

间苯二酚-苯酚-甲醛树脂胶 的快速老化性能试验

朱焕明 执笔

(中国林科院木材工业研究所 北京 100091)

摘要 通过10、15、30和50次煮沸-干燥循环人工快速老化处理对间苯二酚-苯酚-甲醛(RPF)、酚醛(PF)树脂胶胶合试件以及实木(solid wood)试件的木块顺纹剪切强度进行比较。试验结果表明: RPF胶的耐候性优于PF胶的耐候性, 研制的RPF胶是一种性能优良的耐候性结构用胶。

关键词 间苯二酚-苯酚-甲醛树脂胶; 酚醛树脂胶; 木材顺纹剪切强度; 人工快速老化; 胶合强度

间苯二酚-苯酚-甲醛(RPF)树脂胶在国外已被广泛应用在木材指接和层积胶合木结构材生产中。国外的试验和生产实践证明, RPF树脂胶是一种性能优良的耐候性室外型结构材用胶。据美国惠好(Weyerhaeuser)公司经验认为在酚醛、环氧、三聚氰胺、脲醛、酪素胶等10种胶粘剂中RPF胶的耐久性排列第一^{〔1〕}。中国林科院木材所研制了RPF树脂胶, 并在制造亚运村康乐宫嬉水乐园胶合木梁中应用。大量的实验室试验和胶合木梁实测数据证明, RPF树脂胶质量稳定, 胶合性能优良。

了解胶合结构件的老化问题极为重要, 因为这是保证胶合构件安全使用的主要因素^{〔2〕}。对研制的RPF树脂胶老化性能的确定以及与室温下酸固化酚醛(PF)树脂胶的性能比较都需要通过老化试验加以验证。

胶粘剂老化试验可以分为天然老化和人工快速老化两大类。天然老化又有室外直接暴露和室外遮棚内暴露两种。人工快速老化有很多方法, 用沸水、热水、冷水浸泡、电

弧光照射、热空气、真空-压力浸泡等处理。试验程序可人工操作, 也有用老化仪自动控制, 根据不同胶种所具有的耐候性不同, 采用不同的处理条件。国外各种胶粘剂耐候性能试验不但要了解胶种的耐候性, 而且通过天然老化与人工快速老化的比较, 推导出回归方程, 用人工快速老化方法预测相当的自然老化的时间^{〔1-4〕}。我国在这方面的研究工作做得较少, 可以借鉴的不多。

RPF和PF树脂胶都是室外型结构用胶, RPF胶和热固化PF胶的耐久性能都比较好。如果采用天然老化试验要花费几十年的时间才能明显地看出它们的胶合强度降低情况^{〔2〕}。如果采用比较“温和”的人工老化条件, 在两三个月内也很难比较出它们的老化性能差异, 况且采用自动老化仪花费很大, 短时间内很难得出结论。鉴于时间和费用、实验手段等原因, 要求设计一个在较短时间内(两、三个月)、花费少、见效快的试验方案, 测试研制的RPF树脂胶的老化性能。

1 试验设计

1.1 木材

树种为美国花旗松(*Pseudotsuga amenziesii*), 购自铁道部北京木材防腐厂。试材

收稿日期: 1993-05-21

参加试验的有罗文士、朱悦祥、鲍加芬、马福成、甘连元、李遐媛担任试件制作; 孟京明、陈省兰、何清慧、王荣华担任老化试验。本试验还得到本所工程技术室的大力支持, 一并致谢。

宽120mm，厚100mm，长720~1200mm不等。试材已经CCA药剂防腐处理，含水率为12±2%。要求试材尽量少节子、开裂、腐朽、虫害、树脂囊、斜（涡）纹等木材缺陷。

