

徐开蒙, 苏柑锚, 柴希娟, 等. 思茅松木材表面憎水憎油功能化改性研究 [J]. 华南农业大学学报, 2022, 43(1): 13-19.
XU Kaimeng, SU Ganmao, CHAI Xijuan, et al. Functional modification of hydrophobicity and oleophobicity for wood surface of *Pinus kesiya* var. *langbianensis*[J]. Journal of South China Agricultural University, 2022, 43(1): 13-19.

思茅松木材表面憎水憎油功能化改性研究

徐开蒙, 苏柑锚, 柴希娟, 秦永剑, 陈太安, 杜官本, 解林坤

(西南山地森林资源保育与利用教育部重点实验室/林业生物质资源高效利用技术国家地方联合工程研究中心/
西南林业大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650224)

摘要:【目的】提高实木制品在油水共存环境下的尺寸稳定性, 探索实木材料在公共餐饮服务区家具、食品与调料包装、厨卫家具和客餐厅木质用品等领域的应用潜力。【方法】将甲基三甲氧基硅烷 (MTMS) 与盐酸按体积比 4:1 混合, 在冰浴中进行超声水解后对思茅松 *Pinus kesiya* var. *langbianensis* 木材进行浸渍改性处理, 对比研究 MTMS 不同预水解反应时间 (0、30、60、120、180 和 240 min) 对思茅松木材表面憎水憎油特性的影响, 通过扫描电镜、接触角分析仪、红外光谱、X 射线光电子能谱和热失重分析仪对改性前后木材结构组成和特性变化进行表征。【结果】经 MTMS 改性处理后, 思茅松木材表面键合了 Si—CH₃、Si—O—Si、Si—OH 等低表面能的基团, 改性思茅松从对照样表面对水和油完全浸润转变为具有憎水憎油的双憎功能型木材, MTMS 改性后思茅松木材表面水接触角的变化明显大于油接触角的。随着预水解时间从 0 延长至 240 min, 水接触角从 73.60°升高至 88.31°, 而油接触角仅在 50.50°附近有微小波动。MTMS 改性处理后, 木材热稳定性提升, 质量残余率升高, 最大热降解温度升高了 6 ℃, 整体吸水、吸油率明显降低, 终吸水、吸油率分别降低了 58.83% 和 83.90%。当 MTMS 预水解时间为 30~60 min 时, MTMS 对木材表面双憎功能效果及浸渍有效性最佳。【结论】简便易行的 MTMS 改性为憎水憎油功能型木材的开发与利用奠定了理论基础, 提供了技术支撑。

关键词: 思茅松; 憎水性; 憎油性; 甲基三甲氧基硅烷

中图分类号: TQ352.6

文献标志码: A

文章编号: 1001-411X(2022)01-0013-07

Functional modification of hydrophobicity and oleophobicity for wood surface of *Pinus kesiya* var. *langbianensis*

XU Kaimeng, SU Ganmao, CHAI Xijuan, QIN Yongjian, CHEN Taian, DU Guanben, XIE Linkun
(Key Laboratory of Ministry of Education for Forest Resources Conservation and Utilization in the Southwest Mountains of China/National and Local Joint Engineering Research Center for Efficient Utilization Technology of Forestry Biomass Resources/College of Materials Science and Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

Abstract: 【Objective】To improve the weak dimensional stability of solid wood products in the environment where oil and water coexist, and further explore the potential application of solid wood in the various fields of public catering service furniture, food and seasoning packaging, kitchen and bathroom furniture as well as wooden products in living- and dining-room. 【Method】Methyltrimethoxysilane (MTMS) and hydrochloric acid were mixed according to the volume ratio of 4 : 1. After ultrasonic hydrolysis in an ice bath, *Pinus kesiya*

收稿日期: 2021-05-22 网络首发时间: 2021-11-08 10:14:13

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/44.1110.S.20211105.1643.002.html>

作者简介: 徐开蒙, 教授, 博士, 主要从事生物质复合及纤维材料研究, E-mail: xukm007@163.com; 通信作者: 解林坤, 教授, 博士, 主要从事木材表面功能化改良、木材材性改良及木质复合材料研究, E-mail: xielinkun@163.com

