

开发与应用

疏水型气凝胶的制备及应用

左克曼¹ 李 建¹ 管庆顺¹ 徐朝阳² 吴伟兵^{1*} 景 宜¹ 戴红旗¹ 房桂干³

(1.南京林业大学江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室,江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心,南京 210037;2.南京林业大学材料科学与工程学院,南京 210037;
3.中国林业科学研究院林产化学工业研究所,南京 210042)

摘 要 气凝胶是一种多孔固体材料,具有高比表面积、高孔隙率、低密度、低热导率和高吸附性等特性,在隔热隔音材料、光学器件和超级电容器等方面具有广泛的应用前景。对气凝胶进行改性可进一步拓展气凝胶的应用性能。疏水改性是近年来气凝胶研究的一个热点方向,可赋予气凝胶对不同液体特殊的亲和性,疏水型气凝胶目前多用于吸附和隔热材料等。疏水改性主要方法有原位法、化学气相沉积法、表面后处理法和冷等离子改进技术等。主要针对气凝胶疏水改性方法及应用进行了介绍。

关键词 气凝胶,疏水性,改性方法,吸附材料

Preparation and application of hydrophobic aerogel

Zuo Keman¹ Li Jian¹ Guan Qingshun¹ Xu Zhaoyang² Wu Weibing¹ Jing Yi¹
Dai Hongqi¹ Fang Guigan³

(1.Jiangsu Co-Innovation Center for Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Jiangsu Provincial Key Lab of Pulp and Paper Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037;2.College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037;3.Institute of Chemical Industry of Forestry Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042)

Abstract Aerogel is a kind of porous nanostructured material that possesses many advantages including high specific surface area, high porosity, low density, low thermal conductivity and high adsorption properties, etc. Aerogels have been widely used in the fields of thermal insulation, sound insulation, optical devices, supercapacitors and so forth. Proper modification of aerogels can further expand the function of aerogels. Hydrophobic modification, which can make aerogels with specific affinity for different liquids, is a hot research direction of aerogels in recent years. Hydrophobic aerogels are commonly used in adsorbing materials and thermal insulation materials. The main methods reported for hydrophobic modification are in-situ treatment, chemical vapor deposition, surface post-processing and cold plasma technology. The preparation methods and application of hydrophobic aerogels were mainly introduced.

Key words aerogel, hydrophobicity, modification method, adsorbing material

气凝胶最开始是由 Kistler 教授于 19 世纪 30 年代通过水解水玻璃制得^[1-2]。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)关于气凝胶的定义是凝胶内分散介质为气体的微孔固态材料^[3]。气凝胶材料作为目前已知的质量最轻的固体,其最高孔隙率可达 99%^[4-5]。

同时,气凝胶还具有高比表面积^[6]、高孔隙率^[7]、低密度^[8]、高吸附性^[9]和低热导率等特性^[2,10-11]。

相当多种类的气凝胶表面含有亲水性基团,加之气凝胶本身的多孔结构,如果在潮湿环境中使用,很容易吸收空气中的水或水蒸气,造成气凝胶的载

基金项目:国家自然科学基金(31370583、31470599 和 31770607);国家重点研发计划项目子课题(2017YFD0601005);2017 年江苏省自然科学基金面上项目(BK20171450)

作者简介:左克曼(1996-),女,硕士研究生,主要从事纳米纤维素气凝胶传感器方面的研究。

联系人:吴伟兵,男,副教授,主要从事纤维素功能材料方面的研究。

荷大量增加和抗张强度大幅度降低,严重时会导致气凝胶开裂损坏从而影响气凝胶的使用^[12]。为了满足实际应用要求,需对气凝胶进行疏水改性处理,改性后的疏水表面具有防水、防污、可减少流体粘滞等优良特性。疏水性气凝胶的高比表面积、纳米级多孔结构和表面疏水特点使其可以吸附水中的油类及化学有机物^[13],而且因为制备过程简单、成本低廉,越来越受到研究者们的关注。疏水型气凝胶可应用于吸附水溶性有机污染物^[14]、有毒金属离子^[15-16]、石油泄漏^[17-18]等,还能吸附空气中的有毒气体(如甲醛^[19])。笔者结合气凝胶的制备,介绍了常用类型气凝胶的疏水改性方法及应用。

1 原位法

原位法,也称共聚法或共前驱体法,是指将能产生疏水基团的化学物质加入溶胶反应体系中一起进行溶胶-凝胶过程,使疏水基团与凝胶表面的羟基反应生成疏水基团得到疏水性气凝胶。采用共前驱体法制备疏水气凝胶,湿凝胶的形成和表面改性同时进行,简化了制备过程。

