

纤维素基材料表面浸润控制技术的研究进展

黄景达¹, 吕少一¹, 王思群^{1, 2}, 傅峰¹, 胡拉¹

(1. 中国林科院木材工业研究所, 北京 100091; 2. 美国田纳西大学可再生碳中心, 美国田纳西 37996)

摘要: 纤维素基材料具有原料来源广泛、可生物降解和优异的生物相容性等特点, 且其本身的粗糙结构对其表面浸润性的改性具有一定的优势。基于浸润性的概念和改性原理, 总结了纤维素基材料在疏水、超疏水和亲水疏油三个改性方向上的表面浸润控制技术, 重点阐述纤维素基材料的表面超疏水改性技术。

关键词: 纤维素基材料; 浸润性; 接触角; 表面自由能; 超疏水性

中图分类号: S781.7; TQ35 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654 (2016) 03-0029-04

Progress on Surface Wettability Control Technology of Cellulose-based Materials

HUANG Jing-da¹, LV Shao-yi¹, WANG Si-qun^{1, 2}, FU Feng¹, HU La¹

(1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China;

2. Center for Renewable Carbon, University of Tennessee, Knoxville 37996, Tennessee, USA)

Abstract: As a green, renewable and biodegradable material, cellulose-based materials have excellent biocompatibility and are a widely available resource. Their rough structures have an advantage for modification of surface wettability. In this paper, the authors reviewed concepts and modification principles of wettability, summarized technologies of controlling surface wettability in hydrophobicity, superhydrophobicity and hydrophilicity-hydrophobicity directions as well as focused on surface superhydrophobicity modification technology of cellulose-based materials.

Key words: Cellulose-based materials; wettability; contact angle; surface free energy; superhydrophobicity

浸润是固体表面上流体间相互置换的过程, 最常见是液体与气体在固体表面上的相互置换。与固体材料表面浸润性密切相关的因素是, 表面粗糙度和表面自由能^[1]。浸润性是固体材料表面非常重要的特征, 在印刷、涂料和胶黏剂等领域有重要意义^[2]。一般来说, 固体表面与水的接触角大于 90° 时, 称之为疏水表面; 小于 90° 时, 称之为亲水表面, 但

也有学者提出以 65° 接触角作为亲水和疏水的界限; 当接触角大于 150° 时, 称之为超疏水表面; 当接触角接近于 0° 时, 称之为超亲水表面^[3]。

基于学者们针对滤纸、植物纤维纺织品、纤维素气凝胶和纤维素膜等纤维素基材料, 进行的大量表面浸润性改性的研究, 笔者分别从疏水改性、超疏水改性和亲水疏油改性三个改性方向, 概述纤维素基材料的表面浸润的控制技术, 并重点阐述应用最为广泛的超疏水改性方法。

1 疏水改性

纤维素表面含有大量羟基, 具有亲水特性^[4], 限制了纤维素基材料的使用范围, 如纤维素气凝胶和

收稿日期: 2015-07-10; 修改日期: 2016-04-08

项目基金: 林业公益性行业科研专项“纳米纤维素绿色制备和高值化应用技术研究”(201504603)。

作者简介: 黄景达(1986—), 男, 中国林科院木材工业研究所博士研究生。

责任作者: 王思群, 男, 美国田纳西大学可再生碳中心教授, 博士生导师。

纤维素滤膜等多孔材料, 容易因吸水导致微孔结构崩塌, 因此, 需要进行疏水改性处理。

液体容易浸润表面自由能大的材料, 而其最外层的元素决定了材料的表面自由能^[1]。对疏水性要求不高的对纤维素基材料, 只需用低能物质对其进行处理, 使疏水基团取代其表面的亲水基团, 即可实现材料的疏水性。常用的低能改性剂有: 硅氧烷类物质、含氟聚合物等^[2]。

在疏水纤维素基材料制备过程中, 可先对纤维素单元进行疏水改性, 再制备疏水材料。如先用甲基三甲氧基硅烷 (Methyltrimethoxysilane, MTMS) 对纳米纤维素 (Cellulose Nanofibrils, CNFs) 进行处理, 使之与 CNFs 上的羟基发生反应, 将疏水基团接枝到 CNFs 上, 然后冷冻干燥, 制得疏水 CNFs 气凝胶^[5]; 也可先制备纤维素基材料, 再进行疏水改性。如先制备纤维素纸片, 再通过气相法, 用有机硅烷进行低能改性, 纸片显示出良好的疏水效果^[6]。

