利用傅里叶变换红外光谱分析高温对木材-胶粘剂界面性能的影响

岳 孔1,程秀才2,贾 翀3,刘伟庆1,陆伟东1

1. 南京工业大学土木工程学院, 江苏 南京 211800

2. 南京市产品质量监督检验院, 江苏南京 210019

3. 南京林业大学材料科学与工程学院, 江苏南京 210037

摘 要 胶合木层板间界面起传递应力的作用,是构件承载的重要参数,其高温胶合性能决定了构件的抗 火性能。以兴安落叶松结构材,以及结构用间苯二酚-酚醛树脂胶粘剂(PRF)和三聚氰胺-脲醛树脂胶粘剂 (MUF)为研究对象,研究了 20~280 ℃中木材含水率、密度、顺纹弦向抗剪强度和木材-胶粘剂界面胶合性 能等 216 个试件在高温中的物理力学性能变化规律,通过傅里叶变换红外光谱分析高温中胶粘剂官能团变 化,揭示了高温对木材-胶粘剂界面性能的劣化机理。结果表明,20~150℃时,兴安落叶松主要发生由水分 释放导致的木材密度降低等物理反应,木材颜色未发生明显变化;150~200℃时,木材热降解开始,密度下 降速度变缓,木材颜色逐渐加深;温度继续升高时,木材热降解加剧,颜色急剧加深,木材密度损失快速增 加;当温度升至280℃时,木材发生炭化、完全转化为黑色,密度降至常温的72.49%。高温对兴安落叶松 顺纹弦向抗剪强度有明显的劣化作用; 20 ℃时木材抗剪强度为 9.654 MPa, 20~110 ℃时木材抗剪强度下 降较快,150 ℃时降至常温的 60.68%;150~280 ℃时,木材顺纹抗剪强度急剧下降,280 ℃时降至 1.054 MPa。木材-胶粘剂界面的高温性能与胶粘剂的耐热性能密切相关;常温时,兴安落叶松与 PRF 和 MUF 均 有较好的胶合性能,其界面抗剪强度分别为 9.071 和 9.619 MPa,木破率均在 80%以上;随着温度的升高, 两种胶粘剂的界面抗剪强度均明显降低,木材-PRF界面较木材-MUF具有更好的耐高温性能。20~150 ℃ 时,两种胶粘剂界面抗剪强度劣化规律与木材抗剪强度相似,150 ℃时木材-PRF 和木材-MUF 的界面抗剪 强度分别为常温的 60.61%和 60.92%, 木破率均高于 70%。150~280 ℃时, 木材-PRF 界面抗剪强度劣化 规律仍与木材顺纹抗剪强度相似,280 ℃时降至 0.774 MPa;木材-MUF 界面胶合性能受温度影响更大,220 ℃时其木破率为10%,280℃时界面抗剪强度降至0MPa。傅里叶变换红外光谱图中,20~150℃时 PRF化 学结构无明显变化:温度高于150℃时主要发生胶粘剂的进一步交联,以及醚键和亚甲基桥的断裂,PRF开 始热解,但化学结构仍较完整: 20~150 ℃时 MUF 的化学结构无明显变化,温度高于 200 ℃时,羟甲基特 征峰减弱、异氰酸酯基团产生,热降解剧烈, PRF 较 MUF 具有更高的耐热性能。研究结果将为木结构工程 合理选择原材料提供数据支撑,并为完善木结构抗火设计理论和方法提供依据。

关键词 木材-胶粘剂界面;抗剪强度;高温;傅里叶红外光谱 中图分类号:O657.3 文献标识码:A DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2019)10-3179-05

