

应用技术

改性三聚氰胺树脂用于实木地板抗菌处理的工艺及性能评价

田野, 张洋, 崔举庆, 贾翀, 周兆兵, 吴羽飞

(南京林业大学木材工业学院, 江苏南京 210037)

摘要: 为使杉木实木地板具有抗菌功能,以三聚氰胺(MF)树脂作为抗菌剂载体,采用真空浸渍工艺处理杉木地板基材,探讨浸渍时间、MF 树脂固体含量和相对真空度对杉木试样增重率的影响,并评价地板基材的抗菌效果。结果表明:随着浸渍时间、树脂固体含量、相对真空度的增加,试样的增重率提高,抗菌性亦随之增强。采用试验得出的较佳工艺处理的杉木地板基材,其抗菌性可达到 LY/T 1926-2010 中规定的 I 级强抗菌级别。

关键词: 杉木; 实木地板; 抗菌性; 浸渍; 真空; 三聚氰胺树脂; 增重率

中图分类号: S782.33; S791.27; TS652 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2013)02-0042-04

Antibacterial Performance of Solid Wood Flooring Treated by Modified Melamine Formaldehyde Resin

TIAN Ye, ZHANG Yang, CUI Ju-qing, JIA Chong, ZHOU Zhao-bing, WU Yu-fei

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

Abstract: In order to prevent bacteria spread on Chinese fir solid wood flooring samples, the authors impregnated the surfaces with melamine formaldehyde (MF) resin mixed with an antibacterial agent and dispersant through a vacuum process. The effects of impregnation time, MF resin solids content and vacuum level on the weight gain of samples were studied. The results showed that samples treated with 50% MF (by weight) solution under -0.095 MPa vacuum pressure for 2 h reached the antibacterial requirements for level 1 of the Chinese Industry Standard LY/T 1926-2010.

Key words: Chinese fir; solid wood flooring; antibacterial property; impregnation; vacuum; melamine formaldehyde resin (MF); weight gain

近年来,随着生活水平的不断提高,人们开始更多地关注健康和安全因素。由于家具、地板等木制品属于生物质材料,易遭受各种菌虫侵袭^[1-3],因此,开发具有广谱抗菌、效力持久、物理力学性能优良的地板产品,是技术进步的必然要求。

目前,日本伦西尔工业公司已发明赋予地板抗菌作用的技术,可防止葡萄状球菌和酵母菌等的繁殖^[4];国内的研究主要集中在通过贴覆具有抗菌效力的表面装饰材料,使人造板具有抗菌性等方面。如利用纳米级 TiO_2 改性薄木,使其对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率,均达到了塑料抗菌标准的要求^[5];在实木复合地板表面贴覆 Al_2O_3 和无机银类纳米级材料的表层纸,可制成抗菌、耐磨的实木复合

收稿日期: 2012-10-15; 修改日期: 2013-02-08

基金项目: 林业公益性行业项目(201004038)。

作者简介: 田野(1987—),男,南京林业大学硕士研究生。

通讯作者: 张洋,男,南京林业大学教授,博士生导师。

地板,其各项物理力学性能均符合标准 GB/T 18103-2000《实木复合地板》的要求^[6]。但是针对实木地板的抗菌处理研究很少。

基于此,笔者通过选择合适的分散剂,使抗菌剂得以均匀分散在三聚氰胺树脂载体中,并采用抽真空浸渍法,对杉木实木地板基材进行抗菌处理,以期提高杉木实木地板的附加值,扩大其应用领域^[7]。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 试材 杉木(*Cunninghamia lanceolata*)实木地板基材,取自浙江富得利木业有限公司。规格(长×宽×厚)500 mm×60 mm×25 mm,含水率10%~12%。

2) 纳米级抗菌剂 依据前期研究结果,选择 HTB-032 型载银磷酸锆为抗菌剂^[8],外购。载银量4.2%,纯度>99%,平均粒径<100 nm。

3) 分散剂 选择聚丙烯酰胺、六偏磷酸钠、羧甲基纤维素钠、十二烷基苯磺酸钠、聚丙烯酸钠等5种,均为化学纯,外购。

4) 抗菌剂载体 三聚氰胺(MF)树脂,常州洛基木业有限公司提供。无色透明,pH 值 9.0±0.3,固体含量 50%,黏度 45 mPa·s(28℃),并自行配制成为 30%、40%两种固体含量的树脂,备用。

