

粉状酚醛树脂木质复合材料的耐腐蚀性能

卢俊¹, 王玉¹, 袁纳新¹, 王怡丹¹, 孙万里¹, 冯皓²

(1. 华南农业大学材料与能源学院, 广东广州 510642; 2. 华南农业大学林学与风景园林院, 广东广州 510642)

摘要: 粉状酚醛树脂与废弃木质材料碎料共混, 热压制备酚醛树脂木质复合材料, 通过实验室试验法和野外埋地试验法, 测试其耐腐防霉防蓝变性能及野外埋地后的力学性能。结果表明, 酚醛树脂与木粉的质量配比为 2:8 时, 复合材料具有强耐腐及防霉防蓝变性能, 野外埋地后的力学性能仍达到 GB/T 11718-2009 中室外状态下使用的中密度纤维板产品的指标要求。

关键词: 粉状酚醛树脂; 废弃材料; 耐腐; 防霉; 力学性能

中图分类号: TB37; TS653

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654 (2016) 05-0017-03

Decay Resistance of Composite Made from Powdery Phenol-formaldehyde Resin and Waste Wood Powders

LU Jun¹, WANG Yu¹, YUAN Na-xin¹, WANG Yi-dan¹, SUN Wang-li¹, FENG Hao²

(1. College of Materials and Energy, South China Agricultural University (SCAU), Guangzhou 510642, Guangdong, China;

2. College of forestry and landscape architecture, SCAU, Guangzhou 510642, Guangdong, China)

Abstract: Powdery phenol-formaldehyde (P-PF) and waste wood powders were mixed and then hot-pressed into PF/Wood composites. Decay resistance and anti-mold as well as anti-blue stain tests were carried out in both laboratory and the field. The results showed that when the ratio of P-PF powders to wood powders ratio was 2:8, the sample showed the best mechanical properties and decay resistance.

Key words: powdery phenol-formaldehyde; waste wood; decay resistance; decay resistance; mechanical property

目前, 人造板及木材的防腐防霉主要采用添加硼酸锌、铜铬砷等助剂或涂饰涂料的方法^[1-5], 这些处理材料在废弃时, 因不能燃烧而需要特殊处理, 以防污染环境。同时, 防腐处理的生产周期长, 且工艺复杂, 不适合大批量生产。

粉状酚醛树脂 (Powdery phenol-formaldehyde) 具有耐腐蚀性好、尺寸稳定性高、黏度大、固化速度快、游离酚含量低、便于运输、贮存期长等特点^[6-9], 且分散均匀性好, 既可作为胶黏剂又可作为防腐剂, 固化后不会产生流失现象; 同时, P-PF 可以很好地与木粉混合, 避免了液状 PF 与木粉混合时, 出现结团、分散不均匀的问题。

P-PF 在国外已被应用于 OSB 等结构人造板的生产中, 但目前在国内的开发利用相对较少。因此, 笔者利用废弃木质材料与 P-PF, 通过共混、热压, 制备酚醛树脂木质复合材料。前期试验发现, 该复合材料具有良好的耐燃性^[10]。在此基础上, 笔者进

收稿日期: 2016-02-27; 修改日期: 2016-07-28

基金项目: 广东省林业科技创新专项资金项目“废弃木质材料高效加工利用关键技术研究与应用”(2013KJ CX010-01); 国家级大学生创新创业训练计划项目“废弃木质材料制备高性能复合材料研究”(201410564228); 广东省科技计划项目“PPC/木薯秸秆复合材料制备技术研究”(2013B020305002)。

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。

一步对该复合材料的防腐防霉性能及力学性能进行测试, 为其在厨卫及户外等高湿环境下的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 木粉: 由废弃家具中的中密度纤维板(MDF)粉碎制成, 80~100 目, 含水率 12%; 同时外购 0.8 g/cm³的脲醛树脂 MDF 作为对照板。

2) P-PF: 外购, 主要性能指标为: 熔点 99 ℃, 流长 38 mm, 游离酚 1.7%, 细度(200 目通过)99%。

3) 试菌:

① 白腐菌(彩绒革盖菌 *Coriolus versicolor* (L.) Quel.)、褐腐菌(密粘褶菌 *Gloeophyllum trabeum* (Pers.) Murrill); 由广东省林科院提供。

② 霉菌(多育曲霉 *Aspergillus proliferans* 和黑曲霉 *Aspergillus niger*); 蓝变菌(可可球二孢 *Botryodiplodia theobromae* Pat.), 实验室制得。

