

硼酸复配低分子酚醛树脂改性速生杨木阻燃性能研究

王磊磊, 岳孔*, 陆伟东, 刘伟庆

(南京工业大学土木工程学院, 南京 211816)

摘要: 利用差示扫描量热仪、热重分析仪等仪器对硼酸复配低分子酚醛树脂(简称 B-PF)的热性能进行表征, 利用该树脂浸渍改性国产速生杨木, 研究其对速生杨木阻燃性能的影响。结果表明, 在原料配比为 $n(\text{苯酚}): n(\text{甲醛}): n(\text{硼酸}): n(\text{氢氧化钠})=1:1.9:0.3:0.3$ 的条件下合成的 B-PF, pH 值为 7.90, 固含量为 49.3%, 固化温度为 129.5℃, 常温下储存期大于 90 d, 与酚醛树脂(PF)相比, B-PF 颜色浅, 用其制备的改性材能够较好地保持木材原有的色泽和纹理; 升温至 700℃时 B-PF 的残重率达到 73.0%, 较 PF 提高 25.86%; B-PF 固含量在 20%以上时, 改性速生杨木阻燃性能从易燃提高至难燃等级, 固含量为 40%的 B-PF 改性速生杨木的氧指数为 43.4%, 较未处理材提高 1.28 倍。

关键词: 硼酸复配低分子酚醛树脂; 速生杨木; 阻燃性能

中图分类号: S785; TB322

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X(2015)04-0511-04

Flame retardation of fast-growing poplar wood modified with low molecular weight boracic acid compounding phenol-formaldehyde resin

WANG Leilei, YUE Kong, LU Weidong, LIU Weiqing

(College of Civil Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816)

Abstract: The thermal properties of low molecular weight boracic acid compounding phenol-formaldehyde resin (B-PF) were characterized with TGA and DSC, respectively. The B-PF's effect on the fire retardancy of fast-growing poplar wood was studied. The results showed that the synthesized B-PF at the mole ratio of 1:1.9:0.3:0.3 (phenol: formaldehyde: boric acid: caustic soda) showed the characteristics of pH 7.90, solid content of 49.3%, curing temperature of 129.5℃, storage period >90 days, and light color, which can make the appearance of the B-PF treated fast-growing poplar wood being similar to the untreated. The residue weight percentage of B-PF was 73.0% at 700℃, which was 25.86% higher than that of PF. When the solid content of B-PF was above 20%, the flame retardancy reached to nonflammable compared with the inflammable level of the untreated. The oxygen index of the B-PF treated fast-growing wood was 43.4% that is 1.28 times higher than that of the untreated.

Key words: boracic acid compounding phenol-formaldehyde resin; fast-growing poplar; flame retardancy

木材作为一种可再生资源, 质量轻、弹性好、纹理美观、贴近自然, 深受人们的喜爱。随着人民生活水平的提高, 装饰装修行业的快速发展, 同时, 为响应国家节能减排的号召, 木材消耗量逐年上升, 木结构建筑展现出广阔的发展前景。然而, 木材的易燃烧性往往是建筑火灾的重要原因, 对木质材料进行阻燃处理可预防和减少火灾的发生^[1]。近年来,

公共场所火灾发生的频率、规模及造成的经济损失呈递增趋势, 人员聚集的公共娱乐场所的火灾尤为突出^[2]。因此, 加强木质材料的阻燃处理研究已刻不容缓^[3]。

酚醛树脂(以下简称 PF)因具有价格低廉、耐热、耐烧蚀、阻燃、发烟少等优点而被广泛采用^[4]。使用 PF 作为木材浸渍改性剂, 能够在改善木材尺寸

收稿日期: 2015-02-11

基金项目: 国家自然科学基金(31100418), 国家林业公益性行业科研专项(201304504)和江苏省高校自然科学基金项目(14KJB220001)共同资助。

作者简介: 王磊磊, 硕士研究生。E-mail: 253690345@qq.com

* 通信作者: 岳孔, 博士, 副研究员。E-mail: yuekong@126.com

稳定性、强度、天然耐久性的同时^[5],提高其阻燃性能,但PF颜色较深,直接用于木材改性会使木材颜色加深,降低了木材的外观装饰效果。为了研制出兼具上述改性优点,且使木材色泽美观、阻燃性能突出的改性PF,本研究利用硼元素耐高温和阻燃性能,在传统热固性PF合成工艺基础上采用硼酸复配,通过硼离子与多羟基化合物之间的化学反应,使改性后的PF中形成键能较高的B-O键,提高硼酸复配低分子酚醛树脂(以下简称B-PF)的耐热性和阻燃性能^[6-7]。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 化学试剂 甲醛(质量分数为37%~40%水溶液),西陇化工股份有限公司;苯酚、硼酸为分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;氢氧化钠为分析纯,上海实意化学试剂有限公司。

