

http://pmse.scu.edu.cn

脲醛树脂胶黏剂改性研究进展:分子结构优化与改造

王玲, 杨培, 周晓燕

(南京林业大学材料科学与工程学院, 江苏南京 210037)

摘要:脲醛树脂(UF)胶接制品因长期释放甲醛,是家居环境污染的主要来源。目前,生产企业普遍通过降低甲醛与尿素摩尔比生产UF树脂以减轻胶接制品产生的甲醛污染,但摩尔比下降会造成UF树脂支化结构大量减少、固化交联度下降,最终导致树脂胶合强度和耐水性能变差。UF树脂性能好坏的关键在于其微观结构的形成,从分子水平优化与改造UF树脂结构是实现其固化速率、甲醛释放量和胶合性能之间平衡的有效方法。文中总结了利用三聚氰胺、乙二醛、树枝状大分子等改性剂优化与改造UF树脂结构的作用机理,阐述了不同改性方法与改性工艺对UF树脂胶固化性能、胶合强度及胶接制品甲醛释放量的影响,最后提出了改性UF树脂胶黏剂未来研究与发展面临的主要挑战。

关键词:脲醛树脂;改性;分子结构;胶黏剂

中图分类号: TQ323.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2023)11-0172-10

脲醛树脂(UF)胶黏剂因具有生产工艺简单、成本低廉、原料来源丰富等优势,是目前生产应用最多的人造板胶黏剂。然而,UF树脂耐水性和耐老化性差,所制备的人造板产品会长期释放甲醛,造成室内污染程度增加,严重危害人体健康。为提升人造板产品的环保等级,生产企业普遍采用低摩尔比($F/U \leq 1.0$)合成工艺来减少UF树脂中游离甲醛的含量。然而,降低摩尔比会明显导致树脂预聚物中的支化结构单元N,N-二羟甲基及支链型亚甲基桥键的含量下降,以及

树脂分子难以固化形成致密的交联结构,树脂胶合强度因此下降。尽管采用多次加脲工艺可以捕获树脂胶液中的游离甲醛,但在碱性贮存条件下,大量未反应的尿素氨基易发生去质子化作用,通过进攻带正电的氧亚甲基和亚甲基醚键使树脂分子发生去支化效应(如图1所示),造成树脂预聚物相对分子质量下降,线型分子链数量增加,树脂固化后的结晶区增多,宏观上表现为人造板的胶层脆性增大,易于开裂^[1]。实际上,应用低摩尔比UF树脂无法完全消除人造板

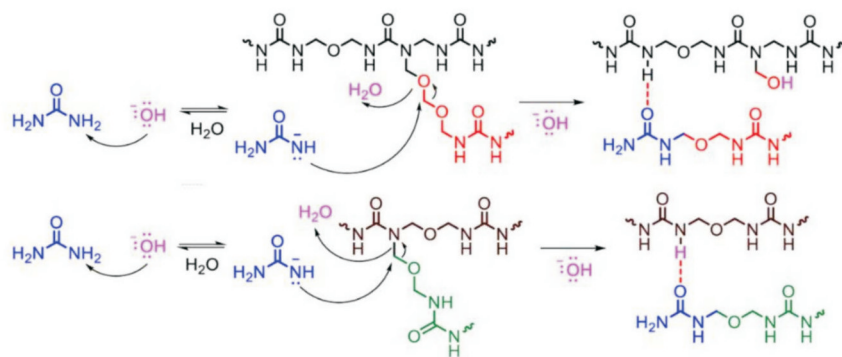


Fig. 1 Reaction mechanism of oxymethylene and branched methylene ether linkage cleavage^[1]

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0253

收稿日期:2023-02-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(32271784,32101460);国家重点研发计划(2021YFD2200602)

通讯联系人:周晓燕,主要从事生物质复合材料与绿色胶黏剂方向研究,E-mail:zhouxiaoyan@njfu.edu.cn;

杨培,主要从事生物质基功能材料与绿色胶黏剂方向研究,E-mail:ypde1990@163.com

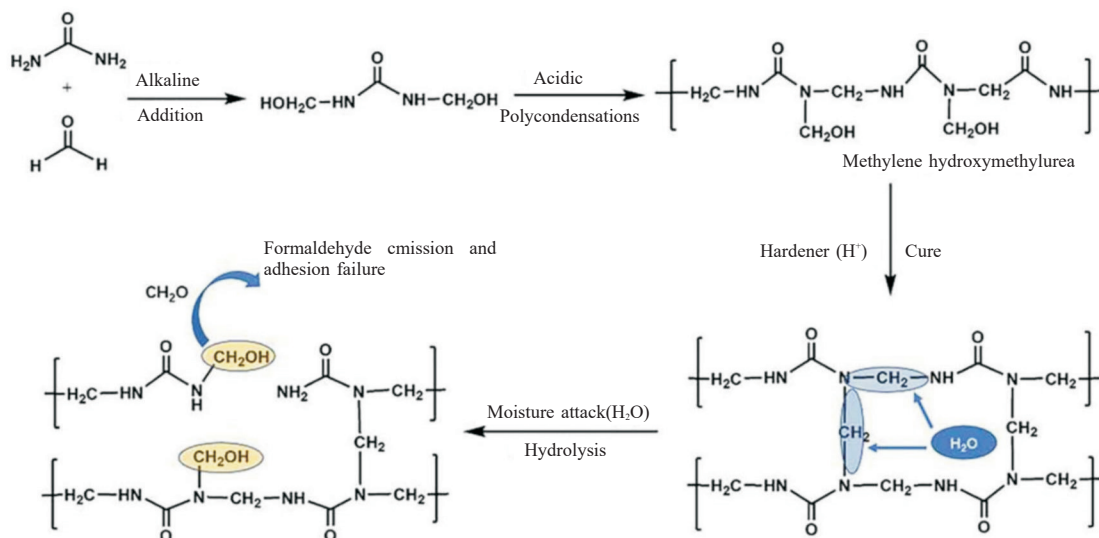


Fig. 2 Synthesis of UF resin and formaldehyde emission caused by hydrolysis^[2]

