

研究与开发

酚醛树脂/废弃中密度纤维板制备 复合材料的燃烧特征分析

卢俊, 袁纳新, 王明峰, 李世博, 孙万里, 王怡丹

(华南农业大学, 广东广州 510642)

摘要: 为合理利用废弃中密度纤维板(MDF), 将其与酚醛树脂混合压制复合材料, 并利用热重法和差示扫描量热法, 检测其燃烧特征曲线, 计算燃烧特征参数。结果表明, 酚醛树脂与废弃 MDF 木粉再生复合材料的阻燃性能比对照 MDF 明显提高。

关键词: 废弃中密度纤维板; 酚醛树脂; 复合材料; 阻燃性能; 热重法; 差示扫描量热法

中图分类号: S781.73; TS65 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2015)04-0014-04

Thermal Analysis on PF/ Waste Medium Density Fiberboard Composite by TG and DSC

LU Jun, YUAN Na-xin, WANG Ming-feng, LI Shi-bo, SUN Wan-li, WANG Yi-dan

(South China Agricultural University, Guangzhou 510642, Guangdong, China)

Abstract: In order to make use of waste medium density fiberboard (MDF), a new kind of composite was manufactured from waste MDF and phenol-formaldehyde resin (PF). Thermal analysis of the new composite was carried out by thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). The results showed that flame retardancy of the composite was significantly improved, compared with controls.

Key words: waste medium density fiberboard; phenol-formaldehyde resin; composite; flame retardancy; TG; DSC

人造板是家居装修和家具制作的主要材料, 其燃烧性能直接影响房屋建筑火灾的严重程度。因此对人造板的燃烧热解特性进行研究很有必要。

目前, 木质材料燃烧的热解特性研究, 主要使用的是热重法和差示扫描量热法(TG-DSC), 亦有大量的研究致力于建立各类材料的燃烧动力学模型^[1], 多为木质材料的热解理论研究, 侧重于燃烧能源利用方面, 而针对人造板作为火灾因素之一的燃烧热解研究

仍较少。

我国每年约有1 000万 m³的废弃人造板及其制品, 利用废弃人造板再生为高性能材料, 已成为木材加工行业的研究趋势之一^[2]。酚醛(PF)树脂具有优良的粘附性、耐热性、耐烧蚀性、阻燃性, 在塑料和其他复合材料领域广泛应用^[3-4]。

鉴于此, 笔者将PF树脂与废弃中密度纤维板(MDF)木粉复合, 开发了一种新的复合材料。前期试验结果表明, 这种复合材料的力学性能优良, 可作为承重型板材使用。为了评价该复合材料的阻燃性能, 笔者对其进行热重法和差示扫描量热法分析, 旨

收稿日期: 2014-08-20; 修改日期: 2015-06-04

基金项目: 广东省林业科技创新专项资金项目(2013KJ CX010-01)。

作者简介: 卢俊(1989—), 男, 华南农业大学硕士研究生。

责任作者: 袁纳新, 女, 华南农业大学副教授。

在为拓展此类复合材料的应用领域提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 木粉

以废弃家具中的 MDF 为原料,将 MDF 粉碎制成 80~100 目木粉,控制含水率为 12%。

2) PF 树脂

外购,固体含量 62%,pH 值 8,黏度 3 170 mPa·s。

1.2 试验装置

热压机;粉碎机;电热干燥箱;STA449C 型热重-差示扫描量热联用热分析仪等。

1.3 制板工艺

依据前期复合材料力学性能的检测结果,设定木粉与 PF 树脂质量比分别为 9:1、8:2、7:3,在混合机中搅拌 3 min 后,采用模具手工铺装,制备复合材料试板。以未添加 PF 树脂的废弃 MDF 板材为对照试样。

制板工艺:热压温度 160 °C,压力 3.5 MPa,时间 120 s。试板幅面 400 mm×400 mm,厚度 6 mm,密度 0.8 g/cm³。

1.4 性能检测

将试板粉碎至 100~120 目,并干燥至含水率为 5%,称取 8 mg 备用。在空气流速 30 mL/min、升温速度 10 °C/min 的条件下,进行复合材料试样 TG-DSC 分析。在同一试板的不同位置取样 2 次,取其平均值。

