



季铵化纳米纤维素增强预油漆纸性能

王瑾 龙玲 刘如 尹江苹 孙玉慧

Properties of finish foil enhanced by quaternized nanocellulose

Wang Jin, Long Ling, Liu Ru, Yin Jiangping, Sun Yuhui

引用本文:

王瑾, 龙玲, 刘如, 尹江苹, 孙玉慧. 季铵化纳米纤维素增强预油漆纸性能[J]. 北京林业大学学报, 2024, 46(3):145–152. doi: 10.12171/j.1000–1522.20230281

Wang Jin, Long Ling, Liu Ru, Yin Jiangping, Sun Yuhui. Properties of finish foil enhanced by quaternized nanocellulose[J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2024, 46(3):145–152. doi: 10.12171/j.1000–1522.20230281

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20230281>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米纤维素表面聚丙烯酸丁酯原位修饰

In-situ surface modification of cellulose nanofibril with poly(butyl acrylate)

北京林业大学学报, 2019, 41(10): 137–146. <https://doi.org/10.13332/j.1000–1522.20190201>

苯丙乳液掺杂对地质聚合物木材胶黏剂性能的影响

Effects of styrene–acrylic emulsion doping on the properties of geopolymer wood adhesives

北京林业大学学报, 2020, 42(7): 131–139. <https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20200019>

蒙脱土/聚乙二醇/超支化聚丙烯酸酯乳液改性木材的力学性能

Mechanical properties of wood modified by montmorillonite/poly(ethyl glycol)/hyperbranched polyacrylate emulsion

北京林业大学学报, 2020, 42(12): 135–141. <https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20200311>

饰面处理对刨花板VOCs释放的影响

Effects of surface finishes on VOCs emission from particleboards

北京林业大学学报, 2018, 40(5): 110–116. <https://doi.org/10.13332/j.1000–1522.20180031>

碱木质素与超支化聚丙烯酸酯乳液复配改性速生青杨的尺寸稳定性研究

Dimensional stability of fast-growing *Populus cathayana* modified with the compound of alkali lignin and hyperbranched polyacrylate emulsion

北京林业大学学报, 2021, 43(11): 118–127. <https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20210268>

甲氧基丙烯酸酯类制剂的木材防腐性能研究

Wood decay performance of strobilurins preservatives

北京林业大学学报, 2021, 43(3): 131–137. <https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20210010>

DOI:10.12171/j.1000-1522.20230281

季铵化纳米纤维素增强预油漆纸性能

王瑾^{1,2} 龙玲¹ 刘如¹ 尹江苹¹ 孙玉慧¹

(1. 中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091; 2. 浙江夏王纸业有限公司, 浙江 衢州 324022)

摘要:【目的】为解决预油漆纸用三聚氰胺-脲醛树脂存在甲醛释放等环保问题, 开展了利用无醛水性浸渍胶黏剂和涂料制备无醛预油漆纸的应用技术研究。【方法】以季铵化纳米纤维素改性水性丙烯酸酯乳液作为浸渍胶黏剂制备预浸胶纸, 并在表层辊涂水性丙烯酸酯类涂料制备预油漆纸。利用 X 射线光电子能谱仪(XPS)、热重分析仪和万能力学试验机分别对预油漆纸的表面化学基团和元素含量变化、热稳定性和拉伸性能进行分析和测试。【结果】原纸经浸渍季铵化纳米纤维素增强水性丙烯酸酯乳液并涂饰油漆后制备的预油漆纸纵向抗张强度和断裂伸长率分别增加了 4.2 倍和 3.2 倍, 并且可任意角度折叠, 柔韧性能优异。预油漆纸甲醛释放量为 0.12 mg/L, 达到国内外干燥器法甲醛释放量最严等级—日本标准 F 星级认证中 F☆☆☆☆级(甲醛释放量 ≤ 0.3 mg/L)要求。XPS 分析表明: 与原纸相比, 预油漆纸表面化学结构和元素含量发生变化, 经过丙烯酸酯胶黏剂和涂料处理后表面疏水性能提高。热重分析结果显示: 与原纸相比, 预油漆纸的热稳定性性能略微下降。除表面耐磨性能和硬度, 预油漆纸饰面板的抗冲击性能、耐干热性能、耐湿热性能、耐水性能和耐污染腐蚀性能均能满足 GB/T 15102—2017《浸渍胶膜纸饰面纤维板和刨花板》和 GB/T 37005—2018《油漆饰面人造板》的要求。【结论】利用季铵化纳米纤维素增强的预油漆纸具有良好的环保和力学性能。

