

间苯二酚-苯酚-甲醛树脂的研制 与在胶合木梁上的应用

罗文士等

(中国林科院木材工业研究所)

摘要

本文介绍了室温固化的间苯二酚-苯酚-甲醛树脂胶粘剂的制备及性能, 以及用它粘合成的大断面胶合木梁的情况。通过加速老化试验表明间苯二酚-苯酚-甲醛树脂胶粘剂的耐候性比酸固化酚醛树脂胶好。

间苯二酚-苯酚-甲醛树脂胶粘剂的研制成功, 为胶合木结构和承重指接材提供了一种性能优异的木工用胶粘剂。

关键词 间苯二酚-苯酚-甲醛树脂; 胶合木梁

前言

在常用的木材胶粘剂中, 普遍认为间苯二酚-甲醛树脂性能最好。它具有良好的胶合强度、耐水性和耐候性, 特别是在室温下即可较快固化。因此凡要求胶合强度高、抗潮湿和耐候性好的室外用胶合木结构多采用间苯二酚-甲醛树脂胶, 例如外装用层积材和胶合木梁等。因此尽管间苯二酚-甲醛树脂价格较贵, 还是受到人们的重视。又因为间苯二酚-甲醛树脂是在中性条件下固化, 不像冷固性酚醛树脂那样需加入酸性固化剂才能固化, 这样就会损害木材纤维, 也就不会对胶合木的耐候性产生不利影响。

经过几个月的努力, 12榧大梁胶合完毕。1989年5月经中国建筑科学院的严格检验, 认为胶合木梁在超载2倍时应力、挠度都符合国家规范和设计要求, 胶合木梁是成

功的, 安全是有保证的, 检验结果同时证明了我们研制的间苯二酚-苯酚-甲醛树脂是成功的, 所确定的树脂合成工艺路线是科学合理的, 是国内首次成功开发出的、专用于胶合木梁的胶粘剂。

树脂的制造

由于间苯二酚的价格很贵, 制成的间苯二酚-甲醛树脂的成本也必然很高, 为了降低树脂的成本, 又尽可能保留间苯二酚-甲醛树脂的优良性能, 可以用一部分苯酚代替间苯二酚, 制备间苯二酚-苯酚-甲醛树脂。

