

协同表面处理玉米秸秆/HDPE 复合材的胶接耐水性能的研究

侯玉双*,李春娇

(齐齐哈尔大学 材料科学与工程学院,齐齐哈尔 161006)

摘要:利用多异氰酸酯涂覆与射流等离子体放电相结合的方法对玉米秸秆/HDPE 复合材料进行协同表面处理,并使用湿固化反应型聚氨酯热熔胶对处理后的试样进行胶接。对协同表面处理后的胶接试样进行耐水老化试验,以探究协同表面处理的玉米秸秆/HDPE 复合材的胶接耐水性能。结果表明,经协同处理后,玉米秸秆/HDPE 复合材的表面性质发生了明显改变,相比单一的偶联剂涂覆处理,协同表面处理的胶接接头抵御环境水分子破坏的能力明显增加,表现出更好的耐水性能。

关键词:玉米秸秆/HDPE 复合材; 协同表面处理; 耐水老化; 胶接

生物质/塑料复合材料因其材料来源广,同时具有生物质和塑料的优势,具有广阔的市场应用前景^[1~3]。在应用过程中,对一些形状复杂的部件或装饰用生物质/塑料制品来说,无缝美观的胶接连接无疑是理想的连接方式,然而却因其表面能低而导致其胶接接头的性能难以达到使用要求^[4,5],尤其是在对接头性能要求更严苛的潮湿环境中使用时,不仅要求接头具有较强的胶接强度,还要具有良好的耐湿性^[6~8]。在胶接前对生物质/塑料复合材进行表面处理是改善其接头性能时常用的方法^[9~11]。本文对玉米秸秆/HDPE 复合材进行多异氰酸酯涂覆与射流等离子体的协同表面处理,并使用反应型聚氨酯热熔胶对处理后的样片进行胶接,以期能够快速获得强度高、耐久性佳的胶接接头;对协同处理后的胶接试样进行常温水浸试验,研究协同表面处理的玉米秸秆/HDPE 复合材的胶接接头耐水性能,并分析其耐水机制。

1 实验部分

1.1 供试材料

玉米秸秆/HDPE 复合材样片,组成成分为:玉米秸秆粉(380~830 μ m,60%),HDPE(30%),其它助剂(10%);尺寸为 40mm $\times$ 25mm $\times$ 4mm。

1.2 样片的表面处理与胶接

先对样片表面进行打磨,打磨面积为 20mm $\times$ 25mm。在打磨后的表面涂覆浓度为 10%的多异氰酸酯氯苯溶液,室温静置 10min。

使用射流等离子体表面处理仪(型号 GSL-1100X-PJF-A)对部分涂覆后的样片进行等离子体处理,处理距离 20mm,处理时间 20s,空气气氛。

采用湿固化反应型聚氨酯热熔胶将表面处理后的样片进行两两搭接粘合,粘接面积为 25mm $\times$ 20mm。

1.3 耐水老化试验

将胶接试样置于 20 $^{\circ}$ C 水浴中浸泡,取出后立即拭去表面水分,进行吸水率的测试,并使用 CMT 5504 型万能力学测试机对胶接接头进行剪切强度的测试。

1.4 结构表征及力学性能测试

采用 QUANTA200 型扫描电子显微镜(FEI,U. S. A)对复合材样片进行表面形貌的观测;采用

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.04.008
收稿:2021-04-06;修回:2021-10-05;
基金项目:黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目(YSTSXK201865);
* 通讯联系人:侯玉双(1978-),女,博士,主要研究领域:生物质复合材料,胶黏剂与胶接。E-mail: sunnyyushuang@163.com, Tel:15164665488.

OCA20 型接触角测量仪(Dataphysics, BadVilbel, Germany)对其进行表面接触角的测定;采用 Magna-IR 560 E. S. P 型傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet, U. S. A)对其进行表面结构的测定;采用 K-Alpha 型 X 射线光电能谱仪(Thermo Fisher Scientific Co., Ltd, U. S. A)对其进行表面元素的测定。

2 结果与讨论

2.1 胶接接头强度的测试

图 1 为涂覆处理和协同处理的胶接试样在 20℃ 水中浸泡后胶接接头的剪切强度。

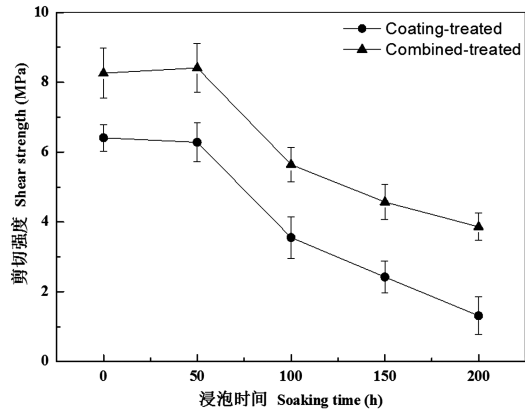


图 1 胶接试样胶接接头的剪切强度

Figure 1 The shear strengths of the bonding joints of samples under water environment

