

## 有机蒙脱土改性脲醛树脂胶黏剂的制备及结构表征<sup>\*</sup>

于晓芳 王喜明<sup>\*\*</sup>

(内蒙古农业大学材料科学与艺术设计学院 呼和浩特 010018)

**摘 要** 采用“碱-酸-碱”合成工艺,在各阶段将 OMMT(有机蒙脱土)投入反应体系,制备有机蒙脱土改性脲醛树脂胶黏剂,测试胶黏剂的各项性能,用 XRD(X 射线衍射仪)、FTIR(傅里叶变换红外光谱)、SEM(扫描电镜)、TG(热重分析)对改性胶黏剂结构进行表征.实验结果表明,随着 OMMT 的加入,胶黏剂的游离甲醛含量降低,胶合强度增加.第一阶段投入 OMMT,降醛效果明显,第二阶段投入 OMMT,补强效果明显. SEM 图显示,改性胶黏剂中被剥离成片层状的 OMMT 因受基体的包覆或挤压,呈现出蜷曲的形状;XRD 图谱显示,OMMT/UF 胶黏剂的结晶度低于 UF 胶黏剂的结晶度,有机蒙脱土的加入,破坏了脲醛树脂中碳基和氨基的规整性排列;FTIR 图谱表明,改性脲醛树脂胶黏剂中存在大量游离的尿素,胶黏剂的游离甲醛含量低;TG 分析得出,改性胶黏剂的 TG 曲线移向高温方向,材料的热分解温度提高.

**关键词** 脲醛树脂,有机蒙脱土,制备,结构

目前甲醛污染已经成为室内最大的污染源,严重地威胁着人类的身心健康.甲醛主要来源于制造人造板使用的“三醛”胶黏剂,尤以脲醛树脂胶黏剂为主,占胶黏剂用量的 90% 以上.为在源头上降低游离甲醛的污染<sup>[1-3]</sup>,需严格控制脲醛树脂胶黏剂合成工艺,采取调整树脂合成的温度、pH 值、各阶段反应时间、甲醛/尿素的摩尔比、尿素的加入次数、或在树脂合成过程中加入适量的三聚氰胺、苯酚、聚乙烯醇等改性剂<sup>[4-6]</sup>,其中改性剂是实现脲醛树脂低毒化的简单、易行途径,但价格昂贵的改性剂显然不利于环保胶黏剂的推广使用.近年来,国内外开始通过纳米材料改善胶黏剂的性能<sup>[7-9]</sup>,蒙脱土是自然界广泛存在的、具有层状结构的纳米黏土矿物,具有较强的亲水特性和吸附性能,为提高蒙脱土对高分子材料的改性效果,蒙脱土在投入有机体系之前,一般要对其进行有机化改性,制成有机蒙脱土后再应用.目前有机蒙脱土对脲醛树脂胶黏剂的改性<sup>[10,11]</sup>手段主要以共混的方式加入到脲醛树脂胶黏剂中,但鲜有关于有机蒙脱土在合成阶段改性脲醛树脂的报道.有机蒙脱土具有纳米材料的优良特性,吸附性强、反应活性高,其在树脂合成阶段投入,一方面能降低胶黏剂的游离甲醛含量,提高胶合强度,

另一方面,由于脲醛树脂合成过程中,不同反应阶段体系存在不同基团,因此可以推测有机蒙脱土在不同阶段投入反应体系时,对胶黏剂的改性效果亦不同.因此可采取改变有机蒙脱土投入阶段来制备低游离甲醛含量、高胶合强度、成本低廉的纳米改性脲醛树脂胶黏剂.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

MMT(蒙脱土),分析纯(CEC = 100),内蒙古赤峰市宁城县兴龙粘结剂化工有限责任公司;甲醛、氢氧化钠(NaOH)、氯化铵(NH<sub>4</sub>Cl)、尿素,分析纯,市售.

### 1.2 实验仪器

XRD-6000 型 X 射线衍射仪,日本岛津;BRUKER TENSOR 27 型红外光谱仪,德国布鲁克. JSM6460 型扫描电镜,日本电子公司生产;STA 409 PC 热分析仪,德国 NETZSCH 公司生产.

