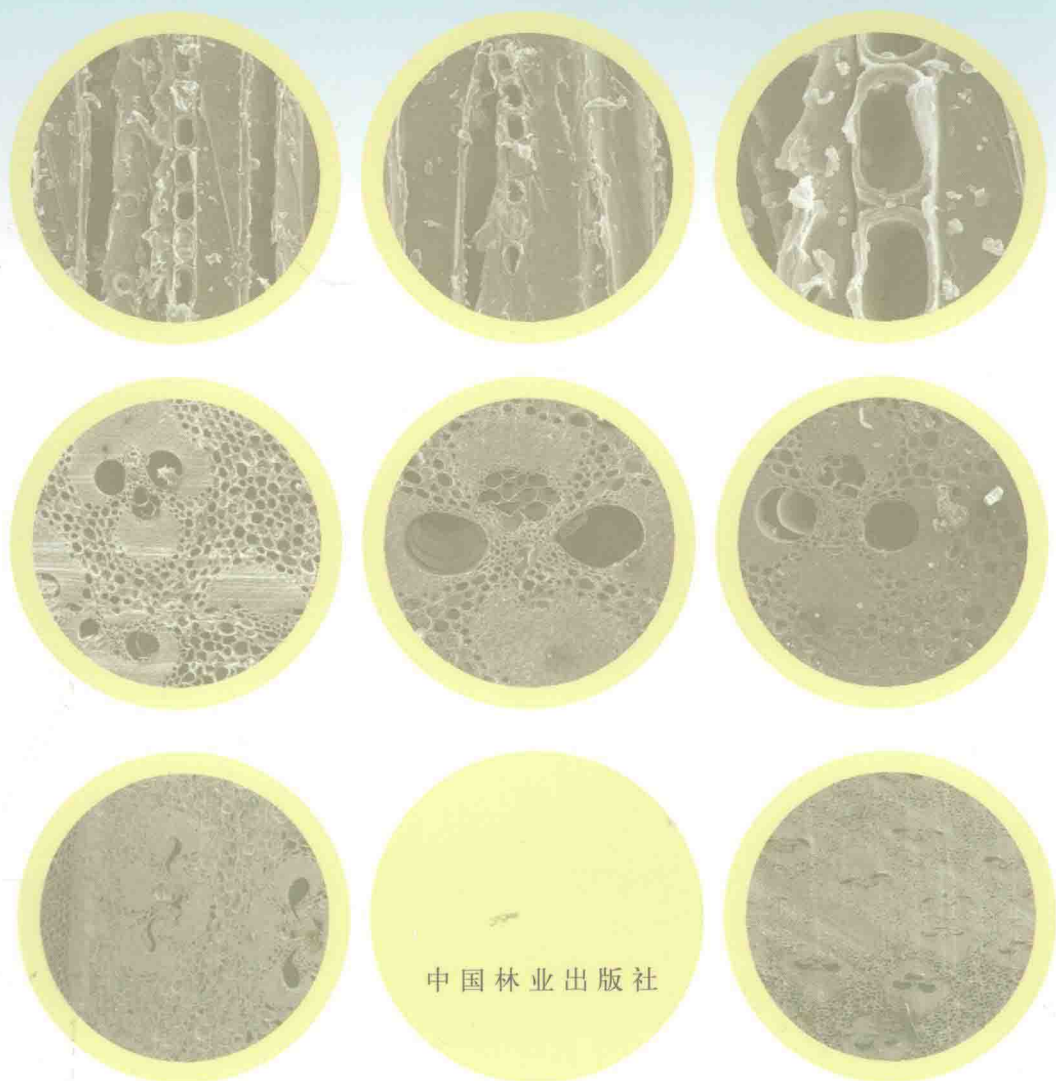


毛竹 / 杉木复合材料 胶合界面理化性质研究

MAOZHU/SHAMU FUHECAILIAO JIAOHEJIEMIAN LIHUAXINGZHI YANJIU

姚利宏 王喜明 费本华 著



毛竹/杉木复合材料胶合界面理化性质研究

姚利宏 王喜明 费本华 著

中国林业出版社

图书在版编目(CIP)数据

毛竹/杉木复合材料胶合界面理化性质研究 / 姚利宏, 王喜明, 费本华著. —北京: 中国林业出版社, 2014. 4

ISBN 978 - 7 - 5038 - 7446 - 8

I. ①毛… II. ①姚… ②王… ③费… III. ①木质复合材料 - 胶合木结构 - 界面 - 研究
IV. ①TB332

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 075971 号

中国林业出版社·建筑与家居出版中心

责任编辑: 纪亮、王思源

出版: 中国林业出版社(100009 北京西城区德内大街刘海胡同7号)

网站: <http://lycb.forestry.gov.cn>

E-mail: cfphz@public.bta.net.cn

印刷: 北京卡乐富印刷有限公司

发行: 中国林业出版社

电话: (010)8322 5283

版次: 2014 年 4 月第 1 版

印次: 2014 年 4 月第 1 次

开本: 1/16

印张: 7.5

字数: 150 千字

定价: 30.00 元

前 言

人造板是木材工业的重要组成部分，我国人造板产量位居世界第一，胶合板是人造板的主体。由于我国特殊的资源情况，竹木复合材料是人工林资源与竹材资源相结合利用的产物。目前，竹木复合材料产品类型多、用途广，然而对胶合界面特性缺乏深入的研究。因此，本书以毛竹(*Phyllostachys pubescens* Mazel ex H. de Lebaie)、杉木(*Cunninghamia lanceolata*(Lamb.) Hook.)和酚醛树脂作为研究材料，研究了毛竹和杉木单板的表面粗糙度、接触角、铺张渗透系数对毛竹、杉木以及毛竹和杉木复合材料胶黏剂渗透性能、胶层厚度、胶合性能、界面应力应变分布、界面破坏位移和时间的的影响，并对胶合界面微观形态及化学官能团的变化进行了探讨，建立了宏观胶合性能与微观理化性质之间的关系，具体研究内容和结果如下：

