

增塑剂对脲醛树脂模塑料性能的影响

韩春国¹, 李守海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, 江苏南京 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、甲胺及木质纤维素等为原料,通过添加聚乙二醇 6000、聚乙烯蜡、磷酸三苯酯和对甲苯磺酰胺 4 种增塑剂,研究其对脲醛树脂模塑料(UF)流动性能、力学性能的影响,并采用动态热机械分析仪(DMA)分析了脲醛树脂模塑料的动态力学性能。研究表明,4 种增塑剂均能明显提高脲醛树脂模塑料的流动性能;聚乙二醇 6000 对脲醛树脂模塑料的流动性能和力学性能增强最为明显,并增强了脲醛树脂模塑料的耐热性能,添加的质量分数为 1.0%~3.0% 时脲醛树脂模塑料的综合性能最优,弯曲强度为 80~86 MPa,冲击强度为 1.63~1.75 kJ/m²,流动性能为 76~83 mm。

关键词:增塑剂;脲醛树脂模塑料;动态热机械分析

中图分类号:TQ414;TQ322.41

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)02-0061-03

Effects of different plasticizers on performance of urea-formaldehyde molding plastics

HAN Chun-guo¹, LI Shou-hai¹, WANG Chun-peng^{1,2}, JIN Tie-ling¹, CHU Fu-xiang^{1,2}

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab on Forest Chemical Engineering, SFA; Key Lab of Biomass Energy and Material, Nanjing 210042, China; 2. Institute of New Technology of Forestry, CAF, Beijing 100091, China)

Abstract: The urea-formaldehyde molding compound (UF) is prepared by using urea, formaldehyde and lingo cellulose as main raw materials. Polyethylene glycol 6000, polyethylene-wax, triphenyl phosphate, para-toluenesulfonamide are used as plasticizer for molding plastics. The effects of different plasticizers on fluidity and mechanical property of UF are studied. The dynamic mechanical properties of UF are also tested by dynamic mechanical analyzer (DMA). The results show that all of four plasticizers improve the flow properties of UF. The polyethylene glycol 6000 increases the flow and mechanical properties of UF remarkably, and improves the heat-resistant of UF. The comprehensive property of UF is excellent when the content of polyethylene glycol 6000 is 1.0%~3.0%, the flexural strength is 80~86 MPa, the impact strength is 1.63~1.75 kJ/m², the fluidity is 76~83 mm.

Key words: plasticizer; urea-formaldehyde molding plastics; dynamic mechanical analysis

脲醛树脂模塑料俗称电玉粉,是以尿素与甲醛经缩聚反应得到的树脂为基体,再加木质纤维素等填料,配以固化剂、增塑剂等辅助材料而制得的热固性塑料^[1-7]。制品具有硬度大、难燃、自熄性、防霉性、固化速度快和价格低廉等优点,广泛应用于家用电器、机械零配件及其他日用品行业^[8-10]。在脲醛树脂模塑料的生产应用中,存在着流动性差的问题,而且目前一些体积较大的脲醛树脂模塑料制件越来越多,在模压和注塑加工成型时,脲醛树脂模塑料更要有较好的流动性能。笔者通过添加聚乙二醇 6000、聚乙烯蜡、磷酸三苯酯和对甲苯磺酰胺 4 种增塑剂,在提高脲醛树脂模塑料流动性的同时,也增强了材料的力学性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂

木质纤维素,自制;尿素、甲醛、六次甲基四胺,均为分析纯;聚乙二醇 6000、聚乙烯蜡、磷酸三苯酯、对甲苯磺酰胺,均为化学纯。

1.2 脲醛树脂模塑料的制备

在装有搅拌子和冷凝器的玻璃反应瓶中加入计量好的甲醛溶液和 pH 调节剂,调节 pH 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 调节剂,调节 pH 为 7.0~8.0,冷却,放料入捏合机中,加入木质纤维素及其他辅料捏合至均匀出料,混合物进入真空烘箱中烘干,用粉碎机粉碎,分别以聚乙二醇、聚乙烯蜡、磷酸三苯酯和对甲苯磺酰胺为增塑

收稿日期:2010-10-14

基金项目:国家“863”计划资助项目(2007AA100704);浙江省省院合作项目(2009SY01);林业行业专项(201104004)

