

竹材液化树脂发泡材料的降解性能和热老化性能评价

刘乐群, 王进, 张文福, 钱华, 王衍彬, 刘本同

(浙江省林业科学研究院, 浙江杭州 310023)

摘要: 将竹材液化树脂发泡材料分别置于土壤微生物侵蚀、干(湿)热老化、氙光辐照条件下一定时间,采用热重、红外及电镜扫描法,对比分析处理前后材料的性能变化。结果表明,该材料易于被微生物降解;经干热、湿热老化处理后,材料的质量降低,压缩强度反而提升;经氙光辐照处理后,其质量和压缩强度下降。在实际应用中,该材料经覆面处理后,可作为芯材,用作建筑外墙保温材料。

关键词: 竹材液化树脂; 发泡材料; 生物降解性; 热老化; 光降解

中图分类号: S795; TS653 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2012)06-0004-05

Durability Test of Foaming Material Made from Liquefied-Bamboo Resin

LIU Le-qun, WANG Jin, ZHANG Wen-fu, QIAN Hua, WANG Yan-bin, LIU Ben-tong

(Zhejiang Forestry Research Institute, Hangzhou 310023, Zhejiang, China)

Abstract: Foaming specimens made from liquefied-bamboo resin were exposed to soil, heat, and light conditions, respectively, to evaluate their durability. The material mass loss and compressive strength before and after those conditions were tested. Results showed that the foaming material was easily degraded through soil exposure. The heat treated specimens had higher compression strength. There were some losses of weight and compressive strength after the light exposure. It was proposed that after a surface treatment, this foaming material could be used as exterior wall thermal insulation material for exterior wall building.

Key words: bamboo liquefied resin; foaming material; biodegradability; thermal degradation; light degradation

利用竹材液化树脂制备的发泡材料,具有优良的力学、保温隔热、隔音降噪和阻燃性能^[1-6],在建筑墙体材料领域应用潜力巨大。材料的耐老化性能是室外用材重要的考察指标之一,故在竹材液化树脂发泡材料的工艺、力学性能等研究之后,笔者继续对该材料的生物降解、热老化、光降解等性能进行测试和评价,以期为准确定位其应用方向,提供技术依据。

收稿日期: 2012-09-27; 修改日期: 2012-10-13

基金项目: 浙江省重大科技专项农业项目(2008C12037); 国家林业行业专项(2012LY100)。

作者简介: 刘乐群(1962—),男,浙江省林业科学研究院高级工程师。

1 材料与方法

1.1 试验材料

竹材液化树脂发泡材料制备所用原料及试剂,均按前述研究确定的优化参数选取^[2-6],试样规格为600 mm×500 mm×55 mm。

1.2 仪器设备

100 L反应釜;三组份浇注式发泡机;注入式发泡模具;大型鼓风干燥箱;氙灯耐老化试验箱;微机控制人造板万能试验机;傅立叶变换红外光谱仪;扫描电子显微镜;同步热分析仪;电热鼓风干燥箱。

1.3 性能测试方法

1.3.1 生物降解性能

参考 ASTM D 5338-2011《Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions. Incorporating thermophilic temperatures》，采用实验室土埋方法进行测试。

将发泡材料试样切成厚度约 5 mm 的薄片共 18 片，在环境温度 $(23\pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $(65\pm 3)\%$ 的条件下进行平衡处理至少 24 h，准确称质量后，埋入土壤中约 10 cm 深处，在自然条件下降解。

每隔 10 d，从土壤中取出 3 片试样作为一组，用去离子水清洗后，在 50°C 电热鼓风干燥箱中干燥 24 h，再在常温常湿的条件下平衡处理至少 24 h，进行如下表征分析：

1) 质量损失率： $W = [(m_0 - m_s) / m_0] \times 100$ (1)

式中： W —质量损失率，%； m_0 、 m_s —试样初始质量、降解后的质量，g。

2) 热性能：参照文献^[7]，采用热重分析法 (Thermogravimetric analysis, TG) 在氮气氛下测试，以防止在空气条件下试样受热氧化而影响测试结果，升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，温度范围： $30\sim 700^\circ\text{C}$ 。

3) 红外光谱特征：降解产物的红外光谱用 KBr 片法测试。

4) 显微结构：取降解产物试样，对断面进行喷金处理后，用扫描电子显微镜测断面形态，加速电压为 20 kV。

1.3.2 热老化性能

将竹材液化树脂发泡材料加工成 $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 的试样，参照 GB/T 9640-2008《软质和硬质泡沫聚合材料 加速老化试验方法》，进行湿热老化和干热老化处理。