1)通过接触角测试仪研究了毛竹、杉木单板不同粗糙度表面的润湿性。研究表明：材料表面，砂光处理对酚醛树脂胶黏剂在毛竹和杉木单板表面初始接触角、平衡接触角、铺张渗透系数影响显著，砂光处理可以改善毛竹和杉木表面的润湿性。

2)通过二维轮廓粗糙度和激光共聚焦三维形貌测量仪对毛竹、杉木不同处理表面粗糙度进行了研究。研究表明：不同处理表面轮廓算术平均偏差(R_a)、微观不平度十点高度(R_z)、最大轮廓高度(R_y)各测试指标组内差异显著；横纹粗糙度大于顺纹、毛竹青面大于黄面、杉木单板松面大于紧面；激光共聚焦三维形貌仪与二维轮廓粗糙度测量仪对 R_a 、 R_z 、 R_y 三个指标测量结果具有互换性，同时激光共聚焦三维形貌仪可以直观地得出表面粗糙度的表面形貌，也可以直接获得理想的二维粗糙度轮廓线，利用三维粗糙度直观地获得粗糙表面的三维面积。

3)利用环境扫描电镜和电镜能谱仪研究了毛竹、杉木以及毛竹/杉木复合胶合界面的微观形态。研究表明：杉木单板紧面的管胞和木射线处于开放状态，而杉木单板松面部分管胞处于封闭状态，毛竹青面和黄面表面差异小且表面空隙少；杉木胶合界面胶层厚度较大，毛竹胶合界面胶层厚度较小，且毛竹表面薄壁细胞空腔和杉木单板表面管胞以及木射线中有胶黏剂渗入，借助扫描电镜能谱可以将其定位；毛竹/杉木胶合界面断裂时，杉木单板表面管胞、毛竹表面薄壁细胞被撕裂、竹纤维均有被撕裂或拉断的现象。

4)通过荧光显微镜对毛竹、杉木以及毛竹/杉木复合胶合界面胶黏剂渗透性能和胶层厚度进行了研究。研究表明：不同组坯方式、不同表面处理胶合界面胶黏剂渗透性能、胶层厚度差异明显；横切面和径切面对比研究发现，胶层厚度在两个切面上测量结果偏差较小，具有互换性；两切面间有效渗透差异显著，径切面测

量结果大于横切面。

5)研究了不同组坯方式、不同粗糙度表面对毛竹、杉木以及毛竹/杉木复合材料胶合性能的影响。研究表明:不同组坯方式、不同表面处理对于湿态胶合强度影响显著;毛竹青面胶合强度值最大,毛竹黄面胶合强度值次之;杉木单板紧面胶合强度大于松面,毛竹/杉木复合材料胶合强度值介于两类单体材料之间。

6)利用数字散斑相关测试方法对毛竹、杉木以及毛竹/杉木胶合界面在不同加载条件下,应变场以及界面破坏时的应变分布、断裂的横向和纵向最大位移以及时间进行了研究。研究表明:随着加载力的增加,相同部位的应变逐渐增加,且初始段应变快速增加,当加载力达到一定值时,应变增加趋势变缓;胶合界面最大剪切应变位于胶层的端部,不同组坯方式胶合界面破坏时应变差异较大;不同组坯方式、不同粗糙度表面对胶层破坏位移和时间影响较大,纵向位移曲线比较粗糙,然而横向位移比较平滑。

7)通过红外光谱分析法对杉木、毛竹胶合前后化学官能团的变化进行了研究。研究表明:杉木、毛竹热压前后化学官能团变化较小,胶合过程中有官能团发生变化。

在本书出版之际,衷心地感谢我的导师内蒙古农业大学王喜明教授和国际竹藤网络中心费本华研究员的大力支持和指导,并且共同完成本书的著作。由于作者时间和水平有限,书中疏漏欠妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