关键词: 季铵化纳米纤维素; 丙烯酸酯胶黏剂; 性能增强; 预浸胶纸; 预油漆纸; 甲醛释放

中图分类号: U214.7+1; [S784]; [S785] **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1522(2024)03-0145-08

引文格式: 王瑾, 龙玲, 刘如, 等. 季铵化纳米纤维素增强预油漆纸性能 [J]. 北京林业大学学报, 2024, 46(3): 145-152.
Wang Jin, Long Ling, Liu Ru, et al. Properties of finish foil enhanced by quaternized nanocellulose[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(3): 145-152.

Properties of finish foil enhanced by quaternized nanocellulose

Wang Jin^{1,2} Long Ling¹ Liu Ru¹ Yin Jiangping¹ Sun Yuhui¹

(1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China;
2. Zhejiang Kingdecor Co., Ltd., Quzhou 324022, Zhejiang, China)

Abstract: [Objective] In order to solve the environmental problems such as formaldehyde release of melamine-urea formaldehyde resin for finish foil, the technology research on preparation of formaldehyde-free finish foil by formaldehyde-free water-based impregnating adhesive and coating was carried out. [Method] Quaternized nanocellulose-modified waterborne acrylate emulsion was used as impregnating adhesive to prepare impregnated paper, and rollers were used to apply acrylic paints on its surface to prepare finish foil. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetric analyzer and mechanics test machine were used to analyze the changes of surface chemical groups and element content, thermal stability and tensile properties of finish foil. [Result] The results showed that the longitudinal tensile strength and elongation at break of finish foil increased by 4.2 times and 3.2 times compared with base papers, respectively. In addition, finish foil could be folded at any angle with excellent flexibility. The formaldehyde

收稿日期: 2023-10-20 修回日期: 2024-01-21

基金项目: “十四五”国家重点研发计划(2022YFD2200703)。

第一作者: 王瑾, 高级工程师。主要研究方向: 纸基饰面材料研发。Email: jin.wang@kingdecor.cn 地址: 100091 北京市海淀区东小府 2 号
中国林业科学研究院木材工业研究所。

责任作者: 孙玉慧, 博士, 助理研究员。主要研究方向: 木制品绿色制造。Email: sunyuhui@caf.ac.cn 地址: 同上。

本刊网址: <http://j.bjfu.edu.cn>; <http://journal.bjfu.edu.cn>

emission of finish foil was 0.12 mg/L, which met the requirement of formaldehyde emission value ≤ 0.3 mg/L for F☆☆☆☆ limit according to F star rating of Japanese standard. It refers to the strictest level of formaldehyde emission tested by the desiccator method in the world. XPS analysis showed that the surface chemical structure and element content of finish foil changed compared with base paper. The surface hydrophobicity of finish foil was improved after being treated with acrylic adhesives and coating. From the thermogravimetric analysis, finish foil showed a slight decrease in thermal stability compared with base paper. In addition to surface abrasion resistance and hardness, the impact resistance, resistance to dry heat, resistance to damp heat, water resistance and resistance to pollution corrosion of finish foil-topped panels all met the requirements of GB/T 15102—2017 *Surface decorated fiberboard and particleboard with paper impregnated thermosetting resins* and GB/T 37005—2018 *Paint finishing wood-based panels*. [Conclusion] The finish foil enhanced by quaternized nanocellulose has good environmental and mechanical properties.

