

基于软印刷技术的竹材表面仿制荷叶超疏水结构

王发鹏¹, 李松^{1,2}

1. 浙江农林大学工程学院, 杭州 311300

2. 浙江省木材科学与技术重点实验室, 杭州 311300

摘要 利用软印刷技术,研究了在竹材表面仿制荷叶表面的超疏水性微纳结构。以新鲜荷叶为模板,以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为印章,经过两次复形处理使竹材表面获得类似荷叶表面的超疏水结构。扫描电子显微镜(SEM)观测及接触角测试结果表明,制备的仿生荷叶竹材样品具有与荷叶类似的微纳乳突结构粗糙表面,其与水滴的接触角达到 150.5° (平均值),非常接近荷叶表面的接触角(154.5°),表现出超疏水特性。仿生荷叶微纳结构竹材样品的成功制备,证实了纳米技术赋予竹材等亲水材料以超疏水性能的可行性。

关键词 竹材表面;超疏水性能;仿制荷叶结构;软印刷技术

随着木材供需矛盾的日益加剧,寻找一种可替代木材产品的资源现已成为国内外研究的重点^[1]。竹子主要由纤维素、半纤维素和木质素构成,具有生长周期短、强度高、韧性强、可再生等特点,是仅次于木材的第二森林资源^[2]。竹材作为一种具有优良性能的木材理想替代资源,近年来对其研究也逐渐深入。然而,作为木质纤维素材料,竹材具有大量亲水基团和丰富的孔隙结构,对水分几乎没有抵抗能力^[3]。竹材在保存或使用与水接触,极易出现发霉、腐烂、变形和开裂等现象,这无疑会大大缩短竹材的使用寿命及应用前景^[4]。因此,探寻一种能有效阻止水分侵害竹材的方法势在必行。

疏水性竹材是指对竹材表面进行处理,使竹材表面与水的接触角大于 150° ,具有疏水性能。自然界的生物体经历了数十亿年的进化,其结构和功能达到几乎完美的程度,实现了宏观性能与微观结构的有机统一^[5-7]。生物体表面的特殊微纳结构可以使生物体获得独特的浸润性。自然界中,荷叶作为最典型的超疏水材料,具有超疏水-自清洁的特性,即水滴在其表面有较大的接触角(大于 150°)及低黏附性,使水珠不能在荷叶表面稳定停留,微小的倾角即可使水珠滚动离开叶面,这主要是由于荷叶表面具有乳突状微纳结构,其固-液-气三相线是不稳定的,水滴很难进入到荷叶表面的微结构中,因此表现出超疏水低黏附特性^[8,9]。具有这种生物体表面特殊疏水特性的现象被称为“荷叶效应”^[10]。受生物启发,在材料表面仿生制备类荷叶超疏水表面已成为研究热点,此方法可使材料

具有超疏水-自清洁的特性^[11]。目前,制备仿荷叶粗糙表面的方法有:相分离或自组合法^[12]、化学沉积或电沉积法^[13]、溶胶-凝胶法^[14]、电纺丝法^[15]和碳纳米管法^[16,17]。软印刷技术是一种仿生领域广泛应用的方法^[18,19],是以弹性体模具或印章(硅基聚合物)为核心,用模具/印章转移图形结构至特定基片的表面。这种方法非常适合用来复制具有纳米结构的植物叶片表面^[20]。本实验采用软印刷技术,在竹材表面仿制荷叶结构,使竹材表面具有类似荷叶的超疏水性能。

1 材料与方法

1.1 材料

竹材为毛竹(*Phyllostachys pubescens*),购自浙江杭州市安吉县,去除竹青、竹黄,精刨成尺寸规格(长×宽×高)为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 的竹材试件。将竹材试件在去离子水中超声清洗 30 min 后放置 50°C 的恒温恒湿箱中 48 h 。聚二甲基硅氧烷(PDMS)及固化剂(184 SEB, silicone elastomer base)按比例 $10:1$ 配置,作为弹性印章材料(PDMS及184 SEB,美国Dow Corning公司)。无水乙醇、聚乙烯醇(PVA)均为分析纯试剂(上海博伊尔化工有限公司),可直接使用。实验用水均为去离子水。

