

疏水疏油纤维素基功能材料的制备及其应用研究进展

邱琳 杨桂花 蒋启蒙 王宝斌 薛玉 陈嘉川

Progress in preparation and application of hydrophobic-oleophobic cellulose-based functional materials

QIU Lin, YANG Guihua, JIANG Qimeng, WANG Baobin, XUE Yu, CHEN Jiachuan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20241012.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

生物基高阻氧复合材料研究进展

Preparation and research progress of bio-based high resistance oxygen composites

复合材料学报. 2024, 41(12): 6241–6252 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20241012.001>

生物质纤维素基日间辐射制冷材料的研究进展

Research progress of biomass cellulose based daytime radiative cooling materials

复合材料学报. 2024, 41(11): 5665–5676 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240509.001>

建筑用生物质基纤维素保温气凝胶研究进展

Research progress of biomass-based cellulose insulation aerogel for building

复合材料学报. 2024, 41(1): 108–120 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230802.003>

纤维素基金属纳米粒子复合催化剂的制备与应用

Preparation and application of cellulose-based metal nanoparticles composite catalysts

复合材料学报. 2022, 39(3): 993–1004 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210909.003>

纤维素基固态荧光传感器的研究进展

Research progress of cellulose-based solid-state fluorescence sensors

复合材料学报. 2024, 41(1): 121–133 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230724.003>

基于纤维素及其衍生物的凝胶材料设计

Design of gel materials with cellulose and its derivatives

复合材料学报. 2022, 39(7): 3084–3103 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220301.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

疏水疏油纤维素基功能材料的制备及其应用研究进展



分享本文

邱琳, 杨桂花*, 蒋启蒙*, 王宝斌, 薛玉, 陈嘉川

(齐鲁工业大学(山东省科学院)生物基材料与绿色造纸国家重点实验室, 制浆造纸科学与技术教育部重点实验室, 济南 250300)

摘要: 基于中国“限塑令”到“禁塑令”的逐步实施, 利用可再生可降解生物质基材料代替塑料成为研究热点。纤维素是自然界中最丰富的可再生生物质资源, 利用绿色可降解纤维素基材料代替塑料是解决塑料污染的有效途径。本文介绍了纤维素基疏水疏油膜材料、纤维素基疏水疏油纸基材料和纤维素基疏水疏油凝胶材料的制备方法, 分析比较了 3 种纤维素基双疏材料制备方法的特点, 阐述了纤维素基双疏材料在水油分离、耐磨纺织材料、阻燃材料等领域的应用, 阐明了疏水疏油机制, 并对纤维素基双疏材料的发展方向进行了展望。

关键词: 纤维素; 疏水疏油; 表面湿润理论; 复合材料; 生物质基材料

中图分类号: TB34; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2025)06-2971-14

Progress in preparation and application of hydrophobic-oleophobic cellulose-based functional materials

QIU Lin, YANG Guihua*, JIANG Qimeng*, WANG Baobin, XUE Yu, CHEN Jiachuan

(Key Lab of Pulp & Paper Science and Technology of Education Ministry of China, State Key Laboratory of Biobased Material and Green Papermaking, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250300, China)

Abstract: Based on the gradual implementation of China's "plastic restriction order" to "plastic ban order", the use of renewable and degradable biomass-based materials instead of plastics has become a research hotspot. Cellulose is the most abundant renewable biomass resources in nature. Replacing plastic with green degradable cellulose-based materials is an effective approach to solve plastic pollution. The preparation methods of cellulose-based hydrophobic-oleophobic film materials, cellulose-based hydrophobic-oleophobic paper materials and cellulose-based hydrophobic-oleophobic gel materials are introduced in this paper. The characteristics of different preparation methods of these three cellulose-based hydrophobic-oleophobic materials are analyzed and compared, and the application of cellulosic hydrophobic-oleophobic materials in the fields of water-oil separation, wear-resistant textile materials and flame-retardant materials are expounded. The hydrophobic-oleophobic mechanism are explained. The development direction of cellulose-based hydrophobic-oleophobic materials is also prospected.

Keywords: cellulose; hydrophobic and oleophobic; surface wetting theory; composite material; biomass-based material

收稿日期: 2024-08-14; 修回日期: 2024-09-11; 录用日期: 2024-10-01; 网络首发时间: 2024-10-12 13:06:48

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20241012.001>

基金项目: 济南市科技局“新高校 20 条”项目 (20233046); 山东省重点研发计划项目 (2021CXGC010601; 2019JZZY010326; 2019JZZY010328); 泰山产业创新领军人才工程

"20 New Universities" Project of Jinan Science and Technology Bureau (20233046); Key R&D Project of Shandong Province (2021CXGC010601; 2019JZZY010326; 2019JZZY010328); Taishan Industrial Innovation Leading Talent Project

通信作者: 杨桂花, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为制浆造纸绿色化学技术与生物基功能材料制备 E-mail: ygh@qlu.edu.cn;

蒋启蒙, 博士, 讲师, 研究方向为制浆造纸绿色化学技术与生物基功能材料制备 E-mail: qmj@qlu.edu.cn

引用格式: 邱琳, 杨桂花, 蒋启蒙, 等. 疏水疏油纤维素基功能材料的制备及其应用研究进展 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(6): 2971-2984.

QIU Lin, YANG Guihua, JIANG Qimeng, et al. Progress in preparation and application of hydrophobic-oleophobic cellulose-based functional materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(6): 2971-2984(in Chinese).

随着中国环境保护法的日趋严格和“禁塑令”的逐步实施,利用可再生可降解生物质纤维基材料代替塑料材料已成为重要研究课题^[1]。研究开发可替代塑料产品的可降解绿色材料对于中国社会经济的清洁可持续发展具有重要现实意义。纤维素是自然界中储量最丰富的可再生生物质资源,其主要来源于植物纤维,其中包括农业废弃草类植物^[2]。纤维素是线性高分子,易于改性,水解后可得到 99% 葡萄糖,葡萄糖单元 C₂、C₃、C₆ 位上具有较活泼的羟基基团,可发生一系列与羟基有关的化学反应,如纤维素酯化、醚化、接枝共聚和交联反应等。纤维素酯和纤维素醚常用于涂料领域,重要的纤维素酯有纤维素硝酸酯、纤维素黄酸酯、纤维素乙酸酯和纤维素硫酸酯等。纤维素醚主要有甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素 (HEC)、羟丙基纤维素 (HPC) 和羧甲基纤维素 (CMC) 等。基于纤维素的绿色可降解特性,纤维素经过疏水疏油改性可进一步拓宽其应用范围。纤维素基双疏材料是指以纤维素为原料或基底通过物理或化学改性生成的具有疏水疏油性能的材料,其水油接触角一般大于 90°,当接触角大于 150°时为超疏水/超疏油材料。日常生活中最常见的自然界中拥有天然双疏特性且具有自清洁功能的物质有荷叶^[3]、羽毛^[4](如鸟羽、鸭绒)、昆虫翅膀^[5](如蜻蜓、蜜蜂、苍蝇的翅膀)等。纤维素基双疏材料的特点使其代替塑料成为可能。

本文主要介绍了常见纤维素基双疏材料的制备方法及其性能特点,比较了纤维素基双疏材料制备方法的优缺点和疏水疏油表面原理,阐述了纤维素基双疏材料在水油分离、纺织、阻燃材料和空气净化等领域的应用过程(图 1),并对纤维素基双疏材料的未来发展方向进行了展望。

1 纤维素基双疏材料的制备

1.1 双疏复合膜材料

纤维素基双疏复合膜材料的制备方法主要有流延法、浸涂法、喷涂法、静电纺丝法和等离子体处理技术等,为了改善双疏效果,复合膜材料制备方法因材料特性的不同而有所不同。

最常用的是流延法^[6],即将溶剂、试剂、助剂等混合成均匀的溶液倒入模具或基材上,进行定性干燥。该方法操作简单、生产效率高,可大批量生产。Tang 等^[7]采用流延法制备出疏水/疏油复合膜。首先将醋酸纤维素 (CA) 与丙酮、乙二

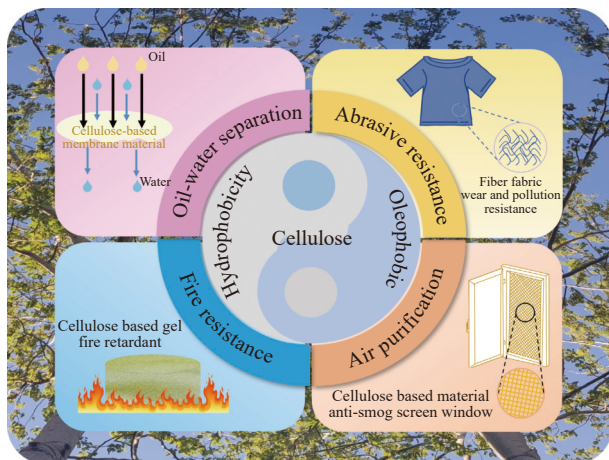


图 1 纤维素基双疏材料应用框架图

Fig. 1 Application frame diagram of cellulosic hydrophobic and oleophobic materials

醇混合成溶液,然后浇筑在聚四氟乙烯 (PTFE) 膜上,真空干燥后得到 PTFE-CA 复合膜,该复合膜水、油接触角分别为 $141.2^\circ \pm 1.2^\circ$ 和 $158^\circ \pm 2.1^\circ$,具有良好的防油污性。当 CA 质量浓度为 9wt% 时,PTFE-9CA 复合膜具有稳定的脱盐效果,以含 1 000 mg/L 原油为污物的盐水为进料进行直接接触式膜蒸馏 (DCMD) 测试,连续运行 18 h 后 PTFE-9CA 复合膜的产水通量保持在 $16.85 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 左右,脱盐率接近 100%。Zhou 等^[8]以纤维素纳米晶体 (CNC) 等为原料,聚(丙烯酸)-g-CNC-g-聚(丙烯酸六氟丁酯-co-7-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基)-4-甲基香豆素)为稳定剂,采用流延法制备了厚度为 0.5~0.6 mm 的光响应性纤维素纳米晶改性含氟聚丙烯酸酯乳胶膜,该乳胶膜水、油接触角最高分别为 148.1° 和 116.3° ,并且在紫外光照射下具有自修复性能。该乳胶膜中含有香豆素基团,香豆素基团在 254 nm 紫外线照射下产生光裂解反应,100℃ 加热增加了聚合物链的流动性,使移动的未交联的线性链迁移并填充划痕,在 365 nm 紫外线照射下香豆素基团产生光二聚反应,使线性聚合物链交联在一起,实现划痕修复,最大拉伸值由 3.0 MPa 增加至 6.4 MPa;该方法存在的缺陷是在干燥过程中出现样品厚薄不均匀,易出现气泡或条纹现象。

