

荻草茎秆动态润湿性能及表面自由能

廖承斌, 邓玉和, 王新洲, 范祥林, 杨莹, 陈民及

(南京林业大学 木材工业学院, 江苏南京 210037)

摘要: 荻草 *Miscanthus sacchariflorus* 是一种高大直立的多年生高生物量草类。通过对荻草茎秆动态润湿模型、表面自由能的研究, 探索荻草茎秆被胶黏剂胶合及作为人造板原材料的可能性。运用接触角测试仪, 分别测定脲醛树脂(UF), 三聚氰胺改性脲醛树脂(MUF)和酚醛树脂(PF)在荻草茎秆内、外表面的接触角, 拟合出动态润湿模型。利用扩散渗透系数 K , 比较 3 种胶黏剂对荻草茎秆的润湿能力。运用表面张力仪测试荻草茎秆内、外表面自由能。结果表明: 3 种胶黏剂在荻草内、外表面上的润湿模型, 能很好地模拟接触角随时间变化的关系; 3 种胶黏剂在荻草茎秆表面的润湿性能为: 三聚氰胺改性脲醛树脂 < 脲醛树脂 < 酚醛树脂; 荻草茎秆的平均自由能约为 $47.49 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 与木材相近, 高于麦秸。图 1 表 4 参 9

关键词: 生物质工程; 荻草; 胶黏剂; 动态润湿模型; 扩散渗透系数; 表面自由能

中图分类号: S781; TS653 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2014)02-0172-06

Dynamic wettability and surface free energy of the *Miscanthus sacchariflorus* stalk

LIAO Chengbin, DENG Yuhe, WANG Xinzhou, FAN Xianglin, YANG Ying, CHEN Minji

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

Abstract: Silver grass (*Miscanthus sacchariflorus*), in the Poaceae family, is a tall, upright perennial grass with high biomass. To explore the feasibility of using adhesives to glue silver grass stalks and then utilizing them as a raw material for wood-based panels, dynamic wettability and surface free energy of silver grass stalks were determined. The adhesive contact angle on the silver grass stalks was measured to fit a model of dynamic wettability and compared using the diffuse-permeability coefficient K . The surface free energy of internal and external surfaces of the silver grass stalks was also measured by a Surface Tensiometer. Results showed that the dynamic wettability model exactly simulated the effect of contact angle on time. Also, the wettability order of adhesives on silver grass stalk was melamine-urea-formaldehyde (MUF) < urea-formaldehyde (UF) < phenol-formaldehyde (PF), and the mean free energy of the silver grass stalk was $47.49 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, which was close to that of wood and higher than wheat straw. Silver grass can be glued by these three kind of adhesives for wood-based panels making. [Ch, 1 fig. 4 tab. 9 ref.]

Key words: biomass engineering; silver grass (*Miscanthus sacchariflorus*); adhesive; model of dynamic wettability; diffuse-permeability coefficient; surface free energy

荻草 *Miscanthus sacchariflorus* 为禾本科 Poaceae 荻属 *Triarrhena* 植物, 是一种高大直立的多年生高生物量草类, 茎高为 1.0~7.5 m, 平均直径 0.5~2.0 cm^[1]。中国是荻草的分布中心。荻草在东北、西北、

收稿日期: 2013-05-10; 修回日期: 2013-06-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30871973); 江苏省普通高校研究生科研创新工程项目(CXZZ11-0524); 江苏高校优势学科建设工程资助项目

作者简介: 廖承斌, 博士研究生, 从事木质及非木质复合材料研究。E-mail: chengbinliao@163.com。通信作者: 邓玉和, 教授, 博士生导师, 从事木质及非木质复合材料研究。E-mail: dengyuhe@hotmail.com

