

# 大自然给予的启发 ——木材仿生科学刍议

李 坚,孙庆丰

(东北林业大学材料科学与工程学院,哈尔滨 150040)

**[摘要]** 本文有针对性地列举了自然界某些生物体所固有的智能行为和独特的自然属性;由自然现象给予的启发,阐述了构建木材仿生科学的理论基础;提出了依据生物学原理和现代技术,赋予木材奇异功能或创生新型复合材料的发展空间。

**[关键词]** 木材;仿生科学;超疏水;气凝胶;智能;界面

**[中图分类号]** S781;TB332 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)04-0004-09

## 1 前言

自然界的生物体经过数十亿年的物竞天择、优胜劣汰,其结构与功能已趋完美,实现了宏观性能和微观结构的有机统一<sup>[1]</sup>。从大自然给予的启发,向自然界学习,模仿自然界生物体功能的某一方面,构筑相似甚至超越自然生物体功能的新型仿生材料,完成智能操纵过程,进而获得高效、低能耗、环境和谐且快速智能应变的新材料及其新性质,研究和构筑高性能的仿生智能材料是人类发展进程中的一个永恒课题<sup>[1]</sup>。

木材是一种天然的有机复合材料,具有结构层次分明、构造复杂有序、分级结构鲜明、多孔结构精细等特性,同时具有各向异性、低密度、高弹性、机械性能优良和来源丰富、可再生、清洁等特点,为木材仿生奠定了广阔的空间<sup>[2]</sup>。木材仿生智能科学与应用技术研究是木材科学发展中的一个具有里程碑意义的研究领域,它使木材从更微观的层次师法自然,利用从生物体获得的启示为木材的功能拓展和高值化开发提供新的研究思路,通过构筑具有仿

生结构的智能木材或复合材料,解决木材资源不足和使用中的种种限制,实现木材的自增值性、自修复性、自诊断性、自学习性和环境适应性,使得木材从更高的技术层次上为人类的文明进步服务。

## 2 仿生学概要

人类很早就有了仿生的思想。《韩非子》曾记载古代工匠用竹木作鸟“成而飞之,三日不下”,这可以认为是人类仿生学的先驱,也是仿生学的萌芽。虽然仿生学的历史可以追溯到许多世纪以前,但一般把1960年9月由美国空军航空局在俄亥俄州空军基地戴通召开的第一次仿生学会议作为仿生学正式诞生的标志。仿生学一词最早是由美国人斯蒂尔(Jack Ellwood Steele)取自拉丁文“bio”(生命方式)和词尾“nic”(具有……性质的)合成的,他认为:仿生学是研究模仿生物系统方式,或是以具有生物系统特征的方式或类似于生物系统的方式建造技术系统的科学。后来又出现了biomimetics一词,意思是模仿生物<sup>[3]</sup>;近年来bioinspired一词逐渐为研究者们所关注,意为受生物启发而研制的材料

**[收稿日期]** 2014-01-20

**[基金项目]** 国家自然科学基金面上项目(31270590)

**[作者简介]** 李 坚,1943年出生,男,辽宁阜新市人,中国工程院院士,研究方向为木材功能性改良及生物质基复合材料;

E-mail:nefulijian@163.com

或进行的过程。路甬祥<sup>[4]</sup>定义仿生学为:研究生物系统的结构、性状、原理、行为以及相互作用从而为工程技术提供新的设计思想、工作原理和系统构成的技术科学。

随着材料学、化学、分子生物学、系统生物学以及纳米技术的发展,仿生学向微纳结构和微纳系统方向发展,实现结构与功能一体化将是仿生材料研究前沿的重要分支。开展仿生结构、功能及结构-功能一体化材料的仿生研究具有重要的科学意义。它将认识自然、模仿自然、在某一方面超越自然有机结合,将结构及功能的协同互补有机结合,并在基础学科和应用技术之间架起了一座桥梁,为新型结构、功能及结构-功能一体化材料的设计、制备和加工提供了新概念、新原理、新方法和新途径。

### 3 大自然给予的启发

#### 3.1 荷叶的滴水不沾特性

荷叶的滴水不沾特性是自然界中植物表面超疏水性能的典型描述,该特性与荷叶表面的独特结构密切相关。Barthlott等<sup>[5,6]</sup>通过对植物叶片表面的研究表明:植物叶面的超疏水特性和植物叶面粗糙的微米级乳突结构及疏水蜡质材料相关。江雷课题组<sup>[7]</sup>经研究发现荷叶表面除微米结构外还有纳米结构存在,他们认为荷叶表面的微/纳米多级结构和低表面能的蜡质物使其具有超疏水和自清洁功能,在世界上首次提出了“二元协同纳米界面材料”的新概念。在此启发下,众多科研工作者开展了仿生荷叶滴水不沾特性的研究工作。江雷课题组<sup>[8-10]</sup>利用静电纺丝技术制备了多孔微球与纳米纤维复合结构的超疏水薄膜材料和具有类荷叶结构的聚苯胺/聚苯乙烯复合膜,该复合膜表现出高导电性和自清洁效应;还对无机金属氧化物如ZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>等纳米材料的光响应智能超疏水/超亲水可逆界面进行了分析研究,研究结果为智能性响应界面材料提供了新的研究思路。刘维民课题组在金属材料的表面如铝、铜、钢等仿生构筑具有超疏水性能的功能性薄膜,该薄膜同时具有与基材结合力强、耐酸碱、耐高低温和时效性强等特征。在材料表面仿生荷叶滴水不沾特性构筑功能性薄膜,不仅在理论研究上有重要意义,在实际生产中同样具有重要的应用价值。

