

不同胶粘剂在毛竹和杉木表面的润湿性

王 戈¹, 揭二龙², 郭起荣^{1,2}, 黄红兰²

(1. 国际竹藤网络中心, 北京 100102, 2. 江西农业大学, 江西 南昌 330045)

[摘 要] 通过渗透扩散系数来评价胶粘剂在试材表面的湿润性能, 研究酚醛树脂胶(PF)、聚异氰酸酯胶(PMDI)、双组分聚异氰酸酯乳液型胶粘剂(EPI)和脲醛树脂胶(UF)4种胶粘剂分别在毛竹和杉木表面的接触角及渗透扩散速率变化规律。结果表明, 4种胶粘剂在毛竹表面的润湿性均小于杉木, 在毛竹竹青上的润湿性小于竹黄; 对于同一毛竹或杉木表面, PMDI 胶的润湿性最好, 而 EPI 胶较差, PF、UF 介于二者之间。

[关键词] 毛竹; 杉木; 胶粘剂; 润湿性; 接触角

[中图分类号] S781.61; TS653.3 **[文献标识码]** A

Wetness of Various Adhesives on the Surfaces of Moso Bamboo and Chinese fir

WANG Ge¹, JIE Er-long², GUO Qi-rong^{1,2}, HUANG Hong-lan²

(1. International Center for Bamboo and Rattan, Beijing 100102, China; 2. Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, Jiangxi, China)

Abstract: The changing rules for contact angles of four kinds of adhesives were studied in the paper. The result shows that the wetness of all adhesives on the surface of Moso bamboo was less than that of Chinese fir, and the wetness on the knot position of bamboo was less than that on the inner layers. On the surfaces of a same Moso bamboo or Chinese fir, the wetness of PMDI was the best, that of EPI was the worst, and that of PF or UF were between that of PMDI and EPI. Through calculating the coefficients of penetration and diffusion, the wetness of adhesives on the surfaces of Moso bamboo and Chinese fir were evaluated.

Key words: Moso bamboo; Chinese fir; adhesives; humidity; contact angle

表面湿润性是固体材料的一种重要界面特征, 它可以表征当某些液体(如水、胶粘剂、油漆及改性处理剂等)接触到固体时, 在其表面润湿、铺展、渗透和粘附的效果^[1,2]。对于工业应用广泛的毛竹杉木层积复合材料来说, 润湿性关系到胶粘剂以及各种改性剂在材料表面的附着和渗透, 将影响胶合质量和改性效果。国内外有关木材的润湿性测量方法、木材表面状态的变化对润湿性的影响、润湿性与胶合性能的关系以及如何提高木材表面的润湿性等大量的研究和报道^[2,3]。但总体上说, 有关竹材湿润性的研究还比较少, 直接研究胶粘剂在竹材表面润湿性的更少。本论文中选取毛竹、杉木为研究对象, 采用对比的方法研究不同胶粘剂对其表面润湿性的影响规律, 为研究竹杉层级胶合性能提供基础数据。

1 试验材料与方法

1.1 材料

选用 5 年生毛竹 *Phyllostachys pubescens* Mazel ex H. de Lebaie 和 14 年生杉木 *Cunninghamia lanceolata*

[收稿日期] 2006-06-30

[基金项目] 国家林业局 948 项目“人工林木材的 NIR(近红外)材性预测及增值利用技术引进”(2002-45)和江西省科技厅重点项目“毛竹竹基及竹木层积结构材研究”联合资助。

[作者简介] 王 戈(1965-), 博士研究生, 副研究员, 主要从事竹材加工利用研究。

(Lamb.)Hook. 边材,根据竹杉层积复合工艺对材料的要求,将毛竹条和杉木条统一四面刨光,毛竹条竹青和竹黄面分别刨掉约1~2 mm,杉木主要采用边材部分,将其加工成尺寸为100 mm×20 mm×5 mm的试件,均取弦向面为测试面,尽量选取表面纹理一致、颜色相近的试样。本文中将竹青(黄)侧的一面也简称竹青(黄)。试件的含水率调整为8%~10%,保持试件表面清洁,置于室温17℃、湿度55%的环境下测试。采用Surfcorder Model SE-30型触针式轮廓测定仪测定其粗糙度,测试30个试件,其平均结果见表1。实际上,固体表面的污染、均匀性状态等都是影响表面湿润性的重要因素^[3]。毛竹和杉木的生物材料特点决定了影响因素是复杂的。表面纹理不均、粗糙度变化、老化程度、抽提物的存在、复杂的化学成分等等,都可以影响液体在毛竹或杉木表面的接触角数值的变化。因此,要求试件的表面加工状态和测试处理环境尽量一样。

