

# 大豆蛋白-三聚氰胺-尿素-甲醛树脂胶黏剂固化剂的研究

吴志刚<sup>1,2</sup>, 张本刚<sup>1</sup>, 梁坚坤<sup>3</sup>, 席雪冬<sup>1</sup>, 雷 洪<sup>1</sup>, 余丽萍<sup>2</sup>, 周晓剑<sup>1\*</sup>

(1. 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; 2. 贵州大学 林学院, 贵州 贵阳 550025;  
3. 凯里学院, 贵州 黔东南 556011)

**摘 要:**以大豆蛋白降解液、三聚氰胺、尿素和高浓度甲醛为原料,合成了一种低摩尔比的大豆蛋白-三聚氰胺-尿素-甲醛共缩聚树脂胶黏剂(SMUF)。选用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 作为SMUF树脂的固化剂,研究了固化剂对SMUF树脂基本理化性能的影响。结果表明:1)传统固化剂 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 不能使SMUF树脂充分固化,最终树脂胶合强度低、耐水性差,固化后的胶层断面疏松、多孔;2) $\text{H}_3\text{PO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 属于中强酸体系,两者均能一定程度加速SMUF树脂的固化,树脂胶合强度和耐水性均得到改善,固化温度显著降低,固化放热量有所提高;3) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 是一种缓冲型酸,其催化SMUF树脂的固化速度较为均匀,树脂综合性能较优,树脂的胶合强度和耐水性较好,固化温度也有所降低,树脂交联程度高,树脂固化层断面相对较为均匀。

**关键词:**大豆蛋白-三聚氰胺-尿素-甲醛树脂;固化剂;胶合性能;固化特征;热性能

**中图分类号:**S781. 65      **文献标志码:**A      **文章编号:**1001-7461(2019)05-0212-06

## Development of Curing Agent of Soy Protein-Melamine-Urea-Formaldehyde (SMUF) Resin

WU Zhi-gang<sup>1,2</sup>, ZHANG Ben-gang<sup>1</sup>, LIANG Jian-kun<sup>3</sup>, XI Xue-dong<sup>1</sup>, LEI Hong<sup>1</sup>,  
YU Li-ping<sup>2</sup>, ZHOU Xiao-jian<sup>1\*</sup>

(1. Yunnan Provincial Key Laboratory of Wood Adhesives and Glued Products, Southwest Forestry University, Kunming 650224, Yunnan China;  
2. College of Forestry, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China; 3. Kaili University, Qiandongnan 556011, Guizhou, China)

**Abstract:** A soy protein-melamine-urea-formaldehyde resin with lower molar ratio was prepared by using soy protein degradation fluid, melamine, urea and high concentration formaldehyde.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  were as used to investigate the effect of these curing agents on the basci phycial-chemcial properties of SMUF resin. The results showed that 1)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  could not fully cure SMUF resin, the resultant resin had lower bonding strength, inferior water resistance, and loose and porous curing interface. 2)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  belonged to medium strong acid system, they could accelerate the curing speed of SMUF resin in some extents. The bonding strength and water resistance were improved, although curing temperature decreased significantly, curing exothermic value increased. 3)  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  was a buffering acid, the curing speed was very uniform. The resin performances, bonding strength, and water resistance were better. The curing temperature was lower and the resin curing interface was uniform.

**Key words:** soy protein-melamine-urea-formaldehyde resin (SMUF) curing agent; bonding performance; curing behavior; thermal performance

收稿日期:2018-12-31 修回日期:2019-01-17

基金项目:国家自然科学基金(31800481,31660176,31870546);云南省教育厅科学研究基金项目(2017ZZX209);贵州省科技支撑项目(黔科合支撑[2019]2308和[2019]2325);贵州省林业厅项目(黔林科合[2017]14);西南林业大学校启动基金项目(111814)。

