

三聚氰胺甲醛树脂增韧改性的研究进展

赖梦玲^{1,2**}, 唐 青^{3**}, 杭祖圣^{1,2*}, 黄玉安^{1,2}, 余慧丽^{1,2}

(1.南京工程学院 江苏省先进结构材料与应用技术重点实验室, 南京 211167;

2.南京工程学院 材料科学与工程学院, 南京 211167; 3.南京审计大学金审学院, 南京 210023)

摘要:三聚氰胺甲醛树脂具有良好的耐热性和胶接强度大等特点, 因此被广泛应用于木材加工用的胶粘剂、涂料的固化剂、纸张湿强剂中。但是三聚氰胺的刚性三嗪环结构会导致三聚氰胺甲醛树脂存在硬脆、力学性能差、强度低、拉伸和弯曲性能差等缺陷。上述缺陷限制了三聚氰胺甲醛树脂在某些领域中的应用。为了扩大其应用范围, 三聚氰胺甲醛树脂的增韧问题得到了越来越多的关注。本文主要综述了小分子增韧和高分子增韧两种主要方法, 其中小分子增韧又包括异氰脲酸酯增韧、二元醇增韧、二元醛增韧、胺类增韧以及多种小分子协同增韧。高分子增韧包括聚多元醇增韧和聚氨酯增韧。此外, 还介绍了生物质增韧、硅烷增韧等其他几种方法, 并阐述了上述方法的增韧机理。

关键词:三聚氰胺甲醛树脂; 增韧; 机理

引言

三聚氰胺甲醛树脂又称蜜胺树脂, 简称 MF。MF^[1~3]是以三聚氰胺和甲醛为主要原料, 经历三个阶段: 羟甲基化加成反应阶段、脱水缩合反应阶段和交联固化反应阶段(反应式如图 1 所示)。作为原料之一的三聚氰胺^[4]是由一个对称的三嗪环和三个氨基组成, 三嗪环比较稳定, 而且空间位阻很大, 三个氨基上的六个氢原子都可以被羟甲基取代, 生成羟甲基三聚氰胺, 羟甲基三聚氰胺之间再发生反应, 最后生成三维网状聚合物 MF。

由图 1 可以看出, MF 的合成反应主要是通过分子中的活性基团(羟基和亚氨基)相互交联实现的, 由于亚甲基两端连着刚性较大的三嗪环, 所以固化后的树脂几乎没有韧性^[7~9]。

因此, 针对 MF 韧性差的缺陷, 需要对其进行增韧改性。目前的增韧方法一般是减少树脂的交联度, 或者向反应体系中引入柔性链段, 增大三嗪环的距离, 使脆性下降, 增加其柔韧性^[10]。主要改性方法为小分子增韧和高分子增韧方法。

1 小分子增韧

在 MF 树脂增韧改性的研究中, 一部分研究者通过在 MF 合成过程中加入一些小分子增韧剂, 如三-(2-羟乙基)异氰脲酸酯(THIEC)、乙二醇、1,4 丁二醇、戊二醛、二甲胺、苯代三聚氰胺等, 上述分子中带有氨基(—NH₂)或羟基(—OH)等基团参与 MF 共缩聚反应, 增强分子内部变形能力, 降低交联密度, 或引入苯环加大三嗪环之间的距离, 从而提高树脂韧性^[11]。这些小分子增韧剂主要集中为以下 4 种: (1)异氰脲酸酯增韧剂; (2)二元醇增韧剂; (3)二元醛增韧剂; (4)胺类增韧剂。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.12.002

收稿: 2019-04-17; 修回: 2019-10-17;

基金项目:江苏省先进结构材料与应用技术重点实验室开放基金(ASMA201505), 江苏省大学生实践创新训练计划项目(201811276090H), 江苏省科研与实践创新计划(SJCX19_0590), 南京工程学院科技创新基金项目(TB201916011);

**** 共同第一作者简介:**赖梦玲(1997-), 女, 本科生, 复合材料与工程专业。E-mail: 2945503020@qq.com; 唐青(1984-), 女, 讲师, 主要从事工业设计方面的教学和管理。E-mail: 598686306@qq.com;

