

# 微波等离子体处理木材表面接枝甲基 丙烯酸甲酯的研究\*



杜官本<sup>1</sup>, 杨 忠<sup>2</sup>, 黄林荣<sup>1</sup>, 张玉萍<sup>1</sup>

(1. 西南林学院 木质科学与装饰工程学院, 云南 昆明 650224;  
2. 中国林业科学研究院 木材工业研究所, 北京 100091)

DU G B

**摘 要:** 本研究通过微波等离子体处理木材表面, 实现了木材表面与甲基丙烯酸甲酯(MMA)发生接枝共聚反应, 研究了不同的反应条件对微波等离子体引发木材表面接枝 MMA 效果的影响。结果表明: 1) 接枝率随等离子体处理时间的增加而呈线性增加, 但是当处理时间超过 30 s 后呈下降的趋势; 2) 随着接枝反应时间的增加接枝率也增加; 3) 单体浓度较低有利于接枝共聚反应, 浓度较高则不利于接枝共聚反应; 4) 经微波等离子体处理过的木材不但在室温下, 甚至在更低的温度(-17℃)下也能与 MMA 发生接枝共聚反应, 而且, 接枝率随着反应温度的升高而增大; 5) 与催化加热法的接枝效果相比, 微波等离子体法得到的接枝率更高。

**关键词:** 微波等离子体; 木材表面; 甲基丙烯酸甲酯; 接枝共聚; 接枝率

中图分类号: TQ316.343; O532.23; S781 文献标识码: A 文章编号: 0253-2417(2003)01-0025-05

## GRAFT COPOLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE ONTO WOOD SURFACE BY MICROWAVE PLASMA TREATMENT

DU Guanben<sup>1</sup>, YANG Zhong<sup>2</sup>, HUANG Linrong<sup>1</sup>, ZHANG Yutping<sup>1</sup>

(1. Department of Wood Science and Interior Decoration, Southwest Forestry College, Kunming 650224, China; 2. Research Institute of Wood Industry, CAF, Beijing 100091, China)

**Abstract:** By means of microwave plasma (MWP) treatment, graft copolymerization of methyl methacrylate (MMA) onto wood surface had been realized in this study. Results of MMA grafted upon wood surface by MWP initiation under different reaction conditions indicated that: 1) Graft yield increased linearly with MWP treatment within 30 s, but when treatment time exceeded 30 s, graft yield decreased slowly; 2) Graft yield increased with increase of graft reaction time; 3) Lower monomer concentration is beneficial to graft copolymerization. On the contrary, higher monomer concentration is not beneficial to graft copolymerization reaction; 4) Graft copolymerization of MMA onto wood surface can be taken place by means of MWP treatment under room temperature even under lower temperature (-17℃). Furthermore, graft yield increased with reaction temperature; 5) Compared with the method of heat-catalysis initiation, graft yield by MWP initiation is higher than that of heat-catalysis method.

**Key words:** microwave plasma; wood surface; methyl methacrylate (MMA); graft polymerization; graft yield

\* 收稿日期: 2002-07-25

基金项目: 国家自然科学基金(39970596)和云南省自然科学基金(1999C0060M)联合资助项目

作者简介: 杜官本(1963-), 男, 湖北潜江人, 教授, 博士, 从事木材胶粘剂、木材化学改性及木质复合材料研究;  
杨忠(1976-), 男(白族), 云南大理人, 博士生, 从事木材性质改良研究。

木材是一种天然的高分子材料,作为一种传统的结构和装饰材料,有其独特的不可替代的应用范围。然而,木材表面会受到环境中气候等因素的影响而遭破坏,为了改善和克服木材的缺点就必须进行表面处理。常用的木材表面处理方法很多,其中,木材的表面化学改性是一种很有价值的改性技术,由于它仅处理了木材的表面,木材的内部没有受到影响,使木材在整体上仍保持着原有的特性,而且处理时所需的化学试剂也相对降低。因此,对木材表面化学改性的研究也日益得到重视,并取得了重大进展<sup>[1~3]</sup>。

