

固化剂对脲醛树脂模塑料性能的影响^{*}

韩春国¹ 王春鹏^{1,2} 金铁铃¹ 储富祥^{1,2**}

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 生物质化学利用国家工程实验室, 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 南京 210042; 2. 中国林业科学研究院林业新技术研究所, 北京 100091)

摘要 以尿素、甲醛合成的脲醛树脂为基体、木浆纤维为增强材料制备了脲醛树脂模塑料。研究了氯化铵、柠檬酸三铵、氨基磺酸铵、氯化铵/氨基磺酸铵、氯化铵/钾明矾等五种固化剂对脲醛树脂模塑料流动性能、模塑收缩率和力学性能的影响。结果表明, 当氯化铵用量为 1.5 份时, 脲醛树脂模塑料的性能较好, 其流动性为 142 mm, 模塑收缩率为 0.31%, 弯曲强度为 98.62 MPa, 冲击强度为 1.98 kJ/m², 动态力学性能优异, 玻璃化转变温度(T_g)较高。氨基磺酸铵的总体固化效果比其它几种固化剂好, 可使模塑收缩率降低至 0.26%, 并使模塑料的动态力学性能及 T_g 达到最高; 双组分固化剂氯化铵/氨基磺酸铵、氯化铵/钾明矾在脲醛树脂模塑料中的总体固化效果一般。

关键词 固化剂 脲醛树脂 模塑料

脲醛树脂模塑料是以脲醛树脂为基体加入纤维素、润滑剂等填料, 经捏合成一体通过固化剂固化后, 干燥、粉碎制得的一种热固性塑料。其制品具有硬度大、难燃、自熄性、防霉性、固化速度快和价格低等优点, 广泛应用于家用电器、机械零配件及其它日用品行业^[1-3]。脲醛树脂在使用时只有加入固化剂并在一定热压条件下发生固化反应生成立体交联网状结构, 才会表现出上述优良性能并成为真正具有使用价值的脲醛树脂模塑料, 因此脲醛树脂模塑料体系固化剂的研究是脲醛树脂模塑料技术的重要研究依据, 可为脲醛树脂模塑料的成型制备工艺的改进提供理论指导。

脲醛树脂的固化剂种类繁多, 都具有潜伏性的特点, 即在常温时是稳定的, 呈中性或接近中性, 而在固化温度下, 迅速分解显示酸性, 促使树脂固化, 固化剂分解后酸性的大小影响着脲醛树脂的固化性能。已有学者对脲醛树脂体系固化剂进行了研究^[4-9], 而对于脲醛树脂模塑料体系固化剂的研究较少, 由于木浆纤维及其表面官能团对脲醛树脂的固化反应有一定的影响, 所以脲醛树脂的固化体系与模塑料的固化体系有较大差别。另有文献报道^[10], 多组分固化剂之间具有特殊的相互作用, 可促进脲醛树脂的固化。因此笔者选用了脲醛树脂最常用的潜伏性固化剂氯化铵, 研究了不同氯化铵用量对模塑料固化性能的影响, 以确定氯化铵的最佳用量; 并以柠檬酸三铵、氨基磺酸铵为脲醛树脂模塑料的单组分固化剂, 氯化铵/氨基磺酸铵、氯化铵/钾明矾为双组分固化剂, 分析了各固化剂在相同含量、相同热压时间下模塑料固化后的性能, 并采用扫描

电子显微镜(SEM)和动态机械热分析(DMA)等现代分析手段分析模塑料的微观结构和动态力学性能^[11-12], 确定最佳的脲醛树脂模塑料用固化剂。

1 实验部分

1.1 主要原材料

木浆纤维: 加拿大北方纸浆木材公司;

尿素、甲醛: 分析纯, 上海久亿化学试剂有限公司;

六次甲基四胺: 分析纯, 江苏永华精细化学品有限公司;

NaOH: 化学纯, 上海久亿化学试剂有限公司;

草酸: 分析纯, 无锡市瑞运化工有限公司;

