

·综述·

纳米技术在脲醛树脂胶黏剂改性中的应用研究进展

安国策*

(中国刑事警察学院刑事科学技术学院, 沈阳 110035)

摘要: 脲醛(Urea formaldehyde, UF)树脂具有成本低廉、易于制备等优点, 被用作胶黏剂大量用于人造板的生产制作中。但脲醛树脂胶黏剂在水分子的作用下会发生化学键的断裂, 释放甲醛, 降低脲醛树脂的性能。向脲醛树脂胶黏剂中添加纳米材料改性剂, 纳米颗粒能与脲醛树脂产生物理或化学作用, 实现脲醛树脂的改性提质。本文综述了利用纳米材料对脲醛树脂胶黏剂进行改性的方法。将近年来应用的纳米材料归纳为单质类纳米材料、金属氧化物纳米材料、非金属氧化物纳米材料、无机盐纳米材料、有机大分子纳米材料, 并从这几个方面对纳米材料改性脲醛树脂胶黏剂的反应机理、生产工艺、改性效果等方面进行了总结。纳米材料通过光催化氧化机制、分子间作用力、氢键等机理对脲醛树脂进行改性, 对于不同的纳米材料, 选择不同的反应原料配比、纳米材料添加量、纳米材料添加时间、反应温度等, 能优化生产工艺, 起到降低甲醛释放量、增强树脂黏结性能等效果。对纳米材料进行修饰改造之后再应用于脲醛树脂改性, 有望增加新的反应位点、提高纳米材料与脲醛树脂的相容性, 具有一定的研究和应用前景。

关键词: 脲醛树脂; 胶黏剂; 纳米材料; 改性

Progress on Urea Formaldehyde Resin Adhesives Modified by Nanomaterials

AN Guo-ce*

(School of Forensic Science and Technology, Criminal Investigation Police University of China,
Shenyang 110035, China)

Abstract: Urea formaldehyde (UF) resin is widely used as an adhesive in the production of artificial boards because of the advantages of low cost and easy preparation. However, the UF resin adhesive can undergo chemical bond breakage and release formaldehyde under the attack of water molecules, which reduces the performance of UF resin. By adding nanomaterials to the UF resin adhesive, the nanoparticles can physically or chemically interact with the UF resin, thereby modifying and improving the resin. This article summarizes the methods for modifying UF resin adhesives by nanomaterials. The nanomaterials applied in recent years are classified into elemental, metal oxide, non-metal oxide, inorganic salt, and organic macromolecule nanomaterials. The reaction mechanism, production process, and modification effects are summarized. Nanomaterials modify UF resin through mechanisms such as photocatalytic oxidation, intermolecular forces, and hydrogen bonding. For different nanomaterials, selecting the suitable reaction raw material ratios, the time and amounts of nanomaterials additive and the temperature of chemical reaction can optimize production processes, reduce formaldehyde emissions, and enhance resin bonding properties. After being modified, nanomaterials can be better applied to modify UF resin. They are expected to increase new reaction sites and improve the compatibility between nanomaterials and UF

2024-07-03 收稿, 2024-07-22 录用, 2024-10-10 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 22306127), 辽宁省教育厅青年基金(基金号 JYTQN2023419)

* 通信联系人: 安国策, E-mail: AGC6688@163.com

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.24.194

resin, which has certain research and application prospects.

Key words: Urea formaldehyde resin; Adhesive; Nanomaterials; Modification

引用: 安国策. 纳米技术在脲醛树脂胶黏剂改性中的应用研究进展. 高分子通报, 2024, 37(12), 1740–1756

Citation: An, G. C. Progress on urea formaldehyde resin adhesives modified by nanomaterials. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2024, 37(12), 1740–1756

脲醛树脂是一种重要的高分子树脂, 具有合成工艺简单、成本低廉、原料来源丰富等优点, 且施胶操作简单、粘接强度高、固化后无色。从20世纪20年代末开始作为胶黏剂, 用于人造板的生产制作中, 是目前生产和应用最多的人造板胶黏剂^[1,2]。脲醛树脂通过甲醛与尿素的聚合反应而成, 然而, 制备的脲醛树脂具有耐水性差、容易释放甲醛等缺点, 释放的甲醛一方面来自制备脲醛树脂时未完全反应的甲醛原料, 一方面是由脲醛水解产生^[3-5]。在绿色环保和健康被人们越来越重视的当今社会, 研究脲醛树脂的改性方法, 提高脲醛树脂的耐水性、减少甲醛释放量是一项重要课题。纳米技术是一门新兴的前沿技术, 可以利用具有纳米级微观尺度的物质对目标物进行修饰、改变和研究, 实现目标物质结构与性能的优化, 满足生产和生活需求。纳米材料具有小尺寸、大比表面积、高反应活性以及界面效应等特征, 在与脲醛树脂聚合物作用时能产生良好的界面黏结性能^[6,7]。近年来, 越来越多的科研工作者将不同种类的纳米材料与脲醛树脂结合, 以期对脲醛树脂进行改性, 提高树脂的性能。本文对近年来利用纳米技术改性脲醛树脂的报道进行了综述, 并对其未来发展进行了展望, 以期对纳米改性脲醛树脂胶黏剂的研究和生产提供借鉴意义。

1 脲醛树脂简介

脲醛树脂是经反应物尿素与甲醛缩合而成的热固性树脂, 缩合反应的方向及反应产物的结构与性质由反应的条件决定, 其中, 主要包括尿素与甲醛的摩尔比、介质的酸碱度、温度、缩合反应时间等。脲醛树脂可以通过“碱-酸-碱”三步法合成或“酸-碱”两步法合成, 后者反应速率快, 但具有操作复杂, 副产物多等突出缺点, 例如酸性条件下甲醛与尿素会生成不溶物质亚甲基脲, 该物质在胶液中为无定形状沉淀, 且能继续反应生成副产物, 影响脲醛树脂的性能及使用, 如图1所示。所以, 目前工业上普遍采用“碱-酸-碱”方法制备脲醛树脂, 此制备方法分为两个阶段^[8,9]: 加成反应和缩聚反应。加成反应在介质呈弱碱性或中性条件下进行, 甲醛与尿素反应生成羟甲基脲, 包括一羟甲基脲、二羟甲基脲等, 如图2所示。缩聚反应在介质为弱酸性下进行, 羟甲基脲与尿素、羟甲基脲彼此之间发生缩聚反应, 如图3(a)~3(c)所示, 生成线形或有支链结构的高分子聚合物。

脲醛树脂的结构特征是分子中含有羟甲基(—CH₂OH)和亚甲基(—CH₂—), 聚合反应的时间越长, 产物结构中羟甲基和亚甲基的含量越

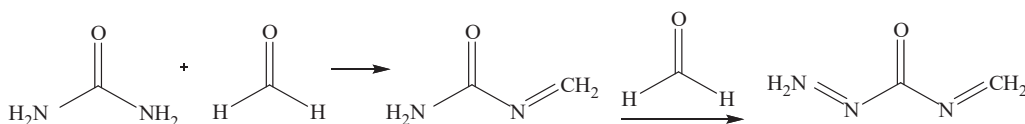


图1 酸性条件下尿素与甲醛反应生成亚甲基脲副产物

Figure 1 Methylene ureas produced by urea reacts with formaldehyde under acidic condition

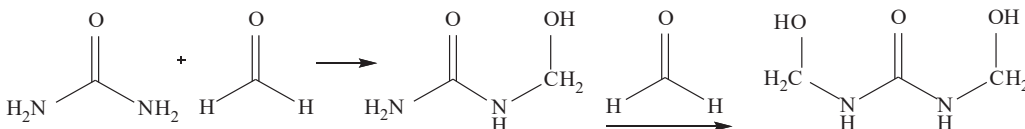


图2 弱碱性下尿素与甲醛反应生成一羟甲基脲及二羟甲基脲

Figure 2 Hydroxymethylurea and dihydroxymethylurea produced by urea reacts with formaldehyde under under weakly alkaline condition

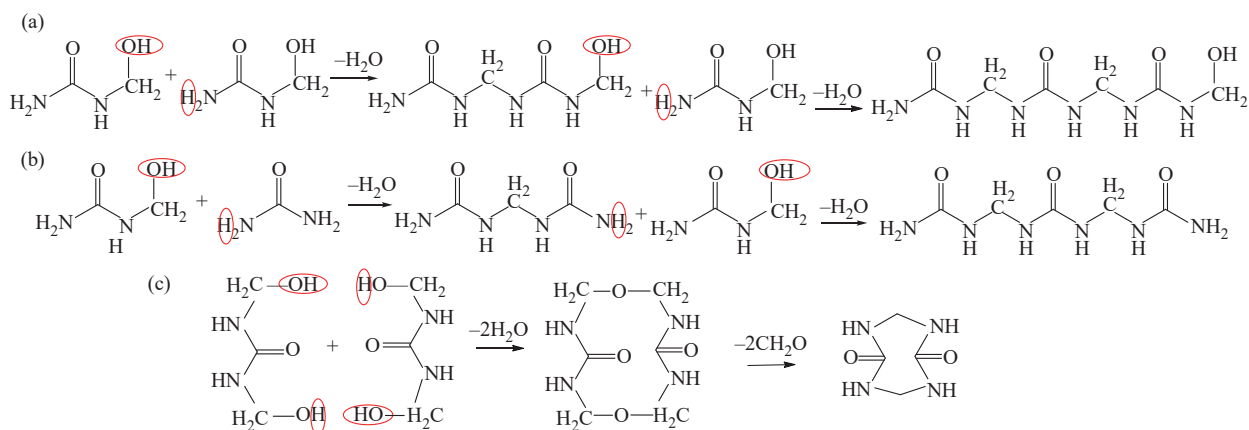


图3 弱酸性条件下的缩聚反应:(a)一甲基脲间的缩聚反应,(b)一甲基脲与尿素的缩聚反应,(c)二甲基脲间的缩聚反应
Figure 3 Condensation reaction under weakly acidic condition: (a) condensation reaction among methyl urea, (b) condensation reaction between methyl urea and urea, (c) condensation reaction among dimethyl urea

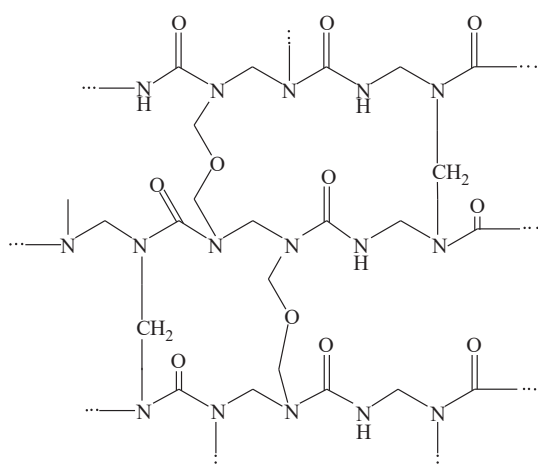


图 4 脲醛树脂结构式

Figure 4 Structure of urea formaldehyde resin

高, 产物的聚合程度越高, 脲醛树脂的结构如图4所示。

脲醛树脂最突出的性质是具有水解性^[10],在水分子的进攻下能发生化学键的断裂,使树脂的粘结性能降低,并释放甲醛,如图5所示。脲醛树脂的稳定性是另一个需要注意的重要性质,脲醛树脂胶黏剂即便在室温下,也发生着缓慢的缩合反应,随着保存时间的增长,树脂的黏度会缓慢增大,其他性能指标如游离甲醛含量、胶液的酸碱性、水溶性也会发生变化。总之,研究适当的方法对脲醛树脂进行改良是必要的,目前,对脲醛树脂的改良包括生产工艺的优化和添加改性剂两种方案。然而,目前大多数的研究表明优化生产工艺的方法在降低甲醛释放的同时会导致树脂胶黏剂粘结性能的降低^[11],影响胶黏剂的使用,而纳米材料作为一种改性剂,由于其独

