

纳米羟基磷灰石的微观形貌对木材表面超疏水层性能及稳定性的影响

苏嘉贇 罗丽娟 沈杨裕 余雁 杨日龙

Effect of nano-hydroxyapatite micromorphology on the properties and stability of superhydrophobic layers of wood

SU Jiayun, LUO Lijuan, SHEN Yangyu, YU Yan, YANG Rilong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240722.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

甲基硅酸钠刻蚀聚多巴胺涂层构建超疏水木材及表征

Fabrication and characterization of superhydrophobic wood by etching polydopamine coating with sodium methylsilicate

复合材料学报. 2021, 38(9): 3035–3043 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201210.005>

四[β -(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯对汉麻秆粉/聚乳酸木塑复合材料力学及热稳定性的影响

Effect of pentaerythritol tetrakis[3-(3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate] on mechanical properties and thermal stability of hemp straw powder/polylactic acid wood-plastic composite

复合材料学报. 2023, 40(7): 4139–4148 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221013.001>

改性剂对纳米片状羟基磷灰石/聚乳酸复合材料性能的影响

Effect of modifier on properties of nano-platelet hydroxyapatite/polylactic acid composites

复合材料学报. 2021, 38(3): 749–760 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201028.001>

多功能 CeO_2 /纤维素纳米纤维复合超疏水涂层的制备与性能

Fabrication and properties of multifunctional CeO_2 /cellulose nanofibers composite superhydrophobic coating

复合材料学报. 2023, 40(5): 3002–3017 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220622.002>

聚对苯二甲酸乙二醇酯滤料超疏水表面的制备及性能

Preparation and properties of polyethylene terephthalate filter material with superhydrophobic surface

复合材料学报. 2020, 37(12): 3017–3025 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200421.003>

木材表面初始损伤对CFRP-木材界面粘结性能的影响

Effects of preexisting surface damage on bonding performance at CFRP-wood interfaces

复合材料学报. 2023, 40(8): 4720–4732 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221014.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

纳米羟基磷灰石的微观形貌对木材表面超疏水层性能及稳定性的影响



分享本文

苏嘉赞, 罗丽娟, 沈杨裕, 余雁, 杨日龙*

(福建农林大学 材料工程学院, 福州 350002)

摘要: 对木材表面进行超疏水改性是降低木材干缩湿胀, 延长木制品使用寿命的一种有效手段, 但木材表面超疏水改性的实际应用受限于涂层较差的稳定性。木材表面超疏水层中无机纳米粒子的微观形貌是影响其稳定性的重要因素, 然而鲜有文章对此进行系统探讨。本文以纳米球、纳米棒及纳米线 3 种形貌的羟基磷灰石为原料, 通过与聚二甲基硅氧烷复合并喷涂到木材表面的方法对木材表面进行超疏水改性, 通过砂纸磨损、胶带剥离及化学腐蚀等破坏涂层的方法来探究羟基磷灰石的形貌对木材表面超疏水层稳定性的影响规律。结果表明, 由于羟基磷灰石纳米球有着更小的长径比及尺寸, 可更有效地进入到木材的细胞壁及细胞腔中, 因而由羟基磷灰石纳米球制备而成的木材超疏水层具有更优异的疏水性及稳定性, 在砂纸磨损和胶带剥离循环 15 次后, 仍能保持超疏水性。这些研究结果可为高性能且长效稳定木材超疏水涂层的研制提供理论基础。

关键词: 木材; 超疏水改性; 羟基磷灰石; 微观形貌; 稳定性

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)04-2162-12

Effect of nano-hydroxyapatite micromorphology on the properties and stability of superhydrophobic layers of wood

SU Jiayun, LUO Lijuan, SHEN Yangyu, YU Yan, YANG Rilong*

(College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Superhydrophobic modification of wood surfaces can effectively limit the shrinkage and swelling of wood, thereby extending the service life of wood products. However, the practical application of superhydrophobic modification of wood surfaces is limited due to the poor stability of the superhydrophobic coating. The stability of the superhydrophobic coating is affected by the microscopic morphology of inorganic nanoparticles in the wood superhydrophobic layer. However, few research has systematically discussed this issue. In this paper, three types of hydroxyapatite nanomaterials (nanospheres, nanorods and nanowires) were used as raw materials for the superhydrophobic modification of wood surfaces by compounding with polydimethylsiloxane and spraying onto the wood surface. The effect of hydroxyapatite morphology on the stability of the superhydrophobic layer on wood was investigated through sandpaper wear, tape stripping, and chemical corrosion tests. The results demonstrate that hydroxyapatite nanospheres with smaller aspect ratios and sizes can efficiently penetrate the cellular walls and cavities of wood. As a result, the superhydrophobic layer prepared from these nanospheres exhibits better hydrophobicity and stability, and the obtained coatings can maintain superhydrophobicity after 15 cycles of sandpaper wearing and tape peeling. These findings provide a theoretical foundation for the development of high-performance and stable wood superhydrophobic coatings.

Keywords: wood; superhydrophobic modification; hydroxyapatite; microscopic morphology; stability

收稿日期: 2024-05-16; 修回日期: 2024-06-30; 录用日期: 2024-07-05; 网络首发时间: 2024-07-22 15:51:33

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240722.001>

基金项目: 国家自然科学基金(22305039); 福建省自然科学基金项目(2021J05027)

National Natural Science Foundation of China (22305039); Natural Science Foundation of Fujian Province (2021J05027)

通信作者: 杨日龙, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为木质功能材料 E-mail: rilongyang@foxmail.com

引用格式: 苏嘉赞, 罗丽娟, 沈杨裕, 等. 纳米羟基磷灰石的微观形貌对木材表面超疏水层性能及稳定性的影响 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(4): 2162-2173.
SU Jiayun, LUO Lijuan, SHEN Yangyu, et al. Effect of nano-hydroxyapatite micromorphology on the properties and stability of superhydrophobic layers of wood[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(4): 2162-2173(in Chinese).

木材是世界上最丰富的天然可再生材料之一,具有机械强度高、可降解等优点,因而被广泛应用于家具和建筑等领域^[1-2]。但由于木材的亲水性与多孔结构,使其易受环境中水分的影响而产生干缩湿胀或变形开裂,严重影响木制品的使用寿命^[3]。对木材表面进行超疏水改性处理(静态水接触角大于150°且滚动角小于10°),阻止木材与水分接触,是避免上述问题并提高木制品尺寸稳定性的一种有效手段^[4-6]。

低表面自由能及多尺度的粗糙结构是构建木材表面超疏水层的两大基本要素^[7-8]。低表面能改性在技术上较易实现,因而多尺度粗糙结构的构筑是木材表面超疏水改性的研究重点。目前,木材表面粗糙结构主要是通过引入不同形貌的无机纳米颗粒,在木材表面形成高粗糙度结构来实现,这些纳米颗粒通过物理或化学作用吸附在木材表面的细胞上,并形成稳定的微纳结构。诸如SiO₂、ZnO和TiO₂等无机纳米材料已被广泛应用于木材表面超疏水层的构筑^[9-11]。例如,王成毓团队^[12]采用溶胶-凝胶法在木材表面引入SiO₂,通过SiO₂纳米球之间的相互叠加堆垛在木材表面形成纳米级的分层结构,随后沉积全氟辛基三乙氧基硅烷,得到水接触角高达164°的超疏水木材。Kong等^[13]以聚二酰苯纳米管和SiO₂纳米颗粒为原料制备复合溶液,将溶液喷涂在木材上,成功构筑出水接触角可达157°的超疏水涂层。聚二酰苯纳米管和SiO₂纳米颗粒在木材表面形成具有高粗糙度的网格结构,在增加疏水性能的同时,还可保护涂层免受外力冲击和化学腐蚀;此外,由于木材涂层中存在着工业石蜡,具有良好的热稳定性,改性后的木材还可作为一种储热材料,其比热容可达119.6 J/g,具有优异的热循环可靠性、长期耐久性和良好的热调节性。Tan等^[14]采用水热法和真空浸渍法在木材表面原位生成ZnO纳米棒,这些纳米棒交替生长,在木材表面形成花瓣状的结构,提供了高粗糙度,再经由长链烷基修饰后,成功在木材表面构筑出超疏水涂层。虽然木材表面超疏水改性已被证明可起到保护屏障作用,降低水分变化导致的木材干缩湿胀及变形开裂,但木材表面超疏水层较差的稳定性严重制约着木材表面超疏水改性的实际推广应用^[15-17]。在实际应用过程中,木材表面超疏水层不可避免地会受到挤压或磨损,导致微纳粗糙结构被破坏,造成木材表面超疏水层失效。大部分木材表面的微纳粗糙结