#### 3.2 棉花的轻柔飘逸特性

棉花是锦葵科棉花属植物的种子纤维,纤维白

色至白中带黄,长为2~4 cm。棉花纤维是唯一的天然纯净纤维素材料,纤维素含量高达95%~97%。棉花纤维由直径为100~200 nm的纤丝组成,纤丝交错排列在一起,构成细胞壁的网状结构。仿生棉花轻质飘逸特性,可将其用于生物质废弃资源(秸秆、椰壳、甘蔗渣等)高值化开发利用的研究,如分离制备高纯纤维素、轻质高强气凝胶等。Olsson等<sup>[11]</sup>以纳米纤维气凝胶为模板,制备得到磁性气凝胶纳米材料。Korhonen等<sup>[12]</sup>以纤维素纤维为模板,获得TiO<sub>2</sub>气凝胶,该气凝胶在传感器、药物释放、载体等领域具有很好的潜在的应用前景。浙江大学高超课题组<sup>[13]</sup>制备出目前世界上最轻的气凝胶。本课题组以农林业废弃物为原料制备了可漂浮在花瓣上的纤维素基气凝胶,有着优良的弹性和吸油能力,与棉花的轻柔飘逸特性有着类似之处。仿生棉花的轻柔飘逸特性制备功能化气凝胶,探究纤维素气凝胶的形成工艺及机理,调控纤维素气凝胶的孔隙结构,制备疏水亲油性和具相反物性的纤维素气凝胶,为利用可再生的纤维素资源获得高新产品提供理论依据<sup>[14]</sup>。同时,也为促进生物质产业向高端发展提供技术保障。制备的轻质高强纤维素气凝胶在吸附海上泄漏油污、太阳能电池、土壤保水剂、催化剂及载体、气体过滤材料等领域中具有较大的应用价值。

#### 3.3 海鞘的环境响应特性

环境响应型材料是指在外界环境微小变化的刺激下,材料自身的某些物理或化学性质会发生动态且可逆变化的材料,因而也被称为“智能”材料或刺激响应型材料。环境响应型材料广泛存在于自然界中,自然界中的生物都会根据外界环境的改变调节自身的性质和功能。例如,海鞘根据所处环境条件的不同,通过神经控制其体内的色素细胞,快速改变身体的图案和颜色。在海鞘环境响应特性的启发下,人们开始积极探索创造与其相似且具有精巧结构和功能的环境响应型材料,发展用于环境响应型材料的合成技术和理论,这些材料可以对光、温度、pH、电、磁等外界刺激产生(多重)响应,调节自身的形状、相态、表面能、反应速率、渗透速率、亲疏水性、吸附力、识别性能等一些关键性质,广泛地应用于药物传递、生物诊断、组织工程、光学传感、微电机、涂料和纺织材料等领域<sup>[15]</sup>。Weder课题组<sup>[16]</sup>利用环氧乙烷、环氧氯丙烷、纤维素纳米纤维等制备了智能的能在僵硬与松软状态间转换的材

料。江雷等<sup>[17]</sup>研究制备了具有热敏性及pH响应性的功能性材料,同时他们还制备了温度、pH和葡萄糖浓度多响应浸润型表面材料。构筑特定性质的环境响应型智能功能材料不仅能满足实际应用的需求,而且将大大提升材料的设计空间,赋予材料新的功能,强化其现有性能,突破现有材料应用瓶颈,拓展其应用领域,直接与重大实际应用需求实现对接。

### 3.4 扇贝的层级结构

扇贝为软体动物门双壳纲翼形亚纲珍珠贝目中的一科,属于贝壳的一种。贝壳的结构是典型的层级结构,一般可分为3层:最外一层为角质层,很薄,透明,有光泽,由壳基质构成,不受酸碱的侵蚀,可保护贝壳;中间一层为壳层,又称棱柱层,占贝壳的大部分,由极细的棱柱状的方解石( $\text{CaCO}_3$ ,三方晶系)构成;最内一层为壳底,即珍珠质层,富光泽,由小平板状的结构单元累积而成,成层排列,组成成分是多角片型的文石结晶体( $\text{CaCO}_3$ ,斜方晶系)<sup>[18-20]</sup>。对贝壳珍珠层的结构分析表明,其并不是单纯的层片结构,而可以看成两级尺度结构的耦合,是一种天然的无机-有机层级分明的复合材料,它主要由约95%的 $\text{CaCO}_3$ 和5%的有机基质构成,其抗张强度是普通 $\text{CaCO}_3$ 的几千倍,因此贝壳轻质高强的原因与其独特的多尺度、多级次组装结构密切相关<sup>[21]</sup>。受贝壳轻质高强层级结构影响,Podsiadlo等<sup>[22]</sup>利用层层组装技术(LBL)制备了聚乙烯醇/蒙脱土透明层状复合材料,其拉伸强度和杨氏模量较纯聚乙烯醇材料分别提高了近10倍和100倍。Bonderer等<sup>[23]</sup>研究小组利用自下而上的胶体组装技术仿生制备了陶瓷板-壳聚糖层状复合材料,该材料质量仅有钢的1/2~1/4,却有钢一般的强度。通过观察研究扇贝等贝壳通过自身矿化调控形成高度有序的有机-无机复合结构的形成机理,仿生构筑贝壳类结构的功能材料为不同领域内的新型材料开发和研究提供了重要的发展空间,具有重要的科学意义和应用价值。

### 3.5 候鸟、海龟的“千里迁徙”和“万里洄游”特性

众所周知,燕子等候鸟每年都在春秋两季分别从南方飞回北方,又从北方飞到南方;一些海龟从栖息的海湾游出几百甚至几千公里后又能回到原来的栖息处。它们是如何辨别方向的?尤其是在茫茫的海洋上?候鸟、海龟的“千里迁徙”和“万里洄游”特性主要是和这些动物利用地球的磁场有

关。它们主要依赖地球的磁场来进行定位,候鸟体内的“导航地图”和海龟的“生物罗盘”与地球磁场产生作用,从而使它们能丝毫不误地回到自己的栖息地。物质具有的磁性可用来进行精确定位已被现代科学技术所证实<sup>[1]</sup>。本课题组目前正以木材、竹材为原料,选择含有某些金属元素的前躯体,采用水热法成功制备了趋磁性木材,相关研究工作近期将予以发表。在现代社会,通过仿生候鸟、海龟的“千里迁徙”和“万里洄游”特性,研究开发了先进的高能加速器、粒子检测器、磁共振成像以及现代通讯技术;同时,通过仿生一些动物利用日月星辰导航,也有些动物利用海流、海水成分、地磁场、重力场等进行导航,为研制通讯设备和新型导航仪器提供了启示。

