

楠竹材表面硅烷化及防水/油润湿和渗透的特性

路少伟, 蹇玉兰, 三福华, 刘远贵, 柴希娟, 徐开蒙, 解林坤

(西南林业大学 云南省木材胶黏剂及胶合制品重点实验室, 昆明 650224)

摘要: 目的 斥油材料表面通常采用氟化合物来修饰, 为了减小氟化合物对人体健康和生态环境带来的潜在危害, 探索研究含氟化合物的替代品, 采用无氟化合物制备防水、防油润湿和渗透的功能化竹材。方法 以甲基三甲氧基硅烷 (MTMS) 为功能化单体, 将浓度为 0.1 mol/L 的盐酸与 MTMS 按照体积比 1:4 混合, 在盛有冰浴的超声波中进行水解, 将竹材试样放入水解后的溶液中浸渍 5 min, 取出放置 30 min 后在 103 °C 条件下烘干。采用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR)、X 射线光电子能谱仪 (XPS)、场发射扫描电子显微镜 (SEM) 分析改性竹材的表面性能。采用接触角测量仪分析功能化竹材的润湿性, 考察随着浸泡时间的延长, 其吸水率和吸油率的变化规律。通过动态热机械分析仪 (DMA) 分析改性竹材的动态热力学性能。结果 处理后竹材表面出现了较强的 Si—CH₃ 特征吸收峰, —OH 吸收峰强度与对照样相比有所减弱。采用水解时间不同的 MTMS 溶液浸渍处理竹材, 竹材表面的 Si 元素含量均保持在 24% 左右, 但 C 元素含量随着水解时间的增加而增加, 而 O 元素含量则略有减小。当 MTMS 的水解时间由 5 min 延长至 240 min 时, 改性竹材的水接触角由 65.3°±2.2° 增加到 81.5°±0.9°, 水接触角的静置稳定性随着水解时间的延长而提高。油接触角和静置稳定性受水解时间的影响较小, 采用不同水解时间改性竹材样品后其油接触角为 (49.0°±1.0°) ~ (53.1°±0.4°), 静置 480 min 后, 其值的降幅在 2.6° 以内, 表明改性竹材表面具有极为稳定的防油渗透性能。竹材表面形成了均匀致密的硅氧聚合物涂层, 其吸水率和吸油率会随着水解时间的延长而减小。动态热机械分析结果表明, 改性竹材的储能模量和耐高温性得到增强。结论 在酸性条件下将水解的 MTMS 溶液浸渍处理竹材后, 竹材表面具有防水、防油润湿的特性, 同时提高了竹材的储能模量和耐高温性能。

关键词: 楠竹材; 甲基三甲氧基硅烷; 水解; 硅烷化; 表面性能; 润湿渗透

中图分类号: S781.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)08-0443-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.08.041

Silylation of Moso Bamboo (*Phyllostachys Edulis*) Surface and Preventable Wettability and Penetration for Water and Oil

LU Shao-wei, JIAN Yu-lan, SAN Fu-hua, LIU Yuan-gui, CHAI Xi-juan, XU Kai-meng, XIE Lin-kun

(Yunnan Provincial Key Laboratory of Wood Adhesives and Glued Products,
Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

收稿日期: 2021-09-25; 修订日期: 2021-12-01

Received: 2021-09-25; Revised: 2021-12-01

基金项目: 国家自然科学基金 (31760184, 31660179, 32060381); 国家级大学生创新创业训练计划 (202110677009)

Fund: National Natural Science Foundation of China (31760184, 31660179, 32060381); National College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program (202110677009)

作者简介: 路少伟 (1995—), 男, 硕士, 主要研究方向为竹材表面功能化改良。

Biography: LU Shao-wei (1995-), Male, Master, Research focus: functional surface modification of bamboo.

通讯作者: 解林坤 (1974—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为木材表面功能化改良、木材材性及木质复合材料。

Corresponding author: XIE Lin-kun (1974-), Male, Doctor, Professor, Research focus: functional surface modification of wood, wood properties and wood-based composites.

引文格式: 路少伟, 蹇玉兰, 三福华, 等. 楠竹材表面硅烷化及防水/油润湿和渗透的特性[J]. 表面技术, 2022, 51(8): 443-451.

LU Shao-wei, JIAN Yu-lan, SAN Fu-hua, et al. Silylation of Moso Bamboo (*Phyllostachys Edulis*) Surface and Preventable Wettability and Penetration for Water and Oil[J]. Surface Technology, 2022, 51(8): 443-451.

ABSTRACT: Enhancing the resistance of bamboo to weathering and natural degradation and extending its service life, one approach is to reduce water absorption and oil contamination on the bamboo surface. Fabrication of oil-repellent surfaces are usually modified with fluorinating compounds, which are assumed to be associated with significant health and ecological environment concerns. In order to identify alternatives to fluorinated agents, the bamboo of prevented wettability and penetration for water and oil were created with fluorine-free chemicals. Methyltrimethoxysilane (MTMS) was used to the functional monomer and mixed it with 0.1 mol/L hydrochloric acid in a 1 : 4 (*V/V*) ratio, and then the mixture was sonicated in an ice-bath for 5-240 minutes to carry out hydrolysis. The bamboo samples were submerged in the hydrolyzed MTMS solution for 5 minutes, after coating, bamboo samples were cured for 30 minutes under room temperature and dried in an oven at 103 °C. The surface chemical performance of bamboo samples before and after modification was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and the microscopic morphology was observed by Scanning electron microscope (SEM). The wettability of the bamboo surfaces was studied using an optical contact angle goniometer and liquid uptake was measured by immersing the bamboo samples separately into water and edible oil. The dynamic thermal mechanical properties of bamboo samples were analyzed by the Dynamic mechanical analysis (DMA). Results show that the MTMS-coated bamboo surfaces presented strong absorption peak of Si—CH₃, and the intensity of the —OH absorption peak reduced compared with the control sample. The Si element composition on the bamboo surfaces of MTMS-coated did not change significantly with prolonged hydrolysis time and the content was about 24%, but the C element composition increased and the O element composition reduced slightly with the increase of hydrolysis time. The water contact angle increased from (65.3°±2.2°) to (81.5°±0.9°) with the hydrolysis time ranging from 5 min to 240 min and the stability of the water contact angles increased with the prolonged hydrolysis time. But the oil contact angles and their stability were less affected by the hydrolysis time, the oil contact angles of MTMS-coated bamboo were between (49.0°±1.0°) and (53.1°±0.4°) under the different hydrolysis time. After staying for 480 minutes, the oil contact angle decreased slightly within 2.6°, which proved that the performance of prevented oil-penetration was extremely stable. The coated bamboo surface formed a well-distributed and dense silicone polymer coating, which improved its storage modulus and heat resistance, as revealed by DMA tested results. The water and oil uptake reduced with an increase of the hydrolysis time. This study has demonstrated that using a facile, one-step solution coating method to fabricate bamboo can prevent wettability and penetration for water and oil, at the same time, the storage modulus and heat resistance for MTMS-coated bamboo samples are improved. Compared with the existing methods, MTMS does not contain fluorine and the coatings are therefore more environmental friendly. Moreover, the entire coating process is carried out in an aqueous environment under ambient conditions.

