

纳米材料与纳米技术在功能性木材中的应用*

田翠花 吴义强 罗莎 卿彦 刘明 朱晓丹

(中南林业科技大学材料科学与工程学院,长沙 410004)

摘要:木材的功能化修饰是提高和改善其性能的有效途径,利用纳米材料与纳米技术所具有的特性和功能来改性木材,可以获得新型功能化的木基纳米复合材料。文中总结了纳米材料、纳米合成技术、纳米表征技术以及纳米仿生智能构筑技术在木材功能性改良中的应用情况,展望了纳米材料与纳米技术在功能性木材研究领域的发展趋势,旨在为木材的功能化修饰研究提供参考。

关键词:纳米材料,纳米技术,木材,功能化修饰

中图分类号:S781.7

文献标识码:A

文章编号:1001-4241(2015)01-0061-06

DOI:10.13348/j.cnki.sjlyyj.2015.01.009

Application of Nano Materials and Nano Technology to Preparing Functional Wood

Tian Cuihua Wu Yiqiang Luo Sha Qing Yan Liu Ming Zhu Xiaodan

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

Abstract: The functional modification of wood is an effective way in the improvement of its mechanical, thermal and environmental properties, and the novel functionalized composite materials could be obtained based on nano material and nano technology. The application of nano materials, nano synthesis technology, nano characterization techniques and nano bionic intelligent technology to the functional improvement of wood was summarized in this article. And the development trend of nano materials and nano technology in the field of wood modification was prospected with the aim at providing a new approach to improving functional modification of wood.

Key words: nano materials, nano technology, wood, functional modification

木材是一种天然可再生的多孔性高分子材料^[1],由于具有环保、绿色可再生等特点越来越受到人们青睐,在家具、室内装修和建筑等领域应用广阔。然而木材易燃、易腐、易吸湿、易虫蛀等固有缺陷在很大程度上限制了木材的使用范围。因此,国内外研究者采用各种物理、化学和生物方法对木材进行功能性改良与修饰^[2],以期获得性能优良的木基复合材料。

纳米材料具有小尺寸效应、量子效应、表面效应以及优良的物理、力学、电学、磁学等特性^[3-4]。纳米技术则是将量子力学、介观物理、分子生物学等现代

科学技术相融合,在原子、分子水平上操控调节材料的制备工艺,并评价表征材料的性能。用纳米材料与纳米技术来改性木材,可以赋予木材诸如防腐、阻燃、超疏水等特殊性能^[5]。本文将综述纳米材料与纳米技术在功能性木材中的应用情况,为木材的高效利用和增值利用提供理论基础和方法,并对纳米材料与纳米技术在木材科学研究中的发展进行展望。

1 纳米材料在功能性木材中的应用

纳米材料具有的表面效应等赋予其高比表面积、

* 收稿日期:2014-07-17;修回日期:2014-11-11

基金项目:国家林业公益性行业科研重大专项(201204704);"十二五"国家科技支撑计划课题(2012BAD24B03);湖南省大学生研究性学习与创新性实验计划项目;中南林业科技大学研究生科技创新基金(CX2014B10);中南林业科技大学大学生研究性学习与创新性实验计划项目

作者简介:田翠花(1990-),女,湖南邵阳人,在读硕士研究生,主要研究方向为木材功能性改良,E-mail:tc1990h@126.com

通信作者:吴义强(1967-),男,河南固始人,教授,博士生导师,主要从事木材科学、生物质功能材料研究,E-mail:wuyq0506@126.com

高孔隙率等特殊性质。其中无机纳米材料具有无毒、环保等特性^[4],将其用于修饰木材时可使木基复合材料最大限度地保持木材特性,同时还能赋予木材某些纳米材料的特征,在木材功能性改良中应用尤其广泛。

