

doi:10.3969/j.issn.0253-2417.2024.02.018

纤维素基材料的疏水改性与应用研究进展



SUI Peishan

隋佩珊¹, 张军涛^{1*}, 郑明明^{2*}, 张羽飞², 沈家源²

(1. 武汉轻工大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430023; 2. 湖州市菱湖新望化学有限公司, 浙江 湖州 313018)

摘要:着重综述了多形态纤维素材料(滤纸、棉织物、高分子膜、纤维泡沫和气凝胶等)疏水改性的研究进展,特别是改性方法,如喷涂法、浸渍法、等离子体法、化学气相沉积法、溶胶-凝胶法、原子转移自由基聚合(ATRP)、“硫醇-烯”点击反应等,进而阐述了纤维素基超疏水材料在防水防冰、阻燃和油水分离等领域的应用研究进展,最后对纤维素基材料疏水改性面临的问题进行了总结并展望了其发展前景。

关键词:纤维素;疏水改性;超疏水材料;油水分离

中图分类号:TQ35

文献标志码:A

文章编号:0253-2417(2024)02-0138-09

引文格式:隋佩珊,张军涛,郑明明,等.纤维素基材料的疏水改性与应用研究进展[J].林产化学与工业,2024,44(2):138-146.

Research Progress on Hydrophobic Modification and Application of Cellulose Base Materials

SUI Peishan¹, ZHANG Juntao¹, ZHENG Mingming², ZHANG Yufei², SHEN Jiayuan²

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;
2. Linghu Xinwang Chemical, Huzhou 313018, China)

Abstract: The research progress on hydrophobic modification of polymorphic cellulose materials (such as filter paper, cotton fabric, polymer film, fiber foams, and aerogels, etc.) was comprehensively reviewed, with particular emphasis on modification methods including spraying method, impregnation method, plasma method, chemical vapor deposition method, sol-gel method, atom transfer radical polymerization, “thiol-ene” click reaction, etc. Furthermore, the application research progress of cellulose-based superhydrophobic materials in the field of waterproofing, anti-icing, flame retardancy, and oil-water separation was discussed. Finally, the problems and development prospects of hydrophobic modification of cellulose-based materials were summarized and prospected.

Key word: cellulose; hydrophobic modification; superhydrophobic materials; oil-water separation

纤维素是自然界中含量最丰富的天然多糖类聚合物,由D-吡喃型葡萄糖单元通过 β -1,4糖苷键连接而成,广泛存在于木材类、棉麻类等植物中。作为多糖类天然高分子,纤维素富含羟基官能团,具有良好的水溶性,可用于药物输送等领域,但是,在自清洁、油水分离等领域往往需要具有良好疏水性的纤维素材料^[1-2]。为此,科学家们对纤维素材料的疏水改性方法开展了一系列的研究^[3-4]。对纤维素材料进行疏水改性,有利于合理高效地开发和利用纤维素这种可再生资源,为纤维素材料在食品^[5-7]、化工^[8-9]、纺织^[10-11]和医药^[12-14]等更广阔应用领域打开新的大门。受自然界中荷叶、玫瑰等超疏水现象的启发,超疏水结构的仿生设计近年来得到了广泛的研究^[15]。材料界面的疏水性能往往采用表面静态水接触角(WCA)来表示。WCA大于 90° ,表明材料界面为疏水性,若材料界面的WCA大于 150° 则被称为超疏水材料^[16]。滚动角(SA)是表示材料界面浸润性的另一指标^[17],是指

收稿日期:2023-02-01

基金项目:湖州市南太湖精英计划领军型创新团队项目(无编号)

作者简介:隋佩珊(1998—),女,山东莱阳人,硕士生,主要从事胶原接枝改性研究

*通讯作者:张军涛,副教授,硕士生导师,研究领域为生物质材料设计与高值化利用,E-mail:zhangjt@whpu.edu.cn;
郑明明,研究员,硕士生导师,研究领域为纤维素材料制备与应用,E-mail:mingmingabc1983@163.com。

将液滴置于倾斜表面,当其刚好发生滚动现象时,倾斜表面与水平面所形成的临界角度。目前,纤维素基材料疏水改性主要采用2种策略:一是以化学法或物理法处理纤维素材料的表面,降低其表面能;二是在纤维素材料表面构筑粗糙的微纳米结构,赋予其疏水性能。本文重点综述了多形态纤维素材料的改性方法,并概括归纳了其应用进展和未来发展方向,以期为该领域的研究提供有益的参考。

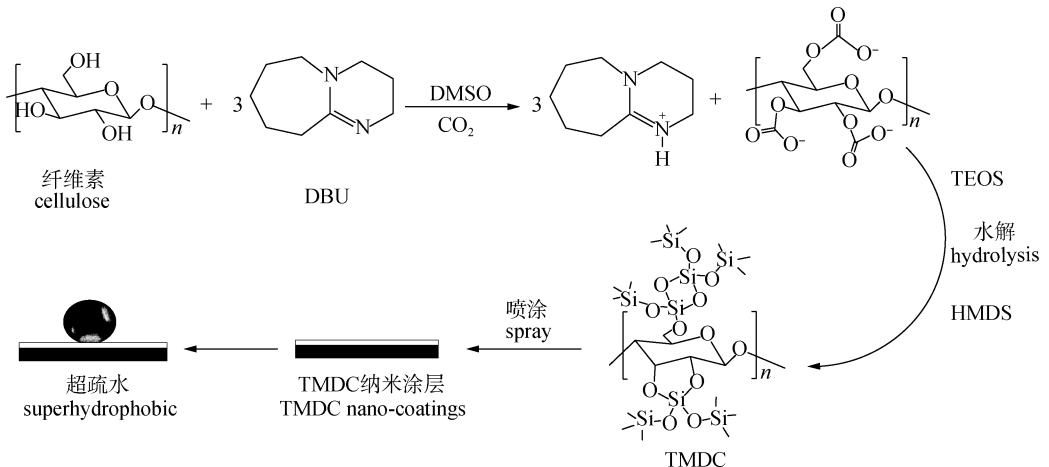
1 物理方法制备纤维素基超疏水材料

1.1 喷涂法

喷涂法使用广泛,是制备纤维素基疏水材料最简单的一种方法,具有工业化应用前景。传统的喷涂法是将涂料的液滴喷涂在基材上,往往需要经过干燥或固化处理,在此基础上发展的新型喷涂方法可利用快速的物理化学反应,在气溶胶阶段完成从液体/气体到固体的相变过程,在基体表面形成疏水性涂层^[18]。