KEY WORDS: moso bamboo; methyltrimethoxysilane; hydrolysis; silylation; surface performance; wettability and penetration

木材资源在我国相对匮乏,竹材资源则相当丰富,世界上 41.6%的竹种资源及 1/4 的竹林面积分布在中国,中国的竹材共有 530 种,竹林面积约为 601 万 hm²^[1]。竹材是一种主要由高度木质化的纤维细胞及薄壁细胞组成的天然高分子复合材料,与木材相比,竹材具有较短的生长周期,以及优良的硬度、刚度和强度^[2],在房屋建筑、工艺品等领域有着广泛的应用,被认为是替代木材的“绿色”材料^[3]。由于竹材具有多孔结构,其组成成分中的纤维素和半纤维素富含亲水性羟基,致使竹材本身具有极强的吸湿和吸水性^[4],因此竹材在使用过程中易发生干缩湿胀现象,常常出现开裂、翘曲和变形等问题,影响其尺寸稳定性,严重时会降低竹材的力学性能、缩短使用寿命^[5-6]。采用热处理^[7-8]、乙酰化交联改性^[9]、聚乙二醇或低分子量酚醛树脂浸渍^[10]等方法可以有效减少竹材中的羟基或充填封闭竹材中的孔隙系统,能有效减小竹材的吸湿性,提高其尺寸稳定性。不过,这些

处理方法会产生有机污水^[11]或挥发性的副产物,对周围环境会造成污染,同时对竹材的颜色、力学性能也有不同程度的影响。

材料表面是加工利用的基础,当竹材受到外部环境中水、光和热等的影响而发生劣化变质时,质变一般是从表面开始,因此,应采用物理或化学的方法对竹材进行表面功能化处理,以防止其劣化、质变的发生。当竹材应用在餐厅或是用于制备排污管道时,材料经常处于油水或油气共存的环境中。由于非极性的油类液体的表面张力与水的表面张力(72.1 mN/m)相比较低,所以具有斥水特性的表面通常不具备斥油性^[12],有时甚至呈现出超亲油性。斥油表面指能抵御表面张力小于 35 mN/m 的液体润湿的表面,如食用植物油的表面张力为 31 mN/m,因此斥油表面的制备需要材料表面具有较低的表面能才能实现^[13]。由于含氟化合物的表面能极低,因此成为人们制备斥水、斥油材料表面时的首选试剂^[14-15],但其制备工艺较复

杂且成本较高^[16]。此外, 由于含氟化合物中的 C—F 键具有极高的化学键能, 在经受热、光照、微生物作用和动物代谢后不易降解^[17], 对环境和人体健康具有潜在的危害^[18-19], 所以诸如美国、加拿大、欧盟等的环境组织机构已经严格规范了含氟化合物的生产和使用^[17]。

为了消除或减小含氟化合物的使用给环境带来的潜在危害, 迫切需要寻找含氟化合物的替代品, 制备一种能同时抵御水/油润湿的表面功能化材料。甲基三甲氧基硅 (Methyltrimethoxysilane, MTMS) 是一种简单的烷氧基硅烷, 它具有较低的摩尔质量 (136.22 g/mol) 和较低的密度 (0.95 g/cm³), MTMS 的分子结构 (CH₃Si(OCH₃)₃) 中含有 1 个非极性的甲基 (—CH₃) 和 3 个极易水解的甲氧基 (—CH₃O), 功能化涂层透明且具有耐磨、抗老化、耐腐和一定的阻燃性等特点^[20], 已被广泛用于木材^[21-22]、纸张^[23-24]、棉花^[25]、纳米纤维素^[26]和玻璃^[27]等材料表面的功能化改良。文中以楠竹 (*Phyllostachys edulis*) 材料为研究对象, 采用简单的溶胶-凝胶法在竹材表面制备能抵御水、油润湿的功能化涂层。首先将 MTMS 单体在酸性条件下水解形成溶胶, 然后将准备好的楠竹材料放入溶胶溶液中浸渍 5 min, 取出烘干后对竹材表面的化学结构、元素组成、表面形貌、润湿性、吸水/吸油率、动态热力学性能等进行分析和测试, 为纤维素基材料表面防水、防油润湿和渗透的功能化改良提供借鉴和参考。

1 实验

1.1 材料与试剂

楠竹 (*Phyllostachys edulis*) 购于浙江省湖州市安吉恒丰竹木产品有限公司, 去除其竹青和竹黄。将加工成 30 mm×20 mm×3 mm、30 mm×10 mm×3 mm、50 mm×10 mm×3 mm (长度×宽度×厚度) 的试样, 分别用于接触角的测量、吸水/吸油率及动态热力学性能分析。将加工成 20 mm×10 mm×0.1 mm (长度×宽度×厚度) 的试样用于表面元素组成和形貌分析。将竹材粉碎过筛, 取 80~100 目的竹粉用于红外分析。甲基三甲氧基硅烷 (Methyltrimethoxysilane, MTMS, 纯度>98%) 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 盐酸(分析纯)购于汕头市达濠精细化学品有限公司。

1.2 方法

将上述准备好的楠竹试样置于温度 20 ℃、相对湿度 65% 的恒温恒湿箱 (KMF 720, 德国宾德环境试验设备有限公司) 中平衡至质量恒定 (含水率约为 7.8%), 然后密封包装备用。

将 MTMS 与浓度为 0.1 mol/L 的盐酸以体积比 4:1 混合, 将混合溶液放入盛有冰浴的超声波清洗

器 (UP2200HE, 南京垒君达超声电子设备有限公司) 中进行水解, 超声波功率设定为 70 W, 频率为 42 kHz。MTMS 在酸性环境中的快速水解反应伴随着缓慢的缩聚过程, 为了探究不同水解时间对竹材表面性能的影响规律, 同时参考文献[28], 将水解时间设置为 5~240 min。最后把平衡处理后的竹材试样、竹粉分别浸入水解后的 MTMS 溶胶溶液中 5 min, 取出后用吸水纸吸去表面多余的溶液, 在空气中放置 30 min 后转移到 103 ℃ 的烘箱中烘至绝干, 随即进行表面性能分析和测试。

1.3 表面性能分析和测试

1.3.1 化学结构、元素组成及表面形貌分析

采用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, Tensor 27, 德国 Bruker) 分析样品的化学结构, KBr 压片法, 扫描范围为 500~4 000 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描 64 次。采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, K-Alpha, 美国 Thermo Fisher Scientific) 对竹材表面的元素组成进行分析, 真空度小于 1×10⁻⁸ Pa。采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, Nova Nano 450, 美国 FEI) 观察样品的表面形貌。

