

木材仿生超疏水功能化制备方法

刘峰, 王成毓

东北林业大学, 生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150040

摘要 超疏水表面是一类与水的接触角大于 150° 且接触角滞后小于 10° 的固体表面, 其在基础研究和工业应用方面具有重大的研究和实用价值。通常情况下, 超疏水表面可通过在疏水材料表面构建一定尺寸的粗糙结构或利用低表面能的物质对粗糙表面进行修饰而获得。本文综述木材超疏水表面的制备方法, 主要概括了溶胶-凝胶法、水热合成法、湿化学方法、表面涂覆和溶液浸泡法等的应用情况, 讨论了超疏水木质基表面研发中存在的问题, 探讨了该研究领域的发展趋势。

关键词 木材; 超疏水; 仿生

在过去的20年中, 超疏水表面由于其优异的防水性能和自清洁性, 无论是在科学界还是在工业界都引起了人们极大的兴趣。从基础科学的角度, 固体表面的润湿性由2个因素决定: 一是固体表面的能量, 二是固体表面的微观形貌。化学成分决定了固体表面的能量, 从而影响到固体表面的润湿性^[1]。然而, 单纯地降低固体表面的能量不足以得到超疏水的表面。例如, 研究报道以 $-CF_3$ 为终端的表面具有最低表面能, 但这一具有最低表面能的表面对水的最大接触角仅有 120° ^[2]。在超疏水表面, 表面的微观形貌对于固体表面的润湿性也起着非常重要的作用。增强表面的粗糙度不仅可以提高其疏水性^[3,4], 而且当水滴滴在其表面时, 空气还可以被截留到粗糙结构与水滴的空隙中。由于空气又是绝对疏水的, 与水的接触角为 180° , 被截留的空气也一定程度上提高了表面的疏水效果^[5]。所以, 分级的微/纳结构对于超疏水表面也是至关重要的。

根据水在固体表面的接触角度, 固体表面润湿性一般分为4种状态。常见的2种状态是亲水和疏水, 对应的接触角范围分别是 $10^\circ < \theta < 90^\circ$ 和 $90^\circ < \theta < 150^\circ$ 。疏水涂层被广泛地应用于工程领域, 而亲水涂层则被广泛应用于涂料和油漆行业。其余两种润湿状态是超亲水和超疏水, 由于在亲水领域和疏水领域的广泛应用, 正在引起人们更加浓厚的研究兴趣。超亲水, 其水的接触角 $\theta < 10^\circ$, 且水在1 s内便可完全润湿固体表面; 超疏水, 其水的接触角 $\theta > 150^\circ$, 且水基本不会润湿固体表面。另外, 除了 $\theta > 150^\circ$, 超疏水表面还表现出很低的接触角滞后($< 10^\circ$), 较低的接触角滞后导致了水滴滴在超疏水表面时的滚动和弹跳, 从而可以带走固体表面的污染物

以达到自清洁的效果, 这些都归因于超疏水表面较低的表面能和粗糙结构^[6]。

研究发现, 超疏水材料表面具有自清洁性^[7,8]、抗污染^[9]、抗结冰结霜^[10,11]、流体减阻^[12,13]、防水防腐蚀^[14]等优异的特性, 因此, 在过去的20年引起了科学家的不断研究和探讨, 现已成为仿生学中重点研究的对象之一。

1 超疏水表面的理论基础

1.1 接触角和Young's方程

当液体液滴滴在固体表面时, 液体与固体表面形成一个角度, 即接触角 θ , 接触角的定义是在固-液-气3相的交点处, 做气-液相的切线, 此切线与固液相之间的夹角便是接触角。利用接触角可以很直观地衡量液体对固体的润湿程度。

液体在固体表面的接触角, 一般是固、液、气3相界面之间表面张力平衡的结果, 这种平衡使得整个体系的总能量趋于最小, 从而使液滴在固体表面处于稳定态。一般来说, 在光滑的理想固体表面的液滴接触角可以用Young's方程^[15]表示

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \quad (1)$$

式中, σ_{sv} 、 σ_{sl} 和 σ_{lv} 分别为固气、固液、液气界面的表面张力; θ 为平衡接触角, 或称材料的本征接触角。

Young's方程是研究固体与液体浸润性的基础。接触角是判断固体润湿性能好坏的判据: $\theta=0$ 代表完全润湿, 液体在固体表面可以完全铺展开; $0 < \theta < 90^\circ$ 代表液体可以润湿固体, 且数值越小, 润湿性越好; $90^\circ < \theta < 180^\circ$ 代表液体不润湿固体;

收稿日期: 2015-10-19; 修回日期: 2016-01-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(31470584)

作者简介: 刘峰, 博士研究生, 研究方向为超疏水性生物质基复合材料及木材功能性改良, 电子信箱: liufeng0517@163.com; 王成毓(通信作者), 教授, 研究方向为超疏水性木材与生物质材的仿生合成及应用, 电子信箱: wangcy@nefu.edu.cn

