

不同胶黏剂竹木复合电热地板的基本特性

黄成建, 包永洁, 李 能, 肖瑞崇, 吴再兴, 陈玉和

(国家林业局竹子研究开发中心, 浙江 杭州 310012)

摘要: 利用酚醛树脂(PF), 三聚氰胺改性脲醛树脂(MUF), 水性高分子异氰酸酯胶黏剂(API)和环氧树脂(EP)等4种常用胶黏剂, 制备竹木复合电热地板材料, 对比研究其基本物理力学性能与电热特性。结果表明: PF竹木复合电热地板材浸渍无剥离情况, 静曲强度(MOR)和弹性模量(MOE)最高, 分别为68.25 MPa和5 670.57 MPa; 耐湿热尺寸稳定性均符合标准; 电阻值下降率最大, 为50.77%; 升降温速度最快。API板材浸渍剥离强度不合格; MUF板材的MOR和MOE最低, 分别为36.37 MPa和4 458.72 MPa; MUF与API板材耐湿/热尺寸稳定性不合格; EP竹木复合电热地板材电阻下降率最小, 为26.66%; 20 min为竹木复合电热地板材的快速升降温区间, PE板材的升温速度最快, API板材的降温速度最慢。利用酚醛树脂制备竹木复合电热地板是一种可行的途径。图6表1参15

关键词: 木材科学与技术; 胶黏剂; 竹木复合; 电热地板; 碳纤维

中图分类号: TS653; S781.9

文献标志码: A

文章编号: 2095-0756(2017)02-0369-05

Adhesives used to make bamboo/wood composite electro-thermal plywood

HUANG Chengjian, BAO Yongjie, LI Neng, XIAO Ruichong, WU Zaixing, CHEN Yuhe

(China National Bamboo Research Center, Hangzhou 310012, Zhejiang, China)

Abstract: To compare basic physical and mechanical properties and electric heating properties of bamboo/wood composite electro-thermal plywood, four kinds of common adhesives: phenol-formaldehyde (PF), melamine-urea-formaldehyde (MUF), aqueous polymer isocyanate (API), and epoxy (EP), were applied. The bamboo/wood composite electro-thermal plywood treated by four kinds of adhesives were tested according to the China national standard and industrial standard: GB/T 18103-2013, LY/T 1700-2007. Results showed that the plywood treated by PF did not peel after the immersion test, and its modulus of rupture (MOR) (68.25 MPa) and modulus of elasticity (MOE) (5 670.57 MPa) were highest. The damp and hot dimensional stability of PF plywood was better than standard requirements, and the decreasing rate of resistance was maximal at 50.8%. Also, the heating and cooling rates with PF plywood were fastest. In contrast, all plywood treated by API peeled after the immersion test, and the MOR (36.37 MPa) and MOE (4 458.72 MPa) of MUF plywood were lowest. The damp and hot dimensional stability with both MUF plywood and API plywood failed. The decreasing rate of resistance for EP treated plywood reached 26.7%, which was the lowest among the four adhesives used; the rapid heating and cooling period of bamboo/wood composite electro-thermal plywood was 20 min. In general, the heating rate of PF plywood was the fastest, and the cooling rate for API plywood was the slowest. Overall, the phenolic resin (PF) was a suitable adhesive to make bamboo/wood composite electro-thermal plywood. [Ch, 6 fig. 1 tab. 15 ref.]

Key words: wood science and technology; adhesives; bamboo/wood composite materials; electro-thermal plywood; carbon fiber

收稿日期: 2016-04-27; 修回日期: 2016-06-30

基金项目: 国家林业公益性行业科研专项(201404505); 浙江省重大科技专项(2014NM009); 浙江省竹子高效加工重点实验室资助项目(2014F10047)

作者简介: 黄成建, 研究实习员, 从事竹材工业化利用研究。E-mail: hcj5236@yeah.net。通信作者: 陈玉和, 研究员, 博士, 博士生导师, 从事竹木高效利用研究。E-mail: yuhec@sina.com