产品的甲醛污染,这是因为以亚甲基为主要连接键的树脂固化结构在湿热环境中容易发生水解,因此胶接制品发生胶合失效的同时,甲醛释放量也会上升^[2](如 Fig.2 所示)。总之,UF 树脂合成工艺优化在一定程度上只能改变树脂结构中化学键和官能团的相对含量,通过增加树脂支化度或增强树脂固化交联结构是实现甲醛释放量、固化速率和胶合性能达到理想要求的有效途径。对此,改性剂的开发与应用始终是推动 UF 树脂绿色可持续发展的重要命题,也是木材科学与技术领域的重要研究内容。本文对近年来采用分子结构优化与改造策略改性 UF 树脂的研究进行了综合回顾,主要围绕有机小分子、纳米材料、树状支化大分子对 UF 树脂结构及性能的影响进行了系统分析,并对今后环保型高品质 UF 树脂胶黏剂的开发提出了一些建议。

1 有机小分子

1.1 三聚氰胺

尿素虽然有 4 个官能度,但由于空间位阻效应,氨基上的氢原子并不能完全参与羟甲基化反应,而且随着反应进行,氨基基团发生加成和缩合的能力进一步降低。三聚氰胺分子具有 3 个反应活性很高的伯胺基,能够与甲醛快速发生羟甲基化反应,三聚氰胺和甲醛的取代度最高可达六取代。由于平衡转化率高,合成的三聚氰胺-尿素-甲醛共缩聚树脂(Melamine-urea-formaldehyde, MUF)可以大幅度降低胶液中的游离甲醛含量^[3];三聚氰胺分子刚性三嗪环及多官能度特征有利于通过共缩聚反应增加 UF 树脂支化度,同

时也封闭了 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $-\text{CONH}-$ 等大量吸水性基团,能够明显提升 UF 树脂的胶合强度和耐水性。此外,三聚氰胺呈碱性,在后期贮存过程中可以中和胶层中的酸,降低树脂水解速率,这在一定程度上也提高了 UF 树脂的贮存稳定性^[4]。由于上述优势,三聚氰胺是目前生产实际中应用最广泛的单元共缩聚改性剂。

对于 MUF 共缩聚树脂,三聚氰胺改性效果与其添加阶段有关,随着添加阶段延后,改性效果变差,主要体现在胶合性能方面^[5]。这是因为在 UF 树脂合成初始阶段添加的三聚氰胺可以全部参与反应,此后形成的多羟甲基衍生物缩聚程度较高。合成中后期由于尿素与甲醛反应基本结束,此时加入三聚氰胺虽然能够捕获树脂中未反应的游离甲醛,但三聚氰胺羟甲基化转化率不高,与羟甲基脲或 UF 树脂预聚物的共缩聚反应程度较低,因此对 UF 树脂结构影响不大。此外,MUF 树脂中未完全反应的三聚氰胺还会导致胶液的酸碱缓冲能力增强,造成后续板材胶接过程中出现树脂固化不完全的现象,胶接制品的力学强度会因此受到负面影响。Jeong 等通过改变三聚氰胺与尿素的添加阶段制备得到 MUF 和 MFU 共缩聚树脂,揭示了三聚氰胺与甲醛优先反应(MFU 树脂)可以显著增加共缩聚树脂相对分子质量,降低树脂固化反应活化能^[6]。MFU 树脂在木材细胞腔的渗透深度较小,胶层较厚,其胶接试件的胶合性能、甲醛释放量及耐水性等优于 MUF 树脂胶接试件。实验结果还表明,当三聚氰胺相对于尿素的添加量由 5% 增加至 20% 时,MUF 和 MFU 树脂固化结构由晶型结构转变为无定形结构,证实树脂固化交联度与三聚氰胺含量呈正相关,而树

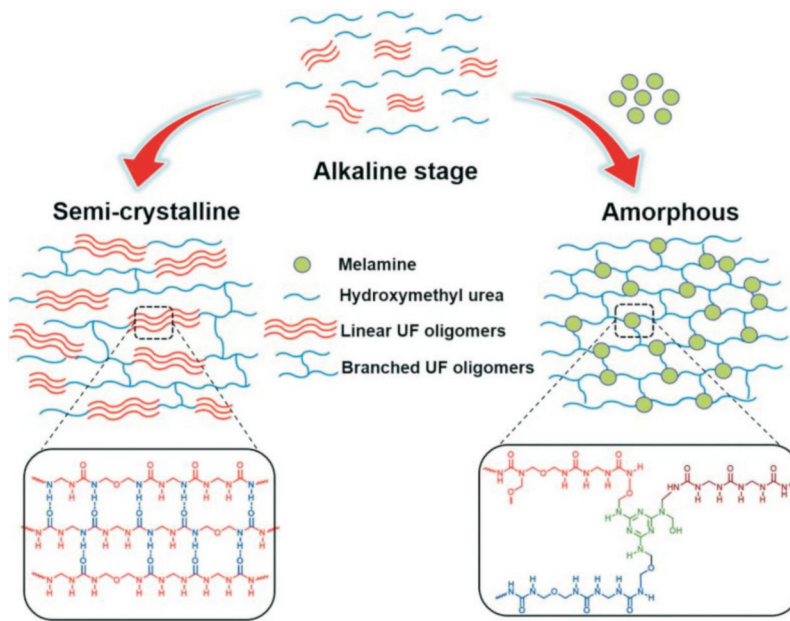


Fig. 3 Schematic represents the H-bonds prevention by melamine addition^[7]

脂支化度的增加可以大幅度提升胶层内聚力以及胶合板的胶接强度。Wibowo 等也获得了同样的结果,添加 20% 的三聚氰胺能够使树脂结晶度从 52% 下降到 22%,其根本原因在于共缩聚树脂具有更大的相对分子质量和更高的固化交联度(如 Fig.3 所示)^[7]。

