

文章编号: 1673-3851 (2015) 05-0643-06

水热法制备 TiO_2 /木材复合材料及其防潮阻燃性能

毛丽婷^a, 朱丽虹^a, 汪 洋^b

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院; b. 理学院, 杭州 310018)

摘要: 采用水热法在木材上负载 TiO_2 晶粒, 制备具有防潮和阻燃性的 TiO_2 /木材复合材料。利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)表征 TiO_2 /木材表面 TiO_2 晶粒的结构形貌, 采用冷水浸泡法、调湿实验、接触角张力仪(WCA)、氧指数测定仪(LOI)、热重分析仪(TG)检测分析 TiO_2 /木材的防潮阻燃性。实验结果表明: TiO_2 晶粒在木材表面连续均匀负载, 晶粒尺寸范围在 20~30 nm。实验选择反应温度 80℃、反应时间 1 h, 钛酸丁酯量 10 mL, 可使 TiO_2 /木材样品的平衡含水率降低 24.7%, 抗胀缩率为 22.5%, 静态水接触角提高 42.7%, 燃烧氧指数提高 24.2%, 半纤维素、纤维素热解温度分别提高 17.4%和 13.4%。

关键词: TiO_2 /木材复合材料; 水热法; 防潮性; 阻燃性

中图分类号: S795 **文献标志码:** A

0 引言

我国作为世界上木材以及木制品加工生产的主要国家之一, 仅 2013 年商品制造消耗的木材高达 56 214 万 m^3 , 人造板产量 20 171 万 m^3 , 位居世界第一位^[1-2]。虽然我国拥有大面积的森林资源, 但是当前木材利用率低、质量不高、浪费严重以及木材自身存在易潮、易燃等固有缺陷, 严重制约木材在人类生产、生活中的应用^[3]。目前改性木材常用方法是对木材添加防潮剂、阻燃剂等以提高木材防潮或阻燃性, 但是, 其中的部分试剂对人体和环境有不同程度的损害, 例如防潮剂中添加的二甲基甲酰胺在环境中不易分解, 对人体也有致癌作用, 因此选用一种既环保又对人体有亲和性的改性材料显得更具实际意义^[4-5]。

TiO_2 具有环保和人体亲和性^[6]。由于 TiO_2 分子具有较强的极性, 其表面能够吸附大量水分子, 而吸附水可以与木材纤维素中羟基相互作用, 使 TiO_2 晶粒沉积在木材表面或进入其细胞腔及细胞壁管孔中, 阻碍了部分水分进入木材, 使得木材不易湿胀, 其防潮性得到提高。此外, TiO_2 晶粒在木材表面形

成连续的保护膜, 使得暴露在环境中的木材纤维素、木质素数量减少, 燃烧时不利于氧气的输送和热量的传递, 其热稳定性得到提高, 木材具备了一定的阻燃性^[7]。由于水热法反应易控制, 实验设备和反应过程均较为简单, 曾有学者利用水热法制备了 TiO_2 /木材复合材料。在该领域中现有的研究仅仅局限于木材单一方面的改性, 例如只研究了其力学性能、防潮性, 或者防霉性等, 没有探究不同反应条件对研究结果的影响。因此, 本文鉴于现有研究采用水热法制备 TiO_2 /木材复合材料, 并观测样品表面 TiO_2 结构形貌以及负载区域密集程度, 探讨水热反应温度(T)、反应时间(t)以及钛酸丁酯用量(V_{TBOT})对 TiO_2 /木材防潮阻燃性的影响, 以期制备具有良好防潮阻燃性的 TiO_2 /木材复合材料提供依据。

1 试验

1.1 实验材料与仪器

樟子松(东莞大华南木业有限公司); 钛酸丁酯(TBOT, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 十二烷基硫酸钠(SDS, 分析纯, 成都市科龙化