制备多功能木基纳米复合材料是木材科学与技术发展的一个重要趋势。纳米 TiO₂ 具有无毒环保、杀菌力强、防霉等特性,与木材复合后,可赋予木材防腐、杀菌等性能^[6]。王卫东^[7]等先将纳米 TiO₂ 与无机纳米银复合,再将其应用到实木地板中得到的实木复合地板能够抑制金黄色葡萄球菌以及大肠杆菌的繁殖,同时能抑制黑曲霉的生长,表现出优异的防霉性能。Kartal^[8]则选择用无机纳米铜、纳米锌处理黄色南方松材,结果表明,纳米铜粒子能显著抑制密褐褶孔菌的生长,而经纳米锌处理后的试样能同时抑制霉菌、白腐菌等多种微生物的生长繁殖,且具有较好的抗流失性能。纳米 TiO₂ 与纳米铜等无机纳米材料通常能赋予木材防腐和防霉性能。在木材功能性改良中,纳米 SiO₂ 是另一种用得较多的无机纳米材料。纳米 SiO₂ 无毒环保、含量丰富、稳定性好。时尽书^[9]等将纳米 SiO₂ 与脲醛(UF)树脂混合用于浸渍杨木,经加热制成 UF/SiO₂/Wood 复合材料,其尺寸稳定性、阻燃性、抗吸水性和硬度均有一定程度的提高,经改性的木材综合性能较好。而袁光明^[10]等对比研究了纳米 SiO₂, CaCO₃, ZnO, TiO₂ 和 Al₂O₃ 等几种不同纳米材料在木材中的分散状态,从无机纳米材料与木材的结合机理来分析纳米材料增强改性木材的原因,为改善纳米材料在木材中的分散状态以及木材/无机纳米复合材料的整体性能提供了方法与指导。

上述研究表明,无机纳米材料已经广泛应用于木材的防腐、防霉、阻燃以及改善物理力学性能等各个方面,且取得了较为理想的成果。分析认为,无机纳米粒子表面存在的羟基与木材中的活性羟基形成化学键、氢键结合,可以降低木材的亲水性;或是沉淀在纤维素的不定形区微纤丝与微纤丝之间的缝隙中,以提高木材细胞壁的致密度和硬度。但是,纳米粒子具有的这些活性基团相互间也会发生化学反应。一方面,使得纳米粒子形成化学键结合,团聚成大颗粒,难以深入木材;另一方面,使得纳米粒子在木材内部凝聚,难以与木材形成牢固的界面结合,使得木材—无机纳米材料界面性能不稳定。

2 纳米技术在功能性木材中的应用

现代纳米技术可在原子、分子水平上合成材料、评价表征性能。在木基纳米复合材料合成与性能表征中应用的纳米技术主要包括纳米合成技术、纳米表征技术以及纳米仿生智能构筑技术。纳米粒子易团聚、与木材结合力弱等缺陷在一定程度上限制了纳米材料在木材功能性改良中的应用。而将功能性前驱体引入木材,采用现代纳米合成技术在木材内部原位生成纳米粒子/木材复合材料,可使纳米粒子与木材形成牢固的化学键结合。通过现代纳米表征技术来评价、表征复合材料的性能,获得的信息又可以给予复合材料的合成以有效的反馈,同时为材料仿生智能构筑提供理论基础,进而调控和优化合成工艺。在木材的功能性改良中纳米合成技术、纳米表征技术和纳米仿生智能构筑技术相辅相成,为功能性木材的制备提供了新思路。

2.1 纳米合成技术

2.1.1 溶胶凝胶法

溶胶—凝胶技术是一种制备纳米材料的特殊工艺,由于经过溶液反应步骤,很容易均匀定量地掺入一些功能性元素,实现分子水平上的均匀掺杂。木材是天然生长形成的多孔性有限膨胀胶体,是一种天然的高分子凝胶材料。通过调控溶胶—凝胶工艺可使功能性化合物均匀嵌入或键合到木材孔隙中,从而获得功能型的木基纳米复合材料。

