

研究与开发

无机阻燃剂对脲醛树脂固化反应的影响

牛二彦, 张丽芳, 张龙飞, 梁善庆, 陈志林

(中国林科院木材工业研究所; 国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091)

摘要: 采用差示扫描量热法, 研究4种常见无机阻燃剂对脲醛树脂(UF)胶固化反应的影响。结果表明: 硼酸锌(ZB)大大延长凝胶时间; 三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)、磷酸硫酸盐(PSS)和三聚氰胺磷酸盐(MP)均降低了UF胶的pH值, 缩短了凝胶时间, 使UF胶的固化起始温度和固化程度降低, 制成的中纤板内结合强度(IB)均有不同程度的降低, 但仍满足GB/T 11718-2009《中密度纤维板》的要求。

关键词: 无机阻燃剂; 脲醛树脂; 固化; 差示扫描量热法

中图分类号: S782.39; TS653

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2015)05-0005-05

Influence of Inorganic Fire Retardants on Curing of Urea Formaldehyde Resin

NIU Er-yan, ZHANG Li-fang, ZHANG Long-fei, LIANG Shan-qing, CHEN Zhi-lin

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry;

Key Lab of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China)

Abstract: Four inorganic fire retardants, melamine cyanurate (MCA), melamine phosphate (MP), zinc borate (ZB) and phosphate sulfate salt (PSS), were selected to investigate the effects of inorganic fire retardants on curing reaction of urea formaldehyde (UF) resin by differential scanning calorimetry (DSC). We found that resin gel time was extended by adding ZB. However, pH resin value decreased by adding MCA, PSS and MP resulting in shortened gel time and lower resin curing start temperature. Medium density fiberboards (MDF) were manufactured with UF resin using the above-mentioned fire retardants. We found that the fire retardant treated MDF samples had lower internal bond strength (IB) than control MDF samples.

Key words: inorganic fire retardants; urea-formaldehyde resin; curing; differential scanning calorimetry

随着我国建筑业的发展, 对广泛应用于建筑、家具、室内装饰装修等领域的人造板的阻燃性能提出了更高的要求。现有工艺大多采用导入阻燃剂的方法,

提高人造板的阻燃性能, 但阻燃剂会影响胶黏剂的固化, 进而影响板材的物理力学性能^[1-3]。为解决人造板力学性能和阻燃性能的矛盾, 探究阻燃剂对胶黏剂固化的影响十分重要。

无机阻燃剂来源广泛、价格低廉、阻燃效果优良。有研究表明: 磷系磷酸硫酸盐阻燃剂(PSS)可用于胶合板阻燃处理, 通过低温催化成炭达到阻燃目的; 氮系阻燃剂三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)在高温时脱水成

收稿日期: 2015-01-06; 修改日期: 2015-07-22

基金项目: 引进国际先进林业科学技术计划(948计划)项目“阻燃发泡水泥纤维材料制造关键技术引进”(2015-4-45)。

作者简介: 牛二彦(1989—), 女, 中国林科院木材工业研究所硕士研究生。

责任作者: 陈志林, 男, 中国林科院木材工业研究所研究员。

炭,燃烧时放出氮气,可提高纤维板的阻燃性能^[4];三聚氰胺磷酸盐(MP)同时含有磷和氮两种阻燃元素,使刨花板具有良好的阻燃效果^[5];硼系阻燃剂硼酸锌(ZB)因具有优异的抑烟效果,常与其他阻燃剂复配,用于人造板的阻燃处理。4种阻燃剂均可以用于不同板种的处理,PSS为液体药剂,更适用于胶合板。

鉴于此,本研究选择这4种人造板常用阻燃剂,探究其对脲醛(UF)胶固化反应的影响,以期阻燃剂的优选、高效复配及人造板阻燃处理工艺参数设定,提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 脲醛树脂(UF) 粉状,外购。配制成固体含量58%的胶黏剂,黏度1 250 mPa·s,pH值6.4。

2) 阻燃剂

磷酸硫酸盐阻燃剂(PSS):淡黄色液体,pH值5.01,固体含量20%,外购;

三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)、三聚氰胺磷酸盐(MP)、硼酸锌(ZB):白色晶体,外购。配制成固体含量25%的悬浊液,测定其pH值,分别为6.45、2.94、7.88。

