

文章编号: 1000-324X(2008)04-0739-06

溶胶 - 凝胶法改性 SiO₂ 膜的润湿性与水汽稳定性

杨 靖^{1,2}, 陈杰榕¹, 余 嵘²

(1. 西安交通大学 能源与动力工程学院, 西安 710049; 2. 西安工程大学 环境与化学工程学院, 西安 710048)

摘 要: 以甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 替代部分正硅酸乙酯 (TEOS) 作为前驱物, 用溶胶 - 凝胶法制备了 MTES 改性二氧化硅溶胶和二氧化硅膜, 研究了憎水基团的添加量对溶胶体系的稳定性和对二氧化硅膜润湿性以及水汽稳定性的影响. 结果表明, 随 MTES/TEOS 摩尔比增大, 二氧化硅溶胶的稳定性降低, 改性二氧化硅膜的表面自由能显著减小; 表面润湿性降低, 主要是表面张力中极性力的贡献, FTIR 分析表明, 这是由于二氧化硅颗粒表面 -CH₃ 非极性基团增加所致; 在潮湿环境中陈化时, 二氧化硅膜接触角的变化及吸水率随 MTES/TEOS 摩尔比增大而减小, 疏水性二氧化硅膜的 MTES/TEOS 宜为 0.8~1.0; AFM 形貌分析表明陶瓷支撑体上的二氧化硅薄膜连续, 膜表面较光滑、平整.

关 键 词: 二氧化硅膜; 改性; 润湿性; 水汽稳定性

中图分类号: O484 **文献标识码:** A

Surface Wettability and Vapour Stability of Silica Membranes Modified by Sol-Gel Method

YANG Jing^{1,2}, CHEN Jie-Rong¹, YU Rong²

(1. School of Energy & Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. School of Environment & Chemistry Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: Silica sols and silica membranes modified by methyltriethoxysilane(MTES) were prepared by acid catalysed co-hydrolysis and condensation reaction of tetraethylorthosilicate(TEOS) and MTES. The influences of hydrophobic group content on the stability of the silica sols and the surface wettability and vapour stability of the silica membranes were investigated. The results show that the stability of silica sols decreases with MTES/TEOS molar ratio increasing. As MTES/TEOS molar ratio increasing, the surface free energy and surface wettability of the silica membranes decrease greatly. It is mainly because the polar force in surface tension decreases which results from the increase of CH₃ nonpolar group on the surface of silica particles shown from FTIR analysis. When the silica membranes age in moist condition, the changes of contact angles and water should be decrease with MTES/TEOS molar ratio increasing. For hydrophobic silica membranes, MTES/TEOS molar ratio should be controlled between 0.8 and 1.0. AFM image shows that the silica membrane on the ceramic support is continuous and the surface is relatively even and smooth.

Key words: silica membrane; modification; wettability; vapour stability

收稿日期: 2007-08-23, 收到修改稿日期: 2007-10-18

基金项目: 陕西省教育厅自然科学基金 (05JK208); 中国纺织工业协会科技指导性计划 (2007056); 高等学校博士学科点基金 (20060698002); 国家自然科学基金 (30571636)