引用格式: 刘峰, 王成毓. 木材仿生超疏水功能化制备方法[J]. 科技导报, 2016, 34(19): 120-126; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2016.19.021

$\theta=180^\circ$ 代表液体完全不润湿固体,液体在固体表面可形成小球。

需要说明的是,Young's 方程仅适用于表面光滑平坦、组成均匀且各向同性的理想固体表面。只有在这样的固体表面上,液体才有固定的平衡接触角。

1.2 非理想固体表面的接触角

对于实际的固体,它们表面是粗糙的,不再像理想固体表面那样光滑和各向同性,因此不能再用 Young's 方程计算和表示液体在固体表面的接触角。此时,当一液滴置于这类固体粗糙的表面时,液体在表面的真实接触角是无法测量的,实验所测得的只是液体的表观接触角 θ_w 。

1936年,Wenzel^[16]对 Young's 方程进行修正后,提出了 Wenzel 方程:

$$\cos\theta_w = r \left(\frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \right) = r \cos\theta \quad (2)$$

其中, θ_w 为表观接触角; r 为粗糙度,是指实际的固液界面接触面积与表观的固液界面接触面积之比($r \geq 1$)。

Wenzel 方程表明,由于实际固体表面粗糙结构的存在,液体与固体两相的接触面积要比表观上所观测到的大,因此从几何上看,疏水性(或者亲水性)便增强了。即: $\theta < 90^\circ$ 时, θ_w 随着固体表面粗糙度 r 的增加而降低,表面变得更加亲液; $\theta > 90^\circ$ 时, θ_w 随着固体表面粗糙度 r 的增加而升高,表面变得更加疏液。

Wenzel 方程揭示了粗糙的固体表面的表观接触角与本征接触角之间的关系。当固体表面由不同类的化学物质组成时,则不适用于此方程。1944年,Cassie等^[17]通过细致的观察和深入的研究,进一步拓展了 Wenzel 的理论,他们认为,液滴与固体表面粗糙结构接触是一种复合接触,即当液滴滴在粗糙的固体表面时,粗糙结构空隙中的空气被截留,液滴是同时与粗糙结构和空气的复合表面相接触。从而在 Wenzel 方程的基础上得到了 Cassie-Baxter 方程,即

$$\cos\theta_w = f_s \cos\theta_s + f_g \cos\theta_g \quad (3)$$

式中, θ_s 和 θ_g 分别为固体表面粗糙结构和与液体相接触的空气的本征接触角; f_s 和 f_g 分别为固体表面粗糙结构和与液体相接触的空气分别在单位面积上所占的表面积分数,且 $f_s + f_g = 1$ 。

由于空气对于水的接触角为 180° ,因此式(3)可以变成:

$$\cos\theta_w = f_s \cos\theta_s - f_g \quad (4)$$

此式适用于具有多孔的物质或者粗糙到可以截留住空气的表面,即此类表面是由粗糙结构与空气组成的,适用于对超疏水材料表面的分析和计算。

1.3 接触角的滞后现象

1962年,Furmidge等^[18]报道了在疏水性的研究中接触角滞后现象的重要性。当液体滴在固体表面,形成液滴后,再缓慢地往液滴中加入液体,使其体积不断增大。开始时,液滴与固体表面的接触面积没有变化,但接触角逐渐增大,当液滴的体积增大到某一临界值时,液滴与固体表面的接触面积突然增大(即液滴在固体表面的3相接触线突然向外移

动),而发生在接触面积增大前的那一瞬间的接触角,被称为前进角 θ_a ,在此之后,接触角基本保持不变。反之,如果液体在固体表面形成一个液滴,当用吸液工具吸取在固体表面的这一液滴时,开始时,液滴与固体表面的接触面积没有变化,但接触角会慢慢变小,当液滴的体积减小到某一临界值时,液滴与固体表面的接触面积会突然减小,减小的那一瞬间前的接触角,被称为后退角 θ_r ,在此之后,接触角基本保持不变。这种前进角与后退角的大小之间总是存在一定的差异,这一现象叫做接触角滞后^[19]。一般情况下用接触角滞后来直观地表征液体从固体表面脱离的难易程度。前进角与后退角之间的差值越大,液体越容易黏附在固体表面;相反,差值越小,液体越容易脱离固体表面。

1.4 滚动角

静态接触角是用来判断固体表面疏水性强弱的重要标准之一。一般而言,固体表面接触角越大,其疏水性就越强。但是仅以静态接触角来衡量一个表面的疏水性还是不够全面,还应该考虑到它的动态过程,即水滴在表面上移动的难易程度,一般用滚动角来衡量。滚动角是指一定体积的液滴随着固体表面缓慢倾斜并开始滚动时所需的倾斜角度。通常,要判断一个超疏水表面是否具有良好的自清洁性,应该看它是否具有较大的静态接触角和较小的滚动角。

