

DOI:10.16356/j.1005-2615.2018.01.015

## 黄麻纤维表面原位沉积纳米 SiO<sub>2</sub> 工艺以及机理探究

刘璇 崔益华 郝森捷 陈海燕

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京,211106)

**摘要:**采用超声-溶胶凝胶法在黄麻纤维表面原位沉积纳米 SiO<sub>2</sub>,通过红外光谱分析,微观形貌分析以及沉积量测试,讨论了不同工艺参数对纳米 SiO<sub>2</sub> 沉积效果的影响。结果表明:随着正硅酸乙酯 (TEOS) 浓度或氨水浓度的增加,纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量逐渐增多,粒径逐渐增大;随着沉积温度的升高,纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量逐渐减少,粒径逐渐减小;与沉积温度为 20 °C 相比,当沉积温度为 60 °C 时,纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量减少了 36.4%、粒径减小了 37.8%;沉积时间主要影响纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量,对其粒径的影响不明显。通过实验探究了纳米 SiO<sub>2</sub> 成核与生长的机理:黄麻纤维表面的孔隙结构为纳米 SiO<sub>2</sub> 提供了成核位点;TEOS 经过水解缩合反应形成短链交联结构,通过氢键或化学键沉积于黄麻纤维表面的孔隙中;短链交联结构经过成核与生长过程,逐渐形成纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒。因此,通过对工艺参数合理地选择,可以调控纳米 SiO<sub>2</sub> 在黄麻纤维表面成核与生长阶段的形貌与沉积量。

**关键词:**黄麻纤维;纳米 SiO<sub>2</sub>;超声-溶胶凝胶法;沉积工艺;成核生长机理

**中图分类号:**TB332      **文献标志码:**A      **文章编号:**1005-2615(2018)01-0105-10

### Process and Mechanism Research of Depositing Nano-SiO<sub>2</sub> on the Surface of Jute Fiber via in Situ Synthesis

LIU Xuan, CUI Yihua, HAO Senjie, CHEN Haiyan

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China)

**Abstract:** We deposite nano-SiO<sub>2</sub> on the surface of jute fiber by using the sol-gel method with ultrasonic treatment. We study the effects of different process parameters on the nano-SiO<sub>2</sub> deposition through infrared spectroscopic analysis, morphology analysis and deposition amount test. The results show that the deposition amount and particle size of nano-SiO<sub>2</sub> are gradually increased with the increase of TEOS concentration or ammonia concentration. When the deposition temperature gradually increases, the deposition amount and particle size of nano-SiO<sub>2</sub> are both decreased. Especially when the deposition temperature is 60 °C, the deposition amount and particle size of nano-SiO<sub>2</sub> are decreased by 36.4% and 37.8%, respectively, compared with the deposition temperature of 20 °C. The deposition time mainly influences the deposition amount of nano-SiO<sub>2</sub>, while the particle size of nano-SiO<sub>2</sub> is not changed significantly. The nucleation and growth mechanism of nano-SiO<sub>2</sub> is explored by the experimental results. The flaws on the jute fiber surface are favorable for the nucleation and growth of nano-SiO<sub>2</sub>. Cross-linked structures are formed by hydrolysis and condensation of TEOS, which can form the physical or chemical bonds with jute fibers. After the process of nucleation and growth, nano-SiO<sub>2</sub> particles are formed gradually. Therefore, the deposition amount and particle size of nano-SiO<sub>2</sub> on the surface of jute fiber can be

收稿日期:2017-10-27;修订日期:2017-12-28

通信作者:崔益华,男,教授,博士生导师,E-mail:cuiyh@nuaa.edu.cn.

引用格式:刘璇,崔益华,郝森捷,等.黄麻纤维表面原位沉积纳米 SiO<sub>2</sub> 工艺以及机理探究[J].南京航空航天大学学报,2018,50(1):105-114. LIU Xuan, CUI Yihua, HAO Senjie, et al. Process and mechanism research of depositing nano-SiO<sub>2</sub> on the surface of jute fiber via in situ synthesis[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2018, 50(1): 105-114.

manipulated by selecting process parameters during nucleation and growth process.

**Key words:** jute fiber; nano-SiO<sub>2</sub>; sol-gel method; deposition process; nucleation and growth mechanism

天然纤维复合材料作为一种新型的环保材料,因其具有轻质高强、能耗低、可降解等特点,越来越受到学术界的广泛关注<sup>[1-2]</sup>。天然纤维中的麻纤维具有长度较长、取向度和结晶度较高、力学性能较为优异、密度相对较小<sup>[3-4]</sup>等特点,适合作复合材料的增强体<sup>[5-6]</sup>。

麻纤维的主要成分为纤维素<sup>[7]</sup>。纤维素中含有大量极性的羟基,使得黄麻纤维很难与非极性的基体之间形成稳定的界面,由此影响了载荷在复合材料界面区的传递<sup>[8]</sup>。此外,麻纤维表面存在不规则的孔隙,在复合材料热压过程中容易造成复合材料的界面缺陷,降低了复合材料的力学性能<sup>[9]</sup>。然而与粗糙的基底相似<sup>[10]</sup>,麻纤维表面的孔隙结构为纳米材料的成核与生长提供了有利的条件。纳米 SiO<sub>2</sub> 是一种新型的无机纳米材料,其表面存在着丰富的羟基以及残键,可与麻纤维表面的羟基形成化学键合,使纳米 SiO<sub>2</sub> 沉积于麻纤维表面<sup>[11]</sup>。麻纤维经过纳米 SiO<sub>2</sub> 沉积处理,可以有效提高其纤维的综合性能,使其增强作用得到充分地发挥。

Raabe 等<sup>[12]</sup>发现在纤维素纤维表面沉积纳米 SiO<sub>2</sub>,可以有效地改善纤维的热稳定性与吸湿性能。与未处理纤维相比,纤维经过沉积处理后,其吸湿性能降低了 50%。Pinto 等<sup>[13]</sup>通过原位沉积法以及聚合电解质组装法在木纤维表面沉积纳米 SiO<sub>2</sub>,结果表明两种方法均可以降低纤维的吸湿性能。Saka 等<sup>[14]</sup>证明了木纤维表面经过纳米 SiO<sub>2</sub> 沉积处理后,其纤维的阻燃性能得到显著地提升。

然而,对于纳米 SiO<sub>2</sub> 在天然纤维表面成核与生长机理的研究却少见报道。本实验采用超声-溶胶凝胶法在黄麻纤维表面原位沉积纳米 SiO<sub>2</sub>,通过讨论不同工艺参数对黄麻纤维表面沉积纳米 SiO<sub>2</sub> 沉积量与粒径的影响,探究了纳米 SiO<sub>2</sub> 在黄麻纤维表面成核与生长的机理。

## 1 实验

### 1.1 原材料

黄麻纤维(直径约 15 μm,长度为 15~25 cm)由青岛金陵沃国际贸易有限公司提供;正硅酸乙酯(TEOS,SiO<sub>2</sub> 含量≥28.4%),无水乙醇(分析纯)由国药化学试剂有限公司提供;NaOH(分析纯),氨水(含量以 NH<sub>3</sub> 计,25%~28%,分析纯)由南京化学试剂股份有限公司提供。