作者简介: 杨 靖 (1976-), 女, 博士研究生. E-mail: hao2560@sohu.com

通讯联系人: 陈杰榕, 教授. E-mail: jrchen@mail.xjtu.edu.cn

1 引言

二氧化硅溶胶是溶胶-凝胶工艺中的一种重要胶体材料,广泛用于二氧化硅气凝胶和无机薄膜的制备^[1-3]。二氧化硅气凝胶是一种轻质纳米多孔非晶材料,其特有的纳米颗粒与纳米孔洞结构使之具有许多独特的性质,如高孔隙率(>99%)、极低的体积密度($\sim 3\text{kg/m}^3$)、巨大的比表面积($600\sim 1600\text{m}^2/\text{g}$)、低折射率(1.01~1.10)、低声速($<100\text{m/s}$)以及低导热性($<0.02\text{W/mK}$)等^[4,5]。纳米二氧化硅薄膜作为二氧化硅气凝胶的薄膜形态,几乎继承了其所有的优异特性,使其广泛用于催化剂的载体、宽带减反射膜、各种材料表面的防腐、阻燃、绝热涂层、微孔过滤器、吸附剂以及复合材料和生物材料的填料等,在光学、热学、声学、电学和化学等领域具有广阔的应用前景^[5,6]。但普通纳米二氧化硅由于具有较多的表面活性羟基和较大的表面能,容易团聚,并且极易吸附环境中的水汽,导致 Si-O-Si 键开裂和膜孔结构崩溃,从而使其应用受到一定限制^[4,7]。因此,设法提高二氧化硅的疏水性和水汽稳定性成为研究的热点。增强二氧化硅膜疏水性常用的方法有高温热处理、化学改性处理和溶胶修饰法等^[8-12]。大量研究表明,溶胶修饰是消除微孔二氧化硅膜表面羟基最有效的方法。不少研究者用这种方法制备了憎水二氧化硅膜^[8,13,14],研究了憎水基团的添加量与憎水性的关系,但没有研究憎水基团的添加量对溶胶体系稳定性的影响,未从本质上解释憎水基团的添加量与憎水性的关系。本工作以甲基三乙氧基硅烷(MTES)作为有机改性剂,通过溶胶修饰方法,运用接触角、XRD、FTIR 以及 AFM 等测试手段,研究 MTES 的添加量对二氧化硅溶胶稳定性以及其薄膜润湿性的影响,并探讨改性二氧化硅膜的水汽稳定性和膜的表面形貌。

2 实验部分

2.1 二氧化硅溶胶的制备

按 TEOS: MTES: EtOH: H_2O : $\text{HNO}_3=1.000: x: 7.600: 7.200: 0.085$ (摩尔比),将 TEOS、MTES 与无水乙醇按比例充分混合成为均相溶液,在磁力搅拌器强烈搅拌(转速 600r/min)下逐滴加入硝酸和水的混合物,滴加完毕后,将反应混合物在 70°C 下搅拌回流 3h,冷却即得 MTES 修饰的二氧化硅溶胶。其中 MTES 的添加量 x (MTES/TEOS) 分别为 0, 0.30,

0.50, 0.80, 1.00, 1.15, 1.20。

2.2 二氧化硅膜的制备

用 Al_2O_3 耐磨陶瓷(南通中能耐磨陶瓷有限公司,尺寸为 $20\text{mm}\times 20\text{mm}\times 5\text{mm}$,表面光滑平整)为支撑体,将所制溶胶用无水乙醇稀释 3 倍,采用浸渍法将稀释后的二氧化硅溶胶浸涂在支撑体表面,室温干燥后,以 0.5°C/min 的升温速度在 400°C 下焙烧 2h,然后随炉冷却。上述程序重复两次以修补可能出现的缺陷。将部分二氧化硅溶胶倒入培养皿中,室温凝胶干燥后,将其从培养皿中取出,按支撑二氧化硅膜的焙烧程序焙烧后即得非支撑二氧化硅膜。用干燥或焙烧好的支撑 SiO_2 膜进行接触角、AFM 测试,用干燥或焙烧好的非支撑二氧化硅膜进行 FTIR、XRD 分析。

2.3 分析测试

以容器底部出现明显沉淀的时间对 MTES 改性二氧化硅溶胶的稳定性进行评价;XRD 分析采用日本理学公司生产的 Rigaku D/max2200pc 型 X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 射线,管电压 40kV ,管电流 40mA ,扫描速度 $4^\circ/\text{min}$;接触角测定采用上海中晨数字技术设备有限公司生产的 JC2000 静滴接触角/界面张力测量仪,每个样品二氧化硅膜在不同位置测量十个液滴,取平均值作为该液体在此膜上的接触角值;红外光谱分析采用美国 Thermo Electron 公司生产的 Nicolet 5700 型红外光谱(IR)分析仪, KBr 压片;AFM 测试采用美国 Digital Instruments 公司生产的 Nano Scope III a 型原子力显微镜;吸水率的计算公式为:

$$w = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$

式中 m_1 和 m_2 分别为二氧化硅膜吸水前和吸水后的质量。

3 结果和讨论

3.1 MTES/TEOS 对二氧化硅溶胶稳定性的影响

MTES 具有与 TEOS 相似的反应动力学,可在酸或碱的催化条件下与水发生水解反应^[15-17]。由于与 Si 相连的 $-\text{CH}_3$ 为斥电子基,它使整个分子的极性减小^[10], $-\text{CH}_3$ 的存在大大提高了二氧化硅颗粒的疏水性。MTES/TEOS 对二氧化硅溶胶体系稳定性的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出,随着 MTES/TEOS 的增大,二氧化硅溶胶的透明性降低,溶胶中产生沉淀的时间提前,溶胶的稳定性降低。当 $x \leq 1.0$ 时,溶胶透

表 1 MTES/TEOS对二氧化硅溶胶稳定性的影响

Table 1 Influence of MTES/TEOS on the stability of silica sol

x (MTES/TEOS)	Sol appearance	Deposition appearing time
0	Transparent	Not observed
0.30	Transparent	Not observed
0.50	Transparent	10d
0.80	Transparent	6d
1.00	Clear	3d
1.15	Opaque	Appearance after the sol was prepared
1.20	Opaque	In the process of reflux

明性、稳定性较好; 当 $x > 1.0$ 时, 溶胶稳定性较差, 甚至在回流过程中即产生沉淀. 溶胶样品中产生沉淀主要是因为 MTES 水解 - 缩聚反应形成的二氧化硅网络中的 $-\text{CH}_3$ 基团具有一定非极性, 而体系分散介质中的乙醇是一种两性溶剂, 同时具有极性基团 $-\text{OH}$ 和非极性基团 $-\text{C}_2\text{H}_5$. 另外, 分散介质中还含有少量极性溶剂 - 水. 根据相似相溶的原理, 该分散介质与一定极性或非极性的分散相具有一定的相溶性, 这种相溶性的大小与 EtOH/H₂O 摩尔比以及分散相的非极性大小有关, 提高 EtOH/H₂O 摩尔比可在一定程度上提高分散介质与非极性分散相的相溶性. 当体系中 EtOH/H₂O 摩尔比一定时, 随着 MTES/TEOS 摩尔比的增大, 二氧化硅颗粒上的 $-\text{CH}_3$ 基团数量增多, 二氧化硅颗粒的疏水性增强, 二氧化硅颗粒与分散介质间的相溶性变差, 这种差异发展到一定程度即导致具有非极性基团的二氧化硅颗粒互相聚集、长大, 然后从分散介质中沉淀出来, 从而使溶胶体系显示出一定的不稳定性. 另外, MTES 在酸性条件下水解时, 其水解 - 缩聚产物具有形成微晶的趋势, 当 MTES 浓度较低时, MTES 和 TEOS 的水解产物自缩聚和相互缩聚, 不会形成微晶, 当 MTES 浓度较高, 即 MTES/TEOS ≥ 1.2 时, 溶胶中产生微晶的趋势大大增强. 对 $x=0$ 、0.8、1.2 的二氧化硅膜进行 XRD 分析, 结果如图 1 所示.

从图 1 可知, $x=0$ 、0.8 的 MTES 改性二氧化硅膜的 XRD 曲线并不显示明显的特征衍射峰, 主峰位于 $2\theta=22.46^\circ$ 处, 为典型的二氧化硅非晶弥散峰, 说明这些二氧化硅颗粒为非晶体; 而 $x=1.2$ 的 MTES 改性二氧化硅膜的 XRD 曲线则出现了双峰, 最强线峰位于 $2\theta=8.16^\circ$ 处, 次强线峰位于 $2\theta=$

