

微波等离子体处理对杉木表面性能的影响

杜官本 华毓坤 王 真

摘要 为了解微波等离子体处理对杉木表面性能的影响,使用接触角测定评估表面润湿性,使用扫描电子显微镜观测表面处理前后的差异。结果表明,杉木表面经微波等离子体处理后,接触角下降为零,即使处理条件十分微弱,处理效果仍然十分明显,这表明微波等离子体处理可显著提高木材表面的润湿性;微波等离子体处理使杉木表面形成粗化面,即表面明显有等离子体蚀刻过的痕迹并留下凹凸不平的坑洼,粗化面的形成可能是导致杉木表面接触角下降、润湿性显著提高的原因之一。

关键词 微波等离子体;润湿性;接触角;扫描电子显微镜

Surface Performance of Chinese Fir Wood Treated by Microwave Plasma

Du Guanben

(Southwest Forestry College, Kunming 650224)

Hua Yukun

(Nanjing Forestry University, Nanjing 210037)

Wang Zhen

(Yunnan University, Kunming 650091)

Abstract In order to elucidate surface performance of wood treated by microwave plasma, surface wettability of wood both untreated and treated by plasma were studied by measuring contact angles of liquid water and variance of the surface was observed with SEM. Results showed that the contact angle decreased to zero after treated by microwave plasma, even if the treated condition was very weak. This indicated that wood wettability increased strongly by plasma treatment. A coarser surface caused by ablating was observed under SEM after treated by plasma. The coarse surface could possibly increase the wettability of wood surface.

Keywords Microwave plasma; Wettability; Contact angle; SEM

1 前言

木材表面特征对胶合、涂饰和各种表面改性工艺极为重要,与木材加工和利用关系十分密切,尤其是木质复合材料的宏观和总体性能,如强度、韧性、耐久性等都与木材的表面特性密切相关。早在60年代,研究人员便发现木材表面性能,如润湿性的高低很大程度上决定了其胶合性能的优劣,而胶合性能的好坏直接决定木质复合材料的物理力学性能。研究表明,木材表面润湿性与木材胶合强度成正比,通过改善木材表面润湿性可显著提高其胶合性能,进而提高木质复合材料的物理力学性能^[1~7]。

木材是一种天然的高分子聚合物,其表面特征十

分复杂^[8]。木材又是一种不均匀的各向异性材料,不同的树种、同一树种的不同切面、早材与晚材、心材与边材之间其解剖分子的形态、比率、化学成分含量等各不相同,这些都会对木材的表面性能产生影响。

木材的表面特征通常包含木材表面形貌和木材表面化学组成,对胶合性能的影响通常体现为木材表面润湿性。木材的润湿性表征某些液体与木材接触时,在表面润湿、扩展及粘附的难易程度及效果。影响木材润湿性的因素很多,除液体因素外,涉及木材本体的因素包括:木材表面的化学组成、形貌、新鲜度、润湿部位等。

当木材表面化学组成一定时,表面形貌是实现木质材料胶合的最重要影响因素。因为木材与金属材料不同,是一种多孔性各向异性材料,在切削过程中,木材结构中的导管、管胞、木射线和树脂道等在表面上不断裸露出新的孔隙或新的切面,这些切面保留了

收稿日期 1998-06-12

本文作者分别为:西南林学院副教授、南京林业大学博士研究生,昆明 650224;南京林业大学教授 南京 210037;云南大学副教授,昆明 650091

原有切面的基本特点。表面形貌的变异还来源于早晚材、心边材的结构变异和密度变化,如早材细胞腔较大,结构疏松。而晚材相反。这些特定的表面形貌以及木材表面具有丰富的极性基团,导致胶粘剂在木材表面容易润湿和扩展,从而使木材成为所有被胶合材料中较为容易胶合的基材。

通过测定接触角来衡量木材润湿性进而预测其胶合性能^[9,10]和通过扫描电镜来观测木材表面形貌的方法已被广泛接受。本文报道微波等离子体处理过程中,木材表面接触角变化和扫描电镜所观测到的等离子体处理前后的表面形貌,旨在为确定微波等离