### 1.3 OMMT/UF 胶黏剂的制备

#### 1.3.1 OMMT 的制备

取适量十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶于烧杯中,加入 600 mL 蒸馏水,边搅拌边使其溶解;待溶液冷却后,将 20 g MMT 缓慢加入到溶有

<sup>\*</sup> 2014-01-24 收稿,2014-03-20 修稿;国家自然科学基金(基金号 30160076)、内蒙古自治区自然科学基金(基金号 2012MS0522)和内蒙古自治区高等学校科学研究项目(项目号 NJZY12094)资助.

<sup>\*\*</sup> 通讯联系人,E-mail:w\_ximing@263.net

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14012

CTAB 的溶液中制成悬浮液,室温搅拌 12 h 后静置 1 天;用真空抽滤法洗去 OMMT 中的  $\text{Br}^{-1}$ ,将洗净后的 OMMT 烘干至恒温,粉碎、研磨至 200 目,备用.

1.3.2 OMMT/UF 胶黏剂的制备

固定甲醛与尿素的总摩尔比为 1.2:1,在三口烧瓶中加入一定量的甲醛溶液,用 10% NaOH 溶液调节 pH 至 8.2~8.5;开启搅拌装置,加入第 1 批尿素,升温至 90 ℃,恒温反应 50 min;加入第 2 批尿素,用 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液调节 pH 至 4.6~4.8,降温至 80 ℃,恒温反应 35 min,用 10% NaOH 溶液调节 pH 至 8.0~8.2;加入第 3 批尿素,将温度降至 60 ℃,恒温反应 30 min;待温度降至 40 ℃ 时,出料. 根据设计要求,分别在合成的各阶段投入 2% (占尿素总量) 的 OMMT,制备有机蒙脱土改性脲醛树脂胶黏剂. 将制备好的脲醛树脂胶黏剂和第二阶段改性的脲醛树脂胶黏剂在 30~40 ℃ 烘干,冷却,研磨至 200 目,作 XRD、TTIR、SEM、TG 等分析.

1.4 性能与结构表征

胶黏剂的基本性能 (包括黏度、固化时间和游离甲醛含量等) 参照国标 GB/T14074-2006 标准进行测定;胶接强度参照国标 GB/T14074-2006 标准进行测定 (拉伸速率为 10 mm/min, 25 ℃ 测

定);物相分析采用 XRD 法进行表征 (Cu 靶,扫描速率为  $3(^{\circ})/\text{min}$ ,电压 40 kV,电流强度 30 mA);结构分析采用 FTIR 进行表征 (溴化钾压片,分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ ,范围  $400\sim4000\text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数 64 次);微观形貌采用 SEM 进行观察;热性能采用 TG 法进行表征 (取样量为 5~10 mg,  $\text{N}_2$  气氛,升温速率为 10 K/min).

2 结果与讨论

2.1 性能测试结果

在脲醛树脂合成阶段投入有机蒙脱土 (其中 0、1、2、3 阶段分别表示纯脲醛树脂、有机蒙脱土在树脂合成的第一阶段、第二阶段、第三阶段改性的脲醛树脂胶黏剂),改性效果见图 1,从图中可以看出,随着有机蒙脱土的投入,胶黏剂的黏度、胶合强度增加,黏度增加的原因可能是:纳米有机蒙脱土与脲醛树脂的羟基、氨基形成了氢键或范德华力,分子间的作用力大,树脂内部阻碍其相对流动的阻力就越大,因而表现出黏度增大;胶合强度的提高,与纳米有机蒙脱土的表面效应和小尺寸效应使粒子表面严重的配位不足,活性极高,易与脲醛树脂中的活性基团起键合作用,提高了脲醛树脂的内聚力,同时能与木材表面的羟基发生交联反应,因而大幅度地提高了胶合强度<sup>[12~15]</sup>;

