

研究与开发

质量填充系数对竹材液化树脂 发泡材料性能的影响

方晶, 张文福, 刘乐群, 王洪艳

(浙江省林业科学研究院, 浙江杭州 310023)

摘要: 以苯酚和聚乙二醇-400为液化剂合成竹材液化树脂,并加入表面活性剂、固化剂、发泡剂、交联剂等,制备竹材液化树脂发泡材料,分析质量填充系数对发泡材料性能的影响。结果表明:质量填充系数从1.73增至2.73,发泡材料的压缩强度增强,热稳定性能良好,阻燃性能略有下降。当质量填充系数为2.27时,发泡材料的压缩强度为0.15 MPa,临界氧指数为31%,可满足外墙泡沫保温材料的性能要求。

关键词: 发泡材料; 竹材液化树脂; 质量填充系数; 压缩强度; 热稳定性能; 阻燃性能

中图分类号: S795; TS653 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2015)03-0010-04

Influences of Mass Filling Coefficient on Properties of Foaming Materials Made from Liquefied Bamboo Resin

FANG Jing, ZHANG Wen-fu, LIU Le-qun, WANG Hong-yan

(Zhejiang Forestry Academy, Hangzhou 310023, Zhejiang, China)

Abstract: Liquefied bamboo resin was synthesized with phenol and polyethylene glycol (PEG-400) as a liquefying reagent. Foaming materials were made from the liquefied bamboo resin by adding a surface active agent, curing agent, foaming agent and isocyanate. Effects of mass filling coefficient (MFC) on the structure and properties of the foaming materials were evaluated. The results showed that with increased MFC, compressive strength of the material increased with more uniform cell structure and decreased flame retardancy. However, MFC had little effect on thermal stability of the material. The compressive strength of the foaming material reached 0.15 MPa with a critical oxygen index of 31% when MFC was 2.27, which met the requirement for thermal insulation for exterior wall materials.

Key words: foaming material; liquefied bamboo resin; mass filling coefficient (MFC); compressive strength; thermal stability; flame retardancy

收稿日期: 2015-01-19; 修改日期: 2015-03-30

基金项目: 国家林业科技项目“竹材液化发泡工程材料通用技术要求”(2012LY100); 浙江省林业省院合作项目“冷链运输用竹材轻质保温材料关键技术研究”(2013SY18); 浙江省科技计划项目“相变储能竹基发泡复合材料制备与应用技术研究”(2014C32043); 浙江省科技计划项目“环境友好型现代设施农业专用基质材料的创制及示范”(2014F50019)。

作者简介: 方晶(1984—), 女, 浙江省林业科学研究院助理研究员, 博士。

责任作者: 刘乐群, 男, 浙江省林业科学研究院高级工程师。

我国竹类资源丰富,竹产品制造业发展迅速,各种加工剩余物数量亦快速增加,目前主要用作燃料,利用价值低,且污染环境。为了高效利用竹材加工剩余物资源,有学者进行了竹材液化技术的研究,利用竹材液化产物制造生物质胶黏剂^[1]、发泡材料^[2-9]、纤维材料^[10]等。这些材料具有较好的生物可降解性,

可替代石油制品,发展前景广阔。

近年来,笔者基于生物质材料液化、树脂化和液化产物制备发泡材料等技术,开展了竹材液化树脂发泡材料的系列基础研究^[2-7]和通用技术条件标准研究^[11],成功制备出具有优良的力学性能、保温隔热、隔音降噪和阻燃性能的发泡材料,并初步开展了利用该发泡材料生产复合轻质高强墙体材料、保温材料和包装缓冲材料等方面的应用研究。

竹材液化树脂发泡材料在不同场合作为受力体应用时,对其力学性能指标的要求有所差异。发泡材料的密度是影响其力学性能的主要因素,通过调整材料密度,可以实现其力学性能和生产成本在一定范围内的可控性^[12]。在前期研究中,笔者已探究发泡剂的配方、填料类型、固化剂用量等发泡工艺参数,对发泡材料的孔隙结构、均匀性及密度的影响;本研究将通过改变质量填充系数(即采用维持原料的自由发泡密度,改变模具内加料量),以控制泡沫制品的密度,分析不同质量填充系数对竹材液化树脂发泡材料的结构与性能的影响,为利用竹材液化发泡材料制备复合轻质高强墙体材料提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要原料

竹粉:外购,粒度大于 20 目,含水率 8%~12%。

试剂:苯酚、聚乙二醇-400、盐酸、氢氧化钠、甲醛、吐温-80、乳化剂 OP-10、对甲苯磺酸、磷酸、正戊烷,均为分析纯。多亚甲基多苯基异氰酸酯(PM-200),工业级。均外购。