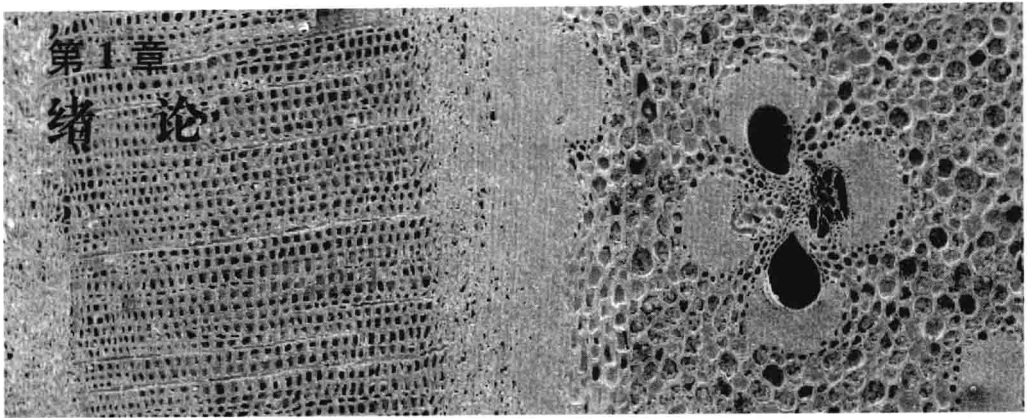
姚利宏
2013年11月

目 录

第1章 绪 论	1
1.1 引言	1
1.1.1 研究背景	2
1.1.2 研究的目的是和意义	3
1.1.3 项目来源	3
1.2 国内外研究现状及评述	4
1.2.1 竹/木复合材料研究现状	4
1.2.2 竹/木复合材料胶合界面特性研究现状	5
1.2.3 研究中需要解决的问题	8
1.3 研究内容和假设	8
1.3.1 研究的主要内容	8
1.3.2 假设	9
1.4 研究的技术路线及预期目标	9
1.4.1 技术路线	9
1.4.2 预期目标	9
第2章 毛竹和杉木单板表面润湿性和粗糙度	11
2.1 砂光处理对毛竹和杉木单板表面润湿性影响	13
2.1.1 试验材料和方法	13
2.1.2 试验结果与分析	15
2.2 砂光处理对毛竹和杉木单板粗糙度的影响	22
2.2.1 试验材料与方法	22
2.2.2 试验结果与分析	23
2.3 三维粗糙度表征	34
2.3.1 三维形貌表征	34
2.3.2 三维粗糙度测量与二维粗糙度之间比较	36
2.4 小结	37

第3章 毛竹/杉木胶合界面的微观形态	39
3.1 试验材料和方法	39
3.1.1 试验材料	39
3.1.2 试验设备	40
3.1.3 试验方法	40
3.2 试验结果与分析	40
3.2.1 毛竹和杉木单板表面形态	40
3.2.2 毛竹/杉木及其复合材料胶合界面形态	42
3.2.3 胶合破坏断面观察	45
3.2.4 胶合界面中胶黏剂的能谱定位分析	45
3.3 小结	47
第4章 毛竹/杉木单板复合材料胶合界面渗透性能和胶层厚度	48
4.1 试验材料和方法	48
4.1.1 试验材料	48
4.1.2 试验设备	48
4.1.3 试验方法	48
4.2 检测指标	49
4.3 试验结果与分析	50
4.3.1 不同组坯方式下胶黏剂渗透性能	51
4.3.2 毛竹胶合界面渗透性能	52
4.3.3 杉木单板胶合界面渗透性能	54
4.3.4 毛竹/杉木复合材料胶合界面渗透性能	56
4.3.5 胶合界面胶层厚度的比较	58
4.3.6 不同切面胶层厚度和有效渗透的对比	62
4.4 小结	67
第5章 粗糙度对毛竹、杉木及其复合材料胶合性能的影响	68
5.1 试验材料和设备	68
5.1.1 试验材料	68
5.1.2 试验设备	68
5.1.3 试验方法	69
5.1.4 性能检测	69
5.2 试验结果与分析	69
5.2.1 不同组坯方式胶合性能对比	69
5.2.2 粗糙度对毛竹胶合性能的影响	71
5.2.3 粗糙度对杉木单板胶合性能的影响	73
5.2.4 粗糙度对毛竹/杉木复合材料胶合性能影响	75

5.3 小结	78
第6章 毛竹/杉木复合材料胶合界面应变和断裂位移	79
6.1 试验材料及试验方法	80
6.1.1 数字散斑相关方法测试原理	80
6.1.2 试验材料及制备	80
6.1.3 试验设备	81
6.1.4 试验方法	81
6.2 试验结果和分析	82
6.2.1 不同加载条件下胶合界面应变分布	82
6.2.2 不同组坯方式胶合界面破坏应变分布	84
6.2.3 不同组坯方式下胶合界面断裂位移	86
6.2.4 不同粗糙度胶合界面变形位移曲线	88
6.3 小结	99
第7章 毛竹/杉木复合材料胶合界面化学官能团分析	101
7.1 试验材料和方法	101
7.1.1 试验材料	101
7.1.2 试验设备	101
7.1.3 试验方法	102
7.2 试验结果与分析	102
7.2.1 纤维素和木素红外谱图	102
7.2.2 杉木胶合界面官能团分析	103
7.2.3 毛竹胶合板胶合界面官能团分析	104
7.3 小结	105
第8章 讨论与建议	106
8.1 讨论	106
8.2 建议	106
参考文献	108



1.1 引言

我国是一个森林资源贫乏的国家，无论森林的覆盖率还是人均占有量都低于世界平均水平。2014年2月，国家林业局公布的第八次全国森林资源清查（2009—2013）结果显示^[1]，全国森林面积2.08亿 hm^2 ，森林覆盖率21.63%，森林蓄积151.37亿 m^3 。人工林面积0.69亿 hm^2 ，蓄积24.83亿 m^3 ；具体分为以下四个方面：一是森林总量持续增长，森林面积由1.95亿 hm^2 增加到2.08亿 hm^2 ，净增1223万 hm^2 ；森林覆盖率由20.36%提高到21.63%，提高1.27个百分点；森林蓄积由137.21亿 m^3 增加到151.37亿 m^3 ，净增14.16亿 m^3 ；二是森林质量不断提高，森林每公顷蓄积量增加3.91 m^3 ，达到89.79 m^3 ；每公顷年均生长量提高到4.23 m^3 。随着森林总量增加和质量提高，森林生态功能进一步增强。全国森林植被总碳储量84.27亿t，年涵养水源量5807.09亿 m^3 ，年固土量81.91亿t，年保肥量4.30亿t，年吸收污染物量0.38亿t，年滞尘量58.45亿t；三是天然林稳步增加，天然林面积从原来的11969万 hm^2 增加到12184万 hm^2 ，增加了215万 hm^2 ；天然林蓄积从原来的114.02亿 m^3 增加到122.96亿 m^3 ，增加了8.94亿 m^3 ；四是人工林快速发展，人工林面积从原来的6169万 hm^2 增加到6933万 hm^2 ，增加了764万 hm^2 ；人工林蓄积从原来的19.61亿 m^3 增加到24.83亿 m^3 ，增加了5.22亿 m^3 。人工林面积继续居世界首位，但我国仍然是一个缺林少绿、生态脆弱的国家，森林覆盖率远低于全球31%的平均水平，人均森林面积仅为世界人均水平的1/4，人均森林蓄积只有世界人均水平的1/7，森林资源总量相对不足、质量不高、分布不均的状况仍未得到根本改变。专家预测2015年中国天然林和人工林的供材量分别为8300万 m^3 和19000万 m^3 ；2020年中国天然林和人工林的供材量分别为7500万 m^3 和22600万 m^3 ，2015年和2020年中国木材的总供给量分别为2.7亿 m^3 和3亿 m^3 ^[2]。目前我国木材资源结构正由以天然林为主向以人工林为主转变，预计到2015年，我国人工林木材可占

