

研究与开发

酚醛泡沫体-中纤板夹芯板制备及其燃烧性能

李双¹, 魏娟², 陈日清^{1, 3}, 王春鹏^{1, 3}

(1. 中国林科院林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业局林产化学工程重点实验室, 江苏南京 210042;

2. 南京林业大学材料科学与工程学院, 江苏南京 210037; 3. 中国林科院林业新技术研究所, 北京 100091)

摘要:以阻燃中密度纤维板为表板, 以酚醛泡沫为芯材, 分别采用白乳胶、酚醛胶和脲醛胶分别制备酚醛泡沫体-中密度纤维板夹芯板, 并检测其燃烧性能。结果表明, 一定涂胶量情况下, 3种胶黏剂制备的夹芯板的内结合强度均可达0.16 MPa; 采用酚醛胶制备的夹芯板的热释放速率峰值、耗氧量、CO/CO₂产率比值均最低, 阻燃性能最佳。

关键词:酚醛泡沫夹芯复合板; 胶黏剂; 胶合强度; 燃烧性能

中图分类号: TS653

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2016)04-0005-04

Preparation and Combustion Performance of Sandwich Composite from Phenolic Foam and Fire-Retardant MDF

LI Shuang¹, WEI Juan², CHEN Ri-qing^{1, 3}, WANG Chun-peng^{1, 3}

(1. Research Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry (CAF); National Engineering Lab for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab of Forest Chemical Engineering, State Forestry Administration, Nanjing 210042, Jiangsu, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China;

3. Research Institute of Forestry New Technology, CAF, Beijing 100091, China)

Abstract: Polyvinyl acetate, phenol-formaldehyde and urea-formaldehyde resins were individually used as adhesives to make sandwich composites with fire retardant medium density fiberboard for faces and phenolic foams as the core. Combustion performance of the composites was tested. The results showed that sandwich composites made with each of the three resins had internal bond strength that could reach 0.16 MPa with the appropriate amount of glue consumption. The sandwich composite glued with phenol-formaldehyde resin had the best fire retardant performance with the lowest peak heat release rate (pkHRR), oxygen consumption and CO/CO₂ yield value.

Key words: phenolic foam sandwich composite; adhesive; bonding strength; combustibility

夹芯板是由轻质保温材料为芯板, 以不锈钢板、彩色涂钢板等为面板, 具有一定抗弯强度的新型建筑材料, 被广泛应用于墙体、屋面板等围护结构^[1]。目前, 国内广泛应用的夹芯板主要有: 硬质聚氨酯

夹芯板、聚苯乙烯夹芯板和岩棉夹芯板^[2], 其中夹芯材料聚氨酯和聚苯乙烯泡沫都属于易燃物质, 在一些工业发达地区已限制使用^[3]。

酚醛泡沫夹芯板是近年新开发的板种, 由于具有轻质、阻燃、隔热、隔音等特点而受到关注^[4], 其保温性能优于无机材料, 防火性能优于有机材料。现阶段研究较多的是酚醛泡沫彩钢夹芯板, 因其表板为铝钢板或是薄网格增强材料, 受外力按压作用后表面易变形, 在建筑行业的应用受限^[5-6]。

收稿日期: 2015-09-07; 修改日期: 2016-06-30

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划课题“林木资源化学深加工关键技术研究及示范”(2012BAD24B04)。

作者简介: 李双(1990—), 女, 中国林科院林产化学工业研究所硕士研究生。

责任作者: 陈日清, 男, 中国林科院林产化学工业研究所副研究员。

阻燃中密度纤维板具有质硬、阻燃、机械加工性能好等优点,因此,本研究选择阻燃中密度纤维板为面板,采用白乳胶、酚醛胶、脲醛胶等3种人造板行业常用的胶黏剂,探讨酚醛泡沫夹芯板的优化制备工艺,分析其燃烧性能,为新型阻燃建筑材料的开发和应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 面板 B₁级阻燃中密度纤维板(FR-MDF),外购,密度 835.02 kg/m³;