基金项目: 国家自然科学基金 (31760184, 32060381); 云南省应用基础研究面上项目 (2019FB067); 云南省万人计划青年拔尖人才项目 (YNWR-QNBJ-2020-203)

var. *langbianensis* wood was modified by impregnation. The effects of different MTMS pre-hydrolysis reaction time (0, 30, 60, 120, 180 and 240 min) on hydrophobic and oleophobic characteristics of wood surface were studied. The changes in wood structure and properties before and after modification were comprehensively characterized by scanning electron microscope, contact angle analyzer, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and thermal gravimetric analyzer. 【Result】The surface of wood was bonded with low surface energy groups of Si—CH₃, Si—O—Si, Si—OH etc. after modification, and their surface properties were changed from complete infiltration by water and oil to the dual-hydrophobic and oleophobic performance. Furthermore, the water contact angle change of modified wood surface was significantly greater than that of oil contact angle. The water contact angle increased from 73.60° to 88.31° with the increase of the pre-hydrolysis time from 0 to 240 min, while the oil contact angle only had a slight fluctuation around 50.50°. The thermal stability of the MTMS - modified wood was also promoted, the mass residual rate increased, and the maximum thermal degradation temperature was raised by 6 °C. The final water and oil absorption rate were significantly reduced by 58.83% and 83.90%, respectively. There was an optimum surface dual-hydrophobic and oleophobic performance with the effective impregnation when the pre-hydrolysis time was 30–60 min. 【Conclusion】The facile modification of MTMS provides the theoretical foundation and technical support for the development and utilization of novel hydrophobic and oil-repellent functional wood.

Key words: *Pinus kesiya* var. *langbianensis*; Hydrophobicity; Oleophobicity; Methyltrimethoxysilane

思茅松 *Pinus kesiya* var. *langbianensis* 属松科 Pinaceae 松属 *Pinus*, 是我国亚热带西南山地的代表树种之一, 也是云南省主要人工林用材树种, 具有干型高大和生态适应性强等特点^[1-2], 目前被广泛用于建筑、造纸和人造板等工业领域中^[3-4]。然而, 思茅松木材生物耐腐性弱, 易发生蓝变^[5], 随着木材工业的快速发展及应用领域的不断扩大, 思茅松木材尺寸稳定性不佳以及耐候性差等问题不断暴露, 很大程度上影响了其实木制品的质量和寿命。

木材表面硅烷化改性是提升木材尺寸稳定性和疏水性、降低微生物细胞黏附和繁殖的重要方法之一^[6-7]。前期有研究者分别利用低分子量有机硅化合物、三甲基氯硅烷和六甲基二硅氧烷对云南松 *Pinus yunnanensis*、西南桦 *Betula alnoides*、思茅松等进行化学改性处理, 并有效提高了松木的尺寸稳定性和疏水性^[6, 8-9]。甲基三甲氧基硅烷 (Methyltrimethoxysilane, MTMS)是具有 1 个甲基和 3 个可水解的甲氧基取代基的有机硅烷, 甲基侧基的低表面能特性在赋予不同的材料基体表面疏水性的同时, 可使得材料具有憎水憎油双憎功能特性。有研究者通过 MTMS 成功制备了具有双憎功能性的玻璃、棉花和纸张等材料^[10-12]。Tang 等^[13] 基于纤维素上丰富的羟基, 采用简便的预水解方法, 将 MTMS 成功地附着在纸质基材上, 并通过预水解工艺参数的调控, 获得具有疏水疏油双疏功能性的涂层纸, 在扩大纸张使用范围的同时提高了使用寿命。

与传统含氟双疏处理方法相比, MTMS 具有环保性高、综合成本低廉和与水性加工环境具有良好的兼容性等优势^[14]。然而, 目前对于木材硅烷化改性获得憎水憎油双憎功能的研究鲜有报道。基于此, 本研究拟采用简便的预水解一步法将 MTMS 引入木材表面, 构建憎水憎油双憎功能化木质材料, 并探究不同处理参数对双憎功能型木材表面微观形貌、化学基团、润湿性和热稳定性等的影响, 为功能型实木材料在油水或油气共存环境下如餐饮、食品包装、家居装饰用品、厨房和客厅家具等领域的高附加值利用提供理论基础和数据支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

思茅松木材, 购自西南木材市场; 甲基三甲氧基硅烷 (纯度>99%), 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 盐酸 (分析纯), 购自上海一研生物科技有限公司。

1.2 仪器与设备

KMF 720 型恒温恒湿箱, 德国 Binder 环境试验设备 (上海) 有限公司生产; JC2000D3R 型接触角测量仪, 上海中晨数字技术设备有限公司生产; Nicolet iS50 型傅里叶红外光谱仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产; Sigma 300 型扫描电子显微镜, 德国 Zeiss 公司生产; K-Alpha 型 X-射线光电子能谱仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产; TG209-

F1 热重分析仪, 德国 Netzsch 公司生产。

1.3 试验方法

1.3.1 思茅松浸渍处理方法 将 MTMS 与 0.1 mol/L 的盐酸以体积比 4:1 混合, 于冰浴中在频率 42 kHz、功率 70 W 下进行超声预水解, 预水解时间分别设定为 0、30、60、120、180 和 240 min, 将准备好的思茅松试样浸入不同预水解时间后的 MTMS 溶液中浸渍 5 min, 取出试件后气干 30 min, 在烘箱中 103 ℃ 干燥 2 h 取出, 以未进行浸渍处理的思茅松为对照样品。将所有试样放在温度 25 ℃、相对湿度 65% 的恒温恒湿箱中平衡处理至质量恒定后密封待测。

