

DOI: 10.12326/j.2096-9694.2022109

木材彩色超疏水表面仿生构建及其颜色调控

刘敏, 李蕾, 邓松林, 贾闪闪, 吴义强, 卿彦

(中南林业科技大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410004)



摘要: 针对目前超疏水木材颜色单一以及构建方法不够环保等问题, 提出一种基于金属氧化物的彩色超疏水涂层的绿色构建方法, 以实现彩色超疏水木材的构建以及木材表面颜色的调控。

选取杉木为研究对象, 将具有不同颜色的金属氧化物与聚二甲基硅氧烷(PDMS)在水溶剂中共混制备涂料, 涂覆在木材表面得到不同颜色的超疏水涂层, 进一步通过调整涂料中金属氧化物的质量比调控颜色梯度。采用多种方法表征发现, 涂饰木材的表面具有由粒子排列形成的微米/纳米分级仿生荷叶结构, 水接触角大于150°。通过调整金属氧化物种类, 成功制备9种不同颜色的超疏水木材, 使木材具有超疏水性和颜色多样性。研究结果对拓展超疏水木材在装饰领域的使用范围具有重要意义, 为彩色超疏水木材的构建提供理论依据。

关键词: 木材; 彩色超疏水表面; 金属氧化物; 颜色调控

中图分类号: S781.7

文献标识码: A

文章编号: 2096-9694 (2022) 06-0061-09

Biomimetic Construction of Colored Superhydrophobic Wood Surface and Its Color Regulation

LIU Min, LI Lei, DENG Song-lin, JIA Shan-shan, WU Yi-qiang, QING Yan

(School of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, Hunan, China)

Abstract: To improve color regulation of superhydrophobic wood with a sufficient green construction method, a colored superhydrophobic coating agent based on metal oxide was proposed to realize the construction of colored superhydrophobic wood and the surface of wood. Chinese fir (*Cunninghamia lanceolata*) was chosen as the research object to establish a superhydrophobic surface. Superhydrophobic coatings with different colors were prepared by simply mixing metal oxides of various colors with polydimethylsiloxane (PDMS) in an aqueous solvent. The color gradient control of colored superhydrophobic wood was achieved by adjusting the mass ratio of different metal oxides. It was found that the treated wood had good superhydrophobic properties. Its surface had a micron-and nanometer-scale hierarchical bionic lotus leaf surface structure formed by particle arrangement. The contact angle of water droplets was more than 150°. By changing the types of metal oxides, nine kinds of colored superhydrophobic wood with different colors were successfully prepared. Superhydrophobic colored coatings conferred super-hydrophobicity and color diversity on the wood. This research findings significantly expand the application of superhydrophobic wood in the decorative field and provid the theoretical basis and reference for the construction of colored superhydrophobic wood.

收稿日期: 2022-06-06; 修改日期: 2022-10-12

基金项目: 国家自然科学基金面上项目“木质材料VOCs智能微纳反应器仿生构筑及其诱捕消解机制”(31870552)。

作者简介: 刘敏(1996—), 女, 硕士研究生。

通讯作者: 卿彦, 男, 教授。Email: qingyan0429@163.com

Key words: wood; colored superhydrophobic surfaces; metal oxides; color regulation

木材作为一种天然的绿色生物质材料,具有来源广泛、资源丰富的优势,在家居和装饰领域应用广泛。然而,木材的纤维素、半纤维素、木质素都富含亲水性强的含氧基团^[1-3],导致木材具有很强的亲水性,在潮湿环境下易吸潮吸湿,产生变形、变色以及腐朽降解等问题,缩短木材的使用寿命^[4-5]。近年来,通过仿生荷叶等自然界具有超疏水性的生物以构建超疏水木材,成为木材改性的研究热点^[6-8]。对木材进行超疏水处理不但能大幅提高木材的防水性,防止木材因吸水而导致的影响,还能赋予木材自清洁、防覆冰、防腐等特性^[9-12],有效提高木材的功能性与使用寿命,拓宽其应用范围。

目前,在构建超疏水表面等方面已有大量研究。超疏水表面是在微纳米二级粗糙结构和低表面能的共同作用下所形成的^[13-15]。研究者通过模板法、溶胶-凝胶法、层层组装法、水热合成法等方法成功制备了多种超疏水木材^[15-20]。但目前的研究基本处于实验室阶段,主要集中在超疏水木材的制备及其超疏水性能的提升上,忽视了超疏水木材在未来应用中可能存在的其他短板^[20-22],如超疏水表面色彩单一、美观装饰效果差等问题。目前,鲜有针对超疏水木材表面的颜色调控的研究。同时,超疏水木材的制备工艺复杂,在制备过程中一般使用有毒含氟物质和有机溶剂,易对环境造成不良影响。因此,亟需寻找一种彩色超疏水木材涂层的绿色制备方法。

针对上述问题,本研究使用水作为溶剂,将具有粘结作用的环保型低表面能修饰剂聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)和具有不同颜色的金属氧化物颗粒混合,制备水性彩色超疏水涂料,将其涂覆到木材表面成功制得彩色超疏水木材^[22]。同时,通过调控金属氧化物的比例实现了彩色超疏水木材表面颜色的梯度调控。所获得的木材既具有优异的超疏水性,还呈现出丰富的色彩,为其应用于建筑结构、室内家具、装饰装修等领域提供基础^[23-25]。本研究应用接触角、SEM、FTIR等多种测试手段对彩色超疏水木材的性能进行分析,解析了彩色超疏水木材机理,为

精确构建和精准调控木材彩色超疏水表面提供理论依据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 杉木(*Cunninghamia lanceolata*):锯切成尺寸为10 mm×10 mm×3 mm(横向×径向×弦向),将试样置于乙醇、去离子水进行超声波清洗后,放入80℃的鼓风干燥箱烘至绝干,备用。外购。

2) 化学试剂

①不同颜色金属氧化物:纳米二氧化钛TiO₂,质量分数99.8%,粒径25 nm;氧化锌ZnO,质量分数99.8%,粒径90±10 nm;二氧化锰MnO₂,质量分数≥85.0%;三氧化铬CrO₃,质量分数≥99.0%;氧化铁Fe₂O₃颜料(红、绿、橙、蓝、棕、黄),质量分数98%;