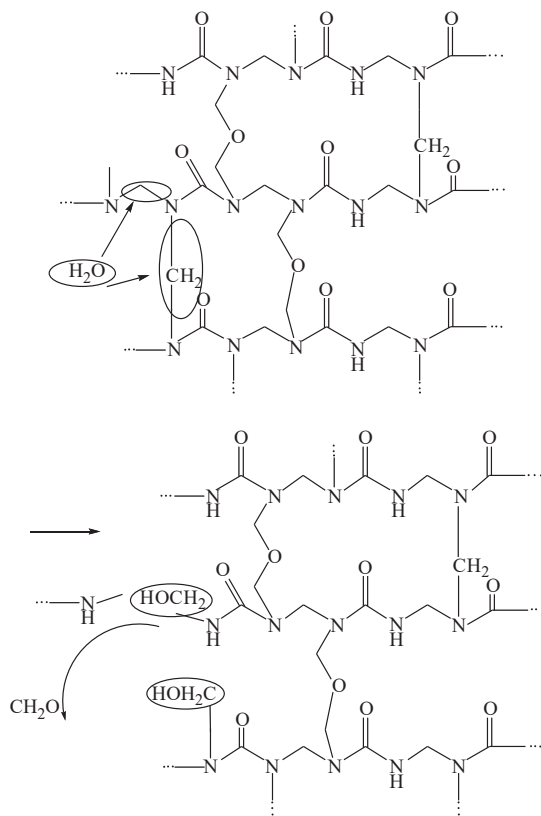


图 5 脲醛树脂在水分子作用下的反应机理
Figure 5 Reaction mechanism of urea formaldehyde resin with water molecule

特的物理及化学性质,引起了科研工作者的广泛关注。

2 基于单质类纳米材料改性脲醛树脂

单质类无机纳米材料包括金属单质纳米材料

和非金属单质纳米材料, 目前被报道的用于脲醛树脂胶黏剂改性的单质纳米材料包括纳米铜、纳米银等金属单质纳米材料以及石墨烯、碳纳米管等碳单质纳米材料。单质纳米材料对脲醛树脂的改性是物理过程, 通过混合搅拌的方式向脲醛树脂胶黏剂中添加单质纳米材料, 纳米单质与脲醛树脂不发生化学反应, 纳米单质具有疏水性, 能减少脲醛树脂的吸水潮解, 提高树脂的稳定性。制备人造板时, 纳米单质会与板材的纤维素或半纤维素成分产生分子间作用力, 使粘接更加牢固, 增强人造板硬度等方面的机械性能。有机改性后的单质纳米材料作用于脲醛树脂时, 纳米材料与脲醛树脂的化学反应由引入的改性单质纳米材料的有机物决定。

Taghiyari 等^[12]研究了纳米铜、纳米银对脲醛树脂胶黏剂及胶合板制品的影响。作者将纳米铜、纳米银的悬浊液分别与脲醛树脂混合, 制备改性脲醛树脂胶黏剂, 然后将改性脲醛树脂胶黏剂喷散在木屑上, 制备胶合板。胶合板表面层、核心层的改性胶黏剂含量分别为 17%、10%。实验结果表明, 纳米铜、纳米银提高了脲醛树脂的粘结性能和固化能力, 制备的胶合板具有更优的性能; 理论模拟实验表明, 改性脲醛树脂中的纳米铜、银金属颗粒具有较强的吸附能力, 能与纤维素或半纤维素产生分子间作用力, 增强胶合板制品的硬度。Gul 等^[13]利用纳米石墨烯对脲醛树脂胶黏剂进行改性, 并制备了中密度纤维板。作者将不同比例的纳米石墨烯与脲醛树脂混合, 制备改性脲醛树脂, 随后制备中密度纤维板。实验结果表明, 纳米石墨烯降低了纤维板制品的吸水性, 提高了纤维板的机械性能和稳定性。作者推测, 纳米石墨烯的疏水性导致了纤维板吸水率的降低, 进而提高了纤维板的稳定性, 而纳米石墨烯与纤维板基材之间的相互作用力使得纤维板内部的粘结效果增加, 从而增强了中密度纤维板制品的刚度和强度。

通过将单质类纳米材料直接与脲醛树脂胶黏液混合, 对脲醛树脂进行改性, 改性操作简单易行。但由于单质类纳米改性材料结构简单单一、不含复杂有机官能团、具有疏水性等特点, 对脲醛树脂胶黏剂改性后, 往往是对胶黏剂的粘结强度、人造板制品硬度等机械性能方面产生影响, 对单质类纳米材料进行有机修饰, 引入有机官能

团, 可以在降低甲醛排放量方面产生有利影响。Mazaheri 等^[14]利用尿素对碳纳米管进行有机改性, 研究了尿素有机修饰的碳纳米管对脲醛树脂胶黏剂甲醛释放量的影响。作者将质量比 1:50 的碳纳米管与尿素混合, 以水作为溶剂, 55 °C 下高速搅拌 30 min, 制备尿素改性的碳纳米管, 随后将不同质量比尿素修饰的碳纳米管与脲醛树脂混合, 研究改性后脲醛树脂胶黏剂的性能。实验结果表明, 脲醛树脂胶黏剂中添加质量分数 3% 的有机碳纳米管效果最好, 相对于非改性脲醛树脂胶黏剂, 甲醛释放量减少了 71%, 胶黏剂制作的纤维板的甲醛释放量减少了 59.8%。作者对碳纳米管、尿素处理的碳纳米管、脲醛树脂、改性后的脲醛树脂进行了扫描电镜拍照, 如图 6 所示, 从图中可以看出, 尿素成功附载到了碳纳米管上, 处理后的碳纳米管与脲醛树脂进行了充分结合。实验表明, 尿素修饰的碳纳米管可用于脲醛树脂的改性, 在降低甲醛释放量方面能起到明显的效果。

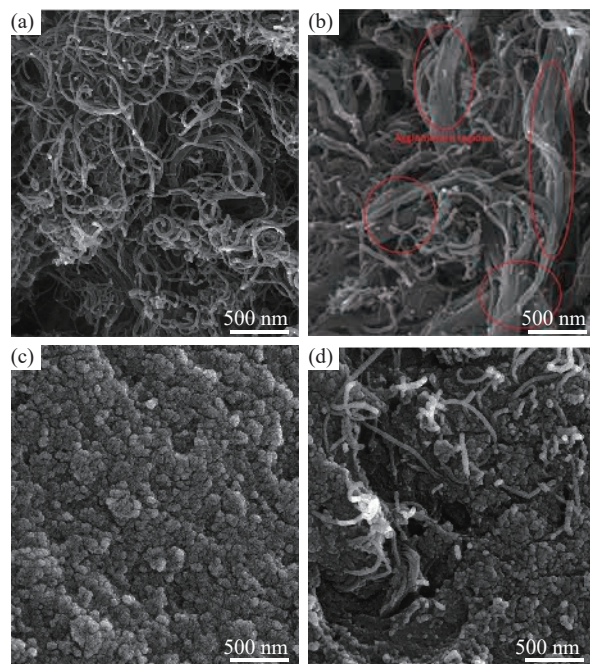


图 6 尿素处理后的碳纳米管改性脲醛树脂的场发射扫描电镜图像:(a)碳纳米管,(b)尿素处理后的碳纳米管,(c)未经改性的脲醛树脂,(d)经尿素处理后的碳纳米管改性的脲醛树脂^[14] (2014 American Chemical Society 版权许可)

Figure 6 FESEM micrographs of (a) MWCNTs, (b) MWCNTs-urea, (c) neat UF and (d) UF-MWCNTs-urea nanocomposite (Reprinted with permission from Ref.[14]; Copyright 2014 American Chemical Society)

3 基于金属氧化物类纳米材料改性脲醛树脂

用于脲醛树脂胶粘剂改性的金属氧化物纳米材料包括纳米二氧化钛、纳米二氧化锰、纳米氧化铝、纳米氧化铁、纳米氧化锌、纳米氧化铜等。采用的金属氧化物纳米材料多为N型半导体金属氧化物^[15],主要目的是降低脲醛树脂中的游离甲醛含量。金属氧化物纳米材料起到催化剂的作用,通过光催化氧化机制将脲醛树脂胶粘剂中的甲醛转换为二氧化碳和水,光催化氧化甲醛的反应机理^[16]如图7所示。催化活性与纳米材料的尺寸大小、材料自身的禁带宽度、对光的利用率等有关。

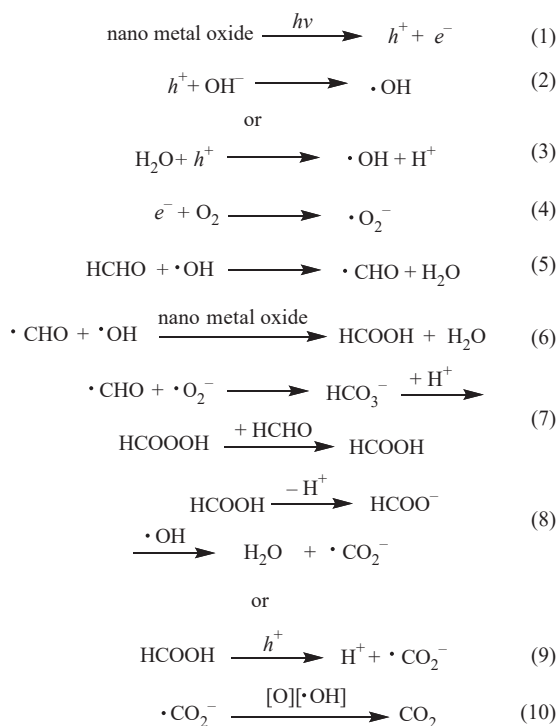


图7 纳米金属氧化物对甲醛的光催化氧化反应机理

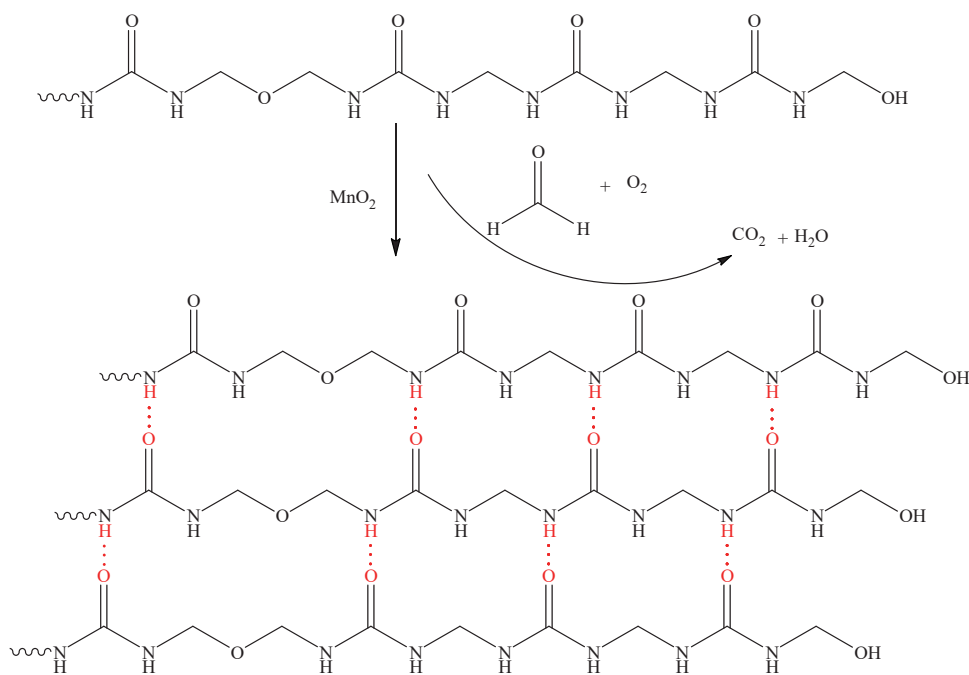
Figure 7 Mechanism of photocatalytic oxidation of formaldehyde by nano metal oxides