作者简介:吴志刚,男,博士,副教授,研究方向:森林资源综合利用。E-mail:wzhigang9@163.com

\*通信作者:周晓剑,男,博士,副研究员,研究方向:木材胶黏剂及复合材料。Email:xiaojianzhou@hotmail.com

近年来,三聚氰胺-尿素-甲醛共缩聚树脂胶黏剂(Melamine-Urea-Formaldehyde,MUF)的改性及应用已经得到广泛关注,并被认为是最具应用前景的共缩聚树脂之一<sup>[1-2]</sup>。根据工艺和固化性能的不同,MUF 树脂可分为热固型和冷固型 2 种,热固型 MUF 树脂主要用于刨花板、胶合板和中密度纤维板的粘接及装饰面板用纸张的浸渍等<sup>[3-5]</sup>,冷固型 MUF 树脂主要用于胶合木等木结构用集成材的粘接及其它树脂型材料的制备<sup>[6-8]</sup>。

MUF 共缩聚树脂胶黏剂虽已被大量工业化使用,但树脂固化后胶层脆性大、贮存期短、游离甲醛释放和三聚氰胺成本高等问题限制了其应用范围和使用条件,迫使研究者和生产企业不断对其进行改性<sup>[9-14]</sup>。众多改性方法中,生物质基共缩聚技术越来越引起人们的重视,该技术在保证树脂性能的前提下明显增加了可再生原料的使用。利用大豆蛋白、单宁等生物质原料与 MUF 树脂进行共混<sup>[15-19]</sup>;或利用生物质原料与三聚氰胺-尿素-甲醛之间形成生物质基共缩聚树脂体系<sup>[20-22]</sup>。这 2 种改性方法均能达到理想的改性效果,不仅可以控制合成树脂的成本和降低游离甲醛,还可以提高树脂胶黏剂的性能,所制备的人造板材满足国家标准要求。研究证实,不同形式的大豆蛋白和单宁改性后的 MUF 树脂胶黏剂既可实现热固化,也可实现常温条件下的冷固化<sup>[20,23-25]</sup>。

实现共缩聚树脂甲醛释放和理化性能之间的有效平衡至关重要,也是目前共缩聚树脂主要的研究方向<sup>[26-30]</sup>。要实现两者的平衡,固化非常重要,对于生物质原料改性 MUF 树脂的生物质基共缩聚树脂胶黏剂更是如此。传统的、单一固化剂显然很难满足共缩聚树脂体系的甲醛释放、理化性能和固化速度及固化胶层之间的一系列问题。因此,在前期研究基础之上,开展不同固化剂体系对大豆蛋白-三聚氰胺-尿素-甲醛共缩聚树脂胶黏剂(Soy-Melamine-Urea-Formaldehyde,SMUF)的固化特性研究就显得十分重要。本研究为不同固化剂对 SMUF 树脂固化性能和耐热性能的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

大豆蛋白降解液为实验室自制,具体参照前期研究<sup>[31]</sup>,其固含量为 36%,黏度为 32 mPa·s;甲醛含量为 50%的高浓度甲醛,由云南新泽兴人造板有限公司提供;杨木(Populus tomentosa)单板含水率 8%~10%,幅面 300 mm×220 mm,厚度 1.5 mm,购自江苏沭阳;其他化学试剂,如 NaOH、

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 等均为分析纯,购自国药集团。

### 1.2 大豆蛋白降解液改性三聚氰胺-尿素-甲醛树脂胶黏剂(SMUF)合成

SMUF 树脂胶黏剂的制备方法参照前期研究<sup>[31]</sup>:室温条件下,向配有机械搅拌棒、温度计和冷凝管的三口圆底烧瓶中加入高浓度甲醛溶液 97.8 g,调 pH 至 9.0~9.2,升温至 50℃,加第 1 次尿素(U1)37.6 g 和 4.615 g 大豆蛋白降解液,充分搅拌;加入第 1 次三聚氰胺(M1)5.95 g,升温至 92℃,调节体系 pH 至 5.2~5.3,反应至黏度为 90 mPa·s,调节 pH 至 8.7~8.9,降温至 86℃~88℃;加入第 2 次三聚氰胺(M2)34.725 g,保温反应至水混合性 100%,立即调 pH 值至 9.0,降温;当温度降至 45℃时,添加第 2 次尿素(U2)8.55 g,待尿素完全溶解后,体系 pH 值达到 8.0~8.5 时放料保存。(F/(M+U)摩尔比为 1.5,大豆蛋白水解液的加入量占到尿素总量的 10%)。