作者简介:韩春国(1982-),男,硕士生;储富祥(1963-),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事乳液聚合、胶黏剂及生物质材料的研究,通讯联系人, chufuxiang@caf.ac.cn。

剂,和物料一起加入球磨机中球磨,球磨 10 h 后出料过筛,即得成品。

1.3 性能测试与分析

1.3.1 流动性测定

准确称取 15.00 g 样品堆成底直径为 5 cm 的锥状堆,采用自制压机,设置压力为 30 MPa,压制温度为 140 ~ 145℃,压制时间为 5 min,取出测量所压制圆片的直径,以直径的大小表征样品的流动性。

1.3.2 弯曲性能测定

准确称取一定质量的样品均匀放置于模具中,设置压力为 30 MPa,压制温度 140 ~ 145℃,压制时间为 1 min/mm,采用新三思力学性能测试仪,根据 GB/T 9341—2008 测定材料的弯曲强度。

1.3.3 冲击性能测定

采用 1.3.2 小节中的方法,选用不同模具压制成抗冲击测试样条,采用承德鑫国检测设备有限公司生产的 XJJY-5 简支梁冲击试验机,根据 GB/T 1451—2005 测定材料的冲击强度。

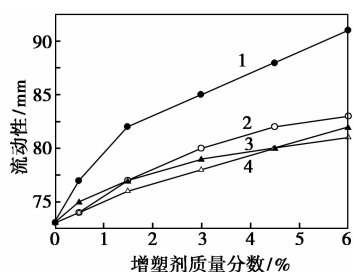
1.3.4 动态热机械分析^[11-14]

选取无增塑剂及各增塑剂质量分数均为 1.5% 的试件,采用美国 TA 仪器公司生产的 Q800 型动态热机械分析仪进行测试,升温速率为 3℃/min,温度为 20 ~ 180℃,测试样品的动态力学性能。

2 结果与讨论

2.1 增塑剂对脲醛树脂模塑料流动性影响

由图 1 可以看出,随着增塑剂含量的增加,脲醛树脂模塑料的流动性均不断提高,这是由于在脲醛树脂模塑料压塑成型时,增塑剂作为溶剂慢慢渗透到脲醛树脂中,再扩散到分子的链节之间,增大分子链间的距离,减少链间的作用力,使刚性分子链变为柔性,易于活动,从而增大了脲醛树脂模塑料的流动性。聚乙烯蜡对脲醛树脂模塑料流动性的影响最为显著,这表明聚乙烯蜡相对于聚乙二醇 6000、对