综上所述,三聚氰胺改性 UF 树脂的优势在于其优异的降醛效果和结构增强作用,实际生产中为获得显著的改性效果,三聚氰胺的用量往往占到尿素总量的 20% 以上。但是三聚氰胺来源于不可再生的石化资源,而且近年来价格不断上涨(原料价格高于 8000 元/吨,是尿素的 4 倍左右)。因此,三聚氰胺改性 UF 树脂胶黏剂目前主要应用于对胶合性能和耐水性要求较高的人造板产品,如厨房家具、地板及结构用材等。

1.2 其他醛类

采用化学性质与甲醛相似但毒性低于甲醛的其他醛类化合物部分或全部替代甲醛是改性 UF 树脂的另外一种策略,即从污染源——甲醛方面入手,缓解 UF 树脂造成的甲醛释放问题。近年来用于代替甲醛的其他醛类有机物主要包括戊二醛^[8]、丁二醛^[9]、乙二醛^[10-12]等。

Wang 与 Pizzi 将少量丁二醛(Succinaldehyde, S. A.)与 UF 树脂直接共混,CP-MAS ¹³C-NMR 测试结果表明,丁二醛 90% 以上的醛基参与了共混树脂固化反应^[9]。由于丁二醛碳氢链具有憎水性,改性 UF 树脂耐水性得到显著提高。当 U:F:S.A.=1:1.3:0.2 时,改性效果最佳,此时共混树脂所制备的胶合板在 45 min 煮沸

后胶合强度达到 1.02 MPa,而对照组 UF 树脂(F/U=1.3)胶合试件全部出现开胶现象。此外,共混树脂所制备的胶合板甲醛释放量下降幅度达 55%。然而,继续增加丁二醛加入量并不会进一步提升胶合板的耐水性,这是因为过量的丁二醛在树脂固化反应中难以参与共缩聚反应,且交联反应不能在一-CH₂-CH₂-链上发生,过量的丁二醛会导致树脂单位体积的交联密度下降。

张纪芝利用戊二醛代替部分甲醛合成了戊二醛-尿素-甲醛共缩聚树脂(Glutaraldehyde-urea-formaldehyde, GUF),¹³C-NMR 结果显示,GUF 树脂的化学结构与 UF 树脂非常接近,戊二醛的加入并未对 UF 树脂的结构产生较大的影响。相较于 UF 树脂,GUF 树脂的二、三取代脲含量提高了 13.5%,而亚甲基醚键从 15.9% 降至 3.9%,亚甲基醚键含量过低也导致了胶合板胶合强度下降^[8]。由于戊二醛溶液呈酸性,在树脂合成中后期加入可以加速共缩聚树脂固化反应。进一步研究发现,随着戊二醛添加阶段延后,胶合板甲醛释放量有所增加,但仍然小于未改性 UF 树脂制备的胶合板;戊二醛改性树脂的胶合强度相较于未改性 UF 树脂来说提升并不明显,所以戊二醛随第二批尿素加入可以兼顾胶合强度和甲醛释放量的平衡。采用 F:G:U=1:0.1:1 的合成工艺,当戊二醛随第二批尿素加入时,所制备的 GUF 树脂胶黏剂综合性能最佳,主要体现在胶合板的湿剪切强度提高了 4%,而甲醛释放量降低了 64.5%。

邓书端等通过一系列研究制备了乙二醛与尿素^[10]、乙二醛与单羟甲基脲^[11]、乙二醛与二羟甲基脲、乙二醛和尿素与甲醛等^[12]乙二醛-脲醛(Glyoxal-urea-formaldehyde, GUF)共缩聚树脂。如图4(a)所示,乙二醛在水溶液中主要以G, G1, G2水合乙二醛化合物存在,且在酸性介质中会质子化生成相应的质子化产物p-G, p-G1h和p-G2。由于G2和p-G2中没有羰基,无法与尿素或羟甲基脲发生亲核加成反应,反应热力学和反应动力学分析结果显示,尿素、单羟甲基脲、二羟甲基脲与G, G1加成反应较难发生,但与p-G和p-G1较容易发生加成反应。尿素、单羟甲基脲、二羟甲基脲与p-G, p-G1的反应中均经历了活化能垒高的四元环过渡态,如图4(b)所示,反应中首先生成重要的系列配合物,这些配合物容易失去分子后生成碳正离子,在缩聚阶段,这些碳正离子可直接与尿素、单羟甲基脲、二羟甲基脲生成C—N—C键使相对分子质量增加,也可通过羟基之间脱水缩合的方式生成醚键形成聚合物。无论是以尿素还是以羟甲基脲起始制备的GUF树脂,在优化条件下制备的胶合板胶合强度只能满足国标GB/T 9846.3-2004对III类板的要求,而甲醛

释放量最优可满足E0级胶合板要求。

从以上研究来看,利用其他醛类化合物代替部分甲醛确实可大大降低甲醛释放量,但因反应活性低和空间位阻效应等原因,这类化合物对尿素的反应活性不高,后续缩聚反应也较为困难,这就导致树脂相对分子质量和支化度不高,最终表现为树脂固化反应速率和胶合性能难以得到有效提升。虽然目前其他醛类化合物在木材胶黏剂领域并未发挥出特别大的优势,但是随着树脂结构与性能的关系及合成反应机理的深入研究,上述醛类化合物定会为生产环保型木材胶黏剂提供新的策略。

2 纳米材料

纳米材料具有比表面积大、小尺寸效应、界面效应以及反应活性高等特性,因此在与基体聚合物相互作用时能够产生良好的界面黏结性能。研究表明,纳米材料增强聚合物基体的内在机制主要包括两方面:一方面,聚合物链吸附在纳米粒子表面形成不同于基体的聚合物层,吸附层分子链段与基体分子链段相比,具有较低的运动能力和较高的交联或缠结密度,