②修饰剂:聚二甲基硅氧烷(PDMS)及PDMS固化剂(硅酮树脂溶液),质量分数100%;

③其他:去离子水,自制;无水乙醇,分析纯。上述化学试剂均为外购。

1.2 仪器设备

接触角分析仪、镀膜仪、扫描电子显微镜(SEM)、牛津能谱仪、傅里叶红外光谱仪、明基扫描仪、电热鼓风干燥箱。

1.3 试验方法

1) 彩色超疏水木材的制备。

在室温下,将5 g PDMS和0.5 g PDMS固化剂加入装有50 mL去离子水的烧杯中,用保鲜膜密封烧杯口,放入超声波清洗机,在40℃下超声处理1 h,得到PDMS水乳悬浮液。根据预试验结果,PDMS与金属氧化物的质量比约4:1时疏水效果最佳,后续试验都选取该条件。取4 mL上层悬浮液(约含2 g PDMS),与0.5 g金属氧化物(ZnO、MnO₂、CrO₃、6种不同颜色的Fe₂O₃颜料)在室温下混合搅拌30 min,分别制备9种彩色疏水涂料。

取2 mL上述彩色疏水涂料用刷子均匀涂在木材表面,涂层厚度0.1~0.2 mm,然后将木材放置在80℃的鼓风干燥箱中烘干4 h以上。将样品完全干燥后,即得到彩色超疏水木材。

2) 彩色超疏水木材的颜色调控。

在上述彩色超疏水木材制备的基础上, 通过加入第二种颜色的金属氧化物并调控金属氧化物的比例, 以实现彩色超疏水木材表面颜色的调控。在本试验中, 通过在不同颜色的 Fe_2O_3 (简称 Fe) 中添加不同比例的白色 TiO_2 (简称 T) 来实现颜色调节, 其中 TiO_2 在两者混合物中的质量分数分别为 20%、40%、60%、80%, 其他制备条件与彩色超疏水木材的制备方法一致。通过上述方法获得 4 种颜色可调控的彩色超疏水涂料, 分别命名为 TFe (蓝)、TFe (橙)、TFe (绿)、TFe (黄), 涂料原料配比及具体命名列于表 1。

表 1 彩色超疏水涂料的原料配比

Tab.1 Raw material ratio of color superhydrophobic wood

TiO ₂ 质量分数/%	20	40	60	80
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (蓝)	TFe (蓝)-1	TFe (蓝)-2	TFe (蓝)-3	TFe (蓝)-4
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (橙)	TFe (橙)-1	TFe (橙)-2	TFe (橙)-3	TFe (橙)-4
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (绿)	TFe (绿)-1	TFe (绿)-2	TFe (绿)-3	TFe (绿)-4
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (黄)	TFe (黄)-1	TFe (黄)-2	TFe (黄)-3	TFe (黄)-4

1.4 性能表征

1) 表面疏水性。

滴水量为 4 μL , 当水滴与试件表面接触 5 s 后读数。在同一样品表面不同部位测量 3 次, 取其平均值, 同一样品测试数量大于 3 个。

2) 表面形貌。

在电流为 18 mA 的真空条件下对木材试样喷金 120 s, 在高真空模式观察样品的表面微观结构。设置扫描电压为 20 kV, 加速电压为 12.5 kV。

3) 化学结构分析。

取 1~2 mg 粉末试样、200 mg 纯 KBr 研细均匀, 置于模具中, 在油压机上压成透明薄片, 将样片放入红外光谱仪中测试, 波数范围为 4 000~400 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

4) 表面色差分析。

使用明基扫描仪扫描彩色超疏水木材表面的颜色, 生成 JPG 格式图像文件, 再使用 Photoshop 软件在图像上随机选取 5 个位置测量颜色, 取平均值, 同一样品测试数量大于 3 个。颜色表征采用国际照明委员会 CIE Lab 表色系统^[26], 3 个色度学参数分别为 L^* (明度)、 a^* (红绿色品指数) 和 b^* (黄蓝色品指数)。涂饰样品的色度学参数平均值记为

L^* 、 a^* 和 b^* , 其与原始基材的差值分别记为 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* 。根据式 1, 计算得到样品色差值 ΔE^* 。

$$\Delta E^* = \left[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

5) 样品超疏水稳定性。

木材表面涂层的稳定性对于实际应用有重要意义, 因此本研究设计、测试了一系列涂饰木材受到摩擦、化学试剂、冷、热和紫外光等外部因素影响后的疏水稳定性。选取 1.3 节中 Fe_2O_3 (红) 制备的木材试样进行测试, 试样数量大于 3 个。

① 机械稳定性: 采用 800 目的 SiC 砂纸作为磨损面, 将木材试样贴住砂纸, 施加 20 000 Pa 的负载压力, 在砂纸上回来推动待测木材, 在砂纸磨损距离每 15 cm 测量一次试样表面的接触角。

② 化学稳定性: 利用 HCl 和 NaOH 调节水溶液 pH 值 (1、3、5、7、9、11、13), 将试样分别在上述溶液中浸泡 30 min, 取出并烘干后测试其接触角。

③ 热稳定性: 将木材试样放置在不同温度 (20、40、60、80 和 100 $^{\circ}\text{C}$) 的鼓风干燥箱中, 或将其放置在装有冰块的烧杯 (0 $^{\circ}\text{C}$) 中, 不接触冰块。每个温度下放置 2 h, 然后测试其接触角。

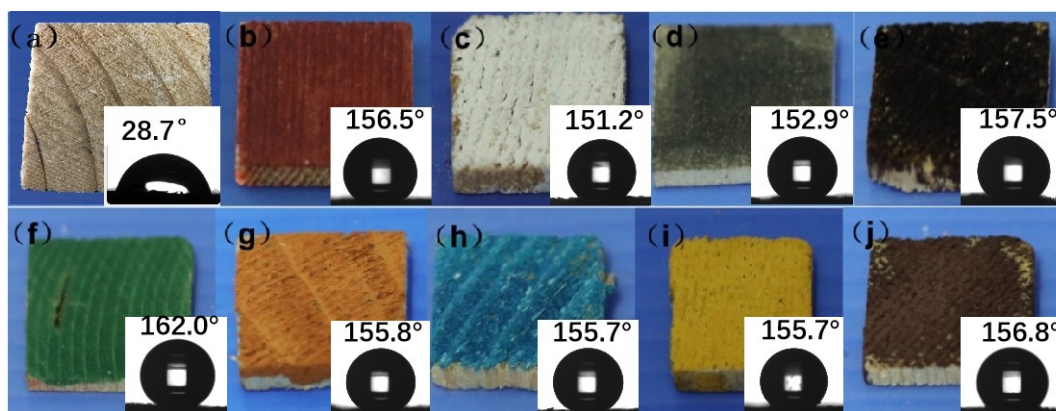
④ 抗紫外光老化能力: 在紫外灯 ($\lambda=365 \text{ nm}$, 300 W) 强光下, 距离样品 6 cm 处进行垂直照射, 接触角测定间隔为 2 h, 连续照射 12 h, 记录接触角变化。

