西北林学院学报 2018,33(3):249-253
Journal of Northwest Forestry University

doi:10.3969/j.issn.1001-7461.2018.03.39

氧化木薯淀粉改性 MUF 共缩聚树脂性能评价

王　辉,王　凤,王　志,杜官本*

(西南林业大学 云南省木材胶黏剂及胶合制品重点实验室,云南 昆明 650224)

摘　要:通过在树脂合成反应过程中加入不同比例的氧化木薯淀粉,合成了一系列改性氨基树脂,考察了不同用量氧化木薯淀粉与树脂基本性能、润湿性、固化及耐热性、胶接强度等之间的相互影响。结果表明,随着氧化木薯淀粉用量的增加,树脂中的游离甲醛含量逐渐下降,树脂固化时间不断缩短,黏度显著增加,树脂在杨木单板表面的接触角逐渐增加,即表明润湿性不断减弱。实验室压制 3 层胶合板的干状胶接强度、耐冷水强度和耐沸水强度均伴随着氧化木薯淀粉用量的增加而呈现出先增加后降低的趋势。差示扫描量热(DSC)和热重(TG)分析表明,改性后的树脂固化速度更快,且在 350℃以内时具有更好的耐热和耐久性。

关键词:氧化木薯淀粉;MUF 共缩聚树脂;性能

中图分类号:S432.2　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1001-7461(2018)03-0249-05

Performance of MUF Resin Modified by Oxidated Cassava Starch

WANG Hui, WANG Feng, WANG Zhi, DU Guan-ben*

(*Yunnan Provincial Key Laboratory of Wood Adhesives and Glued Products, Southwest Forestry University, Kunming, Yunnan* 650224, *China*)

Abstract: A series of modified amino resins were synthesized with different ratios of oxidated cassava starch that was added during resin preparation. Effects of oxidated cassava starch content on basic resin performance were examined, such as wettability, curing and thermal resistance, and bond strength. The results showed that as the increase of oxidated cassava starch dosage, free formaldehyde content in the resin decreased, curing time shortened, while viscosity obviously increased, and the wettability presented a tendency to decrease. The dry strength, wet strength of three plywoods produced in laboratory, after treated by cold water and boiling water, showed the tendency of first increase then decrease with the increase of oxidated cassava starch content. DSC and TG results indicated that modified resins with fast curing ratio, had better heat resistance properties and durability within 350℃.

Key words: Oxidated cassava starch; MUF co-condensation resin; performance

三聚氰胺-尿素-甲醛(MUF)共缩聚树脂,在木材工业用胶粘剂中占有重要比例。MUF 共缩聚树脂的性能随三聚氰胺用量的不同而差别显著,当三聚氰胺用量在 15%以下时,可显著改善树脂的耐水性,降低树脂中的游离甲醛含量;当三聚氰胺用量增加至 40%及以上时,树脂的胶接强度及耐热水能力显著增加,可用于室外级木质产品用胶粘剂[1-3]。由此可见,共缩聚树脂的性能在很大程度上依赖于三聚氰胺的添加量。然而,三聚氰胺在赋予树脂优异性能的同时,成本也在随之增加,加之三聚氰胺自身结构的影响,使得 MUF 共缩聚树脂脆性极高,这对树脂的应用具有相当的负面效应。

为了降低树脂的生产成本,平衡树脂的综合性能,越来越多的生物质原料被引入到氨基树脂的合成与应用中,如大豆蛋白、淀粉、单宁、木质素等。大量研究结果表明[4-8],生物质原料可以显著降低树脂

收稿日期:2017-07-06　**修回日期**:2017-11-06

基金项目:"十二五"国家科技支撑计划项目(2015BAD14B03);校级科研启动专项(111421)。

作者简介:王　辉,女,博士,讲师,研究方向:木材胶黏剂与人造板。E-mail:w20030608016@126.com

* **通信作者**:杜官本,男,教授,博士生导师,研究方向:木材胶黏剂及木质复合材料。E-mail:guanben@swfu.edu.cn

中的游离甲醛含量，同时还可以有效提升树脂的胶接性能。其中，木薯淀粉具有无色、无味、黏度高、酸度低、高弹性、透明度好等优势，而且木薯淀粉口感差，不适合食用。但是，在木薯淀粉中支链淀粉与直链淀粉比例高达 83∶17，淀粉有效成分达 85%，与其他生物质原料相比，具有原料丰富、纯度高、性能优等特点[9]，用于氨基树脂性能改善的添加剂，具有潜在的独特优势。

