

WPLYW STOPNIA USIECIEWANIA ŻYWICY FENOLOWO-FORMALDEHYDOWEJ „FENOLIT-43” NA WYTRZYMAŁOŚĆ SPOIN KLEJO- WYCH

Stanisław Proszyk

Katedra Klejenia i Uszlachetniania Drewna Akademii Rolniczej w Poznaniu

Kierownik Katedry: prof. dr hab. Michał Zenkteler

Badano wpływ stopnia usieciowania termoutwardzalnej żywicy fenolowej na wytrzymałość spoin klejowych na ścinanie i rozszczepianie. Stopień usieciowania żywicy w spoinach oznaczano metodą spektrofotometrii w nadfiolecie. Określano odporność spoin po gotowaniu w wodzie oraz po cyklach starzeniowych WIAM. Rezultaty badań pozwoliły na ustalenie optymalnych parametrów prasowania spoin oraz określenie zjawisk wynikających z niewłaściwego ich usieciowania.

WSTĘP

Przy klejeniu drewna żywicami termoutwardzalnymi znana jest prawidłowość głosząca, że im wyższa temperatura utwardzania żywicy klejowej, tym szybszy jest przebieg jej sieciowania. Prowadzenie jednakże procesu klejenia w zbyt wysokiej temperaturze bądź długim czasie prasowania grozić może przegrzaniem spoiny i spadkiem jej wytrzymałości. Całkowite bowiem utwardzenie kleju, możliwe do uzyskania przy maksymalnych warunkach prasowania może spowodować obniżenie niektórych właściwości spoin. Stany takie określa się terminami takimi, jak na przykład przehartowanie lub przesieciowanie spoin. Niemożliwym jest określenie optymalnych parametrów utwardzania danego kleju na drodze teoretycznych rozważań, gdyż nie wszystkie właściwości spoin osiągają wartości maksymalne w danych warunkach procesu ich prasowania.

Cagle [2] uważa, że przesieciowanie żywicy w spoinach klejowych powoduje zbyt dużą gęstość ich usieciowania, w efekcie czego wykazują one niezadowalającą elastyczność. Z kolei spoiny uzyskane z żywicy niedosieciowanych charakteryzują się nieodpowiednią kohezją, a w związku z tym wzrostem chłonn-

ności wilgoci z powietrza i w rezultacie wyraźnym obniżaniem wytrzymałości. Cytowany autor stwierdza ponadto, iż stopień usieciowania żywicy w spoinie decyduje w znacznej mierze o mechanizmie i typie rozwarstwiania się połączeń. Wpływać może także na występowanie różnic między modulem sprężystości a współczynnikiem rozszerzalności liniowej żywicy i materiału klejonego, powodując w efekcie występowanie naprężeń w spoinie. Plath [14] sklejając forniry bukowe, termoutwardzalną żywicą fenolową w temperaturze prasowania 100 - 110 - 120°C i czasie 1 - 3 - 5 - 7 minut, stwierdził, że dla temperatury 100 i 110°C wytrzymałość spoin wzrastała jako funkcja czasu prasowania. Natomiast dla temperatury 120°C zarejestrował maksimum wytrzymałości spoin przy czasie prasowania 6 minut, po czym w miarę jego przedłużania następowało obniżanie wytrzymałości. Zdaniem Platha maksimum to dla klejowych żywic syntetycznych nie koresponduje z ich całkowitym utwardzeniem i dlatego proces utwardzania należy prowadzić jedynie do momentu, w którym spoina osiąga maksimum wytrzymałości. Nortcott i in. [12] stwierdzają, iż niedosieciowania żywicy fenolowej w spoinach klejowych stanowią główną przyczynę nieodpowiedniej jakości sklejk. Lamberts i Pungs [10] dowiedli, że dotwardzanie żywic fenolowych w płytach wiórowych za pomocą prądów wielkiej częstotliwości, wywiera korzystny wpływ na finalne właściwości tych tworzyw.

Biorąc zatem pod uwagę powyższe przesłanki podjęto badania, których celem było ustalenie wpływu stopnia usieciowania żywicy fenolowo-formaldehydowej na wytrzymałość spoin klejowych.

METODYKA BADAŃ

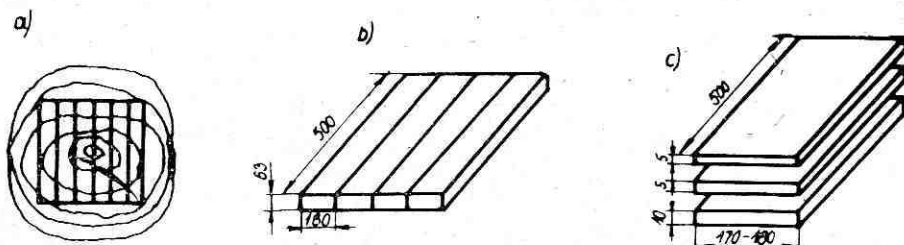
MATERIAŁ DOŚWIADCZALNY

Do badań użyto klejowej żywicy fenolowo-formaldehydowej typu rezolowego o nazwie handlowej „Fenolit-43” (rodzaj S) produkowanej przez Zakłady Sklejek i Chemicznego Przerobu Drewna w Bydgoszczy. Podstawowe właściwości żywicy oznaczone zgodnie z normą BN-67/6317-01 [27] przedstawiały się następująco: pH wynosiło 10,0, lepkość dynamiczna (20°C) 1700 mPa·s, sucha pozostałość 43,4%, zawartość wolnego fenolu 1,95% oraz wolnego formaldehydu 1,41%. Szczegółową charakterystykę żywicy podano w pracy [18]. Efekty klejenia oceniano na próbkach z drewna bukowego (*Fagus sylvatica* L.). Sposób przygotowania drewna do klejenia zobrazowano na rysunku 1.

KRYTERIA OCENY WYTRZYMAŁOŚCI SPOIN

Efekty klejenia oceniano oznaczając wytrzymałość spoin na ścinanie — metodą rozciągania i na rozszczepianie — metodą zginania. Do określenia wytrzymałości spoin zastosowano próbkę dwuciętą (rys. 2) według normy

DIN 53 254 [28]. Próbką tego typu oprócz licznych zalet wykazanych przez Zenktelera i Stolz [26] umożliwia także badania wytrzymałości spoin na ścinanie i rozszczepianie. Jako ogólne kryterium jakości spoin przyjęto ich względną wytrzymałość wyrażoną procentowym stosunkiem wytrzymałości



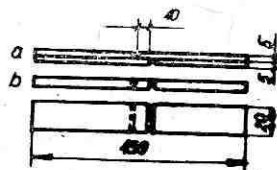
Rys. 1. Sposób przygotowania drewna do klejenia; a) wycięcie bali z kłody, b) rozcięcie bali na krawędziaki, c) rozcięcie krawędziaków na deseczki do klejenia i oznaczania wytrzymałości litego drewna

Fig. 1. Preparation of wood samples for gluing; a) cutting of deals from a log, b) cutting of squares, c) ripping of squares into small boards for gluing and solid wood strength determination

spoiny do wytrzymałości drewna litego [24, 25]. Wymagało to zatem prowadzenia równoległych badań na drewnie litym pobranym z bezpośredniego sąsiedztwa drewna przeznaczonego do klejenia (rys. 1c).

