

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.47:661.7

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3677>

Синтез и свойства композита наноразмерный ZnO/древесина

Е. В. Томина^{1,2}✉, А. А. Павленко², А. И. Дмитренко¹, С. А. Неминущая¹

¹Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова,
ул. Тимирязева, 8, Воронеж 394087, Российская Федерация

²Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Целью работы являлся синтез нанокompозита ZnO/древесина березы повислой (*Bétula péndula*) и оценка его физико-механических свойств в сравнении с немодифицированным природным полимером.

Золь-гель методом синтезированы не содержащие примесей наночастицы оксида цинка, близкой к сферической формы, с преобладающим размером частиц порядка 20 нм. Импрегнирование аморфного гидратированного Zn(OH)₂ на стадии образования геля в древесный материал обеспечивает протекание реакции разложения гидроксида цинка с образованием наночастиц ZnO в древесине как нанореакторе.

Нанокompозит ZnO/древесина демонстрирует существенное улучшение гидрофобных свойств поверхности (увеличение краевого угла смачивания в 2 раза), понижение влаго- и водостойкость (2–5 раз и 30 % соответственно), а также разбухания в радиальном (8–10 раз) и тангенциальном (10–2.6 раз) направлениях в сравнении с натуральной древесиной.

Ключевые слова: оксид цинка, золь-гель синтез, наночастицы, древесина березы повислой (*Bétula péndula*), импрегнирование, модифицирование

Благодарности: Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

Для цитирования: Томина Е. В., Павленко А. А., Дмитренко А. И., Неминущая С. А. Синтез и свойства композита наноразмерный ZnO/древесина. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 578–584. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3677>

For citation: Tomina E. V., Pavlenko A. A., Dmitrenkov A. I., Neminushchaya S. A. Synthesis and properties of nanosized ZnO/wood composite. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 578–584. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3677>

✉ Томина Елена Викторовна, e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

© Томина Е. В., Павленко А. А., Дмитренко А. И., Неминущая С. А., 2021



1. Введение

Нанокompозиты, содержащие наноразмерный ZnO, представляют в настоящее время большую группу востребованных материалов для широкого круга областей. Это обусловлено уникальной комбинацией их свойств, доступностью сырья, возможностью создания экономичных и экологически приемлемых производств [1]. Синтез и исследование свойств нанокompозитов с участием полимеров является одним из приоритетных направлений в связи с широким разнообразием функциональных свойств таких наноматериалов. В целом можно выделить два основных способа синтеза полимерных нанокompозитов: физическое смешивание полимеров и наноструктурированных материалов механическим размолотом, диффузией в жидкости или газе с использованием ультразвуковой обработки и т. д. [2, 3] и синтез наночастиц в полимерной матрице в результате протекания химической реакции [4].

Наноразмерный оксид цинка используется в качестве активатора серной вулканизации натуральных и синтетических каучуков, а также как вулканизирующий агент для некоторых эластомеров, содержащих такие функциональные группы, как -Cl, -COOH и др. [5, 6]. Наночастицы оксида цинка по сравнению с объемным материалом того же состава способствуют увеличению скорости вулканизации и улучшению механических свойств образцов. При синтезе композитов важной задачей является установление корреляции между условиями синтеза, составом композита и его физико-химическими и эксплуатационными характеристиками [7].

Древесина является возобновляемым природным полимерным материалом. В настоящее время основные усилия направлены на улучшение свойств древесины путем её пропитки различными составами, которые горючи, токсичны (канцерогенны), изменяют цвет древесины, имеют резкий и устойчивый запах, ограниченный срок действия, огнеопасны и т. д. В качестве альтернативного подхода перспективным представляется синтез природоподобных нанокompозитов с улучшенными функциональными свойствами на основе малоценной древесины. Капиллярно-пористая структура древесины может выступать как отличная матрица для импрегнирования наночастиц или их синтеза в древесине как в нанореакторе. Модификация натуральной древесины наноразмерными частицами оксидов цинка, титана, магния

позволяет придать поверхности древесины супергидрофобные свойства и повысить биостойкость [8–11].

Целью работы являлся синтез нанокompозита ZnO/древесина березы повислой (*Bétula péndula*) и оценка его физико-механических свойств в сравнении с немодифицированной древесиной.