吴俊华等^[17]用锐钛型纳米二氧化钛对脲醛树脂胶粘剂进行改性,研究纳米二氧化钛的最佳添加用量、添加时间等。实验表明,甲醛与尿素物质的量之比为1.3:1,在缩聚反应阶段加入占尿素质量1%的纳米二氧化钛,合成的脲醛树脂性能最好,树脂的湿状胶合强度达0.8 MPa,游离甲醛含量0.49%。卿彦等^[18]研究了纳米二氧化钛催化降解脲醛树脂胶粘剂中游离甲醛的光催化反应机理,并探究利用紫外光照射加强催化效果的可能

性。实验结果表明,纳米二氧化钛对甲醛的降解是光催化氧化过程,二氧化钛价带的电子受到光照的作用,受激发,跃迁到导带上,出现电子空穴,具有强氧化性(得电子性),而甲醛因为具有醛基而有还原性(失电子性),进而发生氧化还原反应,甲醛失电子,生成二氧化碳和水。用紫外光代替自然光后,甲醛降解效果明显增强,室温下光照48 h后,使用紫外光比自然光降醛效果高21.9%,同时紫外光对树脂的性能没有影响。研究结果表明,在利用锐钛型纳米二氧化钛对脲醛树脂进行改性时,进行紫外光照射,是一种值得借鉴的有效方法。

纳米二氧化钛能将脲醛树脂中多余的甲醛催化分解为水和二氧化碳,但纳米二氧化钛作为一种无机纳米材料,在胶黏剂中的分散性并不好,近年来,有研究人员尝试将纳米二氧化钛与其他改性剂相结合的方式,协同改性脲醛树脂。刘文杰等^[19]研究了将纳米二氧化钛与三聚氰胺相结合来改性脲醛树脂胶黏剂。实验结果表明,二者能发挥协同作用,增强改性效果。纳米二氧化钛与三聚氰胺的联合改性增强了纳米二氧化钛在脲醛树脂胶黏剂中的分散效果,提高了脲醛树脂的结构稳定性,使得脲醛树脂胶黏剂的胶黏强度增大,甲醛释放量降低。与单独使用纳米二氧化钛相比,联合改性使得树脂的耐水胶合强度提高了50.6%,游离甲醛含量减少了35.9%。作者还提出了联合改性时的生产工艺:三聚氰胺在树脂的加成反应阶段加入,加入量为反应物尿素总质量的1.5%,纳米二氧化钛在聚合反应的末期加入,加入量为反应物尿素总质量的1%。

室温下,金属氧化物催化剂能对甲醛进行催化分解,其中,纳米二氧化锰具有最高的催化活性^[20,21],且操作易于控制,在脲醛树脂改性中具有很高的应用价值。宋佳璇等^[22]利用纳米二氧化锰对脲醛树脂进行改性,探究纳米二氧化锰的不同添加量对脲醛树脂胶黏剂性能及胶合板制品胶合性能、甲醛释放量的影响。实验结果表明,纳米二氧化锰能有效提高脲醛树脂胶合强度,降低胶合板制品的甲醛释放量,纳米二氧化锰添加质量分数为1.5%时,性能最优。相对于不改性脲醛树脂的胶合板制品,纳米二氧化锰改性脲醛树脂的胶合板的湿状剪切强度提高41.7%,甲醛释放量降低77.7%。Tian等^[23]研究了纳米二氧化锰对

图 8 纳米 MnO_2 改性脲醛树脂的反应机理Figure 8 Reaction mechanism of nano MnO_2 modified urea formaldehyde resin

脲醛树脂胶黏剂的影响,并提出了纳米二氧化锰提高脲醛树脂胶黏剂性能的机理。不添加纳米二氧化锰的脲醛树脂,游离的甲醛分子会与线型脲醛树脂聚合物前体发生反应,使得支链结构增多,阻碍聚合物前体之间氢键的生成;而添加纳米二氧化锰改性剂时,游离甲醛被纳米二氧化锰催化分解为水和二氧化碳,线型脲醛树脂聚合物前体之间以 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 的形式生成分子间氢键,增加了脲醛树脂内部的交联,提高了脲醛树脂的结晶度,使得树脂的性能提高,如图8所示。

此外,纳米氧化铝、纳米氧化铁、纳米氧化锌、纳米氧化铜等也被人们用于脲醛树脂胶黏剂改性中^[24,25]。Alabduljabbar等^[26]研究了纳米三氧化二铝对脲醛树脂胶黏剂及中密度纤维板制品的影响,作者将纳米三氧化二铝与脲醛树脂混合,用超声波处理器超声处理25 min,制备改性脲醛树脂胶黏剂,并制备中密度纤维板。实验发现,与非改性脲醛树脂相比,添加质量分数4.5%纳米氧化铝效果最好,改性树脂与板材的粘结强度提高16.4%,胶合板弹性模量提高31%,胶合板破裂模量提高22.12%。Gul等^[27]研究了纳米氧化铁对脲醛树脂胶黏剂及中密度纤维板制品的影响,作者将纳米氧化铁与脲醛树脂混合,使用高真空搅拌器混合30 min制备改性脲醛树脂,并制备中密度纤维板。

实验结果表明,制备纳米氧化铁改性脲醛树脂时,纳米氧化铁添加量质量百分数为2.5%时效果最好,制备的纤维板性能最优,纤维板的厚度溶胀和吸水性能有显著提高,相对于非改性脲醛树脂,改性树脂制备的纤维板厚度膨胀率提高49.18%,吸水率提高34.54%。作者制备的纳米氧化铁及改性脲醛树脂的扫描电镜图像如图9所示,从图中可以看出,纯脲醛树脂胶具有丝状沟渠和裂纹,纳米氧化铁改性后,纳米氧化铁覆盖了脲醛树脂的裂纹,从而增强了脲醛树脂的性能。

Gul等^[28]研究了纳米氧化锌对脲醛树脂胶黏剂进行改性的可能性,作者将不同比例的纳米氧化锌与脲醛树脂混合,超声处理35 min制备改性脲醛树脂,并制备中密度纤维板。实验结果表明,纳米氧化锌增强了改性树脂的固化效果,能实现脲醛树脂胶黏剂的快速固化,增强了中密度纤维板制品的厚度溶胀和吸水性能,相对于非改性脲醛树脂,纳米氧化锌改性脲醛树脂制备的纤维板厚度膨胀率提高38%,吸水率提高12%。豆鹏飞等^[29]利用碱-酸-碱法制备脲醛树脂,在反应的不同反应阶段加入纳米三氧化二镧,研究纳米三氧化二镧的添加阶段对脲醛树脂性能的影响。实验结果表明,在第一反应阶段加入纳米三氧化二镧对脲醛树脂的黏度影响最大,能显著增强脲醛树

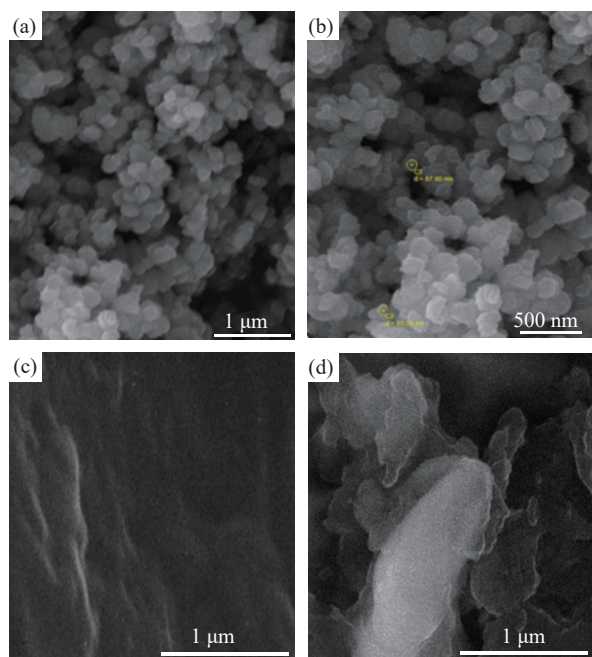


图9 纳米氧化铁改性脲醛树脂的扫描电镜图像:(a, b)纳米氧化铁在不同放大倍数下的图像, (c)纯脲醛树脂胶, (d)纳米氧化铁改性的脲醛树脂胶^[27] (开放获取)

Figure 9 Scanning electron microscopy images of (a, b) iron oxide Fe_2O_3 at different magnifications, (c) pure UF glue and (d) Fe_2O_3 -UF glue^[27] (Open Access)

脂胶黏剂的黏度;在第二反应阶段加入纳米三氧化二镧对脲醛树脂的固含量影响最大,能显著增大脲醛树脂的固含量;在第三反应阶段加入纳米三氧化二镧对脲醛树脂甲醛含量影响最大,能明显降低脲醛树脂中游离甲醛的含量。

4 基于非金属氧化物类纳米材料改性脲醛树脂

目前被报道的用于脲醛树脂胶黏剂改性的非金属氧化物纳米材料为纳米二氧化硅,纳米二氧化硅是一种白色无定形微细粉状物,是由以硅原子为中心,氧原子为顶点所构成的四面体堆积而成,表面带有大量硅羟基($\text{Si}-\text{OH}$),硅羟基通过分子间氢键的形式与脲醛树脂结合,对脲醛树脂改性。纳米二氧化硅是目前应用最广泛的纳米材料之一^[30-32]。

Xiao等^[33]利用分子动力学实验对二氧化硅改性脲醛树脂的反应机理进行了研究,采用Material Studio 2016软件进行模型的构建和计算。首先构建二氧化硅团簇结构,每个团簇表面有44个羟基,然后根据单羟基甲基脲(HMU)单体缩

合形成的聚合物链(PHMU),模拟聚合度为40的脲醛树脂。通过理论计算得出,当改性树脂中纳米二氧化硅质量含量为1%时,单个纳米 SiO_2 团簇与PHMU链会形成26个氢键。生成的氢键有四种形式: $\text{N}(\text{PHMU})\cdots\text{H}-\text{O}(\text{二氧化硅})$, $=\text{O}(\text{PHMU})\cdots\text{H}-\text{O}(\text{二氧化硅})$, $\text{N}-\text{H}(\text{PHMU})\cdots\text{O}(\text{二氧化硅})$ 和 $\text{C}-\text{H}(\text{PHMU})\cdots\text{O}(\text{二氧化硅})$,其中, $=\text{O}(\text{PHMU})\cdots\text{H}-\text{O}(\text{二氧化硅})$ 氢键的作用力最强。作者得出,纳米二氧化硅通过氢键作用将脲醛树脂进行了改性,改善了脲醛树脂的相关性能指标。

