

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.09.009

环保型蔗糖/尿素树脂在芦苇纤维板中的应用*

孙占英,徐子洁,赵雄燕,马劲松
(河北科技大学材料科学与工程学院,石家庄 050018)

摘要: 为了开发环保型芦苇纤维板,采用蔗糖代替甲醛与尿素在酸性条件下合成了环保型蔗糖/尿素树脂,然后将该环保型树脂与芦苇纤维复合制备了芦苇纤维板,考察了蔗糖/尿素物质的量之比、反应温度、反应时间、催化剂种类及催化剂用量对合成的树脂及制备的芦苇纤维板性能的影响。结果表明,当蔗糖、尿素与催化剂浓盐酸的物质的量之比为5:1:0.5、反应时间为3 h、反应温度为75℃时,合成的树脂黏度为1 440 mPa·s,固含量为76.25%,制备的芦苇纤维板的性能达到最好,其静曲强度、弹性模量、含水率及吸水厚度膨胀率分别为30.08 MPa,7.43 GPa,11.23%,21.36%,达到国家标准GB/T 11718-2009的要求。

关键词: 芦苇纤维板;树脂;尿素;蔗糖

中图分类号: TQ321.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)09-0043-04

Applications of Environmentally Friendly Sucrose/Urea Resin in Reed Fiber Board

Sun Zhanying, Xu Zijie, Zhao Xiongyan, Ma Jinsong

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

Abstract: To develop reed fiber board, an environmentally friendly resin was synthesized by using sucrose instead of formaldehyde with urea under acidic conditions. And then reed fiber boards were prepared with blending the resin with reed fibers. Effects of molar ratio of sucrose and urea, reaction temperature, reaction time, catalyst type and content on properties of the resin and the reed fiber boards were analyzed. The results show that when molar ratio of sucrose, urea and concentrated hydrochloric acid being selected as catalyst is 5:1:0.5, reaction time is 3 h, reaction temperature is 75℃, the viscosity and solid content of the resin are 1 440 mPa·s and 76.25% respectively, the properties of the prepared reed fiberboard are best and its static bending strength, elastic modulus, moisture rate and thickness swelling rate of water absorbing are 30.08 MPa, 7.43 GPa, 11.23% and 21.36% respectively, meet the requirements of national standards GB/T 11718-2009.

Keywords: reed fiberboard; resin; urea; sucrose

芦苇生长周期短,产量高,全国分布广,应用价值极大。我国每年可产芦苇200多万t,且生产量不断增加,约占世界总产量的6%,主要分布在河北、湖南、湖北、江苏、黑龙江、辽宁和新疆等省区^[1-2]。但目前芦苇主要用来造纸或就地被焚烧,这不仅造成了相当可观的浪费,而且不利于环保。采用芦苇纤维制备人造板材是综合利用芦苇资源的一条极好途径,对增加农民收入,推动我国农业发展具有十分积极的意义^[3]。但目前对芦苇纤维板的相关研究较少,仅有少数文献报道^[1-2,4-6]。

脲醛树脂是制备纤维板常用的树脂,但该树脂含有游离甲醛,其持续释放会对人体和环境造成相当严重的危害。因此,清除甲醛污染,研究新型环保型树脂已受到国内外研究者的广泛重视。陈栓虎等^[7-10]在此方面取得了较大突破,他们采用糖类代替

甲醛,在酸性条件下生成5-羟甲基糠醛,再和尿素生成环保型树脂,从根本上杜绝了甲醛的使用。

基于以上分析,笔者首先借鉴陈栓虎等人的研究方法,采用蔗糖与尿素制备环保型树脂,然后再将芦苇纤维与所合成的树脂进行复合,制备了环保型芦苇纤维板,并就相关影响因素进行系统分析,从而为芦苇纤维资源的深度开发及工业化应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

芦苇:河北黄骅;

蔗糖:食品级,市售;

* 河北科技大学校立科研基金项目(XL201006)