人类冬季供暖方式经历了燃火取暖到现代的空调、地热等发展历程。传统的采暖方式利用的是导热和对流的原理,室内温度的分布不能达到理想状态,而地热采暖采用的是热辐射的原理,室内温度由下至上逐步降低,让人感觉很舒服^[1-2]。地热采暖技术早在20世纪20年代就开始应用,主要是以钢管或者铜管为加热管进行热辐射供暖,但易腐蚀且成本高^[1],电缆、热水逐步应用于地热采暖后,钢管或铜管易腐蚀的问题得到了很好的解决^[3-5]。近年来,导电油墨^[6]、碳纤维材料的快速发展和应用,使得地热采暖取得了长足的发展,碳晶^[7]和碳纤维与绝缘膜复合制成电热膜片逐步应用于室内地热采暖,电热转化效率较高,同时能够辐射出有益人类身体健康的远红外线,具有保健杀菌的作用,但是由于与地板分开安装,占用了居住空间,也在一定程度上增加了安装成本。目前,采用短切碳纤维与植物纤维经造纸工艺制成的面状碳纤维纸发热材料^[8-9],厚度只有0.08 mm,可通过控制碳纤维的含量调控发热功率,是一种理想的地热采暖材料。碳纤维纸中大量的植物纤维与木竹材是同质材料,有利于与木竹材胶合,同时碳纤维纸通电电热转换效率达到97%^[10]以上,比热水采暖节能^[11],能够辐射出有益人类身体健康的远红外线。因此,碳纤维纸在地热采暖领域具有很大的应用前景,但是相关研究相对较少^[12-13],需要对竹木复合电热地板进行系统的研究。本研究采用4种常用的不同类型胶黏剂,制备了4种不同的竹木复合电热地板材料,通过对其基本的物理力学性能和电热性能进行检测分析,研究不同胶合体系在电热采暖领域的适用性。

1 试验材料

刨切竹单板,厚度为2 mm,购置于浙江某竹木业有限公司;地板基材,厚度为13 mm,购置于浙江某公司。

碳纤维纸(PAN基),厚度为0.02 mm,克质量40 g·m⁻²,方阻210 Ω·m²,购于北京某特种材料公司。

酚醛树脂胶黏剂(PF),黏度为77.5 mPa·s,固含量56.01%,购于太尔胶黏剂(广东)有限公司;三聚氰胺改性脲醛树脂(MUF),粉状固体,固化剂为粉红色氨基树脂固化剂,pH 1.5~3.5,购于太尔胶黏剂(上海)有限公司;水性高分子异氰酸酯胶黏剂(API),主剂为乳白色液体,pH 6.0~8.0,黏度为8 000~25 000 mPa·s(25 ℃),固化剂为异氰酸酯化合物,深棕色液体,pH 6.0~8.0,黏度为150~250 mPa·s,购于山东东营市盛基环保工程有限公司;环氧树脂胶黏剂(EP),型号为E-44,环氧当量为210~250 g·eq⁻¹,购于南通星辰合成材料有限公司;固化剂为酚醛胺(室温固化剂),红棕色液体,胺值(KOH)为450~550 mg·g⁻¹,购于南通星辰合成材料有限公司。

2 试验方法

2.1 竹木复合电热地板制备

刨切单板与地板基材锯切成规格为400 mm×150 mm×15 mm的试样,在地板基材两端钻出孔径为7 mm的孔,放置调温调湿箱内调整含水率约为7%后备用,碳纤维纸裁剪成幅面为380 mm×140 mm的试样备用。如图1所示:竹木复合电热地板均采用面层为薄竹,背板为地板基材,芯层为导电发热单元的结构进行压贴复合。

对刨切单板试样和地板基材试样均采用单面手工施胶方法。PF添加体积分数为15%的填料(面粉),混合均匀后施胶,施胶量为150 g·m⁻²,施胶后开口陈放15~20 min,直接进行热压。单位压力为1.1 MPa,上下压板温度为(135±5) ℃,热压时间为1 min·mm⁻¹。