到木材总供给的 50% 左右。

杉木是我国短周期工业用材树种一，杉木木材蓄积量丰富，木材产量约占全国商品材的 20%^[3]。杉木具有生长快、节子少、干形通直、木材纹理通直、材质坚韧、强度适用、易加工、气味芳香、抗菌性强的特点，被广泛的应用于家具、建筑等领域。

竹材是我国重要的可再生资源之一，我国竹资源丰富，竹林素有我国第二森林之美称，其竹子种类、面积和产量均居世界首位。全世界的竹类植物超过 75 属，1250 种，竹林面积约 2200 万 hm^2 。我国是竹子的王国，共有竹类植物 40 余属、500 多个竹种，竹林面积约占全世界竹林面积的四分之一，占全国森林面积的 2.84%；据统计，我国现有竹林总面积 500 万 hm^2 ，其中毛竹林总面积为 300 万 hm^2 ，毛竹蓄积量 52.61 亿株，竹材产量 1800 万 t，年产毛竹 5 亿多根，杂竹 1180 万 t^[4]。竹林资源主要分布于南方 14 个省(市、自治区)，包括福建、江西、浙江、湖南、广东、四川(含重庆市)、安徽、广西、台湾、湖北、云南、贵州、海南、上海。我国竹业发展为改善生态、繁荣山区经济、增加农民收入、扩大出口创汇作出了重要贡献。竹子具有生长快，繁殖力强等优点，同时具有强度高、硬度大、韧性好、耐磨等特点，但它的径极小、利用率低、加工工艺复杂^[5]。

因此，以丰富的人工林杉木和竹材为原料制造复合材料，可以有效地发挥原材料自身的优点；体现材料性能优势互补以及森林资源的高效利用，同时对缓解我国木材资源的紧缺局面起到非常积极的作用。

1.1.1 研究背景

人造板行业的兴起与发展，极大地缓解了木材紧缺的局面，其中胶合板是我国木材工业中重要的人造板之一，我国 2004 年人造板总产量 5446.5 万 m^3 ；2005 年我国人造板的产量为 6369 万 m^3 ，并成为世界第一大人造板生产国；2006 年人造板产量为 7428.56 万 m^3 ；2007 年我国人造板产量为 8838.58 万 m^3 ；2008 年我国人造板产量为 9409.95 万 m^3 ，其中胶合板产量 3540.86 万 m^3 ；2009 年我国人造板产量 13750.79 万 m^3 ，其中胶合板产量 6578.93 万 m^3 ^[6]。2011 年我国人造板产量为 20919.29 万 m^3 ，其中胶合板产量为 9869.63 万 m^3 ^[7]，胶合板产量占到人造板产量的 47%。预计 2015 年我国人造板产品消费量将达到 2.2~2.3 亿 m^3 ，其中胶合板产品消费量将达到 1.0~1.1 亿 m^3 ^[8]。随着胶合板工业的不断发展，各种胶粘剂在胶合板中的用量逐年升高，胶粘剂用量的多少，已成为衡量一个国家、一个地区木材工业技术发展水平的重要标志。据统计，2007 年，我国木材用胶粘剂为 535.68 万 t，其中胶合板用胶为 201.77 万 t(脲醛树脂 176.30 万 t，酚醛树脂 25.47 万 t^[9])。

木材的胶合机理是一个古老而复杂的问题，随着人造板产业的出现和兴起，人造板胶合机理成为关注的热点。简单说，胶接接头的形成主要是由胶粘剂在木材表面上的浸润和黏附而连接起来的。所谓黏附是由胶粘剂和木材在界面上的机械嵌接力，分子之间的作用力和化学键力所形成的^[10]。木材胶合方面的研究已经形成几大主要的胶合理论，主要有机械互锁理论、扩散理论、电子理论、吸附理论等，但是

没有一个确切而统一的理论来解决解释胶合机理。以宏观胶合性能为出发点,只有深入研究胶合界面的微观形态、界面渗透性能、胶层厚度、界面应力分布、胶合界面化学键和以及各因素之间的相互关系,才能深层次的理解胶合机理,进一步提高产品性能。人造板的胶合中,胶粘剂的固化和胶合界面在决定胶合板机械性和耐久性等方面起着至关重要的作用。

