# 木纤维的表面特性

丁辉<sup>1,2</sup>,姚鹏<sup>1</sup>,张然<sup>1</sup>,徐世民<sup>1,2</sup>

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 天津大学精馏技术国家工程研究中心, 天津 300072)

摘 要: 为了考察木纤维的表面特性,通过测取接触角和计算回归相结合的方法,研究了木纤维的表面张力以及在不同温度下的变化趋势. 结果表明:在25℃时,杉木、杨木和竹木纤维表面张力分别为46.75、40.01和31.01mJ/m². 经高温处理后,杨木纤维和竹木纤维的下降幅度较大,分别下降了16.39%和14.16%;而且,木纤维表面张力的极性部分均有较大幅度的下降. 表明高温处理后的木纤维更适合制备木塑复合材料.

关键词: 木塑复合材料; 木纤维; 表面张力

中图分类号: TN213 文献标志码: A 文章编号: 0493-2137(2010)02-0181-05

# **Characteristics of Wood Fiber Surface**

DING Hui<sup>1,2</sup>, YAO Peng<sup>1</sup>, ZHANG Ran<sup>1</sup>, XU Shi-min<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. National Engineering Research Center for Distillation Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** To study the characteristics of the surface of wood fibers, including the surface tension and its variation at different temperatures, contact angles have been measured and regression has been theoretically calculated. Results show that the surface tension of fir, poplar and bamboo wood fibers at 25 °C is 46.75,40.01 and 31.01 mJ/m², respectively. After high temperature treatment, the surface tension of poplar and bamboo wood fibers drops largely, by 16.39% and 14.16% respectively. Moreover, the polarities of surface tension of wood fibers decline greatly, which indicates that wood fibers after high temperature treatment are more suitable for preparation of wood-plastic composites.

Keywords: wood-plastic composites; wood fiber; surface tension

木塑复合材料(wood-plastic composites, WPC)是以聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯及它们的共聚物等热塑性塑料和木粉、植物秸杆粉、植物种壳等木质粉料为原料,经挤压法、注塑法、压制法成型所制成的复合材料<sup>[1-2]</sup>. WPC 具有密度低、成本低、吸水性小、耐腐蚀、使用寿命长、尺寸稳定性好、可生物降解等特点<sup>[3-4]</sup>.木塑复合材料的生产原料可以采用各种回收利用的废旧塑料,有助于减缓塑料废弃物的公害污染;且材料本身还可回收进行二次利用,因此它是一种全新的绿色环保产品,受到了人们强烈的关注,应用领域也越来越广泛<sup>[5-7]</sup>.

要制备出性能优良的 WPC,木纤维表面特性是决定性因素之一. 在木塑体系中,木纤维和塑料聚合物并不像溶液那样形成均一、稳定的体系. 当塑料聚

合物的含量大时,塑料聚合物为连续相,木纤维为分散相;当木纤维的含量大时,则木纤维为连续相,塑料高聚物为分散相,总之,两者间存在明显的相界面<sup>[8]</sup>.相对于木纤维和塑料聚合物的本体强度,相界面的性能更易受操作条件等因素的影响.所以,木纤维和塑料聚合物间的相界面决定着木塑复合材料的整体性能<sup>[9]</sup>.而目前对木塑复合材料的研究都着重工艺参数,对木纤维表面性质的研究很少.

基于以上原因,笔者测取不同探测液在不同温度下木纤维表面的接触角,借助 MATLAB 软件对数据进行了处理,得出了木纤维的表面张力及表面张力中的极性部分和非极性部分,并做了红外谱图,对张力随温度变化的规律做出了解释.

收稿日期: 2008-11-04; 修回日期: 2009-04-07.

基金项目: 天津市科技计划资助项目(07ZCKFSH02200).

作者简介: 丁 辉 (1976— ), 男, 博士, 副教授, dinghui@tju.edu.cn.

通讯作者: 徐世民, xusm2002@163.com.

# 1 实验

## 1.1 试剂和仪器

实验材料包括:杨木纤维、杉木纤维、竹木纤维 (粒度均为 60 目);甲醇;二碘甲烷;甲酰胺;甘油; 水.除水外均为化学纯,水为蒸馏水.