### 3.6 树根的自我修复特性

树根在受伤后,经过一段时间,受伤部位可以通过生物体的自身作用而完整愈合。这种现象在许多植物中都存在,生物愈合过程存在着大量共性:首先,愈合过程是由损伤引起的,在生命机能没有受到致命伤害的情况下,损伤是启动愈合机制的最基本条件;其次,在愈合初期,损伤逐渐被由损伤刺激而产生的增生组织所填充;随后通过机体的运输、化学反应,填充在损伤部位的物质(如薄壁组织、凝块等)发生变化,强度提高,构成与周围组织的有效连接;同时愈合过程需要一定的物质及能量供应,以产生填充损伤的组织,而向损伤处供应物质的运输过程都有液相的参与;最后,生物的愈合是使损伤处的有效连接恢复。受此现象启发,科学家们针对工程、建筑、路面中存在的材料破坏仿生研究了自修复材料。自修复材料是一种智能材料,同时具有感知和激励双重功能。自修复材料可延长产品的使用寿命,并提升产品的安全性。仿生树根自修复特性,杨红等<sup>[24]</sup>将灌注胶液的液芯光纤埋入玻璃钢复合材料中制成兼有自诊断和自修复功能的智能材料,测得其对拉伸能力的修复达到原始值的1/3,对压缩的修复达到2/3以上。White等<sup>[25]</sup>制备了一种具有自动修复裂纹能力的聚合物材料,这种材料嵌有内装修复剂的微胶囊,每个微胶囊约有头发丝宽,这些微胶囊遇到裂纹入侵时破裂,并通过毛细作用释放修复剂到裂纹面,修复剂接触预先埋入环氧基体的催化剂而引发聚合,键合裂纹面,这种损伤诱导的引发聚合使得裂纹修复实现了就地自动控制。Wong等<sup>[26]</sup>仿照猪笼草的疏水策略,开发



出一种极为光滑的涂层材料,几乎能排斥包括血液、油在内的任何液体,甚至在高压、冰冻等极端环境条件下,仍能保持排斥液体或固体的能力,同时该涂层材料具有自修复功能,即使用刀子刮坏一部分,也能立即自行修复,修复后仍保持疏水性能,该材料在运输燃料和水的管道、医用导管(如导尿管和输血系统)、自动清洁窗、无菌无垢表面等领域具有广泛的应用。自修复材料是一种新型智能材料,在这方面的研究还相对较少,然而从它的功效来看,应具有广阔的应用前景,智能自修复材料对提高产品的安全性和可靠性有着深远的意义。

## 4 木材仿生科学理论基础

### 4.1 木材的多尺度分级结构

木材是由各种不同的组织结构、细胞形态、孔隙结构和化学组分构成的,是一类结构层次分明、构造有序的聚合物基天然复合材料,从米级的树干,分米、厘米级的木纤维,毫米级的年轮,微米级的木材细胞,直到纳米级的纤维素分子,具有层次分明、复杂有序的多尺度分级结构。木材单个细胞由薄的初生壁、厚的次生壁和细胞腔组成,细胞腔大而空。其中次生壁又呈多尺度分级结构特点:次生壁是由次生壁外层(S1,厚约为 $0.5\ \mu\text{m}$ )、次生壁中层(S2,厚约为 $5\ \mu\text{m}$ )和次生壁内层(S3,厚约为 $0.1\ \mu\text{m}$ )组成。在光学显微镜下,细胞壁仅能见到宽 $0.4\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 的丝状结构,称为粗纤丝。如果将粗纤丝再细分下去,在电子显微镜下观察到的细胞壁线形结构,则称为微纤丝。木材细胞壁中微纤丝的宽度为 $10\sim 30\ \text{nm}$ ,微纤丝之间存在着约为 $10\ \text{nm}$ 的空隙,木质素及半纤维素等物质聚集于此空隙中。其断面约有40根纤维素分子链组成的最小丝状结构单元,称为基本纤丝。如果把纤维素分子链的断面看成圆截面,则可以推算其直径约为 $0.6\ \text{nm}$ 。木材细胞壁的组织结构是以纤维素作为骨架的。它的基本组成是一些长短不等的链状纤维素分子,这些纤维素分子链平行排列,有规则地聚集在一起成为微团(即基本纤丝);由微团组成一种纤丝状的微团系统即微纤丝;由微纤丝组成纤丝;纤丝再聚集成粗纤丝;粗纤丝相互结合形成薄层;许多薄层再聚集成细胞壁。次生壁微纤丝的排列不像初生壁那样无定向,而是整齐地排列成一定方向。各层微纤丝都形成螺旋取向,但是斜度不同。在S1层,微纤丝有4~6个薄层,一般为细胞壁厚度的 $10\%\sim 22\%$ ,

微纤丝呈“S”、“Z”形交叉缠绕的螺旋线状,并与细胞长轴成 $50^\circ\sim 70^\circ$ 。S2层是次生壁中最厚的一层,在早材管胞的胞壁中,其微纤丝薄层数为30~40层,而晚材管胞可达150个薄层或以上,一般为细胞壁厚度的 $70\%\sim 90\%$ ;S2层微纤丝排列与细胞长轴成 $10^\circ\sim 30^\circ$ ,甚至几乎平行。在S3层,微纤丝有0~6个薄层,一般为细胞壁厚度的 $2\%\sim 8\%$ ,微纤丝的排列近似S1层,与细胞长轴成 $60^\circ\sim 90^\circ$ ,呈比较规则的环状排列。