Friedrich 等<sup>[4]</sup>利用低温等离子体处理聚合物使其表面活化,从而提高了聚合物界面间的粘附性。邱晔等<sup>[5]</sup>用微波等离子体处理聚乙烯表面,实现了聚乙烯表面接枝甲基丙烯酸甲酯。杜官本等<sup>[6~9]</sup>用微波等离子体处理木材表面后,通过 X 射线光电子能谱(XPS)分析、接触角测定和电子自旋共振波谱(ESR)分析等技术,证实了微波等离子体处理可以有效地活化木材表面,使木材表面产生大量的自由基。

为了扩大等离子体技术的应用范围,本研究通过等离子体接枝方法,尝试着在木材表面接枝上烯类单体(甲基丙烯酸甲酯),在木材表面生成以木塑复合的新表面,从而改善木材的界面性能,最终为提高木质材料整体性能奠定基础。本研究采用微波等离子体预处理木材表面,使木材表面产生大量的自由基,通过木材表面的自由基,实现木材表面接枝甲基丙烯酸甲酯。考察了不同的微波等离子体处理时间、接枝反应时间、接枝反应温度、单体浓度等因素对木材表面接枝甲基丙烯酸甲酯的接枝共聚率的影响。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验设备与仪器

微波等离子体设备为自行研制,主要由微波发生器、波导、谐振腔、石英反应腔及真空泵、真空计等部分组成,参见文献[7]。德国赛多利斯电子天平, BL610, Max 610 g, d= 0.01 g, BP 221 s, Max 220 g, d= 0.1 mg。RE-52 型旋转蒸发器,上海安亭电子仪器厂生产。恒温干燥箱、冷冻柜、真空泵、索式抽提器、水浴锅等。

### 1.2 试验材料

试验材料有木材切片、甲基丙烯酸甲酯(简称 MMA, 化学纯, 中国医药(集团)上海化学试剂公司生产)和丙酮等。木材产自云南省的西南桫木(*Alnus nepalensis* D. Don), 按国家标准制成 20 mm × 20 mm × 30 mm 的试件。将试件在索式抽提器中用丙酮抽提 24 h(温度为 57 °C), 以除尽木材中的抽提物。然后,用捷克产的滑走式切片机,将木材试件切成厚度约 80~ 100 μm 的切片(弦切面)。

### 1.3 试验方法

将木材切片放入等离子体设备的反应腔中,抽真空到 600 Pa,开启等离子体设备以激发出等离子体,用等离子体处理样品一定时间后,关闭等离子体设备,迅速取出处理过的木材切片,放入甲基丙烯酸甲酯溶液中进行接枝共聚反应。

微波等离子体的工作参数:输入电压 220 V,灯丝电流 21 μA,输出功率 32 μA,反射功率 60 μA;等离子体工作气体为空气,样品距谐振腔的距离为 9 cm。

### 1.4 接枝率的测定

接枝率是指与木材发生接枝共聚的 MMA 的质量占木材原有质量的百分比。接枝率的测定方法如下:1)按国家标准恒重素材得到质量 1( $W_1$ );2)将反应后的木材试件用丙酮于索氏提取器中加热回流 12 h,以除尽 MMA 单体和均聚物,恒重得到质量 2( $W_2$ ),计算公式如下:

$$G(\%) = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100$$

式中:  $G$ —接枝率,%;  $W_1$ —素材的恒重质量, g;  $W_2$ —接枝反应且抽提后的质量, g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 等离子体处理时间对接枝率的影响

用微波等离子体分别照射木材试件不同的时间,然后放入浓度为 4.77 mol/L 的 MMA 丙酮溶液

中, 在 50 ℃ 的条件下反应 8 h 后取出, 抽提干净单体和均聚物后再恒重称重, 结果见图 1。

试验结果表明: 在较短的处理时间内, 接枝率随处理时间的增加而呈线性增加, 但当处理时间过长时, 接枝率呈下降的趋势 (见图 1)。这是由于在短时间的微波等离子体照射过程中, 木材表面产生的活性基团随着照射时间的增加而迅速得到增加, 从而使反应能力加强; 当微波等离子体照射时间过长, 接枝率就会呈下降的趋势, 这可能是由于长时间的等离子体处理不利于表面接枝反应的进行, 也可能是等离子体对木材表面的活化与蚀刻两种作用相互竞争的结果, 为验证这一推测, 本试验又考察了微波等离子体处理时间对木材表面蚀刻的影响。