1.2 胶粘剂

1.2.1 RPF树脂胶，由本课题组研制，常温固化。该树脂技术参数如下：

外观	红棕色粘稠液体
pH值	8.5~9.5
树脂含量（%）	46±2
粘度（25℃，mPa·s）	250~550
凝胶时间（25℃，h）	3~4

1.2.2 PF树脂，室温酸固化醇溶性树脂，用于指接材生产，北京市某工厂制造。

1.3 试件的制作

1.3.1 试材的锯割 首先按图1A所示将试材沿厚度方向剖成等厚的三块板子，然后按图注所示编号，再锯截成若干条板条。将每条板条先用平刨分别沿宽、厚两个垂直面刨平作基准面，然后用压刨刨成一定宽度和厚度，如图1B所示。编号（1）木条用于RPF胶胶合，编号（2）木条用于PF胶胶合，编号（3）木条用于制作实木剪切试件。以上编号方法目的是尽量减少由于木材的材质不均匀而造成的剪切强度差异。

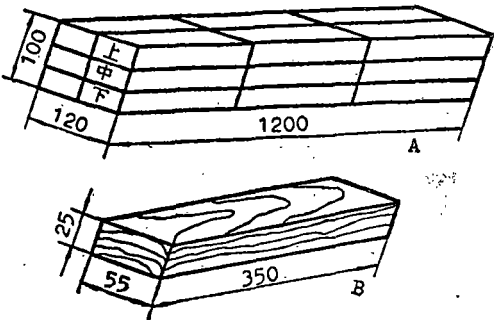


图1 试材的锯割和编号

上	A1	①	A2	②	A3	③
	A1	②	A2	③	A3	①
		350		350		350
中	A1	③	A2	②	A3	②
	A1	①	A2	①	A3	③
下	A1	②	A2	①	A3	①
	A1	③	A2	③	A3	②

1.3.2 胶合

如图注所示，将相邻两条木条中编号（1）的木条用RPF胶胶合。同样，将相邻两条编号为（2）的木条用PF胶胶合。

两种树脂胶调胶配比如下：

树脂	固化剂	填料(均按重量计)
RPF,100	多聚甲醛,6	木粉,8
PF,100	对甲苯磺酸饱和溶液,8	木粉,6

调胶时要充分搅拌均匀，胶液中不得有结块现象或颗粒存在。

胶合工艺参数如下：涂胶量 380g/m²（双面涂胶），每对试件木条约用7g胶粘剂；压力 0.8MPa；加压时间 24小时；环境温度 15℃。两条试材涂胶面合在一起时来回搓动几次，使胶层均匀，避免缺、漏胶和不匀现象。为了便于对比，尽量减少胶压操作的误差而引起剪切强度差异，要严格控制胶压工艺参数，同一试材上的RPF胶试样与PF胶试样同时在一次中胶合。木条胶合在冷压机上进行。

1.3.3 试件的锯割加工

胶合试样全部胶合完成后一起进行加工。首先用平刨将胶合试样一个侧面刨平，然后用压刨刨成50±0.3mm的宽度。用圆锯从每对试样上锯切5个试件，依次编号，再锯成阶梯状，其尺寸如图2所示。实木(solid wood，缩写SW)试件的制作与胶合试件相似，但试件厚度只有25mm，在1/2厚度处锯成阶梯状以便剪切，其余尺寸同胶合剪切试件。

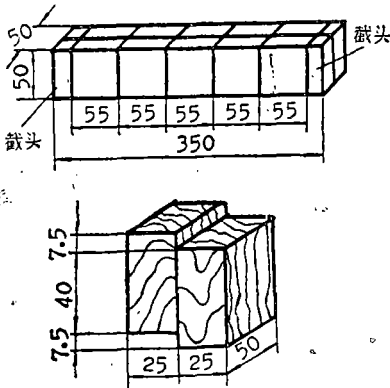


图2 胶合剪切试件的制作

1.4 人工快速老化试验

采用国内外常用的煮沸-干燥 共24小时一个循环的人工快速老化试验方法^[5]处理试件。操作程序为将需要进行老化试验的试件全部浸没在盛有沸水的容器内,上压栅状重物,勿使试件漂浮于水面上,煮沸4小时。然后取出试件,擦去水珠,置于电热通风干燥箱内,用 $63 \pm 3^\circ\text{C}$ 烘20小时,这样为一个循环。分别于10、15、30、50个循环结束时各取出34个试件作剪切强度试验。详见表1。