1.2 仪器设备

力学试验机、电子扫描显微镜、智能氧指数测定仪、综合热分析仪、推台锯、鼓风干燥箱等。

1.3 试验方法

1.3.1 竹材液化树脂的制备

将苯酚、聚乙二醇-400、盐酸和竹粉按质量比 1.00:1.00:1.01:1.50 混合,在 130℃反应 60 min;反应结束后,待温度降至 60℃以下,分阶段依次加入 40% NaOH 溶液和甲醛(两者与竹粉的质量比为 1.30:2.40:1.00),然后再次升温至 90℃,反应 60 min,即制得竹材液化树脂,固体含量约为 73.5%,pH 值在 11.0~11.5。

1.3.2 竹材液化树脂发泡材料的制备

把竹材液化树脂、表面活性剂、固化剂、发泡剂计量混合为 A 组分;称量交联剂为 B 组分。各组分分配比列于表 1。

表 1 竹材液化树脂发泡材料设计配方

Tab. 1 Synthesis ratio of foaming materials made from liquefied bamboo resins

组分	原料	功能	质量份数
A	竹材液化树脂	主剂	100
	吐温-80	表面活性剂	5
	OP 乳化剂	表面活性剂	5
	磷酸	固化剂	5
	对甲苯磺酸	固化剂	20
	正戊烷	发泡剂	5
B	PM-200	交联剂	50

注:质量份数以 100 份竹材液化树脂的质量相对计量。

1) 自由发泡:A、B 组分混合高速搅拌 10~15 s,倒入烧杯进行自由发泡,放入干燥箱内,升温至 80℃保温 30 min,继续升温至 130℃,固化 60 min;然后自然降温,取出制品放置在(20±2)℃、相对湿度(65±5)%的环境中 48 h,再去除表皮制作试件,所得发泡材料的自由密度为 0.055 g/cm³。

2) 模具发泡:A、B 组分混合高速搅拌 10~15 s,倒入模具(规格为 30 cm×20 cm×6.5 cm,体积 3 900 cm³)中放入鼓风干燥箱内,升温至 80℃合模,保温 30 min;继续升温至 130℃,固化 60 min;然后自然降温,取出制品再将其放置在温度(20±2)℃、相对湿度(65±5)%的环境中,陈放 48 h 后去除表皮,制作试件。

通过改变原料用量控制质量填充系数,制得不同密度的试样。本试验设计竹材液化树脂发泡材料的密度为 0.095、0.105、0.110、0.125、0.130 和 0.150,对应的质量填充系数分别为 1.73、1.91、2.00、2.27、2.36 和 2.73。

1.4 结构观察与性能测试

1) 电镜观察发泡材料的微观结构;

2) 按 GB/T 6343-1995《泡沫塑料和橡胶表观(体积)密度的测定》,测试发泡材料的表观密度,重复 5 次;

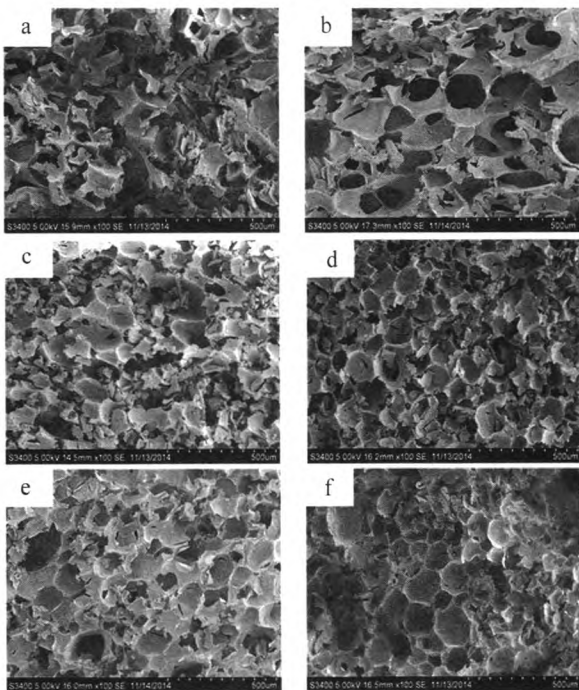
3) 按 GB/T 8813-2008《硬质泡沫塑料压缩性能的测定》,测试发泡材料的静态压缩性能。压缩速度为 5 mm/min,重复 3 次;