2 结果与分析

2.1 不同配比复合材料的 TG-DSC 曲线

图 1 为 3 种配比复合材料试样和对照试样的 TG、DSC 曲线和失重速率曲线 DTG,对 TG 曲线进行一阶微分得到 DTG。

从图 1 可知,3 种复合材料试样和对照 MDF 试样的 TG、DTG、DSC 曲线的变化趋势基本一致。PF 树脂的曲线变化较为平缓,说明其具有优异的耐高温性能,测试温度区间内 PF 树脂还未反应完毕,达到完全的玻璃炭化。因此,复合材料中添加 PF 树脂,可降低其质量损失率。

3 种复合材料和对照 MDF 试样在 30~120 °C 之

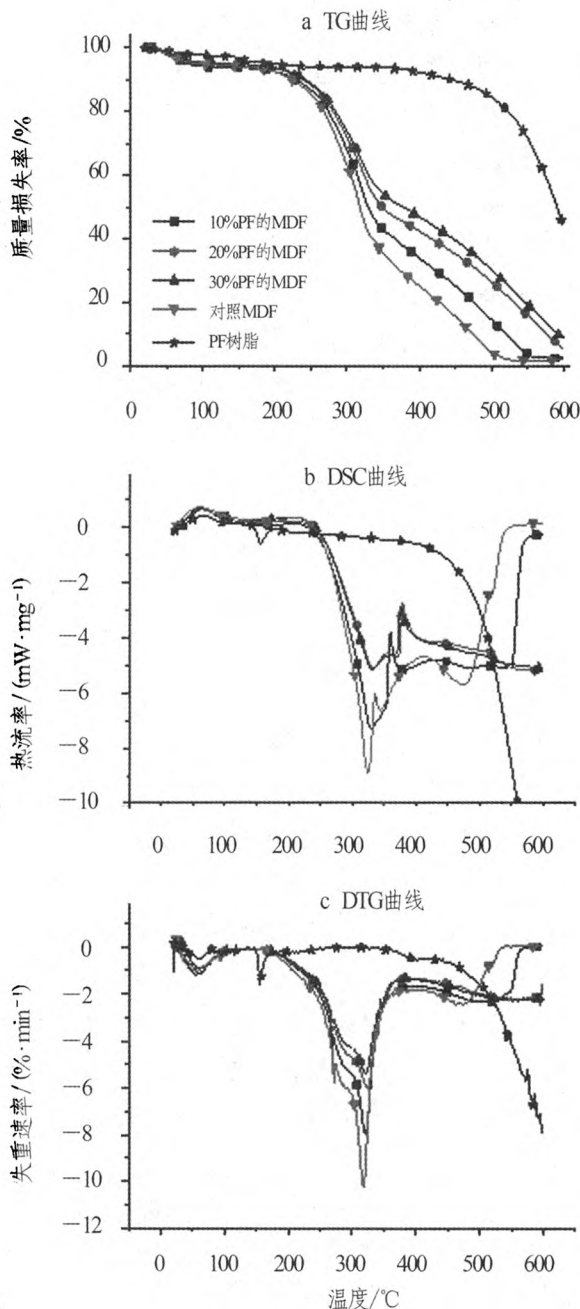


图 1 不同复合材料的 TG、DSC、DTG 曲线图

Fig. 1 Thermal curves of the composite and the control

间,因干燥失水造成试样质量有所减少;120~260 °C 为预炭化阶段,吸着水全部蒸发,木质素和半纤维素产生玻璃化转变,半纤维素少量降解,木材化学结构无明显变化;260~450 °C 为热分解阶段,纤维素、半纤维素和木质素发生激烈的热分解反应,木材质量迅速下降;420 °C 以上为木炭的煅烧阶段^[5-7]。

该复合材料的燃烧特性与常规普通 MDF 相似,根据 TG 曲线,复合材料燃烧和热解过程分为 3 个阶段:

- 1) 第一阶段,25~210 ℃,由于水分蒸发和部分半纤维素和 PF 树脂燃烧造成质量损失;
- 2) 第二阶段,210~400 ℃,主要是部分纤维素和半纤维素燃烧;
- 3) 第三阶段,400~600 ℃,主要是材料木炭化煅烧和 PF 树脂逐步形成结晶化产生质量损失,质量损失速率降低,逐渐完成玻璃炭化。

