

新型磷氮硫阻燃剂的合成及其改性脲醛树脂的性能

姜鹏, 陈志林, 梁善庆, 张龙飞

(中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 利用 2-丙烯酰胺氨基-2-甲基-1-丙磺酸 (AMPS) 和四羟甲基氯化磷 (THPC), 合成接枝共聚物聚四羟甲基-2-甲基-1-丙磺酸磷基酰胺乙烯 (HPSA), 作为多官能团大分子结构改性剂, 用于脲醛 (UF) 树脂合成。结果表明, HPSA 被成功合成并接枝到 UF 树脂交联结构中, 且改性后的 HPSA-UF 树脂更易固化; 压制的刨花板, 氧指数数值比未改性对照试板提高近 31%, 甲醛释放量降低, 静曲强度和内结合强度明显提高, 达到 GB/T 4897-2015《刨花板》P1 型产品的性能指标要求。

关键词: 磷氮硫阻燃剂; 脲醛树脂; 固化反应; 刨花板; 力学性能; 甲醛释放量

中图分类号: TS653; TQ433 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654 (2018) 02-0001-05

Synthesis and Property of Novel Flame Retardant Urea Resin Containing Phosphorus/Nitrogen/Sulfur

JIANG Peng, CHEN Zhi-lin, LIANG Shan-qing, ZHANG Long-fei

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: In this study, graft copolymer tetrakis hydroxymethyl-2-methyl-1-propyl sulfonate and phosphorylamide ethylene (HPSA) was synthesized by 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS) and tetramethylolpropane chloride (THPC). HPSA was grafted in synthesizing of urea formaldehyde (UF) resin with low F/U molar ratio. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermal gravimetric analysis (TGA) results showed that the grafted HPSA-UF was successfully synthesized. Differential scanning calorimetry (DSC) analysis also indicated that the grafted HPSA-UF was easier to cure. Particleboard samples were made with the control UF, grafted HPSA-UF and mixed HPSA/UF resin, respectively, and properties of the samples were evaluated and compared. The particleboard made with grafted HPSA-UF resin showed the best performance like oxygen index, modulus of rupture as well as internal bond strength (IB) with the lowest formaldehyde emissions.

Key words: phosphorus/nitrogen/sulfur flame retardant; urea formaldehyde resin; curing reaction; particleboard; mechanical properties; formaldehyde emissions

脲醛 (UF) 树脂胶是人造板生产的主要胶种之一, 但存在阻燃性能差, 游离甲醛含量高、甲醛释

放周期长, 胶粘强度有限等不足^[1-4]。对 UF 进行阻燃改性处理, 是阻燃人造板制备的重要方法之一, 主要途径有直接添加和化学反应两种。

直接添加法是将阻燃剂直接加入到固化前的树脂中, 但是高填充量的阻燃剂对固化性能有较大影响^[5-6]; 化学反应法是在合成过程中, 将阻燃基团引

收稿日期: 2017-07-17; 修改日期: 2017-12-18

基金项目: 引进国际先进林业科学技术计划 (“948” 计划) 项目 “阻燃发泡水泥纤维材料制造关键技术引进” (2016-4-08)。

作者简介: 姜鹏 (1989—), 男, 中国林科院木材工业研究所助理研究员。

入到 UF 预聚体中,对胶黏剂性能影响较小,但成本较高。含磷阻燃剂因高效、环保等特点,一直是阻燃技术研究的热点^[7]。有研究显示,合成一种高效含磷的阻燃剂中间体,将其引入 UF 树脂合成过程中,可在提高阻燃性能的同时,降低甲醛释放量^[8-12]。

本研究旨在通过设计酰胺类大分子结构,使其具有树脂结构优化调控和甲醛捕捉的功能,同时引入磷、氮、硫等元素,使其兼具阻燃性能,设计合成了接枝共聚物聚四羟甲基-2-甲基-1-丙磺酸磷基酰胺乙烯 (tetrakis hydroxymethyl-2-methyl-1-propyl sulfonate and phosphorylamide ethylene, HPSA),在分析 HPSA 改性脲醛树脂的固化性能的基础上,将其应用于压制刨花板,初步探索试板甲醛释放量和阻燃性能的变化规律,为反应型阻燃低醛胶黏剂的研究,提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 试验材料