因此,木材在大自然中形成的精妙细胞结构及其层次分明、排列复杂有序的多级多尺度结构,为木材仿生高性能化材料和制备特殊的多级多尺度结构新型材料奠定了坚实良好的基础。

### 4.2 木材的分级多孔结构

木材除拥有精妙的多尺度分级结构外,还具有天然形成的精细分级多孔结构。阔叶材中管孔形状多种多样,呈现出不规则的圆形、椭圆形和多边形。在孔径尺寸上从粗到细变化范围很宽,明显呈现出分级特征,且孔径较大的管道和孔径较小的管道形成相间分布结构。针叶材的孔径尺寸则比较均匀,分布较为规则。木材形态各异的管孔形状、尺寸和分布特征,为设计和制备各种分级多孔材料提供了广阔的选材空间。赵广杰<sup>[27]</sup>按尺度大小把木材中的空隙划分为宏观空隙、微观空隙和介观空隙。宏观空隙是指用肉眼能够看到的空隙,以树脂道、细胞腔为下限空隙,不同树种细胞大小不同,其宽度为 $50\sim 1\ 500\ \mu\text{m}$ ,长度从 $0.1\sim 10\ \text{mm}$ 不等。微观空隙则是以分子链断面数量级为最大起点的空隙,如纤维素分子链的断面数量级的空隙。介观空隙是指三维、二维或一维尺度在纳米量级( $1\sim 100\ \text{nm}$ )的空隙,也可称为纳米空隙。

形态各异的木材的分级多孔结构为仿生制备新型材料提供了无需加工修饰处理的天然模板,为木材仿生高性能、高附加值功能材料的研究开发提供了无限空间。多级多孔材料在分离提纯、选择性吸附、催化剂装载、光电器件和传感器研制等许多功能领域有重要的研究和应用价值。木材多级多孔特点使得木材本身即可收容其他纳米材料,可使木材实现木材功能化、纳米化、智能化的追求。

### 4.3 木材的智能性调湿调温功能

木材自身的生物结构和组成物质赋予其某些具有智能性调节作用的性质。木质住宅在暑夏时具有隔热性,在寒冬时具有保温性。木质墙壁可以

缓和外部气温变化所引起的室内温度变化。因此,木质住宅具备缓解夏季炎热或冬季寒冷的性能,即“冬暖夏凉”。由于木材组分中含有大量的亲水性基团,又具有极大的比表面积,使木材具有吸湿与解吸性质。当空气中的水蒸气压力大于木材表面水蒸气压力时,木材从空气中吸收水分,称为吸湿;反之,则有一部分水分自木材表面向空气中释放,称为解吸。木材吸湿性的变化取决于木材的构造学特性、木材的化学组成及其所在环境的湿度与温度。在通常情况下,如果室内的木材用量较多,当室内温度提高时,由于木材可以解吸放出水分,室内湿度几乎保持不变;反之,当温度降低时,室内湿度将相应增大,此时木材可以吸收水分,从而仍可保持室内的湿度稳定。

#### 4.4 木材的智能性生物调节功能

木材是一种具有生态学属性的生物物质,与人的生命活动息息相关,形成了“木材—人类—环境”的关系。自古以来,适于人类居住的木质环境比较适合人们的生理和心理需要。其内在的奥秘在于木材的视感与人的心理生理学反应遵循并符合 $1/f$ 涨落的潜在规则<sup>[28]</sup>。自然界存在的事物涨落现象,其能谱密度与频率( $f$ )成比例关系,被称为 $1/f$ 涨落。具有 $1/f$ 涨落特征的物体可视后使人感到舒适。木材具有天然生长形成的生物结构、纹理和花纹,还有独特的光泽和颜色,给人们带来视觉上的自然感、亲切感和舒适感。因此,木质结构的房屋、木质家具和木质材料的内装,无一不得到人们的喜爱。其原因是映入人们眼帘的木材(木质材料)具有的 $1/f$ 涨落与人体中的生物节律(节奏)之涨落一致时,人们就产生平静、愉快的心情而有舒适之感。

#### 4.5 木材的智能性调磁功能

木材具有调节“磁气”和减少辐射的智能性功能。尽人皆知,地球是一块大磁石。人类和地球上的全部生物体生活在地球磁场之中,地球提供给人生活在地球表面生活所必需的适度的安定性磁力(“磁气”)。动物的感觉器官很敏锐,尤其对微小的磁场变化也有所感知,这正表明其具有与磁力作用不可分离的关系,而磁力感觉是人类生活环境所必需的。空间中的钢筋混凝土或铁金属材料 and 器具会将地球磁力变弱或屏蔽,易引起生物体各种生物机能的紊乱或使生物体出现异常行为。相反,在木质环境中,因为木材不能屏蔽地球磁力作用,所以生物体可以保持正常、安定的生活节奏。一些研究者

已通过对小白鼠的实验对这种影响和作用进行证实。木材对人体不足的“磁气”又具有自然补充的机能,因此可以促进自律神经活动,适宜的“磁气”对减少高血压、风湿症、肾病等多种疾病的发生有一定影响。因此,木结构住宅和室内木材设置较多的微环境空间有利于人居健康。

#### 4.6 木材是天然的气凝胶结构体<sup>[29]</sup>

首先,木材是天然生长形成的多孔性有限膨胀胶体,是一种天然高分子凝胶材料。依据细胞壁微观形态学,Wardrop等认为细胞壁由基质物质、构架物质和结壳物质3类基本构造物质组成。可塑性的基质形成后立即被纤维素纤丝增强;在后期阶段木质素形成结壳。按照细胞壁个体发育划分为3个阶段:a.基质形成阶段;b.凝胶被纤丝增强的阶段;c.结壳作用阶段。木材的基质可认为是一种亲水的凝胶体,主要包括半纤维素和果胶。在最初阶段,细胞壁呈极端可塑性并表现如高度蒙古滞的流体一样,具有较高的膨胀度和塑性变形,在基质形成以后,可塑性的基质立即被纤维素纤丝增强,因而弹性被赋予该系统。Frey-Wyssli等认为幼嫩细胞壁的最初阶段代表着一种各向同性、没有任何双折射的凝胶组成,此种各向同性物质称为细胞壁的基质。基质、纤丝和覆层有不同的胶态性质。基质是一种所谓的干凝胶,即一种在干燥时硬化并变成半透明的凝胶。构成基质的碳水化合物(果胶、半纤维素等)通过化学提取或酶催化消化,将纤丝游离成气凝胶,易于接近空气的超微结构空间,由于光的折射,致使气凝胶呈白色。这与相关学科气凝胶和干凝胶的原理是一致的。木材细胞壁具备凝胶材料的基本条件和特征。