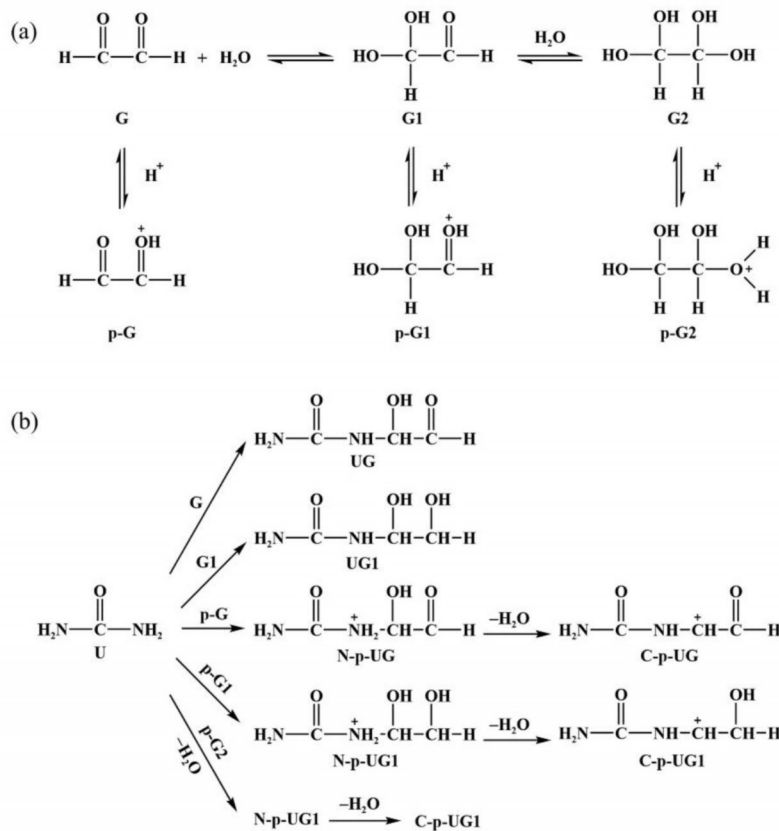


Fig. 4 (a) addition reaction of glyoxal with H₂O and protonated reactions in acid solution; (b) five reaction routes of G, G1, p-G, p-G1 and p-G2 with urea^[10]

可以显著改善复合体系的力学性能;另一方面,纳米材料可以通过聚合物链的桥连作用形成强网络结构,进而起到增强效果^[13]。基于上述功能作用,许多研究者尝试将纳米材料应用于UF树脂结构增强,并取得了良好的改性效果,常用于UF树脂改性的纳米材料主要有纤维素纳米纤维、蒙脱土、纳米二氧化硅等。

2.1 蒙脱土

蒙脱土是自然界中广泛存在的含水硅铝酸盐纳米黏土矿物质,是原料来源最丰富、廉价易得的纳米添加剂。纳米蒙脱土不仅可以起到增强树脂内聚力的作用,还能够与木材表面的羟基发生化学反应,从而大幅度提高UF树脂胶接制品的胶合强度^[14]。具有高比表面积特性和二维层状结构的纳米蒙脱土具有良好的物理吸附性能,并且其四面体晶型与八面体晶型存在同晶置换现象(即易发生离子交换反应),因此利用蒙脱土改性UF树脂可以有效降低胶液中的游离甲醛含量^[15]。

大量研究结果表明,在UF树脂合成的缩聚阶段添加蒙脱土改性对树脂胶合性能的提升效果最为显著,而在羟甲基化阶段添加蒙脱土则能够获得最佳的降醛效果。于晓芳等利用制备的有机蒙脱土改性UF树脂,结果表明,在树脂合成缩聚阶段添加2%的有机蒙脱土(相对于尿素总质量)可以明显改善树脂胶合性能,胶合板的胶合强度由0.543 MPa提高至1.778 MPa,而在加成阶段以同一投料比改性的UF树脂,其游离甲醛含量相较于对照组降低了79%,但甲醛含量下降会导致胶黏剂的固化时间有所延长^[16]。

有研究者认为,二次加脲工艺会造成低摩尔比UF树脂结构发生去支化效应,线型分子链明显增多,分子间氢键作用使树脂固化后形成大量的结晶域,进而导致胶合性能劣化^[17]。而蒙脱土等无机纳米材料具有

插层效应,可以有效降低树脂固化结晶度,改善胶层内聚力。Wibowo等利用过渡金属离子改性的膨润土(Transition metal ion-modified bentonite, TMI-BNT)纳米黏土作为低摩尔比UF树脂改性剂,并在羟甲基化初始阶段添加改性,结果表明,TMI-BNT可以在UF树脂中插层或对其进行剥离(如图5所示),抑制了C=O和N—H基团之间氢键的形成^[18]。含有5%TMI-BNT的改性UF树脂几乎呈现无定形结构,与未改性的UF树脂相比具有更快的固化速度和更高的交联密度。此外,改性处理使胶合板的胶合强度提高了56.4%,同时甲醛释放量减少了48.3%。

普通蒙脱土在UF树脂中容易发生团聚而失去纳米效应,难以获得理想的改性效果,对此,研究人员普遍采用十六烷基三甲基溴化铵等有机试剂对蒙脱土进行处理后再利用有机蒙脱土改性UF树脂,但实际应用必然带来处理成本增加、工序复杂以及环境污染等新的问题。

2.2 纤维素纳米纤维

纤维素纳米纤维(CNF)是一类依靠高速高压剪切将植物纤维素分离成以单根微纤维和微纤维束为主的纳米材料。CNF不仅具有天然纤维素的绿色环保、再生、可降解性质,还具有强度高、比表面积大、反应活性强和易于表面改性等优势,在增强聚合物复合材料中发挥了重要作用^[19]。

CNF可以减少木材纤维表面的空隙,在外在载荷作用下,UF树脂固化结构中的纳米晶体网络可以使胶合界面的应力分布更加均匀,从而有效提升固化胶层的韧性^[20]。2011年,Veigel等利用CNF共混改性UF树脂,并对改性树脂胶接的双悬臂梁试件进行胶层断裂力学性能分析^[21]。实验结果表明,添加2%的木浆纤维素(相对于单位质量的固化树脂)能够有效提升UF树