1.2 试验设备

SHR-10A 高速混合机、150 t 热压机、无菌接种室、恒温恒湿箱、烘箱等。

1.3 试板制备

将木粉与 P-PF 按设定的质量配比, 在高速混合机中混合 3 min, 手工铺装 400 mm×400 mm 板坯, 热压成厚度 6 mm (厚度规控制)、密度 0.8 g/cm³ 的试板。

参考前期试验结果, 采用单因素试验法, 设定 3 个木粉与 P-PF 质量比, 分别为 9:1、8:2 和 7:3 (标记为 P10、P20、P30); 热压工艺参数为: 温度 180 ℃, 压力 3.5 MPa, 时间 20 s/mm。

每组试验重复 3 次。

1.4 性能测试

1) 参照 GB/T 13942.1-2009《木材耐久性能 第 1 部分: 天然耐腐性实验室试验方法》与 GB/T 13942.2-2009《木材耐久性能 第 2 部分: 天然耐腐性野外试验方法》, 分别进行为期 12 周的实验室试验和 1 年野外试验, 检测试板的耐腐性能。

试件规格: 室内试验, 20 mm×20 mm×6 mm; 野外试验, 150 mm×50 mm×6 mm 和 50 mm×50 mm×6 mm。

2) 参照 GB/T 18261-2013《防霉剂防治木材霉菌及蓝变菌的试验方法》, 检测试板的防霉防蓝变性能。试件规格为: 50 mm×20 mm×5 mm。

3) 参照 GB/T 17657-2013《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》, 检测试板的静曲强度(MOR)、内结合强度(IB)和体积变化率。每组测试试件数为 12。

2 结果与分析

2.1 室内耐腐性试验

经过 12 周的侵染试验, 对照 MDF 试样基本成片状松散态, 为稍耐腐等级; 而复合材料试样的结构保持完整, 试样表面均覆盖一层白色菌丝, 材料颜色略有加深。

不同配比试样的耐腐性测试结果, 列于表 1。

表 1 复合材料试样的室内耐腐性测试结果
Tab.1 Decay resistance of composite samples after a 12-week laboratory test

试样 编号	白腐菌		褐腐菌	
	质量变化率/%	耐腐等级	质量变化率/%	耐腐等级
P10	5.12	强耐腐	4.82	强耐腐
P20	4.15	强耐腐	4.35	强耐腐
P30	3.43	强耐腐	3.93	强耐腐
对照 MDF	35.51	稍耐腐	40.05	稍耐腐
耐腐等级 判定	0~10	强耐腐	来源于 GB/T 13942.1-2009	
	11~24	耐腐		
	25~44	稍耐腐		

从表 1 结果可知, 复合材料试板的质量变化率比对照 MDF 平均低 33.5%, 3 种配比的复合材料试样的耐腐性均达到强耐腐等级, 且试样组间差异不大, 性能较为稳定。

这是因为 P-PF 兼具胶黏剂和防腐剂的双重作用, 作为胶黏剂使用时, 木粉的水分会热压作用下蒸发, 后部分分子量较低的酚醛树脂, 经水蒸气溶化在压力作用下, 会渗透到木材细胞壁中^[11], 分子量较大的酚醛树脂与木材细胞壁物质的活性基团发生化学键连接^[12], 使材料的耐腐性和稳定性均得到较大的提升。

另外, 由于木粉的比表面积较大, 在热压过程中酚醛树脂更加容易渗透, 发生化学交联的界面增多, 故制成的复合材料耐腐性更加优异。

2.2 野外埋地试验

表 2 为 1 年野外埋地试验后, 试件的耐久性和 MOR、IB 等性能指标的测试结果。

表 2 复合材料野外埋地一年试样的测试结果

Tab.2 Decay resistance and mechanical properties of composite samples after one year field test

试样 编号	1 年耐久性		MOR/MPa		IB/MPa		体积 变化 率/%
	耐腐 分级	抗白蚁 蛀蚀	埋地 前	埋地 后	埋地 前	埋地 后	
P10	9.5	10	28.75	16.35	1.98	1.07	15.21
P20	10	10	39.28	28.72	2.76	2.41	8.77
P30	10	10	35.64	23.01	2.38	2.03	6.89
对照 MDF	4	8	23.93	—	0.67	0.13	37.43
MDF-FN EXT GB/T 11718-2009			26		0.70		

1) 耐久性

从表 2 结果可知, 复合材料试样的耐腐和抗白蚁蛀蚀性能均处于最高等级, 这是因为 PF 树脂中的游离酚具有防腐防霉防白蚁的能力。

而普通 MDF 采用的是脲醛树脂胶合而成, 虽然游离甲醛具有一定的抗菌作用, 但尚不能抵抗白蚁的侵蚀^[13], 故对照 MDF 试样变色严重, 同时存在蛀蚀现象。