引 言

胶合木结构具有用材生态环保、结构受力清晰等优点, 属于装配式绿色建筑^[1]。但木材是可燃物,木质结构件的使 用增加了建筑中可燃物数量,加大了火灾隐患。胶合木由规 格材通过胶粘剂的胶合作用成型,试验表明,胶粘剂的粘结 性能随温度的升高而降低^[2],从而导致构件层板脱粘,变形 增加,加速构件破坏。因此,高温中木材-胶粘剂界面性能是 决定胶合木构件抗火性能的重要参数。但目前规范仅对木材 抗火性能做出规定,并未考虑高温对胶缝界面的影响^[3],过 高地估计了胶合木的抗火性能。

目前,在胶缝界面抗火性能方面已有试验研究。采用聚 氨酯(PUR)和三聚氰胺脲醛树脂(MUF)制备的胶合木构件, 其在火场中的抗弯性能是采用间苯二酚酚醛树脂(PRF)的 70%~80%^[4]。MUF, PRF, PUR, 脲醛树脂(UF), 异氰酸

收稿日期: 2018-08-26,修订日期: 2019-01-12

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFC0703501-04),江苏省建筑产业现代化专项引导资金科技支撑项目(苏财建[2016]226 号-12)资助 作者简介: 岳 孔,1979 年生,南京工业大学土木工程学院副研究员 e-mail: yuekong@njtech. edu. cn

酯(EPI)和醋酸乙烯树脂(PVAc)的指接木材高温试验表明, 常温时各胶粘剂胶合的指接试件拉伸强度基本相当,为实木 锯材强度的77%~88%;随着温度的升高,PVAc试件最先 发生明显降低,其次为EPI和UF,PUR和MUF表现居中, PRF的高温性能最优,220℃时其剩余拉伸强度为初始值的 37%^[5]。热稳定性试验表明,现有的胶粘剂在200℃时的剩 余强度均不足常温的60%^[6]。而胶合木层板间通过胶粘剂粘 结成型,并在构件受力过程中由胶缝界面传递应力,因此, 高温中木材-胶粘剂界面性能是木结构抗火计算的关键环节。

为探明高温中木材-胶粘剂界面性能劣化规律和机理, 本文测试了高温中木材和木材-胶粘剂界面抗剪强度和木破 率,并通过傅里叶变换红外光谱分析方法分析高温中胶粘剂 化学基团变化的影响,揭示高温中木材-胶粘剂界面性能劣 化机理,为完善木结构抗火设计理论和方法提供依据。

1 实验部分

1.1 材料

试验用木材为兴安落叶松(Larix gmelinii),购自中意 森科木结构有限公司,平均年轮宽度为1.3 mm,12%时平 均气干密度为0.604 g·cm⁻³,选择无木节、开裂、变色、腐 朽等可见缺陷的弦切材。

试验用胶粘剂为双组份 PRF 和 MUF, PRF 购自日本爱 克工业株式会社,主剂为深红褐色粘性液体,固化剂为浅红 棕色粉末,主剂和固化剂混合比例为 100 : 18(重量比),25 ℃时 pH 值和粘度分别为 7.6 和 7 500 mPa • s。MUF 根据 文献[7-8]在实验室自制, 主剂为乳白色粘性液体, 固化剂为 透明液体, 25 ℃下的 pH 值和粘度分别为 6.5 和 5 500 mPa・s。

1.2 方法

1.2.1 试件制备

根据文献[7-8], PRF 和 MUF 分别采用单面和双面涂 胶,涂胶量分别为 250 和 125 g·m⁻²,涂胶组坯后在型号为 XLB 的平板硫化机(青岛信本科技有限公司)中冷压,压力为 1.0 MPa,加压时间为 8 h,试验全过程均在(20±2)℃环境 中完成。根据 EN 302-1,试件卸压后在(20±2)℃和 65%± 5%环境中养护至恒重,加工成 20 mm×10 mm×150 mm 的 规格,并在胶缝界面两侧木材上沿木材厚度方向开槽,槽深 为木材厚度,槽间距为 10 mm,见图 1(a)。