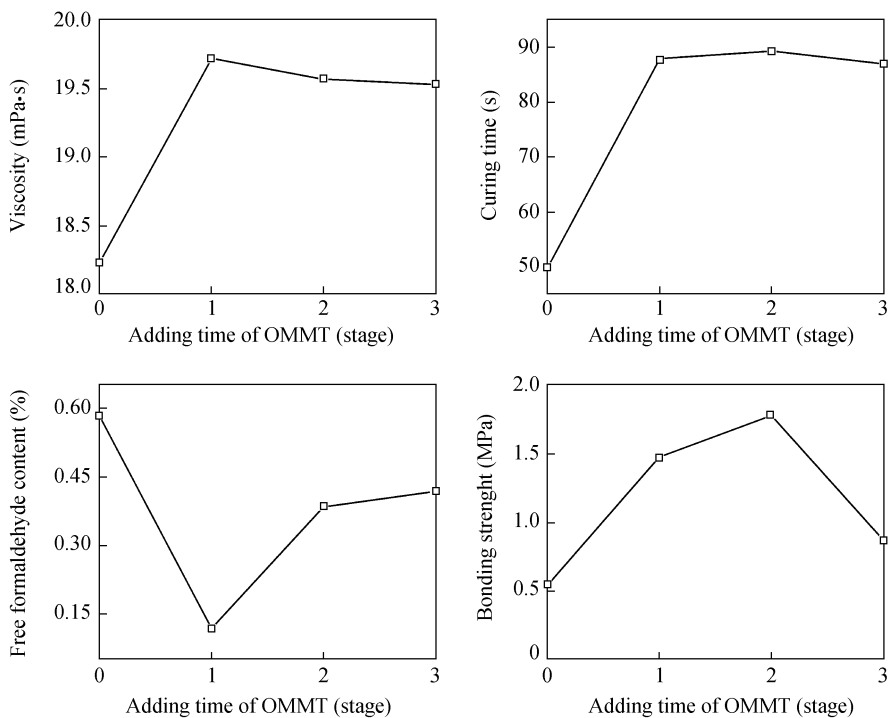


Fig. 1 Properties of the UF and OMMT/UF

加入有机蒙脱土后,胶黏剂游离甲醛含量普遍降低,固化时间延长,游离甲醛含量降低与纳米有机蒙脱土的比表面积大,吸附甲醛能力强有关,有机蒙脱土对甲醛的吸附不仅有物理吸附,也存在化学吸附<sup>[16]</sup>;脲醛树脂胶黏剂是在酸性条件下完成固化的,本研究采取氯化铵为固化剂,氯化铵与甲醛反应生成的酸能促进脲醛树脂胶黏剂固化,然而,有机蒙脱土的引入能明显降低游离甲醛的含量,致使胶黏剂固化时间延长。

对比有机蒙脱土的不同投入阶段可知,改性脲醛树脂胶黏剂的游离甲醛含量、胶合强度随着有机蒙脱土不同投入阶段呈现不同的规律,第一阶段投入有机蒙脱土,胶黏剂的游离甲醛含量明显降低,第二阶段次之,第三阶段最差;胶黏剂的胶合强度则在第二阶段达到峰值,第一阶段次之,第三阶段最差。之所以会出现这些有趣的现象,可能与体系的微环境有关,第一阶段投入时,体系中存在大量的游离甲醛,有机蒙脱土能优先与甲醛作用,因而大大降低了胶黏剂中甲醛的含量;第二阶段投入时,体系的甲醛含量降低(第一阶段部分甲醛已与尿素发生加成反应),体系处于弱酸性环境, $H^+$ 离子置换了蒙脱土层间的有机阳离子,使得其对甲醛的吸附力下降,因此胶黏剂的游离甲醛含量上升,但酸性条件下的甲醛与脲醛树脂可形成化学键,又提高了脲醛树脂的胶合强度,因此第二阶段胶合强度较高。第三阶段加入时,由于体系中的甲醛已大部分发生反应,因此有机蒙脱土的吸附作用减弱,脲醛树脂的游离甲醛含量升高。本研究中当在第一阶段投入2%的有机蒙脱土时,改性胶黏剂的游离甲醛含量由纯脲醛树脂的0.578%降至0.119%(即降低了79%);在第二阶段投入2%的有机蒙脱土时,改性胶黏剂的胶合强度由纯脲醛树脂的0.543 MPa升至1.778 MPa。