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:2013-06-10

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

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S型,郑州长城仪器有限公司;

摇摆式高速中药粉碎机:DFY-500型,温岭市林大机械有限公司;

平板硫化机:25 t,常州市东南橡塑机械厂;

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;

万能制样机:ZHY-W型,河北省承德试验机厂;

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

蔗糖/尿素树脂的合成参照文献[7]进行,通过改变相应条件合成出一系列环保型树脂。

芦苇纤维板的制备采用如下工艺:首先将芦苇切成一定长度,然后放入粉碎机中进行粉碎,随后将粉碎后的芦苇进行烘干处理。将烘干后的芦苇纤维与合成的树脂在高速中药粉碎机中混合均匀,然后在平板硫化机中压制成为纤维板。纤维的施胶量为10%,纤维板尺寸为200 mm×200 mm×4 mm,板密度为1.00~1.20 g/cm³,热压时间为5 min,热压温度为170℃,热压压力为5 MPa。

1.4 性能测试与表征

合成树脂黏度及固含量按GB/T 14074-2006测试;

纤维板静曲强度、弹性模量、含水率及吸水厚度膨胀率按GB/T 11718-2009测试,每个配方取6个试样,结果取其算术平均值。

2 结果与讨论

2.1 蔗糖/尿素物质的量之比对树脂及芦苇纤维板性能的影响

笔者以蔗糖与尿素为原料在强酸介质中反应生成环保型树脂,表1为两者的物质的量之比对合成的树脂及芦苇纤维板性能的影响。其中催化剂(盐酸)的物质的量为尿素物质的量的1/2,反应时间为3 h,反应温度为75℃。

由表1可以看出,当蔗糖/尿素物质的量之比为5:1时,对应的芦苇纤维板的各项性能最好。当蔗糖与尿素的物质的量之比增大时,蔗糖水解生成5-羟甲基糠醛的量就会相应增加,5-羟甲基糠醛与

表1 蔗糖/尿素物质的量之比对树脂及芦苇纤维板性能的影响

蔗糖/ 尿素物 质的量 之比	树 脂		芦苇纤维板			
	黏度/ (mPa·s)	固含量/ %	吸水厚 度膨胀 率/%	含水率/ %	静曲强 度/MPa	弹性模 量/GPa
3:1	1000	75.60	27.58	12.56	26.98	5.95
4:1	1200	77.28	26.56	11.90	27.93	6.86
5:1	1440	76.25	21.36	11.23	30.08	7.43
6:1	1600	76.80	24.51	13.88	29.51	6.31

尿素接触的机会就会相应增大,从而使得反应更加完全,提高了树脂的黏度和芦苇纤维板的性能。但当蔗糖与尿素物质的量之比过大时可能会产生过多的副产物,从而影响树脂的合成。

2.2 反应时间对树脂及芦苇纤维板性能的影响

表2为不同反应时间对树脂及芦苇纤维板性能的影响。其中蔗糖/尿素/催化剂(盐酸)物质的量之比为5:1:0.5,反应温度为75℃。

表2 反应时间对树脂及纤维板性能的影响

反应时 间/h	树 脂		芦苇纤维板			
	黏度/ (mPa·s)	固含量/ %	吸水厚 度膨胀 率/%	含水率/ %	静曲强 度/MPa	弹性模 量/GPa
2.0	1085	72.79	24.57	17.97	23.17	5.63
2.5	1200	73.61	23.68	14.36	26.42	6.21
3.0	1440	76.25	21.36	11.23	30.08	7.43
4.0	1620	77.28	25.49	18.43	29.87	6.87

由表2可以看出,在反应时间为3 h时,对应的芦苇纤维板的性能最佳。随着反应时间的增加,树脂分子量变大,故在总的方向上树脂的黏度、固含量和芦苇纤维板的静曲强度均得到提高。但反应时间过长,树脂的黏度会过高,芦苇纤维在树脂中的分散较为困难,从而使芦苇纤维板的性能有所下降。

