

纳米二氧化硅在涂料中的应用及其增强木材表面特性的构想

符韵林¹, 莫引优¹, 刘一星², 乔梦吉¹, 陈文军³

(1. 广西大学 林学院, 广西 南宁 530004; 2. 东北林业大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040; 3. 广西国有钦廉林场, 广西 钦州 535005)

摘要: 对纳米二氧化硅表面的改性方法及其与涂料作用的结合方式和机理做了详细概述。重点介绍了纳米二氧化硅在各种涂料中的应用现状, 根据纳米二氧化硅能有效改善涂料的性能, 提出了纳米二氧化硅增强木材表面涂饰特性的设想, 最后就纳米二氧化硅涂料应用于木材表面改良展望了其发展前景。参 58

关键词: 材料学; 纳米二氧化硅; 涂料; 木材; 表面特性; 综述

中图分类号: S782.33; TQ630 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2011)04-0644-09

Application of nanometer silicon dioxide in coating and idea of strengthening wood surface properties with nanometer silicon dioxide

FU Yun-lin¹, MO Yin-you¹, LIU Yi-xing², QIAO Meng-ji¹, CHEN Wen-jun³

(1. College of Forestry, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China; 2. Material Science and Engineering Collage, Northeast Forestry University, Haerbin 150040, Heilongjiang, China; 3. Qinlian State-owned Forest Farm of Guangxi, Qinzhou 535005, Guangxi, China)

Abstract: This paper reviews surface modification of nanometer silicon dioxide and mechanism of combining nanometer silicon dioxide with the coating. It mainly introduces the application of nanometer silicon dioxide in coatings. Based on the fact that nanometer silicon dioxide can effectively improve the performance of coatings, it proposes the idea of using nanometer silicon dioxide to enhance wood surface coatings properties. Finally, it discusses the prospect of applying nanometer silicon dioxide coating in the modification of wood surface properties. [Ch, 58 ref.]

Key words: material science; nanometer silicon dioxide; coating; wood; surface properties; review

纳米二氧化硅为纳米材料之一, 表面带有羟基, 粒径通常为 20~60 nm, 分散性好, 比表面积大, 是目前世界上大规模工业化生产的产量最高的一种纳米粉体材料, 广泛应用于电子封装材料、高分子复合材料、塑料、涂料、橡胶、颜料、陶瓷、胶黏剂、玻璃钢、药物载体、化妆品及抗菌材料等领域^[1]。纳米二氧化硅具有极强的紫外和红外反射特性, 添加到涂料中能对涂料形成屏蔽作用, 达到抗紫外老化和热老化的目的, 增加涂料的隔热性。同时, 纳米二氧化硅具有三维网状结构, 拥有庞大的比表面积, 表现出极大的活性, 能在涂料干燥时形成网状结构, 同时增加了涂料的强度和光洁度, 而且提高了颜料的悬浮性, 能保持涂料的颜色长久不变^[2-3]。近年来, 纳米二氧化硅运用于涂料中得到了较快的发展。

1 纳米二氧化硅的表面改性

粉体纳米二氧化硅容易团聚, 直接加入涂料中难以达到真正意义上的纳米级均匀分散, 故需要先进

收稿日期: 2010-09-10; 修回日期: 2010-11-18

基金项目: 中国博士后基金资助项目(20080440830); 霍英东教育基金资助项目

作者简介: 符韵林, 副教授, 博士, 从事木材功能改良研究。E-mail: fylin@126.com

行表面改性, 提高其分散性, 然后与涂料相结合, 才能实现真正纳米二氧化硅与涂料的稳定结合。纳米粒子表面改性的方法有醇酯化法、偶联剂法、表面活性剂法、接枝聚合法和高能法等^[4]。

1.1 醇酯化法

醇酯化法是用脂肪醇与纳米二氧化硅表面的羟基发生化学反应, 脱去水分子, 而纳米二氧化硅表面的羟基则被烷氧基取代, 反应需在高温高压下进行。谢小玲等^[5]采用钛酸酯对纳米二氧化硅进行表面改性, 测定了改性样品的接触角, 并用羟基紫外线吸收法测试了改性效果。结果发现: 钛酸酯与二氧化硅的比例为 11%, 在 108 ℃条件下, 以甲苯为溶剂反应 1 h 改性效果最好。张超灿等^[6]采用液相萃取法, 通过四氢呋喃从水相中萃取出硅酸, 经有机醇共沸蒸馏, 制备了表面酯化改性纳米二氧化硅的醇分散液, 其外观透明且均匀稳定, 二氧化硅比例高达 35%, 达到了纳米级分散。

1.2 硅烷偶联剂法

硅烷偶联剂法是纳米二氧化硅改性最常用、最传统的一种改性方法。硅烷偶联剂具有双向反应功能的化学物质, 能够使聚合物与纳米二氧化硅的结合界面成为化学键结合, 显著提高了纳米二氧化硅的补强性能。吉小利等^[7]以乙醇作为分散介质用偶联剂 KH-570 对纳米二氧化硅进行了表面改性。研究发现: 纳米二氧化硅在乙醇中达到纳米级分散, 分散性提高; X 射线光电子能谱(XPS)分析表明: 偶联剂与二氧化硅表面发生了化学反应。刘琪等^[8]采用纳米二氧化硅脱水处理, 以甲苯作溶剂, KH-570 为偶联剂, 在无水体系中对纳米二氧化硅进行改性。结果表明: KH-570 能够成功地对纳米二氧化硅进行改性且提高其分散性。陈云辉等^[9]采用硅烷偶联剂 KH-570 对纳米二氧化硅分别在水中和无水乙醇中进行表面改性, 结果表明: 硅烷偶联剂 KH-570 可有效地对纳米二氧化硅进行表面改性。并且在无水乙醇中的改性效果较好, 改性后纳米二氧化硅粉体在特定的有机溶剂中可有效的分散。