### 1.2 黄麻纤维预处理

将 2 g 黄麻纤维浸泡于 4 g/L 的稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶

液中,常温超声震荡 30 min 后取出,并用蒸馏水清洗至中性。之后将黄麻纤维浸泡于质量分数为 8%、温度为 100 ℃ 的 NaOH 溶液中,恒温浸泡 1 h 后取出。经过蒸馏水清洗后,将黄麻纤维放置于真空烘箱中干燥 2 h,设置温度为 70 ℃。

### 1.3 黄麻纤维表面原位沉积纳米 SiO<sub>2</sub>

首先将 0.1 g 黄麻纤维浸泡于 30 ml 无水乙醇与 TEOS 试剂的混合溶液中,将该溶液记为 A 溶液;然后量取 10 mL 无水乙醇与蒸馏水充分混合,缓慢滴加至 A 溶液中,滴加过程中伴随常温磁力搅拌,滴加完毕后将该溶液记为 B 溶液;将 5 mL 无水乙醇与氨水溶液充分混合,采用恒压滴液漏斗缓慢滴加至 B 溶液中,常温超声振荡 1 h 后,将其转移至水浴锅中搅拌;最后将黄麻纤维取出,用蒸馏水清洗 3 次后,放置于真空烘箱中干燥 2 h,设置温度为 70 ℃。

采用单因素变量法,讨论不同 TEOS 浓度、氨水浓度、沉积时间以及沉积温度对黄麻纤维表面纳米 SiO<sub>2</sub> 沉积量及其粒径的影响。

(1)TEOS 浓度的影响:控制 TEOS 与蒸馏水的用量之比为 1 : 2,氨水的浓度为 0.6 mol/L,沉积温度为 40 ℃,沉积时间为 6 h,TEOS 的浓度分别为 0.005, 0.015, 0.025, 0.035 以及 0.065 mol/L。

(2)氨水浓度的影响:控制 TEOS 与蒸馏水的用量之比为 1 : 2,TEOS 的浓度为 0.015 mol/L,沉积时间为 6 h,沉积温度为 40 ℃,氨水的浓度分别为 0.15,0.30,0.45,0.60 以及 0.75 mol/L。

(3)沉积时间的影响:控制 TEOS 与蒸馏水的用量之比为 1 : 2,TEOS 浓度为 0.015 mol/L,氨水浓度为 0.6 mol/L,沉积温度为 40 ℃,沉积时间分别为 2,4,6,8,以及 10 h。

(4)沉积温度的影响:控制 TEOS 与蒸馏水的用量之比为 1 : 2,TEOS 的浓度为 0.015 mol/L,氨水浓度为 0.6 mol/L,沉积时间为 6 h,沉积温度分别为 20,40 以及 60 ℃。

### 1.4 黄麻纤维的性能表征

通过 Fei Quanta 200 型扫描电镜观察黄麻纤维表面的微观形貌,根据纳米 SiO<sub>2</sub> 的分布以及粒径的变化分析黄麻纤维表面的沉积效果。

利用 Nicolet Nexus 870 型红外光谱仪对沉积纳米 SiO<sub>2</sub> 前后的黄麻纤维进行表征,通过特征峰的变化判断黄麻纤维表面是否沉积纳米 SiO<sub>2</sub>。

为分析黄麻纤维表面的成分,选用 XFlash5030 型 X 射线能谱仪对沉积前后的黄麻纤维进行表征,测试元素为 C、O、Si。

对纳米 SiO<sub>2</sub> 沉积前后的黄麻纤维进行称重测试,并计算黄麻纤维表面纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量。每组 5 个试样,其沉积量可根据式(1)计算得到。

$$m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

式中: $m$  为沉积量; $m_1$  沉积前黄麻纤维的质量; $m_2$  为沉积后黄麻纤维的质量。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 预处理对黄麻纤维表面沉积纳米 SiO<sub>2</sub> 的影响

黄麻纤维未经处理前,其表面被胶质覆盖,毛刺较多且粘结其他杂质(图 1(a))。经碱处理后,纤维表面的胶质和杂质被部分去除,纤维表面的不规则孔隙外露,少部分纤维表面仍有少量胶质存在(图 1(b))。为了更好地去除黄麻纤维表面的胶质,在碱处理前对纤维进行酸处理。纤维表面的部分胶质与杂质在稀酸中处理可被水解,使其在碱处理时更容易被去除<sup>[15]</sup>。由图 1 对比可知,黄麻纤维表面经过酸/碱处理后,其纤维表面的胶质与杂质被彻底去除,纤维表面的沟壑清晰显现(图 1(c))。因此,酸/碱处理对黄麻纤维表面的胶质与杂质的作用显著。经纳米 SiO<sub>2</sub> 沉积处理后,纳米 SiO<sub>2</sub> 主要沉积于黄麻纤维的孔隙中(图 1(d))。

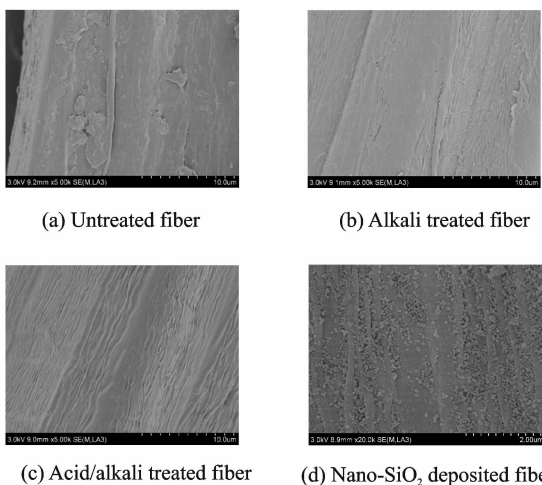


图 1 预处理对黄麻纤维表面原位沉积纳米 SiO<sub>2</sub> 的影响  
Fig. 1 Influence of deposited nano-SiO<sub>2</sub> on the surface of jute fiber with pre-treatment

黄麻纤维表面纳米 SiO<sub>2</sub> 的成核属于异相成核,球形纳米颗粒均相成核以及异相成核理论如式(2~5)所示<sup>[16-17]</sup>。

$$\Delta G_{均} = -\frac{4}{V}\pi r^3 K_B T \ln S + 4\pi r^2 \gamma \quad (2)$$

$$r^* = \frac{2V\gamma}{3K_B T \ln S} \quad (3)$$

$$\Delta G_{异} = \frac{1}{4}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \times \Delta G_{均} \quad (4)$$

$$f(\theta) = \frac{1}{4}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad (5)$$

式中:总自由能  $\Delta G$  为新相形成时所产生的新界面和新体积的自由能之和; $V$  为原子集团的体积; $r$  为晶核半径; $r^*$  为临界成核半径; $K_B$  为玻尔兹曼常数; $S$  为饱和度; $\gamma$  为每一单位面积的表面自由能; $\theta$  为晶核与基底之间的接触角。

根据式(4,5)可知,异相成核所需的自由能小于均相成核的自由能。黄麻纤维作为纳米 SiO<sub>2</sub> 的成核基底,降低了纳米 SiO<sub>2</sub> 的成核自由能,因此纳米 SiO<sub>2</sub> 优先成核于黄麻纤维表面。在异相成核过程中受晶核与异相基底界面能  $\gamma_{NS}$  的作用,液相中的成核集团在异相基底表面形成球冠状晶核<sup>[18]</sup>(图 2(a))。当接触角  $\theta$  不变,在凹面、平面以及凸面 3 种表面形状的基底中,界面为凹面时临界成核半径最小,成核自由能最低<sup>[19]</sup>(图 2(b))。因此,黄麻纤维表面的孔隙结构为纳米 SiO<sub>2</sub> 提供了成核位点,纳米 SiO<sub>2</sub> 主要沉积于黄麻纤维表面的孔隙中(图 1(d))。