构是由无机纳米材料组装堆叠形成,无机纳米材料本身的尺寸及微观形貌无疑会对木材超疏水层的性能及稳定性产生影响。部分文献探究了颗粒尺寸对于木材表面超疏水层性能及稳定性的影响^[18-19],但鲜有研究对无机纳米颗粒的微观形貌与木材表面超疏水层间的构效关系进行系统探讨。

羟基磷灰石(HAP, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)是人体和动物骨骼及牙齿中的主要无机成分。由于其制备简便、生物相容性优异且可生物降解等特点,纳米HAP材料常被用于制备超疏水涂层,Chen等^[20]采用水热合成法在纸上原位生成HAP,并构筑出水接触角可达155.7°的超疏水层,可应用于油水分离领域;Li等^[21]采用水热法在镁合金上构筑出基于HAP的超疏水涂层,有着良好的耐腐蚀性和抑菌性。此外,不同形貌的纳米HAP材料易于制备,如纳米球、纳米棒及纳米线等形貌的纳米HAP已多有报道^[22-25]。为探究无机纳米材料形貌对于木材超疏水层性能及稳定性的影响,本研究使用简单的喷涂法,以纳米球、纳米棒及纳米线这3种不同形貌的HAP为原料,将其与聚二甲基硅氧烷(PDMS)复合后喷涂在木材表面,在木材表面构筑超疏水涂层,系统表征改性后的木材表面形貌、粗糙度及表面润湿性变化,研究纳米HAP的形貌对木材表面粗糙度和疏水性能的影响,并采用物理磨损和化学腐蚀的方式探究纳米HAP的形貌对木材表面涂层稳定性的影响规律,为高稳定性木材超疏水表面的构建提供理论基础。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

(1) 试材: 选自25~30年生杉木边材。试样尺寸为20 mm(长)×20 mm(宽)×5 mm(高),试验前使用28~40 μm砂纸打磨。测试面为木材的横切面。

(2) 试剂: 油酸、氢氧化钠、磷酸二氢钠、十二水磷酸氢二钠、磷酸氢二铵,购于上海阿拉丁生化科技有限公司;四水合硝酸钙,购于西陇科学有限公司;甲醇、氨水、乙醇、乙酸乙酯,购于国药集团化学试剂有限公司;氯化钙,购于上海麦克林生化科技有限公司;聚二甲基硅氧烷预聚体(PDMS)及固化剂,购于陶氏化学公司。以上试剂皆为分析纯,去离子水为实验室制备。

1.2 实验方法

1.2.1 羟基磷灰石纳米线(W-HAP)的制备

采用油酸钙前驱体合成法制备羟基磷灰石纳

米线。将 187.2 g 油酸、90 g 甲醇和 270 g 去离子水混合，并在室温下搅拌 30 min。随后，往上述混合溶液中加入 300 mL (1.75 mol/L) 氢氧化钠溶液，继续搅拌 30 min。依次缓慢加入 240 mL (0.25 mol/L) 氯化钙溶液和 360 mL (36.6 mol/L) 磷酸二氢钠溶液，并搅拌 10 min。将混合溶液转入带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中，随后放置在 180℃ 的烘箱 (BPG-9156B, 上海一恒科技仪器有限公司) 中加热 24 h。最后，产物用乙醇洗涤并干燥^[20]。

1.2.2 羟基磷灰石纳米棒 (R-HAP) 的制备

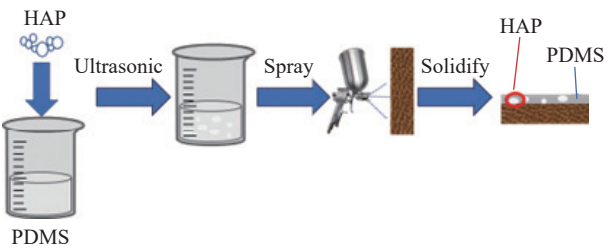
在室温条件下，将 200 mL (0.12 mol/L) 十二水磷酸氢二钠滴加到 500 mL (0.08 mol/L) 的氯化钙溶液中，搅拌并加入 1 mol/L 的氢氧化钠溶液使 pH 值保持在 11。随后，将混合溶液转移至 70℃ 的水浴锅中加热并搅拌 10 h。反应结束后，离心分离产物，并用去离子水和乙醇交替洗涤后干燥^[25]。

1.2.3 羟基磷灰石纳米球 (S-HAP) 的制备

配制 100 mL (0.5 mol/L) 四水合硝酸钙溶液，并加入氨水保持溶液 pH > 10。随后，向上述溶液中加入 100 mL (0.5 mol/L) 磷酸氢二铵溶液，搅拌 4 h 后放入 40℃ 的烘箱中加热 12 h。反应结束后，产物用去离子水和乙醇交替洗涤后干燥^[22]。

1.2.4 木材表面超疏水层的构筑

木材表面超疏水层的制备过程如图 1 所示。称取 0.08 g 不同形貌的 HAP 加入到 40 g 乙酸乙酯中，随后加入 0.8 g 聚二甲基硅氧烷预聚体及 0.08 g 固化剂，并超声分散 30 min，制备成复合悬浮液。将砂纸打磨后的木材横切面朝上，放置在平面上，在距木材 30~50 cm 处，使用喷枪将制备好的复合悬浮液均匀喷涂在木材表面。最后，放入 80℃ 的烘箱中 1 h，使木材表面涂层充分固化。



HAP—Hydroxyapatite; PDMS—Polydimethylsiloxane

图 1 木材表面超疏水层的制备示意图

Fig. 1 Schematic of the preparation of superhydrophobic coating on wood surface

1.3 结构表征及性能测试

采用场发射扫描电镜 (SEM, SU8010, 日本日立公司) 观察 W-HAP、R-HAP、S-HAP 以及修饰相应超疏水层后木材表面的微观形貌。采用光学轮廓仪 (Contour GT-K 3D, 德国 Bruker 公司) 表征由不同形貌 HAP 制备的超疏水层的表面粗糙度。采用 X 射线衍射仪 (XRD, Ultima IV, 日本理学公司) 对不同形貌的 HAP 进行物相分析。采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Spectrum 3, 美国 PerkinElmer 公司) 对木材表面涂层的官能团进行分析。使用接触角测定仪 (HK-SPCA-1, 北京哈科公司) 测定修饰不同超疏水层后木材的静态水接触角。静态接触角测试过程中，将木材涂层面朝上放置于载物台上，并将 3~5 μL 的水滴滴在表面，5 s 后使用接触角测定仪记录木材表面的静态水接触角图像，并计算静态水接触角。每组实验设置 5 个样品，取其平均值。

耐磨损性能测试：将木材涂层面朝下放置于 10~14 μm 的砂纸上，并将 50 g 的砝码置于木材上。推动木材在砂纸表面移动，垂直移动 5 cm，再水平移动 5 cm，记为 1 次磨损循环，每间隔 5 次磨损循环使用接触角测定仪测量木材磨损表面的静态水接触角。

抗剥离性能测试：使用 3M 胶带粘到木材涂层面上。粘牢后，取胶带的一角撕开，记为 1 次剥离循环，每间隔 5 次使用接触角测定仪测定木材涂层面的水接触角变化。

化学稳定性测试：制备 pH=1 的盐酸溶液、pH=13 的氢氧化钠溶液和 3.5wt% 的氯化钠溶液，吸取相应溶液并滴落在木材涂层面上，使用接触角测定仪记录木材涂层面的水接触角变化情况。

高湿度条件的稳定性测试：将样品置于温度为 (20±2)℃，湿度为 70% 的恒温恒湿箱 (LHS-250HC-II, 上海一恒科技仪器有限公司) 中，每隔 3 天取出，并使用接触角测定仪记录木材涂层面的水接触角变化情况。

静态接触角变化率根据下式计算：

$$\alpha = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1} \times 100\% \tag{1}$$

其中：α 为变化率；θ₁ 为相应测试前木材涂层面改性后的水接触角；θ₂ 为木材涂层面分别经过砂纸磨损 30 次、胶带剥离 20 次、强酸强碱盐溶液处理 600 s 及放入恒温恒湿箱 9 d 后的静态水接触角。

2 结果与讨论

2.1 羟基磷灰石的化学组成与微观形貌

图 2 为羟基磷灰石纳米线 (W-HAP)、纳米棒 (R-HAP) 及纳米球 (S-HAP) 的微观形貌。3 种羟基磷灰石纳米材料的微观形貌差异巨大。纳米线有着最高的长径比，其直径约为 10 nm，而长度可达 10 μm 以上。纳米棒和纳米球的直径和长度都只有十几纳米，两者长径比较小。三者微观形貌上的差异会造成 HAP 纳米材料组装堆叠方式以及