1.3.2 接触角 (Contact angle, CA) 测试方法 分别以极性不同的蒸馏水和食用油作为测试液, 将 2 μL 的测试液滴到木材表面, 稳定 3 s 后开始计时测试, 分别在不同静置时间 (0~480 min) 下, 在同一个样品表面随机选取 6 个位置用接触角测量仪进行测试, 并取其平均值。

1.3.3 扫描电镜 (Scanning electron microscope, SEM) 表征方法 将试件进行表面喷金处理, 在 Sigma 300 型场发射扫描电子显微镜上进行断面观察, 加速电压设置为 2.0 kV。

1.3.4 傅里叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 表征方法 采用傅里叶变换红外光谱仪通过 ATR 附件对待测试样在波数 4000~600 cm⁻¹ 范围内进行扫描。

1.3.5 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 表征方法 采用 XPS 仪对思茅松试样表面元素进行测试分析, 其工作条件为: 真空度 2×10⁻⁹ mbar, 以单色化 Al Kα 为靶材单色化 Al Kα 源, 束斑大小 400 μm。

1.3.6 热重 (Thermal gravimetric, TG) 表征方法 采用 TG209-F1 热重分析仪在氮气保护下对思茅松试样进行热失重测试, 每组取 (10±2) mg 样品置于陶瓷干锅中, 温度为 40~800 ℃, 升温速率为 10 ℃/min。

1.3.7 吸水率和吸油率测定方法 将长×宽×厚为 30 mm×10 mm×5 mm 的试材放入蒸馏水或食用油中浸泡 500 min, 期间每隔一定时间快速用滤纸擦干材料表面的水分或油, 用电子天平 (精确度 0.000 1g) 称质量, 吸水率或吸油率 (W) 按式 (1) 计算。

$$W = \frac{m_i - m_0}{m_0} \times 100\%,$$

(1)

式中: m_i 为试材浸入液体中浸泡到某时刻所测质量, g; m_0 为试材未浸泡时的质量, g。

2 结果与分析

2.1 SEM 分析

图 1 为 MTMS 处理前后思茅松木材的 SEM 图。从图 1 可以看出, 未经处理的思茅松管胞弦面壁粗糙可见, 处理后木材内部被大量 MTMS 附着和包裹, 且具有一定的厚度。原本粗糙不平的管胞弦面壁通过 MTMS 附着后几乎被完全封闭, 变得相对光滑而平整, 这说明当将预水解 MTMS 对思茅松进行浸渍处理时, MTMS 低聚物可通过思茅松木材孔道 (如管胞、纹孔等) 进入其内部, 并且在干燥过程中与思茅松木材细胞壁产生一定程度的物理化学结合, 致使思茅松材性发生变化。

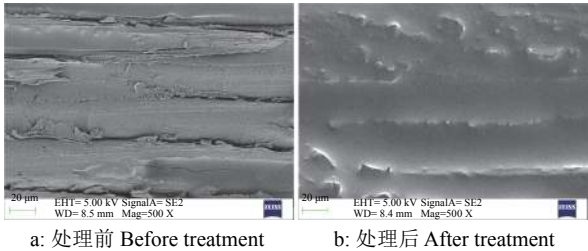


图 1 MTMS 处理前后思茅松木材 SEM 图
Fig. 1 SEM images of *Pinus kesiya* var. *langbianensis* wood before and after MTMS treatment

2.2 接触角分析

材料表面憎水憎油是液体在材料表面既不发生表面扩散, 也不发生向材料内部渗透的特征。试验中发现, 对照样品表面均能完全被水和油浸润, 为分析 MTMS 改性后思茅松木材表面憎水憎油特性变化, 对水和油 2 种不同极性液滴在不同预水解时间 MTMS 改性处理木材样品上的接触角 (CA) 进行了测定, 结果见图 2a。从图 2a 可知, MTMS 改性前后的思茅松表面水的接触角变化幅度明显大于油的接触角变化幅度。随着 MTMS 在盐酸中预水解时间从 0 min 增加至 30、60、120、180 和 240 min, 水的接触角从 73.60°依次升高至 84.25、87.31、86.20、86.38 和 88.31°, 而油的接触角在 50.50°附近微小波动, 说明随着 MTMS 预水解时间的增长, MTMS 处理思茅松表面憎水性逐渐提高, 而预水解时间对思茅松表面憎油特性影响较小。这是由于 MTMS 在酸性条件下水解生成的低表面能的 Si—CH₃、Si—O—Si 在干燥脱水后与木材表面发生化学结合所致^[15]。

由于 MTMS 反应在酸性环境中需要一定的时间^[14], 因此预水解时间对 MTMS 改性的思茅松木材样品表面特性有重要影响。图 2b 和 2c 分别为 MTMS 不同预水解时间 (0、60 和 240 min) 对思茅松木材