1.3.2 润湿性分析

将极性的蒸馏水 (表面张力为 72.1 mN/m) 和非极性的葵花籽食用油 (表面张力为 31 mN/m) 作为测试液, 液滴体积为 2 μL, 采用接触角测量仪 (JC2000D, 上海中晨数字技术设备有限公司) 来评价样品表面的润湿性能, 在样品表面随机选取 6 个不同的位置进行测试, 取其平均值作为测试结果。同时考察和分析样品表面水、油接触角的静置稳定性随放置时间的变化情况。

1.3.3 吸水率/吸油率测试

参照 GB/T 1934.1—2009《木材吸水性测定方法》, 将试样浸入盛有蒸馏水或葵花籽食用油的烧杯中, 用不锈钢网将试样压入液面 50 mm 以下, 每隔 30 min 取出并称量, 称量前用吸水纸吸去试样表面多余的液体, 测试样品的吸水率/吸油率时均重复实验 3 次, 取其平均值作为测试结果。吸水率/吸油率按式 (1) 计算, 精确至 0.1%。

$$W = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: W 为试样的吸水率/吸油率; m_1 为试样吸水或吸油后的质量, g; m_0 为试样绝干时的质量, g。

1.3.4 动态热力学性能分析

利用动态热机械分析仪 (DMA, 242 C, 德国 NETZSCH), 采用三点弯曲模式, 在 30~300 ℃ 内, 以储能模量 (E') 和损耗因子 ($\tan \delta$) 来评价样品的动态热力学性能, 升温速率为 5 ℃/min, 振幅为 0.06 mm, 频率为 1.0 Hz。

2 结果及讨论

2.1 竹材表面的化学结构及元素组成分析

MTMS 水解 5、30、180 min 浸渍改性竹材及对照竹材的 FT-IR 谱图如图 1 所示, 与对照竹材相比, MTMS 水解改性的竹材样品在 $1\,277$ 、 769 cm^{-1} 处出现了较强的吸收峰, 归属于 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 引起的变形振动和伸缩振动^[29-30], 说明低表面能的 $-\text{CH}_3$ 已经键合到竹材表面, 这一结论从 $2\,975\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动得以进一步证实^[28,31-32]。此外, 改性样品在 $3\,430\text{ cm}^{-1}$ 处的 $-\text{OH}$ 吸收峰强度相较于对照试样有所减弱, 说明竹材表面的羟基与 MTMS 水解产物发生了缩合反应。MTMS 水解 180 min 改性的样品, 在 $1\,123\text{ cm}^{-1}$ 处出现了明显的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 特征吸收峰, 而 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 特征吸收峰通常在 $1\,080\sim 1\,100\text{ cm}^{-1}$ 内^[29], 易与竹材组分中的 $\text{C}-\text{O}$ 强特征吸收峰 (位于 $1\,030\text{ cm}^{-1}$ 附近) 重叠而难于识别^[33]。在 903 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $\text{Si}-\text{OH}$ ^[28], 说明 MTMS 水解溶液浸渍处理竹材时, 部分低聚物未与竹材表面的羟基发生充分的缩合反应。

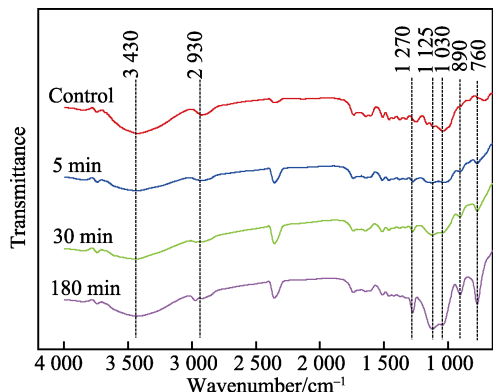


图1 MTMS 水解 5、30、180 min 浸渍改性竹材以及对照竹材的 FT-IR 光谱图

Fig.1 FT-IR spectra of bamboo coated with MTMS by hydrolyzed for 5, 30, and 180 min

经 XPS 分析可以获得改性前后竹材表面的元素组成及其相对含量 (质量分数)。MTMS 水解 5、30、180 min 浸渍改性竹材及对照竹材的 XPS 全谱图如图 2 所示, 对应样品表面的元素组成及相对含量见表 1。与对照样相比, 水解 5、30、180 min 浸渍改性的样品在 153.9 、 102.9 eV 处均出现了 2 个较强的信号峰 (见图 2), 分别归属于 $\text{Si}\,2\text{s}$ 和 $\text{Si}\,2\text{p}$ ^[34]。当水解时间由 5 min 增至 180 min 时, 竹材表面 Si 元素的含量并未发生明显的变化, 其质量分数均保持在 24% 左右 (见表 1), 但 C 元素的含量随着水解时间的增加而增加, 这与上述 FT-IR 谱图中 $-\text{CH}_3$ 在 $1\,277$ 、 769 cm^{-1} 处对应的变形振动和伸缩振动吸收峰强度随水解时间的延长而逐渐增强相吻合 (见图 1)。O 元素含量随着水解时间的增加略有减小, 归因于在 $3\,430\text{ cm}^{-1}$ 处的 $-\text{OH}$ 吸收峰强度随水解时间的延长而减弱^[22]。这

些变化充分说明竹材表面键合了硅氧聚合物涂层, 在水解时间较短时, 主要以形成二聚物和线型低聚物为主, 经长时间水解后则形成了支链型、环状或笼状低聚物^[16]。

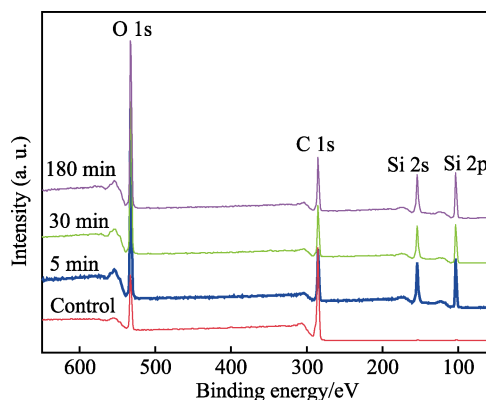


图2 MTMS 水解 5、30、180 min 浸渍改性竹材以及对照竹材的 XPS 全谱图

Fig.2 XPS survey spectra of bamboo coated with MTMS by hydrolyzed for 5, 30, and 180 min

表 1 MTMS 水解 5、30、180 min 浸渍改性竹材以及对照竹材的元素组成及含量

Tab.1 Element composition of bamboo coated with MTMS by hydrolyzed for 5, 30, 180 min