一、间苯二酚-苯酚-甲醛树脂的制备
制法之一是先制备苯酚-甲醛的缩聚产物, 然后使间苯二酚与之共聚制成间苯二酚-苯酚-甲醛树脂, 其反应过程如下图。

毫无疑问, 苯酚的加量要适当, 超过某种比例, 就会失去它的某些优点, 如图1。

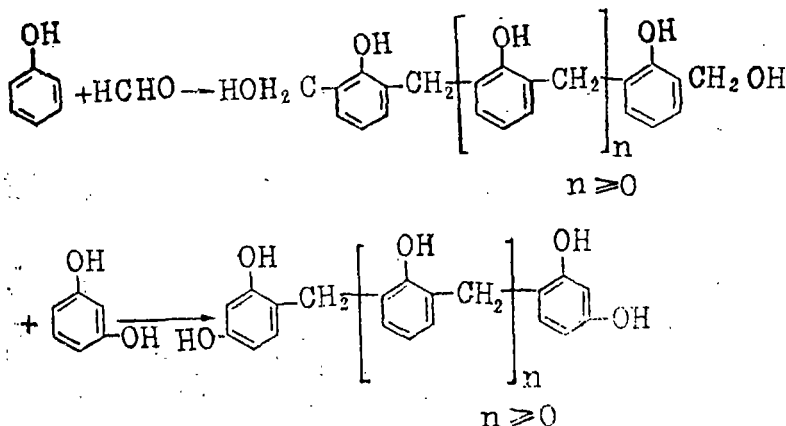
二、需要解决的关键技术

在研制过程中, 要完全使用国产的化工原料(甲醛溶液中甲醛含量最高为37%, 且甲醇含量高达6—8%)制造出质量合格

本文于1990年4月16日收到,

本文承吕时铎研究员提出宝贵意见, 谨此致谢。

先后参加这项工作的还有胶粘剂室的朱悦祥、李华、牛丽平, 人造板室朱焕明、鲍加芬等同志。



苯酚-间苯二酚-甲醛树脂反应过程

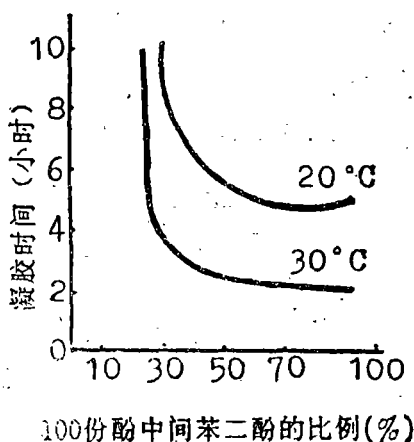


图1 间苯二酚的含量与凝胶时间的关系

的树脂，同时又要考虑到由于运输、使用条件等因素，要求树脂贮存期较长。要达到这样的要求，关键是树脂的制备工艺，使树脂在贮存过程中粘度比较稳定。研制的树脂性能如表1、表2。

三、间苯二酚-苯酚-甲醛树脂的质量指标如下：

外观：红棕色粘稠液体

pH：8.8~9.5

树脂含量(%)：46±2

粘度(25℃, mPa·s)：250~550

凝胶时间(25℃, h)：3~4

四、间苯二酚-苯酚-甲醛树脂胶的配制及使用方法

1. 固化剂 最常用的是白色粉末状的多

聚甲醛，为了与树脂混合均匀，应进一步粉碎至50~200目。多聚甲醛的类型、颗粒大小可适当地调节树脂的可使用时间。树脂中加入固化剂后必须搅拌均匀，调胶罐的温度应控制在常温以下，加入固化剂后树脂胶的粘度增长如图2。

树脂中加入固化剂后，由于放热反应，胶液温度会逐渐增高，如图3。

表1 树脂在室温贮存时粘度的变化

批号 检测日期	08	09	10	13
1989.2.24	370			
3.11	370			
3.24		350	300	
4.5	380	320	300	
5.10				260
5.23	376	328	292	260
7.4	384	324	280	260
8.1	384	320	280	260
9.4	382	330	284	270
10.3	520	400	312	—