实验仪器包括:真空泵,型号 WL-300,天津市东海真空设备有限公司;带标尺的玻璃管,天津市玻璃厂;气相平衡控制箱,型号 BXD(M)99L,天津市隆电电气工程有限公司;岛津傅里叶变换红外光谱仪,型号 FTIR-8400S,日本岛津;秒表;升降台.

## 1.2 分析方法

固体表面一般可分为高能表面和低能表面两类. 高能表面指金属及其氧化物、二氧化硅、无机盐等表面,其表面张力一般在 500~5 000 mJ/m²之间;低能表面是指有机固体表面,如石蜡、聚乙烯等高分子化合物,它们的表面张力一般低于 100 mJ/m²[10].

根据 Kaelble 等[11-12]的理论,调和平均方程主要适于求解低能表面的张力,几何平均方程主要适于求解高能表面的张力. 由接触角推算固体高聚物的表面张力时,利用调和平均方程也明显优于几何平均方程. 木纤维属于低能表面高分子化合物,如所选用的探测液体表面张力均低于 100 mJ/m²,可采用调和平均方程求取木纤维的表面张力,即

$$\gamma_{\rm sL} = \gamma_{\rm s} + \gamma_{\rm LV} - 4 \left( \frac{\gamma_{\rm s}^{\rm d} \gamma_{\rm LV}^{\rm d}}{\gamma_{\rm s}^{\rm d} + \gamma_{\rm LV}^{\rm d}} + \frac{\gamma_{\rm s}^{\rm p} \gamma_{\rm LV}^{\rm p}}{\gamma_{\rm s}^{\rm p} + \gamma_{\rm LV}^{\rm p}} \right) \tag{1}$$

式中:  $\gamma_{Lv}$  为探测液的表面张力;  $\gamma_s$  为木纤维的表面张力; 上标 d 表示表面张力的非极性部分; 上标 p 表示表面张力的极性部分.

将杨氏方程带入到调和平均方程中,可得

$$(1+\cos\theta)\gamma_{LV} = 4\left(\frac{\gamma_s^d \gamma_{LV}^d}{\gamma_s^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{\gamma_s^p \gamma_{LV}^p}{\gamma_s^p + \gamma_{LV}^p}\right)$$
(2)

式中 $\theta$ 为探测液在木纤维表面的接触角.

探测液体的表面张力及表面张力中的极性部分和非极性部分已知<sup>[13]</sup>,那么若求出探测液在木纤维表面的接触角,则对应一种探测液,根据式(2),就可以得到一个关于木纤维表面张力极性部分和非极性部分的方程,进而对应多种探测液,可得到一个方程组.利用非线性最小二乘法,可迭代求出木纤维表面张力的极性部分和非极性部分,两者之和,就是木纤维的表面张力.

因此,问题的关键是求出探测液在木纤维表面的接触角. 而求取木纤维表面的接触角利用毛细管法

测定木纤维表面张力的 Washburn 方程[14],即

$$H^2 = \frac{\gamma_L cRt \cos \theta}{2\mu} \tag{3}$$

式中:H 为在时间 t 内液体渗入毛细管的高度; $\gamma_L$  为液体的表面张力; $\mu$  为液体的黏度;R 为毛细管半径;c 为对毛细孔在粉末中无规定向的校正因子. 对同一粉末体系,在同样的填充条件下,cR 近似为一常数,记为 $\bar{R}$ . 若令

$$K = \frac{\gamma_{\rm L} \overline{R} \cos \theta}{2\mu} \tag{4}$$

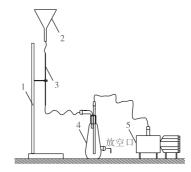
则式(3)变为

$$H^2 = Kt \tag{5}$$

将实验中得到的  $H^2$  值对 t 作图,所得到的直线 斜率即为 K 值. 选择一种在木纤维表面接触角为零,即  $\cos\theta$  为 1 的液体(甲醇)作为标准液体,得到 K 值 后,就可以根据式(4)求出毛细管体系的平均有效半 径. 再使用其他不同液体作为探测液体,通过作图可 得到不同的 K 值,进而求得不同探测液(二碘甲烷、 甲酰胺、甘油、水)在该木纤维表面的接触角.