静电纺丝法可以避免流延法存在的缺陷。静电纺丝^[9-10]是指聚合物溶液中的高分子流体在强电场中雾化后进行喷射纺丝,该方法可以生产出纳米级聚合物纤维,且具有较高的比表面积(图 2(a))。通过静电纺丝法制备的膜孔隙率较高,增加了其

在海水淡化、水油分离等领域的应用。Koh 等^[11]以醋酸纤维素为基底, 加入到乙酸乙酯和二甲亚砜质量比为 1:1 组成的混合溶液中, 采用静电纺丝法制备的静电纺丝再生纤维素膜则表现出水下超疏油性, 油接触角为 $126^{\circ} \pm 2^{\circ}$, 膜的油水分离效率为 99.99%, 水通量高达 $59\,000\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。Zhang 等^[12]采用静电纺丝法将金属有机骨架(MOF)和 ZrO_2 纳米颗粒添加到聚四氟乙烯(PTFE)纳米孔中, 改善了 PTFE 的纳米结构, 使其更均匀稳定, 油接触角提高到 110° , 水接触角高达 145° , 静电纺丝 PTFE- ZrO_2 膜显示出良好的疏水疏油性, 将 PTFE- ZrO_2 膜纺丝在纸上, 用苏丹染色花生油的油滴, 亚甲基蓝染色水滴, 疏液效果良好。Dizge 等^[13]采用静电纺丝法制备了纤维素纳米纤维膜, 然后将 SiO_2 纳米颗粒附着在纤维表面, 得到了改性全疏纤维素纳米纤维膜(简称全疏纳米纤维膜), 其水接触角最高为 $150.6^{\circ} \pm 4.0^{\circ}$, 十二烷基硫酸钠溶液和矿物油的接触角 $>130^{\circ}$, 在高盐溶液中脱盐率几乎达 100%, 而且具有稳定的水通量。通过直接接触膜蒸馏(DCMD)实验, 将所制造的全疏纳米纤维膜的性能与商业标准聚偏二氟乙烯膜(PVDF)和 PTFE 膜进行了比较。与商用膜相比, 全疏纳米纤维膜表现出更高的通量, 进料液采用 1 mol/L NaCl 与 0.05 、 0.1 、 0.2 、 0.4 mmol/L 十二烷基硫酸钠(SDS)浓度的混合溶液, 萃取液为 60°C , 渗透液为 20°C 去离子水。PTFE、PVDF 和全疏纳米纤维膜的初始水蒸气通量分别为 26.9 、 29.7 和 $46.3\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。并且, 全疏纳米纤维膜在运行 8 h 内表现出稳定的脱盐性能, 而对照疏水性聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)纳米纤维膜由于润湿阻力低而在脱盐/分离过程中失败。静电纺丝法可以控制纤维的孔隙率和筑造一定的粗糙表面, 但仅靠聚合物纤维之间的物理堆叠形成的力学性能不够理想。

为了改善双疏膜性能, 先采用静电纺丝法制作纳米纤维膜, 然后再采用浸涂法^[14]将一些含氟或低氟试剂涂敷在纳米纤维膜表面, 经过干燥或固化使其在膜表面全覆盖, 从而提高膜的双疏性和耐久性。An 等^[15]通过静电纺丝法制备了 PVDF-HFP 纳米纤维膜, 然后将膜浸涂在 1.0% 浓度的 1H , 1H , 2H , 2H -全氟癸基三乙氧基硅烷(FAS)溶液中 15 min , 重复涂覆 8 个周期, 最后, 将 FAS 涂覆的膜在 130°C 的烘箱中处理 1 h 。所制备的

PVDF-HFP 双疏膜的水、油接触角分别高达 138° 和 127° , 并且在强酸强碱和高温下依旧保持良好的稳定性。浸涂法虽然具有简单易操作和能提高膜材料双疏性能的优势, 但该方法容易产生流挂现象、溶剂挥发损失大、浸涂处理时间长和浸涂溶剂利用率较低等问题。

等离子体处理技术^[16-17]可以制备出稳定的超疏水膜。等离子体是气体经过部分或全部电离产生的一种呈电中性的状态, 被认为是继固态、液态、气态之后的第四种形态(图 2(b))。等离子体处理技术具有高效、快速、稳定、不产生液体废弃物等优势, 可降低化学品消耗, 而且节能绿色。Oberlintner 等^[18]运用冷 CF_4 等离子体对壳聚糖/纤维素纳米晶复合膜进行改性, 经过 5 s 处理改性后的膜表面水接触角高达 121° , 而且膜的疏水表面稳定性较好, 浸入在水、 5% 乙酸、 10% 乙醇溶液中无氟化物浸出。Huang 等^[19]使用二氟甲烷(CH_2F_2)等离子体对醋酸纤维素膜进行疏水改性, 经过改性后的醋酸纤维素膜的静态水接触角随着等离子体功率输入的增加而增加, 水接触角最高可达 110° , 原因是等离子体功率输入的增加使等离子体中形成疏水性聚合物的自由基数量增加, 醋酸纤维素膜表面疏水性等离子体聚合膜产生的 CH_2F_2 等离子体聚合物形成自由基, 致使疏水性增加。等离子体处理技术的缺点是对制备环境要求较高(需要干净无尘, 通常要求在真空条件下进行), 样品可能会出现退化现象。

喷涂法^[20]是将涂料通过一定的压力挤压或吸出而成雾状均匀喷涂在基材表面(图 2(c)); 为了使所制备的材料具有更优异的性能, 通常会对基材进行多次喷涂。如 Vishwakarma 等^[21]采用逐层喷涂法制备得到了具有疏水阻燃的棉织物($\text{CT}_{\text{CAPD-ZnO}}$), 第一层喷涂壳聚糖和植酸铵(CT_{CA}), 为棉织物提供阻燃性, 第二层喷涂聚二甲基硅氧烷和氧化锌(PDMS-ZnO)复合物赋予棉织物疏水性。涂层织物 $\text{CT}_{\text{CAPD-ZnO}}$ 因具有高达 148° 的水接触角使其表现出优异的自清洁性能, 此外 $\text{CT}_{\text{CAPD-ZnO}}$ 对生活最常见的织物污染物(例如牛奶、墨水、咖啡和绿茶)也同样具有较高的疏液性, 对照织物显示出不同液滴扩散的斑点, 相比之下, $\text{CT}_{\text{CAPD-ZnO}}$ 没有显示出斑点, 且具有球形液滴, 证明 $\text{CT}_{\text{CAPD-ZnO}}$ 具有较高的疏液性。垂直火焰测试证实了 $\text{CT}_{\text{CAPD-ZnO}}$ 的自熄性能, 并且表面炭黑可以用水去除。喷涂

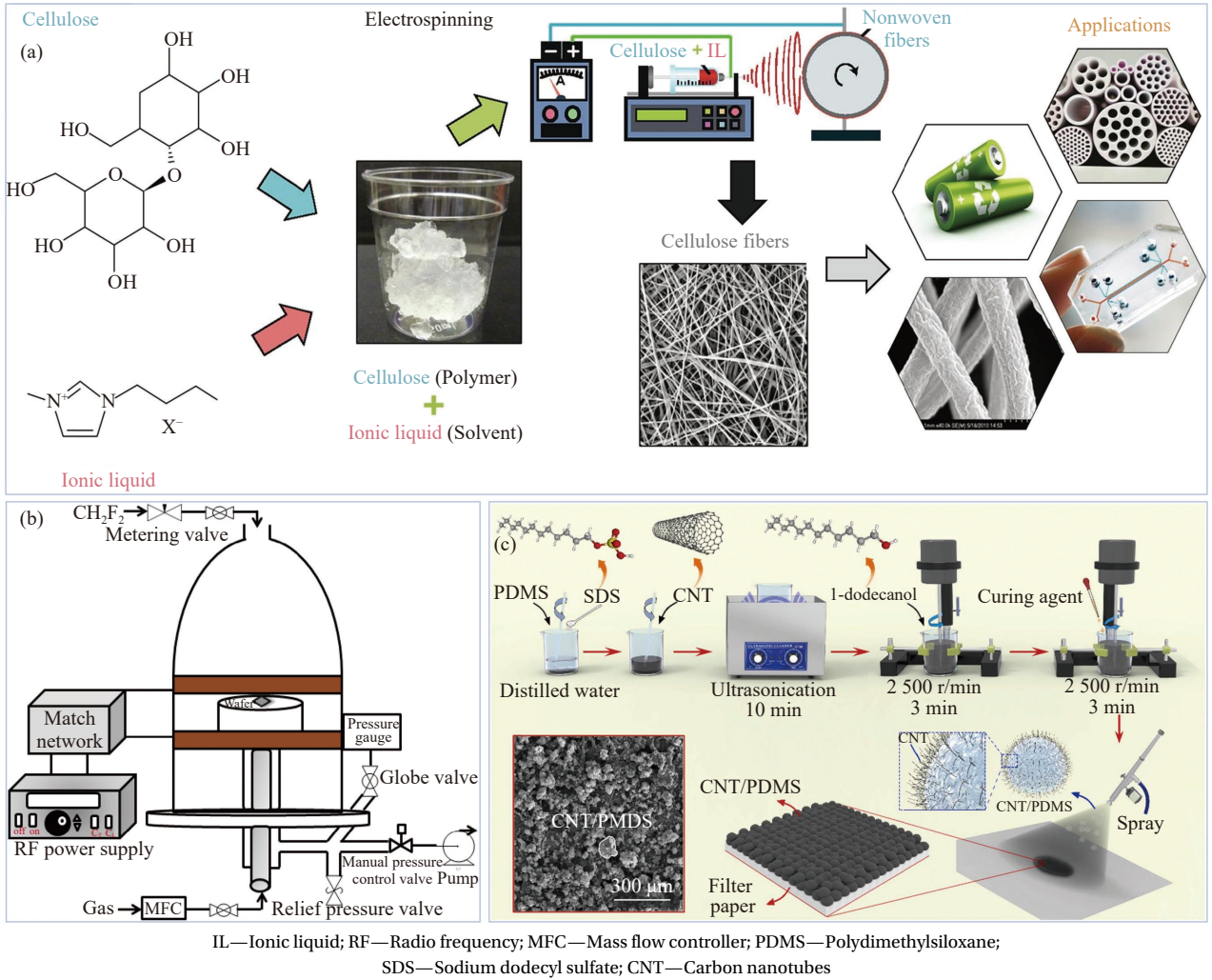


图 2 纤维素膜制备流程图: (a) 静电纺丝^[10]; (b) 等离子体处理^[17]; (c) 喷涂法^[20]