1.1.2 木材 速生杨木I-69杨,采购自江苏宿迁泗阳,树龄大于12年,胸径45 cm。试件按照GB/T 2406-2009取自植株主杆中部无疵材。

1.1.3 试验仪器 数显恒温水浴锅HH-S24s(金坛市大地自动化仪器厂);增力电动搅拌器DJ1C-100(金坛市晨阳电子仪器厂);恒温磁力搅拌器S22-2(上海思东仪器有限公司);电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司);差示扫描量热仪DSC 200F3(德国NETZSCH公司);热重分析仪TG 209F3(德国NETZSCH公司);PHS-3E型PH计(上海仪电科学仪器股份有限公司);JF-3型氧指数测定仪(南京市江宁区分析仪器厂)。

1.2 试验方法

1.2.1 B-PF的制备 根据PF的制备原理,参阅文献[8-10],选择加入硼酸作为改性剂,试验原料摩尔比为 $n(\text{苯酚}):n(\text{甲醛}):n(\text{硼酸}):n(\text{氢氧化钠})=1:1.9:0.3:0.3$ 。

本实验中B-PF的合成过程分为2个阶段:第1阶段,将装有搅拌器、温度计的三口烧瓶安置于水浴温度为35~40℃的环境中,将称量好的甲醛、苯酚缓慢加入反应釜,搅拌均匀后加入浓度为40%的氢氧化钠水溶液作催化剂,缓慢升温至75℃,保持45 min;第2阶段,在上一阶段的反应液中加入称量好的硼酸粉末,将反应温度加热至95℃,保持15 min的反应时间,将反应釜内温度降低至40℃以下出料。

1.2.2 改性材氧指数试验试样的制备 用蒸馏水将制备的B-PF稀释至固含量分别为20%、30%和

40%,待用。试件分别在固含量为20%、30%和40%的B-PF中完全浸没,放置于真空加压罐中,在压强为-0.08 MPa下保持15 min,然后加压至0.4 MPa,保持15 min。浸渍完成的试件室温条件下阴干48 h,接着在60℃鼓风干燥箱维持1 h,升温至135℃,并维持2 h,使试件内部的B-PF充分固化。固化处理后试件置于温度(20±2)℃、相对湿度(65±5)%环境下至质量恒重,待用。

1.2.3 测试与表征 (1)木材化学改性。采用文献[5]中的工艺进行木材的真空加压满细胞浸渍处理,试件经过浸渍处理后,室内环境下放置至少1周,再采用中低温间歇式压板干燥处理浸渍材,排出多余的水分,控制其最终含水率在8%~15%范围内,通过高温树脂定型处理制得改性材。

(2)树脂固化行为。将经20℃下真空干燥的树脂研磨后取样,采用NETZSCH DSC 200F3差示扫描量热仪在氮气环境下,将试样升温到220℃(升温速率10.0℃·min⁻¹,氮气流量30.0 mL·min⁻¹)进行固化行为分析。

(3)阻燃性能。采用NETZSCH TG 209F3热重分析仪,在氮气环境下,将固化后的树脂试样升温到700℃(升温速率10.0℃·min⁻¹,氮气流量30.0 mL·min⁻¹)进行热重性能分析。

参照GB/T 2406-2009^[11],将杨木加工成尺寸为100 mm×6.5 mm×3 mm的氧指数试件,采用JF-3型氧指数测定仪检测试件氧指数。

2 结果与分析

2.1 B-PF固含量及pH的测定

根据GB/T 14074^[12],测得B-PF的固含量为49.3%,pH为7.90。B-PF在孟赛尔色系中的标号达到3YR6/7,与标号为5R1/1的PF相比,硼酸改性后的B-PF颜色较浅,改性后的木材纹理清晰。图1为PF浸渍后的杨木,图2为B-PF浸渍后的杨木。

2.2 B-PF差示扫描量热分析

B-PF的DSC曲线如图3所示,通过对图3的分析,可以得到B-PF的固化特征温度和反应焓,结果如表1所示,其中PF引用于文献[13]。

根据图3和表1数据,升温速率 β 为10℃·min⁻¹时,B-PF固化的温度范围(即起始温度 T_i 至终止温度 T_f)及固化温度峰顶 T_p 明显低于PF;B-PF的固化反应放热焓为PF的0.47倍,但反应速率是改性前3倍。B-PF的固化温度较低,可降低改性杨木在B-PF固化工艺中由于高温引起的碳水化合物分解导致材料变脆力学性能降低等缺点。

