

三聚氰胺改性脲醛树脂的研究进展

王 博 张彦华 谭海彦 顾继友*

(东北林业大学生物质材料科学与技术教育部重点实验室材料科学与工程学院,哈尔滨 150040)

摘 要 综述了三聚氰胺对脲醛树脂性能的改进,包括游离甲醛、胶接强度、耐水性和稳定性方面的研究,以及反应工艺、三聚氰胺添加方式和预聚体改性脲醛树脂等因素对三聚氰胺脲醛树脂性能的影响;此外,还对三聚氰胺脲醛树脂胶粘剂的未来进行了展望。

关键词 三聚氰胺,改性,游离甲醛,固化

Study on advance of melamine modified urea formaldehyde resin

Wang Bo Zhang Yanhua Tan Haiyan Gu Jiyou

(Key Laboratory of Bio-Based Material Science and Technology, Ministry of Education, College of Materials and Science Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040)

Abstract The improvement of the properties of urea formaldehyde resin was reviewed, including the study of free formaldehyde, bonding strength, water resistance and stability. Effects of reaction process, adding melamine, prepolymer modified urea formaldehyde resin for MUF resin. In addition, MUF resin adhesive in the future was prospected.

Key words melamine, modification, free formaldehyde, solidification

脲醛树脂(UF)因其原材料廉价易得、制备工艺简单、使用性能优异,成为木材胶粘剂中用量最大的品种。但 UF 固化后会缓慢释放甲醛,是人造板污染的主要来源。2002 年针对人造板甲醛释放量国家出台了《室内装修材料人造板及其制品中甲醛释放限量》强制标准,对人造板企业用 UF 胶粘剂的甲醛释放进行了严格限定。这一措施对我国人造板行业是挑战,同时也是机遇。UF 除甲醛释放外,还存在耐水性差、固体物脆性大、热稳定性差^[1]等缺点。可通过设计、调整分子内部结构进行优化,也可向 UF 中添加改性剂^[2-6]进行改性。其中,生产中最常用、研究最多的就是用三聚氰胺改性 UF,相对于其他改性剂具有低成本、高效率、反应工艺简便的优点。三聚氰胺可与 UF 形成稳定的网状结构,从而改善复合材料的耐水性、耐老化性和提高胶接强度^[7-8]等性能。

1 UF 胶粘剂的性能改进

1.1 降低游离醛

三聚氰胺具有甲醛捕捉的作用,可使三聚氰胺

改性脲醛树脂(MUF)与相同 n (甲醛): n (尿素)比例的树脂相比具有更低的甲醛释放^[9]。李陆民^[10]发现在 MUF 中,当 w (三聚氰胺)=5%时,游离醛含量相对最低。陈代祥等^[11]以 0.4%(wt,质量分数,下同)聚乙烯醇和 4%三聚氰胺为改性剂,得到了微游离醛树脂胶粘剂,其胶合性能和环保等级均满足 E0 级人造板用胶粘剂标准。

1.2 提高胶接强度

三聚氰胺自身带有的 6 个活性基团很容易嵌入到分子链中,从而提高胶接强度。影响胶接强度的主要因素有 n (甲醛): n (三聚氰胺+尿素)、 n (三聚氰胺): n (尿素)等^[12]。陈刚等^[13]研究发现随着三聚氰胺用量的增加,MUF 的剪切强度增加。Hse 等^[14]采用三聚氰胺和间二苯酚来改性 UF,得到了胶接强度较好的树脂。

1.3 改善耐水性

三聚氰胺具有一定的酸缓冲作用,可在一定程度上防止和降低酰胺键的水解和水解速度,同时三聚氰胺减少了 UF 中的不稳定基团与水分子的接触,从而大大提高了 UF 的耐水性。研究表明^[15]采

基金项目:黑龙江省自然科学基金(C201404);黑龙江省教育厅科学技术研究项目(12533030)