2. Экспериментальная часть

Для синтеза оксида цинка использовали один из методов «мягкой химии», а именно, золь-гель метод, позволяющий при относительно низких температурах получать наноматериалы с узким распределением частиц по размерам. В качестве прекурсора выступал нитрат цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ («х.ч.», ГОСТ 5106-77), в качестве осадителя – 20%-й раствор NaOH (ГОСТ Р 55064-2012). Сначала к кипящей воде по каплям прибавляли 0.5 М раствор $Zn(NO_3)_2$. После введения соли кипячение продолжалось еще несколько минут до образования золя. Полученный золь охлаждали до комнатной температуры, а затем добавляли раствор гидроксида натрия в количестве, необходимом для полного осаждения катионов Zn^{2+} . Образовавшийся гель перемешивали в течение некоторого времени.

Для характеристики наночастиц оксида цинка гель отделяли на вакуум-фильтре, промывали дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре до постоянной массы. Затем отжигали на воздухе при 240 °C в течение 2 ч. Для исследования фазового состава синтезированного порошка использовали метод рентгенофазового анализа (РФА, рентгеновский дифрактометр Empyrean B.V. с анодом Cu ($\lambda = 1.54060$ нм)). Съемку проводили в интервале углов $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ с шагом 0.0200. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) по данным РФА для образцов оксида цинка рассчитывали по формуле Шеррера (1):

$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

где D_{hkl} – средний размер частиц, Å, k – поправочный коэффициент (для сферических частиц $k = 0.9$), λ – длина волны рентгеновской трубки, θ – положение максимума пика, град., β_{hkl} – истинное физическое уширение дифракционного максимума, рад.

Размер и морфологию частиц синтезированного порошка определяли по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, про-

свечивающий электронный микроскоп CarlZeiss Libra-120).

Для исследования влияния наночастиц оксида цинка на свойства природного полимерного материала выбраны образцы древесины - березы повислой (*Bétula péndula*), которые были заготовлены в опытном учебном лесничестве ФГБОУ ВО «ВГЛТУ им. Г. Ф. Морозова». Береза входит в число самых распространенных лиственных пород, произрастающих в Российской Федерации и относится к твердым сортам древесины. Для синтеза нанокompозита ZnO/древесина предварительно высушенные при 103 °C до абсолютно сухого состояния образцы березы повислой (*Bétula péndula*) помещали в гель на 30 мин, затем высушивали в сушильном шкафу 6 ч при температуре 110 °C.

Для определения влагопоглощения образцы нанокompозита высушивали до абсолютно сухого состояния согласно требованиям ГОСТ 16483.7-71 и взвешивали с погрешностью не более 0.001 г на аналитических весах АСЗЕТ СУ-64. На дно эксикатора наливали дистиллированную воду, образцы устанавливали боковой поверхностью на вставку эксикатора так, чтобы они не касались один другого и стенок эксикатора, закрывали крышкой и выдерживали при температуре 20±2 °C. Первое взвешивание образцов проводили через сутки с момента помещения в эксикатор, последующие – через 2, 3, 6, 9, 13, 20 и 30 суток. Количество поглощенной влаги (*W*) в процентах вычисляли с точностью до 0.1 % по формуле (2).

$$W = \frac{m_n - m_1}{m_1} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где m_1 – масса образца в абсолютно сухом состоянии, г; m_n – масса образца, взвешенного через n суток с момента первоначального помещения образца в эксикатор, г.

При определении водопоглощения образцы нанокompозита высушивали при 103 °C в бюксах до абсолютно сухого состояния и погружали на дно эксикатора с дистиллированной водой так, чтобы образцы находились полностью в воде. Количество поглощенной воды вычисляли по формуле (2). Взвешивание образцов проводили через 1, 3, 10, 30 суток.

Образцы, используемые для определения водопоглощения, через определенное время вынимали из эксикатора и измеряли микрометром их размеры в тангенциальном и радиальном направлениях с точностью до 0.01 мм. За-

тем по формулам (3 и 4) определяли разбухание в тангенциальном и радиальном направлениях.

$$a_t = \frac{L_{t\max} - L_{t\min}}{L_{t\min}} \cdot 100 \%, \quad (3)$$

$$a_R = \frac{L_{R\max} - L_{R\min}}{L_{R\min}} \cdot 100 \%, \quad (4)$$

где $L_{t\max}, L_{R\max}$ – размеры образца после выдерживания в воде 1, 3, 10, 30 суток в тангенциальном и радиальном направлениях соответственно; $L_{t\min}, L_{R\min}$ – размеры образца в абсолютно сухом состоянии в тангенциальном и радиальном направлениях соответственно.