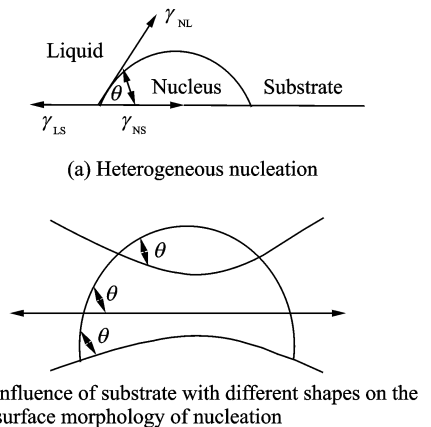


图 2 基底对异相成核的影响

Fig. 2 Influence of substrate on the heterogeneous nucleation

### 2.2 红外光谱分析

图 3 为黄麻纤维表面经过不同处理后的红外光谱图。由图可知,黄麻纤维经过酸/碱处理后,1 735 cm<sup>-1</sup> 处酯基的特征峰消失,说明酸/碱处理可以去除麻纤维表面的果胶、木质素和半纤维素等酯类物质,此结果与 Cai 等<sup>[20]</sup> 研究结果一致。黄麻纤维经过纳米 SiO<sub>2</sub> 沉积处理后,在 448 和 804 cm<sup>-1</sup> 处出现了 Si—O—Si 的弯曲振动峰和伸

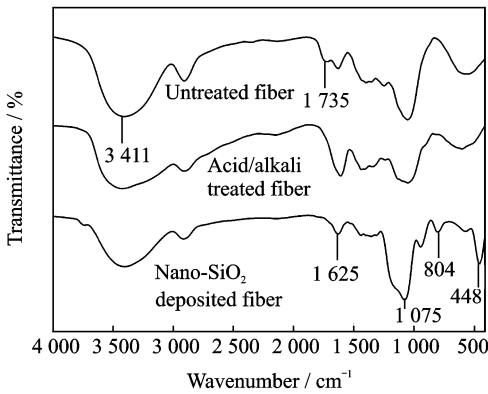
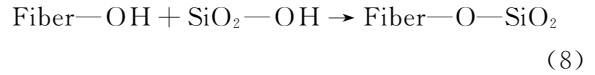
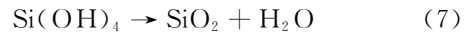
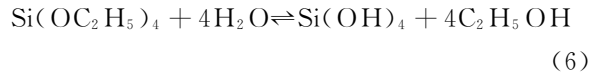


图3 黄麻纤维表面经过不同处理后的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of jute fiber with different treatment

缩振动峰<sup>[21-22]</sup>,说明 TEOS 的水解产物硅醇发生了聚合反应,如反应式(6,7)所示;在 3 411 和 1 625  $\text{cm}^{-1}$ 处峰值变宽且发生偏移,说明酸/碱处理使得黄麻纤维表面的羟基(—OH)外露,并且与纳米  $\text{SiO}_2$  的硅醇键(—Si—OH)发生了相互作用;在 1 075  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了 Si—O—C 化学键的特征峰,说明纳米  $\text{SiO}_2$  与黄麻素之间形成了 Si—O—C 化

学键。由此说明,纳米  $\text{SiO}_2$  通过化学键沉积于黄麻纤维表面,如反应式(8)所示。



### 2.3 能谱分析

为了进一步验证黄麻纤维表面的沉积物成分,分别对酸/碱处理与纳米  $\text{SiO}_2$  沉积处理的黄麻纤维进行能谱分析,结果如图 4 所示。由能谱分析图 4(a)可知,该区域主要存在 C 和 O 元素,这两种元素是黄麻纤维的主要组成成分。对比图 4(a)和图 4(b),可发现图 4(b)中 O 元素的含量明显增多,是黄麻纤维和沉积物中 O 元素叠加的结果,与此同时 Si 元素的出现证明了该沉积物为纳米  $\text{SiO}_2$ ,此结果与 Rai 等<sup>[23]</sup>研究结果一致。由图 4(c)可以看出,随着 TEOS 浓度的增加,纤维表面的 C 元素消失,其表面主要存在 Si 和 O 两种元素,由此可以说明纤维表面基本被纳米  $\text{SiO}_2$  包覆。

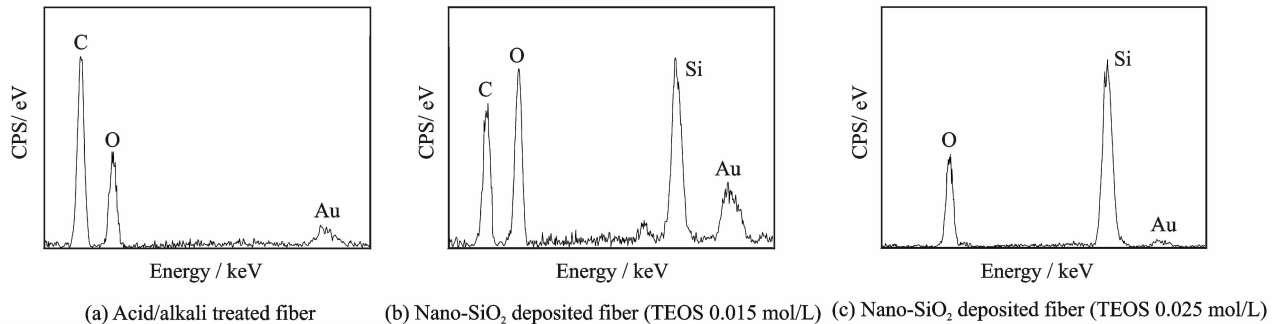


图4 黄麻纤维表面原位沉积纳米  $\text{SiO}_2$  前后的能谱分析图

Fig. 4 Energy spectrum analysis of acid/alkali treated fiber and nano- $\text{SiO}_2$  deposited fiber

