

木材表面功能化改性的研究进展^{*}

王百灵, 冯 苗, 詹红兵

(福州大学 材料科学与工程学院, 福建 福州 350116)

摘 要: 木材成本低、可再生, 是优良的绿色工程材料和工业原料, 但其存在结构疏松、易燃、易老化等缺点, 需要对其进行表面改性使其功能化, 以提高表面性能, 延长使用寿命。文中综述了 3 类木材表面改性方法——有机聚合物涂层、无机纳米/聚合物复合涂层和无机纳米粒子表面薄膜对木材表面进行改性的机理, 分析了 3 种方法对木材表面性能的影响。同时, 指出了绿色环保的无机纳米/木材复合材料是木材功能化改性的发展趋势。

关键词: 木材; 表面涂层; 功能化

中图分类号: S781.7

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2013)06-0009-09

Research Progress of Surface Functional Modification of Wood

WANG Bai-ling, FENG Miao, ZHAN Hong-bing

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, Fujian)

Abstract: Wood is excellent raw materials with green engineering and industrly the characteristics of low cost and renewability. However, there are also some shortcomings, such as loose structure, flammability, aging, etc. Therefore, it needs to be modified forming functional surface to improve its utility in use and prolong its life. In this paper, the modification mechanism of three types of wood surface modifiers including organic polymer coating, inorganic nanoparticles/polymer composite coating and inorganic nanoparticles surface film were reviewed and the effects of the three types of wood surface modifiers on the properties of the wood were introduced. Moreover, it is pointed out that the use of environment friendly green materials- inorganic nanoparticles/wood composites is the trend of wood functional modification.

Key words: wood; surface modification; functionalization

0 引 言

木材成本低、可再生, 是优良的绿色工程材料和工业原料。在建筑和装潢领域, 木材用量很大。为保护生态环境, 速生林木逐渐取代天然林木为原材料已是当务之需^[1]。然而速生林木除了具有木材本身的不足之处, 如“易燃且受环境影响极大”以外, 还存在材质差、纹理不明显、密度小、耐腐蚀性差等显著缺点, 尤其需要对其进行表面改性, 以提高使用功效, 延长使用寿命, 从而节约能源。对木材改性材料的研究始终是热点^[2]。

木材表面功能化改性是利用化学物质, 采用物理涂覆或化学包覆等表面工艺在木材表面制备涂层或成膜, 以使得木材的整体性能得到改善或获得新的性能, 如抗紫外、耐化学腐蚀性、阻燃性、尺寸稳定性等。

文中阐述了 3 类木材表面涂层方法——有机聚合物涂层、无机纳米/聚合物复合涂层和无机纳米粒子表面薄膜对木材改性的机理及相应的功能化效果, 以为木材表面功能化改性研究者提供技术参考。

收稿日期: 2013-09-24; **修回日期:** 2013-10-31; **基金项目:** * 国家自然科学基金(51172045); 福建省自然科学基金(2012J05113)

作者简介: 王百灵(1990—), 女(汉), 吉林四平人, 硕士生; **研究方向:** 木材表面处理与改性

网络出版日期: 2013-11-19 08:09; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20131119.0809.001.html>

引文格式: 王百灵, 冯苗, 詹红兵. 木材表面功能化改性的研究进展 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(6): 9-17.

1 有机聚合物涂层处理木材表面

有机聚合物较早地应用于木材涂层工业。由于具有分子量大的独特特点,在一定条件下,通过共聚自身发生交联聚合,形成复杂的网状结构,可牢固地附着在木材表面,成膜性和粘附性较好,成膜方式简便易行,构成木材表面的保护层,使得木材具有抗紫外、防水、高强度、耐磨、装饰性等优点。从有机聚合物木材涂层的分散介质来区分,可分为溶剂型和水性。相比而言,木材的水性涂层是依靠水分的挥发来干燥成膜的,相比于溶剂型涂层,水性涂层可减少对人和环境的不利影响,特别是应用到室内。目前多采用紫外光固化技术,利用光引发剂和硬化剂的调节作用来实现对木材的粘附成膜。出于环境保护的考虑,木材涂层的发展趋势是水性系统和可再生资源的利用。水性涂层应用较多的是聚丙烯酸酯类、聚氨酯类等有机化合物。

1.1 丙烯酸酯类聚合物涂层

丙烯酸酯类有机化合物由于较好的成膜特性、机械性能、透光率和稳定性而广泛应用于表面涂层和粘附剂中^[3]。但是单一成分的水性丙烯酸酯木材涂层还不足以获得最优化的性能,仍存在一些缺陷,如容易失光、透水性吸水性较高、热黏冷脆、抗紫外能力不足等^[4-5]。为此,许多学者利用丙烯酸与其他化合物或单体共同作用来制备涂层,以获得优异的性能,如植物油改性丙烯酸酯、含氟水性丙烯酸酯、水性聚氨酯丙烯酸酯、环氧树脂改性水性丙烯酸酯和含硅水性丙烯酸酯等^[6]。

植物油作为可再生资源,安全、无毒且不会产生挥发性有机物,可与丙烯酸加成得到交联共聚物并应用在涂层中。Mahendran A R 等^[7]以丙烯酸作为开环剂与环氧亚麻籽油(ELO)的环己烷基进行加成合成了丙烯酸环氧亚麻籽油(AE-LO),加成过程见图 1,与光引发剂混合,经紫外光固化在木材表面,得到丙烯酸环氧亚麻籽油交联共聚透明涂层,通过光泽度计测量其光泽度可达 70。利用划痕试验机测量涂层的抗划伤能力,当用 1 N 的钻头压力制造划痕时,划痕长度在圆周上的百分比最优值为 1%。用方格试验机测试涂层与木材的粘附力,等级为 0。表明该涂层具有较好的光泽度、极好的抗划伤性和附着力。