Краевой угол смачивания образцов нанокompозита ZnO/древесина березы повислой (*Bétula péndula*) дистиллированной водой измеряли методом лежащей капли на гониометре с использованием программы HView 10. Жидкость на поверхность древесины наносили микрошприцом объемом 0.01 мл. Изображение регистрировали портативной камерой микроскопа Digital Microscope (Ruihoge, Китай) и фиксировали в течение 1, 30, 60 секунд.

3. Результаты и обсуждение

По данным [12, 13] порошки оксида цинка, синтезированные в нейтральной либо слабокислой среде (pH = 6, 7), аморфны, что, вероятно, обусловлено подавлением гидролиза нитрата цинка в данных условиях. Проведение зольгель синтеза нанопорошка ZnO при pH = 9 согласно [14] способствует формированию кристаллических образцов. Действительно, узкие рефлексы высокой интенсивности, отвечающие оксиду цинка на дифрактограмме (JCPDS, карточка 36-1451), свидетельствуют о синтезе нанокристаллов ZnO (рис. 1). Заметный уровень фона может быть следствием наличия некоторой доли аморфной фазы оксида цинка. Среднее значение ОКР частиц оксида цинка, рассчитанное по формуле Шеррера, составляет 22 ± 2 нм (табл. 1).

Таблица 1. Среднее значение ОКР частиц синтезированного образца ZnO

Диаметр ОКР частиц, нм	D_1	D_2	D_3	D_{cp}
ZnO	19±3	20±2	26±1	22±2

Результаты ПЭМ согласуются с данными РФА (рис. 2). На ПЭМ-изображениях видно, что частицы оксида цинка, синтезированные зольгель методом, имеют форму, близкую к сферической. Размер частиц преобладающей фракции

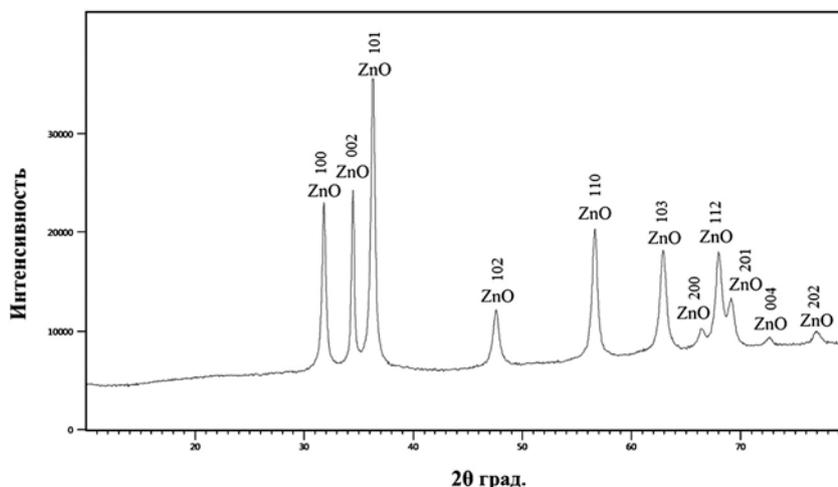


Рис. 1. Дифрактограмма образца ZnO, синтезированного золь-гель методом с осадителем NaOH

