

新材料技术

西南桦木材表面的硅烷化及憎水和憎油特性

赵亚涛^{a,b}, 蹇玉兰^b, 三福华^b, 柴希娟^{a,b}, 解林坤^{a,b}

(西南林业大学 a.云南省木材胶黏剂及胶合制品重点实验室 b.材料科学与工程学院, 昆明 650224)

摘要: **目的** 解决制备憎油性材料时对含氟化合物的依赖, 减小木材对水和油的吸收性, 赋予木材表面双憎功能。**方法** 采用甲基三甲氧基硅烷(MTMS)与0.1 mol/L的盐酸以4:1的体积比混合, 并置于冰浴中超声水解不同的时间, 将木材放入水解溶液中浸渍处理5 min, 利用X-射线光电子能谱仪(XPS)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)分析改性前后木材表面的元素组成及化学结构, 借助接触角测量仪考察改性木材对水和油的润湿特性, 计算其吸水率和吸油率。**结果** 改性木材表面引入了大量的Si元素, 并键合了低表面能的—CH₃基团; 水解时间由30 min延长至240 min, 水接触角由79.8°增加至90.7°, 但油接触角却稳定在50°左右; 改性前后的吸水率均大于吸油率。**结论** 所制备的木材都具有双憎功能, 憎水稳定性随水解时间的延长而提高, 但憎油稳定性受水解时间的影响较小。

关键词: 西南桦木材; 甲基三甲氧基硅氧烷; 水解; 憎水; 憎油

中图分类号: TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2021)17-0125-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.17.016

Properties for Water and Oil Repellence of *Betula Alnoides* Wood Surfaces Treated by Silylation Method

ZHAO Ya-tao^{a,b}, JIAN Yu-lan^b, SAN Fu-hua^b, CHAI Xi-juan^{a,b}, XIE Lin-kun^{a,b}

(a.Yunnan Provincial Key Laboratory of Wood Adhesives and Glued Products b.College of Materials Science and Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

ABSTRACT: In order to overcome the limitation that fabrication of oleophobic surfaces were always dependent on the use of fluorinated compounds, the amphiphobic wood surfaces were fabricated with non-fluorinated chemical which exhibited to resist against absorption of both water and oil. Methyltrimethoxysilane (MTMS) was mixed with 0.1 mol/L hydrochloric acid in a 4 : 1 ratio, and then the mixture liquid was sonicated in an ice-bath for different lengths of time to induce hydrolysis. After hydrolysis, the wood was immersed in the hydrolyzed MTMS solutions to coated for 5 minutes. The elemental composition and surface chemistry of wood before and after coated with MTMS were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR), the wetting behaviour for water and oil was measured with static contact angle, and the absorption of water and oil was measured by submerging the wood in the liquid for different times. The results showed that an abundance of Si element and the low surface energy of methyl groups were present on the coated wood surface; the water contact angles increased gradually from 79.8° to 90.7° as a function of hydrolysis time extending from 30 min to 240 min, while oil contact angles remained about at 50° essentially

收稿日期: 2021-03-11

基金项目: 国家自然科学基金(31760184、31660179); 国家级大学生创新创业训练计划(201810677001)

作者简介: 赵亚涛(1996—), 男, 西南林业大学本科生, 主攻功能包装材料。

通信作者: 解林坤(1974—), 男, 博士, 西南林业大学教授, 主要研究方向为木材表面功能化改良、功能薄膜。

the same; the rate of water absorption before and after coated with MTMS was greater than that of oil absorption. The wood coated with MTMS was amphiphobicity and the hydrophobic stability raised with the increase of hydrolysis time, but the oleophobic stability was less affected by the hydrolysis time.

KEY WORDS: *betula alnoides* wood; methyltrimethoxysilane; hydrolysis; water repellence; oil repellence

木材具有易加工、可再生、强重比高和外表美观等优点,在建筑、桥梁、家具等结构用材和外墙挂板、窗框等非承重用材领域均有广泛的应用^[1]。此外,在机电设备、托盘制造或易碎产品的防护包装等领域也是不可或缺的包装材料之一。在实际使用时受环境温度、湿度、水分、阳光等影响会发生膨胀、开裂、变色等劣化现象,同时加剧木材发生生物降解和光化学降解,严重制约了木材的应用范围,并缩短其使用寿命^[2-3]。木材复杂的化学组成及多孔结构等特点决定其是一种亲水性极强的材料,也是造成劣化现象的本质原因^[4]。为此,人们常采用诸如热处理(包括碳化处理)^[5-6]、乙酰化处理^[7-8]、糠醇处理^[9]、有机单体改性^[10]、热固性树脂改性等^[11-12]方法对木材进行功能化改良以降低木材的吸湿性。木材经过这些传统改性方法的处理,在减小木材吸湿性的基础上还赋予了木材一定的耐腐蚀、抗老化等新的性能,但由于这些传统方法的处理条件苛刻和恶劣,对改性木材的颜色、力学性能及环境带来不利影响。此外,传统改性方法主要聚焦于木材对水分吸湿性的研究上,而对油的吸湿性研究却鲜见报道。如木材在厨房和餐厅中使用时,常处于油水或油气共存的环境中,一般具有拒水性能的材料不具备拒油性,因此,也要重视木材对油的吸湿性研究。