2 超疏水木材的制备方法及发展现状

自然界中,有很多有着特殊性能的植物和动物,比如荷叶表面的自清洁性,变色龙身体的变色功能,壁虎的爬墙功能,蜘蛛丝的承重功能,通过对这些生物的仿生研究可以实现结构与性能的完美统一。这其中,对超疏水性表面的研究,在过去的20多年中已成为仿生学的重要研究对象之一。

木材是一种美观、质轻、易加工和可再生的优良材质,因而受到人们的青睐,被广泛地应用在建筑、家具等行业中。但是,随着森林资源的过度采伐,木质资源日益匮乏,木材的供应量目前远远不能满足市场的需要,为了解决这一问题,人们一方面通过培育人工速生林来迅速增加木质资源量;另一方面对木质资源进行合理和高效的利用。关于木材合理、高效利用的方法有很多,木材的表面防护就是其中一种,包括镀漆、表面改性等。木材是一种天然的高分子材料,主要由纤维素、半纤维素和木质素构成,组分中含有丰富的亲水性基团羟基。同时,木材也是一种不均匀各向异性材料,具有大量的物质输送及传递器官——管胞和文孔。因而,木材在潮湿的环境中易吸收水分或水蒸汽而发生形变或翘曲,导致尺寸稳定性大大下降,使它在潮湿环境中的应用受到一定的限制^[20]。

如果赋予木材超疏水性能,水分等液滴难以停留在木材表面,对于隔离木材与水分接触、防止水分中如微生物等对木材的腐朽及虫害具有重要意义。因此,木材超疏水仿生构建近年来成为木材功能化修饰的主要研究热点之一^[21]。

从基础学科的角度,固体表面的浸润性主要由2个因素

共同决定,表面化学组成和表面粗糙度。科学家通过对具有超疏水性的荷叶表面的微观结构及成份研究发现,超疏水性表面的制备途径主要有2种:一是在疏水性材料表面构造出一定尺度的粗糙结构;二是在一定尺度的粗糙结构上修饰低表面能物质。这2种途径中,在固体表面修饰低表面能物质在技术上相对比较容易实现。因此,制备超疏水性表面的关键点便集中在了如何在固体表面构建出适合的微观粗糙结构。随着科学家的不断深入研究,许多制备超疏水表面的方法也不断涌现出来。

2.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法就是利用高化学反应活性的化合物作为前驱体,在一定条件下水解、醇解或聚合反应生成均匀、稳定的溶胶体系,再经过长时间放置(陈化)或干燥处理,浓缩成凝胶,经过热处理即可得到超细粉。溶胶-凝胶法工艺简单、设备低廉,反应过程温和可控,可以通过控制溶液的pH值、溶液浓度、反应温度和时间等主要参数,制备出粒径小、分窄的超细粉。与其他方法相比,溶胶-凝胶法具有可以在低温下制备出纯度高、粒径分布均匀、化学活性大的单成分或多成分分子级混合物,以及可制备传统方法不能或难于制得的产物等优点,越来越得到广泛的应用。因此将溶胶凝胶法运用到超疏水表面的制备,可在材料表面制备出均匀且分级的粗糙结构。

Wang等^[22]通过溶胶-凝胶法在木质基表面原位合成了纳米二氧化硅粒子,经十三氟辛基三乙氧基硅烷(POTS)表面修饰后,制得了超疏水性的木质基表面,其表面接触角高达 164° ,滚动角小于 3° 。Donath等^[23]利用溶胶-凝胶法在木材细胞表面形成一种硅氧烷物质,使木材具有疏水性,尺寸稳定性提高,抗风化能力增强,可为木材提供有效的保护。梁金等^[24]同样通过溶胶-凝胶法在木材表面原位生长一层类似于荷叶表面凸起结构的二氧化硅薄膜,随后经过乙氧基三乙氧基硅烷进行低表面能改性,获得了水滴接触角达 150.6° 的超疏水木材,且具有很小的滚动角。

2.2 水热合成法

水热合成反应釜是在一定温度、压力条件下采用水溶液作为反应体系,利用高温高压的水溶液使那些在大气条件下不溶或难溶的物质溶解,或反应生成该物质的溶解产物;本方法是通过控制溶液的温度差使之产生对流以形成过饱和状态而析出晶体。可用于纳米材料的制备、化合物合成、晶体生长等方面,也可以用于小剂量的合成反应,是高校极常用的小型反应釜。

Wang等^[25]利用硫酸铁和尿素,通过水热合成法在木材表面构建出了花瓣状的 α -FeOOH薄膜,经十八烷基三氯硅烷表面修饰后,得到了接触角达 158° 、滚动角约 4° 的超疏水性木质基表面;研究表明:具有微纳米结构的球状 α -FeOOH涂层均匀一致地沉积在了木质基表面,十八烷基三氯硅烷分子与 α -FeOOH涂层发生了化学结合;并发现样品放置在空气环境中3个月,或于室温条件下浸泡在pH值为12

