

苯丙/二氧化硅改性剂对胶合板胶合性能和燃烧性能的影响

刘 铎¹, 何理辉², 姜年春³, 鲍滨福¹, 沈哲红¹, 陈 浩¹

(1. 浙江农林大学 工程学院, 浙江 临安 311300; 2. 浙江省家具与五金研究所, 浙江 杭州 311100; 3. 浙江开化县林业局, 浙江 开化 324300)

摘要: 为提高胶合板胶合强度, 降低其燃烧性能, 以苯丙/二氧化硅(SiO₂)作为改性剂, 通过物理共混的方法制备了改性脲醛树脂(UF)胶。研究了苯丙/二氧化硅改性剂粒径、添加量对胶合板胶合强度和燃烧性能影响。改性剂粒径设置为 60, 800, 10 000 目等 3 个水平, 选出最适粒径后, 设置添加量(质量分数)为 0, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%等 6 个水平。结果表明: 改性剂粒径和添加量对胶合板胶合强度和燃烧性能影响显著, 当粒径为 60 目, 改性剂添加量为 15%时, 制备的胶合板性能最佳, 胶合强度为 1.33 MPa, 热释放总量为 16.3 MJ·m⁻², 释烟总量为 149.80 m²·m⁻²。图 4 表 4 参 8

关键词: 木材科学与技术; 脲醛树脂胶; 苯丙/二氧化硅改性剂; 胶合板; 胶合强度; 燃烧性能

中图分类号: S781.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0756(2016)01-0116-06

Combustion properties and bonding strength of plywood with a styrene-acrylic-SiO₂ type adhesive

LIU Duo¹, HE Lihui², JIANG Nianchun³, BAO Binfu¹, SHEN Zhehong¹, CHEN Hao¹

(1. School of Engineering, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 2. Zhejiang Furniture and Hardware Research Institute, Hangzhou 311100, Zhejiang, China; 3. Forest Enterprise of Kaihua County, Kaihua 324300, Zhejiang, China)

Abstract: To determine how different particle sizes and additions of styrene-acrylic-SiO₂ influenced the bonding strength and combustion properties of plywood, a novel urea-formaldehyde (UF) resin adhesive was modified through physical blending with styrene-acrylic-SiO₂, and flame retardant and bond strength test were carried out. Results showed that a particle size of 60 mesh and a 15% addition of styrene-acrylic-SiO₂ had a strong effect on bonding strength and combustion properties of plywood. With these conditions, plywood had the best performance when bonding strength was 1.33 MPa, total heat release was 16.3 MJ·m⁻², and total smoke release was 149.80 m²·m⁻². [Ch, 4 fig, 4 tab, 8 ref.]

Key words: wood science and technology; urea-formaldehyde resin adhesive; styrene-acrylic-SiO₂ modifier; plywood; bonding strength; combustion property

脲醛树脂胶黏剂由于工艺简单, 原料廉价, 性能较佳^[1], 已被广泛应用在胶合板^[2-4]的生产及室内装修等行业中, 但胶合板的易燃性限制了它在某些领域的应用。为扩大胶合板的应用范围, 研究人员从改性脲醛树脂胶性能入手提升胶合板的力学性能和阻燃性能。虽然利用三聚氰胺^[5-6]、淀粉^[7]等改性脲醛树

收稿日期: 2015-03-18; 修回日期: 2015-04-28

基金项目: 国家林业公益性行业科研专项(201404503); 国家自然科学基金资助项目(51403190); 浙江省自然科学基金资助项目(LQ14E030011, LY15E020011); 浙江农林大学生物质资源化利用研究中心预研子项目(2013SWZ01-2); 浙江农林大学人才启动基金资助项目(2011FR041, 2013FR066)

作者简介: 刘铎, 从事木竹材改性研究。E-mail: 910446179@qq.com。通信作者: 陈浩, 博士, 从事功能高分子纳米复合材料、超级电容器电极材料以及用于木竹材的高分子纳米材料的制备与应用等研究。E-mail: 172673042@qq.com