改性剂合成原料:2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, AMPS)和四羟甲基氯化磷(tetramethylolpropane chloride, THPC),分析纯;过氧化二苯甲酰(BPO)引发剂,AR 级别。均外购。

UF 胶制备原料:甲醛、尿素,AR 级别,外购。

固化剂:氯化铵(NH₄Cl),分析纯,外购。

刨花(杨木,果杂木),含水率 9%~11%,棒状,长度 5~10 mm,由某木业企业提供。

1.2 主要试验设备

鼓风干燥箱、拌胶机、热压机;Thermo Nicolet 670 红外测试仪、Waters-150 C 型分析仪、TA Q 5000 热重分析仪、氧指数测定仪、万能力学试验机等。

1.3 试验方法

1.3.1 HPSA 改性 UF 树脂的制备

1) 改性剂 HPSA 的合成:采用 AMPS 和 THPC 为前期聚合单体,以 BPO 为引发剂,采用相同量比自由基聚合得到共聚物。具体方法为:

将 20.72 g AMPS 溶于 300 mL 乙醇中,滴加到含有 0.2 g BPO 的 19.05 mL THPC 水溶液中;滴完后在 N₂ 氛围下,于 60 °C 反应 30 min,然后升温至 75 °C 反应 7 h。将产物用石油醚沉析,用丙酮洗涤数次,

放入真空烘箱中,80 °C 下干燥 48 h,得到淡黄色聚合物 HPSA^[13]。合成路线见图 1。

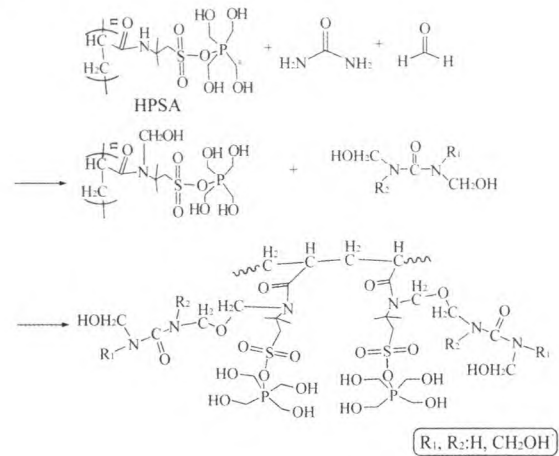


图 1 HPSA 改性脲醛树脂的合成路线

Fig.1 Synthesis of HPSA modified UF resin

2) HPSA 改性 UF 树脂的合成:加入质量分数为 37%的甲醛水溶液,调 pH 值至 4.4~5.1,在弱酸性条件下加入 HPSA,反应 10 min,再升温至 90 °C 反应 20 min,部分提纯得到中间产物 H₂COH-HPSA;

调节体系 pH 值至 8.7~9.5,10 min 后加入第一批尿素,升温至 95 °C 羟甲基化,保温约 20 min;再调体系 pH 值至 4.4~5.1,在弱酸条件下进行缩合反应 15 min,加入第二批尿素和 HPSA,保温反应 30 min。测定体系黏度约 0.3 Pa·s 时终止反应,调节体系 pH 值至 8.0,补加第三批尿素,利用余温反应 20 min,冷却至室温,得到 HPSA 改性 UF 树脂(HPSA-UF)^[14]。

HPSA-UF 树脂的技术指标:乳白色液体,固体含量 55.60%~56.50%,黏度 0.27 Pa·s。

1.3.2 阻燃刨花板制备

制备流程同常规刨花板。刨花干燥温度 103 °C,施胶前含水率 4%~5%。设计试板密度为 0.75 g/cm³,幅面 360 mm×340 mm,厚度 9 mm。

依据实际生产工艺,设定制板工艺参数:施胶量 12%,热压温度 165 °C,热压压力 3 MPa,热压时间 7 min。压制试板两块。

1.4 性能评价

1) HPSA 及 HPSA-UF 树脂的结构表征 采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和热重分析 (TGA) 进行。

2) 改性胶的固化性能 通过差示扫描量热法 (DSC) 测试。

3) 刨花板性能 按照 GB/T 17657-2013《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》，检测试板的 MOR 和 IB 等力学性能指标，以及甲醛释放量。