5) 菌种 大肠埃希氏菌,亦称大肠杆菌(*Escherichia coli*),ATCC25922 型;金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*),ATCC6538 型,均为外购。

1.2 试验设备

XM-80A 型漩涡混合器;恒温恒湿培养箱;压力蒸汽灭菌器;抽真空装置;S-4800 FESEM 型扫描电镜;耐老化处理设备等。

1.3 试验设计

以 MF 树脂为抗菌剂载体,按固定比例与 MF 树脂均匀混合,在真空条件下浸渍处理试样,以增重率来表征处理试样的抗菌性。

依据前期试验结果,采用单因素试验法,分别探讨各因素对试样增重率的影响。各因素的水平为:

1) 浸渍时间 设置 0.5、1、1.5、2 h 四个水平;MF 树脂固体含量 50%,相对真空度-0.095 MPa。

2) MF 树脂固体含量 设置 30%、40%、50%三

个水平;浸渍 2 h,相对真空度-0.095 MPa。

3) 相对真空度 设置-0.06、-0.08、-0.095 MPa 三个水平;浸渍 1 h,MF 树脂固体含量 50%。

1.4 试验方法

1.4.1 分散剂的选择

按照 200 g MF 树脂、10 g 抗菌剂、0.5 g 分散剂的混和比例,在混有抗菌剂的 MF 树脂中,分别加入 5 种分散剂,机械震荡 5 min 后,倒入试管中至 20 mL,静置 24 h 后,观察沉淀层厚度和溶液状态,以评价各种分散剂的效果。

1.4.2 抽真空浸渍处理工艺

1) 将杉木地板基材锯切成规格(长×宽×厚)50 mm×50 mm×25 mm 试样,烘至绝干后称其初始质量。

2) 将试样浸于配制好的 MF 树脂、抗菌剂和分散剂混合溶液中,然后放入真空处理装置,抽真空约 30 min,达到预定真空度后浸渍一定时间。取出试样烘至绝干,再次称其质量。各条件下处理 6 个试样。

1.5 性能测试

1) 增重率

按照公式(1),计算处理试样的增重率(W)。

$$W(\%) = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100 \quad (1)$$

式中: m_1 —未处理试样质量, g; m_2 —处理试样质量, g。

2) 抗菌性

先对绝干的浸渍处理试样进行老化处理后,再测试其抗菌性,目的是检测其抗菌效果的持久性。

① 老化处理:按照 GB/T 21866-2008《抗菌涂料(漆膜)抗菌性测定法和抗菌效果》的规定,经 1 支 30 W、波长 253.7 nm 的紫外灯,在距离试样 1 m 的位置照射 100 h。

② 按照 LY/T 1926-2010《抗菌木(竹)质地板抗菌检验方法与抗菌效果》,采用贴膜法检测试样的抗菌性。

贴膜法是目前最常用的、可定量描述试样抗菌性的检测方法^[9]。通过将定量的细菌均匀地接种于待测试样表面,经过 24 h 培养后,将样品上的细菌洗下,利用活菌落计数法,检测试样中的活菌数,并按照公式(2)计算其抗菌率(R)。

$$R(\%) = (B - C) / B \times 100 \quad (2)$$

式中: B—空白样品平均回收活菌数, cfu/片; C—抗菌样品平均回收活菌数, cfu/片。

2 结果与分析

2.1 分散剂的分散效果评价

在 MF 树脂中, 5 种分散剂分别对抗菌剂的分散效果, 见表 1。

表 1 不同分散剂的 MF 树脂中抗菌剂分散效果

Tab. 1 Effects of dispersants on antibacterial agent dispersion in MF resin

分散剂类别	分散效果
空白液	混合均匀, 沉淀层厚度 2.2 mm
聚丙烯酰胺	产生絮状沉淀, 且溶液呈灰色
六偏磷酸钠	混合均匀, 沉淀层厚度 1.1 mm
羧甲基纤维素钠	溶液变褐色, 分散剂难溶解
十二烷基苯磺酸钠	震荡时产生气泡, 沉淀物变色
聚丙烯酸钠	溶液产生絮状沉淀, 分散不匀