- 4) 采用综合热分析仪测试发泡材料的热稳定性能。升温速率 20 ℃/min,升温区间 30~900 ℃,N₂气氛,流速 40 mL/min,重复 2 次;
- 5) 参照 GB/T 2406. 2-2009《塑料用氧指数法测定燃烧行为 第 2 部分:室温试验》,测试发泡材料的极限氧指数,重复 3 次。

2 结果与讨论

2.1 发泡材料的微观结构

图 1 所示为不同质量填充系数的发泡材料的泡孔结构。



质量填充系数: a-1.73; b-1.91; c-2.00; d-2.27; e-2.36; f-2.73。

图 1 不同质量填充系数的竹材液化树脂发泡材料泡孔结构
Fig. 1 Cell structure of foaming materials made from liquefied bamboo resins

从图 1 可看出,发泡材料的泡孔结构由高聚物固体孔壁和泡孔内气体组成,固体孔壁构成多面体结构。随着质量填充系数的提高,发泡材料的泡孔壁逐渐增厚,球形闭孔结构的泡孔数量逐渐增多。

当质量填充系数为 1.73 时,由于泡孔壁强度较低,致使泡孔结构存在较多的塌陷和孔洞;当质量填充系数为 1.91 和 2.00 时,泡孔多为通透性的开孔结构;当质量填充系数增至 2.27 以上时,发泡材料的泡孔壁相对较厚,闭孔泡孔大小差异逐渐缩小。

2.2 发泡材料的压缩性能

图 2 为不同质量填充系数发泡材料压缩性能的测试结果。

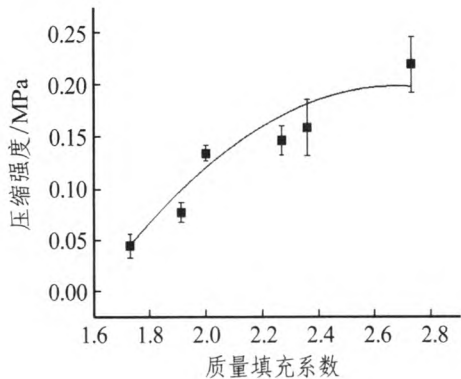


图 2 不同质量填充系数的竹材液化树脂发泡材料压缩性能
Fig. 2 Mass filling coefficient with compressive strength of foaming materials

从图 2 可以看出,随着质量填充系数的增加,竹材液化树脂发泡材料的压缩性能随之增强。这是因为竹材液化树脂发泡材料的整体密度增大,泡孔壁逐渐增厚,承受载荷的基体部分增加,从而提高了发泡材料的压缩性能^[13]。

当质量填充系数为 2.27 时,发泡材料的压缩强度为 0.15 MPa,已可满足 GB 50404-2007《硬泡聚氨酯保温防水工程技术规范》中屋面和外墙用硬泡聚氨酯保温板材压缩要求。

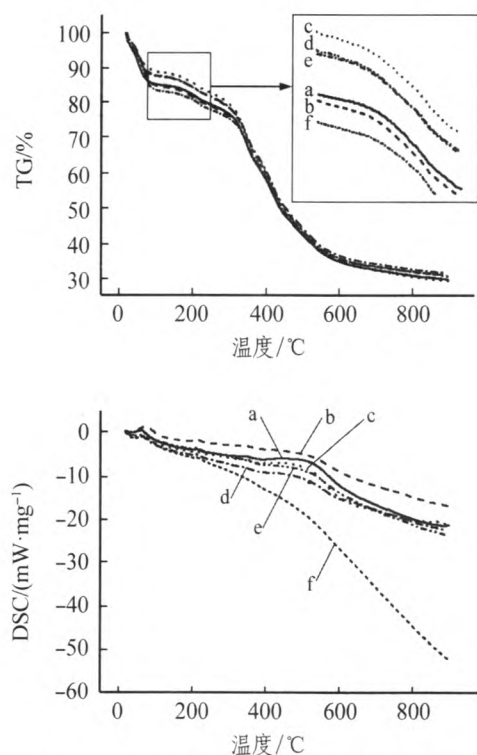
2.3 发泡材料的热稳定性能

图 3 为不同质量填充系数时,竹材液化树脂发泡材料的 TG 和 DSC 曲线。

图 3 结果表明,发泡材料的 TG 曲线均呈现四个不同阶段的热失重过程。

第一失重阶段是在 30~200 ℃。DSC 曲线显示,不同质量填充系数的发泡材料在 70~80 ℃存在一个吸热峰,说明发泡材料中一些小分子物质逸出,如发泡剂正戊烷、表面活性剂吐温-80、游离的苯酚、甲醛和水等^[14]。此外,泡沫中的气体在受热情况下膨胀,冲破泡孔壁逸出,泡沫失重率在 15%左右。