1.3 聚合物接枝改性法

聚合物接枝改性法是指有机单体在纳米二氧化硅的表面进行单体聚合的反应。首先表面活性剂与纳米二氧化硅表面羟基发生作用; 其次加入溶剂化的有机单体; 然后单体以表面活性剂为起点发生原位聚合接枝到纳米二氧化硅表面上^[10]。钱家盛等^[11]通过引入过氧基在纳米二氧化硅颗粒表面引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合, 红外分析结果表明: 在纳米二氧化硅表面已经成功地接枝上聚甲基丙烯酸甲酯(PMMV)。吴春蕾等^[12]分别用苯乙烯和丙烯酸乙酯对纳米二氧化硅进行辐射接枝聚合改性。结果显示: 改性后的纳米二氧化硅粒子在溶剂中仍以网眼结构聚集体形式存在, 但接枝高分子链已渗入到聚集体内部, 有效地提高了团聚体的强度。郭朝霞等^[13]先利用 KH-550(3-氨基丙基三乙氧基硅烷)进行预处理, 然后将聚芳酯树枝状分子在二氧化硅表面接枝反应结果表明: 聚芳酯树枝改性的二氧化硅样品中碳量增长 1 倍多, 且具有疏水亲油性, 在水中不易分散, 这为二氧化硅的功能化表面改性提供了一种新方法。沈新璋等^[14]首先采用硅烷偶联剂甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)对纳米二氧化硅微粒表面进行处理, 通过偶联作用在微粒表面形成可聚合的碳碳双键, 然后再以甲基丙烯酸为单体, 在微粒表面进行原位聚合反应, 最后得到了表面改性的纳米二氧化硅微粒。结果表明: 改性后的纳米二氧化硅具有极强的亲油疏水性能。王云芳等^[15]以 γ -缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)对酸催化水解正硅酸乙酯(TEOS)聚合得到的纳米二氧化硅胶粒表面进行接枝改性。结果表明: 改性后二氧化硅胶粒分散性大大提高, 硅烷偶联剂浓度对接枝度有显著影响, 当 GPTMS 的二氧化硅为 1 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 接枝度达到最大, 且颗粒表面的物理化学性能发生显著变化。

1.4 表面活性剂法

表面活性剂法改性纳米二氧化硅有 2 种方式: 一种是物理吸附法; 一种是化学反应法, 即表面活性剂中的反应基团与二氧化硅粒子表面活性基团反应, 形成了新的化学键, 从而达到对纳米粒子表面修饰和改性的目的。王宏新等^[16]用表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵和硅烷偶联剂 KH-570 对纳米二氧化硅进行表面处理, 改性后的二氧化硅粒子在光固化涂料中分散性好, 涂饰硬度显著提高, 耐热性也有所改善。左美祥等^[17]利用丙二醇或聚醋酸乙烯等对纳米二氧化硅粒子进行分散处理, 并对传统的涂料进行改性, 很好地解决了纳米二氧化硅在涂料中分散性问题。

1.5 同步改性法

同步改性法又称原位改性, 即在溶胶-凝胶法制备纳米二氧化硅的过程中加入了有机改性剂, 或是

制备溶胶时直接加入需要改性的有机体系中,此时生成的纳米粒子粒径小,表面能极强,促使纳米粒子与有机体系中的有机链相结合。白红英等^[18]采用溶胶-凝胶法制备纳米二氧化硅,并用偶联剂KH-560作为改性剂进行原位改性,然后添加到环氧有机硅树脂清漆中,纳米二氧化硅分散均匀,涂层的耐热性和韧性也得到改善。毋伟等^[19]利用硅烷偶联剂研究原位改性对以溶胶-凝胶法制备的纳米二氧化硅粒子的特性和应用性能的影响,结果表明:原位改性得到的纳米二氧化硅的分散性有了改善,粒径减小,分布也更加均匀。

1.6 高能改性方法

高能改性法是利用微波、等离子体等对纳米二氧化硅表面进行改性。可以使化学法难以引发的结合羟基产生了具有引发活性的活性基团,进而促使改性剂在其表面反应。Halfpenny等^[20]采用倍频铜汽化激光器照射二氧化硅表面,使用飞行时间二次离子质谱分析二氧化硅表面成分。结果表明:二氧化硅表面羟基数量随着激光辐照的增加而减少,且改性的二氧化硅表面疏水性相比于未处理的二氧化硅表面有明显的增加。钱晓静等^[21]以正辛醇为溶剂,甲苯磺酸为催化剂,采用常规回流法和微波辐射法2种方法对纳米二氧化硅进行表面改性,改性后的纳米二氧化硅亲油疏水性得到大大的提高。

2 纳米二氧化硅与涂料的结合方式和机制

目前,纳米二氧化硅复合涂料的制备方法有很多,主要有共混法、溶胶-凝胶法和原位聚合法。关于纳米二氧化硅与涂料的结合方式、机制,很多学者在其研究过程中也得出相关的结论。

2.1 共混法

共混法是将纳米二氧化硅与涂料直接进行分散混合而得到的纳米涂料。此方法简单,但是难点是纳米粒子的分散性。张卫国等^[22]通过共混法在机械搅拌和超声场共同作用下,将纳米二氧化硅均匀的分散在聚氨酯清漆中得到纳米二氧化硅复合涂料,研究认为:纳米二氧化硅表面亲水性的羟基和偶联剂反应形成网络状结构,添加到油漆中与油漆发生交联,油漆致密度增加,改性后的纳米二氧化硅有较强的疏水性,填充到油漆中,增加了油漆的疏水性,从而提高油漆的防腐性能。Teofil等^[23]研究认为:二氧化硅进行改性后的新官能团与油漆中的聚合物相互作用,生成化学键,增强了油漆的系统性能,增加了油漆的黏合性,同时增强填料纳米二氧化硅与油漆的相互作用,形成油漆的自然属性。梁彤祥等^[24]认为:纳米二氧化硅经偶联剂改性以后,以化学键、化学吸附等方式与油漆基体的界面相结合。当油漆基体受到外力冲击时,纳米二氧化硅粒子就起到了分散应力,阻止裂纹扩散的作用。但是,周树学等^[25]用共混法制备了聚丙烯酸酯聚氨酯/二氧化硅涂料,射电电镜分析表明:二氧化硅达到了纳米级的分散效果,但傅立叶转换红外线光谱测试结果表明:纳米粒子和涂料基体间仅仅是物理混合而没有产生化学键合。