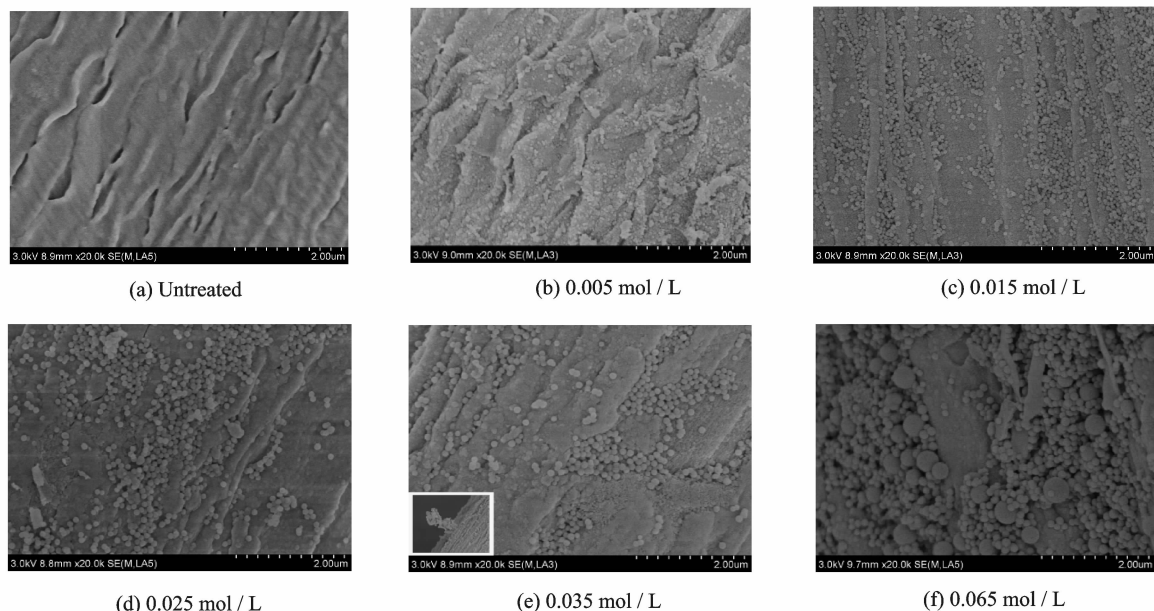
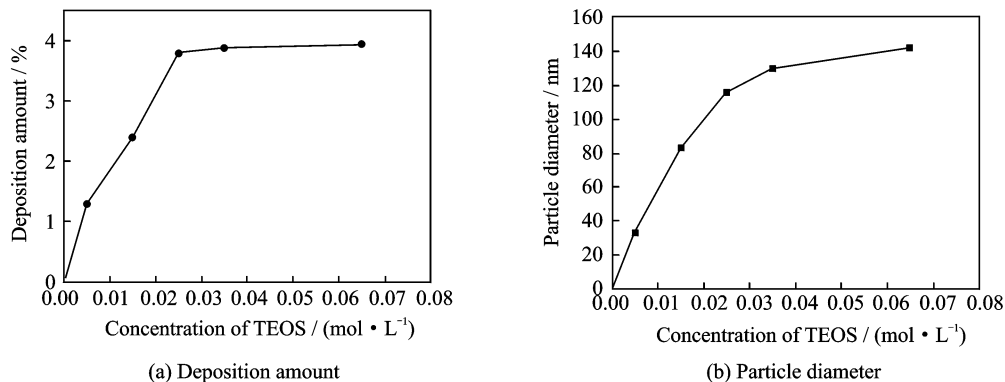
## 2.4 工艺参数对纳米 $\text{SiO}_2$ 形貌,沉积量以及粒径的影响

### 2.4.1 TEOS 浓度对纳米 $\text{SiO}_2$ 形貌,沉积量以及粒径的影响

结合图 5 和图 6 可知,随着 TEOS 浓度的增加,黄麻纤维表面纳米  $\text{SiO}_2$  的沉积量逐渐增多,粒径逐渐增大。当 TEOS 浓度超过 0.025 mol/L 时,纳米  $\text{SiO}_2$  的沉积量基本达到饱和状态,其粒径变化趋势逐渐平缓。当 TEOS 浓度为 0.065 mol/L 时,纳米  $\text{SiO}_2$  的沉积量为 3.94%,其平均粒径为 142 nm。

通过图 5(b)可发现,纳米  $\text{SiO}_2$  主要沉积于黄麻纤维表面的孔隙中,由于 TEOS 浓度过低,使得纳米  $\text{SiO}_2$  的沉积量较少,粒径较小。随着 TEOS 浓度的增加,黄麻纤维表面的纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒逐渐

增多,并且填充了纤维表面的孔隙(图 5(c))。随着 TEOS 浓度进一步增加,黄麻纤维表面的孔隙几乎被纳米  $\text{SiO}_2$  填充(图 5(d))。当 TEOS 浓度为 0.035 mol/L 时,黄麻纤维表面基本被纳米  $\text{SiO}_2$  包覆,纤维表面孔隙率的降低减少了纳米  $\text{SiO}_2$  的成核位点,因此纤维表面纳米  $\text{SiO}_2$  的数量逐渐减少。与此同时,黄麻纤维表面出现纳米  $\text{SiO}_2$  团聚、结块的现象,部分纳米  $\text{SiO}_2$  通过定向连接的聚集方式形成形状不规则的纳米棒(图 5(e))。当 TEOS 浓度为 0.065 mol/L 时,由于反应浓度较高,纳米  $\text{SiO}_2$  在短时间内以爆发的方式成核,随之 TEOS 浓度下降至临界成核浓度,成核速率减慢,直至不再成核。由于早期成核的纳米  $\text{SiO}_2$  与后期成核的纳米  $\text{SiO}_2$  经历了不同的生长时间,因此黄麻纤维表面纳米  $\text{SiO}_2$  的粒径分布不

图 5 TEOS 浓度对纳米 SiO<sub>2</sub> 形貌的影响Fig. 5 Morphology of nano-SiO<sub>2</sub> with different TEOS concentrations图 6 TEOS 浓度对纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量与粒径的影响Fig. 6 Deposition amount and particle diameter variation of nano-SiO<sub>2</sub> on the surface of jute fiber with different TEOS concentrations

均<sup>[24]</sup>(图 5(f))。由此可知,TEOS 浓度对黄麻纤维表面纳米 SiO<sub>2</sub> 成核与生长阶段的形貌调控具有至关重要的影响。

#### 2.4.2 氨水浓度对纳米 SiO<sub>2</sub> 形貌,沉积量以及粒径的影响

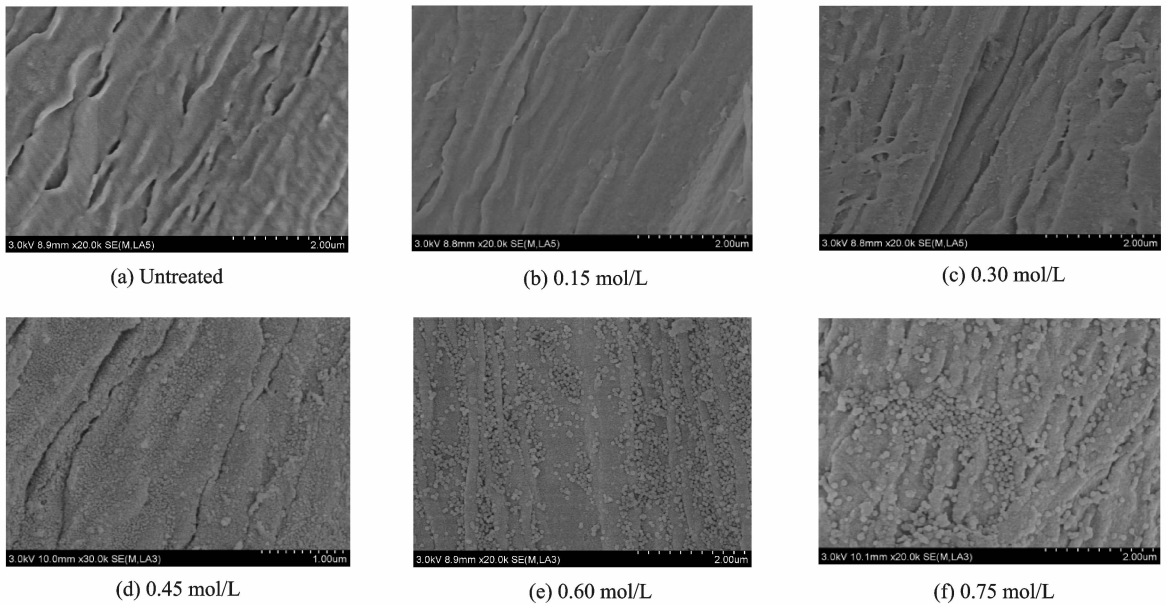
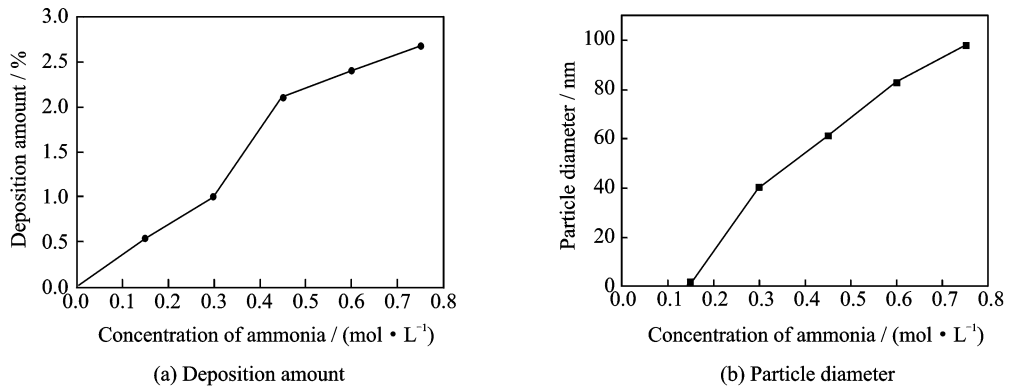
结合图 7 和图 8 可知,随着氨水浓度的增加,黄麻纤维表面纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量逐渐增多、粒径逐渐增大。当氨水浓度超过 0.45 mol/L 时,纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量变化趋势逐渐平缓,然而其粒径仍处于上升趋势。当氨水浓度为 0.75 mol/L 时,纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量为 2.68%,其平均粒径为 98 nm。