### 1.3 胶液的调制及基本性能测试

在压制胶合板之前,SMUF 树脂胶黏剂分别添加 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 作为固化剂,加入比例为 1.6%(占树脂胶黏剂固体含量的百分比),充分搅拌均匀,参照国家标准 GB/T 14074—2017 的规定对树脂进行黏度、pH 值的测试。

为了研究残留酸对树脂及其板材的影响,本研究还对固化后 SMUF 树脂的 pH 进行测试,具体方法如下:取 2 g 固化后的 SMUF 与 20 mL 水混合,搅拌 3 min,静置 6 h,再次搅拌均匀后,用 pH 计测量,每个数据平行测试 5 次,结果取其平均值。

差示扫描量热(DSC)分析:胶液冷冻干燥后采用德国耐驰公司生产的 DSC 204 F1 型差示扫描量热仪进行 DSC 测试,测试条件:N<sub>2</sub> 保护,测试温度 30℃~180℃,升温速率 10℃·min<sup>-1</sup>,NETZSCH Proteus 分析软件。

热重(TG)分析:将固化后的胶研磨成 200 目的胶粉后采用德国耐驰公司生产的 TG 209 F3 型热重分析仪进行测试,测试条件:N<sub>2</sub> 保护,测试温度 30℃~450℃,升温速率 10℃·min<sup>-1</sup>。

### 1.4 SMUF 树脂胶黏剂胶合性能分析

实验室自制 3 层杨木胶合板,幅面 300 mm×220 mm,SMUF 树脂胶黏剂的双面施胶量为 220 g·m<sup>-2</sup>。胶合板热压工艺为:时间 4 min,温度 130℃,压力 1.5 MPa。胶合板耐沸水胶合强度参照国标 GB/T 17657—2013 中 I 类胶合板的测试方法进行测试。

电镜(SEM)分析:SMUF 树脂固化后的胶层状况用扫描电镜(日本日立扫描电子显微镜 S-3400N 型)进行分析,测试条件为:室温,加速电压为 12.5 kV,观察前样品进行喷金处理。

2 结果与分析

2.1 不同固化剂作用下 SMUF 树脂胶黏剂的基本理化性能

前期研究已经表明,大豆蛋白降解后,球形结构的蛋白质分子展开,氨基和羧基等活性基团暴露在外,产生活性点<sup>[31]</sup>。活性位点上的氨基和羧基等活性基团与三聚氰胺、尿素和甲醛存在 3 种化学反应:甲醛与大豆蛋白的反应;羟甲基三聚氰胺与大豆蛋白的反应;羟甲基三聚氰胺与羟甲基蛋白的反应。同时得出大豆蛋白与 MUF 树脂体系中存在醚键转化桥键的反应,这种反应显著降低了树脂胶黏剂的游离甲醛含量,仅为 0.065%。

氨基树脂体系的 pH 值是影响树脂胶黏剂固化速度的决定因素,以氯化铵为代表的铵盐是我国木材工业用氨类胶黏剂最常用的固化剂。但以氯化铵为固化剂粘接的人造板在燃烧过程中会产生剧毒物质二噁英,研究得出,氯化铵为固化剂时,低摩尔比的 UF 和 MUF 树脂未能充分固化<sup>[32]</sup>。因此,近年来脲醛树脂和三聚氰胺树脂等胺类树脂胶黏剂固化采用的固化剂主要是(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。式(1)和式(2)是以(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>作为固化剂时,其催化三聚氰胺树脂的固化机理,其中式(1)起主导作用。硫酸铵可与甲醛反应间接产生硫酸,从而促进三聚氰胺树脂的固化,但固化并不完全,胶合板耐沸水强度仅为1.71 MPa(表 1)。

