

# 樟子松单板表面润湿性研究

张桂兰, 李光荣

(内蒙古农业大学, 内蒙古 呼和浩特 010018)

**摘要:**为了改善樟子松单板表面的润湿性,提高木塑复合材料的界面结合,以樟子松单板为研究对象,对其表面进行改性处理。采用接触角测定仪测定不同探测液在其表面的接触角,得知其表面润湿性,进而推导出其表面自由能。结果表明:偶联剂改性樟子松单板可以有效提高木材表面自由能,且随着偶联剂量的适当增加,木材表面的自由能增加,从而提高木材与塑料的界面结合性。

**关键词:**樟子松; 单板; 表面润湿性

中图分类号:S781.43      文献标识码:A      文章编号:1001-7461(2008)06-0166-04

The Surface Wettability of *Pinus sylvestris* var. *mongolica* Veneer

ZHANG Gui-lan, LI Guang-rong

(Inner Mongolia Agricultural University, Huhhot, Inner Mongolia 010018, China)

**Abstract:** In order to improve the surface wettability of *Pinus sylvestris* veneer and enhance the interface connection between wood and plastics, *Pinus sylvestris* veneer as research material were treated with coupling agent and the contact angle of the different probe liquid was determined by angle-meter, from which the surface wettability of wood was calculated and then the surface free energy deduced. The result showed that coupling agent could improve the wood surface free energy efficiently; further more the wood surface free energy would increase with amount of coupling agent increased appropriately, which in turn improved the quality of connection between wood and plastics surfaces.

**Key words:** *Pinus sylvestris* var. *mongolica*; veneer; surface wettability

润湿性是影响木材表面胶合性能的重要因子,它所表征的是液体与木材表面分子间紧密接触程度,是发生胶合的必要条件。

目前,国内外对木材润湿性的研究主要集中在3个方面<sup>[1-7]</sup>。一是木材的组织结构和物理形状特征,如木材早晚结构的不同、纤维的排列方向、表面的粗糙度对表面润湿性的影响;二是木材的表面化学和木材的表面处理方式不同引起表面化学成分、表面活性基团、抽提物含量及分布变化对表面润湿性能的影响;三是用不同的液体对木材表面进行润湿,对润湿性与胶合性的相关性进行研究。

木材和塑料复合体系的界面研究已成为该研究领域的重要内容之一。在木材与塑料界面的相容性研究方面,研究人员做了大量工作,使木塑复合材料

形成过程中熔融塑料有比固体表面自由能更低的表面自由能来改善木材与塑料的相容性<sup>[8]</sup>。

以樟子松单板为研究对象,对其进行改性处理,提高木材表面自由能,从而改善木材与塑料的界面相容性,增强其界面结合强度,拓宽胶合板的应用范围,有利于木塑复合材料的发展。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

樟子松单板 厚度 1.5 mm,由运筹木业提供。探测液 蒸馏水(化学纯,天津化学试剂三厂)、甲酰胺(分析纯,北京化学试剂公司)和甲醇(分析纯,天津化学试剂三厂)。表 1 为 3 种探测液体的表面张力  $\gamma_{LV}$ 、 $\gamma_{LV}^d$  和  $\gamma_{LV}^p$  值。

偶联剂 硅烷偶联剂 KH-560,北京申达精细

化工有限公司生产。

表 1 探测液表面张力

Table 1 The surface tension date of the probe liquids

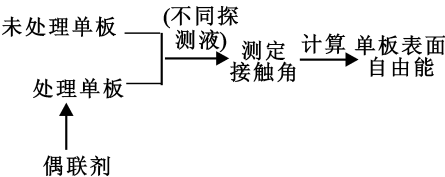
探测液种类	液体表面自由能 ( $\gamma_{LV}$ )/(mN·m <sup>-1</sup> )	液体表面张力非极性部分 ( $\gamma_{LV}^d$ )/(mN·m <sup>-1</sup> )	液体表面张力极性部分 ( $\gamma_{LV}^p$ )/(mN·m <sup>-1</sup> )	粘度( $\eta$ ) (mN·s·m <sup>-2</sup> )
水	72.8	21.8	51.0	1.002(20℃)
甲醇	22.5	22.5	0.0	0.544(25℃)
甲酰胺	57.9	34.4	23.5	3.343(25℃)