Samples	Element composition/wt.%			O/C	Si/C
	C	O	Si		
Control	79.52	20.47	—	0.257	—
Hydrolysis for 5 min	31.27	42.78	25.95	1.368	0.830
Hydrolysis for 30 min	34.09	41.69	24.22	1.223	0.710
Hydrolysis for 180 min	35.78	39.64	24.58	1.108	0.687

改性前后竹材表面 $\text{C}\,1\text{s}$ 高分辨率谱图见图 3, 从 $\text{C}\,1\text{s}$ 高分辨率谱图中可以充分获取 C 原子的具体化学环境。木质纤维素材料的 $\text{C}\,1\text{s}$ 通常可以拟合为 4 个峰, 即 C 原子具有 4 种不同的结合方式^[35]。竹材对照样 (见图 3a) 在 284.8 eV 处的 $\text{C}1$ 和在 286.3 eV 处的 $\text{C}2$ 分别归属于 $\text{C}-\text{C}/\text{C}-\text{H}$ (69.08%)、 $\text{C}-\text{O}$ (18.68%), $\text{C}1$ 主要源自竹材中的木质素和抽提物, 而 $\text{C}2$ 主要源自竹材中的纤维素^[36]; 在 287.5 eV 处的 $\text{C}3$ 和在 289.1 eV 处的 $\text{C}4$ 分别归属于 $\text{C}=\text{O}/\text{O}-\text{C}-\text{O}$ (8.11%)、 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (4.13%)^[37]。

在 MTMS 分子结构 ($\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) 中的 3 个甲氧基 ($-\text{CH}_3\text{O}$) 在酸性条件下极易水解, 生成硅醇 ($-\text{Si}(\text{OH})_3$) 基团。由于硅醇基团不稳定, 随着水解时间的延长, MTMS 分子两两之间易发生脱甲醇或脱水缩合, 溶液中形成了线型、支链型、环状或笼状低聚物的共存体系^[28,38]。用水解后的 MTMS 溶液浸渍处理竹材时, MTMS 水解-缩合形成的低聚物与竹材表面的羟基 ($-\text{OH}$) 发生反应, 经干燥脱水后, 硅氧聚合物以共价键的形式键合于竹材表面。用水解不同时间的 MTMS 溶液浸渍处理的竹材样品, 其 $\text{C}\,1\text{s}$

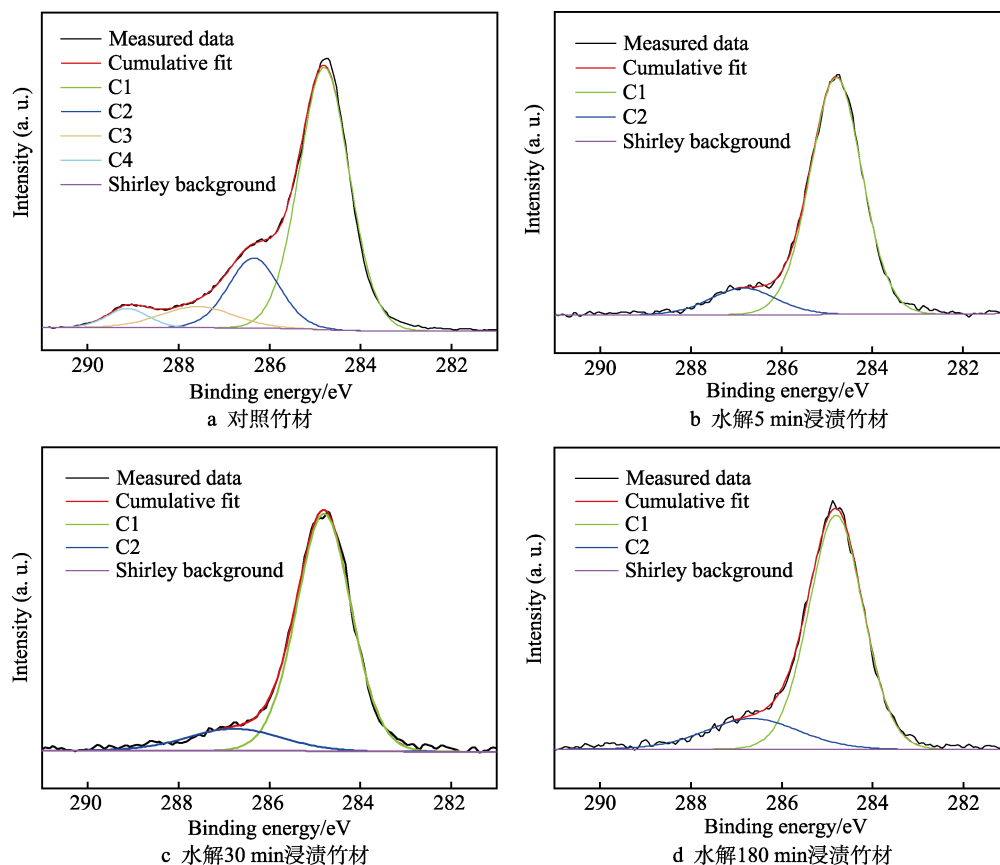


图 3 改性前后竹材表面的 C 1s 高分辨率谱图

Fig.3 C 1s high resolution spectra of bamboo surfaces before and after modification: a) control; b) hydrolysis for 5 min; c) hydrolysis for 30 min; d) hydrolysis for 180 min

高分辨率谱图仅有 C1 和 C2 等 2 个峰(见图 3b—d), 其中在 284.8 eV 处的 C1 是主要的信号峰, 归属于 C—C/C—H, 相对含量均在 81.78%以上, 说明 MTMS 水解溶液中的低表面能甲基(—CH₃)已经键合到竹材表面^[16]。C2 归属于 C—O—Si^[22], 其含量随水解时间的延长而增加, 在水解 5、30、180 min 后的样品, C2 的质量分数分别为 12.52%、13.57%、18.22%, 而结合能则依次减小, 分别为 286.84、286.78、286.64 eV。与对照样 C2 的结合能(286.3 eV)相比, 浸渍改性样品 C2 的结合能均向高结合能方向偏移, 这与 Tshabalala 等^[22]用甲醇、十六烷基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷和三氟乙酸的混合溶液硅烷化改性火炬松的研究结果一致。改性样品中 C2 的结合能发生了位移, C—O—Si 含量随水解时间的延长而增加, 说明延长水解时间有助于 MTMS 发生充分的交联反应^[28]。

2.2 表面形貌分析

经 FT-IR 和 XPS 分析可知, 竹材经 MTMS 水解不同时间浸渍处理后, 竹材表面的化学结构和元素组成发生了明显的变化。MTMS 水解 5、30、180 min 浸渍改性竹材及对照竹材的 SEM 图如图 4 所示。从图 4 可以看出, 竹材经 MTMS 水解溶液浸渍处理后并未完全改变竹材固有的粗糙结构。对于浸渍处理前的对照样品, 竹材细胞壁上的纹孔清晰可见(图 4a),