## 2.2 微波等离子体处理时间对木材表面蚀刻的影响

微波等离子体的处理可以蚀刻木材表面, 经蚀刻后的木材试件质量会有所下降。蚀刻率是指经等离子体蚀刻后木材试件质量的损失率, 计算公式如下:

$$A(\%) = (W_3 - W_1) / W_1 \times 100$$

式中:  $A$ —蚀刻率, %;  $W_1$ —素材的恒重质量, g;  $W_3$ —等离子体处理后的恒重质量, g。

用微波等离子体分别以不同时间照射木材试件, 然后测得蚀刻率, 试验结果如图 2 所示。从图 2 的蚀刻率曲线可以看出, 随着微波等离子体处理木片时间的延长, 木材表面的蚀刻不断增大。经短时间的微波等离子体处理 (0~15 s), 木材表面的蚀刻比较小, 经较长时间的微波等离子体处理 (15~150 s), 木材表面的蚀刻相对增大, 经长时间的微波等离子体处理 (300 s), 木材表面的蚀刻急剧增大。

为了验证前一推测, 本试验用蚀刻率对前一试验结果进行了校正, 得到了理论接枝率, 如图 2 中的理论接枝率曲线所示。经校正的接枝率规律基本与前一试验的结果一致, 但接枝率随微波等离子体处理时间增加而下降的趋势变得平缓, 说明等离子体蚀刻是导致接枝率下降的主要原因。

尽管如此, 接枝率也并不是完全随着微波等离子体处理时间的增加而增加, 其确切的原因有待进一步研究。但本文作者认为这可能是由于以下两个原因造成: 第一, 木材经微波等离子体处理一定时间后, 木材表面产生的自由基数量已接近最高值, 即木材表面可供接枝反应的接枝位点已经接近最大数量, 此时, 等离子体处理时间再长, 木材表面产生的自由基数量也不能再有明显的增加, 又由于蚀刻引起质量的不断下降, 使蚀刻引起的质量下降速率大于接枝位点的增加速率。因此, 接枝率必然会有下降的趋势。第二, 等离子体处理时间过长不利于表面接枝反应的进行, 这与用微波等离子体处理聚乙烯表面, 来引发聚乙烯表面与甲基丙烯酸甲酯发生接枝共聚反应中得到的结果一致<sup>[5,10]</sup>。

## 2.3 接枝反应时间对接枝率的影响

试验结果表明 (见图 3), 在微波等离子体处理时间相同的条件下, 随着接枝反应时间的增加, 木材接枝甲基丙烯酸甲酯的接枝率也增加。其原因可能是: 1) 反应时间越长, 木材与 MMA 发生接枝共聚的时间越充分, 即 MMA 具有充足的时间在木材表面的接枝位点上发生接枝共聚; 2) 反应时间越长, 木材表面接枝的 MMA 分子链的长度越长。因此, 在微波等离子体处理时间相同的条件下, 随着接枝反应时间的增长, 表面接枝位的利用率越高, 木材表面每个接枝位点上接枝的 MMA 的分子质量也增大, 最终使接枝率增大。