2 结果与分析

2.1 彩色超疏水木材的构建

将不同颜色的金属氧化物颗粒与 PDMS 乳液混合, 通过涂刷、固化等工艺制备得到不同颜色的彩色超疏水木材, 及其对应的接触角检测结果, 如图 1 所示。

未处理木材呈现出杉木天然特有的浅黄色 (图 1a), 接触角为 28.7 $^{\circ}$, 表明木材具有良好的亲水性。图 1b~1j 为不同颜色超疏水木材的宏观形貌, 可以看出, 不同彩色涂料均匀地覆盖在基材的表面, 不同颜色之间的差异肉眼即可分辨。图 1b~1j 试样颜色从左至右依次为红色、白色、灰色、卡其色、绿色、橙色、蓝色、黄色和棕色, 颜色分别与木材表面负载的 Fe_2O_3 、ZnO、 MnO_2 、



注: a 未处理材; b 红色, Fe_2O_3 ; c 白色, ZnO ; d 灰色, MnO_2 ; e 卡其色, CrO_3 ; f 绿色, Fe_2O_3 ; g 橙色, Fe_2O_3 ; h 蓝色, Fe_2O_3 ; i 黄色, Fe_2O_3 ; j 棕色, Fe_2O_3 。

图1 未处理材和彩色超疏水木材的宏观形貌及其接触角

Fig.1 Macro morphology and contact angle of the untreated and superhydrophobic woods

CrO_3 等金属氧化物的颜色一致。

接触角测试结果显示, 9种彩色疏水木材的接触角均大于 150° , 说明均具有优异的超疏水性。进一步表明, 采用本研究探索的涂料配比和涂饰工艺, 可成功制备不同颜色的彩色超疏水木材。

2.2 彩色超疏水木材的色彩调控及分析

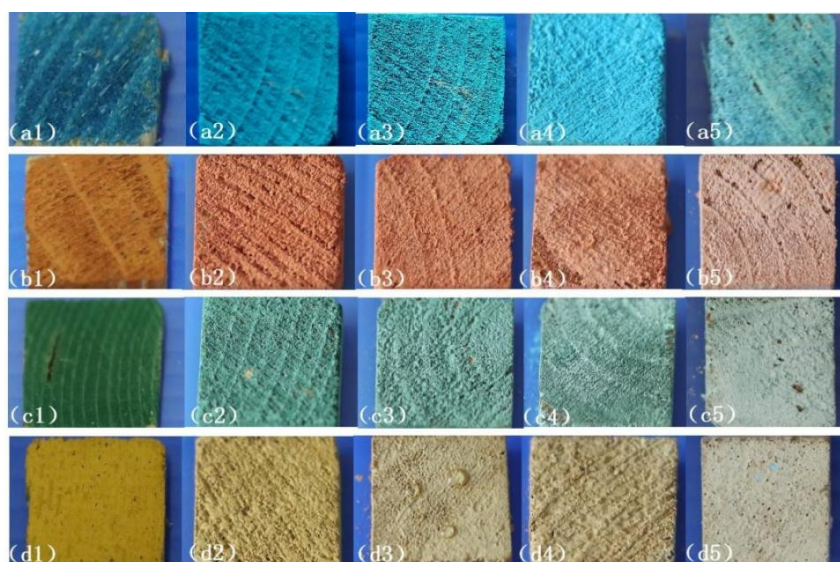
在上述彩色超疏水木材制备的基础上, 通过将两种具有不同颜色的金属氧化物颗粒混合, 从而实现彩色超疏水木材表面涂层的颜色调控。选用蓝、橙、绿、黄4种颜色的 Fe_2O_3 颗粒, 通过加入白色的 TiO_2 金属颗粒并改变其在混合金属颗粒中的质量分数, 以获得具有不同颜色梯度的彩色超疏水木材 (图2)。

图2a为利用 Fe_2O_3 (蓝) 与 TiO_2 混合的涂料制备得到的木材试样, 其颜色整体呈蓝色, 而随着涂料中 TiO_2 的质量分数从0%提升到80%, 其涂饰试样的颜色逐渐变浅。同样, 通过调控涂料中 TiO_2 的质量分数获得的不同颜色 TFe (橙)、TFe (绿)、TFe (黄) 超疏水木材均呈现同样的变化趋势 (图2b~2d)。结果表明, 通过改变超疏水涂料中金属氧化物颗粒的质量分数, 可实现

彩色超疏水木材表面颜色的调控。

为进一步评价彩色超疏水涂料中金属氧化物质量分数变化对彩色超疏水木材表面涂层颜色的影响, 本研究将色彩指标直接量化为色差指标 (ΔE^*), 并用来说定彩色超疏水木材表面涂层颜色的变化。图3为 TFe (蓝)、TFe (橙)、TFe (绿) 和 TFe (黄) 4种超疏水木材的色差值。

样品 TFe (蓝)、TFe (橙)、TFe (绿)、TFe (黄) 未处理材的 L_0^* 、 a_0^* 、 b_0^* 值分别为 22、2、-24; 47、30、30; 29、-14、1; 65、13、44。图3a反映了 TFe 超疏水木材色差值 ΔE^* 随彩色超疏水



注: a1~a5—TFe(蓝); b1~b5—TFe(橙); c1~c5—TFe(绿); d1~d5—TFe(黄)。

图2 TiO_2 不同添加量时四种涂饰木材的宏观形貌

Fig.2 Macro morphology of four kinds of coating wood with different TiO_2 contents