Key words: quaternized nanocellulose; acrylate adhesive; performance enhancement; impregnated paper; finish foil; formaldehyde emission

装饰胶膜纸具有花纹美观、表面性能优良、价格便宜、耐高温和耐污染腐蚀等优点,是目前用量最大的人造板饰面材料,其中以三聚氰胺-甲醛树脂作为浸渍胶黏剂生产的浸渍胶膜纸产量最大。然而三聚氰胺浸渍胶膜纸干燥后,纸张脆性增加,在异型表面上使用受限^[1-2]。预油漆纸柔韧性较好,在一定程度上弥补了这种缺陷。预油漆纸通常是将装饰原纸经树脂浸渍干燥之后(预浸胶纸),进行印刷或者不印刷,再经过涂布表层涂料等工艺加工制成。目前,尽管国内预油漆纸相对于三聚氰胺浸渍胶膜纸市场占有率有比较少,欧美、日本等国家的预油漆纸在装饰和家具行业占有相当大的比例。因此,以预油漆纸作为装饰优美弧线和工艺造型的表面装饰材料应用有较广阔的市场发展空间^[3]。

目前,国内预油漆纸浸渍用胶黏剂大部分使用脲醛树脂,并且为了增加纸层间的结合强度,会加入少量三聚氰胺-甲醛树脂,这样会造成甲醛释放等环保问题^[3]。丙烯酸酯树脂具有耐腐蚀性、耐碱性和耐热性,且低气味等特点,作为预油漆纸浸渍用胶黏剂具有较好的潜力,但因其表面耐磨性差、透射率低和寿命短,使用常受到限制^[4],所以需要对其树脂进行改性处理。常用的改性方法是添加一些高强度的助剂,其中纳米纤维素表面含有大量羟基并且具有比表面积大、质轻、模量高、透明和环境友好等特性,被广泛用作聚合物的增强助剂。研究发现加入纳米纤维素增强了丙烯酸酯聚合物的机械强度、耐候性和耐热性等^[5]。Zhu等^[6]利用纳米纤维素增强水性丙烯酸酯胶黏剂浸渍装饰原纸,发现纳米纤维素的加入增加了预浸胶纸的表面结合强度和耐磨性能。本研究团队前期首先对纳米纤维素季铵化改性,目的是为了减少纳米纤维素因表面丰富的羟基自身产生

团聚,并且将带正电荷的 N^+ 引入到纳米纤维素中,与带负电荷结构单元形成静电相互作用达到增强的效果。另外,相比其他疏水化改性方法,例如双醛改性,季铵化纳米纤维素不易氧化,易于保存^[5]。研究发现利用改性纳米纤维素增强的丙烯酸酯胶黏剂制备的预浸胶纸游离甲醛排放量可控制到0.1 mg/L,并且具有较好的防水性能^[7]。本研究在前期对原纸经季铵化纳米纤维素增强的丙烯酸酯浸渍胶黏剂和预浸胶纸研究基础上^[7],补充了未经纳米纤维素增强丙烯酸酯浸渍处理的预浸胶纸性能,再对预浸胶纸进行表层涂布水性丙烯酸酯类涂料制备的预油漆纸进行性能分析和表征,并对预油漆纸贴面的纤维板进行表面性能分析。旨在为高附加值无醛预油漆纸产品开发和利用提供理论数据支撑,以满足现代装饰行业对多功能产品的需求。