氯化铵: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

柠檬酸三铵: 化学纯, 上海试剂厂;

氨基磺酸铵: 分析纯, 广东光华化学厂有限公司;

钾明矾: 分析纯, 上海试四赫维化工有限公司。

1.2 主要设备、仪器

压机: 自制;

电动搅拌器: JJ-1 型, 江苏省金坛市江南仪器厂;

水浴锅: ZNHW 型, 巩义市英峪予华仪器厂;

捏合机: YL-5L 型, 南京恩索设备有限公司;

鼓风干燥箱: DHG-9030 型, 上海精宏仪器有限公司;

^{*} 国家 863 计划项目(2007AA100704); 林业行业专项项目(201104004); 浙江省省院合作项目(2009SY01)

^{**} 通讯作者

收稿日期: 2011-01-05

球磨机: XQM 型, 南京大学仪器厂;
电子万能试验机: CMT4304 型, 深圳新三思计量技术有限公司;
简支梁冲击试验机: XJJY-5 型, 承德鑫国检测设备有限公司;
SEM: S-3400N 型, 日本 Hitachi 公司;
DMA 仪: Q800 型, 美国 TA 公司。

1.3 试样制备

在装有搅拌和冷凝器的玻璃反应瓶中加入计量好的甲醛溶液和 pH 值调节剂, 调节 pH 值到 7.5 ~ 8.0, 再加入一定质量的尿素, 缓慢升温, 使溶液温度保持在 85℃ 左右。当溶液达到浊点时, 再加入 pH 值调节剂, 调节 pH 值为 7.0 ~ 8.0, 冷却, 放料入捏合机中, 加入木浆纤维、润滑剂及其它辅料捏合至均匀出料。将制得的模塑料放入真空烘箱中烘干, 用粉碎机粉碎, 将粉碎后的模塑料与固化剂混合后放入球磨罐中, 球磨 10 h 后出料过筛。其中固化剂氯化铵的用量为 0.5 份、1.0 份、1.5 份、2.0 份, 柠檬酸三铵和氨基磺酸铵的用量则为 1.5 份, 双组分固化剂中各组分的用量为 0.75 份。将球磨后的模塑料均匀置于自制模具中, 把模具放入压机, 设置压力为 30 MPa, 压制温度 140 ~ 145℃, 压制时间根据试样厚度按 1 min/mm 计算, 按 GB 13454-1992 压制所需试样。

含氯化铵 0.5 份、1.0 份、1.5 份、2.0 份的模塑料分别记为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 试样; 含柠檬酸三铵、氨基磺酸铵、氯化铵/氨基磺酸铵、氯化铵/钾明矾的模塑料分别记为 5[#]、6[#]、7[#]、8[#] 试样。

1.4 性能测试

流动性测试: 准确称取 15.00 g 试样堆成底直径为 5 cm 的锥状堆, 采用压机, 设置压力为 30 MPa, 压制温度 140 ~ 145℃, 压制时间为 5 min, 取出测量所压制圆片的直径, 以直径的大小表征试样的流动性性能。

模塑收缩率按 GB 13454-1992 测试;
弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试;
缺口冲击强度按 GB/T 1451-2005 测试;
DMA 测试: 升温速率为 3℃/min, 温度范围 20 ~ 180℃, 测定试样的储能模量与温度的关系;
利用 SEM 对试样弯曲断面进行微观分析。

2 结果与讨论

2.1 流动性性能

表 1 为含不同固化剂的脲醛树脂模塑料的流动

性能分析。

表 1 含不同固化剂脲醛树脂模塑料的流动性性能

试样	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
流动性/mm	115	132	142	131	138	140	142	141

