

应用技术

氮磷型阻燃脲醛树脂胶在胶合板制造中的应用

吕鹏¹, 李军², 陶伟根³, 李良霄¹, 林苗¹

(1. 东华大学化学化工与生物工程学院; 生态纺织教育部重点实验室, 上海 201620;

2. 上海久旭装饰材料有限公司, 上海 201413; 3. 上海木材工业研究所, 上海 200051)

摘要: 将氮磷型阻燃剂(NPR)与脲醛树脂胶(UF)混和后, 应用于阻燃胶合板的制备, 探讨 NPR 添加量对胶合板含水率、胶合强度、浸渍剥离性能及阻燃性能的影响。结果表明, 当阻燃剂添加量 8%, 固化剂添加量 0.2%时, 胶合板的含水率为 7.8%, 胶合强度达 0.87 MPa, 浸渍剥离合格率达 93%, 阻燃性能达到 GB 8624-2012《建筑材料及制品燃烧性能分级》的 B₁ 难燃级。

关键词: 氮磷型阻燃剂; 脲醛树脂胶; 胶合性能; 阻燃性能

中图分类号: TQ433.4⁺31; TS653

文献标识码: B

文章编号: 1001-8654(2016)04-0039-04

Urea-Formaldehyde Resin Combined with Nitrogen-Phosphorous for Manufacturing Fire Retardant Plywood

LV Peng¹, LI Jun², TAO Wei-gen³, LI Liang-xiao¹, LIN Miao¹

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology; Key Laboratory of Science and Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Shanghai Jiuxu Decorate Material Co., Ltd., Shanghai 201413, China;

3. Shanghai Wood Industry Research Institute, Shanghai 200051, China)

Abstract: Nitrogen-phosphorous fire retardant (NPR) was combined with urea-formaldehyde (UF) resin for preparing plywood samples. Moisture content, bonding strength, immersion-peel performance and fire resistance were tested. The results showed that with 8% of NPR content and 0.2% of NH₄Cl content, the moisture content, bonding strength and qualified rate of immersion-peel test were 7.8%, 0.87 MPa and 93%, respectively. The fire retardant performance of the samples met the requirement of the National Standard GB 8624-2012 for the B₁ grade.

Key words: nitrogen-phosphorous fire retardant; urea-formaldehyde resin; bonding performance; fire retardancy

为防止或减少火灾的发生, 公安部于 1995 年发布了《建筑内部装修设计防火规范》, 明确规定室内地面、墙面等部位使用的材料必须达到难燃等级 B₁, 胶合板作为室内装修的主要材料之一, 其阻燃性亦必须达到国家规定的阻燃等级。

国内外阻燃胶合板制备大多采用无机或有机阻燃剂, 通过阻燃剂溶液浸渍单板, 普遍存在工艺复杂, 阻燃剂使用率较低、抗流失性差, 且板材的胶合强度下降等问题^[1-4]。

鉴于此, 笔者开发了一种 N-P 协效阻燃剂 NPR, 并分析了 NPR 添加量对脲醛树脂胶(UF)及胶合板性能的影响, 以期简化胶合板阻燃处理工艺, 并改善其阻燃和胶合性能。

收稿日期: 2015-10-09; 修改日期: 2016-06-25

作者简介: 吕鹏(1989—), 男, 东华大学硕士研究生。

责任作者: 林苗, 女, 东华大学化学化工与生物工程学院教授。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 桉木(*Eucalyptus* spp.)单板,含水率 8%~12%,尺寸 200 mm×300 mm×1.7 mm,外购。

2) 氮磷型阻燃剂 NPR,有机无色透明液体,平均分子量 490, pH 值 4.5,自制;

3) 脲醛树脂胶(UF),固体含量 55%,黏度 330 mPa·s (25 °C),外购。

4) 氯化铵(NH₄Cl):固化剂,化学纯,外购。

1.2 仪器及设备

TW-227 型 45° 燃烧测试仪;TG209F1 型 Netzsch 热分析仪;扫描电子显微镜;恒温水浴锅;万能力学试验机;pH 计;涂-4 黏度计。

1.3 试验方法

1) 阻燃 UF 胶配制混和:将阻燃剂 NPR、固化剂 NH₄Cl 与 UF 胶按设定的质量百分比混和(表 1),机械搅拌均匀,即得到阻燃 UF 胶。

表 1 阻燃 UF 胶配比设计

Tab.1 Mixture ratio of fire-retardant, hardener and UF resin

阻燃 UF 胶配制	1	2	3	4	5	6
<i>m</i> (NPR)/%	0	2	4	6	8	10
<i>m</i> (NH ₄ Cl)/%	0.2					
<i>m</i> (UF)/%	99.8	97.8	95.8	93.8	91.8	89.8
<i>m</i> (NH ₄ Cl)/%	0.4					
<i>m</i> (UF)/%	99.6	97.6	95.6	93.6	91.6	89.6