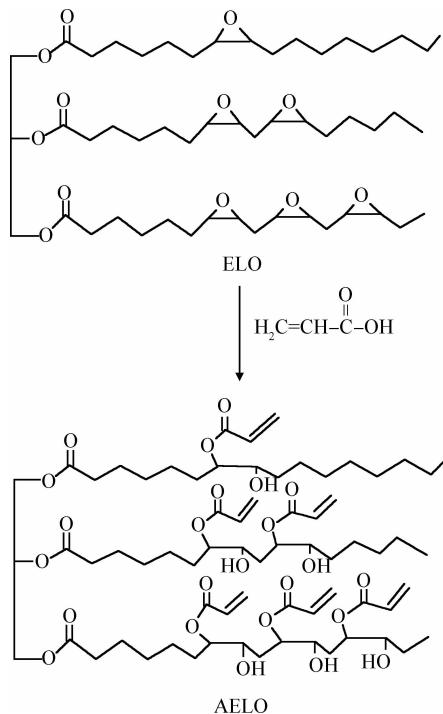


图 1 环氧亚麻籽油与丙烯酸单体合成环氧丙烯酸亚麻籽油^[7]

Fig. 1 Synthesis of acrylate deoxidized linseed oil (AE-LO) using acrylic acid monomer from epoxidized linseed oil (ELO)^[7]

丙烯酸酯类涂层除了利用植物油改性外,还可通过添加颜料以阻止光降解。例如,Deka M 等^[4]研究了覆盖含 3% 颜料的半透明水性丙烯酸酯薄膜后云杉的抗紫外辐照能力,一方面通过观察颜色变化评估光降解效应;另一方面,通过电子顺磁共振检测木材表面醌类自由基的含量。将木材置于紫外光照射下 200 h,发现覆盖有颜料薄膜的木材,相对于未处理木材,颜色基本未改变,醌类自由基数量也较少,说明该薄膜能够有效阻止光降解。

氟单体具有良好的疏水性、化学稳定性、耐候性和低摩擦因数^[8],氟化作用可明显提高丙烯酸树脂涂层的疏水性,并在一定程度上改善其他性能。Bongiovanni R 等^[9]对丙烯酸树脂和氟单体在紫外光固化作用下共聚,改变不同的氟含量,发现涂层性能的改善还取决于氟化的程度。氟单体和丙烯酸树脂质量比小于 1% 时,就会使得木材表面的疏水性和疏油性,耐化学性和抗划伤性得到提高。掺入含氟的聚合物,如聚偏二氟乙烯等^[10],也可起到抵抗外界环境侵蚀的作用。

1.2 聚氨酯类聚合物涂层

聚氨酯(PU)类聚合物树脂已广泛应用在涂层工业中,具有粘附性好、耐磨损性好、耐化学性好、固化温度低等优点^[11]。PU树脂的重复单元是氨基甲酸酯($-\text{NHCOO}-$),是双或者多功能团的羟基化合物和双或者多官能团的异氰酸酯通过加成反应制得的。PU树脂可与其他化合物共混或形成共聚物作为木材涂层。考虑到环境污染问题,目前可再生的原材料成为木材涂层材料的首选。

竹焦油作为残渣成分从原有竹醋中分离出来,研究发现竹焦油成分中含有很多的酚醛树脂类聚合物且分子结构与木质素相似,所以被用在木材的涂层材料中^[12-14]。Lu K T等^[15]将竹焦油和蓖麻油混合掺入PU涂层,添加聚甲苯二异氰酸酯作为硬化剂,制成半透明的棕黄色薄膜涂层。经傅里叶变换红外光谱(FTIR)、热重分析(TGA)、动态力学分析(DMA)测试得到膜层的硬度、拉伸强度、耐光性、热稳定性均较好,且木材的纹理可见,又保证了一定的美观性。

Wright N C等^[16]发现奶酪制作过程中产生的副产品—聚合的乳清蛋白(PWP),将之加入到聚氨酯涂层中,可以提高木材的抗菌性。该试验将PWP和0.3%的抗菌剂添加到水性聚氨酯涂层中,霉菌测试试验表明霉菌生长的平均概率值小于0.05,显著提高了木材的抗菌性能。抗菌剂多为挥发性有机化合物,通过添加PWP,减少了抗菌剂的用量,在保护环境方面做出了一定贡献。

木材树皮为天然材料,无毒无害。由于木材树皮本身就具有防护性,可以添加木材树皮的提取物到PU涂层中,Kocafe D等^[17]对北美的3种木材,斑克松、山杨木、白桦进行涂覆对比,经人工老化测试,发现添加了树皮提取物或木质素稳定剂的PU涂层比添加商业紫外吸收剂的PU涂层能对斑克松起到更好的防变色效果,对另外2种木材并没有很好的作用,说明不同涂层对不同木材的作用效果不尽相同。

1.3 其他有机化合物

除了传统的简单涂覆、喷涂等涂装方式,以及烘烤、紫外固化等成膜方式外,由于一些有机化合物可电离,也可以利用可控的方式对木材进行改性,使其与木材细胞壁发生键合,形成功能表面,赋予木材防腐、疏水等性能。

Renneckar S等^[18]利用一层组装膜吸附电解质质的方法,对非共价键相连的胺的水溶性聚电解质进行电解,以可控的方式在木材表面形成功能表面。根据溶液的pH和离子强度变化可定量地吸附聚乙烯亚胺、聚二甲基二烯丙基氯化铵,第一次实现了在不改变木材微观和宏观织构的情况下,形成功能表面。该研究为木材以可控的方式形成离子官能团功能表面提供了重要的依据,有利于应用在粘附剂和复合材料领域。