## 1.3 实验过程

- (1)木纤维处理. 将 3 种木纤维均分两部分:一部分在  $120 \degree$ 烘干  $7 \sim 8 \text{ h}$ ,目的是脱去木纤维中的水分[15];另一部分室温 $(25 \degree)$ 、密封并干燥保存.
- (2)填装木纤维. 如图 1 所示,将小漏斗置于铁架台上,真空泵与玻璃管一端相连,为避免木纤维被吸入真空泵,在连接处以纱布棉阻隔. 玻璃管的另一端与小漏斗相连,确保玻璃管在小漏斗下方保持竖直状态. 打开真空泵,每次精确称量 5 g 木纤维,加入到小漏斗中,使其被吸入玻璃管中. 轻敲玻璃管壁,确保木粉装入更加紧密. 在填装过程中,保持木纤维的填装速度、木纤维质量及填装高度的一致性.
- (3)数据测量. 将填装好木纤维的玻璃管固定在 托架上,玻璃管下端为一装有探测液的小槽,置于升 降台上. 将整个装置放置在气液平衡控制箱中,如图



1—铁架; 2—漏斗; 3—玻璃毛细管; 4—缓冲瓶; 5—真空泵

图 1 木纤维填装装置

Fig.1 Wood fiber reloaded equipment

2 所示. 并将已装好木纤维的待测玻璃管在探测液上放置 2h,以达到探测液分子在木纤维表面的吸附平衡. 然后,调节升降台,使玻璃管浸入液体下 5 mm. 记录上升到不同高度所用的时间及高度值. 对同一种探测液体,测量 3 个平行样.

测定后,更换探测槽,换用第2种探测液,在相同的条件下进行测定,重复上述步骤.

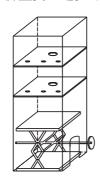


图 2 气液平衡控制箱 Fig.2 Balance box of gas/liquid

# 2 实验结果及分析

#### 2.1 木纤维表面特性

为了测取木纤维的表面张力,先得出探测液在 木纤维上的接触角余弦值,如表1所示.

表 1 探测液在木纤维上的接触角余弦值

Tab.1 Contact angle cosine of the probe liquids to wood fiber surface

探测液	25 ℃			120 ℃		
试剂	杉木	杨木	竹木	杉木	杨木	竹木
水	0.59	0.46	0.26	0.57	0.28	0.14
二碘甲烷	0.55	0.41	0.20	0.62	0.32	0.10
甲酰胺	0.56	0.40	0.20	0.65	0.32	0.09
甘油	0.16	0.06	0.04	0.36	0.08	0.03

将各探测液的接触角代入式(2)组成方程组,使用 MATLAB 软件,进行非线性最小二乘法迭代计算,最后求得木纤维的表面张力,如表 2 所示.

#### 表 2 木纤维的表面张力值

Tab.2 Surface free energies of wood fiber

温度/℃	木纤维种类	$\gamma_{\rm s}^{\rm d}$ / (mJ·m <sup>-2</sup> )	$\gamma_{\rm s}^{\rm p}$ / (mJ·m <sup>-2</sup> )	$\gamma_{\rm s}$ / (mJ·m <sup>-2</sup> )	$F^2/10^{-5}$
	杉木纤维	15.96	30.79	46.75	2.10
25	杨木纤维	13.40	26.61	40.01	3.41
	竹木纤维	12.25	18.76	31.01	11.40
	杉木纤维	20.23	26.23	46.46	2.69
120	杨木纤维	14.05	19.39	33.44	2.90
	竹木纤维	12.11	14.50	26.62	13.40

