

·研究简报·

木粉/聚乙烯复合材料的等离子体表面处理 ——等离子体处理时间对复合材料表面特性的影响*

刘 杨 吕新颖 陶 岩 张彦华 邸明伟**

(东北林业大学材料科学与工程学院 哈尔滨 150040)

摘 要 为改善木粉/聚乙烯复合材料的表面粘接性,实现木粉/聚乙烯复合材料的无缝连接,利用低温等离子体处理技术,对木粉/聚乙烯复合材料进行了表面处理.采用接触角测试、傅立叶变换红外光谱分析 (FTIR) 以及 X 射线光电子能谱分析 (XPS) 研究了等离子体处理前后复合材料表面性能的变化.试验结果表明,经等离子体处理后,复合材料表面的接触角减小,表面润湿性得以改善;FTIR 分析结果表明,经等离子体处理后,复合材料表面有—OH、—C=O 和—O—C=O 基团生成;XPS 分析表明,经等离子体处理后,复合材料表面含氧基团的含量增加,在较短的时间内表面氧元素含量增加会达到平衡,且生成大量的—O—C=O 基团.

关键词 木粉/聚乙烯复合材料, 等离子体, 表面处理, 表面性能, 处理时间

木塑复合材料是木质纤维素纤维材料与各种不同塑料通过不同的复合手段所形成的一种新型复合材料,广泛应用于建筑业、汽车工业、包装及运输业等领域.木塑复合材料在使用过程中大多采用机械连接,从而对制品的外观会产生影响;而采用胶接不仅能得到无缝连接的木塑复合制品,减轻制品的重量,还能克服木塑复合材料成型工艺的局限,丰富木塑复合材料的品种.然而,作为木塑复合材料典型代表的木粉/聚乙烯复合材料由于加工工艺的影响使其表面以非极性的聚乙烯为主,其表面能极低,难于粘接,只有对其进行表面处理才能实现胶接.作为常见的表面处理方法,等离子体技术是利用电离的气体作用于材料表面从而实现表面改性的处理方法,其主要优点是反应清洁,极短时间内就能达到处理效果.目前,有关等离子体表面处理对材料的表面改性已有大量报道^[1~14],但涉及木塑复合材料的却很少^[15].本研究采用低温等离子体对木粉/聚乙烯复合材料进行表面处理,利用接触角、FTIR 和 XPS 分析对处理前后材料的表面性能变化进行了研究.

1 原材料

木粉/聚乙烯复合材料,东北林业大学材料学院自制,制备方法为挤出成型,其中木粉为杨木

粉,粒径 20~40 目,含量为 60%;聚乙烯为高密度聚乙烯,含量为 30%.

2 等离子体表面处理

将表面清洁后的木粉/聚乙烯复合材料用南京苏曼电子有限公司生产的 RFD-200 射频大气低温等离子体仪进行等离子体表面处理.仪器总功率为 1000 W,分为 8 档,试验采用功率 4.5 档,处理距离 15 mm,处理时间分别为 30、60、90、120 s,处理气氛为空气.

3 分析测试

采用上海中晨数字技术设备有限公司生产的 JC2000A 接触角测量仪测试等离子体处理前后木粉/聚乙烯复合材料的表面接触角,测试试样的长宽尺寸为 30 mm×20 mm,在处理后的材料表面随机选取 5 处位置,取 5 处位置接触角的平均值;采用美国 Nicolet 公司生产的 Magna-IR 560 型傅立叶变换红外光谱仪对等离子体处理前后的材料进行红外光谱分析;利用美国 Thermo Fisher Scientific Co., Ltd 生产的 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对等离子体处理前后试样的表面元素进行分析,样品室气压为 5×10^{-7} Pa,能量分析器采用固定透过能方式,1000 eV 扫描宽度时,透过能为 50 eV,步宽为 1.00 eV.分析采用污

* 2009-11-03 收稿,2009-12-23 修稿;中央高校基本科研业务费专项基金(基金号 DL09EB02-3)、黑龙江省博士后科研启动基金、黑龙江省青年科学基金(基金号 QC2009C75)、东北林业大学研究生论文项目(项目号 GRAM09)资助;** 通讯联系人,E-mail: dimingwei@126.com

染碳 C_{1s}峰(约 285.00 eV)作样品结合能(BE)荷电校正. 对分析结果利用高斯函数和洛伦兹函数进行数值拟合,其中高斯函数所占比例不少于 80%.