Bardak等^[34]研究了纳米二氧化硅对脲醛树脂胶黏剂粘结强度的影响,探究了改性时纳米二氧化硅的用量。实验发现,当纳米二氧化硅的添加量为反应物尿素总质量的0.5%~1%时,脲醛树脂胶黏剂的粘结强度要优于空白组,当添加量超过1%时,纳米粒子会发生团聚,胶黏剂的粘结强度减弱。作者还研究了改性时含水量对胶黏剂粘结强度的影响,实验结果表明,当胶黏剂中含水量为12%、纳米二氧化硅添加量为0.5%时胶黏剂的粘结强度最高。研究结果表明,纳米二氧化硅可以用于抗湿性脲醛树脂胶黏剂的研究开发中。Roumeli等^[35]研究了纳米二氧化硅的添加含量对团聚效果的影响,以及对脲醛树脂热力学稳定性的影响,实验发现,随着纳米二氧化硅添加质量的增加,树脂中纳米二氧化硅聚集体的颗粒尺度增大,如图10所示。但纳米二氧化硅的团聚并不影响树脂的热力学稳定性,纳米二氧化硅含量为3.5 wt%的脲醛树脂的热力学稳定性要优于纳米二氧化硅含量为2 wt%的脲醛树脂,更优于空白脲醛树脂对照组,作者推测,纳米二氧化硅的硅羟基与脲醛树脂形成了分子间氢键,从而增强了树脂的热力学稳定性。

纳米二氧化硅因为具有较高的表面能,容易发生纳米粒子的团聚,在脲醛树脂胶黏剂中分散性较差,影响了与脲醛树脂的相容性,采用一定的改性剂对纳米二氧化硅进行表面修饰改性,是减少纳米二氧化硅发生团聚,提高与脲醛树脂相容性的有效方法。俞丽珍等^[36]采用硅烷偶联剂3-氨基丙基三乙氧基硅烷(3-aminopropyltriethoxysilane, APTES)对纳米二氧化硅进行表面修饰改性,然后将改性后的纳米二氧化硅与脲醛树脂混合,采用超声波机械搅拌的方式混合15 min,使纳米二氧

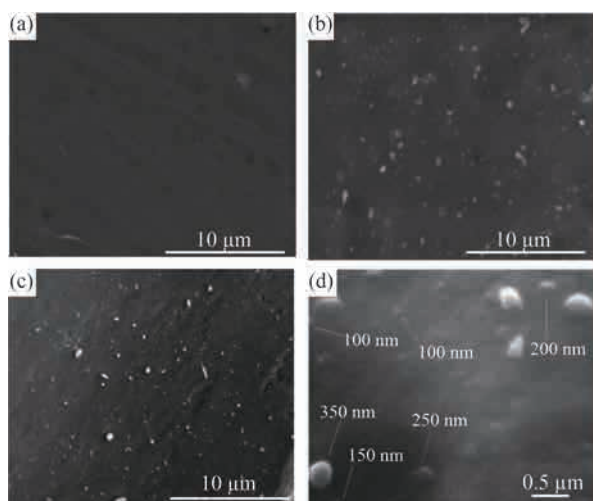


图 10 脲醛树脂的扫描电子显微镜图像: (a) 纯脲醛树脂, 纳米二氧化硅含量为 (b) 2 wt% 以及 (c, d) 3.5 wt% 的脲醛树脂^[35] (2014 American Chemical Society 版权许可)

Figure 10 Scanning electron microscopy metaphors of (a) neat UF, (b) UF-2% nano silica, (c, d) UF-3.5% nano silica (Reprinted with permission from Ref.[35]; Copyright 2014 American Chemical Society)

化硅均匀地分散在脲醛树脂中, 并制备胶合板, 反应流程如图 11 所示。实验还对生产改性脲醛树脂时的甲醛与尿素的配比、纳米二氧化硅的添加量、反应温度进行了探讨。结果表明, 利用纳米二氧化硅对脲醛树脂进行改性时, 最优的方案是:

甲醛与尿素物质的量之比为 1.3:1, 纳米二氧化硅的质量百分数为 1.5%, 反应温度 90 °C。此时, 游离甲醛含量为 0.15%, 胶接强度为 1.39 MPa, 耐水胶接强度为 0.78 MPa。

Jovanović 等^[37] 利用香豆素衍生物 K1/K2 对纳米二氧化硅进行修饰, 将香豆素修饰的纳米二氧化硅用于脲醛树脂胶黏剂的改性中。作者对树脂胶黏剂的甲醛释放量、抗水解性、热稳定性等方面进行了研究, 相对于纳米二氧化硅改性的脲醛树脂胶黏剂, K1 修饰的纳米二氧化硅改性的脲醛树脂胶黏剂中甲醛释放量减少了 57.1%, 而 K2 修饰的纳米二氧化硅改性的脲醛树脂胶黏剂中甲醛释放量增加 28.6%; 改性树脂胶黏剂经酸水解后, 使用 K1 修饰纳米二氧化硅改性脲醛树脂的胶黏剂甲醛释放量减少 19.5%, 使用 K2 修饰纳米二氧化硅改性脲醛树脂的胶黏剂甲醛释放量减少 10.9%; 改性树脂的程序升温实验表明, K1 修饰纳米二氧化硅改性脲醛树脂胶黏剂在 53.6 °C 时发生降解, 而使用 K2 修饰纳米二氧化硅改性脲醛树脂胶黏剂的降解温度是 104.2 °C。这些实验结果表明, 香豆素衍生物 K1 在降低改性树脂胶黏剂甲醛释放量、提高抗酸水解性方面效果较好, 而香豆素衍生物 K2 在提高改性树脂胶黏剂热稳定性方面效果更好, 如图 12 所示。

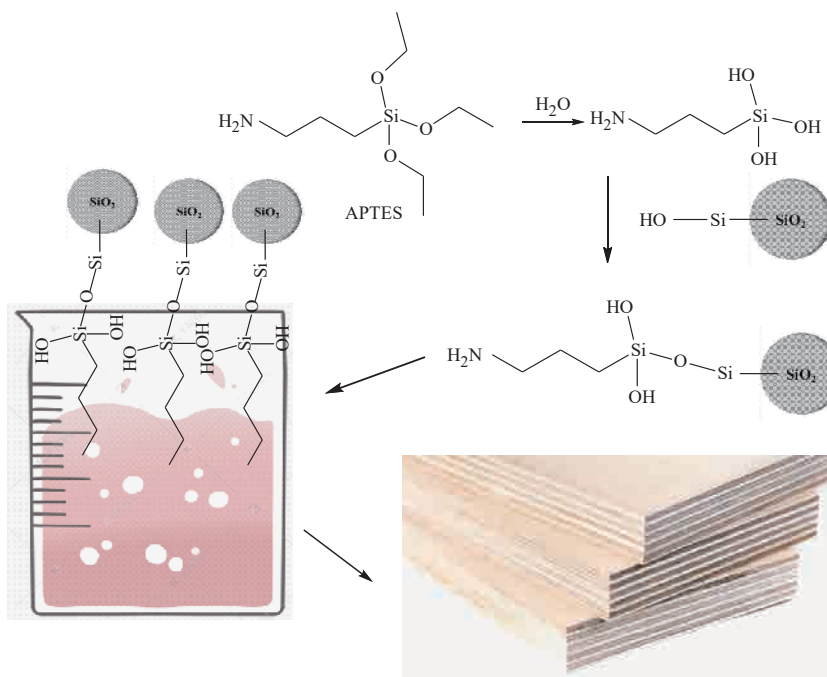


图 11 利用 APTES 修饰的纳米二氧化硅用于脲醛树脂改性并制备胶合板

Figure 11 Nano silica modified by APTES for urea formaldehyde resin and preparation of plywood

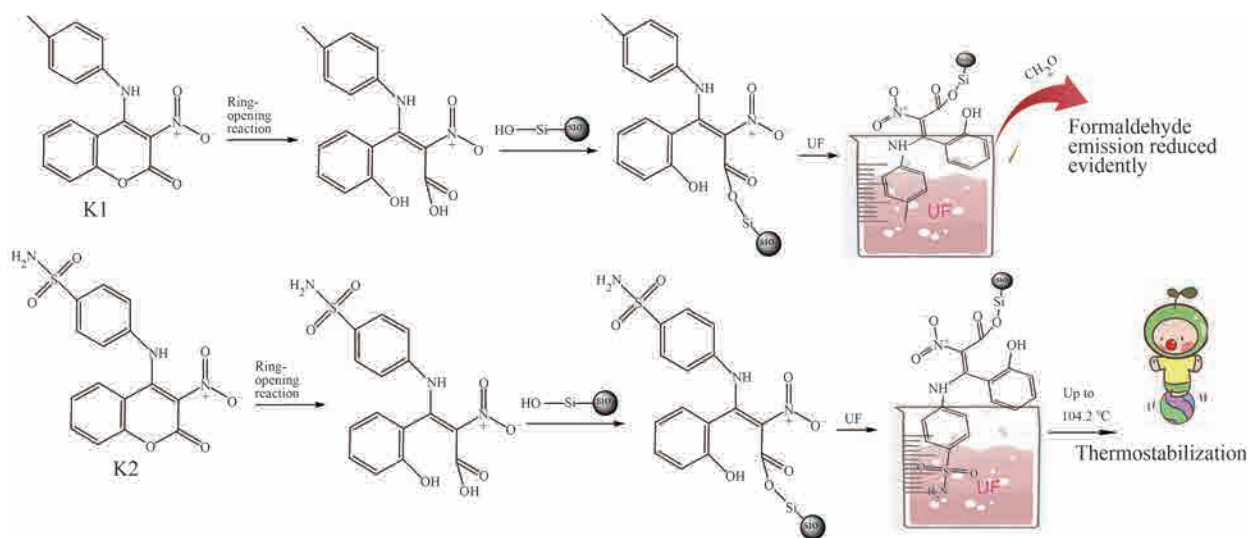


图 12 利用香豆素衍生物 K1/ K2 修饰的纳米二氧化硅对脲醛树脂进行改性

Figure 12 Nano silica modified by coumarin derivatives K1/ K2 for urea formaldehyde resin

纳米二氧化硅还可以通过与其他类型改性剂联用的方式对脲醛树脂进行改性^[38]。吴鲁^[39]利用纳米二氧化硅与氧化淀粉联合使用,对脲醛树脂进行改性,并对改性后的脲醛树脂胶黏剂的性能进行了研究。作者首先制备了氧化淀粉与硅烷偶联剂 APTES 修饰的纳米二氧化硅,随后利用单一改性剂修饰后的纳米二氧化硅对脲醛树脂胶黏剂进行改性,最后利用修饰的纳米二氧化硅与氧化淀粉对脲醛树脂进行联合改性。实验结果表明,纳米二氧化硅与氧化淀粉对脲醛树脂胶黏剂的联合改性,效果优于单一改性剂纳米二氧化硅对脲醛树脂的改性效果。联合改性后,游离甲醛含量降低了 28%,树脂的胶黏强度增加了 2%。作者还提出了联合改性时的最佳配比与工艺:硅烷基化的纳米二氧化硅与氧化淀粉的质量比为 3:2,将二者混合后在反应初期一次性加入,改性剂的添加总量为反应物尿素质量的 10%。