从表 2 可以看出:杉木纤维的表面张力要高于其 他两种木纤维,由于在木塑混炼过程中,具有较高非 极性表面张力的木纤维会与塑料形成接触良好的 界面,这预示着杉木纤维与塑料聚合物的复合界面相 容性要好于其他两种木纤维: 3 种木纤维经过较高 温度处理后总表面张力都有所下降,其中,杨木纤维 和竹木纤维的下降幅度较大,分别下降了16.39%、 14.16%;表面张力的极性部分经高温处理后,均有较 大幅度的下降,杉木、杨木和竹木纤维的降幅分别为 14.81%、27.14%和 22.68%; 而表面张力的非极性部分 经高温处理后,除杉木纤维有较大幅度的上升,升幅 为 26.73%外,另两种木纤维的非极性部分基本没有 变化. 通过对木纤维表面张力的数据分析可以看出, 温度的变化对木纤维表面性质具有较大的影响,高 温处理后,表面张力中的极性部分有较大下降,塑料 属于非极性材料,根据相似相容原理,可以增强木 纤维和塑料之间的结合力,有利于制备木塑复合 材料.

#### 2.2 木纤维表面化学官能团分析

#### 2.2.1 红外谱图的分析

为了解释张力随温度的变化规律,通过木纤维的 红外光谱图分析了木纤维中的主要官能团,木纤维中 具体官能团对应的波峰数如表 3 所示.

从表 3 可以看出以下 4 个特点. ①波数 3 200~3 700 cm<sup>-1</sup> 间出现的是羟基中 O—H 伸缩振动特征峰,说明了木纤维中存在大量缔合状态的羟基;与此对应的波数 620 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰是醇羟基中 O—H 的面外变形振动. 该峰较宽,中等强度,在氢键较强即缔合的情况下向高波数方向移动. ②波数在2 800~3 000 cm<sup>-1</sup> 左右的吸收峰是饱和烷基中 C—H 伸缩振动的特征峰. 与此对应的是波数为 1 370~1 470 cm<sup>-1</sup> 间出现的甲基、亚甲基的面内弯曲振动特征峰,进一步验证了木纤维分子结构中的饱和烷烃链基团. ③波数 1 650~1 700 cm<sup>-1</sup> 为 C=O 伸缩振动区,此处的特征峰较多,且重叠现象严重,说明木纤维中含有多种酸、酯、酮及酰胺类物质,这些物质一般存

# 表 3 木纤维红外光谱吸收峰分析 Tab.3 Infrared spectra analysis of wood fiber

官能团分析	杉木纤维		杨木纤维		竹木纤维	
日配四刀切	25 ℃	120 ℃	25 ℃	120 ℃	25 ℃	120 ℃
羟基 O—H 伸缩振动	3 412	3 430	3 430	3 420	3 437	3 437
饱和烷基中 C—H 伸缩振动	2 928	2 929	2 929	2 920	2 929	2 929
羰基 C─O 伸缩振动	1 740	1 730	1 737	1 740	1 737	1 737
	1 657	1 607	1 636	1 630	1 631	1 607
	1 636	1 631	1 607		1 604	1 631
烷烃甲基面内弯曲振动	1 464	1 460	1 464	1 470	1 464	1 460
	1 377	1 382	1 383		1 382	1 383
烷烃亚甲基面内弯曲振动	1 425	1 427	1 427	1 420	1 426	1 426
酯类的 C—O 伸缩振动	1 267	1 248			1 248	1 248
C-O-C-O-C-组 3~4 条吸收带	1 136	1 163	1 248	1 160	1 164	1 163
	1 112	1 113	1 164		1 114	1 115
C—O—C 非对称伸缩振动	1 056	1 052	1 115	1 110	1 053	1 053
	1 033	1 030	1 052		1 060	
醇羟基中 O—H 面外变形振动峰	620	607	658	617	607	609

在于木纤维的半纤维和木纤维抽提物中. ④在 C—O的伸缩振动区,可以看到 1050~1110 cm<sup>-1</sup>附近出现的双峰,这属于 C—O 的非对称伸缩振动,是醚键或缩醛键的特征峰. 与纤维素、半纤维素中的吡喃环中的缩醛键 C—O—C—O—C 对应;同时,在波数为1150~1250 cm<sup>-1</sup>范围内,还有1~2条吸收峰,加上在1050~1110 cm<sup>-1</sup>处的双峰,这与缩醛键会在红外光谱中形成—组3~4条吸收带相吻合.