## 2.2 胶黏剂的 XRD 图

图2为脲醛树脂(UF)、有机蒙脱土改性脲醛树脂(OMMT/UF)及(MMT)、有机蒙脱土(OMMT)的XRD图。从图2中可以看出,MMT经有机化处理后,其衍射峰向小角度方向移动。MMT在 $7.12^\circ$ 出现(001)面强衍射峰,OMMT此衍射峰位移到 $4.56^\circ$ 。根据布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$ ( $n=1, \lambda=0.154056$ )可知,有机蒙脱土层间距已从1.24 nm增大到1.93 nm,说明十六烷基三甲基氯化铵已经顺利插入蒙脱土的片层结构中,目

标产物有机蒙脱土制备成功。从OMMT/UF的XRD图可以看出,胶黏剂中OMMT在 $2\theta=4.56^\circ$ 处附近的衍射峰已变得很弱甚至消失,说明OMMT在树脂合成阶段投入反应体系时,体系中的某些高分子基团已进入MMT片层,使片层间距增大,可能形成了剥离型,或者剥离与插层共存状态<sup>[17]</sup>。UF和OMMT/UF 2种物质在 $2\theta=22.2^\circ$ 和 $2\theta=24.3^\circ$ 左右出现明显衍射峰<sup>[18]</sup>,这是由于脲醛树脂的羰基和氨基氢键相互作用( $C=O\cdots H-N$ )以及这种氢键的规整性排列形成的层状半结晶结构所形成的,OMMT/UF胶黏剂的结晶度略低于UF胶黏剂的结晶度,这可能是有机蒙脱土的存在,破坏了羰基和氨基的规整性排列。

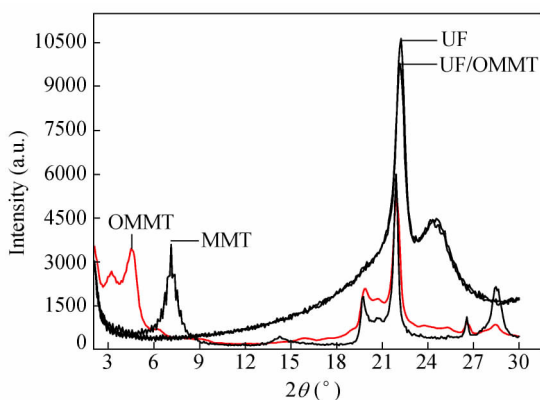


Fig. 2 XRD patterns of the UF and OMMT/UF

## 2.3 胶黏剂的 FTIR 图谱

UF、OMMT/UF的红外光谱分析见图3。从图3可以看出,2种胶黏剂的红外光谱形状相差不多,但吸光度有明显区别。UF中 $3200\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 的N—H和O—H的伸缩振动峰低于OMMT/UF, $1138\text{ cm}^{-1}$ 的残留尿素吸收峰低于OMMT/UF,说明OMMT/UF中有大量尿素残留;UF在 $1551\text{ cm}^{-1}$ 处的振动为N—H键面内弯曲振动与部分C—N键伸缩振动的耦合,主要来自N—H键面内弯曲振动,在 $1655\text{ cm}^{-1}$ 处的振动为—C=O伸缩振动。参加反应的—N—H比例按公式 $\alpha = A_{1551}/A_{1655} \times 100\%$ <sup>[19]</sup>进行计算,OMMT/UF的 $\alpha$ 值低于UF,说明改性胶黏剂只有部分尿素参加反应,其余尿素以游离尿素的形式存在,这与前面的分析是一致的;UF中 $2957\text{ cm}^{-1}$ 的亚甲基C—H吸收峰面积高于OMMT/UF,说明OMMT/UF中甲醛已大部分发生反应,剩余的游离甲醛含量较少;OMMT/UF中 $1245\text{ cm}^{-1}$ 附近的—C—O—C—的反对称伸缩振动峰略高于UF,说明OMMT有可

能与体系中的基团作用,增加了醚键含量. 另外, OMMT/UF 在 1027、572、618  $\text{cm}^{-1}$  分别出现 OMMT 的 Si—O—Si 骨架振动峰和硅氧四面体和铝氧八面体的伸缩振动峰<sup>[20]</sup>, 说明有机蒙脱土已成功引入脲醛树脂分子链中.