Rys. 2. Próbką dwuciętą do badania wytrzymałości na ścinanie lub rozszczepianie spoiny klejowej (a) i drewna litego (b)

Fig. 2. Sample for testing shearing strength or splitting glue line (a) and solid wood (b)



PARAMETRY KLEJENIA

Nakładanie żywicy klejowej. Na powierzchnię próbek przeznaczonych do sklejenia наносzono jednostronnie żywicę za pomocą pędzla, w ilości 180 g/m² [27]. Deseczki z naniesioną żywicą pozostawiano na okres 24 godzin w pomieszczeniu laboratoryjnym w temperaturze około 20°C i wilgotności względnej powietrza 65±5% w celu zasuszenia żywicy.

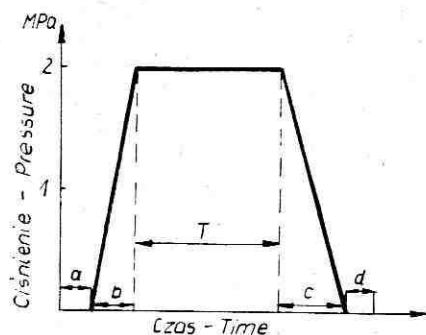
Prasowanie. Sklejano dwie bliźniacze deseczki o kształcie przedstawionym na rysunku 1 c. Klejenie wykonywano w jednopółkowej prasie laboratoryjnej typ PL-400 przy jednostkowym ciśnieniu prasowania 2 MPa [23, 27].

W doświadczeniach wstępnych stwierdzono, że stopień usieciowania Fenolitu-43 w spoinach w zakresie wartości 50% nie zapewnia odporności spoin nawet na oddziaływanie zimnej wody. W związku z tym parametry prasowania ustalano w taki sposób, ażeby każdorazowo stopień usieciowania żywicy

w spoinie przekraczał wartość 50%. Poniżej zestawiono wytypowane parametry prasowania.

Temperatura prasowania °C	Czas prasowania (T), min.			
120	6	12	18	24
140	4	8	12	18
160	4	6	10	—

Prasowanie prowadzono zgodnie z diagramem przedstawionym na rysunku 3. Dynamikę zmian temperatury w spoinach podczas prasowania kontrolowano za pomocą termoelementów w układzie konstantan-miedź, przedstawiając

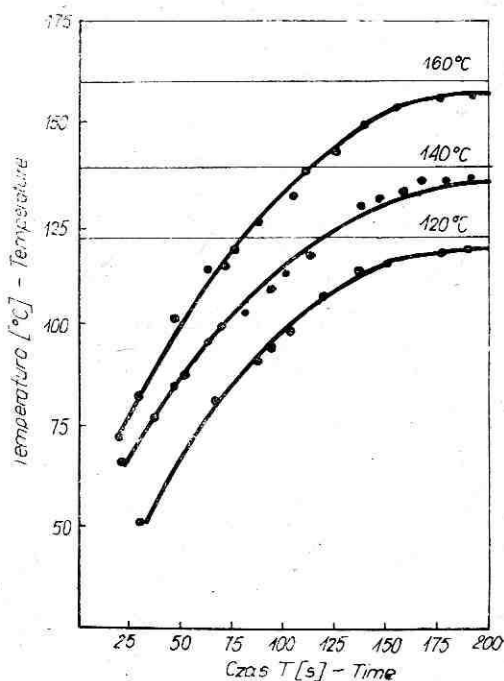


Rys. 3. Diagram prasowania

a — ułożenie wsadu na matrycy prasy (10 - 15 s), b — zamykanie prasy i osiągnięcie ciśnienia prasowania (7 - 10 s), T — czas prasowania, c — redukowanie ciśnienia i opuszczanie półki prasy (15 - 20 s), d — wyjmowanie wsadu z prasy (5 - 8 s)

Fig. 3. Pressing procedure

a — placing of charge on the press platten, b — closing of the press and attainment of pressing pressure, T — pressing time, c — pressure reducing and lowering of press platten, d — removing of charge from the press



Rys. 4. Charakterystyka przegrzewania spoin w czasie prasowania T

Fig. 4. Characteristics of glue line overheating at T pressing time

charakterystyki dla podstawowych czasów prasowania T na rysunku 4. Równolegle w analogicznych warunkach prasowano deseczki bukowe o grubości 10 mm przeznaczone do oznaczeń wytrzymałości litego drewna. Z elementów drewna litego oraz klejonego wyrabiano próbki do badań wytrzymałości. Następnie próbki te sezonowano przez 7 dob w pomieszczeniu laboratoryjnym przy temperaturze otoczenia 18 - 22°C i wilgotności względnej powietrza w zakresie $65 \pm 5\%$, po czym przystępowano do oznaczeń wytrzymałości na sucho oraz badań odporności spoin. We wstępnych badaniach wytrzymałości spoin z żywicy Fenolit-43 stwierdzono, że współczynniki zmienności kształtują się w przedziale 8 - 15%. Bazując na tej ostatniej wartości wyliczono niezbędną do doświadczeń liczbę próbek (9 próbek), przygotowując po 10 powtórzeń dla każdego wariantu badań.

OZNACZANIE STOPNIA USIECOWANIA ŻYWICY W SPOINACH KLEJOWYCH

Spśród opisanych w literaturze metod oznaczania stopnia usiecowania klejowych żywic fenolowych wytypowano metodę polegającą na analizowaniu ekstraktów wodnych pozyskanych z utwardzonych żywic w zakresie spektrofotometrii w nadfiolecie. Analityczne podstawy tej metody wraz z problematyką jej aplikacji opracował Chow wraz ze współpracownikami [3, 4, 22]. W pracy zdecydowano się na metodę w wersji zaproponowanej przez Eisnera i Sedlička [8, 21]. Materiał do oznaczeń stopnia usiecowania żywicy Fenolit-43 uzyskiwano ze spoin, które zostały różwarstwione w wyniku badań wytrzymałości przeprowadzanych na sucho. W tym też celu za pomocą płaskiego dłuta i cykliny „odkrywano” spoinę, z której następnie wycyklinowywano około 100 mg kompozytu utwardzona żywica — drewno, po czym poddawano je ekstrakcji. Dalej postępowano zgodnie z opisem metody oznaczania stopnia usiecowania żywicy, korzystając przy obliczeniach wyników z krzywej kalibracji, którą zaprezentowano w pracy [18].

WARUNKI TESTOWANIA SPOIN KLEJOWYCH

Odnośna norma [27] określająca warunki badania właściwości klejowych żywic fenolowych przeznaczonych dla przemysłu produkującego wodoodporne tworzywa warstwowe zaleca oznaczanie wytrzymałości spoin na ścinanie na sucho oraz po 6 godz. gotowania w wodzie. Pomiary tych właściwości uwzględniono w badaniach. Jednakże określanie wytrzymałości spoin bezpośrednio po gotowaniu próbek wywołuje pewne kontrowersje, wiadomo bowiem, że drewno wykazuje właściwości plastyczne i zabieg gotowania powoduje nieodwracalną zmianę jego niektórych właściwości fizykochemicznych, przy wyraźnych odkształceniach badanych próbek. Zachodzące procesy w trakcie gotowania próbek drewna bukowego charakteryzuje między innymi