2) 芯板 B₁级酚醛泡沫板,外购,密度 42.61 kg/m³,表面胶合强度 0.16 MPa;

3) 胶黏剂 自制。

① 白乳胶(PVAc) 黏度 780 mPa·s (25 ℃),固体含量 50%;

② 酚醛胶(PF) 黏度 548 mPa·s (25 ℃),固体含量 44%;

③ 脲醛胶(UF) 黏度 156 mPa·s (25 ℃),固体含量 40%;

4) 固化剂 二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),工业级;磷酸、氯化铵、对甲苯磺酸,均为分析纯,外购;

5) 填料:面粉,食用级,外购。

1.2 仪器与设备

CMT4304型微机控制电子万能试验机、热压成型机、锥形量热仪等。

1.3 材料制备

将酚醛泡沫板与阻燃中密度纤维板 FR-MDF 的幅面均裁切为 300 mm×300 mm,采用辊涂方式对 FR-MDF 定量均匀施胶,按照“FR-MDF—酚醛泡沫板—FR-MDF”的顺序组坯压制夹芯板。

白乳胶采用常温冷压工艺,其他两种胶则采用热压工艺。根据工厂实际生产参数设置试验条件,加压压力均设为 0.23 MPa,温度和时间因胶种而异,试验安排列于表 1。每种条件制备 5 块试板。

1.4 性能测试

1) 表面胶合强度 按照 GB/T 17657-2013《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》的规定进行检测。每块试板测试 5 个平行试件,结果取平均值。

表 1 试验安排

Tab.1 Experiment factors

胶种	变量因素	固定因素	固化剂用量
白乳胶	单面涂胶量/(g·m ⁻²) 160、180、200 和 220	冷压温度 25 ℃ 冷压时间 24 h	MDI 5%
	单面涂胶量/(g·m ⁻²) 160、180、200 和 220	热压温度 125 ℃ 热压时间 10 min	甲苯磺酸 6%
酚醛胶	热压温度/℃ 105、115、125 和 135	涂胶量 240 g/m ² 热压时间 10 min	
	热压时间/min 2、4、6、8	涂胶量 200 g/m ² 热压温度 125 ℃	
脲醛胶	单面涂胶量/(g·m ⁻²) 160、180、200 和 220	热压温度 120 ℃ 热压时间 10 min	氯化铵 0.5% 磷酸 2%
	热压温度/℃ 100、110、120 和 130	涂胶量 220 g/m ² 热压时间 10 min	
	热压时间/min 2、4、6、8	涂胶量 180 g/m ² 热压温度 120 ℃	

注:面粉的添加量均为 10%。

2) CONE 阻燃试验 按照 ISO 5660-1-2002 “Reaction-to-fire tests-Heat release, smoke production and mass loss rate-Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method)”,检测夹芯试板的热释放速率(HRR)、总热释放(THR),总烟释放(TSR)、烟毒性(CO/CO₂产率比值)及耗氧量(OC)等。

试件尺寸为 100 mm×100 mm×60 mm,用铝箔包裹。试件辐射强度 35 kW/m²,模拟火场实际温度 708 ℃,测试 5 个平行试件,结果取平均值。

2 结果与分析

2.1 不同胶种试板的胶合性能

2.1.1 白乳胶(PVAc)

不同 PVAc 涂胶量时,夹芯板表面胶合强度的检测结果,列于表 2。

表 2 白乳胶夹芯板的表面胶合强度

Tab.2 Surface bond strength of sandwich composite glued with polyvinyl acetate adhesive

涂胶量/(g·m ⁻²)	160	180	200	220
表面胶合强度/MPa	0.07	0.12	0.16	0.16

由表 2 数据可知,当涂胶量为 200~220 g/m²时,PVAc 胶夹芯板试件的表面胶合强度达到 0.16 MPa,与酚醛泡沫芯板相同,试件均为芯层破坏,表明其胶合质量合格。

因此确定本试验条件下, PVAc 胶夹芯板的较优工艺参数为: 涂胶量 200 g/m^2 、冷压压力 0.23 MPa 、冷压温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、冷压时间 24 h 。