对不同长度烃链的硅烷偶联剂, 其疏水效果亦有区别。有研究表明, 硅烷偶联剂的烃链越长, 其自由能越低^[7]。氟类物质的自由能比较低, 对某些纤维素基材料进行氟化处理后, 不仅显示出疏水性, 还可显示出一定的疏油性^[8]。

2 超疏水改性

有些实际应用中, 只对材料进行疏水改性尚不够, 还需进一步提高水接触角 ($>150^\circ$), 实现超疏水, 以利于扩大材料在防水、自清洁、油水分离等方面的应用。然而, 若在光滑的基材表面只进行低能处理, 水接触角最大也只能达到 125° ^[9]。

根据 Wenzel 理论^[1], 通过增加疏水表面的粗糙结构, 可提高其疏水效果。基材表面要实现超疏水, 必需满足两个条件: 构建一定的表面粗糙结构 (常见为微-纳米分层结构) 和低能物质修饰。

目前, 纤维素基材料表面获得超疏水特性的常用方法有:

浸/喷涂法、溶胶凝胶法、刻蚀法、聚合法、化学气相沉积法、电化学层积法等^[2]。

2.1 浸/喷涂法

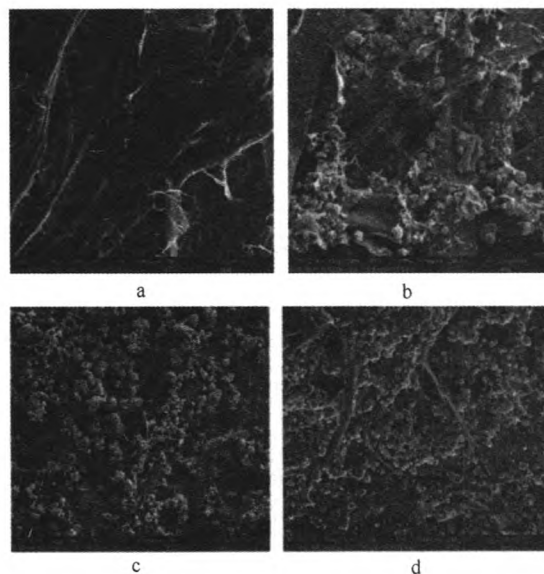
浸/喷涂法操作简单, 对设备要求低, 常用来改性纤维素基材料的浸润性。改性方法:

将基材浸入改性液中, 或者将改性液喷涂并覆盖基材表面, 干燥后得到超疏水涂层。大多数处理液中同时含有微粒和粘合剂, 粘合剂可以增强超疏水涂层与基材表面的附着力。最好选用相容性好、固化后透明的粘合剂, 不会影响基材的外观颜色。

按超疏水改性的步骤, 可分为多步法和一步法。

1) 多步法: 基材表面粗糙结构的构建与表面低能处理分开进行。

如一种超疏水纸的制备, 先将碳酸钙微粒作为填充物与纤维浆料混合, 构建表面粗糙结构, 在成型过程, 碳酸钙粒子还作为染料的一种组分, 然后再用生物质蜡进行低能改性, 最后得到纸张表面的水接触角为 153° ^[9]。经以上步骤的纸片表面形貌变化如图 1 所示^[9]。



a. 处理前; b. 填充碳酸钙微粒后; c. 填充碳酸钙微粒和染色后;
d. 填充碳酸钙微粒、染色和生物质蜡处理后

图 1 纸片的处理前及处理过程的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of paper samples before and after treatment

也有研究者先将纸片浸入 3 mg/mL 浓度的硬脂酰酯纤维 (cellulose stearyl ester, CSE) 溶液进行低能处理, 再将通过纳米沉积法制得的 CSE 纳米粒子, 喷覆到基材表面, 得到材料的超疏水表面^[10]。

2) 一步法: 基材表面粗糙结构的构建和表面低能处理同时完成。

如改性前的棉纤维表面存在大量羟基, 水接触角为 0° 。用二氯甲烷、二环己基碳二亚胺、二甲基

氨基吡啶和硬脂酸混合液,在氩气环境下,对棉纤维织物处理 5h,水接触角可达 151° ,这是因为处理后的棉纤维表面羟基大量减少,且基材本身可提供足够的粗糙度^[11]。