第二失重阶段是在 200~320 ℃,材料的质量损失为 10%左右。DSC 曲线显示,不同质量填充系数的发泡材料在 210~220 ℃存在一个吸热峰;微分 TG 曲线也显示,在此温度范围内发泡材料的失重速率最大。



质量填充系数: a-1.73; b-1.91; c-2.00; d-2.27; e-2.36; f-2.73。

图 3 不同质量填充系数的发泡材料热稳定性能

Fig. 3 Mass filling coefficient with thermal stability of foaming materials

这是由于竹材液化发泡材料基于酚醛发泡体系, 加入了交联剂多亚甲基多苯基异氰酸酯 (PM-200), 生成了硬质链段氨基甲酸酯链段, 而常规聚氨酯泡沫中的硬质链段氨基甲酸酯的分解温度为 $250\sim 320\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[15], 因此这个阶段主要是竹材液化树脂发泡材料中氨基甲酸酯的链段的分解失重。

第三失重阶段是在 $320\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。DSC 曲线存在两个热分解峰: 第一热解峰位于 $350\sim 360\text{ }^{\circ}\text{C}$, 与异氰酸酯的分解峰吻合^[14], 主要是未反应的异氰酸酯的分解; 第二热解峰位于 $560\sim 570\text{ }^{\circ}\text{C}$, 主要是竹材液化树脂发泡材料中, 基于酚醛发泡体系中类酚醛发泡体的分解。

第四个失重阶段为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的碳化过程, 泡沫体结构在高温下继续受到破坏, 残留物为灰分和碳, 到 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 失重基本稳定, 泡沫的残留量均在 30% 以上, 说明竹材液化树脂发泡材料具有很好的热稳定性。同时也发现, 质量填充系数对竹材液化树脂发泡材料的热稳定性能影响不大。

2.4 发泡材料的临界氧指数

临界氧指数是表征材料阻燃性能的一个重要指标。易燃材料的临界氧指数 $< 22\%$, 临界氧指数在 $22\%\sim 27\%$ 范围内的属于可燃材料, 临界氧指数 $> 27\%$ 的属于难燃材料^[16]。

图 4 为不同质量填充系数竹材液化树脂发泡材料的临界氧指数的测试结果。

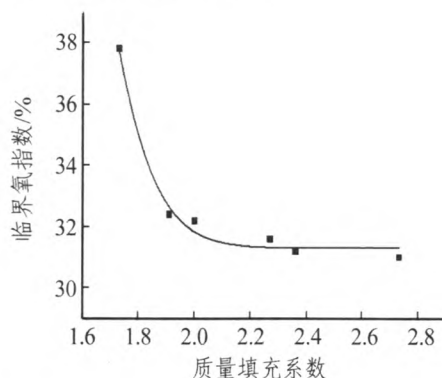


图 4 不同质量填充系数的发泡材料临界氧指数

Fig. 4 Mass filling coefficient with oxygen index of foaming materials

随着质量填充系数的增加, 发泡材料的临界氧指数呈下降趋势。但当质量填充系数大于 2.00 时, 发泡材料的临界氧指数变化趋于平缓 (31% 左右), 仍属于难燃材料。这是因为发泡材料含有许多苯酚环, 在燃烧时, 表面可缩合形成高聚物炭层, 成炭率高, 火焰接触部分结炭, 有效地保护了泡沫体内部结构^[5]。

而当质量填充系数较低时, 发泡材料中所含固体质量低, 发生燃烧时放出的热量较少, 即维持继续燃烧的热量也较少, 所以其临界氧指数较高^[17]。

3 结论

1) 随着质量填充系数的增加, 竹材液化树脂发泡材料的泡孔结构更加均匀, 压缩强度提高。

2) 质量填充系数对竹材液化树脂发泡材料的热稳定性影响不大。

3) 随着质量填充系数的增加, 竹材液化树脂发泡材料的临界氧指数略有下降, 但仍大于 27%, 属于难燃材料。

4) 当质量填充系数为 2.27 时, 竹材液化树脂发泡材料的压缩强度和阻燃性能可满足保温材料的基本要求。

(下转第 38 页)

由图 3 还可知,原材料成本的影响相对更明显,即在满足纤维质量的前提下,增加树皮含量引起的原材料成本降幅,大于热磨耗电成本的增幅。

综合考虑热磨机能耗和纤维质量,包装基材和地板基材树皮含量分别为 16% 和 14% 时,热磨机能耗和纤维质量均满足设定条件,此时热磨机电能成本与原材料成本之和最低。