注：1. 初始粘度为25℃格氏管测定，换算成厘泊。
2. 贮存粘度为25℃时旋转粘度计测定，型号为RVF，2*转子，转速为10转/分。

表2 树脂粘度增大后与胶合强度的关系

批号	粘度(25℃, mPa·s)	顺纹剪切胶合强度(MPa)	木材破坏率(%)
03	832	9.12	95
	2032	11.02	80

注：1. 试材为浸注CCA的花旗松。
2. 粘度增大后的胶合强度是厂方测定的。

从图3可以看出：树脂中加入固化剂后，胶液温度要比环境温度高出6℃左右，如果调胶罐温度不加以控制，胶的使用时间就会缩短。

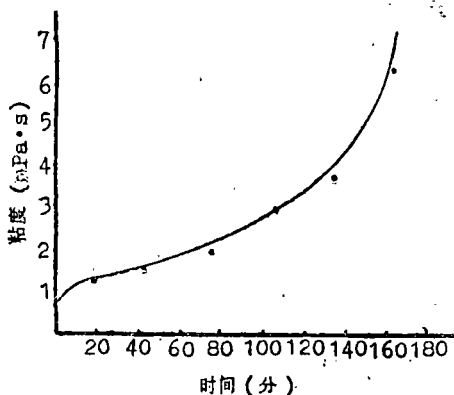


图2 加入固化剂后树脂胶的粘度增长

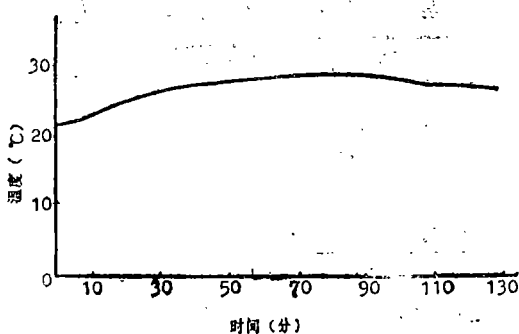


图3 加入固化剂后胶液温度的变化

多聚甲醛作为固化剂，不是起触媒作用，而是一种交联作用。而酸固化的酚醛树脂加入苯磺酸是使树脂液的pH变成酸性而促成固化，所以二者的固化机理是不同的。

甲醛溶液也可以作固化剂，缺点是可使用时间较短，还会挥发出有害气体。同时这也说明树脂中的游离甲醛一定要尽可能少，否则树脂的稳定性就不好。

多聚甲醛在低温下解聚速度较慢，随着温度的升高而加快。它作为固化剂应在涂胶之前加入。

树脂中加入多聚甲醛后，在不同温度的凝胶时间如图4所示。

2. 填料

为改善热固性树脂的性能，需加入填料，既能增加树脂粘稠性起控制涂胶粘度和填充空隙的作用，又能适当降低成本，增加

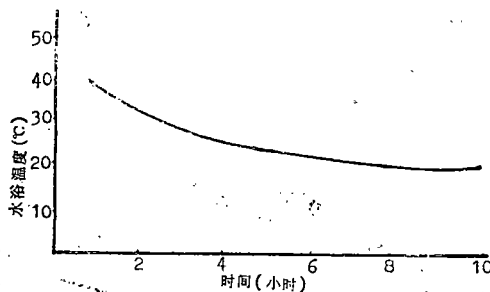


图4 在不同温度下的凝胶时间

胶层的弹性。本试验选择木粉做为填料，填料在使用之前应粉碎至150~200目。树脂中加入填料后必须搅拌均匀。加入量可视具体情况而定。填料加入量与树脂胶粘度关系如表3。

表3 填料加入量与树脂胶粘度的关系

100g树脂中加入的填料量(g)	0	6	9	12
粘度 (25℃, mPa·s)	500	890	1700	2300

3. 树脂胶的配制

如上所述，树脂在使用之前，要加入固化剂和填料，在专用的调胶罐中配制。调胶罐的构造与反应釜相似（见图5），配有搅拌

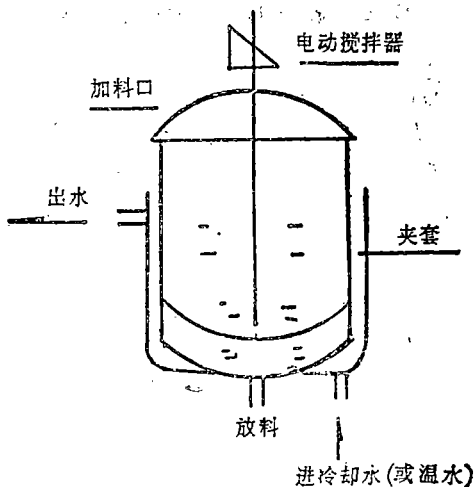


图5 调胶罐示意图

器，使物料搅拌均匀；还须有夹套，保证胶液处于常温（18~22℃）或常温以下状态，以延长树脂胶的可使用时间和保证胶粘剂的

质量。配制胶粘剂所用的器具必须清洁、干燥，各种物料加入量必须精确，并有记录，胶液随配随用。

4. 涂胶及加压

涂胶：涂胶量为 $400\text{--}600\text{g}/\text{m}^2$ （双面）。人工用毛刷或刮板涂胶，最好采用涂胶机，效率高，涂布又均匀。无论采用哪种涂胶方式，必须保证胶合面涂胶均匀，不可有缺胶现象。

加压：涂胶之后的板材，叠合在一起送入压机加压。

开口陈放时间与胶合强度的关系，见图6。开口陈放时间在0—20分钟之间，对剪切强度似无明显的影响。

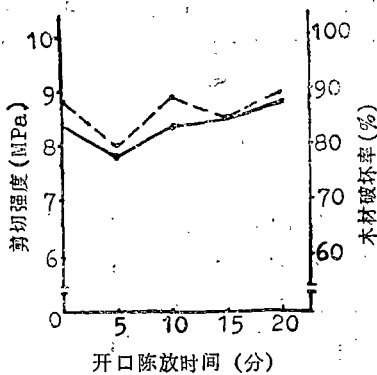


图6 开口陈放时间与胶合强度的关系

——剪切强度 ----木材破坏率

树种：花旗松；涂胶量： $460\text{g}/\text{m}^2$ ，

加压时间：20小时，压力： 0.8MPa ，

环境温度： $16\text{--}18^\circ\text{C}$

压力的大小与胶合强度的关系如表4。

表4 压力与胶合强度的关系

压力 (MPa)	剪切强度 (MPa)	木材破坏率 (%)	备 注
0.1	7	73	
0.21	6.3	70	
0.41	8.4	88	
0.61	7.6	72	
0.82	8	73	

