

竹材表面超疏水改性的初步研究

田根林 余 雁 王 戈 程海涛 陆 方
(国际竹藤网络中心)

摘要: 基于超疏水表面的制备原理,以低表面能的三氯甲基硅烷为原料,利用常温、常压化学气相沉积法在竹材表面自组装形成直径30~80 nm的纳米棒阵列或纳米线网状结构,使竹材横切面对液态水接触角最大达到157°,滚动角接近0°,具备了超疏水表面特性。本研究证实了赋予竹、木等亲水性木质纤维素材料以超强疏水性能的技术是可行性的。

关键词: 竹材; 超疏水; 化学气相沉积法; 接触角

中图分类号: S781.9 文献标志码: A 文章编号: 1000-1522(2010)03-0166-04

TIAN Gen-lin; YU Yan; WANG Ge; CHENG Hai-tao; LU Fang. **Preliminary study on super-hydrophobic modification of bamboo.** *Journal of Beijing Forestry University* (2010) 32(3) 166-169 [Ch, 11 ref.] International Centre for Bamboo and Rattan, Beijing, 100102, P. R. China.

In this study, a super-hydrophobic surface of bamboo, coupled with 30–80 nm nanorod arrays and a network of nanowire coating, was prepared via chemical vapor deposition at room temperature and atmospheric pressure, with methyl trichlorosilane as raw material. Results show that the maximum water contact angle of the super-hydrophobic coating bamboo surface was 157°, with a low sliding angle (around zero). The present approach presents a novel route of imparting super-hydrophobicity to lignocellulosic material, which was originally hydrophilic, such as wood and bamboo.

Key words bamboo timber; super-hydrophobicity; chemical vapor deposition; contact angle

竹材是我国的特色森林资源,在许多领域可以替代木材使用,对于缓解木材供需矛盾具有重要作用^[1]。作为一种木质纤维素材料,竹材具有大量的亲水性基团和丰富的孔隙结构,对水分特别是液态水几乎没有抵御能力,如果在使用时不慎接触到液态水,极易出现变形、开裂等现象。为了完全阻止液体水对竹材的侵入,必须设法使其表面具备像荷叶那样的超疏水性能。

超疏水表面一般指与水的接触角大于150°的表面,具备这种表面的材料可以有效防止液态水的渗入,并具有自清洁等一些特殊性能,在国防、工农生产和日常生活有着广泛的应用前景^[2-3]。

目前制备超疏水表面的主要方法有化学气相沉积法^[4-5]、溶胶-凝胶法^[6-7]、纳米管阵列法^[8-10]等,所处理对象多数是陶瓷、金属氧化物、橡胶等人造材料。处理条件通常较为苛刻,不适合对温度、酸碱度较为敏感的天然木质纤维素材料。最近,Artus等^[11]提出了一种常温和常压下制备超疏水表面的化学气相沉积法,在硅片和玻璃表面实现了超疏水特性。

本文借鉴文献[11]的方法,首次在竹材这种木质纤维素材料表面形成类似荷叶表面的超疏水性界面,可以有效阻止液态水的侵入,从而提高竹材对液体水的抵御能力。

收稿日期: 2009-05-31

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAD19B05)、国家自然科学基金项目(30871971)。

第一作者: 田根林。主要研究方向: 生物质材料微结构表征和纳米功能性改良。电话: 010-84789817 Email: tiangenlin@icbr.ac.cn 地址: 100102 北京市朝阳区望京阜通东大街8号国际竹藤网络中心。

责任作者: 余雁, 博士, 副研究员。主要研究方向: 生物质材料微结构和性能表征。电话: 010-84789812 Email: yuyan@icbr.ac.cn 地址: 同上。

本刊网址: <http://www.bjfujournal.cn>; <http://journal.bjfu.edu.cn>

1 材料与方法

1.1 样品制备

毛竹(*Phyllostachys pubescens*)购自浙江杭州市萧山区大庄地板厂,去除竹青、竹黄,精刨成尺寸规格为20 mm(纵向)×20 mm(弦向)×5.8 mm(厚度)的竹块。在去离子水中超声清洗后放置恒温恒湿箱中,在温度20℃、相对湿度为35%的条件下平衡4周以上。