由于我国独特的森林资源现状,木材资源结构发生了调整,由传统的以天然林为主向人工林转变,同时提出大力发展竹材资源的战略,因此,我国竹木复合材料的利用脱颖而出,已经成为当今木材行业的一个重要组成部分。竹木复合材料产品种类较多,如竹木复合地板、竹木复合楼梯板、竹木复合结构材料(包括竹木复合混凝土模板、竹木复合集装箱底板、竹木复合梁柱等)、竹木复合家具板等。对竹木复合材料的研究主要集中在产品工艺方面和力学性能方面,然而对竹木复合材料的胶合界面以及胶合机理的研究甚少。针对我国竹木复合材料的发展研究现状,如何合理高效利用胶黏剂,减少环境污染,揭示胶黏剂的胶合机理以及对竹木复合材料界面理化性能的影响程度是人造板行业需要解决的重要问题。因此,研究竹木复合材料胶合界面和胶合机理可以为竹木复合材料的加工和高效利用提供理论指导和借鉴,有着重要的理论意义和现实意义。

本书从毛竹和杉木材料本身的表面形态和性质出发,针对毛竹和杉木复合材料的不同复合形式、不同粗糙度表面的胶合界面的理化性质进行了研究;探讨了不同复合形式、不同粗糙度表面胶合对毛竹/杉木复合材料胶合界面的渗透性能、胶层厚度、胶合性能、界面应力、界面破坏位移的影响,同时对毛竹/杉木复合材料的胶合界面微观形态以及化学官能团变化进行了探讨。

1.1.2 研究的目的是和意义

为了科学合理地利用毛竹和杉木资源,充分发挥竹材强度高、耐磨性好,结合杉木密度低、耐腐性好的特点,本研究以杉木和毛竹为原料制备竹木复合材料,以胶合界面理化性质为出发点,重点研究了不同粗糙度表面下杉木单板和毛竹材料的表面形态和性质以及不同粗糙度表面、不同复合形式对毛竹、杉木以及毛竹/杉木复合材料胶合界面渗透性能、胶层厚度、胶合性能、界面应变分布、界面破坏位移和时间的影 响,此外本研究结合环境扫描电子显微镜和傅里叶变换红外光谱仪,对胶合界面超微形态和胶合中化学官能团的变化进行了探讨。本研究旨在通过对毛竹/杉木胶合界面的理化性质来揭示胶合机理,为竹木复合胶合板的生产提供理论依据。

1.1.3 项目来源

毛竹/杉木复合材料胶合界面理化性质研究是国家林业局推广项目“结构用竹木复合材料应用技术推广(2006-103)”和科技部农业成果转化项目“新一代竹木复合集装箱底板应用与示范(2008GB24320423)”项目中的部分内容。

1.2 国内外研究现状及评述

1.2.1 竹/木复合材料研究现状

目前竹木复合材料按照用途可以分为结构性竹木复合材料和功能性竹木复合材料。结构性竹木复合材料主要包括竹木复合层积材、竹木复合结构胶合板以及梁柱等,主要用于集装箱底板、车厢底板、建筑模板等结构部件和承重构件;功能性竹木复合材料包括竹木复合刨花板、竹木复合纤维板、竹木复合地板等产品,主要用于家具用材和室内装饰。

竹材资源的分布特点极大地限制了竹材的加工利用和研究,因此竹材的研究利用具有了明显的地域特征。总体说来对竹材本身的性质及加工利用研究较多,而对竹木复合材料的研究相对较少,主要集中在竹胶合板的研究中,对竹木复合材料方面研究甚少。在亚洲,竹子成为人们日常用品已经有很长的历史了^[11],因而竹材加工及竹木复合材料主要集中在中国、日本、印度尼西亚、印度、越南、菲律宾等亚洲国家,其中我国在竹材研究和综合利用中处于领先地位,其他亚洲国家如印度、泰国和日本在竹材材性和加工利用方面研究甚少。印度是世界上生产商品竹材最多的国家之一,其中竹材造纸制浆量占印度造纸原料的60%以上,另外将竹子、木材与混凝土复合制成竹筋混凝土构件用于建筑是竹材利用的又一途径;泰国是世界上最早生产竹胶合板的国家之一,但竹材加工及竹木复合材料方面的研究没有发展起来;印度尼西亚国家科学院(LIPI)对竹木复合胶合板和刨花板进行过实验室范围的研究^[12]。

日本岛根大学研究人员利用竹子和黄麻增强的木材胶合板的机械性能进行了研究,他们用毛竹和黄麻布夹在婆罗胶合板的上下层之间,并按不同角度配置组坯胶合。研究表明,竹条长度方向与胶合板单板纹理成45°胶合时,其各项物理力学性能都有很大提高,尤其是剪切强度提高最为显著,这种方法可以扩大到其他竹木复合材料中^[13]。美国Clemson大学的Andy W. C. Lee等人对毛竹增强南方松定向刨花板梁力学性质进行了研究,研究结果显示其力学性能得到提高^[14]。

我国竹材人造板的研制和应用较早,随着深入地研究,以南京林业大学张齐生、鲍逸培为代表的科研人员开发出了竹木复合集装箱底板来替代东南亚进口木材集装箱底板^[15,16]。近年来,我国竹木复合材料的研究和发展较快,其中国际竹藤网络中心、南京林业大学竹材研究中心、中国林业科学研究院木材工业研究所、杭州大庄竹材研发中心等单位对竹材以及竹木复合材料的高深加工利用进行了大量的研究。

国内研究人员在竹木复合强化单板层积材制备工艺、竹木复合细木工板、风电叶片竹木复合材料、竹木复合层积板托盘、定向竹木复合板等方面进行了大量研究^[17-21],并且取得了丰硕的成果。国际竹藤网络中心将竹木复合材料用于木结构建筑,大大提高竹木复合材料的附加值;中国林业科学研究院木材工业研究所于文吉研究员,扩大了小径竹和人工林木材的用途,对竹木复合重组竹的抗弯性能进行了