木纤维的红外光谱测定结果说明,在木纤维中大量存在的主要官能团是处于缔合状态的羟基、烷基、羰基、缩醛基.这些官能团处于木纤维表面,将对木纤维表面的理化特性产生不同的影响.其中的羟基、羰基和缩醛基等是形成木纤维表面极性的化学基础,而烷基则形成木纤维表面非极性性质的化学基础.这些木纤维表面官能团极易受到各种外界环境的影响而改变,进而影响到木纤维的表面特性.

## 2.2.2 温度对化学表面官能团的影响分析

在木纤维的上述官能团中,烷基基团使木纤维 表面的疏水性增加,而羟基、羰基等使木纤维表面的 亲水性有不同程度增加. 各基团的强弱则体现在接 触角的变化上,故高温处理后木粉接触角的变化也从 另一个侧面反映出木纤维表面化学官能团的变化.

从红外光谱图中可以看出,在一定温度下处理后,木粉的红外吸收峰波数没有明显的差异.从定性的角度来说,在所选温度范围内木纤维的分子结构基本上稳定.但是从定量的角度来考察,在不同温度处理条件下各个官能团吸收峰面积的变化较明显.

木纤维表面特性的 3 个主要官能团的吸收峰分别是:在波数 3 400 cm<sup>-1</sup> 处的羟基伸缩振动吸收峰、

波数2 900 cm<sup>-1</sup>处的饱和烷基 C—H 伸缩振动吸收峰和波数1 060 cm<sup>-1</sup>处的缩醛基 C—O 非对称伸缩振动吸收峰. 采用吸收强度比法将红外光谱中重叠峰分开,然后将每一个峰转换成高斯分布计算峰面积. 测定经不同温度处理后,不同波数对应的吸收峰的面积(即不同官能团的峰面积比值),其计算结果见表 4.

表 4 木纤维官能团吸收峰面积比值变化

Tab.4 Variety of function group absorption area ratio of wood fiber

Ī	木纤维种类	温度/℃	峰面积比值				
	小哥班们关	/皿/支/ C	O—H/C—H	O—H/C—O			
	杉木纤维	25	15.193 7	4.260 7			
	インバニー・出	120	14.609 9	3.237 7			
	杨木纤维	25	16.157 0	3.807 5			
1	7万/トニーニ	120	15.703 1	3.563 8			
	竹木纤维	25	17.391 8	3.617 6			
	11/1/21 5年	120	8.644 1	3.202 0			

从高温处理后的羟基吸收峰与烷基、缩醛基(或酸键)峰面积的比值可以看到:①3种木纤维中羟基与烷基吸收峰峰面积比值都有所下降,说明在木纤维中羟基的热稳定性较木材中烷基主链的热稳定性要差,从羟基的结构特性来分析,木纤维分子中羟基在热作用下主要会发生失水(失去木纤维表面吸附的游离水)、氢键缔合等情况,但是也不排除在高温下木纤维中相邻高分子链之间的缔合羟基进一步失去水形成醚键的可能性[16];②木纤维中羟基吸收峰面积与醚或缩醛基峰面积的比值也是下降的.波数在1060 cm<sup>-1</sup> 左右的吸收峰仅说明它代表是 C—O—C的非对称伸缩振动,它既可以是醚键(波数 1150~1070 cm<sup>-1</sup>)的吸收峰带,也可以是缩醛键(波数

1030~1200 cm<sup>-1</sup>)的吸收峰带.由于木纤维分子结构极为复杂,上述两种化学结构在木材中都大量存在,因此,在木纤维的红外光谱中,波数在 1060 cm<sup>-1</sup>范围内出现的吸收峰往往是两类基团综合作用的结果.可以认为,木纤维中少部分羟基在高温下脱水形成醚键,从而造成 O—H/C—O 峰面积比下降.

红外实验也证明了木纤维中羟基吸收峰面积与 醚或缩醛基峰面积的比值是下降的. 木纤维在高温 处理下,官能团的变化主要是木纤维中羟基的失水, 这种失水造成的结果是木纤维表面羟基的减少和非 极性表面官能团的增加,这必然导致表面张力的变 小,有利于与非极性材料的结合.