华北及华东均有分布, 资源十分丰富, 其生长主要集中在沿江河流域、湖畔滩涂、海滨港湾及内陆的低洼地带, 尤其以长江流域及以南地区分布最为广泛^[2]。荻草的润湿性是表征液体(胶黏剂)与荻草茎秆表面接触时, 在表面润湿、扩散和渗透的难易程度和效果^[3]。在人造板的生产中, 胶黏剂在材料表面的润湿, 是气、液、固三相体系, 固体(荻草茎秆)表面上的空气逐渐被液体(胶黏剂)取代的过程。润湿是荻草茎秆对胶黏剂的亲和性。两者间接接触角的大小直接反映荻草茎秆被胶黏剂润湿的难易程度。胶黏剂在荻草茎秆表面的润湿性能是实现良好胶合质量的必要条件。对于荻草茎秆来说, 由于其复杂的界面特性, 研究胶黏剂对于荻草茎秆的润湿的整个过程, 比单纯比较初始或平衡接触角有意义。2001 年, Shi 等^[4]建立的用来描述木质材料表面的动态润湿过程的模型(S-G 模型), 能很好地描述胶黏剂对木材表面的浸润过程, 只是仍需要借助瞬时接触角, 计算较为复杂。本研究利用周兆兵等^[5]研究中所建立的木材表面动态润湿模型(Z 模型)描述胶黏剂在荻草茎秆表面的动态润湿过程。荻草茎秆按照有无髓组织, 分为上下部分; 荻草茎秆上部为实心, 具髓, 下部为空心, 不具髓。之前的研究所得, 下部无髓部分茎秆高度约占荻草茎秆总高度的 30%, 而上部有髓部分约占荻草茎秆总高度的 70%^[6]。上下部茎秆性能存在差异, 纳米压痕技术测试的荻草上部茎秆的微观力学性能均优于荻草下部茎秆^[6]。本研究试验中, 荻草茎秆按上、下部茎秆分别研究。本研究利用接触角测试仪, 分别测定脲醛树脂(UF), 三聚氰胺改性脲醛树脂(MUF)和酚醛树脂(PF)在荻草上部和下部茎秆内表面、外表面的接触角, 根据 Z 模型拟合出动态润湿模型, 并比较荻草上部和下部茎秆的内外表面的润湿性; 利用 S-G 模型中的扩散渗透系数 K, 比较 3 种胶黏剂在荻草茎秆内外表面的扩散、渗透能力, 并测试荻草内外表面的自由能。

1 材料及方法

1.1 试验材料

1.1.1 接触角测试 荻草: 取自江西鄱阳湖湿地, 将荻草茎秆按分有无髓组织, 将上下部茎秆分开, 从茎秆中间剖开, 展平, 制成长度为 5 cm, 宽度为茎秆自身直径, 厚度为茎秆自身厚度的试件, 含水率 12.1%。胶黏剂: ① 脲醛树脂, 固体含量 50%, 黏度 79 s(涂-4 杯), pH 值 7.3, 取自安徽肯帝亚皖华人造板有限公司刨花板生产车间。② 三聚氰胺脲醛树脂, 固体含量 55%, 黏度 723 s(涂-4 杯), pH 值 7.97, 购买于曲阜市慧迪化工有限责任公司。③ 酚醛树脂, 固体含量 52%, 黏度 37 s(涂-4 杯), pH 值 11.3, 外观红棕色透明液体, 购买于曲阜市慧迪化工有限责任公司。

1.1.2 表面自由能测试 试件制作: ① 内表面试件。将从中间剖开的荻草茎秆, 用刀片将外表面上的矿化层去除, 并将茎秆削成试件, 尺寸为 30.0 mm × 4.5 mm × 1.0 mm(长×宽×厚)。茎秆上下部分分别测试, 试验重复 5 次·组⁻¹。② 外表面试件。将茎秆先从内表面削至厚度约为 1.0 mm, 再将 2 片试件的内表面用 502 胶粘合, 制成外表面测试试件, 尺寸为 30.0 mm × 5.0 mm × 2.0 mm(长×宽×厚)。茎秆上下部分分别测试, 试验重复 5 次·组⁻¹。测试液: 蒸馏水、无水乙醇(国药集团化学试剂有限公司)和正己烷(国药集团化学试剂有限公司)。测试液的表面张力及分量见表 1。

表 1 测试液的表面张力及其分量

Table 1 Surface tension of test solution and component

测试液体	表面张力及其分量/(mN·m ⁻¹)				
	γ	γ^p	γ^d	γ^+	γ^-
蒸馏水	72.8	51.0	21.8	25.5	25.5
无水乙醇	22.4	3.6	18.8	0.02	6.8
正己烷	18.4	0	18.4	0	0

说明: γ , 液体表面张力; γ^p , 表面张力极性分量; γ^d , 表面张力色散分量; γ^+ , 电子受体分量; γ^- , 电子给体分量。

1.2 试验方法

1.2.1 接触角测试 在湿度 65%, 20 °C 条件下, 试件放置在接触角测试仪 JC 2000C(上海中晨数字技术设备有限公司)上, 胶黏剂通过医用注射器(1 mL)滴至试件表面, 大约 5 μL·次⁻¹。动态图像由计算机图像系统测得, 以胶黏剂滴至试件表面后, 开始拍摄, 测试时间为 100 s, 拍摄 1 次·s⁻¹。荻草茎秆分内外表面分别测试, 内外表面测试数量为 10 次, 取平均值。