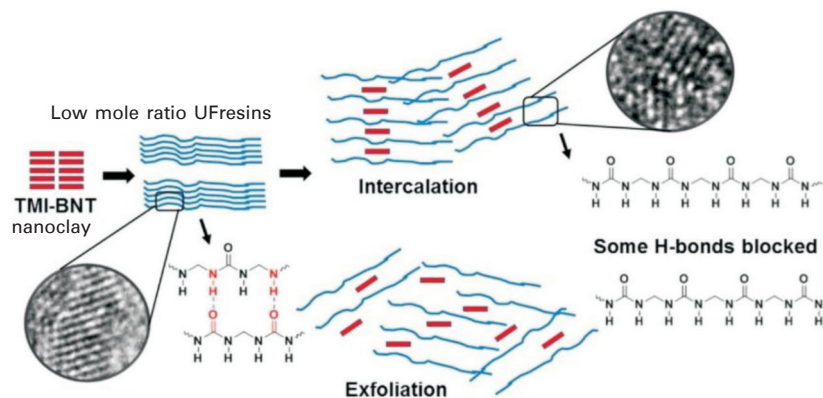


Fig. 5 Schematic representation of intercalation or exfoliation of TMI-BNT in low-molar-ratio UF resins^[18]

脂胶线的韧性,胶合试件比断裂能相较于对照组增加了45%。此外,细菌纤维素作为UF树脂填料对胶层也具有良好的增韧效果,但羧基化木浆纤维在UF胶液中呈团聚状态,导致改性效果不佳。按照同样的方法,2012年,Veigel等报告了CNF改性UF树脂对刨花板理化性能与机械力学强度的影响,研究结果显示,添加1%的CNF可以获得最佳的改性效果,此时由改性UF胶黏剂制备的刨花板吸水厚度膨胀率降低了13%左右,内结合强度高10%,弯曲强度提高了6%,断裂能增加了20%,断裂韧度甚至增加了28%,说明CNF对固化胶层具有显著的增韧效果^[22]。

CNF在UF树脂胶液中分散性较差,容易发生团聚,而且会导致UF树脂黏度升高,固化时间延长。为解决上述问题,Wibowo等将CNF分散于DMSO与DMF混合溶剂中,并在UF树脂合成羟甲基化反应后期添加改性,结果表明,CNF改性UF树脂的固化时间缩短了40 s,胶合板干剪切强度和湿剪切强度分别提高了30%和42%,甲醛释放量降低了42%^[23]。如图6所示,CNF表面具有丰富羟基基团,能够与甲醛或UF低聚物形成氢键作用,有利于减少胶液中的游离甲醛含量并促进树脂固化反应。同时,CNF连接了树脂结构中的结晶域和非晶域,因此能够起到强化树脂网络结构的作用。

3 树状支化大分子

树状支化大分子因具有三维网状结构、高溶解性、高流变性以及高反应活性等独特的结构和物化特性,是聚合物材料领域研究的热点之一,已经广泛应用于热塑性树脂及热固性树脂的改性^[24]。根据其结构的完美程度,树状支化大分子可分为结构高度对称的树枝状大分子和结构无规多级支化的超支化聚合物两大类^[25]。

3.1 树枝状大分子

树枝状大分子应用于UF树脂改性的文献最早出现在2007年的Mamiński等研究报道中。作者利用超支化聚醚通过简单的共混方式改性市售UF树脂,将树脂固化成70 mm×20 mm×20 mm的条状试件,与未改性的UF树脂相比,当超支化聚醚的加入量在胶液总质量的2%~3%时,改性树脂试件的硬度提高了16%,剪切强度提高了17%^[26]。分析结果表明,改性树脂力学性能的提升与其固化交联密度的增加有关,此外,超支化聚醚的羟基和尿素羰基之间形成的氢键作用对树脂固化结构稳定性也具有促进作用。之后,Mamiński又将4种不同的超支化甘油与UF树脂共混,研究发现游离甲醛可以扩散到超支化结构中并与—OH基团发生反应,从而大大降低了UF树脂胶黏剂中的游离甲醛含量^[27]。虽然Mamiński开创性地将树状支

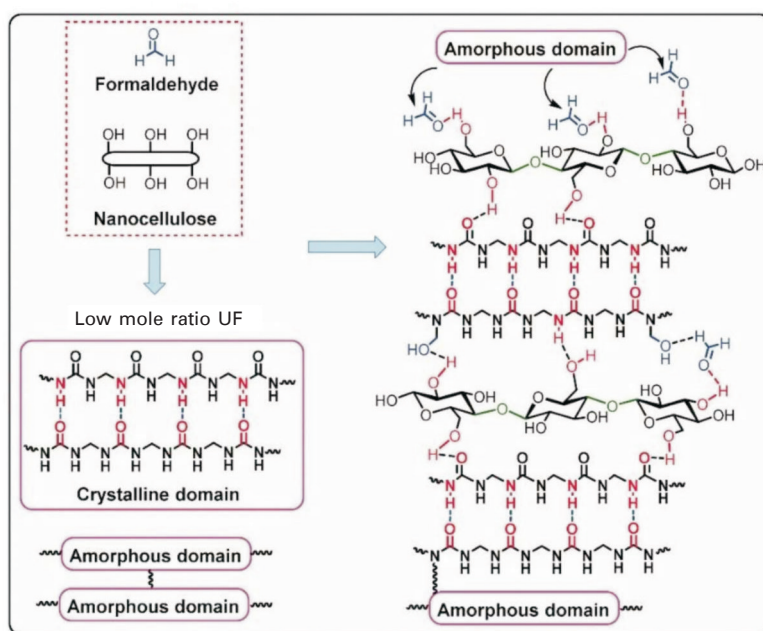


Fig. 6 Schematic diagram of cellulose and UF oligomers interaction through H-bonds^[23]