2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶工艺是20世纪后期发展起来的一种材料制备方法。它是将高化学活性硅氧烷化合物或金属醇盐[一般为正硅酸四乙酯(TEOS)]作为前驱物在涂料树脂的共溶剂中,水解缩合而形成溶胶体系,溶胶经陈化慢慢聚合形成相应的纳米网络状结构的凝胶^[26]。林金娜等^[27]采用了改进的sol-gel法,将二官能度的4,4'-二氨基二苯砜(DDS)与四官能度的正硅酸四乙酯(TEOS)共水解、缩聚,在高度交联的二氧化硅网络中引入了线性Si-O-Si链段,能调节漆膜的交联密度,改善柔韧性;此外,还引入了含不饱和键的MPTMS,使其分子的一端与无机网络通过化学键结合,另一端经紫外线(UV)固化反应产生有机交联网,从而使有机组分与无机组分之间产生很好的相容性。王金平等^[28]利用 γ -缩水甘油醚三甲氧基硅烷(γ -GPTMS)和金属醇盐 $Ti(OC_2H_5)_4$ 在聚碳酸酯计算机(PC)上制备一层耐磨涂层,对涂层进行热固化处理,形成以Si-O-Ti为骨架的网络,改善材料的耐磨性。Ni等^[29]利用双酚A缩水甘油酯与2,2-二氨基苯胺,在多面体齐聚倍半硅氧烷(POSS)中原位聚合形成笼形结构的有机网络,制得的杂化涂层抗氧化性显著增强,原因可能是纳米分散的POSS与环氧基团形成的链状结构。

2.3 聚合物基体原位聚合法

聚合物基体原位聚合法是在纳米微粒的有机单体的胶体溶液里,在一定的条件下,有机单体原位聚合生成有机聚合物,形成分散有纳米微粒的复合涂料。游波等^[30]认为:纳米二氧化硅粒子表面接枝多元醇后均匀分散在聚酯树脂体系中,与聚酯链段化学键结合。陈希翀^[31]论述用原位聚合法制备了聚酯聚氨

酯/二氧化硅纳米复合涂料, 测定其涂膜的性能。结果表明: 纳米二氧化硅微粒均匀分散在涂膜中, 并与聚氨酯通过化学键结合。

3 纳米二氧化硅在涂料中的应用现状

3.1 在光固化涂料中的应用

紫外光固化涂料(UVCC)是 20 世纪 60 年代开发的一种环保节能涂料。与传统涂料相比具有经济、环境友好、节能高效的特点, 其缺点是设备和原料较贵, 粘结力较差且易开裂等。

王宏新^[16]将纳米二氧化硅填充到紫外光固化涂料中, 经黏度测定和扫描电镜(SEM)观察表明: 二氧化硅粒子在涂料中分散性好; 对涂料硬度及热失重分析表明: 二氧化硅的加入使涂料固化后的硬度有显著提高, 耐热性也有所改善。徐国财等^[32]考察了纳米二氧化硅对紫外光固化涂膜性能的影响, 结果表明: 二氧化硅的加入, 可提高涂膜的固化速度、涂膜硬度、附着力和低温下的热稳定性。Sangermano 等^[33]通过共混法制备了紫外光固化二氧化硅/环氧树脂体系的有机-无机杂化涂料, 通过红外光谱跟踪调查二氧化硅的存在对聚合速率的影响。结果发现: 随着二氧化硅加入量的增加, 复合材料的玻璃化转变温度、弹性模量和表面硬度都不断提高; 射电电镜(TEM)显示: 二氧化硅没有发生团聚, 粒子以 5~50 nm 的粒径分布在环氧树脂当中, 并且二氧化硅粒子的低吸水性使得这种纳米复合材料在耐水涂料中有更高的应用价值。张玲等^[34]的研究也表明: 纳米二氧化硅的存在可以明显提高环氧丙烯酸酯紫外光固化涂层的耐磨性能、硬度、冲击强度和柔韧性。

3.2 在建筑涂料中的应用

建筑涂料一般包括用于建筑物内墙、外墙、顶棚、地面和卫生间的涂料。利用纳米微粒制备具有高耐候性、高耐沾污性、抗菌自洁等特殊性能的纳米复合涂料日益成为当今建筑涂料研究的热点^[35]。金祝年^[36]应用纳米二氧化硅改进外墙涂料性能, 发现纳米二氧化硅能有效降低涂料因紫外线和红外光照射造成的色差值, 提高外墙涂料的抗老化性。王犇等^[37]研究了纳米二氧化硅的用量对外墙涂料的附着力、耐候性、硬度及黏度的影响, 结果表明: 通过添加微量的纳米二氧化硅可明显增强涂料的硬度、附着力、耐候性能, 提高涂料的黏度和防沉能力, 增强涂料的稳定性。朱竹青等^[38]研究了纳米二氧化硅应用于改性聚乙烯醇内墙涂料的工艺, 发现加入纳米二氧化硅能大大改善涂料的耐洗刷性能、耐老化性能以及表面光滑度。王振希等^[39]研究了纳米二氧化硅用于苯丙白色涂料中, 发现在苯丙涂料中添加 5.0 g·kg⁻¹ 纳米二氧化硅能提高涂膜 4 倍以上的抗老化性能, 提高耐擦洗次数 40% 以上, 涂膜表干时间明显缩短, 触变性变佳, 并克服了分层现象。张克杰等^[40]采用苯丙乳液与纳米二氧化硅复合, 得到高性能的水性纳米复合塑料涂料, 该涂料涂膜硬度达到 3 H 以上, 耐热在 100 ℃沸水中不回黏, 耐水性好, 丰满度高。