收稿日期: 2014-11-10

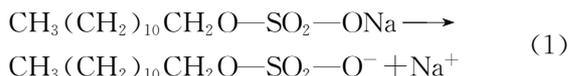
作者简介: 毛丽婷(1989-), 女, 浙江衢州人, 硕士研究生, 主要从事纳米 TiO_2 的改性及应用研究。

通信作者: 汪 洋, Email: wwy2001@sina.com

工试剂厂);无水乙醇(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);浓盐酸(HCl,浓度37.5%,分析纯,浙江三鹰化学试剂有限公司);去离子水(自制)。

1.2 TiO₂/木材复合材料的制备

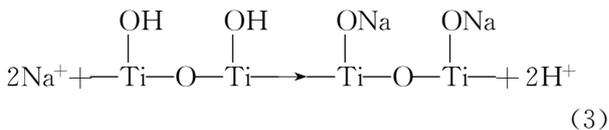
选用20 mm×20 mm×10 mm松木边材,去离子水清洗,置于103℃烘箱中真空干燥48h得到松木绝干材,绝干材含水率为0^[8]。制备TiO₂溶胶:将2~10 mL TBOT滴入无水乙醇中,搅拌至混合均匀,加入SDS水溶液,SDS对TiO₂晶粒进行疏水改性,之后加入HCl调节pH值,搅拌,即得到TiO₂溶胶,木材样品放入水热釜中,加入TiO₂溶胶,密闭,置于80~120℃烘箱中,恒温1~9 h后,随烘箱降温至室温,取出样品,超声清洗45 min,真空干燥后可得TiO₂/木材复合材料。SDS对TiO₂晶粒疏水改性过程为:



TiO₂具有亲水性,遇水产生羟基,



SDS中取代TiO₂羟基中CH₃(CH₂)₁₀CH₂O-SO₂-O⁻的位置,导致TiO₂失去亲水性,呈现疏水性,



SDS中憎水性阴离子CH₃(CH₂)₁₀CH₂O-SO₂-O⁻的存在,使TiO₂晶粒表面具备一定疏水性^[9-10]。

1.3 形貌结构表征及性能检测

1.3.1 XRD和SEM检测

利用瑞士Thermo ARL公司生产的X'TRA型X射线衍射仪(XRD)检测TiO₂晶型,扫描范围10~80°,速度2°/min。采用日本电子株式会社(JEOL)生产的JSM-5610LV型扫描电子显微镜(SEM)检测TiO₂/木材样品表面TiO₂晶粒尺寸、形貌及负载区域密集程度,喷涂Pt,10 s。

1.3.2 防潮性检测

采用冷水浸泡法检测木材的抗涨缩率ASE,

$$\text{ASE} = \frac{(\Delta v_{\text{原}i=\text{max}} - \Delta v_{i=\text{max}})}{\Delta v_{\text{原}i=\text{max}}} \quad (4)$$

式中: $\Delta v_{\text{原}i=\text{max}}$ 为木材原样经完全浸泡后的体积变化测量值, $\Delta v_{i=\text{max}}$ 为改性后木材样品经完全浸泡后的体积变化测量值。

采用调湿实验检测木材的平衡含水率EMC,

$$\text{EMC} = \frac{(G_s - G_{\text{go}})}{G_{\text{go}}} \times 100\% \quad (5)$$

式中: G_s 为湿木材的质量, G_{go} 为绝干材的质量。

使用德国Kruss公司生产的OCA20型接触角张力仪检测样品表面的静态水接触角,分析其亲水及疏水性。

1.3.3 阻燃性检测

使用南京上元分析仪器有限公司生产的HC-2CZ型氧指数测定仪检测样品的燃烧氧指数,气氛为O₂、N₂混合气流。采用美国柏金-埃尔默公司的PYRIS-1型热重分析仪(TG)检测样品的热稳定性,气氛为N₂,升温速率20℃/min,温度范围室温至750℃。