干热老化处理条件：温度 140°C ，处理时间分别为 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 d，包括对照组，总计 11 组。湿热老化处理条件：在 103°C 下，蒸汽加热 4 h。每组重复 3 次试验。

将干热老化与湿热老化处理后的试样烘干，再在环境温度 $(23\pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $(65\pm 3)\%$ 的条件下至少平衡 24 h，称质量，并参照 GB/T 8813-2008《硬质泡沫塑料 压缩性能的测定》，测试压缩强度。

1.3.3 光降解性能

参考 GB/T 16422.2-1999《塑料实验室光源暴露试验方法 第2部分：氙弧灯》进行试验。将竹材液化树脂发泡材料加工成 $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 规格试样，置于氙灯耐老化试验箱内，设定温度 $(65\pm 5)^\circ\text{C}$ 、湿度 $(65\pm 5)\%$ ，喷水周期 18 min/102 min；辐照度 $366\text{ W}/\text{m}^2$ ；处理时间分别为 0、2、4、6、8 h，1、2、3、5、8、10 d。

将光降解处理后的试样烘干，再在环境温度 $(23\pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $(65\pm 3)\%$ 的条件下平衡至少 24 h，然后称质量，参照 GB/T 8813-2008，测试其压缩强度。

每组重复 3 次试验，结果取平均值。

2 结果及分析

2.1 生物降解性

2.1.1 质量损失率

竹材液化树脂发泡材料试样埋于土壤中，经微生物作用不同的时间后，其质量损失情况如图 1 所示。

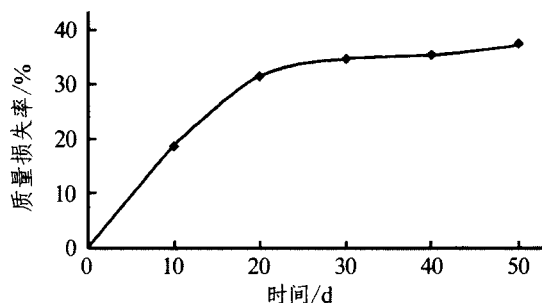


图1 竹材液化发泡材料经土壤掩埋试验后的质量损失率

Fig. 1 Mass loss of bamboo liquefied resin foam material by soil exposure

由图 1 可以看出，经土壤微生物作用后，试样在前 20 d 内的质量损失率较大，在后续一个月内的质量损失趋缓。经过 50 d 的处理后，试样的质量损失率达到 39%。

分析其原因：一方面，由于降雨导致雨水流过土壤层，冲击发泡材料试样，使其含有的一些水溶物流失，因此在试验前期(0~20 d)的质量损失较快；另一方面，竹材液化反应及树脂化反应中一些未参与反应的化学组分，在土壤微生物、雨水等作用下逐渐发生降解，随着时间的推移，反应速度减缓，故试样的质量损失亦变慢。

2.1.2 热性能

对土壤微生物作用的试样进行 TG 分析,结果列于表 1。随着土壤微生物作用时间的延长,试样的最大热分解速率及残留物质量均逐渐降低,700℃后不易分解的组分变少。这可能是由于微生物的作用,发泡材料的结构发生破坏,因此其耐热性能降低。

表 1 土壤微生物作用时间对竹材液化发泡材料热性能的影响
Tab.1 Effect of soil exposure on thermal performance for bamboo liquefied resin foam material

降解时间/d	最大热分解速率温度/℃	残留物质量百分比/%
0	340.5	45.40
10	340.0	43.41
20	339.9	42.04
30	337.5	40.60
40	337.4	40.28
50	337.1	40.08

2.1.3 红外光谱特征

图 2 为未处理对照试样(a)和经微生物降解 50 d 后试样(b)的红外光谱图。比较图 2a、2b 可发现,微生物降解试样在 2 300~2 400 cm⁻¹ 范围的 C=N 吸收峰,以及 1 701.19 cm⁻¹ 左右处的 C=O 吸收峰均减弱。由此推测:经土壤微生物作用后,发泡材料中的复杂大分子结构发生部分分解,从而导致 C=O、C=N 破坏。