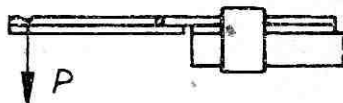
Plath [15] oraz Ławniczak [11]. Badanie więc wytrzymałości połączeń klejowych w dziesięć minut po zakończeniu procesu gotowania zgodnie z ustaleniami cytowanej normy praktycznie ogranicza się do określenia wytrzymałości uplastycznionego drewna. Ponadto dowiedziono także [25], że próbki sklezione żywicą niedostatecznie usieciowaną, rozklejające się niekiedy nawet po nawilżeniu w zimnej wodzie, wykazują często po gotowaniu wyższą wytrzymałość. Przyczyną tego, jak się przyjmuje, jest niewątpliwie dokondensowanie żywicy w spoinach. Uwzględniając powyższe stwierdzenia rozszerzono badania normowe wytrzymałości spoin o test starzeniowy. Spośród stosowanych w praktyce testów starzeniowych zdecydowano się na metodę WIAM zmodyfikowaną przez Adamca i Zenktelera [1]. Metoda ta uwzględnia wpływ cyklicznych zmian temperatury i nawilżania próbek na zmiany wytrzymałości spoin. Przestrzegano następującej kolejności operacji składających się na jeden cykl metody WIAM:

- usuwanie powietrza z próbek przy zastosowaniu podciśnienia około 50 hPa w czasie 15 minut, a następnie nasycanie ich wodą o temperaturze $16 \pm 2^\circ\text{C}$ w ciągu 30 minut,
- 9 godz. zamrażanie w powietrzu o temperaturze -20°C ,
- 15 godz. odmrażanie w powietrzu o temperaturze $18 - 23^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej $65 \pm 5\%$,
- 9 godz. ogrzewanie w powietrzu o temperaturze $65 \pm 1^\circ\text{C}$.

Badania wytrzymałości spoin wykonywano po 5, 8 i 10 cyklach starzeniowych. Po końcowym cyklu próbki przez 14 dób sezonowano w pomieszczeniu laboratoryjnym w temperaturze $18 - 23^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej powietrza $65 \pm 5\%$.

Badania wytrzymałości spoin na ścinanie. Badania te wykonywano w maszynie wytrzymałościowej Schoppera typ ZDM 2,5/91 ustawionej na 50 MPa. Szybkość swobodnego posuwu głowicy wynosiła 5 mm/min, co odpowiadało około 180 daN/min.

Badania wytrzymałości spoin na rozszczepianie. Oznaczenia prze-



Rys. 5. Sposób obciążania próbki przy rozszczepianiu spoiny klejowej
Fig. 5. Method of sample loading in glue line splitting test

prowadzono na prototypowym urządzeniu MZ [23]. Sposób obciążania próbek przedstawiono na rysunku 5. Wyniki badań wyrażano jako naprężenia zginające dla spoin klejowych.

Wytrzymałość spoin na ścinanie i na rozszczepianie wyliczano z dokładnością do 0,1 MPa.

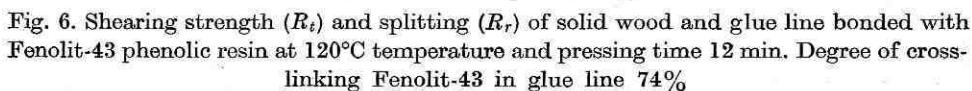
UZYSKANE WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Na rysunkach 6 - 12 przedstawiono przykładowe rezultaty badań wytrzymałościowych dla drewna litego oraz spoin z żywicy Fenolit-43 o różnych stopniach jej usieciowania. Na rysunkach zobrazowano rezultaty badań wytrzymałości spoin przeprowadzonych na sucho, po 6 godz. gotowania oraz cyklach starzeniowych według zmodyfikowanej metody WIAM. Oprócz średnich arytmetycznych wartości wytrzymałości spoin na ścinanie (R_t) oraz na rozszczepianie (R_r) podano także odnośne dla danych wariantów badań współczynniki zmienności. Nad poszczególnymi wykresami słupkowymi umieszczono wartości liczbowe wyrażające wytrzymałość względną spoin. Jako kryterium oceny jakości sklejenia w oparciu o względną wytrzymałość spoin przyjęto za Zenktelerem [25] następującą klasyfikację:

Względna wytrzymałość
spoin klejowych w %

sklejenie bardzo dobre	powyżej 90
sklejenie dobre	powyżej 80
sklejenie mierne	powyżej 70
sklejenie niedostateczne	poniżej 70

Wytrzymałość spoin prasowanych w temperaturze 120°C. Przy usieciowaniu żywicy Fenolit-43 na poziomie 57% (czas prasowania 6 min) jakość sklejenia dla wszystkich przeprowadzonych testów badań wypadła zdecydowanie niedostatecznie, przy czym należy dodać, że w trakcie gotowania próbek oraz po 8 cyklach starzeniowych WIAM próbki uległy rozklejeniu. Usieciowanie żywicy w 74% otrzymano przy czasie prasowania 12 min. Ocena jakości sklejenia dla spoin ścinanych i rozszczepianych w warunkach na sucho była bardzo dobra, dla pozostałych natomiast testów uzyskano efekty sklejenia niedostateczne, aczkolwiek próbki nie rozklejały się (rys. 6). Prasowanie próbek w czasie 18 min spowodowało usieciowanie żywicy Fenolit-43 w 87%. Ocena rezultatów badań wytrzymałości spoin dla prób prowadzonych na sucho wykazała jakość sklejenia bardzo dobrą, dobrą po cyklach starzeniowych, a niedostateczną z pewnymi tendencjami do miernej po 6 godz. gotowania próbek we wodzie. Wydłużenie czasu prasowania do 24 min pozwoliło na usieciowanie żywicy w 90%, praktycznie nie wpływając na wzrost wytrzymałości spoin, w niektórych natomiast testach badań zaobserwowano tendencje do obniżania wytrzymałości spoin do granic miernej lub niedostatecznego sklejenia. Na ogół dla omawianego wariantu klejenia w temperaturze 120°C można zaobserwować, iż względne wartości R_t i R_r dla porównywalnych wariantów badań spoin kształtowały się na zbliżonym poziomie.



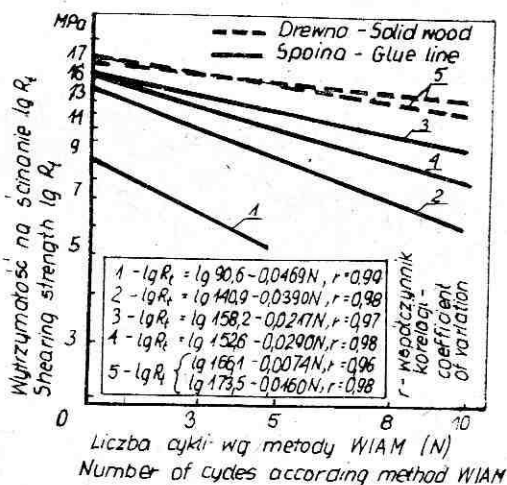
Dynamikę zmian starzeniowych spoin klejowych, zwłaszcza dla starzenia termicznego i niektórych przypadków hydrotermicznego, opisuje się najczęściej równaniem Arrheniusa, np. Chrulęw i in. [5, 6, 7], Gillespie [9], Sasaki i in. [20]. Wzorując się na cytowanych powyżej pracach, na oś rzędnych

Rys. 7. Spadek wytrzymałości spoin na ścinanie (R_t) drewna klejonego żywicą fenolową Fenolit-43 w temperaturze 120°C przy różnych czasach prasowania