2 结果与讨论

2.1 晶型分析

利用XRD检测TiO₂/木材样品表面晶粒成分,其检测结果如图1所示。水热法制备的TiO₂粉末在2θ为25.3、37.7、43.9、48、53.8、62、68.6、73.9°处出现锐钛矿型TiO₂衍射峰。图中TiO₂/木材曲线显示,木材表面负载TiO₂后,除了木材本身的衍射峰外还出现锐钛矿型TiO₂衍射峰,这说明TiO₂/木材表面负载的晶粒为锐钛矿型TiO₂。

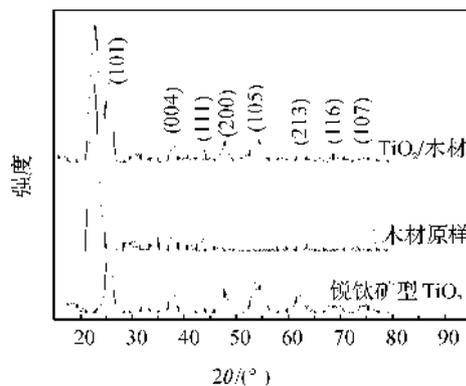


图1 TiO₂/木材复合材料表面XRD衍射

2.2 形貌分析

通过SEM观测木材原样及TiO₂/木材样品表面TiO₂晶粒形貌如图2所示。图2(a)中4 k放大倍数下木材原样导管壁表面除木材本身存在的断裂纤维外,整体干净光滑;图2(b)中放大4 k的样品表面出现大量似絮状物质,且覆盖连续;图2(c)放大90 k后可见絮状物质是由大量颗粒组成的,结合XRD判断为TiO₂晶粒。TiO₂晶粒在木材表面负载连续,且晶粒尺寸较为均匀,大小范围在20~30 nm。

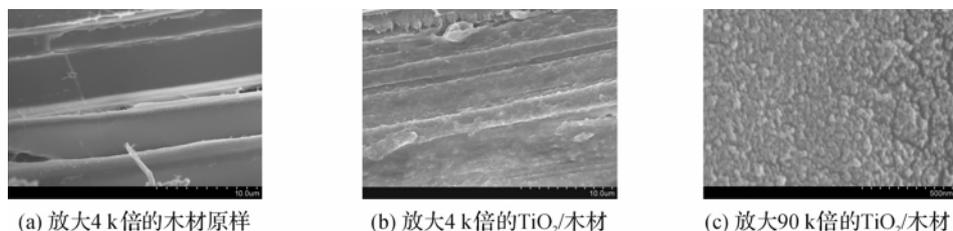


图 2 木材原样及 TiO₂/木材复合材料表面 TiO₂ 形貌组织

2.3 TiO₂/木材的防潮性能分析

2.3.1 抗胀缩率

根据式(4)计算木材在冷水中经完全浸泡湿胀后的抗胀缩率 ASE。图 3(a)可见,反应时间 t 从 1 h 升至 9 h 时, ASE 从 22.5% 降至 16.5%。图 3(b)可见,反应温度 T 从 80℃ 升到 120℃ 时, ASE 从 19.9% 降到 16.5%。图 3(c)可见,钛酸丁酯量 V_{TBOT} 为 2 mL 时 ASE 仅为 3.3%, 升至 10 mL 时 ASE 提高到了 16.5%。由此可见,随着 t, T 减小, V_{TBOT} 增加, TiO₂/木材的 ASE 逐渐升高。根据 Ostwald ripening 机理, 经过足够长的反应时间, 溶

质中较小型的 TiO₂ 溶胶可以沉积到较大型 TiO₂ 溶胶颗粒上, 致使 TiO₂ 晶粒逐渐增大, 此外反应温度提高, 可以使晶粒之间碰撞几率增加, 也有助于大尺寸 TiO₂ 晶粒的形成^[11], 而大尺寸的 TiO₂ 晶粒不易进入木材细胞腔和细胞壁管孔中, 不能减小水分输送的通道, ASE 不会提高。然而, V_{TBOT} 增加, 溶胶中的 Ti⁴⁺ 增多, 促使生成更多的 TiO₂, 木材样品表面 TiO₂ 负载区域从局部增加至全部, 阻碍了水分的传输, 可使 ASE 提高。因此, 当 $t=1$ h, $T=80^\circ\text{C}$, $V_{\text{TBOT}}=10$ mL 时 TiO₂/木材样品抗胀缩率高, 木材防潮性变好。