4 等离子体处理对木粉/聚乙烯复合材料表面接触角的影响

表 1 列出了采用水和甘油作为测试液测得的木粉/聚乙烯复合材料表面接触角随等离子体处理时间的变化. 由表中可以看出,在相同的测试时

间下,随着等离子体处理时间的延长,材料表面的接触角越来越小,其降低幅度也随处理时间的延长而越来越小. 同时还可以看出,等离子体处理后的试样,不论等离子体处理时间长短,随着测试时间的延长,材料表面的接触角都逐渐减小,而对于未经等离子体处理的复合材料,其与液滴之间的接触角随测试时间的延长而变化不大. 接触角的变化表明等离子体处理可以使试样表面的润湿性得以改善.

Table 1 The contact angle for wood/PE composites under plasma treatment with various exposure times

Measure time (s)	Distilled water				Glycerol			
	0 s	30 s	60 s	120 s	0 s	30 s	60 s	120 s
6	81.0 (2.7)	46.0 (3.2)	41.0 (2.7)	36.5 (3.7)	70.0 (2.7)	77.0 (2.5)	57.5 (2.2)	59.0 (1.9)
12	81.5 (2.8)	46.5 (3.0)	40.0 (3.4)	37.5 (3.0)	69.5 (2.5)	71.5 (2.4)	54.0 (2.1)	53.5 (1.8)
18	81.0 (2.5)	47.0 (3.9)	40.5 (2.3)	36.0 (3.5)	67.5 (2.8)	73.0 (3.6)	51.5 (3.7)	48.5 (1.6)
24	81.5 (2.0)	49.5 (3.8)	40.0 (3.7)	35.0 (3.7)	67.5 (2.7)	71.5 (2.5)	49.0 (2.7)	46.5 (2.4)
30	81.0 (2.3)	49.5 (2.5)	38.5 (2.2)	33.5 (3.5)	65.5 (2.7)	70.0 (2.9)	48.0 (3.1)	44.0 (2.6)
36	80.0 (2.7)	50.0 (2.8)	39.0 (3.1)	32.0 (3.5)	69.0 (2.6)	66.0 (3.0)	47.0 (3.5)	45.0 (2.1)
42	80.0 (2.7)	48.5 (3.0)	38.5 (3.2)	30.0 (3.2)	69.0 (2.5)	65.5 (3.2)	45.5 (3.0)	41.5 (2.0)
48	81.0 (2.2)	48.5 (3.3)	40.0 (2.2)	30.5 (3.3)	68.5 (2.9)	64.0 (3.0)	46.0 (3.2)	41.5 (1.8)
54	79.5 (2.7)	47.5 (2.9)	37.5 (2.9)	32.0 (3.0)	66.5 (3.0)	63.5 (2.9)	45.5 (2.7)	39.5 (1.8)
60	79.5 (2.2)	48.0 (3.6)	38.0 (2.4)	30.5 (3.2)	69.0 (2.4)	63.0 (3.3)	44.0 (2.5)	38.0 (1.9)

Annotate;the numeric in the parentheses is standard deviation.

5 等离子体处理前后木粉/聚乙烯复合材料表面的 FTIR 分析

图 1 为等离子体处理前后木粉/聚乙烯复合材料表面的红外光谱图. 由图中可以看出,经等离子体处理后的试样在 3455 ~ 3480 cm⁻¹处出现较强的特征吸收峰,该峰属于—OH 的伸缩振动谱带,其中还可能含有羧基基团的倍频吸收峰;在 1720 ~ 1760 cm⁻¹和 1625 ~ 1580 cm⁻¹处出现的特征吸收峰,属于—C = O 键的伸缩振动谱带;在 1260 ~ 1220 cm⁻¹和 1065 ~ 1030 cm⁻¹处出现的特征吸收峰则属于—C—O—键的伸缩振动谱带. 随着等离子体表面处理时间的延长,3455 ~ 3480 cm⁻¹处的吸收峰逐渐变宽,而其它的特征吸收峰则基本变化不大. 由此可以看出,经过等离子体处理后,木粉/聚乙烯复合材料表面会有一OH、—C = O 和一O—C = O 等基团生成,并且随着处理时间的延长,羟基或羧基的含量增加. 其中羟基、羧基等极性基团的存在对材料表面润湿性的改善有着积极的作用.