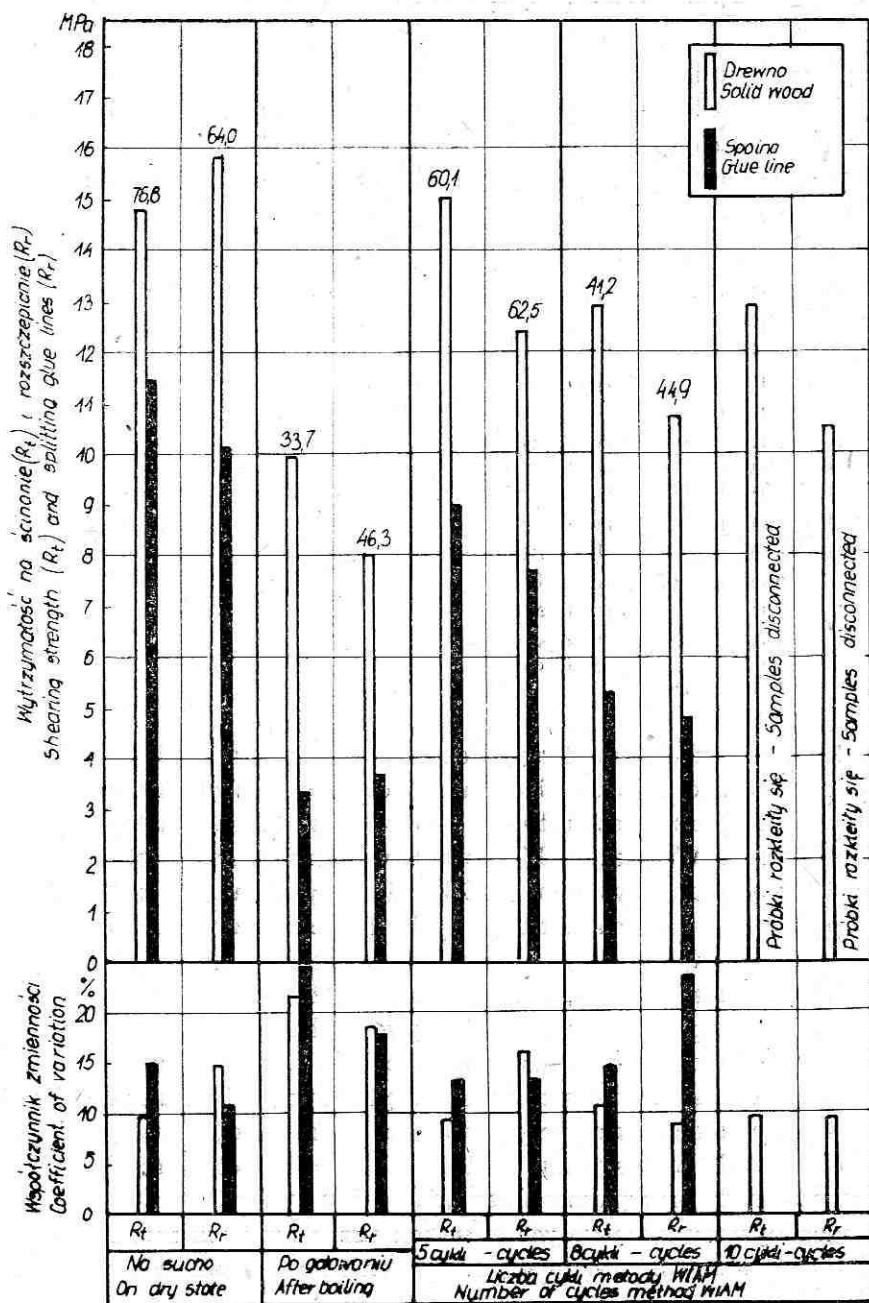
1 – 6 min, 2 – 12 min, 3 – 18 min, 4 – 24 min oraz 5 – drewna litego, po cyklach starzeniowych zmodyfikowanej metody WIAM

Fig. 7. Decreasing of glue line shear strength in wood bonded with Fenolit-43 phenolic resin at 120°C temperature and pressing time

1 – 6 min., 2 – 12 min., 3 – 18 min., 4 – 24 min., and 5 – of solid wood, after ageing cycles according to WIAM method