低温等离子技术可以在不改变材料综合性能的前提下,提高高分子材料的表面性能。Zanini S等^[19]利用六甲基二硅醚和六氟化硫冷等离子体处理云杉、板栗和杨木,通过测量对比接触角,发现冷等离子体处理的木材接触角大于未处理的木材,获得较好的疏水性。

2 无机纳米/聚合物复合涂层处理木材表面

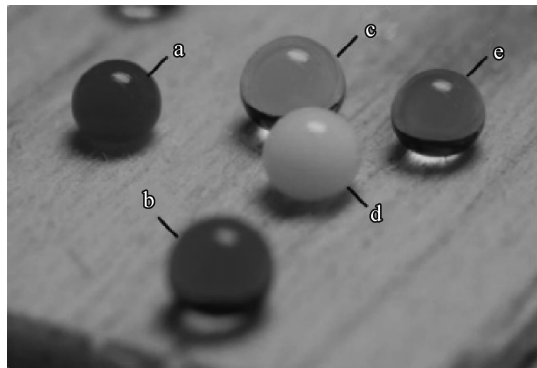
无机纳米/聚合物复合涂层是将无机纳米粒子分散到聚合物基质中组成的。相对于单一的有机聚合物涂层,具有复合涂层的木材表面耐磨性、抗划伤性、耐热性、韧性和强度均得到一定程度的提高,同时还赋予其抗老化、自清洁、抗菌防霉等新的特性^[20]。又由于过去聚合物涂层中常掺入许多添加剂,例如防腐剂中常含有铜、铬和砷的化合物或多氯和酚类化合物,会对人体产生很强的毒性。复合涂层中的无机部分可以起到某些添加剂的效果,由于无机纳米材料无毒无害不易挥发,将无机纳米材料与聚合物混合制成木材涂层,使得涂层材料兼具二者的优点,从而减少了添加剂的掺入量,也减少了其对环境和人体的伤害,且加入了无机粒子的涂层透明性也不会受到影响,但两者的相容分散性成为性能好坏的关键。常用的无机纳米颗粒有 SiO_2 、 ZnO 、 TiO_2 、纳米粘土等,可单独分散到聚合物中,也可以多者共混加入到有机化合物中^[21]。

2.1 SiO_2 纳米颗粒聚合物复合涂层

SiO_2 纳米颗粒来源广泛,价格低廉,对环境无害。 SiO_2 纳米粒子添加到聚合物涂层中,使得涂层的阻燃性、尺寸稳定性、耐水性、耐磨性等方面均得到了提高。

Hsieh C T等^[22]将尺寸为20 nm的 SiO_2 纳米球与全氟烷基甲基丙烯酸共聚物混合后,经简单处理喷洒到木基材上,发现该涂层具有良好的

附着力和超疏水性,水的接触角可达到 168.3° , 葵花籽油的接触角可达到 153.6° , 乙二醇的接触角可达到 157.4° 。该涂层具有良好的拒水、拒油性,对不同的液体均有较大的接触角(见图 2)。采用喷洒的方式就可以得到,简单易行,很有发展前景。



(a) Coffee (b) Red wine (c) Coke (d) Milk (e) Soya sauce

图 2 不同液体在氟化二氧化硅涂层胶合板面的疏水性照片^[22]

Fig. 2 Photographs of surface repellency toward different types of liquids on F-silica coated plywood surface^[22]

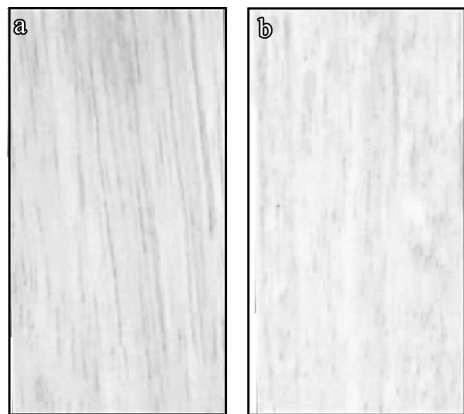
SiO_2 纳米粒子可以分散加入到聚氨酯—丙烯酸酯(PUA)涂层中。例如, Sow C 等^[23]研究发现通过加入 SiO_2 和 Al_2O_3 纳米粒子,可以提高木材 PUA 涂层的抗划伤性、粘附性以及玻璃转变温度。对于性能的提升,良好的粒子分散性是关键,该研究还采用三烷氧基硅烷接枝到二氧化硅纳米粒子上,来提高其在 PUA 涂层中的分散性。

2.2 ZnO 纳米颗粒聚合物复合涂层

纳米 ZnO 可生产出抵御 UVA、UVB 并能反射可见光的抗紫外纤维,也可利用此类纳米材料的光催化特性生产抗菌、抑菌、自洁纤维。将 ZnO 无机纳米粒子分散到聚合物涂层中,发现 2 者相容性较好,此时的涂层兼具两者的优点。

Salla J 等^[24]分别将 ZnO 纳米粒子分散到顺丁烯二酸酐(MAPP)改性的聚丙烯和聚氨酯中形成透明薄膜,并将木材置于氙灯光源下照射 200 h,观察橡胶木的光降解变化,发现没有涂层或者不含 ZnO 纳米粒子的木材在光的照射下发生降解变黄,而添加了 ZnO 纳米粒子的橡胶木基本保持不变色(见图 3)。但纳米粒子分散整合到高分子中仍存在一定的困难,这就限制了其商业化。所以

颗粒的分散性是关键。



(a) Unexposed (b) Exposed for 200 h

图 3 掺入 ZnO 纳米粒子和顺丁烯二酸酐的木材表面的紫外光辐射效应^[24]

Fig. 3 Effect of UV light irradiation on wood surfaces treated with ZnO nanoparticles blended MAPP^[24]