1.2 疏水性表面的制备

将样品分为2组,每组6个样品,置于容积为6 L的常压密闭容器内,容器内部用氯化镁饱和溶液调节相对湿度在33%左右,平衡1~2 d。然后用移液管快速滴加300 μL的三氯甲基硅烷至容器内部的悬空托盘上,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1组样品,对剩余1组样

品重复上述操作2次。

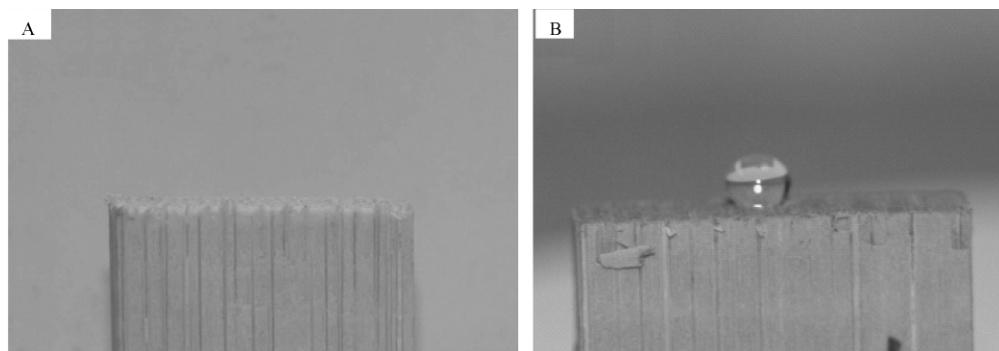
1.3 疏水性表面的表征

用视频接触角光学测定仪(OCA20,德国Dataphysics公司)测量处理后竹材表面的静态接触角,所用液体为去离子水,测量液滴体积为10 μL,每次测量随机选取样品所在表面的3个不同位置,取平均值。场发射环境扫描电子显微镜(美国FEI XL30)用于观察改性后竹材表面的微观构造。

2 结果与分析

2.1 表面接触角与微纳米结构

图1是改性前后水滴在竹材表面的情况。对于未处理竹材,水滴在瞬间渗入竹材内部(图1A),而处理后竹材表面的疏水性能则显著提高,水滴在表面形成近似球状,无法侵入竹材内部(图1B)。处理后竹材表面形态无明显变化,色泽有时略为加深。



A. 未处理; B. 处理后

图1 水滴在竹材横切面上的渗透状态

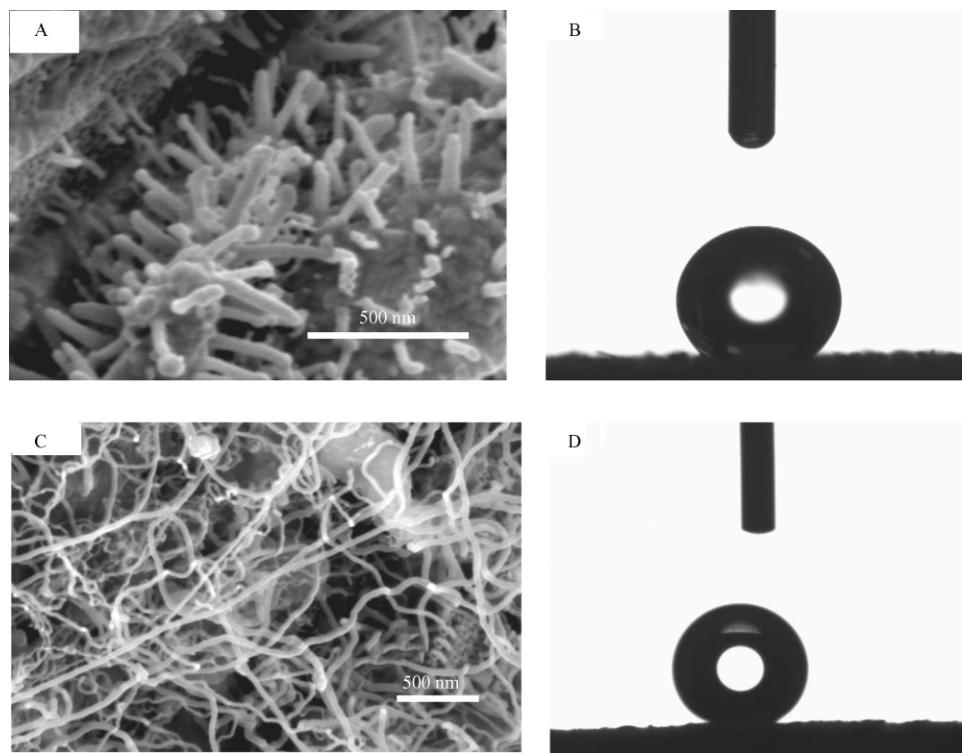
Fig. 1 Penetration of water drop on the cross section of bamboo