由图 1 可以看出,随着浸泡时间的延长,环境中的水分子对胶接接头的破坏作用逐渐增强,最终导致胶接接头的失效。但整个浸泡过程中,协同处理试样的胶接强度始终高于涂覆处理的试样。

从图中还可以发现,当浸泡 50h 时,协同处理的试样的强度出现小幅增加,这是聚氨酯热熔胶在水环境中吸湿固化的缘故,而经涂覆处理的试样并未出现此现象。由图中曲线可以看出,水分子对胶接接头的破坏程度,协同处理的试样明显要小于涂覆处理的试样。这说明,相比涂覆处理,试样经协同表面处理后,不但胶接接头的强度大幅提高,而且耐水性能也得到明显改善。

2.2 吸水率的测试

图 2 为胶接试样在 20℃ 水中浸泡后的吸水率。由图可以看出,两种处理方法的吸湿曲线均随时间的增加呈上升趋势,且浸泡前期曲线的梯度较大,此阶段的吸水率主要是水分子在浓度梯度作用下通过试样及胶接界面的缺陷处向材料内部扩散所致;而后期曲线的梯度明显减小,吸水速度明显减慢,所用时间也要长很多,此阶段主要是胶黏剂和材料内的极性亲水基团的吸水,并产生溶胀和水解等作用^[12,13]。

由图 2 还可以看出,协同处理的试样始终比涂覆处理试样的吸水率低。这是因为协同处理形成的胶接界面具有更强的抵御环境水破坏的能力,降低了胶接界面水分子向材料内的侵入,即协同处理的胶接接头在水环境中的耐久性更佳。

2.3 表面形貌的观察

图 3 为玉米秸秆/HDPE 复合材样片的表面形貌照片。由图可以看出,未浸泡时涂覆处理和协同处理的试样表面粗糙度差别并不明显,因二者表面的粗糙不平主要均是由涂覆前的打磨所致。但浸泡 200h 以后,涂覆处理的试样表面开始出现大小不一的裂纹,而协同处理试样表面的粗糙程度变化则小得多。这说明经协同处理后,材料表面抵御水分子破坏的能力大大提高^[14,15],这会使胶接接头的耐水性能得到有效改善。

2.4 表面接触角的测试

表 1 列出了两种方法处理的玉米秸秆/HDPE 复合材样片的表面接触角。由表可以看出,未浸泡时,

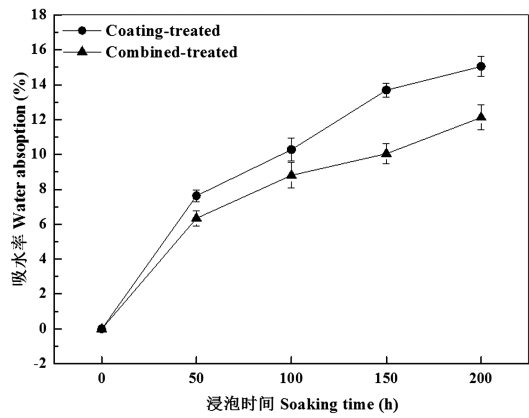


图 2 胶接试样在水中浸泡不同时间的吸水率

Figure 2 The water absorption of samples soaking in water for different time

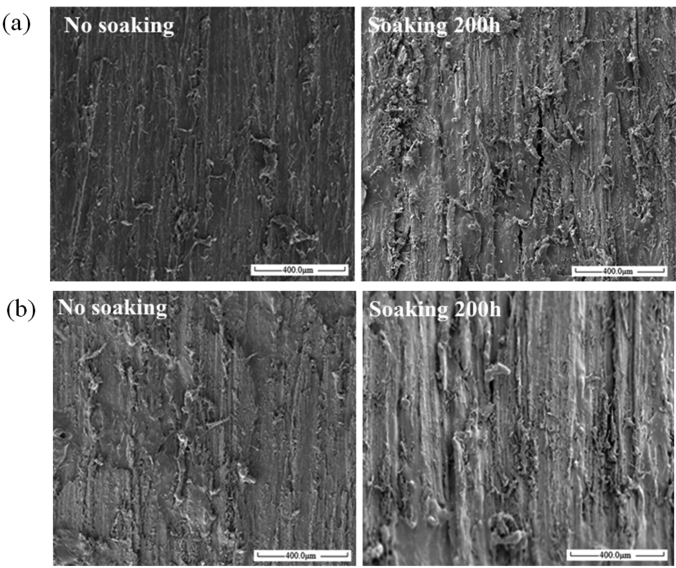


图 3 玉米秸秆/HDPE 复合材样片的表面形貌

(a)涂覆处理;(b)协同处理

Figure 3 Surface morphologies of samples with different treatment methods;