2.3 反应温度对树脂及芦苇纤维板性能的影响

表3为不同反应温度对树脂及芦苇纤维板性能的影响。其中蔗糖/尿素/催化剂(盐酸)物质的量之比为5:1:0.5,反应时间为3 h。

表3 反应温度对树脂及芦苇纤维板性能的影响

反应温 度/℃	树 脂		芦苇纤维板			
	黏度/ (mPa·s)	固含量/ %	吸水厚 度膨胀 率/%	含水率/ %	静曲强 度/MPa	弹性模 量/GPa
70	1280	68.45	26.45	16.44	25.67	5.31
75	1440	76.25	21.36	11.23	30.08	7.43
80	1600	81.04	22.48	14.13	28.56	5.82

由表3可以看出,当反应温度为75℃时,对应的芦苇纤维板的性能最佳。当反应温度过低时,树脂分子缩聚不充分,树脂分子量达不到要求,黏度过低,固含量也较低,而使得芦苇纤维板的性能不高。而当反应温度过高时,容易造成树脂黏度过大或凝胶,进而劣化芦苇纤维板的物理性能。

2.4 催化剂种类对树脂及芦苇纤维板性能的影响

在树脂的制备过程中,催化剂对合成的树脂的性能有重要影响。笔者以盐酸和磷酸为催化剂,比较了这两种催化剂对树脂和芦苇纤维板性能的影响,如表4所示。其中蔗糖 / 尿素 / 催化剂物质的量之比为 5:1:0.5,反应温度为 75℃,反应时间为 3 h。

表4 催化剂种类对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			
	黏度 / (mPa·s)	固含量 / %	吸水厚度膨胀率 / %	含水率 / %	静曲强度 / MPa	弹性模量 / GPa
盐酸	1440	76.25	21.36	11.23	30.08	7.43
磷酸	980	74.12	33.19	16.11	17.53	4.22

由表4可以看出,当催化剂为盐酸时,对应的芦苇纤维板的性能较好,而磷酸作催化剂时,所制备的芦苇纤维板性能较低。这主要是由于磷酸是多元酸,且是中强度酸,在水溶液中并不是所有的离子全部电离,因而蔗糖在相同的条件下转化成 5-羟甲基糠醛的量就会较少,其与尿素反应不完全,故而采用磷酸作催化剂时所合成的树脂黏度和固含量较低,由此导致芦苇纤维板性能偏低。

2.5 盐酸用量对树脂及芦苇纤维板性能的影响

表5为盐酸用量对树脂及芦苇纤维板性能的影响。其中蔗糖 / 尿素物质的量之比为 5:1,反应温度为 75℃,反应时间为 3 h。

表5 盐酸用量对树脂及芦苇纤维板性能的影响

盐酸 / 尿素物质的量之比	树 脂		芦苇纤维板			
	黏度 / (mPa·s)	固含量 / %	吸水厚度膨胀率 / %	含水率 / %	静曲强度 / MPa	弹性模量 / GPa
1:3	1105	69.93	24.07	13.68	26.78	6.03
1:2	1440	76.25	21.36	11.23	30.08	7.43
2:3	1600	80.19	27.13	14.64	29.69	7.11

由表5可以看出,当盐酸物质的量为尿素物质的量的 1/2 时,对应的芦苇纤维板的性能最佳。当盐酸用量过低时,缩聚反应不完全,树脂黏度和固含量偏低;而当盐酸用量过多时,一方面工艺控制极为不便,另一方面容易造成树脂黏度增长过快甚至凝胶,从而劣化了芦苇纤维板的性能。

2.6 最佳合成工艺条件的确定

通过以上分析可以得出芦苇纤维板用环保型蔗糖 / 尿素树脂的最佳合成工艺条件,即蔗糖 / 尿素 / 催化剂 (盐酸) 物质的量之比为 5:1:0.5,反应温度为 75℃,反应时间为 3 h。表6为以最佳合成工艺条件下合成的树脂为基体制备的芦苇纤维板的性能。从表6可以看出,制备的芦苇纤维板的各项