*** 通讯联系人:**杭祖圣(1981-), 男, 教授, 主要从事高分子及复合材料的研究与教学管理。E-mail: xbhzs@njit.edu.cn.

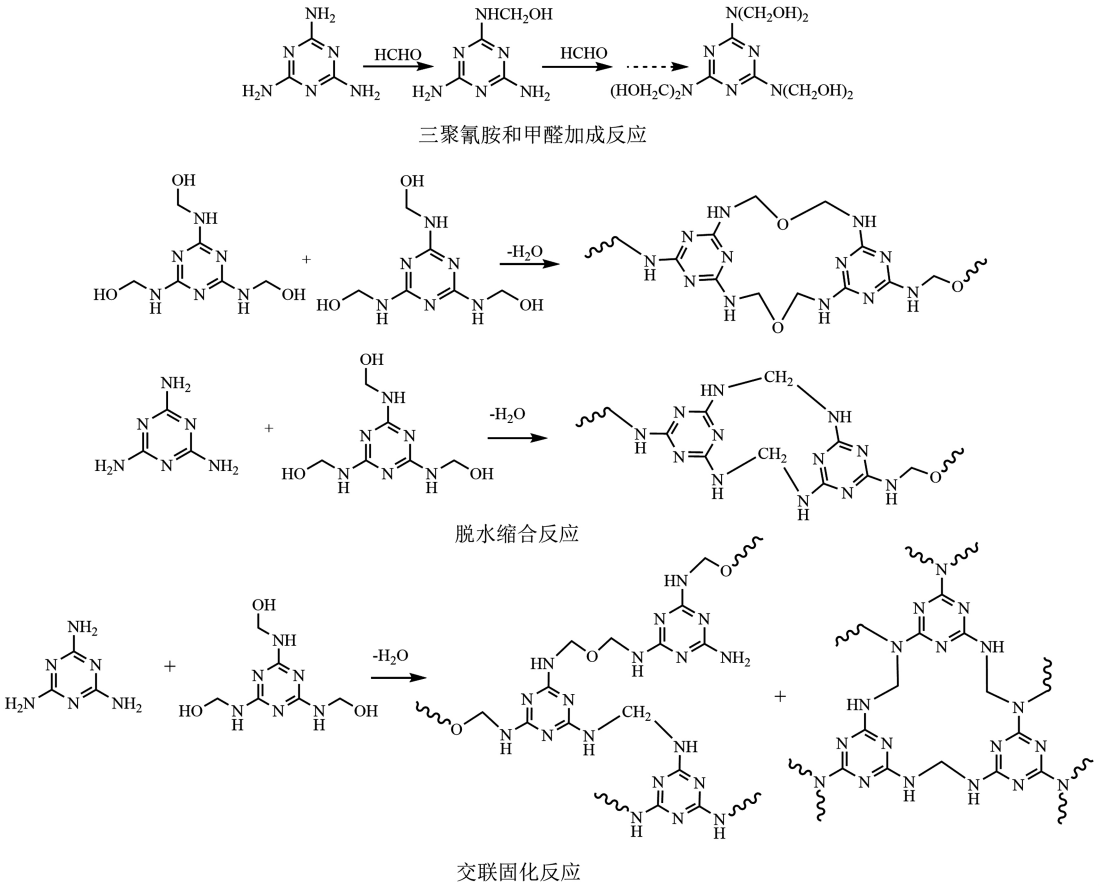


图 1 MF 的合成过程^[5,6]

Figure 1 Synthesis process of MF^[5,6]

1.1 异氰脲酸酯增韧

张汉力^[12]用三-(2-羟乙基)异氰脲酸酯(THEIC)对 MF 进行增韧改性,使树脂的交联密度降低,柔韧性提高,脆性下降。THEIC^[13]上的羟基和三嗪环上的氨基或羟甲基反应,其余的一个或多个羟基和其它三嗪环上的氨基或羟甲基反应,使三嗪环由 THEIC 的柔性分子链连接起来,树脂分子内可变形能力得到提高。其改性机理如图 2 所示。

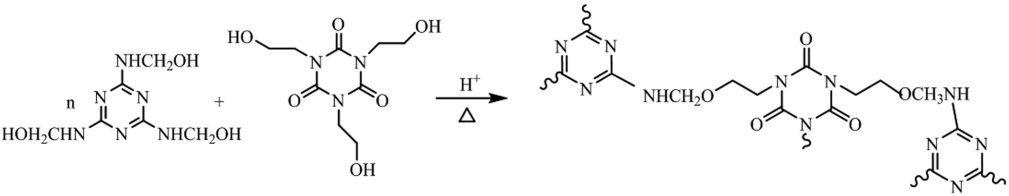


图 2 THEIC 改性 MF 树脂机理^[14]

Figure 2 Mechanism of THEIC modified MF^[14]

异氰脲酸酯能对 MF 起到增韧作用,因此深受研究者的欢迎。王荣兴等^[15]以 THEIC、三聚氰胺和甲醛为原料合成了 THEIC 改性 MF,并指出 THEIC 改性 MF 可减缓 MF 的固化反应速度、提高其制品的柔韧性、黏结性及其它性能。除此之外,蒋凡顺^[16]同样用 THEIC 改性 MF,通过实验验证 THEIC 的加入可以减缓 MF 的固化反应速度,提高制品的柔韧性、黏结性等。但是 THIEC 的加入对材料的耐热性能有一定影响。

基于异氰脲酸酯良好的增韧效果,利用 THEIC 改性 MF 制备的 MF 泡沫具有较好的柔韧性,因此 THEIC 改性 MF 在制备 MF 泡沫中被广泛应用。李金纳等^[17]用 THEIC 作为增韧剂,对 MF 进行改性,然后将合成的树脂与发泡剂、固化剂和乳化剂充分的混合搅拌,采用微波发泡的方式制得 MF 泡沫。并且拉伸强度达到 114.96kPa,韧性明显提高,但是 THEIC 减缓了树脂的固化速度,同时还导致泡沫的耐热性能也受到影响。为了能更进一步提高 MF 韧性,李伟然等^[13]发现在 MF 聚合体系中加入 10% THEIC 时,拉伸实验结果显示拉伸强度显著提高,拉伸强度大约达到 125kPa。在此基础上,雷昆等^[14]加大 THEIC 用量,加入了 15% THEIC 增韧改性 MF,制得 MF 泡沫,通过实验测得改性后 MF 泡沫的拉伸强度达到了 150kPa,更大程度的提高了韧性。

综上,异氰脲酸酯对于增韧 MF 达到了很显著的效果,并且在制备 MF 泡沫中得到了广泛应用,但是 THEIC 减缓了树脂的固化速度,同时还导致泡沫的耐热性能也受到一定影响。为此,研究者们尝试用二元醇增韧,探究是否能弥补这一缺陷。

