

阻燃脲醛树脂制备刨花板的燃烧性能及成炭机理

姜 鹏, 陈志林, 梁善庆, 张龙飞

(中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 采用反应型阻燃脲醛胶(HPSA-UF)、物理混合型脲醛胶(HPSA/UF)和未改性脲醛胶(UF)制备刨花板, 通过测试刨花板的阻燃性能, 分析燃烧成炭机理。结果显示: 采用 HPSA-UF 胶制备阻燃板的极限氧指数(LOI)较对照板明显提升; 热释放速率峰值2显著降低, 且出峰时间延后。有效燃烧热(EHC)数据表明, HPSA-UF 主要在凝聚相中发挥阻燃作用, 可改变木质材料的热降解路径, 促进木质材料芳环化成炭, 从而实现提高阻燃效率的目的。

关键词: 阻燃剂; 刨花板; 改性脲醛树脂; 燃烧性能

中图分类号: S781.73; TS653; TQ433

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2019)05-0001-06

Combustion Behavior and Charring Mechanism of Particleboards Manufactured with Modified Fire-retardant Urea Formaldehyde Resins

JIANG Peng, CHEN Zhi-lin, LIANG Shan-qing, ZHANG Long-fei

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: HPSA-UF resins were made from urea formaldehyde (UF) resins modified with fire-retardant agents of HPSA. HPSA/UF resins were also made by mixing traditional UF resins and HPSA. Traditional UF resins were used as controls. Three types of particleboards samples were made with the three resins mentioned above. Combustion and charring performance of the samples were investigated.

The oxygen index value (LOI) of the samples made with the HPSA-UF resins increased by 31.6% compared with the control group. Based on cone calorimetry test results, the peak heat release rate 2 (pHRR2) of the samples made with the HPSA-UF resins was decreased while the peak time delayed. The effective combustion heat (EHC) data indicated that the HPSA-UF resins had positive fire-retardant effects at the condensed phase. It was concluded that the use of the HPSA-UF resins resulted in changes of thermal degradation pathway by increasing aromatic cyclization of the wood materials.

Key words: flame retardant; particleboard; modified urea formaldehyde resin; combustion behavior

刨花板因强度高、表面平整、物理力学性能稳定等特点, 近几年得到了突飞猛进的发展^[1-2]。据统计, 2018年我国刨花板产量约2 732万m³, 主要应

用于家具及室内装修等领域, 占比高达90%以上。

2018年4月1日正式实施的新修订标准GB 50222-2017《建筑内部装修设计防火规范》, 调整了民用建筑及场所的装修防火要求, 增加了展览性场所装修防火要求, 补充了住宅的装修防火要求, 细化了工业厂房的装修防火要求。随着刨花板在装饰装修等领域应用数量的快速增长, 其阻燃防火功能亟待解决^[3-6]。

收稿日期: 2018-08-23; 修改日期: 2019-07-22

基金项目: 国家重点研发计划资助“重要农林产品现代加工质量提升共性技术标准”(2016YFF0201900)。

作者简介: 姜鹏(1989—), 男, 助理研究员。Email: jiangpeng@caf.ac.cn。

责任作者: 陈志林, 男, 研究员。Email: chenzhilin@caf.ac.cn。

目前刨花板的阻燃处理工艺主要有3种^[7-11]:单独加入法(工艺简单,但均匀性差),混入胶黏剂搅拌法(简单易行,但影响胶的固化时间和胶合强度),表面涂覆法(影响饰面,且无法满足对基材本身有阻燃要求的场所)。由于现有几种阻燃处理方法均存在优缺点,探索胶黏剂的化学接枝阻燃改性新方法十分必要,可在提高阻燃性能的同时,降低阻燃剂对胶黏剂固化时间和胶合强度的影响。

笔者前期研究设计合成了含有磷、氮、硫等元素的阻燃改性剂(HPSA),并成功接枝到脲醛树脂胶(UF)结构中^[12],得到反应型阻燃胶黏剂(HPSA-UF);在此基础上,进一步探究用其制备阻燃刨花板的性能,旨在为阻燃刨花板的技术开发和生产应用提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 试验材料

1)刨花(杨木,果杂木),含水率9%~11%,杆状,长度5~10 mm,由某木业企业提供。

2)脲醛树脂(UF)胶:固体含量58%,pH值 7.8 ± 0.2 ,黏度 $0.25\text{ Pa}\cdot\text{s}$,固化时间40 s,相对密度 1.25 g/cm^3 ,储存期14 d,自制。