其次,从木材的组成和结构上看,木材细胞壁中约50%是纤维素,半纤维素、果胶等占木材质量的25%以上。纤维素除结晶区与无定形区以外,还包含许多空隙,形成空隙系统,空隙的大小一般为1~10 nm,最大可达100 nm,满足作为气凝胶网络纳米结构的基本条件。这与气凝胶材料的结构原理是一致的。此外,一些木材的物理特性具备气凝胶材料的性质。

总之,木材源于自然,拥有大自然赐予的精妙的多尺度分级结构,天然形成的精细分级多孔结构和调湿、调温、生物调节、调磁等多种智能性功能。木材的这些自然属性为木材仿生科学奠定了坚实的理论基础,为仿生构筑高性能木质新材料提供了



广阔的发展空间。将木材科学与现代仿生学、材料学、生物学、信息学、能源学及纳米科学等学科互相交叉融合,有效利用木材天然的独特结构和优越的性能,由木材宏观复合向微观复合发展,由木材结构特征复合向功能-结构一体化发展,由木材一元体系向二元甚至多元复合体系扩展,由木材单一传统利用向复合化、智能化、环境化和能动化的研究开发利用发展,进一步研究木材的内在结构和性能,进而抽象并设计出木材仿生材料模型,彻底揭开木材内幕,是木材科学当前的一个关键性课题。木材仿生科学的提出无疑会给传统木材科学增添新的内涵,同时也会给木材科学带来重要进步,具有里程碑式的意义,将极大地延伸木材科学的内涵,使得木材从更高层次上为人类服务。

## 5 木材仿生功能材料构建研究

### 5.1 木材仿生构筑超疏水表面

木材作为一种可再生的、多功能的天然资源环境材料,广泛应用于人类生活的方方面面,如木质建筑、室内外家具、乐器材和装饰材料等,但木材也存在着吸水膨胀导致尺寸稳定性不佳、易被细菌侵蚀、易被有机物污染等缺陷。由于这些木材固有缺陷的存在,在实际应用中较大程度地限制了木材的使用范围和领域。在木材表面仿生构建超疏水表面后,将木材由亲水性转变为疏水性,实现了相反物性的转换,使得木材不再吸收外界水分,可有效缓解木材变形开裂、霉变、腐朽、降解。目前,在木材表面仿生构建超疏水表面的方法主要有溶胶-凝胶法、水热法、气相沉积法、自组装法、浸渍法、低温等离子体法、液相沉积法等。吴义强等<sup>[30]</sup>对当前木材表面仿生构建超疏水膜层进行了较为系统的综述,在此不再赘述。李坚课题组<sup>[31-33]</sup>采用低温水热共溶剂法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。仿生荷叶滴水不沾特性在木材表面构筑超疏水自清洁表面将极大拓展木材的使用范围和领域。但目前对木材仿生超疏水表面的结构尚缺乏系统的研究数据,仿生超疏水表面的动力学尚未引起关注,同时现有木材表面仿生超疏水表面一般尚处于实验室研究阶段,需要精密的实验设备和昂贵的化学物质,距离规模化生产还有很长的路要走。

### 5.2 木材仿生构筑异质复合材料

据记载,我国每年所需的70%的天然橡胶和

40%以上的合成橡胶需进口,而我国废旧轮胎等物质的循环利用率仅为20%左右,废而不用的废旧轮胎、胶管、胶带、胶鞋等造成了严重的“黑色污染”。木质基-橡胶复合材料能够以小径木、间伐材和加工剩余物与废旧橡胶为原料,通过选择适宜的胶粘剂和热压工艺参数能够制造出木材刨花(木材纤维)-废旧橡胶复合材料,其性能指标达到国家标准。制备这种新型复合材料的关键技术是要通过大量实验确定木材与橡胶的配比及其热压成板时的最佳热压工艺参数。这种复合材料具有良好的防水、防腐、防静电、隔音、隔热和阻尼减震等性能,用途宽泛。

### 5.3 木材仿生构筑分级多孔氧化物

分级多孔材料在分离提纯、选择性吸附、催化剂装载、光电器件和传感器研制等多个领域具有重要的研究和应用价值。上海交通大学张荻课题组<sup>[34-37]</sup>以木材为模板,遗传其形态和结构,合成制备木材结构分级多孔 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 和 $\text{NiO}$ 材料,获得了20~100  $\mu\text{m}$ 和0.1~1  $\mu\text{m}$ 的分级大孔分布,氧化物内有10~50 nm的介孔分布。其中,制备的杉木结构 $\text{ZnO}$ 具有最高的分形维数,并且孔隙率最高,具有良好的网络连通性;分级多孔 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 具有优于常规 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的气敏性能;分级多孔 $\text{ZnO}$ 对 $\text{H}_2\text{S}$ 具有非常优异的气体选择性。李坚课题组<sup>[38]</sup>利用杨木木材作为模板制备了具有良好光催化活性的 $\text{TiO}_2$ 。首先使用溶胶-凝胶法将 $\text{TiO}_2$ 溶胶负载于木材表面,通过高温煅烧的方法除掉木材模板即可制备大块的多孔木材结构的新型光催化剂 $\text{TiO}_2$ ,该光催化剂具有良好的光催化性能和沉降性能。Cao等<sup>[39-41]</sup>以白松为模板制备得到多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 陶瓷。利用木材独特的多层次、多孔结构制备的多孔氧化物材料具有低密度、高比强度、高比表面积、高渗透性、耐高温、抗热冲击强和膨胀系数小等优异性能。此外,木材原料来源广且可再生,制造成本低且可实现复杂形状的原位成形。这些使具有木材结构的多孔材料具有广阔的应用前景。