性能均能满足 GB/T 11718-2009 中关于干燥状态下中密度纤维板的性能要求。

表6 制备的芦苇纤维板性能

项 目	实测值	GB/T 11718-2009 要求值
吸水厚度膨胀率 / %	21.36	≤ 35.00
含水率 / %	11.23	3.0~13.0
静曲强度 / MPa	30.08	≥ 26.00
弹性模量 / GPa	7.43	≥ 2.60

3 结论

(1) 通过实验得到芦苇纤维板用环保型蔗糖 / 尿素树脂的最佳合成工艺条件,即蔗糖 / 尿素 / 催化剂 (盐酸) 物质的量之比为 5:1:0.5,反应温度为 75℃,反应时间为 3 h。

(2) 以上述最佳合成工艺条件下合成的环保型树脂为基体制备的芦苇纤维板各项性能能够满足 GB/T 11718-2009 中关于干燥状态下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] 濮安彬,陆仁书,李明. 芦苇—杨木刨花板制造工艺研究[J]. 林产工业,1996,23(2):1-4.
Pu Anbin, Lu Renshu, Li Ming. Study on reed / poplar particle-board[J]. China Forest Products Industry, 1996, 23(2):1-4.
- [3] 鲁博,张林文,曾竟成. 天然纤维复合材料[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
Lu Bo, Zhang Linwen, Zeng Jingcheng. Natural fiber composites[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2005.
- [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] 韩广萍,王戈,刘振国. 芦苇特性与芦苇刨花板制板工艺关系[J]. 林产工业,1995,22(4):37-38.
Han Guangping, Wang Ge, Liu Zhenguo. Relation between the characteristics of reed and the process of reed particleboard[J]. China Forest Products Industry, 1995, 22(4):37-38.
- [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粘剂的合成[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. 果糖缩二脲树脂胶粘剂的合成[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.

抗氧剂在塑料高温生产和使用过程的作用

塑料树脂在合成和后处理过程及塑料制品在加工和使用过程种, 由于热、氧等因素的作用, 塑料高分子会有不同程度的降解, 降解直接对树脂及制品的物理性能、力学性能、外观色泽、使用功能等产生负面作用。

使用抗氧剂是有效延缓树脂及制品降解或热氧老化的方法之一。抗氧剂的应用品种和添加量主要由塑料树脂的分子结构、聚合工艺、加工条件和制品用途决定。

1 塑料抗氧剂的作用功能与类型

抗氧剂是添加于塑料树脂中, 有效抑制或降低塑料大分子的热氧化反应速度, 延缓塑料树脂的热、氧降解过程, 显著地提高塑料树脂的耐热性能, 延长塑料制品使用寿命, 提高塑料制品使用价值的塑料助剂。

常用的塑料抗氧剂按分子结构和作用机理一般分为五类: 受阻酚类、亚磷酸酯类、硫代类、复合类以及受阻胺类。

受阻酚抗氧剂是塑料材料的主抗氧剂, 其主要作用是与塑料材料中因氧化产生的氧化自由基 $R\cdot$, $ROO\cdot$ 反应, 中断活性链的增长。受阻酚抗氧剂按分子结构分为单酚、双酚、多酚、氮杂环多酚等品种。

亚磷酸酯抗氧剂和含硫抗氧剂同为辅助抗氧剂。辅助抗氧剂的主要作用机理是把塑料中高活性的氢过氧化物分解成低活性分子。国内亚磷酸酯抗氧剂生产消费量约占国内抗氧剂生产消费总量的 30%。国内生产的含硫抗氧剂按分子结构可分为硫代酯抗氧剂、硫代双酚抗氧剂和硫醚型酚三类。