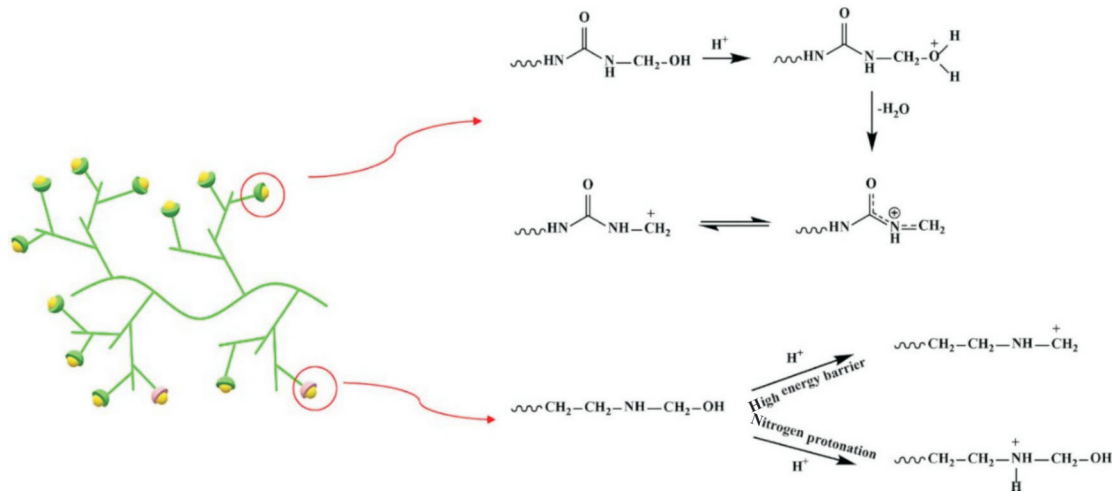


Fig. 7 Difference between urea and aliphatic amine in reactivity of forming reactive intermediate^[35]

化大分子运用于UF树脂改性,但上述体系并未运用在木材胶接制品中。Essawy等将含有不同端基(如氨基、酯基、羟基等)的聚酰胺-胺(Poly(amidoamine), PAMAMs)树枝状大分子用作UF树脂改性剂^[28-30]。研究发现使用少量端氨基或端羟基的树枝状大分子就能明显降低UF树脂游离甲醛含量,缩短树脂凝胶时间,同时提高UF树脂胶合试件的胶接强度,这些性能的改善归因于树枝状大分子端部基团与树脂分子具有较高的反应可及性,同时其高度支化结构可以增强UF树脂三维网络结构。Essawy进一步研究指出,树枝状大分子活性端基可以降低UF树脂表面张力,增加胶黏剂在木材表面的润湿性,这也是改性树脂能够有效提高板材胶接强度的重要因素之一^[30]。在前人研究的基础上,廖晶晶等围绕PAMAMs改造UF树脂结构的内在机理及其对树脂性能的影响开展了深入分析^[31]。PAMAMs在UF树脂的缩聚阶段加入可使树脂达到最佳固化性能,同时使亚甲基桥键比例增加86.98%,亚甲基醚键比例降低29.82%。并且改性树脂所制刨花板的内结合强度可提高45%。这是因为PAMAMs可以与反应体系中的一羟甲基脲、二羟甲基脲发生交联反应,起到增加树脂聚合度的作用。相较于未改性的UF树脂,改性树脂的固化温度有所降低,固化反应也更为充分,最终制得的刨花板性能也较好。

3.2 超支化聚合物

树枝状大分子结构对称,分子量分布窄,合成过程中需多步分离与提纯,成本昂贵;超支化聚合物的分子结构中存在较多缺陷,不如树形分子结构完美,分子量分布相对较宽,但是合成工艺简单,生产成本

较低,适用于对UF树脂进行工业化改性处理^[32]。

王辉等将支化聚乙烯亚胺(Branched polyethylenimine, HPEI)用于低摩尔UF树脂反应后期改性以及共混改性,结果显示,HPEI聚合物的引入可有效改善UF树脂体系的胶接性能,改性树脂胶胶合板的湿剪切强度可提升65%^[33]。不仅如此,HPEI通过共聚方式改性的UF树脂表现出更优异的胶合性能,因为HPEI更易与UF树脂合成体系中的活性基团形成稳定的化学交联,增加树脂分子支化度,降低线型聚合物之间的聚合几率。根据改性前后树脂的形貌结构分析,共聚树脂固化体系表现为更加显著的各向异性特征且更为蓬松,这样的结构特征使得树脂与木材之间更容易形成互穿交联体系,进而大大提高了胶黏剂与木材之间的结合强度。

有研究指出UF树脂缩聚反应较快的原因是尿素分子中存在共轭结构,而共轭效应使得羟甲基脲容易形成可以引发缩聚反应的活性中间体。树枝状大分子PAMAMs链段末端为脂肪氨基,脂肪氨基虽然对甲醛有很高的反应活性,但难以与UF树脂合成中间体形成共缩聚结构(如图7所示)。因此,合成反应活性可媲美尿素的超支化聚合物可以在UF树脂合成体系提供大量的反应位点,促进树脂形成支化结构。Jiang等在无溶剂、无催化剂条件下利用三(2-氨基乙基)胺(tris(2-aminoethyl)amine, TAEA)与尿素通过缩合反应合成了高支化聚脲分子(highly branched polyurea, HBPU),并利用合成的HBPU改性UF树脂,同时考察了U/TAEA摩尔比、HBPU添加量及添加阶段对UF树脂综合性能的影响^[34,35]。HBPU与UF树脂中的游离甲醛反应生成羟甲基化HBPU,在固化过程中羟甲基

HBPU参与树脂本体的缩聚反应,形成高度支化的树脂聚合物。胶合板性能测试结果表明改性树脂耐水性能均显著提升,且相较于共混方式,共聚方式对UF树脂胶合性能的提升更为显著。当HBPU的U/TAEA摩尔比为2.5,且添加量为1%时,共聚树脂胶合板的湿剪切强度比共混树脂胶合板的高14%。实验结果还指出,当HBPU添加过量时,HBPU不仅会消耗游离甲醛,还会导致UF树脂聚合物上的羟甲基以甲醛形式脱出并转移到HBPU聚合物上,降低了UF树脂固化交联度。