早在 1997 年, Saka^[11-14]等采用溶胶—凝胶法将纳米 SiO₂, TiO₂, SiO₂-P₂O₅-B₂O₃ 等无机微粒沉积在木材细胞壁上,得到一种具有较好力学强度、尺寸稳定性和阻燃性的木材—无机纳米复合材料。Mandla^[15]等则将 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的金属有机前驱体通过溶胶—凝胶沉积得到松木/无机复合材料,将其暴露于辐射量为 220 MJ/m² 的阳光下,复合材料样本表面颜色稳定,而未经处理样本表面的颜色则由浅黄色变为褐色,这表明经处理试样表面的无机纳米涂层可以有效防止紫外线辐射对木材的损伤,从而保留木质基材原有的颜色。李坚^[16]等以正硅酸乙酯、乙醇和水为原料,以 HCl/HF 为复合催化剂,通过对溶胶—凝胶反应体系各种成分的调配和条件控制制备 SiO₂ 溶胶,浸渍木材后采用超临界 CO₂ 干燥,所制备的木材/SiO₂ 气凝胶复合材料一定程度地呈现出纳米结构特征,具有非晶态结构和低密度。

将溶胶—凝胶法中的功能性物质引入木材,制备木材/无机纳米复合材料主要有2种途径:一是将前驱体物质浸入木材,使其与木材细胞壁中的结合水反应,在木材内部完成溶胶凝胶过程;二是提前制备溶胶,再浸渍木材,形成木材/无机纳米复合材料。在制备过程中,还可以添加阻燃剂、抗菌剂等改性剂制成木材/多元无机质纳米功能型复合材料。

2.1.2 低温水热共溶剂法

传统的水热法是指在高温高压条件下利用水溶液中的物质发生化学反应所进行的合成反应。在亚临界和超临界水热条件下,由于反应处于分子水平,反应性提高,能制备出多组分的功能性超微结晶粉末,这些功能性的超微粉末进而赋予木材特殊的性能。Schmalzl^[17]等研究表明,木材等纤维素基高分子聚合物表面大量的羟基可以为无机纳米粒子提供成核和生长机制,并形成表面保护层。Fu^[18]等以醋酸锌为前驱体,配置醋酸锌和氢氧化钠的无水乙醇溶液,经水热反应并浸渍木材。在木材表面生成了一层平整的氧化锌晶核,覆盖了木材表面的凹槽,然后再对其进行超疏水处理,获得了表面覆盖有氧化锌纳米棒阵列的超疏水木材。

然而在传统水热条件下的高温高压会使木材发生热解,导致其性能发生变化。Sun^[19-21]在水热法的基础上提出了采用低温水热共溶剂法在木材表面生长无机纳米材料的新思路,将水热结晶法和溶剂热法有机地结合在一起,在不高于120℃条件下于木材表面生长无机纳米材料。利用该方法,Sun成功地将ZnO和TiO₂等纳米前驱体与木材进行羟基化、烷基化、缩聚等化学键交联反应,同时制备了TiO₂-ZnO/木材二元复合纳米材料。研究表明,通过低温水热共溶剂法在木材表面外负载无机纳米材料可以赋予木材阻燃、抗菌、抗紫外线、自降解有机物等特性,尤其是二元复合纳米材料——TiO₂-ZnO/木材复合材料具有较高的降解有机污染物的能力,能降解甲醛,保护环境。

2.1.3 原子转移自由基聚合

原子转移自由基聚合法(ATRP)是一种新颖的“活性”可控的聚合方法,可在材料表面接枝厚度更厚、密度更大的聚合物,能够将较粗糙的木材表面完全覆盖,且ATRP方法单体使用范围广,可接枝的功能性物质种类多。Carlmark^[22]等采用ATRP方法在纤维素表面接枝聚丙烯酸甲酯(PMA),获得具有一

定疏水性的纤维素。Kim^[23]等运用ATRP方法在木质素表面接枝聚N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)后,当环境温度由32℃以下升高到32℃以上时木质素由亲水转为疏水,实现了木质素的智能响应。

利用木材纤维素、半纤维素和木质素表面大量的活性羟基与末端带卤素的单体反应,制得表面覆盖一层卤原子的纤维素、半纤维素和木质素,然后利用ATRP方法在其表面接枝共聚功能性单体,通过接枝共聚不同功能性单体可赋予木材纤维素、半纤维素和木质素表面多种功能。Li^[24-26]等利用具有环境友好性和易于操作的ARGET ATRP方法在木材表面接枝聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚甲基丙烯酸二甲胺乙酯(PDMAEMA)、聚丙烯酸叔丁酯(PtBA)和纳米银离子制得具有疏水性、pH值敏感性和抗菌性的木材表面,且由于有聚合物的包覆,所制得的木材功能性表面的性能更稳定。