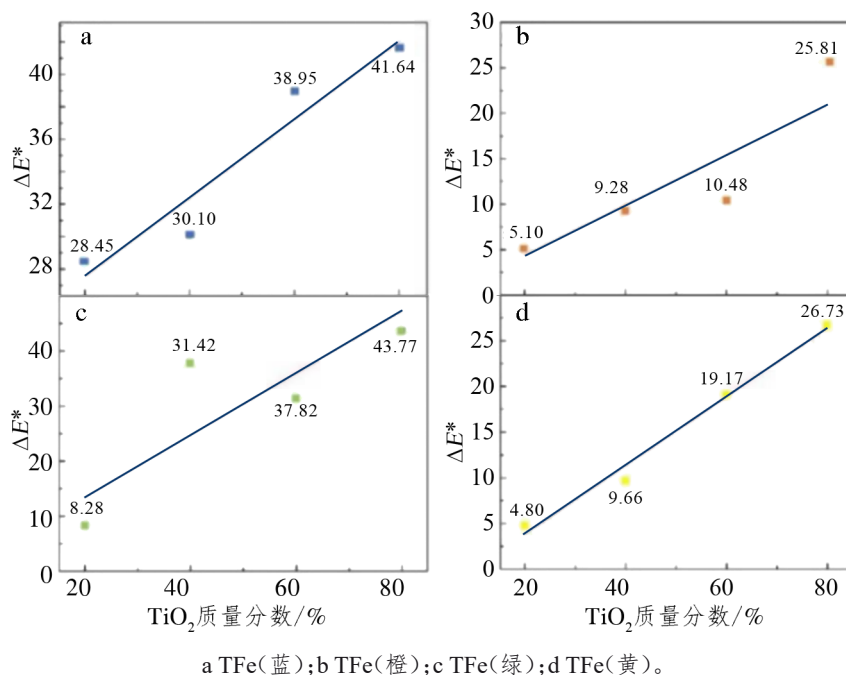


图3 4种涂饰木材的色差 ΔE^* 随 TiO_2 质量分数变化的变化曲线
Fig. 3 Color variation ΔE^* of coated woods with different TiO_2 contents

涂料中 TiO_2 质量分数增加的变化情况,随着 TiO_2 质量分数的增加,TFe(蓝)超疏水木材的色差值 ΔE^* 也随之增大,说明TFe(蓝)超疏水木材表面的颜色可以随着 TiO_2 质量分数的改变而发生变化。当 TiO_2 的质量分数分别为20%、40%、60%和80%时,TFe(蓝)超疏水木材的 ΔE^* 分别为28.45、30.10、38.95和41.64。对上述数据进行拟合发现,TFe(蓝)超疏水木材的 ΔE^* 总体呈直线上升的趋势,说明通过调控彩色超疏水涂料中 TiO_2 的质量分数,可以实现对超疏水木材表面颜色的梯度调控。对TFe(橙)、TFe(绿)和TFe(黄)超疏水木材的色差值 ΔE^* 进行分析,可以得到相似的结论(图3b~3c),即超疏水木材的色差值 ΔE^* 随 TiO_2 质量分数的增加而增大,并且色差值 ΔE^* 总体呈梯度变化趋势。结果表明,通过改

变金属氧化物混合的彩色超疏水涂料中金属氧化物的质量分数,可实现对不同超疏水木材涂层颜色的梯度调控。

2.3 彩色超疏水木材的疏水性能分析

为进一步研究涂料中 TiO_2 的质量分数对彩色超疏水木材疏水性的影响,测试了TFe(蓝)、TFe(橙)、TFe(绿)和TFe(黄)4种超疏水木材的接触角,结果如图4所示。

从接触角测试结果可以看出,这些超疏水木材的接触角均大于 150° 、滚动角均小于 10° ,进一步说明其超疏水性能优异。此外,随着涂料中 TiO_2 质量分数从20%提升到80%,TFe(蓝)、TFe(橙)、TFe(绿)和TFe(黄)4种彩色超疏水木材的接触角基本维持在 $150^\circ \sim 160^\circ$ 之间,差异并不明显。表明,PDMS与2种金属氧化物混合制备的彩色涂料涂覆在木材上,可以成功制备不同颜色的超疏

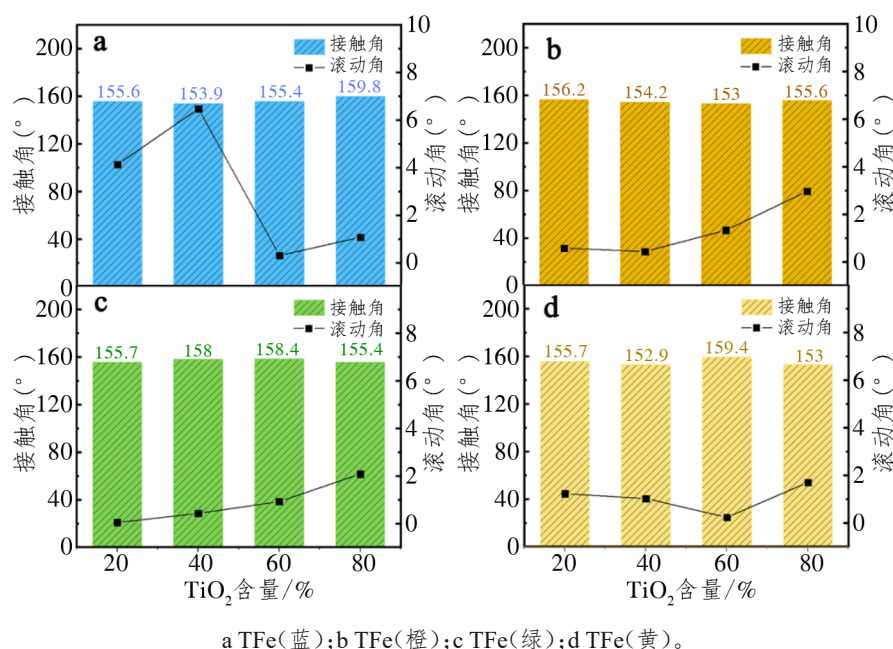


图4 TiO_2 不同添加量时四种涂饰木材(横切面)的接触角

Fig. 4 Contact angles of coated woods (cross section) with four different TiO_2 contents