1 材料和方法

1.1 材料

预油漆纸原纸(定量约50 g/m²)和桉树纸浆均购自浙江夏王纸业有限公司。对桉树纸浆酸化预处理后,再进行高压均质化处理获取纤维素纳米纤维,具体过程详见参考文献^[7]。纳米纤维素直径7~13 nm、长度500~2 000 nm,纤维素表面官能团主要为羟基基团,具有亲水性。季铵化纳米纤维素增强水性丙烯酸酯乳液(实验室自制),利用N-(2-3-环氧丙基)三甲基氯化铵对纳米纤维素进行改性后增强水性丙烯酸酯乳液,具体制备过程详见参考文献^[7]。其中,浸渍用水性丙烯酸酯乳液固含15%,纳米纤维素添加质量占浸渍用水性丙烯酸酯乳液质量的2.5%;水性双组分丙烯酸酯类涂料,主剂A为水性羟基丙烯酸树脂,固化剂B为水性异氰酸酯,A组分

和 B 组分的质量比为 100:28.5, A + B 组分固含为 35.4%, 购自科思创聚合物(中国)有限公司。中密度纤维板, 气干密度 0.8 g/cm^3 , E0 级, 购自广西丰林木业集团股份有限公司。贴面用胶黏剂为水性聚氨酯树脂, 固含约 35%, 牌号 1654, 购自万华化学集团股份有限公司。

1.2 试样制备

1.2.1 预浸胶纸和预油漆纸的制备

使用挤压式线棒手动涂布器(型号为 Lonroy, OSP-20, 购自日本 OSG 公司)将改性后的季铵化纳米纤维素增强丙烯酸酯乳液作为胶黏剂浸渍到原纸上, 浸渍量为 17 g/m^2 , 然后采用热风干燥固化(干燥温度 $150 \text{ }^\circ\text{C}$, 干燥时间 40 s)后制备预浸胶纸。直接用丙烯酸酯乳液作为胶黏剂浸渍到原纸上制备未添加改性季铵化纳米纤维素的预浸胶纸, 浸渍量、干燥温度和时间同上。在预浸胶纸表面利用辊涂机(型号为 LC-LWA-WS240, 上海立岑机械设备有限公司)直接涂饰丙烯酸酯类涂料, 涂布量为 15 g/m^2 , 采用热风干燥固化(干燥温度 $120 \text{ }^\circ\text{C}$, 干燥时间 120 s)后制备预油漆纸。

1.2.2 预油漆纸饰面板制备流程

板材表面辊涂聚氨酯胶黏剂后, 采用热压方式将预油漆纸粘贴在纤维板表面, 热压温度 $150 \text{ }^\circ\text{C}$, 热压时间 1 min , 热压压力 0.6 MPa , 施胶量分别为 90 、 120 和 150 g/m^2 。以上试样制备过程见图 1。

1.3 测试与表征

1.3.1 原纸、预浸胶纸和预油漆纸性能测试与表征

通过质量测量分别对原纸、预浸胶纸和预油漆纸进行定量分析。参照 GB/T 12914—2008《纸和纸板抗张强度的测定》测试原纸、预浸胶纸和预油漆纸 3 种纸的抗拉强度和断裂时伸长率, 试件宽度为 $(15.0 \pm 0.1) \text{ mm}$, 最短长度不小于 250 mm 。参照 GB/T 17657—2022《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》干燥器法测试甲醛释放量, 试件长度 $(150 \pm 1) \text{ mm}$, 宽度 $(50 \pm 1) \text{ mm}$ 。采用超景深显微

镜(VHX-6000, 基恩士)观察原纸、预浸胶纸和预油漆纸表面微观构造。设置光谱分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数 36 次/s , 在 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, 利用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR 8000, 日本岛津公司), 采用衰减全反射红外光谱法测试化学基团变化。采用 X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS; Thermo escalab 250XI, 美国热电)分析 3 种纸的表面官能团变化, X 射线激发源为单色 $\text{Al K}\alpha (h\nu = 1486.6 \text{ eV})$, 功率 150 W , 能量透过能为 20 eV 。采用同步热分析仪(STA 449 F3/F5, 德国耐驰)测试 3 种纸的热稳定性, 获得热重(thermo-gravimetry, TG)和微分热重(derivative thermogravimetry, DTG)曲线图。 N_2 为载气, 升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$, 测试范围 $25 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3.2 预油漆纸饰面板性能测试

