

温度变化对酚醛胶在竹材表面动态润湿性的影响

王 戈¹ 余养伦² 于文吉²

(1 国际竹藤网络中心 2 中国林业科学研究院木材工业研究所)

摘要:为了探讨温度变化对酚醛胶在竹材表面润湿性的影响,该文采用测量动态接触角方法,用润湿模型分析了酚醛胶在 20、60、80 和 100 °C 环境下,对层积材用竹片青、黄表面的润湿性和铺张渗透系数 k 值的影响。结果表明:酚醛胶在竹青和竹黄表面的润湿性差异不显著;随着温度的升高,接触角(起始和平衡接触角)增大, k 值减小,竹材表面的润湿性、铺张和渗透性变差;但温度变化对竹青和竹黄表面 k 值影响的规律不同;随着温度的升高,竹材表面的酚醛胶会出现收缩、干瘪现象,温度越高,出现干瘪、收缩时间越短。

关键词:竹材, 酚醛胶, 温度, 接触角, 动态润湿性

中图分类号:S781.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-1522(2007)03-0149-05

WANG Ge¹; YU Yang-lun²; YU Wen-ji². **Effects of temperature on the dynamic adhesive wettability of PF resin on bamboo surface.** *Journal of Beijing Forestry University* (2007) **29**(3) 149-153 [Ch, 11 ref.]

1 International Center for Bamboo and Rattan, Beijing, 100102, P. R. China;

2 Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing, 100091, P. R. China.

Dynamic contact angle analysis technique was used to investigate the effects of temperature on the dynamic adhesive wettability of phenol-formaldehyde (PF) resin on bamboo surface. By applying the wetting model, the spreading and penetration rate (k -value) of PF resin on bamboo surfaces (the outer and inner layers) at different temperatures (20, 60, 80, and 100 °C) were compared. The results showed no significant differences in the wettability of PF resin between the outer and inner layers of bamboo. As temperature increased, the contact angles (both initial and equilibrium) also increased but the k -value decreased. These results indicated that the ability of the adhesive wetting on the bamboo surfaces for the PF resin was reduced as the temperature increased. However, the effects of temperature on the k -values were different between the inner and outer layers. Shrinking and shriveling occurred at elevated temperatures. And the higher the temperature was, the quicker the shrinking and shriveling occurred. The results obtained from this research provide guidance for the application and assembly time of resin on bamboo surfaces.

Key words bamboo wood, PF resin, temperature, contact angle, dynamic adhesive wettability

润湿是一种界面现象,用来描述当液体与固体表面接触时所发生的一切现象。为了得到良好的界面胶合或高强度的胶结接头,具有良好润湿性的胶粘剂、适宜固化的条件和充分抗变形能力的胶层(减少胶层的变形而引起应力)是非常重要的^[1-2]。在 20 世纪六七十年代,国内外学者对木材表面润湿性展开了大量的研究工作,主要集中在瞬时接触角或平衡接触角^[3-5]。润湿涉及到液体与固体在接触界面分子间的相互作用,其作用形式包括^[6]:在胶粘剂和固体的界面形成接触角;胶粘剂在固体表面的铺展;胶粘剂在多孔性材料表面的渗透。接触角

的形成与液体/固体的界面热力学性能相关;铺展是由于固体表面能量状态的改变,吸附和润湿动力学引起的;渗透主要与固体的表面结构有关,液体在无孔材料表面是不会发生渗透的。竹材是木质素纤维多孔材料,其润湿具有多孔固体表面的渗透性质,毛细管渗透现象是竹材渗透过程的重要因素。胶粘剂的渗透和铺张是竹材胶合效果有效评估的依据,比如:胶粘剂的渗透性与竹材机械胶合理论直接相关,研究胶粘剂在竹材表面的润湿过程比仅仅研究瞬时的接触角或平衡接触角更有意义。近十年来,在液

收稿日期:2006-05-10

http://journal.bjfu.edu.cn

基金项目:“948”国家林业局引进项目(2003-4-27)。

第一作者:王戈,博士,副研究员,主要研究方向:木质和非木质复合材料加工工艺。电话:010-64728877-6128 Email:wangge@icbr.ac.cn
地址:100102 北京朝阳区望京阜通东大街 8 号国际竹藤网络中心。

表面润湿的研究过程中,建立了评价胶粘剂在木材表面铺张和渗透好坏的有效数学模型^[7-11].在润湿过程中,胶粘剂在竹材表面的润湿性往往还受到环境的制约^[8].本文针对竹层积材用竹片,在不同温度环境下,对酚醛树脂胶在竹材表面的润湿性进行研究,这对竹材涂胶和陈化温度确定具有一定指导意义.