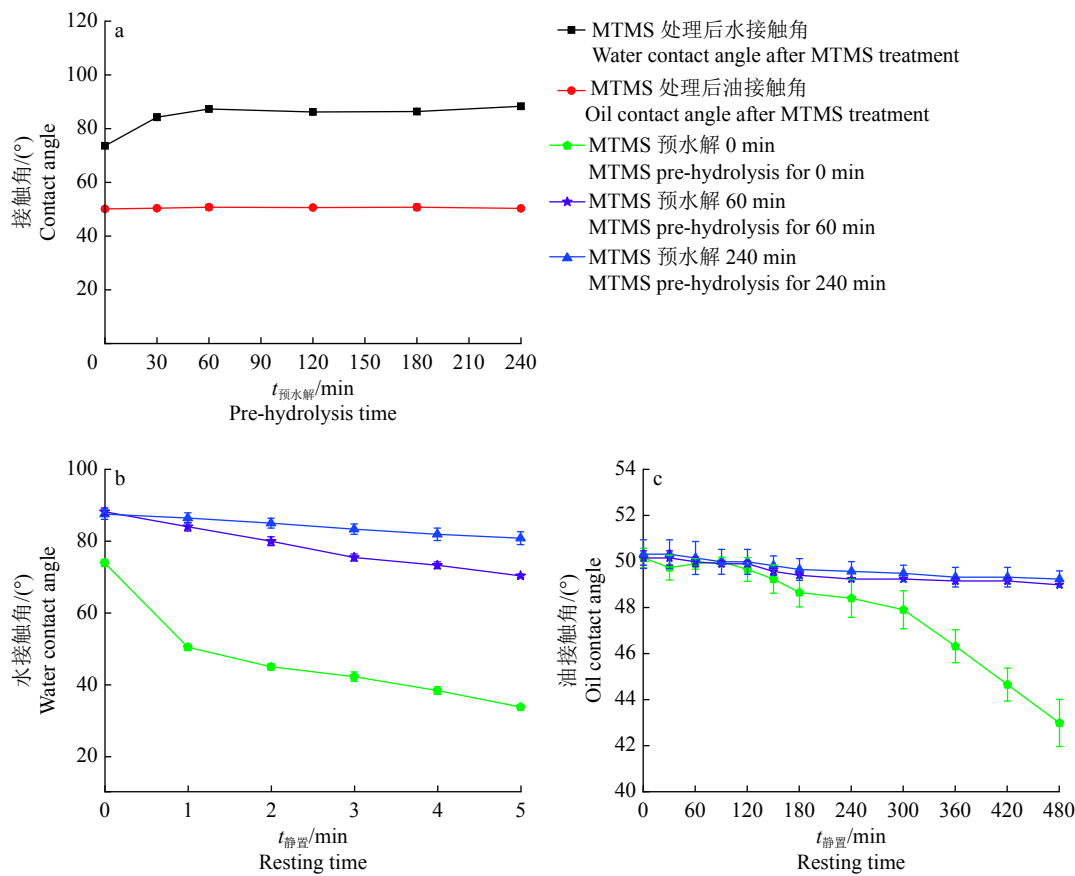


图 2 MTMS 处理前后及不同预水解时间对思茅松木材表面接触角的影响

Fig. 2 Effect of MTMS treatment and different pre-hydrolysis time on the surface contact angle of *Pinus kesiya* var. *langbianensis* wood

样品表面水接触角和油接触角的影响。从图 2b 可知, 对于样品的水接触角而言, 随着水滴静置时间从 0 min 增加至 5 min, MTMS 预水解 0 min 的思茅松木材表面水接触角下降幅度明显, 水接触角从 73.92° 下降到 34.00°, 说明该条件下的木材表面仍具有一定的亲水性; MTMS 预水解 240 min 时, 随着水滴静置时间从 0 min 增加至 5 min, 思茅松表面水接触角仅从 87.41° 下降至 80.75°, 说明随着 MSTs 预水解时间的延长, 木材表面的亲水性逐渐向憎水性过渡。从图 2c 可知, 对于样品的油接触角而言, 随着油滴静置时间从 0 min 增加至 480 min, 预水解 0 min 的 MTMS 处理思茅松木材表面油接触角下降明显, 油接触角从 50.17° 下降到 43.00°; 预水解 60 min 时, MTMS 处理的思茅松木材表面表现出良好的憎油特性, 随着油滴静置时间从 0 min 增加至 480 min, 油接触角仅从 50.17° 下降至 49.00°。综上分析可知, 预水解 60 min 的 MTMS 改性后的思茅松木材表面憎水憎油的双憎功能化表现较佳。同时, 对比图 2b 和 2c 还可发现, 通过 MTMS 处理的思茅松木材表面表现出良好憎油性的预水解处理时间明显比表现良好憎水性的时间短。