1.2 二元醇增韧

马千等^[5]在 MF 聚合体系中加入 1,4-丁二醇和乙二醇这两种分子链长适中的改性剂协同改性,既不会由于分子链过长导致树脂空隙太大而降低包覆效果,同时又能保证 MF 形成张弛有度的空间结构。MF 经改性后韧性提高,改性包覆红磷的囊壁不易破裂,磷化氢释放量更小,较未改性降低了 32%,安全性也得到提高。1,4-丁二醇和乙二醇均为二元醇,而醇中带有羟基(—OH)基团能参与 MF 共缩聚反应,使柔性链嵌入 MF 中,使三嗪环的距离适度增加,两环之间相隔 7~9 个化学键,自由度增大,分子可以在有限空间内做相对运动,降低脆性,增加韧性。改性后的结构片段如图 3 所示。

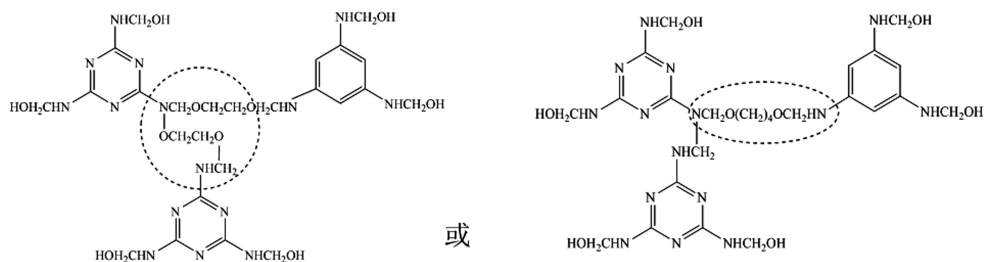


图 3 改性后 MF 分子片段示意图^[5]

Figure 3 Schematic diagram of molecular fragment of modified MF^[5]

二元醇改性后的 MF 具有较多优点,因此被广泛用于各个领域。利用 1,4-丁二醇和乙二醇改性 MF 包覆红磷,降低了磷化氢的释放量,提高了安全性。除此之外,二元醇改性 MF 的重要用途之一就是制备 MF 泡沫^[18]。赵辉等^[19]在树脂的合成过程中用一缩二乙二醇嵌入 MF 树脂,增大三嗪环之间的距离,提高韧性,通过正交实验得出当 $n_{(F)}:n_{(M)}$ (多聚甲醛与三聚氰胺的摩尔比)为 2.5,反应时间为 7h,一缩二乙二醇添加量为 8%,固含量为 70%,反应温度为 80℃,pH 为 7~8 为较适宜的改性合成工艺。用改性的 MF 发泡制得 MF 泡沫,通过泡沫微观电镜扫描分析得,一缩二乙二醇改性泡沫的泡孔壁的破损率更低,说明一缩二乙二醇的增韧效果良好。李华强等^[20]则用 1,4-丁二醇单体作为改性剂,使其参与 MF 泡沫的固化交联过程,以此减小泡沫脆性,提高泡沫强度。结果表明,经过改性的 MF 泡沫压缩强度以及弹性模量均有明显提升,泡孔结构更为均匀,当 1,4-丁二醇添加量为 10%时,泡沫的综合性能最好,其中压缩强度为 0.947MPa,压缩弹性模量为 5.013MPa,泡沫粉化率为 2.90%,但是耐热性和阻燃性有不同程度的损失。

综上所述,二元醇也能起到很好的增韧作用,但是仍然存在耐热性和阻燃性损失的问题,因此,还需要找到更优良的增韧剂,以保证在提高韧性的同时不损失其它性能。在小分子中,除了异氰酸酯和二元醇外,有研究者发现二元醛增韧也不失为一种选择。

1.3 二元醛增韧

二元醛增韧机理与二元醇类似,醛基^[4]与 MF 分子内的氨基发生反应,生成含有亚氨基的化合物,由于其柔顺的长链结构在增大树脂中三嗪环距离的同时,也使 MF 整个长链结构变得更加柔顺。杨东昌等^[21]通过戊二醛对 MF 进行共聚改性,获得具有较高链柔性和稳定性的戊二醛改性 MF,在此基础上与粘胶共混纺丝制得粘胶纤维。当戊二醛添加量为 6%时,粘胶纤维,干态断裂伸长率从 16.4%提升到 18.4%,说明粘胶纤维韧性得以提高,戊二醛改性 MF 机理如图 4 所示。

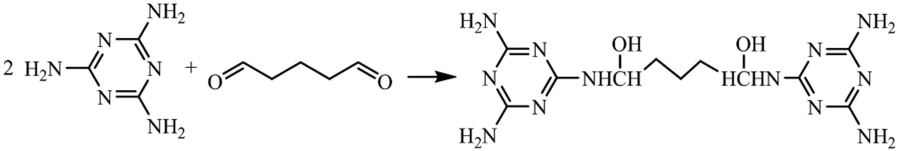


图 4 戊二醛改性 MF 机理^[4]
Figure 4 Mechanism of glutaraldehyde modified MF^[4]