5 基于无机盐类纳米材料改性脲醛树脂

目前被报道的用于脲醛树脂改性的无机盐纳米材料有纳米粘土蒙脱土、膨润土、埃洛石、硅藻土。纳米黏土是颗粒尺寸在纳米级的矿物土,化学成分为无机盐,由天然矿物加工处理而成,一般为水合无机盐,分子结构中含有羟基。羟基与脲醛树脂发生氢键作用,实现对脲醛树脂的改性,且羟基位点也可以与其他表面活性剂反应,对无

机盐纳米材料进行分子结构的修饰和改造,以减少纳米材料在脲醛树脂胶黏剂中的团聚。除此之外,无机盐纳米粘土的阳离子可以被其他金属阳离子或有机阳离子置换,以提高纳米材料与脲醛树脂的相容性与反应活性^[40]。

蒙脱土是含水硅铝酸盐纳米黏土矿物质,具有二维层状结构和高比表面积,可以增强脲醛树脂内聚力,蒙脱土中的硅醇基团能与脲醛树脂及木材表面的羟基发生氢键反应,从而增强脲醛树脂及胶合板制品的性能^[41-43]。Ismita 等^[44]研究了纳米蒙脱土的添加量对脲醛树脂及胶合板制品性能的影响,使用的蒙脱土为从印度公司购买的 Cloisite Na⁺,脲醛树脂为干粉状,将脲醛树脂与水混合,稀释到 40%,分别将质量分数为 2%、4%、6% 的纳米蒙脱土与脲醛树脂混合,固化后制作胶合板。实验结果表明,纳米蒙脱土添加量为 6% 时,制做的胶合板性能最好,胶合板的静曲强度提高 34%,弹性模量提高 65%。Yadav 等^[45]研究了纳米蒙脱土的添加阶段对脲醛树脂性能的影响,首先根据离子交换法制备了过渡金属离子铜改性的纳米蒙脱土,利用碱酸两步法合成甲醛与尿素质物质的量之比为 1:1 的脲醛树脂,在碱反应阶段、酸反应阶段分别加入纳米蒙脱土,与蒙脱土与脲醛树脂的直接混合做对比。实验表明在碱反应阶段即羟甲基化反应阶段加入改性蒙脱土效果最理想,合成树脂的结晶度降低,无定形状态树脂占 75%,树脂交联性增强,粘结强度增高,甲醛排放量减少。

为了提高纳米蒙脱土的性能, 增强改性脲醛树脂时的效果, 除了采用无机金属离子对蒙脱土进行无机改性, 也可以通过采用有机化合物对蒙脱土进行有机修饰改性, 以提高纳米蒙脱土的亲脂性, 增强纳米蒙脱土与脲醛树脂的相容性, 提高纳米蒙脱土在脲醛树脂中的分散性。Khorramabadi 等^[46]利用 APTES 对纳米蒙脱土进行有机修饰, 对比了有机修饰的纳米蒙脱土与天然纳米蒙脱土分别改性脲醛树脂胶黏剂的效果。作者首先比较了制备的改性脲醛树脂胶黏剂性能的差异, 向脲醛树脂胶黏剂中分别加入质量分数 2.5% 的改性纳米蒙脱土与天然纳米蒙脱土, 加入蒙脱土后, 降低了树脂胶黏剂中的结晶区含量, 延长了固化时间, 胶黏剂的固化都得到了延缓。差异明显的是甲醛释放量的不同, 相对于空白组, 添加无机天然纳米蒙脱土的脲醛树脂胶黏剂的甲醛释放量减少了 22%, 而添加有机修饰纳米蒙脱土的脲醛树脂胶黏剂的甲醛释放量减少了 62%。作者还用改性脲醛树脂胶黏剂制备了中密度纤维板, 比较了纤维板制品物理力学性能的差异, 非改性脲醛树脂胶黏剂制备的中密度纤维板的弯曲极限强度为 23 MPa, 弹性模量为 2580.7 MPa, 内部粘结强度 0.61 MPa; 天然纳米蒙脱土改性的脲醛树脂胶黏剂制备的中密度纤维板的弯曲极限强度为 28.1 MPa, 弹性模量为 2916.09 MPa, 内部粘结强度 0.68 MPa; 有机修饰的纳米蒙脱土改性的脲醛树脂胶黏剂制备的中密度纤维板的弯曲极限强度为 31.1 MPa, 弹性模量为 2932.9 MPa, 内部粘结强度 0.74 MPa。实验结果表明, 利用有机修饰后的纳米蒙脱土对脲醛树脂胶黏剂进行改性效果更好。

王新洲等^[47]利用十六烷基三甲基溴化铵 (cetyl trimethyl ammonium bromide, CTAB) 对蒙脱土进行有机修饰, 并对有机蒙脱土增强脲醛树脂胶黏剂性能的原理进行了探究。作者利用红外光谱和 XRD 方法对有机修饰后的纳米蒙脱土进行分析, 分析结果表明, 蒙脱土原土中的金属阳离子被有机阳离子置换, 蒙脱土片层之间的间距变大, 由 1.51 nm 扩增到 2.71 nm。蒙脱土中的无机金属阳离子被有机阳离子置换, 使得蒙脱土与树脂的相容性增强, 改善了蒙脱土原土亲水性强以及与树脂相容性差的问题; 蒙脱土纳米片层间距的增大有利于脲醛树脂分子基团插入片层之中, 且与

脲醛树脂的分子基团发生了反应, 使得醚键含量增多, 增强了弹性网络结构的生成如图 13 所示。

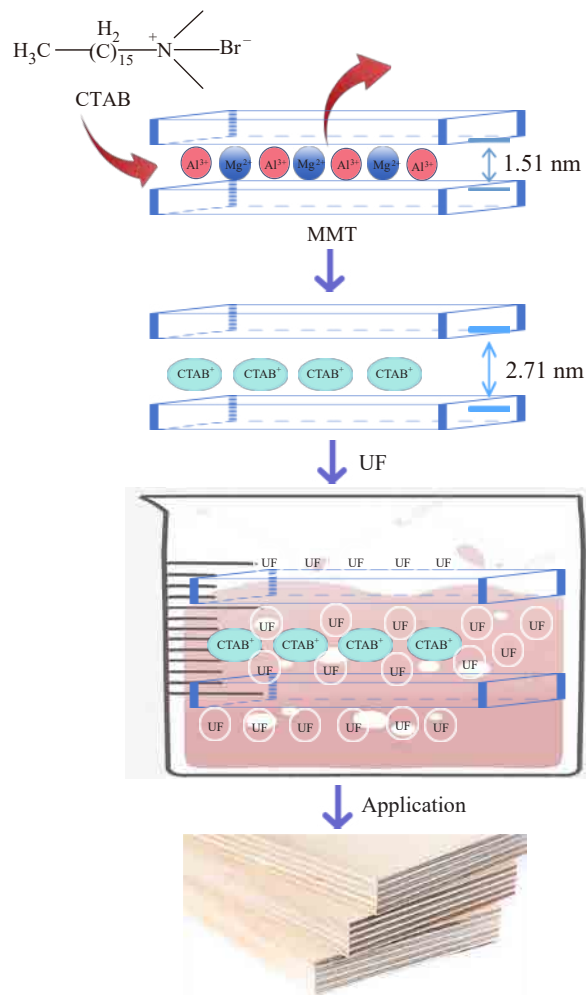


图 13 利用 CTAB 修饰的纳米蒙脱土用于脲醛树脂改性并制备胶合板

Figure 13 Nano MMT modified by CTAB for urea formaldehyde resin and preparation of plywood

膨润土主要化学成分为硅酸镁和水合硅酸铝, 是以蒙脱石为主要成分的非金属矿产, 在层状结构的晶胞间存在结合不稳定的金属阳离子, 易于与其他金属离子发生交换。Yada 等^[48]研究了纳米膨润土对脲醛树脂及胶合板制品的影响, 并探究了铜改性膨润土时的最佳反应条件。作者首先利用氯化铜对膨润土进行改性, 用 0.3 mol/L 的氯化铜溶液与净化后的膨润土进行离子交换反应, 设置三种反应条件: 25 °C 下, 搅拌 36 h; 60 °C 下, 搅拌 6 h; 80 °C 下, 搅拌 3 h。随后, 研究不同类型的膨润土对脲醛树脂的影响。实验发现, 膨润土原土作用于脲醛树脂后, 树脂的结晶度由 48.1% 降低到 45%, 三种铜改性的膨润土

作用于脲醛树脂后,树脂的结晶度均由48.1%降低到25%。与纯脲醛树脂相比,膨润土原土改性的脲醛树脂,甲醛排放量降低17.1%,三种铜修饰的膨润土改性的脲醛树脂,甲醛排放量分别降低29.7%、18.6%、27.5%。研究表明,纳米膨润土能增强脲醛树脂性能,降低甲醛排放,利用氯化铜在80下,3 h条件下对纳米膨润土进行改性,反应时间短,效果明显,具有较高的应用前景。

埃洛石主要化学成分为水合硅酸铝无机盐,是一种天然矿物黏土,晶体结构具有管状构造,埃洛石纳米管具有优良性能^[49,50]。Song等^[51]利用四乙氧基硅烷(tetraethoxysilane, TEOS)、APTES对埃洛石纳米管进行修饰改造,将分子表面的羟基转变为氨基。随后与尿素、甲醛混合,进行聚合反应,制备改性脲醛树脂,反应机理见图14。实验结果表明,制备改性脲醛树脂时,修饰后的埃洛石纳米管的添加质量分数为20%时最好,此时制备的改性脲醛树脂胶黏剂具有最优的性能,相对于空白组,甲醛释放量降低了62%,由4.20 mg/L减少到1.60 mg/L,改性脲醛树脂胶黏剂的耐水性提高了84%,耐水性时间由50 min提高到92 min。作者认为,有机埃洛石纳米管分子表面的氨基与脲醛树脂间生成了氢键,使得有机埃洛石纳米管在脲醛树脂间均匀分布,埃洛石纳米管自身的团聚减少,改性脲醛树脂单体间更容易发生聚合反应,延长了聚合物链长。

Muñoz等^[52]研究了二甲基苄基氢化牛油胺(dimethyl-benzyl hydrogenated tallow ammonium)修饰的纳米埃洛石黏土对脲醛树脂胶黏剂胶合板

制品的影响,探究了修饰后纳米黏土的最佳用量。实验结果表明,脲醛树脂胶黏剂中修饰后纳米黏土的质量分数为0.75%时效果最好,此时制备的胶合板具有最优的性能。相对于非改性脲醛树脂,修饰后的纳米埃洛石改性的脲醛树脂制备的胶合板的吸水性和膨胀度更低,说明胶合板的耐水性得到了提高,而破裂模量和弹性模量的提高说明修饰后的纳米埃洛石改性的脲醛树脂提高了胶合板的机械性能。

硅藻土是具有特殊多孔性结构的天然矿物黏土,主要化学成分为硅酸盐,纳米硅藻土的纳米介孔结构具有一定的吸附性能^[53]。Funk等^[54]研究了纳米硅藻土对脲醛树脂胶黏剂改性后制作的刨花板所释放甲醛的清除能力,作者用硅藻土、不具介孔特性的同尺寸石英砂、尿素、硅藻土与尿素的结合物分别添加到生产的刨花板中。实验发现,单纯添加硅藻土并没有减少甲醛的排放,而结合硅藻土后的尿素比单纯添加尿素的刨花板甲醛排放量降低了45%。实验结果表明,硅藻土的介孔结构并不能直接起到吸附甲醛的作用,且纳米硅藻土中的二氧化硅为化学惰性,不能直接与甲醛分子发生键合反应,需要借助于与其他添加剂结合,实现增强清除甲醛的效果。