由于非极性的油类液体表面张力较低,在制备疏油或拒油性表面时常需要具有更低表面能的含氟化合物加以修饰^[13-14],但含氟化合物对环境、生物体和人体健康具有严重的危害^[15],发达国家已经禁止使用该类化合物,因此寻找氟化合物的替代物势在必行。文中采用环境友好的甲基三甲氧基硅烷(Methyltrimethoxysilane, MTMS)为单体,在酸性条件下水解,常压下将西南桦(*Betula alnoides*)木材置于水解溶液中进行短时间的浸渍处理,处理的木材同时具有憎水和憎油性能,且图层透明,不影响木材本身的颜色、纹理和花纹。

1 实验

1.1 材料

主要材料:西南桦(*Betula alnoides*)木材,购于云南省昆明市木材市场,粉碎过筛,选择 60~80 目的木粉用傅里叶红外光谱(FT-IR)进行分析;甲基三甲氧基硅烷(纯度>99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;盐酸(分析纯),上海一研生物科

技有限公司。选取 30 mm×15 mm×5 mm, 30 mm×10 mm×5 mm, 15 mm×10 mm×0.2 mm(轴向×弦向×径向)的木材,分别用于接触角、吸水吸油率、X 射线光电子能谱(XPS)及扫描电子显微镜(SEM)的分析测试。所有试样均在温度为 20℃,相对湿度为 65%的恒温恒湿箱中平衡处理至质量恒定,密封包装备用。

1.2 仪器与设备

主要仪器与设备:KMF720 型恒温恒湿箱,德国宾德环境试验设备(上海)有限公司;JC2000D3R 型接触角测量仪,上海中晨数字技术设备有限公司;UP2200HE 型超声波清洗机,南京达瑞仪器仪表有限公司;Nicolet iS 50 型傅里叶红外光谱仪,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;BP221S 型电子天平,感量为 0.0001 g,德国赛多利公司;GZX-9240 MBE 型数显鼓风干燥箱,上海博讯实业有限公司医疗设备厂;Sigma 300 型扫描电子显微镜,德国 Zeiss 公司;K-Alpha 型 X-射线光电子能谱仪,美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

1.3 方法

1.3.1 MTMS 水解溶液的制备及材料浸渍处理

为消除水解时释放的热量及避免凝胶,将甲基三甲氧基硅烷(MTMS)与 0.1 mol/L 的盐酸按照 4:1 的体积比混合,并置于冰浴中进行超声水解;再在频率为 42 kHz,功率为 70 W 的条件下,分别水解 30, 60, 120, 180, 240 min。水解完成后将上述准备好的西南桦木材浸入水解溶液中处理 5 min,浸渍处理后的木材在大气中放置 30 min,然后在 103℃的烘箱中干燥 2 h,取出密封包装对其性能进行检测和分析。

1.3.2 润湿性分析

用静态接触角来评价改性前后西南桦木材表面的润湿性,分别以 2 种不同极性且表面张力相差较大的液体(表面张力分别为 72.1, 31 mN/m 的蒸馏水和葵花籽食用油)作为测试液,将 2 μL 的测试液滴到木材表面,待稳定 3 s 后进行测试,同 1 个样品随机选取 8 个不同的位置测试,并取其平均值作为测试结果。

1.3.3 吸液率测试

将 30 mm×10 mm×5 mm 的木材烘至全干后浸入常温的水或食用油中,浸泡深度为 50 mm,每隔一定

时间取出, 并轻轻擦拭表面多余的水或油后进行称量, 测试完成后立即将木材放入水或油中浸泡, 至少选择 3 个试样进行平行测试。吸液率 (%) 按照式 (1) 计算, 精确至 0.1%。

$$\text{吸液率} = (m_i - m_0) / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_i 为木材浸入液体中浸泡一定时间后的质量 (g); m_0 为木材未浸泡时的质量 (g)。

1.3.4 表面化学结构及元素组成分析

采用 KBr 压片法对改性前后西南桦木材的化学结构进行分析, 扫描范围为 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描 64 次。采用 XPS 分析木材表面的元素组成及化学环境, 本底真空度优于 10^{-8} Pa 。