1.2 仿生荷叶竹材样品的制备与表征

在竹材试件表面仿生荷叶微纳表面结构的制备方法如图1所示,样品制备分两步完成。

收稿日期:2015-12-14;修回日期:2016-03-05

基金项目:浙江省自然科学基金重点项目(LZ15C160002);浙江农林大学人才启动项目(2014FR077)

作者简介:王发鹏,博士研究生,研究方向为木竹材仿生与智能化,电子信箱:wfp880808@163.com

引用格式:王发鹏,李松.基于软印刷技术的竹材表面仿制荷叶超疏水结构[J].科技导报,2016,34(19):101-104;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2016.19.017

1) 将荷叶剪成形貌规整的叶片,用无水乙醇清洗叶片表面除去杂质,平铺在载玻片上。把预先配置好的 10 g 聚二甲基硅氧烷(PDMS)与 1 g 固化剂(PDMS:固化剂为 10:1)的混合溶液,均匀地倒在盛有荷叶叶片的载玻片上。将载玻片放置于真空容器中抽真空处理,将荷叶叶片下面的气泡抽空,静置一段时间后再将荷叶叶片转移到 60℃ 的烘箱中固化 1 h。最后将固化后的 PDMS 膜与荷叶叶片剥离,得到表面具有荷叶反面结构的一次复形模板。

2) 将 3 g 聚乙烯醇(PVA)溶于 27 g 去离子水中,在 80℃

下磁力搅拌 2 h 配置成 10% 的 PVA 溶液。将配置好的 PVA 溶液均匀地涂布在竹材试件上,将一次复形模板贴在竹材试件表面进行二次复形,实验操作过程与第一次复形相同,固化 24 h 后将 PDMS 膜与竹材剥离即可得到表面仿荷叶微纳结构的竹材样品。

制备的仿生荷叶竹材样品的表面形貌,通过扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta 200)进行观测。样品的润湿性采用 OCA40 接触角仪(Dataphysics, Germany),在室温下测试 5 次,取其平均值。

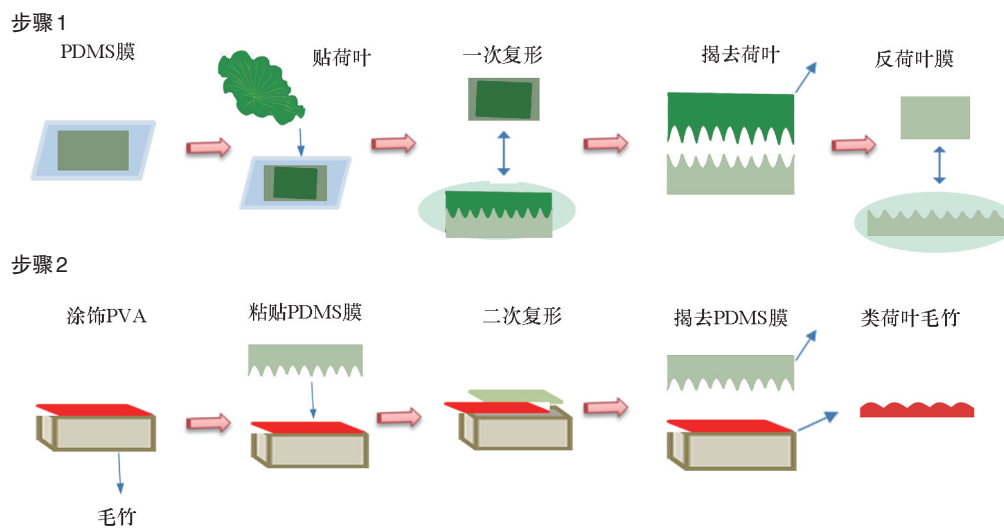


图1 仿生荷叶结构竹材样品制备流程

Fig. 1 Process of preparing bamboo sample with bionic lotus leaf structure

2 结果与讨论

2.1 仿生荷叶竹材样品的表面结构

图2所示为原始竹材试件表面(a)、新鲜荷叶表面(b)、荷叶一次复形竹材表面(c)、荷叶二次复形竹材表面(d)的扫描电镜(SEM)图像。从图2(a)可以看出,原始竹材具有较光滑的表面微观结构,纤维纹理及孔洞结构清晰可见。从图2(b)可以看出新鲜荷叶具有粗糙的表面,在其表面上附着微/纳米级的乳突,荷叶的超疏水、自清洁功能主要是由这些乳突决定。图2(c)是经一次复形得到具有反面荷叶结构的竹材表面的SEM图像,可以看出图片上的孔洞是荷叶的乳突被复印到 PVA 胶膜里,证明 PDMS 成功地将反面荷叶结构复制下来。图2(d)是二次复形后竹材表面的SEM图像,可以清晰地看出竹材具有形态类似于图2(b)荷叶微/纳乳突结构的粗糙表面,证明 PDMS 成功地将荷叶表面转印复制在竹材上,得到表面具有荷叶微纳结构的竹材样品。