目前已有报道选用二氧化钛、聚偏氟乙烯、氟硅烷等对纤维素进行改性,或者直接将硅烷化试剂与纤维素颗粒共混。Wei等^[16]通过聚二甲基硅氧烷(PDMS)和十七氟癸基三甲氧基硅烷(17F)连续修饰SiO₂纳米颗粒制备纳米颗粒乳剂,将其喷涂在纸张和木材上,形成透明的超疏水表面,其静态水接触角(WCA)高于155°,涂层除具有防尘效果外,还可抗微生物和抗酸碱。Huang等^[19]将1H,1H,2H,2H-全氟癸基三氯硅烷(FOTS)改性的纤维素纳米晶体(CNC)喷涂在木材上,形成牢固的超疏水涂层。该涂层的WCA为158.1°,滚动角(SA)小于8°,具有良好的自洁性。此外,超疏水涂层具有较高的抗化学腐蚀和紫外线辐射性能,可应用于广泛的基材表面。

含氟的硅烷化试剂可以对材料表面处理从而提供超疏水表面的低表面能,但会导致环境污染,在日常及工业应用中往往受到限制。因此,采用无氟硅烷化试剂进行改性可以得到环境友好型纤维素基疏水材料。Wang等^[20]将纤维素在二氮杂二环(DBU)溶剂体系中溶解并活化,通过四乙氧基硅烷(TEOS)得到改性的纤维素凝胶,为进一步增加纤维素疏水性,用六甲基二硅氮烷(HMDS)进行化学改性,得到三甲基硅基改性DBU活化纤维素纳米涂层(TMDC)(图1)。所得涂层喷涂在各种基材上后表现出超疏水性能,其WCA可达到165°,SA为4°,具有良好的可重复使用性,可作为油吸收剂以及吸附双酚A。Chen等^[21]将纳米SiO₂悬浮液喷涂于纤维素纸浆和过滤微纤化纤维素(MFC)构成的双层复合纸,在105℃下干燥形成具有粗糙的微纳米结构和超疏水性的多层纸。该材料具有低空气渗透性和超疏水性,WCA达151.2°,可用于大规模生产可降解防水包装材料。



DBU:二氮杂二环1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene; HMDS:六甲基二硅氮烷 1,1,1,3,3,3-hexamethyl disilazane; TEOS:四乙氧基硅烷 tetraethoxysilane; TMDC:三甲基硅基改性DBU活化纤维素 trimethylsilyl modified DBU-activated cellulose

图1 活化纤维素纳米涂层的制备^[19]

Fig. 1 Schematic illustration of TMDC nanocoating preparation^[19]

1.2 浸渍法

浸渍法是将纤维素基材在无机纳米颗粒悬浮液中浸泡后,经干燥、固化过程得到疏水材料。Wang等^[22]通过2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)获得氧化纤维素(TOC),向其去离子水溶液中加入 SiO_2 得到 TOC-xSiO_2 共混物,然后将棉织物依次浸入异氰酸酯(IPDI)和 TOC-xSiO_2 的悬溶液以及PDMS溶液中,在织物表面构建具有微纳米结构的超疏水涂层。当 SiO_2 与TOC的质量比为1:1时WCA为 158.6° ,超疏水织物显示出良好的防污和自清洁性能,且在反复冻融条件下仍保持稳定。

重复使用性和耐用性是材料性能是否优良的重要体现。吉婉丽^[23]将负载 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (MH)纳米粒子的织物浸渍于PDMS改性,制备了阻燃的超疏水织物,WCA可至 161° ,且循环使用20次以后的油水分离效率仍可达到95%,而WCA仍高于 150° 。此外,该织物还具有耐腐蚀、耐有机溶剂和耐酸碱溶剂的性能, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的负载改善了织物的阻燃功能,大大增加了其应用范围。李瑞雪等^[24]先通过冻融作用构建了微晶纤维素(MCC)和壳聚糖(CS)双网络凝胶结构,然后以甲基三甲氧基硅烷(MTMS)为改性剂,采用浸渍法对复合水凝胶实现硅烷化疏水改性,制备了超疏水纤维素/壳聚糖气凝胶。该气凝胶的WCA最高可达 151° ,具备超疏水性。此外,该气凝胶对不同类型的油及有机溶剂的吸附能力可达到自身质量的5~9.3倍,且可循环利用。Yang等^[25]用氧化淀粉(OS)溶液和纤维素硬脂酰酯(CSE)混合乳液浸渍滤纸,制备了疏水/亲油膜,其WCA为 135° ,且耐用性良好,重复使用10次后的分离效率仍达到99%以上。

2 化学方法制备纤维素基超疏水材料

2.1 等离子体法

等离子体法是指将材料表面进行刻蚀,沉积低表面能物质并增加粗糙度,以此快速、可控地提高材料的疏水性,且这种方法制备的纤维素基疏水材料耐用性较好。Oberlinter等^[26]通过使用射频产生的低温氟碳等离子体实现了生物复合材料的疏水化,利用四氟化碳改善了纤维素纳米晶体(CNCs)增强的壳聚糖基薄膜疏水性能,研究表明:最佳处理时间为5s,所得材料的WCA可达 125° 。