使材料表面具有超疏水特性一般要同时满足2个条件:一是降低表面的自由能,二是使材料表面局部具有微纳米级的粗糙结构^[3]。本次研究所用的三氯甲基硅烷的氯原子容易与空气中水分子发生水解反应生成甲基硅醇。硅醇分子之间的羟基随后发生缩聚生成低表面能的多聚甲基硅烷。多聚甲基硅烷是低表面能的烷烃类物质,可以与竹材表面的羟基以氢键甚至化学键结合,从而负载在材料表面。

图2A所示是经过1次化学气相沉积后竹材横截面的电镜图片,可见在竹材横截面生长出许多直径50~80 nm、长度为数百纳米的纳米线(棒)状阵列。图2B是图2A相对应的接触角图片,可见1次化学气相沉积之后的竹材表面接触角为115°~135°。图2C所示的是经3次化学气相沉积处理后竹材横截面的电镜图片,可见竹材表面生长出大量直径30~50 nm、长径比非常大的纳米线,并相互交织在一起形成了网状结构。图2D是图2C相对应

的接触角图片,可见3次化学气相沉积之后的竹材表面接触角约为157°,超过了超疏水表面水滴接触角150°的临界值。

上述结果表明,竹材表面的纳米结构对其疏水性能有着重要的影响。针对疏水性表面提出的空气垫模型认为液滴与固体的接触面由2部分组成:一部分是液滴与固体表面突起直接接触;另一部分是与空气接触,提高空气垫部分所占的比例将会增强表面的疏水性能^[3]。竹材表面经过多次沉积后形成的纳米线网状结构使空气垫所占的比例要高于纳米棒阵列结构,因此增强了其疏水性能。令人惊奇的是,经过多次沉积后,水滴在竹材横切面上的滚动角近似为0,即只要样品表面略有微小倾角,水滴便会自动滑落,在表面不残留任何液态水。即使我们把处理后的样品浸渍在液态水中再取出也能够保持干燥的样品表面。虽然竹材属于对水分子高度亲和的木质纤维素材料,但只要使其具备超疏水的表面,



A. 1 次化学气相沉积后竹材横截面的电镜图片；B. 1 次化学气相沉积后竹材横截面的接触角图片；
C. 3 次化学气相沉积后竹材横截面的电镜图片；D. 3 次化学气相沉积后竹材横截面的接触角图片

图 2 改性后竹材横切面 ESEM 图片及水滴在表面接触角图片

Fig. 2 ESEM of cross section and image of water contact angle of treated bamboo

便可实现对液态水的完全阻隔,这对拓宽竹材等木质纤维素材料的应用范围具有重要意义。

2.2 竹材改性后接触角大小的各向异性

研究进一步发现,虽然竹材 3 个切面的疏水性能经改性处理后都得到提高,但改善的程度不同,存

在明显的各向异性。表 1 所示的是 1 次沉积和 3 次沉积后竹材不同截面水接触角的统计值。其中 3 次沉积后横切面的接触角平均值为 143° ,明显高于径切面的 103° 以及弦切面的 111° ,1 次沉积也存在类似的各向异性现象。

表 1 竹材改性后 3 个截面的接触角大小

Tab. 1 Contact angle of three sections of bamboo after modification

($^\circ$)

	1 次沉积			3 次沉积		
	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值
横切面	135	115	123	157	130	143
径切面	121	86	100	136	87	103
弦切面	129	82	103	124	92	111

从图 3 可见:3 次沉积后竹材的弦切面也形成与横切面类似的纳米线网状结构。因此水滴在竹材表面接触角的各向异性很可能与竹材本身的构造有关。我们认为一方面,由于横切面的多聚甲基硅烷沉积量大于弦切面和径切面;另一方面,由于竹材的横向渗透性差,在横切面,水滴下的空气被封闭到导管和薄壁组织细胞的细胞腔内不易散失,所以疏水性能比较好;而在径切面或弦切面,水滴下的空气容易顺着导管、纤维等细胞的细胞腔纵向逃逸,减小了空气垫所占的比例,所以接触角要明显小于横切面。