表1 试件煮沸-干燥循环老化处理

煮沸-干燥 循环次数	RPF胶合 试件数	PF胶合 试件数	实 木 试件数
0 (初始)	34	34	34
10	34	34	34
15	34	34	34
30	34	34	34
50	34	34	34
合计	170	170	170

1.5 剪切强度测试

表2 间苯二酚-苯酚-甲醛 (RPF) 树脂木块顺纹剪切强度和木破率

试 件 编 号	木块剪切强度 (MPa) / 木破率 (%)				
	0 次	10 次	15 次	30 次	50 次
A1-1	9.34/90	5.21/100	3.51/100	2.09/90	1.05/95
B1-1	13.93/90	5.81/100	6.15/70	3.13/90	3.58/90
B2-1	11.65/60	6.60/90	4.90/85	3.65/70	2.54/100
B3-1	11.84/60	6.03/95	4.63/85	5.03/100	3.13/80
C2-1	8.99/70	4.37/95	5.44/95	3.29/100	2.42/85
D1-1	12.50/90	7.67/95	6.21/95	2.58/85	3.98/80
D2-1	13.76/85	7.58/75	6.46/90	3.98/95	6.86/100
E2-1	10.15/100	4.09/95	3.66/85	3.37/80	2.20/90
G1-1	9.60/90	4.92/100	2.55/100	1.48/100	0 /100
H1-1	11.00/95	2.30/100	3.99/100	0.52/100	2.60/100
H2-1	9.57/95	3.76/100	2.04/95	1.15/100	1.30/100
I1-1	8.78/85	2.48/100	1.06/100	0.58/100	0.47/80
I2-1	10.84/90	3.01/100	1.75/95	0.87/100	1.56/60
I3-1	11.63/95	3.19/100	2.26/100	0.98/100	0 /100
M1-1	9.57/90	6.94/85	3.48/100	2.25/95	1.35/100
M2-1	9.65/80	8.32/95	5.94/95	3.44/90	1.25/100
M3-1	10.09/85	6.95/95	2.87/95	1.87/100	1.14/100
N1-1	10.70/100	2.89/95	2.85/95	2.36/100	1.97/95
N2-1	14.32/100	5.61/100	5.14/90	2.37/100	1.85/90
O1-1	9.23/85	5.28/100	4.36/100	1.82/80	1.94/90
O2-1	8.90/85	3.80/100	3.93/95	0.57/95	1.04/100
P2-1	9.94/95	4.48/95	4.80/95	1.88/90	0.92/90

委托国家人造板质量监督检测中心根据表1所列的老化处理循环次数分别测试实木和胶合木块的顺纹剪切强度。加载速度为500N/min,记录最大剪切载荷和木材破坏率,计算出木块顺纹剪切强度,精确至0.01MPa。由“中心”提供测试报告。

1.6 数据处理

1.6.1 根据测试数据分别计算出三种木块经0、10、15、30、50个煮沸-干燥循环处理后的剪切强度平均值。计算经各组循环处理后的木块剪切强度值为未经循环处理的木块剪切强度值(初始强度)的百分率,并绘制出相应的强度曲线图。