1.2.2 木材及界面抗剪强度测试

参照 GB/T 1937—2009,进行木材顺纹弦向抗剪强度测 试;根据 EN 302-1 拉伸剪切法进行木材-胶粘剂界面抗剪强 度试验,加载装置见图 1(b)。为模拟火灾中胶合木外侧炭化 层对内部的隔氧作用,试验中向环境箱内持续充入氮气,以 保证试件的无氧环境,试验装置见图 1(c)。试验设定 20, 50,70,110,150,200,220,250 和 280 ℃等共计 9 个温度 水平,各温度水平下试件重复数量均为 8 个,共计 216 个试 件。根据 GB 50016—2014 对胶合木 1 h 耐火极限的规定,试 验设定各试件均在相应温度下受热 1 h 后再加载。高温处理 及加载试验在配有环境箱的电子万能试验机中进行,环境箱 和电子万能试验机分别采用美国 MTS 公司的 E45.305E 和 GDX 300。



图 1 胶缝抗剪强度试件及测试装置

 (a):胶缝试件;(b):夹持装置;(c):试验装置
 1:木材层板;2:胶缝;3:夹持装置;4:高温环境箱;5:氮气气源
 Fig. 1 Joint specimen and schematics of joint strength

(a): Joint specimen; (b): Test machine; (c) Test setup

1: Wood lamina; 2: Glue line; 3: Test machine; 4: Heating cabinet; 5: Nitrogen supply

1.2.3 红外光谱分析

将固化后的 PRF 分为 5 组, 分别在 20, 100, 150, 200, 220 和 280 ℃下受热 1 h, 将固化后的 MUF 分为 4 组, 分别 在 20, 100, 150, 200 和 220 ℃下受热 1 h, 取出并粉碎研磨, 取过 100 目的粉末, 烘干后按 1:100 比例与溴化钾压片, 进 行红 外 光 谱 采 集, 傅 里 叶 变 换 红 外 光 谱 仪 采 用 美 国 PerkinElmer 公司的 IL7EH163CD, 扫描范围为 450~2 200

cm⁻¹,扫描次数为64次,分辨率为4 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 胶合性能分析

高温对落叶松木材物理性能的影响见图 2。 图 2 表明,随着温度的升高,木材颜色逐渐加深,含水 率和密度不断降低。20~110 ℃时,木材含水率以线性规律 快速降低;当温度达到 110 ℃时,木材含水率降至 1.80%; 之后温度继续升高,木材含水率下降速度略有下降,直至 150 ℃时含水率降至 0%[见图 2(b)]。高温前期,木材密度 缓慢降低,当温度为 150 ℃时,密度损失率为 4.63%[见图 2 (b)],其质量减少主要由水分蒸发导致,因此木材颜色变化 不明显[见图 2(a)];温度高于 200 ℃时,木材密度的降低速 度加快[见图 2(b)],其质量损失取决于木材化学组份的热降 解^[9-10],木材颜色明显加深,当温度达到 280 ℃时,木材炭 化,颜色完全变黑[见图 2(a)],密度降低到室温的 72.49%。 图 2 中木材的含水率、密度与其颜色变化具有高度一致性。







高温中落叶松顺纹弦向抗剪强度及其与 PRF 和 MUF 胶缝界面的胶合性能见表 1 和图 3,图中数字表示胶缝界面 的木破率。

表 1 落叶松及木材-胶粘剂界面抗剪强度(MPa)

 Table 1
 Shear strength of larch solid wood and joints with different adhesives (MPa)

温度 /℃	落叶松木材		木材-MUF 界面		木材-PRF 界面	
	抗剪 强度	标准差	抗剪 强度	标准差	抗剪 强度	标准差
20	9.654	0.817	9.619	0.866	9.071	0.917
50	9.135	0.844	8.577	0.815	8.012	0.863
70	8.187	0.759	7.767	0.767	7.327	0.728
110	6.412	0.671	6.56	0.618	6.48	0.633
150	5.858	0.550	5.86	0.593	5.498	0.558
200	3.900	0.341	3.605	0.324	3.665	0.369
220	3.259	0.316	2.674	0.260	2.791	0.225
250	2.044	0.192	1.112	0.106	1.819	0.159
280	1.054	0.085	0	0	0.774	0.068