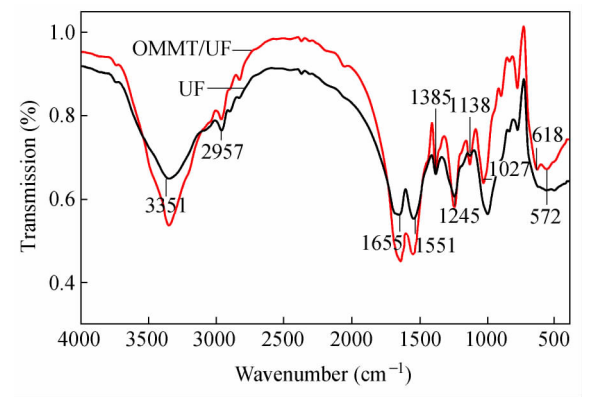


Fig. 3 FTIR spectra of the UF and OMMT/UF

### 2.4 胶黏剂的形貌

图 4 为蒙脱土的 SEM 图. 图 4 中显示该 MMT 为规则的团聚紧密实体, 表面结构规整、平坦舒展, 无卷边现象, 具有晶体结构. 图 5 为十六烷基三甲基溴化铵插层处理的 OMMT 的 SEM 图, 呈松散的片状集合体状, 这是由十六烷基三甲基溴化铵阳离子插入晶片层间所致. 图 6 为 OMMT/UF 复合材料的 SEM 图. 图 6 中表面光滑、平整且连续分布的是脲醛树脂基体, 从图 6 中可以看出, OMMT 和脲醛树脂已紧密地结合在一起, OMMT 表面覆盖大量的树脂基体, 透过覆盖在表面树脂基体轮廓的形状, 明显可以看到呈蜷曲状态的带状或片状的粒子, 这些带状或片状的粒子被认为是剥离成片层状的 OMMT 因受基体的包覆或挤压, 呈现出蜷曲的形状.

