.0。样品的表面元素分析采用赛默飞世尔科技公司生产的K-Alpha X射线衍射仪进行表征。样品的结构组成采用美国Nicolet公司生产的Magna-IR 560型傅里叶红外光谱仪进行表征。样品通过溴化钾压片法进行处理,测试范围为4000~400  $\text{cm}^{-1}$ ,测试过程在室温条件下进行。样品表面的润湿性能采用JC2000C型静态接触角测量仪在25℃环境温度下进行测试,取5  $\mu\text{L}$ 的去离子水滴在样品表面,静待5 s后开始测试,且在每个样品的不同位置测试5次,取平均值作为接触角(WCA)的最终测试值。

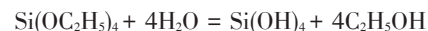
## 2 结果与讨论

### 2.1 溶胶-凝胶法合成 $\text{SiO}_2$

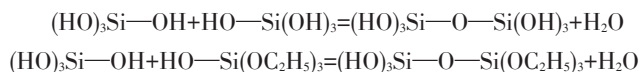
在碱性环境中正硅酸乙酯的水解缩合反应分为两步,即

水解反应和缩聚反应。

水解反应为



缩聚反应为



第一步正硅酸乙酯水解形成羟基化的产物和乙醇,水解不一定完全;第二步硅酸之间或硅酸与不完全水解产物之间发生缩合反应,而不完全水解产物上的乙基有可能继续水解,然后再与硅酸反应<sup>[17]</sup>。实际上第一步与第二步的反应是同时进行的,其过程非常复杂,想要独立地描述水解和缩聚反应过程几乎不可能。因此, $\text{SiO}_2$ 纳米粒子在正硅酸乙酯不断的水解及其水解产物的不断缩合过程中形成,且通过上面的反应式可以推测二氧化硅粒子表面连有大量未反应的硅羟基<sup>[18]</sup>。

为了证明反应液经过真空高压已注入杨木材料内部,并经过进一步水解缩聚反应在杨木内部合成二氧化硅纳米粒子,本实验将处理后的杨木锯开,并进行扫描电镜表征。样品被锯开以后的扫描电镜图像如图1所示,显然样品内部布满了二氧化硅纳米粒子。而且从图1(c)可知,该过程合成的二氧化硅粒子的粒径分布极为不均,下至几十纳米,上至几百纳米,这是由杨木的内部空间极为有限引起的。

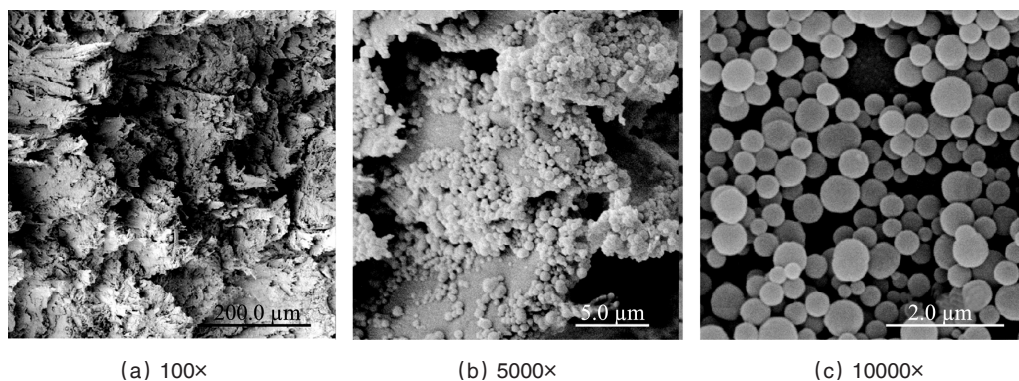


图1 杨木内部二氧化硅的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of silica in poplar