由表 1 看出, 六偏磷酸钠对抗菌剂的分散效果, 明显优于其他 4 种分散剂。观察发现, 聚丙烯酰胺、十二烷基苯磺酸钠, 分别加入混有抗菌剂的 MF 树脂中时, 均出现了变色, 说明该混合溶液发生了化学反应; 聚丙烯酰胺、聚丙烯酸钠分别加入树脂后, 均产生了絮状沉淀, 说明其分散效果较差; 羧甲基纤维素钠在树脂和抗菌剂的混合溶液中难以溶解。故本研究选择六偏磷酸钠为分散剂。

2.2 各因素对杉木地板基材试样增重率的影响

各因素对杉木地板试样增重率影响的显著性, 如表 2 所示。

表 2 各因素对增重率影响的方差分析结果

Tab. 2 Analysis of variance of factors on weight gain of samples

差异源	自由度	方差	F 值	显著性
浸渍时间	3	1.01 E-01	3.40	—
误差	12	1.19 E-01		
总和	15			
固体含量	2	9.14 E-02	20.83	**
误差	9	1.97 E-02		
总和	11			
相对真空度	2	4.48 E-02	4.36	*
误差	9	4.61 E-02		
总和	11			

注: ** 影响极显著, * 有一定影响。

表 2 显示, 树脂固体含量对试样增重率的影响非常显著, 相对真空度对试样增重率有一定的影响, 浸渍时间对试样增重率的影响不显著。

2.2.1 浸渍时间

延长浸渍处理时间, 对杉木试样增重率的影响, 见图 1。

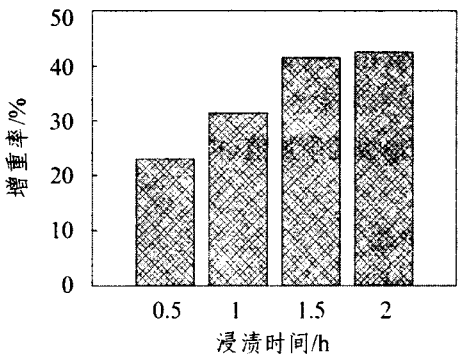


图 1 浸渍时间对试样增重率的影响

Fig. 1 Effect of impregnation time on weight gain of samples

由图 1 可知, 随着浸渍时间的延长, 试样增重率首先明显上升, 随后增幅减小。可能是因为经 1.5 h 的浸渍后, 杉木试样中 MF 树脂基本达到饱和, 继续浸渍, 对试样浸渍量增加无明显影响。考虑到生产成本和效率, 确定较优的浸渍时间为 2 h。

2.2.2 MF 树脂固体含量

树脂固体含量对试样增重率的影响, 如图 2 所示。

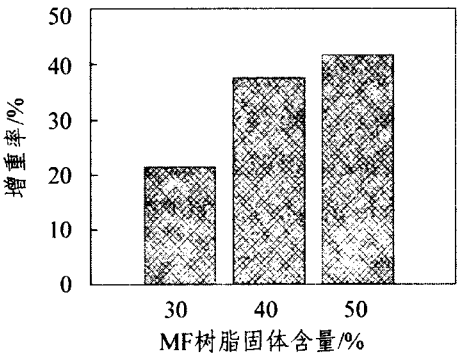


图 2 MF 树脂固体含量对试样增重率的影响

Fig. 2 Effect of solids content of MF resin on weight gain of samples

图 2 显示, 树脂固体含量越高, 试样的增重率越大, 与以往理论上树脂固体含量越低、其分子渗透性越强的结论不一致。其原因可能是因为添加了分散剂, 改变了树脂活性组分的分散状态, 使其表面形成双分子层结构, 外层分散剂极性端与溶液有较强亲和力, 增加了树脂活性组分被溶液润湿的程度。同样的浸渍时间下, 固体含量较低的树脂未能充分浸渍, 影