作者简介:王博(1992-),女,硕士研究生,主要研究方向为脲醛树脂改性。

联系人:顾继友,教授,博士研究生导师,主要研究方向为生物材料工程。

用三聚氰胺和聚乙烯醇改性树脂的水解活化能为 125 kJ/mol,而未改性胶的活化能仅为 71.4 kJ/mol;胶合板热水浸泡后测其胶合强度,未改性试样降低了 9.1%,改性后的试样仅降低了 3.1%,改性胶的干强度是原胶的 1.3 倍。Silva 等^[16-17]分别对固化后的 UF 和 MUF 做了耐水性研究。由于 UF 中存在较多没有交联的低分子,在冷水中浸泡后树脂质量损失约为 40%~70%;而三聚氰胺改性后的树脂不仅分子间产生明显的交联,且预处理温度越高质量损失越少。Grigsby 等^[18]研究得出在潮湿环境下 MUF 的性能优于 UF,而且 MUF 的甲醛释放量较 UF 降低了 23%。

1.4 提高稳定性

文美玲等^[19]通过在缩聚前期加入三聚氰胺提高了 MUF 的固化温度,并且固化温度和热焓值随三聚氰胺掺入量的增加均呈先升后降的态势,说明 MUF 固化在短时间内即可完成。

2 合成 MUF 的影响因素

UF 中添加三聚氰胺可以降低树脂的游离醛含量、减少甲醛释放、提高胶接强度,增加热稳定性与储存稳定性等。在不同反应阶段,以不同反应工艺和方式添加时,对树脂的性能有不同方面的改善。

2.1 反应工艺

UF 的反应工艺有传统工艺和酸性工艺两种。传统工艺采用碱-酸-碱的反应方式,在初步形成 UF 骨架后添加三聚氰胺。郑云武等^[20]采用传统工艺,在反应中添加 16%三聚氰胺制得的 MUF,改变了以往为保证产品质量的要求而先共聚再共混的方法,用其压制的胶合板经煮-烘-煮实验后仍能达到 GB/9846.3—2004I 类板的标准,甲醛释放量达到 GB/9846.3—2004E1 级。酸性工艺一般在反应初期或中期添加三聚氰胺,可在低温溶解。Paiva 等^[21]分别在第一、二批尿素添加前后和反应结束降温共 5 个阶段添加三聚氰胺。结果表明,在第一阶段 pH=4.5~4.7 低温添加 3%三聚氰胺,树脂性能最佳。原因是甲醛与三聚氰胺、尿素在酸性条件下分别生成羟甲基三聚氰胺与 Uron 环状的羟甲基脲^[22],而且酸性条件促进羟甲基三聚氰胺与羟甲基尿素酶的羟甲基化反应,从而提高了树脂的综合性能。与有关研究^[23]相比,酸性工艺制备 UF 中三聚氰胺的含量从 7%降至 4%,在低添加量下性能达到要求,降低了生产成本。

酸性工艺改性 UF 为 UF 的研究发展提供了一

个新方向,然而强酸阶段添加三聚氰胺反应较剧烈,若控制不当容易产生凝胶^[24],而且单纯的利用强酸工艺也很难达到性能要求,因此对酸性工艺的研究改进对 UF 的发展具有重要意义。

2.2 三聚氰胺添加方式

UF 的合成受温度、pH 等因素的影响。MUF 除上述因素影响外,还有三聚氰胺的添加方式。Luo 等^[25]研究表明,三聚氰胺的添加方式由 0:4 增至 4:0 时,亚甲基含量增加,固化时间延长且分子内交联度、耐水性增加,湿强度提高 42.11%;三聚氰胺添加方式由 4:0 降至 0:4 时,贮存期延长,板材甲醛释放降低 42.86%。殷亚庆等^[26]在第二批与第三批尿素之间加入 2%三聚氰胺时,胶合强度达到最大值(1.1 MPa);加入量大于等于 0.7%时,胶合强度均达到国家要求。三聚氰胺加入量从 0%增加到 5%,胶合板的甲醛释放量从 3.09 mg/L 降到 0.28 mg/L;综合比较甲醛释放以及胶合强度,选用 4%三聚氰胺改性树脂,胶合板 63℃水中浸泡 3 h,湿强度达到 0.89 MPa,甲醛释放量为 0.33 mg/L。

2.3 预聚体三聚氰胺甲醛树脂(MF)改性 UF

预聚体 MF 改性 UF 有物理共混和化学共聚两种方法。MF 改性 UF 后得到的树脂兼具 MF 的热稳定高、在低温和常温条件下可以固化和 UF 树脂胶接强度高的优点,可以满足工业化生产和实际应用的需求^[27]。