研究^[22]。

竹木复合材料的研究主要集中在材料的种类、制备工艺、复合材料宏观力学等方面，在胶合界面和机理方面研究甚少。

1.2.2 竹/木复合材料胶合界面特性研究现状

胶合理论的研究起源于对木材的研究，其中胶合界面的研究主要针对木质材料以及木质复合材料，并且已经取得了很大的成功，但竹木复合材料胶合界面特性的研究很少，然而由于竹材和木材性质差异较大，竹木复合材料胶合界面特性与木质材料胶合界面存在差异。

1.2.2.1 胶合理论以及界面组成与结构

经过几个世纪来对胶合理论的研究，逐渐形成了以下几种胶合理论。大约3个世纪前，牛顿对胶接现象作了科学的论述；大约100年前，Young通过表面张力的研究，提出了著名的Young方程；Dupre研究了表面张力与黏附功的关系，奠定了古典热力学胶接理论的基础；Cooper首先提出了湿润的概念。20世纪40年代以来，胶接理论的研究出现了高潮：40年代，A. D. McLaren等人提出的吸附理论；Deryaguin等人提出的静电理论；Voyutskii等人提出的扩散理论，等等。60年代以来，胶接界面化学、胶接破坏机理等方面的研究也取得很大进展：建立并逐步完善了化学键理论、弱界面层理论、机械结合理论和胶黏剂流变学理论等。

目前主要有4种理论解释黏接力产生的机理，即①机械互锁理论，②扩散理论，③电子理论，④吸附理论。Marra(1992)对胶合界面进行了深入研究，并且建立了木质材料与胶黏剂胶合界面的示意模型^[23]，如图1-1所示。1代表胶黏剂相，与基材无关；2和3代表胶黏剂界面层，胶黏剂固化可能受基材影响，不再是均一性材料；4和5代表胶黏剂边界与木材的界面；6和7代表受制备工艺影响的木材表面细胞壁，该区域可能受到一定程度的破坏；8和9代表木材本身。胶合界面中破坏主要有被黏物破坏、内聚破坏、界面破坏和混合破坏4种^[24]。

王蓬瑚等(2001)对木质基材料的表面和界面以及界面的现代研究手段、研究现状进行了详细的论述^[25]，张宏健等(2003)对胶合界面不同破坏层进行了研究，对胶黏剂的渗透和胶钉以及木破率之间的关系进行了研究^[26]。

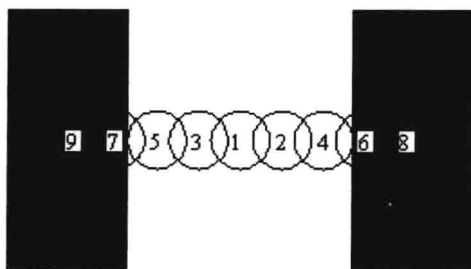


图 1-1 胶合界面模型

Fig. 1-1 Model of an adhesive bond

1.2.2.2 复合材料界面物理特性的研究

目前,国内外学者对材料的性质以及界面特性进行了大量的研究^[27~29],主要研究集中在材料的表面性质如表面粗糙度、接触角、表面的碳氧比等以及胶黏剂在木材和竹材表面的接触角、自由能、表面粗糙度对胶合性能的影响等方面。B. M. Collett(1972)曾对木材科学及相关领域的表面和胶合界面进行了综述,从材料分子和原子水平对胶合界面进行了概述,提出了木材科学胶合界面中的深入见解^[30]。Hse C. Y (1972)对酚醛树脂胶黏剂在南方松单板表面的润湿性进行了研究^[31]。木材润湿性通常用接触角来评价,Zieman(1976)曾提出润湿性的测量方法^[32],胶合过程中要求胶黏剂尽可能地润湿被胶合材料,从而有利于胶黏剂在材料表面的铺展渗透性能,良好的润湿性能有利于材料胶合性能的提高。Chung Y. H. 曾用36种酚醛树脂胶黏剂制造胶合板,并测定了胶黏剂对美国南方松单板的接触角;通过对板材的湿态剪切强度、木破率和浸渍剥离强度测定证实接触角和胶合质量呈负相关,即接触角大,单板的润湿性低,胶合板的胶合质量差^[33]。影响木材表面润湿性能的因素很多,包括木材表面粗糙度、表面化学成分、抽提物、改性处理等。

于文吉研究员(2001)测定了不同液体在竹材表面的接触角,计算出材料表面自由能,以此表征材料表面的润湿性能;研究对比了竹青竹黄,不同竹龄以及高温和防霉处理竹材表面自由能的变化^[34]。王戈研究员(2003)测定了经光照劣化处理的毛竹表面润湿性能;木材表面润湿性能通过表面接触角测定,液体在材料表面接触角越小,表明液体与材料表面润湿性能越好^[35]。马红霞(2009)探讨了蒸馏水、甲酰胺、二碘甲烷在竹材、漂白毛竹、炭化毛竹和杨木单板表面的润湿性能^[36]。Milojka Gindl等(2001)采用4种不同的木材,湿态的砂光处理表面与干态表面进行比较,砂光处理会降低接触角和总表面自由能,砂光处理后会引起润湿时间的不同,影响木材的渗透性能,通过SEM定性分析揭示,砂光表面层可能会增加表面自由能和加强渗透^[37]。Devallance(2006)从木破率和最大破坏力方面对加拿大花旗松胶合板胶合强度进行了研究和评价^[38]。程瑞香等对API胶黏剂在落叶松、白桦和柞木木材弦径面的渗透性能进行了研究^[39]。马红霞等(2008)对木材表面胶黏剂渗透性能进行了综述研究,主要包括胶黏剂在木材表面的渗透路径、表征方法及影响因素,并在此基础上提出了未来研究的发展方向^[40]。Jakal(1984)对胶黏剂的渗透性能和胶合强度之间的关系进行了研究^[41]。