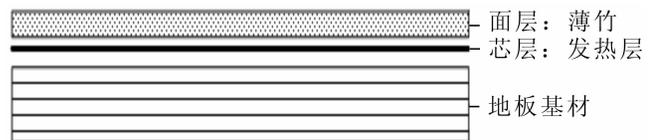


图1 竹木复合电热地板结构示意图

Figure 1 Schematic of bamboo/wood composite electro-thermal plywood

MUF先进行胶液配制,将胶粉(4638),改性剂(5930)和水进行预混, $m(4638 \text{ 胶粉}):m(5930 \text{ 改性剂}):m(\text{水})=100:25:46$,预混液与固化剂共混配置成胶液,配制比例为 $m(\text{预混液}):m(\text{固化剂})=100:12$,配制完成后施胶,施胶量为200 g·m⁻²,施胶后开口陈放20~30 min。单位压力为1.1 MPa,上下压板温度为(110±5) ℃,热压时间为1 min·mm⁻¹。

API按照 $m(\text{主剂}):m(\text{固化剂})=100:5$ 的比例调制均匀成胶液后施胶,施胶量为200 g·m⁻²,热施胶

后开口陈放 15~20 min。单位压力为 1.1 MPa，上下压板温度为(110±5) °C，热压时间为 1 min·mm⁻¹。

EP 按照 $m(\text{主剂}):m(\text{稀释剂}):m(\text{固化剂})=100:50:30$ 进行调胶，混合均匀后施胶，施胶量为 150 g·m⁻²，施胶后开口陈放 20~30 min。单位压力为 1.1 MPa，上下压板温度为(38±2) °C，热压时间为 1 min·mm⁻¹；制备后的板材放置 48 h 以上备用。

2.2 竹木复合电热地板性能测试

2.2.1 物理力学性能 竹木复合电热地板浸渍剥离强度、静曲强度(MOR)和弹性模量(MOE)性能测试试样制备和测试参考国家标准 GB/T 18103-2013《实木复合地板》中的参数和方法进行。竹木复合电热地板耐湿、耐热尺寸稳定性测试试样制备和测试参考林业行业标准 LY/T 1700-2007《地采暖用木质地板》中的参数和方法进行。

2.2.2 电热特性 测试碳纤维纸试样的电阻 R_0 和制备成的 4 种胶黏剂竹木复合电热地板材的电阻 R_1 ，精确精确至 0.01 kΩ，计算 4 种胶合体系下碳纤维纸的电阻下降率，按照下列公式计算，精确至 0.01%： $\Delta R=[(R_1-R_0)/R_0]\times 100$ 。其中： ΔR 为电阻下降率，%； R_0 为碳纤维纸试样电阻，kΩ； R_1 为竹木复合电热地板板材电阻，kΩ。对不同胶黏剂制成的竹木复合电热地板进行通电，间隔 20 min 测试板材表面的温度，分析竹木复合电热地板的升温特征；测试结束后断开电源，间隔 20 min 测试板材表面温度，分析竹木复合电热地板的降温特征。

3 结果与分析

3.1 物理力学性能

试验通过测试浸渍剥离强度，分析 4 种胶黏剂的胶合性能。表 1 显示出 API 制备的电热地板材试样的浸渍剥离强度均不合格，出现了较大的开裂情况。PF 和 MUF 制备的板材试样的胶合性能较为优秀，未出现剥离情况，PE 和 MUF 黏度低，浸润性与渗透性更好，与碳纤维纸的胶合更好一些，因此浸渍剥离强度比其他 2 种胶更好。EP 制备的板材试样出现少量剥离。API 主剂黏度高，浸润性相对较差一些，因此在浸渍过程中，水分会通过碳纤维纸内部纤维渗透到板材内部，使得 API 板材的浸渍剥离强度较低。

图 2 是 4 种胶黏剂制备的电热地板材 MOR 和 MOE 对比图。可以看出：PF 制成的试样 MOR 和 MOE 最高，分别为 68.25 MPa 和 5 670.57 MPa。API 和 EP 制成的试样 MOR 和 MOE 较为接近，MUF 制成的试样 MOR 和 MOE 最低，分别为 36.37 MPa 和 4 458.72 MPa。