6 基于有机大分子类纳米材料改性脲醛树脂

纳米纤维素是用于脲醛树脂改性的有机大分子纳米材料,由天然纤维素提取而来,具备可再生、生物可分解等优势,是一种环境友好型的天然

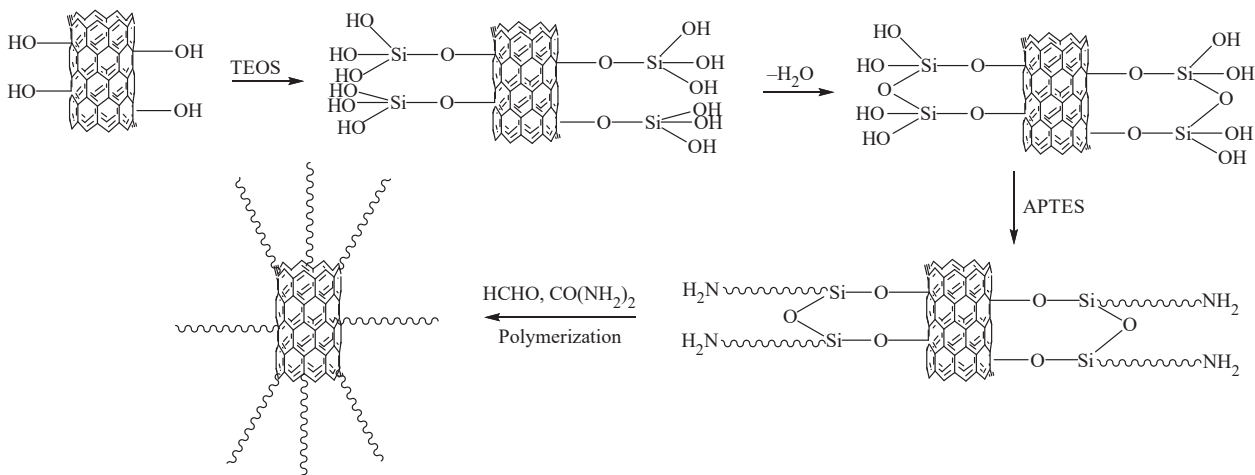


图14 埃洛石的修饰及对脲醛树脂的改性机理

Figure 14 Modification of elonite and its mechanism in modifying urea formaldehyde resin

绿色纳米改性材料。根据制备工艺不同, 纳米纤维素可分为纤维素纳米纤维(CNF)、纤维素纳米晶体(CNC)、细菌纳米纤维素(BNC)、静电纺丝纤维(ECC)四大类, 其中纤维素纳米纤维和纤维素纳米晶体被人们用于脲醛树脂的改性中。纳米纤维素分子结构中的羟基能通过氢键的形式与脲醛树脂结合, 增强树脂的网络结构, 并且, 能以氢键的形式与脲醛树脂中的游离甲醛反应, 降低树脂的甲醛释放量。但纳米纤维素分子具有较多裸露的羟基, 纳米纤维素分子间容易产生分子间氢键, 导致纳米材料发生团聚, 影响纳米纤维素在脲醛树脂胶黏剂中的分散性^[55-57]。

为了降低纳米纤维素的团聚, 提高纳米纤维素改性脲醛树脂的效果, Wibowo等^[58]用DMF和

DMSO的混合溶液溶解纤维素纳米纤维(CNF), 在脲醛树脂合成羟甲基化反应后期加入纳米纤维素溶液, 探究纳米纤维素对脲醛树脂胶黏剂性能的影响。实验结果表明, 纳米纤维素有效提高了脲醛树脂的固化性能, 降低了甲醛释放量。相比于非改性脲醛树脂, 纳米纤维素改性的脲醛树脂胶黏剂固化时间缩短了40 s, 制备的胶合板中甲醛排放量降低了42%。作者还对纳米纤维素改性脲醛树脂的反应机理进行了研究, 纳米纤维素的羟基与甲醛及脲醛树脂低聚物产生了分子间氢键, 降低了脲醛树脂胶黏剂中的甲醛含量, 并促进了树脂的固化。并且, 纳米纤维素通过氢键连接了脲醛树脂中的结晶域与非结晶域, 增强了脲醛树脂的网络结构, 反应机理见图15。

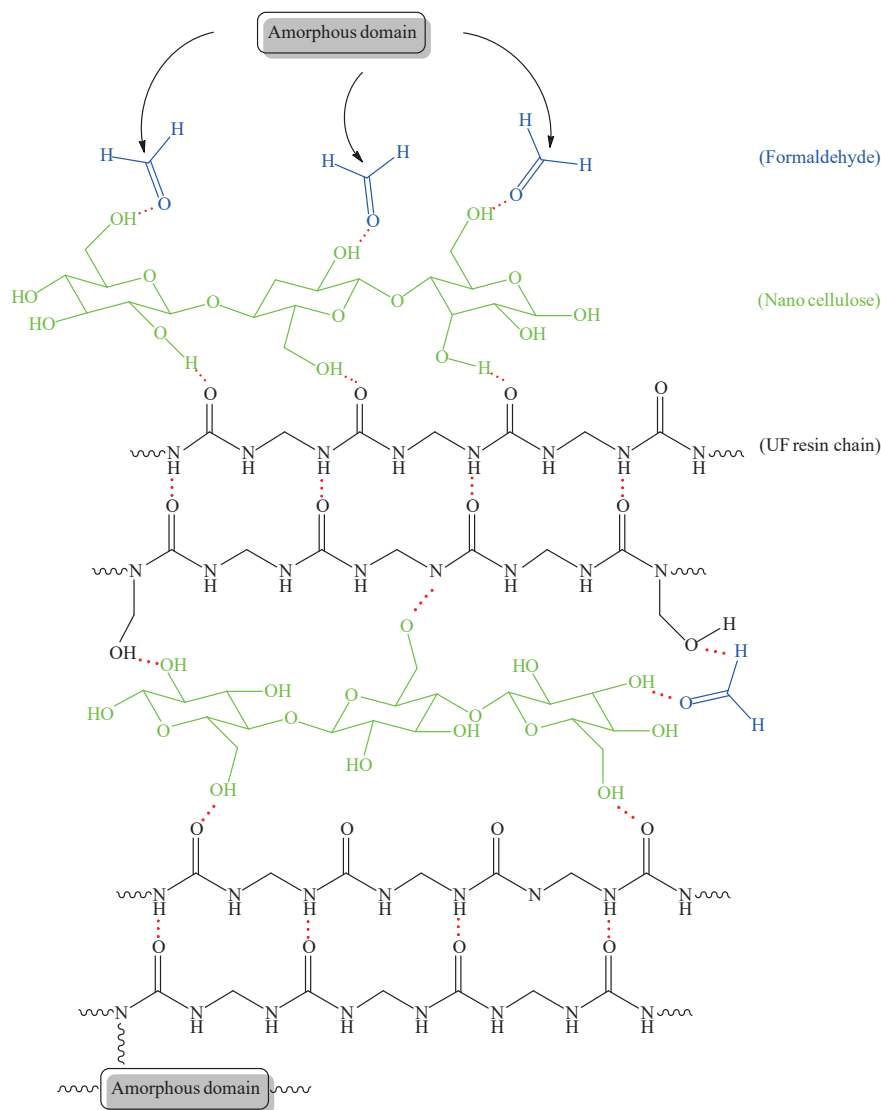


图15 纳米纤维素对脲醛树脂的改性机理

Figure 15 Reaction mechanism of nano cellulose modified urea formaldehyde resin

对纳米纤维素进行硅烷基化处理也是提高纳米纤维素与脲醛树脂胶黏剂相容性、增强纳米纤维素在脲醛树脂胶黏剂中分散性、提高树脂性能的一种有效方法。Kawalerczyk等^[59]利用 APTES 对纳米纤维素 (CNF) 进行硅烷基化处理, 反应机理见图 16。硅烷基化后的纳米纤维素在脲醛树脂胶黏剂中的分散性有了明显提高, 制备的改性脲

醛树脂胶黏剂具有了更好的均一性。作者比较了硅烷基化改性后的纳米纤维素与非改性纳米纤维素对脲醛树脂胶黏剂中甲醛释放量的影响, 实验结果表明, 添加质量分数 2% 硅烷基化纳米纤维素的改性脲醛树脂, 胶液中甲醛释放量减少了 10%, 而添加质量分数 2% 纳米纤维素的改性脲醛树脂, 胶液中没有检测到甲醛释放量的降低。

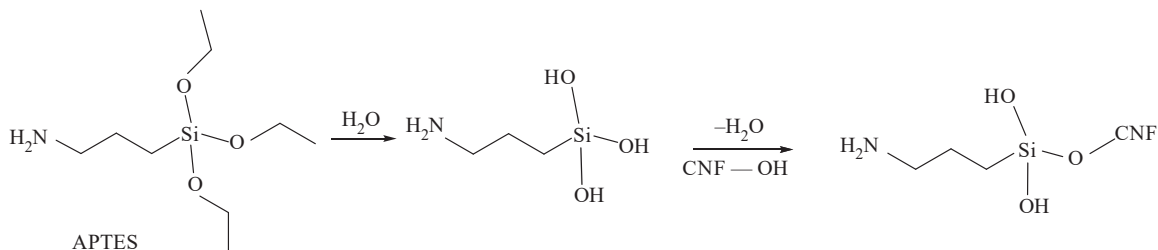


图 16 APTES 对纳米纤维素的改性机理

Figure 16 Reaction mechanism of APTES modified CNF

纤维素纳米晶体 (CNC) 也称为纳米结晶纤维素 (NCC), 是纳米纤维素的晶体形态, 为晶须状或球状, 一般由纤维素原料经酸水解或酶水解而得到。张浩等^[60]通过对落叶松浆粕进行酸水解制备了纳米结晶纤维素, 为了提高纳米纤维素对脲醛树脂的浸润性, 作者利用硅烷偶联剂 MCPS 对纳米纤维素进行表面接枝改性, 反应机理见图 17。进行表面改性后的纳米纤维素在脲醛树脂胶黏剂中的分散性有了明显提高, 使纳米纤维素与脲醛树脂胶黏剂更充分地混合。经硅烷偶联剂 MCPS 修饰后, 纳米结晶纤维素中的部分羟基被取代,

但仍留有部分羟基, 仍会产生纳米材料团聚现象。当修饰的纳米结晶纤维素 (M-NCC) 添加质量为 0.5%、1% 时, 纳米材料能相对均匀地分散在脲醛树脂基材中; 当 M-NCC 添加质量为 1.5% 时, 纳米材料开始出现轻微的团聚; 当 M-NCC 添加质量为 2% 时, 团聚现象变得明显, 如图 18 所示。M-NCC 含量为 1.5 wt% 的脲醛树脂性能最好, 制备胶合板后, 胶合板中游离甲醛释放量相对于空白组减少了 50.9%。