由表 1 可以看出, 当氯化铵用量较低时, 随着氯化铵用量的增加, 模塑料的流动性逐渐增大。其中, 3[#] 模塑料的流动性最大, 达到 142 mm, 4[#] 流动性降低为 131 mm。因为在热压条件下, 氯化铵分解释放出酸, 脲醛树脂在酸性条件下迅速缩聚固化。当氯化铵用量较少时, 酸性较小, 脲醛树脂固化交联度较低, 流动性小; 当氯化铵用量较高时, 酸性过大, 促使脲醛树脂固化时缩聚反应过快, 造成流动性降低。因此可以看出, 当氯化铵用量为 1.5 份时, 脲醛树脂模塑料的流动性较高。

由表 1 还可看出, 3[#]、6[#]、7[#]、8[#] 试样的流动性差别不大, 5[#] 试样略低, 说明除柠檬酸三铵外各固化剂对模塑料的流动性能影响不大。

2.2 模塑收缩率

表 2 为含不同固化剂脲醛树脂模塑料的模塑收缩率。

表 2 含不同固化剂脲醛树脂模塑料的模塑收缩率

试样	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
模塑收缩率/%	0.40	0.35	0.31	0.30	0.34	0.26	0.29	0.31

由表 2 可以看出, 随着氯化铵用量的增加, 模塑料的模塑收缩率逐渐减小。相对于 1[#] 试样, 3[#] 试样模塑收缩率减小较明显, 减小了 22.5%; 而 4[#] 试样比 3[#] 试样仅减小了 3.3%, 效果不明显。这是由于氯化铵用量较少时, 模塑料未能充分固化, 脲醛树脂没有形成足够的网状大分子结构, 分子间间隙过大, 当温度降低时, 链段分子易于松弛运动, 模塑收缩率较大, 当氯化铵用量达到一定程度时, 模塑料固化充分, 分子结构紧密, 模塑收缩率减小。

由表 2 还可看出, 6[#] 试样模塑收缩率最小, 5[#] 试样最大, 7[#]、8[#] 试样和 3[#] 试样的模塑收缩率相近, 说明了氨基磺酸铵作为固化剂更有利于减小脲醛树脂模塑料的模塑收缩率, 而柠檬酸三铵效果较差。

2.3 力学性能

表 3 为含不同固化剂脲醛树脂模塑料的力学性能。

由表 3 可以看出, 随着氯化铵用量的增加, 模塑料的弯曲强度、冲击强度逐渐提高。相对于 1[#] 试样, 3[#] 试样的力学性能明显提高, 弯曲强度提高了

表 3 含不同固化剂脲醛树脂模塑料的力学性能

试样	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
弯曲强度 / MPa	55.14	76.02	98.62	100.14	89.20	101.02	100.56	98.12
冲击强度 / kJ·m ⁻²	1.78	1.87	1.98	2.00	1.87	2.05	1.95	1.79

29.7%, 冲击强度提高了 11.2%; 4[#] 试样的弯曲强度、冲击强度比 3[#] 试样仅提高了 1.5% 和 1.0%, 增强效果不明显。这是因为氯化铵用量为 1.5 份时, 脲醛树脂的交联度密度合适, 胶层中的内聚力大, 从而使模塑料的界面应力传递和纤维素的承载作用得到最佳体现。固化剂用量过低, 树脂固化不够、交联度低、厚度大, 制品甚至有开裂现象, 用量过高则对模塑料的力学性能无明显改善。

由表 3 还可看出, 6[#]、7[#]、8[#] 试样和 3[#] 试样的力学性能相近, 5[#] 试样弯曲强度较低, 说明了氯化铵、氨基磺酸铵和两种双组分固化剂对模塑料力学性能的作用差别不明显, 柠檬酸三铵则稍差。