选用酚醛树脂胶(PF)、聚异氰酸酯胶(PMDI)、双组分聚异氰酸酯乳液型胶粘剂(EPI)和脲醛树脂胶(UF)4种工业常用胶粘剂作为测试胶,按照“木材胶粘剂及其树脂检验方法(GB/T14074)”对胶粘剂的性能指标进行检测,结果见表2。

1.2 试验方法

采用美国TanTec公司生产的小型接触角测定仪,测定胶粘剂在毛竹和杉木表面接触角(θ)变化。对竹黄侧、竹青侧、竹节以及杉木试样进行研究,将抽入微型注射器内的胶粘剂通过针头均匀滴在试件的表面。设定在90 s的时间,每10 s记录1次。每种试件采用5个重复样,每个试样测定10点,共50点,取平均值。根据分析需要,本试验将2 s时的接触角视为初始接触角,将90 s时的接触角视为相对平衡接触角。

2 结果与分析

2.1 不同胶粘剂在毛竹和杉木表面的接触角变化

不同胶粘剂在毛竹和杉木表面的接触角测定结果见图1~4。通过对比分析可以发现,胶粘剂对杉木、竹黄、竹青以及竹节的接触角都存在差异。

表1 毛竹和杉木表面粗糙度[†]

Table 1 The coarseness on surface of Moso bamboo and Chinese fir

试件	轮廓算术平均偏差 $R_a/\mu\text{m}$	微观不平度十点高度 $R_z/\mu\text{m}$	轮廓最大高度 $R_y/\mu\text{m}$
毛竹	0.49(0.12)	25.70(6.2)	39.30(6.65)
杉木	0.39(0.01)	25.30(1.53)	34.70(4.51)

[†] 括号中数值为标准差。

表2 各种胶粘剂的性能指标

Table 2 The selected properties of various adhesives

检测项目	EPI		PF	UF	PMDI
	主剂	固化剂			
外观	白色乳液	褐色液体	红色液体	白色乳液	褐色液体
固体含量/%	52	>99	43	63	100
粘度/(mPa·s)	6 000	220	210	2 550	250
pH值	6.0	6.5	12.8	7.5	6.5

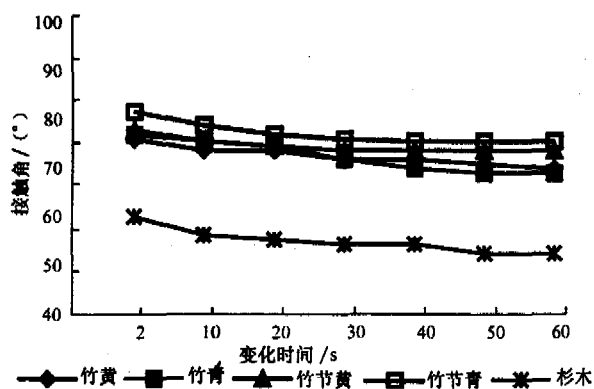


图1 酚醛树脂胶(PF)接触角随时间的变化

Fig. 1 The changing contact angles of phenol-formaldehyde adhesive(PF)

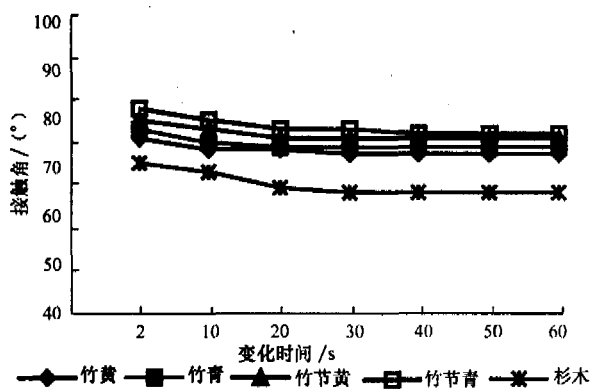


图2 脲醛树脂胶(UF)接触角随时间的变化

Fig. 2 The changing contact angles of urea-formaldehyde adhesive(UF)

