

MWP 处理对云南松木材表面润湿性的影响

崔会旺^{1,2}, 杜官本¹

(1. 西南林学院, 云南 昆明 650224; 2. 南京林业大学, 江苏 南京 210037)

摘要:在输入电压 220V、灯丝电流 20 μ A、输出功率 40 μ A、反射功率 50 μ A、真空度 700 Pa 条件下采用微波等离子体(MWP)处理云南松木材表面,并通过测定处理前后其表面接触角变化研究样品位置和处理时间对云南松木材表面润湿性的影响,结果表明:云南松木材表面经 MWP 处理后,接触角大幅下降,润湿性显著增加,即使处理条件十分微弱,处理效果也很明显,这是因为 MWP 处理改变了云南松木材表面形貌和表面化学组成;样品位置为 120 mm、处理时间为 60~300 s 时处理效果最好,蒸馏水、二碘甲烷接触角降为 0°。

关键词:MWP; 云南松木材; 接触角

中图分类号:S781

文献标识码:A

文章编号:1001-7461(2008)04-0163-04

Influence of Surface Wettability on *Pinus yunnanensis* Wood Treated by Microwave Plasma

CUI Hui-wang^{1,2}, DU Guan-ben¹

(1. Southwest Forestry College, Kunming, Yunnan 650224, China; 2. Nanjing Forestry University, Nanjing, Jiangsu 210037, China)

Abstract:Surface wettability on *Pinus yunnanensis* wood treated by microwave plasma(MWP) in the input voltage 220 V, filament electric current 20 μ A, output power 40 μ A, reflect power 50 μ A and vacuum 700 Pa was studied. Results showed that surface contact angle on *P. yunnanensis* wood treated by MWP decreased remarkably, and surface wettability increased significantly, even when the treatment condition was very weak because surface feature and surface chemical composition of the wood were changed by MWP. Best results would be achieved when the surface contact angle of water and diiodomethane on the wood decreased to 0° specimen distance was 120 mm, and the treatment time was for 60~300 s.

Key words:MWP; *Pinus yunnanensis* wood; contact angle

微波等离子体(microwave plasma,简称 MWP)是用射频或电子回旋波来产生和加热等离子体的,其在材料制备和改性中的应用研究发展越来越快。木材是一种高分子材料,主要由木素、纤维素和半纤维素组成,MWP 处理能使木材表面产生大量的自由基或使木材表面活化,从而能进一步加成特定官能团,达到改善木材表面特性的目的。杜官本等^[1-10]采用 MWP 提高了杉木表面润湿性,改变了木材表面形貌和表面化学组成。Gene Q. Blanton 等^[11-13]采用低能氢离子辐射,提高了木材表面阻燃性和疏水性。黄河浪等^[14-15]采用氧等离子体改善了竹材胶合性能。

采用 MWP 处理云南松木材表面,在同一系统压力和微波功率条件下,研究了样品位置(即样品距谐振腔距离)和处理时间对云南松木材表面润湿性的影响。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

云南松(*Pinus yunnanensis*)木材,产自云南思茅,于市场购得,含水率 11%~12%,样品尺寸:25 mm×15 mm×6 mm。蒸馏水,化学实验用蒸馏水。丙三醇,化学纯,重庆川江化学试剂厂生产。二碘甲烷,化学纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司生

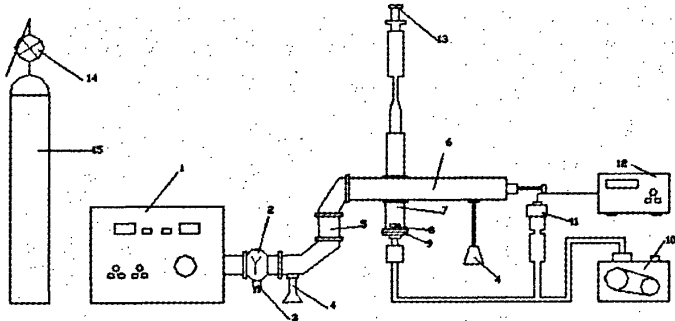
收稿日期:2007-09-30 修回日期:2007-11-11

基金项目:国家自然科学基金(39970596);云南省自然科学基金(1999C0060M)。

作者简介:崔会旺,男,博士生,研究方向:木材胶粘剂及木质复合材料;E-mail:chw19810229@163.com

产。
中晨数字技术设备有限公司),MWP 处理装置如下图所示。

JC2000A 静滴接触角/界面张力测量仪(上海



1. 微波发生器;2. 环形器;3. 水负载;4. 支架;5. 波导;6. 谐振腔;7. 石英反应腔;8. 样品;9. 进样端;10. 真空泵;11. 真空计探头;12. 真空计;13. 针形阀;14. 减压阀;15. 氮气瓶