4 结语与展望

本文总结了有机小分子、纳米材料及树状支化大分子等改性剂改造或优化UF树脂结构的内在机理,系统阐述了不同改性方法对UF树脂固化特性以及胶接制品甲醛释放量与胶合强度的影响。尽管UF树脂改性研究取得了一些重要进展,但该领域仍有待继续发展和深入。其一,为符合“碳达峰、碳中和”的社会发展目标,未来UF树脂改性剂的开发与应用应当减少对不可再生石化资源的依赖,转向绿色可持续发展的途径;其二,UF树脂具有无可比拟的成本优势,这是其在人造板工业领域得以广泛应用的主要因素,因此改性方法应尽可能兼顾树脂综合性能的提升和处理成本的控制;其三,人造板产品具有不同的应用场合,对应的外界环境和需要满足的使用要求也不相同,为此,UF树脂改性应具有针对性,例如,目前室内家居环境使用的低摩尔比UF树脂胶人造板产品经过贴面、封边等后处理能够实现低甲醛释放,但与UF树脂胶合性能有关的产品翘曲、变形甚至强度失效等问题随之而来。对此,低摩尔比UF树脂改性更应侧重于提高树脂预聚物分子支化度和固化交联度,以达到增强树脂胶合强度和耐水性的作用。

参考文献:

- [1] Wibowo E S, Park B D, Causin V. Hydrogen-bond-induced crystallization in low-molar-ratio urea-formaldehyde resins during synthesis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59: 13095013104.
- [2] Zhang B G, Jiang S Y, Du G B, *et al.* Polyurea-formaldehyde resin: a novel wood adhesive with high bonding performance and low formaldehyde emission[J]. *The Journal of Adhesion*, 2021, 97(5): 477-492.
- [3] 金立维,王春鹏,赵临五,等. E1级三聚氰胺改性脲醛树脂的制备与性能研究[J]. *林产化学与工业*, 2005, 25(1): 40-44.
- [4] Jing L W, Wang C P, Zhao L W, *et al.* Study on preparation and properties of E¹-Type UF resin modified with melamine[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2005, 25(1): 40-44.
- [5] 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.
- [6] Zheng Y W, Zhu L B, Gu J Y, *et al.* Bonding properties of melamine-urea-formaldehyde resin by copolymerization[J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2010, 38(2): 83-84.
- [7] 李明. 低摩尔比高醚三聚氰胺改性脲醛树脂合成、结构及性能研究[D]. 泰安:山东农业大学, 2017.
- [8] Li M. Study on synthesis, structures, and properties of low molar ratio high-ether content melamine-modified urea-formaldehyde resin[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2017.
- [9] Jeong B, Park B D, Causin V. Influence of synthesis method and melamine content of urea-melamine-formaldehyde resins to their features in cohesion, interphase, and adhesion performance[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 79: 87-96.
- [10] Wibiwo E S, Park B D. Enhancing adhesion of thermosetting urea-formaldehyde resins by preventing the formation of H-bonds with multi-reactive melamine[J]. *Journal of Adhesion*, 2022, 98: 257-285.
- [11] 张纪芝. 多元共缩聚改性脲醛树脂的制备、结构及性能研究[D]. 北京:北京林业大学, 2015.
- [12] Zhang J Z. Synthesis, structure, and properties of modified urea-formaldehyde resins based on multiple copolycondensation[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2015.
- [13] Wang S, Pizzi A. Succinaldehyde induced water resistance improvements of UF wood adhesives[J]. *European Journal of Wood and Wood Products*, 1997, 55: 9-12.
- [14] 邓书端,杜官本,汪进,等. 乙二醛-尿素树脂的合成、结构与性能研究[J]. *中国胶粘剂*, 2014, 23(3): 25-29.
- [15] Deng S D, Du G B, Wang J. *et al.* Study on synthesis, structure and properties of glyoxal-urea resin[J]. *China Adhesives*, 2014, 23(3): 25-29.
- [16] Deng S D, Pizzi A, Du G B, *et al.* Synthesis, structure, and characterization of glyoxal-urea-formaldehyde cocondensed resins[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131: 41009.
- [17] 邓书端. 乙二醛-尿素-甲醛共缩聚树脂的合成、性能及反应机理[D]. 北京:北京林业大学, 2014.
- [18] Deng S D. Synthesis, property and reaction mechanism of glyoxal-