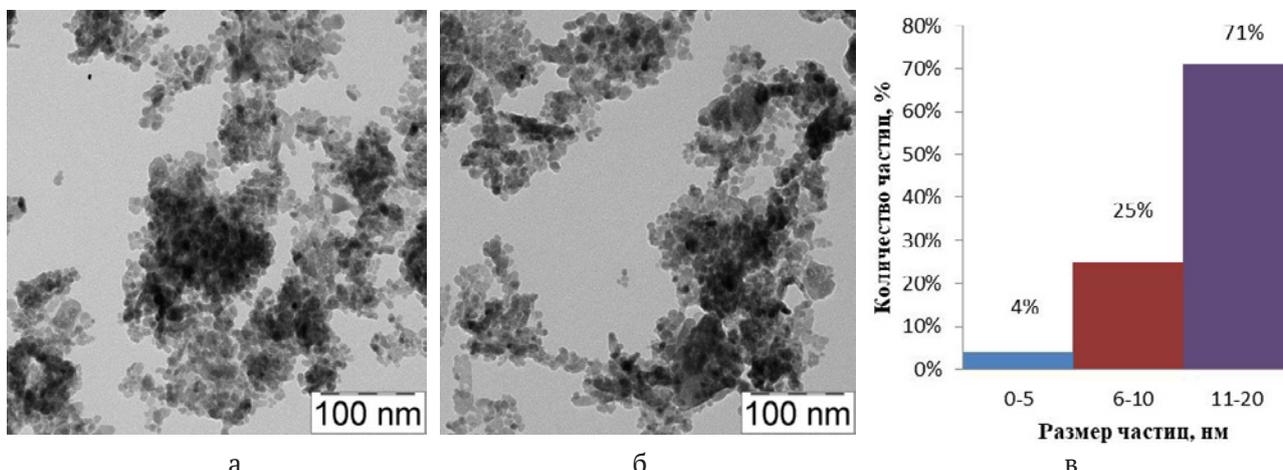


Рис. 2. ПЭМ изображения ZnO в желатиновом слое – а), б) и в) – гистограмма распределения частиц ZnO по размерам

не превышает 20 нм, степень агломерации невелика, размер агломератов менее 150 нм. Размеры и морфологические особенности наночастиц оксида цинка позволяют предполагать их свободное проникновение в образцы березы повислой (*Bétula péndula*) через проводящие элементы древесины – сосуды (диаметр от 0.02 до 0.5 мм).

Образовавшийся после добавления осадителя в процессе синтеза ZnO гель представляет собой рыхлый аморфный с переменным содержанием воды гидроксид цинка, и именно он по проводящим сосудам поступает в древесину. Наличие молекул воды способствует проникновению $Zn(OH)_2$ в полости древесного материала, поскольку древесина характеризуется высокой гидрофильностью. При нагревании до 373 К и выше гидроксид цинка начинает терять воду с разложением до оксида цинка [15]. В ряде работ по синтезу наночастиц оксида цинка подтвержда-

ется такой температурный диапазон разложения гидроксида [16, 17]. Таким образом, размер и морфологические особенности наночастиц оксида цинка будут в значительной мере определяться размером и формой полостей древесины березы повислой (*Bétula péndula*), заполненных гелем гидратированного $Zn(OH)_2$. Удержанию образовавшихся при нагревании наночастиц ZnO в сосудах и капиллярах древесины способствует взаимодействие полярной реакционно-способной поверхности O-ZnO с функциональными группами компонентов древесины (например, OH-группами целлюлозы) с образованием водородных связей [18].

Анализ значений краевого угла смачивания воды на поверхностях натуральной березы и нанокompозита ZnO/древесина березы повислой (*Bétula péndula*) (табл. 2) показывает, что введение наночастиц оксида цинка в древесные сосуды значительно повышает гидрофобные свойства

Таблица 2. Краевой угол смачивания древесины березы и нанокompозита ZnO/древесина

Состав образца	Краевой угол смачивания через 20 сек, град.
Древесина березы	30
Нанокompозит ZnO/древесина	75

ва поверхности (краевой угол смачивания увеличивается более чем в два раза).

Заполнение полостей древесного материала наноразмерным оксидом цинка значительно снижает влаго- и водопоглощение древесины березы. Так, после 1 суток испытаний влагопоглощение (рис. 3А) нанокompозита ZnO/древесина березы повислой (*Bétula péndula*) составляло 2.5 %, тогда как для натуральной древесины березы – 12.1 %. После 30 суток испытаний для композита этот показатель увеличивается до 12.5 %, а для древесины березы – до 26 %. Таким образом, импрегнирование наночастиц оксида цинка в природный полимер снижает влагопоглощение древесины после 1 суток испытаний практически в 5 раз. С течением времени этот эффект уменьшается, оставаясь, тем не менее, ярко выраженным (влагопоглощение нанокompозита в 2 раза меньше в сравнении с древесиной березы). Водопоглощение (рис. 3Б) допированной наноразмерным оксидом цинка древесины березы повислой (*Bétula péndula*) после суток испытаний меньше на 30 % в сравне-

нии с натуральной древесиной (диаграмма 1). После 30 суток испытаний эффективность действия ZnO практически не снижается, и водопоглощение композита остается на 30 % ниже, чем у необработанной древесины березы повислой (*Bétula péndula*).