6 等离子体处理前后木粉/聚乙烯复合材料表面的 XPS 分析

6.1 等离子体处理前后木粉/聚乙烯复合材料表面元素相对含量分析 表 2 为等离子体处理前

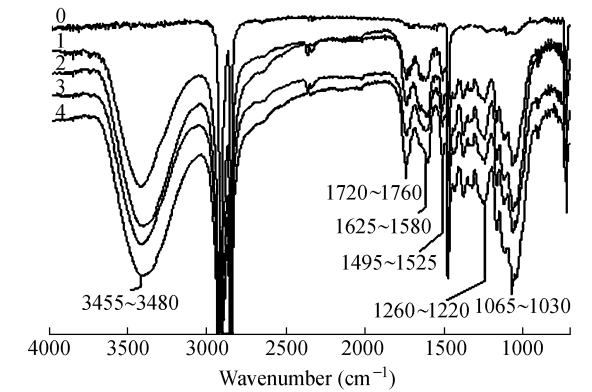


Fig. 1 The FTIR spectra for wood/PE composites treated under plasma with various exposure times
0) Untreated; 1) 30 s; 2) 60 s; 3) 90 s; 4) 120 s

后木粉/聚乙烯复合材料表面元素相对含量的变化. 与未处理试样相比,经过等离子体处理的试样表面 C 元素相对含量降低,O 元素相对含量升高,O/C 值升高. 从表 2 中还可以看出,经等离子体处理后,试样表面 O 元素的含量并未随处理时间的延长而不断增加,而是随着处理时间的延长,先增加而后达到平衡,并且达到平衡的时间在几十秒内.

Table 2 The contents of the surface element of wood/PE composites treated under plasma with various exposure times

Exposure time (s)	C (%)	O (%)	O/C
0	90.23	9.77	0.108
30	67.32	32.68	0.485
60	68.05	31.95	0.470
90	68.83	31.17	0.453
120	67.65	32.35	0.478

6.2 等离子体处理前后木粉/聚乙烯复合材料表面的 C 谱分析 图 2 为未处理试样表面的 C 谱分析. 如图所示,图中的 C1s 谱可分为 3 个峰,其中结合能为 284.97 eV 的 C1sA 对应于—C—C—和—C—H 键,主要为聚乙烯主链结构中的 C,相对含量为 79.46%;结合能为 286.48 eV 的 C1sB 对应于—C—O—键,其相对含量为 7.22%,这是由于试样表面含有微量木粉,木粉中的纤维素和半纤维素中均有大量 C 原子与羟基相连;结合能为 288.58 eV 的 C1sC 对应于—C=O 或—O—C—O—键,其相对含量较低,为 3.67%,这归因于试样表面的轻微氧化以及表面微量木粉中所含有的木质素,木质素分子中含有一定量的酮

基和醛基,其对应于 C1sC.

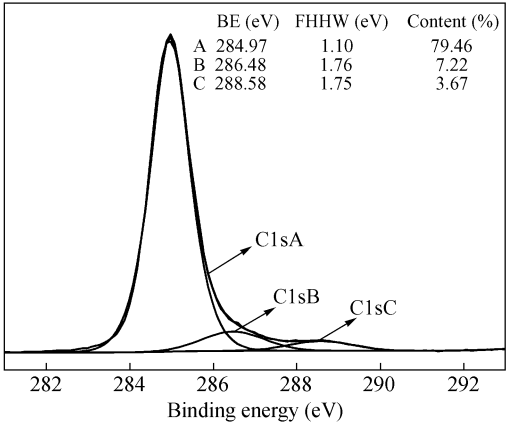


Fig. 2 The C spectrum analysis of untreated wood/PE composites

图 3 为不同等离子体处理时间下试样表面的 C 谱分析. 如图所示,图中的 C1s 谱均可分为 4 个峰,C1sA、C1sB、C1sC、C1sD 分别对应—C—C—和—C—H、—C—O—、—C=O 或—O—C—O—、—O—C=O. 由于木粉/聚乙烯复合材料属于绝缘材料,在进行 XPS 分析时,其表面会有累