1 表面湿润性的表征方法

1.1 接触角

接触角是气固液三相交界线上任意点的液体表面张力与固体表面张力间的夹角,以 θ 表示^[9-10].接触角是润湿性的主要判据之一.若 $\theta > 90^\circ$,液体不能润湿固体,接触角越大润湿性越差;当 $\theta = 180^\circ$ 时,表示完全不润湿,液滴呈球状;若 $\theta < 90^\circ$,液体能润湿固体,接触角越小润湿性越好;当 $\theta = 0^\circ$ 时,液体完全润湿固体.

1.2 润湿模型

竹材是多孔性材料,表面存在着许多大小不一的细胞和空隙,使液体能够不断渗透和铺张,接触角随时间是动态变化的.为了评价胶粘剂在竹材表面的渗透和铺张情况,这里引入胶粘剂在木材表面的润湿模型^[7]:

$$\theta = \frac{\theta_i}{\theta_e - \theta_i} \exp\left[k \left(\frac{\theta_e}{\theta_i} - 1\right) t\right] \quad (1)$$

式中, θ_i 为初始接触角, θ_e 为平衡接触角, k 为渗透铺张系数. k 值物理意义为液体在竹材表面的铺张渗透速率, k 值越大,说明液体在固体表面的铺展渗透越快,渗透性越好; θ_i 物理意义为液体在竹材表面的润湿性好坏,初始接触角越小,润湿性越好,接触角减小的百分率越大,铺张渗透越好.以上参数通常用来表征竹材表面润湿性、铺张和渗透性能.

随时间变化将试验中记录的接触角数据输入 SPSS 程序中.采用非线性拟合中的 Marquadt 算法,由式(1)和试验数据求得非线性回归残差平方和 ESS:

$$ESS = \sum_{t=0}^n (\theta_t - \hat{\theta}_t)^2 \quad (2)$$

式中, θ_t 和 $\hat{\theta}_t$ 分别是 t 时刻的观测值和回归预测值. R^2 为 Pearson 乘积矩相关系数的平方:

$$R^2 = 1 - \frac{ESS}{TSS} \quad (3)$$

式中, TSS 为总平方和. ESS 、 TSS 、 R^2 和 k 值均由 SPSS 程序自动运算得出.

2 材料与方法

2.1 材料

毛竹 (*Phyllostachys heterocycla* var. *pubescens*) 采自安徽省广德县,气干状态.

酚醛树脂胶 (PF): 产自太尔公司,固含量为 44%, pH 值为 12.5,黏度 (20 °C) 为 0.22 Pa·s,表面自由能为 52.00 mJ/m².

2.2 样品的制备

首先将宽度为 20 mm、长为节间长、厚为竹壁自然厚度的竹条用压刨将竹青、竹黄面刨平,刨削深度分别为距竹青、竹黄 1.5~2.0 mm 处,最终统一将竹条刨平至厚度为 5 mm.将刨削好的竹片锯切成长 50 mm、宽 20 mm、厚度 5 mm 的试样,试样的长度方向与纹理方向平行.

2.3 方法

本研究中采用 Zisman 法,使用 OCA20 Dataphysics 型接触角测定仪(德国,带有自动控温样品室)测定竹材表面接触角.首先设置样品室的温度,将样品放入样品室,待样品温度升到设定温度时,用微型注射器将液滴滴于试件之上,通过录像测控系统将液滴在试件表面随时间而变化的影像进行实时记录,每 0.04 s 纪录 1 个影像.待测试完毕,通过系统自带软件,计算接触角.每组条件测定 3 个试样,每个试样上做 3 个点,结果取 9 个点的平均值.