2.2 仿生荷叶竹材样品的超疏水性

图3所示为水滴在新鲜荷叶表面的照片(a)以及荷叶表面与水滴的接触角(b),可以看出,水滴在荷叶表面呈球形水珠状,说明荷叶表面具有疏水性能;经 5 次测量,荷叶表面与

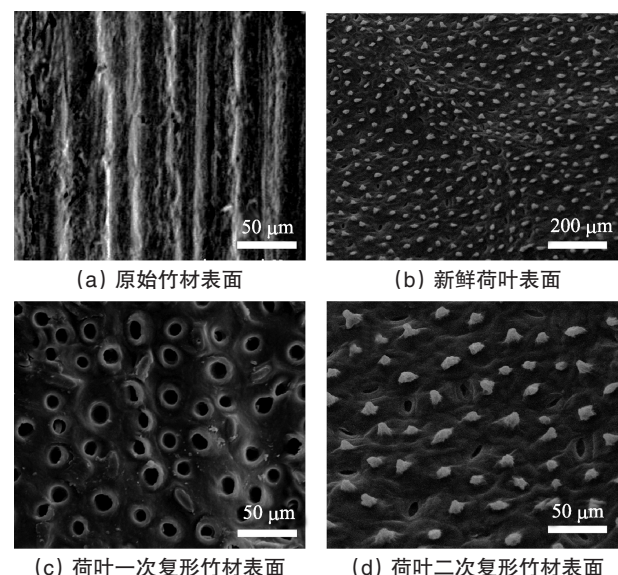
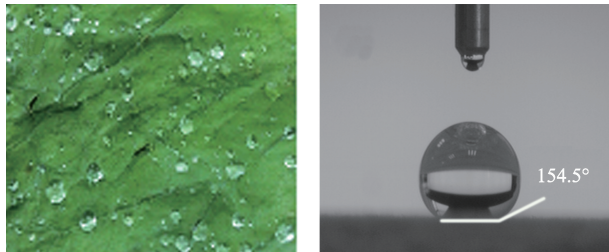


图2 竹材试件的SEM图像

Fig. 2 SEM images of bamboo samples

水滴的接触角为 $(154.5 \pm 2)^\circ$, 其中 154.5° 为平均值,证明了荷叶表面的超疏水特性。

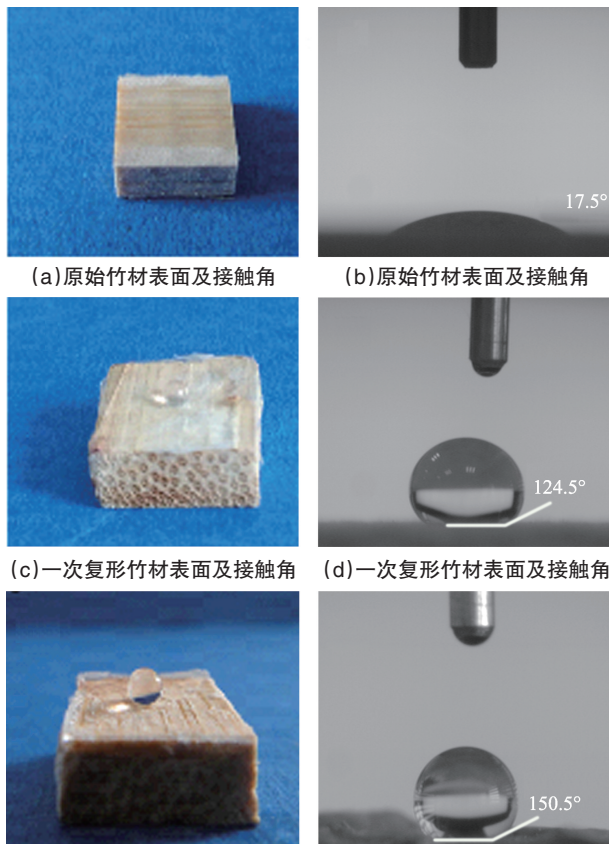


(a) 荷叶表面的水滴形态 (b) 荷叶与水滴的接触角

图3 荷叶表面的水滴形态及接触角

Fig. 3 Shape and contact angle of water droplets on the lotus leaf surface.