Fig. 2 Flowchart of preparation of cellulose film: (a) Electrostatic spinning^[10]; (b) Plasma processing^[17]; (c) Spray method^[20]

法在纺织工业中对于开发新型多功能产品拥有巨大潜力，但喷涂法对基材表面形态要求较高，经常会出现喷涂不均匀或与基材粘附性较差等问题。

1.2 双硫复合纸基材料

涂布是较常用的纸基材料改性方法，将配制好的溶液用涂布机均匀涂在纸基材料表面，干燥成型后即可获得复合纸基材料，涂布可以提高纸基材料的力学性能(如抗张强度、撕裂度、耐折度等)。Huang 等^[22]用生物酶处理竹纤维制备得到纤维素纳米纤丝(CNF)，加入聚乙烯醇(PVA)共混，将共混液用涂布机涂布在原纸基材料表面，得到PVA/CNF双硫纸基材料，耐油脂等级为9级，水接触角达93.56°。Huang 等^[23]分别用机械、生物、化学法预处理竹纤维粉末，然后与CNF、PVA和烷基烯酮二聚体(AKD)混合配制成溶液，在80℃下涂布在原纸基材料表面(涂布量为2.0 g/m²)，

探究发现较优配方为：PVA和CNF用量3wt%、机械微纳米竹粉(M-MBP)用量1wt%和AKD用量0.20%条件下涂布的PVA/CNF/M-MBP/AKD涂布纸基材料具有良好的强度和优异的疏水疏油性，水接触角为103°，耐油脂等级达到最高的12级，纸基材料的纵向和横向拉伸指数分别增加到71.28 N·m/g和44.92 N·m/g，这对于开发环保型疏水疏油包装材料具有重要指导意义，而且该方法快速易操作，还可批量生产。

通常一次涂布难以达到优异的疏水疏油性能，需要进行双层涂布。首先采用一次涂布进行疏水/疏油改性，然后采用二次涂布对一次涂布纸进行疏油/疏水改性。Zhang 等^[24]利用壳聚糖(CS)和巴西棕榈蜡(CWs)采用涂布方法制备具有防水、防油、耐热、抗菌性能的CS/CWs涂布纸基材料。当CS质量浓度为3%(标记为CS3)，CW用量占比

总固体物含量的 90% 时 (标记为 CW90), 涂有 CS3/CW90 的纸基材料的水接触角均高达 130.9°, 耐油脂等级为最高的 12 级, 而且涂布纸还具有优异的热稳定性和高达 99.1% 的大肠杆菌抗菌率, 在食品包装方面展现出巨大的应用潜力。对比之下, 未涂布的纸基材料对水和油均有明显的渗透痕迹。

涂布法存在的缺陷是在干燥时复合纸基材料表面难以形成理想的平整状态, 并且涂布液在配制、倒入等过程中会产生气泡, 影响复合纸基材料的表面结构, 用超声、真空等脱泡方式会耗费时间, 且黏稠溶液难以脱泡。而采用喷涂法可以克服此缺陷。Yi 等^[25]运用再生纤维抄造纸基材料, 如图 3(b), 第一层将纤维素纳米纤丝 (CNF) 涂布在再生纤维纸基材料表面, 第二层将包含聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 的 CNF, 采用喷涂方式再固定在涂布的第一层 CNF 上。双层涂布纸基材料的水接触角高达 139.8°, 油接触角为 97.1°, 拉伸强度为 2.564 kN/m, 透气度达到 7 446 mL/min, 性能指标值为未经过任何涂布的原纸基材料的 10 倍。等离子体处理技术同样适用于纸基材料表面的物理化学修饰, 从而使纸基材料具有所需要的特性。Song 等^[26]通过等离子体处理技术对纤维素纤维进行丙烯酸丁酯和丙烯酸-2-乙基己酯两种疏水性聚

合物的接枝改性, 以改善纤维的疏水性能。改性纸基材料的疏水性能显著提高, 水接触角高达 125° 以上。

1.3 双疏复合凝胶材料

凝胶是指通过溶胶-凝胶法, 利用干燥方式 (如常压干燥、冷冻干燥、超临界干燥等) 形成的一种多孔洞固态材料 (如气凝胶、水凝胶、海绵和泡沫等), 凝胶因其高比表面积、高孔隙率和低密度等优点, 在建筑、化工等领域受到广泛关注, 双疏复合凝胶材料如图 4 所示。Wang 等^[29]用细菌纤维素 (BC) 和改性的硫酸钡采用冷冻干燥法制备出 BC/BaSO₄ 双疏气凝胶, 表面水、油接触角分别高达 154° 和 145.5°, 并且双疏改性后不影响其日间辐射冷却性能 (图 4(b))。Halim 等^[30]通过黄原酸化反应溶解纤维素, 并加热使纤维素溶液再生来制备纤维素海绵, 将干燥的纤维素海绵浸入竹纤维纳米纤维素 (MECH-CNF) 和 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧化的木浆纤维素纳米纤维 (TEMPO-CNF) 中, 在 65℃ 下干燥 12 h, 以获得 TEMPO-CNF 海绵和 MECH-CNF 海绵, 两种纤维素海绵在水下对油的接触角均大于 150°, 已达到超疏油标准。Xie 等^[31]将棉短绒纤维素溶解在 8wt% LiOH/15wt% 尿素 (LiOH/urea) 溶液中, 并在 0.04 mol/L

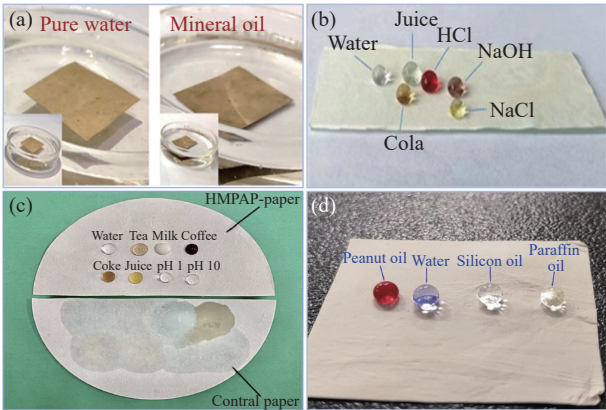


Fig. 3 Hydrophobic and oleophobic composite paper based material—Cellulose-based hydrophobic-oleophobic paper: (a) Fluorocarbon surfactant (ST-110)-fluoroalkyl silane (FAS)-polytetrafluoroethylene (PTFE) fiber paper^[27]; (b) Polydimethylsiloxane-cellulose nanofiber (PDMS-CNF) double-coated paper^[25]; (c) Ammonium phytate-polymethylhydrosiloxane hydrophobic oleophobic paper^[28]; (d) PTFE-ZrO₂ modified cellulose paper^[12]

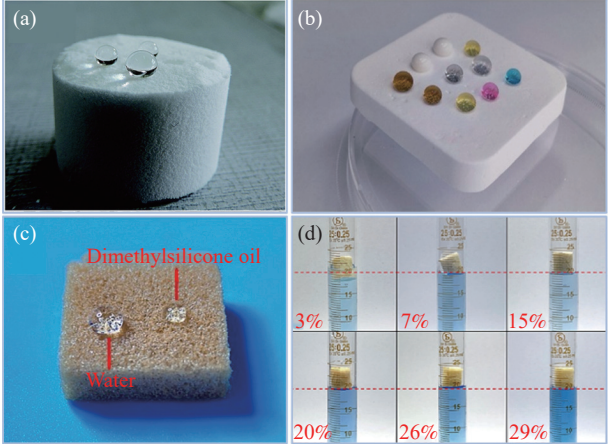


Fig. 4 Hydrophobic and oleophobic composite gel material—Cellulose-based hydrophobic-oleophobic gels: (a) Porous and spongy hydrophobic oleophobic silicones^[32]; (b) Bacterial cellulose/barium sulfate (BC/BaSO₄) hydrophobic oleophobic gel^[29]; (c) Modified polyimide foams (PIF) cellulose gel^[33]; (d) Oxidized nanofibrillated cellulose (NFC)-polyethylene imide (PEI) and ethylene glycol hydrophobic oleophobic ether (EGDE) aerogel^[34]

的四氟硼酸锂 (LiBF_4) 溶液中浸泡 12 h, 制备的纤维素水凝胶涂敷在不锈钢网上用于进行水油分离。经过纤维素水凝胶涂覆的不锈钢网对癸烷/水混合物的分离效率保持在 98.90% 以上, 在水下对癸烷的接触角高达 $154.2^\circ \pm 2.2^\circ$, 并且对水与大豆油、癸烷、石油醚、甲苯等多种油类混合物的分离效率分别达到 98.89%、99.36%、99.43% 和 99.96%, 通量分别达到 32 314、38 064、34 491 和 31 428 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 该网还具耐久性, 经过测试该网分离癸烷-水混合物 10 次后分离效率仍保持 98.90% 以上。可见, 纤维素基凝胶具有环保、工艺简单、可循环利用、性能较高的优势, 在水油分离领域和油污污染的海水净化领域具有巨大应用潜力。