2.4 条件

胶粘剂在竹材表面的润湿性测量条件为:胶粘剂:PF 胶;样品尺寸:长 50 mm、宽 20 mm、厚度 5 mm;实验室温度:(20 ± 2.0) °C;液滴体积:5 nL;重复次数:9;样品室温度:20、60、80 和 100 °C;样品表面:竹青面和竹黄面.

3 结果与分析

从图 1、2 和表 1 可以看出,接触角的动态变化主要是由于酚醛胶在竹材表面的铺张、渗透和水分的蒸发引起.

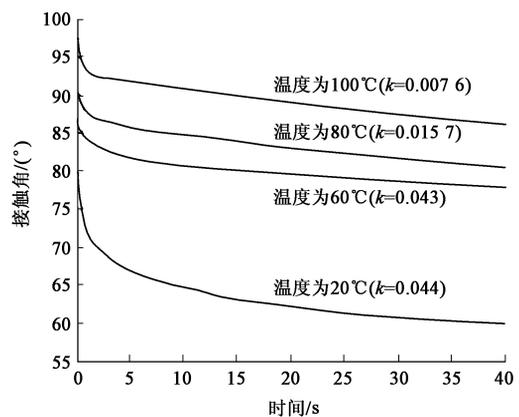


图1 不同温度下 PF 胶在竹青表面的动态接触角
FIGURE 1 Dynamic contact angles on the outer layer of bamboo under different temperatures

3.1 竹青、竹黄对表面润湿性的影响

从表 1 中可以看出,酚醛胶在竹材的青面和黄

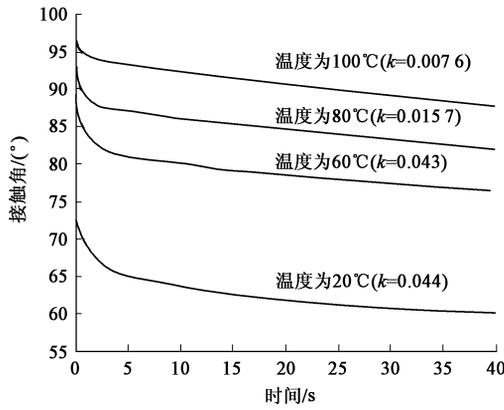


图 2 不同温度下 PF 胶在竹黄表面的动态接触角
 FIGURE 2 Dynamic contact angles on the inner layer of bamboo under different temperatures

面(指在青、黄表面分别刨去 2 mm 的界面)接触角相差不大,青面和黄面接触角的差异在变异系数之内.竹青的表面自由能为 54.98 mJ/m²,竹黄的表面自由能为 53.38 mJ/m²^[8],在竹青、竹黄的表面自由能相差不大情况下,由于竹材是一种生物质材料,本身具有一定的变异性,推定竹黄和竹青表面接触角的差异是由于竹材的变异引起.在 20 时,PF 胶的表面张力为 52.00 mJ/m²,由于竹材表面的自由能与 PF 胶的表面张力相当,PF 胶在竹材表面不易自动铺展,因而 PF 胶在竹材的表面润湿性较差.