图4(a)、(b)分别为水滴在原始竹材试件表面的照片及接触角,可以看出,水滴渗透到竹材表面内,展示了竹材与水滴具有浸润性,这是因为竹材为木质纤维素和多孔隙材料,其表面具有亲水性能;水滴在竹材表面的接触角为 $(17.5\pm 2)^\circ$,也证明了竹材的亲水特性。图4(c)、(d)为水滴在荷叶一次复形竹材试件表面的照片及接触角,可以看出,水滴在竹材表面呈半球状,其接触角为 $(124.5\pm 2)^\circ$,表明荷叶一次复形后竹材试件表面具有疏水性,但未达到超疏水特性,这是由于一次复形竹材试件得到的是反面结构的荷叶表面,具有一定的



(a)原始竹材表面及接触角 (b)原始竹材表面及接触角

(c)一次复形竹材表面及接触角 (d)一次复形竹材表面及接触角

(e)二次复形竹材表面及接触角 (f)二次复形竹材表面及接触角

图4 水滴在竹材试件表面的形态及接触角

Fig. 4 Shape and contact angle of water drop on bamboo specimen surface

亲水性,这与图2(c)的SEM结果相一致。图4(e)、(f)为水滴在荷叶二次复形竹材试件表面的照片及接触角,显示水滴在竹材表面呈球状,其接触角为 $(150.5\pm 2)^\circ$,表现了超疏水特性,此数值接近新鲜荷叶的接触角数值,表明经二次软印刷复形后成功地将荷叶的正面结构转印在竹材表面,得到的竹材样品具有超疏水性,这与图2(d)的SEM结果一致。

3 结论

通过软印刷技术将荷叶表面微纳结构成功地复形在竹材表面,使竹材表面与水滴的接触角达到 150.5° ,获得与荷叶类似的超疏水性能,可以有效阻止水分对其侵害,延长竹材的使用寿命。研究结果可加深对自然界中的植物叶表面超疏水机理的认识,也为竹材表面抗水防腐研究提供新的方向。仿生超疏水竹材的成功制备将拓宽竹材行业的应用前景。

参考文献(References)

- [1] 于文吉, 江泽慧, 叶克林. 竹材特性研究及其进展[J]. 世界林业研究, 2002, 15(2): 50-55.
Yu Wenji, Jiang Zehui, Ye Kelin. Research and progress on the characteristics of bamboos[J]. World Forestry Research, 2002,15(2): 50-55.
- [2] 王倩, 李念平, 曾德军, 等. 竹材组合墙体构件热湿耦合迁移特性[J]. 科技导报, 2010, 28(17): 87-90.
Wang Qian, Li Nianping, Ceng Dejun, et al. Coupled heat and moisture transfer in bamboo composite wall[J]. Science & Technology Review, 2010, 28(17): 87-90.
- [3] 田根林, 余雁, 王戈, 等. 竹材表面超疏水改性的初步研究[J]. 北京林业大学学报, 2010, 32(3): 166-169.
Tian Genlin, Yu Yan, Wang Ge, et al. Preliminary study on super-hydrophobic modification of bamboo[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2010, 32(3): 166-169.
- [4] 田根林, 马欣欣, 吕黄飞, 等. 溶胶凝胶法制备超疏水竹材[J]. 东北林业大学学报, 2015(2): 84-86.
Tian Genlin, Ma Xinxin, Lü Huangfei, et al. Super-hydrophobic preparation for bamboo by sol-gel progress[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2015(2): 84-86.
- [5] 邱宇辰, 刘克松, 江雷. 花生叶表面的高黏附超疏水特性研究及其仿生制备[J]. 中国科学: 化学, 2011, 41(2): 403-408.
Qiu Yuchen, Liu Kesong, Jiang Lei. Peanut leaves with high adhesive superhydrophobicity and their biomimetic materials[J]. Scientia Sinica: Chimica, 2011, 41(2): 403-408.
- [6] 江雷, 冯琳. 仿生智能纳米界面材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
Jiang Lei, Feng Lin. Bioinspired intelligent nanostructured interfacial materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [7] 王女, 赵勇, 江雷. 受生物启发的多尺度微/纳米结构材料[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(3): 421-428.
Wang Nü, Zhao Yong, Jiang Lei. Bioinspired hierarchical micro/nanostructure materials[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, 32(3): 421-428.
- [8] Marmur A. The lotus effect: Superhydrophobicity and metastability[J]. Langmuir, 2004, 20(9): 3517-3519.