2.1.2 酚醛胶 (PF)

在不同涂胶量、热压温度及时间条件下, 压制 PF 胶夹芯板的表面胶合强度检测结果, 列于表 3。

表 3 酚醛胶夹芯板的表面胶合强度
Tab.3 Surface bond strength of sandwich composite glued with phenol-formaldehyde resin

涂胶量/ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	表面胶合 强度/ MPa	温度/ $^\circ\text{C}$	表面胶合 强度/ MPa	时间/ min	表面胶合 强度/ MPa
160	0.09	105	0.08	2	-
180	0.12	115	0.13	4	0.12
200	0.16	125	0.16	6	0.16
220	0.16	135	0.16	8	0.16

由表 3 可以看出, 当热压时间过短 (2 min) 时, 酚醛泡沫芯板与 FR-MDF 表板未能粘合完全。当热压温度为 $125\sim 135 \text{ }^\circ\text{C}$ 、时间为 $6\sim 8 \text{ min}$ 、涂胶量为 $200\sim 220 \text{ g/m}^2$ 时, PF 胶夹芯板的表面胶合强度达到 0.16 MPa , 与酚醛泡沫板的相同。因此, 确定 PF 胶夹芯板的较优工艺参数为: 涂胶量 200 g/m^2 、温度 $125 \text{ }^\circ\text{C}$ 、热压压力 0.23 MPa 、热压时间 6 min 。

2.1.3 脲醛胶 (UF)

在不同涂胶量、热压温度及时间条件下, 压制 UF 胶夹芯板的表面胶合强度检测结果, 列于表 4。

表 4 脲醛胶夹芯板的表面胶合强度
Tab.4 Surface bond strength of sandwich composite glued with urea-formaldehyde resin

涂胶量/ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	表面胶合 强度/ MPa	温度/ $^\circ\text{C}$	表面胶合 强度/ MPa	时间/ min	表面胶合 强度/ MPa
160	0.14	100	0.08	2	0.06
180	0.16	110	0.12	4	0.13
200	0.16	120	0.16	6	0.16
220	0.16	130	0.16	8	0.16

由表 4 可见, 当涂胶量为 $180\sim 200 \text{ g/m}^2$ 、热压温度在 $120\sim 130 \text{ }^\circ\text{C}$ 、时间 $6\sim 8 \text{ min}$ 时, UF 胶夹芯板的表面胶合强度均达到 0.16 MPa , 与酚醛泡沫板相同。因此, 确定 UF 胶夹芯板的较优工艺参数为: 涂胶量 180 g/m^2 、热压压力 0.23 MPa 、热压温度 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 、热压时间 6 min 。

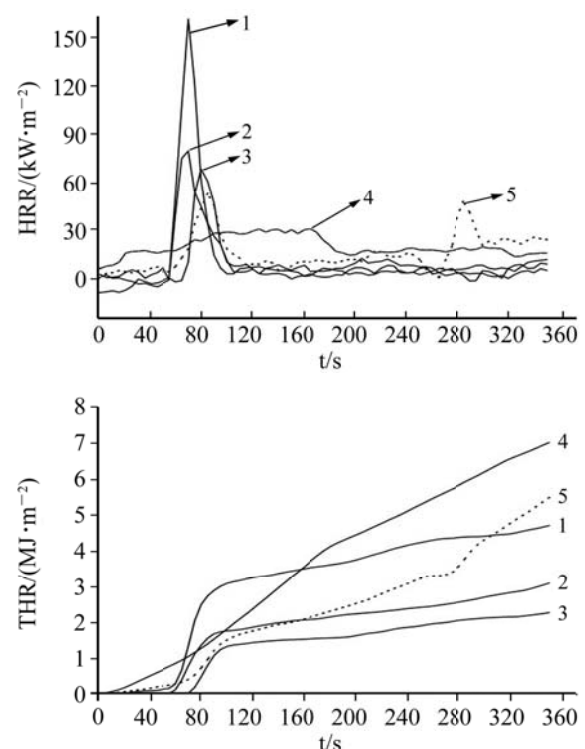
2.2 阻燃性能

采用锥形量热仪, 对按照上述较优工艺压制的三种夹芯板以及表层 FR-MDF 和芯层酚醛泡沫板, 分别进行阻燃性能测试。

2.2.1 热释放速率 (HRR) 和总热释放 (THR)