但经 MTMS 水解不同时间浸渍处理后的样品, 样品表面被一层均匀致密的硅氧聚合物涂层所覆盖(见图 4b—d 中高倍数 SEM 图), 涂层表面呈现出不同尺度的硅氧聚合物颗粒。这是由 MTMS 的水解产物与纤维素微纤丝上的羟基发生缩合反应所致, 说明水解后 MTMS 溶液已渗透到竹材细胞腔内, 封闭了竹材表面的细胞间隙、纹孔等孔隙系统。

2.3 润湿性分析

如前文所述, 由于竹材受自身化学组成及多孔结构等特性的影响, 本身具有极强的吸湿性和吸水性。当极性的水或非极性的食用油滴到对照样表面时, 表面的水或油均在 5 s 内扩散, 并向竹材内部渗透, 具有极强的亲水、亲油特性。MTMS 水解 5、30、60、120、180、240 min 浸渍改性竹材的水接触角(WCA)和油接触角(OCA)如图 5 所示, 考察了水解时间对改性竹材表面水和油润湿性的影响。从图 5 可以看出, 水接触角随着水解时间的延长而增大, 在水解时间为 5 min 时 WCA 为(65.3°±2.2°), 当水解时间延长至 240 min 时 WCA 为(81.5°±0.9°)。这是由于随着水解时间的延长, MTMS 溶液中硅醇基团相互之间发生了充分的缩合反应, 硅醇基团的浓度随之减小^[38]。油接触角受到水解时间的影响较小, 当水解时间由 5 min 增加到 240 min 时, 油接触角在(49.0°±1.0°)~

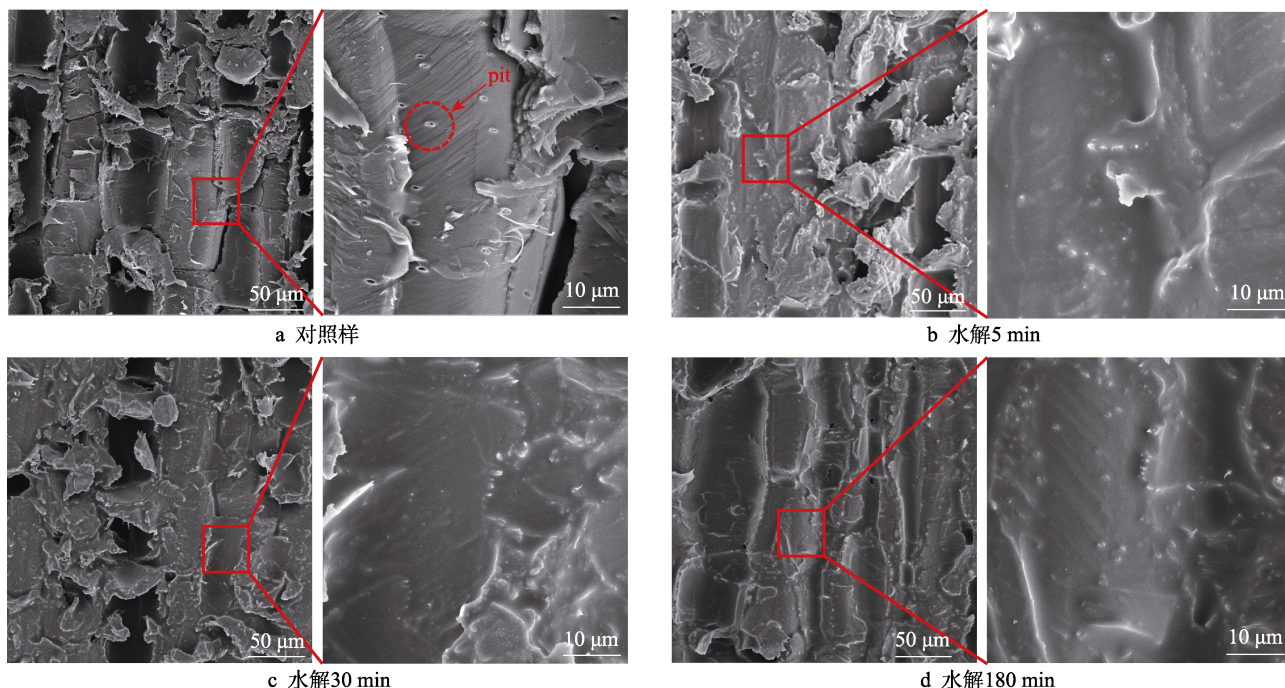


图4 MTMS水解5、30、180 min浸渍改性竹材以及对照竹材的SEM图
Fig.4 SEM images of bamboo coated with MTMS by hydrolyzed for 5, 30, and 180 min:
a) control; b) hydrolysis for 5 min; c) hydrolysis for 30 min; d) hydrolysis for 180 min

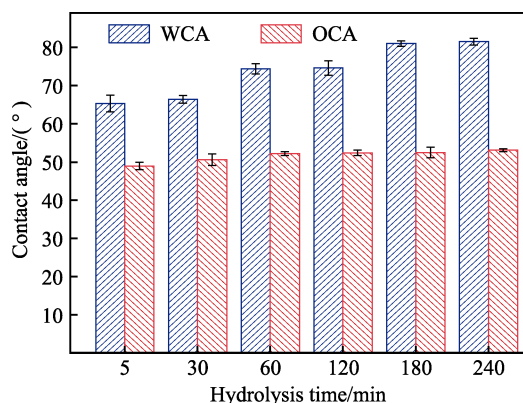


图5 MTMS水解5、30、60、120、180、240 min浸渍改性竹材表面的水和油接触角
Fig.5 Contact angle of water and oil on bamboo surfaces coated with MTMS by hydrolyzed for 5, 30, 60, 120, 180, 240 min

($53.1^{\circ} \pm 0.4^{\circ}$)内变化,这是因为引入竹材表面的 $-\text{CH}_3$ 浓度不受水解时间的影响或影响较小^[28]。

考察了改性竹材表面水、油接触角的静置稳定性(见图6),用以表征硅烷化竹材表面防水、防油的渗透性。由于水滴在大气中容易蒸发,为避免水滴蒸发对接触角测试结果的影响,水滴在竹材样品表面持续测试300 s(见图6a),结果表明,水解5 min处理样品表面的水接触角降幅最大,在300 s后由($64.5^{\circ} \pm 2.0^{\circ}$)降为($37.3^{\circ} \pm 2.6^{\circ}$);随着水解时间的延长,水接触角趋于稳定,水解180 min处理的样品在静置300 s后水接触角由($76.9^{\circ} \pm 2.2^{\circ}$)下降到($66.7^{\circ} \pm 0.1^{\circ}$)。可见,防水渗透性随着水解时间的延长而提高,这与图5中水接触角随水解时间的变化相