3) 固化剂 氯化铵(NH₄Cl),分析纯,用蒸馏水配制成质量分数25%的溶液,添加量为UF树脂质量的1%。

4) 杨木纤维 外购,长度1~5 mm,直径100~800 μm,含水率12%~14%。

1.2 试验仪器

差热扫描量热仪;pH计等。

1.3 试验方法

1.3.1 阻燃剂添加量

参照实际生产中的药剂添加方法:MCA、MP、ZB以固体粉末形式添加,PSS以液体形式添加;参照已有研究^[6],4种阻燃剂分别以12.5%,25.0%,50.0%(阻燃剂质量与UF树脂固体含量之比)加入UF胶中,以未添加阻燃剂的UF胶作为对照。

本试验中,在设定的工艺参数下,ZB未形成放热峰,为进一步探究ZB对UF胶的影响,在保持ZB加入量12.5%不变的条件下,增加固化剂NH₄Cl添加量,分别为2%、4%、10%。

1.3.2 MDF压制工艺

4种阻燃剂均按UF胶固体含量的50%添加,依据实际生产工艺设定制板工艺参数:施胶量18%,热压温度180℃,压力2 MPa,时间2 min。试板幅面300 mm×300 mm,厚度约6 mm,密度约0.8 g/cm³。

1.4 性能检测

1) pH值和凝胶时间

按照GB/T 14074-2006《木材胶粘剂及其树脂检验方法》,测定阻燃剂添加前、后UF胶的pH值和凝胶时间。

2) 固化速率和固化程度

差热扫描量热法(DSC)快速表征树脂固化反应过程^[7]。设定温度范围40~120℃、升温速率10℃/min。固化起始温度采用后推法,即放热峰基线与峰前半部斜率的交点求得;固化反应速率用放热峰高度表示;通过对曲线的放热峰进行积分,来表征固化程度^[6]。

3) MDF的内结合强度(IB)

按照GB/T 17657-2013《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》进行检测,按照GB/T 11718-2009《中密度纤维板》进行评定。

2 结果与分析

2.1 pH值与凝胶时间

4种阻燃剂对UF胶的pH值和凝胶时间的影响,见表1。

表1 添加4种阻燃剂的UF胶的pH值和凝胶时间

Tab. 1 Effect of fire retardant usage on pH value and gel time of UF resin

阻燃剂种类	添加量/%	UF树脂	
		pH值	凝胶时间/s
对照样	0	6.40	76
MCA	12.5	6.32	74
	25.0	6.24	73
	50.0	5.80	75
PSS	12.5	5.25	60
	25.0	5.21	58
	50.0	5.09	55
MP	12.5	4.50	45
	25.0	4.40	43
	50.0	4.00	41
ZB	12.5	6.58	-
	25.0	6.60	-
	50.0	6.62	-

由表 1 数据可见,除 ZB 外,添加其他 3 种阻燃剂后,均使 UF 胶的 pH 值降低。其中添加 PSS 和 MP 后,UF 胶凝胶时间随着胶液 pH 值的降低而缩短;MCA 悬浊液本身的 pH 值与 UF 胶相近,故对胶液 pH 值影响较小。但随着 MCA 添加量的增大,胶的黏度增大,树脂运动的位阻增大,缩聚反应变慢,凝胶时间反而略有增加。

ZB 悬浊液呈弱碱性,加入 UF 胶后使其 pH 值升高,UF 胶的凝胶时间大大延长(>12 min)。

从结果来看,MCA 对 UF 胶的 pH 值和凝胶时间影响最小,PSS 次之,ZB 最大。

2.2 固化速率和固化程度

对 4 种阻燃剂进行差热分析可知,其在 40~120℃ 范围内无明显放热(吸热)峰,因此,可不计阻燃剂自身的热效应。图 1 为添加阻燃剂后 UF 胶固化反应的 DSC 曲线。

由图 1 可知,加入 4 种阻燃剂的 UF 胶,放热峰变化趋势相似,均由尖锐变为宽平,表示阻燃剂降低了 UF 胶的固化程度^[8]。

对图 1 中的 DSC 曲线的放热峰进行积分,评价 UF 胶的固化程度,以对照样的完全固化为基准,计算并评价各阻燃剂对 UF 胶固化程度的影响,结果列于表 2。

表 2 阻燃剂添加前后 UF 胶的固化起始温度和固化程度
Tab. 2 Effect of fire retardant usage on curing performance of UF resin