SiO₂ 气凝胶是最典型的无机气凝胶,其制备过程一般经过溶胶-凝胶和湿凝胶干燥两个过程,但这样制备的气凝胶表面通常存在大量的亲水性基团硅羟基(Si—OH),在空气中易吸潮,为提升使用性能,需对 SiO₂ 气凝胶进行改性。韩桂芳等^[20]以甲基三乙氧基硅烷(MTES)为改性试剂制备疏水 SiO₂ 气凝胶,他们将 SiO₂ 湿凝胶进行陈化和乙醇超临界干燥后,即可得到疏水性 SiO₂ 气凝胶。由于在气凝胶表面形成的 Si—CH₃ 数量增多,疏水性增强,其水接触角达到 160°,实现了超疏水功能。该疏水 SiO₂ 气凝胶具有良好的热稳定性,其热稳定温度为 244.5℃。Ren 等^[21]在醇凝胶的超临界干燥过程中进行原位改性,将陈化后的气凝胶使用三甲基硅烷(MTMS)和乙醇的混合溶液作为干燥介质代替传统的纯乙醇进行超临界干燥,得到疏水性的 SiO₂ 气凝胶。改性后凝胶表面的一OH 和一OCH₂CH₃ 基团被 MTMS 取代,疏水基团的增多使气凝胶具有了疏水性,水接触角最大达到了 146°,且在波长为 550nm 时气凝胶的透光率高达 80%,具备很高的透明性。

在有机气凝胶方面,Zhang 等^[22]以氮化硼(BN)为改性剂通过原位法制备出疏水性聚乙烯醇(PVA)气凝胶。气凝胶经过改性后,BN 纳米片通过氢键作用黏附在 PVA 上,改性 PVA 气凝胶的疏

水角度达到 100.8°,且水接触角大小与 PVA 和 BN 的质量比有关。改性后的气凝胶具有良好的多孔结构和吸附能力,吸附的 CCl₄ 和正己烷量分别达到了 31~38g/g 和 12~14g/g,满足污水处理的要求。Mulyadi 等^[23]使用苯乙烯-丙烯酸来疏水改性纤维素纳米纤维(CNF),最终得到疏水气凝胶,其水接触角可达到 149°,该疏水型气凝胶对油的吸附量达到自身质量的 47 倍但是吸水量极低(<0.5g/g 气凝胶)。此方法的制备过程中没有溶剂的交换,也没有使用含氟的化学物质,直接在水中进行,制备工艺经济环保。

2 化学气相沉积法

气相沉积法可分为物理气相沉积和化学气相沉积两种。通常使用化学气相沉积法来制备疏水气凝胶,普遍做法是在气凝胶形成后将改性试剂和气凝胶一起放在真空干燥器或其他容器中,加热并密封使体系发生反应,最终得到疏水性气凝胶。Liao 等^[24]将纤维素气凝胶与甲基三氯硅烷(MTCS)同时置于密封的干燥器中,在常温下密封干燥器一定时间进行硅烷化反应,即得到疏水性纤维素气凝胶,具有柔软超轻的性能,密度低至 0.027g/cm³,表面水接触角达到 141°。由于纤维素气凝胶具有较高的孔隙率以及相互贯穿的三维网络结构有利于 MTCS 在气凝胶内部快速扩散,大大提高了气凝胶的疏水效果。该疏水气凝胶表现出了良好的吸附性能(如 59.32g/g 泵油、55.85g/g 菜籽油、46.23g/g 氯仿等),能快速地在水里收集石油和有机溶剂,可用于油污清理和工业含油废水的净化。在复合型气凝胶的疏水改性中,Ma 等^[25]使用六甲基二硅氮烷(HMDS)作为改性剂对壳聚糖-SiO₂ 复合气凝胶进行疏水改性,用 HMDS-己烷溶液对湿凝胶进行溶剂化处理后,将干气凝胶暴露在 HMDS 的蒸汽中数小时,即得到水接触角为 137°的疏水气凝胶,此气凝胶能在 10min 内达到吸油平衡,并具有较高的吸收率,达到 30g/g。Kettune 等^[26]也通过此方法在纤维素气凝胶内沉积 TiO₂,得到疏水性气凝胶,水接触角达 140°。Wan 等^[27]也用类似的方法制备疏水气凝胶,水接触角为 142°。但使用这种方法进行气凝胶的疏水处理,因反应的扩散作用有限,在厚度较大的气凝胶中可能会发生外层与内层之间反应不均匀而造成疏水性能的不均匀。