为解决纳米颗粒分散性的问题, Auclair N 等^[25]将 ZnO 纳米颗粒预分散在水中,从而改善与聚合物涂层的相容性。由于 ZnO 纳米颗粒在紫外光区域有很宽的吸收带,所以将预分散的 ZnO 纳米颗粒添加到 PUA 涂层中,可以有效地抵抗紫外线,同时涂层的透明性也不发生改变。当 ZnO 纳米颗粒分散在水中的质量分数为 2% 时,木材涂层能够最有效的抵抗紫外线。并且还发现当木制品置于室外时,含有 ZnO 纳米颗粒的木材涂层比含有 CuO 纳米颗粒的木材涂层能更有效地抵抗光降解。

2.3 纳米粘土聚合物复合涂层

粘土矿物多为层状晶体结构的硅酸盐,以蒙脱土和高岭土为例,分别为典型的 2:1 层型和 1:1 层型,层间存在天然纳米孔道,层片的厚度大约 2 nm,这种结构的层间离子可加工性强。有机分子插入粘土矿物层间形成纳米粘土有机复合物,是一种新型的矿物材料,将此种材料应用到木材防护中,使木材表面的热稳定性,耐化学性,硬度等方面得到提高。

Landry V 等^[26]采用紫外光固化的方法使粘土—高分子纳米复合材料固化在木材表面。对比研究了 3 种涂层的力学性质和光学性质,该 3 种涂层分别为粘土质量分数为 1%、3% 和 10% 的丙烯酸酯涂层。在力学性质和光学性质方面,粘土质量分数为 1%、3% 的涂层优于 10% 的。

由于纳米粘土热稳定性很好,所以可添加到聚合物涂层中作为阻燃剂使用,一方面解决了常用的阻燃剂如三聚氰胺磷酸盐或季戊四醇与聚合物(如聚氨酯)相容性不好的问题,另一方面可以代替阻燃剂起到阻燃效果。Hassan M A 等^[27]研究发现添加蒙脱土到聚氨酯涂层中可以提高其阻燃性能,涂层中的蒙脱土可以代替阻燃剂起到阻燃效果,降低了 20% 阻燃剂的添加量。

2.4 其他无机物聚合物复合涂层

除了常用的金属氧化物纳米颗粒如 SiO₂、ZnO、TiO₂ 和纳米粘土与聚合物共混,可以提高木材涂层的性能外,研究还探索了其他类型无机组分对涂层的影响。例如,由于勃姆石颗粒是各向异性的胶体片状晶体,结构为双层的 Al 阳离子填充的氧八面体^[28],它的水溶液具有双折射性、触变性和弹性,表面性能很奇特,由于它既可以具有亲水性又可以具有疏水性,经硅烷处理能够大量分散在树脂中^[29]。Corcione C E 等^[30]将质量分数为 3% 经有机改性的纳米勃姆石加入到经硅烷改性的丙烯酸酯类制剂中,在中压汞紫外灯的辐射下,在胡桃木表面发生光固化。为提高纳米勃姆石与制剂的相容性,还添加了硅烷偶联剂。结果发现相对于没有涂层或者未加入勃姆石的涂层,该种涂层的抗划伤性、硬度、吸水率均有明显改善,并且涂层的透明度没有任何变化。

3 无机纳米材料处理木材表面

近几年来,无机纳米材料由于其优异的生态学特性和使用性能较多地应用在木材表面改性领域。相比之下,聚合物类涂层会随着外界温度和湿度发生变化,由于木基材在环境作用下,其尺寸稳定性较差,易发生热胀冷缩,那么在其表面的涂层会发生开裂、剥落、起泡等状况。学者们^[31]虽然发现了在聚合物涂层中添加少量的铬元素可以减少木材表面的风化程度、提高涂层耐用性和抗菌性,但是会对生物体产生危害。而无机纳米粒子不仅具备优异的保护性功能、无毒无害同时其成膜的透明性还保持了木材天然的纹理和材色。其成膜是通过前驱体溶液以一定的合成制备方法并以化学链接的方式牢固地结合在木材表层或一定深度。木材的功能化取决于纳米粒子的表面效应、量子化效应以及木材的物理化学作用。用于无机纳米改性的无机化合物种类有很多,可以

赋予木材不同的性能,如 SiO₂、TiO₂、ZnO、Ag 等,主要的制备技术有溶胶—凝胶法、水热法等。

3.1 SiO₂ 纳米粒子

纳米 SiO₂ 具有表面小尺寸效应,通常是以烷氧基硅烷的溶液作为前驱体,生成 SiO₂ 纳米网络结构,其表面存在大量不饱和残键及不同键合状态的羟基,可与木材组分中的羟基基团形成化学键。如利用溶胶—凝胶法形成的纳米 SiO₂ 溶胶可通过涂覆或浸渍的方法沉积在木材表面或一定深度,使木材具有阻燃性、疏水性和耐候性等。

Tshabalala M A 等^[32]以甲基三甲氧基硅烷和十六烷基三甲氧基硅烷为前驱体,把木材浸渍在溶液中,利用溶胶—凝胶法经水解、缩聚成 SiO₂ 纳米交联结构并与木材表面的羟基键合,在木材表面形成聚合的网络结构,经干燥使得 SiO₂ 纳米溶胶固化在木材表面,提高了木材的疏水性和阻燃性。其具体反应过程如图 4 所示。