1.2.2 表面自由能 ① SIGMA 701 表面张力仪(芬兰 KSV 仪器公司)先开机预热 30 min, 在样品器中加入 2/3 体积的蒸馏水, 将试件夹持悬挂在天平上, 并保持静止, 输入相关的数据和参数, 开始测试。测试结束后换测试液, 重复上述操作。每个表面自由能测试需要 3 个试件, 得出测试值; 试验重复 5 次, 得出平均值。② 利用 SIGMA 701 表面张力仪自带的表面自由能计算软件, 导入测试数据, 即可求出荻草内外表面的表面自由能。

2 试验结果与讨论

2.1 荻草茎秆表面动态润湿模型

当胶黏剂以胶滴形式滴在荻草茎秆表面上时, 会有如下 3 种过程发生: 第 1 种过程是在胶滴与荻草茎秆的液固界面处形成初始接触角。第 2 种过程是接触角形成后, 胶滴在荻草茎秆表面的扩散。第 3 种过程是胶滴扩散的同时, 伴随着胶滴向荻草茎秆内部渗透。

在胶黏剂或其他液体润湿荻草茎秆表面的过程中, 接触角随时间而变化。胶滴刚滴落在荻草茎秆表面上时, 接触角很大, 然后迅速下降, 随着时间的推移, 下降幅度越来越小, 直至达到相对平衡。 Z 模型^[5]能有效地描述胶黏剂在荻草茎秆表面的动态润湿过程, 如方程(1)所示:

$$\theta = \theta_e + A \exp(-Kt) \quad (1)$$

式(1)中: θ 为接触角, A 为积分系数, θ_e 为平衡接触角, K 为与液体润湿铺展速度有关的衰减速率系数, 负号表示接触角是减少的。

试验中用脲醛树脂(UF), 三聚氰胺改性脲醛树脂(MUF)和酚醛树脂(PF)3 种胶黏剂对上部和下部荻草茎秆的内外表面的接触角随润湿时间的变化情况作了测定, 结果见图 1。可以看出, 在润湿初始阶段, 接触角急剧下降; 在润湿 40 s 后, 接触角的下降幅度变小, 并最终趋向平衡, 达到平衡接触角。根据试验测得值, 结合方程(1), 用 Origin 8 软件拟合出胶黏剂在荻草茎秆表面的润湿模型(表 2)。拟合的润湿模型计算出 K 值的相关系数(R^2)均高于 0.93, 说明拟合的方程和试验测得值非常吻合。