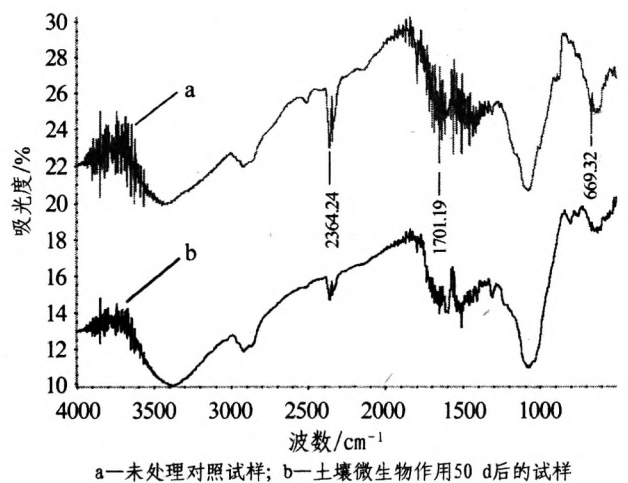


图 2 竹材液化发泡材料的红外光谱
Fig.2 Infrared spectrograms of bamboo liquefied resin foam material

2.1.4 显微结构

用扫描电子显微镜观察竹材液化发泡材料试样,其表面显微结构如图 3 所示。

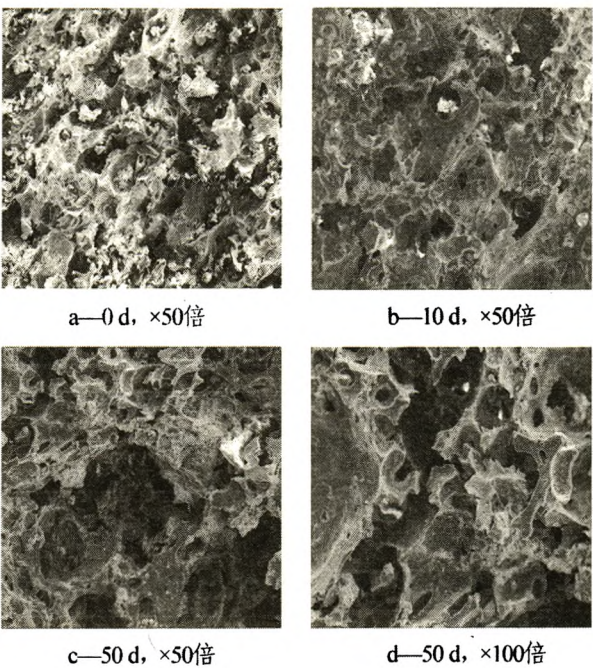


图 3 微生物降解竹材液化发泡材料的显微结构
Fig.3 Surface photos of bamboo liquid foam material by soil exposure

未处理试样(图 3a)的表面空隙较细小,树脂经发泡后分布较为均匀;由图 3b、3c 可知,随着土壤微生物降解时间的延长,试样的孔洞变大,分布松散且不均匀;从图 3d 可观察到,孔洞的表面有少量破碎。说明:微生物对竹材液化发泡材料的结构有一定程度地降解和破坏,与红外分析和 TG 分析结果一致。

2.2 热老化性能

2.2.1 处理方式的影响

试样的质量和压缩强度检测结果,列于表 2。

表 2 热老化处理试样的质量与压缩强度
Tab.2 Mass weight and compression strength of aged specimens exposed to heat

试样种类	质量/g	压缩强度/kPa
未处理对照试样	19.32	254.7
干热处理试样	18.06*	464.3*
湿热处理试样	15.86	332.5

*:干热处理试样性能为 1~10 d 处理试样测试结果的平均值。

1) 质量损失 表 2 结果表明,经干热和湿热两种老化处理,试样的质量均有一定损失,且以湿热处理引起的质量损失为大。其原因可能为竹材液化反应及树脂化反应中一些未参与反应的化学组分,随着湿热蒸汽作用溶出,导致材料的质量损失较大。

2) 压缩强度 经干热和湿热两种老化处理,材料的压缩强度均有所提高。其原因可能为竹材未完全液化组分、未充分参与发泡反应及后续熟化反应的组分,在热老化过程中相互作用,致使泡沫骨架进一步硬化,从而提高了材料的压缩强度。

干热老化处理试样的压缩强度,比湿热老化处理试样的增幅更大,这可能由于湿热老化处理引起材料质量损失过多,且湿热处理的温度较低、处理时间较短。竹材液化树脂发泡材料在干热、湿热等环境条件下,其压缩性能未降反升,有利于其作为建筑墙体工程材料应用。

