

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.12.009

环保型果糖 / 尿素树脂的合成及应用 *

孙占英, 杨雪, 赵雄燕

(河北科技大学材料科学与工程学院, 石家庄 050018)

摘要: 为了降低传统脲醛树脂中甲醛的危害, 采用了果糖代替甲醛与尿素合成了环保型果糖 / 尿素树脂, 并用合成出的树脂与芦苇纤维复合制备了芦苇纤维板, 考察了树脂合成过程中果糖 / 尿素物质的量之比、反应温度、反应时间、催化剂种类等工艺参数对树脂及芦苇纤维板性能的影响, 得到了果糖 / 尿素树脂的最佳合成工艺, 即果糖 / 尿素 / 催化剂盐酸的物质的量之比为 2.5 / 1 / 0.13、反应温度为 91℃、反应时间为 3 h。在此最佳合成工艺下合成的树脂固含量为 65.57%、黏度为 73 mPa·s, 由此树脂制备的芦苇纤维板的静曲强度为 26.19 MPa, 弹性模量为 6.13 GPa, 完全满足国家标准 GB/T 11718-2009 的要求。

关键词: 芦苇纤维板; 树脂; 尿素; 果糖

中图分类号: TQ321.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)12-0039-03

Preparation of Environmentally Friendly Fructose / Urea Resin and Its Applications

Sun Zhanying, Yang Xue, Zhao Xiongyan

(College of Material Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: In order to reduce the harm of formaldehyde in traditional urea formaldehyde resin, an environmentally friendly fructose / urea resin was synthesized by using fructose instead of formaldehyde with urea, and the reed fiberboard was prepared through blending the resin and reed fibers. The effects of the resin synthesis process parameters such as molar ratio of fructose / urea, reaction temperature, reaction time and catalyst type on the properties of the resin and fiberboard were analyzed, then the best synthesis process of the resin was gained, namely, the molar ratio of fructose, urea and hydrochloric acid selected as catalyst is 2.5 / 1 / 0.13, reaction temperature is 91 °C, reaction time is 3 h. The solid content and viscosity of the resin synthesized under the best synthesis process is 65.57% and 73 mPa·s respectively, the static bending strength and elastic modulus of the reed fiberboards prepared with this resin and reed is 26.19 MPa and 6.13 GPa respectively. The prepared reed fiberboard can meet the requirements of national standards GB/T 11718-2009 entirely.

Keywords: reed fiberboard; resin; urea; fructose

芦苇生长周期短,产量高,在我国河北、江苏、黑龙江等地大量存在^[1-2]。但长期以来,芦苇均被当作燃料加以焚烧,这不仅会对环境造成较大的危害,还会造成大量的芦苇纤维资源浪费。因此,芦苇纤维资源的深度再利用成为解决以上问题的重要举措。采用芦苇纤维与树脂复合制成纤维板具有极大的开发价值,同时对当地农民增收也具有重大意义^[3]。目前,对于采用芦苇纤维制备木塑复合板的研究还较少,仅见少数报道^[1-2,4-6]。

脲醛树脂是甲醛与尿素化学反应的缩聚产物,是一种氨基树脂,广泛用于制造纤维板。虽然其有很多优点,但在使用过程中存在游离甲醛的释放问题,从而影响了脲醛树脂的应用。因此,研究低甲醛释放量的新型脲醛树脂已成为国内外的热点研究课

题。目前有一些文献^[7-10]利用糖类化合物代替甲醛来与尿素反应,从而制备出零甲醛释放的新型环保树脂。若将该类树脂与芦苇纤维复合制成芦苇纤维板,则所制备的芦苇纤维板将不存在甲醛释放问题,这会对芦苇纤维板的实际应用起到巨大的推动作用。

国家标准 GB/T 11718-2009 对纤维板的各项性能指标进行了规定,其中要求干燥状态下普通型中密度纤维板的静曲强度 ≥ 26.00 MPa,弹性模量 ≥ 2.60 GPa。笔者在一定条件下将果糖与尿素混合反应,制备了环保型果糖 / 尿素树脂,然后再将合

* 河北科技大学实验室开放基金项目

联系人: 孙占英, 讲师, 主要从事天然纤维复合材料方面研究

收稿日期: 2014-10-08

成的树脂与粉碎的芦苇纤维复合制备芦苇纤维板,通过研究树脂合成过程中果糖/尿素物质的量之比、反应时间、反应温度和催化剂种类等对芦苇纤维板性能的影响,并参考 GB/T 11718-2009 对纤维板力学性能的要求,得到了环保型果糖/尿素树脂的最佳合成工艺。

1 实验部分

1.1 主要原材料

芦苇:河北黄骅;

果糖:食品级,市售;

尿素,盐酸,磷酸,氢氧化钠:分析纯,天津市永大化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

摇摆式高速中药粉碎机:DFY-500 型,温岭市标大机械有限公司;

平板硫化机:25 t,常州市东南橡塑机械厂;

万能制样机:ZHY-W 型,河北省承德试验机厂;

微机控制电子万能试验机:CMT7104 型,深圳市新三思计量技术有限公司;