当氨水浓度较低时,黄麻纤维表面基本无球状的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒,其沉积量较小(图 7(b))。随着氨水浓度的增加,纳米 SiO<sub>2</sub> 成核后逐渐形成球状颗粒沉积于黄麻纤维表面(图 7(c~e)所示),其沉积量随之增加。当氨水浓度超过 0.45 mol/L 时,

黄麻纤维表面基本被纳米 SiO<sub>2</sub> 包覆,成核位点的减少降低了纳米 SiO<sub>2</sub> 的成核率,使得纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量变化逐渐平缓。此时纳米 SiO<sub>2</sub> 以生长为主,因此其粒径继续增加(图 8)。当氨水浓度为 0.75 mol/L 时,黄麻纤维表面沉积的纳米 SiO<sub>2</sub> 发生团聚,结块现象(图 7(f))。一方面当氨水浓度较高时,促使了水解产物硅醇的快速缩聚<sup>[25]</sup>,使得纳米 SiO<sub>2</sub> 的生长不易控制,从而难以获得单分散性的颗粒;另一方面氨水的浓度影响溶液的 pH 值<sup>[16]</sup>,增大 pH 值可能会增强纳米 SiO<sub>2</sub> 表面的吸附能力,导致纳米 SiO<sub>2</sub> 发生团聚,结块现象。因此氨水浓度主要影响 TEOS 水解与缩合的速度以及纳米 SiO<sub>2</sub> 表面的吸附能力。

#### 2.4.3 沉积时间对纳米 SiO<sub>2</sub> 形貌,沉积量以及粒径的影响

结合图 9 和图 10 可知,随着沉积时间的延长,

图7 氨水浓度对纳米 SiO<sub>2</sub> 形貌的影响Fig. 7 Morphology of nano-SiO<sub>2</sub> with different ammonia concentrations图8 氨水浓度对纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量与粒径的影响Fig. 8 Deposition amount and particle diameter variation of nano-SiO<sub>2</sub> on the surface of jute fiber with different ammonia concentrations

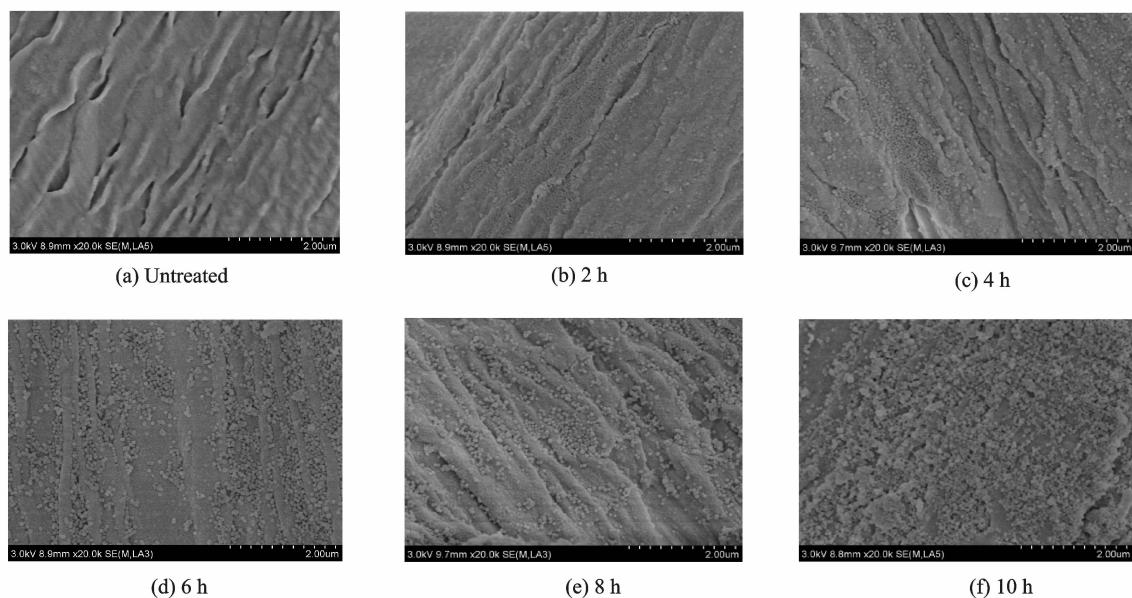
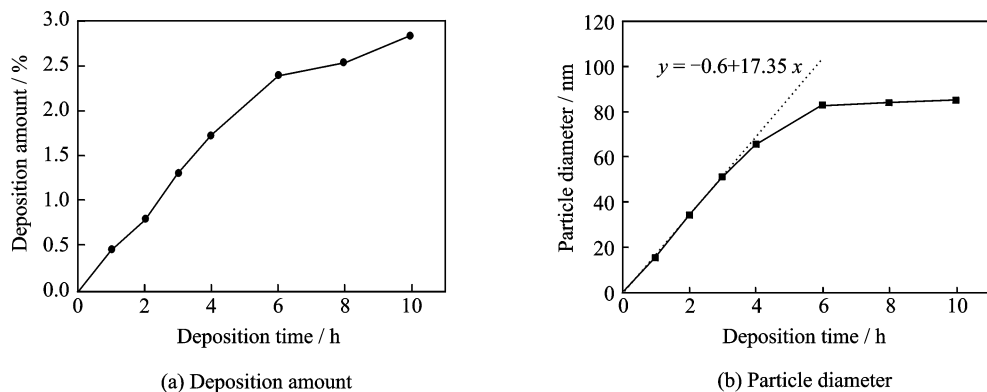
黄麻纤维表面纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量逐渐增多、粒径逐渐增大。当沉积时间为 6 h 时, 纳米 SiO<sub>2</sub> 的粒径基本保持不变, 其沉积量仍处于上升趋势, 但增长幅度不显著。当沉积时间为 10 h 时, 纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量为 2.83%, 其平均粒径为 85 nm。对前 4 h 的数据进行线性回归分析, 线性回归直线的斜率为 17.35, 与 X 轴的截距约为 0.035, 即通过实验得出纳米 SiO<sub>2</sub> 的表现生长速率约为 17.35 nm/h, 表现成核时间约为 2.1 min。