2.3 FTIR 分析

通过 FTIR 谱图分析可进一步证实改性思茅松木材表面化学结构的变化。图 3 为 MTMS 处理前后思茅松木材的 FTIR 谱图。由图 3 可以看出, MTMS 处理前后的思茅松样品在波数 3 400 和 2 950 cm^{-1} 处均出现对应的羟基和甲基特征吸收峰, 这是由于木材中羟基含量相对较高, 且 MTMS 中含有一定量的甲基和羟基所致。与对照样品相比, 由于处理后思茅松表面的羟基大部分与 MTMS 的水解产物

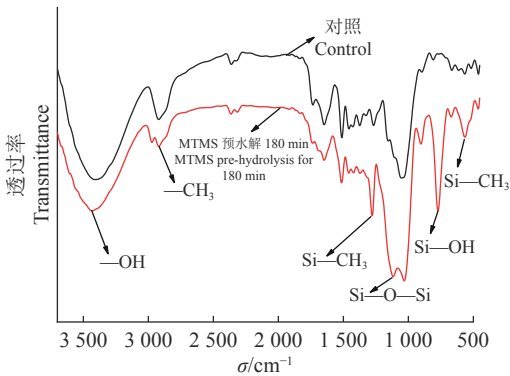


图 3 MTMS 处理前后思茅松木材的 FTIR 谱图
Fig. 3 FTIR spectra of *Pinus kesiya* var. *langbianensis* wood before and after MTMS treatment

发生了缩合反应, 因此, 改性后的思茅松在 3400 cm^{-1} 处的特征吸收峰强度明显减小。同时, 波数 1270 和 760 cm^{-1} 处显示出较强的 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 键伸缩振动峰。波数 2971 cm^{-1} 对应 MTMS 中 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 上的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动^[13], 尽管 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的特征吸收峰与木材组分中 $\text{C}-\text{O}$ 特征吸收峰波数位置相近^[16], 但经 MTMS 处理后的思茅松样品在波数 1118 cm^{-1} 处的峰强度更强, 这些特征吸收峰的出现及其强弱变化都充分证实了 MTMS 成功与思茅松表面的羟基进行键合。此外, 在波数 900 cm^{-1} 处出现硅烷醇基团的特征吸收峰, 也证实了思茅松木材表面的 MTMS 低聚物的缩合反应尚未充分, 这与图 2b 中思茅松木材表面水接触角随静置时间增加的降幅比油接触角大的结果分析相一致。

2.4 热重分析

图 4 为 MTMS 处理前后思茅松的热重 (TG) 曲线。从图 4 可知, 经 MTMS 处理和对照组的思茅松样品主要有 2 个热降解阶段。当测试温度从 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 思茅松样品的质量损失率约为 $3\%\sim 4\%$, 这主要是由于样品中的残余水分的蒸发所致。当温度超过 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, MTMS 改性的思茅松样品有小幅度的质量损失, 这是由于部分尚未反应的 MTMS 低聚物热降解所致 (未反应的 $\text{Si}-\text{OH}$ 和 $\text{Si}-\text{CH}_3$)。当温度范围为 $150\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 思茅松样品质量损失率显著增加, 主要是由于样品中半纤维素的热降解, 使大部分纤维素、木质素分解所致。随着温度进一步升高, 在 $450\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 只有残余纤维素、木质素以及极少量的 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的降解, 质量损失率变化不明显。对比 MTMS 处理和对照样品的热失重曲线发现, 2 组样品 10% 质量损失率所对

应的热降解温度均为 $266\text{ }^{\circ}\text{C}$, 而 MTMS 处理和对照样品 30% 质量损失率所对应的热降解温度分别为 $345\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $319\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。同时, 从差热重 (DTG) 曲线也可以看出, MTMS 处理样品的最大热降解温度 ($352\text{ }^{\circ}\text{C}$) 高于对照样品 ($346\text{ }^{\circ}\text{C}$), 这充分表明了 MTMS 改性后思茅松木材的热稳定性有一定程度的提高。此外, 当温度超过 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, MTMS 改性处理样品的质量残余率较高 (42.70%), 这可能是由于在较高温度条件下 MTMS 中的 CH_3 基团部分形成了游离碳和 SiC_4 所致^[17-18]。