1.6.2 用经过不同煮沸-干燥快速人工老化循环处理的胶合木块剪切强度与相应的实木剪切强度作比较,验证RPF和PF的耐久性。

2 试验结果与结论

2.1 试验结果见表2~7及图3、图4。

从表3看到,PF胶合木块的顺纹剪切强

续表 2

试件 编 号	木块剪切强度 (MPa) / 木破率 (%)				
	0 次	10 次	15 次	30 次	50 次
Q1-1	8.02/65	4.42/95	5.55/95	5.43/100	2.48/100
Q2-1	8.78/50	4.31/90	3.92/95	4.63/100	1.90/100
Q3-1	9.71/75	6.90/90	7.07/100	2.74/100	4.12/100
R1-1	8.49/85	5.57/100	4.00/90	3.42/100	1.82/90
R2-1	10.34/85	5.11/95	4.24/70	2.47/90	1.67/100
S2-1	9.50/90	4.88/100	5.35/100	2.68/100	2.23/100
T1-1	9.08/100	3.27/90	1.68/100	0.89/90	1.42/90
Z1-1	7.72/60	2.09/90	4.26/96	1.52/90	2.15/100
Z2-1	11.24/90	6.15/95	2.64/95	2.11/90	1.98/100
AA1-1	9.46/85	5.27/95	3.62/80	1.52/90	1.84/90
DD1-1	11.76/90	3.58/100	7.62/95	4.61/100	5.22/100
DD2-1	11.33/95	5.87/100	4.58/100	2.00/100	3.42/85
平 均	10.34/85	5.11/96	4.20/93	2.45/94	2.16/94

表3 酚醛(PF)树脂木块顺纹剪切强度和木破率

试件 编 号	木块剪切强度 (MPa) / 木破率 (%)				
	0 次	10 次	15 次	30 次	50 次
A1-2	8.72/95	0.00/95	0.00/100	0.00/100	0.31/95
B1-2	11.56/80	2.14/95	2.49/100	0.77/100	1.00/100
B2-2	12.31/65	0.94/100	1.01/95	0.62/90	1.34/90
B3-2	12.11/100	0.44/100	1.55/90	0.60/90	0.00/80
C2-2	9.48/95	0.69/100	0.00/100	0.62/90	0.00/100
D1-2	13.11/75	3.78/75	2.81/80	2.90/90	2.31/95
D2-2	13.52/100	5.46/100	5.25/100	1.02/100	1.85/100
E2-2	11.14/90	1.06/100	0.00/90	0.74/100	0.33/100
G1-2	11.34/100	0.80/100	0.38/100	0.00/100	0.36/100
H1-2	10.00/100	1.28/100	1.25/100	0.76/100	0.15/100
H2-2	10.38/100	0.00/100	0.75/100	0.20/100	0.00/100
I1-2	9.01/95	0.00/100	0.00/100	0.00/100	0.00/100
I2-2	10.01/100	0.00/100	0.00/100	0.00/100	0.00/100
I3-2	7.89/100	0.73/100	0.00/100	0.00/100	0.00/100
M1-2	11.39/90	0.00/100	0.00/100	0.00/100	0.00/100
M2-2	9.39/90	0.89/100	0.54/100	0.00/100	0.00/100
M3-2	9.71/100	0.00/95	0.29/90	0.00/100	0.00/90
N1-2	8.82/85	0.00/95	0.00/95	0.00/100	0.00/100
N2-2	11.42/100	0.00/100	0.00/95	0.00/100	0.00/100
O1-2	8.34/100	1.01/90	2.09/95	1.25/95	0.00/100
O2-2	7.89/95	1.88/100	0.00/95	0.84/100	0.58/100
P2-2	11.12/90	0.46/100	0.00/100	0.00/100	0.00/100
Q1-2	9.12/90	1.02/100	0.00/95	0.91/100	0.66/95
Q2-2	9.38/65	0.88/95	1.05/95	1.43/90	0.93/100
Q3-2	8.65/65	0.72/90	1.53/85	0.96/90	0.92/90
R1-2	8.79/85	0.00/95	0.00/95	0.00/95	0.00/95
R2-2	5.68/95	0.00/100	0.50/100	0.14/100	0.00/100
S2-2	8.38/90	0.90/100	0.78/95	0.00/95	0.54/100
T1-2	5.68/100	0.54/100	0.40/100	0.00/100	0.00/100
Z1-2	10.54/90	0.00/100	0.00/100	0.00/100	0.00/95
Z2-2	9.65/75	0.00/100	0.46/100	0.00/100	0.00/100
AA1-2	9.76/100	0.48/100	0.40/100	0.39/90	0.00/100
DD1-2	9.86/95	1.32/100	1.43/100	0.66/100	0.36/100
DD2-2	13.44/90	2.66/100	1.36/100	0.51/100	0.66/90
平 均	9.91/90	0.88/98	0.77/97	0.45/98	0.36/98