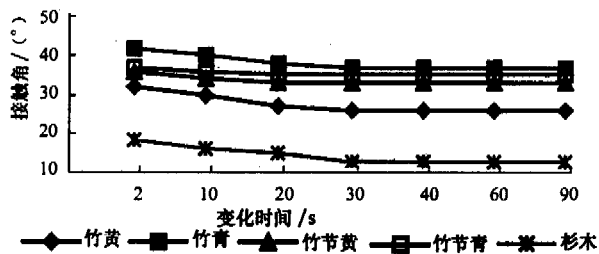


图 3 聚异氰酸酯(PMDI)接触角随时间的变化

Fig. 3 The changing contact angles of polymer isocyanate (PMDI)

以初始接触角来分析,对于竹杉与胶粘剂的固-液体系来说,在实验环境下,4种胶粘剂在杉木和毛竹表面的接触角 θ 都小于 90° ,利用 Young-Dupre 公式^[1],即 $W_a = -\gamma_{LV}(1 + \cos\theta)$ 可得,粘附功 $W_a < 0$,说明这些胶粘剂可以湿润竹杉材料表面,由于 PF、UF 和 EPI 胶的 θ 角较大,说明它们不易在竹杉表面自动铺展。

由于毛竹试件刨削掉了原始的竹青和竹黄,材质趋于接近,使4种胶粘剂在靠竹青侧和靠竹黄侧的初始接触角差别不大。但总体上看,胶粘剂在竹青上的接触角要略高于竹黄面。说明竹黄侧的润湿性略好于竹青侧,这是由于竹青侧实质密度大、细胞排列致密、孔隙小,不利于液体的渗透,而竹黄侧的组织结构相对疏松,裸露的薄壁细胞孔隙较多,利于液体的渗透。另外,竹青侧表面能要大于竹黄^[3]也是原因之一。

对于除 EPI 胶以外的3种胶来说,在竹节上的接触角大于相应的竹间处的接触角比较,说明了在竹节部位的湿润性相对于竹间要差一些,这也与竹节处具有致密的实质物质有关。

所有4种胶粘剂在毛竹上的接触角都要大于在杉木上的,这个规律与水的接触角变化规律一致^[3],说明胶粘剂在杉木表面的湿润性要好于毛竹。毛竹表面由于维管束和大量薄壁细胞的存在,细胞壁多,表面实质密度大,因此,其润湿性稍差。从杉木的弦切表面可以看出,其裸露的孔隙较多,并伴有木射线,易于胶液的渗入和扩展。

在试验的4个胶种中,PMDI胶在毛竹和杉木上的接触角最小,EPI胶最大,UF和PF位于二者之间。EPI胶的接触角较大可能与其粘度较大有关,其分子量高,内聚能较大,初粘性高,在材料表面不易流展。从多孔性材料表面渗透的关系可知^[4],在一定程度上,粘度与液体在多孔性材料渗透的深度成反比。因此,使用EPI胶进行竹杉层积胶合时,应利用外力使其涂布均匀就显得非常重要。

对比粘度相近的PF和PMDI胶粘剂,无论在毛竹表面还是在杉木表面,PMDI的接触角都小于PF胶,因为PMDI胶的表面张力(41.2 mJ/m^2)要小于PF胶(52.0 mJ/m^2)^[5]。PMDI胶粘剂的分子量较小,并且含有非常活泼的异氰酸根,与毛竹或杉木表面的羟基等活性集团易于反应,因此具有较好湿润和渗透能力,但胶合的过程中也要防止胶液过分深入木材而产生胶层缺胶现象的发生。

通过分析可知,同一种胶粘剂在不同的毛竹和杉木材料表面接触角是不相同的。不同种胶粘剂,由于各自的液体表面张力不同,固体含量及粘度等的差别,它们在具有相同表面能的状态毛竹或材料表面上接触角也是不同的。预示它们在该状态下湿润能力存在着差别,这些直接关系到竹杉材料的胶合性能和改性剂施加,以及加工工艺的确定。

2.2 不同胶粘剂在竹杉表面的接触角渗透扩散速率

毛竹和杉木都是多孔性材料,因为表面存在许多大小不一的细胞和孔隙,使液体在表面产生渗入和扩展,接触角随时间是动态变化的。从图5和图6还可以发现,胶粘剂在毛竹和杉木表面接触角变化的速度是不同的,而且是非线性变化的。