Leal等^[27]通过氧等离子体沉积与三氯甲基硅烷(TCMS)相结合来改性细菌纤维素(BC),增加其表面粗糙度,成功改性后WCA达到 $(132.6 \pm 7.2)^\circ$,样品无论在干燥还是湿润条件下都能持久保持高度疏水。利用这种方法可以获得一种具有持久抗润湿性的疏水生物材料。

2.2 化学气相沉积法

利用化学气相沉积法制备纤维素基超疏水材料是一种化学还原过程,通过合适的还原剂将离子还原并沉积在基材表面^[28],使用这种方法过程中反应物与反应条件易调节。Tejado等^[29]通过低表面张力溶剂交换制备了低密度纤维素泡沫,再利用与TCMS化学气相沉积反应制备了超疏水纤维泡沫材料,其WCA达到 150° ,值得注意的是,该材料的内部微孔及外部表面均被硅烷覆盖,呈现出疏水特性,可用于制造低密度绝缘包装材料和纤维泡沫阻燃剂。

具有多孔性的分离材料越来越多的用作改性基材,纤维素气凝胶这种环保材料在纸张和织物等材料后被相继开发,在吸附剂领域表现突出。Rafieian等^[30]分别对0.6%、0.9%和1.2%质量分数的纳米纤维素(CNF)进行冷冻干燥制备低密度、高孔隙气凝胶,并通过十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS)化学气相沉积对其改性。无论CNF初始质量分数如何,其WCA均大于 90° ,可被归为疏水材料;质量分数0.6%的CNF气凝胶具有超疏水性,WCA值为 138.9° ,对油的吸附能力最高且具有良好的耐用性。Zhao等^[31]以商品棉花提取物为前体,通过MTMS使用气相沉积法等多个工艺合成了超疏水棉纤维素(CC)气凝胶(图2),其WCA高达 153° 。该材料对多种类型的油具有良好的吸附性能,最大吸附量可达 16 g/g ,经过5次吸附试验后,仍表现出良好的循环使用性能。该超疏水CC气凝胶具有优异的吸附性能,能够快速、有效地对油污进行处理,在油吸附和水修复领域具有广阔的应用前景。

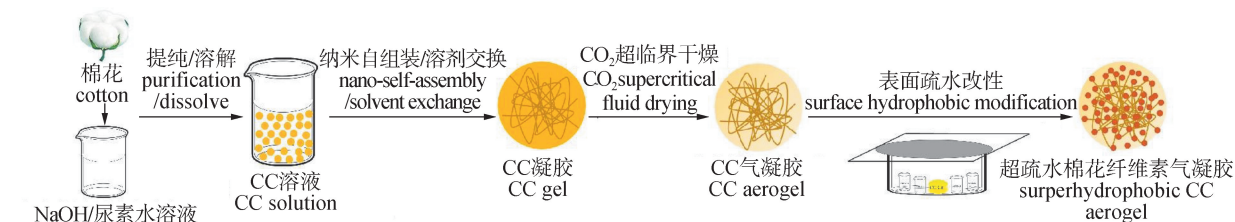


图 2 超疏水棉花纤维素 (CC) 气凝胶的制备^[30]

Fig. 2 Schematic illustration for the preparation of superhydrophobic cotton cellulose (CC) aerogel^[30]

2.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种首先把金属醇盐、有机物前体等化合物水解为溶胶,然后再让其发生缩合反应,最终形成稳定凝胶的方法^[32]。溶胶-凝胶法稳定性好,近年来发展迅速。Musikavanhu 等^[33]先使用 $ZnCl_2$ 预处理活化纤维素纤维,再经过 SiO_2 溶胶-凝胶过程增加表面粗糙度,并接枝 HDTMS,最后得到超疏水纤维素滤纸,其 WCA 达到 154.8° ,但当改性滤纸暴露于极端的 pH 值条件下 ($pH < 3$ 和 $pH > 11$) 时, WCA 下降到 150° 以下,失去超疏水性。

因纤维素和 CS 复合气凝胶具有低密度、高孔隙率、高力学性能的特点, Meng 等^[34]采用溶胶-凝胶法和冷冻干燥法制备了超疏水纤维素和壳聚糖复合气凝胶 (SCECS), WCA 达到 $(156 \pm 2)^\circ$,经过 5 次吸收-解吸循环后, WCA 略有减小,但仍高于 140° 。此外, SCECS 气凝胶能去除水中的多种油,吸附性高,可重用性好,是一种很有前途的油水分离材料。Ahuja 等^[35]采用溶胶-凝胶法制备纤维素海绵后冷冻干燥,然后用 TEOS/HDTMS 将其反复浸覆和干燥,可在海绵表面形成疏水层。涂层达 4 层时,疏水纤维素海绵 (DHCS) 的 WCA 达到 151.71° ,开始具有超疏水性。DHCS 对柴油的吸附率较高,分离效率达到 98.5% ,但经 10 次循环后吸附力减弱,分离效率降低到 85.2% 。

2.4 原子转移自由基聚合

原子转移自由基 (ATRP) 法适用范围广、聚合条件温和,利用 ATRP 法对纤维素进行改性时需要先在纤维表面引入引发剂,进而通过 ATRP 法接枝聚合功能单体^[36]。周素坤^[37]采用表面引发原子转移自由基聚合法 (SI-ATRP),将甲基丙烯酸三氟乙酯聚合物接枝到纤维素纤维表面,最终得到了 WCA 为 160° 的超疏水纸。疏水纸张性能稳定,被有机溶剂浸泡后仍保持高疏水性,并且能够耐受紫外光,抵抗机械磨损。