2 纤维素基双疏材料的应用

2.1 油水分离

工业含油废水对人类的健康和海洋生物具有危害, 亟需开发绿色环保且高效油/水分离技术。目前市面上的油水分离材料存在可回收性差、容量有限、对环境有污染、制造过程复杂等缺陷, 甚至一些材料会被吸附的油类堵塞造成二次污染。而纤维素基双疏材料具有原料可再生、绿色可降解、储量丰富等优势, 在废水净化领域具有巨大应用价值。

Wang 等^[35]采用静电纺丝法制备了脱乙酰基醋酸纤维素纳米纤维膜 (d-CA), 该膜在水中具有疏油性, 水中油接触角约为 130° , 对氯仿/水混合物分离效率可达 99.97%, 水通量和除油通量分别达到 29 000 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 38 000 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 而商用醋酸纤维素膜 (c-CA) 水通量仅为 1 000 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。除较高的分离通量外, d-CA 膜循环稳定性也高达 99.97%, c-CA 和 d-CA 膜在石油醚/水混合物中分离循环数次, c-CA 膜在循环使用 5 次后, 分离通量从 1 000 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 急剧下降至接近 0。然而, 对于 d-CA 膜, 循环分离使用 25 次后, 分离通量没有明显变化, 仍然保持约 22 000 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。d-CA 膜在海上石油泄漏中分离油/水混合物方面展现出巨大的应用潜力。Fu 等^[36]通过 NaOH/尿素溶剂体系制备了杂化纤维素/N, N'-亚甲基双丙烯酰胺/氧化石墨烯气凝胶。所制备的气凝胶具有水下疏油性, 膜状纤维素/氧化石墨烯 (氧化石墨烯含量为 1 wt%) 水下油接触角为 140° , 分离效率为 99.8%, 水通量为 22 900 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 在长期测试和腐蚀条件下展现出优异的可重复使用性和耐用性, 将所制

备的气凝胶重复进行 10 次油/水分离, 分离效率仍保持在 99.0% 以上, 水通量也稳定在 22 900 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; 样品在腐蚀性环境 (例如在 1 mol/L HCl、1 mol/L NaOH 和 1 mol/L NaCl) 下进行了测试, 分离效率仍然高于 98.5%。Wang 等^[37]将纤维素纳米晶体/氧化锌 (CNC/ZnO) 的纳米杂化物与甲基丙烯酸甲酯 (HEMA)、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMAEMA) 和甲基丙烯酰胺-偶氮苯单体 (MAAAB) 的三嵌段聚合物 (PDMAEMA-b-PHEMA-b-PMAAAB) 接枝到聚丙烯非织造纤维 (PPFN) 上得到可逆双刺激响应润湿性的智能无纺布 (DSR-CZPP)。DSR-CZPP 独特的可逆双刺激响应润湿性可以通过调节 pH 值和紫外光照射下触发亲水/疏水转变和亲脂/疏油转变调节, 同时 CNC/ZnO 可以诱导有机染料的光催化降解 (图 5(a)), DSR-CZPP 可吸附不同 pH 值下的金属离子 Cu^{2+} , 其中在 pH 值 10 下 Cu^{2+} 吸附率可高达 74.31%。DSR-CZPP 对有毒有机溶剂如硅油、丙酮、氯仿等多种污染物的吸附率 (吸附率=(吸附后质量-吸附前质量)/吸附前质量 $\times 100\%$) 分别高达 93.14%、142.34% 和 264.40%, DSR-CZPP 具有的强大有机溶剂吸附能力对工业废水处理领域具有重要意义。Fan 等^[34]使用氧化纳米原纤化纤维素 (ONC)、聚乙烯亚胺 (PEI) 和乙二醇二缩水甘油醚 (EGDE) 构建了高压缩性疏水的氧化纳米原纤化纤维素气凝胶 (C-g-PEI), 其在 50 次循环使用后可对三氯甲烷-水的分离效率仍保持 99%。加入纤维素降低了气凝胶原料的制备成本, 且纤维素基气凝胶可再生、可降解, 相对于三聚氰胺等商业有机气凝胶, 纤维素基双疏气凝胶具有绿色环保的特性, 不会对大自然造成二次污染。

2.2 在纺织品方面的应用

纤维素基双疏材料的疏水疏油、绿色无毒、耐磨耐损、价格低廉、易于制作等特性在纺织方面有广泛应用, 可以用其制备防水服、冲锋衣等。天然纤维纺织品如棉花、羊毛等具有较强的吸水性, 不适用于防水防油服装等材料的制备, 需要引入低表面能物质以降低其亲水性。Taibi 等^[38]用辐射诱导接枝法将氟化丙烯酸酯接枝到亚麻纤维上 (图 6(a))。此方法使氟化接枝后的亚麻纤维表面拥有更高的粗糙度, 使其具有 139° 的水接触角和 108° 的二碘甲烷接触角, 即使接枝的氟化单体含量低至 0.10 wt%, 经过辐射接枝的亚麻织物的

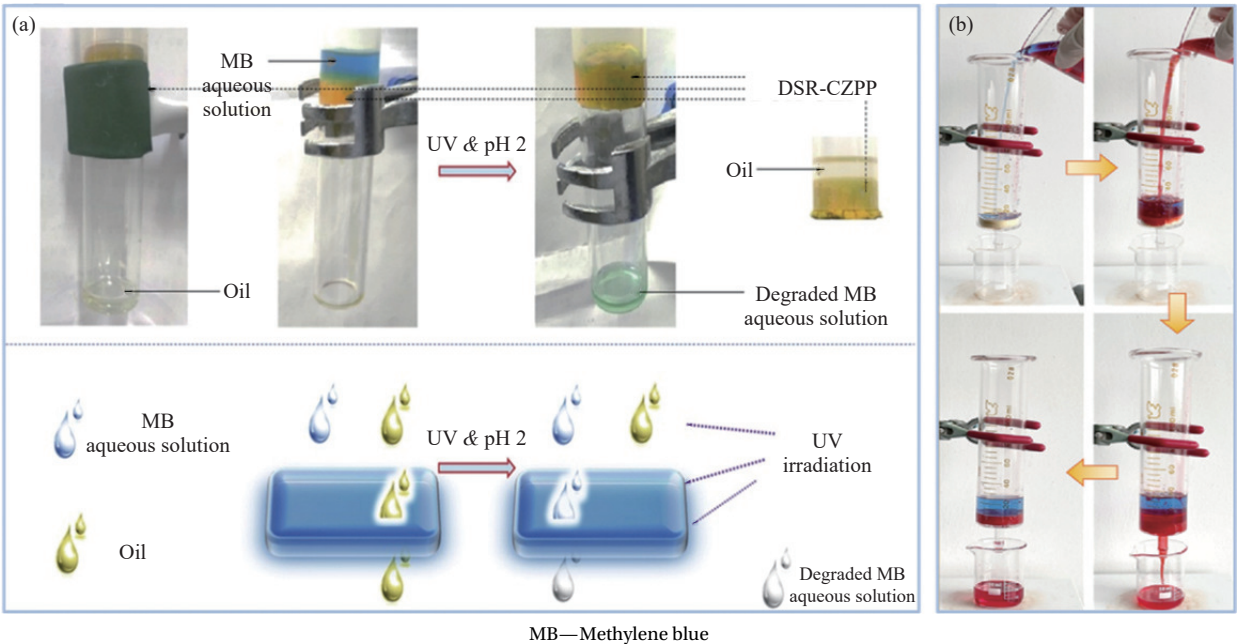


图 5 纤维素基双疏材料在水油分离领域应用示意图：(a) 可逆双刺激响应润湿性智能无纺布 (DSR-CZPP) 气凝胶^[37]；(b) 氧化纳米原纤化纤维素-乙二醇二缩水甘油醚-聚乙炔亚胺 (C-g-PEI) 气凝胶^[34]

Fig. 5 Application diagram of cellulose-based hydrophobic-oleophobic materials in the field of water-oil separation: (a) Dual-stimuli responsive composite ZnO-modified polypropylene nonwoven fabric (DSR-CZPP) aerogel^[37]; (b) Oxidized Nanofibrillated cellulose-ethylene glycol diglycidyl ether-polyethyleneimine (C-g-PEI) aerogel^[34]

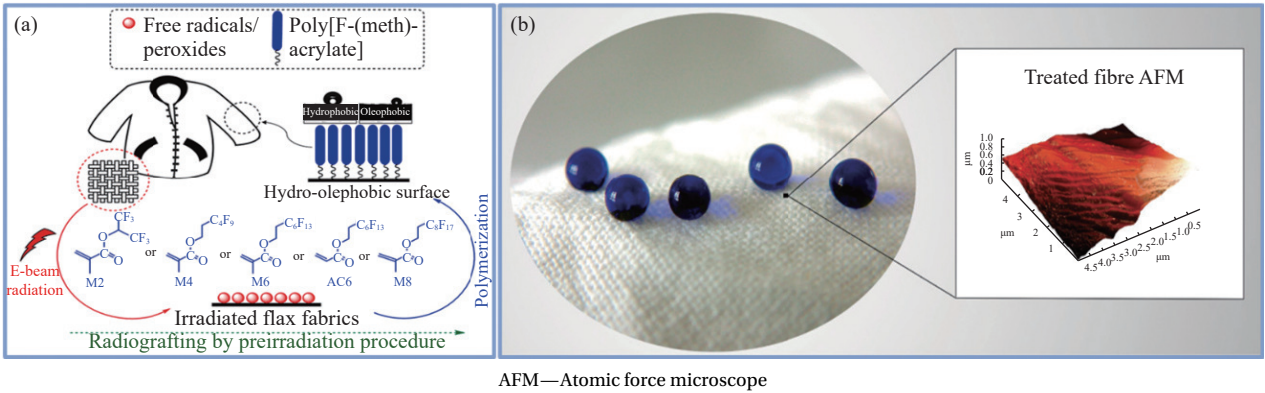


图 6 纤维素基双疏材料的耐磨应用示意图：(a) 辐照亚麻织物^[38]；(b) 1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基三乙氧基硅烷-二脲丙基三乙氧基硅烷 (PFOTES-PDMSU) 棉织物^[41]