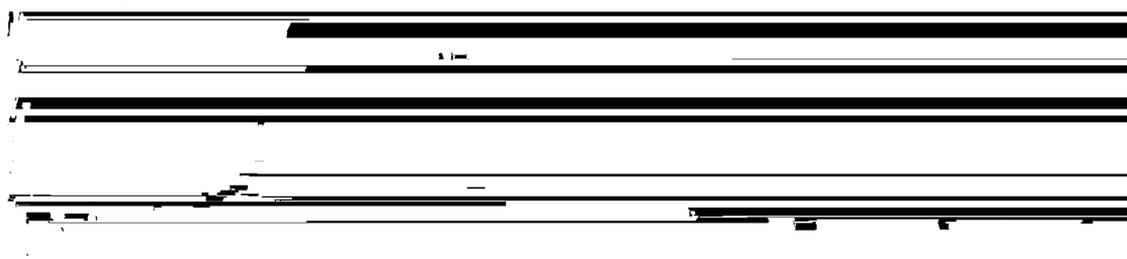


图 3 不同实验参数对 TiO₂/木材复合材料抗胀缩率的影响

2.3.2 平衡含水率

将木材原样和 TiO₂/木材样品置于饱和 KNO₃ 溶液构建的相对湿度为 90% 左右的环境中, 并根据式(5)计算木材平衡含水率 EMC。图 4 可见, TiO₂/木材样品的 EMC 与原样相比均有不同程度

下降, $t=1$ h, $T=80^\circ\text{C}$, $V_{\text{TBOT}}=10$ mL 是相应实验参数中 EMC 最低值的实验条件, 较原样分别降低了 18.6%、20.8%、24.7%, 可见 t, T 降低, V_{TBOT} 升高, 可以使得 TiO₂/木材样品在潮湿环境下的防潮性提高, 其原因与不同样品 ASE 原因相似。

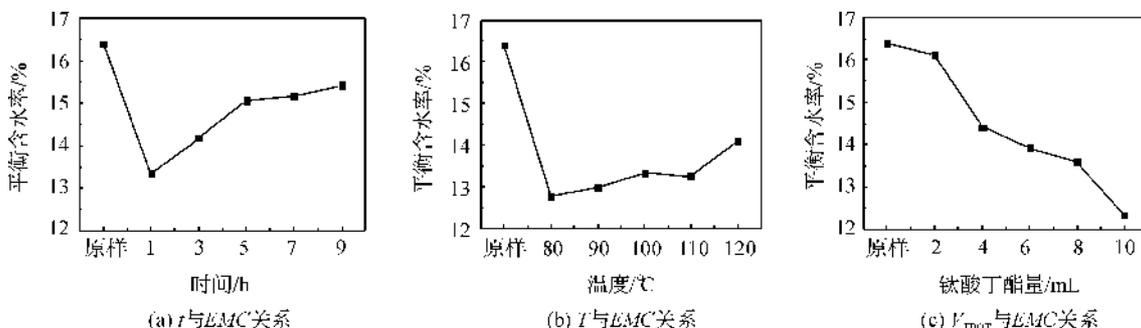


图 4 不同实验参数对 TiO₂/木材复合材料平衡含水率的影响

2.3.3 接触角

对木材表面接触角 WCA 进行检测。原样的 WCA 为 96°, 如图 5 所示。图 6(a)可见, $t=1$ h 时, WCA 为 137°, $t=9$ h 时, WCA 为 108°, 虽然 3 h 的