2.2 不同配比复合材料的燃烧特征参数

依据图 1 得到复合材料与对照材试样的总放热焓、分解起始温度、分解终止温度以及不同温度下的残余质量等参数,列于表 1。

表 1 显示,温度不变时,PF 树脂添加量增加,试样的残余质量率增大。这主要是因为 PF 树脂具有阻燃性,木质素与 PF 树脂结合形成的化合物,比单一 PF 树脂具有更高的热稳定性^[8]。

随着 PF 树脂添加量的增加,试样的分解起始温度(着火温度)下降,但差别不明显。主要原因是木粉与 PF 树脂复合材料在燃烧和热解过程中,木粉释放出 CO₂、水分和氨气,PF 树脂释放出水分、低分子量 PF 树脂、CO₂、甲烷、CO 等,进一步促进试样燃烧放热;热解过程中,MDF 和 PF 树脂的微观结构发生了改变^[9],导致着火点温度降低。

当 PF 树脂添加量≥20%时,试样的总放热焓为正数。这是由于 PF 树脂添加量达到了使复合材料形成晶体状材料的转变量,图 1 中 PF 树脂的 DSC 曲

线热流率突然增大,在 400 ℃以上发生缩聚反应,500 ℃以上发生脱甲烷化和脱氢反应,形成芳香多核结构,生成硬质玻璃炭。该过程中吸收大量热,使得复合材料的燃烧速率和温度降低,试样的阻燃性能提高。

依据图 1 可知,3 种复合材料与对照材的燃烧和热解过程由 3 个阶段组成,其各阶段的特征参数如表 2 所示。

从表 2 看出,第二热解阶段是试样的主要热解阶段,3 种复合材料最大失重速率 R_{max}均低于 MDF,其对应的 t_{max}亦升高,说明 PF 树脂具有一定的阻燃效果。木粉被 PF 树脂覆盖,受热释放 CO₂和 NH₄的时间延迟^[9],同时热释放速率减慢。

第二热解阶段,树脂与木粉之间、木粉之间、树脂之间的交联断裂,生成甲烷、H₂和 CO。PF 树脂添加量 10%时,复合材料的阻燃性改善不明显,释放的甲烷、H₂和 CO,促进材料燃烧,因此,与 PF 树脂添加量 20%和 30%相比,10%的 PF 树脂复合材料的第二和第三热解阶段的 t_{max}较低。

从第二阶段还可看出,PF 树脂添加量 30%时,R_{max}对应的 t_{max}低于 PF 树脂添加量 20%。这是因为复合材料受热,木材中大量的羟基与树脂的 C—O—Ar 或者 C—O—C 醚键反应^[9]。在热解过程中,300 ℃时醚键易断裂,生成 CO,有助于试样的燃烧,导致最大失重速率提前发生。

表 1 复合材料的 TG-DSC 检测结果

Tab. 1 TG-DSC test results of the composite

木粉与 PF 树脂质量比	总放热焓/ (J·g ⁻¹)	分解起始 温度/℃	分解终止 温度/℃	残余质量率/%				
				200℃	300℃	400℃	500℃	600℃
9:1	-8051	267.4	329.9	92.58	67.92	33.91	14.54	2.43
8:2	737	261.1	334.8	93.69	71.88	42.29	26.49	5.93
7:3	813	259.8	328.4	93.80	73.33	46.92	30.26	8.36
对照	-7591	266.8	327.9	92.48	62.95	25.15	4.28	1.87

表 2 复合材料试样各阶段的燃烧特征参数

Tab. 2 Combustion characteristic parameters of the composite

木粉与 PF 树脂 质量比	第一热解阶段			第二热解阶段			第三热解阶段		
	t _{initial} /	R _{max} /	t _{max} /	t _{initial} /	R _{max} /	t _{max} /	t _{initial} /	R _{max} /	t _{max} /
	℃	(%·min ⁻¹)	℃	℃	(%·min ⁻¹)	℃	℃	(%·min ⁻¹)	℃
9:1	25	1.21	55	209	7.95	322	434	2.33	504
8:2	25	0.96	55	207	5.98	326	380	2.22	557
7:3	25	0.93	58	209	5.42	322	375	2.28	561
10:0(对照)	25	1.07	53	212	10.27	318	408	2.43	474

注: t_{initial}初始热解温度; R_{max}最大失重速率; t_{max}最大失重速率时对应的温度。

第三热解阶段时,试样的燃烧趋于结束,PF 树脂向玻璃炭转变,玻璃炭具有耐高温、低密度、高耐酸碱性等性能,因此,该阶段复合材料的 $t_{\max}$ 远远高于 MDF 对照试样。