同时研究也发现,处理后竹材如果经过热处理后,颜色明显变黑,这可能是由于三氯甲基硅烷水解

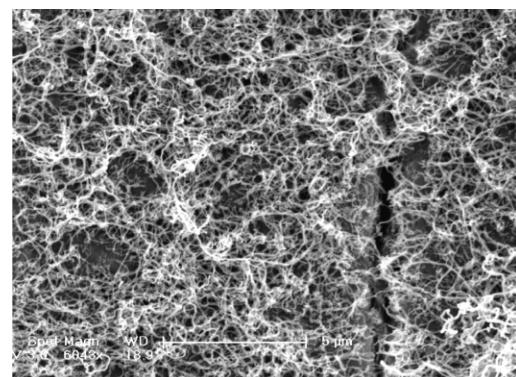


图 3 3 次沉积后在竹材弦切面形成纳米线网状结构

Fig. 3 Nanowire network formed on the tangential section of bamboo after 3 cycles of CVD

过程中产生的氯化氢酸性气体附着在竹材表面,在较高温度下促使细胞壁高分子的降解造成的。因此如何在增强竹材疏水性的同时,避免对竹材本身颜色、性能等产生损伤是我们今后研究工作的重点之一。

3 结论与讨论

以低表面能的三氯甲基硅烷为原料,利用简单的常温常压化学气相沉积法,大幅度地提高了竹材的疏水性能。

改性后竹材表面的疏水性能显著增强,横切面的疏水性能明显优于径切面和弦切面。横切面对水的接触角最大值为157°,滚动角近似为0,达到了超疏水表面的定义要求;3次沉积的改性竹材疏水性能优于1次沉积的;场发射电镜和接触角的测定结果指出,改性后竹材表面覆盖的多聚甲基硅烷树脂纳米棒阵列或纳米网状结构是赋予竹材超疏水特性根本原因。

对改性后的竹材进行热处理会导致材料颜色加深,这可能是附着在材料表面的氯化氢对细胞壁高分子的降解作用造成的,如何避免这个现象是我们今后工作的重点。本文的研究方法可以推广到包括木材在内的各种木质纤维素材料。

参 考 文 献

- [1] 江泽慧,萧江华,许煌灿,等.世界竹藤[M].沈阳:辽宁科学技术出版社,2002:3-5.

- [2] 高雪峰,江雷.天然超疏水生物表面研究的新进展[J].物理,2006,35(7):559-564.
- [3] 王庆军,陈庆民.超疏水表面的制备技术及其应用[J].高分子材料科学与工程,2005,21(2):6-9.
- [4] WU Y, SUGIMURA H, INOUE Y, et al. Preparation of hard and ultra water-repellent silicon oxide films by microwave plasma enhanced CVD at low substrate temperatures[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 435(1-2):161-164.
- [5] CHEN A, PENG X, KOCZKUR K, et al. Super-hydrophobic tin oxide nanoflowers[J]. *Chemical Communication*, 2004, 17: 1964-1965.
- [6] SHANG H M, WANG Y, LIMMER, et al. Optically transparent superhydrophobic silica-based films[J]. *Thin Solid Films*, 2005, 472(1-2):37-43.
- [7] 郭志光,周峰,刘维民.溶胶凝胶法制备仿生超疏水性薄膜[J].化学学报,2006,64(8):761-766.
- [8] FENG L, LI S, LI H, et al. Super-hydrophobic surface of aligned PAN nanofibers[J]. *Angew Chem*, 2002, 41(7):1221-1223.
- [9] JIN M H, FENG L, FENG X J, et al. Super-hydrophobicity of aligned polymer nanopole films[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2004, 25(7):1375-1377.
- [10] HUANG L, LAU S P, YANG H Y, et al. Stable superhydrophobic surface via carbon nanotubes coated with a ZnO thin film[J]. *J Phys Chem*, 2005, 109(16):7746-7748.
- [11] ARTUS G R J, JUNG S, SEEGER S, et al. Silicone nanofilaments and their application as superhydrophobic coatings[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18:2758-2762.

(责任编辑 李文军)