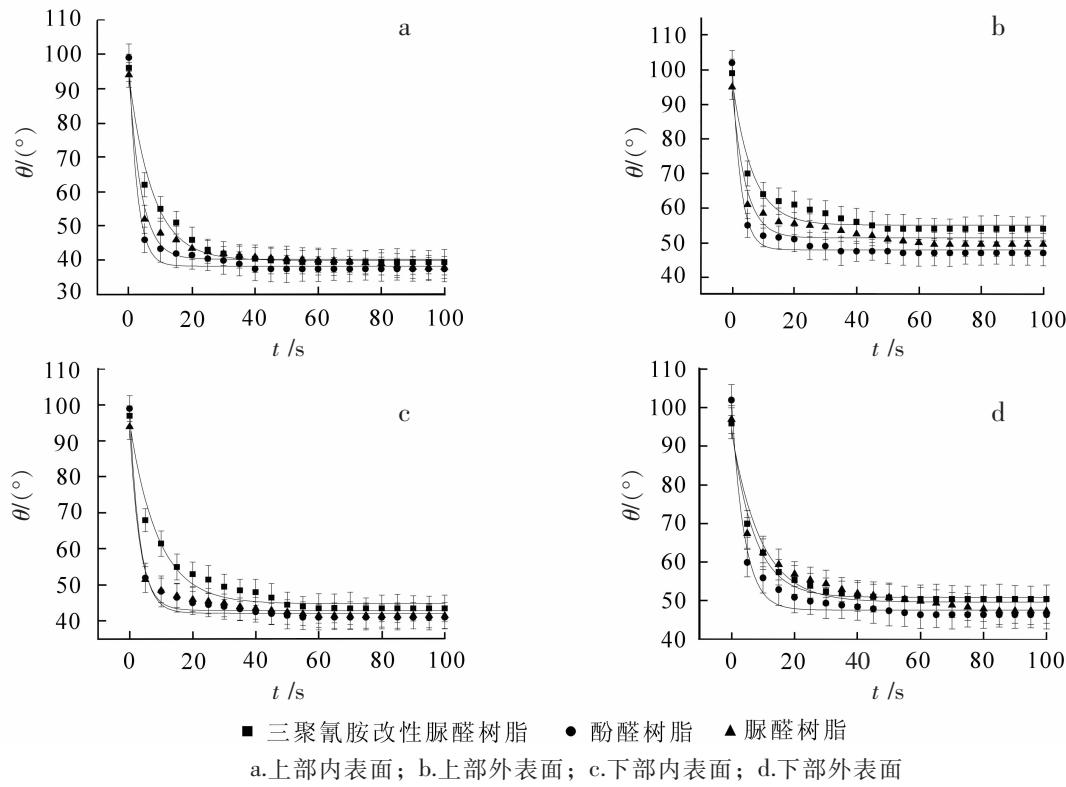


图 1 荻草茎秆表面接触角随润湿时间的变化函数

Figure 1 Contact angle of silvergrass stalk change as a function of wetting time

表 2 荻草茎秆动态接触角模型

Table 2 Dynamic contact angle model of silvergrass stalk

茎秆部位	茎秆表面	胶黏剂	回归方程	相关系数(R^2)
上部	内表面	三聚氰胺改性脲醛树脂	$\theta=40.04+53.37\exp(-0.13t)$	0.976
		酚醛树脂	$\theta=38.35+60.54\exp(-0.38t)$	0.982
		脲醛树脂	$\theta=40.36+53.19\exp(-0.25t)$	0.969
	外表面	三聚氰胺改性脲醛树脂	$\theta=54.97+42.81\exp(-0.20t)$	0.949
		酚醛树脂	$\theta=47.88+53.99\exp(-0.37t)$	0.982
		脲醛树脂	$\theta=51.37+43.06\exp(-0.23t)$	0.937
下部	内表面	三聚氰胺改性脲醛树脂	$\theta=44.79+50.25\exp(-0.11t)$	0.974
		酚醛树脂	$\theta=42.17+56.64\exp(-0.31t)$	0.979
		脲醛树脂	$\theta=42.95+50.79\exp(-0.32t)$	0.970
	外表面	三聚氰胺改性脲醛树脂	$\theta=50.72+43.55\exp(-0.10t)$	0.988
		酚醛树脂	$\theta=47.70+53.69\exp(-0.25t)$	0.970
		脲醛树脂	$\theta=49.77+44.13\exp(-0.11t)$	0.940

2.2 荻草茎秆平衡接触角和 K 值

表 3 所示为胶黏剂在荻草茎秆表面润湿的接触角测试结果, 以及通过拟合出胶黏剂在荻草茎秆表面的润湿模型所得的扩散渗透系数 K 。3 种胶黏剂在荻草茎秆内外表面的初始接触角相差不大。在 $94^\circ\sim 102^\circ$ 范围内, 上部和下部荻草茎秆的内表面平衡接触角均小于外表面的平衡接触角, 原因是荻草茎秆外表面的硅物质等憎水性物质的含量明显高于内表面, 外表面致密坚硬, 渗透性能差阻碍了胶黏剂对茎秆外表面的润湿^[7]。此外, 3 种胶黏剂对荻草茎秆外表面的平衡接触角在 $46.5^\circ\sim 54.5^\circ$ 范围内, 且胶黏剂对下部茎秆外表面接触角均略小于上部茎秆表面的接触角, 可能是由于下部茎秆长期生长在水中, 材质疏松, 外表面粗糙, 而上部茎秆则是光滑的、致密的。

表 3 荻草茎秆表面接触角和 K 值Table 3 Contact angle and K values of silvergrass stalk surface

茎秆部位	茎秆表面	胶黏剂	初始接触角 $\theta_i/(^\circ)$	平衡接触角 $\theta_e/(^\circ)$	K 值
上部	内表面	三聚氰胺改性脲醛树脂	96	39.5	0.189
		酚醛树脂	99	37.5	0.630
		脲醛树脂	94	38.0	0.372
	外表面	三聚氰胺改性脲醛树脂	99	54.0	0.165
		酚醛树脂	102	47.0	0.433
		脲醛树脂	95	49.5	0.214
下部	内表面	三聚氰胺改性脲醛树脂	97	43.5	0.136
		酚醛树脂	99	41.0	0.441
		脲醛树脂	94	41.5	0.413
	外表面	三聚氰胺改性脲醛树脂	96	50.5	0.086
		酚醛树脂	102	46.5	0.298
		脲醛树脂	97	47.5	0.113