表面粗糙度的变化，从而影响木材表面超疏水层的性能及稳定性。以不同形貌的纳米羟基磷灰石为原料，将其与 PDMS 复合并分散在乙酸乙酯中，制备复合悬浮液。随后，将复合悬浮液喷涂到砂纸打磨后的木材横切面上。将以 W-HAP、R-HAP 和 S-HAP 为原料制备的超疏水木材样品分别记为 W-P-W、R-P-W 及 S-P-W，仅利用 PDMS 表面改性的木材对照样记为 P-W，天然木材记为 N-W，具体见表 1。

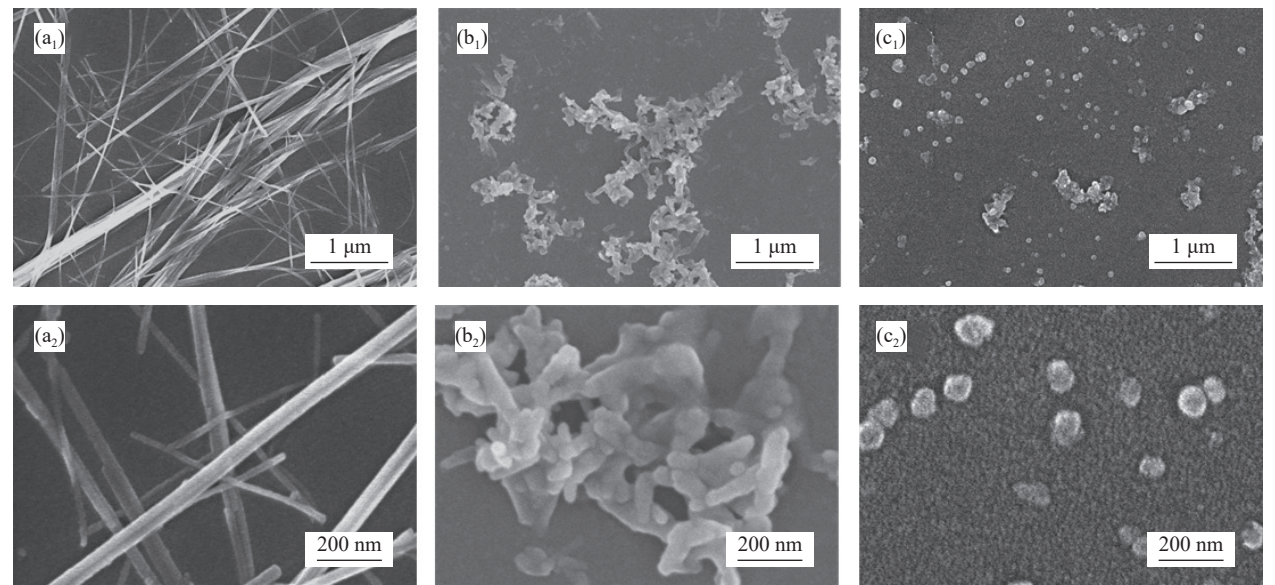


图 2 3 种羟基磷灰石纳米材料的微观形貌：((a₁), (a₂)) 羟基磷灰石纳米线 (W-HAP)；((b₁), (b₂)) 羟基磷灰石纳米棒 (R-HAP)；((c₁), (c₂)) 羟基磷灰石纳米球 (S-HAP)

Fig. 2 Microstructure of three kinds of hydroxyapatite materials: ((a₁), (a₂)) Hydroxyapatite nanowires (W-HAP); ((b₁), (b₂)) Hydroxyapatite nanorods (R-HAP); ((c₁), (c₂)) Hydroxyapatite nanospheres (S-HAP)

表 1 不同样品的名称缩写	
Table 1 Abbreviations of the name of different samples	
Abbreviation	Sample
W-P-W	Hydroxyapatite nanowire
R-P-W	Hydroxyapatite nanorod
S-P-W	Hydroxyapatite nanosphere
P-W	Without hydroxyapatite
N-W	Natural wood

使用 X 射线衍射仪表征 3 种羟基磷灰石的物相结构，结果如图 3(a) 所示。W-HAP、R-HAP 及 S-HAP 的 XRD 图谱在 2θ=25.9°、31.8°及 32.9°处均出现明显的特征峰，分别对应 HAP 的 (002)、(211) 及 (300) 晶面，与 HAP 的标准卡片数据相符 (JCPDS No.09-0432)^[26]。这表明三者为形貌不同的羟基磷灰石，表明下文中木材表面涂层性能的差异只与 HAP 的形貌有关。相应样品的 FTIR 图谱

如图 3(b) 所示，与天然木材相比，P-W、W-P-W、R-P-W 及 S-P-W 的 FTIR 图谱在 680~713 cm⁻¹ 处均出现新的吸收峰，该吸收峰是由 Si—O 键的振动产生，证明 PDMS 被成功修饰到相应木材的表面^[16]。含 HAP 的 W-P-W、R-P-W 及 S-P-W 样品在 1 217~1 247 cm⁻¹ 处均出现了新的吸收峰，这是由磷酸根基团中 P—O 键的伸缩振动产生，证明 HAP 成功附着于木材表面^[27]。

2.2 修饰不同表面涂层前后木材样品的表面润湿性及粗糙度

修饰不同表面涂层前后木材样品的外观如图 4(a) 所示，表面修饰相应涂层后木材表面的外观与天然木材相比并无明显变化，表明修饰的疏水层不会对木材的外观产生显著影响。利用接触角测定仪对修饰相应涂层后木材的表面润湿性进

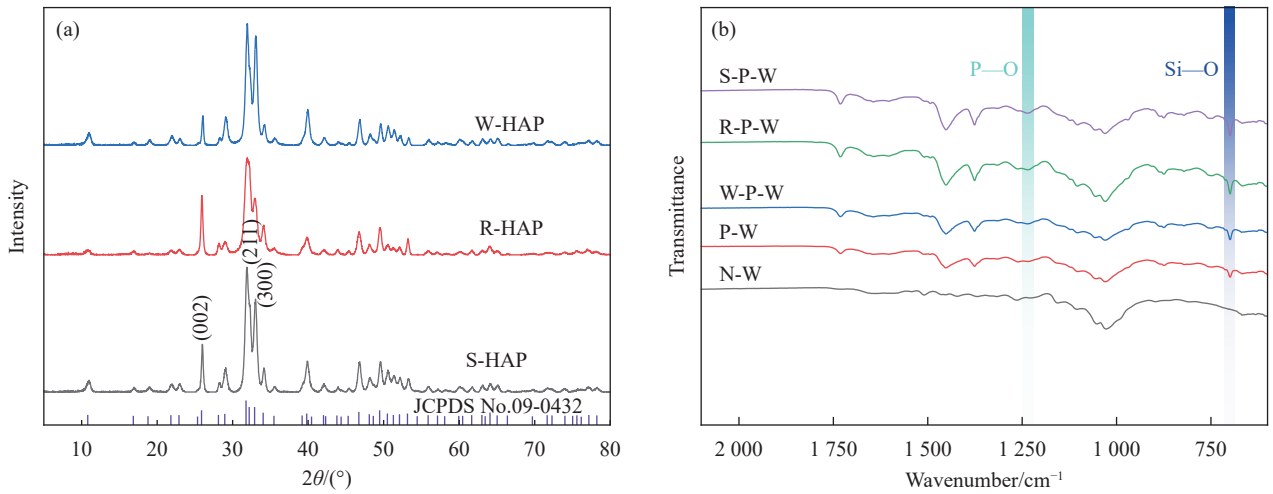


图3 (a) 不同形貌 HAP 的 XRD 图谱; (b) 修饰不同疏水层后木材样品的 FTIR 图谱

Fig. 3 (a) XRD patterns of HAP materials with different morphologies; (b) FTIR spectra of natural wood and different samples after modified with different hydrophobic coatings