参照 GB/T 15102—2017《浸渍胶膜纸饰面纤维板和刨花板》测试表面胶合强度、表面耐水蒸汽(沸腾的水蒸汽作用 1 h)、耐污染腐蚀(丙酮、黑咖啡、鞋油、 H_2O_2 (30%)、 NaOH (25%))。参照 GB/T 37005—2018《油漆饰面人造板》测试表面硬度、表面耐干热(温度 $180 \text{ }^\circ\text{C}$, 20 min)、表面耐湿热(温度 $70 \text{ }^\circ\text{C}$)、抗冲击性能(冲击高度 100 mm)、表面耐磨性能(使用 180 目砂布条磨 100 转, 计算磨耗值, 并观察漆膜是否磨透)。

2 结果与分析

2.1 原纸、预浸胶纸和预油漆纸性能表征

2.1.1 表面形貌和接触角

图 2 为未添加季铵化纳米纤维素的预浸胶纸、预油漆纸和折叠 180° 后预油漆纸。预油漆纸可任意角度折叠, 折叠 180° 后, 预油漆纸可恢复到原来状态, 并且无裂痕, 表明其材质柔软, 可用于异面包覆。与预油漆纸对比, 未添加季铵化纳米纤维素的预浸胶纸表面有明显小斑点, 可能是由于未改性的丙烯酸酯乳液对于原纸的填充效果不理想, 未充分

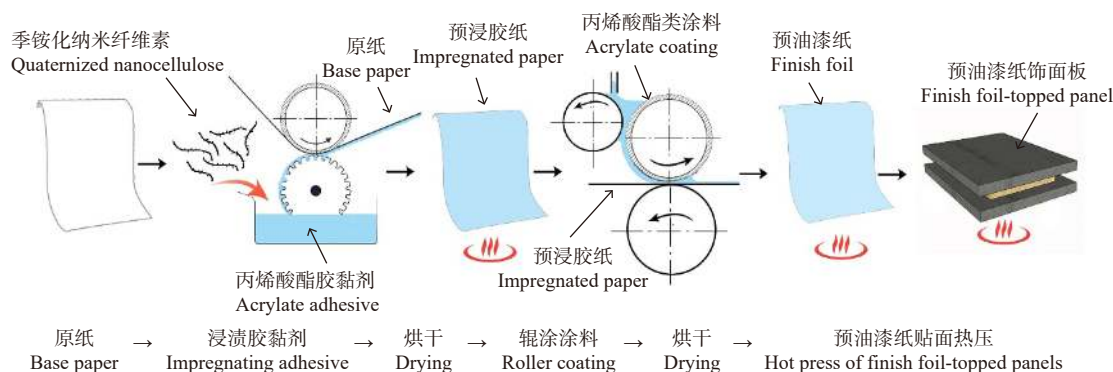


图1 预油漆纸和预油漆纸饰面板试样制备过程图

Fig. 1 Preparation process diagram of pre-painted paper and pre-painted paper decorative panel samples

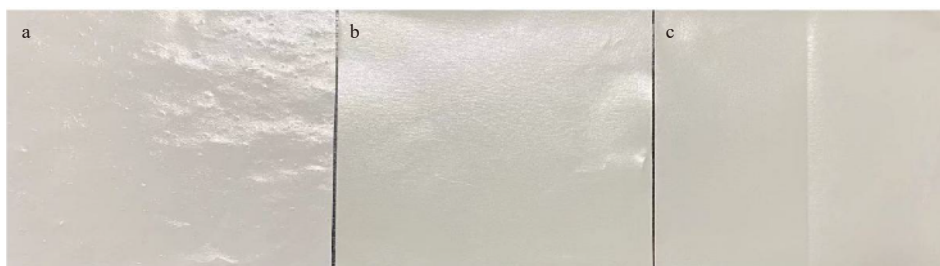


图2 未添加季铵化纳米纤维素的预浸胶纸(a)、预油漆纸(b)和折叠180°后预油漆纸(c)照片

Fig. 2 Photos of impregnated paper without quaternized nanocellulose (a), finish foil (b), and finish foil after folding 180° (c)

