

三聚氰胺甲醛浸渍树脂的改性研究

韩书广, 黄润州, 吴羽飞, 张 洋

(南京林业大学木材工业学院, 江苏南京 210037)

摘要: 为提高三聚氰胺甲醛(MF)浸渍树脂的储存稳定性和柔韧性,联合二甘醇和己内酰胺,对 MF 树脂进行改性。分析甲醛与三聚氰胺的量比,水、二甘醇和己内酰胺的加量等因素,对改性树脂性能的影响。结果表明,二甘醇和己内酰胺联合改性的方法,可同时提高 MF 树脂的储存稳定性和柔韧性;并提出最优化工艺参数。

关键词: 三聚氰胺甲醛树脂(MF); 浸渍; 饰面刨花板; 储存稳定性; 柔韧性

中图分类号: TQ323.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2009)04-0012-04

Modification of Melamine Formaldehyde Resin for Paper Impregnation

HAN Shu-guang, HUANG Run-zhou, WU Yu-fei, ZHANG Yang

(College of Wood Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: Melamine formaldehyde (MF) resin is a commonly-used resin to impregnate decorative paper which is laminated to the surfaces of wood-based panels. To improve the stability, shelf life, and flexibility of melamine formaldehyde (MF) resin, the authors selected diglycol and caprolactam to modify common melamine formaldehyde resin. The effect of four selected resin formula parameters (molar ratio of formaldehyde to melamine, water content, diglycol, and caprolactam content) on the properties of the modified MF resin was investigated. Properties including ambient and low temperature shelf lives, burst strength, surface bond strength and abrasion resistance were evaluated. The results showed that the modification with diglycol and caprolactam is an effective way to improve stability and flexibility of MF resin. Optimal ranges of parameters were also presented in this paper.

Key words: melamine formaldehyde resin; impregnation; surface decorated particleboard; storage stability; flexibility

三聚氰胺甲醛(MF)树脂常作为人造板表面装饰纸的浸渍树脂,应用中存在两个主要问题:储存期短,尤其是低温储存期短,季节适应性差;柔韧性差,导致浸渍纸干燥后较脆,不利于搬运和包装,储存过程中容易吸湿发黏,树脂固化后表面易龟裂。

有研究表明,为延长 MF 树脂的储存期,可降低甲醛与三聚氰胺的量比,使用乙醇、二乙二醇、三元醇、烷氧基低级醇、氨基葡萄糖等含有羟基的醇类进

行改性,但改性后 MF 树脂的储存期一般仍低于 20 天^[1-3]。而改善 MF 树脂的柔韧性,常用的改性剂是聚乙烯醇,但其加入会显著影响树脂的黏度,进而影响到树脂的渗透性^[4-5]。

为提高浸渍用 MF 树脂的储存稳定性和柔韧性,笔者选择了二甘醇和己内酰胺联合改性的方法。二甘醇的分子结构同时含有羟基和醚键,羟基可以使树脂的羟甲基醚化,阻碍树脂储存过程中进一步缩聚;醚键又可使树脂保持很好的水溶性,同时赋予树脂低温抗冻性能。己内酰胺则可以通过扩链作用,增加三嗪环间的距离,不易改变树脂的黏度及渗透性,树脂完全固化后表面不龟裂,不会从固化树脂中析出。

收稿日期: 2008-10-08; 修改日期: 2009-06-03

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划“农林剩余物制造绿色建材新产品开发”(2006BAD07A07-04)。

作者简介: 韩书广(1971—),男,南京林业大学木材工业学院讲师。

1 试验材料与方法

1.1 材料

1) 改性树脂合成原料 甲醛(F)、三聚氰胺(M)、二甘醇、己内酰胺、氢氧化钠,均为分析纯,外购。

2) 饰面基材 渐变结构刨花板,规格:400 mm×400 mm×16 mm;密度:0.60~0.65 g/cm³;含水率:6.5%;静曲强度:16 MPa;内结合强度:0.4 MPa;表层密度:0.85~0.90 g/cm³。江苏武进刨花板厂提供。

3) 装饰纸 定量:120 g/m²;厚度:(0.113±0.008) mm;抗拉强度:3.8 N/15 mm(纵向);吸水性:(45±5)mm/10 min(纵向);含水率:6%。浙江临安玲珑纸厂提供。

1.2 方法

1.2.1 改性 MF 浸渍树脂合成和应用

1) 树脂合成:甲醛一次性投入,用氢氧化钠水溶液($w=30\%$)调 pH 值至 9~9.5;升温到 50 ℃,加入三聚氰胺、二甘醇和水;继续升温至三聚氰胺完全溶解,加入己内酰胺;至 90 ℃保温,至反应终点降温出料。