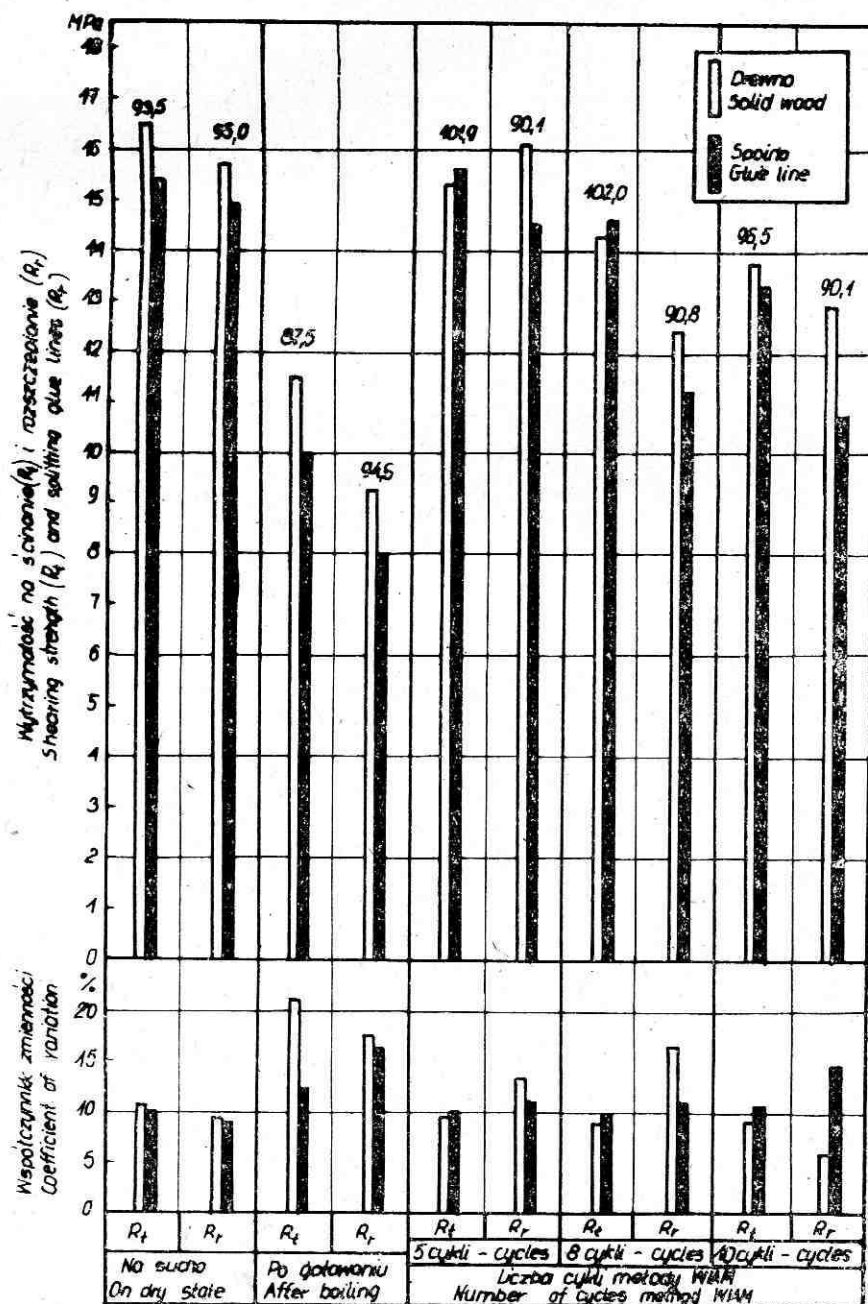


prostokątnego układu współrzędnych wyrażonego w skali logarytmicznej naniesiono wartości R_t , natomiast na oś odciętych liczbę cykli starzeniowych N . Uzyskane tą drogą rezultaty dla temperatury prasowania 120°C przedstawia rysunek 7. Współczynniki kierunkowe otrzymanych prostych można zgodnie z sugestiami cytowanego Gillespie przyjąć za stałe szybkości degradacji połączeń klejowych. Analiza tych danych pozwala na stwierdzenie, że najbardziej odporne spoiny uzyskane w temperaturze 120°C zapewnia prasowanie w czasie 18 min, przy usieciowaniu żywicy klejowej w 87%. Skomentowanie takiego zachowania się badanych połączeń wydaje się być złożone, gdyż, jak wiadomo, o odporności spoin oprócz stopnia usieciowania żywicy decydować może szereg innych, nie uwzględnionych w badaniach cech utwardzonej żywicy, takich jak na przykład moduł sprężystości, elastyczność, gęstość usieciowania itd. Zastosowany w doświadczeniach test starzeniowy WIAM wywoływać może przyspieszoną degradację połączeń klejowych synergistycznym oddziaływaniem zmiennych w trakcie przebiegu cykli czynników wilgotnościowo-termicznych powodujących powstawanie naprężeń w spoinach wskutek pęcznienia oraz zmian desorpcyjnych drewna. Zatem biorąc pod uwagę powyższe przesłanki można przypuszczać, że dla poszczególnych stopni usieciowania żywicy w sposób zróżnicowany kształtować się będzie relaksacja naprężeń w spoinach klejowych w trakcie ich starzenia. Należy jednak wyraźnie zaakcentować, iż klejenie w temperaturze 120°C nie zapewnia dostatecznej odporności spoin na działanie wrzącej wody, tym samym dyskwalifikując



Rys. 8. Wytrzymałość na ścinanie (R_t) i rozszczepianie (R_r) drewna litego i klejonego żywicą fenolową Fenolit-43 w temperaturze 140°C i czasie 4 minut. Stopień usieciowania Fenolitu-43 w spoinie 68%

Fig. 8. Shearing strength (R_t) and splitting (R_r) of solid wood and glue line bonded with Fenolit-43 phenolic resin at 140°C temperature and pressing time 4 min. Degree of cross-linking Fenolit-43 in glue line 68%

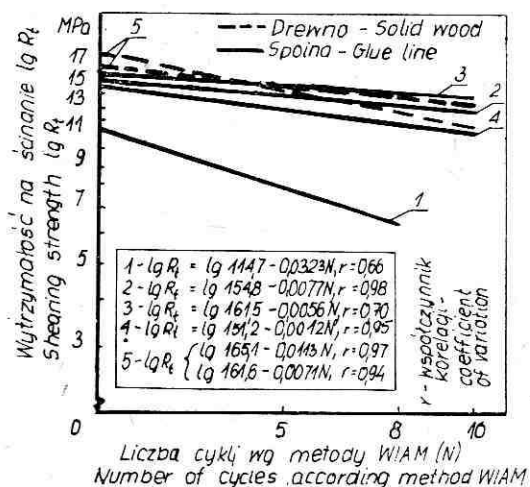


Rys. 9. Wytrzymałość na ścinanie (R_t) i rozszczepianie (R_r) drewna litego i klejonego żywicą fenolową Fenolit-43 w temperaturze 140°C i czasie 12 minut. Stopień usieciowania Fenolitu-43 w spoinie 91%

Fig. 9. Shearing strength (R_t) and splitting (R_r) of solid wood and glue line bonded with Fenolit-43 phenolic resin at 140°C temperature and pressing time 12 min. Degree of cross-linking Fenolit-43 in glue line 91%

je z punktu widzenia wymagań odnośnej normy [27]. Przedstawione powyżej rezultaty badań potwierdziły sformułowane wcześniej poglądy, np. Zenkteler [25], Perkitny i in. [13], głoszące że krajowe żywice fenolowe stosowane w przemyśle drzewnym, w odróżnieniu od niektórych zagranicznych, dla temperatur prasowania poniżej 130°C, zapewniają jedynie połączenia wytrzymałe na sucho. Według Zenktelera dla pełnego termicznego utwardzenia klejowych żywic fenolowych konieczna jest temperatura około 180°C. Stosowane natomiast w praktyce temperatury prasowania 140 - 150°C dają spoiny odporne na gotowanie w wodzie, chociaż żywica nie osiąga pełnego utwardzenia, co jednak wydaje się być korzystnym dla wytrzymałości spoin klejowych.

Wytrzymałość spoin prasowanych w temperaturze 140°C. Na rysunku 8 zaprezentowano wytrzymałość spoin klejowych przy usieciowaniu żywicy Fenolit-43 w 68% (czas prasowania 4 min). Uzyskane efekty sklejenia w tym wariancie uznać należy za niedostateczne, w przypadku badań starzeniowych WIAM próbki po 9 cyklach rozklejały się. Przy przedłużeniu czasu prasowania do 8 min nastąpiło usieciowanie żywicy w 85%, przy czym ocena jakości sklejenia dla tego wariantu badań wykazała, że względne wartości wytrzymałości spoin układają się na poziomie bardzo dobrego sklejenia,