2) 阻燃胶合板制备

工艺流程:桉木单板→涂胶→组坯→冷压→热压→冷却→裁边

涂胶量控制在 250~280 g/m² (双面),涂胶后陈化放置 40 min;3 层单板组坯后,在 1.2 MPa 下冷压 2 h;再放入 113 °C、0.9 MPa 的压机中热压 7 min,静置 48 h。

1.4 性能测试

1) 依据 GB/T 14074-2006《木材胶粘剂及其树脂检验方法》,测试不同 NPR 和 NH₄Cl 添加量时阻燃 UF 胶的 pH 值、固化时间和适用期。平行测试 3 次,取平均值。

2) 依据 LY/T 1738-2008《实木复合地板用胶合板》,测试阻燃胶合板试样的含水率、胶合强度浸和渍剥离性能。平行测试 10 次,取平均值。

3) 依据日本 JIS A1322-1966 “Testing method for incombustibility of thin materials for buildings”,测试阻燃胶合板的阻燃性能,并将阻燃胶合板试样送国家固定灭火系统和耐火构件质量监督检验中心,进行第三方验证。

4) 分别在普通和阻燃胶合板中间层单板的中间部位取 3 mg 试样(含胶层),粉碎后在 100 °C 鼓风干燥箱中干燥 12 h,再进行热重分析。

测试条件:高纯氮气流量为 30 mL/min,升温速率 20.0 °C/min,温度范围 100 °C~800 °C。

2 结果与讨论

2.1 NPR 和 NH₄Cl 添加量对 UF 胶固化时间的影响

UF 胶的 pH 值与其固化时间和胶液活性期等有密切关系,并影响胶合板的胶合强度和使用耐久性。在本试验条件下,不同 NPR 和 NH₄Cl 添加量时,阻燃 UF 胶的固化时间、适用期以及固化初期(混和 5 min)和固化结束后(混和 60 min)胶液的 pH 值检测结果,列于表 2。

表 2 阻燃 UF 胶的性能

Tab.2 Performance of UF adhesive for fire-retardant plywood

<i>m</i> (NPR)/%	<i>m</i> (NH ₄ Cl)/%	pH 值		固化时间/s	适用期/h
		5 min	60 min		
0 (对照)	0.2	8.54	6.89	326	8
	0.4	8.54	6.42	303	
2	0.2	7.83	6.81	312	8
	0.4	7.79	6.39	290	8
4	0.2	7.37	6.77	300	8
	0.4	7.29	6.26	288	7
6	0.2	6.94	6.45	286	8
	0.4	6.74	6.07	276	6
8	0.2	6.68	6.23	280	7
	0.4	6.60	5.89	273	5
10	0.2	6.37	6.02	245	6
	0.4	6.29	5.73	231	4

由表 2 可知:

1) NH₄Cl 同等添加量条件下,随着 NPR 添加量增多,阻燃 UF 胶的 pH 值下降,固化时间有一定的缩短。原因是 NPR 中含有酰胺基,其亚氨基结构中的氢较活泼,易电离形成 H⁺离子,使体系呈酸性,有助于阻燃 UF 胶聚合。

2) 与固化初期相比, 固化结束时, 阻燃 UF 胶 pH 值有所降低。这是由于 NH_4Cl 中释放出 H^+ 离子, 进一步降低了胶液的 pH 值^[5]。

3) 当 NPR 添加量>4%后, 随着 NH_4Cl 添加量增多, 阻燃 UF 胶适用期缩短, 加之 NPR 添加量增加, 由于 NH_4Cl 和 NPR 对 UF 胶固化的协同促进作用, 其适用期缩短趋势更明显。

因此, 对阻燃 UF 胶, 固化剂 NH_4Cl 的添加量以 2%为佳。

2.2 NPR 添加量对胶合板性能的影响

设定 NH_4Cl 添加量为 2%, 探讨 NPR 添加量对胶合板性能的影响。

1) 含水率

不同 NPR 添加量时, 胶合板含水率的检测结果, 列于表 3。

表 3 NPR 添加量对胶合板含水率的影响

Tab.3 Effect of addition of NPR on moisture content of plywood

$m(\text{NPR})/\%$	0	2	4	6	8	10
含水率/%	7.7	7.8	7.8	7.9	7.8	5.9
LY/T 1738-2008 限值/%	6~12					