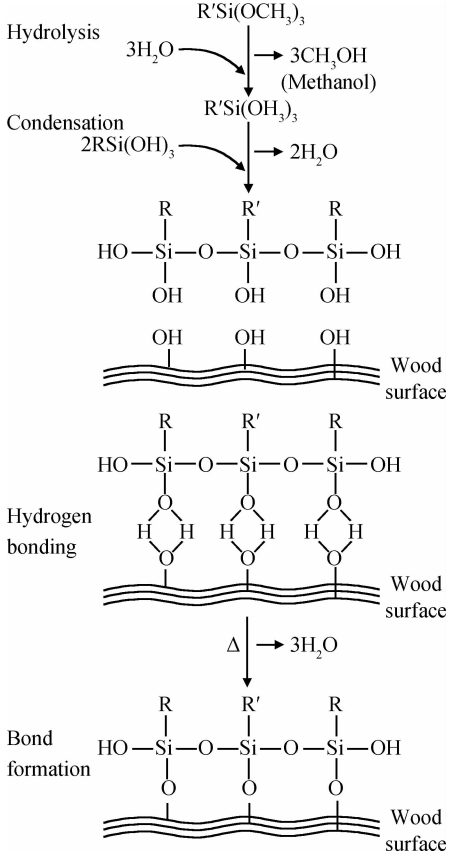
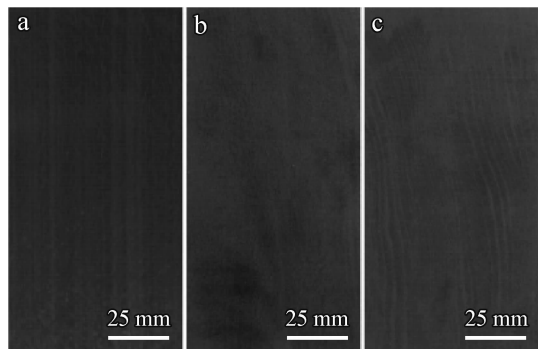


图 4 木材表面的烷氧基硅烷的溶胶—凝胶沉积^[32]
Fig. 4 Sol-gel deposition of alkoxysilane on wood surface^[32]

Mahltig B 等^[33]以四乙氧基硅烷为前驱体在酸性条件下水解、缩聚形成 SiO₂ 纳米溶胶,涂覆

在经热处理过的木材表面,并添加了无机染料氧化铁红来调节涂层颜色。对比测试含有 10% 和 50% 的染料与未处理过的木材在颜色和耐候性方面的差异,发现经过纳米溶胶处理的木材在疏水性和耐候性方面优于未处理的,且较多的染料分子可以更好地起到耐候性的作用,见图 5。



(a) Untreated TMT (b) Nanosol under addition of 10% pigment paste (c) Nanosol under addition of 50% pigment paste

图 5 未经和经纳米溶胶处理过的木材表面^[33]

Fig. 5 Macroscopic appearance of TMT surfaces without and with nanosol treatment^[33]

Wang S L 等^[34]用溶胶—凝胶法以乙氧基硅烷为前驱体并辅以氟化作用,氟化物—1H,1H,2H,2H—全氟辛基三乙氧基硅烷见图 6,其反应过程见图 7 (其中, R 表示疏水性基团: $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$),使得木材获得超疏水性表面。

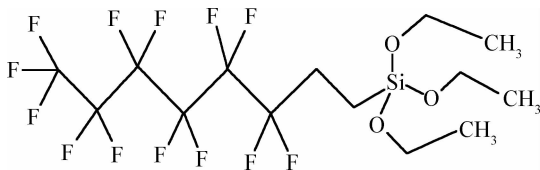


图 6 1H,1H,2H,2H—全氟辛基三乙氧基硅烷的分子结构^[34]

Fig. 6 Molecular structure of 1H,1H,2H,2H—Perfluorooctyltriethoxysilane^[34]

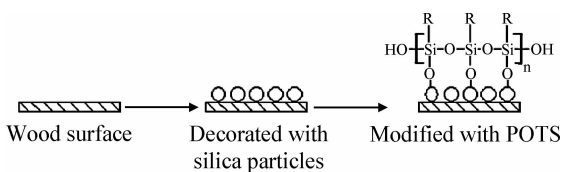


图 7 木材表面的超疏水性的形成过程^[34]

Fig. 7 Forming processes of superhydrophobic wood surface represent the hydrophobic group^[34]

3.2 TiO₂ 纳米粒子

研究^[35]表明 TiO₂ 纳米粒子作为木材的光保护剂具有很大的潜力。TiO₂ 纳米粒子具有化学性质稳定、无毒无害、吸收和散射紫外光、耐高温稳定性^[35]等优点,同时研究表明 TiO₂ 纳米粒子也可用于提高木材的阻燃性^[36]、抗菌性^[37]和耐老化^[38]等性能,木材所具有的优异性能取决于颗粒的晶形、形态以及粒径。

Chen F 等^[37]研究表明 TiO₂ 薄膜可以抗真菌,这是因为经浸涂在木材表面的 TiO₂ 薄膜,在波长为 365 nm 的紫外光辐射作用下,产生催化氧化效应使黑曲霉失活,表现出抗菌能力。但在没有光存在的情况下,TiO₂ 薄膜没有起到杀菌作用,只是在一定程度上抑制细菌的生长。

Li J 等^[39]在低温条件下采用可控的水热法,经四丁基钛酸丁酯的水解使得 TiO₂ 生长在木材表面,通过能量色散 X 射线分析和 FTIR 分析表明 TiO₂ 键合到木材的烃链上,通过特定的反应条件可以控制 TiO₂ 的生长量,木材的增重率最高可达 32.6%。XRD 分析表明此为锐钛矿型 TiO₂,且为唯一存在的晶型。

Sun Q 等^[40]采用助溶剂可控水热法制备 TiO₂,使之生长在木材表面,通过将木材浸泡到水中 90 d,对比研究了具有 TiO₂ 膜层和未经处理杨木的耐水性和尺寸稳定性,发现具有 TiO₂ 膜层的杨木增重量显著减少,说明杨木的吸水量减少了,表明在较湿的环境下具有 TiO₂ 膜层的杨木具有较强的疏水性。

此外,Sun Q 等^[41]还采用水热法制备了金红石型 TiO₂ 膜层,由于木材羟基基团的存在,金红石型 TiO₂ 键合到木材表面(见图 8),经人工加速老化测试,对比研究了未经处理的木材、锐钛矿型 TiO₂ 膜层木材、金红石型 TiO₂ 膜层木材,发现锐