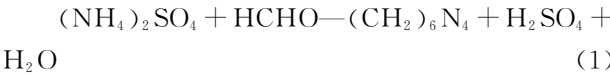
表 1 固化剂对 SMUF 性能的影响

Table 1 Effects of curing agents on the performance of SMUF resin

固化剂	黏度/(mPa·s)	胶液 pH	固化后胶 pH	干强度/MPa	耐沸水强度/MPa
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3 400	7.17	6.43	2.70	1.71
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	2 000	7.14	4.40	2.53	1.83
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1 900	7.19	6.01	2.35	2.03
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2 050	5.60	4.60	2.41	2.41

2.2 SMUF 树脂胶黏剂的热性能分析

不同固化剂作用下,SMUF 树脂胶黏剂的 DSC 曲线及相应的参数见图 1 和表 2。以(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>作为固化剂时,SMUF 树脂固化温度为 111.6℃,放热量为 334.3 mW·mg<sup>-1</sup>。以(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>作为固化剂时,SMUF 树脂的固化温度明显降低,但固化放热量均有不同程度的增加。因为相对于(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>能够提供相对更多的 H<sup>+</sup>



以(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>作为 SMUF 树脂固化剂时,胶合板耐沸水强度有所提高,达 1.83 MPa(表 1)。这是因为(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>在水中可分解为(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,后者可以将甲醛氧化成甲酸,进而促进树脂的固化。常温下(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>在水中分解速度较慢,所以直接与树脂混合时胶液的 pH 下降不明显,但固化后的树脂残存的酸较多,pH 低至 4.40。

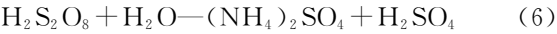
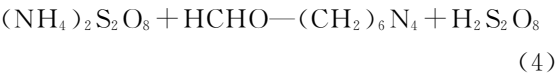
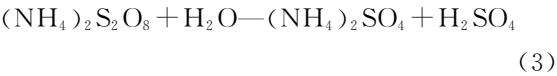
以(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>作为 SMUF 树脂固化剂时,胶合板耐沸水强度提高至 2.03 MPa,增幅达 18.7%。(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>和(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>催化三聚氰胺树脂固化机理类似,前者水解产生的酸为磷酸,后者则为硫酸,磷酸催化固化反应的速度要弱于硫酸,但(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>比(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>含有更多的 H<sup>+</sup>,SMUF 树脂固化相对较充分,胶合强度也相应的较高。同样的,磷酸盐在(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>常温下水解速度也较慢,直接与树脂混合时胶液的 pH 变化不大,固化后的树脂残存的酸性较弱。

以 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>作为 MUF 树脂固化剂时,胶合板耐沸水强度提高至 2.41 MPa,增幅达 40.9%。H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>为中强酸,它能够直接电离出 H<sup>+</sup>离子,胶液 pH 值直接下降至 5.60,这有利于树脂的固化,但 pH 值下降太快可能导致固化均匀性差等问题。同时,固化后树脂的 pH 值也较低。

此外,任何化学反应都具有可逆性,较强酸体系能够加速催化 SMUF 树脂的固化,同时后期的使用过程中残留的酸也会加速降解破坏的速率,势必对 MUF 树脂后期的使用性能造成影响。

离子<sup>[33]</sup>,促进固化反应的进行、提高固化反应程度,进而降低固化反应温度和增加固化反应的放热量。

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>直接与树脂混合时胶液的 pH 变化不大,在 DSC 测试的过程中其固化温度最低,这是因为随着温度的增加,(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>的水解反应速度将显著提升。式(3)至式(6)为(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>涉及的水解反应,水解产物均是强酸性物质,可以显著提高 SMUF 树脂的固化速率。



另值得注意的是,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  作为 SMUF 固化剂时,体系固化反应放热量分别为 377. 1、463. 3、364. 1  $\text{mW} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  水解能生成大量的强酸和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  能直接降低树脂的 pH。SMUF 树脂中不光存在甲醛和羟甲基,同时还存在伯氨基,强酸条件下反而会影响其反应活性,并且强酸条件下也只能生成端基较多的分子,分子空间网状的固化交联较少,放热量也不是很高。所以,酸性较强或者能够释放大量强酸的固化剂不宜单独作为 MUF 树脂固化剂使用,且使用量要有所控制。