Cheng 等^[38]利用甲基纤维丙烯酸酯 (GMA) 单体的 SI-ATRP,使用五氟烷酰氯 ($C_7F_{15}COCl$) 修饰纳米多孔纤维素凝胶,制备了疏水性复合材料。 $C_7F_{15}OCl$ 的引入可以提高材料疏水性,所得材料的 WCA 达到 136° ,可实现较好的疏水效果。

木材因其丰富、质地美观、易于加工、机械强度高优势,被广泛应用于家具、装饰和建筑施工中。Wang 等^[39]将预处理过的木材浸入含有 2-溴异丁基溴 (BiBB)、吡啶和二氯甲烷的溶液中,形成了含 Br 端的木基大分子引发剂,采用 ATRP 方法用聚 (2-(全氟辛基)甲基丙烯酸乙酯) (PFOEMA) 将木材改性。改性后木材 WCA 为 156° ,滞后率为 4° ,显示出超疏水性。此外,改性木材还具有耐磨性、自洁能力和防霉性能。该方法提高了木材的性能,使其不易受到水和微生物的影响而引起木制品的使用寿命缩短以及美观问题。

2.5 “硫醇-烯”点击反应

“硫醇-烯”点击反应利用硫醇与烯烃之间的加成反应,可以在高极性溶剂或催化条件下进行,并且能够与其他化学反应相结合,能够高度定量生成相应的目标硫醚产物。这种方法适用条件广泛,有模块化、多样化的优点。此外,由于无需重金属催化剂,避免了可能造成的污染,符合制备“天然、环保”的天然高分子材料的理念。因此,“硫醇-烯”点击反应被广泛应用于天然高分子的改性,尤其是纤维素材料的设计与构建^[40]。

Liang 等^[41]根据“硫醇-烯”点击反应原理,以 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷 (MSPMA) 为接

枝剂,在织物表面接枝硅氧基,然后在紫外光下完成(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷(MPTES)的修饰(图3)。所得织物的WCA可达 146.7° ,具有较好的疏水效果,且对不同种类油水混合物的分离效率高于94%。

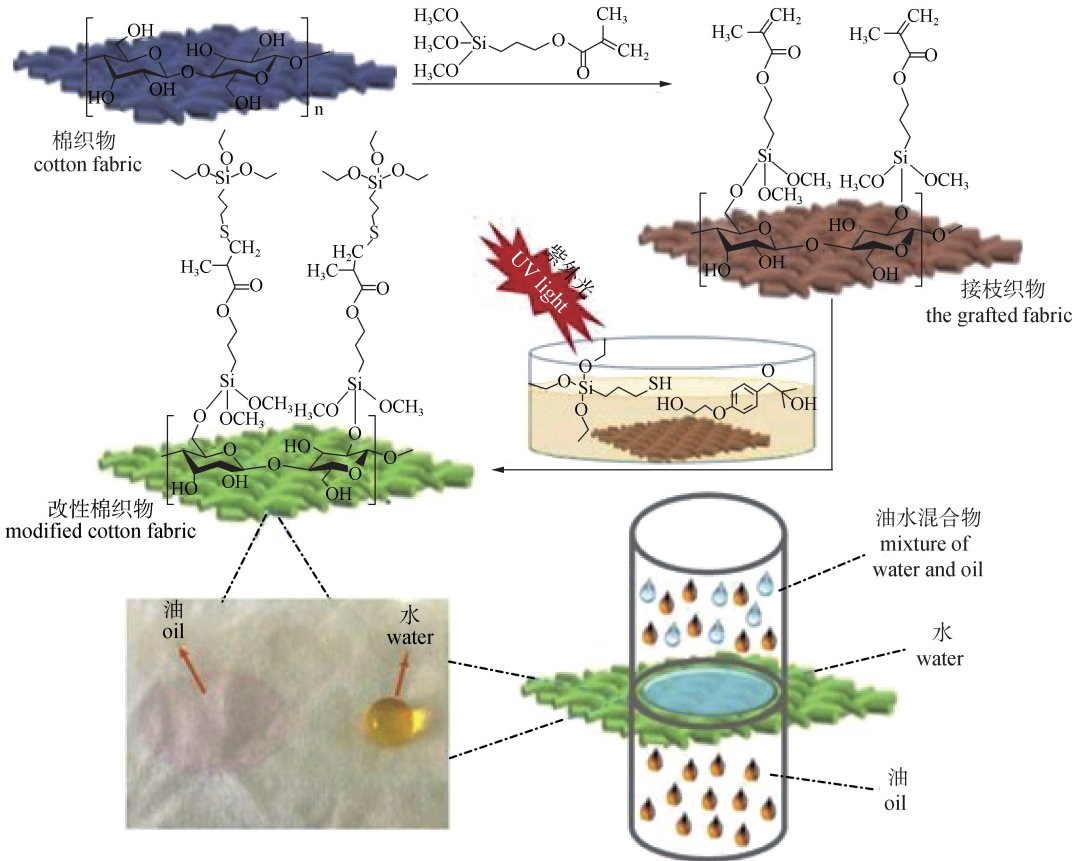


图3 “硫醇-烯”点击反应制备疏水性棉织物的原理及其油水分离应用^[41]

Fig. 3 Schematic diagram of hydrophobic cotton fabric prepared by “thio-lene” click reaction and its application in oil-water separation^[41]

孟桂花^[42]以纤维素棉布为基体,采用十二硫醇(NDM)和3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲基硅烷(TMSPMA)的“硫醇-烯”点击反应对纤维素棉布进行表面疏水改性,得到WCA为 $(161 \pm 2)^\circ$ 的超疏水棉布。常压下,超疏水棉布分离轻油和重油的通量均达到 $120 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 以上,分离效率达到99%,经过20次循环,分离效率仍保持在98.5%。该超疏水棉布利用点击疏水液的低表面能与 SiO_2 微纳米粗糙结构二者协同作用达到超疏水性,将水进行截留,而油滴迅速在表面铺展并渗透,达到油水分离的目的。