# 3 结 论

- (1)制备木塑复合材料需要一定挤出温度,温度 对木纤维表面张力有着重要影响.升高温度后,杉木 纤维表面张力中的非极性部分增长最高,杨木纤维次 之,竹木纤维最低.
- (2)通过木纤维的红外光谱图分析了木纤维中的主要官能团,并对张力随温度的变化规律做了解释.木纤维在高温处理下,官能团的变化主要是木纤维中羟基破坏,导致木纤维表面羟基的减少,这一变化将对木材的表面张力状态产生影响,有利于制备木塑复合材料.

### 参考文献:

- [1] 孟召辉,姚正军,周金堂. 麦秸纤维/废旧塑料再生复合材料[J]. 材料科学与工程学报,2008,26(2):260-263. Meng Zhaohui, Yao Zhengjun, Zhou Jintang. Recycled composites of wheat straw fiber/waste plastic[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*,2008,26(2): 260-263 (in Chinese).
- [2] 王少龙,周 荣,蒋业华. 木塑复合材料的研究进展 [J]. 材料导报,2005,19(1):68-70. Wang Shaolong,Zhou Rong,Jiang Yehua. Research progress of wood plastic composites [J]. *Materials Review*, 2005,19(1):68-70 (in Chinese).
- [3] Clemons C. Wood-plastic composites in the United States [J]. *Forest Products Journal*, 2002, 52 (6):1-10.
- [4] 王清文,王宏伟. 木塑复合材料与制品[M]. 北京:化 学工业出版社,2007. Wang Qingwen, Wang Hongwei. *Wood-Plastic Composites and Products*[M]. Beijing:Chemical Industry Press,

2007 (in Chinese).

- [5] Adrian J,Nune Z,Pablo C. Mechanical characterization of polypropylene-wood flour composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 8 (2):1420-1428.
- [6] 赵学峰,白树林,楚小瀛. 木塑复合材料的发展回顾 [J]. 材料导报,2004,18(2):52-55.

  Zhao Xuefeng,Bai Shulin,Chu Xiaoying. Review on the development of wood-fiber composites [J]. *Materials Review*,2004,18(2):52-55 (in Chinese).
- [7] Lingstrom R, Wagberg L, Larsson P T. Formation of polyelectrolyte multilayers on fibres: Influence on wettability and fibre/fibre interaction [J]. *Journal of Colloid* and Interface Science, 2006, 296 (7): 396-408.
- [8] Neagu R C, Gamstedt E K, Lindstrom M. Influence of wood-fibre hygroexpansion on the dimensional instability of fibre mats and composites [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005, 36 (6):772-788.
- [9] Kim Chul-Hyun, Kim Kang-Jae. Properties of WPC with chemical modified wood particles [J]. *Journal of Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry*, 2008, 36 (12):53-58.
- [10] 赵振国. 吸附法研究固体表面的分形性质[J]. 大学化学,2005,20(4):22-28.

  Zhao Zhenguo. Fractal property study of solid surface by absorption[J]. *University Chemistry*, 2005, 20(4):22-28 (in Chinese).
- [ 11 ] Kaelble D H. Dispersion-polar surface tension properties of organic solids [J]. *J Adhesion*, 1970, 48 (2):66-81.
- [ 12 ] Kaelble D H, Uy K C. A reinterpretation of organic liquid polytetrafluoroethylene surface interactions [J]. *J Adhesion*, 1970, 58 (11):50-61.
- [13] Perry R H, Green D W. Perry's Chemical Engineers' Handbook [M]. US:McGraw-Hill, 2007.
- [14] Washburn E W. The dynamics of capillary flow[J]. *Physical Review*, 1921, 17 (3):273-283.
- [15] 薛 平,贾明印,王 哲,等. PVC/木粉复合材料挤出发泡成型的研究[J]. 工程塑料应用,2004,32(12):66-70. Xue Ping,Jia Mingyin,Wang Zhe,et al. Study on extrusion foaming processing of PVC/wood-flour composites[J]. *Engineering Plastics Application*,2004,32(12):66-70 (in Chinese).
- [ 16 ] George J, Speekala M S, Thomas S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites [J]. *Polymer Engineering Science*, 2001, 41(9):1471.