此外,还有一类带有苯环的二元醛(如对苯二甲醛),同样是通过增大树脂中三嗪环的距离来提高柔性,但不同的是,这类醛通过引入苯环加大距离。对苯二甲醛对位上的两个醛基活性较高,可与氨基进行缩合,从而将苯环引入三聚氰胺树脂的空间体系中,增大三嗪环距离,其反应机理如图 5 所示^[4]。许山山等^[22]在 MF 链段上引入对苯二甲醛,在碱性条件下合成对苯二甲醛改性 MF,对苯二甲醛上的苯环能增大 MF 分子链上的三嗪环的距离,提高它的链柔性,然后将对苯二甲醛改性 MF 与粘胶溶液共混纺丝制备网状结构的纤维。对苯二甲醛改性 MF 在粘胶纤维上的应用也很常见,马超等^[4]也采用对苯二甲醛对 MF 进行共聚改性,制备高柔性的对苯二甲醛改性 MF,并利用改性后的 MF 与粘胶溶液进行共混,采用纺丝工艺制得粘胶纤维样品。改性粘胶纤维与普通纤维相比,断裂强度增加 0.5cN/dTex,断裂伸长率减少了 5.99%。这主要是因为对苯二甲醛改性 MF,改善了树脂韧性,使树脂交联形成了具有一定分子量的网络大分子结构,在树脂进入凝固浴的时候与纤维素大分子同时析出交联成型,改性 MF 中的羟基与纤维素分子上的羟基形成氢键作用,包覆在纤维表面或内部,也正是由于对苯二甲醛改性 MF 形成的这种连续的空间大分子结构并与纤维素产生氢键连接,才使得粘胶纤维的力学性能得到明显提高。

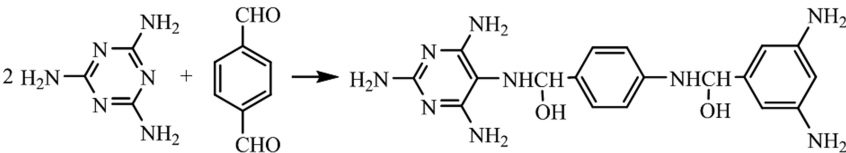


图 5 对苯二甲醛改性 MF 机理
Figure 5 Mechanism of phthalaldehyde modified MF

二元醛增韧 MF 的效果显著,而且没有出现其它性能损失的现象,在制备粘胶纤维的应用中作用明显,改性后的粘胶纤维综合力学性能得到了明显提高。

1.4 胺类增韧

刘彦成等^[23]发现己内酰胺是优良的 MF 改性剂,研究了己内酰胺改性 MF 对饰面刨花板的耐龟裂性能的影响,结果表明,己内酰胺改性 MF 后发生龟裂试件数明显减少,耐龟裂性明显改善。这是由于胺类分子中自带的氨基(—NH₂)能通过参与 MF 共缩聚反应来增强分子内部变形能力,降低交联密度,从而提高树脂韧性,此类增韧机理同二元醇(反应机理如图 6 所示,以对苯二胺增韧为例)。并且其增韧的 MF 树脂在制备性能优良的 MF 泡沫、粘胶纤维,纸张湿强剂等应用中作用显著。马超等^[4]用对苯二胺对 MF 进行改性,提高了韧性,然后用苯二胺改性 MF 与粘胶溶液共混制备改性粘胶纤维。当对苯二胺添加量为树脂的 2%时,断裂强度增加 0.3cN/dTex,断裂伸长率减少了 4.48%,原因同上述对苯二甲醛

改性 MF。赵辉等^[24]在树脂合成过程中使用丙烯酰胺单体对 MF 进行改性,丙烯酰胺与甲醛羟甲基化反应可以制得羟甲基丙烯酰胺,羟甲基丙烯酰胺在中性或弱碱性条件下与三羟甲基三聚氰胺缩聚,作为柔性链嵌入 MF 中,以提高其柔韧性,并利用丙烯酰胺改性 MF 制备了一种韧性较好的 MF 泡沫体,当丙烯酰胺含量为 8%~10%时,泡沫抗弯强度达到 0.375~0.450MPa、抗压强度达到 0.080~0.085MPa,且整体破孔率降低。Wang 等^[25]分别添加改性剂三乙醇胺,二甲胺对 MF 进行改性,当 $n(\text{三聚氰胺}):n(\text{甲醛}):n(\text{甲醇}):n(\text{三乙醇胺})=100:330:450:15$ 时,纸张湿强度(抗张强度)由 $1507/(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$ 提高到 $1873/(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$ 。当 $n(\text{三聚氰胺}):n(\text{甲醛}):n(\text{甲醇}):n(\text{二甲胺})=100:330:0:10^a$ (a 代表羟甲基反应中添加的二甲胺)时,纸张湿强度(抗张强度)由 $1507/(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$ 提高到 $1893/(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$ 。

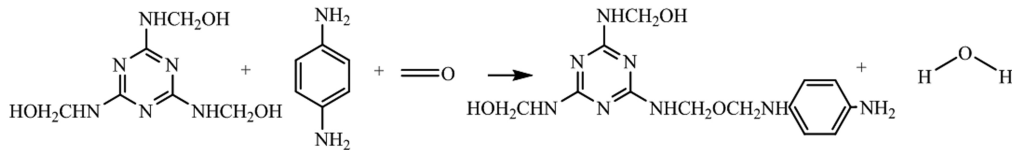


图6 对苯二胺改性 MF 机理^[4]

Figure 6 Mechanism of p-phenylenediamine modified MF^[4]

使用胺类增韧时,除了同二元醇,通过引入柔性链来提高韧性的方法外,还有研究者采用封闭端基的方法,利用苯环取代三嗪环上的一个氨基,使其只保留两个氨基,与甲醛反应后,反应链朝着线型结构聚合的倾向很大,由此来降低三嗪环之间的交联度,增强树脂的韧性。李文环等^[26]利用三聚氰胺、甲醛、和苯代三聚氰胺增韧剂在碱性条件下制备了改性 MF,通过体系混合物中羟基和羟基、羟基和胺基之间的缩合反应,得到线性或支链结构的苯代三聚氰胺-三聚氰胺-甲醛三元共缩聚树脂,并将其浸渍牛皮纸,采用直接浸渍的方法来制得层积板。上述方法改性后的 MF 韧性提高,且当苯代三聚氰胺含量为 15%时,增韧效果最好,层积板的抗拉强度比未改性 MF 增加 8.1%、弹性模量增加 15.7%、断裂伸长率提高 22%,效果显著。苯代三聚氰胺改性 MF 的机理如图 7 所示,第一步:甲醛与苯代三聚氰胺反应生成二羟甲基苯代三聚氰胺,甲醛与三聚氰胺反应生成三羟甲基三聚氰胺。第二步:通过体系混合物中羟基和羟基、羟基和胺基之间的缩合反应,得到线性或支链结构的苯代三聚氰胺-三聚氰胺-甲醛三元共缩聚树脂。