响了活性组分与杉木之间的作用强度。综合考虑生产效率和处理效果,选择树脂固体含量 50%为较优的工艺参数。

2.2.3 相对真空度

浸渍处理时,相对真空度对试样增重率的影响见图 3。

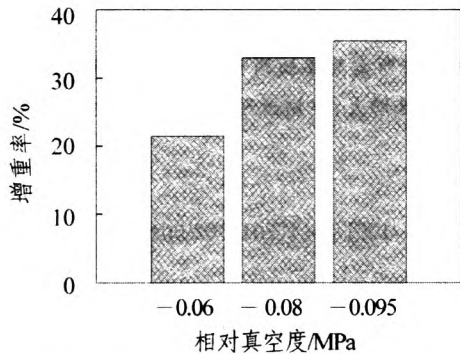


图 3 相对真空度对试样增重率的影响

Fig. 3 Effect of relative vacuum on weight gain of samples

从图 3 看出,随着相对真空度的增加,试样的增重率上升。原因是在真空条件下,真空度增加,杉木内部的空气被抽提出来,使杉木内部孔隙产生负压,导致更多的树脂分子渗透到木材内部。本试验选择 -0.095 MPa 为较优的相对真空度。

2.3 抗菌性

按上述试验确定的较优真空浸渍处理工艺参数(时间 2 h、树脂固体含量 50%、真空度 -0.095 MPa),处理杉木试样,并选择增重率>40%的试样进行抗菌性检测,结果见表 3。

表 3 处理杉木试样的抗菌性
Tab. 3 Antibacterial property of samples

测试菌种	24 h 平均回收菌落数/(cfu/片)		抗菌率/%
	空白对照	抗菌试样	
金黄色葡萄球菌	3.33×10^5	<20	>99.99
大肠杆菌	2.84×10^5	<20	>99.99

根据 LY/T 1926-2010 要求,当试样与菌液接触 24 h 后,抗菌率≥90%时,证明该材料有抗菌作用,为Ⅱ级抗菌;抗菌率达≥99%,为Ⅰ级强抗菌级别。表 3 显示出,真空浸渍抗菌处理的杉木试样,经紫外灯照射 100 h 后,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率均超过了 99%,具有强抗菌效果。

使用扫描电镜,观察在距离处理试样表面深约 1 mm 处的树脂分布情况,如图 4 所示。

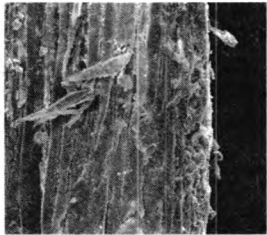


图 4 MF 树脂在处理试样内的分布情况

Fig. 4 Distribution of MF resin in treated samples

图 4 显示,处理试样内表面上有明显的胶状物质,说明树脂渗透性能较好,从而使处理杉木具有较好的抗菌效果。

3 结论

1) 在 MF 树脂中,六偏磷酸钠对 HTB-032 型载银磷酸锆抗菌剂的分散效果较优,与 MF 树脂相容性亦较好,可作为抗菌剂的分散剂使用。

2) 综合考虑试样增重率、时间、原料成本等多重因素,确定较优的杉木抗菌处理工艺:抽真空 0.5 h、浸渍 2 h、MF 脂固体含量 50%、相对真空度 -0.095 MPa。处理的杉木地板基材对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌效果,均达到Ⅰ级强抗菌级别。

3) 该抗菌实木地板已在浙江某地板生产企业投入生产,今后还将进行 MF 树脂的改性研究,提高其渗透性能,并降低生产成本。

参考文献:

[1] 施振华. 大力发展木材防腐,节约木材[J]. 木材工业,2001, 15 (4): 6-8.

[2] Derek W, Roman M. Machining and related mechanical properties of 15 British Columbia wood species [D]. Forintek Canada Corp, 1998: 1-4.

[3] 程大莉,蒋身学,张齐生. 杉木热处理材的耐腐性研究[J]. 木材工业,2008, 22(6):11-13.

[4] 刘淑清. 抗菌地板研制成功[J]. 塑料科技,1986(1): 50.

[5] 叶江华. 纳米 TiO₂ 改性薄木的研究[D]. 福建:福建农林大学,2006.

[6] 王卫东,钟家林,卢晓宁. 抗菌耐磨实木复合地板的性能分析[J]. 木材工业,2004, 18(6):36-37.

[7] 黄素涌,李凯夫,余祥威. 杉木/TiO₂ 复合材料的抗菌性[J]. 林业科学,2011, 47(1):181-184.

[8] 贾翀,程秀才,曹轩,等. 杉木地板表面抗菌处理的工艺[J]. 林业科技开发,2011, 25(6): 83-85.

[9] 刘秀英,吕斌,郭红莲,等. 我国抗菌产品性能检测标准体系现状[J]. 中国人造板,2009(8): 27-30.

(责任编辑 张一萍、姜 征)