表 1 不同胶黏剂竹木复合电热地板的浸渍剥离试验结果
Table 1 Results of glue bond tests for bamboo/wood composite electro-thermal plywood made of different adhesives

胶黏剂种类	浸渍剥离合格率/%	胶黏剂种类	浸渍剥离合格率/%
PF	100.00	API	0
MUF	100.00	EP	85.71

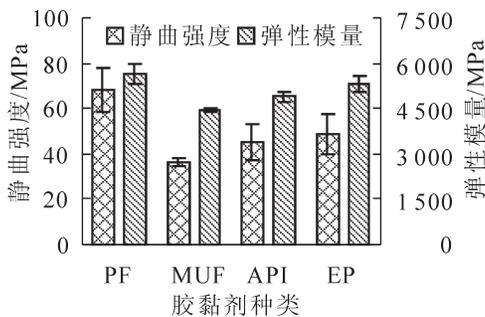


图 2 不同胶黏剂竹木复合电热地板的静曲强度和弹性模量

Figure 2 MOR and MOE of bamboo/wood composite electro-thermal plywood made of different adhesives

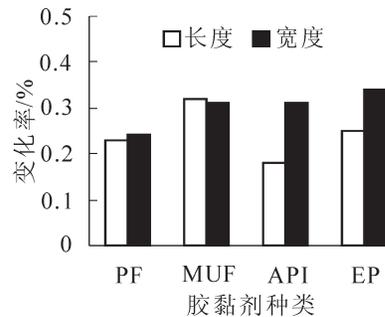


图 3 不同胶黏剂竹木复合电热地板耐热尺寸稳定性

Figure 3 Heat-resistant dimensional stability of bamboo/wood composite electro-thermal plywood made of different adhesives

根据标准要求，实木复合地板耐热尺寸变化率长度标准值为 0.30%，宽度标准值为 0.40%，耐湿尺寸变化率长度标准值为 0.20%，宽度标准值为 0.30%。图 3 中所示的耐热尺寸变化率，长度方向上 MUF

地板材超出标准值,达到0.32%,其他3种地板材变化率均合格,其中API地板材变化率最低,为0.18%,因此可以看出:三聚氰胺改性脲醛树脂用在电热地板上时需要对其耐热性进行进一步改进。在宽度方向上4种地板材的变化率均符合标准,PF地板材变化率最低,为0.24%,EP地板材变化率为0.34%要高于其他3种地板材。在图4显示的耐湿尺寸变化率上,API地板材长度变化率为0.25%,超出标准要求,其他3种地板材变化率均符合标准要求,API主剂的黏度较高,浸润性相对其他3种胶较弱,水分子易通过碳纤维纸内部纤维渗透到板材内部,导致长度尺寸变化大。4种地板材宽度上变化率均符合标准要求值0.30%。

3.2 电热特性

对4种胶黏剂制备的电热地板材料的电阻下降率和升降温特性研究发现:胶黏剂对竹木电热地板材料的电学特性有一定的影响。在制备电热地板材料之前:碳纤维纸的电阻均为0.76 k Ω ,但是经过压制成板材时,其电阻值出现了降低的现象。如图5所示:PF压制的电热材料阻值下降率最大,为50.77%,MUF次之,为46.85%,而EP压制的电热材料电阻下降率最小,达到了26.66%。根据梁云等^[14]的研究,在制备竹木电热地板材时,压板压力使得碳纤维纸厚度减小,密度增大,因此碳纤维纸内部的碳纤维紧密结合,导电通路的密度增大,导电性能提升,因此碳纤维纸的导电率出现降低。PF黏度低,浸润性好,施胶后能够很好地浸润到木竹材中,使得碳纤维纸在热压过程中能够与木竹材接触面更广,碳纤维结合更紧密,因此导电率下降更多。