按照 GB/T 2406-1993《塑料燃烧性能试验方法氧指数法》，测试极限氧指数。样品尺寸为 125 mm×6.5 mm×9 mm，数量为 10，结果取平均值。

2 结果与分析

2.1 HPSA 共聚物及 HPSA-UF 树脂的结构表征

2.1.1 HPSA 共聚物

图2为HPSA及其前期聚合单体AMPS和THPC的FTIR谱图。

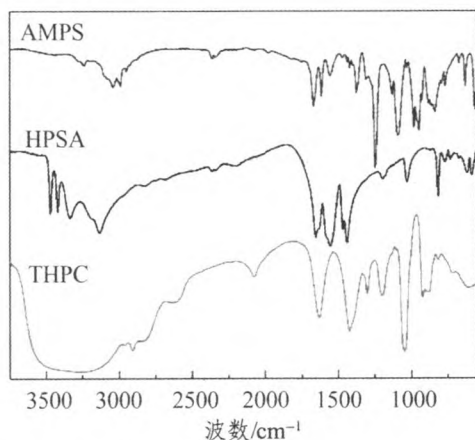


图2 HPSA及其聚合单体AMPS和THPC的FTIR谱图

Fig.2 FTIR spectra of HPSA, AMPS, and THPC

图2中3 400和1 150 cm⁻¹位置处，分别为HPSA中-NH的伸缩和弯曲振动峰，1 420 cm⁻¹为CH₂-O-SO₂的振动峰，1 050 cm⁻¹为S=O的振动峰，3 300~3 400 cm⁻¹左右为羟甲基的特征峰；522 cm⁻¹处的P-Cl键特征峰消失，取而代之的是1190 cm⁻¹ P-O的振动峰，说明HPSA成功合成。

图3为HPSA共聚物的GPC表征谱图。

HPSA聚合物呈单个窄峰分布，数均分子量M_n为10 800，多分散系数PDI为2.10，表明HPSA是高分子量物质，前期两种单体AMPS和THPC，通过自由基聚合法，成功转换为HPSA共聚物。试验中采用的滴加单体和添加正十二烷基硫醇调节HPSA的分子量大小和分子量分布，使其分子量呈现窄分布状态。在UF树脂改性反应后期，通过控制HPSA的分子量和用量，可得到不同分子量的改性UF树脂。

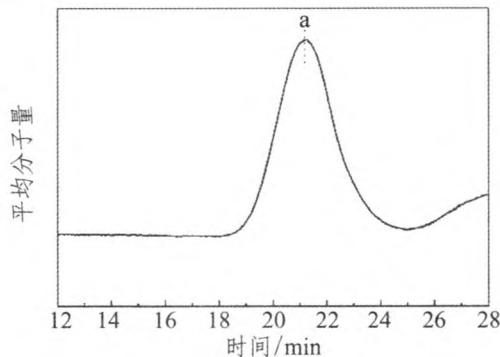
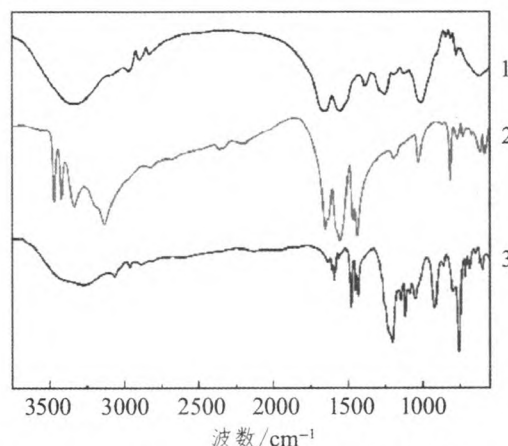


图3 HPSA共聚物的GPC谱图

Fig.3 GPC spectra of copolymer HPSA

2.1.2 HPSA-UF 树脂

图4为未改性对照UF、中间体HCOH-HPSA和HPSA改性UF(HPSA-UF)树脂的FTIR谱图。



1—对照UF；2—中间体HCOH-HPSA；3—HPSA-UF。

图4 对照UF树脂、HPSA和HPSA-UF树脂的FTIR谱图

Fig.4 FTIR spectra of control UF, HPSA and HPSA modified UF

未改性UF树脂结构的特征峰均出现在HPSA-UF的谱图上，由于改性剂的接枝，结构发生变化，导致UF特征吸收峰的强度和位置有差别。从图1可知，HPSA结构中的酰胺基团与树脂中N-羟甲基脲发生反应，使得-NH键在3 400和1 150 cm⁻¹处的强特征峰消失，而在1 240 cm⁻¹处出现了较强的C-N弯曲振动峰。