旋转黏度计:JA2003A 型,上海精密科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

按照文献 [7] 的方法制备环保型果糖/尿素树脂。然后将干燥并粉碎好的芦苇纤维与合成的环保型树脂在粉碎机中充分混合均匀,然后将其放入平板硫化机中模压制备成纤维板。施胶量为 10%,制备的板材尺寸规格为 200 mm×200 mm×4 mm,密度为 1.00~1.20 g/cm³。模压成型过程中压力为 5 MPa,温度为 160℃,时间为 5 min。

1.4 性能测试

合成树脂的黏度和固含量按 GB/T 14074-2006 测试;

纤维板的静曲强度和弹性模量按 GB/T 11718-2009 测试,每个体系测试 6 个试样,取算术平均值作为最终结果。

2 结果与讨论

2.1 果糖/尿素物质的量之比对树脂及芦苇纤维板性能的影响

表 1 为果糖/尿素物质的量之比对合成的树脂及纤维板力学性能的影响。其中盐酸催化剂的物质的量为尿素物质的量的 0.13,反应温度为 91℃,反应时间为 3 h。

表 1 果糖/尿素物质质量之比对树脂及芦苇纤维板性能的影响

果糖/尿素物质 的质量之比	树 脂		芦 苇 纤 维 板	
	固含量 / %	黏度 / (mPa·s)	静曲强度 / MPa	弹性模量 / GPa
2 / 1	73.21	300	22.70	5.62
2.5 / 1	65.57	73	26.19	6.13
3 / 1	66.18	184	25.15	6.05

从表 1 可以看出,当果糖/尿素物质的量之比为 2.5/1 时,最终制备的芦苇纤维板的静曲强度和弹性模量最高,而果糖/尿素物质的量之比高于或低于此值,都会导致树脂黏度较高,这可能使合成的树脂无法充分浸润芦苇纤维,进而导致芦苇纤维板的力学性能降低。

2.2 反应时间对树脂及芦苇纤维板性能的影响

表 2 为反应时间对合成的树脂及芦苇纤维板性能的影响。其中果糖/尿素/盐酸催化剂的物质的量之比为 2.5/1/0.13,反应温度为 91℃。

表 2 反应时间对树脂及芦苇纤维板性能的影响

反应时间 / h	树 脂		芦 苇 纤 维 板	
	固含量 / %	黏度 / (mPa·s)	静曲强度 / MPa	弹性模量 / GPa
1	57.81	30	22.48	5.17
3	65.57	73	26.19	6.13
4	75.69	1800	22.60	6.14

由表 2 可以看出,反应时间为 3 h 时,最终制备的芦苇纤维板的静曲强度最佳。果糖主要依靠其水解生成的 5-羟甲基糠醛(5-HMF)来与尿素进行反应,而果糖全部转化为 5-HMF 需要一定的时间,由表 2 的数据可以推测出反应 3 h 时果糖的转化效果较好,故此时芦苇纤维板具有较高的静曲强度。当反应时间超过 3 h 后,树脂的黏度会急剧增大,这可能导致其浸润芦苇纤维困难,从而使芦苇纤维板的静曲强度下降;而当反应时间为 1 h 时,可以发现合成的树脂固含量和黏度均过低,这说明此时果糖水解生成的 5-HMF 数量较少,与尿素反应的程度低,由此时合成的树脂所制备的芦苇纤维板的力学性能也相应较低。

2.3 反应温度对树脂及芦苇纤维板性能的影响

表 3 为反应温度对合成的树脂及芦苇纤维板性能的影响。其中果糖/尿素/盐酸催化剂的物质的量之比为 2.5/1/0.13,反应时间为 3 h。

表 3 反应温度对合成树脂及芦苇纤维板性能的影响

反应温度 / °C	树 脂		芦 苇 纤 维 板	
	固含量 / %	黏度 / (mPa·s)	静曲强度 / MPa	弹性模量 / GPa
75	60.00	60	24.20	5.85
91	65.57	73	26.19	6.13
96	65.25	134	28.73	6.48

由表3可以看出,随着反应温度的升高,最终制备的芦苇纤维板的静曲强度和弹性模量逐渐提高。这是因为随着反应温度的提高,果糖水解生成的5-HMF与尿素的反应程度逐渐完善,最终导致芦苇纤维板的性能提高。但是从反应的稳定性及降低能耗考虑,一方面反应温度不宜过高,否则可能会导致果糖在水解生成5-HMF时会生产副产物,其转化为5-HMF的过程会变得不稳定,另一方面,果糖与尿素的反应一般采用水浴加热,这种加热方式温和且能耗较低,但在水浴加热的情况下96℃的温度不好控制。同时,也可以看到,反应温度为91℃时的芦苇纤维板的性能就已满足GB/T 11718-2009的要求,所以最终仍确定反应温度为91℃。

2.4 催化剂种类对合成树脂及芦苇纤维板性能的影响

表4为两种催化剂盐酸和磷酸对合成的树脂及芦苇纤维板力学性能的影响。其中果糖/尿素/催化剂的物质质量之比为2.5/1/0.13,反应时间为3 h,反应温度为91℃。