的氢氧化钠或pH值为2的盐酸溶液中2h仍维持超疏水性。Liu等^[26]将乙氧基三乙氧基硅烷加入到钛酸四丁酯的水解液中,通过一步水热合成法,在木材表面制备得到一层纳米级的 TiO_2 薄膜,从而得到了接触角达 153° 的超疏水木材表面;同时,这一方法还可以应用于制备超疏水滤纸和棉布。Li等^[27]通过低温水热合成法,在木材表面构建出一层 TiO_2 颗粒层,后再经过十七氟癸基三甲氧基硅烷低表面能改性后,得到接触角达 152.9° 的超疏水木材;经研究发现,此超疏水木材还表现出了抗酸(0.1 mol/L盐酸)、耐 150°C 高温及在紫外照射下仍保持超疏水性等特性。

2.3 湿化学方法

近十几年来,尖端电子技术的发展,生物工程材料的开发,薄膜技术的不断发展等都促使人们对超细粉的制备技术不断探索。湿化学方法作为一种制备超细粉的方法成为各国材料科学家研究的热点之一^[28]。广义定义的湿化学法,根据合成和制备过程的不同可分为沉淀法、喷雾热解法、溶胶-凝胶法、水热法、微乳法、 γ -射线法;狭义定义,湿化学法也称为共沉淀法。

湿化学法的过程原理是:选择一种或几种需要的可溶性金属盐或氧化物,按所制备的材料的成分计量配制成溶液,使各元素呈离子或分子状态,再选择合适的沉淀剂或通过蒸发、升华、水解等操作,将金属离子均匀沉淀或结晶出来,再经处理得到粉体。

Wang等^[29]采用硝酸锌、尿素、氯化铵、氨水及氢氧化钠的混合溶液处理木块后,木块表面生成了非常均匀的纳米棒状 ZnO ,再经过硬脂酸进行修饰后,得到了接触角达 153.5° 、滚动角很小的超疏水木材。Wang等^[30]将木材浸泡于乙醇锌和三乙胺的混合溶液中,在木材表面制备了一层均匀的片状 ZnO ,随后这一片状 ZnO 被硬脂酸低表面能修饰后得到了接触角达 151° 、滚动角约为 5° 的超疏水性木材表面。Du等^[31]利用氨基丙烯酸辛酯在乙醇溶液内会发生阴离子聚合这一特性,在木材、纤维制品、玻璃、塑料等表面获得了多孔聚氨基丙烯酸烷基酯层,该薄层与木材结合后得到了水滴接触角达 157° 的超疏水木材。

2.4 表面涂覆

表面涂覆技术是指在材料表面涂覆一层新材料的技术,如电镀(或化学镀)、喷漆(或上涂料)、热喷涂和气相沉积技术等。表面涂覆是在基质表面上形成一种膜层,以改善表面性能的技术。涂覆层的化学成分、组织结构可以和基质材料完全不同,它以满足表面性能、涂覆层与基质材料的结合强度能适应工况要求、经济性好、环保性好为准则。涂覆层的厚度可以是几毫米,也可以是几微米。表面涂覆与表面改性和表面处理相比,由于它的约束条件少,而且技术类型和材料的选择空间很大,因而越来越多的研究者将其应用于超疏水表面的制备^[32]。

Wang等^[33]通过一步滴涂法在木质基表面滴涂聚苯乙烯和亚微米二氧化硅粒子的混合乳液,待乳液室温下干燥后便

于木材表面制得了超疏水性的复合涂层;此复合涂层在增加疏水性的同时,还提高了超疏水表面的耐摩擦性能。Chu等^[34]通过一步喷涂法,将一甲基三氯硅烷经过水解的凝胶喷涂到木材表面,制备出了可经受一定程度的手指摩擦实验,即表面具有较好机械稳定性的超疏水木材。Hsieh等^[35]将20 nm的二氧化硅与全氟烷基甲基丙烯酸酯共聚物的混合物喷于松木表面,最终制得了水接触角达168°、油接触角达153°的超双疏水木材表面。Byudunoglu等^[36]在甲醇中使用超声波将甲基三甲氧基硅烷溶胶分散成均匀悬浮液,旋涂于木材、玻璃、铝等基底上,获得了超疏水且高度透明的有机改性气凝胶薄膜,该超疏水薄膜具有良好的韧性和热稳定性,经500℃热处理仍具有超疏水特性。Manoudis等^[37]通过喷涂法,将分散有纳米级SiO₂的聚甲基丙烯酸甲酯和聚烷基硅氧烷混合溶液,喷涂于硅片、混凝土、铝片、丝绸、大理石以及玻璃片上,均可得到超疏水性表面,同时这一方法也可以非常有效地应用到木材表面,从而得到超疏水性的木材。