2.2.2 处理时间的影响

竹材液化树脂发泡材料试样在1~10 d干热老化处理过程中,其质量和压缩强度的变化情况,如图4所示。

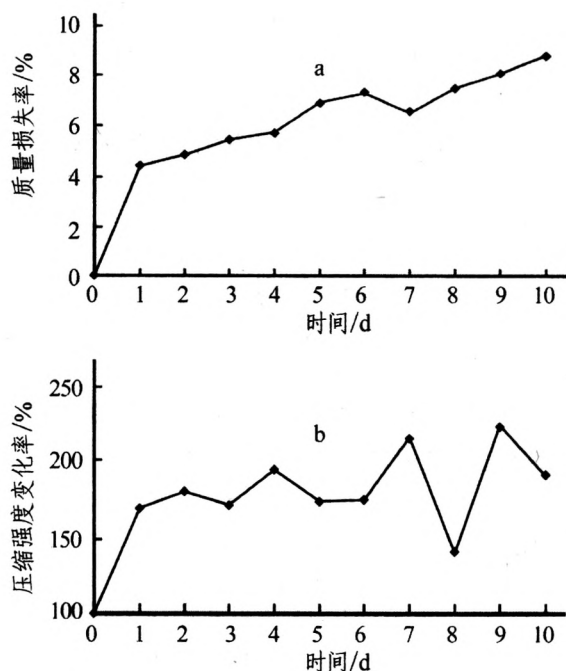


图4 干热老化处理时间对试样质量和压缩强度的影响

Fig. 4 Effect of heat exposure on specimen mass loss rate and compression strength

由图4a可知,最初一天内,试样质量损失很快;随着干热老化处理时间的延长,试样的质量损失呈增加的趋势。

图4b显示,处理后试样的压缩强度提升,但与干热老化处理时间之间没有表现出明显的规律。相关作用机理有待进一步研究。

2.3 光降解性能

竹材液化树脂发泡材料试样经过10 d的氙光照射,其质量和压缩强度的变化情况,如图5所示。

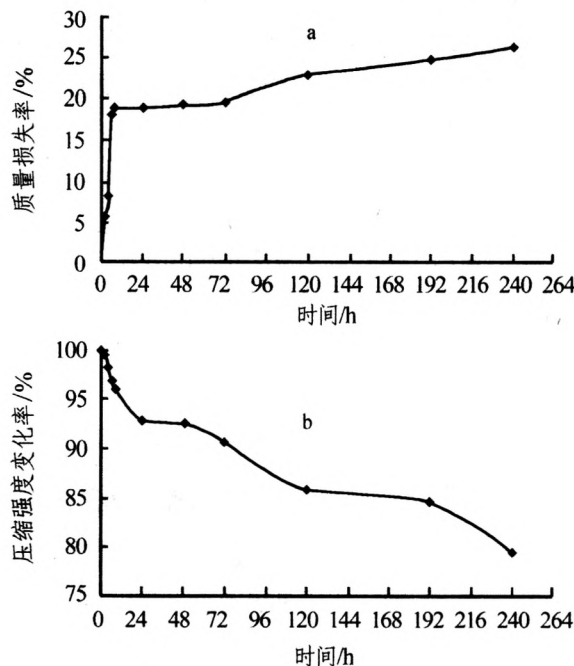


图5 光照时间对试样质量和压缩强度的影响

Fig. 5 Effect of lighting exposure on specimen mass loss rate and compression strength

图5显示,在氙灯持续照射及间隔喷淋作用下,试样在0~6 h内快速损失质量,随后的损失基本保持缓慢增加。推测原因可能为:在前期因喷淋作用,水分不断流过发泡材料,导致部分化学组分较快溶解,因此质量损失较快;后期由于发泡材料中易被水溶解的化学组分减少,故质量损失变慢。

试样的压缩强度随光照时间的变化规律,同其质量损失率相似。在0~8 h范围内,试样的压缩强度快速降低;经240 h光照作用后,试样的压缩强度降低至202.5 kPa,仅约为未处理对照试样的80%。

3 结论

1) 在本试验条件下,经土埋法微生物降解处理50 d,竹材液化发泡材料的质量损失率达39%,表明材料废弃后,在自然环境下较易分解。

2) 经热老化处理后,竹材液化发泡材料的质量降低,压缩强度反而提高。该特性有利于其作为建筑外墙保温工程材料使用。

3) 竹材液化树脂发泡材料的质量和压缩强度,均在氙光辐照前期降低较快,后期损失变缓。说明材料废弃后,在光照和水分的持续作用下可发生分解,不会对环境造成严重污染。建议在实际应用中,采用复合结构,即以发泡材料作为芯层材料,或采用前述文章介绍的工艺制造复合发泡材料^[5],以避免光照和水作用对材料性能的负面影响。

参考文献:

[1] 刘乐群,孙丰文,刘杨,等. 竹材液化制备墙体新材料的研究进展[J]. 木材工业,2012,26(1):15-19.