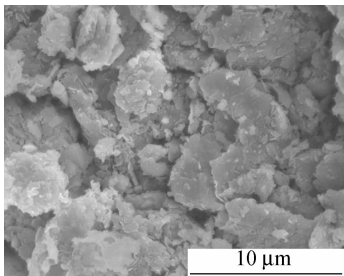


Fig. 4 SEM image of the MMT

### 2.5 胶黏剂的热性能

图 7 是氮气气氛下 UF 和 OMMT/UF 的热失重分解曲线. 从图 7 中可以得出, 在 10 K/min 的

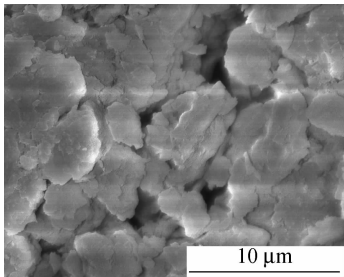


Fig. 5 SEM image of the OMMT

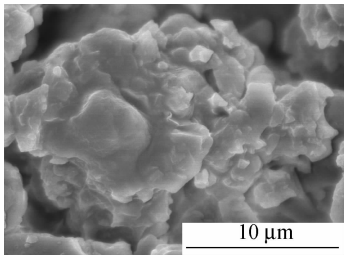


Fig. 6 SEM image of the OMMT/UF

升温速率下, UF 起始热解温度为 198  $^{\circ}\text{C}$ , 最大热解速率温度为 285  $^{\circ}\text{C}$ ; OMMT/UF 起始热解温度为 194  $^{\circ}\text{C}$ , 最大热解速率温度为 290  $^{\circ}\text{C}$ . OMMT/UF 起始热解温度较低, 这与 OMMT 的存在使树脂内部孔隙增大、游离水比例增加有关<sup>[21]</sup>, 也在一定程度上表明水分与 OMMT 的层间结构具有一定的相互作用, 这种相互作用力可能对胶黏剂的固化时间和耐水性造成影响. 但改性胶黏剂的最大热解速率温度比脲醛树脂的提高了 5  $^{\circ}\text{C}$ , 说明有机蒙脱土的加入, 提高了脲醛树脂胶黏剂的热分解温度, 部分阻止了脲醛树脂的热分解, 改性后脲醛树脂耐热性有一定程度地提高. 但本实验中由于有机蒙脱土的加入量仅为尿素总量的 2%, 改性的效果不很明显.

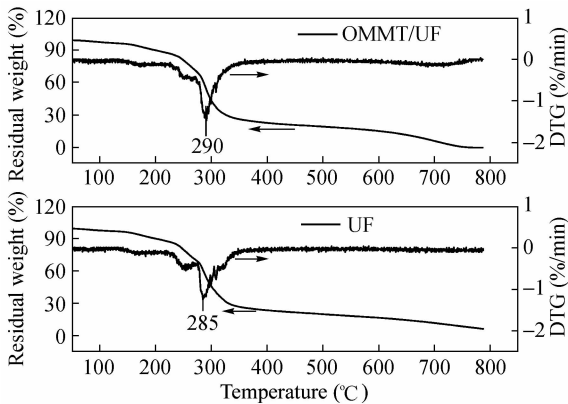


Fig. 7 TGA curves of the UF and OMMT/UF

### 3 结论

随着有机蒙脱土的投入,胶黏剂的黏度、胶合强度增加,游离甲醛含量降低,固化时间延长.不同阶段投入有机蒙脱土时,有机蒙脱土对胶黏剂的改性效果不同,第一阶段投入有机蒙脱土降醛效果明显,第二阶段投入补强效果明显.

FTIR 表征结果表明,有机蒙脱土改性脲醛树脂中甲醛的吸收峰较小,参加反应的—N—H 键数量少,残余的尿素吸收峰较强,推测有机蒙脱土改性脲醛树脂的改性机理可能是:有机蒙脱土优先与甲醛反应,降低了胶黏剂的游离甲醛含量,同时造成系统中尿素的残留.改性脲醛树脂中存在 Si—O—Si 骨架振动峰和硅氧四面体和铝氧八面体的伸缩振动峰及强的—C—O—C—键,说明有机蒙脱土已成功地引入脲醛树脂分子链中,同时

改性脲醛树脂胶黏剂中醚键的成分较多.

XRD 表征结果表明,改性胶黏剂剂中的 OMMT 在  $2\theta = 4.56^\circ$  处附近的衍射峰变得很弱甚至消失,说明蒙脱土可能形成了剥离型,或者剥离与插层共存状态. OMMT/UF 胶黏剂的结晶度略低于 UF 胶黏剂的结晶度,这可能与有机蒙脱土的存在,破坏了胶黏剂中羰基和氨基的规整性排列有关.

从有机蒙脱土改性脲醛树脂的 SEM 图可以看出,有机蒙脱土和脲醛树脂已紧密地结合在一起,有机蒙脱土表面出现的蜷曲状粒子,可能是剥离成片层状的有机蒙脱土因受基体的包覆或挤压而形成的.

有机蒙脱土改性脲醛树脂胶黏剂的耐热性有一定程度地提高.