子体处理对木材表面性能的影响奠定基础。

2 试验方法

2.1 等离子体处理装置

自行设计安装的等离子体处理装置如图1所示。整个装置由微波源及立体传输线、中心开孔的谐振腔及石英介质管、真空系统三部分组成。其中石英介质管设计成多支端进样并横贯谐振腔用以激发等离子体兼作样品处理室用;工作气源由高压钢瓶提供,经由减压阀、针型阀导入真空系统。

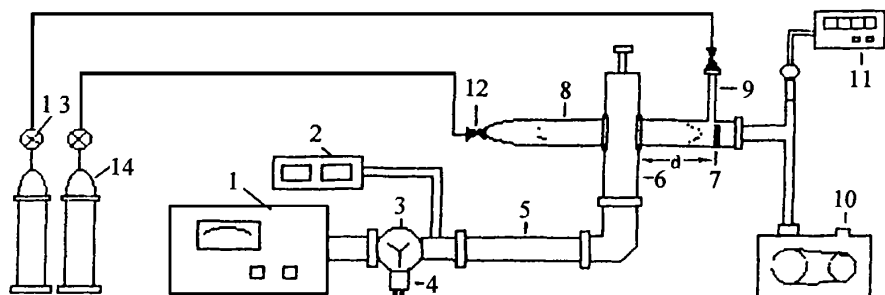


图1 微波等离子体处理装置示意图

Fig. 1 Device group of microwave plasma

1. 微波源(0~600W); 2. 功率检测计; 3. 环行器; 4. 水负载; 5. 矩形波导; 6. 谐振腔; 7. 样品;
8. 石英介质管; 9. 支端进样口; 10. 真空泵; 11. 真空计; 12. 针型阀; 13. 减压阀; 14. 高压钢瓶

2.2 扫描电子显微镜

仪器型号: CYCY1000B

样品经蒸金导电处理,导电胶粘台。加速电压15 kV。

2.3 接触角测定

用投影法测定木材表面对水的静态接触。实验装置自行装配,包括投影仪、样品座、放大镜和成像屏几部分组成,利用透镜成像原理,水滴(体积1微升,经微量注射器给液)充分放大后将其投影描绘在白纸上,然后测定接触角。实验装置如图2所示。

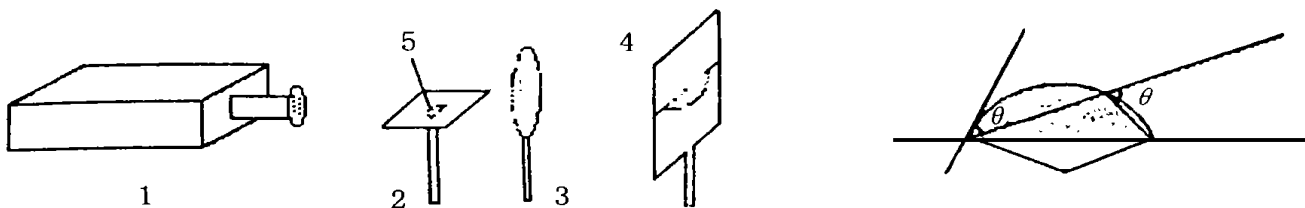


图2 接触角测量装置及接触角示意图

Fig. 2 Contact angle measurement apparatus

1. 投影仪; 2. 样品座; 3. 放大镜; 4. 成像屏; 5. 水滴

2.4 材料

试验用杉木(*Cunninghamia Lanceolata*)采自云南,切成22 mm×19 mm、厚30~100 μm薄片。试验用N₂、O₂均为99.5%以上纯净气体。

2.5 试验方法

杉木样品放入处理室距谐振腔壁一定距离处,待系统抽真空至10 Pa以下,旋开针型阀,导入工作气

体并使系统维持一定压力,然后在一定的微波输出功率下,激发低压气体产生等离子体对样品处理一定时间后取出,立即测定接触角或送电镜室观测表面形貌。

3 结果与讨论

3.1 润湿性与接触角

润湿表示固体对液体的亲和性。润湿的程度常用液体对固体表面的接触角表示。

在固体表面放一滴液体,它除受重力作用外,还受表面张力作用,当液滴在固、液、气三相界面张力下达到平衡时 Young 方程成立:

$$r_{s-g} = r_{s-l} + r_{l-g} \cos \theta \quad \dots\dots (1)$$

式中: r_{s-g} —固体对空气的表面张力;

r_{s-l} —液固界面表面张力;

r_{l-g} —液体对空气的表面张力;