3.3 在彩色喷墨打印纸涂料中的应用

国内彩色喷墨打印纸由于不透明度、清晰度、分辨率、打印密度、防水性能以及色彩还原等方面与国外几家品牌产品存在差距, 故国内打印纸市场主要被日本和美国几家品牌产品占有。将纳米二氧化硅应用到喷墨打印纸涂料, 有效改善了彩色喷墨打印纸的性能。王玉丰等^[41]以纳米二氧化硅为颜料, 聚乙烯醇(PVA)为胶黏剂, 添加阳离子助剂, 制备数码彩色喷墨打印纸专用涂料。结果表明: 以二氧化硅和聚乙烯醇为原料, 添加适量阳离子助剂制备的彩喷纸涂料黏度适中, 纸基适应范围广, 打印效果好, 且均采用国产原料。王进等^[42]探讨了底涂涂布量和纳米级二氧化硅面涂颜料时对纸页性能和打印性能的影响, 结果表明, 高光泽彩色喷墨打印纸表面存在大量的微孔和裂纹。底涂可以明显改善纸页性能, 纳米级二氧化硅能够对纸页提供比较高的平滑度、吸收性能、色密度和图像质量。徐善浩等^[43]等分别以二氧化硅、3 种自组装改性二氧化硅、碳酸钙和高岭土为填料制备高光彩喷墨纸涂层材料, 研究了填料对高光彩喷墨纸高光表层材料分辨和光泽度的影响, 结果表明: 自组装改性且粒径约为 80 nm 的二氧化硅, 是一种良好的高光彩喷墨纸涂层填料, 对应的涂层具有良好的光泽度和较快的墨迹干燥速度。

3.4 在其他方面的应用

纳米二氧化硅在涂料中的应用, 可以有效地改善涂料的很多性能指标。如纳米二氧化硅添加到涂料里从而提高涂层的防腐能力。Kato^[44]采用溶胶-凝胶方法, 在无醇催化剂的条件下制备铝的二氧化硅涂层, 其耐腐蚀性有明显的增加。张卫国等^[22]在机械搅拌和超声场共同作用下, 将纳米二氧化硅均匀分散到聚

氨酯清漆中,制得纳米二氧化硅复合涂料,改性纳米二氧化硅质量分数为 $7.0\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时的复合漆防腐能力最佳,且漆膜附着力最强。另外,在成膜过程中,纳米二氧化硅粒子可以有效地改善乳胶粒之间、乳胶粒与填料之间的界面结合张力,达到增强和修补缺陷的作用,从而有效改善涂料成膜后的机械性能。张超灿等^[45]将改性纳米二氧化硅对聚丙烯酸酯涂料涂膜的机械性能影响,随着纳米二氧化硅比例(1%~9%)的增加,涂膜的拉伸强度和硬度提高,且由于涂膜力学性能的改善,涂料耐洗刷性能总体提高,在纳米二氧化硅比例为5%~7%时,耐洗刷次数达到最大值。接着,张超灿等^[46]研究了改性纳米二氧化硅在聚酯漆中的应用,发现少量纳米二氧化硅能提高涂膜的硬度、耐磨性和紫外吸收性能,不影响透明度。杜晶晶等^[47]采用纳米二氧化硅对激光全息涂料进行改性,结果表明:一定比例(1.5%)纳米二氧化硅的加入有助于提高涂料的触变性及其施工性能,提高涂层的硬度及耐磨、耐划伤等机械性能;增加涂料的保色和抗老化性。游波等^[30]研究了水性纳米二氧化硅/聚酯复合树脂及涂料的制备与性能表征,制备的水性纳米复合聚酯树脂储存稳定性好,得到的水性纳米复合聚酯聚氨酯涂层材料硬度可以提高200%以上。纳米二氧化硅添加到涂料中,还能提高涂层的耐火极限。咸才军等^[48]将多种纳米材料应用到水性超薄膨胀型钢结构防火涂料中,研究其用量对钢结构防火涂料耐火极限的影响。结果表明:添加纳米二氧化硅和二氧化钛可以提高防火涂料膨胀后炭质层的强度,延长钢结构的耐火极限,当添加1.5%(质量分数)的纳米二氧化硅时,可以达到110 min的耐火极限。纳米二氧化硅在木器漆中的研究比较少,但纳米二氧化硅的加入也能有效改善木器漆的性能。伍忠岳等^[49]指出在水性木器涂料中,纳米硅胶体的加入可以提高涂膜的硬度,改善涂膜的耐水性、耐老化性,同时还可以改善涂膜的抗黏连性。

4 纳米二氧化硅在木材表面涂饰的应用设想及发展前景

纳米二氧化硅应用于木材改性,20世纪90年代开始就有研究,从国外以Saka等^[49~52]为代表的日本学者开始,至国内的王西成^[53]、陈志林^[54]、邱坚^[55]、符韵林^[56~57],廖秋霞^[58]等进行了大量的研究,取得了明显的研究成果。根据溶胶-凝胶法的化学反应机制、特点来看,这些研究都是以二氧化硅进入木材内部为改性目的,试图使纳米状态的二氧化硅生成于木材内部固有空隙中,但是从结果来看,制造得到的二氧化硅/木材复合材料物理性能表现一般,其硬度、吸湿性等物理力学性能虽然有了一定的提高,但与纳米材料的奇特性相比,相差甚远,仍未观察到其任何奇特性。究其原因,可能是溶胶-凝胶法化学反应生成的纳米二氧化硅粒子产生了团聚,未达到纳米尺寸,因此,未表现出纳米材料的奇异特性。另外,纳米二氧化硅运用于涂料,使涂料的性能大大提高,具有很好的改善作用。目前,纳米二氧化硅在涂料中的应用,只是在墙体涂料、金属涂料、塑料涂料等行业,关于纳米二氧化硅应用于木质材料涂料中仍少见有报道。因此,本研究提出利用少量涂料作载体、介质为路径或者是不用涂料以溶胶凝胶法为路径作木材表面处理,使纳米二氧化硅分散分布于木材表面,实现对木材表面特性起到功能改良的作用,在木材表面疏水性、耐光性、耐久性等方面达到理想的结果,具有非常重要的意义。