- urea- formaldehyde cocondensed resin[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2014.
- [13] 李少范, 温向宁, 鞠维龙, 等. 粒子-聚合物相互作用与粒子-粒子相互作用对聚合物基纳米复合物力学性能的影响[J]. 高分子学报, 2021, 52(2): 146-157.
- Li S F, Wen X N, Ju W L, *et al.* Synthesis, effects of particle-polymer interactions and particle-particle interactions on mechanical properties of polymer nanocomposites[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2021, 52(2): 146-157.
- [14] 于晓芳, 王喜明. 有机蒙脱土改性脲醛树脂胶黏剂的制备及结构表征[J]. 高分子学报, 2014(9): 1286-1291.
- Yu X F, Wang X M. Preparation and structure characterization of UF resins modified with organic montmorillonite[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2014(9): 1286-1291.
- [15] 秦蓓. 阳离子改性蒙脱土插层脲醛树脂胶黏剂的性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2011, 20(10): 32-36.
- Qin B. Study on properties for UF adhesive intercalated into cation modified MMT[J]. *China Adhesives*, 2011, 20(10): 32-36.
- [16] 于晓芳, 王喜明. 胶合板用脲醛树脂胶黏剂的纳米改性[J]. 中国胶粘剂, 2013, 22(4): 29-32.
- Yu X F, Wang X M. Nano-modification of urea formaldehyde resin adhesive for plywood[J]. *China Adhesives*, 2013, 22(4): 29-32.
- [17] Wibowo E S, Park B D, Causin V. Recent advances in urea-formaldehyde resins: converting crystalline thermosetting polymers back to amorphous ones[J]. *Polymer Reviews*, 2021, 62: 722-756.
- [18] Wibowo E S, Lubis M A R, Park B D, *et al.* Converting crystalline thermosetting urea-formaldehyde resins to amorphous polymer using modified nanoclay[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 87: 78-89.
- [19] 卿彦, Cai Z, Sabo R, 等. 纤维素纳米纤维增强聚合物纳米复合材料的进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(3): 173-176.
- Qing Y, Cai Z, Sabo R, *et al.* Cellulose nanofibers reinforced polymer nanocomposites: a review[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2013, 29(3): 173-176.
- [20] Zhang Y, Liu C, Wang S Q, *et al.* The influence of nanocellulose and silicon dioxide on the mechanical properties of the cell wall with relation to the bond interface between wood and urea-formaldehyde resin[J]. *Wood and Fiber Science*, 2015, 47: 249-257.
- [21] Veigel S, Müller U, Keckes J, *et al.* Cellulose nanofibrils as filler for adhesives: effect on specific fracture energy of solid wood-adhesive bonds[J]. *Cellulose*, 2011, 18: 1227-1237.
- [22] Veigel S, Rathke J, Weigl M, *et al.* Particle board and oriented strand board prepared with nanocellulose-reinforced adhesive[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012: 1-8.
- [23] Wibowo E S, Lubis M A R, Park B-D. In-situ modification of low molar ratio urea-formaldehyde resins with cellulose nanofibrils for plywood[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2021, 35: 2452-2465.
- [24] 王兴元, 罗运军, 夏敏, 等. 超支化聚合物在树脂改性中的应用研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(3): 158-161.
- Wang X Y, Luo Y J, Xia M, *et al.* Advances in application of hyperbranched polymers in modification of resins[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2009, 25(3): 158-161.
- [25] Wu W B, Huang L J, Fu Y J, *et al.* Design, synthesis and nonlinear optical properties of “dendronized hyperbranched polymers”[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58: 2753-2761.
- [26] Mamiński M Ł, Pawlicki J, Zado A, *et al.* Hyperbranched polyether as a modifying agent for urea-formaldehyde resins-hardness and strength control tool[J]. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2007, 56: 453-460.
- [27] Mamiński M, Parzuchowski P, Borysiuk P, *et al.* Hyperbranched macromolecules as modifiers of urea-formaldehyde resins[C]. Lake Tahoe, NV: Proceedings of the Wood Adhesives 2009 Conference, 2009.
- [28] Essawy H A, Moustafa A A B, Elsayed N H. Improving the performance of urea-formaldehyde wood adhesive system using dendritic poly(amidoamine)s and their corresponding half generations[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114: 1348-1355.
- [29] Essawy H A, Moustafa A A B, Elsayed N H. Enhancing the properties of urea formaldehyde wood adhesive system using different generations of core-shell modifiers based on hydroxyl-terminated dendritic poly(amidoamine)s[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 115: 370-375.
- [30] Essawy H A, Mohamed H A. Poly(amidoamine) dendritic structures, bearing different end groups, as adhesion promoters for urea-formaldehyde wood adhesive system[J]. *Journal of*

- Applied Polymer Science, 2011, 119: 760-767.
- [31] 廖晶晶, 周晓剑, 杜官本, 等. 超支化聚合物改性UF的研究(I): 聚酰胺-胺添加方式对UF性能的影响[J]. 中国胶粘剂, 2014, 23(12): 13-17.
- Liao J J, Zhou X J, Du G B, *et al.* Study on hyperbranched polymer modified UF(I): influences of adding ways of PAMAMs on properties of UF[J]. China Adhesives, 2014, 23(12): 13-17.
- [32] 王辉, 曹明, 周晓剑, 等. 超支化聚合物在木材胶接用氨基树脂中的应用[J]. 应用化工, 2022, 51(1): 231-234.
- Wang H, Cao M, Zhou X J, *et al.* Application of hyperbranched polymers in amino resins used for wood bonding[J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(1): 231-234.
- [33] 王辉, 周晓剑, 王凤, 等. 低摩尔比脲醛树脂掺杂支化聚合物体系研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2022, 42(4): 145-151.
- Wang H, Zhou X J, Wang F, *et al.* Study on the performance of low mole ratio urea-formaldehyde resin modified with branched polymer[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2022, 42(4): 145-151.
- [34] 江曙阳, 胡孟洋, 周晓剑, 等. 高支化聚脲对脲醛树脂胶黏剂耐水性能和甲醛释放量的影响[J]. 林业工程学报, 2022, 7(1): 107-114.
- Jiang S Y, Hu M Y, Zhou X J, *et al.* Effects of highly branched polyurea on the water resistance and formaldehyde emission of urea-formaldehyde adhesive[J]. Journal of Forestry Engineering, 2022, 7(1): 107-114.
- [35] Jiang S Y, Hu M Y, Du G B, *et al.* Highly branched polyurea-enhanced urea-formaldehyde resin[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3: 1157-1170.

Progress in Modification for Urea-Formaldehyde Resin: Molecular Structural Optimization and Reformation

Ling Wang, Pei Yang, Xiaoyan Zhou

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

ABSTRACT: The long-term emission of formaldehyde from wood-based composites bonded with urea-formaldehyde (UF) resin is the major pollution source in home environment. As such, producers at present have lowered the formaldehyde-to-urea mole ratio to reduce the formaldehyde emission, However, this approach resulted in significant reduction in the branched structure and crosslinking degree of UF resin, ultimately deteriorate bonding performance and water resistance of UF resin. The decisive factor for the comprehensive performance of UF resin lies in microstructure formation. Therefore, optimizing and modifying the molecular structure is always effective to balance the curing rate, formaldehyde emission, and bonding performance of UF resin. In this paper, the mechanisms involved in optimizing and modifying UF resin structure using modifiers such as melamine, glyoxal, and dendrimers were summarized, the influence of modification methods and processes on the curing performance, bonding strength, and formaldehyde emission of UF resin was also discussed. Furthermore, the main challenges for the future research and development of modified UF resin were proposed.

Keywords: urea-formaldehyde resin; modification; molecular structure; adhesive