如上所述，本研究将氧化木薯淀粉引入到 MUF 共缩聚树脂体系中，以期合成满足人造板生产要求的高性能环保型改性氨基共缩聚树脂。

1 材料与方法

1.1 合成原料

甲醛，分析纯(AR)，纯度为 37%～40%，重庆川江化学试剂厂；尿素，分析纯(AR)，本品为无色针状结晶或白色结晶，天津化学试剂三厂；三聚氰胺，分析纯(AR)，本品为无色粉末状，国药集团化学试剂有限公司；氢氧化钠，分析纯(AR)，汕头市达濠区精细化学品有限公司；甲酸，分析纯(AR)，广东光华化学厂有限公司；氧化木薯淀粉，工业级，白色粉末状，市购；蒸馏水等。

1.2 树脂的合成

合成工艺路线参考文献[10]所述进行，具体步骤如下：

常温下，将定量 37%的甲醛溶液、第 1 批尿素(U1)和三聚氰胺(M1)加入到反应容器中，用氢氧化钠溶液调节 pH 值为弱碱性，升温至 90℃，加入第 2 次尿素(U2)，然后，调整 pH 值为弱酸性，保温反应至要求黏度时，再次调整 pH 值为弱碱性，加入第 2 次三聚氰胺(M2)，反应约 1 h 左右，加入第 3 批尿素(U3)，反应约 30 min 后，降温、冷却、出料，备用。

根据合成工艺中原料的实际用量，控制调整甲醛与三聚氰胺和尿素的最终摩尔比为 1.5，编号为 MUF0。在合成反应中的第 2 次三聚氰胺加入阶段，加入不同比例(1%、3%、5%、7%)的氧化木薯淀粉，得到改性 MUF 共缩聚树脂，编号为 MUF1、MUF2、MUF3、MUF4。

1.3 树脂基本性能测试

树脂基本性能，参照 GB/T14074-2006《木材胶粘剂及及其树脂检验方法》中的相关要求进行检测。

1.4 树脂润湿性能测试

通过测试树脂在杨木单板表面的接触角进行评价。试验所用设备为 JC2000 型静滴接触角测定仪，上海中晨数字技术设备有限公司生产。测试时直接进样，当胶液滴在杨木单板表面上 1～2 s 内立即拍照，然后用切线法测量材料表面的接触角。试验中每个试样测试 6 次，去掉 1 个最大值和 1 个最小值，将其余 4 个值求平均得到最终的接触角数值。

1.5 树脂固化及耐热性能测试

树脂的固化及耐热性能评价，通过差示扫描量热仪及热重分析仪进行测试。试验所用仪器及测试条件分别为：

德国耐驰公司的 Perkin Elmer DSC 分析仪。测试条件为：氮气保护，温度范围为 25～200℃，升温速率为 10 K·min^{-1}。测试样品量：称取配有氯化铵固化剂的液态树脂 5～10 mg，置于铝坩埚中，密封。

德国耐驰公司的 209F3 型热重分析仪。测试条件为：升温速率为 10 K·min^{-1}，氮气保护条件，温度 35～600℃。测试样品质量约为 10 mg 左右。

1.6 胶合板的制备及性能测试

本试验中在实验室压制三层杨木胶合板，制备工艺参数如下：

材料：杨木单板，1.5 mm；氯化铵固化剂，1.5%(占树脂固体含量)；合成的系列树脂。

制作工艺：手工单面施胶，施胶量 200 g·m^{-2}，将施胶后的单板纹理交错组合成三层胶合板，闭合陈放 5 min 后，进行热压。

热压参数：热压温度 140℃，热压压力 1 MPa，热压时间 3 min。

胶接性能测试参照 GB/T17657－2013 及集成材性能测试标准中的有关方法进行。在本试验中主要测试了胶合板的干状强度、24 h 冷水强度、2 h 沸水强度的变化。