伍忠岳等^[48]已经研究了纳米硅胶体加入水性木器涂料中后能有效改善涂膜的性能,并且指出在封闭底漆中,由于纳米硅胶体粒径小,能很容易地进入木材或纤维板的细小孔穴中,对这些孔穴进行填充和封闭,在干燥成膜后就能与基材黏结在一起形成不溶于水的涂层,从而起到较好的封闭效果;在水性底漆中适当的拼入一定的纳米硅溶胶,既可以加快底漆中水分的释放,改善了干燥速度,又可以提高涂膜的硬度,降低底漆成本;在水性聚氨酯(PU)类面漆中加入一定的纳米硅溶胶对其耐水性、抗黏连、硬度有明显的改善效果。

综上,纳米二氧化硅用于改善涂料性质获得不错的成绩,将纳米二氧化硅溶胶添加到水性木器涂料中也已得到了一定的应用。故将纳米二氧化硅用于木材表面涂饰,实现木材表面功能性改良是可行。另外,纳米二氧化硅用于木质材料涂饰方面的研究甚少,也日益引起了重视。将纳米二氧化硅添加到涂料里涂饰到木材表面的设想,一方面希望能减少了涂料涂饰有机挥发物对人体的伤害;另一方面希望能使木质材料表面获得很好的改善,将纳米材料的特殊性能体现出来。随着纳米二氧化硅复合涂料的进一步工业化,纳米二氧化硅应用于木材涂料对木材表面改良具有重要的意义和广阔的前景。

参考文献:

- [1] 禹坤. 纳米二氧化硅的生产及应用现状[J]. 现代技术陶瓷, 2005 (4): 28 - 31.
YU Kun. Production of nano-SiO₂ and its present applications [J]. *Adv Ceramics*, 2005 (4): 28 - 31.
- [2] 刘俊渤, 沾玉春, 吴景贵, 等. 纳米二氧化硅的开发与应用[J]. 长春工业大学学报, 2003, 24 (4): 9 - 12.
LIU Junbo, ZANG Yuchun, WU Jinggui, et al. The development and application nano silicon dioxide[J]. *J Changchun Univ Technol*, 2003, 24 (4): 9 - 12.
- [3] 李曦, 刘连利, 王莉莉. 纳米二氧化硅的研究现状与进展[J]. 渤海大学学报: 自然科学版, 2006, 27 (4): 304 - 308.
LI Xi, LIU Lianli, WANG Lili. Status quo and progress in research nano-SiO₂ [J]. *J Bohai Univ Nat Sci Ed*, 2006, 27 (4): 304 - 308.
- [4] 王小燕, 姚素薇, 张卫国. 纳米二氧化硅的分散及其在涂料中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24 (10): 42 - 45.
WANG Xiaoyan, YAO Suwei, ZHANG Weiguo. Dispersion of nano-SiO₂ and its application in coating [J]. *Electropl & Finish*, 2005, 24 (10): 42 - 45.
- [5] 谢小玲, 郭李有, 许并社. 纳米二氧化硅表面改性的研究[J]. 应用化工, 2007, 36 (7): 703 - 704.
XIE Xiaoling, GUO Liyou, XU Bingshe. Research on surface modification of silica [J]. *Appl Chem Ind*, 2007, 36 (7): 703 - 704.
- [6] 张超灿, 李志虎. 酯化改性纳米二氧化硅及其在聚酯漆中应用[J]. 武汉理工大学学报, 2007, 29 (5): 13 - 16.
ZHANG Chaocan, LI Zhihu. Preparation of hydrophobic nanosilica and the application in polyester paint [J]. *J Wuhan Univ Technol*, 2007, 29(5): 13 - 16
- [7] 吉小利, 王君, 李爱元, 等. 纳米二氧化硅粉体的表面改性研究[J]. 安徽理工大学学报: 自然科学版, 2004, 24 (增刊 1): 83 - 87.
JI Xiaoli, WANG Jun, LI Aiyuan, et al. Surface modification of nano-SiO₂ powder [J]. *J Anhui Univ Sci Technol Nat Sci*, 2004, 24(suppl): 83 - 87.
- [8] 刘琪, 崔海信, 顾微, 等. 硅烷偶联剂 KH-570 对纳米二氧化硅的表面改性研究[J]. 纳米技术, 2009, 6 (3): 15 - 18.
LIU Qi, CUI Haixin, GU Wei, et al. Surface modification of nano-silica by silane coupling agent KH-570 [J]. *Nanosc & Technol*, 2009, 6 (3): 15 - 18.
- [9] 陈云辉, 李文芳, 杜军. 聚酯粉体涂料用纳米 SiO₂ 粉体的表面改性研究[J]. 涂料工业, 2006 (11): 22 - 25.
CHEN Yunhui, LI Wenfang, DU Jun. Study on surface modification of nano-sized SiO₂ used for polyester powder coatings [J]. *Paint & Coat Ind*, 2006 (11): 22 - 25.
- [10] 张欣萌. 纳米二氧化硅表面改性[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2006.
ZHANG Xinmeng. *Surface Modification of Nano-Silica* [D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2006.
- [11] 钱家盛, 姚日生. 纳米 SiO₂ 表面聚合物介质改性的研究[J]. 安徽化工, 2000 (6): 13 - 14.
QIAN Jiasheng, YAO Risheng. Grafting polymerization onto nano-SiO₂ surface modification [J]. *Anhui Chem Ind*, 2000, (6): 13 - 14.
- [12] 吴春蕾, 章明秋, 容敏智. 纳米 SiO₂ 表面接枝聚合改性及其聚丙烯基复合材料的力学性能[J]. 复合材料学报, 2002, 19 (6): 61 - 67.
WU Chunlei, ZHANG Mingqiu, RONG Minzhi. Grafting polymerization onto nanosilica and its effect on mechanical properties of PP composites [J]. *Acta Mater Compos Sin*, 2002, 19 (6): 61 - 67.
- [13] 郭朝霞, 李莹, 于建. 聚芳酯树枝状分子接枝改性纳米二氧化硅[J]. 高等学校化学学报, 2003(6): 1139 - 1141.
GUO Zhaoxia, LI Ying, YU Jian. Grafting of dendritic polyesters onto nanometer silica [J]. *Chem Res Chin Univ*, 2003(6): 1139 - 1141.
- [14] 沈新章, 金名慧. 甲基丙烯酸对纳米 SiO₂ 微粒表面的原位聚合改性[J]. 应用化学, 2003, 20(10): 1003 - 1005.
SHEN Xinzhang, JIN Minghui. Surface modification of nano-SiO₂ by in-situ polymerization of methacrylic acid [J]. *Chin J Appl Chem*, 2003, 20 (10): 1003 - 1005
- [15] 王云芳, 郭增昌, 王汝敏. 纳米二氧化硅表面改性研究[J]. 化学研究与应用, 2007, 19 (4): 382 - 385.
WANG Yunfang, GUO Zengchang, WANG Rumin. Study on nano-silica colloidal particles surface modification [J]. *Chem Res Appl*, 2007, 19 (4): 382 - 385.