Fig. 6 Application diagram of cellulose-based hydrophobic-oleophobic materials in wear resistance: (a) Irradiated linen fabric^[38]; (b) 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyltriethoxysilane-diureapropyltriethoxysilane (PFOTES-PDMSU) cotton fabric^[41]

疏水疏油性能仍有改善。Deng 等^[39]也采用辐射诱导接枝法将氟化丙烯酸酯单体 1H,1H,2H,2H-九氟己基-1-丙烯酸酯接枝至棉织物上制备超疏水棉织物，氟化物的接枝提高了棉织物表面和纳米颗粒之间的化学键强度，使棉织物具有优异的疏水性和耐洗性，水接触角可达 160°，经过 50 次加速洗涤后仍具有优异的超疏水性 > 150°，但缺点是透湿性差、使用氟化物对环境造成一定程度污染，长期用于生活中可能会造成皮肤感染。赵迎

等^[40]采用浸渍-等离子交联方法将 PDMS 接枝于涤纶织物 (PET) 上，再将其与热塑性聚氨酯 (TPU) 纳米纤维素膜复合制备得到超疏水透湿面料。TPU 膜复合 PDMS@PET 涤纶织物经过 600 次水洗和 3 000 次摩擦后，水接触角仍具有 147.7°，经过数千次摩擦后其水接触角几乎不变，说明其具有优异的耐磨性；水蒸气透过量为 2 602.2 g/(m²·24 h)，拉伸载荷为 450.4 N，固体颗粒过滤性能能达到 99.9%，并且当 PDMS 质量浓度为 5 g/L 时，TPU

膜复合 PD-MS@PET 涤纶织物的自清洁性能最好, 使用少量水即可将污渍冲净, 而普通 PET 织物表面进行水冲洗后仍具有污渍残留痕迹; 该复合膜具有超疏水性、耐磨性、过滤性、透湿性等特性, 使其可用作防水自清洁防护面料。Vilčnik 等^[41] 采用溶胶-凝胶法将 1H,1H,2H,2H-全氟辛基三乙氧基硅烷 (PFOTES) 添加在二脲丙基三乙氧基硅烷 (PDMSU) 溶胶中, 再将该溶胶浸涂在棉织物表面, 制备出超疏水疏油的 PFOTES-PDMSU 棉织物 (图 6(b)), 该棉织物耐洗耐磨, 无需添加任何抗菌剂便拥有优异的抗菌效果。

2.3 在材料阻燃方面的应用

近年来可代替石油基不可再生资源的纤维素基泡沫材料受到广泛关注。火灾会给人类和社会带来巨大损失, 绿色阻燃材料成为研究开发重点^[42]。而绿色可再生可降解生物质组分纤维素因其本身富含羟基, 所含元素 C、H、O 等易于燃烧, 因此需要对纤维素进行改性使其具有阻燃性能。Kader 等^[43] 使用磷酸纤维素, 加入 0.0004wt% 明胶、0.0002wt% 单宁和一定量白云石粘土, 在-80℃

下冷冻干燥制成纤维素基泡沫材料, 为了提高泡沫材料的疏水阻燃性, 可将室温硫化的石油醚溶液喷涂在泡沫样品上, 该方法具有简单、可实现大规模生产的优势, 所制备的纤维素疏水阻燃泡沫水接触角最高可达 162.4°, 已达到超疏水标准; 由于白云石燃烧形成的炭具有阻燃性, 未添加白云石的磷酸纤维素在 500℃ 时残余量约为 20%, 而添加白云石后的疏水阻燃泡沫在 1 000℃ 时残余量约 50%, 白云石的添加增加了泡沫的阻燃性能。Esmeryan 等^[44] 使用菜籽油烟灰、氰基丙烯酸酯胶和氯化物沉积在不同织物上得到超耐磨双疏烟灰织物, 再将超耐磨双疏烟灰织物附着到定制低温管的内壁上, 保持恒定的传热阻力并能减轻生物体的低温损伤, 能使缓慢冷冻后精子细胞的运动能力得到更好恢复。所制得的烟灰织物水油接触角最高分别为 148°和 135°, 烟灰织物阻燃效果如图 7(b) 所示。纤维素基泡沫以及棉织物经过简单改性后拥有良好的疏水阻燃性, 可以作为新型绿色复合材料替代不可再生资源, 在家具建材以及医学领域具有巨大潜在应用潜力。

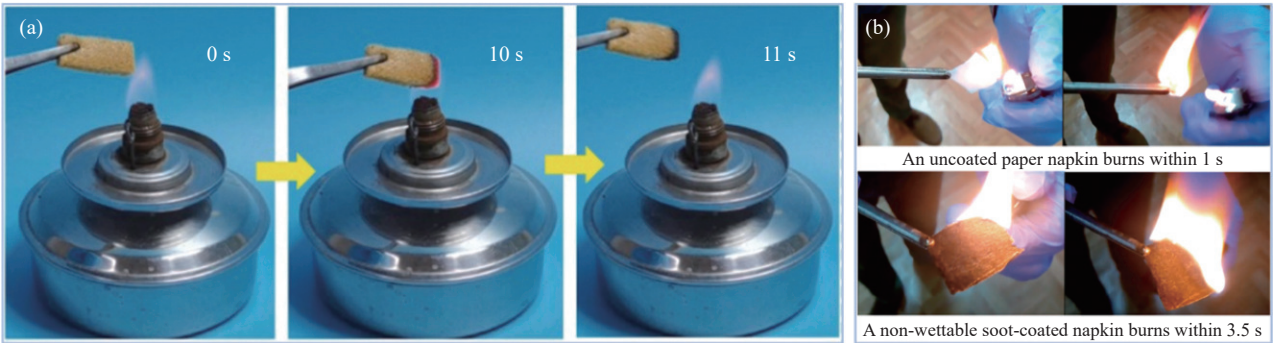


图 7 纤维素基双疏材料在阻燃方面应用示意图: (a) 改性 PIF 纤维素凝胶^[29]; (b) 烟灰织物^[44]

Fig. 7 Application diagram of cellulose-based hydrophobic-oleophobic materials in flame retardancy: (a) Modified PIF cellulose gel^[29]; (b) Soot fabric^[44]

2.4 空气净化

随着工业的快速发展, 环境污染问题日趋突出, 其中空气污染已经对人类健康和社会发展造成了威胁^[45]。因此, 研究开发环保、无毒、耐久性高的空气过滤净化介质是降低人体对可吸入性粉尘危害的有效途径之一^[46]。Zhou 等^[47] 运用静电纺丝法制备了聚苯二甲酸乙二醇酯/SiO₂/氟化聚氨酯 (PET/SiO₂/FPU) 双层疏水疏油纳米纤维膜 (图 8(a)), 其水接触角和油接触角分别为 130.9°和 119.3°, 通过膜对气溶胶颗粒的惯性碰撞和拦截作用对直径 0.3~10 μm 范围内的 NaCl 和二乙基己基

癸二酸酯 (DEHS) 气溶胶颗粒的过滤效率均在 99.96% 和 99.72% 以上, 经过 10 次过滤后, 双层膜结构稳定, 过滤效率仍保持在 99% 左右。邵伟力等^[48] 采用静电纺丝法将含氟聚氨酯 (FPU) 和聚氨酯 (PU) 与纳米纤维素相结合, 制备了防雾霾窗纱 (图 8(b))。试验优化条件为 PU 质量分数 15.00wt%、FPU 添加量 12.00wt% 和纺丝时间 45 min, 所制备得到的 FPU/PU 纳米纤维的直径为 112.05 nm, FPU/PU 纳米纤维膜的水接触角为 142°, 油接触角为 138°, FPU/PU 防雾霾窗纱的过滤效率可达到 91.264%, 过滤阻力为 48.852 Pa, 过

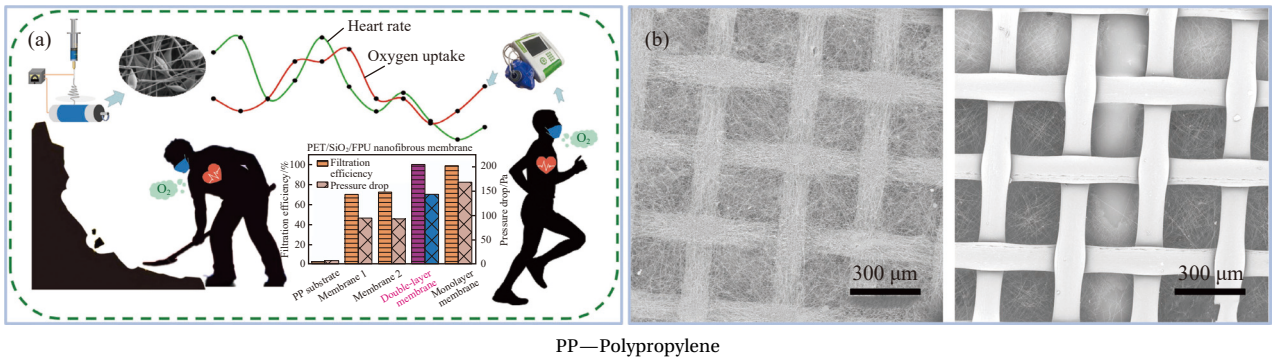


图8 纤维素基双疏材料在空气净化方面应用示意图: (a) 聚苯二甲酸乙二醇酯/SiO₂/氟化聚氨酯 (PET/SiO₂/FPU) 双层纳米纤维膜^[47]; (b) FPU/聚氨酯 (PU) 防雾纱窗 SEM 图像^[48]