2 结果与分析

2.1 MTMS 改性西南桦木材表面的化学组成和结构

甲基三甲氧基硅烷分子结构中有 1 个低表面能的甲基 ($-\text{CH}_3$) 和 3 个极易水解的甲氧基 ($-\text{CH}_3\text{O}$),

甲氧基水解形成不稳定的硅醇基团 ($-\text{Si}(\text{OH})_3$), 硅醇基相互之间发生脱水缩合或脱甲醇缩合^[16], 逐步形成线型或支链型的低聚物^[17]。用 MTMS 水解溶液浸渍处理木材时, 经水解、缩聚形成的低聚物与木材表面的羟基反应, 干燥脱水后聚合物以硅氧共价键的形式键合于木材表面。MTMS 浸渍改性西南桦木材表面的化学组成通过 XPS 分析, 对照样及 MTMS 水解 180 min 后浸渍处理样品的 XPS 全谱图见图 1。由图 1a 可知, 未处理木材表面仅出现了 C 1s 和 O 1s 等 2 个峰, 而经 MTMS 浸渍处理的样品, 除 C 1s 和 O 1s 等 2 个峰外, 在 102.8, 154.8 eV 处分别出现了 Si 2p 和 Si 2s 等 2 个峰 (图 1b), Si 元素的质量分数达到了 25.89%, C 元素的质量分数与对照样相比减少了 36.38%, 但 O 元素的质量分数增加了 10.49%, 表明 MTMS 键合到了木材表面^[18]。MTMS 浸渍改性前后 C 1s 高分辨率谱图见图 2, 由图 2a 可知, 对照样 C 1s 可以拟合为 3 个峰, 284.8, 286.45, 288.03 eV 分别归属于 C—C 或 C—H (质量分数为 38.75%)、C—O (质量分数为 49.91%)、O—C—O 或 C=O (质量分数为 11.34%); 经 MTMS 水解 180 min 后浸渍处理的

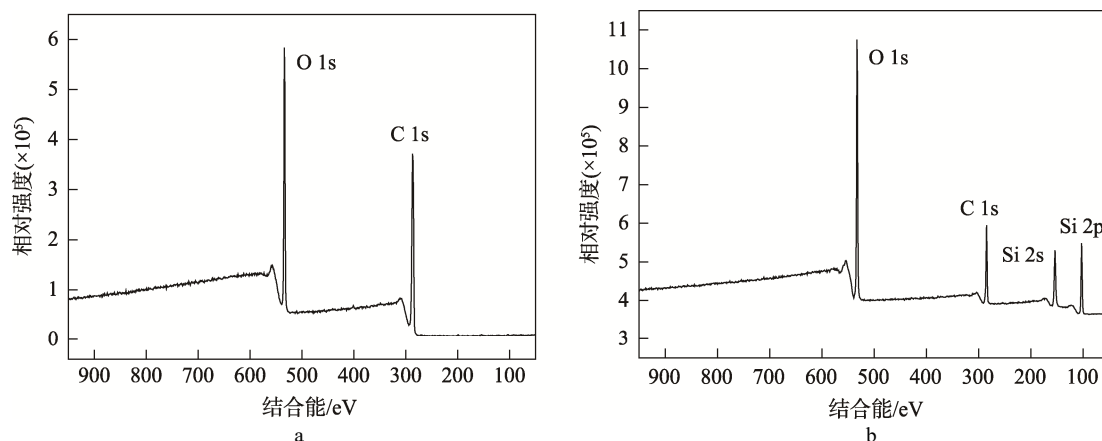


图 1 西南桦木材经 MTMS 浸渍改性前后的 XPS 全谱图
Fig.1 XPS survey spectra of *Betula alnoides* wood surface before and after coated with MTMS