脂胶可提高胶合板胶合性能,降低甲醛释放量,但对胶合板阻燃性能提高不显著,仍需添加阻燃剂改善其燃烧性能。大部分阻燃剂中酸性物质以及盐类会影响胶合板物理力学性能,因此,目前有研究利用二氧化硅(SiO_2)和二氧化钛(TiO_2)等无机粒子改性脲醛树脂胶达到提高胶合板综合性能。杨桂娣等^[8]采用了物理共混法将纳米二氧化硅加入低摩尔比脲醛树脂中,结果表明:纳米二氧化硅的加入可以降低脲醛树脂胶游离甲醛释放量,增大黏度,提高胶合板胶合强度。虽然无机粒子具有一定的硬度和阻燃性,添加在胶黏剂中具有增稠、增强、阻燃作用^[8],但是它们与脲醛树脂胶黏剂的相容性并不是很好,易造成分布不均匀或产生沉积问题。为了解决这一问题,本研究以表面具有有机聚合物修饰的二氧化硅(苯丙/二氧化硅)作为改性剂改性脲醛树脂胶黏剂,研究脲醛树脂中苯丙/二氧化硅改性剂粒径大小、添加量对胶合板胶合强度及阻燃性能的影响,获得改性剂最佳粒径和添加量。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

杨木单板:幅面尺寸为 40 cm × 42 cm,含水率为 8%~13%,平均厚度为 1.14 mm;脲醛树脂胶(甲醛质量分数为 0.18%),购自浙江龙游木邦化工有限公司;改性剂:苯丙/二氧化硅(60, 800, 10 000 目),苯丙质量分数为 0.05%,购自浙江龙游木邦化工有限公司;固化剂:氯化铵,分析纯,购自上海国药试剂有限公司。

1.2 试件制备

将杨木单板干燥到含水率为 8%。热压参数:热压压力为 1.0 MPa,热压时间 3 min,热压温度 110 °C,同一条件下重复 3 次,制得的 3 层胶合板平均厚度为 3 mm。改性胶黏剂制备:实验使用脲醛树脂质量分数(固含量)为 55%,pH 8.2,黏度为 0.5 Pa·s。改性时,称取一定量脲醛树脂胶黏剂,然后按比例(以绝干脲醛树脂为比例)称取复合改性剂,边加入,边搅拌,总共搅拌 10 min。通过面粉调胶,使改性脲醛树脂黏度约 1.5 Pa·s。

1.3 试验仪器与设备

热压机(XLB-08500X500 型,中国上海予正仪器设备有限公司)、数显恒温水浴锅(HH.S.1 型)、推台锯(MJ6132A 型)、万能力学试验机(MW-4 型,中国济南实验机械厂)、锥形量热仪(3092820 型,英国 Fire Testing Technology 公司)。

1.4 试验方法

1.4.1 胶合强度测试 胶合板的力学性能检测参照 GB/T17657-2013《胶合强度测定》进行检测。试件规格为 10.0 cm × 2.5 cm,实验条件有试件 15 块·组⁻¹。将试件浸泡在(63±3) °C热水中 3 h,取出后在室温下冷却 10 min,再利用万能力学试验机进行胶合强度测试。

1.4.2 燃烧性能测试 阻燃试验按说明书用锥形量热仪(CONE)法进行,热辐射功率为 50 kW·m⁻²,温度为 728 °C左右。试件规格为 10 cm × 10 cm,每组实验条件有 1 个试件。