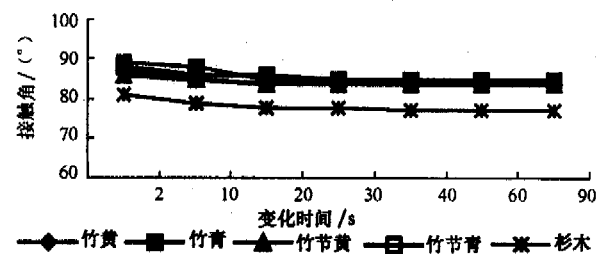


图 4 聚异氰酸酯乳液型胶粘剂(EPI)接触角随时间的变化

Fig. 4 The changing contact angles of emulsion polymer isocyanate adhesive (EPI)

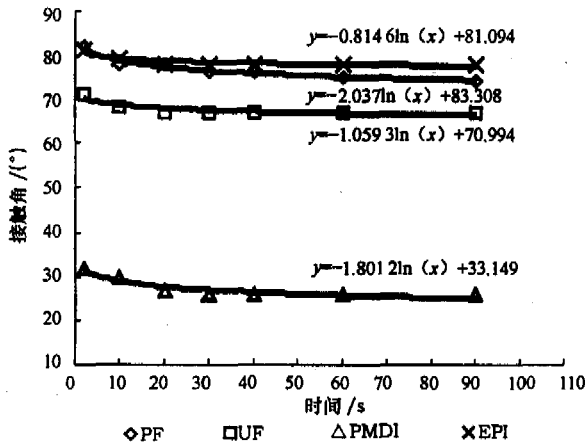


图 5 不同胶粘剂在竹黄表面接触角变化比较

Fig. 5 The comparison on contact angle changes of different adhesives on the surface of Moso bamboo inner layer

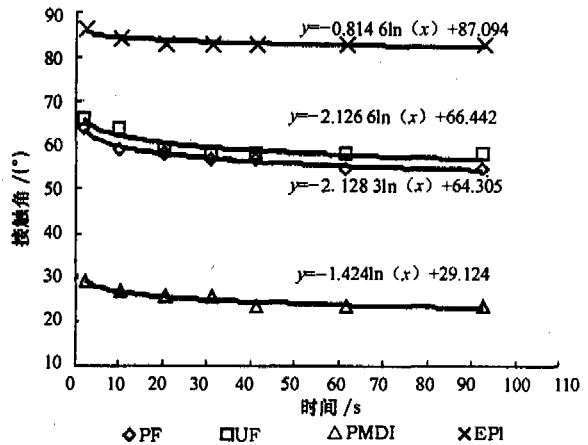


图 6 不同胶粘剂在杉木表面接触角变化比较

Fig. 6 The comparison on contact angle changes of different adhesives on the surface of Chinese fir

不同胶粘剂由于本身的化学成分、分子量、粘度等因素作用,其渗透和扩展的速率是不同的,从而在一定程度上影响表面的湿润性和附着性.为了评价胶粘剂在竹杉表面的渗透扩展情况,有关文献^[5]引入了胶粘剂的渗透扩展系数 K ,用以描述胶粘剂接触角的变化速率. K 是表示胶粘剂在竹杉表面渗透和扩展快慢的常数.若设胶粘剂的初始接触角为 θ_i ,相对平衡接触角为 θ_e ,变化时间为 t ,变化过程中的接触角为 θ ,则由 K 的物理意义可知:

$$\frac{d\theta}{dt} = -K\theta \tag{1}$$

假设时间无限长, θ_e 趋近于 0,而变化过程中 θ 角降低较慢,则有 $(\theta_i - \theta) / (\theta_i - \theta_e)$ 趋近于 0,式(1)中负号表示接触角减小,则对式(1)变换有:

$$\frac{d\theta}{dt} = -K\theta \left(1 - \frac{\theta_i - \theta}{\theta_i - \theta_e}\right) \tag{2}$$

变换式(2)有:

$$\frac{d\theta}{dt} = K \left(\frac{\theta_e - \theta}{\theta_i - \theta_e}\right) \tag{3}$$

对式(3)积分有:

$$\theta = \frac{\theta_i \theta_e}{\theta_i + (\theta_e - \theta_i) \exp\left[K \left(\frac{\theta_e}{\theta_i - \theta_e}\right) t\right]} \tag{4}$$

变换式(4)得:

$$K = \frac{\theta_e - \theta_i}{\theta_e t} \ln \left[\frac{\theta_i \theta_e - \theta \theta_i}{\theta (\theta_e - \theta_i)} \right] \tag{5}$$

以毛竹竹黄侧和杉木表面为研究对象,根据试验测得的数据,即每种状态的材料选 5 个试样,每个试样测定 10 点,计算取平均值,结合试验过程,设 2 s 时的接触角为 θ_i ,90 秒时的接触角为 θ_e ,根据不同时间接触角的变化,计算不同胶粘剂的渗透扩散系数 K , K 值的结果见图 7. K 值越大,说明胶粘剂在材料表面的渗透扩展越快,润湿性越高.

