

低温等离子体处理对竹片表面胶合性能的影响

黄河浪, 薛丽丹, 卢晓宁, 董丽君

(南京林业大学木材工业学院, 江苏 南京 210027)

摘要:利用低温等离子体处理带有竹青、竹黄的竹片表面,研究了低温等离子体处理的时间、处理距离和处理功率对竹片表面处理效果的影响。结果表明:处理距离对竹片的表面性能影响显著,处理时间和处理功率其次。优化的工艺参数为:处理时间5 s,处理距离10 mm,处理功率650 W。在此工艺条件下,竹青面的胶合剪切强度提高143.9%,变异系数下降11.9%;竹黄面的胶合剪切强度提高45.8%,变异系数下降了6.5%。

关键词:低温等离子体;竹材;表面润湿性;胶合性能;工艺参数

中图分类号:S781

文献标识码:A

文章编号:1000-2006(2006)06-0023-04

Effects of Low Temperature Plasma Treating on Bonding Strength of Bamboo Strip Surface

HUANG He-lang, XUE Li-dan, LU Xiao-ning, DONG Li-jun

(College of Wood Science and Technology Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: The treatment of low temperature plasma to the surface of bamboo strips with or without hypodermis can improve the surface wettability and bonding strength of bamboo strips. In this research, treating time, treating distance and treating electrical power of low temperature plasma are investigated. The results show that the treating distance is the strongest affecting factor, followed by treating time and treating electrical power. The optimum technological parameters are as follows: treating time is 5 s, treating distance is 10 mm, treating electrical power is 650 W. Under this treatment condition, bonding shearing strength of the bamboo strips with hypodermis increased by 143.9% with its key coefficient variance (CV) decreasing by 11.9%. Bonding shearing strength of the bamboo strips without hypodermis increased by 45.8% while its key coefficient variance (CV) decreasing by 6.5%.

Key words: Low temperature plasma; Bamboo; Surface wettability; Bonding strength; Technological parameter

竹材具有强度高、韧性大、刚性好、易加工等特点,是很好的工程结构和装饰材料。但是由于竹材在壁厚方向上,外层的竹青组织致密,质地坚硬,表面光滑,附有一层蜡质,因此对水和胶黏剂润湿性差;内层的竹黄组织疏松,质地脆弱,对水和胶黏剂的润湿性也差^[1]。因此,竹青和竹黄不易涂胶和涂饰的缺点,给竹材的后续工业化加工利用带来了产品质量不稳定、竹材利用率低、生产成本高等众多不利因素。

木材作为一种高分子材料,利用低温等离子体处理能有效地活化其表面,产生大量自由基和一定的蚀刻作用,减小材料与胶黏剂的接触角,从而改善润湿性和胶合性能。杜官本等对低温等离子体处理的木材表面展开了较系统的研究^[2-6]。P. Rehn等采用等离子体处理得到憎水性和亲水性的木材表面^[7]。M. Bente等采用特殊的气体(如硅/氮),对云杉经等离子体进行防水处理^[8]。

为了提高竹片表面的润湿性,笔者探讨了利用低温等离子体处理竹片表面的工艺参数。研究了不同的处理时间、处理距离(低温等离子体处理机喷头距竹材表面的垂直距离)和处理功率对竹片表面性能的影响。

1 材料与方 法

1.1 试材

试验选用带有竹青和竹黄的竹片。竹片表面带有竹青和竹黄量约占其表面积的60%~80%;竹片规格尺寸为450 mm×17 mm×5.5 mm;含水率为6%~8%。

脲醛树脂胶黏剂:固含量48.2%,黏度0.15 Pa·s(20℃);固化剂(NH₄CL)添加量0.5%~1%。

1.2 试验工艺路线

试验采用的工艺路线如下:



1.3 低温等离子体处理

低温等离子体处理用喷射式大气低温等离子体表面处理机对竹片表面进行处理。正交试验的处理因素和水平的选取见表1。带竹黄的竹片用低温等离子处理其竹黄面,带竹青的竹片用低温等离子处理其竹青面。

1.4 涂胶和热压

将竹片刷涂胶黏剂,涂胶量为150 g/m²

(单面涂胶量),竹片侧面不涂胶。热压采用热进—热出工艺。热压工艺参数为:单位压力2.5 MPa,温度125℃,时间参数1 min/mm。

1.5 接触角及胶合性能测试

用静滴接触角测定仪对竹片表面进行接触角测试,观察表面处理后接触角的变化规律。胶合剪切强度测试按GB/T 17657—2003中的规定进行。首先测量试件的胶合面积,然后将试件放入(63±3)℃的水浴锅中水煮3 h,再放入(63±3)℃的干燥箱中干燥3~4 h,取出后在万能力学试验机上进行剪切强度测试。