3.2 温度变化对竹材接触角的影响

酚醛胶粘剂由水和酚醛树脂组成.在 10~90 温度范围内,水的表面张力与温度的关系为

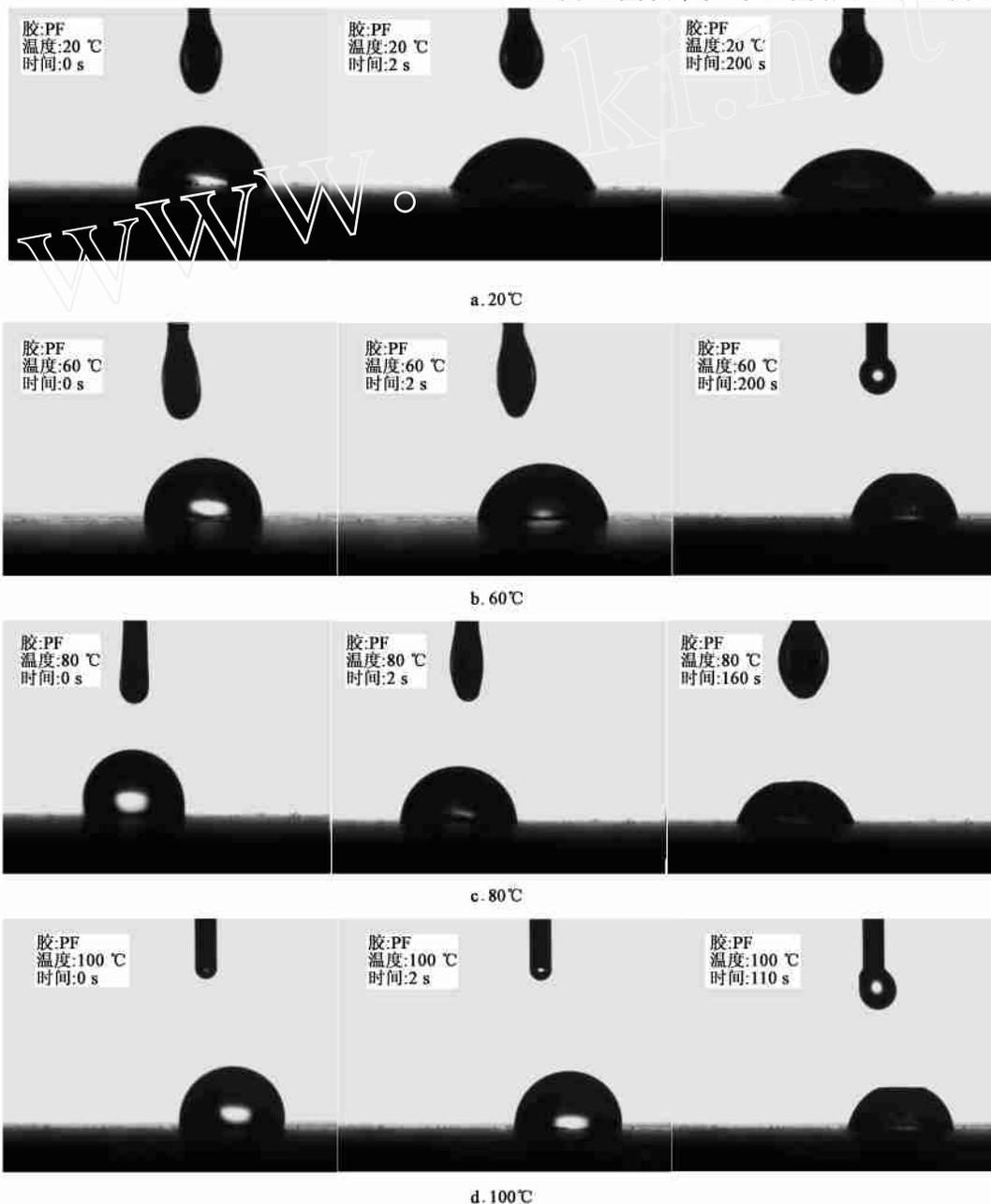


图 3 不同温度酚醛胶液滴在竹材表面随时间变化的图像

FIGURE 3 Images of the same sessile drop of PF on the inner layers at different time under different temperatures

表1 温度变化对竹材表面接触角和 k 值的影响TABLE 1 Effects of temperature variation on the contact angles and k -values of bamboo surface

样品表面	温度/	接触角/(°)					减小率	k 值	R^2
		0	2	10	40	60			
竹黄	20	76.5 (7.50)	68.5 (5.62)	63.6 (5.17)	60.0 (5.03)	59.14 (5.00)	22.69	0.044	0.818 1
	60	93.3 (6.56)	82.7 (5.35)	79.9 (3.87)	76.3 (4.68)	74.34 (3.56)	20.32	0.043 3	0.861 4
	80	94.7 (5.63)	88.0 (6.21)	86.1 (3.51)	81.8 (4.53)	79.28 (4.01)	16.28	0.015 7	0.855 7
	100	97.5 (4.36)	94.0 (5.12)	92.3 (3.41)	87.5 (5.33)	86.30 (4.55)	11.49	0.007 6	0.891 3
竹青	20	83.2 (5.27)	70.0 (4.40)	64.6 (3.48)	59.8 (3.81)	57.60 (3.64)	30.77	0.066 2	0.826 1
	60	87.9 (5.12)	83.1 (4.71)	80.7 (4.50)	77.6 (4.71)	76.07 (4.11)	13.46	0.015 1	0.843 8
	80	91.8 (5.02)	86.9 (3.85)	84.6 (3.68)	80.3 (4.05)	78.38 (3.57)	14.62	0.012 1	0.800 5
	100	99.7 (4.39)	92.4 (3.71)	90.6 (3.57)	85.6 (3.27)	85.30 (3.01)	14.44	0.010 7	0.894 1