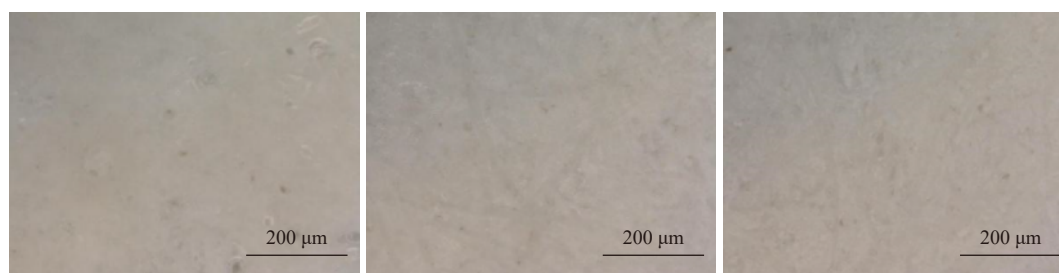
浸透和覆盖原纸孔隙。

原纸、预浸胶纸和预油漆纸定量分别为 51、68 和 83 g/m², 预浸胶纸、预油漆纸质量分别增加了 35.1% 和 64.5%。利用超景深显微镜观察原纸、预浸胶纸和预油漆纸表面形貌(图3)。预浸胶纸是原纸经过改性后的季铵化纳米纤维素增强丙烯酸酯乳液作为胶黏剂浸渍处理, 观察发现胶黏剂渗透进入原纸内部, 其中部分纤维间的孔隙被填补, 起到填充作用, 并且胶黏剂在加热后固化与纸层纤维之间形成交联, 增强了预浸胶纸层间强度^[2,6]。预油漆纸表面经过涂料涂饰后, 原纸中纤维素进一步被遮盖, 表明涂料主要覆盖原纸表面, 并且无明显的气泡、缩孔等缺陷产生, 表明涂料与预浸胶纸相容性较好, 能够起到表面装饰的效果。同时, 观察发现预油漆纸表面出现肉眼不可见的透明小泡, 这可能与漆膜干燥工艺、基材性能、辊涂次数和漆膜厚度有关。

利用接触角测试评估了水与装饰纸表面或界面的相互作用(表1)。由于纤维素纤维的亲水性, 水完全渗入到原纸内部, 几乎无接触角, 原纸的耐水性较差。使用丙烯酸酯胶黏剂和涂料处理后的预油漆纸接触角为 82.54°, 疏水性能显著提高。主要原因是丙烯酸酯胶黏剂填充, 并在加热之后固化, 完全覆盖在原纸纤维表面, 形成了疏水膜, 并且涂漆对原纸木质纤维结构具有掩盖作用, 进一步隔绝了水分对纸的浸润作用^[8]。

2.1.2 拉伸性能

原纸经过胶黏剂处理后纤维间交织结合力增加, 纵向抗张强度和断裂伸长率均明显增加, 预浸胶纸的强度和柔韧性明显增加(表1), 其主要原因为: 改性纳米纤维素、浸渍胶黏剂中甲基丙烯酸酯与原纸纤维素之间的相互作用形成了一个密集的氢键结合网络, 结构单元之间形成了较多的交联位点, 从



a 原纸 Base paper

b 预浸胶纸 Impregnated paper

c 预油漆纸 Finish foil

图3 超景深显微镜下表面微观构造形貌图

Fig. 3 Topography of surface microstructure by ultra-depth microscope

表1 原纸、预浸胶纸和预油漆纸拉伸性能、接触角和甲醛释放量

Tab. 1 Tensile properties, water contact angle and formaldehyde emission of the base paper, impregnated paper and finish foil