图 1 MWP 处理装置示意图

Fig.1 Install of treatment by MWP

1.2 实验方法

MWP 设备预热 30 min,并抽真空至 700 Pa 左右,使 MWP 设备维持在一定的压力和微波输出功率。预热毕,放置木材样品,待系统抽真空至 700 Pa,激发低压空气产生等离子体,处理一定时间后取出,迅速用氮气作保护气体密封,而后测定蒸馏水、丙三醇、二碘甲烷在样品表面的接触角。

MWP 工艺参数:输入电压 220 V,灯丝电流 20 μ A,输出功率 40 μ A,反射功率 50 μ A,真空度 700 Pa;样品位置分别为距谐振腔 40、80、120 mm 处;处理时间分别为 0(即未处理样品)、5、15、30、60、90、

120、150、180、210、240、270、300、330、360、390、450 和 600 s。

2 结果与讨论

云南松木材表面润湿性由液体在其表面的接触角来表示,接触角越小,表面润湿性越高,接触角越大,表面润湿性越低。

采用 MWP 处理云南松木材表面,研究了样品位置和处理时间对其表面润湿性的影响,测得的接触角见表 1、表 2 和表 3。

表 1 样品位置 40 mm 时 MWP 处理时间对云南松木材表面接触角的影响

Table 1 Surface contact angle on *P. yunnanensis* wood influenced by MWP treatment time with a specimen distance of 40 mm

处理时间 /s	接触角/ $^{\circ}$			处理时间 /s	接触角/ $^{\circ}$		
	蒸馏水	丙三醇	二碘甲烷		蒸馏水	丙三醇	二碘甲烷
0	53.79	88	23.5	210	0	32	0
5	13.75	42	10.0	240	0	26.5	0
15	9.0	41.25	0	270	0	30.5	0
30	2.5	45.5	0	300	0	35.0	0
60	0	35	0	330	0	27.75	0
90	0	33	0	360	0	41.0	0
120	0	24	0	390	81.0	68.0	0
150	0	28	0	450	41.5	46.0	0
180	0	30	0				

注:以上数据为 6 组数据平均值。

由表 1 可看出,云南松木材样品距谐振腔 40 mm 时,经 MWP 处理,处理时间仅 5 s,即可使云南松木材表面接触角下降 52%~74%,这是因为在极短的时间内,MWP 能使云南松木材表面产生大量的自由基和活性官能团,增加云南松木材的表面活性,降低云南松木材的表面接触角。特别是蒸馏水和二碘甲烷测得的接触角,其下降更为明显,处理时间 60~360 s 时,蒸馏水测得的接触角降为 0°,15~

450 s 时,二碘甲烷测得的接触角降为 0°。即便是丙三醇,其接触角下降幅度也很大,在 120 s 时降为最低,为 24°,降幅高达 73%(120 s 时)。丙三醇测得的接触角在 120、240、330 s 达到了极低值,而在 120~240~330 s 之间,接触角虽有波动,但变化不大。这是因为随着实验进行,由于频繁的取出、放入试件,最初的真空度 700 Pa 很难保持稳定,60 s 后真空度开始持续而缓慢的下降,真空度的变化可能是

导致接触角波动的原因之一;另外,实验过程中,MWP 产生的紫色光焰时有闪烁,说明 MWP 状态不稳定,而 MWP 密度关系到处理效果,这也可能是造成接触角波动的原因。

处理时间 330 s 时,云南松木材样品表面颜色开始变黑,360 s 时,变黑程度加剧,这是因为 MWP 在云南松木材表面产生蚀刻和由于高温引起表面部分碳化所致,但不影响接触角下降。390 s 时,可明

显嗅到一种松香味道,同时在所处理的云南松木材样品表面可清晰的看到一层薄膜,这是因为在近距离处理条件下,MWP 产生的高温使云南松木材内部树脂析出,形成薄膜,致使接触角急剧上升。而在 450 s 时,松香味道较 390 s 时淡得多,且样品表面薄膜已不甚明显,这是因为 MWP 产生的高温使薄膜蒸发一部分,所以其接触角又回落了。

由表 2 可看出,云南松木材样品距谐振腔 80

表 2 样品位置 80 mm 时 MWP 处理时间对云南松木材表面接触角的影响

Table 2 Surface contact angle on *P. yunnanensis* wood influenced by MWP treatment time with a specimen distance of 80 mm

处理时间 /s	接触角/°			处理时间 /s	接触角/°		
	蒸馏水	丙三醇	二碘甲烷		蒸馏水	丙三醇	二碘甲烷
0	53.79	88	23.5	180	0	29	0
15	41.17	70.25	18.5	210	0	23.25	0
30	31	60.08	17	240	0	33	0
60	25.5	50.5	0	270	0	34.5	0
90	8	37.67	0	300	0	28.88	0
120	0	35.5	0	450	0	42.67	0
150	0	32.5	0				