### 2.2 样品红外表征

将样品表层轻轻刮下进行红外检测,得到FI-IR光谱如图2所示。1054  $\text{cm}^{-1}$ 、960  $\text{cm}^{-1}$ 、796  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了二氧化硅的典型吸收峰,其中1054  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由Si—O—Si的反对称收缩振动引起的,960  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由Si—OH的弯曲振动引起的,而798  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰则是由Si—O的对称收缩振动引起的<sup>[17]</sup>。但这些峰与二氧化硅的标准峰略有差异,尤其是样品的Si—OH振动峰相较于二氧化硅的标准峰明显地减弱,这是由改性剂十八烷基三氯硅烷与Si—OH的结合引

起的。另外,— $\text{CH}_3$ 、— $\text{CH}_2$ 的非对称伸缩振动吸收峰2925  $\text{cm}^{-1}$ 与对称伸缩振动吸收峰2854  $\text{cm}^{-1}$ ,则进一步证明了超疏水作用的OTS(存在长链烷基)已经成功地接枝于二氧化硅粒子表面<sup>[19,20]</sup>。

### 2.3 样品微观形貌

为了进一步观测杨木内部处理前后的变化情况,对处理前原木试件和制备的超疏水性杨木样品分别做了横切、纵切样本的扫描电镜表征。如图3(a)、(b)所示,未处理的杨木内部较为光洁,存在较多纵向平行排布的导管结构(直径20~

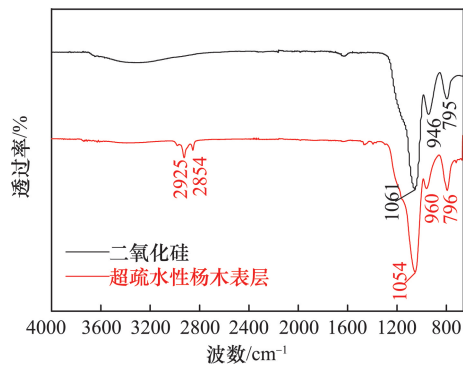


图2 FT-IR 谱图  
Fig. 2 FT-IR spectra

80  $\mu\text{m}$ ), 而导管内部则均匀地分布着具缘纹孔结构(直径为 1~2  $\mu\text{m}$ )<sup>[18, 21]</sup>。经真空加压处理后, 杨木内部充满着大量的球状二氧化硅, 无论是横切还是纵切图像, 其表面都较未处理杨木试件更为粗糙。图 3(c)、(d) 则清晰地呈现了这一现象: 二氧化硅纳米粒子不但充满了杨木内部的导管结构, 而且实现了对具缘纹孔结构的完全覆盖。显然, 无论是杨木的横切还是纵切扫描电镜图像, 都展示了杨木本身微米结构(导管/具缘纹孔结构)与二氧化硅微球纳米结构的完美结合, 这是获得超疏水性界面的必备条件之一。更重要的是, 通过杨木导管这种微米级结构作为支撑, 对其内部的纳米级二氧化硅粒子起到了保护作用。因此, 该微米/亚微米级结构更难被破坏, 这是高强度超疏水性杨木得以成功制备的关键。