2.5 溶液浸泡法

所有方法中,溶液浸泡法是最为简单的一种。Liu等^[38]通过溶液浸泡的方法利用PMS(甲基硅酸钾)和CO₂的聚合反应在木材表面聚集生成了一层聚合硅醇膜,在不需要疏水剂修饰的情况下便可得到接触角达153°、滚动角达4°的超疏水表面。Gao等^[39]利用溶液浸泡法将被纳米级TiO₂包覆着的微米级CaCO₃的微纳复合粒子沉积于木材表面,之后再经过硬脂酸的低表面能修饰后,制备得到了具有良好化学稳定性和耐久性的超疏水木材。Cai等^[40]通过溶液浸泡法首先将木块表面利用KH550氨基化,之后再氨基化的木块分别浸泡于十二醛和十二酸乙醇溶液中,干燥后分别制备得到了接触角高达160°和154°的超疏水木材表面;同时将这一方法应用于滤纸和棉布表面,得到了可用于油水分离的超疏水/超亲油滤纸和棉布。

3 超疏水木质基表面研发中存在的问题、发展趋势

3.1 存在的问题

目前,国内外关于超疏水木材表面在理论研究和制备技术上取得了突飞猛进的发展。然而,超疏水木材表面技术要实现产业化,还有诸多问题亟待解决。

1) 机械稳定性问题。超疏水性木材表面通常是一个具有微纳米结构的粗糙表面,在加工和使用过程中,由于其脆弱的表面结构而易受到冲击、刮擦等作用力的损坏。因此,制备高机械强度的超疏水木材表面是当前必须解决的一个重要问题。

2) 老化问题。在实际应用过程中,超疏水木材表面会长期与外界环境直接接触,而环境中存在大量的油污或灰尘等微小颗粒物,这些物质容易污染或填充表面的粗糙结构,导致超疏水性能不断下降甚至消失。因此,要重新恢复木材表面的超疏水性能,必须清洗掉木材表面的油性污染物或颗粒物,而在清洗过程中往往会因为机械作用力破坏掉木材表面

的粗糙结构。

3) 制备成本问题。在制备超疏水木材表面时,往往要用到一些特殊且昂贵的原料,导致目前无法大面积地制备超疏水木材表面。因而,通过革新方法及优化工艺来降低制备成本是未来超疏水木材表面实现产业化的根本途径。

3.2 发展趋势

近年来,研究人员对于超疏水性木材表面的仿生合成进行了广泛而深入的研究,取得了重大的理论成果,并提出了多种合成超疏水性木材表面的方法,但是这些大多是基于实验室的基础研究,并且主要侧重于超疏水性表面的简单制备和性能表征等方面。针对目前所面临的问题,超疏水木材表面需要向以下几个方面发展。

1) 产业化。超疏水表面目前存在制备成本高、机械稳定性差以及易老化等问题,尤其是机械稳定性差这一缺点,限制了它在工业生产中的应用。为了实现超疏水性木材表面的工业化生产和利用,革新方法及优化工艺将是未来主要的研究方向。

2013年,Wang课题组^[41]在之前研究的基础上,通过滴涂法将PVA/SiO₂有机无机杂化复合材料的水溶液滴涂到木质基表面,干燥后再用十八烷基三氯硅烷进行低表面能改性,最终在木材表面得到具有较高的水接触角(159°)和较低的接触角滞后(~4°)的超疏水涂层;作者将这种涂层与之前课题组在木材表面研究制备的ZnO超疏水层^[30]和SiO₂超疏水层^[22]进行了磨损实验对比,发现PVA/SiO₂超疏水层比另外2种超疏水层有远好于它们的稳定性。其原因主要归功于:PVA/SiO₂杂化复合材料在木质基表面花瓣状的结构提供了制备超疏水涂层的粗糙度;十八烷基三氯硅烷为表面提供了低表面能;聚乙烯醇(PVA)可以与木材表面羟基很好连接的性质;SiO₂作为一种固体塑化剂添加到聚合物PVA中,提高了PVA的机械强度,从而使得所制备的超疏水涂层有很好的稳定性和耐久性。2014年,Wang课题组^[42]同样在之前研究基础上,通过溶液浸泡法和自组装法,将木材样品浸泡于环氧树脂溶液中,使其表面黏附一层环氧树脂;再通过接枝有氨基的二氧化硅液中浸泡,使得二氧化硅上的氨基与样品表面环氧树脂层的环氧基团发生反应,从而使二氧化硅黏附在环氧树脂表面形成微/纳二级结构;最后将基底进行十八烷基三氯硅烷疏水改性,得到了具有超疏水性且稳定性和耐久性较好的3种生物质基材料。作者将这一Epoxy/SiO₂超疏水涂层与之前课题组在木材表面研究制备的ZnO超疏水层^[30]和SiO₂超疏水层^[22]进行了漏沙实验对比,实验结果表明Epoxy/SiO₂超疏水层比另外2种超疏水层有远好于它们的稳定性。其稳定性的原因主要归功于环氧树脂可将SiO₂粒子牢固地黏附在木材表面,环氧树脂的浓度是影响所制备的超疏水木材表面微观结构稳定性和耐久性的关键因素。2015年,Chang等^[43]利用简单的3次浸泡法,将木材浸泡于PDMS(聚二甲基硅氧烷)和三甲氯硅烷改性后的纳米SiO₂的悬浮液中,经3次浸泡并干燥后,在木材表面形成了一层有机/无机杂化复合超疏