注:以上数据为 6 组数据平均值。

mm 时,处理时间 30 s,MWP 处理使云南松木材表面接触角下降了 28%~42%,其下降幅度明显低于云南松木材样品距谐振腔 40 mm、处理时间 5 s 时的降幅。90 s 后,接触角持续下降,蒸馏水、二碘甲烷在云南松木材样品表面的接触角降为 0°,丙三醇在云南松木材样品表面的接触角在 210 s 处达到

最低值,为 23.25°,降幅为 74%,比云南松木材样品距谐振腔 40 mm 时达到最低值(120 s)晚了约 90 s 左右,这是因为随着反应距离(即样品距谐振腔距离)增大,MWP 蚀刻程度减弱,样品表面所吸收的 MWP 能量和粒子比近距离少,要达到良好处理效果的时间也相应增长。

表 3 样品位置 120 mm 时 MWP 处理时间对云南松木材表面接触角的影响

Table 3 Surface contact angle on *P. yunnanensis* wood influenced by MWP treatment time with a specimen distance of 120 mm

处理时间 /s	接触角/°			处理时间 /s	接触角/°		
	蒸馏水	丙三醇	二碘甲烷		蒸馏水	丙三醇	二碘甲烷
0	53.79	88.0	23.5	240	0	21.0	0
60	0	37.5	0	270	0	28.5	0
90	0	33.0	0	300	0	34.35	0
120	0	27.5	0	330	0	52.5	0
150	0	26.5	0	360	0	54.5	0
180	0	24.5	0	390	0	70.0	0
210	0	23.0	0	600	0	51.0	0

注:以上数据为 6 组数据平均值。

由表 3 可看出,云南松木材样品距谐振腔 120 mm 时,蒸馏水、二碘甲烷测得的接触角均降为 0°。60 s 时,丙三醇在云南松木材样品表面的接触角降幅为 57%,与云南松木材样品距谐振腔 40 mm、80 mm 比,其接触角最低值于 240 s 时达到,为 21°,降幅为 76%,欲在较短时间内得到相同的效果,反应距离越大,所需时间越长。

云南松木材表面经 MWP 处理后,接触角大幅下降,即使处理时间很短,处理效果仍很明显,而且具有规律性:最初时间内接触角大幅下降,并随着处理时间延长,接触角虽有波动,但总体呈下降趋势,直至降到最低值,又回升。60 s 内,云南松木材样品

距谐振腔 40 mm 时降幅为 60%~100%,云南松木材样品距谐振腔 80 mm 时降幅为 43%~100%,云南松木材样品距谐振腔 120 mm 时降幅为 57%~100%,这是因为 MWP 处理在极短的时间内即可使云南松木材表面产生大量的自由基和活性官能团,从而降低其表面接触角。

反应距离越大,接触角到达最低值的时间越长,这是因为在 MWP 处理云南松木材过程中,其反应腔中发生着能量消耗和粒子损耗。MWP 辐射时,如果反应距离过大,MWP 能量未到达样品表面业已消耗了一部分,而且在传播途中因粒子之间相互作用发生损耗。如要取得同样的处理效果,需在样

品表面积聚一定的能量和活性粒子,所以反应距离增大,处理时间需相应增长。但是,长时间的 MWP 处理易使云南松木材的松脂析出,在表面形成层薄膜,影响处理效果,正如表 1、2、3 所示,处理时间超过 300 s 时,接触角均有上升趋势,所以采用 MWP 处理云南松木材时,其处理时间不应超过 300 s。

MWP 处理能极大的降低云南松木材表面接触角,改善其润湿性,究其原因,应该有以下两点:(1) MWP 蚀刻作用改变了云南松木材样品的表面形貌。样品经 MWP 处理,其表面往往由于蚀刻作用形成粗化面^[3-4]。当液体浸润时,由于粗化面的存在,液体与样品表面的接触面积增大,接触角减小。反应距离越小,处理时间越长,蚀刻越严重,甚至会由于长时间暴露在高温下,样品内部树脂析出,形成薄膜,而且容易使样品表面碳化。(2) MWP 处理改变了云南松木材样品的表面化学组成。MWP 是将空气电离产生等离子体辐射样品表面,空气中的 N₂、O₂ 亦被电离成活性粒子,与样品表面 C、H 元素发生化学作用,样品表面 O/C 原子比增加,产生 C=O 双键,有大量含氧官能团或过氧化物生成,同时也有亲水性的-NH₂ 生成^[6-7]。

另外,MWP 处理云南松木材实验中,60~300 s 的处理时间是一致的,蒸馏水、丙三醇、二碘甲烷在此时间段内所得的平均接触角及其降幅由表 4 可看出,云南松木材样品距谐振腔 120 mm 时处理效果最好,其他依次是样品距谐振腔 40 mm、80 mm,蒸馏水、丙三醇、二碘甲烷测得的平均接触角最小,降幅最大。