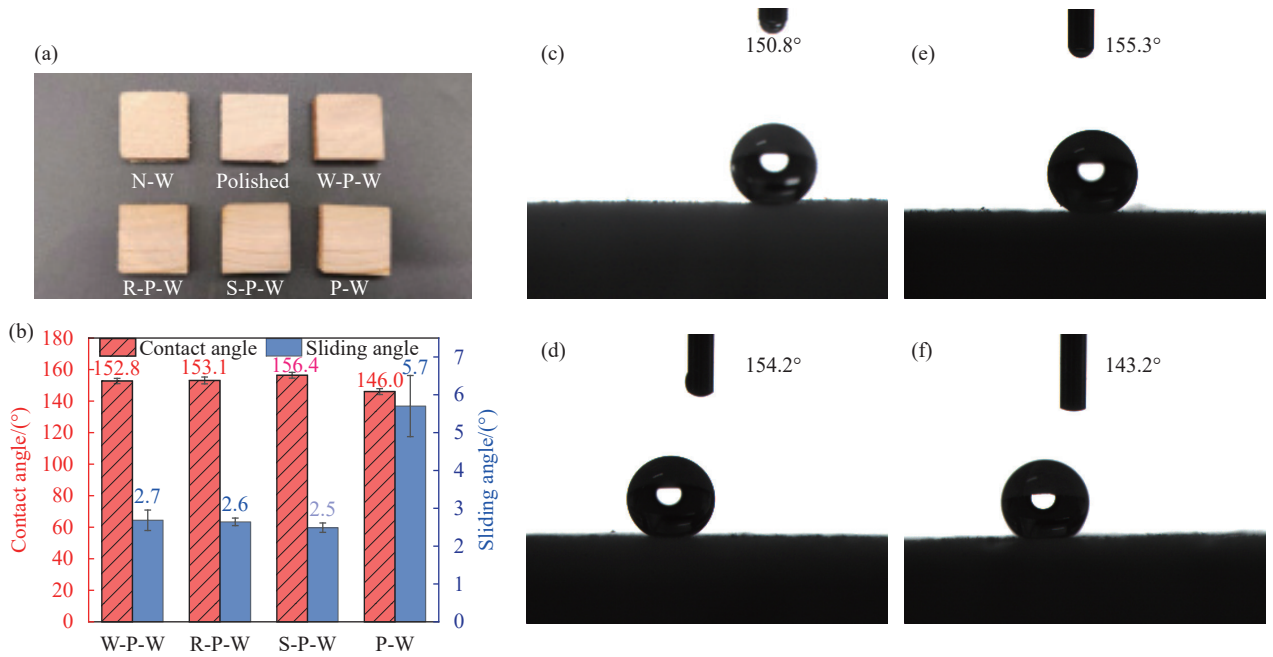


图4 ((a), (b)) 修饰不同表面涂层前后木材样品的外观及表面润湿性; ((c)-(f)) 修饰不同表面涂层后木材样品的静态水接触角图像: (c) W-P-W; (d) R-P-W; (e) S-P-W; (f) P-W

Fig. 4 ((a), (b)) Appearance and wettability of wood samples before and after modified with different surface coatings; ((c)-(f)) Water contact angle pictures of different samples after modified with different surface coatings: (c) W-P-W; (d) R-P-W; (e) S-P-W; (f) P-W

行测试, 如图 4(b)~4(f) 所示, 仅利用 PDMS 表面改性的 P-W 样品的表面水接触角为 146°, 未能达到超疏水状态。相较于 P-W 样品, 含 HAP 的 W-P-W、R-P-W 及 S-P-W 样品表面水接触角均 >150°, 滚动角 <10°, 其中, S-P-W 样品的疏水性能最好, 水接触角可达 156.4°, 滚动角仅为 2.5°。

$$\cos\theta_A = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2)$$

$$\cos\theta_B = r\cos\theta_A \quad (3)$$

$$\cos\theta_C = f(\cos\theta_A + 1) \quad (4)$$

Young 根据三相界面上的张力提出了公式 (2)^[28], 公式中的 γ_{SV} 、 γ_{SL} 、 γ_{LV} 分别代表了固-气、固-液和液-气界面上的张力, θ_A 为接触角, 即在三相接触线的接触角是由表面张力的平衡决定的, 但在实际情况下, 液滴在界面上的表现如图 5(b) 和图 5(c) 所示, 它们分别代表了 Wenzel 和 Cassie-

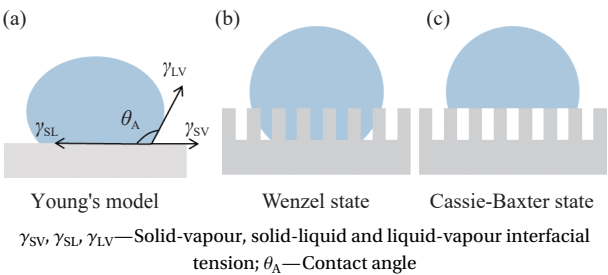


图 5 表面润湿性的基本模型：(a) 杨氏方程模型；(b) Wenzel 状态；(c) Cassie-Baxter 状态

Fig. 5 Model of surface wettability: (a) Young's model; (b) Wenzel state; (c) Cassie-Baxter state

Baxter 两种状态。在 Wenzel 状态下，液滴与固体表面完全接触，并进入了固体表面的空隙中，这种状态下材料的静态水接触角如公式 (3) 所示， r 为界面上的粗糙度参数，其水接触角与固体表面的粗糙度呈正相关。

在 Cassie-Baxter 状态下，因液体与固体之间存在着空气屏障，致使液滴无法填充固体表面空隙，此时的水接触角如公式 (4) 所示， f 为固体与液体之间的接触面积占总接触面积的比例，而固体表面的粗糙度与 f 值呈负相关，粗糙度越大， f 值越小，固体表面的水接触角就越大^[29-31]。这表明无论是 Wenzel 状态还是 Cassie-Baxter 状态，材料的表面润湿性均与材料的表面粗糙度相关。

故本文利用光学轮廓仪表征了由不同形貌 HAP 构成的木材超疏水层的粗糙度和三维形貌，以测试纳米材料形貌对表面粗糙度的影响。结果如图 6 所示，W-P-W 样品表面的平均粗糙度 R_a 最小，仅为 $2.7\text{ }\mu\text{m}$ ，而 S-P-W 样品的 R_a 值最大，可达 $3.2\text{ }\mu\text{m}$ 。从三维轮廓的形貌图上可以看到，纳米球在木材表面堆叠聚集，形成了粗糙度较大的微纳结构。为了进一步探究纳米 HAP 与木材表面的结合作用，以及其形貌对木材表面涂层疏水性能的影响机制，利用 SEM 表征了修饰不同涂层后木材表面的微观形貌。如图 7 所示，P-W 样品的表面上观察不到纳米颗粒的存在，细胞壁表面相对平整，无明显的微纳粗糙结构。在 W-P-W 样品的 SEM 图像中，可以明显观察到木材细胞壁的表面被一层 W-HAP 所覆盖，同时，大部分线状的 HAP 相互交织，平铺在木材表面，未能进入到木材表面的细胞腔中。相较于 W-P-W 样品，R-P-W 和 S-P-W 样品在表面的细胞壁以及内部的细胞腔中均可观察到纳米 HAP。这是由于 R-HAP 和 S-

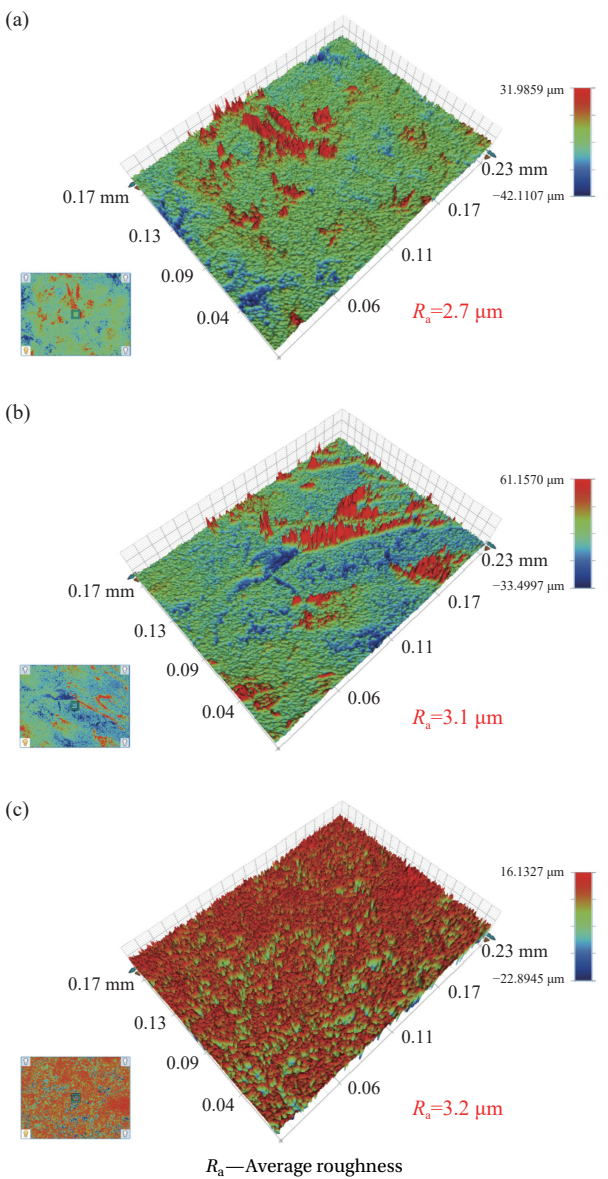


图 6 修饰相应涂层后木材样品表面的三维轮廓图：(a) W-P-W; (b) R-P-W; (c) S-P-W

Fig. 6 3D outline diagrams of different wood samples after modified with different coatings: (a) W-P-W; (b) R-P-W; (c) S-P-W