HRR 越大, 表明材料的热分解速度越快, 阻燃性能越差; THR 越大, 材料燃烧释放的热量越多, 阻燃性能亦越差。综合评价 HRR 和 THR, 有利于全面客观地评价材料的阻燃性能^[7]。

三种夹芯板、FR-MDF 表板以及酚醛泡沫芯板的 HRR 和 THR 曲线, 如图 1 所示。



注: 1—UF 胶夹芯板; 2—PVAc 胶夹芯板; 3—PF 胶夹芯板; 4—FR-MDF 表板; 5—酚醛泡沫芯板。下同。

图 1 五种材料的热释放速率和总热释放曲线
Fig.1 HRR and THR curves of three kinds of sandwich composites and 2 kinds of element materials

由图 1 可以看出, 3 种夹芯板的热释放速率峰值 (pkHRR) 和 THR, 均以 PF 胶夹芯板最低。PF 胶夹芯板的 pkHRR 比 UF 胶夹芯板下降 58% , 比 PVAc 胶夹芯板下降 15% ; PF 胶夹芯板的 THR 比 UF 胶夹芯板下降 53% , 比 PVAc 胶夹芯板下降 29% 。

根据相关文献报道^[8], PF 树脂结构式中主链上的苯环 (键能 2100 kJ 左右)、C—C 键的键能均较大,

PF胶本身为耐热性材料,不易发生断链或解聚反应,其THR、HRR都相对较小,在受热过程中能快速炭化,形成保护层,从而达到阻燃目的。PVAc胶由于其含有5%交联剂MDI,MDI与聚醋酸乙烯酯发生聚合反应使乳液交联,从而引入双苯环结构^[9],故其THR、HRR均比UF树脂低。而UF树脂结构式中,C—N(键能305 kJ)、C—O(键能326 kJ)键能均相对较小,在高温燃烧时容易发生断链或解聚反应,故其THR、HRR均相对较高。

2.2.2 烟气量及毒性

图2为5种材料的TSR曲线。

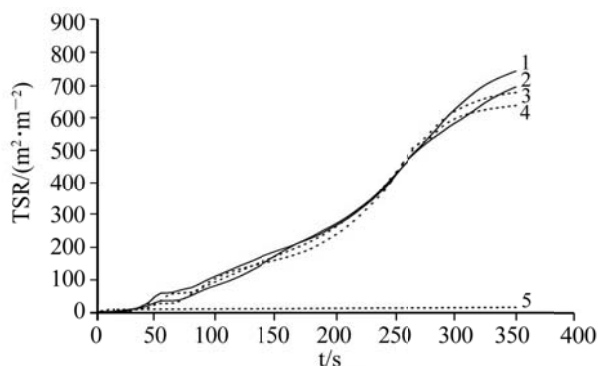


图2 五种材料的生烟总量曲线

Fig.2 TSR curves of three kinds of sandwich composites and 2 kinds of element materials

由图2可知,酚醛泡沫板的TSR均值为7 m²/m²,几乎无烟释放;其他4种材料的TSR基本一致,均值大约为280 m²/m²。这是因为FR-MDF燃烧过程中会产生大量的烟,而夹芯板的燃烧主要是FR-MDF的燃烧,故生烟总量相差不大。

CO/CO₂产率比值可以定性分析烟气毒性的,其值越小,表明烟气毒性越小。在本试验条件下,三种夹芯板的CO、CO₂产率及两者产率比值,列于表5。

表5 三种夹芯板的CO与CO₂产率及其比值

Tab.5 Yield of CO and CO₂ of three kinds of sandwich composites

胶种	CO产率/(kg·kg ⁻¹)		CO ₂ 产率/(kg·kg ⁻¹)		CO/CO ₂ 均值/%
	均值	峰值	均值	峰值	
PVAc胶	0.11	0.25	0.44	0.96	25
UF胶	0.06	1.29	0.43	9.51	14
PF胶	0.09	0.72	0.51	3.86	18