类型 Type	抗张强度 Tensile strength/(kN·m ⁻¹)		断裂伸长率 Elongation at break/%		表面接触角 Surface contact angle/(°)	甲醛释放量 Formaldehyde emission value/(mg·L ⁻¹)
	纵向 Longitudinal	横向 Transverse	纵向 Longitudinal	横向 Transverse		
原纸 Base paper	0.87 (4.18%)	0.57 (7.49%)	6.37 (6.35%)	24.40 (10.10%)	ND	0.10
预浸胶纸 Impregnated paper	3.52 (8.10%)	2.63 (8.47%)	28.83 (7.71%)	75.30 (12.29%)	71.37	0.10
预油漆纸 Finish foil	3.64 (32.31%)	3.27 (7.3%)	20.60 (53.07%)	88.67 (6.72%)	82.54	0.12

注: 纵向指平行于纤维长度方向, 横向指垂直于纤维长度方向; 括号内数值代表变异系数。ND表示水已被原纸完全吸收, 稳定后无法测量。
Notes: longitudinal refers to the direction parallel to fiber length, and transverse refers to the direction perpendicular to fiber length. The values in parentheses represent the coefficient of variation. ND indicates that the water has been completely absorbed by the base paper. Moreover, it cannot be measured after stabilization.

而增强了预浸胶纸的强度和柔韧性^[9]。预浸胶纸涂饰丙烯酸酯类涂料后,预油漆纸的抗张强度和断裂伸长率变化不明显(表 1)。预浸胶纸浸胶后相比原纸质量增加了 35.1%,表面和内部孔隙已被胶黏剂大量填满,整体形成致密结构,所以辊涂涂料的预油漆纸强度变化较小。预油漆纸的断裂伸长率明显高于周晓剑等^[10]利用三聚氰胺-甲醛树脂制备胶膜纸的断裂伸长率(1.0%),表明预油漆纸具有较优的柔韧性。

2.1.3 甲醛释放量

利用干燥器法测得预浸胶纸和预油漆纸的甲醛释放量分别为 0.10 和 0.12 mg/L,达到国内外干燥器法甲醛释放量最严等级—日本 F 系列星级认证中 F☆☆☆☆级(甲醛释放量 ≤ 0.3 mg/L)的要求。预油漆纸中少量的甲醛释放可能主要来源于原纸中木质原料热分解释放的甲醛,以及胶黏剂或涂料生产原料中降解产生的甲醛^[11]。三聚氰胺-甲醛树脂浸渍胶膜纸的甲醛释放量一般大于 0.30 mg/L^[8],主要原因是为保证三聚氰胺-甲醛树脂浸渍胶膜纸在热压贴面过程中能够顺利粘贴,胶膜纸保留了部分游离甲醛。相比三聚氰胺-甲醛树脂浸渍胶膜纸,预油漆纸的甲醛释放量较低,并且热压贴面时一般以聚氨酯、热熔胶等作为胶黏剂,预油漆纸作为表面装饰层的整体体系甲醛含量低,所以预油漆纸在对环保要求较高的房屋装饰和家具产品中更具有应用潜力。但目前丙烯酸酯类原料成本较高,这也是利用丙烯酸酯类原料制备预油漆纸在生产应用中面临的主要问题。