2) 树脂应用:改性 MF 树脂用于浸渍装饰纸。浸渍工艺参数为:浸纸速度 45 m/min,干燥温度 120 ℃,干燥时间 2 min。

将浸渍 MF 树脂后的装饰纸,用热压法贴覆于刨花板表面。热压贴面工艺参数为:温度 185 ℃,时间 1 min,压力 3.0 MPa。

1.2.2 试验设计与数据处理

应用 Design-Expert7.1 软件,进行试验设计和数据处理。采用二次正交旋转组合设计(亦称四因素中心组合设计 Central Composite Design, CCD),4 个变量为:甲醛与三聚氰胺的量比,水、二甘醇和己内酰胺的加量(见表 1)。其中水的添加量按胶黏剂的理论固体含量计算,均根据试验设计原则予以取整并等差处理。根据二次正交旋转组合设计的结构矩阵,确定于中心点重复 12 次试验,共计 36 次试验。所有试验均重复一遍,结果取平均值。

表 1 因子与水平

Tab. 1 Experimental factors and their levels

因子(编码)	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
	n(F):n(M)	水/g	二甘醇/g	己内酰胺/g
变化间距	0.4:1	30	12	4
上星号臂(+2)	3.0:1	340	122	70
上水平(+1)	2.6:1	310	110	66
零水平(0)	2.2:1	280	98	62
下水平(-1)	1.8:1	250	86	58
下星号臂(-2)	1.4:1	220	74	54

1.2.3 性能检测

为考察 4 个因子变量的影响,对改性 MF 树脂及其浸渍胶膜纸和饰面刨花板的性能进行检测,并重点考察了实际生产中较为关注的指标,包括:改性 MF 浸渍树脂的储存期(常温和低温 2 种环境)、浸渍胶膜纸的柔韧性、浸渍胶膜纸饰面刨花板的表面结合强度和磨耗值。

1) 依据 GB/T 14074-2006《木材胶粘剂及其树脂检验方法》,测定改性 MF 树脂的外观、pH 值、固体含量等指标。

由于 GB/T 14074-2006 未涉及树脂的储存期,因此自定义测定方法:将同一胶样各取 200 mL,分别置于 25 ℃(常温储存)和 5 ℃(低温储存)的恒温环境中,以胶样不分层,不浑浊,溶水倍数 2 倍以上为标准,测定树脂的储存时间。每 10 d 观察一次。

2) 依据 LY/T 1143-2006《饰面用浸渍胶膜纸》,测定浸渍胶膜纸的浸胶量等指标。对浸渍胶膜纸干燥后的柔韧性,借鉴纸张韧性的测量方法,参照 GB/T 454-2002《纸耐破度的测定》,通过测定浸渍胶膜纸的耐破度,定量分析浸渍胶膜纸的柔韧性。

3) 依据 GB/T 15102-2006《浸渍胶膜纸饰面人造板》,测试饰面板的表面胶合强度和磨耗值。

2 试验结果与分析

改性 MF 树脂的外观呈无色均匀液体,其性能参数为: pH 值 8.5~9.0,固体含量 41%~49%,黏度 17~19 mPa·s,游离甲醛含量 0.1%~0.2%。

浸渍胶膜纸的质量指标为:浸胶量 140%~150%,挥发物含量 7%~7.5%,预固化度 50%。

其他试验结果如表 2 所示。

将试验结果输入 Design-Expert7.1 软件,可获得合适的回归方程。回归方程的检验表明,二次多项式模型可用于描述 4 个因子变量对指标项的影响,且回归方程呈显著拟合^[7]。

2.1 优化条件的建立

通过回归系数的检验,分析 4 个变量及变量间交互作用对指标项的影响,结果列于表 3。表中 F_x 为回归系数,反映各自变量的影响程度。当 $F_x > F_0$ 时,说明该因子对试验结果的影响显著,且其值越大,影响越显著。