在本试验中，为了保证胶合面密切的接触，胶合压力采用 0.8MPa 。

环境温度：从图4中可以看出环境温度对树脂的凝胶时间有很大关系，自然也关系

到加压时间。为保证胶合梁的质量，环境温度应不低于 18°C 。加压时间以树脂固化时间的1—2倍为宜。解除压力后，需陈放72小时以后才能进行加工。

木材：花旗松板材通过指接与拼接的方法接长、接宽。与胶合有关的木材构造特性，如边材与心材，年轮密度和晚材率，胶合面的木纹方向等都应在选材时予以注意，这里着重谈如下几点：

木材的胶合面要平滑，有利于胶合面密切接触，避免局部缺胶。

抽出物成分较多的木材，如加工后放置时间较长抽出物会由表面渗出，影响胶合强度。应在表面刨光之后，立即涂胶、加压。

木材含水率是一个很重要的工艺参数，一定要严加控制在 $15\text{--}10\%$ 为好。

木材指接：要选择合适的齿形，为保证指接的强度应施以 $0.6\text{--}0.8\text{MPa}$ 的端压。

检验数据

为嬉水乐园胶合梁研制的间苯二酚-苯酚-甲醛树脂胶粘剂的胶合强度和木材破坏率，均由“国家人造板质量监督检验测试中心”检测，结果见表5、表6。

试材：经浸注CCA防腐剂的花旗松板材。

试件形状：依据GBJ206—83规定，试件的形状及尺寸如图7。

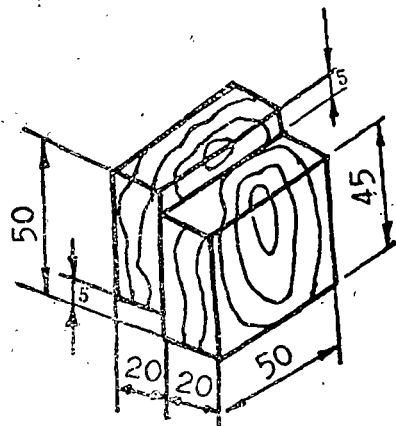


图7 胶合强度试件形状及尺寸 (mm)

试机：日本岛津公司生产的AG-5000A
试验机

表5 浸注CCA与未浸注CCA的木材胶合强度比较

树种	试验类型	胶合强度 (MPa)	木材破坏率 (%)
花旗松	未经CCA处理	4.8	100
	胶合后浸注CCA (48h)	4.9	98
	浸注CCA后胶合	6.6	97

从表5大致可以看出：木材浸注CCA防腐剂之后，再用间苯二酚-苯酚-甲醛树脂胶合，对胶合强度似无影响。表5中木材破坏率都很高，但剪切强度未达到表6中所列的数据。可能是木材因素造成的。

表6 12批树脂 (16吨) 的物化数据及胶合性能

数据 批号	项目 树脂 含量 (%)	粘度 (25℃, mPa·s)	pH	凝胶 时间 (25℃, h)	胶合 强度 (MPa)	木材 破坏率 (%)
02	46.7	275	8.9	3.5	8.0	83
03	46.3	275	8.5	4	9.1	95
04	46.2	300	8.6	4	8.5	78
05	46.0	570	8.8	4	9.5	100
06	46.0	310	8.6	4	7.9	76
07	46.0	285	8.6	4	9.2	75
08	46.1	350	8.6	3.7	9.1	84
09	47.3	380	8.8	4	10.9	95
10	46.3	270	8.7	4	11.0	99
11	45.3	290	8.8	4	10.7	70
12	46.3	270	8.9	4	10.0	80
13	45.6	270	8.6	4	8.9	82

从表6可以看出，我们研制的树脂胶完全达到合同的要求。

花旗松胶合木在耐候仪中的老化试验结果如表7。

老化试验在中国建筑科学院进行。结果表明：经老化处理无开裂、无分层。从表7可以看出酸固化酚醛树脂经500小时老化后，强度有所降低，而间苯二酚-苯酚-甲醛树脂胶的胶合强度至少没有降低。