在对物理共混的研究中,王磊等^[28]利用 5%三聚氰胺合成了三聚氰胺/甲醛为 1:1.9 的 MF 树脂,将 MUF 和 MF 按三聚氰胺/尿素=40%混合,游离甲醛释放量低至 0.06%,贮存期(20℃)大于 20 d。朱丽滨等^[29]将三聚氰胺与 UF 以不同比例混合压制胶合板,共混实验中,随三聚氰胺混合比例的增加,胶接强度提高较为明显。

化学共聚是先制备一定分子量的 MF,然后在碱性条件下添加尿素或脲醛中间体继续反应制得改性树脂。郭如振等^[30]通过调控 MUF 预聚体的 $n(\text{甲醛})/n(\text{三聚氰胺})$ 来改性 UF。分别向 $n(\text{甲醛}):n(\text{尿素})=1.1$ 的 UF₁ 和 $n(\text{甲醛}):n(\text{尿素})=1.2$ 的 UF₂ 树脂添加不同含量的 MF 低聚物,对于 UF₁ 树脂,低聚物加入量为 2%时甲醛释放量达到最低,比 UF 树脂降低了 27.5%;对于 UF₂ 树脂,低聚物加入量在 4%以内时,甲醛释放不明显,超过 4%时,降低较缓慢。向树脂中添加 2%~6%的 MF 低聚物,可使胶合强度比 UF 树脂有不同程度的提高,对于低摩尔比 UF₁ 树脂增幅可达 42%~56%;

对于低摩尔比的 UF_2 树脂增幅仅为 6%~12%。说明用 MF 低聚物改性脲醛树脂胶合强度时 MF 加入量为 2% 即可达到要求。

采用共混和共聚两种方法对 UF 进行改性,其胶接强度和甲醛释放量均优于单一改性的 UF^[31]。共混法和化学法具有不同的优势,将两种方法改进后结合使用,不仅可以实现两种树脂胶粘剂性能和工艺的互补,而且在改性方法上综合保留了树脂的各项优点,并且在降低成本的同时赋予了树脂新的性能,以达到适应不同用途的木材胶合板材的使用目的^[32]。

3 MUF 的固化过程分析

对 MUF 固化过程的研究主要分为以下几方面:

(1)核磁共振(^{13}C -NMR)定量分析 MUF 的化学结构:王辉等^[33]研究表明羟甲基基团的存在是树脂固化交联的基础,羟甲基与羟甲基或活性氢等之间的缩合为树脂固化的主要反应,而且羟甲基间缩合的产物亚甲基桥键和亚甲基醚键起到连接尿素和三聚氰胺的作用。MUF 的合成过程中同时存在 MF、UF 与 MUF 共缩合的 3 种体系^[34]。

(2)MUF 固化过程中常用红外光谱辅以差示量热或热重(TG-DTA)使用。Siimer 等^[35]通过 TG-DTA 和 ^{13}C -NMR 研究发现,MUF 中的三聚氰胺通过增加树脂中支链亚甲基键的含量,从而提高树脂的交联程度、增大其的胶结强度,促使固化温度升高。在相同固化条件下,MUF 较 UF 的 TG 放热曲线峰值增加,MUF 需要更高的固化温度。Zhang 等^[36]研究发现 MUF 的放热除游离尿素氨基与羟甲基间的缩聚外,还有游离三聚氰胺中亚甲基支链与羟甲基缩合产生的热量。随着三聚氰胺含量的增加,MUF 的固化温度升高。在反应后期加入三聚氰胺,会减弱 MUF 的反应活性,放热峰由尖锐趋于平缓。

(3)利用数学建模的形式,设计并验证 MUF 的固化过程。Likozar 等^[37]以预处理温度为变量,采用不同的升温方式,根据反应的表现参数得出固化是通过三聚氰胺与尿素或三聚氰胺与甲醛发生的交联。Poljanšek 等^[38]探究了 MUF/液体木材(LW)在不同比例下的固化过程。发现 LW 可作为替代 MUF 的树脂用于人造板的粘接,最佳比例是 MUF:LW=70:30。从动力学模型可知,MUF/LW 化合物拥有独立且两种截然不同的固化过程。