不同类型主、辅抗氧剂, 或同一类型不同分子结构的抗氧剂, 作用功能和应用效果存在差异。复合抗氧剂由二种或二种以上不同类型或同类型不同品种的抗氧剂复配而成, 在塑料材料中可取长补短, 显示出协同效应, 以最小加入量、最低成本而达到最佳抗热氧老化效果。

2 抗氧剂在高温生产过程中的稳定作用与选择

塑料树脂聚合、后处理或塑料制品加工过程中, 必须要提供足够的热量。而热量又是导致树脂降解的主要原因之一。在树脂聚合过程或后处理过程使用抗氧剂, 已经逐渐得到业内人士的认同。

PVC 树脂的降解是伴随着树脂聚合全过程的, 一般选用 246, 1076, 245 等受阻酚类抗氧剂, PKY-618 等亚磷酸酯抗氧剂, 与脂肪酸锌、环氧大豆油、JC-ZH21 等组成稳定体系。其中 JC-ZH21 是新型氮杂环化合物, 加入量低, 可以捕

获自由基, 稳定作用好, 性价比高。

钙锌热稳定剂 + 复合抗氧剂 (JC-1215) 体系在 PVC 制品加工和使用过程中均具有良好的热稳定和色泽稳定作用, 复合抗氧剂在钙锌热稳定剂中的质量比例为 5%~10%。

ABS, SBS, PS, POM 等树脂的聚合过程均使用抗氧剂或组合热稳定体系, 如硫代酯抗氧剂 DLTP, DSTP, 亚磷酸酯抗氧剂 PKY-136 等。

PMMA 具有化学稳定性、加工性能好, 光学性能优异的特点。在 PMMA 合成后期, 一般要进行高温处理, 脱除树脂中的可挥发物。在高温处理过程温度达到 220℃ 以上时, 部分以链自由基歧化终止形成的不饱和 PMMA 分子链的端基开始断键, PMMA 开始降解, 力学性能、透明度下降, 树脂色泽变差。在 PMMA 后处理过程加入抗氧剂可以有效提高 PMMA 热氧稳定性。受阻酚类抗氧剂可以同时提高 PMMA 的起始分解温度和分解速率最大温度。亚磷酸酯抗氧剂则只能提高 PMMA 的起始分解温度, 不能提高 PMMA 的分解速率最大温度。

超高分子量聚乙烯纤维具有强度高、模量高、密度低、耐光性强和耐磨度高等特点, 同时具有耐水、耐湿、耐海水和抗霉, 耐疲劳性和较长的挠曲寿命等特点, 是世界上比强度最高的商业化高性能纤维。超高分子量聚乙烯纤维的生产温度最高为 190℃ 左右, 不算高温。但由于熔体黏度高, 在挤出机里的停留时间约 10 min, 受热时间长。国内企业使用常用抗氧剂体系生产时, 树脂热降解严重, 分子量由 400 万降低到 300 万以下, 且丝的强度比进口丝低 15%~20%, 外观泛黄。在使用专用抗氧剂 JC-211B 体系生产后, 分子量无明显降低, 丝的强度达到进口丝水平, 外观白、亮。

在树脂中添加母料生产各类塑料制品已经是塑料加工行业普遍使用的方法。对于添加母料进行加工、生产的制品来说, 生产母料所用的载体树脂, 在塑料制品生产过程中经过再次受热时, 载体树脂再次发生热降解和机械降解, 进而引发并加速制品在使用过程中的热、氧、光老化等反应。因此, 虽然母料中的载体树脂在塑料制品中所占比例不大, 但其经二次或二次以上受热而引发并加速老化的问题, 及对塑料制品老化性能的影响, 应引起母料生产企业和制品加工企业的重视。在一般情况下, 对于母料生产企业和使用部分二次料或回收料生产塑料制品的企业, 必须在加工过程使用受阻酚类和亚磷酸酯类抗氧剂的组合稳定体系。

(北京加成助剂研究所)