3 种胶黏剂对荻草茎秆内表面的平衡接触角在 $37.5^\circ\sim 43.5^\circ$ 范围内, 说明 3 种胶黏剂对荻草茎秆内表面均有着很好的润湿性能。接触角测试结果显示: 试验所用的 3 种胶黏剂对荻草茎秆的内外表面均有着

良好的润湿性能，表明此3种胶黏剂用于生产荻草刨花板是可能的。从3种胶黏剂对荻草内外表面的接触角测试结果来看，3种胶黏剂对荻草的润湿性能高低依次为三聚氰胺改性脲醛树脂(MUF) < 脲醛树脂(UF) < 酚醛树脂(PF)，酚醛树脂的润湿性能最好，而三聚氰胺改性脲醛树脂小于脲醛树脂，可能与聚氰胺改性脲醛树脂胶的黏度过大有关。

S-G模型中，扩散渗透系数 K 指的是液体(胶黏剂)在荻草茎秆表面的扩散和渗透速率^[8]。 K 值的物理意义是胶黏剂在荻草茎秆表面的扩散和渗透量度。 K 值越大，表明胶黏剂在荻草茎秆表面的扩散和渗透越快，达到平衡的时间越短，对形成胶合作用越有利。表3所示的 K 值结果，均有 $K_{MUF} < K_{UF} < K_{PF}$ 的特点，表明试验用的3种胶黏剂中，酚醛树脂的扩散、渗透能力最强，脲醛树脂次之，而三聚氰胺改性脲醛树脂最差。同一种胶黏剂对荻草茎秆内表面的 K 值均大于外表面，同样是由于外表面的硅物质含量高，结构致密，降低了胶黏剂的扩散、渗透能力。而胶黏剂 K 值的大小决定了在利用该胶黏剂生产荻草刨花板时，在施胶后的陈化时间，所以在生产三聚氰胺改性脲醛树脂胶荻草刨花板时，可适当延长陈化时间，让三聚氰胺改性脲醛树脂胶在荻草刨花表面很好的扩散开，渗透好。

在评价胶黏剂对接黏结材料的润湿性能时，应综合考虑平衡接触角 θ_e 和扩散渗透系数 K 。如果胶黏剂对被黏结材料的平衡接触角小且扩散渗透系数大，则胶黏剂容易渗透到被胶接材料中而形成胶接力，提高胶接强度。但扩散渗透系数过大时，虽然平衡接触角很小，但由于渗透很快，易出现缺胶现象，胶接强度反而会下降。试验结果表明：3种胶黏剂对荻草内表面的润湿性能优于对外表面的润湿性能；就胶黏剂对荻草茎秆表面的润湿性能而言，酚醛树脂的平衡接触角最小，扩散渗透系数 K 值最大；脲醛树脂对荻草茎秆的润湿性能次之；三聚氰胺脲醛树脂对荻草茎秆的润湿性能最差。

2.3 荻草茎秆表面自由能

荻草下部茎秆内表面的表面自由能为 $50.58 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ，高于外表面的 $45.84 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ，荻草上部茎秆内表面的表面自由能为 $49.83 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ，高于外表面的 $43.70 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ (表4)；不论是下部茎秆还是上部茎秆，内表面自由能均高于外表面自由能，说明荻草茎秆外表面矿化层的存在降低了其表面自由能。荻草下部茎秆内、外表面的表面自由能均略高于上部茎秆内、外表面的表面自由能，但差距不大，可见荻草茎秆生产部位对其表面自由能的影响不明显。根据测试所得的荻草茎秆不同部位的内、外表面自由能，可以得出荻草茎秆的平均自由能约为 $47.49 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 。Marian^[9]求出花旗松 *Pseudotsuga menziesii*，加州铁杉 *Tsuga heterophylla* 和欧洲栎 *Quercus petraea* 的表面自由能分别为 $57.80 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ， $56.50 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $40.80 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ；Liu 等^[9]求出欧洲云杉 *Picea abies* 的表面自由能为 $47.00 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 。可见荻草茎秆的表面自由能低于花旗松和加州铁杉，高于欧洲栎木，而与欧洲云杉相近。张洋^[9]求出麦秸秆内表面的自由能为 $30 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ，外表面为 $25 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ；试验结果表明：荻草茎秆的内、外表面自由能均分别高于麦秸秆的内、外表面自由能。