表1和图3表明,20℃时落叶松的平均顺纹弦向抗剪强 度为9.654 MPa,高温前期(20~110℃)时木材抗剪强度下 降较快,110~150℃时下降速度变缓,与图2(b)中木材密度 下降规律类似;150℃时的木材抗剪强度降至为常温的 60.68%。150~280℃时,木材抗剪强度随温度升高以线性 规律快速下降,这主要由木材中化学成分的热降解导致。20 ℃时,落叶松与 PRF和 MUF的界面抗剪强度分别为9.071 和9.619 MPa,木破率均在80%以上,两种胶粘剂在常温具 有较好的胶合性能;随着温度的升高,落叶松与 PRF和 MUF的界面抗剪强度和木破率均明显降低。20~150℃时, 木材-胶粘剂界面抗剪强度与木材抗剪强度下降规律相似, 木材-MUF界面性能优于 PRF,主要体现在较高木破率上; 在该阶段木材与 PRF和 MUF界面抗剪强度主要依靠木材 的抗剪强度。当温度高于 200℃时,木材-PRF界面性能保持 与木材抗剪强度基本相同的劣化规律,并且木破率未有明显 降低,而 MUF界面抗剪强度则迅速降低,木破率也快速下 降,这取决于两种胶粘剂的耐热性能。



Fig. 3 Shear strength of Douglas fir and its joints with adhesives exposed to elevated temperatures

2.2 胶粘剂红外光谱分析

采集的高温中 PRF 红外光谱如图 4 所示, *x* 轴为波数, *y* 轴表示吸光度。



a: 20 °C; b: 100 °C; c: 150 °C; d: 200 °C; e: 220 °C; f: 280 °C

图 4 表明, PRF 的特征吸收峰十分明显。1 630 和 1 520

cm⁻¹处为苯环的骨架伸缩振动吸收峰,710 cm⁻¹处为苯环的 骨架弯曲振动吸收峰,1472 cm⁻¹处为亚甲基桥 CH₂ 的伸缩 振动吸收峰,这是苯酚结构与甲醛反应生成的亚甲基结构, 1241 cm⁻¹为胶粘剂中残存的尚未反应完全的羧基 COOH 的伸缩振动吸收峰,1108 cm⁻¹处为醚键 C—O—C 的不对称 伸缩振动吸收峰,1040 cm⁻¹为胶粘剂中残存的尚未反应完 全的羟甲基 OH 的伸缩振动吸收峰,864 cm⁻¹处为苯环 2 位 C—H 的面内摇摆振动吸收峰。PRF 中苯环通过亚甲基连 接,通过多聚甲醛(含 C—O—C)形成体型网络结构从而固 化。

当温度在 20~150 ℃之间, PRF 固化胶粘剂化学结构并 无明显变化。但当达到 150 ℃以后, PRF 结构体系发生较为 明显的变化。主要发生的是胶粘剂中未参与固化的活性官能 团的进一步交联和弱结合点的热解断裂,因此 1 241 cm⁻¹处 羧基和 1 040 cm⁻¹羟甲基处吸收峰减弱或消失, 1 108 cm⁻¹ 处醚键热解断裂,同时亚甲基桥—CH₂—开始氧化, 1 472 cm⁻¹处吸收峰消失, 1 747 cm⁻¹处羰基官能团 C—O 随温 度升高振动的特征峰越明显; 1 630 cm⁻¹苯环骨架振动峰无 明显变化。说明在 50~280 ℃温度处理后的 PRF, 仍基本保 留了胶粘剂的结构特征。因此,试验全过程中,温度对落叶



exposed to elevated temperatures

a: 20 ℃; b: 100 ℃; c: 150 ℃; d: 200 ℃; e: 220 ℃

松-PRF界面性能的影响较小,虽然在高温阶段后期,界面 木破率略有降低,但界面抗剪强度基本维持在与木材抗剪强 度基本相同的水准,说明 PRF 具有较好的耐热性能。