2 结果与分析

2.1 氧化木薯淀粉对树脂基本性能的影响

由表 1 中的树脂基本性能测试结果可以看出，经过氧化木薯淀粉改性后的树脂各项性能指标均发生了不同程度的改变。其中，固化时间和游离甲醛含量，均随氧化木薯淀粉用量的逐步增加在不断降低，而树脂的平均黏度在逐渐增加。树脂固体含量也有一定程度的提高，但未表现出明显的规律性。固化时间是根据 GB/T14074-2006 中加入氯化铵在沸水条件下测得的平均结果，根据氯化铵对树脂的固化作用机理，游离甲醛含量越高，树脂固化时间将越短[11]，但从表 1 中游离甲醛测试结果的变化来看，固化时间并没有随着游离甲醛含量的降低而延长。但是，氧化木薯淀粉的加入，使得树脂的黏度在不断增加，由此推测在使用相同比例固化剂条件下，

树脂固化时间的降低很大程度上源于树脂黏度增加的贡献,黏度越大,水分相对越少,达到测试终点的时间就越短。若氧化木薯淀粉在树脂的合成中仅起到一定的增黏效果,那么树脂的固体含量应该随着氧化木薯淀粉用量的增加而逐渐增加,然而树脂固体含量的变化并未表现出推测的规律,说明氧化木薯淀粉与 MUF 氨基树脂之间发生了化学层面的结合,但究竟哪种作用起主导地位,将在后续的研究中继续深入探讨。

表 1　树脂基本性能测试结果

Table 1　Basic characteristic results of resins

树脂编号	固体含量/%	黏度/s	固化时间/s	游离甲醛含量/%
MUF0	53.0	15.5	283	0.20
MUF1	55.0	16.5	250	0.18
MUF2	56.0	21.2	225	0.17
MUF3	56.0	25.8	207	0.16
MUF4	56.0	47.1	186	0.16

2.2　氧化木薯淀粉对树脂润湿性能的影响

树脂在木材表面的润湿性,直接影响形成胶层的胶接强度大小。润湿性一般通过接触角的大小进行表征。图 1 中不同树脂在杨木单板表面的接触角变化趋势可以发现,氧化木薯淀粉的加入会直接影响树脂的润湿性,加入量越多,接触角越大,相对而言润湿性越差[12]。由表 1 中树脂的黏度变化可以发现,树脂在杨木单板表面润湿性的降低很大程度上是由于树脂黏度的不断增加而引起的,黏度越大,会导致润湿性越差,胶液的渗透能力将直接影响胶层的胶合强度。

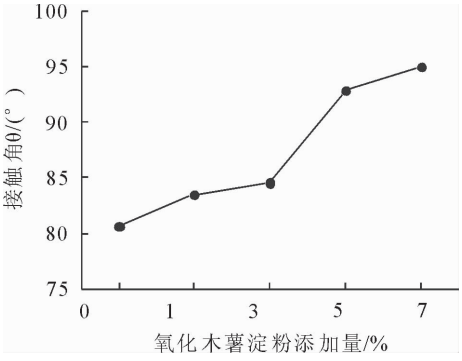


图 1　不同树脂的接触角变化趋势

Fig. 1　Contact angle changes of different resins

2.3　氧化木薯淀粉对树脂胶接性能的影响

通过实验室压制 3 层杨木胶合板,对不同树脂的胶接强度性能进行判断,测试结果见表 2,表中所有强度值均为 6 组数据的平均值。经过氧化木薯淀粉改性后的树脂胶接强度基本呈现先增加后降低的变化趋势。表 2 中沸水处理强度下降率以 24 h 冷水强度为基准得出的结果。原因在于,在对胶合板进行干状强度测试时,试件均从锯口处断裂,无法真实反映胶接强度,因此,对被检测试件进行了 24 h 泡冷水的处理。从 24 h 冷水处理和 2 h 沸水处理的结果来看,当氧化木薯淀粉用量达到 7%时,树脂的耐沸水能力明显下降,2 h 耐沸水强度已低于未改性树脂的强度,这主要是由于淀粉耐水性差导致的。氧化木薯淀粉用量在 1%时,胶合强度下降率最小,但 24 h 冷水浸泡后的湿强度不如未改性树脂,综合考虑,氧化木薯淀粉用量在 3%时,形成的胶接强度综合效果最佳。

表 2　树脂胶接强度测试结果

Table 2　Results of resins bond strength

树脂编号	干状强度/MPa	24 h 冷水强度/MPa	2 h 沸水强度/MPa	沸水处理强度下降率/%
MUF0	2.04	2.30	0.98	57.4
MUF1	2.14	1.99	1.16	41.7
MUF2	2.22	2.86	1.29	54.9
MUF3	2.38	2.43	0.97	60.1
MUF4	2.25	2.24	0.82	63.4