Yalçın^[61]尝试用纳米纤维素 (CNF) 和纳米二

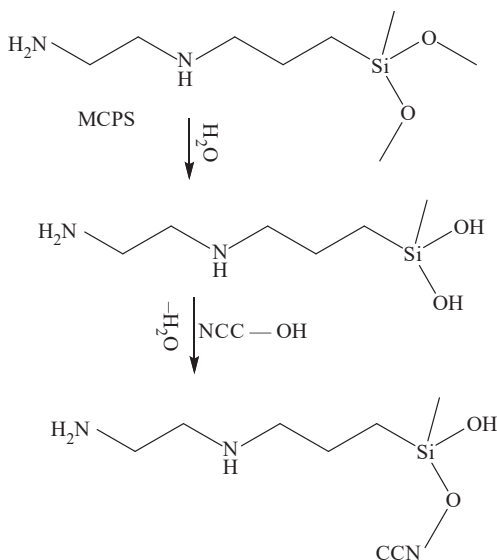


图 17 MCPS 对纳米结晶纤维素的改性机理

Figure 17 Reaction mechanism of MCPS modified NCC7

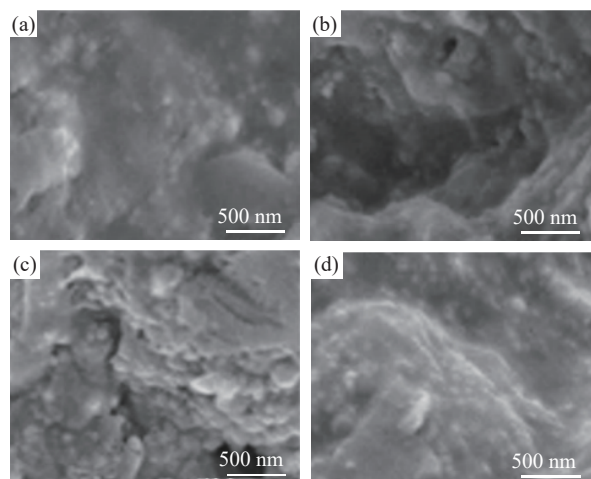


图 18 含不同质量分数 M-NCC 的脲醛树脂扫描电镜图像: (a) 0.5%, (b) 1.0%, (c) 1.5%, (d) 2.0%^[60]

Figure 18 SEM micrographs of the UF resin with different contents of M-NCC: (a) 0.5%, (b) 1.0%, (c) 1.5% and (d) 2.0%^[60]

氧化钛联合改性脲醛树脂,探究纳米纤维素与纳米二氧化钛的最佳配比,并将联合改性后的脲醛树脂胶黏剂用于刨花板的制备中。实验结果表明,质量分数1%的纳米纤维素和质量分数0.5%的纳米二氧化钛改性的脲醛树脂胶黏剂最好,生产的刨花板具有最优的性能。刨花板的弹性模量达2570 MPa,内粘结强度达1.1 MPa。

7 总结与展望

脲醛树脂是目前生产和应用最多的人造板胶黏剂,但脲醛树脂胶黏剂存在耐老化性能差、容易释放甲醛等缺点。纳米材料具有的小尺寸、高活性、大比表面积等特点使纳米材料具有作为脲醛树脂改性剂的独特优势。纳米材料作为脲醛树脂改性剂不仅能降低脲醛树脂中游离甲醛含量,还能对脲醛树脂的粘结强度、人造板制品的机械性能产生积极作用。

本文对近年来基于纳米材料对脲醛树脂进行改性的报道进行了总结,从单质、金属氧化物、非金属氧化物、无机盐、有机大分子几个方面对纳米改性剂进行了归纳。单质类纳米材料能与木材纤维素或半纤维素成分之间形成分子间作用力,增强树脂的粘结效果,加强人造板制品的机械性能,对单质纳米材料进行有机化处理能在降低改性树脂的甲醛释放方面产生有利作用。金属氧化物纳米材料是一种光催化剂,能通过光催化氧

化机制将脲醛树脂中的游离甲醛转化为水和二氧化碳,但每种金属氧化物催化剂的禁带宽度是固定的,只能吸收特定波长的光,向金属氧化物中进行掺杂操作,降低禁带宽度、提高对光的吸收转化率是一个重要方面。非金属氧化物纳米二氧化硅表面具有硅醇羟基,能通过氢键作用与脲醛树脂结合,并能通过氢键作用吸附树脂中的游离甲醛,能提高树脂粘结效果,降低甲醛释放量,但纳米二氧化硅材料易发生团聚,对纳米二氧化硅的羟基位点进行修饰、引入有机官能团是提高纳米二氧化硅对脲醛树脂改性效果的有效方式。无机盐纳米粘土由天然矿物加工处理而成,属可再生纳米材料,绿色环保且价格低廉,但在脲醛树脂胶黏剂中的溶解性较差,对纳米粘土的阳离子进行置换、利用偶联剂等对纳米粘土的羟基进行修饰是研究热点,能提高纳米材料与树脂相容性,增强改性效果。有机大分子材料纳米纤维素由天然纤维素提取而来,具备可再生、生物可分解等特点,属天然绿色纳米改性材料。纳米纤维素能通过羟基与脲醛树脂产生分子间氢键,实现对脲醛树脂的改性增效,但纳米纤维素分子具有较多裸露的羟基,材料自身易发生团聚,通过偶联剂等对纳米纤维素的羟基位点进行修饰是降低材料自身的团聚、增强对脲醛树脂改性效果的有效方法。各种纳米材料的分类、改性机理、改性效果、优缺点、研究热点及方向如表1所示。

表1 不同纳米改性剂的比对分析

Table 1 Comparison information of different nano modifiers

纳米改性剂类别	名称	降低甲醛效果	增强粘结性效果	作用机理	优缺点	研究热点及方向
单质	纳米铜、纳米银、纳米石墨烯、碳纳米管	不明显	明显	通过分子间作用力增强了粘结效果	操作简单易行,但价格较高	对单质纳米材料进行有机改造
金属氧化物	纳米二氧化钛、纳米二氧化锰	明显	不明显	光催化氧化机制除去游离甲醛,促进树脂分子间氢键生成	催化剂稳定性好,但需光照条件	对金属氧化物进行掺杂改性,降低禁带宽度,提高光吸收利用率
	纳米氧化铝、纳米氧化铁、纳米氧化锌	不明显	明显			
非金属氧化物	纳米二氧化硅	明显	明显	通过氢键作用与树脂及树脂中的游离甲醛结合	研究较多,技术成熟,但易发生团聚	利用偶联剂等对纳米二氧化硅进行表面修饰及分子改造
无机盐	蒙脱土、膨润土、埃洛石	明显	明显	化学惰性	绿色环保,价格便宜,但与脲醛树脂相容性差	对纳米粘土的阳离子进行置换,提高反应活性;利用偶联剂等进行修饰,提高与树脂的相容性
	硅藻土	不明显	不明显			
有机大分子	纳米纤维素	明显	明显	通过氢键作用与树脂及树脂中的游离甲醛结合	绿色环保,价格便宜,但易发生团聚	对纳米纤维素分子进行修饰改造,降低团聚,增强对树脂的反应活性

纳米材料具有与脲醛树脂相容相差、在脲醛树脂胶黏剂中分散性不高等缺点,对纳米材料进行修饰改造,不仅能提高纳米粒子与树脂的相容性,还可能增加新的反应位点,提高树脂内部的交联度。因此,选择不同的化合物对纳米材料进行修饰改造是提高纳米材料对脲醛树脂改性效果的有效方法,对于单质类纳米材料可以使用有机物进行处理;对于金属氧化物纳米材料可以向材料中掺入贵金属、过渡金属离子、非金属元素等,以提高光催化活性;对于非金属氧化物、纳米纤维素有机化合物,可以利用偶联剂等纳米材料的羟基位点进行修饰改造;对于无机盐纳米粘土,可以进行阳离子置换、利用羟基位点进行反应修饰。除此之外,采用合适的有机溶剂对纳米改性剂进行溶解处理,能提高纳米材料在脲醛树脂中的分散性,提高改性效果。并且,还可以通过采用纳米材料与其他类型改性剂如三聚氰胺、氧化淀粉等联用的方式对脲醛树脂进行改性,发挥协同作用,增强改性效果,弥补单一改性剂改性效果的不足。总之,纳米材料改性剂的设计和研究对于高性能脲醛树脂胶黏剂的开发和生产有着重要作用,具有良好的应用前景。

参考文献

- 1 Liu, K. K.; Su, C. Q.; Ma, W. W.; Li, H. L.; Zeng, Z.; Li, L. Q. Free formaldehyde reduction in urea-formaldehyde resin adhesive: modifier addition effect and physicochemical property characterization. *BioResources*, **2020**, 15(2), 2339–2355.
- 2 Kong, X. N.; Wei, Z. Y.; Xia, S. T.; Jia, B.; Gan, L.; Han, S. G. The characterizations of nanofluid type urea formaldehyde resins. *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2023**, 126, 103451.
- 3 吴馨姝,周吓星,汤艳华,吴耀飞,马承林.脲醛树脂胶黏剂低毒化研究现状. *化学与粘合*, **2018**, 40(5), 367–369.
- 4 Li, Z. Z.; Ivanenko, A.; Meng, X. C.; Zhang, Z. S. Photocatalytic oxidation of methanol to formaldehyde on bismuth-based semiconductors. *J. Hazard. Mater.*, **2019**, 380, 120822.
- 5 尹锁,方旭峥.人造板用甲醛捕捉剂研究进展. *中国人造板*, **2023**, 30(3), 10–13.
- 6 Yadav, R. Development of low formaldehyde emitting particle board by nano particle reinforcement. *J. Appl. Nat. Sci.* **2021**, 13(4), 1187–1197.
- 7 李少范,温向宁,鞠维龙,苏允兰,王笃金.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. *高分子学报*, **2021**, 52(2), 146–157.
- 8 杨静榕.脲醛树脂胶—它的制造、性质和应用. *云南林业科技*, **1979**, 4, 54–63.
- 9 韩书广,卢晓宁,吴羽飞,刘启明.脲醛树脂及其改性树脂的化学结构. *东北林业大学学报*, **2007**, 35(8), 36–42.
- 10 Zhang, B. G.; Jiang, S. Y.; Du, G. B.; Cao, M.; Zhou, X. J.; Wu, Z. G.; Li, T. H. Polyurea-formaldehyde resin: a novel wood adhesive with high bonding performance and low formaldehyde emission. *J. Adhes.*, **2021**, 97(5), 477–492.
- 11 Wibowo, E. S.; Park, B. D.; Causin, V. Hydrogen-bond-induced crystallization in low-molar-ratio urea-formaldehyde resins during synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59(29), 13095–13104.
- 12 Taghiyari, H. R.; Esmailpour, A.; Majidi, R.; Hassani, V.; Mirzaei, R. A.; Bibalan, O. F.; Papadopoulos, A. N. The effect of silver and copper nanoparticles as resin fillers on less-studied properties of UF-based particleboards. *Wood Mater. Sci. Eng.*, **2022**, 17(5), 317–327.
- 13 Gul, W.; Akbar Shah, S. R.; Khan, A.; Ahmad, N.; Ahmed, S.; Ain, N.; Mehmood, A.; Salah, B.; Ullah, S. S.; Khan, R. Synthesis of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) and their application as nanofillers to improve the physical and mechanical properties of medium density fiberboard. *Front. Mater.*, **2023**, 10, 1206918.
- 14 Mazaheri, M.; Moghimi, H.; Ali Taheri, R. Urea impregnated multiwalled carbon nanotubes; a formaldehyde scavenger for urea formaldehyde adhesives and medium density fiberboards bonded with them. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2022**, 139(1), e51445.
- 15 罗凤羽,郑晓虹,张聘,万博.N型半导体金属氧化物NO₂气体传感器研究进展. *功能材料与器件学报*, **2020**, 26(6), 372–381.
- 16 彭丽婧,李宗伦,李凌.纳米二氧化钛光催化降解室内甲醛气体的研究进展. *大气与环境光学学报*, **2017**, 12(2), 93–99.
- 17 吴俊华,孙玮鸿,庞久寅,闫文涛.纳米二氧化钛改性脲醛树脂胶黏剂的研究. *林产工业*, **2016**, 43(2), 27–29.
- 18 卿彦,关鹏飞,詹满军,陈秀兰,刘文杰,刘明,罗莎,李新功,吴义强.纳米TiO₂改性脲醛树脂中游离甲醛的光催化降解研究. *中南林业科技大学学报*, **2019**, 39(7), 108–113.
- 19 刘文杰,刘明,李新功,李贤军,吴义强,卿彦,左迎峰.三聚氰胺/纳米TiO₂联合改性脲醛树脂胶黏剂研究.