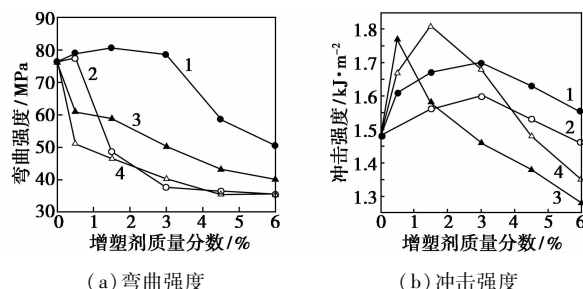
1—聚乙烯蜡;2—聚乙二醇 6000;3—甲苯磺酰胺;4—磷酸三苯酯

图 1 不同增塑剂对脲醛树脂模塑料流动性影响

甲苯磺酰胺和磷酸三苯酯对脲醛树脂模塑料有更优异的分散性能,聚乙烯蜡具有十分优异的外部润滑作用和较强的内部润滑作用,分散在模塑料体系中起到了较强的润滑作用。

2.2 增塑剂对脲醛树脂模塑料力学性能的影响

图 2 为不同增塑剂对脲醛树脂模塑料力学性能的影响,由图 2(a)可知,聚乙二醇 6000 和聚乙烯蜡作为脲醛树脂模塑料的增塑剂时,随其含量的增加,模塑料的弯曲强度先增大后降低,磷酸三苯酯和对甲苯磺酰胺作为增塑剂时,随其含量增加,模塑料的弯曲强度逐步降低;由图 2(b)可知,模塑料的冲击强度随着增塑剂含量的增大先上升后又下降。因为当增塑剂的含量较少时,增塑剂渗透到脲醛树脂大分子空隙中,同时增塑剂的内润滑作用减少了脲醛树脂大分子之间以及大分子内部的作用力,增加了分子链的柔性,延长了分子链的松弛过程,因此致使其柔韧性增加;但随着增塑剂含量的继续增加,在脲醛树脂模塑料热压成型时,增塑剂阻碍了脲醛树脂分子间的聚合反应,使脲醛树脂形成的网状结构密集程度降低,进而降低了脲醛树脂模塑料的弯曲强度和抗冲击强度。所以在增塑剂含量较低时,随着增塑剂的增加,脲醛树脂模塑料的力学性能逐渐提高,当增塑剂含量高于一定程度时,力学性能又逐渐降低。图 2(a)中聚乙二醇 6000 增塑的模塑料的弯曲强度在聚乙二醇 6000 质量分数为 1.5% 时最高,在 0.5% ~ 3.0% 时弯曲强度较为理想;含聚乙烯蜡的模塑料的弯曲强度只有在聚乙烯蜡质量分数为 0.5% 时较好;而磷酸三苯酯和对甲苯磺酰胺增塑的模塑料的弯曲强度一直降低。图 2(b)中以聚乙二醇 6000 和聚乙烯蜡为增塑剂的模塑料的冲击强度变化趋势基本一致,当其质量分数为 3.0% 时,模塑料的冲击强度最高,质量分数在 1.5% ~ 4.5% 时,抗冲击性能较为理想,且含聚乙二醇 6000 的模塑料抗冲击性能较好;磷酸三苯酯质量分数为 0.5% 时



(a) 弯曲强度

(b) 冲击强度

1—聚乙二醇 6000;2—聚乙烯蜡;3—磷酸三苯酯;4—甲苯磺酰胺

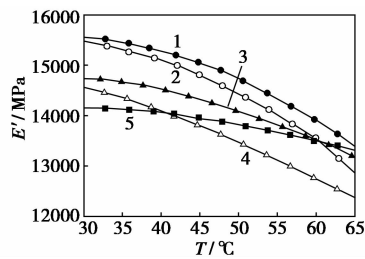
图 2 不同增塑剂对脲醛树脂模塑料力学性能影响

模塑料的抗冲击强度最高;甲苯磺酰胺质量分数为1.5%时模塑料的抗冲击强度最高。

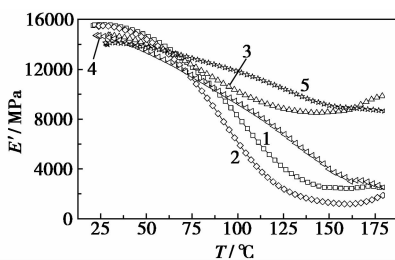
2.3 脲醛树脂模塑料的动态热机械分析

2.3.1 储能模量(E')分析

由图3可以看出,在测试温度范围内 $E' - T$ 曲线走向相似,储能模量均随温度升高而降低,由图3(a)可知,在低温时,分子链段运动被冻结,模塑料体系的储能模量基本保持在较高的恒定范围内,储能模量达到 10^4 MPa以上,4种增塑剂均降低了脲醛树脂模塑料的储能模量,这是由于增塑剂渗透到脲醛树脂大分子空隙中,同时增塑剂的内润滑作用减少了脲醛树脂大分子之间以及大分子内部的作用力,增加了分子链的柔性,延长了分子链的松弛过程,因此致使其柔韧性增加,刚性降低,所以储能模量减小;随着温度的升高,含聚乙二醇6000、磷酸三苯酯及对甲苯磺酰胺模塑料的储能模量相比无增塑剂模塑料的储能模量下降较慢,含聚乙烯蜡的模塑料相比无增塑剂模塑料的储能模量下降较快,说明聚乙二醇6000、磷酸三苯酯及对甲苯磺酰胺增加了脲醛树脂模塑料的耐热性能,聚乙烯蜡则降低了模塑料的耐热性能。当温度达到 160°C 左右时,各模塑料的储能模量均出现一个最低点。可能是因为脲醛树脂模塑料在热压成型过程中,对甲苯磺酰胺作为增塑剂的同时,还是脲醛树脂模塑料的潜伏性固化剂,促进了脲醛树脂模塑料的固化程度,聚乙二醇