表4 实木(SW)木块顺纹剪切强度

试件 编号	木块剪切强度 (MPa)				
	0次	10次	15次	30次	50次
A1-3	13.26	2.75	3.41	2.34	1.72
B1-3	15.13	3.96	2.76	3.55	1.70
B2-3	13.92	2.40	1.58	1.26	1.28
B3-3	16.86	2.62	2.68	5.91	1.76
C2-3	12.84	5.07	4.93	2.07	1.76
D1-3	16.35	10.83	10.57	4.03	5.76
D2-3	12.69	7.65	5.33	7.24	5.21
E2-3	8.72	4.05	3.08	1.90	0.91
G1-3	10.83	3.07	1.15	1.78	1.96
H1-3	11.48	1.53	1.18	4.58	1.29
H2-3	13.06	0.95	3.10	0.86	0.00
I1-3	9.94	2.48	1.32	1.01	1.66
I2-3	13.37	1.50	1.82	0.59	1.77
I3-3	12.25	0.52	0.85	0.86	0.00
M1-3	9.58	3.34	3.46	3.51	2.02
M2-3	11.47	3.60	2.94	2.52	2.27
M3-3	15.42	4.32	4.79	2.70	2.04
N1-3	9.52	3.48	2.95	1.75	2.12
N2-3	8.18	4.08	3.16	0.90	1.13
O1-3	9.09	5.91	4.70	2.42	2.35
O2-3	9.98	3.77	2.78	1.35	1.01
P2-3	8.68	0.99	0.61	0.49	0.00
Q1-3	10.94	6.08	6.01	5.46	3.45
Q2-3	13.55	5.70	4.64	2.80	2.47
Q3-3	13.79	4.85	2.75	2.02	1.73
R1-3	13.22	1.74	1.51	1.77	0.48
R2-3	10.72	0.84	2.23	0.63	1.56
S2-3	9.10	8.33	6.08	3.67	3.99
T1-3	10.24	2.08	1.66	0.96	1.33
Z1-3	7.77	3.21	3.09	1.92	2.09
Z2-3	14.02	2.01	1.62	1.65	2.74
AA1-3	14.00	6.04	3.86	3.21	2.19
DD1-3	7.73	3.35	2.71	2.67	1.59
DD2-3	13.02	3.11	2.46	1.69	2.41
平均	11.79	3.71	3.17	2.41	1.93

表5 木块快速老化剪切强度与初始剪切强度之比 (%)

代 号	循 环 次 数				
	0	10	15	30	50
RPF	100	49.4	40.6	23.7	20.9
PF	100	8.9	7.8	4.5	3.6
SW	100	31.5	26.9	20.4	16.4

表6 胶合木块的剪切强度与相应的木材剪切强度之比 (%)

代. 号	循 环 次 数				
	0	10	15	30	50
RPF	87.7	137.7	132.5	101.7	111.9
PF	84.1	23.7	24.3	18.7	18.7
SW	100	100	100	100	100

表7 快速老化前后RPF胶合与PF胶合木块剪切强度之比 (%)

代 号	循 环 次 数				
	0	10	15	30	50
RPF	104.3	580.7	545.5	544.4	600
PF	100	100	100	100	100