也有研究者简单地将水性分散液(包含 97.5%的水,1.25%的含氟聚合物和 1.25%纳米膨润土)直接喷到纸质基材表面(喷涂量 $>2.4\text{ g/m}^2$),凉干后可得到超疏水表面。这是因为纳米膨润土增加了基材表面粗糙度,而含氟聚合物对基材表面进行了低能改性^[12]。

在一定条件下,改性后的基材表面不仅具有超疏水性,同时也具备超疏油性,即实现超双疏表面。油的种类很多,不同的油类液体表面张力不同,所以大部分材料的超疏油性也是有选择性的,不能做到适用于所有油类。

由于油的表面张力比水低,目前制备超双疏纤维素基材料,大部分采用含氟类物质进行表面低能处理^[13]。如有研究者将基材浸于 1.5%浓度的 SiO_2 溶胶 1 min,再浸于偏二氟乙烯-六氟丙烯/氟硅烷混合液中,然后干燥成膜,得到水接触角为 165° ,豆油接触角为 152° ,且耐久性较好^[14]。

2.2 溶胶凝胶法

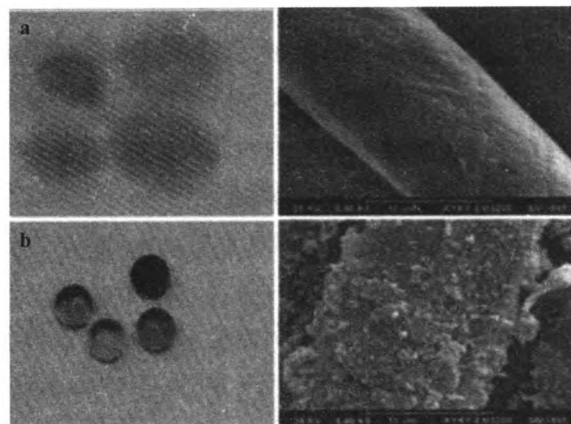
溶胶凝胶法是将基材放入处理液中,处理液中纳米粒子原位生成附于基材表面,构建粗糙结构。该方法成本低、效率高,得到的超疏水层通常是透明的,不影响基材的外观,但其粘附力较差。最常见的是溶胶凝胶生成 SiO_2 纳米粒子。

如将棉纤维织物浸渍于质量比为 1:1 的正硅酸乙酯(tetraethylorthosilicate, TEOS)和正辛基三乙氧基硅烷(octyltriethoxysilane, OTES)混合液中,处理 2 min,在碱性和超声条件下, SiO_2 纳米粒子原位生成附着于基材纤维表面上,构建粗糙结构;同时,OTES 还能进行低表面能修饰。处理前后基材表面浸润性与基材微观形貌对比如图 2 所示^[15],漂洗干燥后的基材表面水接触角达 $152.8\pm 2.6^\circ$ ^[15]。

2.3 聚合法

聚合法是通过聚合反应,在基材表面构建粗糙结构,或也可同时进行低表面能的修饰。

如用硅醇对棉纤维织物处理,纤维表面的氢键作用,使硅醇附到棉纤维表面,与纤维素表面的羟



a. 处理前; b. OTES-TEOS 处理后

图 2 基材处理前后的疏水效果及微观形貌

Fig. 2 Hydrophobic effect and morphology of substrate before /after OTES-TEOS treatment

基缩聚后,在棉纤维素表面形成一个具有纳米尺寸凹凸结构的聚甲基硅倍半氧烷薄层,聚甲基硅倍半氧烷本身是一种低表面能物质,处理后材料表面的水接触角可达到 157° ^[16]。此方法得到的超疏水效果好,但耐磨性差,且超疏水层的厚度和均匀性不易控制。

2.4 化学气相沉积法

化学气相沉积法,是将改性物质加热升华,在气相状态下发生化学反应,直接在基材上结晶成膜,适用于某些不宜进行液相改性的基材,此方法操作简单,但超疏水效果不够稳定。常见于 CNFs 气凝胶的超疏水改性。

如有研究者在制备样品时,直接通过工艺手段控制 polyvinyl alcohol (PVA)/CNFs 复合气凝胶的粗糙结构,然后通过化学气相沉积法,对 PVA/CNFs 复合气凝胶进行硅烷化处理,制得超疏水气凝胶^[17]。