1.5 多种小分子协同增韧

由于上述各种小分子单独使用时均有很好的增韧效果,因此部分研究者利用多种小分子协同增韧来制备高柔韧性 MF。

黄帅^[27]以三聚氰胺、甲醛、异氰酸脲酯、脂肪族酰胺、聚乙二醇、烷基酚聚氧乙烯醚、氢氧化钠、酒精、水为原料,按一定的份量比合成一种高柔韧性的改性 MF。其中所含的小分子及高分子树脂改性成分,能参与树脂的共缩聚反应改变树脂结构,使交联密度下降,从而使泡沫强度增加,增加韧性和降低脆性,使其富有弹性,增加其稳定性。唐朝发^[28]等选用己内酰胺、丙三醇、二甘醇、工业蔗糖、乙二醇、丁醇、对甲苯磺酰胺中的两种改性剂复合使用,使合成出的改性 MF 具有一定的韧性。

2 高分子增韧

由于一些小分子增韧存在损失其它性能的弊端,导致 MF 树脂在使用时还存在一定局限性。因此研究者们高分子增韧方面展开研究。

李曼曼等^[29]为提高 MF 制品的柔韧性,以聚乙二醇接枝三聚氰胺(M-PEG)替代部分三聚氰胺,并与甲醛、聚乙烯醇(PVA)在碱性条件下合成了聚乙二醇-三聚氰胺甲醛(PEG-MF)与 PVA 的半互穿聚合物网络体系(Semi-IPN)。结果表明,所形成的 Semi-IPN 的韧性比纯 MF 提高了 800%,最高可达到 $19.700(\text{kJ}/\text{m}^2)$ 。PEG 起到增韧作用是由于 PEG 上的 2 个羟基分别与 2 个三嗪环上的氨基进行脱水缩合反应,与三聚氰胺缩合生成柔性较佳的双-三嗪环结构化合物,之后这种双-三嗪环结构化合物与甲醛

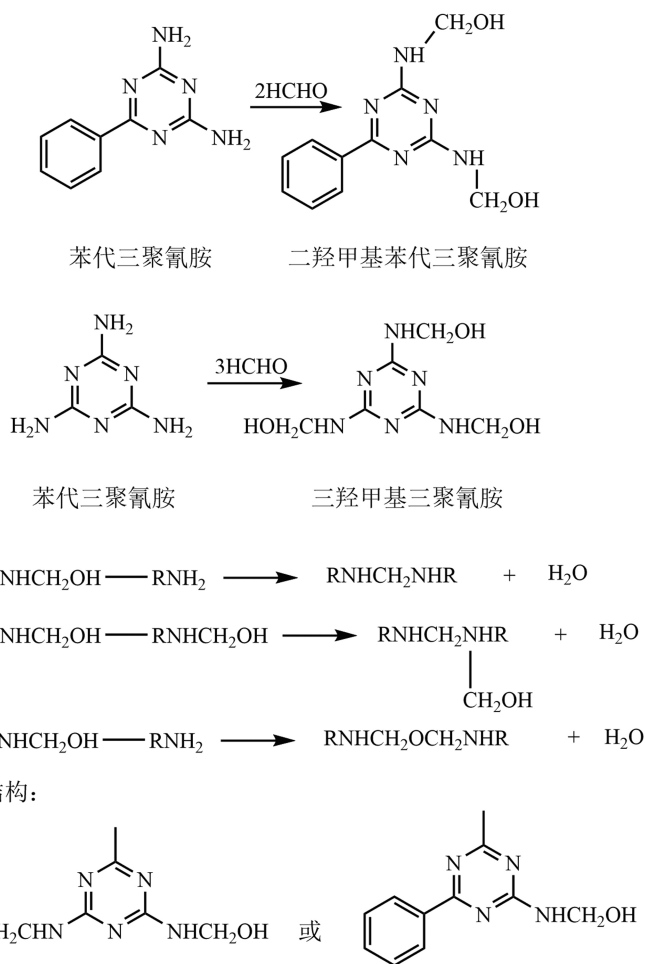


图 7 苯代三聚氰胺改性 MF 机理

Figure 7 Mechanism of phenyl melamine modified MF

作用,生成交联网状的 PEG-MF 树脂,PEG 的存在拉大了交联体系的网格距离,使体系承受变形的能力进一步增加。而 PVA 柔性链贯穿于 PEG-MF 中形成物理交联结构,又进一步提高体系的柔韧性,增韧机理如图 8 所示。