由表5可以看出,在三种夹芯板中,PF胶夹芯板的CO产率、CO₂产率及CO/CO₂产率比值均最低。这是因为PF胶自身含有众多的苯酚环,遇火燃烧时,苯酚环缩合成芳构型碳,成炭率高^[10]。即在相同的条件下,PF胶燃烧释放烟气的毒性最小。

2.2.3 耗氧量(OC)

通常,材料的OC越低,表明其燃烧越不充分,释放的热量越小,材料自身的阻燃效果越好。图3为五种材料的OC曲线。

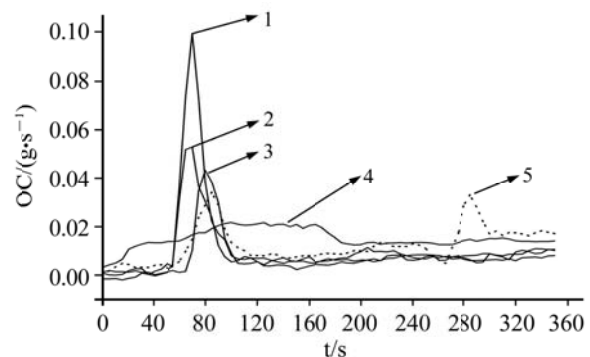


图3 五种材料的耗氧量曲线

Fig.3 Oxygen consumption curves of three kinds of sandwich composites and 2 kinds of element materials

由图3可知,在燃烧80s左右,3种夹芯板的OC均达到峰值,其中PF胶夹芯板的OC最低,仅0.04 g/s。试验中发现,PF胶在燃烧过程中表面会形成大量炭化层,从而降低了可燃气体的释放,抑制了热量的释放和氧转移,降低了燃烧危险性^[11]。

3 结论

1) 以夹芯板的表面胶合强度为评价指标,3种胶压制酚醛泡沫夹芯板的较优工艺参数分别为:

白乳胶:涂胶量200 g/m²、冷压压力0.23 MPa、温度25℃、冷压时间24 h;

酚醛胶:涂胶量200 g/m²、热压压力0.23 MPa、热压温度125℃、热压时间6 min;

脲醛胶:涂胶量180 g/m²、热压压力0.23 MPa、热压温度120℃、热压时间6 min。

2) 采用锥形量热仪对三种夹芯板的燃烧性能进行测试,以PF胶夹芯板的阻燃性能最优。

3) 酚醛泡沫夹芯板的力学性能及阻燃性能,与面板的种类、芯板的厚度及密度的关系,有待进一步研究。

(下转第16页)

综合分析,单板涂胶量在 200~250 g/m² 范围内, LVL 的综合力学性能良好。从降低板材生产成本和提高环保性能等方面考虑,选择单板涂胶量为 200 g/m² 进行后续试验。

2.3 厚单板 LVL 的应用

将不同厚度单板制备的 LVL 与实木力学性能进行对比,结果列于表 3。

表 3 单板层积材与实木力学性能比较
Tab.3 Comparison of mechanical properties
between LVL and solid wood

树种	类别	单板厚度/ mm	密度/ (g·cm ⁻³)	MOR/ MPa	MOE/ MPa
杨木	实木 ^[9]	-	0.39	59.52	8 139
	LVL	4.5	0.48	89.75	9 368
		6.0	0.46	81.09	9 763
桉木	实木 ^[10]	-	0.53	89.60	8 762
	LVL	4.5	0.56	85.47	10 776
		6.0	0.58	82.58	10 868

杨木、桉木实木与其 LVL 的性能比较发现, LVL 作为包装材料具备明显优势:

1) 在本试验条件下,涂胶量为 200 g/m² 时,4.5、6.0 mm 厚单板制备的 LVL 的物理力学性能,优于或接近实木性能。

2) 以往研究发现,制备 14 mm 厚度 LVL 时,采用 4、8 mm 厚单板的耗胶量,仅为 2 mm 厚单板的 55.56%和 33.33%,胶黏剂成本明显降低^[5]。