WCA 小于 5 h 的, 但是随着 t 增加, WCA 从总体趋势上看是逐渐减小的, 可见反应时间缩短可使样品表面疏水性提高, 意味着防潮性提高。造成该现象的因为, 当 t 从 9 h 降至 1 h 时, 样品表面 TiO₂ 晶

粒尺寸减小,样品表面粗糙度降低,可由“雪球效应”结合 Ostwald ripening 机理解释,即经过足够长的反应时间,溶质中 TiO_2 晶粒逐渐增大并负载在木材表面,随着反应时间增加,部分 TiO_2 晶粒填入木材表面晶粒间的凹陷,使得粗糙度降低^[12]。根据 Wendel 理论,粗糙表面的存在可以使得实际固液接触面积大于表观几何接触面积,能够在几何上增强其表面的疏水性或亲水性,即粗糙度可以使亲水表面更加亲水,疏水表面更加疏水^[13-14]。图 6(b)可知, T 从 80°C 增至 120°C 时,样品表面 WCA 从总体上看呈下降趋势,从 137° 降至 113° 。 T 增加,水解出的 Ti^{4+} 越多,生成的 TiO_2 越多,提高 T 也可增加晶粒之间碰撞几率,有助于大晶粒形成,出现该现象的原因与改变 t 时相似。 V_{TBOT} 从 2 mL 增加至 10 mL 时,样品表面 WCA 变化如图 6(c)所示,增加

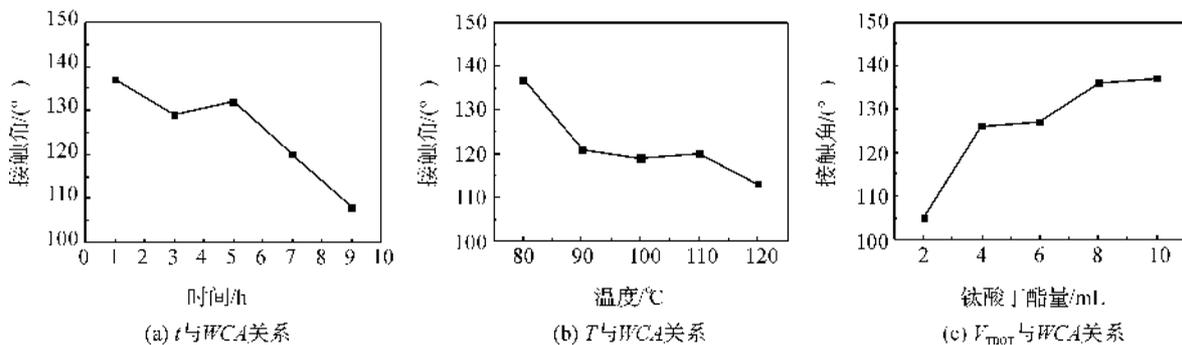


图 6 不同实验参数对复合材料表面静态水接触角的影响

2.4 TiO_2 /木材的阻燃性能分析

2.4.1 热失重性能

样品的热量分析结果见图 7。图 7 可见,从室温升至 750°C 木材经历了三个阶段的热分解:第一阶段从室温升到 230°C ,木材表层脱水、自由水吸着水蒸发以及结合水释放出少量 CO_2 ,质量损失约 9%;第二阶段 $230\sim 400^\circ\text{C}$,木材中极不稳定的半纤维素被热解以及纤维素发生解聚、链断裂,质量损失约为 65%;第三阶段 $400\sim 780^\circ\text{C}$,木材中纤维素被完全热解以及木质素基本单元苯丙烷中的 C—C 键逐渐形成木炭石墨结构。木材的热解温度提高说明其在高温环境下热稳定性提高,在一定程度上也表明了木材的阻燃性能得到了提高。

图 7(a)中,原样在 230°C 时半纤维素、纤维素开始发生热解和解聚,而添加 2、6、10 mL TBOT 的样品在 252 、 263 、 270°C 时才开始发生热解和解聚,温度较原样提高了 9.6%、14.3%、17.4%。当温度达到 372°C 时,原样中纤维素和木质素开始发生热解,而添加 2、6、10 mL TBOT 的样品在 377 、 383 、

