

改善热固性树脂装饰层压板 阻燃性能的研究

沈哲红, 马灵飞, 槐敏, 钱俊

(浙江林学院, 浙江临安 311300)

摘要: 为了改善热固性树脂装饰层压板(HPL)的阻燃性能,采用有机磷化合物作为阻燃剂,对 HPL 底层纸浸渍用酚醛树脂胶进行了改性处理,研究了阻燃剂类型和用量的影响。结果表明:有机磷化合物作为反应型阻燃剂的效果略好。作为添加型阻燃剂时,增加其用量能显著提高装饰板的阻燃性能;当用量大于 7% 时,装饰板的阻燃性能可达到极难燃级。

关键词: 装饰层压板; 热固性树脂; 有机磷化合物; 阻燃性能

中图分类号: S782.39 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2005)03-0041-03

Improvement of Fire-resistance for Decorative High Pressure Laminate Based on Thermosetting Resins

SHEN Zhe-hong, MA Ling-fei, HUAI Ming, QIAN Jun

(Zhejiang Forestry College, Linan 311300, Zhejiang, China)

Abstract: To improve fire-resistance of high-pressure laminates (HPL) made from thermosetting resin impregnated papers, an organic compound of phosphorus was added to the phenol-formaldehyde resin. Depending on whether the phosphorus compound was added before or after the preparation of PF resin, it acted as a reacting flame retardant or an additive flame retardant respectively. Results found that superior fire resistance resulted when it acted as a reacting flame retardant. When used as an additive flame retardant, the fire-resistance of the HPL increased as the level of phosphorus compound increased. When the amount was beyond 7% (on the absolute dry weight of PF resin), the HPL no longer supported combustion.

Key words: Decorative high-pressure laminate(HPL); Thermosetting resin; Organic compound of phosphorus; Fire resistance

热固性树脂装饰层压板(HPL,简称装饰板)由多层原纸浸渍热固性树脂(主要是三聚氰胺树脂)、层叠后在高温高压下制成,因其具有坚硬光亮的表面以及良好的耐水、耐磨、耐化学污染等物理力学性能,被广泛用于室内装饰装修,家具、车船制造等领域^[1]。由于三聚氰胺树脂在接近 600℃ 时才燃烧,且在燃烧过程中可释放出氨气,赋予 HPL 一定的阻燃性能。有些企业为了降低生产成本,制造 HPL 时仅将表层纸浸渍三聚氰胺树脂,底层则用数层酚醛树脂浸渍

纸^[2]。由于酚醛树脂(PF)燃点 448~458℃,低于三聚氰胺树脂,使产品难以达到高防火要求^[3]。随着 HPL 应用范围的扩大,对其阻燃性能的要求不断提高。本研究采用有机磷系列化合物为阻燃剂,对底层纸浸渍用酚醛树脂胶进行了改性处理,以期达到提高 HPL 阻燃性能的目的。

阻燃剂按使用方法可分为添加型和反应型两大类,添加型阻燃剂是在树脂的初期缩合物(即甲阶树脂)阶段加入,反应型阻燃剂则是在树脂制备时加入,作为反应单体参与树脂的缩合反应,结合到树脂的主链或侧链中,使聚合物本身含有阻燃成分。

收稿时间:2004-07-12; 修改稿:2005-04-18

作者简介:沈哲红(1973—),女,浙江林学院讲师,硕士。

依据此原理,本研究亦采用两种方法添加有机磷化合物:1)作为添加型阻燃剂,直接加入到普通 PF 树脂中;2)作为反应型阻燃剂,与苯酚、甲醛一起合成制备阻燃型 PF 树脂胶。通过测试装饰板的阻燃性能,比较分析有机磷阻燃剂类型的影响。

1 阻燃型酚醛树脂胶的制备

1.1 试验材料

主要试剂与配比 $n(\text{苯酚,工业品}):n(\text{甲醛},w=37\%):n(\text{氢氧化钠,化学纯,稀释至}w=40\%)=1:1.5:0.3$;油酸:工业品,黄色油状液体,外购,用量为苯酚和甲醛用量之和的 2%,用作脱膜剂。

有机磷化合物阻燃剂 外购。在制胶时发现,阻燃剂的添加量对 PF 树脂的溶水倍数影响较大。当其他条件固定时,阻燃剂添加量为 3%时,PF 树脂溶水倍数为 3.5。实际生产中,浸渍 PF 树脂的溶水倍数一般为 3.5 左右,所以本试验确定,阻燃剂用量为苯酚与甲醛用量之和的 3%。