3)阻燃改性剂:聚四羟甲基-2-甲基-1-丙磺酸磷基酰胺乙烯(HPSA),由2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, AMPS)和四羟甲基氯化磷(tetramethylolpropane chloride, THPC)合成,自制^[12]。

4)HPSA改性UF树脂(HPSA-UF):固体含量55.6%~56.5%,pH值 6.8 ± 0.2 ,黏度 $0.27\text{ Pa}\cdot\text{s}$,固化时间45 s,相对密度 1.28 g/cm^3 ,储存期7 d。自制^[12]。

5)固化剂:氯化铵(NH_4Cl),分析纯,外购。配制成质量分数为25%的水溶液备用。

1.2 试验设备

鼓风干燥箱、拌胶机、热压机、Thermol Nicolet 670 红外测试仪、TA Q5000 热重分析仪、JF-3 氧指数测定仪、YBY-2 型垂直燃烧测定仪、FTT 锥形量热仪、Hitachi S4700 型扫描电子显微镜等。

1.3 阻燃刨花板制备

分别采用3种UF胶制板:1)P1反应型,HPSA改性UF胶(HPSA-UF);2)P2共混型,HPSA与

UF按质量比1:5.4的混合胶(HPSA/UF);3)P3普通型,未改性常规UF胶(对照)。

刨花干燥温度为 $103\text{ }^\circ\text{C}$,施胶前含水率为4%~5%。设计试板密度为 0.75 g/cm^3 ,规格 $360\text{ mm}\times 340\text{ mm}\times 9\text{ mm}$ 。

依据实际生产工艺,设定制板工艺参数:施胶量12%,固化剂添加量为1%,热压温度 $165\text{ }^\circ\text{C}$,热压压力3 MPa,热压时间7 min。

每种胶压制试板两块。

1.4 性能评价

1) 结构表征:

①热重分析(TGA)分析:评价刨花板的热降解性能。测试条件:升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$,加热范围 $45\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 。样品质量约13 mg。开始测试前通 N_2 大约1 h,气体流量约 100 mL/min 。

②傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析:评价锥形量热测试后样品残炭的化学成分。通过KBr压片方法测得。扫描范围: $4\ 000\sim 500\text{ cm}^{-1}$,分辨率 2 cm^{-1} 。

③扫描电子显微镜(SEM):观察锥形量热仪测试后样品残炭的微观结构,扫描测试电压为20 eV。

2) 阻燃性能:

①参照GB/T 2406-1993《塑料燃烧性能试验方法 氧指数法》,测定极限氧指数(limiting oxygen index, LOI),样品尺寸为 $125\text{ mm}\times 6.5\text{ mm}\times 9\text{ mm}$ 。重复测试12次。

②参照ASTM D635-2006“Standard test method for rate of burning and/or extent and time of burning of plastics in a horizontal position”,测试总燃烧时间,通过观察样品是否滴落、是否引燃脱脂棉,来判断燃烧等级。样品尺寸为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 150\text{ mm}$,重复测试5次。

③参照ISO 5660-1-2002“Reaction to fire tests -Heat release, smoke production and mass loss rate-Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method)”,测定热释放速率(heat release rate, HRR),总热释放量(total heat release, THR)、质量损失率(mass loss rate, MLR)和有效燃烧热(effective heat combustion, EHC)。测试热流为 50 kW/m^2 。测试前样品用铝箔包裹,样品距点火器25 mm,尺寸为 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 9\text{ mm}$ 。重复测试3次。

2 结果与分析

2.1 刨花板的热性能分析

材料的热降解性能是衡量其阻燃性能、分析判定其阻燃机理的重要手段之一,用以探究阻燃剂对刨花板材料燃烧降解的影响。三种刨花板在 N_2 条件下的 TGA 和 DTG 曲线,见图 1。