(a) $T: 30 \sim 65^\circ\text{C}$



(b) $T: 25 \sim 175^\circ\text{C}$

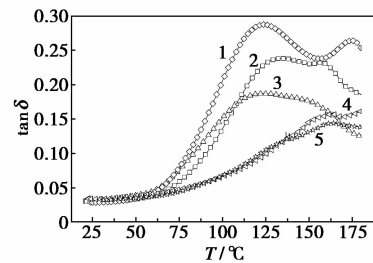
1—无增塑剂;2—聚乙烯蜡;3—聚乙二醇6000;
4—磷酸三苯酯;5—甲苯磺酰胺

图3 不同增塑剂脲醛树脂模塑料的储能模量曲线

6000、磷酸三苯酯也促进了脲醛树脂模塑料的固化程度,而聚乙烯蜡降低了脲醛树脂模塑料的固化程度,因此在 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 时,含聚乙二醇6000、磷酸三苯酯及对甲苯磺酰胺模塑料的储能模量高于无增塑剂模塑料的储能模量,含聚乙烯蜡模塑料的储能模量低于无增塑剂模塑料的储能模量,随着温度的升高,模塑料逐渐固化,各模塑料的弹性性能又逐步升高,储能模量上升。

2.3.2 损耗因子($\tan\delta$)分析

图4为不同增塑剂模塑料的损耗因子与温度变化的曲线。由图4可知,无增塑剂模塑料的损耗峰在 125°C ,含聚乙烯蜡模塑料的损耗峰在 115°C ,含聚乙二醇6000的模塑料的损耗峰在 110°C ,含磷酸三苯酯和对甲苯磺酰胺的模塑料的损耗峰不明显。说明了聚乙烯蜡和聚乙二醇6000降低了模塑料的玻璃化转变温度,因为聚乙烯蜡和聚乙二醇6000的加入削弱了脲醛树脂分子链间的引力,增大了它们之间的距离,结果增加了脲醛树脂分子链的移动可能,降低了脲醛树脂分子链间醛的缠结,使树脂在较低的温度下就可发生玻璃化转变;可能因为磷酸三苯酯和对甲苯磺酰胺促进了脲醛树脂模塑料的固化程度,使得利用模塑料固化试件DMA测试时,玻璃化转变温度不明显。



1—聚乙烯蜡;2—无增塑剂;3—聚乙二醇6000;
4—磷酸三苯酯;5—甲苯磺酰胺

图4 不同增塑剂脲醛树脂模塑料的损耗因子曲线

3 结语

通过添加聚乙二醇6000、聚乙烯蜡、磷酸三苯酯和对甲苯磺酰胺得到的脲醛树脂模塑料,均明显提高了材料的流动性能;聚乙二醇6000和聚乙烯蜡增强了脲醛树脂模塑料的力学性能;聚乙二醇6000、磷酸三苯酯和对甲苯磺酰胺增强了脲醛树脂模塑料的耐热性能;聚乙二醇6000对脲醛树脂模塑料的流动性能和力学性能增强最为明显,并增强了

(下转第65页)

400 K, TCD 检测器温度为 423 K。

1.3 催化剂的表征

XRD 测试在日本理学的 D/max 2500 PC 型 X 射线粉末衍射仪上进行, Cu 靶, K 辐射, 2θ 为 $10^\circ \sim 90^\circ$; TG 采用美国 TA 公司的 SDT Q600, 样品在空气环境下从室温以 20 K/min 升温速度升至 1 000 K。

2 结果与讨论

2.1 催化剂性能的影响因素

2.1.1 不同助剂对催化性能的影响

该实验中选择过渡金属和碱金属的氧化物作为助剂, 测试了它们对催化剂性能的影响, 实验结果见表 1。

表 1 不同助剂对催化剂性能的影响

催化剂	甲醇转化率/%	甲醛选择性/%	甲醛收率/%
ZrO ₂ /SiO ₂	80.7	51.6	41.64
Cu-ZrO ₂ /SiO ₂	82.4	43.5	35.67
Mn-ZrO ₂ /SiO ₂	75.8	45.3	34.34
Fe-ZrO ₂ /SiO ₂	83.4	50.7	42.28
Zn-ZrO ₂ /SiO ₂	95.3	57.2	54.51
Na-ZrO ₂ /SiO ₂	74.9	53.3	39.83
Ag-ZrO ₂ /SiO ₂	70.6	48.6	34.31