### REFERENCES

- 1 Gindl W, Zargar Y F, Wimmer R. *Bioresour Technol*, 2003, 87(3): 325 ~ 330
- 2 Sensogut C, Ozalp M, Yesil H. *Int J Adhes Adhes*, 2009, 29(5): 589 ~ 592
- 3 Boran S, Usta M. *Int J Adhes Adhes*, 2011, 31(7): 674 ~ 678
- 4 Ghosh A K, Woo E M. *Polymer*, 2004, 45(14): 4749 ~ 4759
- 5 Marcinko J J, Derathala S, Rinaldi P L, Bao Shanci. *Forest Prod J*, 1998, 48(6): 81 ~ 84
- 6 Du Guanben(杜官本). *Adhesion(粘接)*, 2000, 21(1): 12 ~ 6
- 7 Kaboorani A, Riedl B. *Compos Part A-Appl S*, 2011, 42(8): 1031 ~ 1039
- 8 May M, Wang H M, Akid R. *Int J Adhes Adhes*, 2010, 30(6): 505 ~ 512
- 9 Veigel S, Müller U, Keckes J, Obersiednig M, Gindl-Altmutter W. *Cellulose*, 2011, 18(5): 1227 ~ 1237
- 10 Xu W, Ge M, He P. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82(9): 2281 ~ 2289
- 11 Nobel M L, Picken S J, Mendes E. *Prog Org Coat*, 2007, 58(2-3): 96 ~ 104
- 12 Lin Qiaojia(林巧佳), Yang Guidi(杨桂娣), Liu Jinghong(刘景宏). *Journal of Fujian college of Forestry(福建林学院学报)*, 2005, 25(2): 97 ~ 102
- 13 Deka H, Karak N. *Polym Adv Technol*, 2011, 22(6): 973 ~ 980
- 14 Dorigato A, Pegoretti A. *Polym Adv Technol*, 2012, 23(3): 660 ~ 668
- 15 Sancaktar E, Kuznicki J. *Int J Adhes Adhes*, 2011, 31(5): 286 ~ 300
- 16 Li Xizhong(李西忠). *China Forest Products Industry(林产工业)*, 1998, 25(2): 32 ~ 33
- 17 Lv Wenhua(吕文华), Zhao Guangji(赵广杰). *Journal of Beijing Forestry University(北京林业大学学报)*, 2007, 29(1): 131 ~ 35
- 18 Hao Zhixian(郝志显), Li Hong(李红), Li Zheng(李铮), Liu Hui(刘辉), Gan Lihua(甘礼华), Xu Zijie(徐子颢), Chen Longwu(陈龙武). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2008, 66(8): 860 ~ 866
- 19 Jiao Man(焦嫚), Dong Xueyi(董学艺). *Chemical Research(化学研究)*, 2010, 21(1): 91 ~ 95
- 20 Wang Yi(王毅), Feng Huixia(冯辉霞), Luo Heming(雒和明), Zhang Jianqiang(张建强), Yang Ruicheng(杨瑞成). *Henan Chemical Industry(河南化工)*, 2006, 23(7): 8 ~ 11
- 21 Qin Bei(秦蓓). *China Adhesives(中国胶黏剂)*, 2011, 20(10): 32 ~ 36

Preparation and Structure Characterization of UF Resins  
Modified with Organic Montmorillonite

Xiao-fang Yu, Xi-ming Wang\*

( College of Materials Science and Art Design, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018 )

**Abstract** The organic montmorillonite (OMMT) modified urea-formaldehyde (UF) resin adhesives were prepared by base-acid-base synthetical technology and adding OMMT to the different stage of the synthesis. The technical characteristics of adhesives were tested. The structure of the sample was characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy and scanning electron microscope. The thermal property was measured by thermogravimetric analysis. The results indicated that with the addition of OMMT, the free formaldehyde content in adhesives decreased and the bonding strength increased. And the OMMT added had obviously decreasing aldehyde effect at the first stage and obviously reinforcing effect at the second stage. The SEM results indicated that the sheet structure of the OMMT in the modified adhesive showed a curled shape due to the matrix covered or squeezed. The XRD results indicated that the crystallinity of OMMT/UF adhesives was lower than that of UF adhesives, which suggested that the arrangement regularity of the carbonyl and amino groups in UF resin adhesives was destroyed because of the introduction of the OMMT. The FTIR results indicated that there were a lot of free urea and low content of free formaldehyde in the modified UF resin adhesive. The TG results indicated that the TG curve of the modified resin adhesive moved to higher temperatures, and the thermal decomposition temperature increased.

**Keywords** Urea-formaldehyde, Organic montmorillonite, Preparation, Structure

\* Corresponding author: Xi-ming Wang, E-mail: w\_xinming@263.net