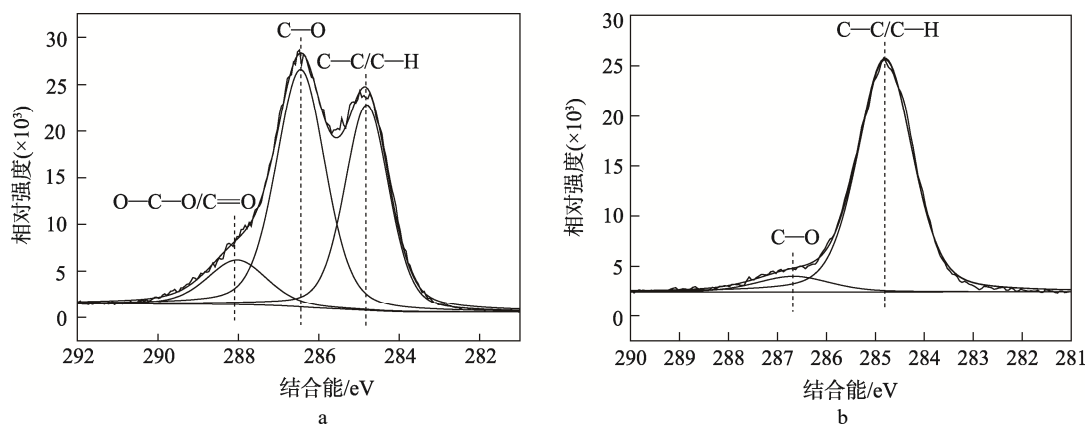


图 2 西南桦木材经 MTMS 浸渍改性前后的 C1s 高分辨率谱图
Fig.2 High-resolution C1s spectra of *Betula alnoides* wood surface before and after coated with MTMS

样品,其C 1s 高分辨率谱仅有2个峰(图2b), 284.8 eV 处归属于C—C或C—H是主要的信号峰,质量分数为91.76%,这充分说明MTMS水解溶液中的—CH₃已经键合到了木材表面^[19]。

为充分了解键合在西南桦木材表面所成聚合物的化学结构,采用傅里叶红外光谱仪对对照样及MTMS水解180 min后的浸渍处理样进行了FT-IR分析,所得FT-IR谱图见图3。由图3可知,与对照样相比,MTMS浸渍改性的木材在773, 1278 cm⁻¹处出现了较强的特征吸收峰,分别归属于Si—CH₃的伸缩振动和变形振动^[19-20], 2968 cm⁻¹处的吸收峰归属于—CH₃中的C—H伸缩振动^[17,19],说明木材表面键合了低表面能的—CH₃。902 cm⁻¹处归属于Si—OH特征吸收峰,说明MTMS水解所形成的部分低聚物在木材表面的缩合反应并不充分^[19],而改性样品在3434 cm⁻¹处的—OH吸收峰强度与对照样相比明显减小,说明木材表面的羟基与MTMS水解单体发生了缩合反应。Si—O—Si, Si—O—C特征吸收峰分别在900~1130 cm⁻¹, 1080~1100 cm⁻¹,易与木材组分中的纤维素和半纤维素引起C—O强特征吸收峰(1030 cm⁻¹附近)重叠而难于识别^[1,20-21], FT-IR分析进一步佐证了MTMS已经成功键合到改性木材的表面^[1]。

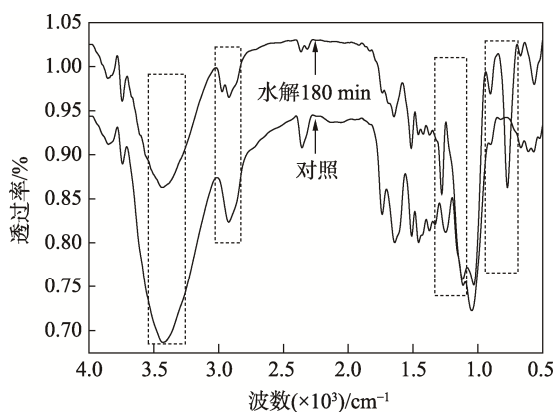


图3 MTMS浸渍改性西南桦木材前后的红外谱图
Fig.3 FT-IR of *Betula alnoides* wood before and after coated with MTMS

2.2 MTMS改性西南桦木材的润湿特性

未经MTMS浸渍改性的西南桦木材,当水和食用油2种不同表面张力和极性的液体滴到木材表面后,水和食用油均在木材表面迅速铺展,并向木材内部渗透,说明未改性的西南桦木材本身具有很强的亲水和亲油特性。MTMS改性西南桦木材表面的水和食用油接触角随MTMS水解时间的变化见图4,由图4可知,食用油的接触角随着水解时间的延长并未发生

明显的变化,其值稳定在50°左右;水接触角呈现出随水解时间的增加接触角逐渐增大的现象,水解时间由30 min延长至240 min,接触角由79.8°增加至90.7°。综上所述,改性木材具有憎水和憎油性能,低表面能甲基的引入是MTMS改性木材具有憎水和憎油特性的本质原因^[22],而木材表面引入的甲基浓度受水解时间的影响较小^[17],因此油接触随水解时间的增加变化不明显。另一方面,水对极性的羟基非常敏感,随着水解时间的增加,溶液中以硅醇基团之间的缩聚反应为主,导致硅醇基团的浓度降低^[17],因而水接触角随水解时间的增加逐渐增大。