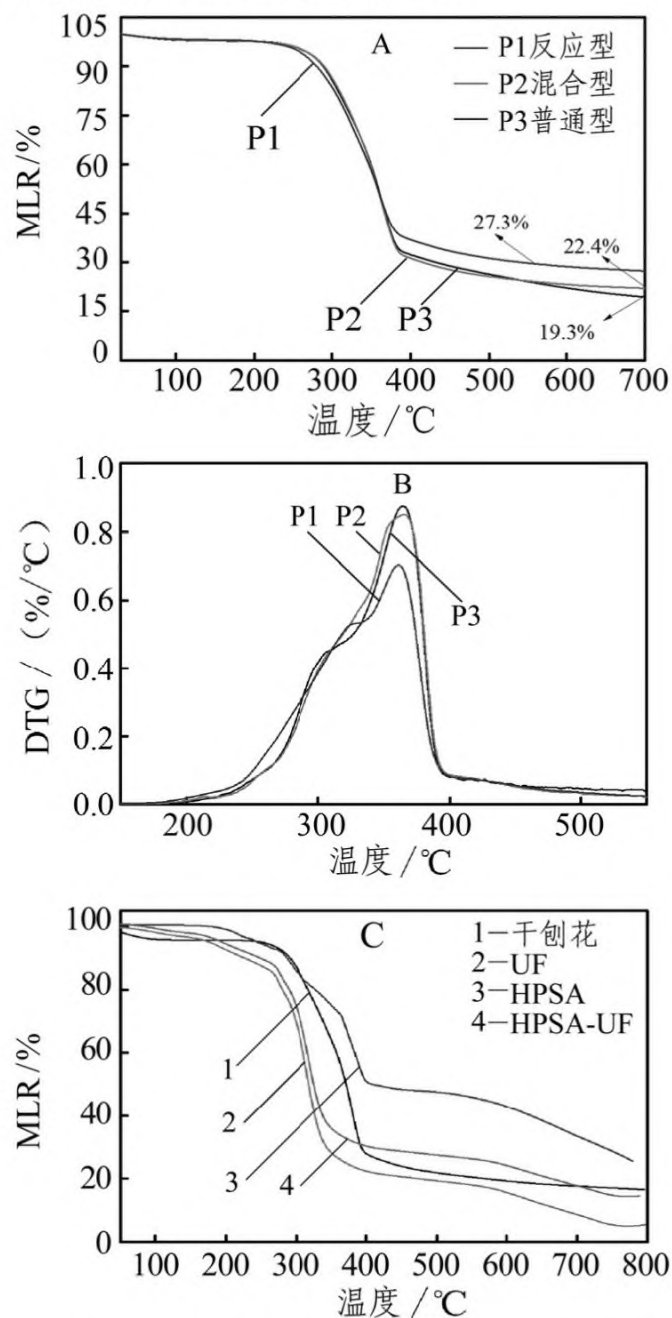


图1 刨花板与制板原材料的热重分析曲线

Fig.1 TGA and DTG curves of PB samples and raw materials

由图 1A 可知,700 °C 时 P1 型试板的残炭量相比 P2 和 P3 型板分别提高了 50.8% 和 26.3%,说明 HPSA-UF 阻燃胶在热解过程中促进了刨花的成炭。

图 1B 三种板的热降解阶段数和最大热降解温度区间显示,P1 型板与 P3 型板的热降解过程相似,说明 HPSA-UF 胶与刨花的微观相容性较佳。在燃烧过程中,P-CH₂OH 官能团与木材中的活泼羟基发生脱水交联作用,改变了纤维素的热降解路径,从而起到阻燃作用。另外,HPSA-UF 良好的分散性,也促进了脱水交联反应发生。P1 型板的第一个最大热降

解峰的出现位置,比 P3 型板延后了 30 °C,且峰值降低,说明 P1 型板降解速率延缓,热稳定性提高。

图 1C 显示,800 °C 时 N_2 条件下,干刨花和 P1 型板的残炭量分别为 16.2% 和 14.4%。按照施胶量 12% 计算,P1 型板的理论残炭量为 $[(16.2 \times 88\% + 14.4 \times 12\%) \times 100\%] = 16.0\%$,实测值为 26.4%,比理论计算值提高了 10.4%;而 P3 型板的实测值(17.5%)仅比理论计算值(14.9%)提高了 2.6%,进一步印证了 HPSA-UF 的加入,促进了刨花成炭,提高了刨花板的阻燃性能。

2.2 阻燃性能

2.2.1 极限氧指数 (LOI) 和垂直燃烧测试

三种试板的 LOI 和垂直燃烧测试结果,见表 1。

表 1 三种刨花板的 LOI 和垂直燃烧测试数据

Tab.1 LOI and vertical burning test results of PB samples

测试方法	指标	P1反应型	P2混合型	P3普通型
氧指数法	LOI/%	32.1	27.6	24.4
	变化率/%	↑31.6	↑13.1	—
垂直燃烧测试法	等级	V-0	V-1	无等级 (NC)
	滴落	无	无	无
	引燃脱脂棉	否	否	否
总燃烧时间/s		31	127	>250

由表 1 可见,P1 型板的 LOI 比 P3 型板提升了 31.6%,达到难燃级别,垂直燃烧测试达 V-0 等级,说明经过 HPSA 改性的 UF 胶,提升了试板的自熄性;P2 型板的垂直燃烧测试达 V-1 等级;P3 型板的氧指数值仅 24.4,属于可燃材料,垂直燃烧测试后的样品虽没有滴落,但全部烧毁,结果为无等级。