- [16] 王宏新, 杨绪杰, 刘孝恒, 等. 纳米二氧化硅改性紫外光固化涂料研究[J]. 南京理工大学学报, 2005, **29** (3): 323 – 325.
WANG Hongxin, YANG Xujie, LIU Xiaoheng, *et al.* Ultra violet curing coating modified by nanosilica [J]. *J Nanjing Univ Sci Technol*, 2005, **29** (3): 323 – 325.
- [17] 左美祥, 黄志杰, 张玉敏, 等. 纳米 SiO_2 在涂料中的分散及改性作用[J]. 现代涂料与涂装, 2001, **2** (1): 1 – 3.
ZUO Meixiang, HUANG Zhijie, ZHANG Yumin, *et al.* Modification of nano silica in dispersion of coatings [J]. *Modern Paint Finish*, 2001, **2** (1): 1 – 3.
- [18] 白红英, 贾梦秋, 毋伟, 等. 纳米 SiO_2 的原位改性及在耐热涂料中的应用[J]. 表面技术, 2003, **32** (6): 59 – 62.
BAI Hongying, JIA Mengqiu, WU Wei, *et al.* In-situ modification of NM SiO_2 and its application in the heat-resistant coating [J]. *Surface Technol*, 2003, **32** (6): 59 – 62.
- [19] 毋伟, 陈建峰, 李永生, 等. 溶胶-凝胶法纳米 SiO_2 原位改性研究[J]. 材料科学与工艺, 2005, **13** (1): 41 – 45.
WU Wei, CHEN Jianfeng, LI Yongsheng, *et al.* Study on in situ modification of nanometer silicon dioxide by sol-gel [J]. *Mater Sci Technol*, 2005, **13** (1): 41 – 45.
- [20] HALFPENNY D R, KANE D M, LAMB R N, *et al.* Surface modification of silica with ultraviolet laser radiation [J]. *Appl Phys A*, 2000, **71**: 147 – 151.
- [21] 钱晓静, 刘孝恒, 陆路德, 等. 辛醇改性纳米二氧化硅表面的研究[J]. 无机化学学报, 2004, **20**(3): 335 – 340.
QIAN Xiaojing, LIU Xiaoheng, LU Lude, *et al.* Surface modification of the nano- SiO_2 with 1-octyl alcohol [J]. *Chin J Inorg Chem*, 2004, **20** (3): 335 – 340.
- [22] 张卫国, 王小燕, 姚素薇, 等. 纳米二氧化硅复合涂料的制备及其性能[J]. 化工学报, 2006, **57** (11): 2746 – 2749.
ZHANG Weiguo, WANG Xiaoyan, YAO Suwei, *et al.* Preparation and performance of nano- SiO_2 composite coating [J]. *J Chem Ind Eng China*, 2006, **57** (11): 2746 – 2749.
- [23] JESIONOWSKI T, KRYSZTAFKIEWICZ A. Influence of silane coupling agents on surface properties of precipitated silicas [J]. *Appl Surf Sci*, 2001, **172**: 18 – 19.
- [24] 梁彤祥, 马文有, 曹茂盛. SiO_2 纳米粒子对铜导电胶连接强度的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, **21**(1): 225 – 228.
LIANG Tongxiang, MA Wenyu, CAO Maosheng. Effect of SiO_2 nano-particles on adhesion strength of copper conductive adhesives [J]. *Polym Mater Sci & Eng*, 2005, **21** (1): 225 – 228.
- [25] 周树学, 武利民. 纳米 SiO_2 在高固体分聚酯聚氨酯涂料中的应用[J]. 涂料工业, 2002 (11): 19 – 22.
ZHOU Shuxue, WU Limin. Application of nano-silica in high solid polyester/polyurethane coatings [J]. *Paint & Coati Ind*, 2002 (11): 19 – 22.
- [26] 李伟华, 田惠文, 宗成中, 等. 纳米 SiO_2 的改性及其在涂料中的应用研究进展[J]. 材料保护, 2009, **42** (2): 43 – 18.
LI Weihua, TIAN Huiwen, ZONG Chengzhong, *et al.* Progress in research of modification of nano- SiO_2 and its application in composite paints [J]. *Mater Prot*, 2009, **42** (2): 43 – 48.
- [27] 林金娜, 侯有军, 曾幸荣. 溶胶-凝胶法制备有机硅/ SiO_2 杂化涂料的稳定性[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, **23** (2): 128 – 131.
LIN Jinna, HOU Youjun, ZENG Xingrong. The stability of organic silicone/ SiO_2 hybrid coating by sol-gel process [J]. *Polym Mater Sci & Eng*, 2007, **23** (2): 128 – 131.
- [28] 王金平, 俞志欣, 何捷. 用 Sol-Gel 法在 PC 上制备有机-无机复合耐磨涂层[J]. 功能材料, 1998, **30** (3): 323 – 325.
WANG Jinping, YU Zhixin, HE Jie. Abrasion resistant inorganic/organic coating materials prepared by the sol-gel method [J]. *J Funct Mater*, 1998, **30** (3): 323 – 325.
- [29] NI Yong, ZHENG Sixun, NIE Kangming. Morphology and thermal properties of inorganic-organic hybrids involving epoxy resin and polyhedral oligomeric silsesquioxanes [J]. *Polymer*, 2004, **45**: 5557 – 5568.