2.1.4 其他纳米合成技术

除了上述纳米合成技术外,常用的方法如液相沉积法,是通过溶液中的配位体置换,驱动反应液中金属氟化物的水解平衡移动,使析出的金属氧化物均一地沉积在与溶液接触的基体表面。若在液相沉积过程中辅以微波辐射,可以加快沉积反应速率,同时促使薄膜在沉积过程中直接晶化而无需高温热处理,可在木材等不耐热材料上负载功能性薄膜。黄素涌^[27]等采用微波辅助液相沉积法制备TiO₂薄膜,并将其负载于杉木表面,微生物抗菌测试结果表明,负载TiO₂薄膜的杉木在1年内具有显著而广谱、稳定而持久的抗菌性能,而且其抗菌性能受光源和温度的影响。此外,诸如原位插层合成法、注入填充法、水热结晶法、湿化学法等纳米合成技术也常用于木材功能性改良。

2.2 纳米表征技术

2.2.1 SEM和TEM

扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)在纳米结构和纳米材料表征中广泛使用,两者既可对材料表面进行直接观察也可进行化学成分分析。利用SEM和TEM观察木质材料表面形貌以及改性剂的分布,在木材功能性改良中具有重大意义。张明^[28]等通过溶胶—凝胶法合成疏水性且具备独特形貌的二氧化硅粒子,联合聚苯乙烯以滴涂的方式在木材表面合成了稳定性超疏水薄膜。通过SEM照片观察到该复合涂层拥有微米/亚微米的二维等级

粗糙结构。因为 SEM 有效的信息反馈,研究者将这粗糙结构协同低表面能物质成功制得疏水性木材,为未来木质材料的应用领域扩展提供了有利条件。吴义强^[29]等制备 APP - SiO₂ 溶胶并浸渍杨木,SEM - EDS 分析表明,P 元素和 Si 元素都被浸渍于杨木导管、纹孔中,并与木材形成氢键结合。SEM - EDS 的分析结果为研究杨木性能增强或改善的原因提供了有效的信息。

TEM 可以透射电子穿过样品内部,并与其中的化学成分发生相互作用,从而获得材料内部结构的信息。Minako^[30]等以杨木为试件材料,采用 TEM 观察杨木次生木质部形成过程中次生壁的沉积过程,跟踪观察了杨木次生木质部形成过程中导管、纤维素以及高尔基体等构造的微观结构和形态变化。根据这些微观构造的变化可以推测纳米材料与木材的结合方式,从木材微观角度为木材的宏观改性提供理论基础。虽然 TEM 能够全面观察材料的性能,但是 TEM 制样时要求样品非常薄,分析周期长,且成本大大高于 SEM。所以,在木材的功能性改良中 SEM 应用得较多。

2.2.2 AFM 和纳米压痕技术

原子力显微镜(AFM)能通过检测探针针尖与材料表面之间的原子力来实现表面观察,是一种新型的表面结构分析仪器,超越了光和电子波长对显微镜分辨率的限制,能在立体三维上观察物质的形貌。Shaune^[31]等利用 AFM 对黑云杉管胞的壁层进行了显微分析,得出纳米微尺度的木材细胞壁壁层结构,并在 S2 层横截面观察到明显的周期性排列的层状结构。

为了深入研究木材细胞的微观形貌以及机械力学性能,为功能型复合材料的界面结合方式以及结合界面的力学性能研究提供理论基础,将 AFM 与纳米压痕技术联用是有效的方法之一。两者联用不仅可以观察细胞壁结构以及压痕在细胞壁上的状态,还可以得到细胞壁的硬度和弹性模量^[32],把细胞壁结构与其机械性质结合起来。Gindl^[33]等在 AFM 技术基础上采用纳米压痕仪测量了三聚氰胺改性云杉细胞壁 S2 层的硬度和杨氏模量。Wu^[34]等研究了 10 种木材和细胞壁的性能,分析了木材品种和力学性能之间的关系,对木材种类和微纤丝角的硬度以及弹性模量的相关性进行了研究,结果表明,木材的弹性模量随着木材密度的增加而增加,随着微纤丝角的减小而