水木材, 并且 TiO_2 质量分数的改变不会影响彩色超疏水木材的润湿性。

测试对比超疏水木材不同切面(横切面和弦切面)的接触角(表2), 发现超疏水木材弦切面的接触角略小于横切面的, 但所有数值均大于 150° , 说明超疏水木材构建方法可适用于不同的切面。

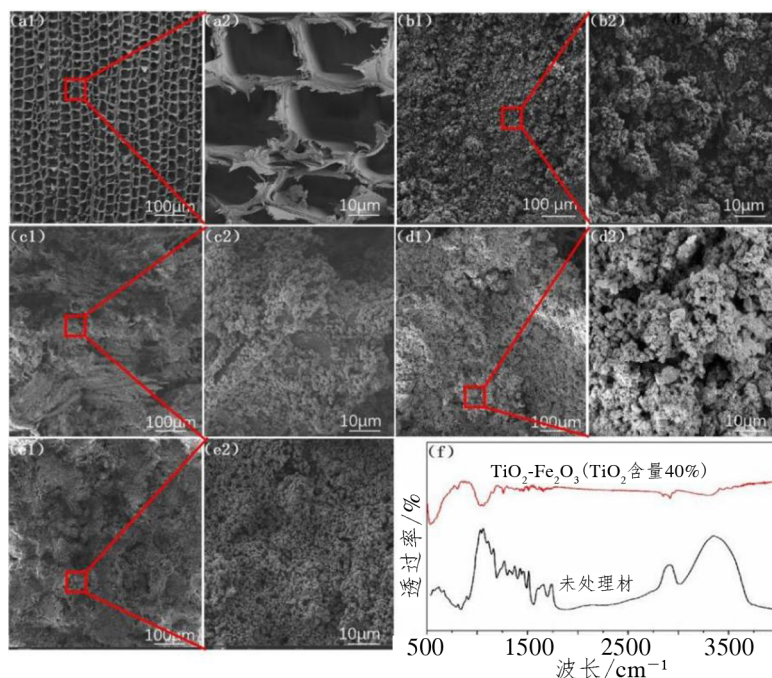
2.4 彩色超疏水木材的表面形貌与化学组成

为进一步研究彩色超疏水木材的构建机理, 利用 SEM、FTIR 以及 EDS 等测试手段对 TiO_2 质量分数为 40% 的 TFe(蓝)、TFe(橙)、TFe(绿) 和 TFe(黄) 4 种彩色超疏水木材的表面形貌及化学成分进行表征, 结果如图 5、6 所示。

通常构建超疏水表面需要满足两个基本条件: 较高的粗糙度和较低的表面能^[27]。图 5a1~5a2 展示了未处理木材表面的微观形貌。木材导管、纤维细胞腔等形成的多孔结构^[28]以及纤维素、半纤维素和木质素表面富含的亲水基团^[27], 使未处理木材表现出优异的亲水性能。图 5b~5e 分别是 TFe(蓝)、TFe(橙)、TFe(绿) 和 TFe(黄) 4 种超疏水木材表面(横切面)的 SEM 图, 发现 TFe 彩色超疏水木材表面覆盖着一层均匀致密的物质, 遮盖了木材的孔隙结构。高放大倍数的 SEM 图显示, 紧密堆积的金属氧化物颗粒使彩色超疏水木材表面呈现出凹凸不平的形貌, 颗粒状的凸起结构类似荷叶表面乳突结构, 极大地提高了木材表面粗糙度, 有利于木材表面超疏水性能的构建。

从图 5f 中可以发现, 未经处理的木材和涂饰后的木材在 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 637\ \text{cm}^{-1}$ 处都出现了吸收峰, 这两处的吸收峰归因于 $-\text{OH}$ 的伸缩振动^[29]。在 $1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 出现的吸收峰归因于木材

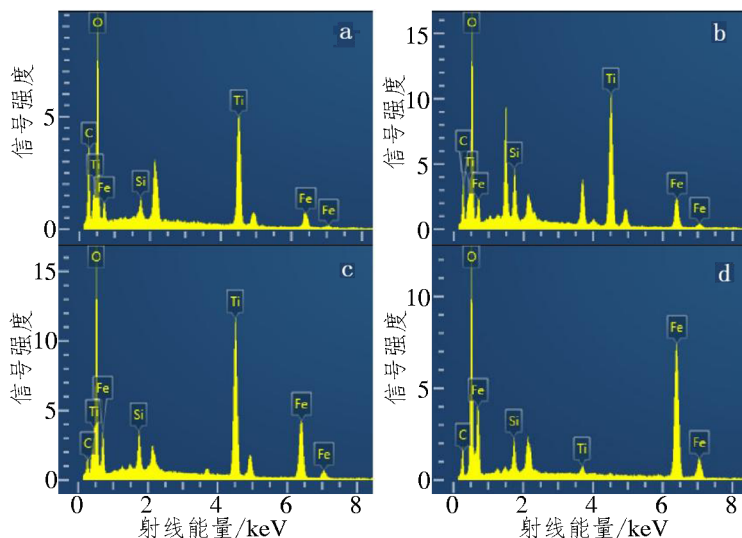
本身的 $-\text{C}-\text{H}$ 键的弯曲振动^[30]。在 $2\ 928\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了特征峰主要归因于 $-\text{CH}_3$ 的不对称伸缩振动, 是因为 PDMS 成功接枝到了木材表面。同时, 涂饰材的红外光谱图在 $750\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了伸缩振动



注: a1~a2 未处理材; b1~b2 为 TFe(蓝); c1~c2 为 TFe(橙); d1~d2 为 TFe(绿); e1~e2 为 TFe(黄); f 为 FTIR 光谱图。

图 5 未处理材与四种涂饰木材(TiO_2 质量分数 40%)的 SEM 图、FTIR 光谱图和 EDS 能谱图

Fig.5 SEM images, FTIR spectra and EDS spectra of untreated and four coated woods at 40% TiO_2 content



a—TFe(蓝); b—TFe(橙); c—TFe(绿); d—TFe(黄)。

图 6 四种涂饰木材在 TiO_2 质量分数为 40% 时的 EDS 能谱图

Fig.6 EDS spectra of four coated wood at 40% TiO_2 content

表2 TiO₂不同添加量时四种涂饰木材切面上的接触角
Tab.2 Contact angles on two sections of coated wood with different TiO₂ contents