1.5 试验设计

分别添加质量分数为 15%(以脲醛树脂胶液质量计算)的 60, 800, 10 000 目的苯丙/二氧化硅改性剂改性脲醛树脂胶,压制胶合板(3 层薄胶合板),以不添加改性剂为对照,通过测试胶合板的胶合强度和燃烧性能,比较不同苯丙/二氧化硅粒径对脲醛树脂胶改性的效果。挑选综合效果较优的苯丙/二氧化硅改性剂粒径为研究对象,将添加量分为 6 个质量分数梯度:0(对照),5%,10%,15%,20%,25%,通过压成板材并测试胶合板胶合强度和燃烧性能,选出该粒径下苯丙/二氧化硅改性剂改性脲醛树脂胶较优添加量。

2 结果与分析

2.1 改性剂粒径对胶合板性能影响

2.1.1 改性剂粒径对胶合板胶合强度影响 加入 60, 800, 10 000 目的苯丙/二氧化硅改性剂粒径后,胶合板强度分别为 1.33, 0.97, 0.76 MPa,对照为 1.02 MPa。可见:加入改性剂后,与空白组相比,只有 60 目改性剂使胶合板胶合强度增加,800 目和 10 000 目反而使胶合板的胶合强度降低。原因之一可能

是因为改性剂粒径过小,部分渗透在木材孔隙中,降低了胶黏剂在木材表面的接触面积,最终降低胶合板胶合强度;另一个原因可能是部分小粒径改性剂发生团聚,降低了胶合板的胶合强度。

2.1.2 改性剂粒径大小对胶合板燃烧性能——热释放速率和释热总量的影响 如图1和表1所示。可以看出:从点燃到表面燃烧180 s区间内平均热释放速率(HRR)大小关系为对照(110.8 kW·m⁻²)>60目(84.8 kW·m⁻²)>10 000目(76.9 kW·m⁻²)>800目(76.3 kW·m⁻²)。从图1还可得出:胶合板释热总量(THR)大小关系为对照(20.3 MJ·m⁻²)>60目(16.3 MJ·m⁻²)>800目(14.3 MJ·m⁻²)>10 000目(14.0 MJ·m⁻²)。在研究中,往往将热释放速率和释热总量结合起来分析,改性剂能明显提高3层薄胶合板阻燃性能。与60目改性剂相比,10 000目和800目改性剂制备的胶合板平均热释放速率和释热总量较低。

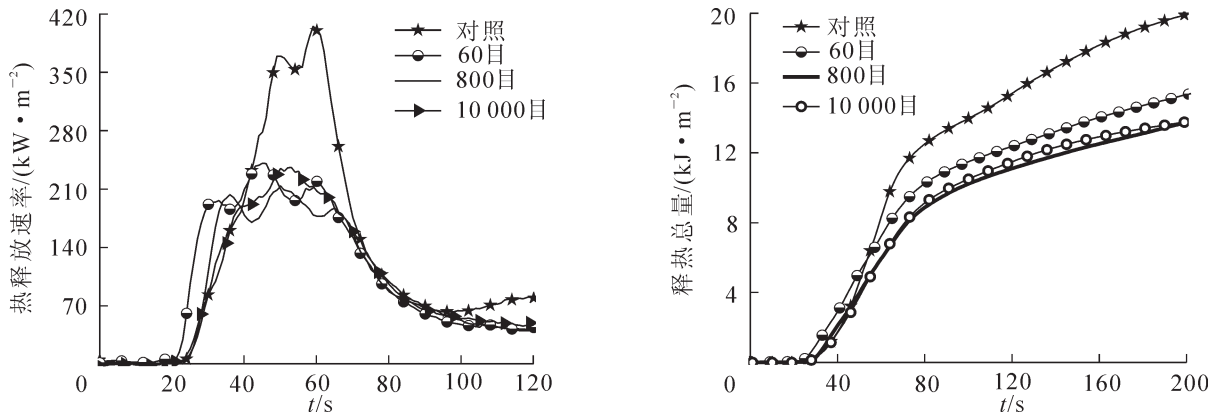


图1 苯丙/二氧化硅改性剂粒径对胶合板热释放速率和释热总量影响

Figure 1 Effect of particle size of styrene-acrylic-SiO₂ modifier on HRR & THR of plywood