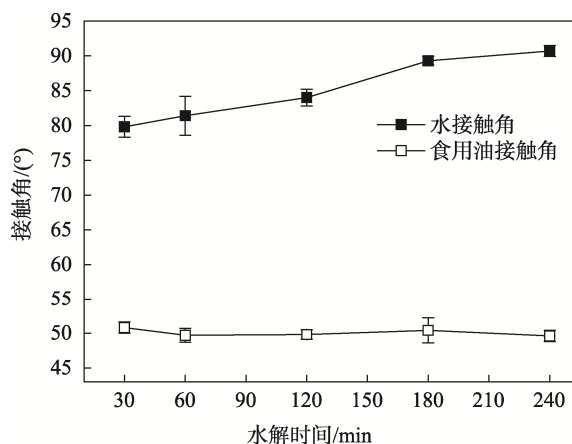


图4 水和食用油接触角随MTMS水解时间的变化
Fig.4 Contact angle measurements of water and edible oil on *Betula alnoides* wood coated with MTMS after different hydrolysis times

为了验证MTMS改性木材是否具有稳定的憎水和憎油特性,改性木材表面的水和油接触角随静置时间的变化见图5。木材表面的水滴在自然环境中容易蒸发,因此静置考察时间为300 s,由图5a可知,MTMS水解60 min后处理样品的接触角在300 s内,由(81.5±3.5)°减小为(69.2±1.8)°,而水解180 min后处理的样品则由(89.6±1.0)°减小为(82.2±2.5)°。对油接触角而言,不管是短时间水解(30 min)或是长时间水解(180 min)处理的样品,在8 h的静置时间内,接触角的变化幅度均不超过2°(图5b),实际上在实验中发现放置数周后也未见油浸入木材内部的迹象,可见MTMS浸渍改性的木材具有极其稳定的憎油性能。MTMS在酸性条件下水解,快速的水解反应常伴随着缓慢的缩聚过程^[23],因此这一结果与图4的分析结果相吻合,即硅醇基团的浓度随着水解时间的增加而减小,所以延长水解时间有助于憎水性能的提高;同理,水解时间对油接触角的影响不明显,归因于引入木材表面的甲基浓度受水解时间的影响相对较小^[17]。

2.3 MTMS 改性西南桦木材的吸液率

木材本身具有多孔性及吸湿性,为探究具有双憎特性的木材长时接触水或油后的吸湿性,将 MTMS 水解 30, 60, 180 min 后处理的试样及对照样一起放入水或植物油中浸泡 480 min,每隔 30 min 取出称量,并计算吸水率和吸油率。木材的吸水率和吸油率随浸泡时间的变化见图 6,由图 6a 可知,对照样的吸水率随浸泡时间的延长迅速增加,浸泡 30 min 时为 $(14.5\pm0.8)\%$,480 min 后达到了 $(43.9\pm1.9)\%$ 。木材本身对水分的吸收在刚开始的几分钟通常较为迅速,主要是由于水分通过木材表侧面的毛细管作用进入木材的孔隙导致吸水率快速增加^[24]。木材对不同液体的吸收受液体表面张力、极性、粘度、分子量等物理性能的影响而有所不同,见图 6b。对照样浸泡 30~480 min,吸油率从 $(5.4\pm1.4)\%$ 增加到 $(14.6\pm2.4)\%$,对照样的吸油率同样随浸泡时间的延长而迅速增加。经 MTMS 水解浸渍处理,木材表面引入了

低表面能的甲基(图 3),使木材表面具有双憎功能(图 5)。通过 SEM 进一步分析(见图 7),木材经 MTMS 水解 30, 60, 180 min 浸渍处理后,木材表面均形成了均匀的硅氧聚合物保护层,相较于对照样,改性后的木材表面更加光滑平整,MTMS 改性封堵了木材表面的绝大部分孔隙(导管、纹孔、木射线等),形成了一道阻碍水和油吸收的屏障,因此,水解 60, 180 min 浸渍处理的试样,浸泡 30 min 时的吸水率分别为 $(5.9\pm0.7)\%$ 和 $(4.0\pm0.4)\%$,浸泡 480 min 后的吸水率分别为 $(25.7\pm2.0)\%$ 和 $(22.0\pm1.5)\%$,水解 180 min 浸渍处理的样品在浸泡 480 min 后其吸水率约为对照样的一半(图 6a);改性木材对降低植物油的吸收性尤为明显(图 6b),水解 30 min 和 180 min 浸渍处理的试样,浸泡 480 min 后的吸油率分别为 $(2.0\pm0.5)\%$ 和 $(2.8\pm0.5)\%$ 。图 6 的实验结果与图 5 中水、油接触角随静置时间的稳定性形成了相互对应的关系,即接触角随静置时间的变化越小,则相应的吸湿性也就越低。