使用化学气相沉积法可制备出超疏水气凝胶。Cervin 等^[28]使用辛基三氯硅烷对纤维素气凝胶进

行化学气相沉积,得到超疏水气凝胶,其水接触角达到 150° ,把气凝胶放入非极性液体中,0.1 s 内能快速吸收非极性液体并且浮在水面上。Zheng 等^[29]使用 MTCS 对 PVA/CNF 气凝胶进行化学气相沉积,改性后的气凝胶水接触角为 150.3° 。

3 表面后处理法

表面后处理法是获得疏水气凝胶的最常用方法,又称表面衍生法,是指水凝胶成型后,加入可以与凝胶表面活性基团(羟基、醛基、羧基等)反应的疏水性基团(如硅—R, R 可以是乙烯基、烷基或芳基),再经干燥制得疏水性气凝胶。但表面后处理法通常需要进行大量的溶剂置换,程序较为复杂,处理工艺周期较长^[30-32]。

表面后处理法常用含氯、氟的硅烷化试剂对气凝胶进行疏水改性。如 TMCS 可将凝胶表面羟基转化成甲氧基,从而产生疏水性能。Hu 等^[33]将 SiO_2 湿凝胶浸泡在 TMCS 和正己烷溶液中进行疏水改性和溶剂交换,湿凝胶干燥后得到疏水的气凝胶,水接触角达到 152° 。Schwertfeger^[34]和 Cheng 等^[35]也分别使用 TMCS 对 SiO_2 气凝胶进行疏水处理,得到了疏水 SiO_2 气凝胶。Shi 等^[36]使用含 TMCS 的混合溶液进行改性,将乙醇/TMCS/庚烷溶液(EtOH/TMCS/Heptane)添加到陈化后的凝胶中进行反应,溶液将湿凝胶孔隙的水完全置换出来,再对凝胶进行陈化和干燥处理后得到疏水性 SiO_2 气凝胶。万才超等^[37]也利用 TMCS 制备出了具有疏水性能的纤维素气凝胶,它对水、罗丹明 B、甲基橙、咖啡和牛奶等物质均具有较明显的疏水作用。此气凝胶具有良好的承重能力且不易破碎,1.22 g 该样品可以承受 25 N 的压力。吸油实验结果表明,吸油后样品的质量达到了吸油前的 14.21 倍,这一数值与市售的吸附剂相近。张宁等^[38]将预先制备的 SiO_2 微乳液与 TMCS 混合反应,经常压干燥得到 SiO_2 超疏水性纳米粉体气凝胶,水接触角达到 159° 。

含氟试剂与含氯试剂能达到同样的疏水效果。应军等^[39]将碳气凝胶浸泡在氟硅烷甲醇溶液中,经高温氟化处理和常压干燥后得到疏水的碳气凝胶,其静态接触角大于 150° 。Lin 等^[40]将石墨烯气凝胶浸渍在 1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基甲硅烷的己烷溶液中,得到超疏水的石墨烯气凝胶,接触角为 160° 。

虽然含氯、氟硅烷化试剂的疏水改性效果较为

理想,但含氯、氟硅烷化试剂改性反应中产生的酸可能会对设备产生腐蚀作用。因此科研工作者们也尝试寻求其他的化学试剂来制备疏水型气凝胶。Wu 等^[41]将氧化铝凝胶浸泡在 TMMOS/仲丁氧基铝(TMMOS/ASB)溶液中,常压干燥得到了疏水型氧化铝气凝胶。研究表明,氧化铝气凝胶的疏水性受到了 TMMOS 的影响;随着 TMMOS/ASB 摩尔比的增加,水接触角也在增加。Zhang 等^[42]在正己烷中使用 HMDS 对湿凝胶进行表面改性;将湿凝胶在正硅酸乙酯/乙醇溶液中陈化,在进行溶剂置换的同时增强凝胶的网络结构,常压干燥后得到疏水性 SiO_2 气凝胶。黄雪梅^[43]在离子液体中用乙酸酐对香蕉纤维素进行改性,得到纤维素醋酸酯,干燥后即可得到疏水性香蕉纤维素气凝胶。其水接触角受乙酸酐与纤维素葡萄糖单元(AGU)摩尔比的影响,最大接触角为 107.25° 。