另外，P-CH₂OH的引入，使得在3 400 cm⁻¹处的羟基峰较对照UF的-OH峰发生了变化。HPSA和UF中的羟甲基脲发生反应，降低了树脂化学结构中亚甲基醚键和二羟甲基脲等弱键的含量，从而提高了树脂的稳定性和胶合强度，也一定程度上降低了胶中游离甲醛的释放量。

图 5 为 HPSA、对照 UF 及 HPSA-UF 树脂固化后的 TGA 曲线。

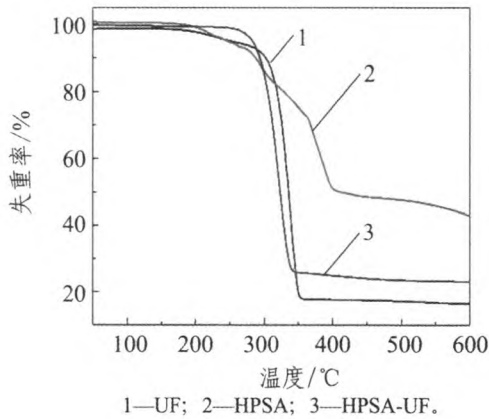


图 5 HPSA 和对照 UF、HPSA-UF 固化后的 TGA 曲线
Fig. 5 TGA curves of HPSA, cured control UF and HPSA modified UF

由 HPSA 的曲线可知：不稳定的羟甲基结构在约 230 °C 开始热降解，表现为断键和脱水交联；320~420 °C 区域分为两个明显的降解阶段，主要为 CH₂-O-SO₂-和酰胺键的断裂和降解，产生 SO₂ 和 NH₃ 释放。HPSA 在 600 °C 残炭量约 43.1%，残炭量较高，原因是 500 °C 后残留的-NH 在羟甲基脱水催化下，与 P-O 键发生化学反应，促进了 P-N 或 P-O-N 交联网状结构的生成。

对照 UF 树脂固化后的曲线显示：在 50~200 °C 范围内，8%左右的失重主要来自于树脂固化后体系中残留水分、游离甲醛和树脂中不稳定结构断裂的甲醛二次释放；而在 250~350 °C 区间，12%失重主要来自于树脂中小分子链产物的断裂降解过程；在 350~600 °C 区间的 80%失重，主要来自固化后 UF 树脂结构中主体大分子链的断裂降解。

而改性后的 UF 树脂，因为化学接枝作用，不仅提高了 HPSA 的起始热降解温度，同时，由于 N-羟甲基脒和游离甲醛等结构中弱碱的减少，使更多的 HPSA 大分子链连接到 UF 树脂主体结构上，树脂的热稳定性提高，成炭量也由对照 UF 树脂的 15%，提高至 23%。

根据残炭量，可估算出 HPSA 在 UF 树脂的接枝率约为 18.56%。根据接枝率，以相近比例设计 HPSA 与 UF 简单共混配方(HPSA/UF=1/5.4)，对比接枝反应和简单共混两种方法制备 UF 树脂的性能差异。

2.2 HPSA-UF 树脂的固化反应

图 6 为相同固化剂添加量的条件下，对照 UF、HPSA 改性 UF 树脂 (HPSA-UF)，以及 HPSA 与 UF 物理共混 (HPSA/UF) 等 3 种树脂的 DSC 谱图。

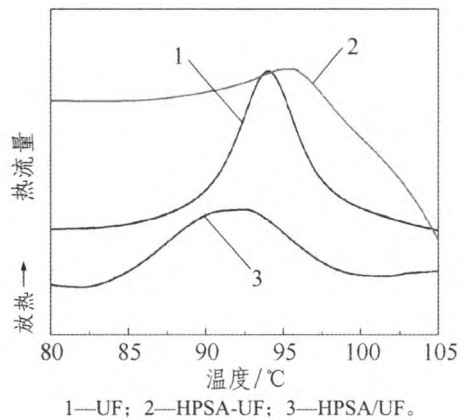


图 6 对照 UF、HPSA-UF 及 HPSA/UF 共混物的 DSC 谱图
Fig. 6 DSC curves of control UF, HPSA modified UF as well as mixture of HPSA and UF