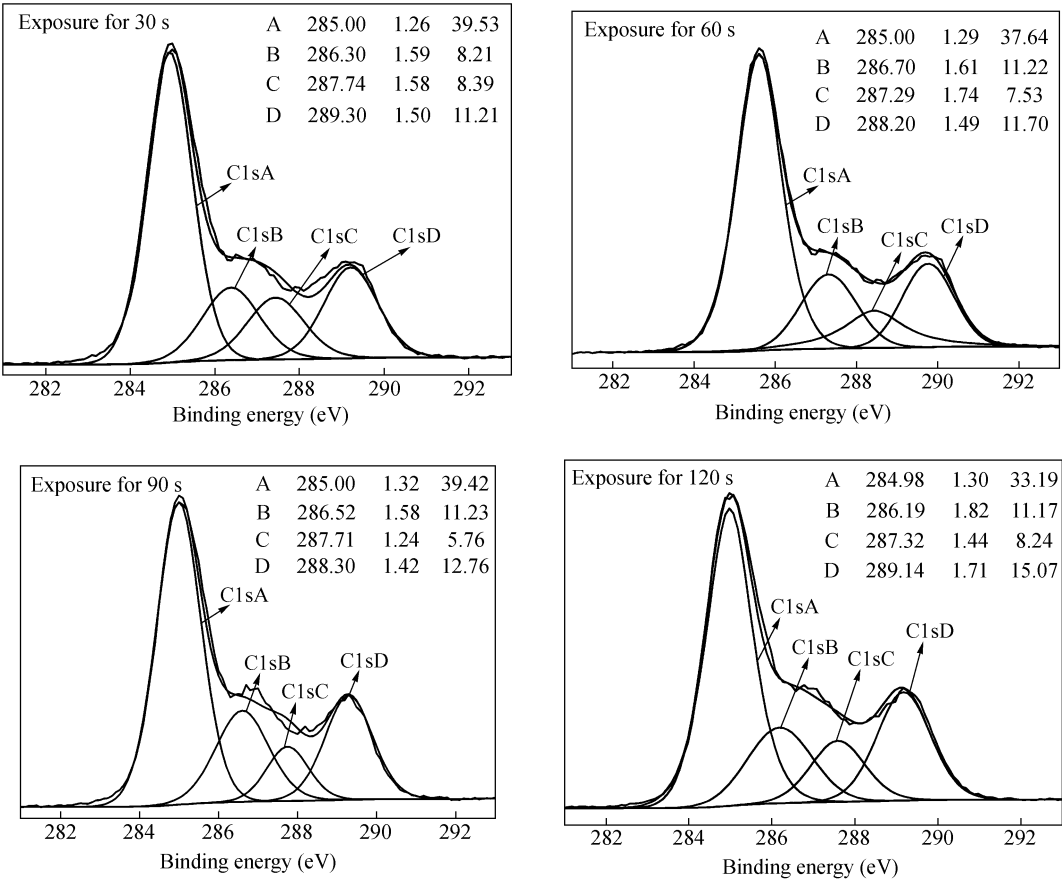


Fig. 3 The C spectrum analysis of wood/PE composites treated under plasma with various exposure times

积电荷,从而导致分析结果会产生部分化学位移.与图 2 相比,等离子体处理后试样表面 C1sA 的相对含量都发生较大幅度的降低,这是因为等离子体处理使聚乙烯主链上生成了大量的含氧基团,从而使处于—C—C—和—C—H 环境中的 C 减少;C1sB 的相对含量有所升高,是因为试样表面的聚乙烯经等离子体处理后,在 C 链上产生活性的自由基,与空气中的 O 自由基结合生成羟基的缘故,这与前述红外光谱分析结果相吻合;C1sC 的相对含量升高是因为试样表面木粉中少量的羟基和等离子体处理过程中产生的羟基在等离子体持续处理过程中发生氧化所致;等离子体处理后出现了新的 C1sD 峰位,且相对含量较多,经分析其对应于—O—C=O,归因于等离子体处理过程中所生成的羟基、醛基继续被氧化成羧基.

对比图 3 中不同处理时间下的谱图可知,在相同的放电功率下,随处理时间的延长,C1sA 峰的相对含量逐渐降低;C1sB 峰的相对含量升高,并且在放电 60 s 后变化不大;C1sC 峰的相对含量变化不大;C1sD 峰的相对含量则逐渐升高.由此

可知,在等离子体处理过程中,木塑复合材料表面会生成—OH、—C=O 以及—O—C=O 基团,并且随着处理时间的延长,—OH 含量先增加而后趋于平缓,—C=O 变化不大,而更多的基团会被氧化生成—O—C=O,这一分析结果与前述红外分析结果也是一致的.这些放电过程中生成的含氧极性基团对于提高木粉/聚乙烯复合材料的表