当沉积时间为 2 h 时, 黄麻纤维表面纳米 SiO<sub>2</sub> 的粒径明显增加, 而其沉积量变化不显著。可能是由于沉积时间太短, 只有少量纳米 SiO<sub>2</sub> 沉积于黄麻纤维表面(图 9(b))。随着沉积时间的延长, 溶液中的 TEOS 具备足够的时间完成水解缩合反应, 并与黄麻纤维表面的羟基充分接触, 使得黄麻纤维表面纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量增加、粒径增大。当

沉积时间超过 6 h 后, 纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量略有增加, 其粒径基本保持不变(图 10)。一方面, 当沉积时间为 6 h 时, 纳米 SiO<sub>2</sub> 基本完成生长过程, 黄麻纤维表面纳米 SiO<sub>2</sub> 的粒径分布均匀(图 9(d)); 另一方面, 随着沉积时间的延长, 纳米 SiO<sub>2</sub> 逐渐填充黄麻纤维表面的孔隙, 黄麻纤维表面的沉积面积受到限制, 因此其沉积量变化不显著。然而, 当沉积时间为 10 h 时, 纳米 SiO<sub>2</sub> 发生团聚, 结块现象(图 9(f))。由此可以说明适当延长沉积时间有利于增加黄麻纤维表面纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量以及制备粒径均一的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒。

#### 2.4.4 沉积温度对纳米 SiO<sub>2</sub> 形貌, 沉积量以及粒径的影响

结合图 11 和图 12 可知, 随着沉积温度的上升, 黄麻纤维表面纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量逐渐减少、粒径逐渐减小。与沉积温度为 20 °C 相比, 当沉积温

图 9 沉积时间对纳米 SiO<sub>2</sub> 形貌的影响Fig. 9 Morphology of nano-SiO<sub>2</sub> with different deposition time图 10 沉积时间对纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量与粒径的影响Fig. 10 Deposition amount and particle diameter variation of nano-SiO<sub>2</sub> on the surface of jute fiber with different deposition time

度为 60 °C 时, 纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量减少了 36.4%, 其平均粒径减小了 37.8%。

沉积温度升高不仅可以改变沉积各个过程的活化能, 而且可以提高反应的饱和度, 对纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量以及粒径都有不同程度的影响<sup>[16-17]</sup>。根据公式(3)可知, 通过提高沉积温度可以减小成核半径  $r^*$ , 有利于纳米 SiO<sub>2</sub> 的成核。当沉积温度为 20 °C 时, 反应溶液的饱和度与沉积温度较低(图 11(a)), 使得成核半径  $r^*$  较大, 因此纳米 SiO<sub>2</sub> 的粒径最大(图 11(a))。随着沉积温度的升高, 一方面, 加快了 TEOS 水解与缩合的速度, 缩短了纳米 SiO<sub>2</sub> 成核与生长的周期, 使得其粒径略有减小(图 11(b)); 另一方面, 沉积温度的升高促进了反应溶液中纳米 SiO<sub>2</sub> 的形成, 消耗了体系中的 TEOS, 因此黄麻纤维表面纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量下降显著。当沉积温度为 60 °C 时, 一方面, 反应溶液的饱和度得

到显著提升(图 11(c)), 减小了纳米 SiO<sub>2</sub> 的成核半径  $r^*$ , 使得其粒径明显减小(图 11(c)); 另一方面, 沉积温度的升高也会加快乙醇的挥发, 间接地提高了前驱体溶液的浓度, 使得黄麻纤维表面的纳米 SiO<sub>2</sub> 以成核为主, 减缓了纳米 SiO<sub>2</sub> 的生长。因此, 适当提高沉积温度有利于减小纳米 SiO<sub>2</sub> 的粒径。

综上所述, 当 TEOS 的浓度为 0.015 mol/L, 氨水浓度为 0.60 mol/L, 沉积时间为 6 h 以及沉积温度为 40 °C 时, 黄麻纤维表面的孔隙被基本填充, 达到纤维表面修复的目的。

## 2.5 黄麻纤维表面原位沉积纳米 SiO<sub>2</sub> 成核与生长机理

图 13(a) 为超声-溶胶凝胶法制备纳米 SiO<sub>2</sub> 的过程。如图所示, 在 TEOS-水-乙醇体系中, 由于 TEOS 分子中四个烷氧基(-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) 不能完全包

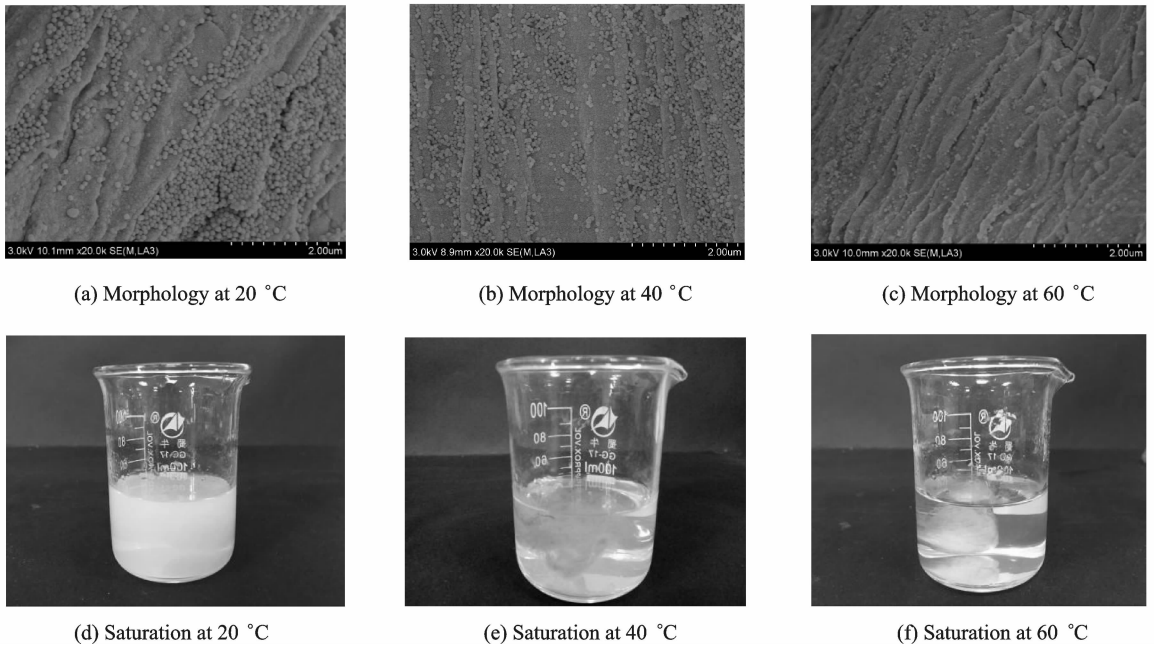


图 11 沉积温度对纳米 SiO<sub>2</sub> 形貌以及反应溶液饱和度的影响

Fig. 11 Morphology of nano-SiO<sub>2</sub> and saturation of reaction solution with different deposition temperatures