竹材和木材界面应力方面也有研究,徐曼琼等(2004)曾基于数字散斑对竹材胶合板弯曲破坏机理进行了研究,分析了不同变形阶段的位移场,给出了不同弯曲变形阶段试件的应变场分布和应变集中现象,分析了中性轴在胶层开裂、层内纤维撕裂等复杂应力情况下的演化过程及规律。最终一些宏微观破坏机制被分析,例如基体开裂、界面损伤与撕裂、界面与裂纹作用等^[42]。马红霞(2009)曾以毛竹/杨木单复合对其界面应力分布进行了研究,并且用有限元方法对其进行了模拟分析^[36]。

1.2.2.3 粗糙度对界面特性的影响研究

早在1953年,Barrell F E和Shepard J W曾对表面粗糙度和接触角之间的关系

进行了研究^[43]。Hse(1968)对早晚材的胶合强度进行了研究,研究表明干态下胶合强度值大于真空加压蒸煮,然而真空加压蒸煮平均木破率值大于干态值^[44]。S. Chow等(1979)利用许多树种和多种胶黏剂进行过试验,得到了木破率和剪切强度之间的内在关系^[45]。Faust等(1986)对南方松单板表面粗糙度以及粗糙度对胶合性能的影响作了研究^[46-48]。Shupe(1998)等对木材纹理、表面粗糙度和润湿性之间的关系进行了研究^[49]。江泽慧等(2001)用探针法测量与分析了竹材表面粗糙度,研究结果表明,竹材表面粗糙度随竹龄的增加而减小,竹青表面比竹黄更光滑^[50]。Neese等(2004)尝试研究二维表面粗糙度来预测木破率,通过对单板松面和木破率之间的统计研究,二者之间相关系数为 $R^2 = 0.68$ ^[51]。Brad Jianhe Wang(2006)等对单板粗糙度和质量的评价方法进行了研究^[52,53]。张燕霞(2006)对毛竹和杉木复合材料进行了研究,选取脲醛树脂胶黏剂,对加工工艺和表面粗糙度对毛竹和杉木复合材料的影响做了初步的研究^[54]。Devallance(2007)对单板表面粗糙度、单板裂隙、年轮等特征对美国南方松胶合板胶合性能的影响作了研究,木破率随单板表面粗糙度的减小而增加^[55]。李伯奎等(2004, 2008)对表面粗糙度理论发展进行了详细的论述,指出描述表面粗糙度的参数即轮廓算术平均偏差、轮廓均方根偏差、轮廓最大高度、微观不平度十点高度,同时对三维粗糙度和二维粗糙度之间的测试数据进行了比较分析,结果表明,三维与二维参数具有较大的延续性,三维粗糙度具有明显的优越性,周期性表明测试数据基本一致^[56,57]。李晓增(2009)对单板表面粗糙度对胶合性能的影响进行了研究,研究结果表明,单板表面粗糙度与单板的润湿性有一定的相关性,随着单板表面粗糙度的增大,前进角先减小后增大,后退角先增大后减小;单板表面自由能先增大后减小,导致单板润湿性先增大后减小,单板胶合强度先增大后减小;随着单板表面粗糙度的增加,滞后性先减小后增大,导致胶合强度先增大后减小^[58]。

1.2.2.4 胶合界面化学特性的研究

木质材料主要由纤维素、木质素和半纤维素组成。木素是由苯基丙烷(C₉)单元所组成,这些结构单元通过C—C键或C—O(醚键)键相互链接在一起。木素在结构上是一种聚合酚,木素芳香环上的羟甲基都以甲氧基或相当于甲氧基基团的形式存在。

有学者对各种胶黏剂的固化反应,固化工程中强度的发展变化,以及木材和胶黏剂之间的界面效应进行了大量的研究^[59-61]。酚醛树脂在碱性条件下固化时主要生成亚甲基键(—CH₂—),没有醚键生成,醚甲基化物生成得也很少^[62],完全固化的树脂是刚性的三维空间结构,交联是无规则的。在网络中没有发现微晶结构,但认为在整个固化树脂中的某些点上存在比较大的孔眼^[63]。一些研究者确信,固化了的树脂首先经过两相阶段:第一相生成高缩合度的大分子凝胶结构,第二相为低分子量的粘稠液相或者更恰当地说是一种连续的同构异量质疑胶;后者的结构体系在连续的网状或海绵状骨架构成的空腹中充填着黏稠的液体缩合物^[64]。在热固性树脂黏附力中主要的化学力是主价键包括共价键和氢键,加上次价键力和范德华力与伦敦

力以及任何其他类型的静电力、偶极吸引力和缔合力。因此，树脂中含有大量的官能团，而木材表面亦存在大量活性位，能与树脂形成键合或结合。限制树脂的官能度或封闭木材结构上的活性位的任何因素必然将会降低黏附力。