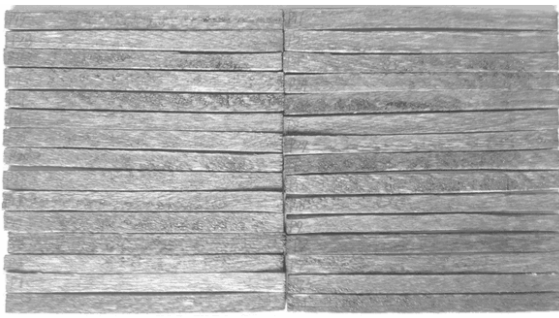


图 1 PF 改性速生杨木

Figure 1 PF treated fast-growing poplar wood

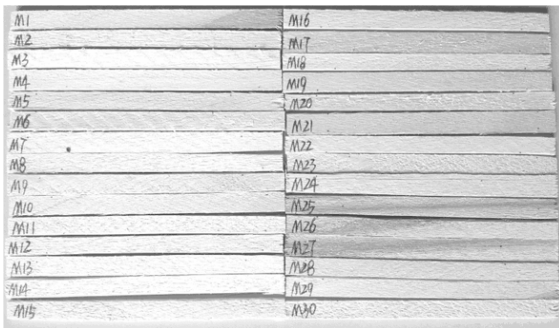


图 2 B-PF 改性速生杨木

Figure 2 B-PF treated fast-growing poplar wood

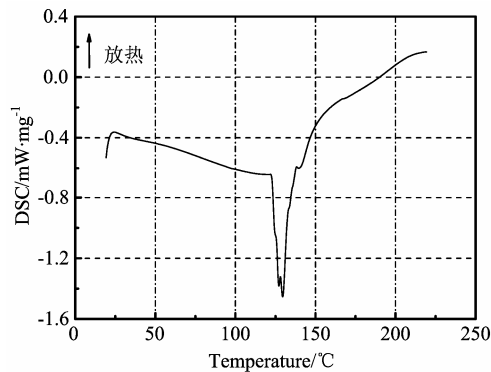


图 3 B-PF 的 DSC 曲线

Figure 3 DSC curve of B-PF during curing

2.3 B-PF 的热重分析

B-PF 与 PF 的热重分析 TGA 曲线见图 4。由图 4 可知, 在 20~160°C 时, B-PF 与 PF 热性能相似, B-PF 的失重率为 1.0%, 这部分的重量损失是树脂

热解产物中的水和甲醇等小分子物质的挥发所致; 在 160~435°C 时, PF 和 B-PF 的 WPR (残重率: weight percent of retains, 简称 WPR) 曲线表现出差异性, 2 种树脂的质量损失速率均加快到一个稳定值, 其中 B-PF 的下降速率略低于 PF, 该阶段树脂的质量损失是由苯环间的亚甲基桥的断裂导致, 热解产物为酚类同系物; 在 435~750°C 时, PF 与 B-PF 的质量损失率呈现有明显差异, PF 的质量损失速率在 435°C 时显著加快, 且在 435~550°C 阶段持续高速损失质量, 而 B-PF 在 480°C 时才进入高速段, 且高速段为区间较短的 480~535°C; 535~700°C 2 种树脂的热分解趋于稳定, 质量损失速率降低至恒定值。700°C 时, 加热结束, PF 的失重率为 42.0%, 而 B-PF 失重率仅为 27.0%, 与 PF 相比, B-PF 的 WPR 提高 25.86%, 这是由于硼酸改性后, B-PF 中形成键能较高的 B-O 键, 树脂的耐高温性能得到了显著提高^[14]。材料的残余质量更多意味着可以提供更大的承载能力, 发生火灾时, 木结构建筑的耐火时间也相应的延长, 人们将拥有更长的安全逃离时间。

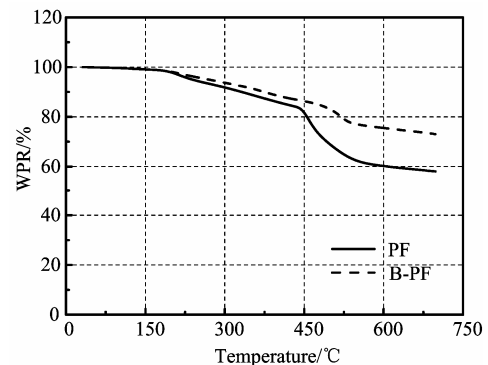


图 4 B-PF 的 TGA 曲线

Figure 4 TGA curves of B-PF

2.4 改性杨木的氧指数分析

各组试件的氧指数试验结果见图 5。从图 5 可以看出, P0 组为未浸渍处理的杨木空白试件, PPF 为固含量 40% PF 改性杨木, P20、P30 和 P40 分别为固含量 20%、30% 和 40% 的 B-PF 改性杨木。

表 1 树脂的固化温度、放热焓

Table 1 Curing temperature and exothermic enthalpy of PF and B-PF

树脂名称 Resin	$\beta/^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	t/min	$\Delta H_R/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
PF	10	144.7	155.1	170.1	25.4	2.54	79.1
B-PF		123.9	129.5	132.3	8.4	0.84	37.4