4 MUF 的应用与发展前景

三聚氰胺改性 UF 主要应用于防潮刨花板、高性能强化地板基材、多层实木地板基材、实木拼接和准耐水级各类人造板等领域。陈秀兰等^[39]在反应中添加三聚氰胺可显著增加中纤板的防潮性能,随着三聚氰胺添加量的增加,试样的 24h 吸水厚度膨胀率呈降低趋势,静曲强度与内结合强度逐渐增加。刘晓颖^[40]采用 BS5669 标准、法国 V100 标准、V63 热水标准以及浸渍-干燥循环老化法等人工加速老化法,对 UF 及其改性产品制备的胶合板进行实验。结果表明,三聚氰胺改性 UF 可提高树脂胶合板的耐老化性。随三聚氰胺添加量的增加(1%~20%),胶合板耐老化性增强。少量三聚氰胺(5%)的添加,可以有效减少制备工艺对胶合板力学强度及甲醛释放造成的影响,使胶合板各项性能相对保持稳定。Mamiński 等^[41]研制了一种包括乙醇改性的三聚氰胺在内的多种原料复合而成的树脂,这种树脂可以减少甲醛在木板中的分散和渗透,从而制得无味型木板。

在树脂中添加其他改性剂如阻燃剂等可赋予树脂新的性能。李改云等^[42]用 18% 三聚氰胺进行改性,则可在保证阻燃效果的同时提高胶合强度。尿素与甲醛预先缩聚至水溶倍数为 2.5~7.5 时制得的 MUF 的储存稳定性良好。此外,MUF 还应用于装饰纸用胶^[43]、制作微胶囊^[44]、纳米材料改性浸渍纸等方面。

MUF 以其优异的耐水性、耐老化性和低甲醛释放量等优点被广泛应用于木材加工业。未来,MUF 仍会是木材加工业不可替代的重要用胶。MUF 应向成熟稳定的制备方法和应用多样化方向发展,这对 MUF 突破木材加工领域的限制有重要意义。

5 结语

MUF 是一种工业化应用较早的合成树脂,被广泛应用于胶合板的生产,具有相对成熟的生产工艺。MUF 胶粘剂的研制是期望与现代工艺相衔接、平衡合成成本与胶粘剂性能之间的关系,是一种很好的对于树脂的改性工艺。随着社会的进步和科技的飞速发展,MUF 在新的领域会有更多需求。科研人员应不断努力,开发出应用于不同方面的树脂,使旧材料焕发出新的生命。