2.5 XPS 分析

为进一步探究思茅松改性处理前后木材表面官能团的变化, 进行了 XPS 分析, 结果如图 5 所示。由图 5a 可知, 思茅松对照样品的总 XPS 图谱中仅检测到碳元素 (C) 和氧元素 (O), 而当 MTMS 处理后, 思茅松表面 O 含量没有明显变化, 但 C 元素含量减少, 同时, 在 154.08 和 102.42 eV 处出现 2 个小峰, 对应 MTMS 处理中 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 结构的出现^[19], 这再次证实 MTMS 已成功引入思茅松木材表面。通过高分辨率 $\text{C}1\text{s}$ 拟合分峰进一步分析 (图 5b) 可知, 思茅松对照样品表面出现 3 个峰, 其中, 284.7 eV 对应 $\text{C}-\text{C}$ 或 $\text{C}-\text{H}$, 286.3 eV 对应 $\text{C}-\text{O}$, 287.7 eV 对应 $\text{C}=\text{O}$ 或 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ ^[20], 这主要是由于木材中的纤维素、半纤维和木质素化学组成所致, 这与先前相关研究结果一致。通过 MTMS 处理后的思茅松 $\text{C}1\text{s}$ 的高分辨率 XPS 分峰图谱 (图 5c) 可知, 样品所对应的 $\text{C}=\text{O}$ 或 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 峰位消失, 而明显减小的 $\text{C}-\text{C}$ 或 $\text{C}-\text{H}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 峰是由于羟基等极性官能团被 MTMS 中的 $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{Si}-\text{OH}$ 等基团所取代, 这与 FTIR 分析相一致。

2.6 吸水和吸油率分析

图 6 为 MTMS 处理前后思茅松木材的吸水率和吸油率变化情况。从图 6 中可知, 对照的思茅松木材的吸水率和吸油率随着浸泡时间的延长而不断增加, 分别在 200 和 400 min 时逐渐趋于稳定。MTMS 处理后的思茅松木材样品吸水率和吸油率明显降低, 终吸水率从 56.16% 降低至 $15.22\%\sim 26.85\%$ (图 6a), 终吸油率从 21.31% 降低至 $1.30\%\sim 3.43\%$ (图 6b)。这是因为经 MTMS 改性处理的思茅松木材表面键合了 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 等低表面能的基团, 亲水性明显降低。同时, 结合图 1 的 SEM 分析发现, MTMS 处理后, 在木材表面形成涂覆层, 使表面变得光滑平整, 有效切断了水和油等液体进入的通道。此外, 对比 MTMS 预水解 0 、 30 和 180 min 对吸水率和吸油率的影响可知, 吸水率和吸油率均

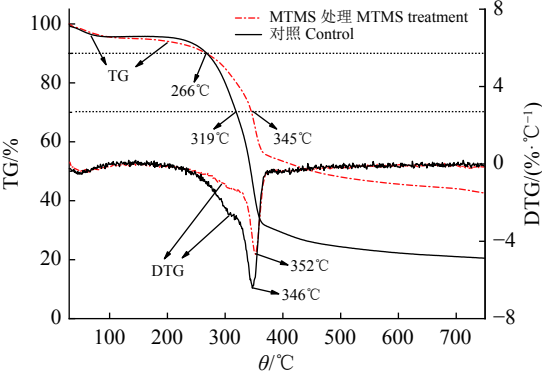


图 4 MTMS 处理前后思茅松木材的热重 (TG) 和差热重 (DTG) 曲线

Fig. 4 Thermogravimetric (TG) and differential thermogravimetric (DTG) curves of *Pinus kesiya* var. *langbianensis* wood before and after MTMS treatment

