

讨论与建议

刨花板防腐技术现状与研究进展

高伟¹, 曹金珍²

(1. 西南林业大学材料工程学院, 云南昆明 650224; 2. 北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083)

摘要: 介绍刨花板防腐剂研究现状、防腐处理工艺、防腐剂与胶黏剂协同机理等, 同时指出目前人造板用防腐剂研究及其应用中存在的问题, 并提出改进建议。为我国人造板尤其是防腐刨花板生产提供参考。

关键词: 刨花板; 防腐剂; 防腐工艺

中图分类号: TS653; S782.23

文献标识码: B

文章编号: 1001-8654(2011)06-0021-04

Review of Preservation Technologies in Particleboard Production

GAO Wei¹, CAO Jin-zhen²

(1. The Faculty of Material Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, Yunnan, China;

2. The Faculty of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: The authors presented the current status of research and its application in the following areas: particleboard preservatives, particleboard preservative treatment and the compatibility between preservatives and wood adhesives. Analysis was also made on the major barriers for applying preservatives in wood-based panels during the manufacturing process and suggestions were discussed toward overcoming those barriers. It is expected that the results will provide references for the domestic wood-based panel industry.

Key words: particleboard; preservatives; preservation treatment

刨花板结构均匀、二次加工性能好, 广泛应用于家具、包装材料、室内外装修以及户外建筑等领域。2008—2010年, 全球刨花板产量从9 486万 m³ 增加到10 091万 m³, 增幅6.4%^[1]。近年国内刨花板产量也呈增长趋势, 2008年, 我国刨花板总产量1 142万 m³, 2009年增至1 431万 m³^[2-3]。刨花板产量的持续增加及其用途的多元化, 对其防腐性能提出了更高的要求。

国外人造板防腐研究始于20世纪50年代; 而我国直至1989年, 才有关于脲醛树脂防腐刨花板的研究报告发表。目前在该领域的科研投入相对匮乏, 市场上尚无人造板专用的防腐剂, 亦未发布防腐人造板和人造板用防腐剂专业的统计报告, 相关标准建设亦

未提上日程, 人造板防腐产品的生产和研究仍处于初级阶段。笔者从刨花板防腐剂研究进展, 防腐处理工艺和防腐机理等方面进行总结与分析, 以期防腐型刨花板的研究和生产提供参考。

1 刨花板防腐剂研究进展

实木防腐技术的快速发展, 为人造板防腐研究奠定了重要基础。人造板早期的防腐处理, 大多是将实木用防腐剂直接使用于刨花板防腐处理, 相关研究侧重于防腐剂的用量、应用效果等方面。

1.1 硼类化合物防腐剂

与铜、铬、砷等重金属类木材防腐剂相比, 硼酸、硼酸盐等硼类化合物较环保, 并具有广谱抗菌和高效杀毒性等优点, 是目前刨花板防腐剂研究涉及最多的一类。主要包括非金属硼类化合物、金属硼酸盐、硼类化合物与其他化合物的复配防腐剂。

1) 非金属硼类防腐剂

收稿日期: 2011-04-15; 修改日期: 2011-10-10

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(31100423); 西南林业大学科研启动基金(111121)。

作者简介: 高伟(1982—), 男, 西南林业大学材料工程学院讲师, 博士。

硼酸三甲酯在刨花板生产中使用较多,其在干燥空气中稳定,遇水则分解为甲醇和硼酸,硼酸具有防腐功能。等硼酸当量(Boric Acid Equivalent,BAE)为0.7%时,刨花板耐腐检测质量损失率即从未处理材的47.2%迅速降至0.9%^[4],可见,处理后的刨花板具有良好的耐腐性能,且处理工艺简单,易于实现工业化应用。除抗冲击强度外,处理材的静曲强度、弹性模量、内结合强度、吸水率、吸水厚度膨胀率以及胶合耐久性等性能,并未因防腐处理而降低^[5]。

另外一种非金属硼类防腐剂—五硼酸铵,可提高刨花板的抗白蚁性能,当添加量为1%时,抗白蚁质量损失率从16.2%降至3.9%,使其抗白蚁等级从AWPA(American Wood-Preservers' Association Standard)标准规定的5级(中度破坏)升至8级(难以破坏)^[6]。

2) 金属硼酸盐类防腐剂

采用硼酸三甲酯气相法处理刨花板,虽有诸多优势,亦存在药剂浸入难、抗流失性较差、设备投入高等不足。而金属硼酸盐类防腐剂,可一定程度上克服上述不足。因为药剂浸渍效果好,板材热压成型后,其抗流失性有显著增强;另设备投资相对较小;且部分金属离子的引入,提高了硼类化合物的防腐处理效果。该类防腐剂主要有硼酸锌、硼酸钙、四水合八硼酸氢二钠(DOT)等。