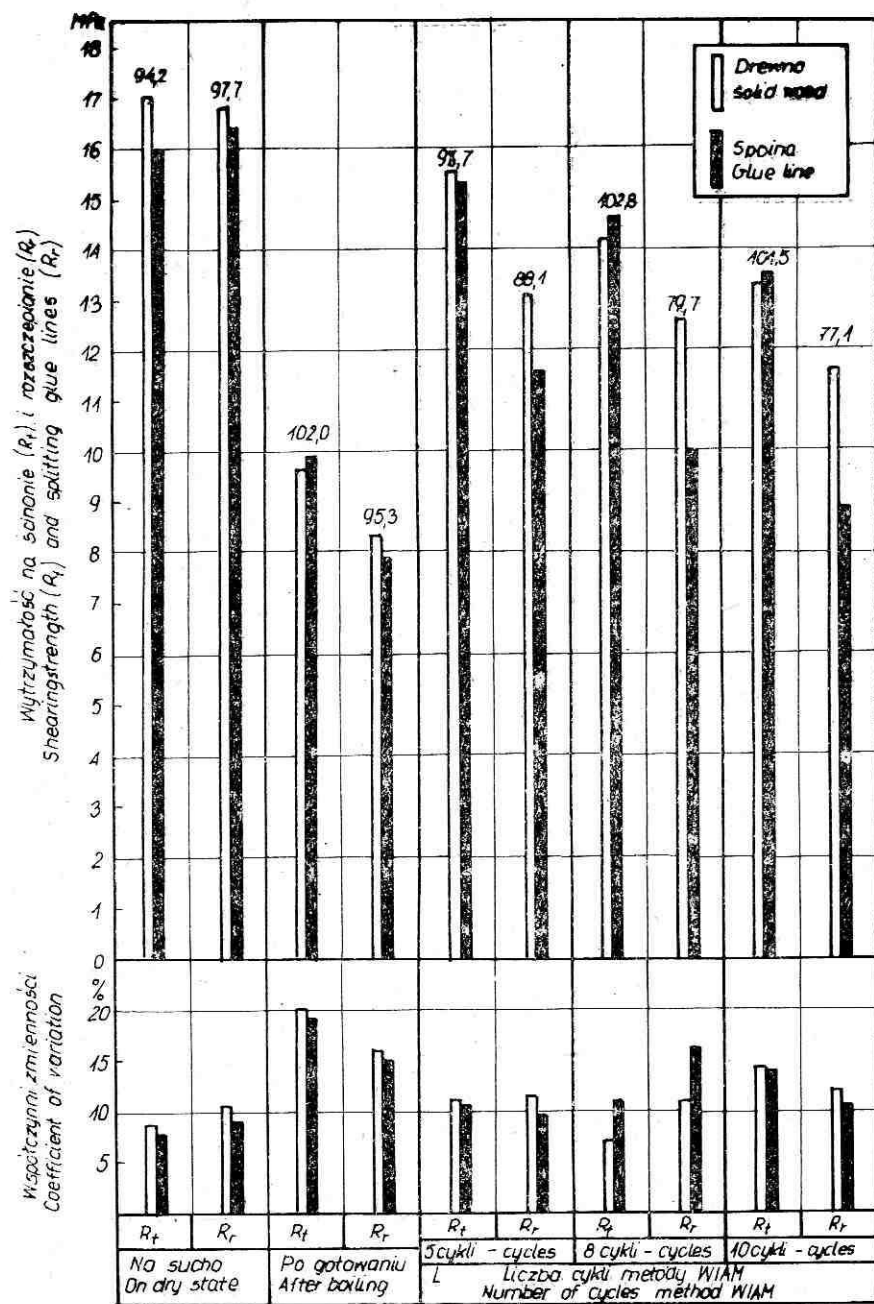
Rys. 10. Spadek wytrzymałości spoin na ścinanie (R_t) drewna klejonego żywicą fenolową Fenolit-43 w temperaturze 140°C przy różnych czasach prasowania

1 - 4 min, 2 - 8 min, 3 - 12 min, 4 - 18 min oraz 5 - drewna litego, po cyklach starzeniowych zmodyfikowanej metody WIAM

Fig. 10. Decreasing of glue line shearing strength in wood bonded with Fenolit-43 phenolic resin at 140°C temperature and pressing time

1 - 4 min., 2 - 8 min., 3 - 12 min., 4 - 18 min., and 5 - of solid wood, after ageing cycles according to WIAM method

z jedynym wyjątkiem, a mianowicie gotowania próbek w wodzie, gdzie otrzymano efekty dobre. Bardzo zbliżone wartości parametrów wytrzymałościowych uzyskano dla spoin o stopniu usieciowania żywicy w 91%, który otrzymano przy czasie prasowania 12 minut. Jednakże w tym wariancie badań spoiny wykazały wyższą odporność na gotowanie, osiągając jakość sklejenia bardzo dobrą, zarówno dla wartości R_t , jak i R_r (rys. 9). Przedłużenie czasu prasowania do 18 min spowodowało wzrost stopnia usieciowania żywicy do 95%, z równoczesnym obniżeniem wytrzymałości względnej spoin, która



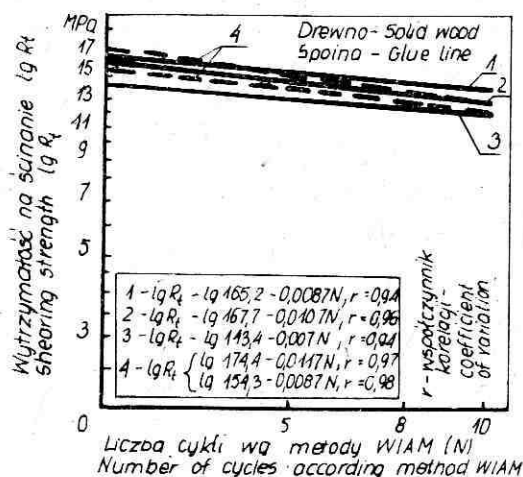
Rys. 11. Wytrzymałość na ścinanie (R_t) i rozszczepianie (R_r) drewna litego i klejonego żywicą fenolową Fenolit-43 w temperaturze 160°C i czasie 4 minut. Stopień usieciowania Fenolitu-43 w spoinie 87%

Fig. 11. Shearing strength (R_t) and splitting (R_r) of solid wood and glue line bonded with Fenolit-43 phenolic resin at 160°C temperature and pressing time 4 min. Degree of cross-linking Fenolit-43 in glue line 87%

w przypadku gotowania oraz po cyklach starzeniowych spadła nawet nieco poniżej poziomu dobrego sklejenia.

Analogicznie jak poprzednio na rysunku 10 zobrazowano dynamikę zmian wytrzymałości spoin na ścinanie w funkcji cykli starzeniowych WIAM. Z analizy stałych szybkości obniżania wytrzymałości R_t , połączeń klejowych wynika, że najmniejsze obniżanie wytrzymałości w funkcji liczby cykli starzeniowych wykazują spoiny o stopniu usieciowania Fenolitu-43 na poziomie 91%, porównywalnie nawet nieco niższe aniżeli dla drewna litego.

Wytrzymałość spoin prasowanych w temperaturze 160°C. Analiza względnych wytrzymałości spoin wykazała, że rezultaty tych badań dla uwzględnionych czasów prasowania kształtują się na zbliżonym poziomie. Ogólnie można stwierdzić, że wytrzymałość spoin badanych na sucho oraz po gotowaniu w wodzie jest bardzo dobra. Jednakże po cyklach starzeniowych obserwuje się dość uchwytne obniżanie wytrzymałości, korelujące ze stopniem usieciowania żywicy w spoinach i tak, przykładowo, przy stopniu usieciowania Fenolitu-43 na poziomie 96% (czas prasowania 10 min) po 10 cyklach WIAM wystąpiło obniżanie wytrzymałości niekiedy nawet poniżej oceny dobrej, dotyczyło to zwłaszcza wytrzymałości na rozszczepianie. Najkorzystniejsze rezultaty wytrzymałościowe w temperaturze 160°C wykazały spoiny o stopniu



Rys. 12. Spadek wytrzymałości spoin na ścinanie (R_t) drewna klejonego żywicą fenolową Fenolit-43 w temperaturze 160°C przy różnych czasach prasowania

1 - 4 min., 2 - 6 min., 3 - 10 min. oraz 4 - drewna litego, po cyklach starzeniowych zmodyfikowanej metody WIAM

Fig. 12. Decreasing of glue line shearing strength in wood bonded with Fenolit-43 phenolic resin at 160°C temperature and pressing time

1 - 4 min., 2 - 6 min., 3 - 10 min., and 4 - of solid wood, after ageing cycles according to WIAM method

usieciowania żywicy w 87% (rys. 11). Na rysunku 12 zobrazowano przebieg obniżania się wytrzymałości R_t spoin i drewna litego po cyklach starzeniowych WIAM. Analiza zaprezentowanych danych wskazuje, że spadki wytrzymałości litego drewna i spoin są nieomal identyczne.