1.2 试验设备

主要试验设备是接触角测定仪(JYSP-180),该仪器主要用于测定液体对固体的接触角,北京金盛鑫检测仪器有限公司生产。

1.3 方法

1.3.1 试验路线



1.3.2 试验设计 采用全因子分析法进行试验。研究探测液种类和偶联剂的加量对单板润湿性的影响,考察指标为接触角和表面自由能。

当探测液为水时,在未处理板(即偶联剂加量为 0 的单板)的 3 组试件随机取 2 组,在每组试件(16 个)中再随机取 4 个试件,每个试件选取 5 个点进行测量,即未处理单板进行 40 次探测液为水的测定。同理,对处理单板试验,即偶联剂加量分别为 1.5% 和 3.0% 的处理试件做 40 次探测液为水的测定,然后取平均值,得到探测液为水时不同处理单板表面的接触角。探测液甲醇和甲酰胺的测定方法同上。

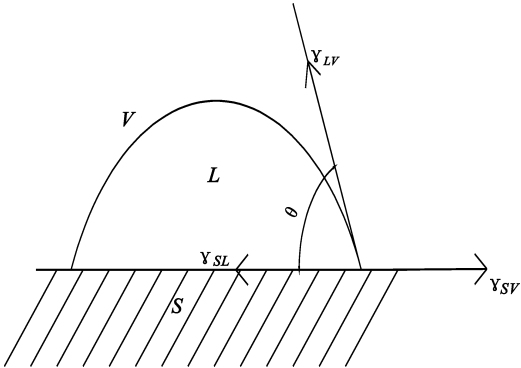
2 表面润湿性的表征方法及原理

2.1 Young 方程

Young 方程<sup>[9]</sup>反应了固体表面的自由能与接触角的关系。表面自由能主要是通过测定液体与木材表面的接触角进一步计算得到。在液体所接触的固体与气相的分界点处,做液滴表面的切线,此切线在液体一方与固体表面的夹角称为接触角( $\theta$ )(图 1)。

接触角可以定量描述液体在固体表面上的润湿程度。当 $\theta = 0^\circ$ 时,为完全润湿;当 $\theta$ 介于 $0^\circ$ 和 $90^\circ$ 时为润湿; $90^\circ$ 到 $180^\circ$ 之间,为不润湿;当 $\theta = 180^\circ$ 时,为完全不润湿<sup>[9]</sup>。

根据图 1 所示的三相体系,以此推导出平衡状态时接触角与三个相界面张力的定量关系,即 Young 氏方程。



S—固体,  $\gamma_{SL}$ —固/液表面表面张力  
L—液体,  $\gamma_{SV}$ —固/气表面表面张力  
V—气体,  $\gamma_{LV}$ —液/气表面表面张力

图 1 接触角示意图

Fig. 1 The sketch of contact angle

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$
(1)

而表面自由能又分成极性和非极性 2 个部分,即:

$$\gamma = \gamma_d + \gamma_p$$
(2)

式中:  $\gamma_d$  为固体表面自由能的非极性部分 (mJ·m<sup>-2</sup>);  $\gamma_p$  为固体表面自由能的极性部分 (mJ·m<sup>-2</sup>);

又由 Owens-Wendt-kaelble 法<sup>[21]</sup>可知,固液界面自由能( $\gamma_{SL}$ )可以表示为极性分量与非极性分量几何平均的函数:

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2[(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} + (\gamma_s^p \gamma_L^p)^{1/2}]$$
(3)

式中:  $\gamma_s$  为固体表面的表面张力;  $\gamma_L$  为液体表面的表面张力;  $\gamma_s^d$  为固体表面张力非极性部分;  $\gamma_s^p$  为固体表面张力极性部分;  $\gamma_L^d$  为液体表面张力非极性部分;  $\gamma_L^p$  为液体表面张力极性部分;  $\gamma_{LV}$  为液/气表面自由能,接近于液体表面自由能( $\gamma_L$ );  $\gamma_{SV}$  为固/气表面自由能,接近于固体表面自由能( $\gamma_s$ )。

由(1)、(3)式可得:

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

将(4)式重新整理得:

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) / [2 \times (\gamma_L^d)^{1/2}] = (\gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_s^p \gamma_L^p / \gamma_L^d)^{1/2}$$
(5)

(5)式中只有 2 个未知数,只要找到 2 个已知  $\gamma_L^d$  和  $\gamma_L^p$  探测液体,测其在固体表面上的接触角,分别把液体的表面自由能和接触角的数值代入上(5)

式,可得到 2 个独立方程,解此方程即可得木材的  $\gamma_s^d$  和  $\gamma_s^p$ ,以及木材表面自由能( $\gamma_s$ )。

2.2 固体表面自由能

固体表面的原子和分子与液体表面一样,受到的力是不平衡的,这就使得固体表面具有表面自由能,简称表面能。固体的表面能也是产生 1 cm<sup>2</sup> 新表面需消耗的等温可逆功。