由表 3 结果可知,交互作用项对各指标项的影响均不显著,因此,可以忽略交互作用的影响。如分析甲醛与三聚氰胺的量比的影响时,可取其他因素(水、

表 2 试验设计及结果
Tab. 2 Design and results of the experiment

试验号	因子水平				检测指标				
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	常温储存期/d	低温储存期/d	耐破度/kPa	表面结合强度/MPa	磨耗值/(mg·100r ⁻¹)
1	-1	-1	-1	-1	160	20	144.7	1.55	25
2	-1	-1	-1	1	140	70	148.9	0.80	45
3	-1	-1	1	-1	150	70	153.6	0.97	45
4	-1	-1	1	1	150	70	161.7	0.69	50
5	-1	1	-1	-1	80	70	121.7	0.70	45
6	-1	1	-1	1	120	60	130.3	0.41	55
7	-1	1	1	-1	120	50	130.1	0.50	60
8	-1	1	1	1	150	40	134.2	0.53	80
9	1	-1	-1	-1	80	20	149.3	0.11	55
10	1	-1	-1	1	120	40	157.7	0.13	45
11	1	-1	1	-1	100	40	161.9	0.11	70
12	1	-1	1	1	110	20	165.7	0.09	45
13	1	1	-1	-1	80	20	130.5	0.10	50
14	1	1	-1	1	70	10	134.7	0.15	75
15	1	1	1	-1	110	10	134.4	0.10	45
16	1	1	1	1	100	10	138.7	0.61	50
17	-2	0	0	0	140	60	136.3	0.84	70
18	2	0	0	0	70	10	145.1	0.13	65
19	0	-2	0	0	170	50	174.5	0.84	80
20	0	2	0	0	100	10	128.4	0.76	105
21	0	0	-2	0	90	10	132.4	0.84	55
22	0	0	2	0	130	20	149.2	0.69	45
23	0	0	0	-2	100	20	142.9	0.79	60
24	0	0	0	2	110	40	142.5	0.98	35
25	0	0	0	0	120	40	151.1	1.12	65
26	0	0	0	0	140	50	148.6	0.78	55
27	0	0	0	0	130	30	148.9	1.44	70
28	0	0	0	0	110	40	151.6	1.03	60
29	0	0	0	0	120	50	150.7	1.05	55
30	0	0	0	0	130	60	152.4	1.07	50
31	0	0	0	0	100	30	151.9	1.10	60
32	0	0	0	0	140	30	150.4	1.13	40
33	0	0	0	0	150	50	150.1	1.15	55
34	0	0	0	0	110	40	148.5	1.18	65
35	0	0	0	0	130	50	149.3	1.20	65
36	0	0	0	0	120	40	148.7	1.00	45

表 3 回归系数检验
Tab. 3 Regression coefficients

Y ₁		Y ₂		Y ₃		Y ₄		Y ₅	
系数	F _X	系数	F _X	系数	F _X	系数	F _X	系数	F _X
b ₁	38.58	b ₁	64.57	b ₄	58.78	b ₁	92.27	b ₂₂	19.06
b ₂	20.40	b ₂	11.45	b ₃	7.93	b ₁₁	66.40	b ₂	8.87
b ₃	9.64	b ₃₃	8.59	b ₁₁	4.08	b ₃₃	24.33	b ₄₄	7.74
b ₂₃	4.30	b ₂₃	6.71	b ₃₃	4.08	b ₂₂	21.30	b ₃₃	5.67
b ₁₁	3.51	b ₂₄	4.29	b ₄₄	2.67	b ₁₂	16.14	b ₁₃	5.04
b ₄₄	3.51	b ₃₄	4.29	b ₂	2.02	b ₄₄	15.01	b ₁₂	3.86

注 1: Y₁、Y₂、Y₃、Y₄、Y₅ 分别代表常温储存期、低温储存期、平均耐破度、表面结合强度和磨耗值方程;
注 2: b 为变量系数,其下标 1、2、3 和 4 分别代表甲醛与三聚氰胺的量比、水、二甘醇和己内酰胺加量;
注 3: F_α=8.02(α=0.01)。

二甘醇和己内酰胺加量)为零水平,从而简化回归方程。各简化的回归方程见图 1。

回归系数的检验表明:1) 甲醛与三聚氰胺的量比,对 MF 树脂的常温储存期、低温储存期和饰面板的表面结合强度的影响最显著。随着量比的增大,树脂的储存期缩短,浸渍纸的平均耐破度略有提高,饰面板的表面结合强度在高量比条件下接近于零。

2) 水是影响 MF 树脂常温 and 低温储存期、饰面板磨耗值的第二显著因素。随着水量的增加,MF 树脂的常温 and 低温储存期,以及浸渍纸的平均耐破度均呈下降趋势;饰面板的表面结合强度和磨耗值呈抛物线变化,在加量范围内分别出现最大值和最小值。