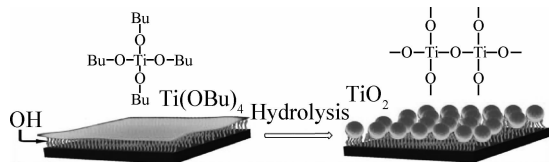


图 8 水热法沉积在木材表面的亚微米尺寸的二氧化钛微球示意图(Bu: C₄H₉)^[41]

Fig. 8 Schematic illustration of the hydrothermal deposition of submicrometer-sized TiO₂ spheres on wood surface(Bu: C₄H₉)^[41]

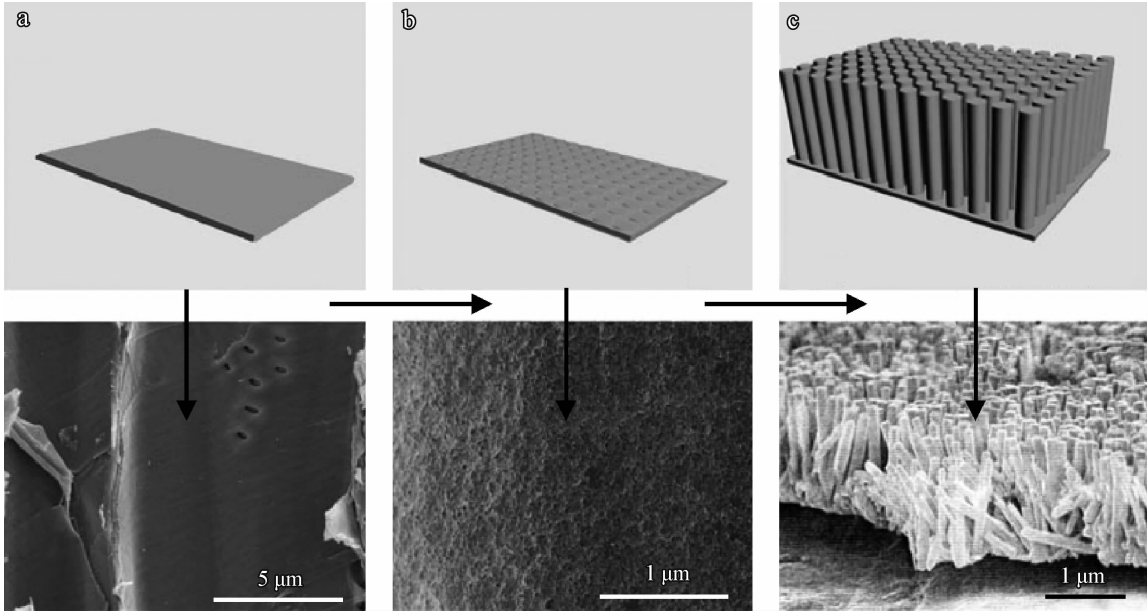
钛矿型 TiO_2 膜层木材表现出最好的抵抗紫外线的的能力,归因于该膜层具有较高的紫外线吸收能力和光散射能力。

3.3 ZnO 纳米粒子

ZnO 是一种重要的宽禁带半导体,能带间隙为 3.37 eV,室温下激发结合能为 60 meV^[42],这使得它有别与其他无机粒子。具有吸收紫外线^[43]、成本低、对环境无害等特性。研究发现在亲水性木基材中最丰富的纤维素纤维可以有效的成核,在水介质中无机纳米粒子沿核开始生长^[44-45],如 ZnO 在

木材基质表面生长,表面性能得到了提高。

Sun Q F 等^[46]利用水热法在木材表面合成了高度有序的 ZnO 纳米棒,通过 SEM 图像观测到高度有序排列的 ZnO 纳米棒生长在木材表面(见图 9);XRD、衰减全反射傅里叶变换红外技术(ATR-FTIR)观测到 ZnO 纳米棒整列膜层与木材表面通过羟基基团形成了稳定的化学键;加速老化测试表明木材具有较好的抗紫外线能力,这归因于生长在木材表面高度有序的 ZnO 纳米棒阵列有很好的紫外吸收能力。



(a) Wood substrate (b) Deposition of ZnO seeds (c) Well aligned ZnO nanorod arrays

图 9 木材表面上的氧化锌纳米棒阵列的形成过程示意图^[46]

Fig. 9 Schematic illustration of the formation process for the ZnO nanorod arrays on the wood surface^[46]

Shupe T 等^[47]研究发现经 ZnO-硬脂酸盐处理的木材表面不但具有防紫外线还具有超疏水和抗白蚁的性能,采用悬浮浸渍的方法,使 ZnO 在木材表面形成纳米棒,随后硬脂酸盐单层分子自组装到 ZnO 纳米棒上^[48]。试验表明处理过的样本白蚁死亡率为 29.9%,平均等级为 9.4;而未处理的木材白蚁死亡率为 10.4%,平均等级为 0。同时该研究还发现疏水性能与白蚁死亡率无关。

Clausen C A 等^[49]将粒径为 30 nm 的 ZnO 纳米粒子分散到硫酸锌分散剂中,采用真空浸渍的方法浸入南方松表面。研究发现,相对于未处理过的南方松,当纳米锌的浓度为 2.5% 或更高时,其表现出更好的耐候性和抗浸出性。

3.4 Ag 纳米粒子

由于 Ag 是高热导率、高热膨胀系数的金属,

所以在处理木材过程中通常采取热压的方式。Russam G 等^[50]采用浸渍纳米银同时径向热压缩的方法处理低密度云杉,发现木材的回弹率、弯曲强度、抗冲击载荷均得到提高。浸渍后热压温度为 150 ℃,热压缩 4 h 时,获得最优的性能,此时回弹率仅为 0.04%,断裂模量、弹性模量和抗冲击载荷分别提高了 53%,41.2%和 175.7%。高的耐冲击载荷使之可以抵御地震带来的负载。