图 6 表明，3 种 UF 树脂固化曲线中的峰值温度变化不大，其中 HPSA/UF 的固化峰值温度略低，可能是由于体系内游离 HPSA 自身交联所致，在 HPSA (图 2) 和 HPSA-UF (图 4) 的红外谱图中，2 300~2 350 cm⁻¹ 处 P-O-P 键特征峰的出现也证实了此点。

表 1 结果表明，改性和物理共混 UF 树脂固化时，单位质量的放热量均高于对照 UF 树脂，说明在相同固化剂添加量下，UF-HPSA 更容易固化，实际生产应用时，可以适当减少固化剂用量，且以较短的固化时间，达到相同的固化效果。

表 1 固化 UF、HPSA-UF 和 HPSA/UF 的峰值温度和放热量
Tab.1 Peak temperature (*T_p*) and energy (*E*) of cured control UF resin, HPSA modified UF and HPSA/UF resin

树脂类型	<i>T_p</i> / °C	<i>E</i> / (J · g ⁻¹)
对照 UF	94.05	41.82
HPSA-UF	96.10	52.31
HPSA/UF(1 : 5.4)	91.69	47.23

2.3 HPSA-UF 树脂的应用性能

2.3.1 甲醛释放量

三种 UF 树脂压制刨花板的甲醛释放量测试结果，如图 7 所示。

在测试起始 24 h 内，对照 UF 试板的甲醛释放量为 2.1 mg/L，同比例共混 HPSA/UF 的甲醛释放量

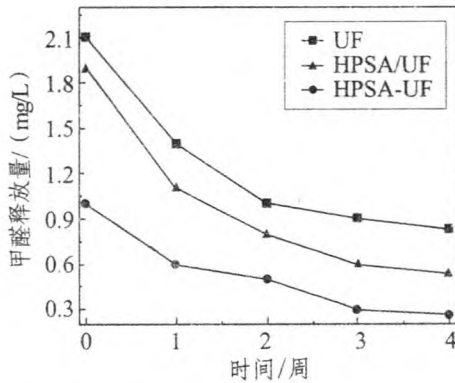


图 7 对照 UF、HPSA-UF 及 HPSA/UF 试板的甲醛释放量
Fig.7 Formaldehyde emissions of particleboard made by control UF, HPSA modified UF and mixture of HPSA and UF resins

为 1.9 mg/L, 而 HPSA-UF 的甲醛释放量仅 1.0 mg/L。说明接枝反应对降低 UF 甲醛释放量效果显著。原因是改性树脂结构引入的 HPSA, 消耗了树脂自身结构中多余的羟甲基, 减小了羟甲基之间脱水反应生成醚键的概率, 同时 HPSA 分子链连接到 UF 树脂主体结构上, 也减少了因弱键降解而释放甲醛的几率。

2.3.2 阻燃性能及力学性能

表 2 列出 3 种树脂压制刨花板试板的氧指数和力学性能测试结果。

表 2 三种 UF 树脂胶压制刨花板的 LOI、MOR 和 IB
Tab.2 LOI, MOR and IB values of particleboard bonded by control UF, HPSA/UF and UF-HPSA adhesives

树脂胶类	LOI/%		MOR/MPa		IB/MPa	
	检测值	变化率	检测值	变化率	检测值	变化率
对照UF	24.4	-	16.71	-	2.1	-
HPSA-UF	32.1	↑31.6%	18.12	↑8.4%	2.3	↑0.34%
HPSA/UF	27.6	↑13.1%	15.23	↓5.23	1.5	↓0.52%

由表 2 可知, HPSA-UF 试板的 LOI 值相对于对照试板提高了 31.6%; 共混 HPSA/UF 板材的 LOI 值也有小幅提高。这可能是因为 HPSA 通过化学接枝手段与胶黏剂结合, 增强了 HPSA 的热稳定性, 提高了阻燃效率。另外, 在降解过程中生成的 P-O-N 交联网状结构促进了成炭, 同时惰性不燃气体 SO₂ 的生成, 稀释了可燃气体组分含量, 因而进一步提高了阻燃效率。