2.4　氧化木薯淀粉对树脂固化特征的影响

为了进一步了解氧化木薯淀粉对树脂固化特征的影响,本试验中选择了胶接强度效果最优的 MUF2 树脂与 MUF0 树脂进行对比分析,测试结果见图 2。改性前后树脂在固化剂作用条件下,其固化历程并未发生改变,均包含 2 个区域明显的固化峰。第 1 个区域的峰值主要源于水分的蒸发和树脂中小分子的交联反应,第 2 个区域的峰值主要源于树脂中分子主体结构的交联固化反应。虽然 2 种树脂的固化历程一致,但固化特征温度值有显著差别,淀粉改性后的树脂,由于黏度有一定程度的提升,因此,所对应的第 1 个固化峰值温度略有提高,但所对应的第 2 个固化峰值温度有所前移,而且固化峰形而尖,这便意味着在相同温度条件下树脂 MUF2 的固化速度更快,这与表 1 中的测试结果一致。因此,氧化木薯淀粉可以有效促进 MUF 共缩聚树脂的固化反应,并且在固化反应后期起主要作用。

2.5　氧化木薯淀粉对树脂耐热性能的影响

通过前面性能的分析发现,氧化木薯淀粉可有效提升 MUF 共缩聚氨基树脂的综合性能。但毕竟淀粉还是属于生物质类原料,是否会对树脂的耐久性产生不利影响,是树脂在应用推广中必须考虑的因素之一,因此,本试验中利用热重(TG)分析法对 MUF0 和 MUF2 2 种树脂的热解过程做了进一步的分析(图 3)。

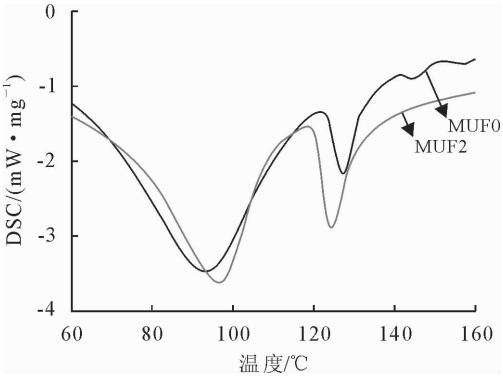


图 2 相同升温速率下树脂的 DSC 固化曲线

Fig. 2 DSC curves of resins at same heating rate

图 3a 为改性前后树脂的热分解历程曲线，图 3b 为对应的热分解温度曲线。很显然，经过改性后的氨基共缩聚树脂，600℃时所对应的残碳率低于未改性树脂，而在 320℃之内，改性后的树脂具有较好的耐热性，对应于较高的残碳率。改性前后树脂的热分解温度没有显著变化，但不同的是，改性后树脂的结构更加均匀，200℃附近的热分解峰消失，未改性树脂的质量损失包含 2 个区域，200℃存在 1 次分解，可能是由于一些未完全固化的小分子物质，300℃附近发生第 2 次分解，为树脂形成的三维主体结构的骨架分解。因此，在 350℃以内，改性后树脂具有更好的耐热性，但当＞350℃时，改性后的树脂的耐热能力急剧下降，分解更快。

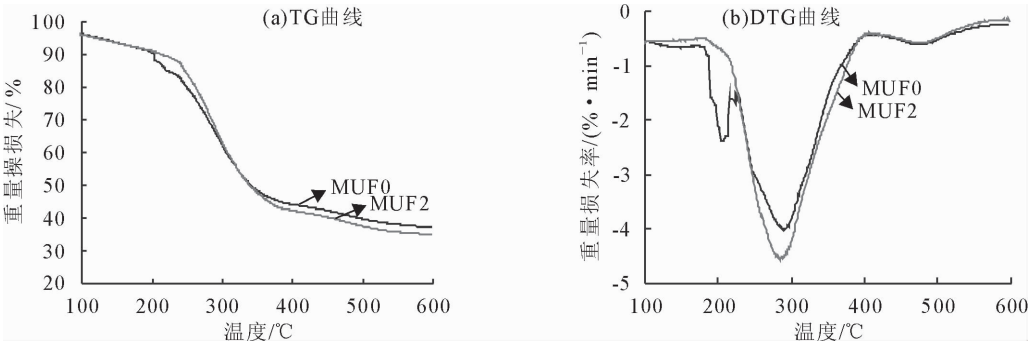


图 3 不同树脂的 TG 和 DTG 测试曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of different resins