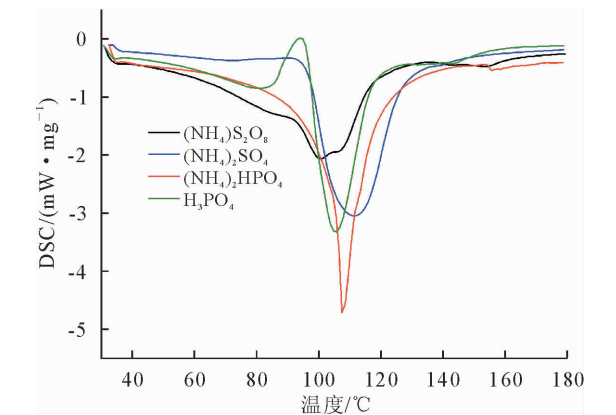


图 1 不同固化剂下 SMUF 树脂 DSC 图

Fig. 1 DSC curves of SMUF resin with different curing agents

表 2 不同固化剂下 SMUF 树脂 DSC 参数

Table 2 DSC parameters of SMUF resin with different curing agents

固化剂	固化温度 /℃	放热量 /( $\text{mW} \cdot \text{mg}^{-1}$ )
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	111. 6	334. 3
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	100. 8	377. 1
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	107. 9	463. 3
$\text{H}_3\text{PO}_4$	105. 6	364. 1

图 2 和表 3 为不同固化剂下 SMUF 树脂固化产物的 TG 曲线及相应参数。由图 2 可知,SMUF 树脂固化产物 TG 曲线趋势基本一致,大致分为 3 个阶段。第 1 阶段:  $50^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$ , 以  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  作为 SMUF 树脂固化剂的质量损失率分别为 12. 44%、10. 03%、14. 35% 和 14. 16%。这个阶段的质量损失率相差不大,主要是一些未反应完全的基团的裂

解,进一步的热分解尚未发生。第 2 阶段:  $210^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ , 以  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  催化的 SMUF 树脂质量损失率为 42. 94%, 以  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  作为 SMUF 树脂固化剂的质量损失率分别为 53. 76%、47. 71% 和 55. 68%。这个阶段发生剧烈的热分解反应,主要涉及 SMUF 树脂中亚甲基桥键和亚甲基醚键的分解。较强酸固化体系的  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  能够加速 SMUF 树脂的固化,同时也将加速降解破坏的速率。第 3 阶段  $350^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$ , 以  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  催化的 SMUF 树脂质量损失率为 22. 25%, 以  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  作为 SMUF 树脂固化剂的质量损失率分别为 17. 05%、21. 11% 和 17. 92%,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  质量损失率在这个阶段相对较少。这个阶段发生的是 SMUF 树脂中共缩聚结构的降解,间接表明  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  能够在一定程度上促进树脂的固化交联程度。综上,酸性较强或能够释放大量强酸的固化剂使用不利于树脂的稳定性,说明合理选择固化剂的重要性。