沈晓飞^[43]利用“硫醇-烯”点击化学将烯端基的聚五氟苯酚异腈接枝到巯基化的纤维素基材表面,获得超疏水改性的纤维素材料,改性后竹片的WCA达到 162° ,经摩擦后,WCA下降至 150° ,但仍保持超疏水效果。此外,该材料对有机溶剂具有耐受性。

除上述典型的点击反应外,还有硫醇-炔、硫醇-异氰酸酯和活性酯-氨基等各类点击反应,它们同样作为有效的纤维素衍生化学手段用于纤维素化学改性。点击反应使纤维素这种丰富的可再生资源的化学改性更加模块化和多样化。

3 纤维素基超疏水材料的应用

3.1 防水防冰

覆冰是一种常见的自然灾害,对人们的生产生活带来许多危害。而现有的防水防冰方法存在耗能大的问题,并会带来一定的环境污染。具有自清洁性能的超疏水材料可以利用涂层的物理化学性质和

微观结构来实现抗冰的目的,被认为是优良的防冰材料。纤维素基材料的表面结构与涂层的微纳米结构结合,将为防冰研究提供理想平台,广泛适用于防冰、除冰材料的制备。

纳米结构的超疏水棉织物在防冰、除冰领域具有很大潜力。Liu 等^[44]采用原位水热生长工艺,通过使用十二烷基硫酸钠在原始棉织物表面形成了不同尺寸和形状的氧化锌结构,然后用聚四氟乙烯浸渍处理棉织物表面,制备了具有三层结构的超疏水棉织物。该材料的 WCA 随着氧化锌结构修饰所提供的表面粗糙度的增加而逐渐增加,最高可达 153° , SA 为 9° 。在静态(固着液滴)和动态(喷雾)条件下,三层修饰结构的涂层具有更为有效的抗冰和除冰性能。

超疏水涂层和纤维素基材料表面粗糙结构可以协同提高材料表面的防水性能,且具有良好的防结冰性能。顾俐慧^[45]以微射流法制备的木质纤维素纳米纤丝为原料,通过 1H,1H,2H,2H-全氟辛基三乙氧基硅烷(PFTS)和 3-(2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷(APTS)进行硅烷化改性,改性后的纳米纤丝分散液涂覆于其质(载玻片和滤纸)表面,形成超疏水表面,WCA 可达到 160° 。以氧化铁为污染物进行自清洁性能测试,水珠滚落时会将其带走,涂层表面水珠滚落过的位置都变得干净且干燥,这说明超疏水表面具有自清洁性能。水滴在涂层表面形成一个类似于球状水珠,水珠一直保持球状形态直至蒸发,证明改性的纳米纤丝涂层具有优良的防水性能。

3.2 阻燃

大部分棉织物高度易燃,使用不当会对人类社会造成巨大损失,甚至会严重污染生态环境。而如果将具有阻燃性的超疏水材料加以应用将会为这一棘手的问题做出贡献,如汽车内装饰、消防和军用装备等。因此,对纤维素基材料进行疏水和阻燃改性,使纤维素疏水与阻燃性结合是一项极具意义的研究工作。在棉布表面构建环境友好型防火层及憎水层,可实现织物阻燃。傅晶^[46]采用浸渍法在棉布表面构建了 CS/植酸(PA)阻燃层,以 HMDS 修饰 SiO_2 制备了疏水型 HMDS- SiO_2 纳米粒子,赋予样品超疏水性,获得具有阻燃特性的超疏水棉布,其 WCA 为 $150^\circ \pm 2^\circ$, SA 为 5° 。垂直燃烧实验证明该改性材料不易引燃,且有自熄现象,在燃烧试验后,棉布基本保持完整,这是由于 CS/PA 涂层能够作为膨胀阻燃体系阻碍燃烧时氧气与热量的传递。

Gupta 等^[47]在密封容器中采用 MTMS 的气相沉积法制备了纤维素纳米纤维和海泡石黏土基复合疏水气凝胶。海泡石黏土质量分数为 0.6% 时的疏水改性复合气凝胶,WCA 约为 $126.1^\circ \pm 1.4^\circ$,同时海泡石黏土气凝胶的存在提供了良好的阻燃性能。燃烧试验发现在去除火源后气凝胶立即表现出自熄灭行为,火焰穿透试验表明在发生火灾危险时,火焰将不会穿透气凝胶。导热性试验结果也表明,所制备的复合气凝胶具有良好的隔热性能。

阻燃纤维素基疏水材料可基于共混和化学表面改性来制备。Kader 等^[17]以明胶/单宁为黏合剂,将磷酸化纤维素与白云石黏土混合,然后进行冷冻干燥形成泡沫样品,将环保硅橡胶(RTV)溶液喷涂于泡沫样品制备了一种疏水、阻燃的复合材料,材料的 WCA 最高可达 162.4° , SA 可降低到 8° 。可燃性测试表明:低、中载量的白云石的泡沫材料炭化程度低,阻燃性能提高,且与未涂层泡沫相比,硅橡胶涂层增加了其阻燃性能。