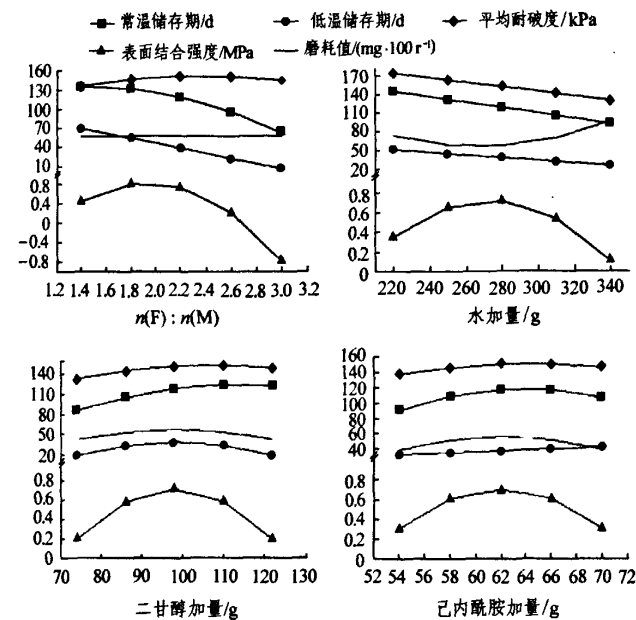


图 1 试验因子对改性树脂性能指标的影响
Fig.1 The effects of the resin formula parameters on the performance indexes

3) 二甘醇对 MF 树脂的常温储存期有显著影响。其用量增大,树脂的常温储存期延长,浸渍纸的平均耐破度提高;树脂的低温储存期,饰面板的表面结合强度和磨耗值,均呈先升后降的趋势。

4) 己内酰胺对浸渍纸平均耐破度的影响最显著。随着己内酰胺加量的增大,MF 树脂的常温和低温储存期延长,浸渍纸的平均耐破度提高;饰面板的磨耗值、表面胶合强度均先增后减趋势。

综合以上分析,确定优化范围为:甲醛与三聚氰胺的量比(1.8:1)~(2.2:1),水加量 220~280 g,二甘醇加量 86~110 g,己内酰胺加量 58~62 g。

2.2 模拟寻优与检验

通过系统爬坡模拟寻优法,得到改性树脂最优配方为:n(F):n(M)=1.8:1,水加量 280 g,二甘醇加量 98 g,己内酰胺 62 g。验证试验结果见表 4。

表 4 验证试验预测值与实测值的比较
Tab.4 Comparison of predicted and actual tested performance of modified MF resin

数值来源	常温储 存期/d	低温储 存期/d	耐破度/ kPa	表面结合 度/MPa	磨耗值/ (mg·100r ⁻¹)
预测值	137	36	148.6	1.37	37
实测值	130	30	141.7	1.29	36
偏差率	5.4%	20%	4.9%	6.2%	2.8%
GB/T 15102-2006			≥0.60		≤80

由表 4 可见,将试验的实测值与方程的预测值进行比较,除改性 MF 树脂的低温储存期以外,其他指标的预测值与实测值的偏差均较小。

对树脂的储存期,实测值是以 10 d 为单位的,而运用方程预测无此限定。衡量标准不一致,故两者之间的偏差较大。

总体来看,利用 Design-Expert7.1 进行数据处理和结果预测是可靠的。采用最优配方合成的改性 MF 树脂,其常温和低温储存期以及柔韧性,能够满足实际生产要求;用改性 MF 树脂浸渍胶膜纸装饰的刨花板,其表面结合强度和磨耗值亦达到 GB/T 15102-2006 标准要求。

3 结论

- 1) 改性 MF 树脂及其浸渍胶膜纸饰面刨花板性能指标的预测值与实测值接近,表明利用 Design-Expert7.1 进行试验设计、数据处理和结果预测,是可行的。
- 2) 回归系数的分析结果表明,降低甲醛与三聚氰胺的量比,并使用二甘醇作为改性剂,可延长 MF 树脂的储存期;添加己内酰胺,可改善 MF 树脂的柔韧性;水通常用于调节树脂的固体含量,对 MF 树脂性能亦有一定的影响。
- 3) 本试验联合二甘醇和己内酰胺对 MF 树脂进行改性,结果达到了预期效果。但由于二甘醇和己内酰胺两种改性剂价格均较高,改性 MF 树脂的成本有所增加。以目前各原料的市场价计,每 t 改性 MF 树脂的成本约为 5 500 元。

参考文献:

[1] 苏行义,翁向丽.低摩尔比三聚氰胺树脂稳定性研究[J]. 建筑人造板,1994,(1):6-8.
[2] 何国辉.低压短周期三聚氰胺树脂的反应工艺[J]. 湖南林业,1994(12):19.
[3] 谢广法,陈治华,王春林,等.浸渍纸用三聚氰胺树脂合成新工艺[J]. 林业科技,2000,25(1):43-44.
[4] 李建章,李孔钦.L-2 改性三聚氰胺甲醛树脂的研制及应用[J]. 林产工业,1994,21(6):26-27.
[5] 叶喜.改性三聚氰胺-甲醛树脂工艺的研究[J]. 西南林学院学报,1997,17(4):43-48.
[6] 韩书广,黄润洲,吴羽飞,等.改性剂对三聚氰胺甲醛浸渍树脂性能的影响[J]. 林业科技开发,2009,23(2):86-90.

(责任编辑 向 琴)