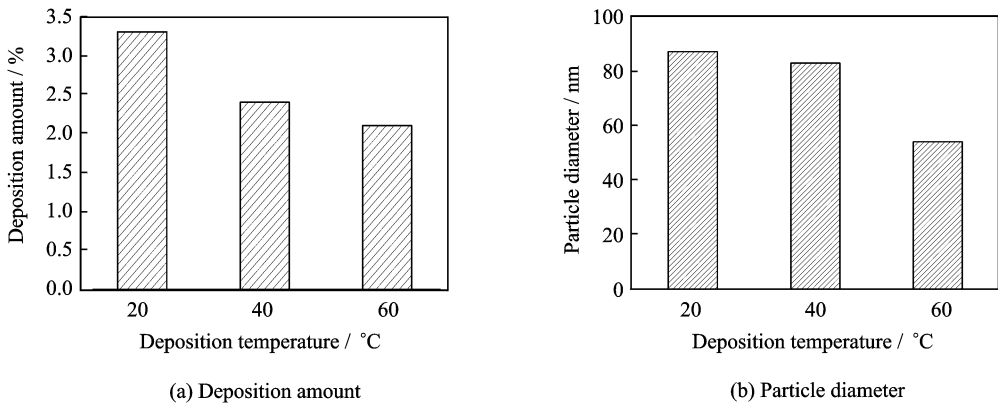


图 12 不同沉积时间对纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量与粒径的影响

Fig. 12 Deposition amount and particle diameter variation of nano-SiO<sub>2</sub> on the surface of jute fiber with different deposition temperatures

覆硅原子,导致烷氧基与硅原子的结合力较弱。当加入氨水时,反应溶液中 OH<sup>-</sup> 对 Si 原子进行亲核攻击,促使电子云发生偏移, Si—O 键发生断裂,从而完成 TEOS 的水解反应<sup>[26]</sup>(图 13(a))。随着反应的进行,溶液中的 Si(OH)<sub>4</sub> 发生脱水或脱醇反应,经过不断交联形成短链交联结构<sup>[27]</sup>。一部分短链交联结构直接和黄麻纤维表面的羟基发生脱水反应,在黄麻纤维表面形成网状结构;另一部分短链交联结构当其尺寸大于临界成核半径  $r^*$  时,将在黄麻纤维表面以爆发的方式成核,通过氢键或 Si—O—C 化学键沉积于黄麻纤维表面的孔隙中<sup>[28-29]</sup>(图 13(c))。

纳米 SiO<sub>2</sub> 成核后其自由能  $\Delta G$  便会降低至临界成核浓度(图 13(b)),与生长过程所需要的能量

相比,成核过程需要更高的能量<sup>[16]</sup>,成核后如果保持溶液的浓度不变,那么纳米 SiO<sub>2</sub> 将会以生长为主。随着反应浓度的降低,纳米 SiO<sub>2</sub> 均会朝着化学势能最低的方向生长,即形成点状或球状<sup>[30]</sup>。为了降低自身的表面能,纳米 SiO<sub>2</sub> 将不断溶解小于新成核半径的短链交联结构以实现自身的生长,最终形成球状的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒,此过程符合 Ostwald 熟化机理<sup>[17]</sup>。随着工艺参数的改变,纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒不仅逐渐填充了黄麻纤维表面的孔隙,而且包覆了黄麻纤维表面(图 13(c))。

### 3 结 论

本文通过讨论不同工艺参数对黄麻纤维表面纳米 SiO<sub>2</sub> 沉积量与其粒径的影响,探究了黄麻纤



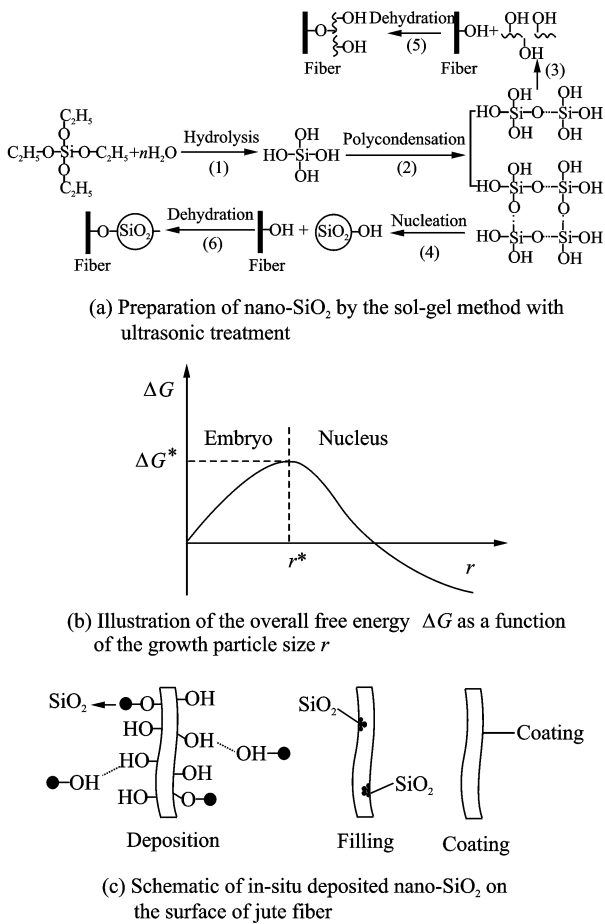


图 13 黄麻纤维表面原位沉积纳米 SiO<sub>2</sub> 机理图

Fig. 13 Mechanism of depositing nano-SiO<sub>2</sub> on the surface of jute fiber via in situ synthesis

维表面纳米 SiO<sub>2</sub> 异相成核与生长机理,得出以下结论:

(1)通过超声-溶胶凝胶法制备纳米 SiO<sub>2</sub>。黄麻纤维表面的孔隙结构为纳米 SiO<sub>2</sub> 短链交联结构提供了成核位点,纳米 SiO<sub>2</sub> 短链交联结构通过氢键或化学键沉积于黄麻纤维表面的孔隙中,并且逐渐成核。

(2)随着工艺参数的改变,纳米 SiO<sub>2</sub> 成核后经过生长过程,逐渐形成纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒。随着 TEOS 浓度或氨水浓度的增加,黄麻纤维表面纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量逐渐增多、粒径逐渐增大。随着沉积温度的逐渐升高,黄麻纤维表面纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量逐渐减少,其粒径逐渐减小。与沉积温度为 20 °C 相比,当沉积温度为 60 °C 时,纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量减少了 36.4%,粒径减小了 37.8%。随着沉积时间的逐渐延长,黄麻纤维表面纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量逐渐增多。与其他影响因素相比,沉积时间对纳米 SiO<sub>2</sub> 粒径的影响较小。

(3)通过对 TEOS 浓度的改变,可以调控纳米 SiO<sub>2</sub> 在成核与生长各阶段的形貌与沉积量。通过

对氨水浓度的改变,可以控制 TEOS 水解与缩合的速度以及纳米 SiO<sub>2</sub> 表面的吸附能力,以便于制备分散的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒。沉积时间主要影响纳米 SiO<sub>2</sub> 的生长时间,适当延长沉积时间有利于增加黄麻纤维表面纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉积量以及制备粒径均一的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒。沉积温度可以改变沉积各个过程的活化能与反应溶液的饱和度,适当提高沉积温度有利于减小纳米 SiO<sub>2</sub> 的粒径。

参考文献:

[1] LI Y, XIE L, MA H. Permeability and mechanical properties of plant fiber reinforced hybrid composites [J]. *Materials and Design*, 2015, 86: 313-320.