(a)coating-treated,(b)combined-treated

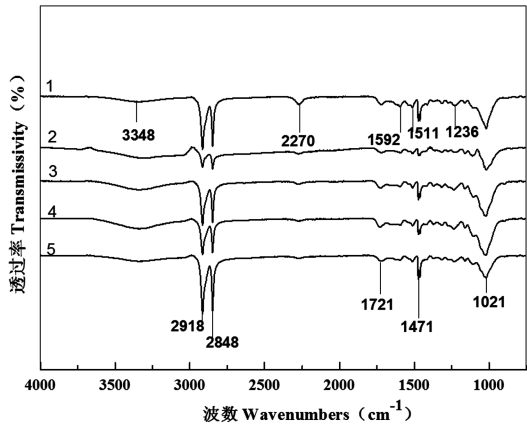
协同处理样片的表面接触角明显比涂覆处理的低。这是因为样片经涂覆处理后表面显现疏水性,再经等离子体处理后,则变成了亲水性表面。将这两种处理的样片置于水中浸泡后发现,随浸泡时间的延长,涂覆处理的表面接触角急剧减小,由未浸泡时的疏水性表面变成了亲水性表面;而协同处理的样片变化相对较小,在整个浸泡过程中表面接触角始终小于 90°。表面接触角的变化说明,试样的表面性质在水环境中发生了变化,而这种变化将直接影响胶接接头在水环境中的耐久性。

2.5 表面分子结构的测试

图 4 为玉米秸秆/HDPE 复合材样片的表面红外光谱图。由图可以看出,协同处理的试样表面出现了 N—C=O 伸缩振动吸收峰(2270cm⁻¹)以及—NH 弯曲振动吸收峰(1511cm⁻¹)^[16],这两个特征吸收峰的出现说明多异氰酸酯所含的高活性的异氰酸基(—N=C=O)与材料表面的一OH 反应生成了氨基甲酸酯,而等离子体作用引入的大量含氧基团可参与聚氨酯胶黏剂的固化反应,由此在材料表面与胶黏剂之间搭建了“分子桥”,使二者通过化学键紧密连在一起,从而有效增加了胶接界面的胶接力。

表 1 在水中浸泡不同时间的玉米秸秆/HDPE 复合材样片表面接触角
Table 1 Contact angles of the samples surface soaking in water for different time

浸泡时间/(h)	涂覆处理/(°)	协同处理/(°)
0	128.1±1.9	38.3±4.2
50	102.7±2.6	49.3±3.8
100	74.7±1.6	56.3±5.3
150	71.3±4.2	74.0±3.2
200	75.7±2.8	61.8±4.3



1-未浸泡;2-浸泡 50h;3-浸泡 100h;4-浸泡 150h;5-浸泡 200h

图 4 浸泡不同时间的玉米秸秆/HDPE 复合材表面的 ATR-FTIR 图谱

Figure 4 Infrared spectra of the samples surface soaking in water for different time

构成胶接界面的分子间力很容易受到环境中水分子的破坏,而键能高的化学键力则不会在短时间内被破坏。因此,界面胶接性能的好坏主要取决于在界面形成的化学键的多寡。协同表面处理增加了胶接界面化学键的连接,因此可以有效提高胶接接头在水环境中的耐久性能。

由图谱可以看出,随浸泡时间的延长,样片表面—OH(3348cm⁻¹)、C—O(1021cm⁻¹、1236cm⁻¹)、C=O(1721cm⁻¹)与N—C=O等含氧基团的吸收峰逐渐减弱,这是因为等离子体放电引入的含氧基团逐渐从材料表面脱离,表面处理形成的氨基甲酸酯也逐渐被水解,从而导致材料与胶黏剂之间的“分子桥”逐渐被破坏,直至完全失效。

2.6 表面元素含量的测试

表 2 列出了玉米秸秆/HDPE 复合材试样的表面元素含量。由表可以看出,未浸泡时,协同处理的表面 C 元素的相对含量明显比涂覆处理的低,而 O 元素相对含量及 O/C 值则高很多;这是因为协同处理在材料表面引入了大量的含氧活性基团,从而使试样表面的极性和 O 元素含量均比涂覆处理的高。