表1 苯丙/二氧化硅改性剂粒径对胶合板热释放速率和释热总量影响

Table 1 Effect of particle size of styrene-acrylic-SiO₂ modifier on HRR & THR of plywood

粒径/目	平均热释放速率/(kW·m ⁻²)			180 s 释热总量/(MJ·m ⁻²)	第2 释热峰出现时间/s
	60 s	120 s	180 s		
60	168.5	109.5	84.8	16.3	45
800	147.6	98.7	76.3	14.3	50
10 000	157.8	103.7	76.9	14.0	53
对照	209.9	141.2	110.8	20.3	59

2.1.3 改性剂粒径大小对胶合板燃烧性能——释烟总量的影响 释烟总量(TSR)是单位面积的材料在燃烧全过程中所释放烟气的总和,其值越大,说明材料燃烧所释放出来的烟气就愈多,火灾危害越高。如图2所示:对于释烟总量来讲,改性剂粒径作用大小依次为对照(500.75 m²·m⁻²)>800目(213.79 m²·m⁻²)>60目(149.80 m²·m⁻²)>10 000目(149.41 m²·m⁻²),因此,脲醛树脂添加改性剂粒径为60目和10 000目可有效降低胶合板燃烧过程中释放的有害烟气。这可能是因为10 000目改性剂比表面积较大,可以吸附胶合板燃烧过程生成的烟雾和气体;800目改性剂粒径较大,阻燃性好,但比表面积相对较小,吸烟量低;使用60目改性剂的胶合板胶合强度最高,会在一定程度上降低板材燃烧性能,进而烟释放量相对较少。

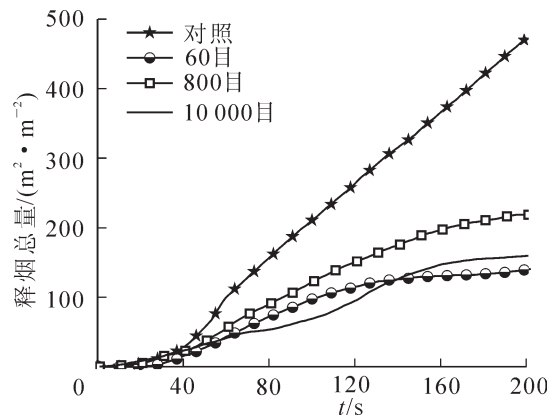


图2 苯丙/二氧化硅改性剂粒径对胶合板烟释放总量的影响

Figure 2 Effect of particle size of styrene-acrylic-SiO₂ modifier on TSR of plywood

2.1.4 改性剂粒径大小对胶合板燃烧性能——质量损失速率的影响 研究了改性剂粒径对胶合板燃烧质量损失速率(MLR)的影响,结果如表2所示。从表2中可见,改性粒径对胶合板平均质量损失率和质量

损失总量影响较小, 3 种改性剂制备的胶合板数值相近, 但是远低于对照。说明在受一定热源辐射情况下, 改性胶黏剂制备胶合板与对照相比, 不易燃烧。

表 2 苯丙/二氧化硅改性剂粒径对胶合板的质量损失速率影响

Table 2 Effect of particle size of styrene-acrylic-SiO₂ modifier on MLR of plywood

粒径/目	平均质量损失速率/(g·s ⁻¹)			质量损失总量/g
	60 s	120 s	180 s	
60	0.132 6	0.079 3	0.057 5	10.809 9
800	0.125 5	0.076 1	0.055 9	10.323 0
10 000	0.130 1	0.079 9	0.056 7	10.323 4
对照	0.162 5	0.095 9	0.068 6	12.416 9