吻合。油接触角随着静置时间的变化并不明显(见图6b),水解5、30、180 min的样品,在静置480 min后,其油接触角的变化均在 2.6° 以内,具有极为稳定的防油渗透特性,这一结果同样与图5中所得结果相对应,即油接触角受水解时间的影响较小。在实验中还发现,水解5 min浸渍处理的样品,其油接触角在静置5个月,降幅也仅为 4° ,呈现出超强的防油渗透性(见图7)。改性竹材表面具有稳定的防水、防油润湿和渗透的主要原因是竹材表面引入了低表面能的 $-\text{CH}_3$ ^[39]。

2.4 吸水、吸油率测试

改性竹材表面具有稳定的防水、防油润湿性和渗透性(见图6),尤其是具有极强的防油渗透特性(图7)。为了进一步考察MTMS水解时间对改性竹材吸水性、吸油性的影响,将改性竹材长时间完全浸入水或油中(置于液面50 mm以下),测试了吸水率和吸油率随浸泡时间的变化,见图8。由图8可以看出,浸泡前30 min,对照样品的吸水率和吸油率的增速均较快,分别为(19.5 ± 1.2)%、(2.4 ± 0.5)%,这主要因液体借助毛细管作用已快速渗透到竹材孔隙中^[40];在浸泡480 min后,对照样品的吸水率高达(59.8 ± 4.8)%(图8a),而受油的极性、黏度、分子量等物理性能的影响,吸油率为(4.2 ± 0.6)%(图8b)。经MTMS水解不同时间浸渍处理的样品,由于在样品表面形成了一层硅氧聚合物涂层(见图4),封堵了竹材表面的多数孔隙系统(如细胞间隙及纹孔),形成了阻碍水、油进一步渗透的屏障。水解180 min处理的样品,

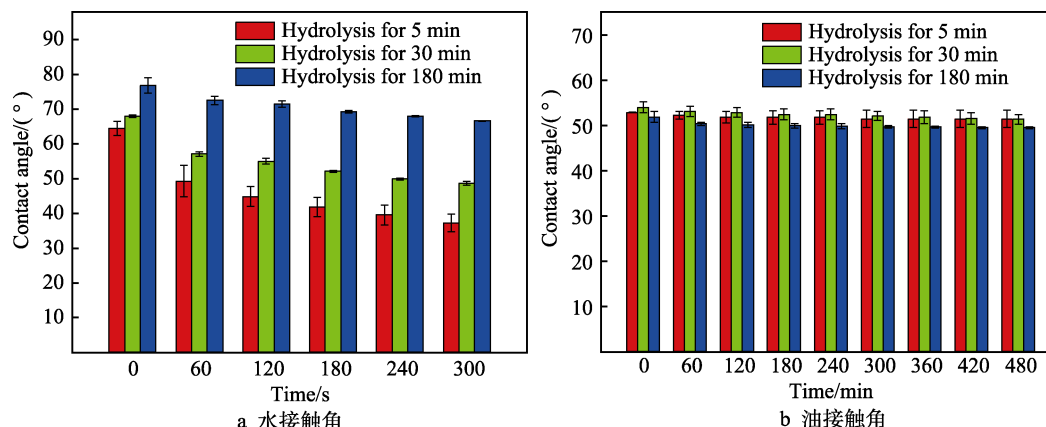


图 6 水和油接触角随静置时间的变化情况

Fig.6 Variation of water and oil contact angle on modified bamboo surfaces as a function of the passage of time: a) water contact angle; b) oil contact angle

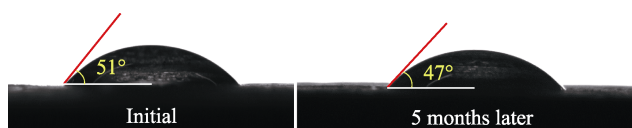
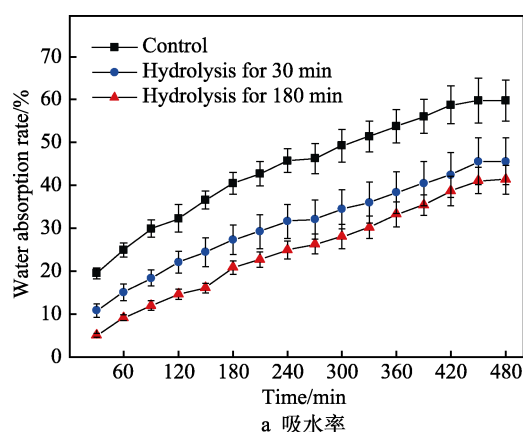
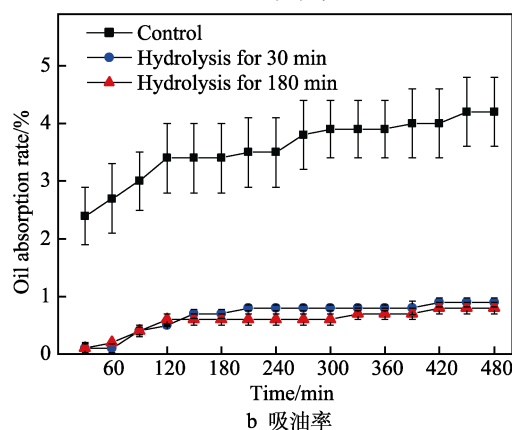


图 7 油滴在 MTMS 改性竹材表面静置 5 个月的接触角变化

Fig.7 Changes of contact angle of oil droplets on the surface of MTMS modified bamboo for 5 months



a 吸水率



b 吸油率

图 8 MTMS 水解不同时间浸渍改性竹材的吸水、吸油率

Fig.8 Water and oil absorption of bamboo coated with MTMS by hydrolyzed for different lengths of time:

a) water absorption rate; b) oil absorption rate

在浸泡 480 min 后的吸水率为 $(41.3 \pm 3.3)\%$ (图 8a), 明显低于对照样品的吸水率; 水解 180 min 处理样品

的吸油率在浸泡 480 min 后仅为 $(0.8 \pm 0.1)\%$ (图 8b)。图 8 的实验结果与图 6 中竹材表面水、油接触角随静置时间的变化相对应, 即延长水解时间, 改性竹材的防水、防油渗透性增强, 对应的吸水率、吸油率减小。