由图 5 可以看出 MUF 在 450~2 200 cm⁻¹ 波长范围内 也有较为明显的特征吸收峰。1 680 cm⁻¹ 处为羰基 C=O 的 伸缩振动吸收峰,1 580 cm⁻¹ 三聚氰胺三嗪环中 C=N 的伸 缩振动特征吸收峰,1 390 cm⁻¹ 源于 C-H 的弯曲伸缩振动 吸收峰,1 210 cm⁻¹ 处为醚键 C-O-C 的伸缩振动吸收峰, 1 060 cm⁻¹ 处为羟甲基中 C-O 的伸缩振动吸收峰,818 cm⁻¹ 处为三聚氰胺骨架面外振动特征吸收峰,770 cm⁻¹ 处的 吸收峰为酰胺中 C-H 变形振动。MUF 胶粘剂的固化基于 羟甲基与羟甲基之间,以及羟甲基与活泼氢之间的缩聚反 应。

20~150 ℃时,温度对 MUF 的影响较小,MUF 的化学 结构无明显变化,因此,在这一阶段,落叶松-MUF 界面维 持较高的抗剪强度,并具有较高的木破率。当温度升至 200 ℃时,1 060 cm⁻¹处羟甲基强度减小,且在 2 150 cm⁻¹处有 明显特征峰异氰酸酯基团产生,当温度升至 220 ℃时,2 150 cm⁻¹处的异氰酸酯基团的特征峰更加明显,同时三聚氰胺环 的特征吸收峰减弱,说明此温度下 MUF 的结构受热发生剧 烈降解。因此,当温度高于 200 ℃时,落叶松-MUF 界面抗 剪强度和木破率迅速降低,220 ℃时界面木破率为 30%,250 ℃时降至 10%,当温度达到 280 ℃时,落叶松-MUF 界面完 全脱胶,抗剪强度为 0 MPa(见图 3)。说明 MUF 具有优异的 常温胶合性能,但耐高温性能较弱。

木材-胶粘剂胶合性能取决于胶粘剂、木材及胶缝界面, 图 3 与图 4、图 5 相关性较强,高温中胶合性能与基于 FTIR 的胶粘剂热稳定性高度一致。

3 结 论

测试了 20~280 ℃中兴安落叶松的含水率、密度、顺纹 弦向抗剪强度,以及木材-PRF 和木材-MUF 的界面胶合性 能,结合傅里叶变换红外光谱分析技术,揭示了木材-胶粘剂 界面性能劣化机理,为合理选择结构用胶粘剂,进一步研究 木结构抗火性能奠定基础。

References

- [1] YUE Kong, CHENG Xiu-cai, LU Wei-dong, et al(岳 孔,程秀才,陆伟东,等). World Forestry Research(世界林业研究), 2015, 28 (6): 58.
- [2] Hu P, Han X, Li W D. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2013, 41: 119.
- [3] Klippel M, Frangi A. Bauphysik, 2012, 34(4): 142.
- [4] Frangi A, Bertocchi M, Clauss S, et al. Wood Science and Technology, 2012, 46(5): 793.
- [5] Klippel M, Clauss S, Frangi A. European Journal of Wood and Wood Products, 2014, 72(4): 535.
- [6] Clauss S, Joscak M, Niemz P. European Journal of Wood and Wood Products, 2011, 69(1): 101.
- [7] Zhou J, Yue K, Lu W D, et al. Journal of Adhesion Science and Technology, 2017, 31(23): 2630.
- [8] Zhou J, Yue K, Lu W D, et al. Cellulose Chemistry and Technology, 2018, 52(3-4): 239.
- [9] Čermák P, Dejmal A. Maderas: Ciencia y Tecnologia, 2013, 15(3): 375.
- [10] Štefan B, Miroslav G, Evgeny Y R. Cellulose Chemistry and Technology, 2015, 49(9-10): 789.