HAP 长径比较小，未形成交织的网络结构，因而可在修饰过程中进入到木材细胞的细胞壁和细胞腔。与 W-HAP 和 R-HAP 相比，S-HAP 的尺寸最小，更容易附着在木材表面，与木材本身的结构相结合，形成微纳尺度的粗糙结构。上述结果进一步说明，相较于 R-HAP 和 W-HAP，S-HAP 能更为有效地在木材表面形成稳定的微纳粗糙结构，并增加木材表面的粗糙度，从而更有效地降低木材的表面润湿性。

2.3 所制备木材的机械稳定性

超疏水木材在日常生活的使用过程中易受到

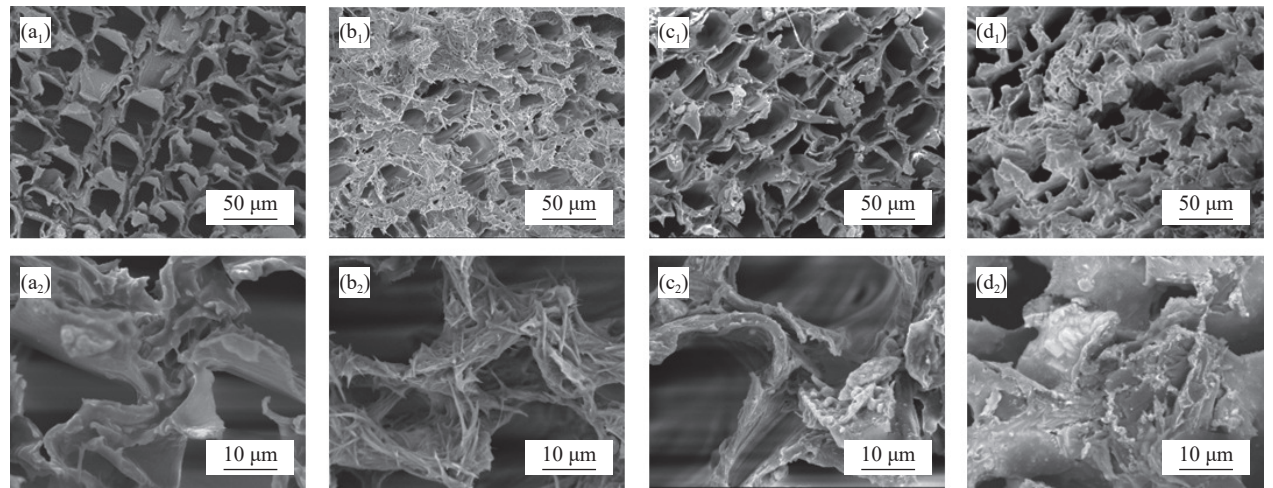


图 7 修饰相应涂层后木材表面的 SEM 图像: ((a₁), (a₂)) P-W; ((b₁), (b₂)) W-P-W; ((c₁), (c₂)) R-P-W; ((d₁), (d₂)) S-P-W

Fig. 7 SEM images of different wood after modified with different coatings: ((a₁), (a₂)) P-W; ((b₁), (b₂)) W-P-W; ((c₁), (c₂)) R-P-W; ((d₁), (d₂)) S-P-W

碰撞、磨损等机械损伤，导致木材表面超疏水层中的微纳结构产生损坏，从而降低木材表面的疏水性能。因此，机械稳定性是评价超疏水木材实用性及稳定性的一项关键指标^[32-35]。本文依次对所制备的超疏水木材样品进行了砂纸磨损及胶带剥离等耐机械破坏表征。首先对所制备的木材超疏水层进行耐磨损测试。将木材涂层面朝下放置于 10~14 μm 的砂纸上，并在木材上放置 50 g 砝码，

推动木材在砂纸表面移动，观察其表面疏水性能的变化情况。图 8 为所制备的木材超疏水层的耐磨损测试结果。如图 8(a) 所示，随着磨损次数的增加，4 种疏水层的疏水性均发生了一定程度的下降，S-P-W 样品有着最好的耐磨损性能，在砂纸磨损循环 15 次后，依旧保持着超疏水性，即使在磨损循环 30 次后，水接触角依旧能保持在 146° 左右。在 3 种由纳米 HAP 制备而成的木材超疏水

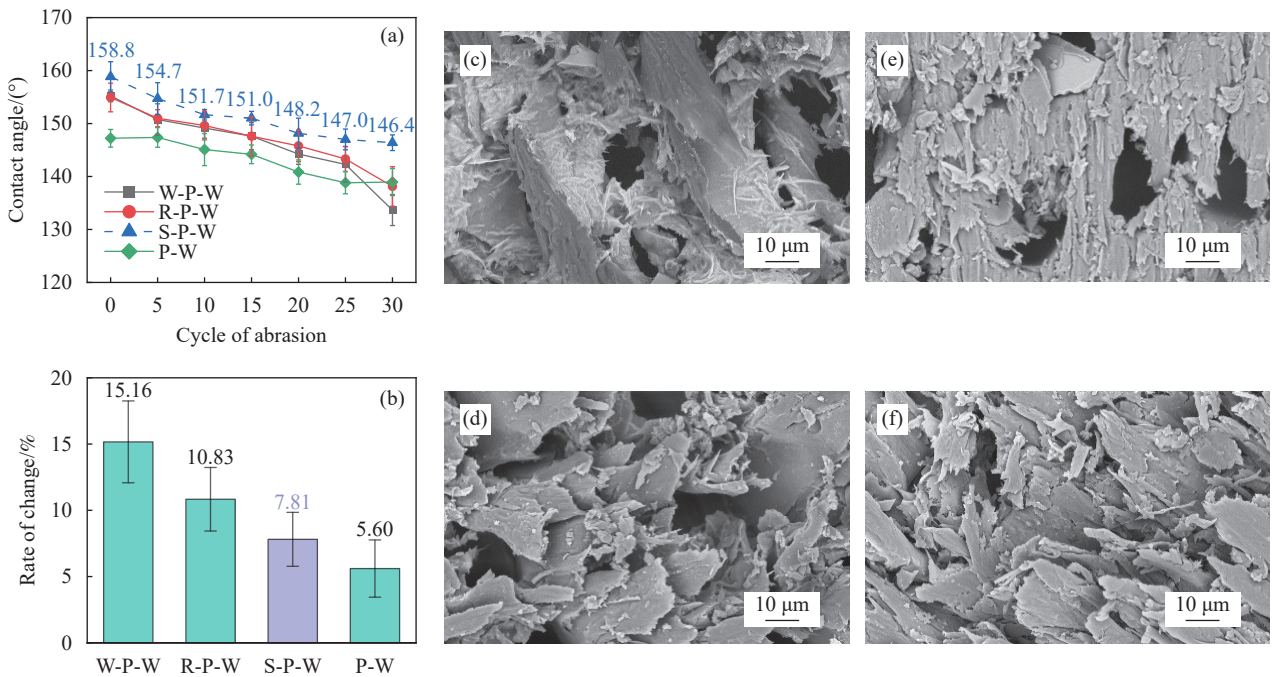


图 8 ((a), (b)) 木材表面超疏水层在砂纸磨损过程中的水接触角变化及变化率; ((c)-(f)) 不同木材超疏水层在经砂纸磨损后的微观形貌: (c) W-P-W; (d) R-P-W; (e) S-P-W; (f) P-W

Fig. 8 ((a), (b)) Change and change rate of water contact angle of wood coating after sandpaper wear tests; ((c)-(f)) Morphologies of different superhydrophobic layers of wood after being worn by sandpaper: (c) W-P-W; (d) R-P-W; (e) S-P-W; (f) P-W