W podsumowaniu rezultatów niniejszych badań stwierdzić można, że stopień usieciowania żywicy Fenolit-43, będący odzwierciedleniem jej struktury molekularnej, wywiera wpływ na wytrzymałość i odporność spoin oraz

także, jak to zostało wcześniej dowiedzione, na właściwości lepkosprężyste połączeń klejowych [16]. Ogólnie stwierdzić można, że zarówno wytrzymałości spoin na ścinanie, jak i rozszczepianie w próbach suchotrwałych są do siebie zbliżone niezależnie od stopnia usieciewania Fenolitu-43. Zróżnicowanie wytrzymałości spoin o różnym stopniu usieciewania żywicy klejowej następuje w trakcie ich gotowania w wodzie oraz poddawaniu ich cykлом starzeniowym WIAM. Obniżanie się wytrzymałości spoin w trakcie powyższych testów występuje szczególnie jaskrawo dla spoin niedosieciewanych, prowadząc w niektórych przypadkach nawet do rozklejania się połączeń. Dla spoin wysoce usieciewanych nie obserwuje się tak radykalnego obniżania się wytrzymałości, a jedynie stwierdzić można spadek względnej wytrzymałości spoin zwłaszcza na rozszczepianie po 8 i 10 cyklach WIAM. Ogólnie zaobserwować można, że odporność spoin na wrzącą wodę oraz cykle starzeniowe rośnie wraz ze wzrostem stopnia usieciewania żywicy Fenolit-43 w spoinie. Jednakże po przekroczeniu pewnej granicy tego stopnia (87 - 92%), którą przyjęto za optymalną, zarysowuje się tendencja do obniżania wytrzymałości spoin, której to z uwagi na niezbyt obszerny zasób danych doświadczalnych nie można jednoznacznie zakwalifikować do typowych efektów przesieciewania. Podjęte próby porównania rezultatów badań wytrzymałości spoin z danymi literaturowymi [3, 21] są utrudnione z uwagi na przyjęcie w niniejszej pracy odmiennych kryteriów oceny jakości spoin. Porównawcza analiza parametrów klejenia i uzyskiwanych stopni usieciewania żywicy klejowych pozwala stwierdzić, że żywica Fenolit-43 wymaga klejenia przy wyższych temperaturach i dłuższych czasach prasowania. Zjawisko to przypuszczalnie należy tłumaczyć niższą reaktywnością Fenolitu-43 w porównaniu na przykład z żywicą klejową stosowaną w badaniach Chowa i Hancocka [3]. Mianowicie, jak wykazały kompleksowe badania właściwości żywicy Fenolit-43, posiada ona porównywalnie niższą zawartość reaktywnych w procesie sieciowania grup metylolowych oraz wyższą liczbę nie podstawionych wodorów w pierścieniu fenolowym, świadczącą o nie wykorzystanych możliwościach jego podstawienia. Można zatem domniemywać, że właściwości te w głównej mierze decydują o odmiennej dynamice procesu sieciowania żywicy Fenolit-43 [17]. Porównawcza analiza wytrzymałości spoin na ścinanie i rozszczepianie nie wykazała praktycznie uchwytnych różnic w zakresie obserwowanych wartości. Można jedynie przypuszczać, że występujące niekiedy dość nieznaczne różnice w wartościach R_t i R_r spowodowane są przede wszystkim zróżnicowaną wytrzymałością drewna przy obciążaniu wzdłuż i w poprzek włókien. Warto także raz jeszcze zaakcentować, że spoiny uzyskiwane w temperaturze 120°C bez względu na stopień ich usieciewania nie wykazują dostatecznej odporności na wrzącą wodę i cykle starzeniowe. Wy tłumaczenia tego zjawiska można przypuszczać, jak się wydaje, upatrywać w powstawaniu chemicznych struktur chinonometrydowych w trakcie utwardzania żywicy Fenolit-43. Jak wyka-

zały bowiem badania spektrofotometryczne w podczerwieni, poczynawszy od temperatury utwardzania 130°C przy długich czasach prasowania pojawiają się ugrupowania chinonometrydowe w utwardzonej żywicy Fenolit-43, których ilościowy udział wzrasta w miarę podwyższania temperatury utwardzania [19]. Można zatem przypuszczać, że chinonometrydy spełniają szczególną rolę w procesie utwardzania Fenolitu-43, zwłaszcza biorąc pod uwagę szerokie możliwości ich reagowania. W oparciu o powyższe spostrzeżenia można stwierdzić, że o poziomie energii wiązań usieciowanej żywicy Fenolit-43, a zatem także o odporności spoin klejowych na różne czynniki decyduje w głównej mierze temperatura prasowania. Podając więc wartość stopnia usieciowania żywicy w spoinie należy każdorazowo uwzględniać także parametry prasowania, przy których sieciowanie przebiegało.

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułować można następujące wnioski:

1. Sterowanie parametrami termicznego utwardzania żywicy fenolowo-formaldehidowej Fenolit-43 przy klejeniu powoduje zróżnicowanie stopnia jej usieciowania, który wpływa na wytrzymałość spoin klejowych, a zwłaszcza na ich odporność na działanie wrzącej wody i cykle starzeniowe.

2. Dla uwzględnionych w doświadczeniach parametrów klejenia oraz warunków testowania spoin optymalne rezultaty klejenia, wyrażone względną wytrzymałością spoin na ścinanie i rozszczepianie otrzymano dla spoin usieciowanych w zakresie 87 - 92% przy następujących parametrach prasowania: 12 minut /140°C i 4 - 6 minut/ 160°C. W temperaturze prasowania 120°C spoiny klejowe bez względu na stopień usieciowania żywicy Fenolit-43 nie spełniają podstawowego kryterium wodoodporności wymaganego od klejowych żywic fenolowych przeznaczonych do produkcji tworzyw wodoodpornych.

3. Niedoosieciowanie żywicy stanowi bardzo niekorzystne zjawisko dla spoin klejowych, gdyż powoduje ono wyraźne obniżanie wytrzymałości połączeń klejowych pod wpływem wrzącej wody i cykli starzeniowych. Dla żywic wysoce usieciowanych nie stwierdzano tak wyraźnych zmian właściwości połączeń.

4. W świetle rezultatów badań wytrzymałości spoin o różnym stopniu usieciowania żywicy Fenolit-43 zalecane w normie BN-67/6317-01 wymagania uznać należy za niewystarczające, bowiem nie pozwalają na należyte zidentyfikowanie stanów niewłaściwego usieciowania żywicy w spoinach. Jako rozszerzenie zakresu badań wytrzymałości spoin dla termoutwardzalnych klejowych żywic fenolowych proponuje się uwzględnienie oznaczeń wytrzymałości na ścinanie po cyklach starzeniowych.

Praca wpłynęła do Redakcji w grudniu 1982.