## 2.4 单体浓度对木材-MMA 接枝率的影响

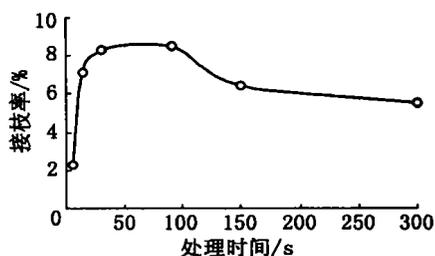


图 1 微波等离子体 (MWP) 处理时间对木材表面接枝 MMA 接枝率的影响

Fig. 1 Influence of microwave plasma (MWP) treatment time on graft yield

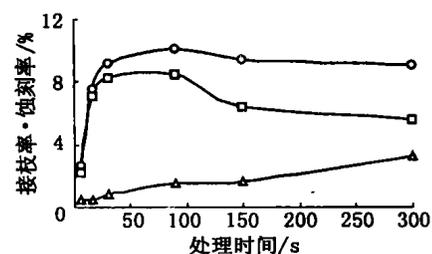


图 2 MWP 处理时间对理论接枝率的影响

Fig. 2 Influence of MWP treatment time on theoretical graft yield

—○—理论接枝率 theoretical graft yield  
—□—接枝率 graft yield; —△—蚀刻率 ablation

木材与 MMA 接枝共聚的接枝率不仅与单体捕捉自由基的能力有关,还与单体向木材表面扩散的状况有关。因此,单体浓度对接枝率存在着一定的影响。为了考察单体浓度对木材接枝 MMA 接枝率的影响,本试验采用丙酮作 MMA 溶液的溶剂,使木片在不同浓度的 MMA 溶液中进行接枝反应,试验结果如图 4 所示。

以上试验结果可以看出:1) 单体浓度对微波等离子体处理木材表面接枝 MMA 的接枝率影响不大;2) 单体浓度较低时,有利于接枝共聚的发生,而单体浓度太低或太高时,不利于木材表面接枝反应的进行,这是由于单体浓度过高时,单体易均聚而使溶液粘度增大,单体扩散困难,因而不利于表面接枝反应的进行。这与邱晔等<sup>[5]</sup>的研究结果一致。

## 2.5 接枝反应温度对木材 MMA 接枝率的影响

温度是影响木材表面接枝 MMA 接枝率的又一重要因素。当反应温度较高时,有利于 MMA 单体向木材表面扩散,而且较高的温度对过氧化物基团和过氧化氢基团分解形成自由基的过程有促进作用,因此从动力学的角度看,较高的温度对反应的速度是有利的。当温度过高时,在提高接枝反应速度的同时,初级自由基和木材 MMA 长链上的自由基间的双分子终止反应也被加速,而且在高温时单体容易发生均聚反应,因而不利于表面接枝反应的进行。另外,从热力学的角度看,反应体系是放热的,温度过高对接枝反应是不利的。

因此,本试验采用了 3 种不同的温度(-17 °C、20 °C 和 50 °C),均在 MMA 单体和丙酮的沸点之下,没有采用过高的温度,因而避免了温度过高对接枝反应的不利影响。试验结果表明:接枝反应温度对接枝率的影响比较大,温度在-17 °C、20 °C 和 50 °C 时的接枝率分别为 2.05%、2.48% 和 8.33%。这说明经微波等离子体处理的木材表面,无论在常温下,还是在低温下(-17 °C)都能与 MMA 发生接枝共聚反应,而且,接枝率随着反应温度的升高而增大。

在本研究中,温度较高时接枝率也较高,这是由于较高的温度有利于单体向木材表面扩散和木材表面在微波等离子体处理过程中引入的过氧化物分解成自由基,从而有利于 MMA 在木材表面的接枝共聚反应。

## 2.6 催化加热法与等离子体法接枝率的比较

为了体现微波等离子体法的接枝效果,本研究采用催化加热法与其进行了比较。催化加热法的操作方法如下:将木片放入含引发剂(偶氮二异丁腈)1%的 MMA 溶液浸泡数小时,然后再放入可耐高温的塑料袋中密封,在 80 °C 的烘箱中反应 24 h 后取出木片,测定接枝率(方法同上),试验结果如表 1 所示。

从表 1 可知:1) 催化加热法和微波等离子体法都能引发木材与 MMA 发生接枝共聚反应;2) 虽然催化加热法是对木材进行整体接枝,而不是表面接枝,但是微波等离子体法得到的接枝率仍然比催化加热法的平均高 5 倍多。

尽管如此,本试验中微波等离子体法得到的接枝率的数值比较低,其原因如下:微波等离子体处理木材表面时,作用的深度一般约在 10~100 nm 以内,因此微波等离子体处理木材表面引发的接枝共