涂层中，S-P-W样品水接触角的变化率最小。同时，也发现相较于含有纳米颗粒的超疏水涂层，P-W涂层在经过磨损后润湿性能的变化率更小，这可能是由于P-W涂层本身就相对平整，没有表面起伏的粗糙结构，因而在表面摩擦后润湿性变化更小。图8(c)~8(f)依次为W-P-W、R-P-W、S-P-W及P-W在经过5次磨损循环后木材涂层面的SEM图像。如图所示，经过砂纸磨损后，所有样品的表面均遭受到了一定程度的破坏，其中W-P-W样品磨损最为明显，表面已经观察不到W-HAP的存在。相对而言，S-P-W样品受到的损伤较小，在细胞腔内部依旧可以观察到部分由S-HAP形成的粗糙结构，木材的细胞框架起到了一定的保护作用。进一步对于所制备的木材超疏水层的抗剥离性能进行了表征。将3M胶带粘附到木材涂层面上，并反复剥离胶带测试涂层的抗剥离性能，观察木材表面的疏水性能的变化情况。如图9所示，随着剥离次数的增加，4种疏水层的疏水性均有所降低。S-P-W样品呈现最佳的抗剥离性能，在胶带剥离循环15次后，依旧保持着超疏水性。即使在剥离循环20次后，其水接触角仍然可达147°左右。此外，相较于W-P-W和R-P-W样品，S-P-W样品的水接触角变化率最小，而

P-W有着更低的变化率，其原因可参照耐磨损实验的分析。图9(c)~9(f)依次为W-P-W、R-P-W、S-P-W及P-W在经过5次剥离循环后木材涂层面的SEM图像。如图所示，在W-P-W样品的SEM图像中，由W-HAP所交织形成的网格结构损坏，大部分纳米线已被胶带剥离。而S-P-W样品表面的S-HAP依旧附着在木材的细胞壁及细胞腔中。从木材表面涂层耐磨损测试和抗剥离测试的结果可以看出，相较于由其他两种形貌HAP构成的超疏水层，由S-HAP制备的超疏水层有着更好的抗机械破坏作用，这表明由球状的纳米颗粒构成的木材超疏水层有着更好的机械稳定性。这可能是由于S-HAP呈球状，有着更小的尺寸及长径比，在喷涂过程中，S-HAP更容易落入细胞腔或附着在细胞壁表面，在机械磨损过程中，木材的细胞框架会对细胞腔中的S-HAP起到保护作用，从而避免由S-HAP形成的粗糙结构遭到破坏。图10(a)为S-P-W样品遭受砂纸磨损后的FTIR图谱。样品经砂纸磨损后，在680~713 cm⁻¹处，PDMS层中所含Si—O键的特征峰减弱，证实了木材表面的PDMS层遭受破坏，木材疏水性能下降。胶带剥离与砂纸磨损对木材表面涂层的损伤机制相似，故选择砂纸磨损分析即可。

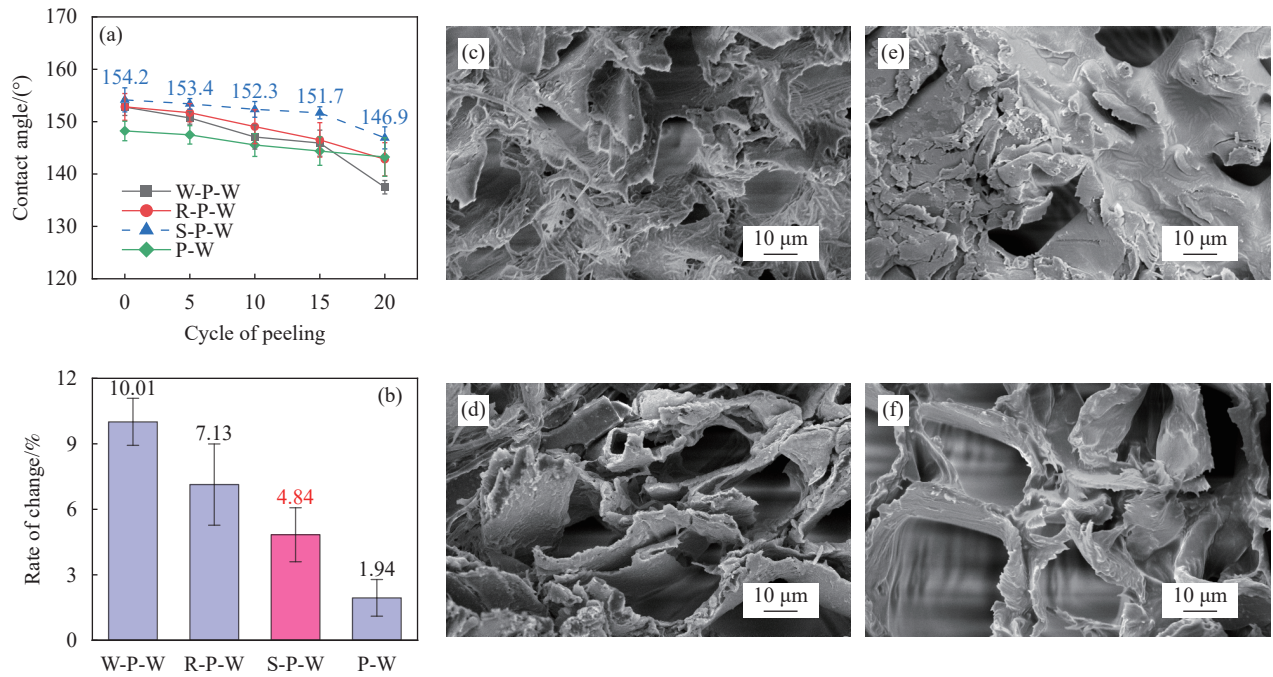


图9 ((a), (b)) 木材表面超疏水层在胶带剥离过程中的水接触角变化及变化率; ((c)-(f)) 不同木材超疏水层在经胶带剥离后的微观形貌: (c) W-P-W; (d) R-P-W; (e) S-P-W; (f) P-W

Fig. 9 ((a), (b)) Change and change rate of water contact angle of wood coating after tape peeling tests; ((c)-(f)) Morphologies of different superhydrophobic layers of wood after being worn by tape peeling: (c) W-P-W; (d) R-P-W; (e) S-P-W; (f) P-W

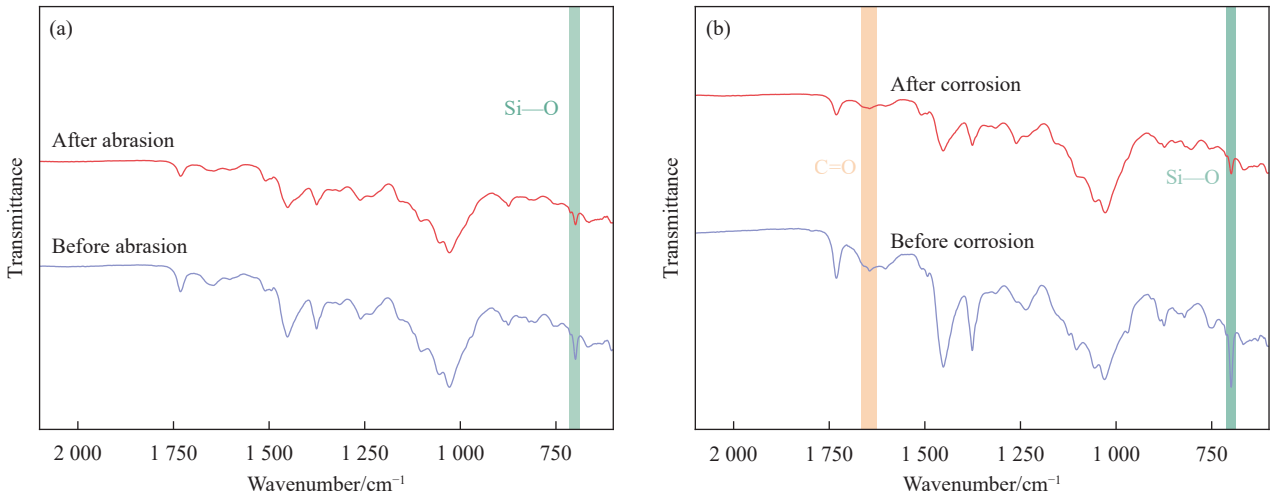


图 10 S-P-W 样品遭受不同损伤后的 FTIR 图谱: (a) 砂纸磨损; (b) 化学腐蚀

Fig. 10 FTIR spectra of S-P-W after different kinds of damage: (a) Sandpaper; (b) Chemical corrosion