力学性能呈现出相似的结果, 采用 HPSA-UF 压制的刨花板, 其 MOR 和 IB 值相比于对照试板分别

提高了 8.4% 和 9.5%。这是因为 HPSA 与 UF 反应, 降低了树脂中亚甲基醚键和二羟甲基脲等小分子弱碱的含量, 提高了树脂的胶合能力; 而 HPSA 与 UF 物理共混, 因相容性不佳, 导致胶合强度下降。

3 结论

1) 以 AMPS 和 THPC 反应制得阻燃改性剂 HPSA, 将其引入 UF 树脂的合成反应中, 可成功接枝到 UF 树脂结构中, 并改善了 HPSA 的热稳定性。

2) 3 种 UF 树脂对比, HPSA-UF 改性树脂比对照 UF 树脂、共混 HPSA/UF 树脂更易固化。由改性 HPSA-UF 树脂压制试板的甲醛释放量最低, LOI 和 MOR 值比对照试板分别提高了 31.6% 和 8.4%, 力学性能达到 GB/T 4897-2015 《刨花板》P1 型产品的要求 (MOR ≥ 10.5 MPa, IB ≥ 0.28 MPa)。

3) HPSA 改性脲醛树脂试制板材中的阻燃机理, 及 HPSA 作为一种反应型阻燃剂, 在其他类型胶黏剂中的合成应用, 有待后续深入研究。

参考文献:

- [1] Deng S, Du G, Li X, et al. Performance and reaction mechanism of zero formaldehyde-emission urea-glyoxal (UG) resin [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45 (4): 2029-2038.
- [2] 俞丽珍, 孙才, 周健, 等. 脲醛树脂木材胶黏剂的改性研究[J]. 新型建筑材料, 2013 (1): 30-33.
- [3] Singh A P, Causin V, Nuryawan A, et al. Morphological, chemical and crystalline features of urea-formaldehyde resin cured in contact with wood [J]. European Polymer Journal, 2014, 56 (1): 185-193.
- [4] Hashim R, Sulaiman O, Kumar P. N, et al. Physical and mechanical properties of flame retardant urea formaldehyde medium density fiberboard [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209 (2): 635-640.
- [5] 牛二彦, 张丽芳, 张龙飞, 等. 无机阻燃剂对脲醛树脂固化反应的影响[J]. 木材工业, 2015, 29(5): 5-9.
- [6] Borall S, Usta M. Decreasing formaldehyde emission from medium density fiberboard panels produced by adding different amine compounds to urea formaldehyde resin[J]. Inter. J. Adhes & Adhe., 2011, 31 (7): 674-678.
- [7] Ike V D V, Jacob D B. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis [J]. Chemosphere, 2012, 88 (10): 1119-1153.
- [8] 罗晔, 祝鹏飞, 郭嘉. 低游离甲醛含量脲醛树脂胶黏剂的研究[J]. 中国胶粘剂, 2006, 15(7): 8-12.
- [9] Park B D, Causin V. Crystallinity and domain size of cured urea-formaldehyde resin adhesives; with different formaldehyde/urea mole ratios [J]. European Polymer Journal, 2013, 49 (2): 532-537.

(下转第 9 页)

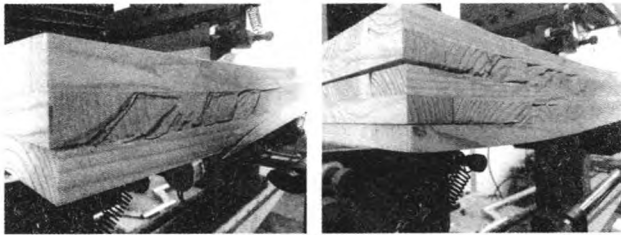


图 1 CLT 层间剪切强度的破坏模式

Fig.1 Failure modes of CLT specimens in interlamination shear test

图 1 所示的破坏形式,表明采用国产日本落叶松 CLT 的破坏形式为层间剪切破坏。当 CLT 用作短梁、集中荷载的楼板时,设计过程中应考虑 CLT 的层间剪切破坏,需要提高横向层锯材的性能。