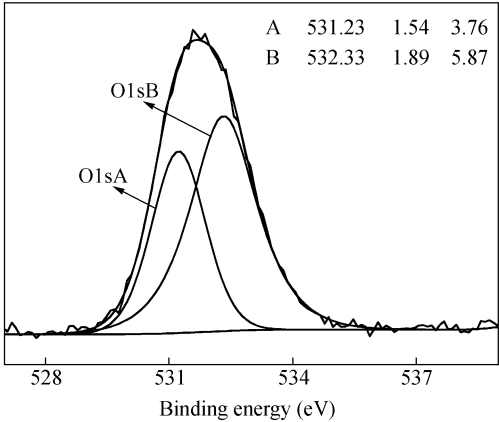


Fig. 4 The O spectrum analysis of untreated wood/PE composites

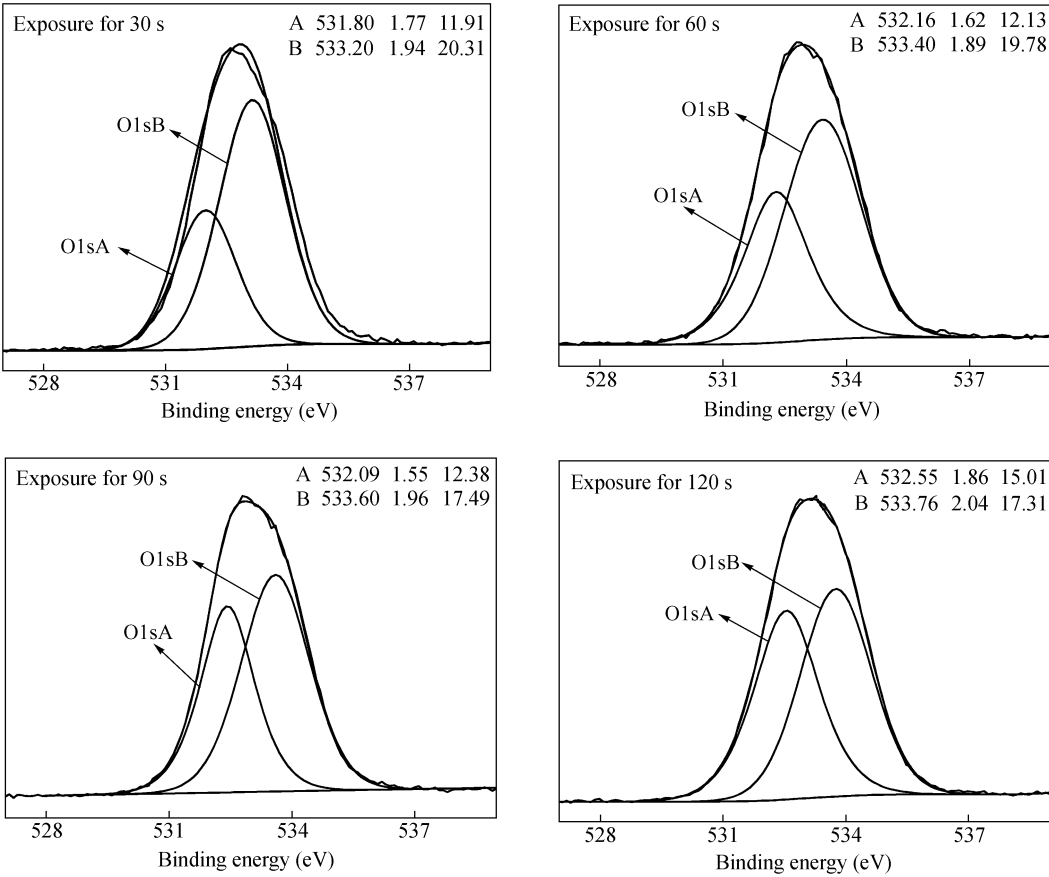


Fig. 5 The O spectrum analysis of wood/PE composites treated under plasma with various exposure times

面润湿性和粘接性则起着积极的作用.

6.3 等离子体处理前后木粉/聚乙烯复合材料表面的 O 谱分析 图 4 为未处理试样表面的 O1s 谱分析. 如图所示, 图中的 O1s 谱可分为 2 个峰, 其中结合能为 531.06 eV 的 O1sA 对应于—C=O, 而结合能为 532.06 eV 的 O1sB 则对应于—C—O—, 未处理前试样表面的 O 元素相对含量较低.