2.2.2 锥形量热仪测试

锥形量热测试三种试板的热释放速率 (HRR)、总热释放量 (THR)、质量损失率 (MLR) 和有效燃烧热 (EHC) 曲线见图 2;测试结果列于表 2。

图 2A、表 2 显示,P1 型板的 HRR 得到了明显的改善,其 pHRR1 和 pHRR2 较 P2、P3 型板分别降低 12.6%、41.3% 和 20.9%、45.7%。

另外,比较 HRR 达到峰值的时间 (t_{pHRR}) 可知,pHRR1 提前了约 10 s, pHRR2 延后了约 86 s,说明在点燃阶段,阻燃剂先于木质材料降解,达到了降低 HRR 的目的;在燃烧后期,P1 型板较好的成炭作用,延后了基体材料的进一步燃烧。

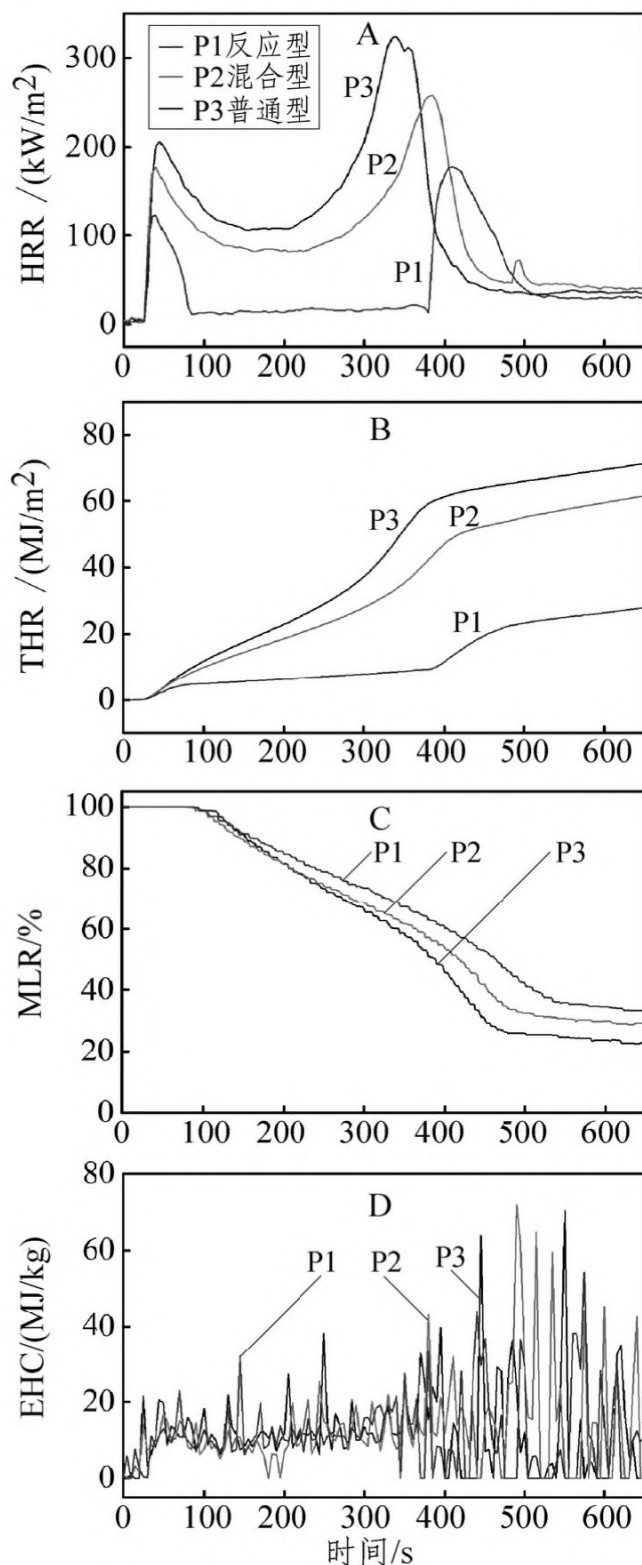


图2 三种刨花板的HRR、THR、MLR和EHC曲线
Fig.2 HRR, THR, ML and EHC curves of PB samples obtained from cone calorimeter tests

表2 三种刨花板锥形量热测试相关数据
Tab.2 Cone calorimeter data of PB samples

指标	P1 反应型	P2 混合型	P3 普通型
点燃时间/s	20	21	22
PHRR1/(kW·m ⁻²)	121.80	177.72	206.29
PHRR1 出现时间/s	39	40	49
PHRR2/(kW·m ⁻²)	176.20	258.68	324.52
PHRR2 出现时间/s	410	384	324
600 s THR/(MJ·m ⁻²)	26.72	59.35	69.29