1.2 试验步骤

①预热苯酚和水浴锅,待温度升至 40℃时,将熔融苯酚和氢氧化钠溶液加入三口烧瓶中,搅拌并同时加热。当温度升至 55~60℃时,计时搅拌 10 min;

②往水浴锅内换入冷水,使温度降至 40℃左右时,加入甲醛溶液和阻燃剂,再慢速升温;

③当溶水倍数达到 3.5 时,迅速冷却,至 50℃左右时加入油酸,搅拌约 10 min 至均匀;

④通入冷水冷却,当温度降至 40℃时放料。

1.3 树脂性能指标

红褐色透明稀黏液,固体含量 56.5%,游离酚含量<2%,贮存期>30 日,溶水倍数 3.0。

2 装饰板的制备

2.1 制板材料

表层装饰纸:取自浙江某装饰板厂,已浸渍三聚氰胺树脂;原纸定量 100 g/m²,厚 0.15 mm,浸胶量 60%,残留挥发物含量 4%~6%。

底层牛皮纸:取自浙江某装饰板厂,定量 90 g/m²,厚 0.16 mm,

PF 树脂浸胶量为 50%,残留挥发物含量为 7%。
酚醛树脂:1)自制阻燃型 PF 树脂;2)取自某工厂普通浸渍 PF 树脂,固体含量为 50.0%。考虑阻燃剂在 PF 树脂中的溶解性及生产成本,阻燃剂最大添加量(纯阻燃剂/绝干树脂)为 9%。

2.2 制板工艺

根据底层纸浸渍 PF 树脂胶的不同,共压制了 5 种试板,分别记为:A 浸渍阻燃型 PF 树脂;B 浸渍普通 PF 树脂;C 浸渍加有 3%阻燃剂的普通 PF 树脂;D 浸渍加有 7%阻燃剂的普通 PF 树脂;E 浸渍加有 9%阻燃剂的普通 PF 树脂,每种板压制 3 块。

装饰板由 1 张表面装饰纸和 6 张底层纸构成,采用冷进、冷出工艺压制,压力为 7 MPa,温度 130℃,时间 30 min。

2.3 阻燃性能检测

考虑到该 HPL 的最终产品用于火车车厢内,故按照我国铁道行业标准 TB/T 2402—1993 铁道客车非金属材料的阻燃要求,采用 45°角燃烧法测试装饰板的阻燃性能,根据乙醇燃烧中与燃烧后的情况对比划分等级;燃烧中观察试样是否着火、生成火苗、发烟状态、火焰状态等;燃烧后观察试样是否残留火焰、余辉、炭化及变形状况等。具体指标数据见表 1。测试条件为:温度 15~30℃,相对湿度 60%~75%,空气不流通。

3 结果与分析

HPL 的性能检测结果见表 2。

表 1 阻燃分级
Tab. 1 Grade of fire resistance

区分	乙醇燃烧中				乙醇燃烧后			
	着火	火苗	发烟	火势	残火	余辉	炭化	变形
不燃	无	无	很少				100 mm 以下变色	100 mm 以下表面变形
极难燃	无	无	少				未达到试样上端	150 mm 以下变形
极难燃	有	有	少	局部	无	无	30 mm 以下	150 mm 以下变形
难燃	有	有	一般	不超过试样上端	无	无	达到试样上端	变形达边缘,局部穿孔

注 炭化、变形的尺寸按长度表示。异常发烟的材料可降一级。

表 2 板材的阻燃性能
Tab. 2 Fire resistance of HPL

试板编号	乙醇燃烧中				乙醇燃烧后				等级判定
	着火	火苗	发烟	火势	残火	余辉	炭化	变形	
A	有	有	一般	小	无	无	未达到试样上端	100 mm 以下表面变形	极难燃
B	有	有	多	较大	有	无	达到试样上端	150 mm 以下变形	难燃
C	有	小	多	很小	无	无	有	100 mm 以下表面变形	难燃
D	有	无	多	很小	无	无	有	100 mm 以下表面变形	极难燃
E	无	小	多	很小	无	无	无	100 mm 以下表面变形	极难燃

注 1 每种板的性能以 3 块试样的综合观测情况而定。
注 2 阻燃性能指标有 8 项,多项指标都是主观判定大小、多少、有无等情况,无具体数值;实际观测时,标准指标数据只作为阻燃等级判定的比较依据。