[2] HINCHCLIFFE S A, HESS K M, III W V S. Experimental and theoretical investigation of prestressed natural fiber-reinforced polylactic acid (PLA) composite materials[J]. *Composites Part B*, 2016, 95: 346-354.

[3] SHANMUGAM D, THIRUCHITRAMBALAM M. Static and dynamic mechanical properties of alkali treated unidirectional continuous Palmyra Palm Leaf Stalk Fiber/jute fiber reinforced hybrid polyester composites [J]. *Materials and Design*, 2013, 50 (24): 533-542.

[4] DU Z, ZHENG T, WANG P, et al. Fast microwave-assisted preparation of a low-cost and recyclable carboxyl modified lignocellulose-biomass jute fiber for enhanced heavy metal removal from water[J]. *Biore-source Technology*, 2015, 201: 41-49.

[5] RAZMIA A, MIRSAYARB M. On the mixed mode I/II fracture properties of jute fiber-reinforced concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 148(1): 512-520.

[6] BAMBACH M R. Compression strength of natural fibre composite plates and sections of flax, jute and hemp[J]. *Thin-Walled Structures*, 2017, 119: 103-113.

[7] WANG H, XIAN G, LI H. Grafting of nano-TiO<sub>2</sub> onto flax fibers and the enhancement of themechanical properties of the flax fiber and flax fiber/epoxy composite[J]. *Composites Part A*, 2015, 76: 172-180.

[8] TIPPUSULTAN, GAITONDE V N. Preparation and mechanical characterization of Jute-PP and Coir-PP Bio-Composites[J]. *Applied Mechanics & Materials*, 2015, 766-767(14): 122-132.

[9] FORUZANMEHR M, VUILLAUME P Y, Elkoun S, et al. Physical and mechanical properties of PLA composites reinforced by TiO<sub>2</sub> grafted flax fibers[J]. *Materials & Design*, 2016, 106: 295-304.

[10] LIU J, HUANG X, Li Y, et al. Vertically aligned 1D ZnO nanostructures on bulk alloy substrates: Direct solution synthesis, photoluminescence, and field

- emission[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2007, 111 (13): 4990-4997.
- [11] SHI J, LU L, Guo W, et al. Heat insulation performance, mechanics and hydrophobic modification of cellulose-SiO<sub>2</sub> composite aerogels [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 98 (1): 282-9.
- [12] RAABE J, DE S F A, BUFALINO L, et al. Evaluation of reaction factors for deposition of silica (SiO<sub>2</sub>) nanoparticles on cellulose fibers [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 114 (1): 424-431.
- [13] PINTO R J B, MARQUES P A A P, BARROS-TIMMONS A M, et al. Novel SiO<sub>2</sub>/cellulose nanocomposites obtained by in situ synthesis and via polyelectrolytes assembly [J]. *Composites Science & Technology*, 2008, 68(3): 1088-1093.
- [14] SAKA S, UENO T. Several SiO<sub>2</sub> wood-inorganic composites and their fire-resisting properties [J]. *Wood Science & Technology*, 1997, 31 (6): 457-466.
- [15] MARIANO M, CERCENÁ R, SOLDI V. Thermal characterization of cellulose nanocrystals isolated from sisal fibers using acid hydrolysis [J]. *Industrial Crops & Products*, 2016, 94: 454-462.
- [16] 冯怡, 马天毅, 刘蕾, 等. 无机纳米晶的形貌调控及生长机理研究 [J]. *中国科学(B辑)*, 2009, 39(9): 864-886.
- FENG Yi, MA Tianyi, LIU Lei, et al. Insights into shape control and growth mechanism of inorganic nanocrystals [J]. *Science in China: Part B*, 2009, 39 (9): 864-886.
- [17] ZHANG Q, LIU S J, YU S H. Recent advances in oriented attachment growth and synthesis of functional materials: Concept, evidence, mechanism, and future [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 19 (2): 191-207.
- [18] 陈敬中. 现代晶体化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2016: 104-105.
- CHEN Jingzhong. *Modern crystal chemistry* [M]. Beijing: Science Press, 2016: 104-105.
- [19] 邢建东. 晶体定向生长 [M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2008: 9.
- XING Jiandong. *Oriented crystal growth* [M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 2008: 9.
- [20] CAI M, TAKAGI H, NAKAGAITO A, et al. Effect of alkali treatment on interfacial bonding in abaca fiber-reinforced composites [J]. *Composite Part A*, 2016, 8(25): 589-597.
- [21] 张永春, 孟晓佳, 施立钦, 等. 纳米二氧化硅接枝黄麻纤维可降解复合材料制备 [J]. *塑料工业*, 2016, 44 (1): 75-78.
- ZHANG Yongchun, MENG Xiaojia, SHI Liqin, et al. Preparation of nano silica grafted jute fiber degradable composite material [J]. *China Plastics Industry*, 2016, 44(1): 75-78.
- [22] 刘秀敏, 王星, 李国杰, 等. 单分散性二氧化硅微球的制备条件和形成机理 [J]. *河北师范大学学报(自然科学版)*, 2013, 37 (3): 264-269.
- LIU Xiumin, WANG Xing, LI Guojie, et al. Synthesis of monodispersed silica microspheres and the formation mechanism [J]. *Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition)*, 2013, 37 (3): 264-269.
- [23] RAI C, HAQUE F Z. Synthesis of ultrafine SiO<sub>2</sub> nanoparticles through ultrasonication-assisted Sol-Gel technique [J]. *Journal of Advanced Physics*, 2015, 4 (1): 15-18.
- [24] 段涛, 彭同江, 马国华. 二氧化硅微球的制备与形成机理 [J]. *中国粉体技术*, 2007, 3(8): 7-10.
- DUAN Tao, PENG Tongjiang, MA Guohua. Synthesis and formation mechanisms of silicon dioxide spherical Particles [J]. *China Powder Science and nology*, 2007, 3(8): 7-10.
- [25] RAHMAN I A, VEJAYAKUMARAN P, SIPAUT C S, et al. An optimized sol-gel synthesis of stable primary equivalent silica particles [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2007, 294(1/2/3): 102-110.
- [26] YANG X, ZHU L, CHEN Y, et al. Controlled hydrophilic/hydrophobic property of silica films by manipulating the hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 376: 1-9.
- [27] 陈同来, 陈铮. 催化方式和水硅比对比正硅酸乙酯的溶胶凝胶过程的影响 [J]. *江苏科技大学学报(自然科学版)*, 2003, 17(3): 62-65.
- CHEN Tonglai, CHEN Zheng. Influences of the catalyzing mode and the ratio of water on TEOS sol-gel processing [J]. *Journal of Jiangsu of Science and Technology University (Natural Science Edition)*, 2003, 17(3): 62-65.
- [28] UNGER B, BUCKER M, REINSCH S, et al. Chemical aspects of wood modification by sol-gel-derived silica [J]. *Wood Science and Technology*, 2013, 47(1): 83-104.
- [29] LOVE K T, NICHOLSON B K, LLOYD J A, et al. Modification of Kraft wood pulp fibre with silica for surface functionalisation [J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2008, 39(12): 1815-1821.
- [30] 刘洪国, 孙德军, 郝京诚. 新编胶体与界面化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2016: 178-179.
- LIU Hongguo, SUN Dejun, HAO Jingcheng. *New colloid and interfacial chemistry* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016: 178-179.