3 结论

在树脂反应过程中加入不同比例氧化木薯淀粉进行改性，可显著降低树脂的固化时间和游离甲醛含量，提高树脂的黏度，而树脂固体含量的变化幅度不大。

随着氧化木薯淀粉用量的增加，树脂在杨木单板表面的接触角不断增加，直接影响树脂在单板表面的渗透能力，树脂干状胶接强度、耐冷水胶接强度和耐沸水胶接强度均呈现出先增加后降低的变化趋势。

DSC 和 TG 分析表明，改性后树脂的固化速度更快，而且在 350℃以内时，改性树脂具有更好的热稳定性和耐久性。综合分析，在本试验范围内，氧化木薯淀粉用量为 3%～7%时，性能均能满足标准要求，但从经济性和综合性能方面分析，以添加量为 3%时最佳。

参考文献：

[1] PIZZI A. Advanced wood adhesives technology[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 1995, 15(3): 198-199.

[2] PROPERZI M, PIZZI A, UZIELLI L. Honeymoon MUF adhesive for exterior grade glulam[J]. Holz Als Roh-und Werkstoff, 2001, 59: 413-421.

[3] 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.
YAN W T, ZHANG Y J, ZHANG X. Synthesis of modified melamine-urea-formaldehyde copolycondensation resin adhesive [J]. China Adhesives, 2008, 17(9): 31-33. (in Chinese)

[4] 王辉，吴志刚，席雪冬，等. 新型三聚氰胺-尿素-甲醛树脂制备与研究(I)——大豆蛋白水解液改性 MUF[J]. 西北林学院学报，2016，31(1)：260-264.
WANG H, WU Z G, XI X D, *et al*. Synthesis and study of a new melamine-urea-formaldehyde resin(I)—MUF resin modified by degradated soy-protein[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2016, 31(1): 260-264. (in Chinese)

[5] 俞丽珍，刘东东，刘璇，等. 氧化淀粉改性脲醛树脂胶粘剂的合成工艺研究[J]. 中国胶粘剂，2013，22(8)：27-31.
YU L Z, LIU D D, LIU X, *et al*. Study on synthetic process of urea formaldehyde resin adhesive modified by oxidation starch [J]. China Adhesive, 2013, 22(8): 27-31. (in Chinese)

[6] 甘卫星，唐贤明，伍能文，等. 蔗糖-三聚氰胺-甲醛共缩聚树脂胶黏剂的合成工艺及结构表征[J]. 桂林理工大学学报，2011，31(3)：423-429.
GAN W X, TANG X M, WU N W, *et al*. Synthetic process and the structural characterization of sucrose-melamine-fornaldehyde copolycondensing resin adhesives[J]. Journal of Guilin University of Technology, 2011, 31(3): 423-429. (in Chinese)

[7] 彭园花,曾祥钦,卢红梅. 木质素的提纯及其在脲醛树脂胶粘剂中的应用[J]. 贵州化工,2006,35(6):377-379.
PENG Y H,ZENG X Q,LU H M,*et al*. Purification and application of lignin in urea-formaldehyde resin[J]. Guizhou Chemical Industry,2006,35(6):377-379. (in Chinese)

[8] 席雪冬,雷洪,杜官本,等. 单宁改性室温固化型 MUF 树脂性能研究[J]. 西南林业大学学报,2016,36(6):143-147.
XI X D,LEI H,DU G B,*et al*. The performance of MUF resin modified by tannins curing at room temperatures[J]. Journal of Southwest Forestry University,2016,36(6):143-147. (in Chinese)

[9] 李永锋,赵光龙,张志强,等. 国内木薯淀粉化学改性的研究进展[J]. 热带农业科学,2007,27(5):64-67.
LI Y F,ZHAO G L,ZHANG Z Q,*et al*. Advances on chemical modification of cassava statch[J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture,2007,27(5):64-67. (in Chinese)

[10] 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.
WANG H,DU G B,LIANG J K. Curing process of MUF copolymer resin[J]. Journal of Northwest Forestry University,2013,28(4):166-169. (in Chinese)

[11] 韩书广,刘启明. 改性脲醛树脂甲醛与尿素的摩尔比及其影响[J]. 南京林业大学学报:自然科学版,2002,26(3):56-60.
HAN S G,LIU Q M. The effect of final-molar ratio of UF resin modified by melamine agglutination[J]. Journal of Nanjing Forestry University: Natural Sciences Edition,2002,26(3):56-60. (in Chinese)