表7 花旗松胶合木的老化试验结果

树脂种类	树种	试验类型	胶合强度 (MPa)	木材破坏率 (%)
常温固化 (酸固化) 酚醛树脂	浸注CCA 的花旗松	干 状	8.3	85
		500小时 老化试验	6.2	90
常温固化 间苯二酚-苯酚-甲 醛树脂	浸注CCA 的花旗松	干 状	6.3	85
		500小时 老化试验	7.9	93

注：涂胶量：400~600g/m²，温室加压18小时。

压力：1MPa，老化仪：6千瓦氙灯耐候仪。

箱内温度：35~45℃，相对湿度：35~75%

花旗松胶合木加速老化试验结果如表8。

从表7、表8数据表明间苯二酚-苯酚-甲醛树脂的耐老化性能比酸固化酚醛树脂为好。

结论与讨论

一、根据嬉水乐园胶合木梁的特殊使用环境和设计要求而研制的间苯二酚-苯酚-甲醛树脂是成功的，工艺路线合理，配方正确，为国内木材胶粘剂增加了一个新胶种，为今后国内开发承重结构材提供了较好的木材胶粘剂。

二、该树脂胶粘剂具有常温固化，强度高和耐候性好的优点，通过两种加速老化试验表明：间苯二酚-苯酚-甲醛树脂比酸固化酚醛树脂的耐候性能好。经中国建科院检测胶合木梁的强度、挠度等都符合国家规范和设计要求，木梁的安全度是有保证的。

三、这种树脂成本虽然较高，但它的胶合件使用年限长。因此今后发展胶合木结构和承重指接材时，应该推广使用这种性能优良的胶粘剂。

建议对胶合木梁进行经常性的检测，以便积累经验。

建议用间苯二酚-苯酚-甲醛树脂胶合一批试件，进行长时间的天然老化试验，以观察其耐候性。

表8 加速老化试验结果

循环次数 数据 材 料	0		10		15		30		50	
	剪切强度 (MPa)	木材破 坏 率 (%)	剪切强度 (MPa)	木材破 坏 率 (%)	剪切强度 (MPa)	木材破 坏 率 (%)	剪切强度 (MPa)	木材破 坏 率 (%)	剪切强度 (MPa)	木材破 坏 率 (%)
木 材	11.79		3.71		3.2		2.41		2.12	17.8
间苯二酚-苯 酚-甲醛树脂 胶合木	10.35	85.3	4.96	98.3	4.22	93.8	2.45	88.6	2.29	22.1
室温固化酚醛 树脂胶合木	9.91	85.2	1.2	97.6	1.14	95.8	0.81	73	0.82	8.27

注：试件煮沸4小时，63±3℃干燥20小时为一个循环。

花旗松经CCA防腐处理，涂胶量400g/m²，压力0.8MPa。

环境温度：5—18℃，试件形状：如图7。

加压时间：24小时，室温固化醇溶性酚醛树脂，固化剂为苯磺酸。

参考文献

- [1] 古谷正人，1976，集成材的现状和问题，(日)木材工业，31 (11)。
- [2] 日本农林省林业试验场编，1982，木材工业手册(日文)，丸善株式会社。
- [3] 古屋刚，1988，结构用大断面集成材木造小学的设计，林产试验场报，2 (5)。
- [4] 半井勇三，1971，木材的胶合与胶粘剂。
- [5] 贝有为，1974，合成树脂胶粘剂及其性能测定，燃料化学出版社。
- [6] ——，1965，胶合的理论与应用(日文)。
- [7] 日本接着学会编，1978，胶合手册(日文)，日刊工业新闻社。
- [8] 杨玉崑，1980，合成胶粘剂，科学出版社。
- [9] Pizz, A., 1983, Wood adhesives chemistry and technology.

The preparation of resorcinol-phenol formaldehyde resin and its application in laminated wooden beams

Luo Wenshi et al.

(Inst. of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry)

Abstract

A resorcinol-phenol formaldehyde resin was developed for bonding laminated wooden beams which have a large cross-section and used under a sever condition. This kind of resin can be cured at room temperature. In order to determine its performance, some tests on interal bond and weatherability were carried out and the properties of the resin were discussed. The results indicated that the performance of the resin can meet designed requirements. At present, the beams bonded with the resin have been used in practice.

Keywords Resocinol-phenol formaldehyde resin, Laminated wooden beam

(责任编辑 张男男)