2.4 所制备木材超疏水层的化学稳定性

超疏水涂层的化学稳定性也是评价超疏水木材实用性及稳定性的一项关键指标^[36-38]。因此,进一步对所制备的木材超疏水层的化学稳定性进行了测试。取 pH=1 的盐酸溶液、pH=13 的氢氧化钠溶液和 3.5wt% 的氯化钠溶液,滴落在不同的木材超疏水涂层面上,并使用接触角测定仪记录木材涂层面的接触角变化情况。结果如图 11 所示,S-P-W 样品的表面疏水层具有最好的化学稳定性,

即使强酸、强碱或盐溶液滴落在木材涂层面 60 s 后,S-P-W 样品的表面疏水层仍能保持超疏水性。同时,相对于其他样品,S-P-W 样品水接触角的变化率也最低。此外,W-P-W 样品的化学稳定性相对较差,易受到酸或碱溶液的腐蚀,随着时间增加,W-P-W 表面疏水层对酸性液滴或碱性液滴的接触角甚至会低于 P-W 样品。这些结果表明由 S-HAP 制备而成的木材超疏水层具有相对较优的化学稳定性。这可能是由于 S-HAP 尺寸最小,更

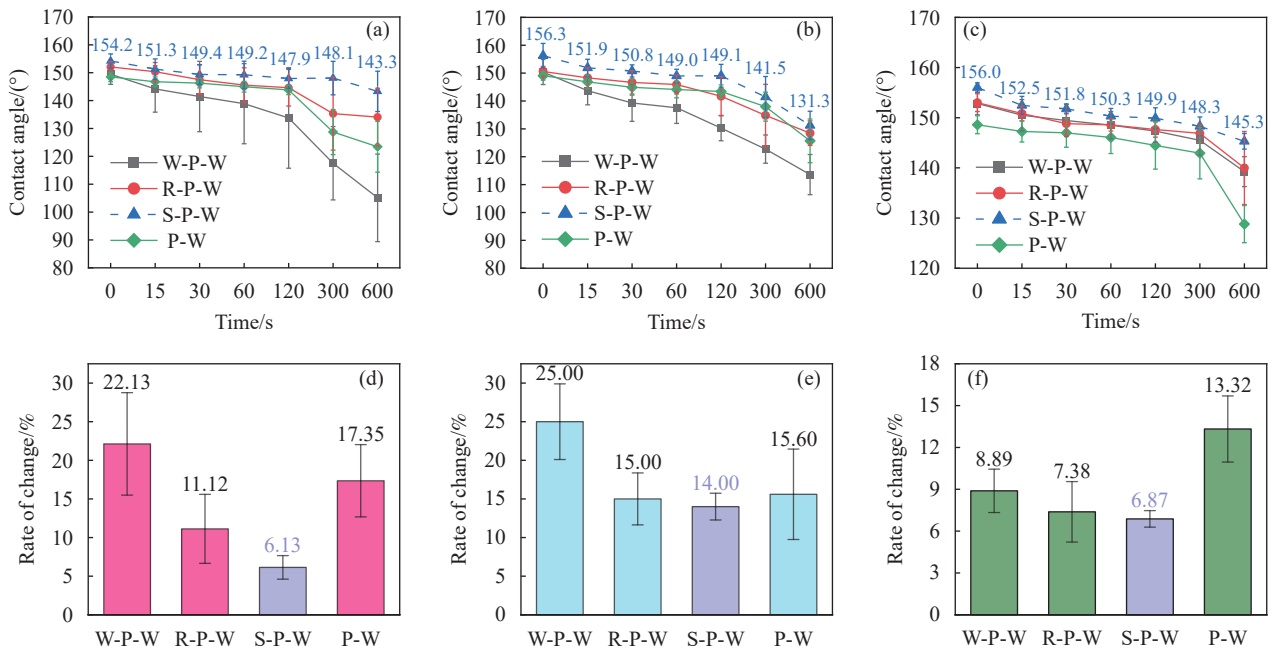
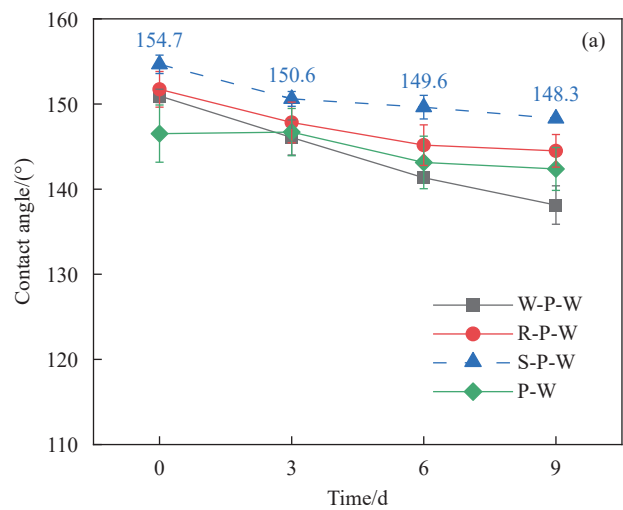


图 11 腐蚀性液滴在木材涂层上的接触角随时间的变化情况及其变化率: ((a), (d)) pH=1 的盐酸溶液; ((b), (e)) pH=13 的氢氧化钠溶液; ((c), (f)) 3.5wt% 的氯化钠溶液

Fig. 11 Change and change rate of contact angle of corrosive droplets on different superhydrophobic layers of wood: ((a), (d)) HCl solution with pH=1; ((b), (e)) NaOH solution with pH=13; ((c), (f)) 3.5wt% NaCl solution

容易附着在木材的细胞壁上及细胞腔内，腐蚀性液滴不易破坏木材表面的粗糙结构，从而使得 S-P-W 样品的表面疏水层具有更佳稳定性。而 W-HAP 形成网状结构，堆积在木材细胞上方，更易于受到酸或碱性溶液的腐蚀。S-P-W 样品经过化学腐蚀后 FTIR 图谱如图 10(b) 所示，在 680~713 cm⁻¹ 处，其表面 Si—O 键的特征峰减弱，同时木材本身所具有的 C=O 键的特征峰在 1 620~1 650 cm⁻¹ 处也有所降低，这表明样品表面的 PDMS 层被破坏，且腐蚀性液滴接触到木材表面并腐蚀了木材细胞。



2.5 高湿度条件下所制备木材的稳定性

进一步测试了木材在修饰不同超疏水层后在高湿度环境下的稳定性^[39]。将不同样品放置在恒温恒湿箱中，观察其水接触角随时间的变化情况。如图 12 所示，S-P-W 样品在 70% 湿度的条件下放置 9 d 后，仍然保持着 148° 的高接触角。相较于其他木材样品，S-P-W 样品的变化率也最小，证明 S-P-W 样品在高湿度环境下具有最佳的稳定性。这是由于 S-P-W 样品表面有着高粗糙度的微纳结构，疏水性能最佳，因而相应的木材样品在高湿度环境中不易吸收空气中的水分子。

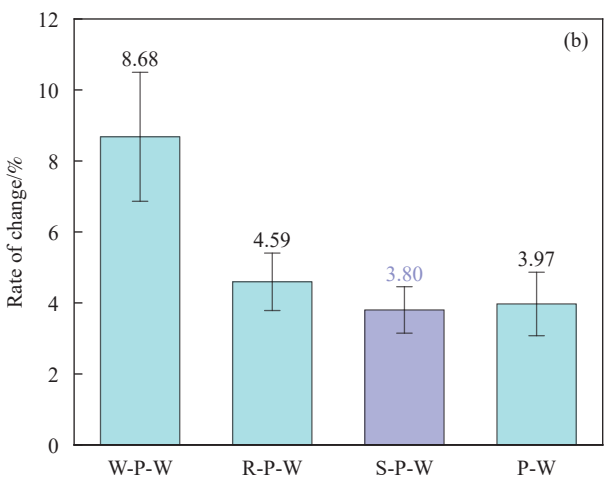


图 12 木材超疏水涂层的水接触角在高湿度条件下的变化情况

Fig. 12 Water contact angle changes of wood with different superhydrophobic coatings under high-humidity condition

3 结论

本文分别将羟基磷灰石纳米线 (W-HAP)、纳米棒 (R-HAP) 及纳米球 (S-HAP) 与聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 混合制成复合溶液，成功在木材表面构筑超疏水涂层，再使用砂纸磨损等方法测试木材表面涂层的稳定性，结果表明：

(1) S-HAP 对木材表面涂层疏水性的提高最为显著，含 S-HAP 的木材样品 (S-P-W) 的水接触角可达 156.4°，这得益于 S-HAP 有着更小的长径比，因而更容易附着在木材的细胞壁上和细胞腔中，能够更有效地形成高粗糙度的微纳结构；

(2) S-HAP 是提高超疏水层稳定性的最佳因子。S-P-W 样品在砂纸磨损循环 15 次、胶带剥离循环 15 次及腐蚀性液滴附着 60 s 后，仍能保持超疏水性，这是由于木材框架对 S-HAP 在木材表面形成的高粗糙度结构起到了保护作用，使得 S-P-W 样

品的超疏水层具有更好的稳定性。这些结果表明长径比较小的纳米材料更适用于木材超疏水改性。

参考文献：

[1] GAO X, WANG M, HE Z. Superhydrophobic wood surfaces: Recent developments and future perspectives[J]. *Coatings*, 2023, 13(5): 877.