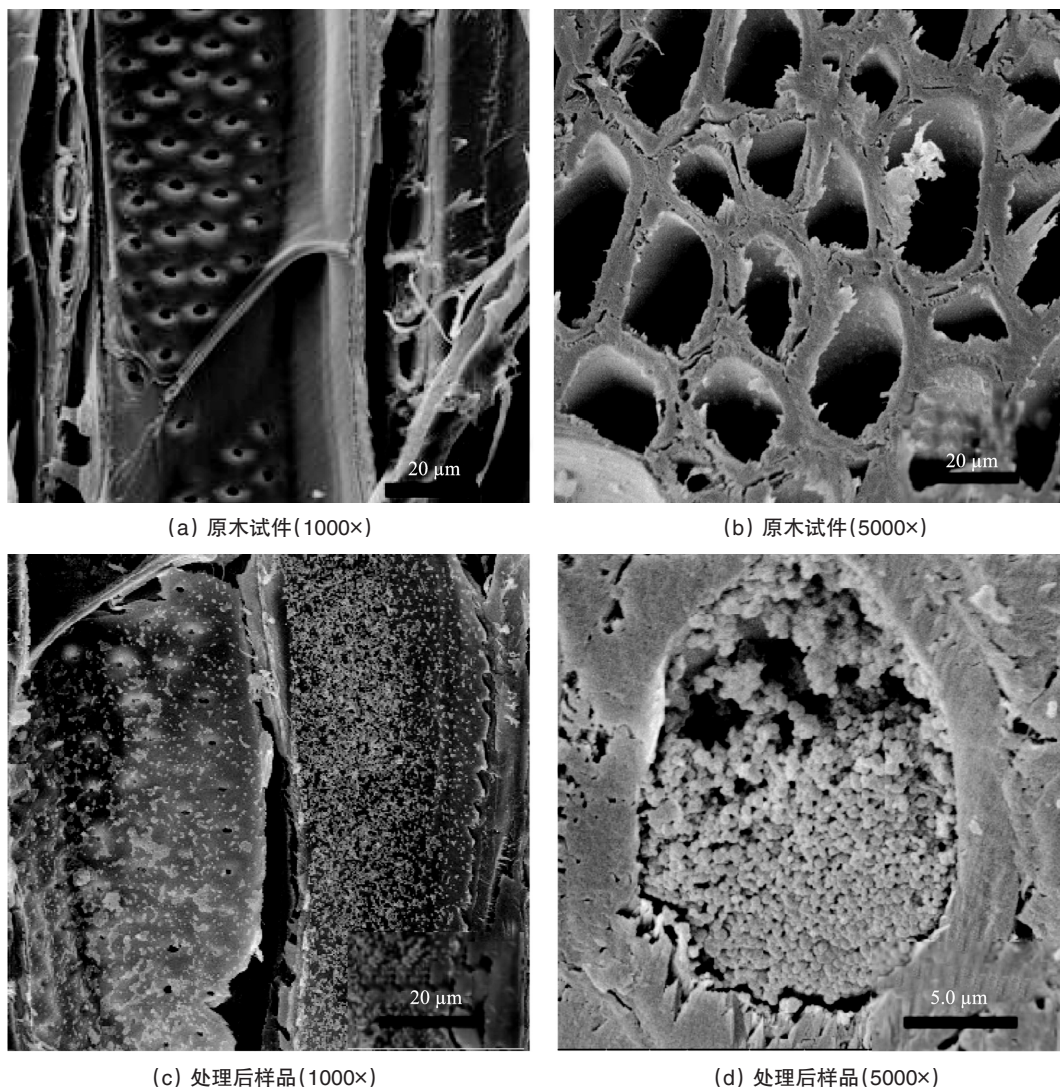


图3 杨木材料扫描电镜图  
Fig. 3 SEM images of poplar

#### 2.4 样品润湿性

杨木材料表面与水的接触角图像及 Cassie 模型如图 4 所示。由图 4(a) 可知, 仅填充二氧化硅的杨木材料, 其表面与水的接触角为  $0^\circ$ , 水滴在其表面很快铺展开来。由图 4(b) 可

知, 仅经过低表面能物质 OTS 处理的杨木材料, 其表面与水的接触角为  $128^\circ$ 。由图 4(c) 可知, 经过真空加压填充二氧化硅/溶胶-凝胶作用后, 杨木表面与水的接触角可达  $153^\circ$ 。而本课题组的有关研究表明, 未处理杨木表面与水的接触角仅