### 5.4 木材仿生构筑木陶瓷

以低质材料、废旧木材等木质材料为原料,先经过预切削加工成一定形状,然后用酚醛树脂浸渍,隔氧高温烧结,最后再进行磨削加工制得产品。这种材料具有多孔结构、强重比高、耐磨、耐腐蚀、耐热和吸附性能好等诸多特点,可作为房屋保温和取暖、吸附、抗摩擦及电磁屏蔽材料等。Greil

等<sup>[42]</sup>用液相浸渗反应法制备了SiC基多孔陶瓷;张荻课题组<sup>[43-45]</sup>仿生木材生态遗传结构制备了一系列的氧化物陶瓷,制备的材料在电、磁、光学、催化等方面有着极大的应用潜力。东北林业大学李淑君等<sup>[46-48]</sup>采用酚醛树脂浸渍木质材料,经过高温烧制得木陶瓷产品,并对产品得率、性能、影响因素、微观结构以及烧制过程中的化学变化等进行了系统分析,并探讨了阻燃处理提高产品性能的可能性。木材仿生构筑木陶瓷在加工过程中应注意的技术问题有:a.在制造过程中要避免木材的变形和开裂;b.高温烧制时应避免试件的氧化烧失,须采用氮气保护;c.产品性能与树脂浸渍量、烧制温度和升温速率关系密切,因此采用均匀设计法优化得出相适宜的工艺参数。

### 5.5 木材仿生构建木材-无机纳米复合材料

21世纪木材功能性改良将面临巨大的发展机遇与挑战,制备新型多功能化的木质基材料将是木材科学与技术发展的一个重要趋势。木材功能性改良不但要合理利用木材,注重木材基本性质的改善,还要以高新科技为先导,赋予木材诸如超疏水、抗紫外、阻燃等新的功能<sup>[49-50]</sup>。选择具有不同特性的有机质调控的纳米粒子仿生制备形成的木材-无机纳米复合材料会产生许多新的、奇特的性能。譬如,在木材与纳米CaCO<sub>3</sub>复合时,利用不同的有机质控制可得到具有疏水、疏油、超疏水(油)的系列功能性材料;通过溶胶-凝胶法制成的SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>的木材-无机纳米复合材料具有良好的力学强度、阻燃性和尺寸稳定性<sup>[51-56]</sup>;在自然界中,如柚木等名贵木材,由于无机矿物质以纳米粒子的形式渗入木材基体中进行生物矿化和生理生化作用,形成了天然的木材-无机纳米复合材料,使这类木材在树木生长过程中形成了美丽的材色和肌理以及坚硬的材质和较高的耐久性。木材作为天然有机高分子材料与无机纳米材料复合形成的木质基无机纳米复合材料,不仅具有纳米材料的颗粒体积效应和表面效应等性质,而且将无机物的刚性、尺寸稳定性、热稳定性与木材的韧性、加工性、介电性及独特的环境学特性融为一体,从而产生许多特异的性质。

### 5.6 木材仿生构筑气凝胶材料

气凝胶是一种用气体代替凝胶中的液体而本质上不改变凝胶本身的网络结构或体积的特殊凝胶,是水凝胶或有机凝胶干燥后的产物,被称为固体烟雾,具有高孔隙率、高比表面积、低热传导系

数、低介电常数、低光折射率和低声速等独特的性能。这些独特的性质不仅使得该材料在基础研究中引起人们的兴趣,而且被广泛地用于组织工程、控释系统、血液净化、传感器、农业、水净化、色谱分析、超级高效隔热隔声材料、生物医药、高效可充电电池、超级电容器、催化剂及载体、气体过滤材料和化妆品等领域。Berglund等<sup>[57]</sup>用植物纤维素制备出纤维素气凝胶,并仿照木质纤维素结构特性,将木葡聚糖与纤维素复合,利用超临界CO<sub>2</sub>干燥法组装纤维素-葡聚糖复合气凝胶,其力学强度显著提高。李坚课题组<sup>[58,59]</sup>利用离子液体和冷冻干燥的方法直接从木粉制得了木质纤维素气凝胶,通过循环冻融工艺可实现气凝胶内部结构、密度及比表面积的调控;邱坚等<sup>[60,61]</sup>通过超临界干燥技术结合溶胶-凝胶法制备新型木材/SiO<sub>2</sub>气凝胶复合材料,从制备工艺学原理、SiO<sub>2</sub>气凝胶在木材中的分布与界面状态、性能评价以及木材与SiO<sub>2</sub>气凝胶复合的机理等方面进行了系统的研究。张俐娜等<sup>[62,63]</sup>以碱/尿素为溶剂,制备得到具有很高机械性能的纤维素气凝胶。木材仿生构建气凝胶是向自然学习的一个重要方面,体现了“师法自然”的科学思想,为发展和构建高值化木质纤维素气凝胶材料提供科学依据和理论指导。

## 6 木材仿生科学展望

木材仿生科学期望通过模仿具有特殊功能的自然界生物体的结构,充分利用自身独特的天然结构与属性,将其与纳米技术、分子生物学、界面化学、物理模型等相结合,从仿生学的角度出发,以自然界给予的各种现象为启发,制备具有特殊表面润湿性、电磁屏蔽效应、高机械强度的仿生高性能木质基新型材料;引入对热、pH、光或电等刺激有响应的智能元素,通过合理设计材料的组成及结构,制备木质基智能响应材料;发展木材表面仿生多尺度表面微观结构构建方法,探讨材料多尺度微结构对异质材料结合性能的调控机理,制备具有不同物质组成或多尺度微观结构的木质基新型复合材料;基于多尺度界面的仿生结构原理、调控界面分子、纳米及微米多尺度上的多重协同作用,构筑木质基新型微纳结构仿生智能材料。木材仿生科学将更深入地延伸木材科学的内涵,使得科研工作者从更深层次上通过认知、模拟与调控3个步骤揭开木材内幕,同时也为木材科学和其他学科间的交叉融合架