2.2 粒径为 60 目改性剂添加量对胶合板性能影响

综合苯丙/二氧化硅改性剂粒径对胶合板性能影响结果, 加入改性剂后, 明显降低胶合板的燃烧性能。其中, 800 目和 10 000 目阻燃效果较好, 但胶合强度与对照板相比较低。改性剂粒径为 60 目时, 阻燃效果较对照板好, 同时, 胶合板的胶合强度高于对照板。因此, 本实验继续研究 60 目改性剂添加量对胶合板性能影响。

2.2.1 粒径为 60 目改性剂添加量对胶合板胶合强度影响 60 目苯丙/二氧化硅改性剂添加量(质量分数)为 0(对照), 5%, 10%, 15%, 20%, 25% 时, 胶合强度分别为 1.02, 0.95, 1.10, 1.33, 1.31, 0.94 MPa。可见, 随着改性剂添加量从 5% 增加到 15%, 胶合板胶合强度从 0.95 MPa 增加到 1.33 MPa; 随着改性剂添加量继续增加到 20% 时, 胶合板胶合强度下降到 0.94 MPa。造成此结果原因是: 二氧化硅硬度好, 强度高。其表面具有硅羟基, 可通过缩合或者氢键作用被苯丙树脂包覆, 增加了它与脲醛树脂混合均匀性和相容性, 达到二氧化硅增强目的。同时苯丙树脂作为一种弹性体, 可以有效降低脲醛树脂脆性, 且由于苯丙树脂表面有丰富官能团, 提高脲醛树脂交联反应, 增强树脂固化后强度。因而通过苯丙/二氧化硅改性剂改性脲醛树脂胶, 发挥有机无机协同改性效果, 可显著提高胶合板胶合强度。但是当改性剂添加量超过 20% 后, 胶黏剂黏度显著增加, 影响涂胶均匀性以及胶层在单板表面渗透, 最终使胶合板胶合强度降低, 所以复合改性剂添加量以不超过 15% 为好。

2.2.2 粒径为 60 目改性剂添加量对胶合板燃烧性能——热释放速率和释热总量的影响 从图 3 和表 3 得出: 添加量对胶合板平均释热速率大小关系为 20% > 25% > 5% > 15% > 10%; 添加量为 10% 时释热总量最低, 为 15.0 MJ·m⁻²。

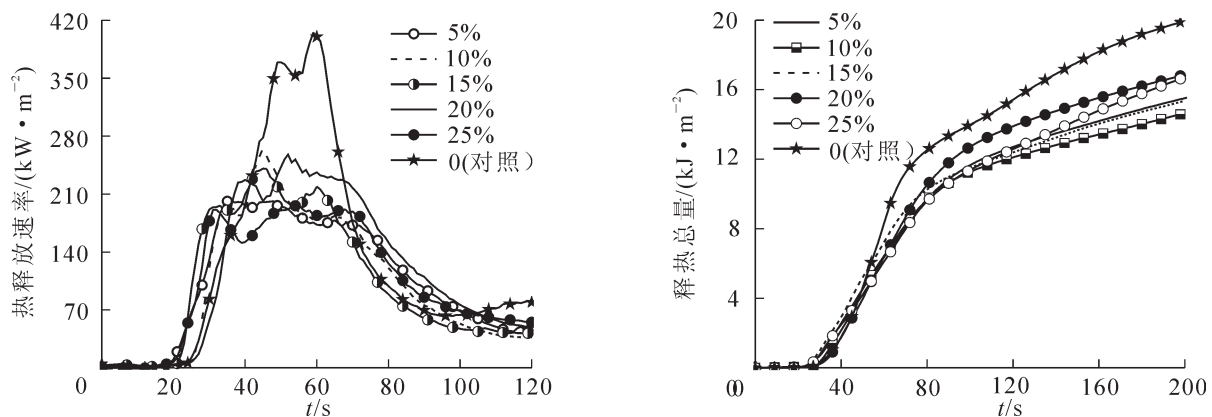


图 3 60 目苯丙/二氧化硅改性剂添加量对胶合板平均释热速率和释热总量影响

Figure 3 Effect of dosage of 60 mesh styrene-acrylic-SiO₂ modifier on HRR & THR of plywood