图2B、表2显示，P1型板600s的总热释放量(THR)较P2、P3型板分别降低了14.5%和61.4%，说明在相同施胶量的条件下，HPSA改性UF胶可大幅提高刨花板的阻燃性能，且P1型板阻燃性能的提

升，远大于同等添加量的P2型(简单共混)，说明化学反应后HPSA的阻燃效率更高。

图2C刨花板的失重曲线显示，P1型板600s的残炭量达34.3%，较P2、P3型板分别提高了16.2%和46.1%，与N₂条件下的TGA残炭规律相似。

有效燃烧热(EHC)，为某一时刻的热释放量和质量损失量之比，主要反映可燃性挥发气体在气相火焰中的燃烧程度。由图2D可知，三种试板虽然在热释放量和峰值上有较大差距，但EHC的差距不大。这主要是因为三种试板主要成分的化学结构类似，故其可燃性挥发物类似；另外，HPSA-UF主要在凝聚相中发挥阻燃作用。

2.3 燃烧烟气分析

三种试板锥形量热测试的CO₂产率、比消光面积SEA和烟释放速率曲线SPR，如图3所示。

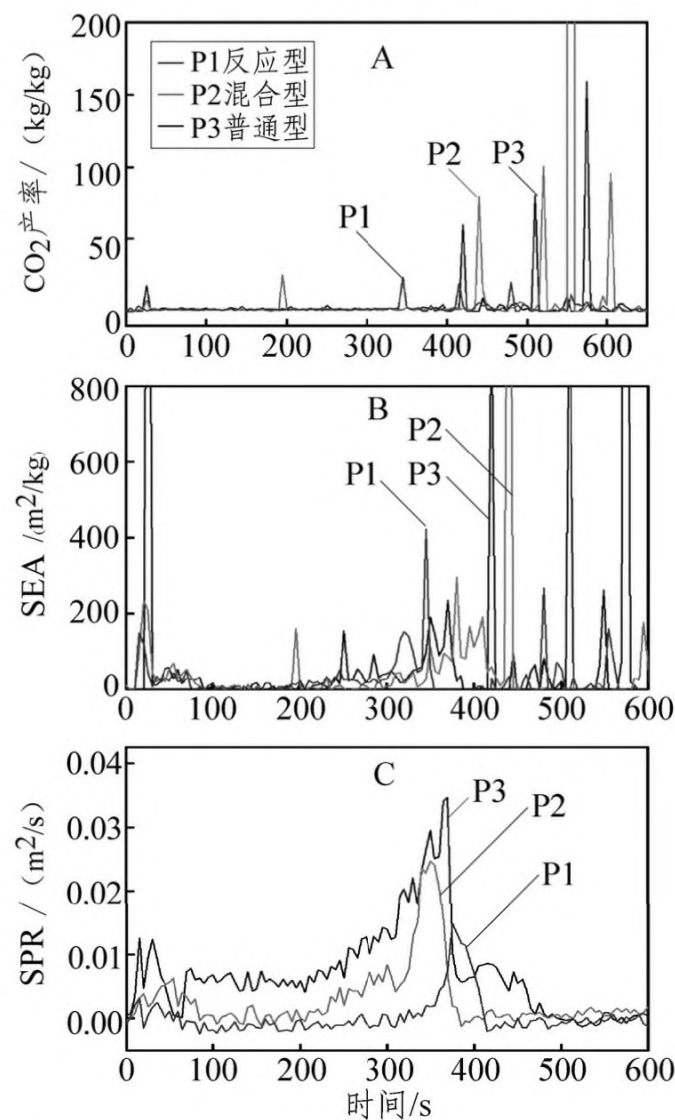


图3 三种刨花板的CO₂产率，SEA和SPR曲线
Fig.3 CO₂ yield and SEA curves of PB samples obtained from cone calorimeter tests

图3A显示，CO₂的浓度曲线与其对应的HRR曲线相似，这主要是因为热释放部分是由生成CO₂的反应提供的。P1型板的CO₂产率远低于P2、P3型板，说明反应型阻燃剂改性的UF胶在燃烧过程中

较好地保护了基体材料，减少了材料的质量损失。

比消光面积 (SEA) 用于评价材料热裂解所产生的挥发物对烟的贡献程度，SEA 值越大，挥发物产烟量越大^[13]。SEA 测试结果与 CO₂ 产率的结果类似 (图 3B)，P1 型板在燃烧过程中，消耗单位质量木质材料所产生的烟气量大为降低，说明 HPSA-UF 胶起到了良好的抑烟作用。