2.5 刻蚀法

刻蚀法是通过刻蚀在基材表面产生粗糙结构,常用等离子刻蚀,得到的粗糙结构比较稳定,生成副产品少,但表面粗糙度构建和低能处理一般不能同时进行。刻蚀时间的长短需严格控制,对粗糙结构的可控性要求高,工艺条件复杂。

如木质纤维/矿质复合纸在成型过程中,由于纤维间的交联已形成一定粗糙度,再通过氧离子刻蚀,进一步加大其粗糙度,然后利用气相沉积对表面进行氟化处理,可得到超疏水表面^[18]。

2.6 电化学层积法

电化学沉积法是利用电荷正负吸引使其带电，然后再用反电荷进行沉积，可较精确控制超疏水层的厚度及其结构组成，且有一定的耐久性。

如在制备超疏水棉纤维纺织物时，可先浸入聚二甲基二烯丙基氯化铵，使其表面带正电，再放入带负电的 SiO_2 纳米溶胶中，正负电作用使 SiO_2 粒子沉积于纤维上，构建粗糙结构，然后用三甲氧基硅烷 (trimethoxysilane) 进行基材硅烷化处理，水接触角能达到 $155 \pm 2^\circ$ [19]。

3 亲水疏油改性

亲水疏油材料可以用于油水分离，除去油中的水分等。但大多数疏油的固体材料表面一般也疏水 [20]，这是固体材料亲水疏油改性的难点。常见的亲水疏油改性是在材料表面附上一层亲水凝胶膜。

如在制备环保的亲水疏油滤纸时，研究者先用柠檬酸对 CNFs 改性，再将滤纸浸入 CNFs/柠檬酸混合液，取出干燥后便在滤纸表面形成一层稳定的 CNFs 凝胶膜，水可以融进此 CNFs 凝胶膜，当水到达饱和状态时，油不能透过，且凝胶膜的表面粗糙结构增强了疏油性，起到油水分离作用（如图 3 所示） [21]。

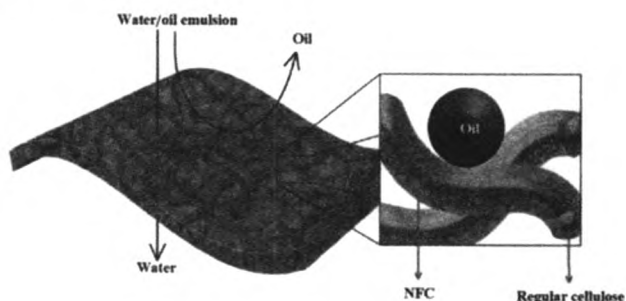


图3 CNFs凝胶膜亲水疏油示意图

Fig. 3 Schematic diagram of CNFs gel membrane about hydrophilicity-hydrophobicity

也有研究者只用三乙氧基硅烷 (triethoxysilane) 对棉纤维纺织物进行硅烷化处理。结果显示，棉纤维纺织物对大多数非极性油类显示出超疏作用，却对水等大部分极性液体有超亲作用。这可能是当极性液体接触基材表面时，由于“相似相溶”原理，为增大与极性液体的接触面积，纤维素分子链会通过氢键获取能量，移动到接触界面进行结构重组，

从而对极性液体形成智能开关 [22]。

利用等离子辅助聚合的方式，可在滤纸和棉纺织物表面形成一层聚丙烯酸膜，然后用阳离子含氟表面活性剂进行改性。结果显示，基材均表现出了亲水疏油性质。不过，由于滤纸与棉纺织物的表面粗糙度不同，因此，滤纸的亲水疏油性能更明显 [23]。