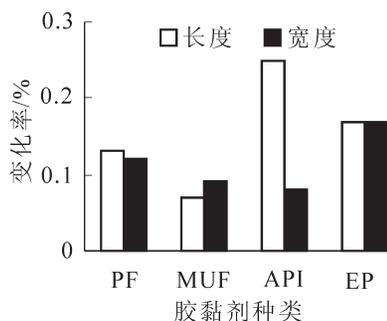


图4 不同胶黏剂竹木复合电热地板耐湿尺寸稳定性

Figure 4 Humidity-resistant dimensional stability of bamboo/wood composite electro-thermal plywood made of different adhesives

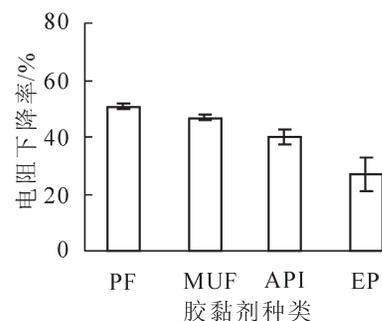


图5 不同胶黏剂竹木复合电热地板电阻下降率

Figure 5 Decrease rate of resistance for bamboo/wood composite electro-thermal plywood made of different adhesives

图6所示的为4种胶黏剂竹木复合电热地板材在通电和断电条件下的升温与降温情况。升温过程和降温过程中,均是在20 min内升/降温速度较快,能够快速升温至30℃以上或者快速降温至30℃以下,20 min以后升降温速度逐渐降低。研究结果显示:PF电热地板材料升降温速度最快,在相同时间内,升温达到的温度相比其他3种地板材温度更高,在20 min内温度升至35.04℃,降温达到的温度相比其他3种地板材温度更低,20 min内降温至23.52℃。梁云等^[15]研究结果显示:碳纤维密度增加,碳纤维纸的导电性能就会增加,酚醛胶电阻下降最大,导电性能最好,因此发热速度就会更快,转换的热量就更高。API与EP地板材的升温过程比较相似,尤其是在20 min后升温较为一致,但是API地板材的降温过程最为缓慢,20 min只降至29.08℃。

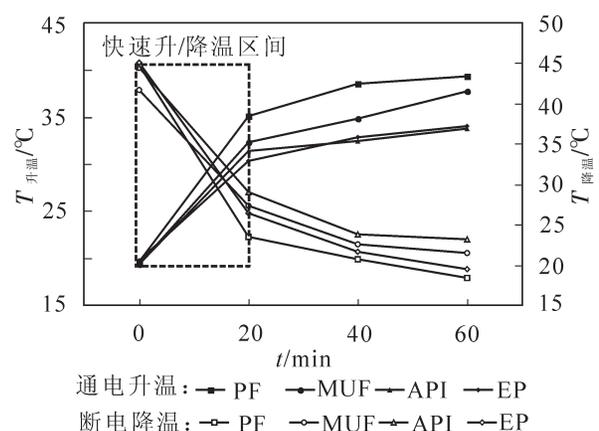


图6 不同胶黏剂竹木复合电热地板升降温曲线
Figure 6 Curve of heating/cooling for bamboo/wood composite electro-thermal plywood made of different adhesives

4 小结

PF 与 MUF 制备的板材无剥离情况, API 板材浸渍剥离强度不合格。PF 竹木复合电热地板材 MOR 和 MOE 最高, 分别为 68.25 MPa 和 5 670.57 MPa, 而 MUF 板材最低, 分别为 36.37 MPa 和 4 458.72 MPa。MUF 与 API 板材耐湿/热尺寸稳定性不合格。PF 竹木复合电热地板材电阻值下降率最大, 为 50.77%, EP 板材最小, 为 26.66%。20 min 为竹木复合电热地板材的快速升降温区间, PF 板材的升降温速度最快, API 与 EP 升温速度相似, API 降温速度最慢。

酚醛树脂和环氧树脂均可作为竹木复合电热地板材用胶黏剂, 但从能耗和制造成本上来看, 酚醛树脂是更为合适的选择。三聚氰胺改性脲醛树脂胶则需要进行一定的改性, 增强耐热性和韧性。