图 3C 显示，P1 型板的烟释放速率较 P2、P3 型板大幅降低，而 P2 型板因 HPSA 与 UF 胶直接物理混合，热稳定性较差，不能较好降低烟气释放量。

2.4 阻燃机理分析

三种刨花板在锥形量热测试后残炭的实物图和扫描电镜谱图 (SEM)，见图 4。

P1 型板炭层结构的宏观、微观形貌相对致密且完整 (图 4A)，说明 HPSA-UF 的均匀分散和自身较好的阻燃性能，提高了刨花板的炭层质量；P2 型板燃烧后炭层整体颜色为黑色 (图 4B)，但不均匀，说明阻燃剂、胶黏剂和刨花的分散性不均，炭层有明显的孔洞，导致阻燃效果不佳；P3 型板燃烧后的

炭层颜色为燃烧完全的灰色 (图 4C)，且炭层结构疏松，具有明显裂痕和孔洞结构。

综上分析，可推断 P1、P2 型板中，阻燃剂在凝聚相中发挥作用，故对锥形量热测试后的中层残炭进行红外表征，如图 5 所示。

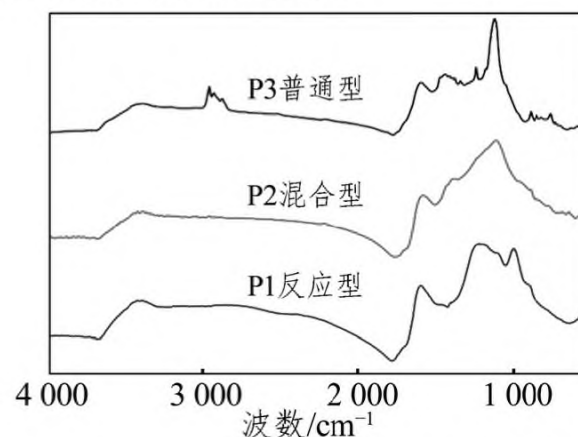


图 5 三种刨花板残炭的傅立叶红外谱图

Fig.5 Char FTIR spectra after cone calorimeter tests of PB samples

P3 型板残炭的谱图中，2 954、2 917 和 2 865 cm⁻¹ 为燃烧后木质材料分解产生的甲基和亚甲基的伸缩振动峰；1 434 cm⁻¹ 左右为甲基和亚甲基的剪切振动峰；1 590 cm⁻¹ 左右为木质材料中残余的 C=O 键和脲醛树脂胶中的 -N-H- 键；1 109 cm⁻¹ 处为残余的 C-O-C 键和 C-OH 键。

对比 P1 型板残炭红外曲线，在 1 250 cm⁻¹ 处出现 HPSA 降解产生的 P-O-C 和 P=O 峰，在 1 160 cm⁻¹ 处为未完全断裂的 -O-S-O- 的伸缩振动峰，986 cm⁻¹ 处出现了苯环的振动峰。这是因为 HPSA-UF 的加入，促进了木质材料的芳环化成炭，也是炭层致密的原因之一。P3 型板的残炭曲线有明显的甲基和亚甲基的伸缩振动峰，而在其他两种阻燃板残炭的曲线中并不明显，这主要是因为 HPSA 的加入，改变了木质材料的降解路径，通过促进成炭，阻止木质材料的燃烧；而 P2 型板在 500~1 750 cm⁻¹ 处的峰与 P3 型板大致相同，说明未接枝反应的 HPSA，热稳定性相对较差，只能在气相中发挥一定的阻燃作用。