2.1 聚多元醇增韧

基于小分子醇的增韧作用,部分研究者用高分子醇类替代小分子醇类探究其增韧作用及原理。

郭玺等^[30]通过原位聚合法制备了以正十二烷醇(DA)为芯材, MF 或聚乙二醇(PEG)改性 MF(PMF)为壁材的相变微胶囊 DA@MF 和 DA@PMF, 并将相变微胶囊添加到木粉/高密度聚乙烯复合材料(WF/HDPE)中, 制备了具有相变蓄热能力的 DA@MF-WF/HDPE 和 DA@PMF-WF/HDPE 复合材料。并由 SEM 图像发现由于长链 PEG 分子的引入增加了 MF 分子中位阻较大的三嗪环基团之间的距离, 因此 PMF 树脂比 MF 柔韧性更好, 从而使得经 PEG 改性后的 DA@PMF 保持了较好的完整性, 只有少数发生形变, 但并未破裂。表面致密性良好, 没有裂痕。唐立生等^[31]用聚乙二醇对 MF 进行改性, 通过聚乙二醇与三聚氰胺的反应来适当封闭羟甲基以降低其活性, 减少因分子间进一步缩聚形成相互交错的三嗪环结构, 从而提高树脂强度, 降低脆性。最终得到当 $n(\text{聚乙二醇}):n(\text{三聚氰胺})=0.32$ 时, 滤纸的抗张强度从 $3.62(\text{kN/m})$ 提高到了 $4.38(\text{kN/m})$, 耐破度从 306kPa 提高到 330kPa 。王东卫等^[32]利用聚乙烯醇(PVA)改性 MF, 制得 PVA 改性 MF 泡沫。由于 PVA 具有较多的活性羟基能与基体 MF 中的活性羟甲基发生反应而增长柔性链段, 进而起到改善泡沫脆性的作用, 当添加 1% PVA 时, 泡沫的回弹率

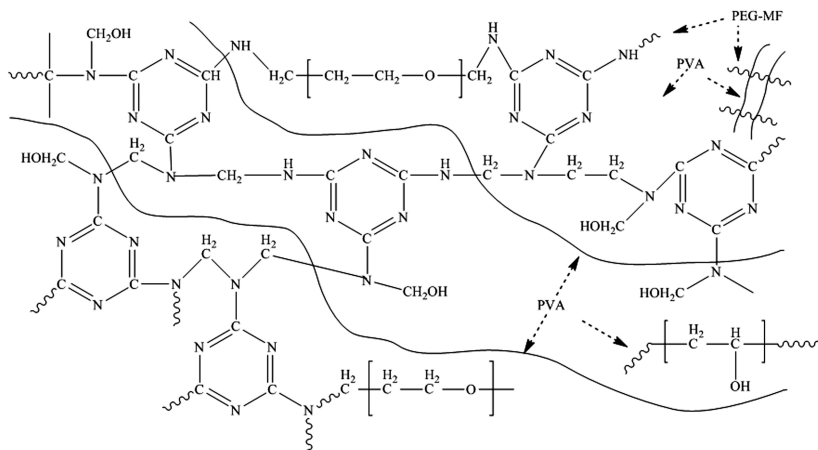
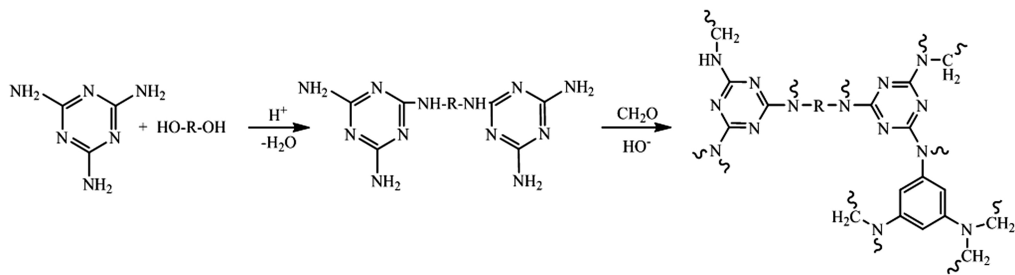


图 8 PEG-MF 与 PVA 的半互穿聚合物网络体系

Figure 8 Semi-interpenetrating polymer network system of PEG-MF and PVA

就由 54.5% 提高到 93.6%，效果显著。王嘉伦等^[33]利用聚四氢呋喃醚二醇呈直链的特性，将聚四氢呋喃醚二醇 (PTMEG) 引进 MF 结构中，扩大三嗪环之间的距离，形成一种三维立体结构来提高树脂韧性，并采用热发泡的方式得到了 PTMEG/MF 泡沫板，通过测试分析结果表明当 PTMEG 加入量为 MF 质量的 15% 时，泡沫板的拉伸强度达到 6.72MPa，较未改性的提高了 390%，具有良好韧性，形成规整的孔洞，整体孔洞为通孔结构，不易碎裂。聚多元醇的改性机理如图 9 所示 (以 PEG 为例)。

图 9 PEG 改性 MF 的化学反应结构方程式^[30]Figure 9 Chemical reaction structure equation of PEG modified MF^[30]

2.2 聚氨酯增韧

Jin 等^[34]将聚氨酯引入到 MF 泡沫板网络结构中，形成聚氨酯/三聚氰胺-甲醛互穿 (PU/MF IPN) 聚合物网络泡沫材料，改善了泡沫的整体韧性。冯柳^[35]也利用聚氨酯改性 MF 泡沫材料，通过同步 IPN 方法合成 PU/MF IPN 泡沫材料。由于聚氨酯中大量柔性链段能够较好地与 MF 相容，从而提高材料韧性，降低脆性，增强材料的力学强度，当聚氨酯用量为 30% 时，泡沫的压缩强度从 11.96kPa 增加到 80.53kPa，泡沫泡孔碎裂程度降低。增韧机理如图 10 所示。