4 冷等离子改进技术

稀薄气体在低气压下,利用微波、射频、辉光放电、激光可以产生冷等离子体,其中包含大量的活跃粒子(如原子、分子、电子和自由基),这些活性粒子在低温条件下会在物质表面发生化学和物理反应^[44-46],从而实现气凝胶表面从亲水性到疏水性的转化^[47]。冷等离子改性后的材料基本物理性能保持不变,只改变材料的表面能量状况,效果可以作用到材料表面以下十到几百纳米^[44-46,48-49]。

冷等离子体疏水改性技术可以作用在不同的材料基底上,如反渗透膜(RO膜)^[50]、聚乙烯^[51]等,对气凝胶材料也适用。石建军^[52]使用冷等离子体改进技术对纤维素气凝胶进行改性,首先将未经处理的纤维素气凝胶置于真空反应器中,充入 CCl_4 ,在较短时间及较温和的放电功率下得到了疏水性纤维素气凝胶。结果表明,气凝胶的疏水性受改性时间和改性功率影响。改性后气凝胶的最大水接触角为 102° 。该纤维素气凝胶具有良好的隔热性能,导热系数最低达到 $0.029 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。Cheng 等^[53]也使用 CCl_4 作为冷等离子体充入海藻酸钠气凝胶中进行反应得到疏水性气凝胶,随着功率的增强,水接触角也在慢慢变大,水接触角最高为 135° 。

Zeng 等^[54]以三甲基氯硅烷作为离子体源,将纤维素气凝胶放置在冷等离子室中,通过控制功率和处理时间来调控接触角的大小,气凝胶最高水接触角为 143.8° 。Lin 等^[55]采用类似的方法,制得的气凝胶平均水接触角达到了 150° ,对油也具有良好

的吸附性,对花生油的吸附能力达到了 34.5g/g,且重复使用次数超过 15 次,在绿色吸附材料方面应用前景广阔。

冷等离子改进技术不用对凝胶进行长时间的陈化,提高了效率,在经济上也更加可行,但是冷等离子技术还存在一些问题,如设备功率要求高,改性后的材料很快就恢复到原来的亲水状态等^[56-57]。克服了这些问题后,冷等离子改进技术会有更大的应用空间。