2.2.3 粒径为 60 目改性剂添加量对胶合板燃烧性能——释烟总量的影响 如图 4 所示: 通过比较释烟总量变化曲线可知: 粒径为 60 目改性剂添加量(质量分数)为 0(对照), 5%, 10%, 15%, 20%, 25% 时, 释烟总量分别为 500.75, 239.86, 165.36, 149.80, 444.68, 357.81 m²·m⁻²。当添加量为 20% 时释烟总量最大, 当添加量为 10% 和 15% 时释烟总量最小。释烟总量越小, 在火灾中能见度越高, 燃烧释放

表3 60目苯丙/二氧化硅改性剂添加量对胶合板平均释热速率和释热总量的影响

Table 3 Effect of dosage of 60 mesh styrene-acrylic-SiO₂ modifier on HRR & THR of plywood

添加量/%	平均热释放速率/(kW·m ⁻²)			180 s 释热总量/(MJ·m ⁻²)	第2 释热峰出现时间/s
	60 s	120 s	180 s		
5	151.8	111.1	85.5	15.8	36
10	162.4	106.6	81.2	15.0	45
15	168.5	109.5	84.8	16.3	45
20	181.4	123.5	93.8	17.2	52
25	153.0	112.7	92.1	17.3	55
0(对照)	209.9	141.2	110.8	20.3	59

的有毒气体也越少,火灾危害越低。

2.2.4 粒径为60目改性剂添加量对胶合板燃烧性能——质量损失速率的影响 如表4所示:经添加量为10%和15%改性剂改性脲醛树脂胶制备的胶合板,平均质量损失率和质量损失总量较小。说明在受一定热源辐射情况下,最不易燃烧。综合以上分析可知,当粒径为60目改性剂的添加量为15%时,胶合板燃烧的热释放速率、释热总量、释烟总量和质量损失速率的值均较低并且胶合强度较高,说明经15%改性剂改性脲醛树脂胶制备的胶合板,在火灾发生时所释放的热量、烟气均较少,有益于火场逃生。

3 结论

通过上述分析得出,60目和800目苯丙/二氧化硅改性剂使胶合板胶合强度降低,阻燃性提高,10000目苯丙/二氧化硅改性剂使胶合板胶合强度降低,但总热释放量和质量损失速率几乎不变。对于粒径为60目改性剂,随添加量从5%增加到15%,胶合板胶合强度逐渐增大,释烟总量逐渐减小,阻燃性总体较高,但继续增加改性剂添加量,胶合强度和阻燃性能降低。因此,苯丙/二氧化硅改性剂较优使用粒径为60目,添加量为15%。由于添加苯丙/二氧化硅改性剂可显著提高胶合板胶合强度,降低其燃烧性能,对于扩大胶合板的应用范围,提高使用安全性具有潜在应用价值,并且采用的改性剂二氧化硅是无机材料,可以在不引人其他污染的情况下达到较好的环保效果。

表4 60目苯丙/二氧化硅改性剂添加量对胶合板的质量损失速率影响

Table 4 Effect of dosage of 60 mesh styrene-acrylic-SiO₂ modifier on MLR of plywood

添加量/%	平均质量损失速率/(g·s ⁻¹)			质量损失总量/g
	60 s	120 s	180 s	
5	0.135 3	0.082 6	0.060 0	10.996 3
10	0.131 0	0.076 9	0.053 8	10.002 9
15	0.132 6	0.079 3	0.057 5	10.809 9
20	0.145 4	0.087 0	0.062 0	11.322 9
25	0.137 5	0.084 6	0.061 9	11.412 2
0(对照)	0.162 5	0.095 9	0.068 6	12.416 9

4 参考文献

- [1] 程伟,黄冠群,赖广辉,等.有机改性低醛脲醛树脂胶粘剂的制备[J].化工技术与开发,2006,35(11):30-32.