注: 0、2、10、40、60分别表示0、2、10、40、60 s时的接触角, k 为渗透铺张系数, R^2 为 Pearson 乘积矩相关系数的平方, 括号内数据为变异系数。

$= 75.796 - 0.145 T - 0.000 24 T^2$ (T 为温度), 随着温度的升高, 水的表面张力减小^[9]。聚合物的表面张力往往随其相对分子量的增加而增大, 但当分子量趋于无限大时, 表面张力为一有限值, 一般同系物的表面张力与数均分子量 M_n 有以下关系, $\frac{1}{4} =$

$\frac{1}{4} - \frac{k_s}{M_n}$ (k_s 为相对分子质量趋于无限时的表面张力, k_s 为常量)^[11]。酚醛树脂随着温度的升高, 树脂发生热固化, 数均分子量增大, 表面张力增大。对于双组分化合物的复合将是混合物中每个组分分量的相加性结合, $\sigma_{\text{mix}} = \sigma_1 x + \sigma_2 (1 - x)$ (σ_{mix} 为溶液的表面张力, σ_1 、 σ_2 为相应组分的表面张力, x 为混合物组分的摩尔分量)^[10]。对于 PF 胶, 随着温度的升高, 溶液的表面张力要综合考虑水的表面张力减小与 PF 胶表面张力增大二者的协同作用。从表 1 和图 1~3 可以看出, PF 胶在 20 s 时, 接触角小于 90°; 随着温度的升高, 竹材表面的接触角增大, 当温度升到 60 s 时, 竹黄的接触角大于 90°; 当温度高于 80 s 时, 竹材表面的接触角都大于 90°, PF 胶不能润湿竹材表面。综上所述, 随着温度的升高, PF 胶的表面张力增加, 在竹材表面润湿性下降。

从图 1、2 可以看出, 在 20 与 40 s 之间, 接触角的变化为线性。由表 1 数据可以计算出, 竹材表面的接触角在直线段的斜率 $\sigma_{20} < \sigma_{60} < \sigma_{80} < \sigma_{100}$, 这主要与胶中水分蒸发引起胶滴的收缩、干瘪有关。随着温度的升高, 胶滴的收缩、干瘪加剧。从图 3 可以看出, 在 20 s 时, 胶在竹材表面未发现收缩、干瘪现象; 当温度达到 60 s 时, 在 200 s 左右出现明显的收缩、干

瘪现象; 随着温度的升高, 水蒸发加快, 出现收缩、干瘪现象的时间提前, 80 s 时为 160 s 左右, 100 s 时为 110 s 左右。

3.3 温度对 k 值的影响

竹材是一种多孔材料, 表面存在着许多大小不一的细胞和空隙, 其润湿是一种较特殊的浸润过程——多孔性固体表面(又称软固体表面)的浸润过程, 常称渗透过程, 其渗透过程与毛细现象有关。毛细管渗透现象是胶粘剂在竹材表面渗透过程的重要因素。根据 Poiseuille 方程可以定性的讨论流体流速和流体及毛细体系的不同性质之间的关系: $\frac{dl}{dt} =$

$$\frac{2 \sigma_{LV} \cos \theta}{8 l} \quad (\sigma_{LV} \text{ 为液体表面张力, } r \text{ 为表面毛细孔半}$$