Допирование древесины березы наночастицами оксида цинка позволяет уменьшить разбухание как в радиальном (рис. 3С), так и в тангенциальном (рис. 3Д) направлениях. Так, после 1 суток нахождения в воде разбухание нанокompозита ZnO/древесина березы повислой (*Bétula péndula*) ниже практически в 10 раз как в радиальном, так и тангенциальном направлениях по сравнению с необработанной древесиной березы. После 30 суток испытаний на водостойкость это улучшение показателя разбухания допированной древесины немного снижается и достигает 8 раз в тангенциальном направлении и 2.6 раза в радиальном направлении.

4. Заключение

Золь-гель метод с использованием гидроксида натрия в качестве осадителя позволяет при относительно низких температурах синтезировать наночастицы оксида цинка с преимущественным размером порядка 20 нм и формой, близкой к сферической (данные ПЭМ). Импрегнирование аморфного гидратированного Zn(OH)₂ на стадии образования геля в древесный материал обеспечивает протекающие реакции разложения гидроксида цинка с образованием наночастиц ZnO в древесине как нанореакторе. Нанокompозит ZnO/древесина

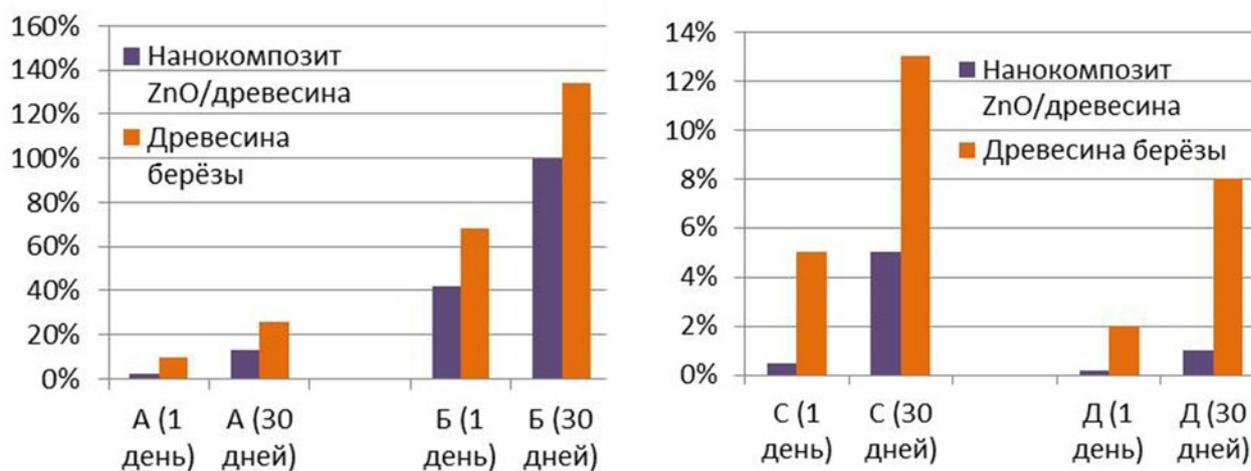


Рис. 3. Показатели влагопоглощения (А), водопоглощения (Б), разбухания в радиальном (С) и тангенциальном (Д) направлениях древесины берёзы после 1 и 30 суток испытаний (%)

сина березы повислой (*Bétula péndula*) демонстрирует существенное улучшение гидрофобных свойств поверхности (увеличение краевого угла смачивания в 2 раза), понижение влаго- и водостойкость (2–5 раз и 30 % соответственно), а также разбухания в радиальном (8–10 раз) и тангенциальном (10–2.6 раз) направлениях в сравнении с натуральной древесиной березы повислой.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Sunandan B., Joydeep D. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2009;10(1): 1–18. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/10/1/013001>

2. Yang Y., Li Y.-Q., Fu S.-Y., Xiao H.-M. Transparent and light-emitting epoxy nanocomposites containing ZnO quantum dots as encapsulating materials for solid state lighting. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(28): 10553–10558. <https://doi.org/10.1021/jp802111q>

3. Dong Y., Chaudhary D., Ploumis C., Lau K. T. Correlation of mechanical performance and morphological structures of epoxy micro/nanoparticulate composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2011;42(10): 1483–1492. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.06.015>