θ —接触角。

固体对液体的浸润性可以用粘附功 W_a 来表示 (W_a 值越大,固体的润湿性越好)

$$W_a = r_{s-g} - r_{s-l} + r_{l-g} \quad \dots\dots (2)$$

合并两式可得粘附功与接触角的关系:

$$W_a = r_{l-g} (1 + \cos \theta)$$

上式表明,只要用已知表面张力的液体测出固体与它之间的接触角 θ ,便可反应该固体对这种液体的亲润能力(接触角越小,液体对固体的润湿越好)。常用的液体是水,其表面张力为 $r_{l-g} = 0.072 \text{ N/m}$ 。通常所说的固体表面的润湿性即它对水的亲合性。

3.2 真空处理对接触角的影响

杉木原始样品接触角测定结果见表 1,共测定 9 次,平均值为 46.6 度,表明杉木表面润湿性良好。由于等离子体处理在真空条件下进行,为确认真空条件对接触角的影响,样品经真空处理后再测定接触角,其结果一并列入表 1 中,处理条件为真空度 30~80 Pa,处理时间为 5 min。

试验结果表明,真空处理使木材表面的润湿性下降,接触角平均上升 11.8 度。导致这一现象发生的原因可能是在真空条件下,杉木内部抽提物迁移至表面而起疏水作用。此外还应考虑含水率的影响。

表 1 原始样品和真空处理样品接触角(°)

Tab. 1 Contact angle of wood surface both original and treated by vacuum(°)

试验编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均值
原始样品	44.5	45.0	47.5	48.5	46.5	49.5	46.0	44.0	47.5	46.6
真空处理样品	52.5	59.0	48.0	64.0	65.5	58.5	63.0	61.0	54.5	58.4

3.3 等离子体处理对接触角的影响

等离子体处理后杉木表面接触角变化见表 2。从表 2 可以看出,对微波工作条件、等离子体种类等对接触角的影响进行比较是不可能的,因为无论用何种等离子体照射,只需短短数秒钟便可使接触角下降至零,即水滴立即在杉木表面扩展而消失。表 2 中照

射时间为 10 s 以下,由于从等离子体的激发到稳定有一个过程,所以,测得的时间值并不准确。本研究以等离子体火焰产生为计时起点,因此,照射时间为 10 s 以下的处理过程往往意味着等离子体火焰并未稳定而处理过程已经结束。

表 2 等离子体处理后杉木表面接触角(°)

Tab. 2 Contact angle of wood surface treated by microwave plasma(°)

处理条件		接触角
N ₂	400 Pa/ 300 W/ 6 cm/ 60s	0
N ₂	400 Pa/ 300 W/ 6 cm/ 30s	0
N ₂	400 Pa/ 300 W/ 6 cm/ 10s	0
N ₂	400 Pa/ 300 W/ 6 cm/ 5s	0
N ₂	400 Pa/ 300 W/ 6 cm/ 2s	数秒钟内水滴消失
N ₂	1 000 Pa/ 200 W/ 10 cm/ 10s	0
N ₂	1 000 Pa/ 200 W/ 10 cm/ 5s	0
O ₂	1 000Pa/ 200 W/ 10 cm/ 5s	0
Air	1 000Pa/ 200 W/ 10 cm/ 5s	0
N ₂	1 000Pa/ 200 W/ 10 cm/ 2s	数秒钟内水滴消失

表 2 的结果表明,微波等离子体处理可异常显著地降低木材表面接触角,在通常条件下,这意味着木材表面润湿性显著提高,即使在系统压力为 1000 Pa、微波功率为 100 W、处理距离为 10 cm、处理时间为 2 s 的微弱的处理条件下也能取得显著改进,如此显著的处理效果在已发表的文献中尚未见报道。

3.4 微波等离子处理对木材表面形貌的影响

等离子体处理使固体表面润湿性增加是一个普遍存在的趋势,其原因可从两个方面解释,其一,经等离子体处理后,固体样品表面引入极性官能团从而提高了样品表面极性,其二,粗化面的形成,即固体材料表面明显有等离子体蚀刻过的痕迹并留下凹凸不平的坑洼。前者通常被认为是主要原因。