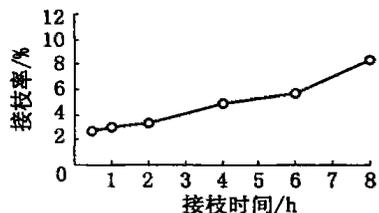


图 3 接枝反应时间对接枝率的影响

Fig. 3 Influence of graft reaction time on graft yield

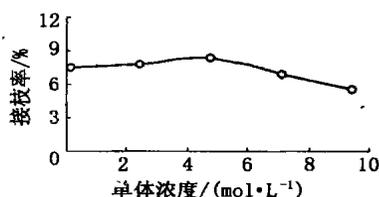


图 4 MMA 单体浓度对接枝率的影响

Fig. 4 Influence of MMA concentration on graft yield

表 1 催化加热法与等离子体法的接枝率比较

Table 1 Comparison of graft yields of heat-catalysis initiation and MWP initiation

编号 No.	接枝率 graft yield/ %	
	催化加热法引发 heat-catalysis initiation	微波等离子体法引发 <sup>1)</sup> MWP initiation
1	1.05	7.50
2	1.16	7.78
3	1.33	8.33
4	1.42	6.91
5	1.44	5.49
平均值 average	1.28	7.20

1) 本组数据源于试验 2.4

聚,也必然被局限在木材试件处理面的薄层上。相对于木材切片的厚度(或质量),接枝层的厚度(或质量)很小,从而导致所测得的接枝率偏小。

### 3 结论

3.1 短时间内,接枝率随微波等离子体处理时间的增加而呈线性增加,但处理时间超过 90 s 时,接枝率呈下降的趋势,下降的主要原因是微波等离子体处理对木材表面的蚀刻。

3.2 木材接枝 MMA 的接枝率随着接枝反应时间增加而增加,增加的原因可能是反应时间越长,木材与甲基丙烯酸甲酯发生接枝共聚的时间越充分,木材表面接枝的 MMA 分子链的长度越长。

3.3 单体浓度较低有利于接枝共聚的发生,较高则有利于均聚的发生,这是由于单体浓度过高时,单体易均聚而使溶液粘度增大,单体扩散困难,因而不利于表面接枝反应的进行。

3.4 无论在常温还是在低温下都能发生接枝共聚反应。而且,接枝率随着反应温度的升高而增大。

3.5 与催化加热法的接枝效果相比,微波等离子体法得到的接枝率更高。

致谢:本研究得到了西南林学院肖绍琼教授、木乔英老师及张华、黄燕飞等同学的帮助,在此深表谢意!

#### 参考文献:

- [1] 李 坚,段新芳,刘一星.木材表面的功能性改良[J].东北林业大学学报,1995,23(2):95-101.
- [2] DAVID N-S H. Surface Modification and Activation of Wood. Chemical Modification of Lignocellulosic Materials[M]. Marcel Dekker, Inc. New York, 1996.
- [3] CRAIG D M. Good adhesive bonding starts with surface preparation[J]. Adhesives Age, 1998, (6): 30-32.
- [4] FRIEDRICH J F, ROHRER P, SAUR W, et al. Improvement in polymer adhesivity by low and normal pressure plasma surface modification[J]. Surface and Coating Technology, 1993, 59: 371-378.
- [5] 邱 晔,王 真,洪品杰,等.微波等离子体诱导聚乙烯表面接枝甲基丙烯酸甲酯[J].高等学校化学学报,1998,19(3):490.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] DU Guan-ben, HUA Yu-kun, WANG Zhen. Wood surface treatment with microwave plasma[J]. Wood Adhesives, 2000, (10): 361-366.
- [9] 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.
- [10] 金钦汉,戴树珊,黄卡玛,等.微波化学[M].北京:科学出版社,1999. 10.

## 科技简讯

### 高速纸管专用胶粘剂在武汉开发成功

近日,武汉现代工业技术研究院采用了先缩聚后交联的工艺通过添加适量的添加剂,对原白胶进行改性,开发成功了高速纸管专用胶粘剂。

随着我国化纤(长丝)、人造塑料、丝绸、地毯、胶带等飞速发展,纸管包装用的粘合剂需求量越来越大,而用普通白胶粘合的纸管已不能胜任高速收卷机组的要求。由武汉现代工业技术研究院开发成功的高速纸管专用胶粘剂,不仅满足粘合纸管需初粘性好、粘接强度高、干燥速度快等,而且其产品抗压强度高、并能适应(20~23 m/min)高速螺旋纸管机上试用。

(武汉现代工业技术研究院 莫君)