392°C 发生热分解,温度提高了 1.3%、3%、5.4%,样品热解温度随着 TBOT 量增加而提高。当温度升高到 750°C 时,原样的残炭量最低,其次是 2 mL 样品和 6 mL 样品,10 mL 样品残炭量最高。这是因为增加 TBOT 量可产生更多的 TiO_2 , TiO_2 不仅阻碍了木材热解所需热量的传输,而且还起到促进成炭以及稳定残炭的作用,此外炭层也可以隔热和阻隔空气,减少传递到木材表面的热量,抑制木材燃烧,而且其不良导热性可以使传递到炭层表面的热量反射回去,阻止热量向木材内部传递,使样品热解温度提高,延长燃烧时间,样品提高了阻燃性。图 7(b)中,1 h 样品的半纤维素、纤维素和木质素的热解温度最高,且观察曲线可以发现,残炭量由小到大是原样、1 h 样品、5 h 样品和 9 h 样品,热解温度高、残炭量高说明热稳定性、阻燃性好,在 1~9 h 范围内减小 t ,可以降低木材组织破坏程度,使纤维素分子不易断裂、热解,提高样品热稳定性。图 7(c)中, 80°C 样品的半纤维素热解温度最高,原样与 120°C 样品的纤维素、木质素热解温度相似,而 80°C 与

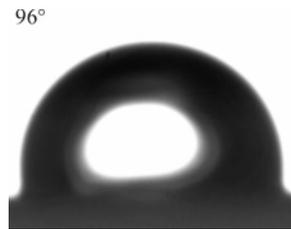


图 5 木材原样静态水接触角

392°C 发生热分解,温度提高了 1.3%、3%、5.4%,样品热解温度随着 TBOT 量增加而提高。当温度升高到 750°C 时,原样的残炭量最低,其次是 2 mL 样品和 6 mL 样品,10 mL 样品残炭量最高。这是因为增加 TBOT 量可产生更多的 TiO_2 , TiO_2 不仅阻碍了木材热解所需热量的传输,而且还起到促进成炭以及稳定残炭的作用,此外炭层也可以隔热和阻隔空气,减少传递到木材表面的热量,抑制木材燃烧,而且其不良导热性可以使传递到炭层表面的热量反射回去,阻止热量向木材内部传递,使样品热解温度提高,延长燃烧时间,样品提高了阻燃性。图 7(b)中,1 h 样品的半纤维素、纤维素和木质素的热解温度最高,且观察曲线可以发现,残炭量由小到大是原样、1 h 样品、5 h 样品和 9 h 样品,热解温度高、残炭量高说明热稳定性、阻燃性好,在 1~9 h 范围内减小 t ,可以降低木材组织破坏程度,使纤维素分子不易断裂、热解,提高样品热稳定性。图 7(c)中, 80°C 样品的半纤维素热解温度最高,原样与 120°C 样品的纤维素、木质素热解温度相似,而 80°C 与