2.4 DMA 分析

(1) 储能模量分析

图 1 为含不同固化剂的脲醛树脂模塑料储能模量的变化曲线。

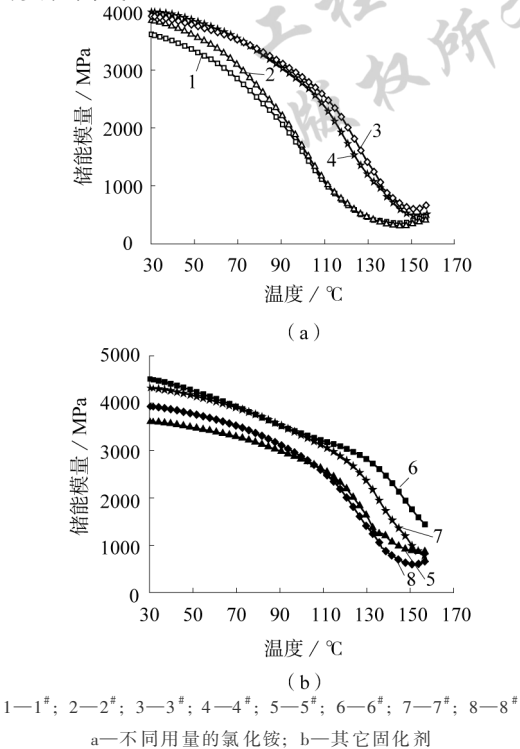


图 1 含不同固化剂脲醛树脂模塑料储能模量的变化曲线

由图 1a 可得, 在 30℃ 时, 1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 试样的储能模量分别为 3 614、3 856、3 934、4 000 MPa。相对于 1[#]、3[#] 试样的储能模量提高了 8.9%, 而 4[#] 试样的

储能模量仅增加了 66 MPa。其原因可能是脲醛树脂对纤维素增强材料浸润得比较充分, 产生扩散和吸附作用, 能较好地包覆纤维素, 从而能比较均匀地在纤维素的表面和内部渗透。随着固化剂用量的增加, 模塑料固化程度提高, 模塑料密度增大, 其动态力学性能提高。当氯化铵用量为 1.5 份时, 脲醛树脂的交联度密度合适, 而当固化剂用量再增加时, 模塑料的动态力学性能无明显改善, 所以当氯化铵用量小于 1.5 份时, 模塑料的进一步固化交联能有效提高脲醛树脂模塑料的动态力学性能^[13]。

由图 1b 可得, 在 30℃ 时, 5[#]、6[#]、7[#]、8[#] 试样的储能模量分别为 3 608、4 507、4 317、3 931 MPa, 其中 6[#] 和 7[#] 试样的储能模量较高, 说明了在同样的固化条件下, 含氨基磺酸铵、氯化铵/氨基磺酸铵的模塑料固化程度较大, 它们更能促进脲醛树脂模塑料的固化, 从而使模塑料具有更优异的动态力学性能。从图 1 还可以看出, 随着温度的升高, 各模塑料储能模量逐渐减小, 变化趋势基本一致。