参考文献

- [1] 李东光.脲醛树脂胶粘剂[M].北京:化学工业出版社,2002,54-243.
- [2] Tohmura S, Inoue A, Sahari S H. Influence of the melamine content in melamine-urea-formaldehyde resins on formaldehyde emission and cured resin structure[J]. Journal of Wood Science, 2001, 47(6): 451-457.
- [3] 官仕龙, 李代华, 刘攀攀, 等. 脲醛-三聚氰胺甲醛复合树脂胶粘剂的研制[J]. 武汉工程大学学报, 2008, 30(4): 12-14.
- [4] Tomita B, Ohyama M, Hse C Y. Synthesis of phenol-urea-formaldehyde cocondensed resins from UF-concentrate and phenol[J]. Holzforschung, 1994, 48: 522-536.
- [5] Boran S, Usta M, Ondaral S, et al. The efficiency of tannin as a formaldehyde scavenger chemical in medium density fiberboard[J]. Composites Part B: Engineering, 2012, 43(5): 2487-2491.
- [6] Ye J, Qiu T, Wang H, et al. Study of glycidyl ether as a new kind of modifier for urea-formaldehyde wood adhesives[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(6): 4086-4094.
- [7] Paiva N T, Henriques A, Cruz P, et al. Production of melamine fortified urea-formaldehyde resins with low formaldehyde emission[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(3): 2311-2317.
- [8] Park B D, Causin V. Crystallinity and domain size of cured urea-formaldehyde resin adhesives with different formaldehyde/urea mole ratios[J]. European Polymer Journal, 2013, 49(2): 532-537.
- [9] Siimer K, Kaljuvee T, Pehk T, et al. Thermal behaviour of melamine-modified urea-formaldehyde resins[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010, 199(3): 755-762.
- [10] 李陆民. 三聚氰胺-氧化淀粉复合改性脲醛树脂性能研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2013.
- [11] 陈代祥, 邱俊, 沈介发, 等. E0级人造板用微游离脲醛树脂的制备工艺研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(7): 239-241.
- [12] 朱海龙, 吴玉章, 孙伟圣. 三聚氰胺脲醛树脂胶粘剂的合成[J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2013, 37(1): 173-176.
- [13] 陈刚, 顾继友, 赵佳宁. 三聚氰胺-尿素-甲醛共缩聚树脂胶粘剂的研制[J]. 中国胶粘剂, 2010, 19(7): 1-4.
- [14] Hse C Y, Higuchi M. Melamine-bridged alkyl resorcinol modified urea-formaldehyde resin for bonding hardwood plywood[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(5): 2840-2845.
- [15] 李雯霞, 王长荣. 脲醛树脂的改性研究[J]. 中国建材科技, 2011(3): 22-24.
- [16] Silva D A L, Lahr F A R, Varanda L D, et al. Environmental performance assessment of the melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin manufacture: a case study in Brazil[J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 96: 299-307.
- [17] No B Y, Kim M G. Syntheses and properties of low-level melamine-modified urea-melamine-formaldehyde resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93(6): 2559-2569.
- [18] Grigsby W J, Thumm A, Carpenter J E P, et al. Investigating the extent of urea formaldehyde resin cure in medium density fiberboard: characterization of extractable resin components[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2014, 50: 50-56.
- [19] 文美玲, 朱丽滨, 张彦华, 等. 三聚氰胺共聚改性脲醛树脂固化性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2015, 24(2): 20-24.
- [20] 郑云武, 朱丽滨, 顾继友, 等. 三聚氰胺-尿素-甲醛共聚树脂的胶接性能[J]. 东北林业大学学报, 2010, 38(2): 83-84.
- [21] Paiva N T, Henriques A, Cruz P, et al. Production of melamine fortified urea-formaldehyde resins with low formaldehyde emission[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(3): 2311-2317.
- [22] Pizzi A, Mittal K L. Handbook of adhesive technology[M]. New York: Marcel Dekker, 2003, 67-233.
- [23] 时均友, 张中佳. E0级低成本三聚氰胺改性脲醛树脂的研究[J]. 林产工业, 2011, 38(2): 25-27.
- [24] 顾继友, 赵佳宁, 倪荣超. 弱酸性条件起始合成 MUF 树脂工艺研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2009, 41(5): 161-164.
- [25] Luo J, Zhang J, Luo J, et al. Effect of melamine allocation proportion on chemical structures and properties of melamine-urea-formaldehyde resins[J]. Bio Resources, 2015, 10(2): 3265-3276.
- [26] 殷亚庆, 张运明, 刘幽燕, 等. 强酸工艺制备低甲醛释放量的 MUF 胶粘剂[J]. 中国胶粘剂, 2015, 24(2): 15-19.
- [27] 王充. 三聚氰胺-尿素-甲醛树脂稳定性的研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2010.
- [28] 王磊, 张斌, 孙明明, 等. MUF MF 共缩合改性树脂胶黏剂的研究[J]. 化学与粘合, 2013, 35(5): 31-33.
- [29] 朱丽滨, 顾继友, 曹军. 木材胶接用三聚氰胺改性脲醛树脂胶黏剂性能研究[J]. 化学与粘合, 2009, 31(4): 1-4.
- [30] 郭如振, 高振华, 谭海彦, 等. 低 nF/nM 三聚氰胺-甲醛低聚物对脲醛树脂性能的影响[J]. 粘接, 2011, 32(1): 52-57.
- [31] Grigsby W J, Thumm A, Carpenter J E P, et al. Investigating the extent of urea formaldehyde resin cure in medium density fibreboard: characterisation of extractable resin components[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2014, 50: 50-56.
- [32] 闫文涛, 张永娟, 张雄. 改性三聚氰胺-尿素-甲醛共缩聚树脂胶粘剂的合成[J]. 中国胶粘剂, 2008, 17(9): 31-33.
- [33] 王辉, 杜官本, 梁坚坤. 三聚氰胺-尿素-甲醛共缩聚树脂固化过程分析[J]. 西北林学院学报, 2013, 28(4): 166-169.
- [34] 韩书广, 吴羽飞, 卢晓宁. 三聚氰胺改性脲醛树脂化学结构及反应过程的¹³C-NMR 研究[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2007, 31(6): 82-86.
- [35] Siimer K, Kaljuvee T, Pehk T, et al. Thermal behaviour of melamine-modified urea-formaldehyde resins[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010, 99(3): 755-762.
- [36] Zhang J, Wang X, Zhang S, et al. Effects of melamine addition stage on the performance and curing behavior of melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin[J]. BioResources, 2013, 8(4): 5500-5514.