3 结论

1) 原材料中树皮的含量对热磨机能耗具有显著影响,二者呈正比例线性规律。

2) 随着原材料中树皮的含量增加,纤维筛分值得呈现先升后降的趋势。对于包装基材和地板基材生产,其拐点分别出现在树皮与杨木之比为 0.25 和 0.22 时,符合线性规律。

3) 相对热磨机电耗成本,原材料成本的影响更显著。综合考虑成本,生产包装基材和地板基材时,树皮含量为 16% 和 14% 时,热磨机电能成本和原材料成本之和最低,且纤维质量较理想。

4) 影响热磨机能耗和纤维质量的因素较多,将在此研究基础上,进一步深入研究纤维制备能耗模型,为探索有效的节能降耗方法提供理论依据。

参考文献:

- [1] 周强,武兰义,于中华,等. 原料与中密度纤维板性能关系的研究与探讨[J]. 辽宁林业科技,2006(6):46-48.
- [2] 刘一星,赵广杰. 木质资源材料学[M]. 北京:中国林业出版社,2004:195-208.
- [3] 李坚. 木材科学[M]. 北京:高等教育出版社,2002:173-177.
- [4] 杨振寅,李昆,廖声熙,等. 不同类型构树皮的纤维形态、化学组成与制浆性能研究[J]. 南京林业大学学报(自然科学版),2007(6):65-68.
- [5] 方普新. 关于提高热磨机纤维形态的探讨[J]. 中国人造板,2013(7):22-25.
- [6] 李得茂. 热磨工段在中纤板生产中应如何节能[J]. 林产工业,2007(4):21-22.
- [7] 蒋维祖,张燊. 树皮对纤维板生产的影响[J]. 林业科技,1985(5):42-43.
- [8] 周强,武兰义,于中华,等. 原料与中密度纤维板性能关系的研究与探讨[J]. 辽宁林业科技,2006(6):46-48.
- [9] Beatriz Rivela, Ma Teresa Moreira, Gumersindo Feijoo. Life cycle inventory of medium density fiberboard[J]. The International Journal of Life Cycle Assessment, 2007, 12(3):143-150.
- [10] Jingge Li, Shusheng Pang, Eric W Scharpf. Modelling of thermal energy demand in MDF production[J]. Forest products Journal, 2007(9):97-104.
- [11] 葛冰,花军,贾娜,等. 纤维板纤维制备单元能耗分析[J]. 科技导报,2013(18):49-52.

(责任编辑 向 琴)

(上接第 13 页)

参考文献:

- [1] 孙丰文,李小科. 竹材苯酚液化及胶黏剂制备工艺[J]. 林产化学与工业,2007,12(6):65-70.
- [2] 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.
- [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及应用评价[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] 刘乐群,王进,张文福,等. 竹材液化树脂发泡材料的降解性能和热老化性能评价[J]. 木材工业,2012,26(6):4-8.
- [8] 卢婷婷,房桂干,王戈,等. 竹材废料液化及其产物在聚氨酯材料中的应用研究[J]. 黑龙江造纸,2013(4):6-9.
- [9] 刘晓欢. 毛竹苯酚液化物/多聚甲醛树脂的合成及其泡沫体的制

备研究[D]. 浙江农林大学,2011.

- [10] 张建辉. 竹材液化物碳纤维的制备、结构与性能表征[D]. 北京林业大学,2010.
- [11] LY/T 2484-2015, 竹材液化发泡工程材料通用技术条件[S].
- [12] 戈进杰,钟伟,石磊,等. 生物降解性聚氨酯保温隔热材料的合成及性质研究[J]. 复旦学报(自然科学版),1999,38(4):418-427.
- [13] 赵春玉. 梯度密度聚氨酯泡沫塑料的制备及性能研究[D]. 北京化工大学,2004.
- [14] 肖卫华,李振宁,牛文娟,等. 玉米秸微波液化合成可生物降解聚氨酯泡沫研究[J]. 农业机械学报,2013,44(3):124-128.
- [15] Rivera-Armenta J L, Henze T H, Mendoza-Martinez A M. New polyurethane foams modified with cellulose derivatives [J]. European Polymer Journal, 2004, 40(12):2803-2812.
- [16] GB 50222-1995, 建筑内部装修设计防火规范[S].
- [17] 余明高,孟牒,路长,等. 聚氨酯泡沫材料密度对阴燃及向明火转化过程的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版),2012,43(2):1864-1870.

(责任编辑 向 琴)