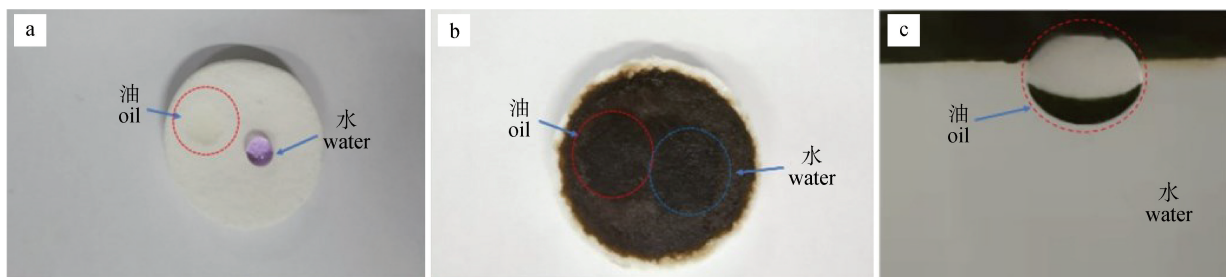
3.3 油水分离

近年来,工业含油废水排放量增多,漏油事故频繁发生,对生态环境造成了严重危害^[48-50]。因此,低成本且高效的油水分离材料的研发受到了全世界的广泛关注。然而,传统的油水分离材料分离效率以及循环利用率低,不符合资源节约和环境友好的发展理念。因此,大量研究将具有良好生物相容性和可降解性的纤维素基材料进行物理或化学改性,使其具有良好的超疏水性能从而应用于油水分离等领域。

可再生和可生物降解的纤维素材料可作为无机纳米颗粒的替代品,提供生态友好的超疏水油/水分离材料的粗糙结构。Cheng 等^[51]以棉织物、固化环氧化大豆油和 HDTMS 分别为基材、黏合剂和低表面能修饰剂,用 CNC 代替无机纳米颗粒,采用浸渍法制备了可再生、可降解的超疏水棉织物,WCA 可达到 157° 。该材料具有良好的耐用性,循环使用 10 次以后的 WCA 为 155.1° ,分离效率仍高于 98%。此外,该超疏水棉织物还具有良好的耐酸碱性和吸油能力,可用于油水分离。

纤维素材料可通过硅烷化试剂疏水改性降低表面能,用于油水分离研究。Qiao 等^[52]基于 CNFs 的优良性能和 PDMS 的低表面能,通过定向冷冻干燥及热处理,得到了超疏水的 CNF-PDMS 气凝胶,吸油能力可达 24 ~ 48 g/g,过滤通量达 2 800 L/(m²·h),分离效率达 99.9%,可以应用于油水分离领域。

三维 Janus 材料是一种具有不对称润湿性的新型结构材料。Fei 等^[53]采用真空辅助化学气相沉积技术和多巴胺(DA)有机溶剂聚合方法,利用原位构建策略构建了一种环境友好的 Janus 结构纤维素气凝胶(见图 4),其一侧亲水,另一侧疏水,疏水界面的 WCA 达 142°。该材料可用于油水分离,渗透通量高达 3 121 L/(m²·h),分离效率达 99.5%,在水处理领域具有广泛的应用前景。



a. 未改性的 unmodified; b. 聚多巴胺涂层 polydopamine (PDA)-coated; c. PDA 涂层在水中 PDA-coated in water

图 4 涂层表面的不对称润湿性^[53]

Fig. 4 Asymmetric wettability of the coating surface^[53]

4 总结与展望

纤维素作为一种天然环保、价格低廉且来源广泛的可再生材料,在生产和生活中被广泛应用,制备多种用途的多功能纤维素基超疏水材料是未来的发展方向。首先在制备兼具多种功能的实用型纤维素基超疏水材料的技术上需要进一步研究突破,如与具有某种特定功能的试剂掺杂于体系赋予其阻燃或导电性,兼具可重复使用性、循环性、稳定性等特点。同时,疏水材料的耐久性以及机械性能的保持及提高也是当前研究的一大挑战。其次,改性过程中不可避免地添加含氟试剂等,对环境造成的污染问题仍需进一步思考和优化。综上所述,未来要从多功能和绿色环保的角度出发,研发实用性与环境友好性兼备的功能性纤维素基超疏水材料,最终使其成为可持续发展材料中最为不可或缺的部分。

参考文献:

- [1] WANG Y, HUANG J T. Transparent, conductive and superhydrophobic cellulose films for flexible electrode application[J]. RSC Advances, 2021, 11(58):36607-36616.
- [2] ADIL S F, BHAT V S, BATOO K M, et al. Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from flaxseed hull: A future onco-drug delivery agent[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2020, 24(4):374-379.
- [3] 巫龙辉, 卢生昌, 林新兴, 等. 纤维素基超疏水材料的研究进展[J]. 林产化学与工业, 2016, 36(6):119-126.
WU L H, LU S C, LIN X X, et al. Research progress in superhydrophobic cellulose-based materials[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2016, 36(6):119-126.
- [4] 孙琳, 刘华玉, 刘坤, 等. 纳米纤维素的疏水改性及应用研究进展[J]. 生物质化学工程, 2020, 54(4):57-66.
SUN L, LIU H Y, LIU K, et al. Research progress in nanocellulose hydrophobic modification and applications[J]. Biomass Chemical Engineering, 2020, 54(4):57-66.
- [5] BALASUBRAMANIAM S L, PATEL A S, NAYAK B. Surface modification of cellulose nanofiber film with fatty acids for developing renewable hydrophobic food packaging[J/OL]. Food Packaging and Shelf Life, 2020, 26:100587[2022-11-01]. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100587>.
- [6] RUZI M, CELIK N, ONSES M S. Superhydrophobic coatings for food packaging applications: A review[J/OL]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 32:100823[2022-11-01]. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100823>.
- [7] HUTTON-PRAGER B, ADENEKAN K, SYPNEWSKI M, et al. Hydrophobic development and mechanical properties of cellulose substrates supercritically impregnated with food-grade waxes[J]. Cellulose, 2021, 28(3):1633-1646.
- [8] 阮绍卫, 张美云, 谭蕉君, 等. 纤维素疏水改性及其在稳定油包油 Pickering 乳液中的应用[J]. 陕西科技大学学报, 2021, 39(6):6-13.
RUAN S W, ZHANG M Y, TAN J J, et al. Hydrophobic modification of cellulose and its application in stabilizing oil-in-oil pickering emulsion