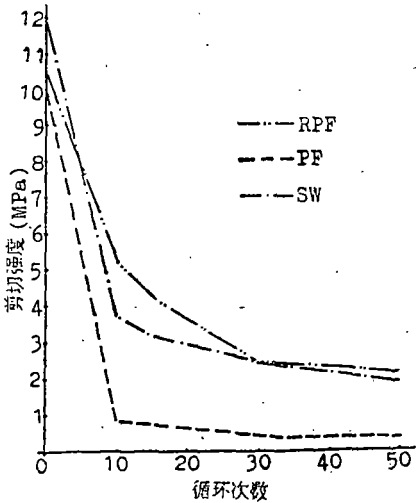


图3 试件经老化循环后的剪切强度平均值变化

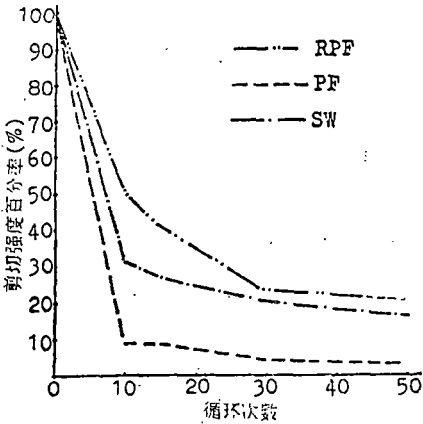


图4 木块快速老化前后的剪切强度百分率与循环次数的关系

度经过10个循环老化后急剧下降,并且在34个试件中有12个试件(占35%)出现完全开裂现象,致使平均剪切强度由初始的6.91MPa急剧下降至0.88MPa。从图3试件经各种老化循环次数后的平均剪切强度值变化图看到,PF胶试件从第10个循环到第50个循环这段区域内,曲线下降非常平缓。从表2可以看到,RPF胶合木块经过10个循环老化处理后,没有一个试件出现开裂现象,平均剪切强度为5.11MPa,为初始剪切强度的49.4%。从表7可以看到,用RPF胶和PF胶胶合的木块平均剪切强度在未老化处理时(初始状态),强度值几乎是相同的;但是经不同循环次数快速老化后,RPF胶合的木块平均剪切强度总是PF胶合木块的5.5~6倍。

从表4、表5看到,实木试件的平均剪切强度由未处理时的11.79MPa随着快速老化循环次数的增加而逐渐下降,至50次循环后下降至1.93MPa,为初始剪切强度的16.4%。从图3中也可以看到实木试件剪切强度在0~10个循环处理区域内,曲线急剧下降;10~50个循环内曲线下降平缓。

从图4看,在0~50老化循环次数内,RPF胶胶合试件剪切强度的百分率总是占第一位,实木(SW)居中,而PF胶合试件居末位。

从表6可以看到,用RPF胶胶合的木块剪切强度与经过同样老化循环次数处理的实木(SW)剪切强度进行比较,前者高于后者,即RPF胶合的木块平均剪切强度高于相应的实木平均剪切强度。

2.2 结论

通过10、15、30、50个人工快速老化循环处理,RPF胶胶合试件的木块顺纹剪切强度与初始强度比较分别下降到49.4%、40.6%、23.7%、20.9%,为经同样次数的PF胶胶合试件的5.5~6倍,而RPF胶和PF胶胶合试件的初始强度几乎是相同的。从而验证了RPF胶的耐候性能优于PF胶的耐候性能。同时通过上述人工快速老化循环处理,用RPF

胶胶合的木块剪切强度高于相同循环次数处理的实木木块剪切强度,虽然RPF胶胶合木块的初始剪切强度低于实木木块的初始剪切强度。从而验证了RPF胶胶合试件的耐候性高于或略高于实木试件的耐候性。