- [2] 刘乐群,刘杨,孙丰文,等. 竹材酚醇液化及其甲醛树脂的 FT-IR 分析[J]. 生物质化学工程,2011,45(6):31-34.
- [3] 刘杨,刘乐群,王宇红,等. 竹材加工剩余物液化及液化产物制备发泡树脂的工艺研究[J]. 木材工业,2012,26(2):10-13.
- [4] 刘乐群,汪洪根,孙丰文,等. 竹材液化树脂发泡材料发泡工艺的研究[J]. 木材工业,2012,26(3):11-14.
- [5] 刘乐群,王进,钱华,等. 竹材液化树脂发泡材料的性能测试与应用评价[J]. 木材工业,2012,26(4):5-8.
- [6] 刘乐群,钱华,王进,等. 竹材液化树脂发泡材料的性能与技术要求[J]. 木材工业,2012,26(5):9-13.
- [7] 赵婷婷,王建华,梁书恩,等. 淀粉填充硬质聚氨酯泡沫塑料的制备及生物降解性[J]. 塑料,2009(5):47-50.

(责任编辑 向琴)

浙江玉环家具出口额逾 2 亿美元

浙江台州出入境检验检疫局统计的数据显示,2012 年 1—8 月,浙江玉环地区木家具出口货值已达到 2.01 亿美元,同比增长 10.2%。

玉环是我国欧式古典家具的重要生产基地之一,其家具制造业起始于 20 世纪 80 年代中后期,现有家具企业 170 多家,其中主营生产出口家具的企业 50 余家。产品主要有卧室家具、客厅家具等,以线条简洁流畅、色泽典雅凝重、造型美观大方、制作精工考究等特点,在国内独树一帜,远销中东、东南亚、欧美、南美等地区。玉环家具出口实现持续增长的原因如下。

1) 家具企业注重开发新产品。在原有欧式古典家具的基础上,开发了新古典风格的家具,深受国外消费者喜爱。

2) 家具企业积极开发新兴市场,传统出口市场集中于中东地区,出口比例一度高达 60% 以上。2012 年以来,在原有出口市场的基础上,东欧、美国等新兴市场的增幅明显,分别为 60% 和 45%。

3) 检验检疫部门积极帮扶家具出口企业建立完善的质量管理体系,提高诚信意识,提升出口产品质量;同时,通过分级分类动态管理,简化通关手续,加快通关速度,减少企业成本。

河北家具出口增长

石家庄海关统计,2012 年 1—8 月,河北省出口家具及零件总额达 3.4 亿美元,比 2010 年同期增长 49.4%。其中:8 月出口家具 5 139 万美元,同比增长 63.2%,环比增长 29.5%。出口特点如下:

1) 一般贸易出口为主导,加工贸易亦显著增长。一般贸易方式出口 3.2 亿美元,增长 50%,占同期出口总值的 95%;加工贸易出口 1 360 万美元,增长 37.3%,占出口总值的 5%。

2) 民营企业占据出口主导。民营企业出口 2.7 亿美元,增长 59.3%,占出口总值的 80%;外商投资企业出口 5 934 万美元,增长 16%,占 18%。

3) 廊坊、唐山、石家庄为主要出口地。廊坊出口 2.4 亿美元,增长 60%,占同期出口总值的 71%;唐山出口 5 074 万美元,增长 29.3%,占 15%;石家庄出口 2 077 万美元,增长 69.1%,占 6%;承德出口 482.9 万美元,增长 13 倍。

4) 出口市场集中于欧美地区,新兴市场增长显著。对欧盟出口 1.2 亿美元,增长 33.6%,占 36%;其中对法国出口 2 113 万美元,增长 1.5 倍。对美国出口 5 902 万美元,增长 37%,占 18%。对东盟出口 1 693 万美元,增长 1.5 倍;对阿联酋出口 1 377 万美元,增长 1.1 倍。

摘编自天天家具网