为 68<sup>01[17,18]</sup>。

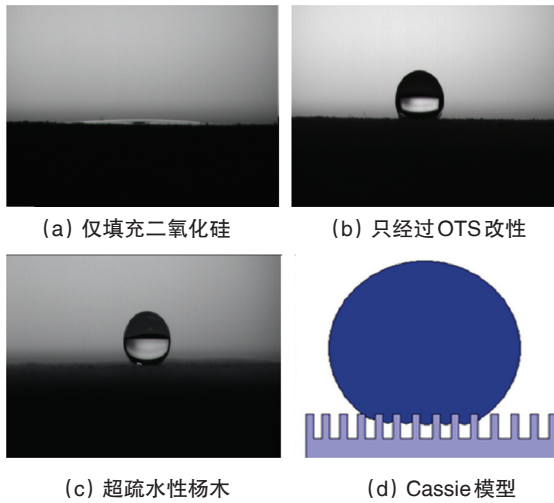


图4 杨木材料表面与水的接触角图像及 Cassie 模型

Fig. 4 Photographs of the static water droplets on poplar samples and Cassie Model

上述结果表明,二氧化硅本身是亲水性的,复合了二氧化硅的杨木表面更为亲水;OTS的修饰是杨木表面达到疏水标准(与水的接触角 $>90^\circ$ )的关键,但仅有OTS的修饰无法达到超疏水标准(与水的接触角 $>150^\circ$ );纳米二氧化硅粒子与杨木的复合结构是获得超疏水性木材试件的重要因素;二氧化硅/杨木复合结构与OTS的进一步修饰是获得超疏水性杨木材料的必备条件,且缺一不可。

超疏水性杨木材料样品表面的润湿性可通过 Cassie 方程<sup>[22]</sup>加以描述,即

$$\cos \theta_1 = f_1 \cos \theta - f_2$$

其中,  $\theta_1$  为超疏水性杨木材料表面与水的接触角,  $\theta_1=153^\circ$ ;  $\theta$  为仅通过OTS修饰的杨木材料表面与水的接触角,  $\theta=128^\circ$ ;  $f_1$  为杨木表面与水的接触面积分数;  $f_2$  为空气与水的接触面积分数,且  $f_1+f_2=1$ 。

根据该方程式可以算出  $f_1$  为 28.4%,  $f_2$  为 71.6%。这说明当水滴到试件表面时,水与杨木/二氧化硅复合结构接触,其中接触空气与接触固体的比例约为 7:3,即杨木表面的微米/亚微米结构中空隙与固体材料的比例约为 7:3,如图 4(d) 所示。因此,杨木表面的超疏水性是表面粗糙度与十八烷基三氯硅烷分子共同作用的结果。

## 2.5 样品稳定性

考虑材料的稳定性在实际应用过程中的决定性作用,需对处理后杨木材料样品的整体性能做进一步的检测与评估。

由于超疏水性材料主要依靠材料表面的超疏水性来完成服役性能,因此可通过测定不同实验条件下样品表面与水的接触角,来评估样品的稳定性。如图 5 所示,随着暴露于外界时间的推移,样品表面接触角在慢慢减小,在测试的 40 d 内,接触角由原来的  $153^\circ$  减小至  $148^\circ$ ,仅减小  $5^\circ$ ,仍呈现出优异的防水性与抗氧化性。

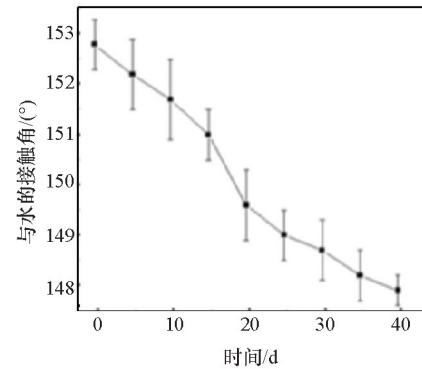


图5 样品暴露于外界的疏水性变化

Fig. 5 Hydrophobicity change during outside exposure

在 pH=2 与 pH=12 溶液的浸泡下,杨木与水的接触角随时间的推移所呈现的变化情况如图 6 所示。在测试的 120 min 内,接触角由原来的  $153^\circ$  减小至  $146^\circ$ ,仅减小  $7^\circ$ ,仍呈现出良好的防水性及耐腐蚀性。