注: β : 升温速率 Heating rate; T_i : 起始温度 Initial temperature; T_f : 终止温度 Final temperature; T_p : 温度峰 Temperature peak; ΔT : 温差 Difference in temperature; t : 固化时间 Setting time; ΔH_R : 放热焓 Enthalpy of heat release

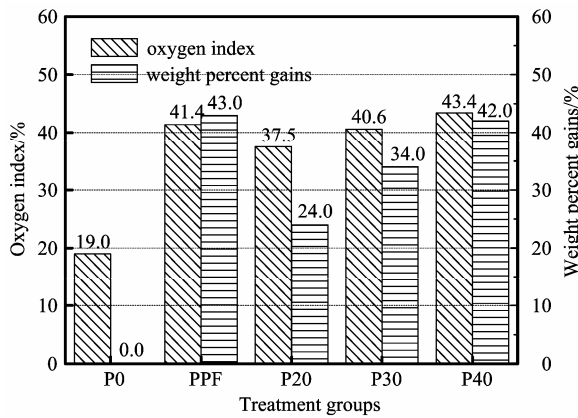


图5 改性杨木的氧指数分析

Figure 5 Oxygen index test of the modified poplar wood

由图5还可知,与未改性的速生杨木空白试件相比,PF和B-PF浸渍改性处理,能够显著提高试件的氧指数;20%以上固含量B-PF改性处理,速生杨木试件的阻燃等级可由易燃提升至难燃等级,P20组改性材的氧指数较P0组提高了97.37%;随着浸渍液固含量的增加,改性杨木载药率相应增加,对应的阻燃性能明显提高,当B-PF的浓度由20%调整至40%时,改性材的氧指数提高15.73%;当PF与B-PF的固含量都为40%时,与PPF组改性材相比,P40组改性材由较低的树脂增重率,而氧指数提高了4.83%,表现出更高的阻燃效率。

3 结论

以氢氧化钠为反应催化剂,通过在PF合成工艺中加入硼酸,制备低质材浸渍改性用B-PF,通过差示扫描量热仪和热重分析仪等分析方法对B-PF的固化行为和耐热性能进行表征,并利用B-PF浸渍杨木,对改性杨木的氧指数进行分析。结果表明:原料配比 $n(\text{苯酚}):n(\text{甲醛}):n(\text{硼酸}):n(\text{氢氧化钠})$ 为1:1.9:0.3:0.3的B-PF,常温下储存期大于90d,且与PF相比,颜色浅,由其制备的改性材能够较好地保持木材原有的色泽和纹理;通过硼酸复配低分子酚醛树脂浸渍改性,能够显著改善速生杨木的

阻燃性能;B-PF在高温温度场下残重率较高,当温度为700℃时的残重率达到73.0%,较未改性PF提高25.86%;质量百分含量20%以上的B-PF改性速生杨木,阻燃性能由易燃提高至难燃等级,当B-PF固含量为40%时,改性杨木氧指数为43.4%,较未处理材提高1.28倍。

参考文献:

- [1] 方桂珍. 木材功能性改良[M]. 北京: 化工出版社, 2008: 84-108.
- [2] 吴娇. 公共场所特大火灾事故分析[J]. 安全, 2008(7): 51-54.
- [3] 杜春贵. FRW 阻燃杉木积成材的阻燃性能[J]. 建筑材料学报, 2010(4): 555-559.
- [4] 牛国良. 烧蚀材料用改性酚醛树脂[J]. 固体火箭技术, 1998(4): 64-67.
- [5] 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.
- [6] Abdalla O M, Ludwick A, Mitchell T, Boron-modified phenolic resins for high performance applications[J]. Polymer, 2003, 44 (24): 7353-7359.
- [7] Babcock L, Pizer R. Dynamic of boron acid complexation reactions [J]. Inorganic Chemistry, 1980, 19(1): 56-61.
- [8] America Patash Chem. Corp [P]. Br: 957611, 1964.
- [9] 苏晓辉. 硼氮酚醛树脂的结构固化机理及热性能研究[D]. 保定: 河北大学, 2005.
- [10] Wang J G, Jiang N, Jiang H Y, et al. Micro-structural evolution of phenol-formaldehyde resin modified by boron carbide at elevated temperatures[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 120(1): 187-192.
- [11] GB/T 2406.2-2009. 塑料. 用氧指数法测定燃烧行为. 第2部分: 室温试验[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006: 1-12
- [12] GB/T 14074-2006. 木材胶粘剂及其树脂检验方法[S]. 2006.
- [13] 张超. 酚醛树脂的固化动力学研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
- [14] Lytle C A, Bertsch W, Mckinley M. Determination of novolac resin thermal decomposition products by pyrolysis-gas chromatography-mass[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1998, 45: 121-131.