水涂层;经磨损实验检测后,发现此方法制备的木材表面的复合超疏水涂层有较好的机械稳定性和耐久性。

利用有机/无机杂化或复合材料在木质基表面制备超疏水表面所需要的粗糙结构,其机械稳定性往往比单纯在木质基表面合成一层无机层粗糙结构稳定,从这个角度出发,上述思路无疑增加了木材表面超疏水产品商业化的可能性。

2) 多功能化。自然界中一些生物体的粗糙表面在具备超疏水的同时,往往还会表现出其他方面的性能。例如,壁虎脚表面的粗糙结构在产生超疏水性的同时,还赋予了它超强的爬壁能力。蝴蝶翅膀表面不仅具有超疏水性,而且还拥有绚丽多彩的颜色。因而,通过了解和研究这些生物体,转而从仿生学角度出发,可以人工合成具有多功能性的超疏水木材表面,以进一步拓展超疏水性木材表面的应用范围。

2015年,李坚院士课题组在木材仿生超疏水功能化的基础上,开始致力于开发新的木材仿生智能化研究。Hui等^[44]通过简单的滴涂法将“光致变色材料/聚乙烯醇-糊精”复合聚合物(PM/PVA-DT composite polymer)滴涂于水曲柳表面,待聚合物涂层干燥后再用十八烷基三氯硅烷进行低表面能改性,最终在木材表面制备出同时具备光致变色和疏水性能(134°水接触角)的智能化表面。Hui等^[45]以乙醇作为诱发剂,通过低温水热合成法,在木材表面合成了一层片状的三氧化钨纳米粒子,随后再经十八烷基三氯硅烷低表面能修饰后,得到了同时具备光致变色和超疏水性(水接触角达152.7°)的仿生智能化木材表面。Gan等^[46]利用FeSO₄和CoCl₂的水热合成反应,在木材表面沉积了一层纳米CoFe₂O₄纳米粒子,随后再用其进行低表面能修饰,最终得到了具有良好磁性、抗紫外且超疏水的智能化木材表面。Gao等^[47]利用银镜反应,在木材表面沉积一层银纳米粒子,之后再用氟硅烷对木材表面进行低表面能修饰,最终制备出了即导电又超双疏的木材,从而扩大了木材的功能性应用。

3) 智能化。通过外界因素,如光、电、温度、pH值等的刺激响应而实现超疏水-超亲水之间的智能转换是目前超疏水领域研究的一个热点。

2015年,Gao等^[48]通过滴涂法,在木材表面形成了一层二氧化硅/聚己内酯(silica/PCL10000)的复合薄膜。经实验发现,此木材表面的这一复合薄膜可实现对超疏水-亲水之间的温度响应:当木材样品处于室温(25℃)时,此木材表面呈现超疏水特性;当木材样品被置于60℃的环境中时,此木材表面呈现亲水特性。这一木材表面在不同温度控制下的亲-疏智能转换表面的形成,主要归功于所制备的木材样品的微纳粗糙结构,以及聚己内酯在不同温度下的相不同。

4) 自修复化。自然界中具有超疏水性的动植物表面在自然环境的长期考验下能经久不息地保持超疏水性能。研究发现,这主要归因于这类动植物的表面具有生物体的自修复功能,当表面微观结构或疏水涂层受到破坏时,它们能够通过生长过程而自动地恢复到破坏前的结构和化学状态,从而

维持稳定的超疏水性能。基于此,我们可以模仿自然界中这类生物而人为地制备具有自修复功能的超疏水木材表面,从而使超疏水木材表面能够真正地应用到实际生产和生活中。

目前,关于超疏水木材表面在实际应用方面的研究还远远不够,这将是科学研究者今后需要努力的方向。

参考文献(References)