- [30] 游波, 廖慧敏, 武利民. 水性纳米 SiO_2 /聚酯复合树脂及涂料的制备与性能表征[J]. 涂料工业, 2007, **37** (1): 14 - 17.
YOU Bo, LIAO Huimin, WU Limin. The preparation and characterization of aqueous nanosilica/polyester composite resin and coatings [J]. *Paint & Coat Ind*, 2007, **37** (1): 14 - 17.
- [31] 陈希翀, 武利民, 周树学. 原位聚合法制备聚酯聚氨酯/ SiO_2 纳米复合涂料及性能测试[J]. 上海涂料, 2002, **4** (4): 5 - 7.
CHEN Xichong, WU Limin, ZHOU Shuxue. Characterization of polyester based polyurethane/nano-silica composite coating prepared by insitu polymerization [J]. *Shanghai Coat*, 2002, **4** (4): 5 - 7.
- [32] 徐国财, 邢宏龙, 闵凡飞. 纳米 SiO_2 在紫外光固化涂料中的应用[J]. 涂料工业, 1999, **29** (7): 3 - 4.
XU Guocai, XING Honglong, MIN Fanfei. Application of nanosilica in UV-curing coatings [J]. *Paint Coat & Ind*, 1999, **29** (7): 3 - 4.
- [33] SANGERMANO M, MALUCELLI G, AMERIO E, *et al*. Photopolymerization of epoxy coatings containing silica nanoparticles [J]. *Prog Org Coat*, 2005, **54** (2): 134 - 138.
- [34] 张玲, 曾兆华, 杨建文, 等. 光固化环氧丙烯酸酯/ SiO_2 杂化材料的研究[J]. 功能高分子学报, 2003, **16** (4): 479 - 482.
ZHANG Ling, ZENG Zhaohua, YANG Jianwen, *et al*. Study on UV-curable epoxy acrylate/silica hybrid materials [J]. *J Funct Polym*, 2003, **16** (4): 479 - 482.
- [35] 王亚强, 李玉平, 郑廷秀, 等. 纳米 SiO_2 复合建筑涂料稳定性研究[J]. 化学建材, 2004 (10): 24 - 27.
WANG Yaqiang, LI Yuping, ZHENG Tingxiu, *et al*. Study the stability of nano- SiO_2 composite architectural coatings [J]. *New Build Mater*, 2004 (10): 24 - 27.
- [36] 金祝年. 应用纳米二氧化硅改进外墙涂料性能的研究[J]. 化工新型材料, 2004, **32** (5): 42 - 43.
JIN Zhunian. Study on application of nanometer silicon dioxide in improving property of outside wall coating [J]. *New Chem Mater*, 2004, **32** (5): 42 - 43.
- [37] 王犇, 孙道兴, 仇汝臣. 纳米二氧化硅对苯丙外墙涂料的改性作用[J]. 中国涂料, 2004 (8): 24 - 26.
WANG Ben, SUN Daoxing, QIU Ruchen. Effect of nano-meter SiO_2 in the performance modification of benzene-acrylate exterior wall coatings [J]. *China Paint*, 2004 (8): 24 - 26.
- [38] 朱竹青, 赵同建, 赵冬涛, 等. 纳米 SiO_2 改性聚乙烯醇涂料的制备工艺及其性能研究[J]. 上海涂料, 2007(12): 1 - 3.
ZHU Zhuqing, ZHAO Tongjian, ZHAO Dongtao, *et al*. Study of nano- SiO_2 modified PVA coating preparation and properties [J]. *Shanghai Coat*, 2007 (12): 1 - 3.
- [39] 王振希, 郑典模, 苏学军, 等. 纳米二氧化硅对苯丙涂料性能的影响[J]. 南昌大学学报: 工科版, 2004, **26**(3): 48 - 50.
WANG Zhenxi, ZHENG Dianmo, SU Xuejun, *et al*. The application of nanometer SiO_2 in paint [J]. *J Nanchang Univ Eng & Technol*, 2004, **26** (3): 48 - 50.
- [40] 张克杰, 孙道兴, 王凤英. 纳米二氧化硅水性塑料涂料的研制[J]. 中国涂料, 2006, **21** (5): 18 - 20.
ZHANG Kejie, SUN Daoxing, WANG Fengying. Preparation of water-borne nano- SiO_2 coatings for plastics [J]. *China Coat*, 2006, **21** (5): 18 - 20.
- [41] 王玉丰, 黄红生, 陆建辉. 纳米级数码彩色喷墨打印纸专用涂料的研制[J]. 造纸化学品, 2005 (4): 32 - 35.
WANG Yufeng, HUANG Hongsheng, LU Jianhui. Development of nanometer coatings for digital color ink-jet printing paper [J]. *Paper Chem*, 2005 (4): 32 - 35.
- [42] 王进, 陈克复, 杨仁党. 纳米二氧化硅在彩色喷墨打印涂料中的应用[J]. 中国造纸, 2005, **24** (1): 6 - 9.
WANG Jin, CHEN Kefu, YANG Rendang. Application of nanometer silica in ink jet printing paper coating [J]. *China Pulp & Paper*, 2005, **24** (1): 6 - 9.
- [43] 徐善浩, 陈志春, 林贤福. 纳米填料对高光彩喷墨纸涂层材料性能的影响[J]. 造纸科学与技术, 2006, **26** (2): 20 - 23.
XU Shanhai, CHEN Zhichun, LIN Xianfu. The influence of the nano-pigments on the properties of high gloss ink-jet printing materials [J]. *Paper Sci & Technol*, 2006, **26** (2): 20 - 23.
- [44] KATO K. Enhancement of the corrosion resistance of substrates by thin SiO_2 coatings prepared from alkoxide solutions