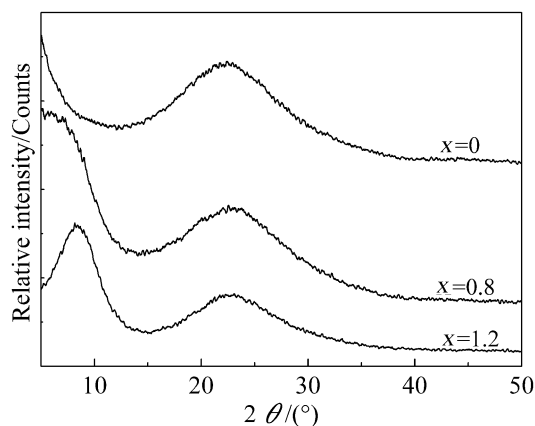


图 1 不同 MTES/TEOS 比二氧化硅膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the silica membranes with different MTES/TEOS molar ratios

23.08° , 从严格意义上说, 它仍是一种非晶体, 但与普通的非晶二氧化硅衍射峰不同, 已初步显示出一种晶体的趋势. 这样, 溶胶中微晶的形成起到了晶核的作用, 促进了颗粒的长大, 致使二氧化硅颗粒长大到从溶胶中沉淀下来的时间进一步加快, 故新制溶胶的透明性和稳定性均较差. 因此, 当体系中 EtOH/H₂O=7.6/7.2 时, 从溶胶的稳定性方面考虑, 制备憎水性二氧化硅膜的硅溶胶 MTES/TEOS 比应 ≤ 1.0 .

3.2 MTES/TEOS 对二氧化硅膜表面自由能的影响

Fowkes^[18] 认为, 固体的表面张力 γ_s 可以分解为色散力 γ_s^d 项和极性力 γ_s^p 项:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$$

粘附功可表示为:

$$W_a = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (1)$$

根据 Young 方程:

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \quad (2)$$

同时, 粘附功又可以用两相中各自的极性分量和色散分量来表示, 即:

$$W_a = 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{1/2} \quad (3)$$

根据 (1)、(2)、(3) 式, 有

$$\gamma_L (1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{1/2} \quad (4)$$

式中, γ_L 为液体表面能, γ_L^d 、 γ_L^p 为液体色散力和极性力项, γ_{SL} 为固 - 液的界面能. 只要根据两种已知的不同极性液体的表面张力及其分项, 以及

该液体在固体表面上的接触角 θ , 由式 (4) 即可计算出固体表面自由能^[19].

本实验中分别以蒸馏水- α -溴萘、蒸馏水-二碘甲烷作为测定二氧化硅膜表面能的组合液体, 蒸馏水、 α -溴萘以及二碘甲烷的 γ_L^P 、 γ_L^d 、 γ_L 值以及极性情况如表 2 所示.

不同 MTES/TEOS 二氧化硅膜表面与蒸馏水、 α -溴萘、二碘甲烷的接触角如表 3 所示.

根据蒸馏水- α -溴萘、蒸馏水-二碘甲烷测试液体组合计算出的不同 MTES/TEOS 二氧化硅膜表面自由能及其分项如表 4 所示, 以两种不同组合所得膜表面自由能及分量的平均值作为二氧化硅膜的表面自由能和分量.

由表 4 可知, 随着 MTES/TEOS 摩尔比的增大, 二氧化硅膜的表面自由能减小, 其色散力 γ_s^d 略有减小, 极性力分量 γ_s^P 显著减小, 说明材料表面亲水性降低, 润湿性减小.

3.3 二氧化硅膜的表面结构与表面润湿性的关系

固体表面润湿性与其最外层的特征官能团密切相关. 实验中对 $x=0$ 、0.3、0.5、0.8、1.0 的二氧化硅膜进行红外光谱分析, 结果如图 2 所示.