3) 厚单板制备的 LVL 用作包装材料时,无需再经过高温热处理或熏蒸杀虫灭菌处理,从而可减少生产工序,降低生产成本。

3 结论

1) 用 4.5~6.0 mm 厚杨木和桉木单板制备 LVL, 板材的力学性能随着单板涂胶量的增加而增强;在涂胶量≥200 g/m² 时, LVL 的抗弯、抗剪及浸渍剥离等主要力学强度指标达到 GB/T 20241-2006《单板层积材》的要求。

2) 在单板涂胶量为 200 g/m² 时,4.5~6.0 mm 厚杨木、桉木单板制备的 LVL,其力学性能优于实木或接近实木性能,相比 2 mm 厚单板制备的 LVL 的耗胶量大幅降低。

3) LVL 作为包装材料使用,无需再熏蒸处理,不仅减少生产工序,节约了生产成本,且更具环保特性。

参考文献:

- [1] 梁艳君,于文吉.木/竹基复合材料在机电产品包装的应用[J].木材工业,2015,29(2):30-33.
- [2] GB/T 20241-2006,单板层积材[S].
- [3] 韩雪山,何渊井,陈志强.单板层积材在机电产品包装上的应用前景[J].中国包装工业,2012(11):40-41.
- [4] 余养伦,孟凡丹,于文吉.厚单板制备木质复合板材的工艺、关键设备和性能[J].木材工业,2016,30(1):31-34.
- [5] 孟凡丹,吴秉岭,余养伦,于文吉.单板厚度对单板层积材性能的影响[J].木材工业,2016,30(3):5-8.
- [6] 顾继友.胶粘剂与涂料[M].北京:林业科学出版社,1999.
- [7] 尹思慈.木材学[M].北京:中国林业出版社,1996.
- [8] 余养伦,于文吉,王戈.桉树单板层积材的制造工艺和主要性能[J].林业科学,2007,43(8):154-158.
- [9] 中国林业科学研究院木材工业研究所.中国主要树种的木材物理力学性质[M].北京:中国林业出版社,1982.
- [10] 覃引鸾.尾巨桉木材主要材性及其变异规律研究[D].南宁:广西大学,2011.

(责任编辑 向琴)

(上接第8页)

参考文献:

- [1] 司戈,从英.夹芯板的消防安全[J].消防技术与产品信息,2003(7):13-15.
- [2] 刘家鑫.酚醛泡沫应用于彩钢夹芯板的分析与探讨[J].墙材革新与建筑节能,2010(8):35.
- [3] 贾冬梅,贾南,李琰,等.酚醛泡沫彩钢夹芯板防火性能研究[J].消防技术与产品信息,2012(4):022.
- [4] 王志才,白培康.酚醛泡沫及其复合材料的研究与应用进展[J].工程塑料应用,2011,39(5):106-109.
- [5] 宋新武,查晓雄.建筑用绝热金属面夹芯板抗弯承载力的试验研究[J].工业建筑,2011,41(3):9-15.
- [6] 李国琴.泡沫夹层复合材料的制备及其力学和阻燃性能的研究[D].东华大学,2011.

- [7] MR Ricciardi, V Antonucci, M Zarrelli, et al. Fire behavior and smoke emission of phosphate-based inorganic fire-retarded polyester resin [J]. Fire and Materials, 2012, 36(3): 203-215.
- [8] 张阳.聚合物材料燃烧性和阻燃性的研究[D].广州:华南理工大学,2012.
- [9] 顾继友.胶粘剂与涂料[M].北京:中国林业出版社,1999:140-141.
- [10] 张龙飞,牛二彦,陈志林,等.增强型酚醛泡沫板的性能[J].木材工业,2015,29(3):22-25.
- [11] B Lecouvet, S Bourbigot, M Sclavons, et al. A comprehensive study of the synergistic flame retardant mechanisms of halloysite in intumescent polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(11): 2268-2281.

(责任编辑 向琴)