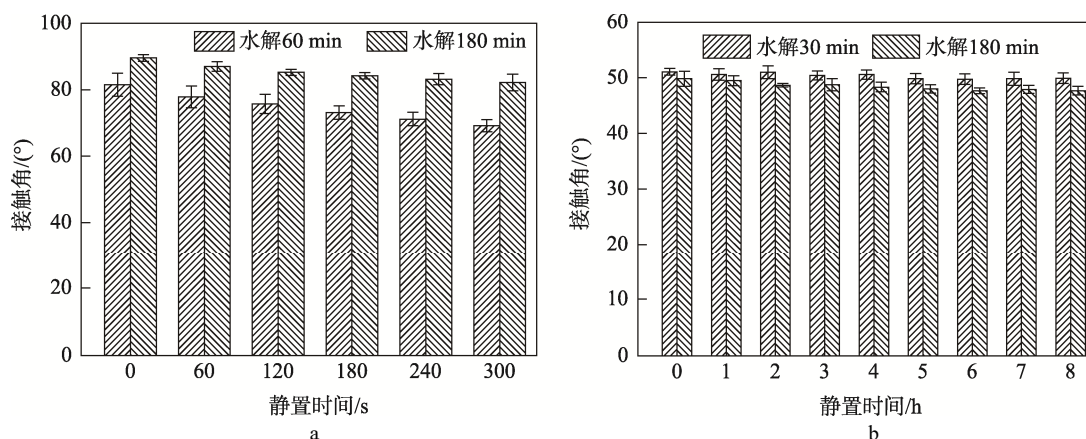


图 5 水和食用油接触角在西南桦木材表面随静置时间的变化

Fig.5 Contact angle measurements of water and edible oil on *Betula alnoides* wood coated with MTMS as a function of elapsed time

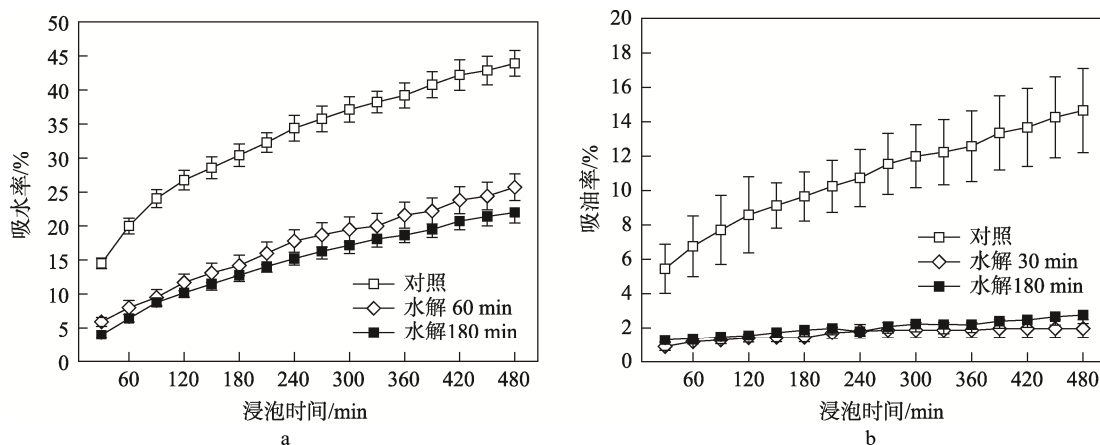


图 6 MTMS 浸渍改性西南桦木材的吸水率及吸油率随浸泡时间的变化

Fig.6 Water and edible oil uptake of *Betula alnoides* wood before and after coated with MTMS as a function of submersion time