减小。此外,其他纳米表征技术,如扫描隧道显微镜技术(STM)、表面光电子能谱技术等,也广泛应用于木材科学研究中。

现代纳米测量技术与木材科学的紧密结合与发展是探究木材微观问题的有效途径。木材材性的改良以及腐朽菌对木材的侵蚀会导致木材细胞壁结构的改变,进而影响到细胞壁力学性质。因此采用纳米表征技术研究细胞壁的构造和化学成分,从分子、细胞和组织水平探讨不同尺度木材细胞壁的力学性能,可为木材品质改良提供参考,为仿生智能新材料的设计与研发提供理论依据。

2.3 纳米仿生智能构筑技术

近年来,仿生技术在材料研究与制备中应用广泛。自然界中存在着许多奇特的现象,如荷叶的滴水不沾特性、贝壳的层状结构特性、昆虫翅膀表面的自清洁特性、海鞘的环境响应特性等。这些奇特的性能启发着人类向自然界学习,并模仿生物体的结构和功能,仿生制备功能相似、环境和谐的新材料。

荷叶的滴水不沾特性是自然界中存在的超疏水现象,该特性与荷叶表面的微/纳米多级结构和低表面能的蜡质物质密切相关^[35]。而木材作为一种多功能的环境材料,其亲水吸湿性在很大程度上限制了其应用范围。受荷叶效应的启发,在木材表面构建超疏水表面,可将木材由亲水性转变为疏水性,使得木材不再受环境中水分的影响,能有效缓解木材变形、霉变、腐朽等,可极大拓展木材的使用范围。Wang^[36]等将制备的纳米 SiO₂ 粒子分散于聚苯乙烯的四氢呋喃溶液中制备混合悬浮液,将其滴在木材表面,待溶剂挥发后获得了水滴接触角达 153°、滚动角约 5°的超疏水表面,实现了木材表面的超疏水性。木材自身具有的亲水性以及改性后木材表面的超疏水性,在特定条件下可以实现智能化的转换。Li 等^[37-38]在木材表面构建了仿生超疏水表面并实现了智能性光控亲疏转换。此外,在材料科学研究中应用静电纺丝、溶胶凝胶、层层自组装等纳米技术,对仿贝壳的层状结构特性、昆虫翅膀表面的自清洁特性等制备功能型仿生智能材料的研究也在积极开展^[5]。

以木材独特的多孔结构为模板仿生构筑纳米多孔氧化物是木材增值利用的另一发展方向,这些多孔材料在催化吸附、分离提纯、传感器等领域具有重大的应用价值。Liu 等^[39-40]以木材为模板,合成制备

了多孔 Fe_2O_3 和 ZnO 等材料,获得了 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ 和 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 的分级大孔分布,氧化物内有 $10 \sim 50 \text{nm}$ 的介孔分布。Cao 等^[41-42]以白松为模板制备得到多孔 Al_2O_3 , ZrO_3 , TiO_2 陶瓷。以木材为模板制备的多孔氧化物材料具有低密度、高强比、高比表面积、抗热冲击强和膨胀系数小等优异性能^[5],这些材料的成功制得使木材天然多孔结构得到良好应用。

3 趋势与展望

利用纳米材料与纳米技术对木材进行功能性改良将对提高木材性能、拓宽木质材料使用范围意义重大。然而,在可调控的制备工艺设计、纳米界面结构设计和复合多元化、异质化等方面的研究还存在着诸多问题需要解决。

1)可调控的制备工艺设计。尽管上述纳米材料与纳米技术广泛应用于木材功能性改良,但简单、可调控的制备工艺还需进一步优化。可通过现代纳米检测技术检测纳米复合材料制备过程中分子和原子的运动轨迹,以及粒子间的结合方式,及时调整制备工艺,从而调控纳米材料的形貌、孔径大小、比表面积等来获得设定的纳米复合材料。

2)纳米界面结构设计。除了较常用的真空离子溅射镀膜、水热法、电化学沉积法外,还可通过选用合适的中间物质、活化基体物质以及多种合成方法联用等手段改善纳米材料与木材界面的结合强度,提高复合材料性能。