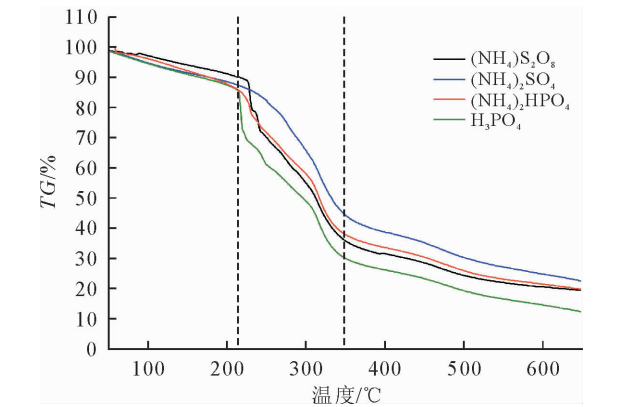


图 2 不同固化剂下 SMUF 树脂 TG 图

Fig. 2 TG curve of SMUF resin with different curing agents

表 3 不同固化剂下 SMUF 树脂 TG 参数

Table 3 TG parameter of SMUF resin with different hardener

固化剂	温度区间 /℃	质量损失 /%	残炭率 /%
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	50~220	12. 44	22. 37
	220~350	42. 94	
	350~650	22. 25	
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	50~220	10. 03	19. 16
	220~350	53. 76	
	350~650	17. 05	
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	50~220	14. 35	19. 83
	220~350	47. 71	
	350~650	21. 11	
$\text{H}_3\text{PO}_4$	50~220	14. 16	12. 24
	220~350	55. 68	
	350~650	17. 92	

2.3 不同固化剂影响下 SMUF 树脂胶黏剂胶层分析

由图 3 可知,SMUF 树脂断面主要有 2 种类型:没有充分固化或固化速度过快形成酥松、多孔的树脂断面;树脂充分固化形成的表面光洁、无孔的断面。

以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 催化固化的 SMUF,由于摩尔比较低导致树脂不能完全固化,以酥松、多孔的断面居多。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 两者酸性较强,使得 SMUF 树脂的固化速率过快和固化不均匀,所以,

从断面上可以观察到同时含有较多的两种类型的断面。相对而言, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 是一种缓冲型酸,其催化固化的 SMUF 树脂断面比较干净,主要为无孔、光洁的断面,表明 SMUF 树脂的固化速度较为均匀,固化程度相对较高。综上所述,单一固化剂体系由于所含组分单一,在固化过程中往往存在固化特性差和固化不完全等特点,尤其是对低摩尔比的氨基树脂而言,单一的固化剂难以使树脂充分固化成三维网状结构。因此,复合型固化剂的研究和选用就显得至关重要,也是正在开展的研究。

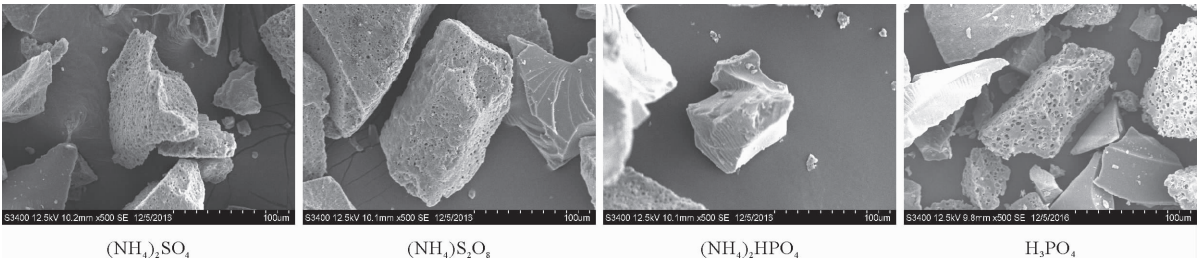


图 3 不同固化剂作用下 SMUF 树脂断面扫描电镜图

Fig. 3 SEM profile images of SMUF resin with different curing agents

3 结论与讨论

通过不同固化剂对大豆蛋白降解液、三聚氰胺、尿素、高浓度甲醛树脂胶黏剂(SMUF)固化后性能的影响性研究,得出如下结论。

对于低摩尔比的 SMUF 树脂胶黏剂,传统固化剂 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 不能使 SMUF 树脂充分固化,导致最终树脂胶合强度低、耐水性差和固化后的胶层断面疏松多孔。

$\text{H}_3\text{PO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 属于中强酸体系,前者可直接快速降低树脂 pH 值,后者能够水解生成大量强酸间接快速降低树脂 pH 值,因此,两者均能一定程度上加速 SMUF 树脂的固化。树脂胶合强度和耐水性得到改善,固化温度显著降低,固化放热量有所提高。由于体系酸性太强,树脂固化速率过快,固化不均匀,树脂交联度并不高,胶层断面也出现疏松多孔的现象。两者催化的 SMUF 树脂固化产物残留酸较多,树脂的耐热性差。因此,中强酸性体系的固化剂不宜单独作为 SMUF 树脂固化剂使用,且其用量的控制是保证树脂固化后具有优良胶合性能的关键。