电热地板是一种新的采暖方式, 能够快速满足采暖需求, 节能便捷, 同时能够起到杀菌保健的作用。利用碳纤维制备竹木复合电热地板具有很大的创新性, 极大地增强了木竹材产品的附加值, 是一种木竹材创新利用得有效途径。

5 参考文献

- [1] 王洪泉, 张恒奎. 室内低温地板辐射采暖技术[J]. 鞍山科技大学学报, 2003, **26**(5): 345 – 348.
WANG Hongquan, ZHANG Hengkui. Heat radiant transfer technology used in low temperature room floor [J]. *J Anshan Univ Sci Technol*, 2003, **26**(5): 345 – 348.
- [2] 曹振华. 一种新型的供暖方式: 地板辐射供暖[J]. 应用能源技术, 2007(1): 29 – 30.
CAO Zhenhua. A new kind of heating “floor radiated heating” [J]. *Appl Energy Technol*, 2007(1): 29 – 30.
- [3] ARMSTRONG T B. Wire mesh floor heating systems [J]. *IEEE Trans Ind Appl*, 1978, **14**(6): 498 – 505.
- [4] SALVAIS G. Warming customers’ hearts and ‘oles’ with electric floor heating[J]. *Natl Floor Trend*, 2004, **6**(12): 52 – 54.
- [5] ZHAO Haiqian, WANG Zhonghua, ZHANG Lanshuang. Influence of covering layer on surface temperature of floor radiant heating system [J]. *Appl Mech Mater*, 2012, **204/208**: 4260 – 4263.
- [6] 殷昊. 采暖用电热膜的研究与室内热工性能分析[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
YIN Hao. *Research and Indoor Thermal Performance Analysis of Electricthermal Film Used in Heating* [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [7] 刘正明. 一种电热地板: CN201688489U [P]. 2010-12-29.
- [8] 杨小平, 荣浩鸣, 沈曾鸣. 碳纤维面状发热材料的性能研究[J]. 高科技纤维与应用, 2000, **25**(3): 39 – 48.
YANG Xiaoping, RONG Haoming, SHEN Zengmin. Study on the properties of carbon fiber facial heating material [J]. *Hi-Tech Fiber Appl*, 2000, **25**(3): 39 – 48.
- [9] 李灵忻. 高性能碳纤维纸及其应用[J]. 高科技纤维与应用, 2002, **27**(5): 15 – 16, 40
LI Lingxing. The application of high performance carbon fiber paper [J]. *Hi-Tech Fiber Appl*, 2002, **27**(5): 15 – 16, 40.
- [10] 钱学仁, 宋豪, 王丽娟. 导电纸的开发与应用[J]. 纸和造纸, 2006, **25**(4): 37 – 40.
QIAN Xueren, SONG Hao, WANG Lijuan. Development and application of conductive paper[J]. *Paper Paper Making*, 2006, **25**(4): 37 – 40.
- [11] QI Hanbing, HE Fuyun, WAN Qiushi, *et al.* Simulation analysis of heat transfer on low temperature hot-water radiant floor heating and electrical radiant floor heating [J]. *Appl Mech Mater*, 2012, **204/208**: 4234 – 4238.
- [12] 袁全平. 木质电热复合材料的电热响应机理及性能研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2015.
YUAN Quanping. *Performance and Electric Heating Response Mechanism of Wooden Electric Heating Composites* [D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2015.
- [13] 张泽前. 竹木电热复合板的湿热老化研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2015.
ZHANG Zeqian. *The Study of Hygrothermal Aging of Bamboo/Wood Composite Electrothermal Plywood* [D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2015.
- [14] 梁云, 孙励志, 胡健. 树脂模压固化工艺对碳纤维纸性能的影响[J]. 中国造纸, 2010, **29**(12): 19 – 22.
LIANG Yun, SUN Lizhi, HU Jian. Effect of resin molded curing process on the performance of carbon fiber paper [J]. *China Pulp Paper*, 2010, **29**(12): 19 – 22.