The Influence of Elevated Temperatures on Wood-Adhesive Joints by Fourier Infrared Spectrum Analysis

YUE Kong¹, CHENG Xiu-cai², JIA Chong³, LIU Wei-qing¹, LU Wei-dong¹

1. College of Civil Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China

2. Nanjing Institute of Product Quality Inspection, Nanjing 210019, China

3. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China

Abstract The wood-adhesive joints played an important role in transferring stress, which was an important parameter for bearing capacity of wood members. So, the bonding performance in high temperature determined the fire resistance of wood members. Larch wood, structural resorcinol-phenol-formaldehyde (PRF) and melamine-urea-formaldehyde adhesive (MUF) were selected as objects, and wood moisture content, density, parallel-to-grain tangential shear strength of solid wood, and bonding properties of joints with different adhesives of a total of 216 specimens exposed to elevated temperature ranging from 20 to 280 °C were tested. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to reveal the influences of high temperature on wood-adhesive joints. The results showed that physical reactions occurred to larch wood, and wood color change was not obvious, because there was only density reduction caused by water release at a temperatures ranging from 20 to 150 °C. When the temperature increased until 200 °C, thermal degradation of larch wood started, the density decreased slowly and the color gradually deepened. When temperature continued to increase, the wood specimens sharply darkened, and thermal degradation was intensified. So the density loss increased. At 280 °C, larch wood was charred, and its color was completely converted to black. The density was 72.49% of that at room temperature. The relationship between parallel-to-grain tangential shear strength of larch wood and high temperature was negatively correlated. The shear strength of larch wood was 9.654 MPa at 20 °C. The shear strength decreased with the increase of high temperature ramped from 20 to 110 °C. At 150 °C, wood shear strength decreased to 60.68% of that at room temperature. The shear strength of larch wood decreased obviously when exposed to elevated temperature ranging from 150 to 280 °C. At 280 °C, wood shear strength decreased to 1.054 MPa. The bonding properties of joints exposed to high temperature attributed to the thermal stability of adhesives. At room temperature, larch wood has good bonding properties with PRF and MUF. The shear strengths of joints of larch wood with PRF and MUF were 9.071 and 9.619 MPa, respectively, and the wood failure percentage was above 80% at room temperature. With the increase of high temperature, the shear strength of wood-adhesive joints decreased obviously, and the joints with PRF exhibited better than MUF when exposed to a higher temperature. The shear strengths of joints with PRF and MUF both decreased at $20 \sim 150$ °C, and was similar to that of larch wood. At 150 °C, shear strength of joints with PRF and MUF were 60.61% and 60.92% of that at room temperature, respectively, and the wood failure percentage was more than 70%. The shear strength of wood-PRF joints decreased rapidly at the temperatures ranging from 150 to 280 °C, which was similar to that of larch wood, and was 0.774 MPa at 280 °C. The bonding properties of wood-MUF joints were more affected by high temperature. Wood failure percentages of joints with MUF were 10% at 220 °C , and the shear strength was 0 MPa at 280 °C. FTIR analysis showed that there was no obvious change in the chemical structure of PRF at 20~150 °C. The further chemical crosslinking and the breaking of ether bond and methylene bridge occurred to PRF as the temperature was higher than 150 °C. A slight pyrolysis occurred to PRF, but the chemical structure still remained entire. There was no obvious change in chemical structure of MUF exposed to high temperature ranging from 20 to 150 °C as same as that of PRF. When the temperature was higher than 200 °C, the characteristic peak of hydroxymethylwas weakened, the isocyanate group appeared, and the thermal degradation grew severe. So, PRF had a higher heatresistance than MUF. The study can provide data support for the selection of raw materials, and provide a basis for improving the theory and method of fire resistance design for timber structure.

Keywords Wood-adhesive joint; Shear strength; Elevated temperature; Fourier infrared spectrum

(Received Aug. 26, 2018; accepted Jan. 12, 2019)