表 4 MWP 处理云南松木材试件 60~300 s 表面平均接触角和降幅

Table 4 Average surface contact angle and decreasing rate of *P. yunnanensis* wood treated for 60~300 s by MWP

	样品位置/mm	蒸馏水	丙三醇	二碘甲烷
MWP 处理样品	40	0°/100%	30.44°/65%	0°/100%
	80	3.72°/93%	33.87°/62%	0°/100%
	120	0°/100%	28.43°/68%	0°/100%
未处理样品	53.79°	88°	23.5°	

3 结论

云南松木材表面经 MWP 处理后,接触角大幅下降,润湿性显著增加,即使处理条件十分微弱,处理效果也很明显。

MWP 在输入电压 220 V、灯丝电流 20 μ A、输

出功率 40 μ A、反射功率 50 μ A、真空度 700 Pa 条件下处理云南松木材,样品距谐振腔 120 mm、处理时间为 60~300 s 效果最好,蒸馏水、二碘甲烷接触角降为 0°。

参考文献:

[1] DU Guan-ben, HUA Yu-kun, WANG Zhen. Wood surface treatment with microwave plasma[J]. Wood Adhesives, 2000 (10), 361-366.

[2] 杜官本, 华毓坤, 王真. 木材表面微波等离子体处理[A]. 中国林学会木材工业分会论文集(17)[C]. 上海, 1999, 81-92.

[3] 杜官本, 华毓坤, 王真. 微波等离子体处理对杉木表面性能的影响[J]. 木材工业, 1998, 12(6), 17-20.

[4] 杜官本, 华毓坤, 王真. 微波等离子体环境下木材表面蚀刻[J]. 林业科学, 1999, 35(2), 95-99.

[5] 杜官本, 杨忠, 邱坚, 等. 微波等离子体活化木材表面的 ESR 分析[J]. 林业科技开发, 2002, 16(3), 28-31.

[6] 杜官本, 华毓坤, 崔永杰, 等. 微波等离子体处理木材表面光电能谱分析[J]. 林业科学, 1999, 35(5), 104-109.

[7] 杜官本, 杨忠, 邱坚. 微波等离子体处理西南桉木表面的 ESR 和 XPS 分析[J]. 林业科学, 2004, 40(2), 148-151.

[8] 杜官本, 杨忠, 黄林荣, 等. 微波等离子体处理木材表面接枝甲基丙烯酸甲酯的研究[J]. 林产化学与工业, 2003, 23(1), 25-29.

[9] 杨忠, 杜官本, 黄林荣, 等. 微波等离子体处理木材表面接枝甲基丙烯酸甲酯的 XPS 分析[J]. 林产化学与工业, 2003, 23(3), 28-32.

[10] 杨喜昆, 杜官本, 钱天才, 等. 木材表面改性的 XPS 分析[J]. 分析测试学报, 2003, 22(4), 5-8.

[11] Gene Q Blantocas, Philip Edward R Mateum, Ross William M. Orille, et al. Inhibited flammability and surface inactivation of wood irradiated by low energy hydrogen ion showers (LEHIS)[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2007, 259(2), 875-883.

[12] Gene Q Blantocas, Henry J Ramos, Motoi Wada. Surface modification of narra wood (*Pterocarpus indicus*) by ion shower treatment[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2006, 45(10B), 8498-8501.

[13] Henry J. Ramos, Jonathan Lee C. Monasterial, Gene Q. Blantocas. Effect of low energy ion beam irradiation on wet-tability of narra (*Pterocarpus indicus*) wood chips[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, Beam Interactions with Materials and Atoms, 2006, 242(1-2), 41-44.

[14] 黄河浪, 卢晓宁, 薛丽丹, 等. 用氧等离子体处理改善竹地板胶合性能[J]. 浙江林学院学报, 2006, 23(5), 486-490.

[15] 黄河浪, 薛丽丹, 卢晓宁, 等. 低温等离子体处理对竹片表面胶合性能的影响[J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2006, 30(6), 23-26.

MWP处理对云南松木材表面润湿性的影响

作者: [崔会旺](#), [杜官本](#)
作者单位: [崔会旺\(西南林学院, 云南, 昆明, 650224; 南京林业大学, 江苏, 南京, 210037\)](#), [杜官本\(西南林学院, 云南, 昆明, 650224\)](#)
刊名: [西北林学院学报](#) 
英文刊名: [JOURNAL OF NORTHWEST FORESTRY UNIVERSITY](#)
年, 卷(期): 2008, 23(4)
引用次数: 0次

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_xblxyxb200804039.aspx

下载时间: 2009年9月24日