表4 荻草茎秆表面自由能

Table 4 Surface tension of silvergrass stalk

性能	下部茎秆		上部茎秆	
	内表面	外表面	内表面	外表面
表面自由能/($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	50.58(1.20)	45.84(1.14)	49.83(1.15)	43.70(1.18)

说明：括号内数值为标准偏差。

由于液体的表面张力等于或低于固体的表面自由能时，将出现液体在固体表面上的完全铺展或润湿的现象；如果液体的表面张力高于固体的表面自由能时，则液体在固体表面上可以部分润湿或不能润湿。所以，固体表面的自由能越高，润湿性能越好。根据这一结论，很明显荻草茎秆的润湿性能与木材相近，高于麦秸，有利于胶黏剂的胶接。

3 结论

本研究得出的3种胶黏剂在荻草内外表面的润湿模型，能很好地模拟接触角随时间变化的关系。综合考虑平衡接触角 θ_e 和扩散渗透系数 K ，3种胶黏剂对荻草内表面的润湿性能优于对外表面的润湿性

能; 就胶黏剂对荻草茎秆表面的润湿性能而言, 酚醛树脂的平衡接触角最小, 扩散渗透系数 K 值最大; 脲醛树脂对荻草茎秆的润湿性能次之; 三聚氰胺脲醛树脂对荻草茎秆的润湿性能最差。3 种胶黏剂对荻草上部茎秆内外表面的润湿性能均高于对下部茎秆润湿性能。荻草上下部茎秆内表面自由能均高于外表自由能, 内、外表面自由能均分别高于麦秸秆的内、外表面自由能; 荻草茎秆平均自由能约 $47.49 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 与木材相近, 因此可以得出荻草可采用脲醛树脂、酚醛树脂等水溶性胶黏剂生产刨花板和纤维板。

参考文献:

- [1] 刘亮. 中国植物志: 第 10 卷第 2 分册 [M]. 北京: 科学出版社, 1997: 18 – 26.
- [2] 高捍东, 蔡健伟, 朱典想, 等. 荻草的栽培与利用 [J]. 中国野生植物资源, 2009, **28**(3): 65 – 67.
GAO Handong, CAI Jianwei, ZHU Dianxiang, et al. Planting and utilization of silvergrass [J]. *Chin Wild Plant Resour*, 2009, **28**(3): 65 – 67.
- [3] 陈广琪, 华毓坤. 竹材表面润湿性的研究 [J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 1992, **16**(3): 77 – 81.
CHEN Guangqi, HUA Yukun. Study on surface wettability of bamboo [J]. *J Nanjing For Univ Nat Sci Ed*, 1992, **16**(3): 77 – 81.
- [4] SHI S Q, GARDNER D J. Dynamic adhesive wettability of wood [J]. *Wood Fiber Sci*, 2001, **33**(1): 58 – 68.
- [5] 周兆兵, 张洋, 贾翀. 木质材料动态润湿性能的表征 [J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2007, **31**(5): 71 – 74.
ZHOU Zhaobing, ZHANG Yang, JIA Chong. Describing on dynamic wettability of wood and wood-based materials [J]. *J Nanjing For Univ Nat Sci Ed*, 2007, **31**(5): 71 – 74.
- [6] LIAO Chengbin, DENG Yuhe, WANG Siqun, et al. Microstructure and mechanical properties of silvergrass fiber cell walls evaluated by nanoindentation [J]. *Wood Fiber Sci*, 2012, **44**(1): 63 – 70.
- [7] LIAO Chengbin, DENG Yuhe, WANG wei, et al. Characteristic of silvergrass and feasibility of silica used as waterproof agent of silvergrass particleboard [J]. *Wood Fiber Sci*, 2013, **45**(2): 178 – 186.
- [8] 刘志明. 麦秸表面特性及刨花板胶合机理的研究 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2002.
LIU Zhiming. *Study on Characteristics of Wheat Straw and Mechanism of Adhesive Joints for Wheat Straw Particleboard* [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2002.
- [9] 张洋. 麦秸人造板的研究 [D]. 南京: 南京林业大学, 2001.
ZHANG Yang. *Researchs on Wheat Straw Panel* [D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2001.