3 其它

3.1 硅烷增韧

Chai 等^[36]成功地用羟基封端的聚二甲基硅氧烷 (HTPDMS) 改性的 MF 包裹石蜡，并由 XRD 结果得出，HTPDMS 改性后的 MF 壳具有较好的机械韧性。Zhou 等^[37]首先加入 PVA 柔性聚合物解决 MF 树脂无成膜性的问题，但是得到的 MF/PVA 膜仍然易脆，因此他们选用一些纳米粒子 (SiO₂、KH570-SiO₂) 来提高 MF/PVA 膜的韧性。由拉伸实验得 SiO₂/MF/PVA 膜较 MF/PVA 膜拉伸模量由

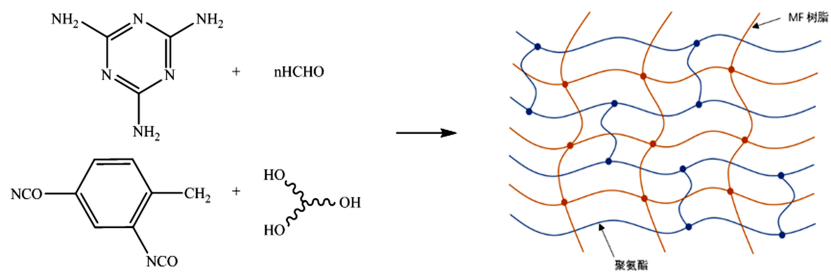


图 10 PU/MF IPN 结构示意图
Figure 10 Schematic diagram of PU/MF IPN structure

1. 297GPa 提高到 2. 105GPa,拉伸应力由 22. 06MPa 提高到 27. 31MPa,断裂伸长率由 2. 069% 提高到 2. 264%。KH570-SiO₂/MF/PVA 膜拉伸模量由 1. 297GPa 提高到 2. 378GPa,拉伸应力由 22. 06MPa 提高到 29. 30MPa,断裂伸长率由 2. 069% 提高到 4. 347%。综上可以看出硅烷用于增韧 MF 也能得到很显著的效果。Yari 等^[38] 尝试将多面体低聚倍半硅氧烷化合物作为一种新型的热固体系增韧剂增韧丙烯酸/三聚氰胺热固透明涂层,达到了很好的效果,POSS0(不同的透明涂层被编码为“poss x”,其中“x”是 poss 在配方中获得的总-OH 的摩尔百分比)韧性为 74MPa,POSS5 增加到 181. 4MPa,POSS10 增加到 222. 1MPa,多面体低聚倍半硅氧烷化合物相比于橡胶、纳米粒子等其它类型的改性剂不仅没有牺牲体系的模量而且略有增加。

3. 2 生物质增韧

生物质是人类能够长久依赖的理想资源和能源,以植物为主的生物质资源是一个可再生的巨大资源宝库,从可再生的生物质制备化工产品、能源、材料,已成为许多国家以化解资源危机、实现可持续发展为目标的战略选择^[39]。采用生物质增韧 MF,不仅能有效提高树脂韧性,而且会带来良好的生物相容性,这一优点又进一步拓宽了 MF 树脂的应用领域。因此生物质增韧也成为研究者们选择之一。Hu 等^[40] 采用原位聚合法制备了一种新型羧甲基纤维素(CMC)改性 MF 相变胶囊。所得微胶囊为球形,平均直径为 50nm,与未改性微胶囊相比,具有更好的封装性和柔韧性。但是 CMC 改性降低了胶囊壳的耐热性。Čuk 等^[41] 用液化木材改性 MF 胶粘剂并将其用在刨花板上,随着液化木材用量的增加,刨花板的弯曲强度,弹性模量呈先增大后减小的趋势,当液化木材用量为 20% 时,弯曲强度较未改性刨花板由 12. 62 (N · mm⁻²) 提高 14. 21(N · mm⁻²),弹性模量由 2319(N · mm⁻²) 提高到 2701(N · mm⁻²)。谢飞等^[39] 用生物质改性 MF,通过降低 MF 树脂的交联度来增加其柔韧性和降低脆性。

4 结束语

MF 具有胶接强度高、热稳定性高等优异性能使其应用广泛,打破其脆性高,韧性差的局限对拓宽 MF 应用领域有重要意义,制备韧性好的 MF 是其今后发展的趋势。国内外学者对此进行了大量研究,得出的增韧机理一般有三种:一是向反应体系中引入柔性链段或苯环,增大 MF 树脂中三嗪环的距离,从而使脆性下降,以增加其柔韧性;二是封闭部分端基,使其向线型结构方向聚合,由此来降低三嗪环之间的交联度,增强树脂的韧性;三是引入高分子,形成互穿结构来提高韧性。但是研究者研究过程中发现加入一些类型增韧剂对其进行改性的同时,会影响材料的其他性能,因此如何在提高 MF 韧性的同时,不损失其他性能,是今后研究中需要考虑的问题。

参考文献:

[1] 曾德芳,徐浪,刘俊. 徐州工程学院学报(自然科学版),2014,29(3): 30~34.
[2] 朱小兰,吴问陶,黄刚堂. 川化,2010,4: 28~30.

[3] Merline D J, Vukusic S, Abdala A A. Polym J, 2013, 45(4): 413~419.

[4] 马超. 改性三聚氰胺甲醛树脂增强粘胶纤维的制备及其性能研究. 天津: 天津工业大学, 2017.

[5] 马千, 刘增杰, 梁轶, 董天贺, 韩福芹. 应用化学, 2015, 32(10): 1153~1158.

[6] 熊成东. 改性三聚氰胺甲醛树脂纤维的离心纺制备及其性能研究. 浙江: 浙江理工大学, 2018.

[7] 王玉滨, 贾智涵, 许曙光, 谢睿, 张敏, 李赛. 山西化工, 2015, 35(4): 5~8.

[8] 张本刚, 吴志刚, 雷洪. 绿色科技, 2018, 8: 185~187.