5 结语

现阶段而言,对气凝胶进行疏水改性的方法主要有原位法、气相沉积法、表面后处理法和冷等离子体技术等,每种方法都有其各自特点。随着疏水改性技术的发展提高,疏水气凝胶的性能将进一步提升,如超疏水性、孔隙结构、吸附容量、持久性、重复使用性以及稳定性等。目前疏水型气凝胶材料并未大规模使用,最大的制约因素是高昂的生产价格,一旦气凝胶的生产成本得到降低,其具有的优良性能会使市场规模迅速扩大,应用也会越来越广阔。随着研究的深入,必将会有更有效、经济和环保的方法出现。疏水性气凝胶可用在防水、防油防污、隔热等方面,实现自清洁和保温目的,在石油泄漏、石油化工、航空航天、船舶车辆、服装帐篷等领域有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Kistler S S. Coherent expanded aerogels and jellies[J]. *Nature*, 1931, 127(3211): 741.
- [2] Kistler S S. Coherent expanded-aerogels[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1932, 36(1): 52-64.
- [3] Menaught A D. *Compendium of chemical terminology* [M]. Oxford: Blackwell Science, 1997.
- [4] Sehaqui H, Salajkov M, Zhou Q, 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.
- [5] Sehaqui H, Zhou Q, Berglund L A. High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC)[J]. *Composites Science and Technology*, 2011, 71(13): 1593-1599.
- [6] Komamene S, Roy R, Selvaraj U, et al. Nanocomposite aerogels: the SiO₂-Al₂O₃ system[J]. *Journal of Materials Research*, 1993, 8(12): 3163-3167.
- [7] Wu J, Cooper D, Miller R. Virtual impactor aerosol concentrator for cleanroom monitoring[J]. *The Journal of Environmental Sciences*, 1989, 32(4): 52-56.
- [8] Barral K. Low-density organic aerogels by double-catalysed-synthesis[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 225: 46-50.
- [9] Cheng H, Gu B, Pennefather M P, et al. Cotton aerogels and cotton-cellulose aerogels from environmental waste for oil spillage cleanup[J]. *Materials & Design*, 2017, 130: 452-458.
- [10] Shlyakhtina A V, Oh Y J. Transparent SiO₂ aerogels prepared by ambient pressure drying with ternary azeotropes as components of pore fluid[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 354(15): 1633-1642.
- [11] Hrubesh W. Aerogels: the world's lightest solids [J]. *J Chem Ind*, 1990, 24: 824-827.
- [12] 李伟. 溶胶-凝胶法制备二氧化硅气凝胶纳米材料的研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2002.
- [13] Zanini M, Lavoratti A, Lazzari L K, et al. Producing aerogels from silanized cellulose nanofiber suspension [J]. *Cellulose*, 2017, 24(2): 769-779.
- [14] Martin-Jimeno F J, Suarez-Garcia F, Paredes J I, et al. Activated carbon xerogels with a cellular morphology derived from hydrothermally carbonized glucose-graphene oxide hybrids and their performance towards CO₂ and dye adsorption[J]. *Carbon*, 2015, 81: 137-147.
- [15] Mi X, Huang G, Xie W, et al. Preparation of graphene oxide aerogel and its adsorption for Cu²⁺ ions[J]. *Carbon*, 2012, 50(13): 4856-4864.
- [16] Andjelkovic I, Tran D N H, Kabiri S, et al. Graphene aerogels decorated with α -FeOOH nanoparticles for efficient adsorption of arsenic from contaminated waters[J]. *ACS applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(18): 9758-9766.
- [17] Liao S, Zhai T, Xia H. Highly adsorptive graphene aerogel microspheres with center-diverging microchannel structures[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(3): 1068-1077.
- [18] Kabiri S, Tran D N H, Altalhi T, et al. Outstanding adsorption performance of graphene-carbon nanotube aerogels for continuous oil removal[J]. *Carbon*, 2014, 80: 523-533.
- [19] Liang J, Cai Z, Li L, et al. Scalable and facile preparation of graphene aerogel for air purification[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(10): 4843-4847.
- [20] 韩桂芳, 沈晓冬, 吴亚迪, 等. 甲基三乙氧基硅烷改性制备疏水 SiO₂ 气凝胶[J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2010, 32(1): 55-58.
- [21] Ren H, Zhu J, Bi Y, et al. One-step fabrication of transparent hydrophobic silica aerogels via in situ surface modification in drying process[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2016, 80(3): 635-641.
- [22] Zhang R, Wan W, Qiu L, et al. Preparation of hydrophobic polyvinyl alcohol aerogel via the surface modification of boron nitride for environmental remediation[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 419: 342-347.
- [23] Mulyadi A, Zhang Z, Deng Y. Fluorine-free oil absorbents made from cellulose nanofibril aerogels[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(4): 2732-2740.
- [24] Liao Q, Su X, Zhu W, et al. Flexible and durable cellulose aerogels for highly effective oil/water separation[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(68): 63773-63781.
- [25] Ma Q, Liu Y, Dong Z, et al. Hydrophobic and nanoporous chitin