室温下,硼酸锌在水中的溶解度<0.28%(质量分数),遇水不易流失,固着在板材中发挥防腐作用。经添加绝干刨花质量1%的硼酸锌处理后,刨花板的抗白蚁质量损失率,从未处理时的40%~50%降至2%;另外,在板材中同时添加1%BAE的硼酸锌与7%的异氰酸酯时,耐腐效果与5%BAE相当^[7]。可见,在极低硼酸锌用量下,处理材即可获得较优的耐腐性能。

但同时也发现,当硼酸锌添加量在0.5%~3%时,杨木定向刨花板的力学性能随添加量的增加而下降^[8]。为了补偿硼酸锌引起板材的力学性能下降,通常引入聚乙二醇等含羟基、流动性强的有机化合物,该类化合物可增强热压过程中树脂大分子的运动能力,改善了固化环境,提高胶黏剂的固化程度,从而提高板材的胶合强度。

硼酸钙处理的刨花板具有良好的抗菌性。除硼酸锌和硼酸钙外,早在1989年就出现了添加DOT制备刨花板的专利^[8]。但在同一BAE时,由于室温下DOT在水中的溶解度远大于硼酸锌,所以其抗流

失性和所处理刨花板的抗白蚁性均比硼酸锌差,限制了其在防腐刨花板中的进一步应用。

3) 硼酸、硼酸盐复合防腐剂

为了增强硼类防腐剂的作用效果,硼酸/硼酸盐/其他化合物的复合防腐剂相继出现。如硼酸和DOT按1:1的质量比配置的复合防腐剂,用量为绝干刨花质量的2%时,板材的静曲强度和刚度可达到加拿大标准CSA 0437《加拿大木质定向刨花板标准》的要求,且还具有一定的防火功效;在此基础上,添加10%氢氧化铜后,制备的刨花板具有优良的耐腐、防霉、抗白蚁性能^[9]。但硼酸、DOT的抗流失性差,且一定程度上影响到刨花板的力学性能;另外,协同使用时并未出现优化效应,这些因素共同限制了复合防腐剂的推广应用。

1.2 油载型、水载型和有机溶剂型防腐剂

油载型防腐剂多在早期的刨花板防腐研究中使用,由于此类防腐剂对人畜毒性较大,以及对环境的不良影响,许多国家已禁止其使用。

在刨花板防腐研究中,涉及的水载型防腐剂主要有:加铬硫酸铜(CCA)、五氯苯酚、杂酚油、氨溶硼酸铜(ACA)、氯萘、三丁基氧化锡双(三丁基锡)氧化物(TBTO)、氟和铜的化合物、氰硫基甲硫基苯并噻唑(TCMTB);有机溶剂型防腐剂有:8-羟基喹啉铜(Cu8)和3-碘代丙炔基氨基甲酸丁脂(IPBC)等。

近年来出现的防水型防腐剂,使处理材同时具有耐腐性和理想的尺寸稳定性。用以IPBC、戊唑醇及丙环唑为主要成分的防水型防腐剂,处理杨木刨花板后,板材的尺寸稳定性与耐腐性提高,且对板材的弯曲强度无影响。

目前,在兼顾板材耐腐性和尺寸稳定性的同时,实现不降低板材的力学性能,是防水型防腐剂的研究方向;开发一剂双效或多效型防腐剂,将是未来防腐刨花板市场的主流产品。

2 刨花板的防腐处理工艺

依据刨花板生产流程,其防腐处理可分为原材料处理、生产过程中处理以及板材成品后处理。

2.1 原料处理

原料处理是指对刨花进行防腐预处理,利用废弃的防腐实木制备刨花板也可归入此法。用于原料处理的防腐剂,应具备:1)热稳定性,在热压过程中自身不分解流失,或有效成分不因加热而发生结构性或功能性改变;2)协同性,即防腐剂与胶黏剂协同使用

时,不对胶黏剂的流动、润湿、渗透,以及预压性、固化时间、胶合强度等产生严重影响。

原料处理工艺大多采用常压处理和压力处理法,主要使用传统水载型防腐剂。对于含铜、唑、硼酸盐的 Tanalith 3485,真空法是最有效的处理方法,且与扩散法、冷热槽法及部分成品后处理法相比,真空法处理后的刨花板,其物理力学性能较佳,防腐剂分布更均匀。

原料处理法因增加设备投入,刨花处理流程复杂,以及处理控制难度高等问题,很少用于实际生产。

2.2 成品后处理

成品后处理指对成型的刨花板材进行防腐处理。用于成品后处理的防腐剂的特点:① 溶解性、浸透性好,易于喷涂或刷涂;② 易于表面固着。

主要处理方法包括:扩散法、热冷槽法、真空法等常压处理法,在板材表面刷涂、喷洒液态防腐剂,以及用轻有机溶剂型防腐剂(light organic solvent preservatives, LOSP)对成品进行真空-加压处理。