由表 3 结果可知, NPR 添加量对胶合板试样的含水率无显著影响; NPR 添加量为 10%时, 胶合板试样的含水率虽有所降低, 但仍符合 LY/T 1738-2008 的要求。

2) 胶合强度

不同 NPR 添加量时, 胶合板试样胶合强度的检测结果, 列于表 4; 其胶合强度平均值随 NPR 添加量的变化, 如图 1 所示。

表 4 NPR 添加量对胶合板胶合强度影响

Tab.4 Effect of addition NPR on bonding strength of plywood

$m(\text{NPR})/\%$	胶合强度 (II 类) /MPa			合格率/%
	平均值	最大值	最小值	
0	1.64	1.93	0.76	100
2	1.43	1.90	0.83	100
4	1.37	1.88	0.80	100
6	1.22	1.81	0.80	100
8	0.87	1.65	0.54	92
10	0.72	1.33	0.52	67

注: LY/T 1738-2008 限值 ≥ 0.7 MPa。

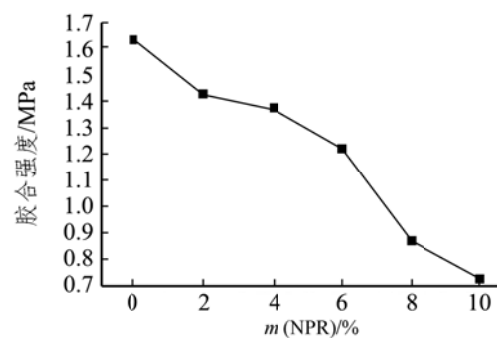


图 1 试样胶合强度均值随 NPR 添加量的变化

Fig.1 Mean bonding strength of plywood vs. addition of NPR

由表 4 结果可知, 不同 NPR 添加量时, 胶合板试样的胶合强度平均值满足 LY/T 1738-2008 要求。图 1 结果亦显示, 随着 NPR 添加量的增多, 试样的胶合强度降低较明显, 主要是由于 NPR 偏酸性, 其加入导致 UF 胶在热压固化时聚合加快, 聚合度降低, 产生脆化现象^[6-7]。

3) 浸渍剥离性能

试样浸渍剥离合格率随 NPR 添加量的变化, 如图 2 所示。

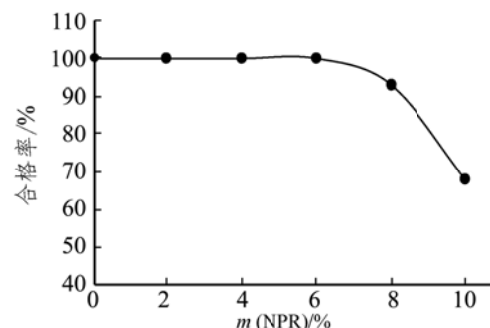


图 2 试样浸渍剥离试验结果

Fig.2 Immersion-peel testing results

由图 2 可见, NPR 添加量<6%, 试样浸渍剥离合格率基本不受影响; 添加量>6%, 试样浸渍剥离合格率开始下降; 添加量>8%后, 试样浸渍剥离合格率则呈显著下降, 合格率仅 68%。这也是由于胶脆化导致试板胶合强度下降, 因此浸渍剥离合格率下降。

本试验范围内, 综合考虑胶合板的胶合性能, 以 NH_4Cl 添加量 0.2%、NPR 添加量 8%为宜。

4) 阻燃性能

NH_4Cl 添加量为 0.2%、NPR 添加量不同时, 压制 UF 胶合板试样的阻燃性能检测结果, 列于表 5。

表5 NPR添加量对胶合板阻燃性能的影响

Tab.5 Effect of addition of NPR on
fire retardancy of plywood

m (NPR)/ %	余燃时间/ s	阴燃时间/ s	碳化面积/ cm ²	燃烧渗透层数
0	>180	>180	>196.1	3
2	65.4	9.6	87.9	2
4	12.3	4.3	65.5	1
6	0	1.7	55.7	1
8	0	0	42.3	1
10	0	0	39.1	1
JIS A1322 -1966 限值	<10	<20	<50	—

由表5结果可知,随NPR添加量的增加,胶合板的阻燃效果显著提高。当NPR添加量为8%时,胶合板试样的余燃时间和阴燃时间均为0s,碳化面积42.3 cm²,其阻燃效果满足JIS A1322-1966要求。NPR添加量>8%,随着添加量的增多,阻燃效果并无明显提升。