2 结果与分析

2.1 低温等离子体处理对接触角的影响

低温等离子体处理对竹片表面接触角的影响见表2。

表2 低温等离子体处理对竹片表面接触角和胶合剪切强度的影响

Table 2 Effects of low temperature plasma on contacting angle and bonding shearing strength

处理工艺参数 (时间、距离、功率) Treating technological parameter (time, distance, power)	竹青接触角 Contacting angle of bamboo green skin/(°)	竹黄接触角 Contacting angle of bamboo yellow endothecium/(°)	竹青胶合剪切强度 Bonding shearing strength of bamboo green skin/ MPa	竹黄胶合剪切强度 Bonding shearing strength of bamboo yellow endothecium/ MPa
15 s, 10 mm, 650 W	62.50	22.33	4.75	10.97
15 s, 25 mm, 800 W	68.00	21.77	4.29	11.25
15 s, 40 mm, 950 W	66.92	36.40	4.33	10.83
10 s, 10 mm, 800 W	40.17	19.23	5.61	11.08
10 s, 25 mm, 950 W	58.33	21.85	4.71	10.41
10 s, 40 mm, 650 W	96.00	58.17	4.65	10.35
5 s, 10 mm, 950 W	49.25	25.42	6.16	9.54
5 s, 25 mm, 650 W	87.31	49.81	5.21	10.67
5 s, 40 mm, 800 W	83.69	46.79	5.02	10.25
未处理	97.52	55.21	3.50	7.41

从表2可以看出,处理距离对竹青和竹黄的接触角影响显著,接触角随着处理距离的增加而变大;处理时间对竹黄接触角也有较显著的影响,但是对竹青接触角的影响较小,接触角随着处理时间的增长

而变小;而处理功率对竹青和竹黄的接触角无显著影响。

润湿性是影响竹片表面胶合特性的重要因子。材料表面的润湿性所表征的是液体胶黏剂与固体表面之间的分子间的紧密接触程度,是持久胶合的必要条件。接触角越小,液体对固体的润湿性越好^[9]。表2的结果表明,低温等离子体处理可有效地降低竹片表面接触角,这意味着竹片表面润湿性的提高。

2.2 低温等离子体处理对胶合剪切强度的影响

低温等离子体处理对胶合剪切强度的影响见表2。表2表明:竹黄面的胶合剪切强度在所有处理条件下都有显著的提高。竹片的竹青面和竹黄面经低温等离子体处理后,对其胶合剪切强度的变化进行方差分析,结果见表3。

从表3可以看出:处理时间和处理距离对竹青面的胶合剪切强度影响显著,处理功率对胶合剪切强度无显著影响;处理时间对竹黄面的胶合剪切强度有一定影响,处理距离和功率对竹黄面的胶合剪切强度均无显著影响。

2.2.1 处理时间

竹青面的胶合剪切强度随着处理时间的增加而缓慢下降;竹黄面的胶合剪切强度随着处理时间的增加而呈缓慢上升趋势(表2)。

低温等离子体改性材料表面具有作用时间短、效率高的优点。这意味着,材料表面经过短时间的处理,其性能就能得到显著的改善。蚀刻是更大程度上的等离子体作用,往往将材料表面弱边界大片除去,使材料表面产生起伏,变粗糙,并有键的断裂,形成自由基。蚀刻对提高黏附性、吸湿性等均有明显作用^[10]。而当处理时间过长时,低温等离子体存在处理过度的问题。这可能是由于处理时间过长,低温等离子体产生的蚀刻作用太严重,会使材料的基体受到损伤。竹青和竹黄的化学成分、结构、组织、质地不同,呈现的表面特征也有很大的区别,因此对低温等离子体处理时间的要求也不同。和未处理的竹片比较,当处理时间为5s时,竹青和竹黄都能获得较好的胶合性能。

2.2.2 处理距离

竹青面的胶合剪切强度随着处理距离的增大而下降;竹黄面的剪切强度随着处理距离的增大先上升后下降,变化缓慢(表2)。

低温等离子体处理的材料表面蚀刻现象发生的原因包括物理溅射和化学蚀刻。化学蚀刻的原因在于:低温等离子体中的活性粒子能量(一般为10 eV左右)与一些典型化学键如C—H(43 eV)、C—C(34 eV)、C—O(34 eV)、O—H(44 eV)等的键能处于同一能量水平,这些化学键正是木材和竹材化学键的基本类型。这一能量水平的接近使得暴露于低温等离子体中的木材和竹材的化学键容易被打断,或形成小分子脱离竹材基体而导致蚀刻,或形成新的化学键而导致交联,或形成游离基^[11]。等离子体的能量水平不同,对材料表面的处理效果不同。梁红军等在研究中指出:通过调节等离子体参数、反应器设计、处理膜位置等可有效改变等离子体中原子—自由基相对含量及轰击表面的离子能量,从而调节蚀刻—沉积反应的相对强度^[12]。试验中使用的是喷射式低温等离子处理机,其等离子区的等离子体在喷头内气流的吹动下呈幕帘状。因此,等离子体气流中的等离子体分布明显是不均匀的,距离喷头近的气流等离子体浓度高、密度大、能量高;而距离喷头远的气流等离子体浓度低、密度小、能量相对低。因此,低温等离子体气流在离喷头距离不同的位置,其能量水平不同,对竹材表面的处理效果不同。试验结果表明:当处理距离为10 mm时,竹青面和竹黄面都能获得较为理想的胶合性能。