Wenzel 指出,Young 方程仅适用于平整的固体表面,对于粗糙的表面必需对其进行修正,他还导出了粗糙固体表面的接触角 θ_R 与光滑表面的接触角 θ 之间的关系式:

$$\cos \theta_R = R \cos \theta$$

式中 R 为粗糙度。

从上式不难看出,随着表面粗糙度的增加, θ_R 减小,即表面润湿能力提高。

为确认粗化面的存在,进一步分析微波等离子体对杉木表面形貌的影响,使用扫描电子显微镜观测木材表面,结果见图 3。

从图 3 可以看出,经微波等离子体处理的样品的确比未处理样品变得更为粗糙,表面明显有等离子体蚀刻痕迹并留下凹凸不平的坑洼,即在表面形成了等



a. 原始样品

b. N₂ 等离子体处理

c. 空气等离子体处理

d. O₂ 等离子体处理

图3 杉木表面扫描电子显微镜照片

Fig.3 SEM photos of Chinese fir wood surface

离子体处理所特有的粗化面,这种粗化面的形成使液体如水、水溶性胶粘剂等与木材表面的接触面积大为增加,通常情况下,这对提高胶合性能十分有利。

粗化面的形成原因与前文所报道的蚀刻作用密切相关,蚀刻作用及影响因素的结果表明,不同等离子体的蚀刻作用差别很大,图3显示的结果与前文的报道一致,经氧等离子体处理后的表面蚀刻明显较其它等离子体处理的表面蚀刻严重,而氮等离子体处理后的表面基本未发生变化。

4 结论

4.1 真空处理使杉木表面的润湿性下降,导致这一现象发生的原因可能是在真空条件下,杉木内部的抽提物迁移至表面而起疏水作用所致。

4.2 杉木表面经微波等离子体处理后,接触角下降为零,润湿性显著增加,即使处理条件十分微弱,处理效果仍然十分明显。

4.3 微波等离子体处理使杉木表面形成粗化面,即表面明显有等离子体蚀刻过的痕迹并留下凹凸不平的坑洼。

4.4 杉木表面经微波等离子体处理后接触角显著下降的原因有待明确,粗化面的形成可能是导致杉木表面接触角下降、润湿性显著提高的原因之一。

4.5 微波等离子体处理对杉木表面性能如胶合性能的影响有待进一步研究。

5 参考文献

- 1 Bodig J. Wettability Related to Gluabilities of Five Philippine Mahoganies. Forest Prod. J., 1962, 12(6): 265 ~ 275
- 2 Horik K, Mishiro A and Chiba Y. Adhesion of Tropical Hardwood in South-east Asia, especially Contact Angles and Ability of Adhesion. Bull. Exp. Forest Tokyo Univ. Agric. Technol. 1969, (8): 9 ~ 30
- 3 Gray V R. The Wettability of Wood. Forest Prod. J., 1962, 12(9): 452 ~ 461
- 4 Hse C Y. Wettability Southern Pine Veneer by Phenol Formaldehyde Wood Adhesives. Forest Prod. J., 1972, 22(1): 51 ~ 56
- 5 Jordan D L and Wellons J D. Wettability of *Dipterocarpus* Veneers. Wood Sci., 1977, 10(1): 22 ~ 27
- 6 Kalnins M A and Feist W C. Increase in Wettability of Wood with Weathering. Forest Prod. J., 1993, 43(2): 55 ~ 57
- 7 Walters E O. The Effect of Green Veneer Water Content, Dryer Schedules and Wettability on Gluing Results for Southern Pine Veneer. Forest Prod. J. 1971, 23(6): 46 ~ 53
- 8 成俊卿主编. 木材学. 中国林业出版社, 1985
- 9 Hora G. The Dynamic Contact Angle - A Characteristic to Predict the Lifetime of a Wood Topcoat. J. of Coatings Technology, 1994, 66 (832): 55 ~ 59
- 10 Boehme C and Hora G. Water Absorption and Contact Angle Measurement of Native European, North American and Tropical Wood Species to Predict Gluing Properties. Holzforschung 1996, 50: 269 ~ 276