TiO ₂ 质量 分数/%	TFE(蓝)		TFE(橙)		TFE(绿)		TFE(黄)	
	横切 面	弦切 面	横切 面	弦切 面	横切 面	弦切 面	横切 面	弦切 面
20	155.6	150.3	156.2	151.7	155.7	153.3	155.7	150.7
40	153.9	150.5	154.2	153.5	152.9	150.3	158.0	153.0
60	155.4	152.8	153.0	153.5	159.4	150.3	158.4	152.0
80	159.8	152.8	155.6	153.1	153	150.5	155.4	153.4

峰, 代表了 Si-C 键的存在, 这进一步说明了 PDMS 在木材表面上成功接枝。

从图6中可以看出, 除了天然木材本身含有的 C、O 元素外, 经彩色超疏水涂料涂覆后的木材中检测出了 Si 元素, 该元素主要来源于 PDMS, 进一步说明 PDMS 已经成功地黏着在木材表面上。同时, 木材表面还出现了 Fe 和 Ti 两种金属元素, 分别来源于 Fe₂O₃ 与 TiO₂, 说明涂饰后的彩色超疏水木材表面成功沉积了金属氧化物颗粒 TiO₂ 和 Fe₂O₃。

2.5 彩色超疏水木材的疏水稳定性分析

彩色超疏水木材的疏水稳定性对于木材的长效利用具有重要影响。彩色超疏水木材的表面涂层受到摩擦、化学试剂、冷、热和紫外光等外部因素影响后的疏水稳定性, 如图7所示。

从图 7a 中可以看出, 随着磨损距离的增长, 彩色超疏水木材表面的接触角有小幅减小, 但即使磨损距离达到 105 cm, 其接触角仍能保持 151.7°, 保持有超疏水特性, 说明其耐磨性优异。结合 SEM、FTIR 等表征测试, 分析彩色超疏水木材具有稳定性的原因可能是 PDMS 将金属氧化物纳米粒子稳定地固着在木材细胞壁表面, 形成微

米/纳米分级仿生荷叶结构, 具有一定厚度的疏水层, 在经过砂纸刮磨后仍能保留粗糙结构, 并且表面的刮痕也有助于构建疏水结构^[32]。

图 7b 显示, 酸、碱性水溶液的腐蚀对木材表面的超疏水性没有造成很大的影响。即使在 pH 值为 1 的强酸性或 pH 值为 13 的强碱性溶液腐蚀后, 其接触角依然高于 150°, 有良好的超疏水性能。

由图 7c 可知, 在 0~100 °C 范围内, 彩色超疏水木材表面的接触角始终保持在 150° 以上, 说明所制备的超疏水木材在极端温度下仍能维持优异的超疏水性能; 与室温 (25 °C) 的表面颜色对比, 即使在 0 °C 和 100 °C 的极端温度环境下, 彩色超疏水木材的表面颜色也未受到影响。

图 7d 显示, 彩色超疏水木材在紫外光下照射 12 h 后的接触角仍维持在 150° 且表面颜色没有发生变化, 说明彩色超疏水木材具有较好的抗紫外光老化能力。

通过上述测试分析发现, 所制备得到的彩色超疏水木材具有优异的机械、化学、冷、热稳定性以及抗紫外光能力, 未来有望应用于高温高湿等室外恶劣环境下。

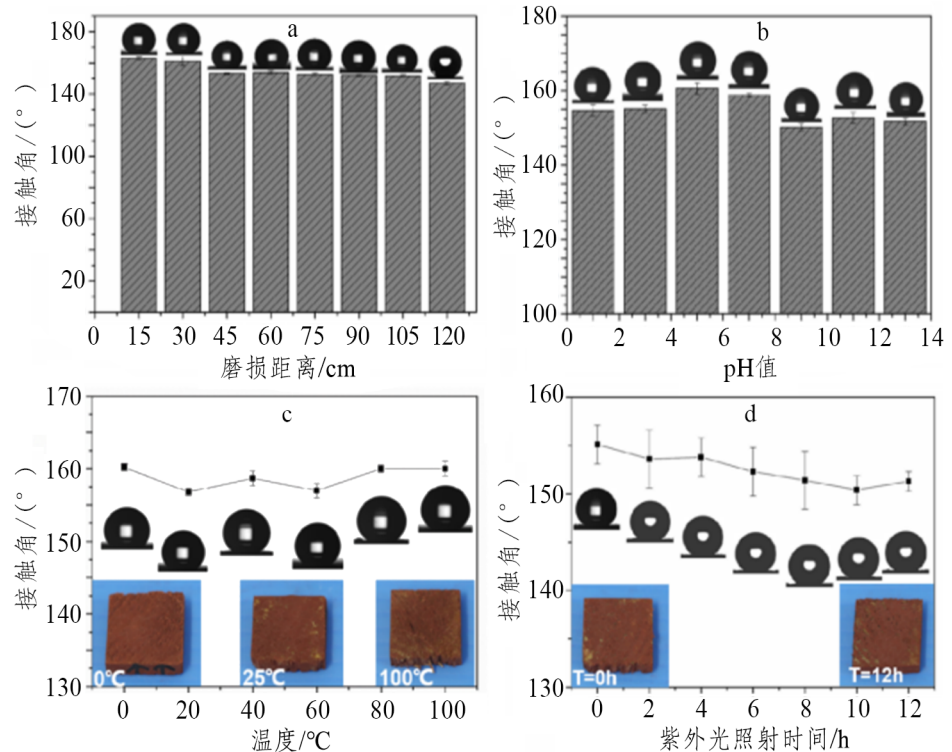


图7 彩色超疏水木材的稳定性
Fig.7 Durability of colored superhydrophobic

2.6 彩色超疏水木材的机理分析

基于上述研究结果,利用彩色超疏水涂料涂覆在木材上构建彩色超疏水木材的机理归纳如下(如图8所示)。

利用PDMS的分散和胶黏作用,将 Fe_2O_3 与 TiO_2 等金属氧化物颗粒牢固地粘附在木材表面,紧密堆积形成了凹凸不平的微纳米粗糙结构,为构建

超疏水表面提供了结构基础。当水滴滴在木材表面时,这种结构有利于捕获足够的空气以防止水滴的润湿^[31];PDMS的硅含量较高,覆盖在木材表面时可有效降低其表面能。在表面粗糙结构和低表面能的共同作用下,实现了彩色超疏水木材的超疏水构建。