试验结果表明,所研制的RPF树脂胶是一种性能优良的耐候性室外型结构用胶。

3 讨论

3.1 Charles B. Vick认为水解对胶合强度的影响取决于树脂胶的酸值和木材树种。花旗松的破坏风险中等,但可以用降低酸度来减少到最低程度^[4]。本试验所用的PF树脂是室温酸固化醇溶性树脂,按C. B. Vick的观点它对花旗松树种胶合强度的影响应属于中等。国外很多研究报告报导RPF树脂胶的耐候性能优于PF树脂胶,但是差别不是很大。我所研制的RPF树脂胶的耐候性能(木块顺纹剪切强度)优于酸固化PF树脂,达5.5~6倍之多。主要原因是由于PF胶合试件在第7、8个循环处理时开始出现大量试件的木材部分完全开裂(剪切强度为0)造成。例如在处理10个循环后,34个试件中有12个试件强度为0;在处理15个循环后,34个试件中有14个试件强度为0;在处理30个循环后有16个试件强度为0;在处理50个循环后有19个试件强度为0。从这61个剪切强度为0的试件的木材破坏率来看,它们的木破率都在90%以上。也就是说不是由于脱胶而使胶合面开裂的。从破坏面观察,可以发现大多是粘上一层薄薄的木丝,表面相对比较平坦,没有大的起伏。有关这种酸固化PF胶的耐候性能,建议将来作进一步验证。

3.2 本试验中快速人工老化方法采用煮沸-干燥24小时为一个循环的方法是借鉴美国PS1-74建筑和工业用胶合板标准上的一种测试方法。国外有关胶粘剂老化试验大部分采用胶合板试件。胶合木构件与胶合板制品在尺寸规格,使用的木材种类、结构和制造工艺等有很多差别,因此不能照搬胶合板的测

试方法和结果于胶合木构件上。为此本试验设计中采用实木作为对比。

3.3 评估快速人工老化试验的耐候性能与天然老化的时间比率是一个非常困难的问题。一方面由于试件的大小与实际胶合木构件相比差距甚大;处理条件与实际使用环境条件差别也较大。二来天然老化试验要花费很长时间,短时期内得不出结果。因此,目前也很难正确估计出经过煮沸-干燥循环50次相当于胶合木梁实际使用多少年。用研制的RPF树脂胶合试件经快速人工处理后其木块剪切强度比经相同循环次数老化处理的实木试件高。这种结果是可以相信的。

4 参考文献

- 1 Caster D. Correlation between exterior exposure and automatic boil test results.

- In: Proc. of the 1980 Symp. on Wood Adhesives—Research, Application, and Needs. Sept. USDA Forest Serv. Forest Prod. Lab. and Washington State Univ., 1980, 179~188
- 2 Rodwell D F. The rate process approach to the assessment of wood adhesive bond quality. Wood Sci. 1988, 11 (3): 97~102
- 3 Wilkie G R. Accelerated ageing methods for exterior plywood faced with southeast Asian hardwood veneers. Forest Prod. J. 1978, 28 (7): 34~40
- 4 Vick C B. Exterior and accelerated ageing of an acid-phenolic molding resin in RF-cured Douglas-fir joints. Forest Prod. J. 1987, 37 (10): 43~48
- 5 National Bureau of Standard. 1974, U.S. Products Standard (PS1-74) for construction and industrial plywood. Washington D.C. 1974

Evaluating accelerated ageing property of resorcinol-phenol-formaldehyde resin

Zhu Huanming

(The Research Institute of Wood Industry, CAF, Beijing 100091)

Abstract After 10, 15, 30, and 50 circle of accelerated ageing with boiling-drying treatment comparison of block shear strength among bonded with RPF, PF resin and solid wood were conducted. The result indicated that the weatherability of RPF resin was quite better than of PF resin, and the developed RPF resin was a structural glue with excellent weatherability.

Keywords RPF resin, PF resin, Block shear strength, Accelerated ageing, Bonded strength

(上接第17页)

of air permeabilities with respect to MC was not as much as that when wood chip was changing from oven dry to about 10% MC. This visualizes that from oven dry upto 10% MC, the influence of MC on air permeabilities of wood chip bed is very significant. When MC maintained as constant, air permeabilities decreased with the increasing of chip bed density.

Keywords Wood chip aggregates, Air permeability, Moisture content, Chip bed density