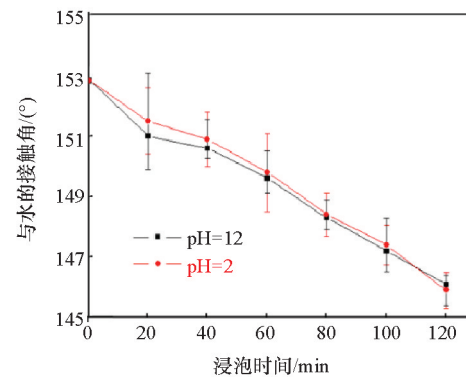


图6 样品沉浸于酸碱溶液的疏水性变化

Fig. 6 Hydrophobicity change after immersing in acid/alkali liquid

综上所述,处理后杨木材料样品经过暴露于外界、沉浸于酸/碱性溶液的检测后,其化学性能相对稳定,具备良好的抗氧化性能与耐腐蚀性能。

另外,还对处理后杨木材料样品进行了机械稳定性的检测与评估。利用砂纸对样品进行打磨,结果表明样品纵切面的疏水性能极容易被破坏,而横切面的疏水性能非常牢固。这是由于样品纵切面的二氧化硅所构成的微纳米级粗糙结构经打磨时的受力面积较大,机械稳定性较差;而样品横切面的二氧化硅填充在管孔内,砂纸打磨时的受力面积较小,此时的管孔在一定程度上对二氧化硅起到了保护作用。另外,发现样品的横切面即使经过刀刮也仍能表现出良好的防水性能,充分体现其高强度的超疏水性与机械耐久性。

## 3 结论

将正硅酸乙酯、氨水、乙醇通过真空加压注入杨木材料

内部,使二氧化硅在杨木导管内部进行溶胶-凝胶作用,合成的纳米级二氧化硅与杨木的微米级导管共同创造了二维多级高强度的粗糙结构,经过十八烷基三氯硅烷的进一步修饰,使杨木材料获得了高强度的超疏水性能(接触角可达 $153^\circ$ )和显著的化学与机械稳定性能。

研制的高强度超疏水性复合杨木拥有十分广阔的应用前景,除了优异的物理性能与机械强度外,还具备优异的防腐、防雪、防污染、抗氧化性能,可为超疏水性木材领域的进一步发展提供良好的技术支持。