[12] 贾翀,张洋. 稻草刨花板表面润湿性能的研究[J]. 西北林学院学报,2010,25(5):191-193.
JIA C,ZHANG Y. Surface wettability of rice straw particle board[J]. Journal of Northwest Forestry University,2010,25(5):191-193. (in Chinese)

[13] 张希超,张彦华,谭海彦,等. 氧化淀粉改性脲醛树脂的制备及性能[J]. 东北林业大学学报,2015,43(12):103-105.
ZHANG X C,ZHANG Y H,TAN H Y,*et al*. Performance and preparation of urea-formaldehyde resin modified by oxidized starch[J]. Jounal of Northwest Forestry University,2015,43(12):103-105. (in Chinese)

[14] TOHMURA S I,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.

[15] ZHU X F,XU E G,LIN R H,*et al*. Decreasing the formaldehyde emission in urea-formaldehyde using modified starch by strongly acid process[J]. J. Appl. Polym. Sci.,2014,131(9):40202-40207.

(上接第 202 页)

[11] 盛强,姜岩,李东胜,等. 制备白炭黑的研究进展[J]. 当代化工,2014,43(1):62-62.
SHENG Q,JIANG Y,LI D S,*et al*. Research progress in preparation of white carbon black[J]. Contemporary Chemical Industry,2014,43(1):62-62. (in Chinese)

[12] 董庆玲,刘晓琳. X 射线荧光光谱仪测定液体水玻璃中主含量[J]. 经济技术协作信息,2013(9):71.
DONG Q L,LIU X L. X-ray fluorescence spectrometer to determine the main content in the liquid sodium silicate[J]. Economic and Technological Cooperation Information,2013(9):71. (in Chinese)

[13] 吴浩,魏艳,陈欢. X 射线荧光光谱法测定液体水玻璃化学成分[J]. 无机盐工业,2013,45(4):56-59.
WU H,WEI Y,CHEN H. Determination of chemical composition of sodium silicate by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Inorganic Chemicals Industry,2013,45(4):56-59. (in Chinese)

[14] 赵东江,马松艳,关海宁,等. 利用稻壳制备白炭黑的研究进展[J]. 农业机械,2011(29):169-171.
ZHAO D J,MA S Y,GUAN H N,*et al*. Review of preparation of silica based on rice hull[J]. Farm Machinery,2011(29):169-171. (in Chinese)

[15] 高桂梅. 油页岩灰渣制备纳米 SiO_2 和气凝胶的方法研究[D]. 长春:吉林大学,2010:51

[16] 柳恒饶,刘光斌,李林检,等. 响应面法分析优化晚松生物质成型燃料制备工艺[J]. 林业工程学报,2016,1(1):93-99.
LIU H R,LIU G B,LI L J,*et al*. Optimization of the manufacturing process of Pinus rigida briquette by response surface methodology[J]. Journal of Forestry Engineering,2016,1(1):93-99. (in Chinese)

[17] 杨诗逸,李琦,奚丽娅,等. 响应面法优化毕赤酵母基因工程菌表达木聚糖酶条件研究[J]. 林业工程学报,2016,1(6):88-94.
YANG S Y,LI Q,XI L Y,*et al*. Optimization of fermentation conditions of recombinant pPICZαA-QxynB (GS115) for xylanase production by response surface methodology[J]. Journal of Forestry Engineering,2016,1(6):88-94. (in Chinese)

[18] JI A,CUI Y Q,SHI X M,*et al*. Optimization of synthesis for reduced oxidized grapheme[J]. China Forestry Science and Technology,2017,2(3):103-111.

[19] 汪华方,樊自田. 水玻璃模数快速测定方法的改进[J]. 理化检验:化学分册,2008,44(1):47-49.
WANG H F,FAN Z T. Modification of method for rapid determination of modulus of water glass[J]. PTCA: Part B: Chem. Anal.,2008,44(1):47-49. (in Chinese)

[20] 韩爱芝,白红进,耿会玲,等. 响应面法优化超声辅助提取黑果枸杞叶片总黄酮的工艺研究[J]. 西北林学院学报,2013,28(1):114-122.
HAN A Z,BAI H J,GENG H L,*et al*. Optimization of ultrasound-assisted extraction of total flavonoids from lycium ruthenicum leaves by response surface methodology[J]. Journal of Northwest Forestry University,2013,28(1):114-122. (in Chinese)