3)复合多元化、异质化。单一纳米增强基能够改善木材的性能,若多组分复合得当更能增强基材的各项性能。而借助异质材料的接触与融合可能产生表面和界面的奇异功能。例如,将木材与废旧橡胶复合后,木基—橡胶复合材料具有良好的防水、防腐、防静电、隔音和阻尼减震等性能^[5]。这种新型材料可以利用小径材、加工剩余物和废旧橡胶为原料,变废为宝,实现功能和环境的和谐统一。

参 考 文 献

[1]李坚. 木材科学研究[M]. 北京:科学出版社,2009.
 [2]李坚. 功能性木材[M]. 北京:科学出版社,2011.
 [3]曹国忠,王颖,董新龙. 纳米结构和纳米材料:合成、性能及应用[M]. 北京:高等教育出版社,2012.
 [4]江雷,冯琳. 仿生智能纳米界面材料[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
 [5]李坚,孙庆丰. 大自然给予的启发:木材仿生科学刍议[J]. 中国

工程科学,2014,16(4):4-12.
 [6]龙玲,万祥龙,王金林. 抗菌型饰面人造板的研究[J]. 林业科学,2006,42(12):114-119.
 [7]王卫东,钟家林,卢晓宁. 抗菌耐磨实木复合地板的性能分析[J]. 木材工业,2004,18(6):36-371.
 [8]Kartal S N, Green III F, Clausen C A. Do the unique properties of nanometals affect leachability or efficacy against fungi and termites[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2009, 63(4): 490-495.
 [9]时尽书,李建章,周文瑞,等. 脲醛树脂与纳米二氧化硅复合改善木材性能的研究[J]. 北京林业大学学报,2006,28(2): 123-128.
 [10]袁光明,刘元,胡云楚,等. 几种用于木材/无机纳米复合材料的纳米粒子分散与改性研究[J]. 武汉理工大学学报,2008,32(1): 142-145.
 [11]Miyafuji H, Saka S. Fire-resisting properties in several TiO_2 wood-inorganic composites and their topochemistry[J]. Wood Science Technol, 1997, 31(6): 449-455.
 [12]Saka S, Ueno T. Several SiO_2 wood-inorganic composites and their fire-resisting properties[J]. Wood Science and Technology, 1997, 31(6): 457-466.
 [13]Miyafuji H, Saka S. $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3$ wood-inorganic composites prepared by metal alkoxide oligomers and their fire-resisting properties[J]. Holzforchung, 1998, 52(4): 410-416.
 [14]Miyafuji H, Kokaji H, Saka S. Photostable wood-inorganic composites prepared by the sol-gel process with UV absorbent[J]. Journal of Wood Science, 2004, 50(2): 130-135.
 [15]Tshabalala A, Sung L P. Wood surface modification by in-situ sol-gel deposition of hybrid inorganic-organic thin films[J]. Journal of Coating Technology and Research, 2007, 4(4): 483-490.
 [16]李坚,邱坚. 气凝胶型木材的形成与分析[M]. 北京:科学出版社,2010.
 [17]Schmalzl K J, Evans P D. Wood surface protection with some titanium, zirconium and manganese compounds[J]. Polym Degrad Stab, 2003, 82(3): 409-419.
 [18]Fu Y C, Yu H P, Sun Q F, et al. Testing of the superhydrophobicity of a zinc oxide nanorod array coating on wood surface prepared by hydrothermal treatment[J]. Holzforchung, 2012, 66(6): 739-744.
 [19]Sun Q F, Lu Y, Zhang H M, et al. Hydrothermal fabrication of rutile TiO_2 submicrospheres on wood surface: an efficient method to prepare UV-protective wood[J]. Material Physical Chemistry, 2012, 133(1): 253-258.
 [20]Sun Q F, Liu Y, Zhang H M, et al. Flame retardancy of wood coated by ZnO nanorod arrays via a hydrothermal method[J]. Material Research Innovations, 2012, 16(5): 326-331.
 [21]Sun Q F, Lu Y, Xia Y Z, et al. Flame retardancy of wood coated by $\text{TiO}_2 - \text{ZnO}$ coating synthesized using a facile one-pot hydrothermal method[J]. Surface Engineering, 2012, 28(8): 555-559.