图 2 中, 443cm^{-1} 处出现的是 O-Si-O 振动峰, 775 、 1053cm^{-1} 附近出现的峰分别代表 Si-O-Si 的弯曲振动和伸缩振动, 1276cm^{-1} 附近出现的是 Si-CH₃ 特征振动峰, 1632cm^{-1} 附近出现的吸收

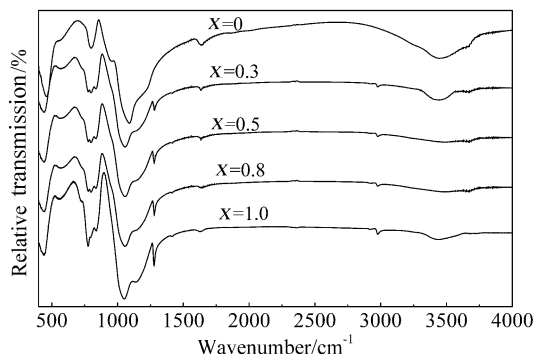


图 2 不同 MTES/TEOS 的 SiO₂ 膜的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of the silica membranes with different MTES/TEOS ratios

表 2 测试液体的表面能及分量(20°C)

Table 2 Surface energies and components of liquids for measuring contact angles at 20°C

Liquid	$\gamma_L^P / \times 10^{-5} \text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\gamma_L^d / \times 10^{-5} \text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\gamma_L / \times 10^{-5} \text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$	γ_L^P / γ_L^d	Polarity
Distillation water	51	21.8	72.8	2.36	Polar
α -bromonaphthalene	0	44.6	44.6	0	Nonpolar
Diiodomethane	2.3	48.5	50.8	0.05	Nonpolar

表 3 MTES/TEOS对二氧化硅膜表面与测试液接触角的影响

Table 3 Influence of MTES/TEOS on the contact angle of the silica membrane with measuring liquids

$x(\text{MTES/TEOS})$	Blank	0	0.3	0.5	0.8	1.0
Water contact angle/(°)	3.0	46.0	72.0	84.0	94.0	98.0
α -bromonaphthalene contact angle/(°)	6.5	33.6	40.5	43.0	46.8	48.4
Diiodomethane contact angle/(°)	8.5	38.0	46.8	51.2	55.1	57.1

表 4 MTES/TEOS对二氧化硅膜表面自由能及其分量的影响

Table 4 Influence of MTES/TEOS on the surface free energies and components of the silica membranes

$x(\text{MTES/TEOS})$	Water- α -bromonaphthalene			Water-diiodomethane surface			Average surface energy		
	surface energy/ $\times 10^{-5} \text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$			energy / $\times 10^{-5} \text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$			/ $\times 10^{-5} \text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$		
	γ_s^d	γ_s^P	γ_s	γ_s^d	γ_s^P	γ_s	γ_s^d	γ_s^P	γ_s
0	37.46	21.49	58.95	29.27	26.02	55.28	33.37	23.76	57.13
0.3	34.55	8.00	42.55	29.91	9.59	39.50	32.23	8.80	41.03
0.5	33.42	3.40	36.82	30.11	4.17	34.28	31.77	3.79	35.56
0.8	31.64	1.13	32.77	30.05	1.34	31.39	30.85	1.24	32.09
1.0	30.87	0.57	31.44	29.69	0.68	30.37	30.28	0.63	30.91

峰代表 Si-OH 的伸缩振动^[13,20]. 从图 2 可以看出, 随着 MTES/TEOS 摩尔比的增大, Si-OH 伸缩振动峰强度略有减小, 而 Si-CH_3 的特征吸收峰明显增强, 故表面自由能的极性力分量减小, 二氧化硅膜表面润湿性减小, 疏水性提高.

3.4 MTES/TEOS 对二氧化硅膜水汽稳定性的影响

表 5 列出了不同 MTES/TEOS 的二氧化硅膜在相对湿度为 70%~80% 的环境下陈化 60d 后的水接触角.

表 5 在潮湿环境中陈化 60d 后二氧化硅的水接触角

Table 5 Water contact angles of the silica membranes after aging 60d in humid condition

$x(\text{MTES/TEOS})$	0	0.3	0.5	0.8	1.0
Water contact angle after aging 60d/(°)	31	64	79	91	96

由表 3、表 5 可见, 在相对湿度为 70%~80% 的环境下陈化 60d 后改性和未改性的二氧化硅膜的接触角均减小, 未改性的二氧化硅膜的接触角变化较大, 而添加了 MTES 的二氧化硅膜的接触角则变化较小. 这是由于二氧化硅膜结构中 Si 原子表面连接的 $-\text{OH}$ 基对空气中的水分子有较强的吸附作用, 可使膜面的接触角减小, MTES 添加量越多, 二氧化硅网络中的 $-\text{CH}_3$ 量越多, $-\text{OH}$ 量越少, 二氧化硅膜吸附的水分子就越少, 二氧化硅膜的稳定性就越好.