(2) 损耗因子分析

图 2 为含不同固化剂脲醛树脂模塑料损耗因子的变化曲线。

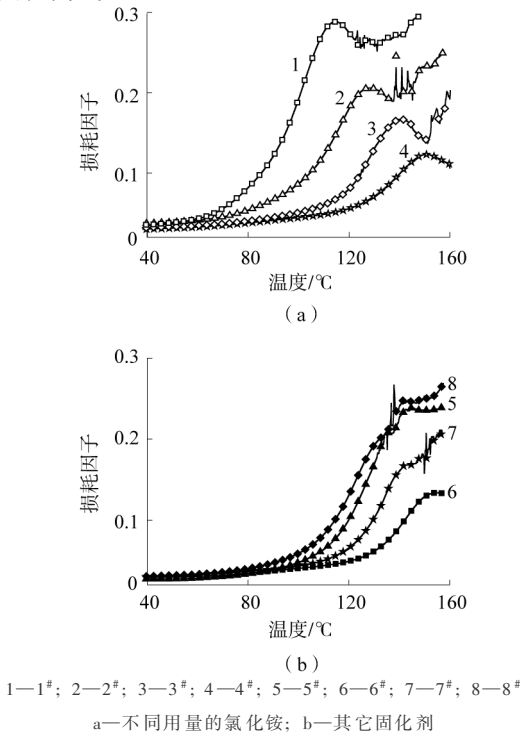


图 2 含不同固化剂脲醛树脂模塑料损耗因子的变化曲线

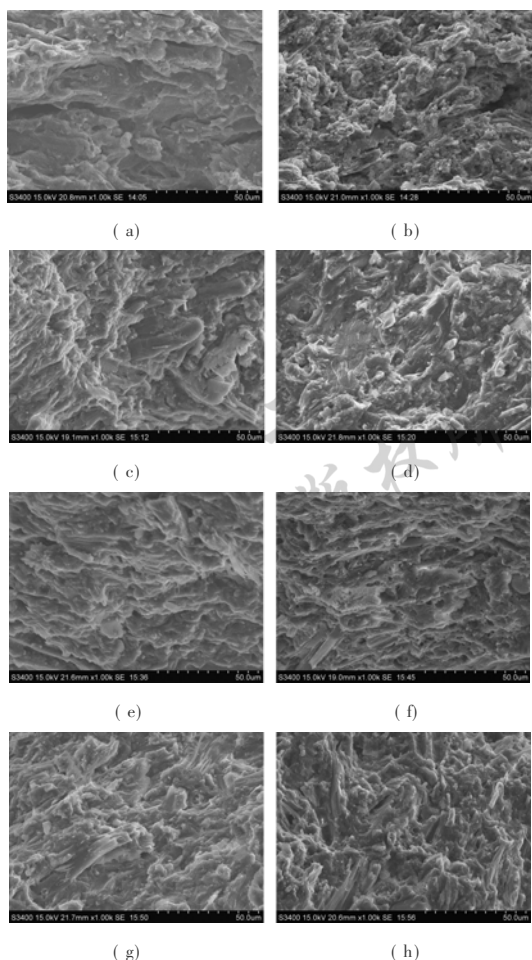
由图 2a 可得, 1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 模塑料的 T_g 分别为 114.34、128.20、140.90、150.75℃。这说明随着固化剂用量的增加, 脲醛树脂模塑料的固化程度逐渐

提高,因此固化后的模塑料的 T_g 也逐渐增加。

由图 2b 可得,5[#]、6[#]、7[#]、8[#] 试样的 T_g 分别为 142.0、154.5、142.3、141.4℃。氨基磺酸铵固化的模塑料的 T_g 最高,其它三种模塑料的 T_g 相差不大。这说明氨基磺酸铵的固化效果最好,而其它三种固化剂的固化效果无明显差别。从图 2 还可以看出,随着模塑料固化程度的提高、 T_g 的升高,其损耗峰值在逐渐减弱。

2.5 SEM 分析

图 3 为含不同固化剂脲醛树脂模塑料弯曲横断面放大 1000 倍的 SEM 照片。



a-1[#]; b-2[#]; c-3[#]; d-4[#]; e-5[#]; f-6[#]; g-7[#]; h-8[#]

图 3 含不同固化剂脲醛树脂模塑料的 SEM 分析

由图 3 可以看出,1[#]和 2[#]试样模塑料的横断面有细小裂纹和小孔,说明模塑料中固化剂用量较少时,模塑料未能充分固化,脲醛树脂网状大分子间的间隙过大,成型的模塑料在降温时收缩,形成了部分细小裂纹和小孔。而其它试样断面结构较好,未出现裂纹现象,纤维素和脲醛树脂相容性较好,断面呈

网状结构,脲醛树脂充分浸润到纤维素中,未出现明显的两相分离现象,模塑料微观形貌和宏观力学性能之间的关系与机械粘结理论和浸润理论一致。

3 结论

(1) 当氯化铵用量为 1.5 份时,脲醛树脂模塑料的性能较优,流动性为 142 mm、模塑收缩率为 0.31%、弯曲强度为 98.62 MPa;冲击强度为 1.98 kJ/m²,动态力学性能优异, T_g 较高。

(2) 氨基磺酸铵的固化效果比其它几种固化剂的总体固化效果好,可使脲醛树脂模塑料的模塑收缩率降低至 0.26%,其流动性为 140 mm、弯曲强度为 101.02 MPa、冲击强度为 2.05 kJ/m²,动态力学性能最好, T_g 最高。