图 5 为等离子体放电功率 4.5 档时, 不同处理时间下试样表面的 O1s 谱分析. 如图所示, 图中的 O1s 谱均可分为 2 个峰. O1sA 和 O1sB 分别对应—C=O 键和—C—O—键. 与图 4 对比可知, 经等离子体处理后的复合材料表面 O1sA 和 O1sB 的相对含量都明显升高, 说明等离子体处理会在复合材料表面引入大量的含氧基团. 从图 5

中还可以看出, 在相同放电功率下, 随放电时间的延长, O1sA 的相对含量逐渐升高, O1sB 的相对含量逐渐降低, 由此可知, 随等离子体放电时间的延长, 木粉/聚乙烯复合材料表面生成的一C—O—键逐渐被氧化为一C=O 键. 这与前述红外分析以及 C 谱的分析结果相一致.

7 结 论

等离子体处理后木粉/聚乙烯复合材料表面的接触角减小, 表面润湿性迅速得到改善. 经等离子体处理后, 木塑复合材料表面有一OH、—C=O 和—O—C=O 官能团生成. 等离子体处理后, 木塑复合材料表面 C 元素相对含量降低, O 元素相对含量增加, 并且在较短的时间内表面氧元素含量会达到平衡, 材料表面生成大量的一O—C=O 基团.

REFERENCES

1 Wang C, Chen J R. Appl Surf Sci, 2007, 253(10): 4599 ~ 4606
2 Yu H Y, Liu L Q, Tang Z Q, Yan M G, Gu J S, Wei X W. J Membr Sci, 2008, 311(1-2): 216 ~ 224
3 Kotál V, Stopka P, Sajdl P, Švorččík V. Strength Mater, 2008, 40(1): 86 ~ 89
4 Ataefard M, Moradian S, Mirabedini M, Ebrahimi M, Asiaban S. Prog Org Coat, 2009, 64(4): 482 ~ 488.
5 Hladik J, Spatenka P. Czechoslovak J Phys, 2006, 56(supplement 2): 1120 ~ 1125
6 Choi H S, Shikova T G, Titov V A, Rybkin V V. J Colloid Interface Sci, 2006, 300(2): 640 ~ 647
7 Cruz G J, Olayo M G, Colin E, Palacios J C, López R, Granda E, Muñoz A, Valencia R. Prog Org Coat, 2009, 64(2-3): 225 ~ 229
8 Liu H X, Zhang H J, Chen J R. Appl Surf Sci, 2009, 255(18): 8115 ~ 8121
9 Liu C Z, Wu J Q, Ren L Q, Tong J, Li J Q, Cui N, Brown N M D, Meenan B J. Mater Chem Phys, 2004, 85(2-3): 340 ~ 346
10 Noh J H, Baik H K, Noh I, Park J C, Lee I S. Surf Coat Technol, 2007, 201(9-11): 5097 ~ 5101
11 Sun H X, Zhang L, Chai H, Chen H L. Desalination, 2006, 192(1-3): 271 ~ 279
12 Yaman N, Özdoğan E, Seventekin N, Ayhan H. Appl Surf Sci, 2009, 255(15): 6764 ~ 6770
13 Yang Y F, Wan L S, Xu Z K. J Membr Sci, 2009, 337(1-2): 70 ~ 80
14 Carrino L, Moroni G, Polini W. J Mater Process Technol, 2002, 121(2-3): 373 ~ 382
15 Wolkenhauer A, Avramidis G, Hauswald E, Militz H, Viöl W. J Adhes Sci Technol, 2008, 22(16): 2025 ~ 2037

PLASMA SURFACE TREATMENT OF WOOD
POWDER/POLYETHYLENE COMPOSITES
——EFFECT OF TREATMENT TIME ON SURFACE
CHARACTERISTICS OF THE COMPOSITES

LIU Yang, LÜ Xinying, TAO Yan, ZHANG Yanhua, DI Mingwei
(The Material Science and Engineering College, Northeast Forestry University, Harbin 150040)

Abstract Low-pressure glow discharge of air plasma was used to increase the wettability of wood/PE composites in order to improve their adhesion properties. The changes in surface properties of the composites treated under plasma were studied by contact angle measurements, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis. Contact angle were measured at different exposure times for a series of test liquids, and the results showed that the contact angle decreased after being plasma treated under different exposure time, which meant that the surface wettability of the composites was improved significantly. The FTIR analysis results showed that polar groups such as hydroxyl, carbonyl and carboxyl were formed on the surface of the composites treated under plasma. And the generation of these polar groups was benefit of improving the wettability and adhesion capability of wood/PE composites. XPS analysis results indicated that the content of oxygen element in the composition of surface element for wood/PE composites increased after plasma treating, and it reached a balance in a short time, meanwhile a lot of carboxyl groups were formed.

Keywords Wood powder/PE composites, Plasma, Surface treatment, Surface properties, Treating time