阻燃剂种类	加入量/%	固化起始温度/℃	峰顶温度/℃	放热峰面积/(J·g ⁻¹)	最终固化程度/%
对照样	0	82.74	92.95	8.44	100
MCA	12.5	81.56	87.83	5.40	64.02
	25.0	81.10	87.20	4.27	50.61
	50.0	80.20	85.49	2.48	29.41
PSS	12.5	73.97	81.48	3.23	38.25
	25.0	73.00	80.10	2.23	26.44
	50.0	72.50	80.45	1.86	22.02
MP	12.5	63.62	78.22	5.26	62.29
	25.0	63.47	77.56	3.16	37.40
	50.0	59.40	75.07	0.70	8.29

由表 2 中的数据可知,阻燃剂改变了 UF 胶固化反应的温度范围。同一阻燃剂,不同添加量时,在 UF 胶固化初期差异很小,随着温度的升高,差异逐渐变大。

这是因为阻燃剂虽促进了 UF 胶分子的初步交联,却抑制其进一步交联,且抑制作用随着温度的升高

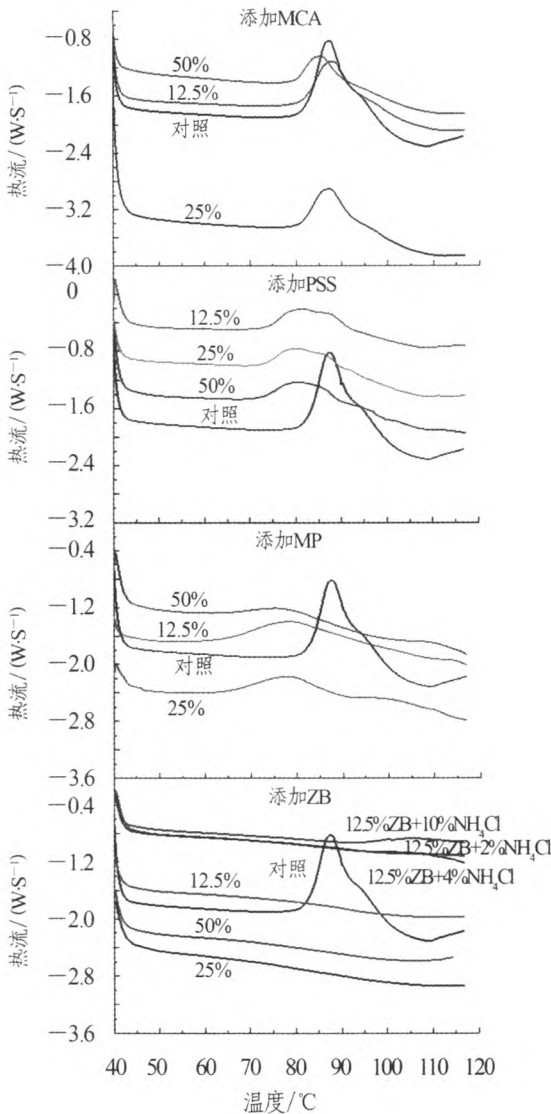


图 1 添加阻燃剂后 UF 胶的固化反应 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curves of UF resin with different fire retardant usage

进一步增大;随着添加量的增加,阻燃剂对 UF 胶固化程度的影响逐渐变大。

1) MCA

MCA 降低了 UF 胶固化反应的起始温度和峰顶温度,且随添加量增加,二者均呈逐渐降低的趋势。这是因为 MCA 降低了 UF 胶的 pH 值,导致固化反应更容易发生。峰顶温度与固化速率密切相关,峰顶温度越低,达到最大固化速率的时间越短,可见 MCA 加速了 UF 胶的固化^[9]。

大量 MCA 的加入,可严重影响 UF 胶的固化程度。分析原因,MCA 不仅影响 UF 胶的 pH 值,并使 UF 胶的黏度增大,UF 胶分子的流动性降低,从而使

分子间的交联和缩聚反应减少。部分 UF 胶分子分布在阻燃剂分子表面或被阻燃剂包裹,使得发生固化反应的 UF 胶分子减少,减少了亚甲基或醚键的形成,从而影响 UF 胶的固化程度。

2) PSS

PSS 使 UF 胶的 DSC 曲线单峰变为两个小的放热峰,这是因为 PSS 为液体阻燃剂,在形成第一个放热峰后,随着检测温度的上升,包裹 UF 胶分子的 PSS 减少,使发生固化反应的 UF 胶分子增多,形成第二个放热峰。