将 $x=0$ 、0.5、0.8、1.0 的二氧化硅膜于室温下分别放置在装水的密闭容器中陈化, 样品的吸水增重情况如图 3 所示.

由图 3 可以看出, 二氧化硅膜样品的吸水率先随时间延长而增加, 3d 后基本都达到稳定, 吸水

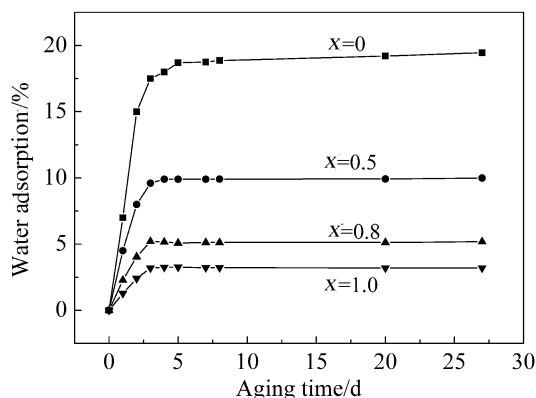


图 3 MTES/TEOS 比对二氧化硅膜吸水率的影响

Fig. 3 Effect of MTES/TEOS ratio on water adsorption of the silica membranes

率不再发生变化; 随着 MTES/TEOS 的增大, 二氧化硅膜的吸水率降低, $x=0$ 的二氧化硅膜样品的吸水率约为 19%, 而 $x=0.8$ 、1.0 的二氧化硅膜样品的吸水率则分别约为 5%、3%. 可见, 当 $\text{MTES/TEOS} \geq 0.8$ 时, 改性后的二氧化硅膜在相对潮湿环境下陈化时具有较好的稳定性. 根据 MTES 改性二氧化硅溶胶的稳定性和二氧化硅膜的润湿性及稳定性, 当体系中 $\text{EtOH/H}_2\text{O}=7.6/7.2$ 时, 制备疏水性二氧化硅膜的硅溶胶的 MTES/TEOS 宜为 0.8~1.0.

3.5 改性二氧化硅膜表面的 AFM 分析

实验中对 $\text{MTES/TEOS}=0.8$ 的 MTES 改性二氧化硅膜进行了 AFM 表面形貌测试, 图 4 为膜表面形貌的平面图和立体图.

从图 4 中可以看出, MTES 改性二氧化硅膜的 AFM 图中出现了明暗两种区域, 即亮的区域为样品的凸出部分, 暗的区域为试样的低凹部分, 从平面图可以直观地看到陶瓷支撑体上的二氧化硅薄膜连续. 从立体图中可以看出, 薄膜表面比较光滑、均匀平整.

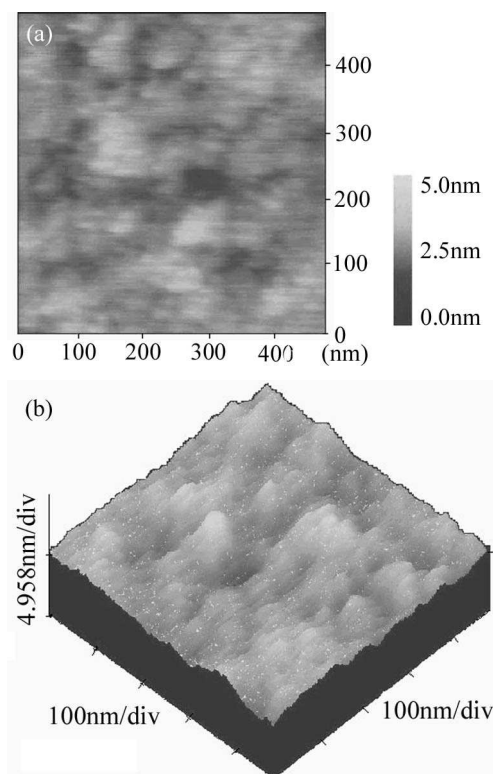


图 4 MTES/TEOS=0.8 的改性二氧化硅膜表面的 AFM 平面图 (a) 和立体图 (b)