3 结论

1) 采用反应型 HPSA-UF 胶制备的阻燃刨花板，氧指数值、热释放速率峰值等阻燃性能均明显改善。

2) HPSA-UF 胶的阻燃机理为：多阻燃元素共聚物 HPSA 燃烧降解过程中，P-O-N 交联网状结构的生成，以及 HPSA 对木质材料降解路径的改变，促进

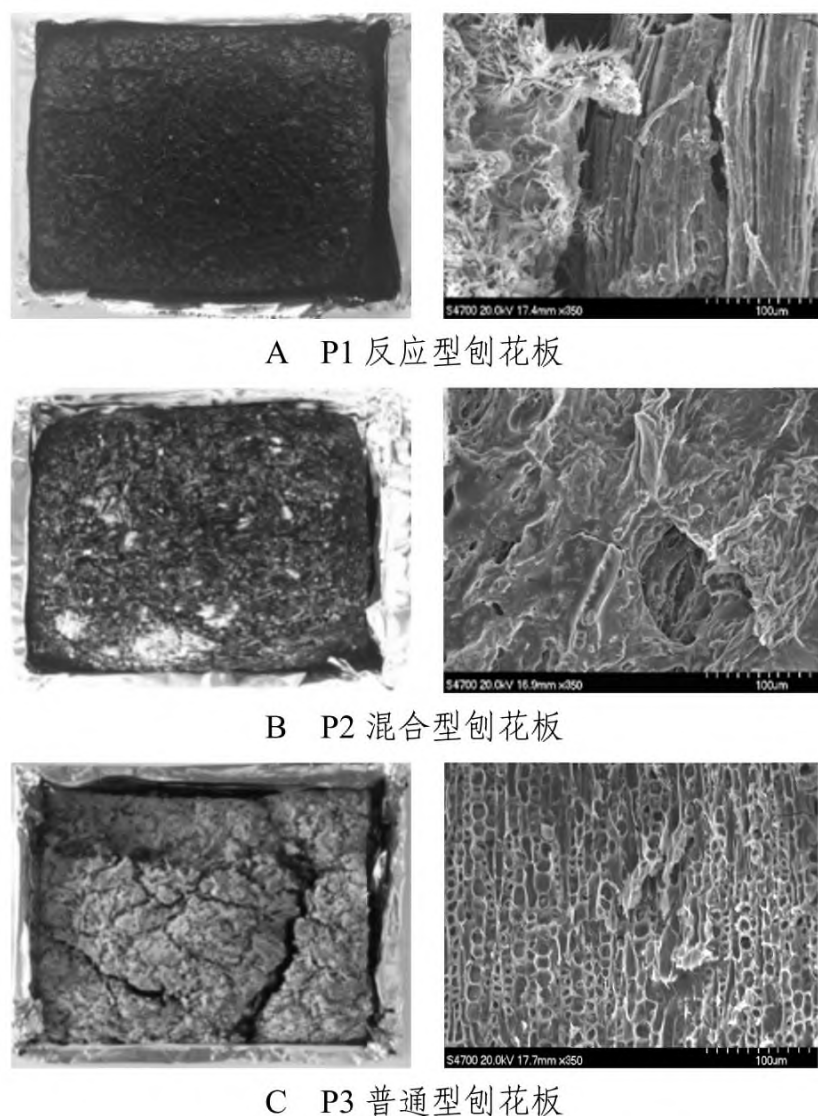


图 4 三种刨花板锥形量热测试后残炭的实物和扫描电镜图
Fig.4 Char digital and SEM photos after cone calorimeter tests of PB samples

了其芳环化过程,起到促进成炭作用,在凝聚相中发挥主要阻燃作用,而 SO_2 的生成起到稀释可燃性气体组分的作用,进一步提高了阻燃效率。

参考文献:

- [1] Lee S J, Thole V. Investigation of modified water glass as adhesive for wood and particleboard: mechanical, thermal and flame retardant properties[J]. European Journal of Wood & Wood Products, 2018: 1-8.
- [2] 周定国. 我国刨花板工业的创新展望[J]. 木材工业, 2006, 20(2): 30-32.
- ZHOU D G. Expectation for innovation in the Chinese particleboard industry[J]. China Wood Industry, 2006, 20(2): 30-32.
- [3] 刘迎涛. 木质材料阻燃技术[M]. 北京: 科学出版社, 2016.
- [4] Lee B H, Kim H S, Kim S, et al. Evaluating the flammability of wood-based panels and gypsum particleboard using a cone calorimeter[J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(7): 3044-3050.
- [5] TANG Y, WANG D Y, JING X K, et al. Formaldehyde-free flame retardant wood particleboard system based on two-component polyurethane adhesive[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(2): 1216-1222.
- [6] 庞琳, 俞马宏. 阻燃型大豆蛋白胶粘剂的制备与应用性能研究[J]. 中国胶黏剂, 2016, 25(9): 34-37.
- PANG L, YU M H. Study on preparation and application properties of antifiame soy protein adhesive[J]. China Adhesive, 2016, 25(9): 34-37.
- [7] 余子倩. 建筑室内常见木质可燃物热重分析及燃烧数值模拟[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2017.
- [8] 曹旗, 张双保, 董万才. 环保型阻燃刨花板的研究现状和发展趋势[J]. 木材加工机械, 2004, 15(3): 14-16.
- CAO Q, ZHANG S B, DONG W C. The research present situation and development trend of environment fire-retardant particle board[J]. Wood Processing Machinery, 2004, 15(3): 14-16.
- [9] 那斌, 周定国. 国内外阻燃刨花板的研究现状[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 1997, 15(3): 76-81.
- NA B, ZHOU D G. The present situation of fire retardant particleboard at home and abroad[J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences), 1997, 15(3): 76-81.
- [10] 吕继文, 张言海, 纪建伟. 阻燃刨花板的阻燃剂加入方式研究[J]. 林业机械与木工设备, 2014(4): 37-38.
- LV J W, ZHANG Y H, JI J W. Study on the method for adding fireproof additives to fireproof particleboard[J]. Forestry Machinery & Wood Working Equipment, 2014(4): 37-38.
- [11] 陈茂, 李新功, 潘亚鸽, 等. 无机杨木刨花板制备及性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(4): 939-946.
- CHEN M, LI X G, PAN Y G, et al. Preparation and properties of inorganic poplar particleboard[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(4): 939-946.
- [12] 姜鹏, 陈志林, 梁善庆, 等. 新型磷氮硫阻燃剂的合成及其改性脲醛树脂的性能[J]. 木材工业, 2018, 32(2): 1-5.
- JIANG P, CHEN Z L, LIANG S Q, et al. Synthesis and property of novel flame retardant urea resin containing phosphorus/nitrogen/sulfur[J]. China Wood Industry, 2018, 32(2): 1-5.
- [13] 卢国建, 刘松林, 彭小芹. 木材的燃烧性能研究-锥形量热计法[J]. 消防科学与技术, 2005, 24(4): 414-418.
- LU G J, LIU S L, PENG X Q. Study of the combustion performance of the timbers-CONE calorimeter[J]. Fire Safety Journal, 2005, 24(4): 414-418.