起一座桥梁,实现“他山之石,可以攻玉”。

#### 参考文献

- [1] 王 女,赵 勇,江 雷.受生物启发的多尺度微/纳米结构材料[J].高等学校化学学报,2011,32(3):421-428.
- [2] 李 坚.木材科学(第二版)[M].北京:高等教育出版社,2002.
- [3] 刘克松,江 雷.仿生结构及其功能材料研究进展[J].科学通报,2009,54(18):2667-2681.
- [4] 路甬祥.仿生学的科学意义与前沿:仿生学的意义与发展[J].科学中国人,2004(4):23.
- [5] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces [J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1-8.
- [6] Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces [J]. *Annals of Botany*, 1997, 79(6): 667-677.
- [7] Feng Lin, Li Shuhong, Li Yingshun, et al. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial [J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(24): 1857-1860.
- [8] Jiang Lei, Zhao Yong, Zhai Jin. A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: A porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics [J]. *Angewandte Chemie*, 2004, 116(33): 4438-4441.
- [9] Feng Xinjian, Feng Lin, Jin Meihua, et al. Reversible super-hydrophobicity to super-hydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(1): 62-63.
- [10] Feng Xinjian, Zhai Jin, Jiang Lei. The fabrication and switchable superhydrophobicity of TiO<sub>2</sub> nanorod films [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(32): 5115-5118.
- [11] Olsson Richard T, Azizi Samir M A S, Salazar-Alvarez German, et al. Making flexible magnetic aerogels and stiff magnetic nanopaper using cellulose nanofibrils as templates [J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(8): 584-588.
- [12] Korhonen Juuso T, Hiekkataipale Panu, Malm Jari, et al. Inorganic hollow nanotube aerogels by atomic layer deposition onto native nanocellulose templates [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(3): 1967-1974.
- [13] Sun Haiyan, Xu Zhen, Gao Chao. Multifunctional, ultraflyweight, synergistically assembled carbon aerogels [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(18): 2554-2560.
- [14] 卢 芸,孙庆丰,于海鹏,等.离子液体中的纤维素溶解、再生及材料制备研究进展[J].有机化学,2010,30(10):1593-1602.
- [15] 吕威鹏.若干多功能环境响应型微纳米材料的合成、改性与应用探索[D].天津:天津大学,2012.
- [16] Capadona Jeffrey R, Shanmuganathan Kadiravan, Tyler Dustin J, et al. Stimuli-responsive polymer nanocomposites inspired by the sea cucumber dermis [J]. *Science*, 2008, 319(5868): 1370-1374.
- [17] Xia Fan, Ge Hui, Hou Yi, et al. Multiresponsive surfaces change between superhydrophilicity and superhydrophobicity [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(18): 2520-2524.
- [18] 崔福斋,郑传林.仿生材料[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [19] 蔡国斌,万 勇,俞书宏.受生物启发模拟合成生物矿物材料及其机理研究进展[J].无机化学学报,2008,24(5):673-683.
- [20] 胡巧玲,李晓东,沈家骢.仿生结构材料的研究进展[J].材料研究学报,2003,17(4):337-344.
- [21] 贾 贤.天然生物材料及其仿生工程材料[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [22] Podsiadlo Paul, Kaushik Amit K, Arruda Ellen M, et al. Ultrastrong and stiff layered polymer nanocomposites [J]. *Science*, 2007, 318(5847): 80-83.
- [23] Bonderer Lorenz J, Studart Andre R, Gauckler Ludwig J. Bioinspired design and assembly of platelet reinforced polymer films [J]. *Science*, 2008, 319(5866): 1069-1073.
- [24] 杨 红,梁大开,陶宝祺,等.光纤智能结构自诊断、自修复的研究[J].功能材料,2001,32(4):419-424.
- [25] White Scott R, Sottos N R, Geubelle P H, et al. Autonomic healing of polymer composites [J]. *Nature*, 2001, 409(6822): 794-797.
- [26] Wong Tak-Sing, Kang Sung Hoon, Tang Sindy K Y, et al. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity [J]. *Nature*, 2011, 477(7365): 443-447.
- [27] 赵广杰.木材中的纳米尺度、纳米木材及木材-无机纳米复合材料[J].北京林业大学学报,2002,24(5/6):204-207.
- [28] 李 坚,吴玉章,马 岩,等.功能性木材[M].北京:科学出版社,2011.
- [29] 邱 坚,高景然,李 坚,等.基于树木天然生物结构的气凝胶型木材的理论分析[J].东北林业大学学报,2008,36(12):73-75.
- [30] 杨守禄,吴义强,张新荔.木材仿生功能性超疏水表面制备的研究进展[C]//第六届中国木材保护大会暨2012中国景观木竹结构与材料产业发展高峰论坛2012橡胶木高效利用专题论坛论文集.海口,2012.
- [31] Li Jian, Yu Haipeng, Sun Qingfeng, et al. Growth of TiO<sub>2</sub> coating on wood surface using controlled hydrothermal method at low temperatures [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(16): 5046-5050.
- [32] Sun Qingfeng, Lu Yun, Yang Dongjiang, et al. Preliminary observations of hydrothermal growth of nanomaterials on wood surfaces [J]. *Wood Science and Technology*, 2014, 48(1): 51-58.
- [33] Sun Qingfeng, Lu Yun, Liu Yixing. Growth of hydrophobic TiO<sub>2</sub> on wood surface using a hydrothermal method [J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(24): 7706-7712.
- [34] Liu Zhaoting, Fan Tongxiang, Zhang Di, et al. Hierarchically porous ZnO with high sensitivity and selectivity to H<sub>2</sub>S derived from biotemplates [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 136(2): 499-509.
- [35] Liu Zhaoting, Fan Tongxiang, Zhang Di. Synthesis of biomorphous nickel oxide from a pinewood template and investigation on a hierarchical porous structure [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(2): 662-665.
- [36] Liu Zhaoting, Fan Tongxiang, Gu Jiajun, et al. Preparation of porous Fe from biomorphic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precursors with wood templates [J]. *Materials Transactions*, 2007, 48(4): 878-881.
- [37] Li Xufan, Fan Tongxiang, Liu Zhaoting, et al. Synthesis and hierarchical pore structure of biomorphic manganese oxide derived from woods [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26(16): 3657-3664.
- [38] Lu Yun, Sun Qingfeng, Liu Tongchao, et al. Fabrication, characterization and photocatalytic properties of millimeter-long TiO<sub>2</sub> fiber with nanostructures using cellulose fiber as a template [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 577: 569-574.
- [39] Cao J, Rambo C R, Sieber H. Manufacturing of microcellular, biomorphous oxide ceramics from native pine wood [J]. *Ceramics International*, 2004, 30(7): 1967-1970.
- [40] Cao J, Rambo C R, Sieber H. Preparation of porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ceramics by biotemplating of wood [J]. *Journal of Porous Materials*, 2004, 11(3): 163-172.
- [41] Cao J, Rusina O, Sieber H. Processing of porous TiO<sub>2</sub>-ceramics