从表 2 可以看出,虽然采用普通 PF 树脂胶浸渍底层纸制得的装饰板 B 与板 C 同为难燃级,但板 B 燃烧的指标观测值明显劣于其他编号的装饰板,表明无论将有机磷化合物作为反应型阻燃剂,还是添加型阻燃剂法改性处理 PF 树脂胶,都能提高装饰板的阻燃性能。

板 C 与板 A 多项指标值相似,但板 C 由于发烟多而被判定为难燃级,说明阻燃剂用量相同时,有机磷化合物作为添加型阻燃剂的使用效果略差于其作为反应型阻燃剂的效果。

当有机磷化合物作为添加型阻燃剂加入到初期 PF 树脂缩合物中时,其作用原理既有反应型又有添加型。在浸渍过程中,部分阻燃剂分散到纸张中,在纸张受热燃烧时,这部分阻燃剂产生燃烧分解反应,吸收部分热量,同时释放出不可燃性气体,起到抑制燃烧的作用。而在热压过程中,PF 树脂分子还可能与有机磷化合物进一步发生缩合反应,在其分子链中引入阻燃成分,使得树脂的耐热性能提高^[4]。

从表 2 中还可可见,板 A、D、E 都为极难燃级。比较观测数据,其阻燃性能为:A<D<E。除火苗以外,板 E 的其他指标观测值都好于板 D,说明装饰板

的阻燃性能可随着阻燃剂用量的增加而提高。

对于产品的物理力学性能,由于厂家仅以热压后产品无开胶及外观质量为主要要求,故本试验未进行此方面的测试。

4 结论

- 1) 有机磷化合物作为阻燃剂添加到酚醛树脂胶中,能提高装饰板的阻燃性能。
- 2) 当有机磷化合物的加量为 3% 时,其作为添加型阻燃剂的效果略差于作为反应型阻燃剂的效果。
- 3) 作为添加型阻燃剂时,随着有机磷化合物用量的增加,装饰板的阻燃性能明显提高。当其用量大于 7% 时,装饰板达到极难燃级。

参考文献:

[1] 张勤丽. 人造板表面装饰[M]. 北京:中国林业出版社,1986.

[2] 李庆章. 人造板表面装饰[M]. 哈尔滨:东北林业大学出版社,1999.

[3] 王恺. 木材工业实用大全·人造板表面装饰卷[M]. 北京:中国林业出版社,2002.

[4] 陈祥宝. 高性能树脂基体[M]. 北京:化学工业出版社,1999.

(责任编辑 向琴)

(上接第 38 页)

(bbk.mdb)和资料库(mczlk.mdb)进行功能齐全的编辑操作。“标本借还管理”子模块具有 4 项功能菜单:借出登记、归还登记、查阅登记册、未归还名单。对借、归标本只需简单一次记录,其余自动生成。

3 结语

目前,计算机应用已普及到各个领域,但要把微机有效地用于标本管理方面,还必须有一个方便实用、性能优异、针对性强的软件系统。本系统虽以木材标本

管理为开发对象,但系统适当调整后(仅需将木材资料卡片上的内容换成相应科目的资料),即可用于树木学、植物、动物、昆虫等标本的管理。系统以菜单方式给出各种功能的操作命令供选用,使操作者能够无师自通,为工作带来方便。

参考文献:

[1] 邵卓平,费本华,卫广扬. 木材标本管理系统的研究[J]. 木材工业,1998,12(3):37-39.

(责任编辑 鲍加芬)

(上接第 40 页)

此工段黏度的在线监测系统是较难解决的问题,黏度是监测的关键数据,而实际探测的数据往往受前次因素的影响。为解决这一问题,设计选用了日本富士黏度计,并将其安装在反应釜外循环管路上,加强了胶液流动,以冲刷探头上残余胶液,同时设置冷却系统,消除高温对黏度计精度的影响。另外,在反应釜外循环管路上开设取样口,以配合人工检测。

2.4 循环冷却水系统

分别设集水池和冷却水池,使生产线冷却水循环使用。采用玻璃钢冷却塔对冷却后的回流水进行冷

却,冷却能力 $\Delta t=8^{\circ}\text{C}$ 。对寒冷地区,冬季最好停用冷却塔,可通过将冷却水泵房的采暖温度降至 5°C 左右,利用自然温差对循环水进行冷却。

参考文献:

[1] 霍淑贤,卓红花,何奇,等. 粉状落叶松单宁胶粘剂及其应用[J]. 林产工业,2002,29(4):37-39.

[2] 陈朝阳,刘光伦. 落叶松单宁胶生产线自控系统[J]. 甲醛与甲醇,2003(4):4-7.

(责任编辑 鲍加芬)