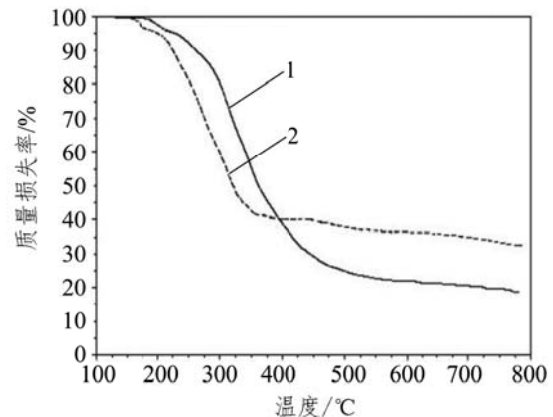
综上所述,本试验范围内,NPR添加量为8%、NH₄Cl添加量为0.2%时,阻燃UF胶及其制备的胶合板阻燃性能较佳。

将按上述工艺制备的阻燃胶合板试样送第三方检测机构验证。经国家固定灭火系统和耐火构件质量监督检验中心检测,阻燃胶合板试样的临界热辐射通量CHF为8.9 kW/m²;20s内焰尖高度F_S<150 mm;产烟毒性达到ZA₃准安全级;阻燃性能达到GB 8624-2012《建筑材料及制品燃烧性能分级》中B₁难燃级。

2.3 热重分析

普通UF胶合板和阻燃UF胶合板试样的热重分析结果,如图3所示。

由图3可见,与木材热解过程相似^[10],普通和阻燃胶合板试样热解均分三个阶段。与普通胶合板相比,阻燃胶合板在热解初期的失重提前,原因可能是NPR先于木材分解生成聚磷酸,覆盖在木材表面促使其脱水。由于NPR受热分解出大量的NH₃和N₂,稀释了木材表面可燃气体的浓度,有助于在纤维表面形成膨胀炭层,通过凝聚相和气相的协同作用^[8-9],使阻燃胶合板成炭量增加,残渣量由29%增至38%,阻燃效果显著提升。



注:1—普通胶合板;2—阻燃胶合板。

图3 普通胶合板和阻燃胶合板的热重分析曲线

Fig.3 Thermo-gravimetric curves of fire retardant and the control plywood

3 结论

1) 随着阻燃剂NPR添加量增多,UF胶的pH值下降,固化时间缩短。当NPR添加量为8%、NH₄Cl添加量为0.2%时,胶合板试样的含水率、胶合强度、浸渍剥离等指标,均满足LY/T 1738-2008《实木复合地板用胶合板》要求。

2) 用阻燃UF胶制备的胶合板试样,其阻燃性能达到GB 8624-2012《建筑材料及制品燃烧性能分级》的B₁难燃级。

参考文献:

- [1] 吴钰. 阻燃胶合板的阻燃效果及性能测定[J]. 木材工业, 2002, 16(4): 31-32.
- [2] Fateh T, Rogaume T, Richard F. Multi-scale modeling of the thermal decomposition of fire retardant plywood[J]. Fire Safety Journal, 2014, 64: 36-47.
- [3] Liang S, Neisius N M, Gaan S. Recent developments in flame retardant polymeric coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(11): 1642-1665.
- [4] 陈志林, 胡拉. 磷氮硼复合阻燃剂处理桉木胶合板的性能评价[J]. 木材工业, 2013, 27(3): 38-41.
- [5] 顾继友. 胶黏剂与涂料[M]. 2版. 北京: 中国林业出版社, 2012: 111-134.
- [6] 朱丽滨, 顾继友, 翁向丽. 脲醛树脂固化特性对胶接性能、甲醛释放量的影响[J]. 东北林业大学学报, 2004, 32(2): 32-34.
- [7] 李建章, 李文军, 周文瑞, 等. 胶粘树脂固化机理及其应用[J]. 北京林业大学学报, 2007, 29(4): 90-94.
- [8] 潘景, 吴赵旭, 王凤玫, 等. MTH/ATH和BL阻燃剂对杨木的阻燃协同性能研究[J]. 木材加工机械, 2013, 24(2): 26-31.
- [9] 杨丽, 周逸潇, 韩新宇, 等. 阻燃剂阻燃机理的探讨[J]. 天津化工, 2010, 24(1): 1-4.

(责任编辑 向琴、劳万里)