2.2.3 处理功率

竹青面的胶合剪切强度随着处理功率的增大而缓慢上升,影响不显著;竹黄面的胶合剪切强度随着处理功率的增大先缓慢上升后下降(表2)。

张波等在利用射频等离子体改性PTFE表面的研究表明:功率的增大反而不利于表面亲水性的改善^[13]。这是由于在大功率下,等离子体中的高能粒子明显增多,加强了对材料表面的撞击,会使表面的一

表3 胶合剪切强度方差分析

Table 3 The variance analysis to bonding shearing strength

竹片表面 Bamboo surface	方差来源 Variance source	平方和 Square sum	均方 Square average	F值 F Value
竹 青	A	1.52	0.76	16.89*
	B	1.30	0.65	14.44*
	C	0.06	0.03	0.67
	误差	0.09	0.045	
竹 黄	A	1.12	0.56	3.11*
	B	0.15	0.075	0.42
	C	0.56	0.28	1.56
	误差	0.36	0.18	

注:自由度为2,*为差异显著。

些活性基团失去活性从而减少了极性基团的引入。同时,处理功率对蚀刻也有显著的影响。功率越大,等离子体蚀刻越严重。当蚀刻损害到基体时,材料的表面性能反而会下降。因此,低温等离子体处理功率对表面改性具有深刻的影响。此次试验中,低温等离子体处理功率对竹青面和竹黄面胶合性能的影响不明显,可能是由于选择的功率范围较小而产生的等离子体能量变化不大。

2.3 优化的工艺参数

根据以上分析,综合考虑产品质量和生产成本及生产效率,确定竹片低温等离子处理的优化工艺参数为:处理时间 5 s,处理距离 10 mm,功率 650 W。验证试验结果见表 4。

表 4 表明:优化的低温等离子体处理工艺使得带有竹青面和竹黄面的竹片的胶合性能有大幅度的提高,同时产品质量更趋稳定。

表 4 胶合剪切强度的验证

Table 4 Demonstrating of bonding shearing strength

样 品 Sample	胶合剪切强度 Bonding shearing strength/MPa	强度提高率 Strength increasing rate%	变异系数 Coefficient variance%
未处理的竹青面	3.19		38.0
处理后竹青面	7.78	143.9	26.1
未处理的竹黄面	7.56		18.8
处理后竹黄面	11.02	45.8	12.3

3 结 论

(1)带有竹青面和竹黄面的竹片经低温等离子体处理后,表面活性增加,即表面润湿性能显著提高,胶合性能较未处理竹片显著提高。

(2)低温等离子体的处理时间、处理距离、处理功率对竹片胶合性能影响的显著程度依次为:处理距离,处理时间,处理功率。

(3)综合考虑影响因素的显著性和生产成本及生产效率,得出低温等离子体处理优化工艺参数为:处理时间 5 s,处理距离 10 mm,处理功率 650 W。在此工艺条件下,竹青面的胶合剪切强度提高了 143.9%,变异系数下降了 11.9%;竹黄面的胶合剪切强度提高了 45.8%,变异系数下降了 6.5%。

低温等离子体处理对竹黄面和竹青面表面性能的影响效果,以及竹片表面随着低温等离子体处理时间的增长存在的处理过度问题还有待进一步深入研究。

[参 考 文 献]

- [1] 张齐生. 中国竹材工业化利用[M]. 北京:中国林业出版社,1995.
- [2] 杜官本,华毓坤,崔永杰,等. 微波等离子体处理木材表面光电子能谱分析[J]. 林业科学,1999,35(5):104-109.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Rehn P, Viöl W. Dielectric barrier discharge treatments at atmospheric pressure for wood surface modification[J]. Holz als Roh-und Werkstoff,2003(61):145-150.
- [8] Bente M, Avramidis G, Förster S, et al. Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure for creating water repellent characteristics[J]. Holz Roh Werkst,2004(62):157-163.
- [9] 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.
- [10] 梅云霞,唐晓亮. 低温等离子体及其在材料表面改性中的应用[J]. 现代物理知识,2006,16(3):40-43.
- [11] 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.
- [12] 梁红军,侯晓淮. 用低温等离子体处理方法改性高分子材料表面[J]. 化学通报,1996(6):1-8.
- [13] 张 波,邵汉良. 射频等离子体对 PTFE 的表面改性[J]. 现代塑料加工应用,2005,17(4):31-34.

(责任编辑 李燕文)