径, θ 为接触角, η 为黏度, l 为时间 t 内流体流动的距离)^[9]。从表 1 可以看出, 随着温度的升高, 胶粘剂在竹材表面的铺张和渗透系数减小, 但在竹青和竹黄表面减小的规律不同。当温度从 20 s 升到 60 s 时, 竹黄表面的 k 值几乎不变, 竹青表面的 k 值减小了 77.2%; 当温度达到 80 s, 竹青表面的 k 值趋于稳定, 竹黄表面的 k 值减小 63.7%; 当温度再升高, 竹青、竹黄的 k 值都趋于稳定。上述结果可能是由于竹材结构不同引起的, 竹青部位的维管束细胞腔小而致密, 竹黄部位的维管束数量少但细胞腔大。在 20 s, 酚醛胶的数均分子量较小, 可以在竹材维管束中流动, 由于竹青维管束比竹黄多, 渗透速率快, k 值大; 当温度升高到 60 s 时, 酚醛树脂分子量增大, 不能在竹青维管束中流动, 但能在竹黄中流动, 因此, 在 60 s 时竹青表面渗透速率急速下降, 而

竹黄表面几乎不变;当温度升高到 80 ℃,酚醛树脂分子量进一步增大,在竹黄中也不能流动,竹黄的渗透速率急速下降;温度再升高,竹黄 k 值趋于稳定。

4 结 论

1) PF 胶粘剂在层积材用竹片青、竹黄表面润湿性相差不大,在生产中可以不予考虑。

2) PF 胶在竹材的表面润湿性较差,在 20 ℃时,接触角略小于 90°,PF 胶在竹材表面可以缓慢自由铺张;随着温度的升高,竹材表面的接触角增大,润湿性变差,当温度升到 60 ℃时,竹黄的接触角大于 90°,当温度高于 80 ℃时,竹材表面的接触角都大于 90°,PF 胶对竹材表面不润湿。为了改善酚醛胶的润湿性,涂胶和陈化工艺一般应选择低温操作。

3) 随着温度的升高, k 值减小,但在竹青和竹黄表面, k 值减小的规律不同,从 20 ℃升到 60 ℃时,竹黄表面的 k 值几乎不变,竹青表面的 k 值减小了 77.2%;从 60 ℃升到 80 ℃时,竹青表面 k 值趋于稳定,竹黄 k 值减小 63.7%;当温度再升高,竹青竹黄的 k 值都趋于稳定。

4) 在 20 ℃时,胶滴在竹材表面未发现有收缩、干瘪现象。在 60 ℃、200 s 左右时有明显的收缩、干瘪现象;随着温度的升高,收缩、干瘪出现的时间提前,80 ℃时为 160 s 左右,100 ℃时为 110 s 左右。

参 考 文 献

[1] BAIER R E, SHAFRIN E Q, ZISMAN W A. Adhesion: Mechanisms that assist or impede it[J]. *Science*, 1968, 162 (386):

1 360-1 368.

- [2] ZISMAN W A. *Constitution effects on adhesion and cohesion* [M]. New York: Elsevier Publ, 1962: 176-208.
- [3] COLLETT B M. A review of surface and interfacial adhesion in wood science and related field[J]. *Wood Sci Technol*, 1972, 18(6): 1-42.
- [4] GRAY V R. The wettability of wood [J]. *Forest Prod*, 1962, 12 (6): 452-461.
- [5] HSE C Y. Wettability of southern pine veneer by phenol formaldehyde wood adhesive [J]. *Forest Prod*, 1972, 22(1): 51-56.
- [6] BERG J V. *Role of acid-base interactions in wetting and related phenomena* [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1993: 76-148.
- [7] SHELDON Q. Dynamic adhesive wettability of wood [J]. *Wood and Fiber Sci*, 2001, 33(1): 58-68.
- [8] 江泽慧, 于文吉, 余养伦. 竹材表面润湿性研究 [J]. 竹子研究汇刊, 2005, 24(4): 44-47.
- JIANG Z H, YU W J, YU Y L. Studies on the wettability of bamboo surface [J]. *Journal of Bamboo Research*, 2005, 24(4): 44-47.
- [9] MYER D. *Surface interface and colloid: Principles and application* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 74-133.
- [10] 颜肖慈, 罗明道. 界面化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 69-82.
- YAN X C, LUO M D. *Chemical surface interface* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 69-82.
- [11] 顾继友. 胶接理论与胶接基础 [M]. 北京: 科学出版社, 2003: 23-109.
- GU J Y. *Principles and foundation of adhesion* [M]. Beijing: Science Press, 2003: 23-109.

(责任编辑 李文军)