100℃样品相似较原样提高了 50℃左右;80℃样品残炭量高,热稳定性阻燃性好,这是因为水热反应温度 T 越高,纤维素越容易水解、热解,与图 7(b)的原

因类似。综合分析,在本实验设定的参数中,增加 V_{TBOT} ,减小 t 和 T ,可以增加 TiO₂/木材样品的热稳定性,使其具备一定的阻燃性。

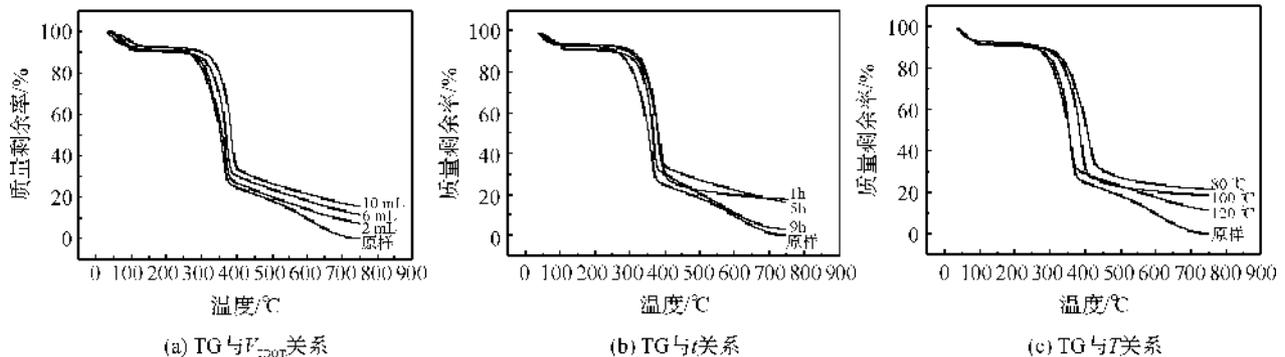


图7 不同实验参数对 TiO₂/木材复合材料热重(TG)性能的影响

2.4.2 氧指数

通过氧指数(LOI)检测木材阻燃性,原样 LOI 为 27.7%。图 8(a)可见, T 从 120℃降至 80℃时,LOI 值提高,最高点出现在 $T=80^\circ\text{C}$ 处,LOI 提高量为 7.7%。图 8(b)中, V_{TBOT} 从 2 mL 增至 10 mL,LOI 值同样逐渐提高。图 8(c)中 t 从 9 h 降至 1 h

时,LOI 值有所增加,但是 t 的影响并不显著,变化区间仅为 0.4%。产生该趋势是由于木材样品表面 TiO₂ 晶粒尺寸减小,负载区域变密集, TiO₂ 阻碍 O₂ 进入木材内部,导致木材燃烧所需的氧浓度提高,LOI 增加,木材样品阻燃性提高。

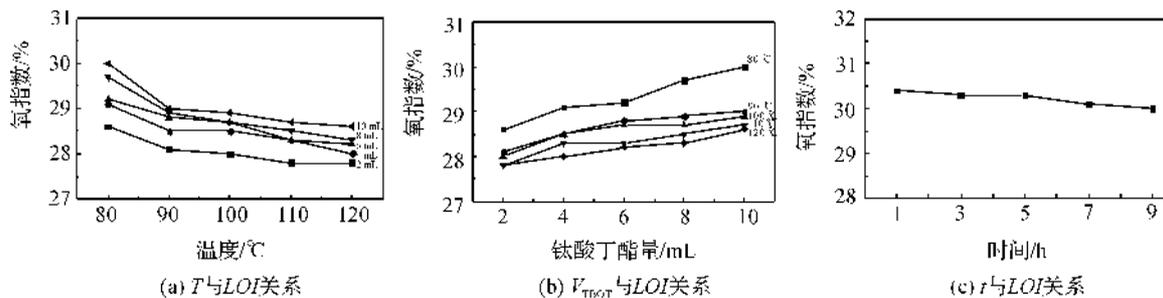


图8 不同实验参数对 TiO₂/木材复合材料燃烧氧指数的影响

3 结论

采用水热法在木材上负载 TiO₂ 晶粒,制备具有防潮和阻燃性的 TiO₂/木材复合材料。XRD、SEM 检测表明, TiO₂/木材复合材料样品表面负载了锐钛矿型 TiO₂ 晶粒,且负载连续均匀,晶粒尺寸在 20~30 nm 左右。当实验条件为反应温度 $T=80^\circ\text{C}$ 、反应时间 $t=1\text{ h}$,钛酸丁酯用量 $V_{\text{TBOT}}=10\text{ mL}$ 时, TiO₂/木材复合材料的防潮阻燃效果较好,其防潮指标和木材原样相比,平衡含水率 EMC 降低 24.7%,抗胀缩率 ASE 为 22.5%,静态水接触角 WCA 提高 42.7%;燃烧氧指数 LOI 提高 24.2%,半纤维素、纤维素热解温度分别提高 17.4% 和 13.4%。