4. Небукина Е. Г., Хохлов Э. М., Запорожец М. А., Витухновский А. Г., Губин С. П. Сравнительное изучение структурных и спектральных характеристик дисперсных систем из наночастиц ZnO в изопропанолу и в матрице полиэтилена. Неорганические материалы. 2011;47(2): 183–187. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15598534>

5. Demir M. M., Koynov K., Akbey Ü., Bubeck C., Park I., Lieberwirth I., Wegner G. Optical properties of composites of PMMA and surface-modified zincite nanoparticles. *Macromolecules*. 2007;40(4): 1089–1100. <https://doi.org/10.1021/ma062184t>

6. Галимова Е. М., Дорожкин В. П., Кочнев А. М. Влияние механоактивированного оксида цинка и дифенилгуанидина на кинетику серной вулканизации изопренового каучука. Вестник Казанского технологического университета. 2011;(19): 144–147.

Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17062989>

7. Цзан С., Авдеева А. В., Мурадова А. Г., Юртов Е. В. Получение наностержней оксида цинка химическими жидкофазными методами. Химическая технология. 2014;15(12): 715–722. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=22662585>

8. Lulu X., Ye X., Baokang D., Zhangning Ye., Chunde J., Qingfeng S., Xiaohong Yu. In situ anchoring of Fe₃O₄/ZIF-67 dodecahedrons in highly compressible wood aerogel with excellent microwave absorption properties. *Materials & Design*. 2019;182(15): 108006. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108006>

9. Cai T., Shen X., Huang E., Yan Y., Shen X., Wang F., ... Sun Q. Ag nanoparticles supported on MgAl-LDH decorated wood veneer with enhanced flame retardancy, water repellency and antimicrobial activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020;598(5): 124878. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124878>

10. Holy S., Temiz A., Köse Demirel G., Aslan M., Mohamad Amini M. H. Physical properties, thermal and fungal resistance of Scots pine wood treated with nano-clay and several metal-oxides nanoparticles. *Wood Material Science and Engineering*. 2020;16(1): 1–10. <https://doi.org/10.1080/17480272.2020.1836023>

11. Qiu Z., Xiao Z., Gao L., Li J., Wang H., Wang Y., Xie Y. Transparent wood bearing a shielding effect to infrared heat and ultraviolet via incorporation of modified antimony-doped tin oxide nanoparticles. *Composites Science and Technology*. 2019;172(1): 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.01.005>

12. Alias S. S., Ismail A. B., Mohamad A. A. Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol-gel centrifugation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;499(2): 231–237. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.174>

13. Rani S., Suri P., Shishodia P. K., Mehra R. M. Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2008;92(12): 1639–1645. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.07.015>

14. Карпова С. С., Мошников В. А., Мякин С. В., Коловангина Е. С. Функциональный состав поверхности и сенсорные свойства ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄. *Физика и техника полупроводников*. 2013;47(3): 369–372. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20319394>

15. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Колосс; 2006. 480 с.

16. Qu X., Jia D. Synthesis of octahedral ZnO mesoscale superstructures via thermal decomposing octahedral zinc hydroxide precursors. *Journal of Crystal Growth*. 2009;311(4): 1223–1228. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.11.079>

17. Zhu Y., Zhou Y. Preparation of pure ZnO nanoparticles by a simple solid-state reaction method. *Applied Physics A*. 2008;92(2): 275–278. <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4533-z>

18. Врублевская В. И., Матусевич В. О., Кузнецова В. В. Обоснование механизма взаимодействия компонентов древесины с влагой. *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*. 2017;3(357): 152–163. <https://doi.org/10.17238/issn0536-1036.2017.3.152>

Информация об авторах

Томина Елена Викторовна, д. х. н., доцент, зав. кафедрой химии, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tomina-e-v@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>.

Павленко Анна Андреевна, магистрант 1 года обучения, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: pavlenko-a-a@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4899-609X>.

Дмитренков Александр Иванович, к. т. н., доцент, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dmitrenkov2109@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9296-1762>.

Неминуцкая София Александровна, студент, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: nem.sofi@bk.ru ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2203-3324>.

Поступила в редакцию 23.08.2021; одобрена после рецензирования 03.09.2021; принята к публикации 15.11.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.