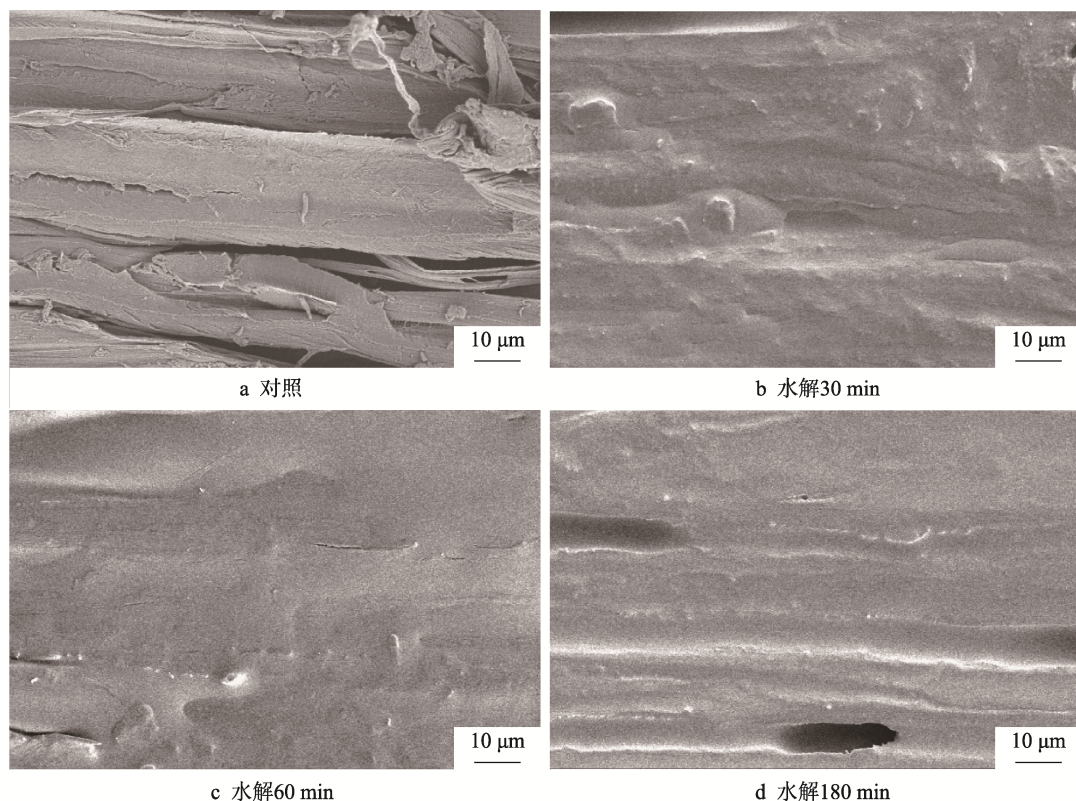


图7 MTMS浸渍改性西南桦木材前后的SEM

Fig.7 SEM images of *Betula alnoides* wood before and after coated with MTMS

3 结语

采用环境友好的 MTMS 水解溶液对西南桦木材进行浸渍改性,木材表面形成了均匀的硅氧聚合物薄膜,表面引入了大量的硅元素,低表面能的 $-\text{CH}_3$ 键合到了木材表面,使木材表面具有双憎功能。水接触角随水解时间的延长而增加,水解时间由 30 min 延长至 240 min,接触角由 79.8° 增加至 90.7° ;水解时间对油接触的影响并不明显,其值稳定在 50° 左右。延长水解时间有助于提高憎水稳定性,水解 180 min 处理样品的吸水率在浸泡 480 min 后约为对照样的一半;憎油稳定性受水解时间的影响较小,油滴在静置 8 h 的时间内,水解 30, 180 min 后处理样品的接触角变化均不超过 2° ,水解 30 min 处理的样品其吸油率在浸泡 480 min 后仅为 $(2.0 \pm 0.5)\%$ 。

具有双憎功能的木材既可以排斥水溶性的液体,又可以排斥油类液体,因此在包装领域具有潜在的应用价值,同时在使用中也具有潜在的减小木材发生生物降解和光化学降解的概率,延长木材的使用寿命。

参考文献:

- [1] YIN H Y, MOGHADDAM M S, TUOMINEN M, et al. Superamphiphobic Plastrons on Wood and Their Effects on Liquid Repellence[J]. Materials and Design, 2020(195): 108974—108983.
- [2] 李景奎, 王亚男, 牟洪波, 等. 磁控溅射法制备纳米氧化锌/木材复合材料及其物理性能变化[J]. 北京林业大学学报, 2019, 41(1): 119—125.
LI Jing-kui, WANG Ya-nan, MU Hong-bo, et al. Preparation of Nano ZnO/Wood Composite by Magnetron Sputtering and Its Physical Property Change[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2019, 41(1): 119—125.
- [3] MOGHADDAM M S, WÄLINDER M E P, CLAESON P M, et al. Multicycle Wilhelmy Plate Method for Wetting Properties, Swelling and Liquid Sorption of Wood[J]. Langmuir, 2013, 29(39): 12145—12153.
- [4] 李坚, 段新芳, 刘一星. 木材表面的功能性改良[J]. 东北林业大学学报, 1995, 23(2): 95—101.
LI Jian, DUAN Xin-fang, LIU Yi-xing. Surface Modification of Wood[J]. Journal of Northeast Forestry University, 1995, 23(2): 95—101.
- [5] KAMDEM D P, PIZZI A, TRIBOULOT M C. Heat-Treated Timber: Potentially Toxic Byproducts Presence and Extent of Wood Cell Wall Degradation[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2000, 58(4): 253—257.
- [6] TJEERDSMA B F, MILITZ H. Chemical Changes in