2.3 理论计算

根据剪力类比法计算 CLT 等效剪切刚度,结果列于表 5。

表 5 CLT 等效剪切刚度
Tab.5 Effective shear stiffness of CLT

编号	等效剪切刚度/(10 ⁶ N·m ⁻¹)		误差/%
	理论值	测试值	
L-CLT	5.87	5.79	+1.38
M-CLT	6.01	6.10	-1.48
H-CLT	6.08	6.36	-4.40
B-CLT	3.80	3.61	+5.26
Z-CLT	7.21	6.78	+6.34

由表 5 可知,理论计算 CLT 的等效剪切刚度值和测试值之间的相对误差在 7%以内,说明理论计算值能较好的预测 CLT 的等效剪切刚度,可以采用层板剪切性能推算 CLT 整板的剪切性能。

3 结论

1) 在本试验范围内,层板模量增加、层数减少、

层板厚度减少,对 CLT 的层间剪切弹性模量无显著影响,但对层间剪切强度影响显著;改变组坯纹理方向,能够显著提高 CLT 的层间剪切性能。

2) 层间剪切的破坏模式主要为中横向层剪切破坏、底层锯材的拉伸断裂以及表层和横向层的胶层破坏。采用剪力类比法预测 CLT 等效剪切刚度,预测值和实测值相对误差在 7%以内,可用于预测 CLT 的剪切性能。

3) 提高横向层锯材的强度等级、改变横向层的组坯方向,均可提高 CLT 的层间剪切性能,为后续 CLT 产品标准和测试标准的制定,提供了基础数据。

参考文献:

[1] 龚迎春,任海青. 正交胶合木的特性及发展前景[J]. 世界林业研究, 2016, 29(3): 71-74.

[2] 王志强,罗冬,郑维,等. 混合结构对正交胶合木剪力墙抗侧性能的影响[J]. 林业工程学报, 2017, 2(2): 145-151.

[3] Minpark H, Masami F, Sato K, et al. Static bending strength performances of cross laminated woods made with five species[J]. Journal of Wood Science, 2003, 49(5): 411-417.

[4] Zhou Q, Gong M, Ying HC, et al. Measurement of rolling shear modulus and strength of cross laminated timber fabricated with black spruce[J]. Construction and Building Materials, 2014, 64(30): 379-386.

[5] Gong Y C, Wu G F, Ren H Q. Block shear strength and delamination of cross-laminated timber fabricated with Japanese larch[J]. Bioresources, 2016, 11(4): 10240-10250.

[6] Gong M, Tu D Y, Li L, et al. Planar shear properties of hardwood cross layer in hybrid cross laminated timber[C]. 5th International Scientific Conference on Hardwood processing, 2015: 85-90.

[7] Karacabeyli E, Douglas B. CLT handbook: cross-laminated timber[M]. FPInnovations and American Wood Council, USA Edition, 2013.

[8] Simon A, Zachary C, Maren H. Rolling shear modulus and strength of beech wood laminations[J]. Holzforchung, 2016(70): 1-9.

[9] Gu M Z, Pang W C. Rolling shear strengths of Southern Pine cross laminated timber[J]. Wood Design Focus, 2014(26): 25-33.

[10] 熊海贝,欧阳禄,吴颖. 国外高层木结构研究综述[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2016, 44(9): 1297-1305.

(责任编辑 孟凡丹、向琴)

(上接第 5 页)

[10] Que Z, Furuno T. Effects of urea: formaldehyde resin mole ratio oil the properties of particleboard [J]. Building and Environment, 2007, 42 (3): 1257-1263.

[11] 史福宝,孙成忠. E₀级刨花板甲醛捕捉剂的研制与应用[J]. 中国人造板, 2010 (6): 18-21.

[12] 张换换,刘浪浪,刘军海. 甲醛捕捉剂的研究热点和发展方向[J]. 中国环保产业, 2010 (1): 51-54.

[13] Abdullah Z A, Park B. Influence of acrylamide copolymerization of

urea-formaldehyde resin adhesives to their chemical structure and performance [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(6): 3181-3186.

[14] Abdullah Z A, Park B D. Hydrolytic stability of cured urea-formaldehyde resins modified by additives [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 114(2): 1011-1017.

(责任编辑 向琴、劳万里)