Taghiyari H R 等^[51]采用浸渍的方法将粒径为 20~80 nm 的银粒子浸入到木材中,发现其具有较好的阻燃性能。与常用的阻燃剂不同的是纳米银的浸入不会带来木材强度的降低与被腐蚀等缺点。木材的阻燃性归因于纳米银具有良好的传热能力,会减少热量在木材上的积累,延缓了热降解、炭化和裂解。

4 结论与展望

文中从有机聚合物涂层、无机纳米/有机聚合物复合涂层、无机纳米粒子表面薄膜的角度对木材表面功能化的机理进行了阐述。

有机聚合物涂层其涂覆操作简便易行,可以直接具有保护性功能,可以使木材具有较好的光泽度、耐磨性、耐化学性、防水防油等优异的使用性能。无机纳米/有机聚合物复合涂层,是通过无机颗粒分散在聚合物中,作为分散相可以减少添加剂的使用量,同时涂层材料兼具聚合物和无机粒子的优点,在耐磨性、抗紫外、韧性等方面起到了突出的效果。

而单纯的无机纳米薄膜作为木材保护层是通过前驱体溶液的水解、缩聚反应而交联固化成纳米网络结构包覆在木材表面或者是无机纳米粒子通过水热法等成核生长在木材表面,无机粒子保护层不仅具备优异的保护性功能、无毒无害同时其成膜的透明性还保持了木材天然的纹理和材色。

需要指出是,木材涂层和表面成膜始终是在木材表层作业,虽然无机纳米薄膜无毒无害、成本低、可通过化学键接在木材表面,但其始终是在表层,仍存在脱落的可能性。所以未来木材改性的发展趋势是将无机纳米粒子和木材复合,将无机纳米材料利用真空浸渍或高温高压等方法浸入到木材组织内部,形成分散相,作为强化组织,从根本上改善木材性能,然而,无机纳米颗粒—木材复合材料的发展,仍存在持久的户外耐候性、复合量低等问题,到现在为止仍然是一个巨大的挑战。如果在未来可以很好地解决这个问题,可为持续环境友好的木制品打开一个新兴的市场。

参考文献

- [1] 孙建. 中国木材工业发展现状, 趋势和政策取向 [J]. 绿色中国, 2004, 6(8): 17-20.
- [2] Ansell M P. Wood: a 45th anniversary review of JMS papers [J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(2): 583-598.
- [3] Park C H, Lee S W, Park J W, et al. Preparation and characterization of dual curable adhesives containing epoxy and acrylate functionalities [J]. Reactive and Functional Polymers, 2013, 49(3): 641-646.
- [4] Deka M, Petric M. Photo-degradation of water borne acrylic coated modified and non-modified wood during artificial light exposure [J]. BioResources, 2008, 3(2): 346-362.
- [5] Popescu C M, Tibima C M, Vasile C. Thermogravimetric analysis of photodegraded acrylic coated lime wood [J]. Photochemistry and Photobiology, 2011, 87(4): 779-785.
- [6] 胡平, 陈平绪, 赖学军, 等. 水性聚丙烯酸酯改性研究进展 [J]. 涂料工业, 2008, 38(1): 55-59.
- [7] Mahendran A R, Wuzella G, Aust N, et al. Photocrosslinkable modified vegetable oil based resin for wood surface coating application [J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 74(4): 697-704.
- [8] Ameduri B, Boutevin B, Kostov G. Fluoroelastomers: synthesis, properties and applications [J]. Progress in Polymer science, 2001, 26(1): 105-187.
- [9] Bongiovanni R, Montefusco F, Priola A, et al. High performance UV-cured coatings for wood protection [J]. Progress in Organic Coatings, 2002, 45(4): 359-363.
- [10] Landry V, Blanchet P. Weathering resistance of opaque PVDF-acrylic coatings applied on wood substrates [J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 75(4): 494-501.
- [11] Chattopadhyay D K, Raju K. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications [J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(3): 352-418.
- [12] Aranjó R C S, Pasa V M D. Mechanical and thermal properties of polyurethane elastomers based on hydroxyl-terminated polybutadienes and biopitch [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(3): 759-766.
- [13] Araujo R C S, Pasa V M D. New Eucalyptus tar-derived polyurethane coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 51(1): 6-14.
- [14] Melo B N, Pasa V. Thermal and morphological study of polyurethanes based on Eucalyptus tar pitch and castor oil [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(5): 3287-91.
- [15] Lu K T, Hong J L. Bamboo tar-based polyurethane wood coatings [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(6): 3718-24.
- [16] Wright N C, Li J, Guo M. Microstructural and mold resistant properties of environment-friendly oil-modified polyurethane based wood-finish products containing polymerized whey proteins [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(5): 3519-30.
- [17] Kocaefe D, Saha S. Comparison of the protection effectiveness of acrylic polyurethane coatings containing bark extracts on three heat-treated North American wood species: Surface degradation [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(13): 5283-90.
- [18] Renneckar S, Zhou Y. Nanoscale coatings on wood: Polyelectrolyte adsorption and layer-by-layer assembled film formation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2009, 1(3): 559-566.
- [19] Zanini S, Riccardi C, Orlandi M, et al. Wood coated with plasma-polymer for water repellence [J]. Wood Science and Technology, 2008, 42(2): 149-160.
- [20] Simchi A, Tamjid E, Pishbin F, et al. Recent progress in inorganic and composite coatings with bactericidal capability for orthopaedic applications [J]. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2011, 7(1): 22-39.
- [21] Veronovski N, Verhovsek D, Godnjavec J. The influence of surface-treated nano-TiO₂ (rutile) incorporation in water-based acrylic coatings on wood protection [J]. Wood