- Hydrothermal Treated Wood: FTIR Analysis of Combined Hydrothermal and Dry Heat-Treated Wood[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2005, 63(2): 102—111.
- [7] ROWELL R M. Acetylation of Wood: Journey from Analytical Technique to Commercial Reality[J]. Forest Products Journal, 2006, 56(9): 4—12.
- [8] PAPADOPOULOS A N. The Effect of Acetylation on Bending Strength of Finger Jointed Beech Wood(*Fagus Sylvatica* L)[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2008, 66(4): 309—310.
- [9] ESTEVES B, NUNES L, PEREIRA H. Properties of Furfurylated Wood(*Pinus Pinaster*)[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2011, 69(4): 521—525.
- [10] ISLAM M S, HAMDAN S, RAHMAN M R, et al. The Effect of Crosslinker on Mechanical and Morphological Properties of Tropical Wood Material Composites[J]. Materials and Design, 2011, 32(4): 2221—2227.
- [11] SHAMS M I, KAGEMORI N, YANO H. Compressive Deformation of Wood Impregnated with Low Molecular Weight Phenol Formaldehyde (PF) Resin IV: Species Dependency[J]. Journal of Wood Science, 2006, 52(2): 179—183.
- [12] 方桂珍, 李坚, 刘一星, 等. 三聚氰胺-甲醛与木材的交联作用[J]. 林业科学, 1997, 33(3): 252—258.
FANG Gui-zhen, LI Jian, LIU Yi-xing, et al. Cross-Linking Effect Between Wood and Melamine-Formaldehyde[J]. Scientia Silvae Sinicae, 1997, 33(3): 252—258.
- [13] POATY B, RIEDL B, BLANCHET P, et al. Improved Water Repellency of Black Spruce Wood Surfaces after Treatment in Carbon Tetrafluoride Plasmas[J]. Wood Science and Technology, 2013(47): 411—422.
- [14] LANDRY V, BLANCHET P. Weathering Resistance of Opaque PVDF-Acrylic Coatings Applied on Wood Substrates[J]. Progress in Organic Coatings, 2012(75): 494—501.
- [15] SKUTLAREK D, EXNER M, FARBER H. Perfluorinated Surfactants in Surface and Drinking Waters[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2006, 13(5): 299—307.
- [16] RAO A V, KULKARNI M M, AMALNERKAR D P, et al. Superhydrophobic Silica Aerogels Based on Methyltrimethoxysilane Precursor[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 330(1/3): 187—195.
- [17] TANG Z G, HESS D W, BREEDVELD V. Fabrication of Oleophobic Paper with Tunable Hydrophilicity by Treatment with Non-Fluorinated Chemicals[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(28): 14651—14660.
- [18] LIN H S, ROSU C, JIANG L, et al. Nonfluorinated Superhydrophobic Chemical Coatings on Polyester Fabric Prepared with Kinetically Controlled Hydrolyzed Methyltrimethoxysilane[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2019, 58(33): 15368—15378.
- [19] TANG Z G, XIE L K, HESS D W, et al. Fabrication of Amphiphobic Softwood and Hardwood by Treatment with Non-Fluorinated Chemicals[J]. Wood Science and Technology, 2017, 51(1): 97—113.
- [20] SAI H Z, FU R, XING L, et al. Surface Modification of Bacterial Cellulose Aerogels' Web-Like Skeleton for Oil/Water Separation[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2015, 7(13): 7373—7381.
- [21] CUNHA A G, FREIRE C, SILVESTRE A, et al. Preparation of Highly Hydrophobic and Lipophobic Cellulose Fibers by a Straightforward Gas-Solid Reaction[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 344(2): 588—595.
- [22] SHAFRIN E G, ZISMAN W A. Constitutive Relations in the Wetting of Low Energy Surfaces and the Theory of the Retraction Method of Preparing Monolayers[J]. Journal of Physical Chemistry, 1960, 64(5): 519—524.
- [23] DONG H J, ZHANG Z P, LEE M H, et al. Sol-Gel Polycondensation of Methyltrimethoxysilane in Ethanol Studied by ^{29}Si NMR Spectroscopy Using a Two-Step Acid/Base Procedure[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2007, 41(1): 11—17.
- [24] MOGHADDAM M S, CLAESSEN P M, WÅLINDER M E P, et al. Wettability and Liquid Sorption of Wood Investigated by Wilhelmy Plate Method[J]. Wood Science and Technology, 2014, 48(1): 161—176.