采用蒸馏水、甲醇、甲酰胺 3 种探测液,探讨其对木材表面的润湿,并测定它们与木材表面接触角,然后用  $\gamma_L(1 + \cos\theta)/[2 \times (\gamma_L^d)^{1/2}]$  对  $(\gamma_L^p/\gamma_L^d)^{1/2}$  做图,得到一条直线,直线的斜率为木材表面自由能极性部分的开方( $\gamma_s^p$ )<sup>1/2</sup>,直线的截距为木材表面自由能非极性部分的开方( $\gamma_s^d$ )<sup>1/2</sup>,这样便得出木材表面自由能( $\gamma_s$ )<sup>[9-11]</sup>。

3 结果与分析

3.1 不同探测液对樟子松单板表面接触角的影响

由表 2 知,当探测液分别为水和甲酰胺时,偶联剂的加入可减小单板表面的接触角;且随着偶联剂量的增加,接触角逐渐减小。表明偶联剂可有效提高单板表面润湿性。探测液为甲醇时,接触角始终为 0,即甲醇在单板表面是完全润湿的。

表 2 不同探测液在单板表面接触角

Table 2 The contact angle of different probe liquids			
偶联剂加量 /%	接触角(水) / (°)	接触角(甲醇) / (°)	接触角(甲酰胺) / (°)
0	69.76	0	23.98
1.5	65.77	0	20.06
3.0	59.73	0	15.26

3.2 樟子松单板表面自由能

由表 1、表 2 可得不同探测液、不同接触角所对应的  $\gamma_L(1 + \cos\theta)/[2 \times (\gamma_L^d)^{1/2}]$  值及  $(\gamma_L^p/\gamma_L^d)^{1/2}$  值,在二维坐标轴上可得到 3 个点,形成一条趋势线,该直线的斜率的平方为木材表面自由能的极性部分,截距的平方为木材表面的非极性部分。图 2、图 3、图 4 为探测液与不同处理单板表面自由能的关系。

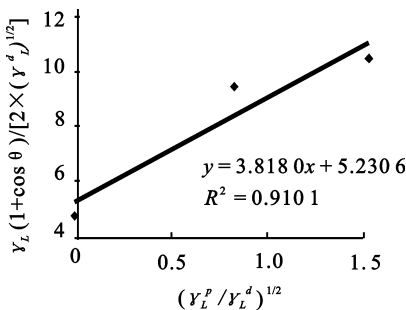


图 2 探测液体与未处理单板表面自由能的关系

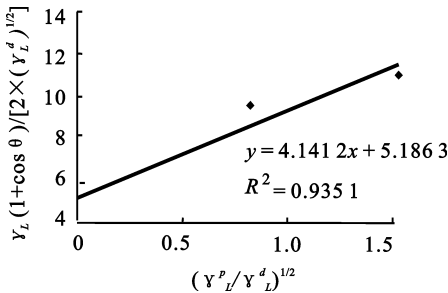


图 3 探测液体与单板表面自由能的关系  
(偶联剂加量为 1.5%)

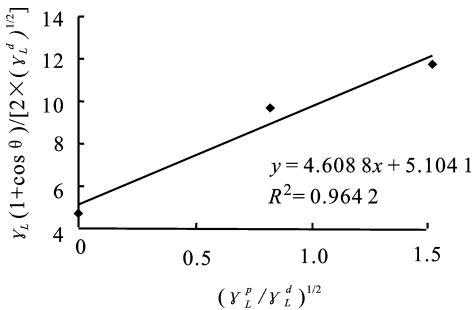


图 4 探测液体与单板表面自由能的关系  
(偶联剂加量为 3.0%)

Fig. 3 The relationship between the probe liquid's surface tension and surface energy of veneer (coupling agent added 1.5%)

Fig. 4 The relationship between the probe liquid's surface tension and surface energy of veneer (coupling agent added 3.0%)

图 5、图 6、图 7 表明了偶联剂加量对单板表面自由能的影响,即偶联剂的加入可以有效地提高木材表面自由能。随着偶联剂量的增加,表面自由能以及表面自由能极性部分有不同程度的增加,且表面自由能的极性部分增幅最大。而表面自由能非极性部分之相反,随着偶联剂量的增加,表面自由能非极性部分降低。由图 5、图 6、图 7 可知,偶联剂加量为 3.0% 的单板表面自由能极性部分最高,而未处理单板表面自由能非极性部分最高,单板总表面自由能是偶联剂加量为 3.0% 时最高,可达 47.29 mN · m<sup>-1</sup>。