(责任编辑 孟凡丹、向琴)

PressMAN: 优化工艺、提高产能——加拿大人造板热压监控系统创新技术

PressMAN人造板热压监控系统,由加拿大PressMAN技术有限公司研发。

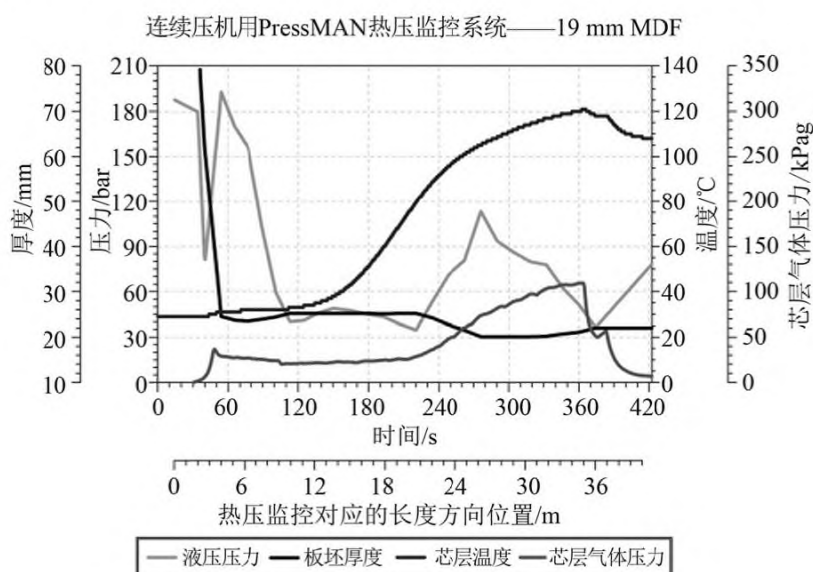
用途: 1) 监测中/高密度纤维板、刨花板、定向刨花板和非木质人造板板坯的芯层温度和气体压力动态变化; 2) 观测热压板/钢带长度/宽度方向的温度分布; 3) 观测木材干燥过程温度和蒸汽压的动态变化。

优势: 1) 科学制定和优化热压工艺参数,提高生产率,降低生产成本; 2) 合理设定闭合和卸压时间,以实现预定剖面密度,减少或消除鼓泡和分层等质量缺陷; 3) 量化工艺参数对热压过程的影响,优化工艺,减少温室气体排放,节能减排; 4) 连续采集数据并进行大数据分析,全方位优化产品结构、降低成本。



目前,全球范围内PressMAN系统已售出290多套。用户使用的压机主要来自辛北尔康普、迪芬巴赫、华盛顿

铁工厂、奎斯特思、比松、亚联和华翔等知名压机制造商。国内目前三威、福人、万华等企业,及中国林科院木材所和南京林业大学等科研院校均有使用。



咨询: 加拿大光润生物材料与生物能源技术公司
技术总监 汪孙国博士 +1-780-893-3976

Email: wangsunguo@gmail.com

联系人: 刘建霞 +8615849109480

微信: C17808933976