参考文献:

- [1] 陈志林,傅峰,叶克林.我国木材资源利用现状和木材回收利用技术措施[J].中国人造板,2007(5):1-2.
- [2] 2013年我国木材加工业木材消费及资源分析[EB/OL].(2014-10-09)[2012-06-06].<http://www.ml88.com/timber/news/content/189986>.
- [3] Xiao Q W, Jun L L, Yu B C. Thermal, mechanical, and moisture absorption properties of wood-TiO₂ composites prepared by a sol-gel process[J]. Bioresources, 2012, 7(1): 893-901.
- [4] Jian L, Hai P Y, Qing F S. Growth of TiO₂ coating on wood surface using controlled hydrothermal method at low temperatures[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(16): 5046-5050.
- [5] Nakaruk A, Ragazzon D, Sorrell C C. Anatase-rutile transformation through high-temperature annealing of

- titania films produced by ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(14): 3735-3742.
- [6] 宋爱军. 国内钛白粉的应用、生产工艺和市场[J]. *中国氯碱*, 2005, 8(8): 18-20.
- [7] Feng N C, Xu D Y, Qiong W. Antifungal capability of TiO₂ coated film on moist wood [J]. *Building and Environment*, 2009, 44(5): 1088-1093.
- [8] 邵卓平. 植物材料(木、竹)断裂力学[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 53.
- [9] 张 霞, 赵 岩, 张彩培. 表面疏水性纳米 TiO₂ 颗粒的制备及光催化性能[J]. *材料研究学报*, 2005, 19(2): 131-138.
- [10] 赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1991: 13-21.
- [11] Voorhees P W. The theory of Ostwald ripening[J]. *Journal of Statistical Physics*, 1985, 38(1/2): 231-252.
- [12] Yu J, Jimmy C Y, Cheng B, et al. Atomic force microscopic studies of porous TiO₂ thin films prepared by the sol-gel method[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2002, 24(3): 229-240.
- [13] 李小兵, 刘 莹. 微观结构表面接触角模型及其润湿性[J]. *材料导报*, 2009, 23(12): 101-103.
- [14] Wenzel R N. Surface roughness and contact angle[J]. *J Phys Colloid Chem*. 1949, 53(9): 1466-1467.

TiO₂/Wood Composites Prepared by Hydrothermal Method and Its Flame and Moisture Resistance Properties

MAO Li-ting^a, ZHU Li-hong^a, WANG Yang^b

(a. School of Materials and Textiles; b. School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: TiO₂/wood composites with flame and moisture resistance properties were prepared by loading TiO₂ grains on wood with hydrothermal method. X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM) were used to characterize structure and morphology of TiO₂ grains of TiO₂/wood composites. Cold water immersion, humidity test, Water Contact Angle (WCA), Limit Oxygen Index (LOI), and Thermo Gravimetric Analyzer (TG) were adopted to analyze flame and moisture resistance properties TiO₂/wood composites. The results indicated that TiO₂ gains are continuously and uniformly loaded on wood surface, and the size of TiO₂ grains is in the range of 20~30 nm. The optimal preparation condition is as follows: 80°C, 1 h, butyl titanate content $V_{\text{TBOT}} = 10$ mL. Under this condition, the equilibrium moisture content of TiO₂/wood samples can reduce 24.7%; anti-swelling shrinking ratio is 22.5%; static water contact angle increases by 42.7%; burning oxygen index increases by 24.2%; pyrolysis temperature of hemicellulose and cellulose increases by 17.4% and 13.4%, respectively.

Key words: TiO₂/wood composites; hydrothermal method; moisture resistance; flame resistance

(责任编辑: 张祖尧)