Fig. 4 AFM plane image (a) and solid image (b) of silica membrane modified with MTES/TEOS=0.8

4 结论

以 MTES 替代部分 TEOS 为前驱物, 用溶胶-凝胶法制备了 MTES 改性二氧化硅溶胶和二氧化硅膜. 结果表明, 随 MTES/TEOS 摩尔比增大, 二氧化硅溶胶的稳定性降低, 二氧化硅膜的表面能显著减小, 表面润湿性降低, 主要是表面张力中极性力的贡献. FTIR 分析表明, 这是由于二氧化硅颗粒表面 $-\text{CH}_3$ 非极性基团增加所致; 在潮湿环境中陈化时, 二氧化硅膜接触角的变化及吸水率随 MTES/TEOS 摩尔比增大而减小, 疏水性二氧化硅膜的 MTES/TEOS 宜为 0.8~1.0; AFM 分析表明陶瓷支撑体上的二氧化硅薄膜连续, 膜表面较光滑、平整.

参考文献

- [1] Scherer G W. *J. Non-Crystalline Solids*, 1997, **215** (2-3): 155-168.
- [2] Wang X Z, Li W H, Zhu G S, *et al. Microporous and Mesoporous Mater.*, 2004, **71** (1-3): 87-97.
- [3] Huang L C, Richman E K, Kirsch B L, *et al. Microporous and Mesoporous Mater.*, 2006, **96** (1-3): 341-349.
- [4] Hegde N D, Venkateswara Rao A. *Applied Surface Sci.*, 2006, **253** (3): 1566-1572.
- [5] Prakash S S, Jeffrey Brinker C, Hurd A J. *J. Non-Crystalline Solids*, 1995, **190** (3): 264-275.
- [6] Shylesh S, Singh A P. *J. Catalysis*, 2006, **244** (1): 52-64.
- [7] Venkateswara Rao A, Kulkarni M M. *Mater. Chem. Phys.*, 2002, **77** (3): 819-825.
- [8] De Vos R M, Maier W F, Verweij H. *J. Membr. Sci.*, 1999, **158** (1-2): 277-288.
- [9] Štandeker S, Novak Z, Knez Ž. *J. Coll. Interf. Sci.*, 2007, **310** (2): 362-368.
- [10] Castricum H L, Mittelmeijer-Hazeleger M C, Sah A, *et al. Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, **88** (1-3): 63-71.
- [11] Venkateswara Rao A, Haranath D. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 1999, **30** (2-3): 267-273.
- [12] Venkateswara Rao A, Hegde N D, Shewale P M. *Applied Surface Sci.*, 2007, **253** (9): 4137-4141.
- [13] 韦奇, 李建林, 宋春林, 等 (WEI Qi, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (2): 417-423.
- [14] da Costa J C D, Lu G Q, Rudolph V. *Colloids and Surfaces A*, 2001, **179** (2-3): 243-251.
- [15] Nair B N, Elferink W J, Keizer K, *et al. Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, **178** (2): 565-570.
- [16] Liu R, Xu Y, Wu D, *et al. J. Non-crystalline Solids*, 2004, **343** (1-3): 61-70.
- [17] 陈志林. 陶瓷化复合木材复合方法与性能的基础性研究. 北京工业大学博士学位论文. 2003.
- [18] Fowkes F M. *Ind. Eng. Chem.*, 1964, **56** (2): 40-44.
- [19] Owens D K, Wendt R C. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1969, **13**: 1741-1745.
- [20] Zhang Z, Tanigami Y, Terai R, *et al. J. Non-crystalline Solids*, 1995, **189** (3): 212-217.