[9] 杨晓刚, 张何林, 王宏力, 郭歌, 陈聪. 现代化工, 2012, 32(8): 52~53.

[10] 邹怡佳, 陈玉和, 吴再兴. 林产化学与工业, 2013, 33(5): 127~130.

[11] 杨帆, 何韵, 韩贤超, 谢建军. 工程塑料应用, 2015, 43(5): 13~17.

[12] 张汉力. 蜜胺树脂的增韧改性及热解动力学研究. 郑州: 郑州大学, 2011.

[13] 李伟然, 张汉力, 刘新平, 宋怀俊. 热固性树脂, 2011, 3: 32~35.

[14] 雷昆, 孙云龙, 徐衡, 郎美东. 功能高分子学报, 2016, 29(3): 329~334.

[15] 王荣兴, 张祖新, 陈日清, 王春鹏. 林产化学与工业, 2018, 38(2): 126~132.

[16] 蒋凡顺. 河南化工, 2010, 27(18): 27~29.

[17] 李金纳, 陈言胜, 蒋凡顺, 何利华. 山东化工, 2017, 46(14): 22~23, 27.

[18] 孙浩杰, 王恩伟, 李冬. 化工设计通讯, 2018, 44(10): 72.

[19] 赵辉, 张明明, 陈学玺. 当代化工, 2015(9): 2110~2112.

[20] 李华强, 孙洁, 钱坤, 魏晴晴. 工程塑料应用, 2015, 43(8): 6~11.

[21] 杨东昌. 改性三聚氰胺树脂与粘胶共混后制备纤维及其性能的分析. 天津: 天津工业大学, 2016.

[22] 许山山, 齐鲁, 马超. 毛纺科技, 2018, 46(8): 11~14.

[23] 刘彦成, 顾继友, 何乃叶. 中国人造板, 2011, 18(4): 14~16.

[24] 赵辉, 陈学玺. 上海化工, 2015, 40(5): 12~15

[25] Wang H, Yang L, Liu Y, Mou K, Li Y, Cha R. Paper, 2016, 1(1): 56~62.

[26] 李文环, 张金杰, 杨从太, 刘丽娜, 徐杰, 刘晓欢, 傅深渊. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(5): 1481~1485.

[27] 黄帅. 中国, CN104277192A. 2015-01-14.

[28] 唐朝发, 蔡昌文, 杨洪杰, 王建, 刘彦龙, 徐波. 林产工业, 2012, 39(2): 39~41.

[29] 李曼曼, 杭祖圣, 李勤华, 罗元香. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(1): 158~163.

[30] 郭玺, 曹金珍, 王佳敏. 复合材料学报, 2017, 34(6): 1185~1190.

[31] 唐立生, 刘文波. 中国造纸, 2011, 30(3): 17~21.

[32] 王东卫, 张潇娴, 罗嵩, 赵强, 李赛. 功能材料, 2012, 43(24): 3381~3385.

[33] 王嘉伦, 侯嘉倩, 徐衡, 雷昆, 孙云龙, 郎美东. 功能高分子学报, 2018, 31(4): 381~386.

[34] Jin F L, Feng L, Shi Q B, Park S J. Macromol Res, 2016, 24(9): 773~776.

[35] 冯柳. 聚氨酯/三聚氰胺甲醛树脂互穿网络泡沫材料的探究. 吉林: 吉林大学, 2017.

[36] Chai Y, Zhao T, Gao X, Zhang J. Colloid Surface A, 2018, 538: 86~93.

[37] Zhou Y, Yu J, Wang X, Wang Y, Zhu J, Hu Z. Fiber Polym, 2015, 16(8): 1772~1780.

[38] Yari H, Mohseni M, Messori M. Polymer, 2015, 63: 19~29.

[39] 谢飞, 马榴强. 化工进展, 2012, 31(s2): 172~174.

[40] Hu X, Huang Z, Zhang Y. Carbohydr Polym, 2014, 101: 83~88.

[41] uk N, Kunaver M, Poljanšek I, Ugovšek A, Šernek M, Medved S. J Adhes Sci Technol, 2015, 29(15): 1553~1562.

Progress in Toughening and Modifying of Melamine Formaldehyde Resin

LAI Meng-ling^{1,2}, TANG Qing³, HANG Zu-sheng^{1,2*}, HUANG Yu-an^{1,2}, YU Hui-li^{1,2}
(1. *Nanjing Institute of Technology, Jiangsu Key Laboratory of Advanced Structural Materials and Applied Technology, Nanjing 211167, China*; 2. *School of Materials Science and Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China*; 3. *Nanjing Audit University Jinshen College, Nanjing 210023, China*)

Abstract: Melamine formaldehyde resin has good heat resistance and high bonding strength, so it is widely used in wood processing adhesives, coating curing agents, paper wet strength agents. However, the rigid triazine ring structure of melamine causes the melamine formaldehyde resin to have defects such as hard and brittle, poor mechanical properties, low strength, and poor tensile and bending properties. The above drawbacks limit the use of melamine formaldehyde resins in certain fields. In order to expand its application range, the toughening problem of melamine formaldehyde resin has received more and more attention. This paper mainly reviews two main methods of toughening of small molecules and toughening of polymers. The toughening of small molecules includes toughening of isocyanurate, toughening of glycols, toughening of dialdehydes, toughening of amines, and varieties of small molecules synergistic toughening. Polymer toughening includes polyhydric alcohol toughening and polyurethane toughening. In addition, several other methods have been introduced, such as biomass toughening, silane toughening. At the same time, the toughening mechanism of the above method is also described.

Key words: Melamine formaldehyde resin; Toughening; Mechanism