- without catalysts [J]. *J Mater Sci*, 1993, **28**(15): 4033 – 4036.
- [45] 张超灿, 汤先文, 单松高. 纳米二氧化硅/聚丙烯酸酯乳胶涂料涂膜的制备及性能研究[J]. 胶体与聚合物, 2003, **21**(3): 1 – 4.
ZHANG Chaocan, TANG Xianwen, SHAN Songgao. Study on properties of coating film of nanosilica/polyacrylates emulsion [J]. *Chin J Coll Polym*, 2003, **21**(3): 1 – 4.
- [46] 杜晶晶, 许利剑, 郭雪梨, 等. 纳米二氧化硅改性激光全息涂料的性能研究[J]. 化工时刊, 2007, **21**(2): 6 – 7.
DU Jingjing, XU Lijian, GUO Xueli, et al. Study on a coating for pressing paper-base laser holography image modified by nanosilica [J]. *Chem Ind Times*, 2007, **21**(2): 6 – 7.
- [47] 咸才军, 孟惠民, 孙冬柏, 等. 纳米材料在水性超薄膨胀性钢架构防火涂料中的应用[J]. 材料工程, 2006(8): 40 – 44.
XIAN Caijun, MENG Huimin, SUN Dongbo, et al. Applications of nano-materials in fire resistive coatings for steel structures [J]. *J Mater Eng*, 2006(8): 40 – 44.
- [48] 伍忠岳, 叶荣森. 纳米硅溶胶在水性木器涂料中的应用[J]. 中国涂料, 2009, **24**(1): 64 – 66.
WU Zhongyue, YE Rongsen. Use of nano silicasol in water-borne wood coatings [J]. *China Coat*, 2009, **24**(1): 64 – 66.
- [49] SAKA S, MEGUMI S, MITSUHIKO T. Wood-inorganic composite prepared by sol-gel processing (I) wood-inorganic composite with porous structure [J]. *Mokuzai Gakkaishi*, 1992, **38**(11): 1043 – 1049.
- [50] OGISO K, SAKA S. Wood-inorganic composite prepared by sol-gel processing (II) effects of ultrasonic treatments on preparation of wood-inorganic composite [J]. *Mokuzai Gakkaishi*, 1993, **39**(3): 301 – 307.
- [51] OGISO K, SAKA S. Wood-inorganic composite prepared by sol-gel process (IV) effects of chemical bonds between wood and inorganic substances on property enhancement [J]. *Mokuzai Gakkaishi*, 1994, **40**(10): 1100 – 1106.
- [52] SAKA S, TANNO F. Wood-inorganic composites prepared by the sol-gel process (VI). effects of a property-enhancer on fire-resistance in $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ and $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ wood-inorganic composites [J]. *Mokuzai gakkaishi*, 1996, **42**(1): 81 – 86.
- [53] 王西成, 田杰. 陶瓷化木材的复合机理[J]. 材料研究学报, 1996, **10**(4): 435 – 439.
WANG Xicheng, TIAN Jie. Composite mechanism of ceramic-wood [J]. *Chin J Mater Res*, 1996, **10**(4): 435 – 439.
- [54] 陈志林. 陶瓷化复合木材复合方法与性能的基础性研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2003.
CHEN Zhilin. *Primary Study on Recombination and Performance of Ceramic-wood Composite* [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2003.
- [55] 邱坚, 李坚. 超临界干燥制备木材- SiO_2 气凝胶复合材料及其纳米结构 [J]. 东北林业大学学报, 2005, **33**(3): 3 – 4.
QIU Jian, LI Jian. Preparation of wood-silica aerogels composites by supercritical drying technique and its nano-structure [J]. *J Northeast For Univ*, 2005, **33**(3): 3 – 4.
- [56] 符韵林, 赵广杰, 全寿京. 二氧化硅/木材复合材料的微观结构与物理性能[J]. 复合材料学报, 2006, **23**(4): 52 – 59.
FU Yunlin, ZHAO Guangjie, QUAN Shoujing. Microstructure and physical properties of silicon dioxide/wood composite [J]. *Acta Mater Comp Sin*, 2006, **23**(4): 52 – 59.
- [57] 符韵林, 赵广杰. 木材/二氧化硅复合材料的微细构造[J]. 北京林业大学学报, 2006, **28**(5): 119 – 124.
FU Yunlin, ZHAO Guangjie. Microstructure of wood-silicon dioxide composite [J]. *J Beijing For Univ*, 2006, **28**(5): 119 – 124.
- [58] 廖秋霞, 卢灿辉, 许晨. 原位溶胶-凝胶制备木材-PMMA- SiO_2 复合材料及其显微结构 [J]. 福建化工, 2001(1): 21 – 23.
LIAO Qiuxia, LU Chanhui, XU Chen. In situ wood-pmma- SiO_2 composite by sol-gel and microstructure [J]. *Fujian Chem Ind*, 2001(1): 21 – 23.