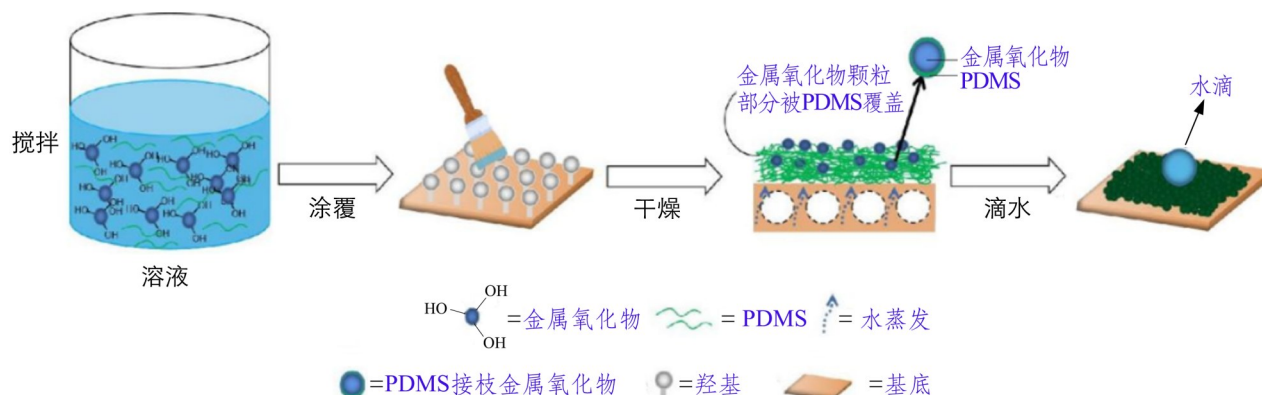


图8 彩色超疏水表面构建机制示意图

Fig.8 Schematic diagram of the construction mechanism of the colored superhydrophobic surface

3 结论

1) 用水为溶剂,通过金属氧化物和PDMS共混,一步涂覆在木材表面构建了具有一定粗糙度的微米/纳米分级仿生荷叶结构,并成功制备了9种彩色超疏水木材,方法简便环保,制备的涂饰杉木木材表面水滴静态接触角均大于 150° 。

2) 通过改变金属氧化物的质量比可以对木材表面涂层颜色实现梯度调控,得到具有不同颜色的彩色超疏水木材。4种TFe彩色超疏水木材的色差值 ΔE^* 均随 TiO_2 质量分数的增加而增大,而不影响彩色超疏水木材的超疏水性能。

3) 所构建的彩色超疏水木材具有优异的机械、化学、冷、热稳定性以及抗紫外光能力,未来有望应用于高温高湿等室外恶劣环境下。

4) 本研究为精准构建彩色超疏水木材提供了一定的理论基础。未来可以进一步提高彩色超疏水木材表面颜色调控的精确度,加强彩色超疏水木材的机械稳定性研究。同时,还可以通过赋予彩色超疏水木材其他的功能性,如阻燃性、导电性等,以进一步拓宽彩色超疏水木材的应用领域。

参考文献:

- [1] 孙庆丰, 杨玉山, 党宝康, 等. 仿生超疏水木材表面微纳结构制备研究进展[J]. 林业工程学报, 2021, 6(2): 1-11.
SUN Q F, YANG Y S, DANG B K, et al. Research progress of the preparation of biomimetic superhydrophobic wood surface micro-nano structures[J]. Journal of Forestry Engineering, 2021, 6(2): 1-11.
- [2] 李国滨, 刘海峰, 李金辉, 等. 超疏水材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2020(12):142-150.
LI G B, LIU H F, LI J H, et al. Progress in research of preparation of superhydrophobic[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020 (12):142-150.
- [3] 王玉峰, 李玉磊, 滕玉红, 等. 涂布法构建纸基绿色牢固超疏水表面[J]. 数字印刷, 2020(6): 69-76.
WANG Y F, LI Y L, TENG Y H, et al. Eco-friendly and robust superhydrophobic surface fabrication on paper substrate by roll coating [J]. Digital Printing, 2020(6): 69-76.
- [4] 鲍艳, 畅菁香. 耐久型超疏水表面的研究进展[J]. 化工进展, 2020, 39(12): 5148-5160.
BAO Y, CHANG J X. Research progress of durable superhydrophobic surface[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(12): 5148-5160.
- [5] 郝盼毅, 吴琳, 黄效华, 等. 绿色无氟超疏水材料研究进展[J]. 山东化工, 2020, 49(19): 66-67.
XI P Y, WU L, HUANG X H, et al. Research progress of green fluorine-free superhydrophobic materials[J]. Shandong Chemical Industry, 2020, 49(19): 66-67.
- [6] 郝李伟, 董如林, 陈智栋, 等. 超疏水仿生氧化锌纳米棒阵列薄膜的合成[J]. 化工新型材料, 2020, 48(11): 69-71, 76.
HAO L W, DONG R L, CHEN Z D, et al. Synthesis of superhydrophobic biomimetic ZnO nanorod array film[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(11): 69-71, 76.