(3) 双组分固化剂在脲醛树脂模塑料中的总体固化效果一般,与单组分固化剂相差不大。

参考文献

- [1] 陈祥宝. 塑料工业手册—热固性塑料加工工艺与设备[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 25.
- [2] Despres A, Pizzi A. Collidal aggregation of aminoplastic polycondensation resins: urea-formaldehyde versus melamine-formaldehyde and melamine-formaldehyde and melamine-urea-formaldehyde resins[J]. Appl Polym Sci, 2006, 100: 1406-1412.
- [3] Gabriel P, Abdel-Karim M. Nonlinear electrical conductivity of tin-filled urea-formaldehyde-cellulose composites[J]. Polym Compos, 2005, 26: 401-406.
- [4] 孙丰文, 张茜, 王玉, 等. 双氧水用作脲醛树脂胶黏剂固化剂的研究[J]. 中国人造板, 2008(6): 13-15.
- [5] 槐敏, 于红卫. 脲醛树脂固化体系对树脂固化特性的影响[J]. 林业科技, 2008, 33(1): 48-51.
- [6] Szeestay M, Laszlo-Hedvig Z. DSC application for characterization of urea/formaldehyde condensates[J]. Holzals Rohund Werkstoff, 1993, 51(5): 297-300.
- [7] 马松梅, 刘军深, 刘春萍, 等. 脲醛树脂的固化研究[J]. 化学工程师, 2006(11): 52-54.
- [8] 朱丽滨, 顾继友, 翁向丽, 等. 脲醛树脂固化特性对胶接性能、甲醛释放量的影响[J]. 东北林业大学学报, 2004, 32(2): 32-34.
- [9] 朱春宇, 穆青. 红外与热失重结合解析酚醛复合材料的成分[J]. 热固性树脂, 2006, 21(6): 49-50.
- [10] 李源勋, 陈锚. 氨基树脂潜伏性固化剂的研究[J]. 河北大学学报(自然科学版), 1982(1): 25-29.
- [11] 谈娟娟, 贾智源, 盛德银, 等. 聚醚型聚氨酯弹性体的合成及其动态力学行为[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(9): 18-21.
- [12] 王绪财, 曲英章, 彭刚, 等. 树脂基纤维增强复合材料高应变率下力学性能的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(11): 83-86.
- [13] 杨万泰. 聚合物材料表征与测试[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2008, 7: 172-183.

THE EFFECT OF CURING AGENT ON THE PERFORMANCE OF UREA-FORMALDEHYDE MOLDING COMPOUND

Han Chunguo¹, Wang Chunpeng^{1,2}, Jin Tieling¹, Chu Fuxiang^{1,2}

(1. Institute of Chemical Industry of Forestry Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization;

Key and Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing 210042, China;

2. Institute of Forest New Technology, CAF, Beijing 100091, China)

ABSTRACT The urea-formaldehyde molding compound was prepared by using urea-formaldehyde synthesized through urea and formaldehyde as matrix and lingo cellulose as reinforcement material. The effects of the content of five curing agents such as ammonium chloride, triammonium citrate, ammonium sulfamate, ammonium chloride/ammonium sulfamate, ammonium chloride/potassium aluminum sulfate on flow property, molding shrinkage, mechanical properties of mould compound were studied. The results showed that the performance of mould compound was excellent when the mass fraction of ammonium chloride was 1.5%. The fluidity was 142 mm, molding shrinkage rate was 0.31%, flexural strength was 98.62 MPa, impact strength was 1.98 kJ/m². The dynamic mechanical analysis was excellent and the T_g was high. The overall curing effect of ammonium sulfamate was better, the molding shrinkage could decreased to 0.26% and the dynamic mechanical properties and T_g were best when using it. The overall curing effect of bi-component curing agent was average.