参考文献：

- [1] 江雷, 冯琳. 仿生智能纳米界面材料[M]. 化学工业出版社, 2007.
- [2] Teisala H, Tuominen M, Kuusipalo J. Superhydrophobic coatings on cellulose-based materials: fabrication, properties, and applications[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2014, 1(1).
- [3] 杜晨光, 夏帆, 王树涛, 等. 仿生智能浸润性表面研究的新进展[J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31(3): 421-431.
- [4] 马书荣, 米勤勇, 徐坚, 等. 基于纤维素的气凝胶材料[J]. *化学进展*, 2014, 26(5): 796-809.
- [5] Zhang Z, Sèbe G, Rentsch D, et al. Ultralight weight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(8): 2659-2668.
- [6] Lessing J, Glavan A C, Walker S B, et al. Inkjet printing of conductive inks with high lateral resolution on omniphobic “RF Paper” for paper-based electronics and MEMS[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(27): 4677-4682.
- [7] 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.
- [8] Bongiovanni R, Zeno E, Pollicino A, et al. UV light-induced grafting of fluorinated monomer onto cellulose sheets[J]. *Cellulose*, 2011, 18(1): 117-126.
- [9] Bian P, Dai Y, Qian X, et al. A process of converting cellulosic fibers to a superhydrophobic fiber product by internal and surface applications of calcium carbonate in combination with bio-wax post-treatment[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(95): 52680-52685.
- [10] Geissler A, Loyal F, Biesalski M, et al. Thermo-responsive superhydrophobic paper using nanostructured cellulose stearoyl ester [J]. *Cellulose*, 2014, 21(1): 357-366.
- [11] Lee K, Hwang J, Ahn Y. Fabrication of superhydrophobic surface on a cellulose-based material via chemical modification[J]. *Notes*, 2014, 35(5): 1545.
- [12] Mates J E, Schutzius T M, Bayer I S, et al. Water-Based Superhydrophobic Coatings for Nonwoven and Cellulosic Substrates [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 53(1): 222-227.
- [13] Kota A K, Kwon G, Tuteja A. The design and applications of superomniphobic surfaces[J]. *NPG Asia Materials*, 2014, 6(7): e109.
- [14] Zhou H, Wang H, Niu H, et al. Robust, self-healing superamphiphobic fabrics prepared by two-step coating of fluoro-containing polymer, fluoroalkylsilane, and modified silica nanoparticles[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(13): 1664-1670.
- [15] Yazdanshenas M E, Shateri-Khalilabad M. One-Step synthesis of superhydrophobic coating on cotton fabric by ultrasound irradiation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(36): 12846-12854.

(下转第37页)

性高分子材料复合,或在木质材料中添加有机、无机或金属填料的方式,增加其面密度,改善其物理力学及隔声性能,是今后隔声材料发展的新趋势。

根据振动和噪声的传播途径不同,采用减振降噪材料来处理。在建筑隔声设计中,可采用双层隔声材料来阻断声波传播;在交通工具设计中,主要利用粘弹性高分子阻尼材料和复合阻尼结构,通过减振的方式防止固体声的产生^[23]。

弹性—粘弹性阻尼复合结构在空气声激励作用下,具有很好的隔声性能,结构振动衰减与空气隔声性能有着密切的联系^[24]。

目前对于阻尼复合结构的隔声性能研究,多集中于金属-粘弹性材料阻尼复合结构,且主要用于交通工具减振降噪。使用木质材料与高分子阻尼材料复合,制成适用于室内隔声的新型建材,将具有广泛的应用空间。

参考文献:

- [1] 钟祥璋,建筑吸声材料与隔声材料[M].北京:化学工业出版社,2012:76.
- [2] 柳孝图等,建筑物理[M]第二版,中国建筑工业出版社,2000.
- [3] 刘一星,于海鹏,赵荣军.木质环境学[M].北京:科学出版社,2007:273-274.
- [4] Bucur V. Acoustics of Wood[M]. Heidelberg: Springer Science & Business Media, 2006:25-27.
- [5] 周晓燕,华毓坤,朴雪松,等.定向结构板复合墙体隔声性能的研究[J].林业科技开发,1999,(4):10-12.
- [6] Larm P, Hakala J, Hongisto V. Sound insulation of Finnish building boards[J]. Work Environment Research Report Series 2006, 22.
- [7] Chou C W, Chen C Y, Lai R P, et al. Sound insulation of application for composite wood panel[C]. INTER-NOISE and NOISE-CON Congress and Conference Proceedings, 2014.
- [8] Karlinasari L, Hermawan D, Maddu A, et al. Acoustical properties of particleboards made from betung bamboo (*Dendrocalamus asper*) as building construction material [J]. Bioresources, 2012, 7(4):5700-5709.
- [9] Zhao J, Wang X M, Chang J M, et al. Sound insulation property of wood-waste tire rubber composite[J]. Composites Science & Technology, 2010, 70(14):2033-2038.
- [10] López J P, El Mansouri N, Alba Fernández J, et al. Acoustic properties of polypropylene composites reinforced with stone groundwood[J]. Bioresources, 2012, 7(4):4586-4599.
- [11] Li P, Kim B J, Wang Q, et al. Experimental and numerical analysis of the sound insulation property of wood plastic composites (WPCs) filled with precipitated CaCO_3 [J]. Holzforschung, 2013, 67(3): 301-306.
- [12] Kim B J, Huang R, Xu X, et al. Sound transmission properties of mineral-filled high-density polyethylene (HDPE) and wood-HDPE composites[J]. Bioresources, 2015, 10(1):510-526.
- [13] Liang J, Li R, Tjong S. Effects of glass bead content and surface treatment on viscoelasticity of filled polypropylene/elastomer hybrid composites[J]. Polymer International, 1999, 48(11):1068-1072.
- [14] 梁基照,蒋兴华.聚合物基复合材料隔声性能的研究[J].工程塑料应用,2003,31(8):45-47.
- [15] Basten T G H. Damping of double wall panels including a viscothermal air layer[C]. 4th European Conference on Noise Control EURONOISE, 2001.
- [16] 周海滨.木结构墙体隔声和楼板减振设计方法研究[D].中国林业科学研究院,2006.
- [17] Quirt J D, Nightingale T R T, Halliwell R E. Dealing with flanking transmission in wood-Framed construction[J]. Canadian Acoustics, 2003, 31(3):52-53.
- [18] Hongisto V, Keranen J, Lindgren M. Sound insulation of doors-Part 2: Comparison between measurement results and predictions[J]. Journal of Sound and Vibration, 2000, 230(1):149-170.
- [19] 蔡阳生,赵越喆,吴硕贤.声强测量隔声技术及其在绿色建筑评价中的应用[J].南方建筑,2015,(2):43-46.
- [20] 高黎,王正,常亮.预制竹木组合墙体的保温与隔声性能[J].木材工业,2010,24(1):26-28.
- [21] 周统建,王志强,徐才峰,等.银杏木空心刨花板复合墙体隔声性能[J].林产工业,2012,39(6):11-13.
- [22] Matias Remes. Sound insulation of wooden double-leaf partitions[D]. Helsinki University of Technology, 2009.
- [23] 谭亮红.阻尼材料和隔声材料的开发及应用研究[D].中南大学,2013.
- [24] 郑辉,陈端石.阻尼复合板的隔声性能研究[J].应用声学,1996,15(2):1-6.

(责任编辑 姜征、劳万里)

(上接第32页)

- [16] Li S, Zhang S, Wang X. Fabrication of superhydrophobic cellulose-based materials through a solution-immersion process[J]. Langmuir, 2008, 24(10): 5585-5590.
- [17] Zheng Q, Cai Z, Gong S. Green synthesis of polyvinyl alcohol (PVA)-cellulose nanofibril (CNF) hybrid aerogels and their use as superabsorbents[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(9): 3110-3118.
- [18] Mirvakili M N, Hatzikiriakos S G, Englezos P. Superhydrophobic lignocellulosic wood fiber/mineral networks[J]. ACS applied materials & interfaces, 2013, 5(18): 9057-9066.
- [19] Zhang M, Wang S, Wang C, et al. A facile method to fabricate superhydrophobic cotton fabrics[J]. Applied Surface Science, 2012, 261: 561-566.
- [20] Kota A K, Kwon G, Choi W, et al. Hygro-responsive membranes for effective oil-water separation[J]. Nature Communications, 2012, 3: 1025.
- [21] Rohrbach K, Li Y, Zhu H, et al. A cellulose based hydrophilic, oleophobic hydrated filter for water/oil separation[J]. Chem Commun, 2014, 50(87): 13296-13299.
- [22] Pan S, Guo R, Xu W. Durable superoleophobic fabric surfaces with counterintuitive superwettability for polar solvents[J]. AIChE Journal, 2014, 60(8): 2752-2756.
- [23] Molina R, Gómez M, Kan C W, et al. Hydrophilic-oleophobic coatings on cellulosic materials by plasma assisted polymerization in liquid phase and fluorosurfactant complexation[J]. Cellulose, 2014, 21(1): 729-739.

(责任编辑 姜征)