- tosan-silica composite aerogels for oil absorption[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(15): 41770.
- [26] Kettunen M, Silvennoinen R J, Houbenov N, et al. Photo-switchable superabsorbency based on nanocellulose aerogels[J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(3): 510-517.
- [27] Wan C, Li J. Cellulose aerogels based on a green NaOH/PEG solution: preparation, characterization and influence of molecular weight of PEG[J]. Fibers and Polymers, 2015, 16(6): 1230-1236.
- [28] Cervin N T, Aulin C, Larsson P T, et al. Ultra porous nanocellulose aerogels as separation medium for mixtures of oil/water liquids[J]. Cellulose, 2012, 19(2): 401-410.
- [29] Zheng Q, Cai Z, Gong S. Green synthesis of polyvinyl alcohol (PVA)-cellulose nanofibril (CNF) hybrid aerogels and their use as superabsorbents[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(9): 3110-3118.
- [30] Gurav J L, Jung I K, Park H H, et al. Silica aerogel: synthesis and applications[J]. Journal of Nanomaterials, 2010, 2010: 23.
- [31] Rueda M, Sanz-Moral L M, Nieto-Márquez A, et al. Production of silica aerogel microparticles loaded with ammonia borane by batch and semicontinuous supercritical drying techniques[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2014, 92: 299-310.
- [32] Shewale P M, Rao A V, Rao A P. Effect of different trimethylsilylating agents on the hydrophobic and physical properties of silica aerogels[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(21): 6902-6907.
- [33] Hu W, Li M, Chen W, et al. Preparation of hydrophobic silica aerogel with kaolin dried at ambient pressure[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 501: 83-91.
- [34] Schwertfeger F, Frank D, Schmidt M. Hydrophobic waterglass based aerogels without solvent exchange or supercritical drying[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 225: 24-29.
- [35] Cheng Y, Xia M, Luo F, et al. Effect of surface modification on physical properties of silica aerogels derived from fly ash acid sludge[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 490: 200-206.
- [36] Shi F, Wang L, Liu J. Synthesis and characterization of silica aerogels by a novel fast ambient pressure drying process[J]. Materials Letters, 2006, 60(29): 3718-3722.
- [37] 万才超, 卢芸, 孙庆丰, 等. 新型木质纤维素气凝胶的制备、表征及疏水吸油性[J]. 科技导报, 2014, 32(4-5): 79-85.
- [38] 张宁, 陈伟, 劳里林, 等. 微乳液法制备 SiO₂ 超疏水性气凝胶粉体[J]. 功能材料, 2015, 46(10): 10114-10118.
- [39] 应军, 苏勋家, 侯根良, 等. 碳气凝胶的制备及润湿性能研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2012, 35(4): 63-65.
- [40] Lin Y, Ehlert G J, Bukowsky C, et al. Superhydrophobic functionalized graphene aerogels[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(7): 2200-2203.
- [41] Wu L, Huang Y, Wang Z, et al. Fabrication of hydrophobic alumina aerogel monoliths by surface modification and ambient pressure drying[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(20): 5973-5977.
- [42] Zhang H X, He X D, He F. Microstructural characterization and properties of ambient-dried SiO₂ matrix aerogel doped with opacified TiO₂ powder[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 469(1): 366-369.
- [43] 黄雪梅. 植物纤维在离子液体中的溶解、改性及气凝胶制备的研究[D]. 桂林: 广西师范学院, 2015.
- [44] Chung Y M, Jung M J, Lee M W, et al. Surface modification effects on film growth with atmospheric Ar/Ar⁺ O₂ plasma[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 174(9): 1038-1042.
- [45] Meichsner J, Zeuner M, Krames B, et al. Plasma diagnostics for surface modification of polymers[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 98(1-3): 1565-1571.
- [46] Pascu M, Vasile C, Gheorghiu M. Modification of polymer blend properties by argon plasma/electron beam treatment: surface properties[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 80(2): 548-554.
- [47] Thoms C, Gladwin S D, Robert F W. Use of plasma glow discharge for surface-engineering biomolecules to enhance blood compatibility of Dacron and PTFE vascular prosthesis[J]. Biomaterials, 2000, 21(7): 699-712.
- [48] Keil M, Rastomjee C S, Rajagopal A, et al. Argon plasma-induced modifications at the surface of polycarbonate thin films[J]. Applied Surface Science, 1998, 125(3): 273-286.
- [49] Chandy T, Das G S, Wilson R F, et al. Use of plasma glow for surface-engineering biomolecules to enhance blood compatibility of Dacron and PTFE vascular prosthesis[J]. Biomaterials, 2000, 21(7): 699-712.
- [50] Zou L, Vilalis I, Steele D, et al. Surface hydrophilic modification of RO membranes by plasma polymerization for low organic fouling[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 369(1): 420-428.
- [51] Fresnais J, Benyahia L, Chapel J P, et al. Polyethylene ultrahydrophobic surface: synthesis and original properties[J]. The European Physical Journal-Applied Physics, 2004, 26(3): 209-214.
- [52] 石建军. 纤维素及纤维素-SiO₂ 复合气凝胶的制备、性能和疏水改性[D]. 海口: 海南大学, 2013.
- [53] Cheng Y, Lu L, Zhang W, et al. Reinforced low density alginate-based aerogels: preparation, hydrophobic modification and characterization[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(3): 1093-1099.
- [54] Zeng T, Li A, Li Z, et al. Mechanical reinforcement of a cellulose aerogel with nanocrystalline cellulose as reinforcer[J]. RSC Advances, 2017, 7(55): 34461-34465.
- [55] Lin R, Li A, Zheng T, et al. Hydrophobic and flexible cellulose aerogel as an efficient, green and reusable oil sorbent[J]. RSC Advances, 2015, 5(100): 82027-82033.
- [56] Wu M H. Simple poly (dimethylsiloxane) surface modification to control cell adhesion[J]. Surface and Interface Analysis, 2009, 41(1): 11-16.
- [57] Sharma V, Dhayal M, Shivaprasad S M, et al. Surface characterization of plasma-treated and PEG-grafted PDMS for micro fluidic applications[J]. Vacuum, 2007, 81(9): 1094-1100.