- [1] Woodward J T, Gwin H, Schwartz D K. Contact angles on surfaces with mesoscopic chemical heterogeneity[J]. *Langmuir*, 2000, 16(6): 2957-2961.
- [2] Nishino T, Meguro M, Nakamae K, et al. The lowest surface free energy based on-CF₃ alignment[J]. *Langmuir*, 1999, 15(13): 4321-4323.
- [3] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, 28(8): 988-994.
- [4] Wenzel R N. Surface roughness and contact angle[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1949, 53(9): 1466-1467.
- [5] Ogihara H, Xie J, Saji T. Factors determining wettability of superhydrophobic paper prepared by spraying nanoparticle suspensions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 434: 35-41.
- [6] Boinovich L B, Emelyanenko A M. Hydrophobic materials and coatings: Principles of design, properties and applications[J]. *Russian Chemical Reviews*, 2008, 77(7): 583.
- [7] Parkin I P, Palgrave R G. Self-cleaning coatings[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15(17): 1689-1695.
- [8] Crick C R, Parkin I P. A single step route to superhydrophobic surfaces through aerosol assisted deposition of rough polymer surfaces: duplicating the lotus effect[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(8): 1074-1076.
- [9] Guo F, Su X, Hou G, et al. Bioinspired fabrication of stable and robust superhydrophobic steel surface with hierarchical flowerlike structure[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 401: 61-67.
- [10] 周艳艳, 于志家. 铝基超疏水表面抗结霜特性研究[J]. *高校化学工程学报*, 2012(6): 929-933.
Zhou Yanyan, Yu Zhijia. The defrosting behavior of the super-hydrophobic aluminum surfaces[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2012(6): 929-933.
- [11] 冯杰, 卢津强, 秦兆倩. 超疏水表面抗结冰性能研究进展[J]. *材料研究学*, 2012(4): 337-343.
Feng Jie, Lu Jinqiang, Qin Zhaoqian. Research progress on anti-icing performance of superhydrophobic surfaces[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2012(4): 337-343.
- [12] Zheng N, Liu K, Li X, et al. Preparation of super-hydrophobic nano-silica aqueous dispersion and study of its application for water resistance reduction at low-permeability reservoir[J]. *Micro & Nano Letters*, IET, 2012, 7(6): 526-528.
- [13] Cui Y, Paxson A T, Smyth K M, et al. Hierarchical polymeric textures via solvent-induced phase transformation: A single-step production of large-area superhydrophobic surfaces[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 394: 8-13.
- [14] Xu X, Zhang Z Z, Yang J. Study on the superhydrophobic poly (methyl methacrylate)/silver thiolate composite coating with absorption of UVA light[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineer-*