- from biological preforms [J]. *Ceramics International*, 2004, 30 (7): 1971-1974.
- [42] Zollfrank Cordt, Kladny Ralf, Sieber Heino, et al. Biomorphous SiOC/C-ceramic composites from chemically modified wood templates [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(2): 479-487.
- [43] 张 荻, 孙炳合, 范同祥. 遗态材料的制备及微观组织分析[J]. *中国科学 E 辑: 工程科学 材料科学*, 2004, 34(7): 721-729.
- [44] 孙炳合, 张 荻, 范同祥, 等. 木质材料陶瓷化的研究进展[J]. *功能材料*, 2003, 34(1): 20-22, 28.
- [45] 刘兆婷. 木材结构分级多孔氧化物制备、表征及其功能特性研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2008.
- [46] 李淑君, 李 坚, 刘一星. 木陶瓷的制造 ( I )——实木陶瓷[J]. *东北林业大学学报*, 2002, 30(4): 5-7.
- [47] 李淑君, 李 坚, 刘一星. 新型炭材料——木陶瓷[J]. *上海建材*, 2002(4): 19-22.
- [48] 李淑君. 新型多孔炭材料——木陶瓷的研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2001.
- [49] Wang Shuliang, Shi Junyou, Liu Changyu, et al. Fabrication of a superhydrophobic surface on a wood substrate [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(22): 9362-9365.
- [50] Wang Shuliang, Wang Chengyu, Liu Changyu, et al. Fabrication of superhydrophobic spherical-like  $\alpha$ -FeOOH films on the wood surface by a hydrothermal method [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 403: 29-34.
- [51] 袁光明, 吴义强, 胡云楚. 用无机纳米材料复合改性木材的机理研究进展[J]. *中南林业科技大学学报*, 2010, 30(5): 163-167.
- [52] 孙庆丰. 外负载无机纳米/木材功能型材料的低温水热共溶剂法可控制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2012.
- [53] 杨 星, 姜维娜, 周晓燕, 等. 杨木纤维/无机纳米  $Al_2O_3$  复合材料的阻燃性能[J]. *林业科技开发*, 2010, 24(2): 58-61.
- [54] Sun Feng-bo, Yu Yan, Jiang Ze-hui, et al. Nano  $TiO_2$  modification of bamboo and its antibacterial and mildew resistance performance [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30 (4): 1056-1060.
- [55] 符韵林, 赵广杰, 全寿京. 二氧化硅/木材复合材料的微观结构与物理性能[J]. *复合材料学报*, 2006, 23(4): 52-59.
- [56] 符韵林, 赵广杰. 溶胶-凝胶法在木材/无机纳米复合材料上的应用[J]. *林产工业*, 2005, 32(1): 6-9.
- [57] Sehaqui Houssine, Salajkova Michaela, Zhou Qi, et al. Mechanical performance tailoring of tough ultra-high porosity foams prepared from cellulose I nanofiber suspensions [J]. *Soft Matter*, 2010, 6(8): 1824-1832.
- [58] Li Jian, Lu Yun, Yang Dongjiang, et al. Lignocellulose aerogel from wood-ionic liquid solution (1-allyl-3-methylimidazolium chloride) under freezing and thawing conditions [J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(5): 1860-1867.
- [59] Lu Yun, Sun Qingfeng, Yang Dongjiang, et al. Fabrication of mesoporous lignocellulose aerogels from wood via cyclic liquid nitrogen freezing-thawing in ionic liquid solution [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(27): 13548-13557.
- [60] 邱 坚, 李 坚. 超临界干燥制备木材-SiO<sub>2</sub>气凝胶复合材料及其纳米结构[J]. *东北林业大学学报*, 2005, 33(3): 3-4.
- [61] 邱 坚. 木材/SiO<sub>2</sub>气凝胶纳米复合材的研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2004.
- [62] Cai Jie, Zhang Lina. Rapid dissolution of cellulose in LiOH/urea and NaOH/urea aqueous solutions [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2005, 5(6): 539-548.
- [63] Cai Jie, Liu Shilin, Feng Jiao, et al. Cellulose-silica nanocomposite aerogels by in situ formation of silica in cellulose gel [J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 124(9): 2118-2121.

## Inspirations from nature ——Preliminary discussion of wood bionics

Li Jian, Sun Qingfeng

(College of Material Science and Engineering Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

**[Abstract]** Inherently intelligent behaviors and uniquely natural attributes of some organisms in nature were specifically listed in this paper. Inspired by nature, the theoretical foundation for constructing wood bionics was preliminarily stated. Under the guidance of biology and current technology, wood will be endowed with some untraditional properties and newly innovated wood-based materials will possess a much larger developing space.

**[Key words]** wood; bionics; superhydrophobicity; aerogel; intelligence; interface