- [J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, 2021, 39(6): 6-13.
- [9] ZHOU S K, YOU T T, ZHANG X M, et al. Superhydrophobic cellulose nanofiber-assembled aerogels for highly efficient water-in-oil emulsions separation[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(5): 2095-2103.
- [10] LIN L, WANG C X, MAO H Y, et al. One-pot fabrication cellulose/silica composite microcapsules and their application in cotton fabrics[J]. *Cellulose*, 2022, 29(7): 4243-4254.
- [11] THORVALDSSON A, EDVINSSON P, GLANTZ A, et al. Superhydrophobic behaviour of plasma modified electrospun cellulose nanofiber-coated microfibrils[J]. *Cellulose*, 2012, 19(5): 1743-1748.
- [12] HE B, LIU X X, QI S, et al. A review of water-resistant cellulose-based materials in pharmaceutical and biomedical application[J]. *Current Medicinal Chemistry*, 2021, 28(40): 8296-8318.
- [13] ABHISHEK P. Pharmaceutical and biomedical applications of cellulose nanofibers: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(3): 2043-2055.
- [14] ALAVI M. Modifications of microcrystalline cellulose (MCC), nanofibrillated cellulose (NFC), and nanocrystalline cellulose (NCC) for antimicrobial and wound healing applications[J]. *e-Polymers*, 2019, 19(1): 103-119.
- [15] XU S S, WANG Q, WANG N. Chemical fabrication strategies for achieving bioinspired superhydrophobic surfaces with micro and nanostructures: A review[J/OL]. *Advanced Engineering Materials*, 2020, 23(3): 2001083 [2022-11-01]. <https://doi.org/10.1002/adem.202001083>.
- [16] WEI J, ZHANG G, DONG J, et al. Facile, scalable spray-coating of stable emulsion for transparent self-cleaning surface of cellulose-based materials[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(9): 11335-11344.
- [17] 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.
- [18] 程建雯, 尚倩倩, 雷文, 等. 油水分离用超疏水纤维素基织物的制备及研究进展[J]. *化学通报*, 2021, 84(6): 524-529.
CHENG J W, SHANG Q Q, LEI W, et al. Preparation and research progress of superhydrophobic cellulose-based fabric for oil-water separation[J]. *Chemistry*, 2021, 84(6): 524-529.
- [19] HUANG J D, WANG S Q, LYU S Y, et al. Preparation of a robust cellulose nanocrystal superhydrophobic coating for self-cleaning and oil-water separation only by spraying[J]. *Industrial Crops & Products*, 2018, 122(15): 438-447.
- [20] WANG J F, XUE Z M, YU T T, et al. Activation of cellulose assisted by CO₂ for the preparation of a superhydrophobic nanocoating[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2017, 12(14): 1773-1779.
- [21] CHEN H Y, WANG B, LI J P, et al. High-strength and super-hydrophobic multilayered paper based on nano-silica coating and micro-fibrillated cellulose[J/OL]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 288(15): 119371 [2022-11-01]. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119371>.
- [22] WANG Y, ZHANG Q, LI P P, et al. A durable and sustainable superhydrophobic surface with intertwined cellulose/SiO₂ blends for anti-icing and self-cleaning applications[J/OL]. *Materials & Design*, 2022, 217: 110628 [2022-11-01]. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110628>.
- [23] 吉婉丽. 碱脲刻蚀和疏水化改性纤维素纤维超疏水表面的构筑及其性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2021.
JI W L. Construction of superhydrophobic surface of cellulose fiber by alkali/urea etching and hydrophobization and their properties[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2021.
- [24] 李瑞雪, 冯馨心, 李婷婷, 等. 冻融法构建超疏水纤维素/壳聚糖气凝胶及其吸油性[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(4): 119-125, 133.
LI R X, FENG X X, LI T T, et al. Construction of cellulose/chitosan super-hydrophobic aerogel by freeze-thaw method and its oil absorption performance[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38(4): 119-125, 133.
- [25] YANG Q, SU W Y, HU J Q, et al. Synthesis of superhydrophobic cellulose stearyl ester for oil/water separation[J/OL]. *Nanomaterials*, 2022, 12(12): 1964 [2022-11-01]. <https://doi.org/10.3390/nano12121964>.
- [26] OBERLINTNER A, VESEL A, NAUMOSKA K, et al. Permanent hydrophobic coating of chitosan/cellulose nanocrystals composite film by cold plasma processing[J/OL]. *Applied Surface Science*, 2022, 597(30): 153562 [2022-11-01]. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153562>.
- [27] LEAL S, CRISTELO C, SILVESTRE S, et al. Hydrophobic modification of bacterial cellulose using oxygen plasma treatment and chemical vapor deposition[J]. *Cellulose*, 2020, 27(18): 10733-10746.
- [28] 李晓望, 李煜东, 王鑫, 等. 纤维素基超疏水材料的现状分析[J]. *生物质化学工程*, 2022, 56(1): 67-74.
LI X W, LI Y D, WANG X, et al. Current situation of cellulose based superhydrophobic materials[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2022, 56(1): 67-74.
- [29] TEJADO A, CHEN W C, ALAM M N, et al. Superhydrophobic foam-like cellulose made of hydrophobized cellulose fibres[J]. *Cellulose*, 2014, 21(3): 1735-1743.
- [30] RAFIEIAN F, HOSSEINI M, JONOBI M, et al. Development of hydrophobic nanocellulose-based aerogel via chemical vapor deposition for oil separation for water treatment[J]. *Cellulose*, 2018, 25(8): 4695-4710.
- [31] ZHAO Y F, PENG C X, CUI S, et al. Microstructure characterization and oil absorption performance of superhydrophobic cotton cellulose