Fig. 8 Schematic diagram of application of cellulose-based hydrophobic-oleophobic materials in air purification: (a) Polyethylene terephthalate/SiO₂/fluorinated polyurethane (PET/SiO₂/FPU) double-layer nanofiber film^[47]; (b) SEM images of FPU/polyurethane (PU) anti-haze screen^[48]

滤性能优异，其在空气净化领域具有广阔的应用前景。

3 材料表面的疏水疏油理论

双疏材料表面的构建一般需要满足两个条件：一是具有较高的表面粗糙度，二是具有足够的低表面能。纤维素分子含有大量的醇羟基，具有亲水性，利用纤维素为基底制作双疏材料主要有两条途径：一是采用低表面能物质构建微纳米级结构来增加其表面粗糙度；二是对微纳米纤维素加入低表面能物质进行物理改性或化学改性。

3.1 莲花效应

双疏材料的莲花效应是一种物理现象，也称为荷叶效应或自清洁效应，通俗来讲是指材料本身具有自我清洁的能力，经过自然条件(如风吹、雨洗等)就能实现自我清洁，不需要外界干预或使用清洁剂等化学物质进行清洁。荷叶微观表面“类锥状”凸起构建出了荷叶表面的粗糙结构，这些小凸起具有蜡质表面，给予荷叶疏液性特点。双疏材料的疏液性能与其结构和表面能密切相关，基于疏水疏油表面理论让水珠或油珠在双疏表面自动聚集成液滴自动滑落，减少与双疏材料表面的接触面积，从而实现自清洁效应。

3.2 表面湿润理论

表面润湿性一直与人类的生活息息相关，例如冬天眼镜片起雾、荷花“出淤泥而不染”、秋天“露似真珠月似弓”、水黾能站在水面并跳跃，这些现象给了科学家许多启示，许多仿生产品的研究灵感均来源于此。表面润湿性理论从1805年 Thomas Young 提出接触角的概念开始至今已有

210 多年历史，有三种经典理论，分别是 Young’s 方程、Wenzel 模型理论和 Cassie 模型理论。

在理想状态下，光滑固体表面的液滴接触角满足 Young’s^[49] 方程，如下式：

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \tag{1}$$

式中： θ 为理想光滑表面接触角； γ_{sv} 为固体与气体的表面张力； γ_{sl} 为固-液界面的张力； γ_{lv} 为液滴的表面张力。

如图 9 所示，根据 Young’s 方程可知 θ 与 γ_{sv} 、 γ_{sl} 和 γ_{lv} 有关。当 γ_{lv} 越小时，接触角 θ 越大；对于同一固体表面， γ_{lv} 越大，接触角 θ 越大。当 $\theta=0^\circ$ 时，固体表面完全被液体润湿；当 $\theta<90^\circ$ ，表示均匀固体表面被部分润湿或润湿；当 $\theta>90^\circ$ 时，固体表面不被液体润湿；而当 $\theta=180^\circ$ ，固体表面则完全不被液体润湿。

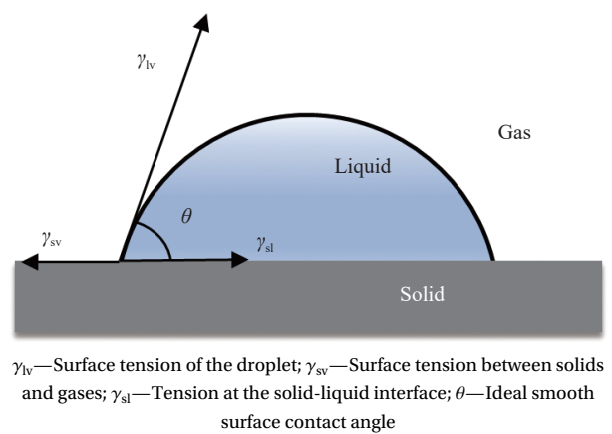


图9 液滴在固体表面的三相接触示意图
Fig. 9 Schematic diagram of three-phase contact of droplets on a solid surface

自然界中不存在完全光滑均匀的固体表面，因此在 1936 年，Wenzel^[50] 在 Young's 模型基础上引入了粗糙度概念，Wenzel 认为液滴在非理想的表面时，实际上固-液接触面积大于理想状态下的固-液接触面积，Wenzel 假设液滴会完全均匀地润湿粗糙表面，并给出了 Wenzel 方程，如下式^[51]：

$$\cos\theta_w = \frac{R_f(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} = R_f \cos\theta \tag{2}$$

式中： θ_w 为粗糙表面的接触角； R_f 为粗糙度因子。Wenzel 模型见图 10(a)。

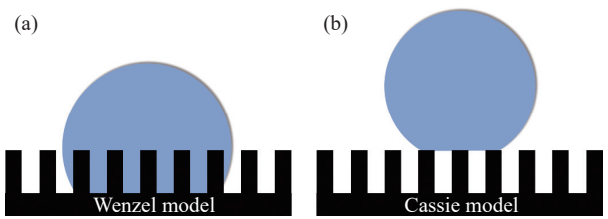


图 10 粗糙表面的 Wenzel 模型 (a) 和 Cassie 模型 (b)
Fig. 10 Wenzel model (a) and Cassie model (b) for rough surfaces

通过 Wenzel 方程可以发现，当 $\theta \leq 90^\circ$ 时， R_f 越大则 θ_w 越小，材料亲水；当 $\theta \geq 90^\circ$ 时， R_f 越大则 θ_w 越大，材料疏水；即粗糙度对亲水和疏水都具有放大效应，这说明当材料本身具有疏水性时提高表面的粗糙度有助于构造超疏水性表面。

Young's 方程和 Wenzel 模型的假设前提是液体能够完全润湿粗糙的物体表面。但在实际情形中，尤其是疏液的材料表面是不可能完全润湿粗糙固体的，这与 Wenzel 提出的模型大不相同，固-液界面之间还有空气存在。在 1944 年 Cassie 和 Baxter^[52] 从热力学角度改进了 Wenzel 模型，提出固-液相接触和液-气相接触来描述这种状态下的接触角，即 Cassie-Baxter 方程^[53]，如下式：

$$\cos\theta_{w1} = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 \tag{3}$$

式中： f_1 为固-液相接触面积百分比； f_2 为液-气相接触面积百分比； θ_{w1} 为 Cassie-Baxter 状态下表观接触角； θ_1 为固-液相接触角； θ_2 为液-气相接触角 (图 10(b))。

在实际情形中，固-液相不会完全接触，即 f_1 小于 1，因此 $\cos\theta_{w1} < \cos\theta_1$ ， $\theta_{w1} > \theta_1$ ，即 θ_{w1} 大于液滴在理想光滑物体表面的接触角，与 Wenzel 方程的区别是无论在亲液还是疏液物体表面，Cassie-Baxter 模型均能实现疏液的性能，甚至是超疏液性能，这使得物体表面湿润性理论进一步

得到完善。

3.3 高表面粗糙度和低表面能

纤维素分子表面含有大量亲水羟基，因而纤维素基双疏材料的结合力主要包括静电作用力、化学键结合力、氢键结合力等。静电作用力主要包括静电引力和静电斥力，对纤维素进行疏水疏油改性通常是靠静电引力，纤维素分子基团上的阴离子与改性基团的阳离子相互吸引产生静电引力。Zainuddin 等^[54] 采用疏水性阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 对纳米晶纤维素 (NCC) 进行修饰得到 CTAB-NCC。NCC 通常是天然纤维素经过硫酸水解制得，表面含有丰富的羟基和硫酸酯官能团，因而 NCC 分子具有亲水表面。CTAB-NCC 疏水的原因主要是 CTAB 的阳离子与 NCC 表面的硫酸酯阴离子发生了非共价相互作用，即强静电作用，NCC 亲水官能团被疏水的 CTAB 分子结合而拥有了疏水性 (图 11(a))

相较于静电作用和氢键，化学反应形成的化学键力拥有更强的稳定性，不易断裂，但缺点是化学键具有局限性，例如 Wang 等^[55] 采用溶胶-凝胶法在酸性条件下将微晶纤维素 (MCC) 和长烷基链的十六烷基三甲氧基硅烷 (HDTMS) 结合制备了疏水性硅烷化纤维素。水解后的 HDTMS 硅烷醇基团与 MCC 羟基发生缩合反应，形成 Si—O—C 键，同时也自缩合形成聚硅氧烷网络 (图 11(b))。水油分离效率高达 99.93%，水通量高达 4 628.5 L/(m²·h)；缺点是仅对植物油-水混合物有效，对矿物油-水混合物则无效。

一些纤维素泡沫材料的双疏性能主要基于化学键和粗糙微纳米表面。Chen 等^[56] 通过简单的微/纳米形貌构建和两亲性聚乙二醇短链全氟分子 (F-PEG) 接枝，F-PEG 分子由疏油氟化烷基和亲水聚乙二醇链组成，1,6-二异氰酸己烷 (HMDI) 一端的异氰酸酯与纤维素海绵的羟基反应，使纤维素海绵表面获得异氰酸酯官能化；然后纤维素海绵表面上的另一个异氰酸酯与 F-PEG 分子的羟基进行反应，从而使纤维素海绵具有疏油性 (图 11(c))。粗糙表面以砂纸为底模，在溶液中加入造孔剂，干燥后得到多孔纤维素海绵。F-PEG 接枝多孔纤维素海绵 (F-g-CS) 最高分离效率和透过速率分别为 99.92% 和 297 L/(m²·h)，油接触角高达 130°，可以高效分离水包油和油包水乳液。