从图 7 看出,对于同一个毛竹表面,EPI 胶的 K 值较小,而 PMDI 胶 K 值较大,说明 PMDI 胶的渗透和扩展速度较快,润湿性好,UF 胶和 PF 胶介于二者中间.对于杉木表面,胶粘剂 K 值的变化趋势与在毛竹表面基本相同.这主要是由胶粘剂本身的性质所决定的,PMDI 胶表面张力小,分子量小,而 EPI 胶则相反,因此体现

不同的 K 值。

对比同一种胶粘剂在毛竹和杉木表面的接触角,同种胶粘剂的接触角在杉木表面比毛竹表面的 K 值大,说明胶粘剂在杉木表面的渗透扩展快,从接触角的大小也可以看出,胶粘剂在 90 s 时毛竹表面的接触角具体数值仍要大于相应时间在杉木表面的接触角。木质材料的表面接触角不仅受其固有表面自由能的影响,而且受表面密度、纹理、粗糙度以及其它表面状态的影响,产生较大的差别,杉木表面的细胞疏松,孔隙率大,而毛竹表面的细胞致密,孔隙率低,不易使液体产生渗透。因此,笔者认为利用初始和相对平衡接触角以及渗透扩散系数 K 值可以较为准确地评价胶粘剂在竹杉表面的相对润湿性大小。

4 结论

PF、UF 和 EPI 胶粘剂在毛竹竹青面的初始和相对平衡接触角略高于竹黄面,在竹节处的接触角略高于节间处,在竹青面和竹节处的润湿性较差。

4 种胶粘剂在毛竹表面的接触角都高于杉木表面,杉木的润湿性较好。

4 种胶粘剂中,对于同一毛竹或杉木表面的接触角,PMDI 最小,润湿性最好,EPI 胶最差,PF 胶和 UF 胶润湿性位于二者之间。

通过计算胶粘剂在毛竹和杉木表面的渗透扩展速率 K 值,结合初始和相对平衡接触角可以更好地评价胶粘剂在竹杉表面的润湿性能。

通过选择 EPI、PF、UF 和 PMDI 几种胶粘剂作为研究对象,选择毛竹以及杉木为研究表面,探索其接触角变化,发现了不同胶粘剂的润湿性变化规律以及应注意的问题,为竹杉的胶合提供参考。

[参 考 文 献]

- [1] 董元彦,李宝华,陆福缘. 物理化学[M]. 北京:科学出版社,2001. 212—227.
- [2] 程传焯. 表面物理化学[M]. 北京:科学出版社,1999. 111—153.
- [3] 于文吉. 竹材表面性能和力学性能变异规律的研究[D]. 北京:中国林业科学研究院,2001.
- [4] 王松永. 木材物理学[M]. 台北:国立编译馆,1983. 102—103.
- [5] Sheldon Q. Shi. Dynamic adhesive wettability of wood[J]. Wood and fiber science, 2001, 33(1), 58—68.

[本文编校:谢荣秀]

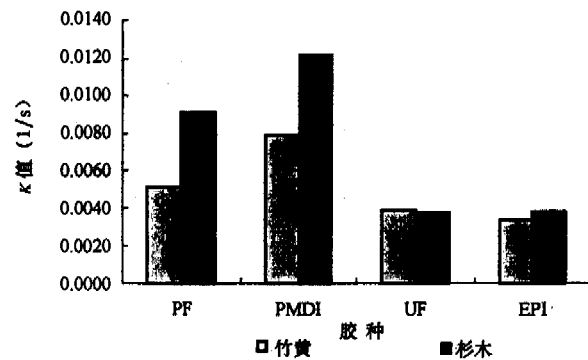


图7 不同胶粘剂在毛竹和杉木表面接触角的 K 值对比

Fig. 7 K values comparison of contact angles for different adhesives on Moso bamboo and Chinese fir surface