- 中国胶粘剂, **2018**, 27(10), 10–14.
- 20 Tian, H.; Zhang, Q. Y.; Pizzi, A.; Lei, H.; Wang, J. S.; Xi, X. D. Adhesion properties and formaldehyde emissions of MnO_2/UF nanocomposite adhesives. *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2024**, 128, 103527.
- 21 Sekine, Y. Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature. *Atmos. Environ.*, **2002**, 36(35), 5543–5547.
- 22 宋佳璇, 田珩, 雷洪, 徐高翔, 王镜淞, 普蕾, 陈庆. 纳米二氧化锰改性脲醛树脂胶黏剂试验. 林业工程学报, **2022**, 36(2), 91–96.
- 23 Tian, H.; Lei, H.; Xi, X. D.; Cao, M.; Pizzi, A.; Liana, Y. T.; Zhu, J. R. Effects of nano manganese dioxide on performances of urea-formaldehyde resin. *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2023**, 37(22), 3246–3259.
- 24 Wu, F.; Li, J. F.; Quan, H.; Han, J.; Liu, X. X.; Zhang, X. K.; Yang, J. L.; Xiang, Y. Robust polyurea/poly(urea-formaldehyde) hybrid microcapsules decorated with Al_2O_3 nano-shell for improved self-healing performance. *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, 542, 148561.
- 25 Reinprecht, L.; Iždinský, J.; Vidholdová, Z. Biological resistance and application properties of particleboards containing nano-zinc oxide. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, **2018**, 2018, 2680121.
- 26 Alabduljabbar, H.; Alyousef, R.; Gul, W.; Shah, S. R. A.; Khan, A.; Khan, R.; Alaskar, A. Effect of alumina nano-particles on physical and mechanical properties of medium density fiberboard. *Materials*, **2020**, 13(18), 4207.
- 27 Gul, W.; Alrobei, H.; Shah, S. R. A.; Khan, A. Effect of iron oxide nanoparticles on the physical properties of medium density fiberboard. *Polymers*, **2020**, 12(12), 2911.
- 28 Gul, W.; Shah, S.; Khan, A.; Pruncu, C. Characterization of zinc oxide-urea formaldehyde nano resin and its impact on the physical performance of medium-density fiberboard. *Polymers*, **2021**, 13(3), 371.
- 29 豆鹏飞. 稀土 La_2O_3 改性脲醛树脂的黏度特性研究. 橡塑技术与装备, **2020**, 46(3), 26–30.
- 30 Samaržija-Jovanović, S.; Jovanović, V.; Petković, B.; Dekić, V.; Marković, G.; Zeković, I.; Marinović-Cincović, M. Nanosilica and wood flour-modified urea-formaldehyde composites. *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **2016**, 29(5), 656–669.
- 31 Weng, M. Y.; Zhu, Y. T.; Mao, W. G.; Zhou, J. C.; Xu, W. Nano-silica/urea-formaldehyde resin-modified fast-growing lumber performance study. *Forests*, **2023**, 14(7), 1440.
- 32 赵强, 季姣, 贾爱铨, 辛志峰, 张千峰. 有机改性纳米二氧化硅和介孔 SBA-15 并固载钌配合物的表征与催化加氢性质. 中国科学: 化学, **2020**, 50(6), 695–706.
- 33 Xiao, J.; Guo, D.; Xia, C.; Li, T.; Lian, H. Application of nano- SiO_2 reinforced urea-formaldehyde resin and molecular dynamics simulation study. *Materials*, **2022**, 15(24), 8716.
- 34 Bardak, T.; Sozen, E.; Kayahan, K.; Bardak, S. The impact of nanoparticles and moisture content on bonding strength of urea formaldehyde resin adhesive. *Drvna Ind.*, **2018**, 69(3), 247–252.
- 35 Roumeli, E.; Papadopoulou, E.; Pavlidou, E.; Vourlias, G.; Bikiaris, D.; Paraskevopoulos, K. M.; Chrissafis, K. Synthesis, characterization and thermal analysis of urea-formaldehyde/nano SiO_2 resins. *Thermochim. Acta*, **2012**, 527, 33–39.
- 36 俞丽珍, 樊玉昌, 刘璇, 沈丽梅, 于清洋, 顾顺飞. 纳米二氧化硅改性脲醛树脂胶黏剂的合成工艺及性能. 中国胶粘剂, **2014**, 23(9), 45–48.
- 37 Jovanović, V.; Samaržija-Jovanović, S.; Petković, B. B.; Jovanović, S.; Marković, G.; Porobić, S.; Marinović-Cincović, M. Nano-silica-based urea-formaldehyde composite with some derivatives of coumarin as formaldehyde scavenger: hydrolytical and thermal stability. *Polym. Bull.*, **2021**, 78(1), 399–413.
- 38 Wu, L.; Guo, J. F.; Zhang, Z. Y.; Zhao, S. Influence of oxidized starch and modified nano- SiO_2 on performance of urea-formaldehyde (UF) resin. *Polym. Korea*, **2017**, 41(1), 83.
- 39 吴鲁. 纳米 SiO_2 /氧化淀粉复合改性脲醛树脂的制备及性能研究. 哈尔滨: 东北林业大学, **2017**.
- 40 Omrani, P.; Taghiyari, H. R.; Zolghadr, M. Effects of nano-clay on physical and mechanical properties of medium-density fiberboards made from wood and chicken-feather fibers and two types of resins. *Drvna Ind.*, **2018**, 69(4), 329–337.
- 41 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. 高分子学报, **2014**, (9), 1286–1291.
- 42 谢序勤, 王新洲, 汪雪. 纳米蒙脱土改性脲醛树脂耐久性能研究. 中国人造板, **2019**, 26(S1), 35–40.
- 43 杨吉, 张永航, 范娟娟, 闵样, 班大明. 聚磷酸酯阻燃剂复配蒙脱土及聚磷酸铵对环氧树脂阻燃性能的影响. 中国科学: 化学, **2020**, 50(4), 489–497.
- 44 Ismita, N.; Lokesh, C. Effects of different nanoclay loadings on the physical and mechanical properties of Melia composita particle board. *Bois For. Trop.*, **2018**, 334, 7.
- 45 Yadav, S. M.; Lubis, M. A. R.; Wibowo, E. S.; Park, B. D. Effects of nanoclay modification with transition metal ion on the performance of urea-formaldehyde resin adhesives. *Polym. Bull.*, **2021**, 78(5), 2375–2388.
- 46 Khorramabadi, L. A.; Behrooz, R.; Kazemi, S. Effects of

- nanoclay modification with aminopropyltriethoxysilane (APTES) on the performance of urea-formaldehyde resin adhesives. *BioResources*, **2023**, 18(3), 5417–5434.
- 47 王新洲, 邓玉和, 王思群, 余旺旺, 何爽爽, 张杰. 有机蒙脱土改性脲醛树脂的结构与纳米力学研究. 光谱学与光谱分析, **2016**, 36(6), 1680–1684.
- 48 Yadav, S. M.; Lubis, M. A. R.; Park, B. D. Modification of nanoclay with different methods and its application in urea-formaldehyde bonded plywood panels. *Wood Mater. Sci. Eng.*, **2022**, 17(6), 734–743.
- 49 李静, 徐丽, 宋怀俊, 刘国际. 埃洛石纳米管改性聚苯并恶嗪基复合材料研究. 热固性树脂, **2019**, 34(4), 24–30.
- 50 孙攀, 刘国明, 吕冬, 董侠, 吴景深, 王笃金. 埃洛石纳米管增强聚合物复合材料研究进展. 中国科学: 技术科学, **2015**, 45(6), 602–616.
- 51 Song, J. B.; Chen, S. W.; Yi, X. B.; Zhao, X. F.; Zhang, J.; Liu, X. C.; Liu, B. X. Preparation and properties of the urea-formaldehyde res-In/reactive halloysite nanocomposites adhesive with low-formaldehyde emission and good water resistance. *Polymers*, **2021**, 13(14), 2224.
- 52 Muñoz, F.; Moya, R. Effect of nanoclay-treated UF resin on the physical and mechanical properties of plywood manufactured with wood from tropical fast growth plantations. *Maderas-Cienc. Tecnol.*, **2018**, 20(1), 11–24.
- 53 孙吉书, 耿艺通, 肖田, 靳灿章. 改性硅藻土/SBS/高粘剂复合改性沥青研究. 热固性树脂, **2022**, 5, 14–21.
- 54 Funk, M.; Wimmer, R.; Adamopoulos, S. Diatomaceous earth as an inorganic additive to reduce formaldehyde emissions from particleboards. *Wood Mater. Sci. Eng.*, **2015**, 1–6.
- 55 Yildirim, M.; Candan, Z.; Gonultas, O. Chemical performance analysis of nanocellulose/boron-compound-reinforced hybrid UF resin. *Green Mater.*, **2022**, 10(2), 90–96.
- 56 Omrani, P.; Abdolzadeh, H.; Roshan, F.; Ganjkhani, M. Applicational properties of reinforced plywood with nanomaterials and kenaf fiber. *BioResources*, **2023**, 18(4), 7054–7065.
- 57 Zhang, Y.; Liu, C.; Wang, S. Q.; Wu, Y.; Meng, Y. J.; Cui, J. Q.; Zhou, Z. B.; Ma, L. B. 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. *Wood Fiber Sci.*, **2015**, 47(3), 1–9.
- 58 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. Adhes. Sci. Technol.*, **2021**, 35(22), 2452–2465.
- 59 Kawalerczyk, J.; Walkiewicz, J.; Dziurka, D.; Mirski, R.; Brózdowski, J. APTES-modified nanocellulose as the formaldehyde scavenger for UF adhesive-bonded particleboard and strawboard. *Polymers*, **2022**, 14(22), 5037.
- 60 张浩, 蒲俊文, 洪亮, 朱明. 纳米结晶纤维素改善脲醛树脂胶黏剂游离甲醛的研究. 林产化学与工业, **2016**, 36(1), 99–104.
- 61 Yalçın, Ö. Ü. Improved properties of particleboards produced with urea formaldehyde adhesive containing nanofibrillated cellulose and titanium dioxide. *BioResources*, **2023**, 18(2), 3267–3278.