氢键结合力是介于化学键结合力和静电作用

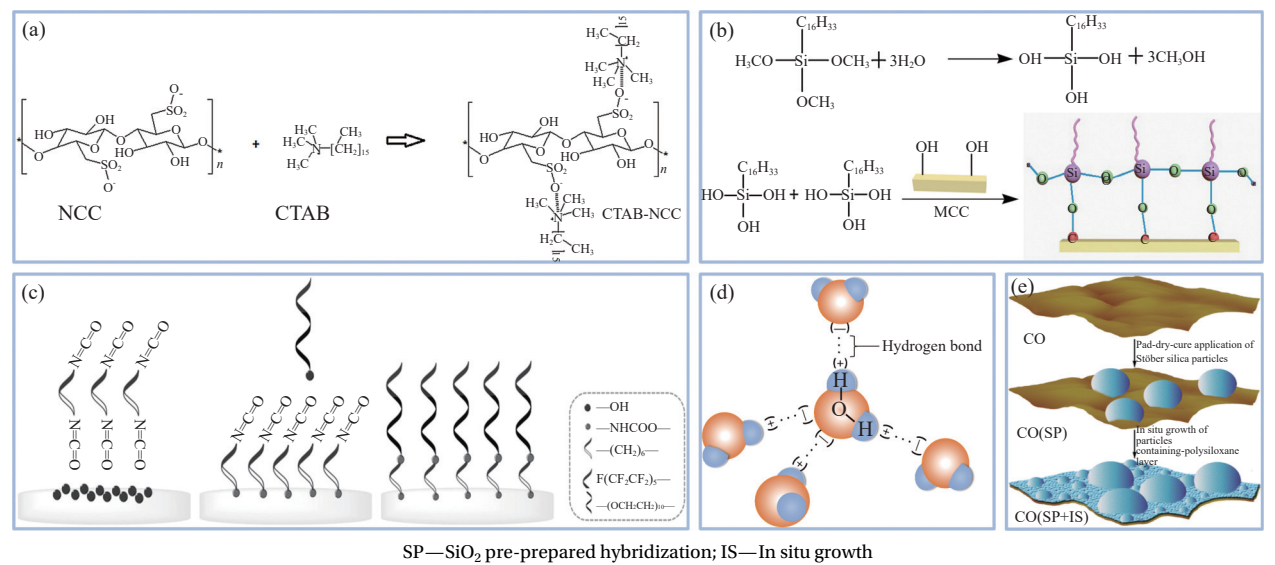


图 11 纤维素基双疏材料的结合力及表面构筑图：(a) 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 与纳米晶纤维素 (NCC) 静电作用图^[54]；(b) 十六烷基三甲氧基硅烷 (HDTMS) 与微晶纤维素 (MCC) 之间的化学缩合反应^[55]；(c) 两性性聚乙二醇短链全氟 (F-PEG) 分子与 1,6-二异氰酸己烷 (HMDI) 之间化学反应^[56]；(d) 水分子间氢键作用；(e) Stöber 二氧化硅颗粒与 CO 微纳米粗糙结构构筑图^[59]

Fig. 11 Binding force and surface structure of cellulose-based hydrophobic-oleophobic materials: (a) Electrostatic interaction between cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) and nanocrystalline cellulose (NCC)^[54]; (b) Chemical condensation reaction between hexadecyltrimethoxysilane (HDTMS) and microcrystalline cellulose (MCC)^[55]; (c) Chemical reaction between perfluoropolyoxypropylene-polyethylene glycol block copolymer (F-PEG) molecule and hexamethylene diisocyanate (HMDI)^[56]; (d) Hydrogen bonding between water molecules; (e) Stöber silica particles and CO micro-nano rough structure construction diagram^[59]

力之间的一种力^[57]，键能较低但作用力大于静电作用力，如水分子之间也存在氢键作用力(图 11(d))。在纤维素分子间氢键通常会形成致密的氢键网络结构，给予纤维素或纤维素纤维成纸力学强度性能。Zhu 等^[58]利用海藻酸钠(SA)、羟丙基甲基纤维素(HPMC)、聚乙烯醇丁醛(PVB)和疏水 SiO₂ 纳米颗粒(HSNPs)，采用双层涂布方式制备了双疏纸。SA 与 HPMC 分子之间的氢键作用，以及 SA 与原纸中的 Ca²⁺离子之间的交联作用，在纸表面形成致密而坚韧的涂层，其中 PVB 和 HSNPs 作为疏水层，SA 和 HPMC 作为疏油层。

粗糙表面结构的构建需要在材料表面建立微纳米低表面能结构，像荷叶的微观结构一样，表面有许多类锥状凸起，将小水滴聚集成水珠落下，实现自清洁性能。Vasiljević等^[59]使用 Stöber 二氧化硅颗粒^[50]对经过预处理的 100% 棉织物进行改性制备了凹凸粗糙表面(图 11(e))。利用氟烷基功能性水性低聚硅氧烷作为疏水疏油改性剂处理织物，降低织物的表面能。微纳米结构粗糙表面还可以通过加入造孔剂、原位生长法、表面涂覆等方式构建，使水/油滴无法粘附在材料表面。Malin 等^[60]使用 SiO₂ 在纤维素纳米纤维/纳米晶体(CNF/

CNC)-甲苯二异氰酸酯胶囊的外壁上成核并原位生长为半球形 SiO₂ 纳米颗粒，并通过加入不同尺寸的 SiO₂ 纳米颗粒使纤维素胶囊具有类覆盆子或西兰花状粗糙外表，该纤维素胶囊水的接触角为 167°±2°，乙二醇为 163°±3°，十六烷为 159°±2°，成功制备超疏水超疏油纤维素胶囊，在生物医药方面展现出巨大的应用潜力。

4 结语

利用储量丰富、绿色可降解纤维素基材料代替塑料是中国实施“禁塑令”和实现双碳经济的重要途径。纤维素经过双疏改性后可制备多种性能和多种用途的纤维素基双疏材料，目前研究开发的纤维素基双疏材料多用于废水处理、水油分离、空气净化、性能改善等，虽然纤维素基双疏材料的研究已取得一定进展，但纤维素基双疏材料制备过程存在成本高、所用溶剂需要处理回收、制备工艺条件苛刻、含氟试剂污染等问题，限制了纤维素基双疏材料应用范围的扩大和应用效果的提高，需要进行工艺技术优化和生产中试后才能进行大规模生产和工业化应用。为了实现中国清洁可持续低碳经济发展目标，需要持续研究开发无氟、绿色、可降解等清洁制备工艺技术，改

善纤维素基双疏材料的性能, 提高其重复使用率, 基于纤维素材料的绿色可再生特性, 进一步扩大其应用范围, 实现纤维素基生物质组分的功能高值化利用。

参考文献:

- [1] 吉兴香. 以纸代塑研究方向及进展 [C]//2021 国际造纸技术报告会. 上海: 中国造纸学会, 中国制浆造纸研究院有限公司, 日本造纸学会, 2021: 265-282.
- Ji Xingxiang. Research direction and progress of paper plastic replacement [C]//2021 International Paper Technology Report Conference. Shanghai: China Technical Association of Paper Industry, China National Pulp Paper Research Institute Co., Ltd., Japan Technical Association of Pulp Paper, Industry, 2021: 265-282(in Chinese).
- [2] KHORAIIRI A N S A, SOFIAN-SENG N S, OTHAMAN R, et al. A review on agro-industrial waste as cellulose and nanocellulose source and their potentials in food applications[J]. *Food Reviews International*, 2021, 39(2): 663-688.
- [3] BARTHOLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202: 1-8.
- [4] WOOD M J, BROCK G, KIETZIG A M. The penguin feather as inspiration for anti-icing surfaces[J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2023, 213: 103903.
- [5] IVANOVA E P, LINKLATER D P, ABURTO-MEDINA A, et al. Antifungal versus antibacterial defence of insect wings[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 603: 886-897.
- [6] DE PAOLA M G, MAMMOLENTI D, LUPI F R, et al. Formulation and process investigation of glycerol/starch suspensions for edible films production by tape casting[J]. *Chemical Papers*, 2021, 76(3): 1525-1538.
- [7] TANG M, CHRISTIE K S S, HOU D Y, et al. Fabrication of a novel underwater-superoleophobic/hydrophobic composite membrane for robust anti-oil-fouling membrane distillation by the facile breath figures templating method[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 617: 118666.
- [8] ZHOU J H, LIU X Q, WANG X L. Photo-responsive cellulose nanocrystal modified fluorinated polyacrylate based on coumarin chemistry[J]. *Applied Polymer*, 2023, 140(16): e53757.
- [9] WEI L, QIU Q H, WANG R W, et al. Influence of the processing parameters on needleless electrospinning from double ring slits spinneret using response surface methodology[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(27): 46407.
- [10] ARALEDIDASILVA B, DESOUSACUNHA R, VALÉRIO A, et al. Electrospinning of cellulose using ionic liquids: An overview on processing and applications[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 147: 110283.
- [11] KOH J J, PANG P F, CHAKRABORTY S, et al. Presence, origins and effect of stable surface hydration on regenerated cellulose for underwater oil-repellent membranes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 635: 197-207.
- [12] ZHANG T T, LI Z H, LIU Y, et al. Electrospinning inorganic/organic nanohybridization membranes with hydrophobic and oleophobic performance[J]. *Fibers and Polymers*, 2023, 24(12): 4169-4179.
- [13] DIZGE N, SHAULSKY E, KARANIKOLA V. Electrospun cellulose nanofibers for superhydrophobic and oleophobic membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 590: 117271.
- [14] CHEN M M, ZHANG X M, MA J P, et al. Experimental study on film thickness and the problem of free surface film flow in dip coating[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2016, 11(5): 695-704.
- [15] AN X C, LIU Z Y, HU Y X. Amphiphobic surface modification of electrospun nanofibrous membranes for anti-wetting performance in membrane distillation[J]. *Desalination*, 2018, 432: 23-31.
- [16] WANG J S, CHEN X, REIS R, et al. Plasma modification and synthesis of membrane materials—A mechanistic review[J]. *Membranes (Basel)*, 2018, 8(3): 56.
- [17] HUANG C, PAN C H, TSAI C Y, et al. Fabrication of oleophobic fluorocarbon film by 13.56 MHz CH₂F₂/Ar plasma chemical vapor deposition[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 231: 47-52.
- [18] OBERLINTNER A, VESEL A, NAUMOSKA K, et al. Permanent hydrophobic coating of chitosan/cellulose nanocrystals composite film by cold plasma processing[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 597: 153562.
- [19] HUANG C, TSAI C Y, JUANG R S, et al. Tailoring surface properties of cellulose acetate membranes by low-pressure plasma processing[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 118(6): 3227-3235.
- [20] MA Y W, HE Q. Preparation of superhydrophobic conductive CNT/PDMS film on paper by foam spraying method[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 648: 129327.
- [21] VISHWAKARMA A, SINGH M, WECLAWSKI B, et al. Construction of hydrophobic fire retardant coating on cotton fabric using a layer-by-layer spray coating method[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 223: 1653-1666.
- [22] HUANG S, WANG X, ZHANG Y, et al. Cellulose