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 是一种缓冲型酸,其催化 SMUF 树脂的固化速度较为均匀,树脂的胶合强度和耐水性较好,固化温度也有所降低,固化过程放热量和树脂交联程度高,树脂断面相对较为均匀。

对于低摩尔比的氨基树脂胶黏剂而言,单一固化剂体系很难使其固化完全,复合型固化剂将是主

要的研究方向。

参考文献:

[1] 林昌镇,顾继友. 三聚氰胺改性脲醛树脂胶粘剂研究进展[J]. 粘接,2001,22(5):27-32.  
LIN C Z,GU J Y. A review of melamine modified urea-formaldehyde resin adhesive [J]. Adhesion,2001,22(5):27-32. (in Chinese)  
[2] 雷洪,杜官本,阮虎昌. 三聚氰胺改性树脂的研究进展[J]. 粘接,2004,25(5):37-40.  
[3] ZHOU X,PIZZI A,DU G. The effect of nanoclay on melamine-urea-formaldehyde wood adhesives [J]. Journal of Adhesion Science & Technology,2012,26(10/11):1341-1348.  
[4] ZHOU X,ESSAWY H A,PIZZI A,et al. Poly(amidoamine)s dendrimers of different generations as components of melamine urea formaldehyde (MUF) adhesives used for particleboards production:what are the positive implications[J]. Journal of Polymer Research,2013,20(10):1-14.  
[5] ABDULLAH U H,ZHOU X,PIZZI A,et al. Note on surface quality of plywood overlaid with mimosa (*Acacia mearnsii*) tannin and melamine urea formaldehyde impregnated paper: effects of moisture content of resin impregnated papers before pressing on physical properties of overlaid panels[J]. Journal of the Institute of Wood Science,2013,4(4):253-256.  
[6] 席雪冬,吴志刚,雷洪,等. 冷固型三聚氰胺-尿素-甲醛树脂胶粘剂的研制[J]. 西部林业科学,2016(3):114-119.  
[7] 陈刚. 胶合木用室温固化 MUF 树脂胶黏剂研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学,2011.  
[8] 韩春国. 木质纤维-氨基树脂模塑料的制备与性能研究[D]. 北京:中国林业科学研究院,2011.  
[9] 崔举庆,谢明君,杨苏,等. 二乙二醇醚增韧改性三聚氰胺-尿

素-甲醛树脂的性能[J]. 林业工程学报,2017,2(6):10-14.

CUI J Q, XIE M J, YANG S, *et al.* Properties of diethylene glycol ether toughening modified melamine-urea-formaldehyde resin [J]. Journal of Forestry Engineering, 2017, 2(6):10-14. (in Chinese)

[10] 廖晶晶,周晓剑,杜官本,等. 聚酰胺-胺添加比例对超支化聚合物改性脲醛树脂的影响[J]. 林业工程学报,2016,1(3):21-26.

LIAO J J, ZHOU X J, DU G B, *et al.* Effects of different Poly (amidoamine)s additions on the properties of hyperbranched polymer modified urea-formaldehyde resin [J]. Journal of Forestry Engineering, 2016, 1(3):21-26. (in Chinese)

[11] 张本刚,吴志刚,雷洪. 三聚氰胺树脂增韧改性研究进展[J]. 绿色科技,2018(8):185-187.

[12] 席雪冬,雷洪,杜官本,等. 高质量分数甲醛增强冷固型三聚氰胺-尿素-甲醛树脂性能[J]. 浙江农林大学学报,2016,33(2):300-305.

XI X D, LEI H, DU G B, *et al.* Cold-setting MUF resin adhesive prepared with concentrated formalehyde[J]. Journal of Zhejiang A&F University, 2016, 33(2):300-305. (in Chinese)

[13] 汤芸芸,时君友,王云鹏. 浸渍用 E0 级 MUF 树脂的初步研究[J]. 林产工业,2012,39(3):27-29.