- [7] 鲍恩泉, 陈劲松, 姜凌云, 等. 仿生超疏水表面的制备与应用研究进展[J]. 材料保护, 2020, 53(6): 127-131, 143.
BAO E Q, CHEN J S, JIANG L Y, et al. Preparation, application and research progress of biomimetic superhydrophobic surface[J]. Materials Protection, 2020, 53(6): 127-131, 143.
- [8] 祁元春, 徐光, 韩雪萍. 仿生超疏水表面的制备及应用进展[J]. 周口师范学院学报, 2020, 37(2): 82-85.
QI Y C, XU G, HAN X P. Progress in preparation and application of biomimetic superhydrophobic surface[J]. Journal of Zhoukou Normal University, 2020, 37(2): 82-85.
- [9] 曹颀骥, 王聪, 王丽琴. 仿生超疏水材料及其在文物保护中的应用综述[J]. 材料导报, 2020, 34(3): 184-190.
CAO Y J, WANG C, WANG L Q. A review of bioinspired superhydrophobic materials and their applications in heritage conservation[J]. Materials Reports, 2020, 34(3): 184-190.
- [10] 潘瑞, 钟敏霖. 超快激光制备超疏水超亲水表面及超疏水表面机械耐久性[J]. 科学通报, 2019, 64(12): 1268-1289.
PAN R, ZHONG M L. Fabrication of superwetting surfaces by ultrafast lasers and mechanical durability of superhydrophobic surfaces[J]. Chinese Science Bulletin, 2019, 64(12): 1268-1289.
- [11] 任猛, 李永升, 胡歆, 等. 超疏水纳米复合涂层表面机械稳定性研究进展[J]. 塑料工业, 2019, 47(3): 8-13.
REN M, LI Y S, HU X, et al. Research progress on mechanical stability of super hydrophobic nanocomposite coatings[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(3): 8-13.
- [12] 马国佳, 刘星, 张伟, 等. 超疏水仿生表面制造及其应用[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(6): 1866-1871.
MA G J, LIU X, ZHANG W, et al. Fabrication and application of super-hydrophobic bionic surface[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(6): 1866-1871.
- [13] 叶向东, 蔡东宝, 侯俊文, 等. 超疏水、自清洁涂层对建筑墙体的防护[J]. 复合材料学报, 2018, 35(12): 3271-3279.
YE X D, CAI D B, HOU J W, et al. Superhydrophobic and self-cleaning coating for building wall protection[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(12): 3271-3279.
- [14] 崔日俊, 秦静, 屈钧娥, 等. 彩色超疏水不锈钢表面的制备[J]. 表面技术, 2018, 47(2): 30-35.
CUI R J, QIN J, QU J E, et al. Preparation of super-hydrophobic colored surface on a stainless steel matrix[J]. Surface Technology, 2018, 47(2): 30-35.
- [15] 王成臣, 张靓. 彩色超疏水纳米纤维膜的制备与研究[J]. 中国科技论文, 2017, 12(22): 2607-2611.
WANG C C, ZHANG L. Preparation and characterization of colored superhydrophobic nanofibrous mats[J]. China Sciencepaper, 2017, 12(22): 2607-2611.
- [16] 孙晶, 周强, 任元, 等. 铝基彩色超疏水表面制备[J]. 电加工与模具, 2015(5): 35-37.
SUN J, ZHOU Q, REN Y, et al. Fabrication of color superhydrophobic surfaces on Al substrates[J]. Electromachining & Mould, 2015(5): 35-37.
- [17] 郝全勇, 李杰, 张静, 等. 水性超疏水涂料制备及涂层抗结冰性能研究[C]. 中国化学会高分子学科委员会. 2015年全国高分子学术讨论会报告论文摘要集. 中国化学会高分子学科委员会: 中国化学会, 2015: 215.
- [18] YANG Y S, SHAN L, SHEN H J, et al. Manufacturing of robust superhydrophobic wood surfaces based on PEG-Functionalized SiO₂/PVA/PAA/Fluoropolymer hybrid transparent coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 154: 106186.
- [19] 郭升亮, 田永庆, 韩媛媛, 等. 超疏水材料的研究进展[J]. 化工管理, 2021(4): 80-81.
GUO S L, TIAN Y Q, HAN Y Y, et al. Research progress of superhydrophobic materials[J]. Chemical Enterprise Management, 2021(4): 80-81.
- [20] WANG N, WANG Q, XU S S, et al. Robust superhydrophobic wood surfaces with mechanical durability[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 608: 125624.
- [21] MA T T, LI L P, MEI C T, et al. Construction of sustainable, fireproof and superhydrophobic wood template for efficient oil/water separation[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(9): 5624-5636.
- [22] YI Z D, ZHAO B, LIAO M R, et al. Fabrication of superhydrophobic wood surface by etching polydopamine coating with sodium hydroxide[J]. Coatings, 2020, 10(9): 847.
- [23] LI Y F, CHEN C J, SONG J W, et al. Strong and superhydrophobic wood with aligned cellulose nanofibers as a waterproof structural material[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2020(8): 823-829.
- [24] WANG Y, TANG Z W, LU S C, et al. Superhydrophobic wood grafted by poly(2-(perfluorooctyl)ethyl methacrylate) via ATRP with self-cleaning, abrasion resistance and anti-mold properties[J]. Holzforschung, 2020, 74(8): 799-809.
- [25] LI Y F, CHEN C J, SONG J W, et al. Strong and superhydrophobic wood with aligned cellulose nanofibers as a waterproof structural material[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2020, 38(8): 823-829.
- [26] 王小青, 孟军旺, 程志泳, 等. 木材耐久性超疏水表面构建研究进展[J]. 林业工程学报, 2020, 5(3): 13-20.
WANG X Q, MENG J W, CHENG Z Y, et al. Research progress of durable superhydrophobic wood surface[J]. Journal of Forestry Engineering, 2020, 5(3): 13-20.
- [27] HAN X S, WANG Z X, ZHANG Q Q, et al. A simple and efficient method to fabricate superhydrophobic wood with enhanced mechanical durability[J]. Forests, 2019, 10, 750.
- [28] 杨玉山, 沈华杰, 邱坚. 基于纳米 SiO₂-PDMS 体系的耐磨超疏水木材表面构建与特性评价[J]. 西南林业大学学报(自然科学), 2019, 39(6): 160-166.
YANG Y S, SHEN H J, QIU J. Construction and characteristics of the mechanically robust superhydrophobic wood surface based on SiO₂-PDMS coating[J]. Journal of Southwest Forestry University (Natural Sciences), 2019, 39(6): 160-166.
- [29] BAI X G, SHEN Y Q, TIAN H F, et al. Facile fabrication of superhydrophobic wood slice for effective water-in-oil emulsion separation[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 210: 402-408.
- [30] 朱凯, 秦静, 王海人, 等. 基于微纳米孔洞结构的彩色超疏水不锈钢表面的制备[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(11): 37-41.
ZHU K, QIN J, WANG H Ret al. Preparation of coloured super hydrophobic stainless steel surface based on micro/nano hole structure[J]. Plating & Finishing, 2018(11): 37-41.
- [31] 贾闪闪. 基于气相辅助迁移法的木材超疏水表面稳定性调控与功能化修饰[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2020.
- [32] 侯琳刚. 耐磨超疏水材料的制备及其耐久性能研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2018.

(本文编校 孟凡丹)