采用气相硼处理法,处理成品刨花板时发现,即使硼酸固着量较低,板材抗白蚁性能依然较优,因而成为今后的研究重点。目前有待克服板材含水率对处理效果的限制;另外,开展在防腐处理的同时,赋予板材阻燃等其他附加功能的研究。

此外,利用有机酸酐处理原料或成品刨花板,也可使板材具有耐腐蚀性。有研究指出,桉木、云杉刨花经乙酸酐、丁二酸酐、马来酸酐及邻苯二甲酸酐分别处理 3 h 后,制备的刨花板的耐腐蚀性均有提升,其中乙酸酐和丁二酸酐处理材的质量损失率较小^[10]。

成品后处理可委托专业防腐厂家完成,设备成本较低,可根据实际使用要求确定处理等级,但处理过程会明显影响成品刨花板的力学性能,这是该方法最大最难解决的缺点。

2.3 生产过程中处理

生产过程中处理是指在刨花施胶阶段添加防腐剂,主要方法有 3 种:

- 1) 将防腐剂与石蜡乳液或胶黏剂混合后加入搅拌机;
- 2) 施胶前将防腐剂乳液或溶液喷洒于刨花;
- 3) 将粉末状防腐剂与刨花混合,加入搅拌机后再施胶。

对硼酸锌、硼酸钙、DOT 及五硼酸铵等金属或非金属硼酸盐类防腐剂,用于生产过程中处理法,均表现出良好的防腐效果。

生产过程中进行防腐处理具有诸多优点:

- 1) 防腐剂在高速旋转装置中可以均匀分散,也可在刨花板厚度方向上进行选择性分布,如仅施加于表层刨花;
- 2) 与原料处理和成品后处理工艺相比,省去了抽真空或加压处理工序,成本低廉;
- 3) 刨花板生产厂家可自主控制板材防腐处理等级,无需送入专业防腐厂进行处理;
- 4) 刨花板的防腐处理过程更易控制,处理工艺简单;
- 5) 后加工工序不会影响产品的耐腐蚀性能。

鉴于此,生产过程中处理是目前研究最多,且最具推广潜质的一种方法。近期急需解决的关键问题是,在刨花施胶阶段引入的防腐剂与胶黏剂的协同性问题。

3 防腐剂与胶黏剂的协同机理

明确防腐剂对刨花板生产中胶黏剂的各种影响,进而对防腐剂的添加进行控制或调整,是解决防腐人造板物理力学性能下降的根本途径。胶黏剂的固化机理及固化行为研究已较成熟,但引入防腐剂后的胶接体系固化反应过程的报道较少。目前已发表的研究报道主要集中在引入防腐剂后,胶黏剂动态热机械性能和固化动力学两方面。

3.1 动态热机械性能

针对工程木质复合材料生产中应用较多的苯酚-间苯二酚-甲醛树脂,随氨溶性季铵铜(ACQ)和铜唑类防腐剂(CuAz)添加量的增加,其相对刚性下降,扭转变形(TBA)对应的 $\tan\delta$ (损耗角正切)增大,但烷基铵化物(AAC)、ACQ 和 CuAz 均没有抑制胶黏剂的固化。

改用乙烯基水性高分子异氰酸酯树脂后,AAC、ACQ 和 CuAz 三种防腐剂,均可使氨基酯基在红外光谱中的吸收强度下降,从而使高分子间网状交联结构的形成减少,宏观表现为影响了树脂的固化程度,导致板材的力学性能降低^[11]。

3.2 固化动力学

胶黏剂中引入防腐剂后,其固化动力学研究主要考察胶接体系固化峰顶温度、固化时间、反应活化能、热焓、反应速率及反应级数等指标的变化。硼酸和 DOT 的加入,使线型酚醛树脂和甲阶酚醛树脂的流动性减弱,固化时间缩短。前者使板材力学性能明显下降,后者相对较佳。以 CCA、ACQ-C(C 型氨溶性

季铵铜)及铜唑防腐剂处理的南方黄松(SYP),可使OSB的表层和芯层酚醛树脂的固化温度升高,固化峰向高位偏移^[12]。

酚醛树脂的固化历程主要包括:较少的加成反应和大量的缩聚反应,硼酸锌的加入,明显分离了这两类反应,提高了加成反应速率,但由于对缩聚反应的影响,表现为在整体上延缓了固化时间^[13];五硼酸铵亦有类似的分离作用,但相对于硼酸锌,其作用极弱;当五硼酸铵的添加量<8.88%时,会引起酚醛树脂的二次固化;同时添加五硼酸铵与木材粉末,并未改变酚醛树脂的固化反应级数^[14-15]。