KEYWORDS curing agent, urea-formaldehyde, molding compound

我国有潜力发展成为国际最大塑料期货市场

近期伦敦金属交易所(LME)推出了3种地区性塑料期货合约,其中包括亚洲地区的塑料期货合约。这是LME在2005年上市聚丙烯(PP)和线型低密度聚乙烯(PE-LLD)两个塑料期货合约的基础上,在塑料期货领域又一次创新。市场人士指出,国际塑料期货市场这一新变化,也要求大连商品交易所能尽快上市PE-LLD期货,抓住塑料国际定价权尚处于真空状态的有利时机,尽快形成PE-LLD的“中国价格”,而与国际市场相比,我国有潜力发展成为国际最大塑料期货市场。

众所周知,LME是全球最大的有色金属交易所。经过130年的成功运作,LME已经成为世界有色金属的定价中心。然而,LME并不满足于原有品种的经营,开始向其它领域拓展,塑料期货就是其战略发展的第一步。虽然目前的整体规模尚不能与有色金属相提并论,但其发展步伐却不容小视。从2010年6月25日开始,LME又推出3种地区性塑料期货合约,成员可以进行欧洲、北美和亚洲三种独立的塑料合约买卖。这些合约将与LME现有的PP和PE-LLD全球性合约一起交易,三种地区性合约的细节和交割地点将与其对应的现有全球性合约一样,分别反映欧洲、美国和亚洲的价格。由此可见,LME对全球塑料的统一定价权是志在必得,而且已经将触角伸向各个主要地区,对地域定价权也是虎视眈眈。

由于欧洲塑料市场生产消费企业直接实现对接,不像国内市场存在大量中间贸易商,因此LME全球性合约的成交量和持仓量仍旧很低,在国际市场定价中声音还小,这为国内发展PE-LLD期货提供了一个很好的机遇。

对于国外期货交易所的咄咄逼人,国内有识之士已意识到问题的严重性。其实早在十多年前,当时的北京商品交易所等一些国内期货交易所就曾经上市或试运行过PP、聚氯

乙烯(PVC)、PE-LLD等类似的产品,只是由于各种复杂原因,在它们还没有开始真正发挥应有的市场功能时就遗憾地退出了我国的期货舞台。

近年来,随着我国对塑料品种的需求与日俱增,国内涌现了一批专业化的现货市场,如广东塑料交易所、浙江塑料城和金银岛网上商品交易所等。对活跃我国的塑料产品市场,发挥资源流通和配置功能起到了积极的作用。然而由于上述几家交易所都是中远期现货交易市场,所形成的价格只是区域性价格,缺乏代表性和预测性。并且由于交易机制的原因,不能充分发挥避险功能,只能在局部的范围内起到有限的作用。塑料品种的产业链比较长,影响价格的因素又相对复杂,造成价格波动非常频繁。数据统计,目前塑料期货和现货的价格波动关联度在80%以上。塑料企业对于规避价格风险的需求非常强烈,尤其是作为塑料领域主力品种的PE-LLD,国内现货市场的基础非常雄厚。与英国等上市PE-LLD期货的国家相比,我国更具有潜力发展成为世界最大的PE-LLD期货市场。(慧聰网)

特瑞堡推出 Z25 聚氨酯复合材料

特瑞堡密封系统开发出牌号为Zurcon的专用聚氨酯(PUR)复合材料Z25,它包含了牌号为Zurcon的Z20的所有先进特性,并且操作温度上升到了130℃。Zurcon Z25在高温下具有良好的抗挤压型和压缩性,推荐用于液压领域。该材料耐用,是重型气缸密封领域的理想材料。

特瑞堡流体动力分部经理Joe Woods说:“Zurcon Z25是聚氨酯密封技术的重大成果。为高性能密封产品带来了商业价值和技术竞争力,同时为我们的客户带来了更好的设备产品。”

采用自给供电,Zurcon Z25密封产品在高压40 MPa下运行,无备用环,适合在任何液压油中使用,具有低压缩性。

(PUWORLD)