#### 参考文献(References)

- [1] Rangaraj S V, Smith L V. Effects of moisture on the durability of a wood/thermoplastic composite[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2000, 13(3): 140-161.
- [2] Wang C, Zhang M, Xu Y, et al. One-step synthesis of unique silica particles for the fabrication of bionic and stably superhydrophobic coatings on wood surface[J]. *Advanced Powder Technology*, 2014, 25(2): 530-535.
- [3] Bhushan B. Biomimetics: Lessons from nature—an overview[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2009, 367: 1445-86.
- [4] Zhang M, Wang C, Wang S L, et al. Fabrication of coral-like superhydrophobic coating on filter paper for water-oil separation[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 261: 764-769.
- [5] 成俊卿. 木材学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1981. Cheng Junqing. *Wood science*[M]. Beijing: Chinese Forestry Press, 1981.
- [6] 张明, 王成毓. 超疏水 $\text{SiO}_2/\text{PS}$ 薄膜于木材表面的构建[J]. *中国工程科学*, 2014, 16(4): 56-59. Zhang Ming, Wang Chengyu. Fabrication of superhydrophobic  $\text{SiO}_2/\text{PS}$  coatings on wood surface[J]. *Chinese Engineering Science*, 2014, 16(4): 56-59.
- [7] Zimmermann J, Reifler F A, Fortunato G, et al. A simple, one-step approach to durable and robust superhydrophobic textiles[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(22): 3662-3669.
- [8] Lau K K S, Bico J, Teo K B K, et al. Superhydrophobic carbon nanotube forests[J]. *Nano Letters*, 2003, 3(12): 1701-1705.
- [9] Singh A, Stealy L, Allcock H R. Poly[bis(2,2,2-trifluoroethoxy)phosphazene] superhydrophobic nanofibers [J]. *Langmuir*, 2005, 21(25): 11604-11607.
- [10] Pozzato A, Fois G, Chen Y, et al. Superhydrophobic surfaces fabricated by nanoimprint lithography[J]. *Microelectronic Engineering*, 2006, 83(4): 884-888.
- [11] Zhang X. Polyelectrolyte multilayer as matrix for electrochemical deposition of gold clusters: toward super-hydrophobic surface[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126 (10): 3064-3075.
- [12] Shi F, Song Y, Niu J, et al. Facile method to fabricate a large-scale superhydrophobic surface by galvanic cell reaction[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(5): 1365-1368.
- [13] Kim S H, Kim J H, Kang B K, et al. Superhydrophobic  $\text{CF}_3$  coating via in-line atmospheric RF plasma of  $\text{He}-\text{CF}_4-\text{H}_2$ [J]. *Langmuir*, 2005, 21(26): 12213-12217.
- [14] Zhang M, Zang D L, Shi J Y, et al. Superhydrophobic cotton textile with robust composite film and flame retardancy[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(83): 67780-67786.
- [15] Zhang M, Wang C Y. Fabrication of cotton fabric with superhydrophobicity and flame retardancy[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 96: 396-402.
- [16] Taurino R, Fabbri E, Messori M, et al. Facile preparation of superhydrophobic coatings by sol-gel processes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 325(1): 149-156.
- [17] Wang S L, Liu C Y, Liu G C, et al. Fabrication of superhydrophobic wood surface by a sol-gel process[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 258: 806-810.
- [18] Zhang M, Wang S L, Wang C Y, et al. A facile method to fabricate superhydrophobic cotton fabrics[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 261: 561-566.
- [19] Zhang M, Li J, Zang D, et al. Preparation and characterization of cotton fabric with potential use in UV resistance and oil reclaim[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 137: 264-270.
- [20] Sun X L, Fan Z P, Zhang L D, et al. Superhydrophobicity of silica nanoparticles modified with polystyrene[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257: 2308-2312.
- [21] Zhang M, Xu Y, Wang S L, et al. Improvement of wood properties by composite of diatomite and "phenol-melamine-formaldehyde" co-condensed resin[J]. *Journal of Forestry Research*, 2013, 24(4): 741-746.
- [22] 李小兵. 仿生结构表面接触角与化学法修饰医用聚合物润湿性研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2009. Li Xiaobing. Contact angle of bionic structure surfaces and wettability of chemical modification medical polymers[D]. Nanchang: Nanchang University, 2009.

## Preparation of poplar with robust superhydrophobicity

ZHANG Ming<sup>1,2</sup>, ZHANG Wenbo<sup>1</sup>, SHI Junyou<sup>2</sup>, WANG Chengyu<sup>1</sup>

1. Research Center of Wood Bionics and Intelligent Science, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China

2. Key Laboratory of Wooden Materials Science and Engineering of Jilin Province; Beihua University, Jilin 132013, China

**Abstract** The superhydrophobic materials suffer from many shortcomings in the practical use, especially, the poor durability. We use a vacuum-pressure impregnation method to treat the poplar with the synthetic raw material of silica. In the vessels of poplar, the silica nanospheres are then generated through a sol-gel process of the TEOS in the ammonium hydroxide and the ethanol, to create a robust hierarchical rough structure on the wood, as well as the microvessels of poplar. After the decoration, the poplar exhibits not only an excellent water repellency but also a more outstanding durability. The superhydrophobic product during the air exposure, the immersion (in water, acid/alkaline liquid or common organic solvent) and the washing tests still displays an excellent superhydrophobicity.

**Keywords** superhydrophobicity; poplar materials;  $\text{SiO}_2$  nanospheres; vacuum-pressure impregnation method

(责任编辑 韩晓明)