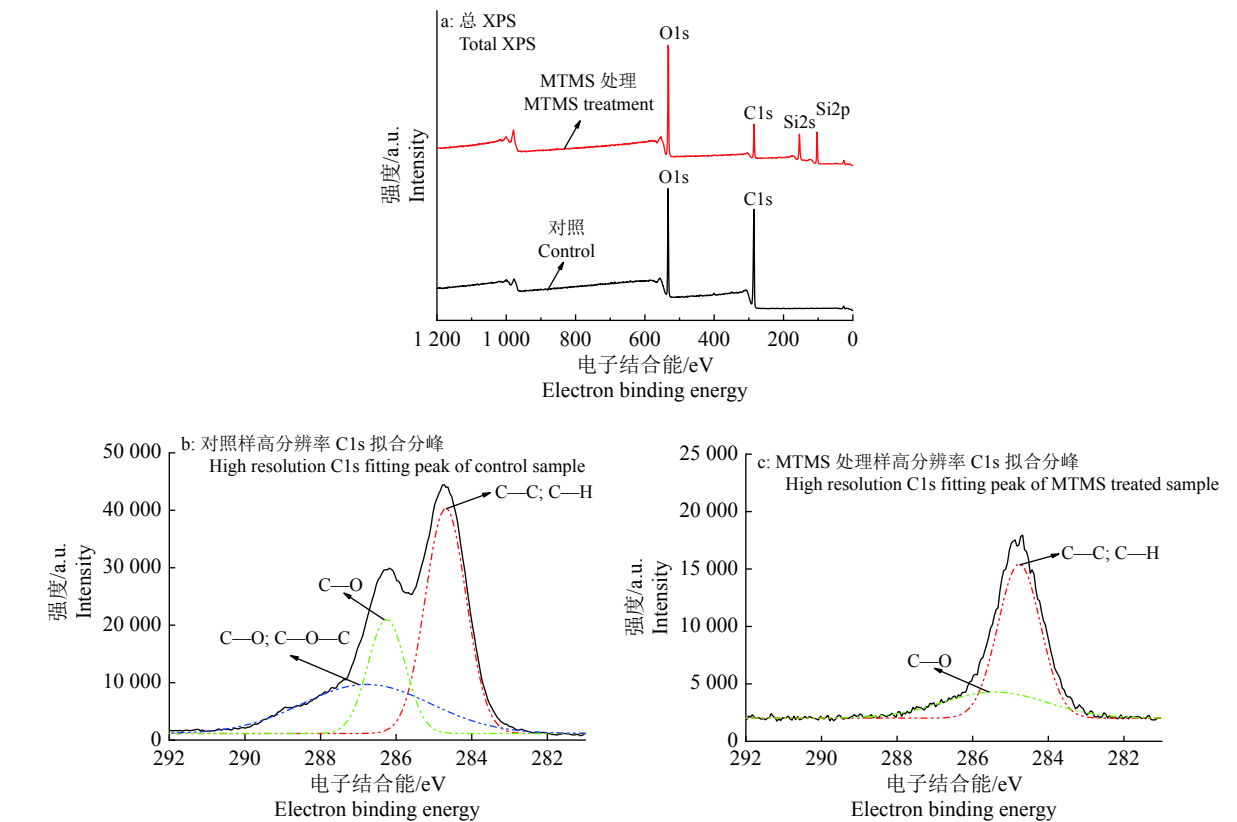


图 b、c 中，黑色曲线代表试验曲线，红绿蓝曲线分别代表不同峰及其所对应的含碳化学键种类
In figure b and c, the black curve represents the experimental curve, and the red, green and blue curves represent different peaks and their corresponding carbon-containing chemical bond types

图 5 MTMS 处理前后思茅松木材的 XPS 图谱

Fig. 5 XPS spectrum of *Pinus kesiya* var. *langbianensis* wood before and after MTMS treatment

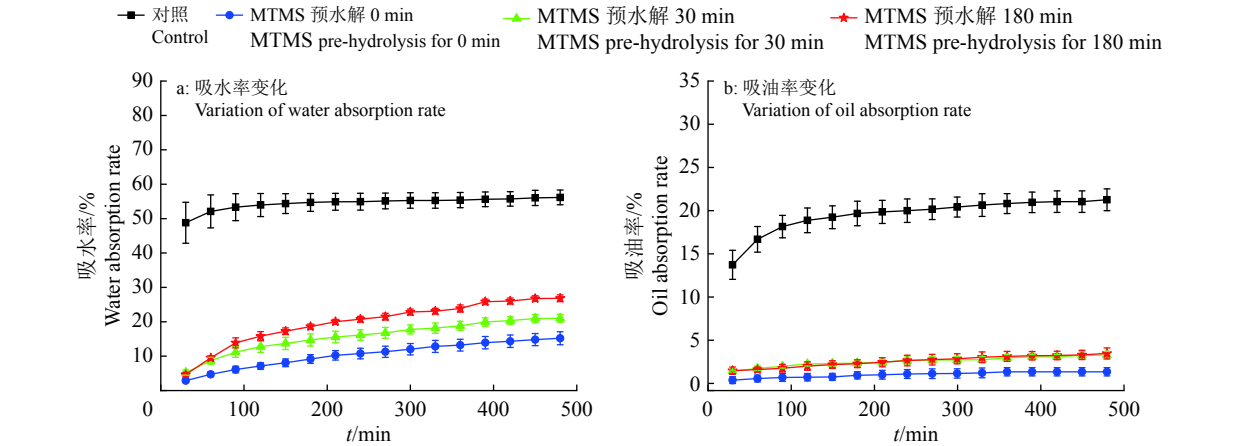


图 6 MTMS 处理前后思茅松木材的吸水和吸油率变化

Fig. 6 The variations in water and oil absorption rates of *Pinus kesiya* var. *langbianensis* wood before and after MTMS treatment

呈现出随预水解时间延长而增加的现象，这主要是由于预水解时间的增加不利于 MTMS 中小分子对木材的渗透，使得木材整体的吸水率和吸油率上升。结合表面水、油接触角分析数据，为获得具有良好憎水憎油的表面双憎功能型思茅松木材的同时确保 MTMS 预浸渍的有效性，MTMS 预水解时间控制在 30~60 min 时较佳。

3 讨论与结论

通过对比 Yin 等^[21]采用 1H,1H,2H,2H-全氟癸基三氯硅烷 (PFDTs) 改性制备的超疏水性白桦木发现，经 MTMS 改性的思茅松木材在相同吸水测试时间 (300 min) 下，其吸水率均在 25% 以下，此结果远低于 PFDTs 改性的白桦木的吸水率 (50%)。