对于优质的针叶材用胶黏剂来说，在胶合板最深处胶层上最低热量输入量在 100 ℃ 时要 1 min；对阔叶材用酚醛树脂胶黏剂来说，为了充分固化最低热能输入量在 100 ℃ 时要 3 min 或更长一点时间，这决定于所用树脂的性能，如官能度和流动性等^[65]。史广兴等(1989)对木材用酚醛树脂胶黏剂的应用化学和工艺学进行了详细的论述，酚醛树脂苯酚和甲醛缩合机理的实质是亚甲基键和亚甲基醚键的生成^[66]。单板在长时间存放后明显发生两种情况从而改变或封闭了对胶合起作用的活性点。一是大气中的氧和木材表面的纤维素、木素以及边材成分之间发生了一系列缓慢而稳定的化学反应，最后的结构是表面官能度和胶合强度逐渐下降。二是若单板在潮湿状态下贮存就会受细菌的或霉菌的侵蚀，发霉的单板不仅胶合不好而且强度也很差。

1.2.3 研究中需要解决的问题

- (1) 毛竹条和杉木单板表面润湿性以及粗糙度对其影响程度。
- (2) 毛竹条和杉木单板复合材料界面的胶合界面微观形态分析。
- (3) 毛竹条和杉木单板复合材料胶合界面渗透性以及胶层厚度的关系研究。
- (4) 毛竹条和杉木单板不同复合形式、不同表面处理对复合材料的胶合性能的影响。
- (5) 毛竹条和杉木单板复合材料界面应变的分布以及断裂位移和时间的研究。
- (6) 毛竹条和杉木单板复合材料胶合化学官能团发生的变化。

1.3 研究内容和假设

本书研究杉木单板、毛竹不同表面与酚醛树脂胶黏剂组成的胶合界面，旨在获得毛竹/杉木不同复合形式、不同处理表面复合中胶黏剂在界面的分布形态、渗透性能，以及不同复合形式、不同处理表面对胶合性能的影响，同时研究了不同复合形式下，胶层界面破坏时的应力分布、断裂位移和时间。

1.3.1 研究的主要内容

- (1) 毛竹条和杉木单板不同表面、不同砂光处理下润湿性的研究。
- (2) 毛竹条和杉木单板不同复合形式胶合界面微观形态分析。
- (3) 毛竹条和杉木单板复合材料胶合界面渗透性以及胶层厚度的关系研究
- (4) 毛竹条和杉木单板不同复合形式，不同处理表面对胶合性能的影响研究。
- (5) 毛竹条和杉木单板复合材料界面应变的分布状态和断裂位移研究。
- (6) 毛竹条和杉木单板复合材料胶合中化学官能团的变化。

1.3.2 假设

- (1) 润湿性与毛竹/杉木不同表面、不同处理方式存在显著的相关性。
- (2) 不同材料表面、不同表面处理对胶合界面渗透性能和胶层厚度影响显著。
- (3) 组坯方式、表面粗糙度影响胶合性能、胶合界面应变以及断裂位移。
- (4) 胶合理论中包括机械结合和化学结合，因此，胶合界面中除物理结合外，还存在化学结合，竹材/杉木复合材料胶合中伴随化学官能团的变化。

1.4 研究的技术路线及预期目标

1.4.1 技术路线

本书研究中选取毛竹、杉木单板和酚醛树脂胶黏剂为原料，制备毛竹/杉木复合材料，研究毛竹和杉木单板不同复合形式胶合界面物理性能的差异，并用不同的砂纸对毛竹和杉木表面进行处理，以获得不同表面粗糙度，进而获得材料表面粗糙度对毛竹、杉木以及毛竹/杉木复合材料胶合性能的影响；同时重点对毛竹/杉木复合材料胶合界面渗透性能、胶层厚度、界面应变场、断裂位移和时间进行了研究；最后对毛竹/杉木复合材料胶合界面微观形态和化学官能团的变化进行了研究。

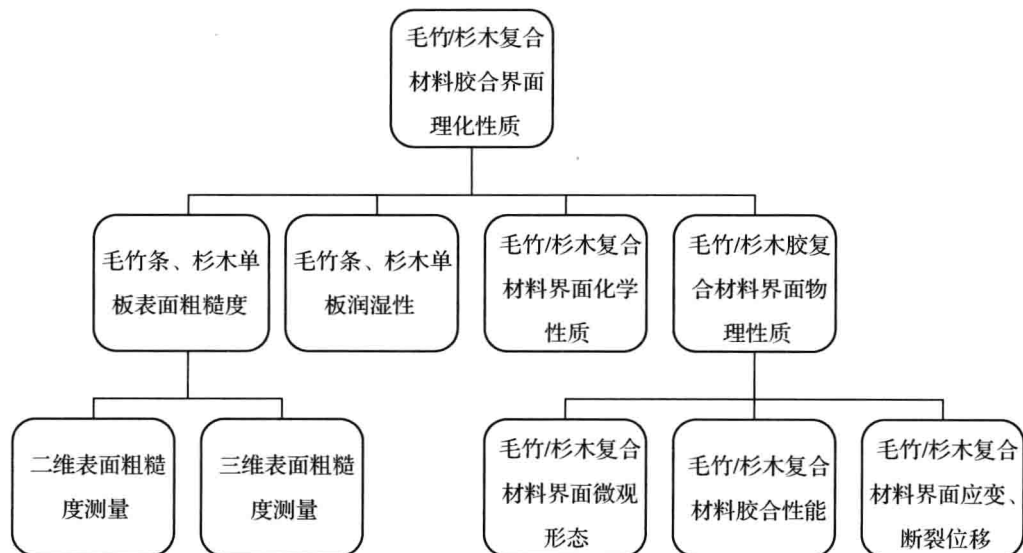


图 1-2 研究技术路线

Fig. 1-2 Technical line of research

1.4.2 预期目标

获得毛竹、杉木不同表面、不同砂光处理表面的粗糙度和润湿性以及两者之间的关系；获得毛竹、杉木不同复合方式、不同表面处理对毛竹、杉木以及毛竹/杉木