- [9] Gao L, McCarthy T J. "Artificial lotus leaf" prepared using a 1945 patent and a commercial textile[J]. *Langmuir*, 2006, 22(14): 5998-6000.
- [10] Erbil H Y, Demirel A L, Avci Y, et al. Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface[J]. *Science*, 2003, 299(5611): 1377-1380.
- [11] Jiang L, Zhao Y, Zhai J. A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: A porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics[J]. *Angewandte Chemie*, 2004, 116(33): 4438-4441.
- [12] Xie Q, Fan G, Zhao N, et al. Facile creation of a bionic superhydrophobic block copolymer surface[J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(4): 302-305.
- [13] Feng X, Zhai J, Jiang L. The fabrication and switchable superhydrophobicity of TiO₂ nanorod films[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(32): 5115-5118.
- [14] Onda T, Shibuichi S, Satoh N, et al. Super-water-repellent fractal surfaces[J]. *Langmuir*, 1996, 12(9): 2125-2127.
- [15] Ma M., Hill R M., Lowery J L, et al. Electrospun poly(styrene-block-dimethylsiloxane) block copolymer fibers exhibiting superhydrophobicity[J]. *Langmuir*, 2005, 21(12): 5549-5554.
- [16] 栗常红, 肖怡, 崔喆, 等. 一种多尺度仿生超疏水表面制备[J]. *无机化学学报*, 2006, 22(5): 785-788.
- Su Changhong, Xiao Yi, Cui Zhe, et al. A simple way to fabricate multi-dimension bionic super-hydrophobic surface[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, 22(5): 785-788.
- [17] Huang L, Lau S, Yang H, et al. Stable superhydrophobic surface via carbon nanotubes coated with a ZnO thin film[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(16): 7746-7748.
- [18] 赵小力, 董申, 于海涛. 软印刷技术业界快讯[J]. *微纳电子技术*, 2006, 43(1): 55-63.
- Zhao Xiaoli, Dong Shen, Yu Haitao. Soft lithography[J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2006, 43(1): 55-63.
- [19] Xia Y, Whitesides G M. Soft lithography[J]. *Annual Review of Materials Science*, 1998, 28(153): 153-184.
- [20] Gates B D, Whitesides G M. Replication of vertical features smaller than 2nm by soft lithography[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(49): 14986-14987.

The super-hydrophobic structure of lotus leaf generated on the bamboo surface based on soft lithography

WANG Fapeng¹, LI Song^{1,2}

1. College of Engineering, Zhejiang Agricultural and Forestry University, Hangzhou 311300, China
2. Key Laboratory of Wood Science and Technology, Hangzhou 311300, China

Abstract The super-hydrophobic micro-nano structure of the lotus leaf is generated on bamboo surfaces by soft lithography. The super-hydrophobic structure created on the bamboo surfaces is similar to that of the lotus leaf after twice replication, with fresh lotus leaves as the template and the polydimethylsiloxane (PDMS) as the seal. The results of the scanning electron microscopy (SEM) and the water contact angle (WCA) measurements show that the prepared bionic lotus-leaf bamboo samples enjoy lotus-leaf-like micro-nano papillary rough surfaces. The WCA is 150.5° (the average value), very close to that of lotus leaf surfaces (154.5°), displaying a super-hydrophobic property. The successful preparation of the bionic lotus leaf micro-nano structure samples confirms the feasibility that a super-hydrophobic surface on bamboo and other hydrophilic materials could be achieved with the nano-technology.

Keywords bamboo surface; super-hydrophobic property; bionic lotus leaf structure; soft lithography

(责任编辑 韩星明)