2) 力学性能

埋地试验后的对照 MDF 试样出现了分层, 还被白蚁蛀蚀, 无法进行 MOR 测试, IB 显著降低, 体积变化率偏大。

复合材料试样的 MOR 和 IB 虽略有下降, 平均值仍达 22.72、1.84 MPa, 其中 P20 组试样的 MOR 和 IB 最高值分别达 30.17、2.48 MPa, 仍超过 GB/T 11718-2009《中密度纤维板》中室外状态下使用的家具型中密度纤维板 (MDF-FN EXT) 的指标要求。

3) 尺寸稳定性

仅 P10 中的部分试样出现轻微弯曲变形, 而试样 P20 和 P30 基本无变形现象, 是由于酚醛树脂的加量较多, 故其胶合强度较强, 试样的体积变化率不大, 尺寸稳定性好。

总体上, 随着施胶量的增加, 试样的耐腐分级和抗白蚁蛀蚀性能增强, 但对胶合性能的提高作用不大, 甚至反而出现 IB 下降的现象。以 P20 试样的各方面性能均较优。

2.3 防霉性能试验

表 3 列出试样对霉菌及蓝变菌的被害均值。

表 3 复合材料防霉、抗蓝变性能测试结果

Tab.3 Anti-mould and blue stain test result of composite samples

试样 编号	被害均值		
	多育曲霉	黑曲霉	可可球二孢 (蓝变菌)
P10	1	1	1
P20	0	0	0
P30	0	0	0
对照 MDF	4	4	4

表 3 结果表明, 复合材料试样具有很好的防霉、防蓝变性能。其中 P20 和 P30 两组试样没有受菌种的感染; P10 组试样由于 PF 用胶量较低, 其边角薄弱部位发生了霉变、蓝变, 但对试样表面及内部均无影响。对照 MDF 受霉菌和蓝变菌的影响较大, 被害均值为 4 级。

3 结论

1) 由粉状酚醛树脂与木粉混合制备的复合材料, 经过 12 周实验室耐腐试验, 其耐腐等级达到强耐腐级; 1 年野外埋地试验的耐腐等级在 9.5 级以上, 抗白蚁蛀蚀为 10 级, 抗蓝变性在 0~1 级。

2) 酚醛树脂与木粉的质量配比为 2:8 时, 复合材料经过 1 年野外埋地试验, 其 MOR 和 IB 仍超过 GB/T 11718-2009《中密度纤维板》对 MDF-FN EXT 类产品的要求。

3) 该复合材料的生产工艺简单, 可省去防腐处理环节, 简化了生产流程, 降低了生产成本, 具有极大的户外应用潜力。

参考文献:

[1] 赵雪, 孙耀星, 刘君良, 等. 辊压浸注浸渍树脂致木材力学性质变异[J]. 林产工业, 2014, 41 (1): 23-27.
[2] 王锦涛, 金菊婉, 过菁, 等. 真空-加压防腐处理对胶合板性能的影响[J]. 林业科技开发, 2014, 28 (1): 59-63.
[3] 岳孔, 刘伟庆, 卢晓宁. 化学改性对速生杨木木材力学性能和天然耐久性的影响[J]. 安徽农业大学学报, 2011, 38 (3): 453-457.
[4] 魏万妹, 覃道春, 金菊婉, 等. 四种防腐剂处理竹材定向刨花板的防腐性能[J]. 木材工业, 2011, 25 (2): 8-10, 21.
[5] 秦莉, 于文吉, 余养伦. 重组竹材耐腐防霉性能的研究[J]. 木材工业, 2010, 24 (4): 9-11.
[6] 张英杰, 李晓峰, 安燕, 等. 聚酰胺胺改性酚醛泡沫[J]. 高分子学报, 2013, 8 (8): 1072-1079.