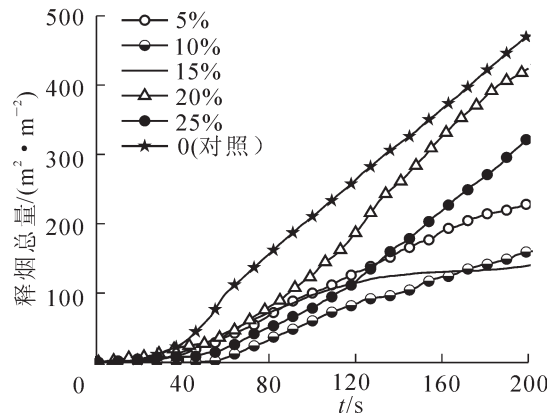


图4 60目苯丙/二氧化硅改性剂添加量对胶合板释烟总量的影响

Figure 4 Effect of dosage of 60 mesh styrene-acrylic-SiO₂ modifier on TSR of plywood

- CHENG Wei, HUANG Guanqun, LAI Guanghui, *et al.* Preparation of organic modified urea-formaldehyde resin adhesive [J]. *Technol & Dev Chem Ind*, 2006, **35**(11): 30 – 32.
- [2] 董放, 吴章康, 李世友. 复合阻燃剂对思茅松胶合板性能的影响[J]. 西南林学院学报, 2008, **27**(6): 74 – 77.
DONG Fang, WU Zhangkang, LI Shiyu. Effects of fire retardant treatment on properties of *Pinus kesiya* var. *langbianensis* plywood [J]. *J Southwest For Coll*, 2008, **27**(6): 74 – 77.
- [3] 常晓明, 顾波. 成品胶合板阻燃剂浸渍处理性能研究[J]. 林业机械与木工设备, 2007, **35**(9): 16 – 19.
CHANG Xiaoming, GU Bo. Study on the properties of plywood manufactured by soaking of finished products [J]. *For Mach & Wood Work Equip*, 2007, **35**(9): 16 – 19.
- [4] 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.
WU Yu. Properties test on fire retardant plywood [J]. *China Wood Ind*, 2002, **16**(4): 31 – 32.
- [5] 陈耀, 胡孝勇, 张银钟. 三聚氰胺改性脲醛树脂胶粘剂的研究进展[J]. 粘接, 2010(12): 77 – 79.
CHEN Yao, HU Xiaoyong, ZHANG Yinzong. Research development of melamine modified urea-formaldehyde resin adhesives [J]. *Adhesion*, 2010 (12): 77 – 79.
- [6] 李改云, 吴玉章, 李伯涛, 等. 三聚氰胺改性脲醛树脂的合成及其在阻燃胶合板中的应用[J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2012, **36**(4): 103 – 106.
LI Gaiyun, WU Yuzhang, LI Botao, *et al.* Synthesis of melamine modified urea formaldehyde resins and its application [J]. *J Nanjing For Univ Nat Sci Ed*, 2012, **36**(4): 103 – 106.
- [7] 孙楠, 吴雄志, 杨鹏元, 等. 淀粉改性脲醛树脂胶制备及胶合强度与耐水性能研究[J]. 精细石油化工进展, 2007, **8**(7): 34 – 35.
SUN Nan, WU Xiongzi, YANG Pengyuan, *et al.* Preparation of urea-formaldehyde resin adhesive modified with starch and its bonding strength and water resistance [J]. *Adv Fine Petrochem*, 2007, **8**(7): 34 – 35.
- [8] 杨桂娣, 林巧佳, 刘景宏. 纳米二氧化硅对脲醛树脂胶性能的影响[J]. 福建林学院学报, 2004, **24**(2): 114 – 117.
YANG Guidi, LIN Qiaojia, LIU Jinghong. The effect of nanometer silicon dioxide on properties of UF resin [J]. *J Fujian Coll For*, 2004, **24**(2): 114 – 117.