目前关于防腐剂与胶黏剂协同机理的研究仅限于描述反应历程,并基于固化动力学分析方法进行量化表达,尚无依此理论指导实际生产,并对生产工艺进行调整改进的研究报道。

4 存在问题与建议

人造板的户外应用是其未来发展的一个重要方向,市场对具有防腐和耐候功能人造板的需求将逐步加大。影响人造板在户外应用的主要问题:

1) 引入防腐剂后,胶黏剂的固化过程及固化效果均受到不同程度的影响,进而影响成品板材的物理力学性能;

2) 刨花板中防腐剂抗流失性虽然提高,但其与胶黏剂结合后,或多或少地会影响防腐剂防腐功能的发挥;

3) 目前研究较多的刨花板用防腐剂的功能还相对单一。

对此,提出如下建议:

1) 通过分析胶黏剂固化动力学和固化前后分子结构变化,研究固化反应历程与胶接体系分子结构变化之间的关系,进一步明确热压过程中防腐剂与胶黏剂的反应机理,寻找防腐剂影响胶黏剂固化的根源并提出对应的解决办法,制定相应的生产工艺;

2) 以硼/铜类化合物为基础,兼顾与胶黏剂的协同性,开发广谱抗菌且抗白蚁等虫害的复合型刨花板用防腐剂;

3) 引入或合成有效中间体(如聚乙二醇、聚乙烯醇等),在木材、胶黏剂和防腐剂之间,形成理想化学键,加强防腐剂在人造板中的固着性,在提高防腐剂抗流失性的同时,避免其被胶黏剂包覆固着,而导致板材耐腐蚀性降低;

4) 对已有人造板防腐剂进行功能优化,在保证

防腐性的同时,赋予其防水、阻燃、尺寸稳定等附加功效,达到一剂多效的目的。

参考文献:

- [1] 胡广斌.世界刨花板生产能力发展概况[J].林产工业,2011,38(3): 44-46.
- [2] 国家林业局,中国林业年鉴 2008[M].北京:中国林业出版社,2008.
- [3] 国家林业局,中国林业年鉴 2009[M].北京:中国林业出版社,2009.
- [4] Turner P, Murphy R J, Dickinson D J. Treatment of wood-based panel products with volatile borate [C]//Rotorua; In 21st Annual Meeting of International Research Group on Wood Preservation, 1990.
- [5] Hashim R, Murphy R J, Dickinson D J, et al. Vapour boron treatment of wood based panels; Mechanism for effect upon impact resistance[C]//Indonesia; In The 25th Annual Meeting of International Research Group on Wood Preservation, 1994.
- [6] Gao W, Cao J, Li J. Some physical, mechanical properties and termite resistance of ammonium pentaborate-treated strand board[J]. Wood Research, 2010, 55(3): 61-72.
- [7] Sean T, Brunette G, Côté F. Protection of oriented strandboard with borate[J]. Forestry Product Journal, 1999, 49(6): 47-51.
- [8] Knudson R M, Gnatowski M J. Chemically Treated Wood Particleboard[P]. USA; Patent No. 4879083, 1989.
- [9] Smart R, Wall W. Copper borate for the protection of engineered wood composites [C]//Norway; In 37th Annual Meeting of International Research Group on Wood Preservation, 2006.
- [10] Yildiz U C, Dizman E, Yildiz S, et al. The effects of chemical modification on the biological properties of alder and spruce particleboards [C]//Wyoming; In 38th Annual Meeting of International Research Group on Wood Preservation, 2007.
- [11] Junko M, Takato N. Effects of Wood Preservatives on Adhesive Properties II. Curing reaction of resorcinol-formaldehyde resin with Cu[J]. Journal of the Japan Wood Research Society, 2002, 48(3): 178-183.
- [12] Jiang H, Kamdem D P. Differential scanning calorimetry characterization of the cure of phenol-formaldehyde adhesive in the presence of copper-based preservative treated wood [J]. Wood Science and Technology, 2007, 41(8): 637-644.
- [13] Lei Y, Wu Q. Cure kinetics of aqueous phenol formaldehyde resins used for oriented strandboard manufacturing; effect of zinc borate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(6): 3886-3894.
- [14] Gao W, Cao J, Li J. Effect of ammonium pentaborate on the cure kinetics of aqueous phenol formaldehyde resin in the presence of wood[J]. Iranian Polymer Journal, 2010, 19(12): 959-968.
- [15] Gao W, Cao J, Li J. Effect of ammonium pentaborate on curing of aqueous phenol formaldehyde resin[J]. Iranian Polymer Journal, 2010, 19(4): 255-264.

(责任编辑 张一萍、姜征)