表4 催化剂种类对合成树脂及芦苇纤维板性能的影响

催化剂种类	树 脂		芦 苇 纤 维 板	
	固含量 / %	黏度 / (mPa·s)	静曲强度 / MPa	弹性模量 / GPa
盐酸	65.57	73	26.19	6.13
磷酸	59.69	335	24.53	5.38

由表4可以看出,由磷酸催化合成的树脂所制备的芦苇纤维板的静曲强度和弹性模量较由盐酸催化的低。这主要是因为磷酸是多元酸,其为中强度酸,其离子在水溶液中并不是全部电离,因此果糖在相同的条件下水解生成的5-HMF数量会较少,故相应的芦苇纤维板的力学性能会较低。

2.5 果糖/尿素树脂最佳合成工艺的确定

由上述分析可以确定出环保型果糖/尿素树脂的最佳合成工艺,即果糖/尿素/盐酸催化剂的物质质量之比为2.5/1/0.13,反应温度为91℃,反应时间为3 h。在此工艺条件下合成的树脂与芦苇纤维复合后所制备的芦苇纤维板的静曲强度为26.19 MPa,弹性模量为6.13 GPa,完全满足GB/T 11718-2009的要求。

3 结论

(1) 得出了芦苇纤维板用果糖/尿素环保树脂的最佳制备工艺,即果糖/尿素/盐酸催化剂的物质质量之比为2.5/1/0.13,反应温度为91℃,反应时间为3 h。

(2) 由上述最佳工艺合成的环保树脂所制备的芦苇纤维板各项弯曲性能能够满足GB/T 11718-2009中对干燥状态下普通型中密度纤维板的性能要求。

参考文献

- [1] 王新洲,邓玉和,王伟,等. 芦苇中(高)密度纤维板的研究[J]. 林产工业,2010,37(2):19-21,25.
Wang Xinzhou, Deng Yuhe, Wang Wei, et al. Study on reed medium density fiberboard[J]. China Forest Products Industry, 2010,37(2):19-21,25.
- [2] 孙占英,徐子洁,赵雄燕,等. 环保型蔗糖/尿素树脂在芦苇纤维板中的应用[J]. 工程塑料应用,2013,41(9):43-46.
Sun Zhanying, Xu Zijie, Zhao Xiongyan, et al. Applications of environmentally friendly sucrose/urea resin in reed fiber board[J]. Engineering Plastics Application,2013,41(9):43-46.
- [3] 廖添文. 环保型高强度草类纤维板的研究[D]. 武汉:湖北工业大学,2013.
Liao Tianwen. Study on the straw fiber board of environment-friendly and high-intensity[D]. Wuhan:Hubei University of Technology,2013.
- [4] 樊晓敏,孙玉慧. 芦苇人造板研究进展及发展前景[J]. 林业机械与木工设备,2011,39(8):6-9.
Pan Xiaomin, Sun Yuhui. Research progress and development prospect of reed-based panels[J]. Forestry Machinery and Woodworking Equipment,2011,39(8):6-9.
- [5] 赫秀娟,封禄田,李旭日,等. 芦苇的表面改性及粘接性能研究[J]. 林产工业,2008,35(2):27-28,40.
Hao Xiujuan, Feng Lutian, Li Xuri, et al. Reed surface modification and its adhesion property[J]. China Forest Products Industry,2008,35(2):27-28,40.
- [6] 樊晓敏. 芦苇性能及制板工艺的研究[D]. 北京:北京林业大学,2012.
Fan Xiaomin. Research on characteristics of reed and manufacturing of reed panel[D]. Beijing:Beijing Forestry University,2012.
- [7] 陈栓虎,王西,赵琼. 果糖尿素树脂胶黏剂的合成[J]. 化学与黏合,2008,30(1):27-30.
Chen Shuanhu, Wang Xi, Zhao Qiong. Synthesis of fructose-urea resin adhesive[J]. Chemistry and Adhesion,2008,30(1):27-30.
- [8] 张蕾,陈栓虎. 葡萄糖尿素树脂人造板胶黏剂的合成[J]. 热固性树脂,2002,17(2):15-17.
Zhang Lei, Chen Shuanhu. Synthesis of urea-glucose resin adhesive[J]. Thermosetting Resin,2002,17(2):15-17.
- [9] 肖建敏,党媛,彭梦姣,等. 亚临界水条件下蔗糖尿素胶黏剂的合成[J]. 应用科技,2009,36(7):5-7.
Xiao Jianmin, Dang Yuan, Peng Mengjiao, et al. Synthesis of urea-sucrose adhesive under sub-critical water condition[J]. Applied Science and Technology,2009,36(7):5-7.
- [10] 陈栓虎,赵琼,王西. 果糖缩二脲树脂胶黏剂的合成[J]. 中国胶粘剂,2007,16(11):1-3.
Chen Shuanhu, Zhao Qiong, Wang Xi. Synthesis of fructose-diurea resin adhesive[J]. China Adhesives,2007,16(11):1-3.