同时, 本研究所用的 MTMS 相比全氟化合物具有更加优异的环保性, 克服了全氟化合物高毒性及其分子中因高键能碳氟键 (C—F) 的存在而难以在使用后通过环境分解而造成的长时期污染^[22]。

通过简易的一步法 MTMS 与盐酸反应改性处理的思茅松木材表面键合了 Si—CH₃、Si—O—Si、Si—OH 等低表面能的基团, 改性后的思茅松木材从对照样表面对水和油的完全浸润转变为具有憎水憎油双憎功能性的木材。经 MTMS 改性的思茅松木材表面水接触角的变化幅度明显大于油接触角的变化幅度。经 MTMS 改性的思茅松木材热稳定性提升, 质量残余率升高, 最大热降解温度提高 6 ℃, 且木材的整体吸水率和吸油率明显降低, 终吸水率和吸油率分别降低了 58.83% 和 83.90%。当 MTMS 预水解时间为 30~60 min 时 MTMS 处理对木材表面的双憎功能效果及其浸渍有效性最佳。该研究为实木材料在油水/油气共存环境中的利用提供了理论依据。

参考文献:

[1] 徐美玲, 农明川, 欧光龙. 思茅松天然林分空间结构分析[J]. 西南林业大学学报, 2020, 40(3): 122-130.

[2] 彭启智, 邱琼, 罗勇, 等. 滇南热区 4 种主要用材树种主伐年龄确定研究[J]. 山东林业科技, 2013, 43(1): 12-15.

[3] 胡志坚, 陈太安, 董春雷. 思茅松 3 种密实化改性材物理性质比较[J]. 林业工程学报, 2018, 3(5): 41-45.

[4] 李晓平, 吴章康, 王珺. 思茅松阻燃胶合板的制备和性能[J]. 浙江农林大学学报, 2013, 30(5): 724-728.

[5] 杨燕, 吕建雄, 陈太安, 等. 真空高温热处理对思茅松木材化学成分和颜色的影响[J]. 林产工业, 2016, 43(4): 32-36.

[6] 解林坤, 王洪艳, 关成, 等. 六甲基二硅氧烷等离子体对思茅松和西南桦木材表面的硅烷化[J]. 浙江农林大学学报, 2015, 32(6): 903-908.

[7] 张梦莹, 吕建雄, 包新德, 等. 硅烷偶联剂 KH590 对硅酸盐改性杨木表面性能的影响[J]. 林业工程学报, 2021: 6. doi: 10.13360/j.issn.2096-1359.202103041.

[8] 李英杰, 田森林, 郭治遥, 等. 硅烷化对云南松木材表面疏水性和润湿性的影响[J]. 资源开发与市场, 2009, 25(1): 1-3.

[9] SÈBE G, JÉSO B D. The dimensional stabilization of maritime pine sapwood (*Pinus pinaster*) by chemical reaction with organosilicon compound[J]. *Holzforschung*, 2000, 54(5): 474-480.

[10] SIRIVIRIYANUN A, IMAE T. Anti-fingerprint properties of non-fluorinated organosiloxane self-assembled

monolayer-coated glass surfaces[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 246: 254-259.

[11] KULKARNI M M, BANDYOPADHYAYA R, SHARMA A. Janus silica film with hydrophobic and hydrophilic surfaces grown at an oil-water interface[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(9): 1021-1028.

[12] WANG J T, ZHENG Y A, WANG A Q. Superhydrophobic kapok fiber oil-absorbent: Preparation and high oil absorbency[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 213: 1-7.

[13] TANG Z, XIE L, 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.

[14] TANG Z, 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.

[15] 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.

[16] 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.

[17] YANG J, CHEN J, SONG J. Studies of the surface wettability and hydrothermal stability of methyl-modified silica films by FT-IR and Raman spectra[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2009, 50(2): 178-184.

[18] BAHLOUL-HOURLIER D, LATOURNERIE J, DEMPSEY P. Reaction pathways during the thermal conversion of polysiloxane precursors into oxycarbide ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25(7): 979-985.

[19] 解林坤, 杜官本, 代沁伶, 等. TMCS 等离子体对西南桦木材表面的修饰[J]. 中南林业科技大学学报, 2016, 36(3): 96-100.

[20] 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(2): 411-422.

[21] YIN H, MOGHADDAM M S, TUOMINEN M, et al. Superamphiphobic plastrons on wood and their effects on liquid repellence[J]. *Materials and Design*, 2020, 195. doi: 10.1016/j.matdes.2020.108974.

[22] 史亚利, 潘媛媛, 王杰明, 等. 全氟化合物的环境问题[J]. 化学进展, 2009, 21(2/3): 369-376.

【责任编辑 李晓卉】