- aerogel[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*,2021,36(4):538-545.
- [32] 易凯,付时雨. 纤维素基超疏水材料的制备与应用研究进展[J]. *中国造纸*,2022,41(2):115-121.
YI K, FU S Y. Research progress in preparation and application of cellulose-based superhydrophobic materials[J]. *China Pulp & Paper*, 2022,41(2):115-121.
- [33] MUSIKAVANHU B, HU Z J, DZAOATA R L, et al. Facile method for the preparation of superhydrophobic cellulosic paper[J/OL]. *Applied Surface Science*,2019,496(1):143648[2022-11-01]. <https://doi.org/10.1155/2015/219013>.
- [34] MENG G H, PENG H L, WU J N, et al. Fabrication of superhydrophobic cellulose/chitosan composite aerogel for oil/water separation[J]. *Fibers and Polymers*,2017,18(4):706-712.
- [35] AHUJA D, DHIMAN S, RATTAN G, et al. Superhydrophobic modification of cellulose sponge fabricated from discarded jute bags for oil water separation[J/OL]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*,2021,9(2):105063[2022-11-01]. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105063>.
- [36] 王秋雨,乌日娜,王高升. 纤维素基超疏水材料的研究概况[J]. *中国造纸*,2019,38(9):69-73.
WANG Q Y, WU R N, WANG G S. Research progress of cellulose based super-hydrophobic materials[J]. *China Pulp & Paper*,2019,38(9):69-73.
- [37] 周素坤. 纤维素基超疏水与电极材料的制备及性能研究[D]. 北京:北京林业大学,2018.
ZHOU S K. Fabrication and characterization of cellulose-based superhydrophobic materials and electrode materials[D]. Beijing: Beijing Forestry University,2018.
- [38] CHENG D, WEI P D, ZHANG L N, et al. Surface-initiated atom transfer radical polymerization grafting from nanoporous cellulose gels to create hydrophobic nanocomposites[J]. *RSC Advances*,2018,8(48):27045-27053.
- [39] 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.
- [40] 胡昊泽. 硫醇-炔点击反应制备新型纤维素衍生物及其应用[D]. 武汉:武汉大学,2017.
HU H Z. Synthesis and application of novel cellulose derivatives via thiol-ene click reactions[D]. Wuhan: Wuhan University,2017.
- [41] LIANG L P, TAN W S, DONG Y Y, et al. Modified cotton fabric based on thiolene click reaction and its oil/water separation application[J]. *Environmental Technology*,2021,43(26):4137-4146.
- [42] 孟桂花. 纤维素基超浸润材料体系的构建及其油水分离作用机制研究[D]. 石河子:石河子大学,2018.
MENG G H. Construction of cellulose based super wetting material system and the mechanism of oil and water separation[D]. Shihezi: Shihezi University,2018.
- [43] 沈晓飞. 螺旋聚苯异腈接枝改性纤维素基材料的制备与性能研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2021.
SHEN X F. Synthesis and application of cellulose grafted helical poly(phenyl isocyanide)s copolymer[D]. Hefei: Hefei University of Technology,2021.
- [44] LIU Y Y, SONG D, CHOI C H. Anti- and de-icing behaviors of superhydrophobic fabrics[J/OL]. *Coatings*,2018,8(6):198[2022-11-01]. <https://doi.org/10.3390/coatings8060198>.
- [45] 顾俐慧. 木质纤维素纳米纤维素基超疏水材料的制备与表征[D]. 南京:南京林业大学,2019.
GU L H. Preparation and characterization of nanocellulose-based superhydrophobic materials[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University,2019.
- [46] 傅晶. 纤维素改性设计超疏水材料的制备与性能研究[D]. 武汉:湖北大学,2020.
FU J. Fabrication and performance study of superhydrophobic materials designed by modified cellulose[D]. Wuhan: Hubei University,2020.
- [47] GUPTA P, VERMA C, MAJI P K. Flame retardant and thermally insulating clay based aerogel facilitated by cellulose nanofibers[J/OL]. *The Journal of Supercritical Fluids*,2019,152:104537[2022-11-01]. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.05.005>.
- [48] MA W J, LI Y S, ZHANG M J, et al. Biomimetic durable multifunctional self-cleaning nanofibrous membrane with outstanding oil/water separation, photodegradation of organic contaminants, and antibacterial performances[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*,2020,12(31):34999-35010.
- [49] KANG L, WANG B, ZENG J S, et al. Degradable dual superlyophobic lignocellulosic fibers for high-efficiency oil/water separation[J]. *Green Chemistry*,2020,22(2):504-512.
- [50] HE Z W, WU H Q, SHI Z, et al. Mussel-inspired durable TiO₂/PDA-based superhydrophobic paper with excellent self-cleaning, high chemical stability, and efficient oil/water separation properties[J]. *Langmuir*,2022,38(19):6086-6098.
- [51] CHENG Q Y, GUAN C S, WANG M, et al. Cellulose nanocrystal coated cotton fabric with superhydrophobicity for efficient oil/water separation[J]. *Carbohydrate Polymers*,2018,199(1):390-396.
- [52] QIAO A H, HUANG R L, PENKOVA A, et al. Superhydrophobic, elastic and anisotropic cellulose nanofiber aerogels for highly effective oil/water separation[J/OL]. *Separation and Purification Technology*,2022,295(15):121266[2022-11-01]. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121266>.
- [53] FEI Y S, TAN Y J, DENG Y Y, et al. *In situ* construction strategy for three-dimensional Janus cellulose aerogel with highly efficient oil-water separation performance: From hydrophobicity to asymmetric wettability[J]. *Green Chemistry*,2022,24(18):7074-7081.