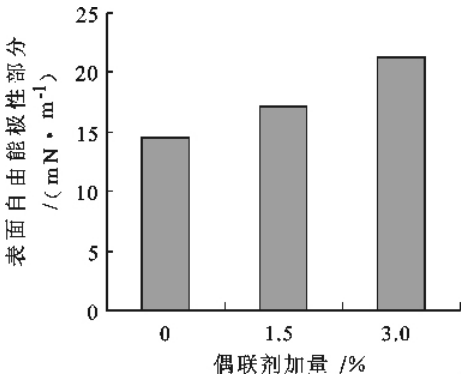


图 5 偶联剂加量与表面自由能极性部分的关系

Fig. 5 The relationship between the addition of coupling agent and polarity section of surface energy

Fig. 2 The relationship between the probe liquid's surface tension and untreated veneer's surface energy

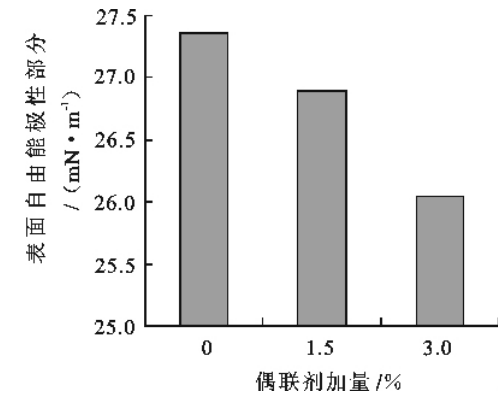


图 6 偶联剂加量与表面自由能非极性部分的关系

Fig. 6 The relationship between the addition of coupling agent and nonpolarity section of surface energy

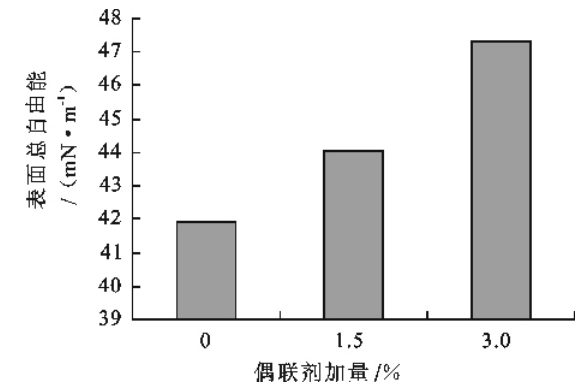


图 7 偶联剂加量与表面总自由能的关系

Fig. 7 The relationship between the addition of coupling agent and surface energy

4 结 论

当探测液分别为水、甲酰胺时,偶联剂的加入可减小单板表面的接触角;且随着偶联剂量的增加,接触角逐渐减小。这表明,偶联剂可有效提高单板表

面润湿性。

探测液为甲醇时接触角始终为 0,即甲醇在单板表面是完全润湿的。

偶联剂加入可以明显提高单板表面自由能,而且随着偶联剂量的增加,单板表面总自由能也随之增加,其中单板表面自由能在偶联剂加量为 3.0% 时可达 47.29 mN · m<sup>-1</sup>。

参考文献:

[1] GRAY V R. Thewettability of wood[J]. For. Prod. J,1962,12 (9):452-461.

[2] WENZEL R N. Resistence of solids urface to wet-ting by wa-ter[J]. Ind. Eng. Chem,1936,28:988-994.

[3] HSE C Y. Wettability of southernpine veneer by phenol form- aldehyde wood adhesives[J]. For. Prod. J, 1972, 12 (9): 452- 461.

[4] HERZEG A. Wettability of wood[J]. For Prod J, 1965, 12 (9):492-461.

[5] CHEN C. Effect of extrectiver emovalonad hesionand wettabili- ty of some tropical woods[J]. For Prod J,1970,20(1):36-40.

[6] HODGSON K T. Dynamicwettability properties of single wood pulp fiber sand their relationship ptoab-sorbency [J]. Wood Fi- ber Science,1988,20:3-17.

[7] 江泽慧,于文吉,余养伦. 竹材表面润湿性研究[J]. 竹子研究汇 刊,2005,11(4):31-38.

[8] 胥 . 木材表面改性对木塑复合材料性能的影响[D]. 北京:中 国林业科学研究院,2002;5-11.

[9] 顾惕人,朱步瑶. 表面化学[M]. 北京:科学出版社,1999:1-5, 371-377.

[10] 王正. 木塑复合材料界面特性及其影响因子的研究[D]. 北 京:中国林业科学研究院,2001:61-64.

[11] 常亮. 纳米二氧化硅改性木塑复合胶合板工艺及性能研究 [D]. 北京:中国林业科学研究院,2005:36-38.