由表 1 可以看出, 助剂 ZnO 的引入能有效提高催化剂的活性与选择性, 这可能是因为活性组分 ZrO₂ 同时具有酸性和碱性, 它又是 *p* 型半导体, 易

产生氧空穴。加入助剂 ZnO, 可使催化剂导电率增加, 有利于反应物分子在活性中心的吸附, 降低了反应的活化能, 故催化剂的活性得到提高。所以最终选择 ZnO 为助剂。

2.1.2 锆锌摩尔比的影响

助剂在催化剂中的含量虽然很少, 但它的作用却不容忽视^[11]。当然, 助剂的含量也不是越多越好, 表 2 是不同含量的助剂对催化剂性能的影响, 由表 2 可看出, 锆锌摩尔比的变化对甲醇的转化率

表 2 锆锌摩尔比对反应产物分布的影响

<i>n</i> (Zr): <i>n</i> (Zn)	甲醇转化率/%	甲醛选择性/%	甲醛收率/%
1	95.3	48.3	46.0
3	96.7	55.8	53.9
5	98.1	63.7	62.5
8	100.0	54.8	54.8
15	100.0	44.7	44.7

影响较小, 但对甲醛的选择性却有较大影响。随着锌含量的减少, 甲醛的选择性呈先增加后降低的趋势, 其含量过高或过低都对该反应不利。当锆与锌摩尔比为 5 时, 甲醛的收率为 60.7%, 此时催化剂性能最佳。

2.1.3 反应温度的影响

甲醇脱氢反应热力学计算表明, 反应温度低, 甲醇的转化率很低。只有当温度高于 673 K 时, 才能得到有意义的转化率。在高于 873 K 的反应温度下, 可以接近完全转化^[12]。

(上接第 63 页)

脲醛树脂模塑料的耐热性能, 添加的质量分数为 1.0% ~ 3.0% 时脲醛树脂模塑料的综合性能最优, 弯曲强度为 80 ~ 86 MPa, 冲击强度为 1.63 ~ 1.75 kJ/m², 流动性能为 76 ~ 83 mm。

参考文献

- [1] 张玉龙, 王化银. 热固性塑料改性技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006: 9.
- [2] 梁亮. 脲醛树脂胶粘剂用固化剂及填料[J]. 现代化工, 1996(1): 49-50.
- [3] 黄志雄, 彭永利, 秦岩, 等. 热固性树脂复合材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 1.
- [4] 时运铭, 韩凤, 刘占荣, 等. 去除脲醛树脂中游离甲醛新方法研究[J]. 现代化工, 2006(增刊 2): 247-248.
- [5] Gore D B, Krigbaum R S, Peterson J O. Amino molding compound for cold manifold injection molding: US, 4292215[P]. 1981-09-29.
- [6] 黄志海, 姜立敏, 任娜娜. 高流动性氨基模塑料的制备: 中国,

200810015091[P]. 2009-10-14.

- [7] 杨东杰, 邱学青. 磺化三聚氰胺脲醛树脂的三步法合成工艺研究[J]. 现代化工, 2004, 24(9): 40-43.
- [8] 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: 1.
- [9] 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.
- [10] Pinto G, Maaroufi A-K. Nonlinear electrical conductivity of tin-filled urea-formaldehyde-cellulose composites[J]. Polym Compos, 2005, 26: 401-406.
- [11] 张清松, 邓晶晶, 贺湘伟, 等. 增塑剂对聚乳酸/热塑性淀粉共混合物结构与性能的影响[J]. 塑料工业, 2009(11): 51-54.
- [12] 周成, 李晓梅, 将涛. 增塑剂 ATBC 对聚乳酸膜性能的影响[J]. 塑料助剂, 2008(2): 43-47.
- [13] 胡卉, 李亚东, 梁晓军, 等. ABS 复合材料动态力学性能研究[J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2008(2): 24-26.
- [14] 朱丽滨, 顾继友. 利用动态热机械分析仪对低毒脲醛树脂性能的研究[J]. 林产工业, 2006(5): 36-38. ■