- [22] Carlmark A, Malmström E E. Atom transfer radical polymerization from cellulose fibers at ambient temperature [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(6): 900 - 901.
- [23] Kim Y S, Kadla J F. Preparation of a thermoresponsive lignin - based biomaterial through atom transfer radical polymerization [J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11(4): 981 - 988.
- [24] Li G, Yu H P, Liu Y X. Hydrophobic modification of natural cellulose fiber with MMA via surface - initiated ARGET ATRP [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 221: 90 - 94.
- [25] 李刚, 刘一星, 于海鹏, 等. 原子转移自由基聚合在纤维素表面改性方面的应用 [J]. *化工进展*, 2011, 30(6): 1270 - 1276.
- [26] 李刚. 利用原子转移自由基聚合方法的木材表面功能性改良 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2011.
- [27] 黄素涌, 李凯夫. 杉木负载二氧化钛薄膜的抗菌性能 [J]. *木材工业*, 2010, 24(5): 14 - 19.
- [28] 张明, 王成毓. 超疏水 SiO₂/PS 薄膜与木材表面的构建 [J]. *中国工程科学*, 2014, 16(4): 83 - 86.
- [29] 吴义强, 田翠花, 卿彦, 等. APP - SiO₂ 凝胶/杨木阻燃复合材料制备与性能研究 [J]. *功能材料*, 2014, 45(45): 14113 - 14117.
- [30] Kaneda M, Rensing K, Samuels L. Secondary cell wall deposition in developing secondary xylem of poplar [J]. *Journal of Integrative Plant Biology*, 2010, 52(2): 234 - 243.
- [31] Shaune J h, Derek G. Atomic force microscope images of black spruce wood sections and pulp fibers [J]. *Holzforchung*, 1994, 48(1): 29 - 34.
- [32] Jäger A, Bader Th, Hofstetter K, et al. The relation between indentation modulus, microfibril angle, and elastic properties of wood cell walls [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42(6): 677 - 685.
- [33] Konnerth J, Gierlinger N, Keckes J, et al. Actual versus apparent within cell wall variability of nanoindentation results from wood cell walls related to cellulose microfibril angle [J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44(16): 4399 - 4406.
- [34] Wu Y, Wang S Q, Zhou D G, et al. Use of nanoindentation and silviscan to determine the mechanical properties of 10 hardwood species [J]. *Wood and Fiber Science*, 2009, 44(1): 64 - 73.
- [35] 刘克松, 江雷. 仿生结构及其功能材料研究进展 [J]. *科技通报*, 2009, 18(54): 2667 - 2681.
- [36] Wang C, Zhang M, Xu Y, et al. One - step synthesis of unique silica particles for the fabrication of bionic and stably superhydrophobic coating on wood surface [J]. *Advanced Power Technology*, 2014, 25(2): 530 - 535.
- [37] Li J, Yu H P, Sun Q F, et al. Growth of TiO₂ coating on wood surface using controlled hydrothermal method at low temperatures [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(16): 5046 - 5050.
- [38] Sun Q F, Lu Y, Yang D J, et al. Preliminary observations of hydrothermal growth of nanomaterials on wood surfaces [J]. *Wood Science and Technology*, 2014, 48(1): 51 - 58.
- [39] Liu Z T, Fan T X, Zhang D, et al. Hierarchically porous ZnO with high sensitivity and selectivity to H₂S derived from biotemplates [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 136(2): 499 - 509.
- [40] Liu Z T, Fan T X, Gu J J, et al. Preparation of porous Fe from biomorphic Fe₂O₃ precursors with wood templates [J]. *Materials Transactions*, 2007, 48(4): 878 - 881.
- [41] Cao J, Rambo C R, Sieber H. Preparation of porous Al₂O₃ - ceramics by biotemplating of wood [J]. *Journal of Porous Materials*, 2004, 11(3): 163 - 172.
- [42] Cao J, Rusina O, Sieber H. Processing of porous TiO₂ - ceramics from biological preforms [J]. *Ceramics International*, 2004, 30(7): 1971 - 1974.