[2] WANG Y, GE-ZHANG S, MU P, et al. Advances in sol-gel-based superhydrophobic coatings for wood: A review[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, 24(11): 9675.

[3] 易泽德, 廖木荣, 康帆, 等. 甲基硅酸钠刻蚀聚多巴胺涂层构建超疏水木材及表征 [J]. *复合材料学报*, 2021, 38(9): 3027-3035.

YI Zede, LIAO Murong, KANG Fan, et al. Fabrication and characterization of superhydrophobic wood by etching polydopamine coating with sodium methylsilicate industry[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(9):

- 3027-3035(in Chinese).
- [4] 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.
LIU Feng, WANG Chengyu. Research progress and preparation methods of biomimetic functional superhydrophobic wood surfaces[J]. Science & Technology Review, 2016, 34(19): 120-126(in Chinese).
 - [5] 吴新宇, 吴燕, 孔璋倩, 等. 超疏水木材的功能化修饰及应用途径 [J]. 林产工业, 2020, 57(11): 51-55.
WU Xinyu, WU Yan, KONG Zhangqian, et al. Functional modification and application of superhydrophobic wood[J]. China Forest Products Industry, 2020, 57(11): 51-55(in Chinese).
 - [6] 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(2): 1-11.
SUN Qingfeng, YANG Yushan, DANG Baokang, et al. Progress in the preparation of micro-nanostructures on biomimetic super-hydrophobic wood surfaces[J]. Journal of Forestry Engineering, 2021(2): 1-11(in Chinese).
 - [7] WEI X, NIU X. Recent advances in superhydrophobic surfaces and applications on wood[J]. *Polymers*, 2023, 15(7): 1682.
 - [8] LI X, GAO L, WANG M, et al. Recent development and emerging applications of robust biomimetic superhydrophobic wood[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(13): 6772-6795.
 - [9] KONG L, TU K, GUAN H, et al. Growth of high-density ZnO nanorods on wood with enhanced photostability, flame retardancy and water repellency[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 407: 479-484.
 - [10] CHEN X, HUANG Y, ZHANG L, et al. Cellulose nanofiber assisted dispersion of hydrophobic SiO₂ nanoparticles in water and its superhydrophobic coating[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 290: 119504.
 - [11] JIA S, LIU M, WU Y, et al. Facile and scalable preparation of highly wear-resistance superhydrophobic surface on wood substrates using silica nanoparticles modified by VTES[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 386: 115-124.
 - [12] 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.
 - [13] KONG L, KONG X, JI Z, et al. Large-scale fabrication of a robust superhydrophobic thermal energy storage sprayable coating based on polymer nanotubes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(44): 49694-49704.
 - [14] TAN Y, WANG K, DONG Y, et al. Bulk superhydrophobicity of wood via in-situ deposition of ZnO rods in wood structure[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 383: 125240.
 - [15] LIU S, ZHU M, HUANG Y, et al. A nature-inspired strategy towards superhydrophobic wood[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(47): 25875-25886.
 - [16] SHEN X, HAN S, XIANG Z, et al. Universal strategy for constructing antibioadhesive and robust coatings for wood[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 202: 117068.
 - [17] MA B, XIONG F, WANG H, et al. Tailorable and scalable production of eco-friendly lignin micro-nanospheres and their application in functional superhydrophobic coating[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141309.
 - [18] 吕栋, 李晓君, 王敏, 等. 木材表面耐久性超疏水涂层的制备及性能研究 [J]. 木材科学与技术, 2023, 37(5): 38-46.
LYU Dong, LI Xiaojun, WANG Ming, et al. Preparation and properties of durable superhydrophobic coatings for wood surfaces[J]. *Chinese Journal of Wood Science and Technology*, 2023, 37(5): 38-46(in Chinese).
 - [19] JIA S, CHEN H, LUO S, et al. One-step approach to prepare superhydrophobic wood with enhanced mechanical and chemical durability: Driving of alkali[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 455: 115-122.
 - [20] CHEN F F, DAI Z H, FENG Y N, et al. Customized cellulose fiber paper enabled by an in situ growth of ultralong hydroxyapatite nanowires[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(3): 5355-5365.
 - [21] LI Q, BAO X, SUN J E, et al. Fabrication of superhydrophobic composite coating of hydroxyapatite/stearic acid on magnesium alloy and its corrosion resistance, antibacterial adhesion[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 56(8): 5233-5249.
 - [22] ZHANG Y, LU J. A simple method to tailor spherical nanocrystal hydroxyapatite at low temperature[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2006, 9(4): 589-594.
 - [23] GAO J H, GUAN S K, CHEN J, et al. Fabrication and characterization of rod-like nano-hydroxyapatite on MAO coating supported on Mg-Zn-Ca alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(6): 2231-2237.
 - [24] LIU W, QIAN G, ZHANG B, et al. Facile synthesis of spherical nano hydroxyapatite and its application in photocatalytic degradation of methyl orange dye under UV irradiation[J]. *Materials Letters*, 2016, 178: 15-17.
 - [25] SUN T W, ZHU Y J, CHEN F. Highly flexible multifunctional biopaper comprising chitosan reinforced by ultralong hydroxy-apatite nanowires[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2017, 23(16): 3850-3862.
 - [26] YANG R L, ZHU Y J, CHEN F F, et al. Bioinspired macroscopic ribbon fibers with a nacre-mimetic architecture based on highly ordered alignment of ultralong hydroxyapatite nanowires[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(12): 12284-

12295.

[27] PAPATHANASIOU K E, VASSAKI M, SPINTHAKI A, et al. Phosphorus chemistry: From small molecules, to polymers, to pharmaceutical and industrial applications[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2019, 91(3): 421-441.

[28] MAKKONEN L. Young's equation revisited[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016, 28(13): 135001.

[29] ZHANG S, XU S, LIU Y, et al. The effect of surface-free energy and microstructure on the condensation mechanism of water vapor[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2023, 33(1): 37-46.

[30] XIANG B, SUN Q, ZHONG Q, et al. Current research situation and future prospect of superwetting smart oil/water separation materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(38): 20190-20217.

[31] TANG Z, XU B, MAN X, et al. Bioinspired superhydrophobic fibrous materials[J]. *Small Methods*, 2023, 8(4): 2300270.

[32] 刘静, 雷西萍, 于婷, 等. 纳米 SiO₂@超支化 PDMS 复合超疏水涂层的制备与性能调控 [J]. *复合材料学报*, 2023, 40(2): 872-883.

LIU Jing, LEI Xiping, YU Ting, et al. Construction and property regulation of nano-SiO₂@hyperbranched PDMS composite superhydrophobic coating[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(2): 872-883(in Chinese).

[33] ELZAABALAWY A, MEGUID S A. Development of novel superhydrophobic coatings using siloxane-modified epoxy nanocomposites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125403.

[34] WANG D, SUN Q, HOKKANEN M J, et al. Design of robust superhydrophobic surfaces[J]. *Nature*, 2020, 582(7810): 55-59.

[35] JIANG H, TANG L, WANG L, et al. Blackberry morphology inspired super-hydrophobic poplar scrimber with superstrong UV-resistant, self-healing and reversible properties[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 639: 158211.

[36] LIU Q, WANG B, JIANG H, et al. Optimization of durable superhydrophobic wood with superstrong ultraviolet resistance and chemical stability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 480: 148164.

[37] SHAO C, MA X, JIANG M, et al. In-situ growth of hexaconazole/polydopamine/hexadecyltrimethoxysilane in multi-scale structured wood to prepare superhydrophobic wooden materials with decay resistance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146396.

[38] WU X, LIAN H, LI X. An ultraviolet shielding material based on lignin nanoparticles engineered with deep eutectic solvents for long-term outdoor application[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 430: 139694.

[39] GU W, LI W, ZHANG Y, et al. Ultra-durable superhydrophobic cellular coatings[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 5953.