- ing Aspects, 2010, 355(1): 163–166.
- [15] Young T. An essay on the cohesion of fluids[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1805: 65–87.
- [16] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988–994.
- [17] Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40: 546–551.
- [18] Olsen D A, Joyner P A, Olson M D. The sliding of liquid drops on solid surfaces[J]. Journal of Physical Chemistry, 1962, 66(5): 883–886.
- [19] De Gennes P G. Wetting: statics and dynamics[J]. Reviews of Modern Physics, 1985, 57(3): 827.
- [20] 王书良. 超疏水木质基表面的仿生合成及其性能研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2013.
Wang Shuliang. Biomimetic synthesis and performance research of superhydrophobic wooden base surface[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2013.
- [21] 刘明, 吴义强, 卿彦, 等. 木材仿生超疏水功能化修饰研究进展[J]. 功能材料, 2015, 14: 14012–14018.
Liu Ming, Wu Yiqiang, Qing Yan, et al. Progress in the research of functional modification bionic fabrication of superhydrophobic wood [J]. Journal of Functional Materials, 2015, 14: 14012–14018.
- [22] Wang S, Liu C, Liu G, et al. Fabrication of superhydrophobic wood surface by a sol-gel process[J]. Applied Surface Science, 2011, 258(2): 806–810.
- [23] Donath S, Militz H, Mai C. Wood modification with alkoxysilanes[J]. Wood Science and Technology, 2004, 38(7): 555–566.
- [24] 梁金, 吴义强, 刘明. 溶胶-凝胶原位生长制备超疏水木材[J]. 中国工程材料, 2014, 16(4): 87–91.
Liang Jin, Wu Yiqiang, Liu Ming. Preparation of superhydrophobic wood by an in situ sol-gel process[J]. Engineering Sciences, 2014, 16(4): 87–91.
- [25] Wang S, Wang C, Liu C, et al. Fabrication of superhydrophobic spherical-like α -FeOOH films on the wood surface by a hydrothermal method[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 403: 29–34.
- [26] Liu M, Qing Y, Wu Y, et al. Facile fabrication of superhydrophobic surfaces on wood substrates via a one-step hydrothermal process[J]. Applied Surface Science, 2015, 330: 332–338.
- [27] Gao L, Lu Y, Zhan X, et al. A robust, anti-acid, and high-temperature-humidity-resistant superhydrophobic surface of wood based on a modified TiO₂ film by fluoroalkyl silane[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 262: 33–39.
- [28] 郑仕远, 陈健, 潘伟. 湿化学方法合成及应用[J]. 材料导报, 2000(9): 25–27.
Zheng Shiyuan, Chen Jian, Pan Wei. Compositing by Wet-chemical Method and Its Application[J]. Materials Review, 2000(9): 25–27.
- [29] Wang C, Piao C, Lucas C. Synthesis and characterization of superhydrophobic wood surfaces[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(3): 1667–1672.
- [30] Wang S, Shi J, Liu C, et al. Fabrication of a superhydrophobic surface on a wood substrate[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(22): 9362–9365.
- [31] Du X, Li J S, Li L X, et al. Porous poly(2-octyl cyanoacrylate): A facile one-step preparation of superhydrophobic coatings on different substrates[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(4): 1026–1029.
- [32] 徐滨士, 李长久, 刘世参, 等. 表面工程与热喷涂技术及其发展[J]. 中国表面工程, 1998(1): 3–9.
Xu Binshi, Li Changjiu, Liu Shican, et al. Surface engineering and thermal spraying technology and their developments[J]. 1998(1): 3–9.
- [33] Wang C, Zhang M, Xu Y, et al. One-step synthesis of unique silica particles for the fabrication of bionic and stably superhydrophobic coatings on wood surface[J]. Advanced Powder Technology, 2014, 25(2): 530–535.
- [34] Chu Z, Seeger S. Robust superhydrophobic wood obtained by spraying silicone nanoparticles[J]. RSC Advances, 2015, 5(28): 21999–22004.
- [35] Hsieh C T, Wu F L, Yang S Y. Superhydrophobicity from composite nano/microstructures: Carbon fabrics coated with silica nanoparticles [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(24): 6103–6108.
- [36] Budunoglu H, Yildirim A, Guler M O, et al. Highly transparent, flexible, and thermally stable superhydrophobic ORMOSIL aerogel thin films[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(2): 539–545.
- [37] Manoudis P N, Karapanagiotis I, Tsakalof A, et al. Superhydrophobic composite films produced on various substrates[J]. Langmuir, 2008, 24(19): 11225–11232.
- [38] Liu C, Wang S, Shi J, et al. Fabrication of superhydrophobic wood surfaces via a solution-immersion process[J]. Applied Surface Science, 2011, 258(2): 761–765.
- [39] Gao Z, Ma M, Zhai X, et al. Improvement of chemical stability and durability of superhydrophobic wood surface via a film of TiO₂ coated CaCO₃ micro-/nano-composite particles[J]. RSC Advances, 2015, 5(79): 63978–63984.
- [40] Cai P, Bai N, Xu L, et al. Fabrication of superhydrophobic wood surface with enhanced environmental adaptability through a solution-immersion process[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 277: 262–269.
- [41] Liu F, Wang S, Zhang M, et al. Improvement of mechanical robustness of the superhydrophobic wood surface by coating PVA/SiO₂ composite polymer[J]. Applied Surface Science, 2013, 280: 686–692.
- [42] Liu F, Gao Z, Zang D, et al. Mechanical stability of superhydrophobic epoxy/silica coating for better water resistance of wood[J]. Holzforschung, 2015, 69(3): 367–374.
- [43] Chang H, Tu K, Wang X, et al. Fabrication of mechanically durable superhydrophobic wood surfaces using polydimethylsiloxane and silica nanoparticles[J]. RSC Advances, 2015, 5(39): 30647–30653.
- [44] Hui B, Li Y, Huang Q, et al. Fabrication of smart coatings based on wood substrates with photoresponsive behavior and hydrophobic performance[J]. Materials & Design, 2015, 84: 277–284.
- [45] Hui B, Wu D, Huang Q, et al. Photoresponsive and wetting performances of sheet-like nanostructures of tungsten trioxide thin films grown on wood surfaces[J]. RSC Advances, 2015, 5(90): 73566–73574.
- [46] Gan W, Gao L, Sun Q, et al. Multifunctional wood materials with magnetic, superhydrophobic and anti-ultraviolet properties[J]. Applied Surface Science, 2015, 332: 565–572.
- [47] Gao L, Lu Y, Li J, et al. Superhydrophobic conductive wood with oil repellency obtained by coating with silver nanoparticles modified by fluoroalkyl silane[J]. Holzforschung, 2015, 70(1): 63–68.
- [48] Gao Z, Zhai X, Wang C. Facile transformation of superhydrophobicity to hydrophilicity by silica/poly (ϵ -caprolactone) composite film[J]. Applied Surface Science, 2015, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.246>.

Research progress and preparation methods of biomimetic functional superhydrophobic wood surfaces

LIU Feng, WANG Chengyu

Key Laboratory of Bio-based Material Science and Technology of Ministry of Education; Northeast Forestry University, Harbin 150040, China

Abstract The superhydrophobic surfaces with the water contact angle greater than 150° and the contact angle hysteresis less than 10° have aroused a considerable interest in the scientific and industrial community due to their great importance in the fundamental research and the potential industrial applications. Generally speaking, the superhydrophobic surfaces can be fabricated by creating a rough structure on a hydrophobic material surface or modifying a rough surface with a special low surface energy material. This paper reviews the preparation methods based on superhydrophobic wood sciences, as well as the applications of the sol-gel processing, the hydrothermal synthesis processing, the wet chemical method, the surface coating technology and the solution-immersion process, and some suggestions about how the field is likely to advance in future are made. Some problems in the present stage, and the development in the future are discussed.

Keywords wood; superhydrophobic; biomimetic

(责任编辑 王媛媛)