表 2 玉米秸秆/HDPE 复合材样片的表面元素含量
Table 2 The element contents of samples surface

浸泡时间/ (h)	涂覆处理				协同处理			
	C/%	O/%	O/C	N/%	C/%	O/%	O/C	N/%
0	85.36	12.02	0.141	2.63	66.97	28.55	0.426	4.48
50	84.66	12.29	0.145	3.05	71.56	24.25	0.339	4.19
100	72.65	21.99	0.303	5.36	70.98	24.56	0.346	4.46
150	71.73	22.73	0.317	5.54	70.28	25.01	0.336	4.71
200	70.06	24.08	0.344	5.86	67.29	29.82	0.443	2.89

将协同处理的试样置于水中浸泡,在浸泡初期,由等离子体放电引入的含氧基团从材料表面脱离,导

致表面 O 元素含量急剧下降。而后,因材料表面的多异氰酸酯与水发生反应生成二苯基取代脲,同时氨基甲酸酯发生水解,因此在材料表面发生化学键的形成与水解的动态平衡,导致 O/C 值处于一种相对稳定状态,变化不大。但随着浸泡时间的继续增加,化学键的水解速度占据了主导地位,尤其是当浸泡时间达到 200h 后,材料表面也逐渐被破坏并出现裂纹,导致材料内的木粉成分暴露,此时材料表面 O 元素的含量及 O/C 值明显增加,这与前述红外的分析结果一致。

3 结论

(1)协同表面处理使玉米秸秆/HDPE 复合材表面性质发生改变,材料表面的极性及含氧基团数量明显增加,导致材料表面与胶黏剂之间形成化学键连接,这不但使胶接接头的强度明显提高,还使其在水环境中的耐久性能得到极大改善。

(2)胶接试样处在水环境中,水分子对其胶接界面产生解吸附,胶接界面还发生化学键的水解,这是胶接接头失效的主要原因,而胶黏剂和材料本身的吸湿膨胀与降解也加剧了胶接接头的失效。

参考文献:

[1] 赵媛媛. 生物质基复合材料的制备和性能研究. 沈阳:沈阳化工大学, 2020.

[2] Kaseema M, Hamadb K, Deric F, Ko Y G. Polym Sci Ser A+, 2015,57 (6):689~703.

[3] 刘凯. 纸浆纤维/聚合物木塑复合材料的制备及其性能研究. 广州:华南理工大学, 2020.

[4] 葛王亮. 化学与粘合, 2016, 38(3): 165~167.

[5] Moghdamzadeh H, Rahimi H, Asadollahzadeh M, Hemmati A R. China Surf Eng, 2011, 31(8): 816~821.

[6] 徐颖莹,崔政,李一凡,吴静怡,高强. 热固性树脂, 2018,33(5): 51~55.

[7] 李洪江,白雪峰. 化学与黏合, 2014, 36(1): 50~54.

[8] 邸明伟,王辉. 建筑材料学报, 2013, 16 (3): 475~480.

[9] Moritzer E, Hopp M. Weld World, 2017, 61 (5): 1029~1038.

[10] 曹金星,张玲,张云灿. 高分子材料科学与工程, 2016, 32 (8): 171~176.

[11] 孙德林,余先纯. 胶黏剂与胶接技术基础. 北京:化学工业出版社, 2014.

[12] 关世伟. 中国胶粘剂, 2015, 24(2): 57~58.

[13] Petchwattana N, Sanetuntikul J, Sriromreun P, Narupai B. J Bionic Eng, 2017, 14 (4): 781~790.

[14] Sogutlu C, Nzokou P, Koc I, Tutgun R, Dongel N. J Coat Technol Res, 2016, 13 (5): 863~870.

[15] Sogutlu C. BioResources, 2017, 12(1): 1417~1429.

[16] Pandey K K. J Appl Polym Sci, 1999, 71 (12): 1969~1975.

Study on Adhesive Water Resistance of Corn-stalk/HDPE Composites
with Combined Surface Treatment

HOU Yu-shuang^{*}, LI Chun-jiao

(Qiqihar University, College of Material Science and Engineering, Qiqihar 161006, China)

Abstract:In order to explore the adhesive water resistance of corn-stalk/HDPE composite with combined surface treatment, a combined treatment of polyisocyanate coating followed plasma discharge was used to deal with corn-stalk/HDPE composite surface. The samples were bonded with moisture cure polyurethane hot melt adhesives, and water-resistant test was carried out afterwards. The results show that the surface properties of samples change obviously after combined treatment, which make the bonding strength of adhesive interface increased significantly. The combined-treated specimens have stronger ability to resist environmental water molecular damage, compared with the single coating-treated samples, and the adhesive joints show better water-resistance.

Key words:Corn-stalk/HDPE composites; Combined surface treatment; Water resistant aging; Adhesive