(下转第 23 页)

3 新、旧版标准中干燥器法检测结果的差异

鉴于试件含水率对其甲醛释放量的影响显著，因此，测试前，按新版标准规定，对所有试件均进行了平衡处理，再按新、旧版标准中的干燥器法，分别测试了3类人造板试件的甲醛释放量，结果列于表2。

表 2 甲醛释放量检测结果对比

Tab.2 Comparison of determination of formaldehyde emissions

样品 类型	编号	试件表面积/cm ²		样品吸光度/A _s		甲醛释放量/(mg/L)	
		旧	新	旧	新	旧	新
细 木 工 板	1	2 180	1 962	0.025	0.038	0.5	0.49
				0.025	0.038		
	2	2 180	1 962	0.062	0.093	1.4	1.25
				0.059	0.090		
	3	2 180	1 962	0.010	0.010	<0.1	0.09
				0.010	0.010		
胶 合 板	1	1 860	1 860	0.015	0.017	0.2	0.18
				0.013	0.015		
	2	1 860	1 860	0.056	0.084	1.3	1.23
				0.054	0.086		
	3	1 860	1 860	0.036	0.052	0.8	0.73
				0.039	0.053		
成 品 木 门 木 板	1	1 974	1 974	0.028	0.033	0.6	0.42
				0.029	0.034		
	2	1 974	1 974	0.038	0.042	0.8	0.52
				0.038	0.039		
	3	1 974	1 974	0.027	0.029	0.5	0.34
				0.025	0.027		

注：旧标准要求测试结果精确到0.1 mg/L，新版标准测试精度为0.01 mg/L；
旧版标准蒸馏水的吸光度A_b为0.007，新版标准A_b为0.004。

由表2可知，采用新版标准测得的三类人造板试件的甲醛释放量，均略低于按旧版标准的检测值。究其原因^[3-4]：

1) 新、旧版标准的试件数量有所不同，且新标准在结果计算时引入了试件总表面积这一因素；

2) 旧版标准试验时，未监控甲醛背景浓度，导致实际甲醛背景浓度>0.05 mg/L，造成检测结果偏高；

3) 两种方法中，标准曲线的甲醛浓度范围不同，本试验所测样品的甲醛释放量均<1.5 mg/L，在此范围内，新版标准方法的检测精度更高。

4 结论

1) 从检测方法来看，新版GB/T 17657更全面、系统，对试件数量、平衡处理、空白试验、甲醛吸收液的储存条件及显色反应条件等均有明确要求，易于实现规范化操作。

2) 试件数量是影响测试结果的主要因素，新版标准明确了试件数量的确定方法，标线的甲醛浓度范围更小，提高了检测精度。

3) GB 18580-2001中，关于甲醛释放量检测方法，现仍是引用GB/T 17657的旧版本，有待修订。

建议检测机构和板材生产厂家在能满足检测条件的情况下，尽量按照新版的GB/T 17657检测。

4) 新版标准对试验温度要求严苛，普通实验室难于实现。建议GB 18580-2001修订时，能够对温控条件进行补充说明，明确温控装置或温控手段。

参考文献：

[1] 司琳琳. 干燥器法检测条件对人造板甲醛释放量检测值的影响[J]. 质量技术监督研究, 2014 (4): 65-67.
[2] 龙玲, 陆熙娴. 人造板含水率对游离甲醛释放量的影响[J]. 北京林业大学学报, 2005, 27 (5): 98-102.
[3] 吴新德, 刘劭刚, 梁逸曾, 等. 乙酰丙酮法测定甲醛反应的产物[J]. 分析化学简报, 2002, 30 (12): 1463-1465.
[4] 江俊俊, 汪模辉, 王静波, 等. 乙酰丙酮分光光度法测定室内空气中甲醛的研究[J]. 广东微量元素科学, 2005, 12 (6): 57-60.

(责任编辑 向 琴、劳万里)

(上接第 19 页)

[7] 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, TiWan[P]. 227189-B1, 2005-02-01.
[8] 郑志锋, 张宏健. 粉状酚醛树脂胶黏剂的制备与性能[J]. 林产工业, 2004, 32 (6): 25-26.
[9] 吴羽飞, 徐寿华. 粉状酚醛树脂胶黏剂的研究[J]. 南京林业大学学报, 1997, 21 (3): 71-75.
[10] 卢俊, 袁纳新, 王明峰, 等. 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[J]. 木材工业, 2015, 29 (4): 14-17.
[11] Furuno T, Imamura Y, Kajita H. The modification of wood by treatment with low molecular weight phenol-formaldehyde resin: A properties enhancement with neutralized phenolic-resin and resin penetration into wood cell walls[J]. Wood Science and Technology, 2004, 37 (5): 349-361.
[12] 刘君良, 李坚, 刘一星. PF 预聚物处理固定木材压缩变形的机理[J]. 东北林业大学学报, 2000, 28 (4): 16-20.
[13] 金婉菊. 木质复合材料与实木的防腐性能对比[J]. 林业科技开发, 2009, 23 (4): 1-5.

(责任编辑 向 琴)