- Science and Technology, 2013, 47(2): 317-328.
- [22] Hsieh C T, Chang B S, Lin J Y. Improvement of water and oil repellency on wood substrates by using fluorinated silica nanocoating [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(18): 7997-8002.
- [23] Sow C, Riedl B, Blanchet P. UV-waterborne polyurethane-acrylate nanocomposite coatings containing alumina and silica nanoparticles for wood: mechanical, optical, and thermal properties assessment [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2011, 8(2): 211-221.
- [24] Salla J, Pandey K K, Srinivas K. Improvement of UV resistance of wood surfaces by using ZnO nanoparticles [J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(4): 592-596.
- [25] Auclair N, Riedl B, Blanchard V, et al. Improvement of Photoprotection of wood coatings by using inorganic nanoparticles as ultraviolet absorbers [J]. Forest products journal, 2011, 61(1): 20-27.
- [26] Landry V, Blanchet P, Riedl B. Mechanical and optical properties of clay-based nanocomposites coatings for wood flooring [J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 67(4): 381-388.
- [27] Hassan M A, Kozlowski R, Obidzinski B. New fire-protective intumescent coatings for wood [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(1): 83-90.
- [28] Cai W, Yu J, Jaroniec M. Template-free synthesis of hierarchical spindle-like γ - Al_2O_3 materials and their adsorption affinity towards organic and inorganic pollutants in water [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(22): 4587-94.
- [29] Kornmann X, Lindberg H, Berglund L A. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites; influence of the nature of the clay on structure [J]. Polymer, 2001, 42(4): 1303-10.
- [30] Corcione C E, Frigione M. UV-cured polymer-boehmite nanocomposite as protective coating for wood elements [J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 74(4): 781-787.
- [31] Feist W C. Wood surface treatments to prevent extractive staining of paints [J]. Forest Products Journal, 1977, 27(5): 50-54.
- [32] Tshabalala M A, Gangstad J E. Accelerated weathering of wood surfaces coated with multifunctional alkoxysilanes by sol-gel deposition [J]. Journal of Coatings Technology, 2003, 75(943): 37-43.
- [33] Mahltig B, Arnold M, Löthman P. Surface properties of sol-gel treated thermally modified wood [J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 2010, 55(2): 221-227.
- [34] Wang S, Liu C, Liu G, et al. Fabrication of superhydrophobic wood surface by a sol-gel process [J]. Applied Surface Science, 2011, 258(2): 806-810.
- [35] Schmalzl K J, Evans P D. Wood surface protection with some titanium, zirconium and manganese compounds [J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 82(3): 409-419.
- [36] Miyafuji, Saka S. Fire-resisting properties in several TiO_2 wood-inorganic composites and their topochemistry [J]. Wood Science and Technology, 1997, 31(6): 449-455.
- [37] Chen F, Yang X, Wu Q. Antifungal capability of TiO_2 coated film on moist wood [J]. Building and Environment, 2009, 44(5): 1088-93.
- [38] Mahltig B, Swaboda C, Roessler A, et al. Functionalising wood by nanosol application [J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(27): 3180-92.
- [39] Li J, Yu H, Sun Q, et al. Growth of TiO_2 coating on wood surface using controlled hydrothermal method at low temperatures [J]. Applied Surface Science, 2010, 256(16): 5046-50.
- [40] Sun Q, Yu H, Liu Y, et al. Improvement of water resistance and dimensional stability of wood through titanium dioxide coating [J]. Holzforschung, 2010, 64(6): 757-761.
- [41] Sun Q, Lu Y, Zhang H, et al. Hydrothermal fabrication of rutile TiO_2 submicrospheres on wood surface: an efficient method to prepare UV-protective wood [J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 133(1): 253-258.
- [42] Huang M H, Mao S, Feick H, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers [J]. Science, 2001, 292(5523): 1897-9.
- [43] Tigges B, Moller M, Weichoid O. ZnO nanoparticle-containing emulsions for transparent, hydrophobic UV-absorbent films [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 345(1): 41-45.
- [44] Ye S, Zhang D, Liu H, et al. ZnO nanocrystallites/cellulose hybrid nanofibers fabricated by electrospinning and solvothermal techniques and their photocatalytic activity [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121(3): 1757-64.
- [45] John A, Ko H U, Kim D G, et al. Preparation of cellulose-ZnO hybrid films by a wet chemical method and their characterization [J]. Cellulose, 2011, 18(3): 675-680.
- [46] Sun Q F, Lu Y, Zhang H, et al. Improved UV resistance in wood through the hydrothermal growth of highly ordered ZnO nanorod arrays [J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(10): 4457-62.
- [47] Shupe T, Piao C, Lucas C. The termiticidal properties of superhydrophobic wood surfaces treated with ZnO nanorods [J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2012, 70(4): 531-535.
- [48] Wang C, Piao C, Lucas C. Synthesis and characterization of superhydrophobic wood surfaces [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(3): 1667-72.
- [49] Clausen C A, Green III F, Kartal S N. Weatherability and leach resistance of wood impregnated with nano-zinc oxide [J]. Nanoscale Research Letters, 2010, 5(9): 1464-7.
- [50] Rassam G, Ghofrani, Taghiyari H R, et al. Mechanical performance and dimensional stability of nano-silver impregnated densified spruce wood [J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2012, 70(5): 595-600.
- [51] Taghiyari H R. Fire-retarding properties of nano-silver in solid woods [J]. Wood Science and Technology, 2012, 46(5): 939-952.

作者地址: 福建省福州市闽侯县上街镇学园路 2 号 350116
福州大学新区材料实验楼 413 室
Tel: (0591) 2286 6532
E-mail: wangbailingfzu@163.com