- nanofibers/polyvinyl alcohol blends as an efficient coating to improve the hydrophobic and oleophobic properties of paper[J]. *Scientific Reports*, 2022, 12: 16148.
- [23] HUANG S, WANG X, ZHANG Y, et al. Water and oil-grease barrier properties of PVA/CNF/MBP/AKD composite coating on paper[J]. *Scientific Reports*, 2023, 13: 12292.
- [24] ZHANG F, ZHAO H, SHA L, et al. One-step fabrication of eco-friendly multi-functional amphiphobic coatings for cellulose-based food packaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253: 127578.
- [25] YI K, FU S Y, YI Z D, et al. Nanocellulose and polysiloxane coatings for strength enhancement and oil-proof and hydrophobicity improvement of recycled pulp sheets[J]. *BioResources*, 2023, 18(2): 2826-2841.
- [26] SONG Z P, LI J R, XIAO H N. Effect of plasma-induced polymerization on contact angle of paper[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 396-398: 1619-1623.
- [27] ZENG Z L, QIN J S, WANG Z H, et al. A new type of lipophilic hydrophobic self-repairing cellulose insulating paper developed with ST-110/FAS/PTFE ternary system as coating substrate[J]. *High Voltage*, 2023, 9(2): 474-483.
- [28] WU T H, GU Y Q, ZHAO D, et al. A multifunctional cellulose paper with excellent flame retardancy, hydrophobicity and oil/water-separation performance via reaction with ammonium phytate and poly(methylhydro-siloxane)[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 223: 110738.
- [29] WANG Q, ZHONG S L, ZHENG Z H, et al. Bacterial cellulose based three-dimensional porous composites with remarkable amphiphobic monolith properties for passive daytime radiative cooling[J]. *Materials Letters*, 2023, 352: 135220.
- [30] HALIM A, XU Y C, LIN K H, et al. Fabrication of cellulose nanofiber-deposited cellulose sponge as an oil-water separation membrane[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 224: 322-331.
- [31] XIE X, LIU L, ZHANG L, et al. Strong cellulose hydrogel as underwater superoleophobic coating for efficient oil/water separation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 229: 115467.
- [32] ZHANG X, ZHU W Z, PARKIN I P. A free-standing porous silicon-type gel sponge with superhydrophobicity and oleophobicity[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(1): 31-36.
- [33] LIU X C, ZHANG R B. Preparation of a novel multifunctional integrated polyimide foam with high temperature resistance and hydrophobic and oleophobic properties[J]. *Materials Letters*, 2024, 361: 136153.
- [34] FAN B J, WU L L, MING A X, et al. Highly compressible and hydrophobic nanofibrillated cellulose aerogels for cyclic oil/water separation[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 242: 125066.
- [35] WANG W, LIN J, CHENG J, et al. Dual super-amphiphilic modified cellulose acetate nanofiber membranes with highly efficient oil/water separation and excellent antifouling properties[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385: 121582.
- [36] FU B, YANG Q, YANG F. Flexible underwater oleophobic cellulose aerogels for efficient oil/water separation[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(14): 8181-8187.
- [37] WANG D C, YANG X G, YU H Y, et al. Smart nonwoven fabric with reversibly dual-stimuli responsive wettability for intelligent oil-water separation and pollutants removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121123.
- [38] TAIBI J, ROUIF S, AMEDURI B, et al. Radiation induced graft polymerization of fluorinated monomers onto flax fabrics for the control of hydrophobic and oleophobic properties[J]. *Polymer*, 2023, 281: 126132.
- [39] DENG B, CAI R, YU Y, et al. Laundering durability of superhydrophobic cotton fabric[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(48): 5473-5477.
- [40] 赵迎, 朱杰辉, 林小茜, 等. 自清洁防水透湿防护面料的制备及性能研究[J]. *棉纺织技术*, 2023, 51(6): 1-6.
- ZHAO Ying, ZHU Jiehui, LIN Xiaoqian, et al. Preparation and properties of self-cleaning waterproof permeable protective fabric[J]. *Cotton Textile Technology*, 2023, 51(6): 1-6(in Chinese).
- [41] VILČNIK A, JERMAN I, VUK A S, et al. Structural properties and antibacterial effects of hydrophobic and oleophobic sol-gel coatings for cotton fabrics[J]. *Langmuir*, 2009, 25(10): 5869-5880.
- [42] 张玉彤, 刘云, 董朝红, 等. 纳米纤维素基阻燃材料的制备及其应用进展[J]. *精细化工*, 2023, 41(5): 1-10.
- ZHANG Yutong, LIU Yun, DONG Zhaohong, et al. Progress in preparation and application of nanocellulose based flame retardant materials[J]. *Fine Chemical Engineering*, 2023, 41(5): 1-10(in Chinese).
- [43] KADER A H A, DACRORY S, KHATTAB T A, et al. Hydrophobic and flame-retardant foam based on cellulose[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2022, 30(6): 2366-2377.
- [44] ESMERYAN K D, FEDCHENKO Y I, GYOSHEV S D, et al. On the development of ultradurable extremely water-repellent and oleophobic soot-based fabrics with direct relevance to sperm cryopreservation[J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2022, 5(7): 3519-3529.
- [45] 丁晨辉, 王威, 宋晓明. 空气污染对区域科技创新的双边影响效应分析[J]. *统计与决策*, 2024, 40(6): 84-88.
- DING Chenhui, WANG Wei, SONG Xiaoming. Analysis of

- bilateral effects of air pollution on regional science and technology innovation[J]. *Statistics and Decision*, 2024, 40(6): 84-88(in Chinese).
- [46] 黄梅, 曾娅莉, 霍婷婷, 等. 6 种可吸入性矿物粉尘致 A549 细胞炎症因子的变化研究 [J]. *中国工业医学杂志*, 2016, 29(5): 362-365, 401.
HUANG Mei, ZENG Yali, HUO Tingting, et al. Changes of inflammatory factors induced by 6 kinds of inhalable mineral dust in A549 cells[J]. *Chinese Journal of Industrial Medicine*, 2016, 29(5): 362-365, 401(in Chinese).
- [47] ZHOU G, XU Z, CHEN G, et al. Hydrophobic/oleophobic nanofibrous filter media with bead-on-string structure for efficient personal protection of dust in mines[J]. *Environmental Research*, 2023, 226: 115699.
- [48] 邵伟力, 岳万里, 曹颖, 等. 疏水疏油聚氨酯纳米纤维膜的制备及防雾霾窗纱的应用研究 [J]. *产业用纺织品*, 2019, 37(9): 13-18.
SHAO Weili, YUE Wanli, CAO Ying, et al. Preparation of hydrophobic and oleophobic polyurethane nanofiber film and application of anti-haze window screen[J]. *Industrial Textiles*, 2019, 37(9): 13-18(in Chinese).
- [49] YOUNG T. An essay on the cohesion of fluids[J]. *The Royal Society*, 1805, 65: 171-172.
- [50] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1936, 28(8): 988-994.
- [51] 王培壮. 甲壳素纳米纤维的制备及其透明涂层疏水疏油改性机理研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2023.
WANG Peizhuang. Preparation of chitin nanofibers and study on hydrophobic and oleophobic modification mechanism of transparent coatings[D]. Changchun: Jilin University, 2023(in Chinese).
- [52] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 546-551.
- [53] DETTRE R H, JOHNSON JR R E. Contact angle hysteresis. IV. Contact angle measurements on heterogeneous surfaces[J]. *Contact Angle Hysteresis*, 1965, 69(5): 1507-1515.
- [54] ZAINUDDIN N, AHMAD I, KARGARZADEH H, et al. Hydrophobic kenaf nanocrystalline cellulose for the binding of curcumin[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 163: 261-269.
- [55] WANG X Y, XU S M, TAN Y, et al. Synthesis and characterization of a porous and hydrophobic cellulose-based composite for efficient and fast oil-water separation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 140: 188-194.
- [56] CHEN J J, ZHANG Y X, CHEN C, et al. Cellulose sponge with superhydrophilicity and high oleophobicity both in air and under water for efficient oil-water emulsion separation[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2017, 302(9): 1700086.
- [57] 陈庆辉, 朱梦琳, 吴朝军, 等. 纳米纤维素中氢键网络调控技术的研究进展 [J]. *中国造纸学报*, 2023, 42(3): 104-113.
CHEN Qinghui, ZHU Menglin, WU Chaojun, et al. Research progress of hydrogen bond network regulation technology in nanocellulose[J]. *China Pulp and Paper*, 2023, 42(3): 104-113(in Chinese).
- [58] ZHU R, FU X, JIN S, et al. Water and oil-resistant paper materials based on sodium alginate/hydroxypropyl methylcellulose/polyvinyl butyral/nano-silica with biodegradable and high barrier properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 225: 162-171.
- [59] VASILJEVIĆ J, ZORKO M, TOMŠIĆ B, et al. Fabrication of the hierarchically roughened bumpy-surface topography for the long-lasting highly oleophobic "lotus effect" on cotton fibres[J]. *Cellulose*, 2016, 23(5): 3301-3318.
- [60] NORDENSTRÖM M, RIAZANOVA A V, JÄRN M, et al. Superamphiphobic coatings based on liquid-core microcapsules with engineered capsule walls and functionality[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 3647.