PSS 使 UF 胶的固化起始温度和峰顶温度降低约 10 ℃,这是因为 PSS 影响 UF 胶的 pH 值。与 MCA 相比,PSS 可使 UF 胶的 pH 值更低;另外,液体阻燃剂可使 UF 胶分子的流动性和分子间的距离增加,不利于发生交联反应;且液体阻燃剂可包裹 UF 胶分子,使可发生反应的分子减少。故相同添加量时,PSS 对 UF 胶固化程度的影响远大于 MCA。

3) MP

MP 大大降低了 UF 胶的固化起始温度,但是严重影响 UF 胶的固化程度。这是因为 MP 悬浊液本身的 pH 值仅为 2.94,且随着温度升高,pH 值进一步降低。虽然 MP 可促进 UF 胶的固化,但由于酸性太强,使接触到 MP 的 UF 胶立即发生固化,从而使整体的固化程度降低^[10]。

4) ZB

不同 ZB 加入量的 UF 胶,其 DSC 曲线均未出现放热峰,与已有研究结果有所不同^[11]。可能是 UF 胶自身的差别,及固化剂添加量不同等原因造成。

ZB 悬浊液 pH 值为 7.88,偏碱性,对 UF 胶的固化有抑制作用。

当 ZB 添加量为 12.5% 时,随着 NH₄Cl 添加量增大,DSC 曲线在 100~110 ℃ 附近出现放热峰,这是因为 NH₄Cl 与甲醛反应生成盐酸,降低了胶液的 pH 值,使 UF 胶发生缩合反应。NH₄Cl 添加量为 10% 时,UF 胶的固化程度仅为对照样的 9.21%,这是因为 ZB 中的硼酸根离子与羟甲基相互作用^[1,11],导致固化程度较低。

2.3 MDF 的内结合强度

按照设定的工艺参数,采用 4 种阻燃剂分别压制阻燃 MDF 的 IB 检测结果,列于表 3。

表 3 添加阻燃剂前后 MDF 的 IB
Tab. 3 Effect of fire retardants on internal bond strength of MDF samples

阻燃剂类型	IB/ MPa
MCA	0.96
PSS	0.73
MP	0.84
ZB	0.75
对对照样	1.22
GB/T 11718-2009 限值	≥0.6

表 3 表明,添加阻燃剂后,MDF 板材的 IB 虽然较对对照样有所降低,但仍满足 GB/T 11718-2009《中密度纤维板》的要求。

阻燃剂 PSS 对 MDF 的 IB 影响最大,可能是因为 PSS 为液体阻燃剂,与纤维和胶黏剂混合更均匀,在热压过程中更快速地影响 UF 胶的固化。

其他 3 种阻燃剂为粉末状,在较短热压时间内,尚未充分与 UF 胶反应,故影响作用较弱。此外,粉末状阻燃剂的加入,使 UF 胶的黏度增大,对纤维的可润湿性减小;阻燃剂通过改变胶黏剂的 pH 值,增加树脂分子的位阻、包裹作用,影响 UF 胶的固化,使之不能形成良好的三维网状交联结构,从而使板材的 IB 降低。

3 结论

1) 阻燃剂的加入改变了 UF 胶的 pH 值,其中 MCA、PSS、MP 使其降低,缩短了 UF 胶的凝胶时间;ZB 本身为碱性,使 UF 胶的凝胶时间延长。

2) 阻燃剂 MCA、PSS、MP 使得 UF 胶的固化起始温度和峰顶温度降低,导致固化反应在低温下进行,影响最终固化程度。相同添加量时,以 MCA 对 UF 胶固化反应的影响最小。

3) 4 种阻燃剂均使 MDF 的 IB 有不同程度的降低,但是仍可满足 GB/T 11718-2009 要求。

4) MCA、MP、PSS 阻燃剂可使 UF 胶的起始固化温度降低,生产中可适当降低板材的热压时间和热压温度;而添加 ZB 时,需适当增加固化剂用量或提高热压温度,也可以通过将酸性和碱性阻燃剂复配,降低其对 UF 胶固化反应的影响。

5) 在本试验中,MCA 为较优的阻燃剂,今后将进一步深入研究板材的阻燃性能与力学性能同时达标时,较经济的 MCA 的添加量。

参考文献:

- [1] N Ayilimis. Effect of fire retardants on internal bond strength and bond durability of structural fiberboard [J]. Building and Environment, 2007, 42:1200-1206.
- [2] S L LeVan, J E Winandy. Effects of fire retardant treatments on wood strength: a review[J]. Wood and Fiber Science, 1990, 22 (1):113-131.
- [3] D B Fan, J M Chang, J Z Li, et al. Cure properties and adhesive per-formances of cure-accelerated phenol-urea-formaldehyde resins[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2011, 69(2):213-220.
- [4] 迟卫东. 木质材料阻燃技术[D]. 山东大学, 2011.
- [5] 付晓丁, 陈志林. 三聚氰胺磷酸盐阻燃剂的合成及其对木材的阻燃研究[J]. 中国阻燃, 2011, (3):5-7.
- [6] 殷苏州, 汪宏华, 胡德彪. 三种磷酸盐类阻燃剂对脲醛树脂固化过程的影响[J]. 南京林业大学学报, 1997, 21(3):6-11.
- [7] P Mladjan, D M Milanka, B S Jaroslava, et al. The influence of wood extracts on the curing kinetics of urea-formaldehyde adhesive studied by iso-conversional method [J]. Pro Ligno, 2013, 9 (4):153-163.
- [8] Z Gao, X M Wang, H Wan, et al. DSC characterisation of urea-formaldehyde (UF) resin curing [J]. Pigment and Resin Technology, 2009, 38(1):3-9.
- [9] X Cheng, D James, S Y Zhang, et al. Differential scanning calorimetry characterization of urea-formaldehyde resin curing behavior as affected by less desirable wood material and catalyst content[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98(5): 2027-2032.
- [10] 顾继友. 胶黏剂与涂料[M]. 北京: 中国林业出版社, 1999: 69-70.
- [11] J Jiang, Y Yang, C Li, et al. Effect of three boron flame retardants on thermal curing behavior of urea formaldehyde resin [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011, 105 (1):223-228.

(责任编辑 张一萍)

本刊资讯

《木材工业》再次入编《中文核心期刊要目总览》

由北京大学依据文献计量学的原理和方法, 经对相关文献的检索、统计和分析, 以及学科专家评审, 《木材工业》杂志再次入编《中文核心期刊要目总览》2014 年版(第七版), 分属于“轻工业、手工业、生活服务业类”。

核心期刊的评选, 是运用科学方法, 对各种刊物在一定时期内所刊载论文的学术水平和学术影响力进行综合的评价, 采用定量评价和定性评审相结合的方法。其中定量评价指标体系, 采用了被引量、被摘量、被引量、他引量、被摘率、影响因子、他引影响因子、被重要检索系统收录、基金论文比、Web 下载量、论文被引指数、互引指数等 12 个评价指标。

第七版《总览》由北京地区十几所高校图书馆、中国科学院文献情报中心、中国社会科学院图书馆、中国人民大学书报资料中心、中国学术期刊(光盘版)电子杂志社、中国科学技术信息研究所、北京万方数据股份有限公司、国家图书馆等相关单位的百余名专家

和期刊工作者参加评价, 选作评价指标统计源的数据库及文摘类刊物达 50 余种, 文献统计数量共计 65 亿余篇次, 涉及期刊 14 728 种, 从中评选出核心期刊 1 983 种, 收录的核心期刊分属于 74 个学科, 并对核心期刊逐一进行了录著, 包括: 题名、并列题名、主办单位、创刊时间、出版周期、学科分类号、ISSN 号、CN 号、邮发代号、编辑部地址、邮政编码、电话、网址、电子邮箱、内容简介等。

另外, 由武汉大学中国科学评价研究中心 (Research Center for Chinese Science Evaluation, RCCSE)、武汉大学图书馆、中国科教评价网共同出版的第 4 版《RCCSE 中国学术期刊评价研究报告——权威、核心学术期刊排行榜》亦于近期完成。

在 6 201 种中文学术期刊中, 共产生了 1 888 种核心区期刊。其中, 核心期刊(A)有 936 种, 占总数的 15.09%, 《木材工业》被评为“RCCSE 中国核心学术期刊(A)”。

在线投稿、投放广告请登录: mcgy.criwi.org.cn
欢迎订阅 2016 年《木材工业》杂志, 邮发代号 2-311