2.3 不同配比复合材料的综合燃烧性能指数

综合燃烧性能指数(S_N)可全面评价材料阻燃性能的优劣。综合燃烧性能指数越大,阻燃性越差^[10]。计算公式如下:

$$S_N=\frac{(dW/dt)_{\max}(dW/dt)_{\text{mean}}}{t_i^2t_h}$$

(1)

式中: $(dW/dt)_{\max}$ —最大失重速率, %/min; $(dW/dt)_{\text{mean}}$ —着火点至燃尽温度间的平均失重速率, %/min; t_i —着火点温度, °C; t_h —燃烧结束点温度, °C。

结合图 1 的检测结果,试样的着火温度(t_i)、最大质量损失速率温度($t_{\max}$)、燃尽温度(t_h)、燃烧时间(τ),及综合燃烧性能指数 S_N 等,列于表 3。

表 3 复合材料的综合燃烧特性指数
Tab. 3 Comprehensive combustion characteristic index of the composite

特征参数	木粉与树脂质量比			对照 MDF
	9 : 1	8 : 2	7 : 3	
着火点	$t_i/^\circ\text{C}$	267.4	261.1	259.8
	$(dW/dt)_i/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	-3.39	-2.48	-2.22
挥发份析出峰	$t_{\max}/^\circ\text{C}$	322	326	322
	$(dW/dt)_{\max}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	-7.94	-5.97	-5.42
燃烧结束点	$t_h/^\circ\text{C}$	561	600 以上	600 以上
	$(dW/dt)_b/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	-0.26	-2.08	-2.21
总体特征	$S_N \times 10^{-7}$	5.58	3.59	3.18
	$(dW/dt)_{\text{mean}}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	-2.82	-2.46	-2.38
	τ/min	28.7	35.0	35.2

因选择的试验温度范围为 25~600 °C,因此,计算时燃烧结束点设为 600 °C。

从表 3 中的数据可知,PF 树脂添加量增加,复合材料的燃烧失重速率的绝对值降低,试样的 t_h 和 τ 逐渐增大。反映了对照 MDF 试样的阻燃性能最差,而复合材料的阻燃性能可随着 PF 树脂添加量的增加而改善。

3 结论

1) 试样的 TG、DSC、DTG 曲线表明,复合材料的热解燃烧分为 3 个阶段,试样的失重主要发生在第二阶段 210~400 °C;PF 树脂占比越大,燃烧结束后复合材料的残余质量越大,综合燃烧性能指数越低,阻燃性能越优。

2) 今后有待对复合材料板材阻燃性能达标时较经济的 PF 树脂添加量范围及其成本分析等,进行深入研究。

参考文献:

[1] 文丽华,王树荣,施海云,等. 木材热解特性和动力学研究[J]. 消防科学与技术,2004,23(1):2-5.

[2] 韩淑伟. 废弃 MDF 纤维再生制造复合人造板工艺研究[D]. 河北:河北农业大学,2010.

[3] 张英杰,李晓峰,安燕,等. 聚酰亚胺改性酚醛泡沫[J]. 高分子学报,2013,8(8):1072-1079.

[4] Yu S, Jeng B. Pultrusion shaping method of fiber-reinforced phenolic resin-producing composite material with high strength, flame resistant, low smoke, low chemical smog [P], 2005.

[5] Rothon R N , Hornsby P R. Flame retardant effects of magnesium hydroxide[J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 54 (2): 383-385.

[6] 罗文圣. 木质材料的燃烧过程及其阻燃处理[J]. 建筑人造板, 1994 (2):13-18.

[7] 张浩宇,宋国林,唐国翌,等. 环保型阻燃组合木材料的制备与性能[J]. 中国粉体技术,2014(1):17-21.

[8] M V Alonso, M Oliet, J C Domínguez, et al. Rodríguez, Thermal degradation of lignin - phenol - formaldehyde and phenol - formaldehyde resol resins - Structural changes, thermal stability, and kinetics [J]. Therm Ana Calorim, 2011, 105: 349-356.

[9] J Li, S Li. Pyrolysis of medium density fiberboard impregnated with phenol-formaldehyde resin[J/OL], 2006.

[10] 聂其红,孙绍增,李争起,等. 褐煤混煤燃烧特性的热重分析法研究[J]. 燃烧科学与技术,2001,7(1):72-76.

(责任编辑 张一萍)