[14] 王璇,吴志刚,王辉,等. UFC 制备 MUF 树脂胶接性能评价[J]. 福建林业科技,2016,43(2):117-122.

[15] GAO Q, SHI S Q, ZHANG S, *et al.* Soybean meal-based adhesive enhanced by MUF resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(5):1-6.

[16] 吴志刚,杜官本,雷洪,等. UFC 和大豆蛋白制备环保脲醛树脂[J]. 林业工程学报,2016,1(1):31-36.

[17] HUANG J, LI K. A new soy flour-based adhesive for making interior type II plywood [J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2008, 85(1):63-70.

[18] JANG Y, HUANG J, LI K. A new formaldehyde-free wood adhesive from renewable materials [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2011, 31(7):754-759.

[19] LEI H, DU G, WU Z, *et al.* Cross-linked soy-based wood adhesives for plywood[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2014, 50:199-203.

[20] 王辉,王凤,王志,等. 氧化木薯淀粉改性 MUF 共缩聚树脂性能评价[J]. 西北林学院学报,2018,33(3):249-253.

WANG H, WANG F, WANG Z, *et al.* Performance of MUF resin modified by oxidated cassava starch [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2018, 33(3):249-253. (in Chinese)

[21] 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)

[22] 雷洪,吴志刚,杜官本. 交联改性大豆蛋白胶合板的工艺及湿剪切强度研究[J]. 木材工业,2013,27(2):8-11.

LEI H, WU Z G, DU G B. Effect of selected manufacturing parameters on wet shear strength of plywood made with modified soy-based adhesive[J]. China Wood Industry, 2013, 27(2):8-11. (in Chinese)

[23] 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 performances of MUF resin modified by tannins curing at room temperature[J]. Journal of Southwest Forestry University, 2016, 36(6):143-247. (in Chinese)

[24] 张本刚,朱来来,席雪冬,等. 单宁改性集成材用 MUF 树脂胶黏剂[J]. 粘接,2017(10):31-34.

ZHANG B G, ZHU L L, XI X D, *et al.* Tannin modified MUF resin adhesive for glulam [J]. Adhesion, 2017(10):31-34. (in Chinese)

[25] 刘源松,关明杰,张志威,等. 木质素改性脲醛树脂对竹层积材甲醛释放量及胶合性能的影响[J]. 林业工程学报,2017,2(3):28-32.

LIU Y S, GUAN M J, ZHANG Z W, *et al.* Effect of lignin modified urea-formaldehyde resin on the formaldehyde emission and bonding performance of bamboo laminated timber [J]. China Forestry Science and Technology, 2017, 2(3):28-32. (in Chinese)

[26] 刘志英,袁运增,刘博. 低甲醛释放高强度共缩聚树脂胶黏剂研制[J]. 粘接,2014(2):61-63.

[27] 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, 28(4):166-169. (in Chinese)

[28] 王辉,杜官本. 不同合成方法对 MUF 共缩聚树脂性能的影响[J]. 粘接,2012(1):43-46.

[29] 王辉,杜官本,雷洪. 高性能三聚氰胺-尿素-甲醛共缩聚树脂研制—缩聚反应后期尿素的影响[J]. 化学与粘合,2010,32(2):45-49.

[30] 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.

[31] 吴志刚,席雪冬,曹明,等. 新型三聚氰胺-尿素-甲醛树脂的制备——用高浓度甲醛和大豆蛋白降解液制备 MUF[J]. 材料研究学报,2015,29(11):814-820.

WU Z G, XI X D, CAO M, *et al.* Synthesis of a new melamine-urea-formaldehyde resin prepration of MUF wth degraded luquid of soy-protein and concentrated formaldehyde [J]. Chinese Journal of Materials Researh, 2015, 29(11):814-820. (in Chinese)

[32] 李建章,李文军,周文瑞,等. 脲醛树脂固化机理及其应用[J]. 北京林业大学学报,2007,29(4):90-94.

LI J Z, LI W J, ZHOU W R, *et al.* Curing mechanism of urea-formaldehyde resin and its application [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2007, 29(4):90-94. (in Chinese)

[33] 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(11):48-51.