2.5 动态热力学性能分析

为了研究 MTMS 浸渍改性对竹材力学性能的影响, 采用动态热机械分析仪对竹材改性前后的热力学性能进行了对比分析, 结果如图 9 所示。对照样品和

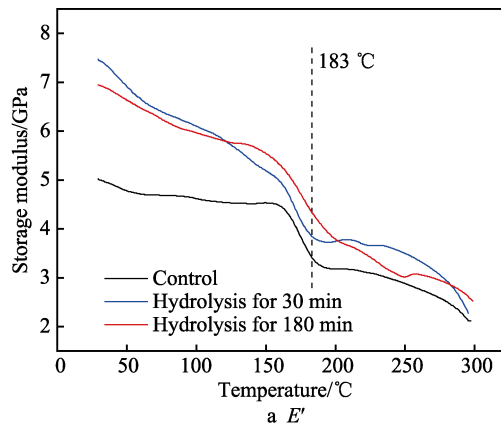
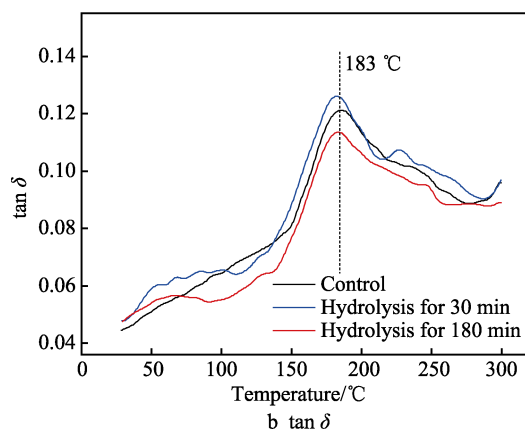
a E' b $\tan \delta$

图 9 浸渍改性前后竹材的 DMA 曲线

Fig.9 DMA curves of bamboo before and after coated with MTMS

改性样品的玻璃化转变温度 (t_g) 均在 183 °C 左右, 即损耗因子 ($\tan \delta$) 的峰值温度 (图 9b), 说明竹材经 MTMS 水解浸渍处理后并未改变竹材本身的基体性能。浸渍处理样品的储能模量 (E') 均大于对照样品的 E' , 表明竹材经 MTMS 改性后的耐高温破坏性增强^[41], 对照样品、水解 30 min 样品和水解 180 min 的样品在 183 °C 时对应的 E' 值分别为 3 410.4、3 849.2、4 334.5 MPa, 证明延长水解时间有助于 MTMS 发生充分的交联, 提高了竹材的各项性能。

3 结论

1) 采用 MTMS 水解溶液浸渍处理竹材, 改性后竹材表面具有防水、防油润湿和渗透的特性, 同时提高了竹材的储能模量, 增强了其耐高温破坏能力。

2) 随着水解时间的增加, 引入竹材表面的 Si 元素含量并未发生明显变化, 其质量分数均保持在 24% 左右, C 元素含量随着水解时间的增加而增加, O 元素的含量随着水解时间的增加而略有减小, 水解时间的延长有助于 MTMS 发生充分的交联。

3) 改性竹材表面出现了较强的 Si—CH₃ 特征吸收峰, 与对照样品相比, 改性样品的一OH 吸收峰强度有所减弱, 说明水解后 MTMS 已经键合到改性竹材表面。

4) 水接触角随着水解时间的延长而增大, 水解时间从 5 min 延长至 240 min, 水接触角由 (65.3°±2.2°) 增加到 (81.5°±0.9°), 延长水解时间有助于提高竹材表面水接触角的静置稳定性和防渗透性。油接触角和静置稳定性受水解时间的影响较小, 不同水解时间处理后的样品, 其油接触角在 (49.0°±1.0°) ~ (53.1°±0.4°) 内变化, 静置 480 min 后, 油接触角略有减小, 但减小幅度均未超过 2.6°, 表明改性竹材具有极强的防油渗透特性。

5) 采用 MTMS 水解浸渍处理竹材后, 竹材表面形成了均匀致密的硅氧聚合物涂层, 封堵了竹材表面的孔隙系统, 随着水解时间的延长, 改性竹材的吸水率、吸油率逐渐减小, 经水解 180 min 处理后的样品, 在浸泡 480 min 后的吸水率和吸油率分别为 (41.3±3.3)%、(0.8±0.1)%。

参考文献:

- [1] 方徐勤, 王传贵, 张双燕. 冬、夏采伐期毛竹主要物理力学性能的对比[J]. 东北林业大学学报, 2019, 47(2): 70-73.
FANG Xu-qin, WANG Chuan-gui, ZHANG Shuang-yan. Properties of Bamboo in Different Cutting Periods[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2019, 47(2): 70-73.
- [2] 江泽慧, 常亮, 王正, 等. 结构用竹集成材物理力学性能研究[J]. 木材工业, 2005, 19(4): 22-24.

- JIANG Ze-hui, CHANG Liang, WANG Zheng, et al. Physical and Mechanical Properties of Glued Structural Laminated Bamboo[J]. China Wood Industry, 2005, 19(4): 22-24.
- [3] 刘延鹤, 周建波, 傅万四, 等. 基于高频热压成型的竹集成材制备及力学性能评价[J]. 林业科学, 2020, 56(8): 131-140.
LIU Yan-he, ZHOU Jian-bo, FU Wan-si, et al. Preparation and Mechanical Property Evaluation of Glued Laminated Bamboo Based on High Frequency Heating[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2020, 56(8): 131-140.
- [4] WANG Fa-peng, LI Song, WANG Li. Fabrication of Artificial Super-Hydrophobic Lotus-Leaf-Like Bamboo Surfaces through Soft Lithography[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 513: 389-395.
- [5] 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.
TIAN Gen-lin, YU Yan, WANG Ge, et al. Preliminary Study on Super-Hydrophobic Modification of Bamboo[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2010, 32(3): 166-169.
- [6] 汤玉训, 王发鹏, 黄建颖, 等. 木聚糖改性类荷叶纳米结构超疏水竹材尺寸稳定性研究[J]. 世界竹藤通讯, 2019, 17(5): 27-33.
TANG Yu-xun, WANG Fa-peng, HUANG Jian-ying, et al. Dimensional Stability of Lotus-Leaf-Like Modified Nanostructure Superhydrophobic Bamboo Timber Using Xylan[J]. World Bamboo and Rattan, 2019, 17(5): 27-33.
- [7] 雷文成, 张亚梅, 于文吉, 等. 热处理毛竹材吸湿与解吸特性[J]. 林业工程学报, 2021, 6(3): 41-46.
LEI Wen-cheng, ZHANG Ya-mei, YU Wen-ji, et al. The Adsorption and Desorption Characteristics of Moso Bamboo Induced by Heat Treatment[J]. Journal of Forestry Engineering, 2021, 6(3): 41-46.
- [8] YANG T H, LEE C H, LEE C J, et al. Effects of Different Thermal Modification Media on Physical and Mechanical Properties of Moso Bamboo[J]. Construction and Building Materials, 2016, 119: 251-259.
- [9] HUANG Sai-sai, JIANG Qiu-fang, YU Bin, et al. Combined Chemical Modification of Bamboo Material Prepared Using Vinyl Acetate and Methyl Methacrylate: Dimensional Stability, Chemical Structure, and Dynamic Mechanical Properties[J]. Polymers, 2019, 11(10): 1651.
- [10] 孙丰文, 关明杰. 毛竹尺寸稳定性处理的研究[J]. 竹子研究汇刊, 2006, 25(4): 41-43.
SUN Feng-wen, GUAN Ming-jie. Research on Dimensional Stability of Moso Bamboo[J]. Journal of Bamboo Research, 2006, 25(4): 41-43.
- [11] 洪游游, 翁甫金, 潘焱. 竹材热处理工艺优化研究[J]. 竹子学报, 2020, 39(2): 45-50.
HONG You-you, WENG Fu-jin, PAN Xin. The Optimization of Bamboo Heat Treatment Process[J]. Journal of Bamboo Research, 2020, 39(2): 45-50.