LITERATURA

1. Adamiec H., Zenkteler M.: Własności polskich klejów melaminowo-mocznikowych wiążących na zimno. *Przemysł Drzewny* 1967, 4: 15.
2. Cagle Ch. V.: Kleje i klejenie. WNT Warszawa 1977.
3. Chow S.-Z., Hancock W. V.: Method for determining degree of cure of phenolic resin. *For. Prod. J.* 1969, 19 (4): 21.
4. Chow S.-Z., Hancock W. V., Mukai H. N.: A spectrophotometric method for determining the degree of cure phenol-formaldehyde resin in wood-glue bonds. I. Analytical method (report VP-X-25). II. Resin application (report VP-X-27). III. Effect of heartwood extractives and glue additives (report VP-X-28). wydaw. Forest Products Laboratory Vancouver British Columbia Information Report 1967.
5. Chrulew W. M. i in.: Nowy metod ispytania klejowych szwów na uskorennoje starenije. *Derewoobrab. Prom.* 1972, 4: 11.
6. Chrulew W. M., Szusterzon G. J.: O wliani režimów uskorennogo starenija na swojstwa drewesiny. *Izw. Vyss. Uc. Zaw. Les. Ż.* 1971, 4: 63.
7. Chrulew W. M., Zaburunow W. A., Szutow G. M.: Ispytanije na starenije klejowych soedinienij modifitsirowannoj drewesiny. *Izw. Vyss. Uc. Zaw. Les. Ż.* 1975, 5: 77.
8. Eisner K., Sedliačik M.: Určovanie kvality lepených spojov spektrofotometricky v UV oblasti. *Zborník referátov. Seminár o lepidlách na drevo. Stražské-Zemplínska Širava* 1974: 1.
9. Gillespie R. H.: Accelerated aging of adhesives in plywood type joints. *For. Prod. J.* 1965, 15 (9): 369.
10. Lamberts K., Pungs L.: Modeluntersuchungen über die Nachhärtung phenolharzgebundener Holzspanplatten im Hochfrequenzfeld. *Holz als Roh und Werkstoff* 1978, 36 (8): 229.
11. Ławniczak M.: Zarys hydrotermicznej i plastycznej obróbki drewna. Cz. I. Warzenie i parzenie drewna. Skrypty AR w Poznaniu 1974.
12. Nortcott P. L., Colbeck H. G. M., Hancock W. V., Shen K. C.: Undercure-caschardening in plywood. *For. Prod. J.* 1959, 9 (12): 442.
13. Perkitny T., Zenkteler M., Szydłowski M.: Wpływ błędów popełnianych przy produkcji sklejk bakelitowej na wytrzymałość spoin klejowych. *Pr. Inst. Technol. Drewna* 1958, 2: 59.
14. Plath E.: Der Abbindervorgang von Kunstharzleimen im Temperaturbericht um 100°C. *Holz als Roh und Werkstoff* 1952, 10 (11): 421.
15. Plath E., Plath L.: Dampfen von Rundholz. I. Mitteilung. Papierchromatographische Untersuchungen an Dampfkondensaten von Rotbuche. *Holz als Roh und Werkstoff* 1955, 13 (6): 226.
16. Proszczyk S.: Wpływ parametrów utwardzania żywicy fenolowej wiążącej na gorąco na właściwości lepkosprężyste klejonego drewna. IV Seminar n/t — Pokroky vo vyrobe a pouziti lepidel v drevopriemysle. *Zborník referátov. Zvolen* 1979: 129.
17. Proszczyk S.: Badania właściwości klejowej żywicy fenolowej „Fenolit”. Materiały V Sesji Młodych Pracowników Nauki i Techniki Drzewnictwa, Poznań 1981: 137.
18. Proszczyk S.: Oznaczanie stopnia usieciowania termoutwardzalnej żywicy fenolowo-formaldehidowej „Fenolit-43” metodą spektrofotometrii w nadfiolecie. PTPN Wydział Nauk Tech., Pr. Kom. Technol. Drewna w Poznaniu (w druku).
19. Przybylak A., Proszczyk S.: Badania procesu termicznego utwardzania klejowej

- żywych fenolowo-formaldehidowej „Fenolit-43” metodą spektrofotometrii w podczerwieni. Roczniki Akademii Rolniczej w Poznaniu 1983 CXLI: 89.
20. Sasaki K., Kaneda H., Maku T.: Dry, heat degradation of plywood-type joint. Wood Res. Bull. of the Wood Res. Inst. Kyoto University 1976, 59/60: 58.
 21. Sedliačik M.: Využitie spektrofotometrie na určovanie kvality lepenia. 2 Seminar o modernych lepidlach v drevopriemysle. Zbornik referatov. Zvolen 1975: XI 1.
 22. Steiner P. R., Chow S.: Influence of molar ratio on the ultraviolet-spectrometric method of cure determination for phenol-formaldehyde resin. Wood Sci. 1976, 9 (1): 44.
 23. Zenkteler M.: Kleje i klejenie w przemyśle drzewnym. Skrypty AR w Poznaniu 1974.
 24. Zenkteler M.: Nowe kryteria oceny jakości spoin klejowych. Przemysł Drzewny 1962, 3: 32.
 25. Zenkteler M.: Technologia klejenia drewna. PWRiL Warszawa 1968.
 26. Zenkteler M., Stolz J.: Zależność wyników badania wytrzymałości spoin klejowych w drewnie od typu próbki. PTPN Wydział Nauk Tech., Pr. Kom. Technol. Drewna w Poznaniu 1973, I (2): 41.
 27. BN-67/6317-01 Klej fenolowo-formaldehidowy wiążący na gorąco.
 28. DIN 532 54 — Bestimmung der Bindefestigkeit von Langholzverleimungen im Zugversuch, 1954.

Станислав Прошик

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ „ФЕНОЛИТ-43” НА ПРОЧНОСТЬ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Резюме

В работе изучалось влияние степени структурирования термореактивной смолы „Фенолит-43” на сопротивление соединений скалыванию и расслаиванию. Испытания проводились с использованием двухсрезных образцов по ДИН 532 54. Степень структурирования смолы в соединениях определялась методом УФ-спектрофотометрии. Соединения с различной степенью сшивки смолы после прессования кондиционировались, а затем измерялась их прочность в сухом состоянии, после 6 ч кипячения в воде, а также после циклического ускоренного старения по модифицированному методу ВИАМ.

Установлено, что оптимальные результаты примененных в экспериментах параметров склеивания и условий проверки соединений, выраженные относительным сопротивлением скалыванию и расслаиванию, получаются в соединениях со структурированием смолы в пределах 87-92% при следующих параметрах прессования: 12 мин/140°C и 4-6 мин/160°C. При температуре прессования 120°C клеевые соединения, несмотря на степень структурирования смолы „Фенолит-43”, не отвечают требованиям по водостойкости, предъявляемым к фенольным клеевым смолам, используемым в производстве водостойких изделий. Недоструктурирование смолы является отрицательным явлением вызывая резкое снижение прочности клеевого соединения после кипячения в воде и в результате циклического старения ВИАМ.

*Stanisław Proszyk***EFFECT OF PHENOL-FORMALDEHYDE „FENOLIT-43”
RESIN CROSS-LINKING ON THE STRENGTH OF GLUE LINES****Summary**

Effect of thermosetting phenol-formaldehyde resin „Fenolit-43” cross-linking degree on the strength of glue lines in shearing and splitting was investigated. Samples prepared according to DIN 532 54 standard specification were used in testing. Degree of resin cross-linking in glue lines was determined using UV spectrophotometric method. Glue lines with resin cross-linked to different degree were tested, after pressing and conditioning, for their strength in dry state after 6 h. long boiling in water as well after subjecting them to accelerated ageing cycles in accordance to requirements of modified WIAM method.

It was found that optimum results, expressed by relative strength of glue lines with resin cross-linking in the range of 87 - 92%, can be attained after in 12 min. time at 140°C temperature or 4 - 6 min. at 160°C temperature. Pressing temperature of 120°C gave not satisfactory results, regardless of cross-linking degree, as far as water resistance of glue lines requested in the production of glues wood-based materials with phenolic resins is concerned. Inadequate resin cross-linking is detrimentally affecting the bond quality clearly decreasing the strength of glued joints after boiling in water and ageing cycles of WIAM method.