- [12] BAO Wen-hui, JIA Zhen, CAI Li-ping, et al. Fabrication of a Superamphiphobic Surface on the Bamboo Substrate[J]. *European Journal of Wood and Wood Products*, 2018, 76(6): 1595-1603.
- [13] JIN Chun-de, LI Jing-peng, HAN Shen-jie, et al. A Durable, Superhydrophobic, Superoleophobic and Corrosion-Resistant Coating with Rose-Like ZnO Nanoflowers on a Bamboo Surface[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 320: 322-327.
- [14] 王静, 孔庆刚, 张龙, 等. 含氟低表面能修饰的超双疏涂层制备及其性能[J]. *表面技术*, 2018, 47(11): 66-72.
WANG Jing, KONG Qing-gang, ZHANG Long, et al. Preparation and Properties of Fluorinated Low Surface Energy Modified Superamphiphobic Coatings[J]. *Surface Technology*, 2018, 47(11): 66-72.
- [15] POATY B, RIEDL B, BLANCHET P, et al. Improved Water Repellency of Black Spruce Wood Surfaces after Treatment in Carbon Tetrafluoride Plasmas[J]. *Wood Science and Technology*, 2013, 47(2): 411-422.
- [16] TANG Zhen-guan, XIE Lin-kun, HESS D W, et al. Fabrication of Amphiphobic Softwood and Hardwood by Treatment with Non-Fluorinated Chemicals[J]. *Wood Science and Technology*, 2017, 51(1): 97-113.
- [17] 史亚利, 潘媛媛, 王杰明, 等. 全氟化合物的环境问题[J]. *化学进展*, 2009, 21(S1): 369-376.
SHI Ya-li, PAN Yuan-yuan, WANG Jie-ming, et al. Perfluorinated Chemicals Related Environmental Problems[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(S1): 369-376.
- [18] LINDH C H, RYLANDER L, TOFT G, et al. Blood Serum Concentrations of Perfluorinated Compounds in Men from Greenlandic Inuit and European Populations[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(11): 1269-1275.
- [19] SINCLAIR E, MAYACK D T, ROBLEE K, et al. Occurrence of Perfluoroalkyl Surfactants in Water, Fish, and Birds from New York State[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2006, 50(3): 398-410.
- [20] MAI C, MILITZ H. Modification of Wood with Silicon Compounds[J]. *Wood Science and Technology*, 2004, 37(6): 453-461.
- [21] HOCHMANSKA P, MAZELA B, KRYSTOFIAK T. Hydrophobicity and Weathering Resistance of Wood Treated with Silane-Modified Protective Systems[J]. *Drewno*, 2014, 57(191): 99-111.
- [22] TSHABALALAMA A, KINGSHOTT P, VANLANDINGHAM M R, et al. Surface Chemistry and Moisture Sorption Properties of Wood Coated with Multifunctional Alkoxysilanes by Sol-Gel Process[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 88(12): 2828-2841.
- [23] LI Sheng-hai, ZHANG Suo-bo, WANG Xian-hong. Fabrication of Superhydrophobic Cellulose-Based Materials through a Solution-Immersion Process[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2008, 24(10): 5585-5590.
- [24] WANG Jing-yun, MONTON M R N, ZHANG Xi, et al. Hydrophobic Sol-Gel Channel Patterning Strategies for Paper-Based Microfluidics[J]. *Lab on a Chip*, 2014, 14(4): 691-695.
- [25] FEI Ting, CHEN Hong-ling, LIN Jin-bin. Transparent Superhydrophobic Films Possessing High Thermal Stability and Improved Moisture Resistance from the Deposition of MTMS-Based Aerogels[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 443: 255-264.
- [26] ZHANG Zheng, SÈBE G, RENTSCH D, et al. Ultralightweight and Flexible Silylated Nanocellulose Sponges for the Selective Removal of Oil from Water[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(8): 2659-2668.
- [27] SIRIVIRIYANUN A, IMAE T. Anti-Fingerprint Properties of Non-Fluorinated Organosiloxane Self-Assembled Monolayer-Coated Glass Surfaces[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 246: 254-259.
- [28] TANG Zhen-guan, HESS D W, BREEDVELD V. Fabrication of Oleophobic Paper with Tunable Hydrophilicity by Treatment with Non-Fluorinated Chemicals[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(28): 14651-14660.
- [29] CUNHA A G, FREIRE C, SILVESTRE A, et al. Preparation of Highly Hydrophobic and Lipophobic Cellulose Fibers by a Straightforward Gas-Solid Reaction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 344(2): 588-595.
- [30] SAI Hua-zheng, FU Rui, XING Li, et al. Surface Modification of Bacterial Cellulose Aerogels' Web-Like Skeleton for Oil/Water Separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(13): 7373-7381.
- [31] TAAJAMAA L, KONTTURI E, LAINE J, et al. Bicomponent Fibre Mats with Adhesive Ultra-Hydrophobicity Tailored with Cellulose Derivatives[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(24): 12072-12082.
- [32] 解林坤, 柴希娟, 徐开蒙, 等. 甲基三甲氧基硅烷浸渍改性刨花板及其性能分析[J]. *林产工业*, 2021, 58(2): 1-6.
XIE Lin-kun, CHAI Xi-juan, XU Kai-meng, et al. The Properties of Particleboard for Modification Coated with Hydrolyzed Methyltrimethoxysilane (MTMS) Solution[J]. *China Forest Products Industry*, 2021, 58(2): 1-6.
- [33] YIN Hai-yan, MOGHADDAM M S, TUOMINEN M, et al. Superamphiphobic Plastrons on Wood and Their Effects on Liquid Repellence[J]. *Materials & Design*, 2020, 195: 108974.
- [34] LIN Hai-sheng, ROSU C, JIANG Lu, et al. Nonfluorinated Superhydrophobic Chemical Coatings on Polyester Fabric Prepared with Kinetically Controlled Hydrolyzed Methyltrimethoxysilane[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(33): 15368-15378.
- [35] NZOKOU P, PASCAL KAMDEM D. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Red Oak- (*Quercus Rubra*), Black Cherry-(*Prunus Serotina*) and Red Pine- (*Pinus Resinosa*) Extracted Wood Surfaces[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2005, 37(8): 689-694.