2.1.4 表面化学结构和元素含量变化

通过 XPS 分析原纸、预浸胶纸和预油漆纸表面化学结构的变化情况和元素含量的变化。原纸中主要成分为纤维素, XPS 分析(表 2)得到原纸 C、O 比例与纤维素元素组成比例一致^[12]。研究发现预浸胶纸和预油漆纸 C 元素含量增加(表 2),主要是由于预浸胶纸是原纸经过季铵化纳米纤维素改性的丙烯酸酯胶黏剂处理,预油漆纸也是经过丙烯酸酯胶黏剂和涂料处理,都含有大量 C 元素的聚合物,渗透到纸表面。另外,预油漆纸中 Si 元素增加(表 2),可能是由于涂料中添加了含有硅氧烷类助剂。图 4 为 C 元素特征峰 C1s 分峰图,原纸、预浸胶纸和预油漆纸 C1s 的分峰结果列于表 2 中。其中的 C 元素中结合态 C1 对应结合能和成键类型分别为 284.7 ~ 284.9 eV 和 C—C 或 C—H, C2 对应 286.3 ~ 286.5 eV 和 C—O 或 C—OH, C3 对应 288.1 ~ 288.5 eV 和 O—C—O 或 C=O, C4 对应 288.7 ~ 289.4 eV 和 O—C=O, C5 对应为 285.2 eV 和 C=C, C6 对应 287.2 eV 和 C=O^[12]。预浸胶纸和预油漆纸中的 C2 含量降低,表明原纸中纤维素的羟基被丙烯酸酯胶黏剂以及丙烯酸酯类涂料大量覆盖。预浸胶纸和预油漆纸 C4 比例增加,主要是由于胶黏剂和涂料中含有大量的酯键。预浸胶纸和预油漆纸中的 C1 明显增加,表明原纸经过丙烯酸酯胶黏剂和涂料处理后表面疏水性能提高。

2.1.5 表面化学变化

通过红外光谱对原纸、预浸胶纸和预油漆纸的表面化学变化进行分析,结果如图 5 所示。与原纸

表 2 原纸、预浸胶纸和预油漆纸不同元素和 C 元素不同结合态的相对含量

类型 Type	元素百分比 Element percentage/%					C1s分峰值百分比 Deconvoluted C1s peak percentage/%					
	C	O	N	Si	Ti	C1	C2	C3	C4	C5	C6
原纸 Base paper	44.36	48.39	1.30	4.85	1.09	28.57	42.54	11.41	0	0	17.49
预浸胶纸 Impregnated paper	78.15	19.94	1.33	0.39	0.20	67.74	15.52	0	5.29	11.44	0
预油漆纸 Finish foil	62.12	27.30	1.35	9.08	0.14	62.73	28.31	2.64	6.77	0	0

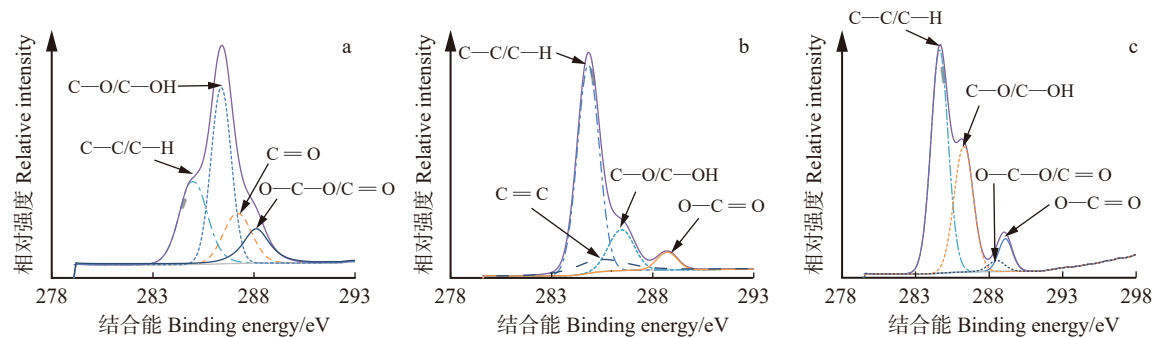


图 4 原纸(a)、预浸胶纸(b)和预油漆纸(c)C1s 分峰图

Fig. 4 C1s peak splitting plot of base paper (a), impregnated paper (b) and finish foil (c)

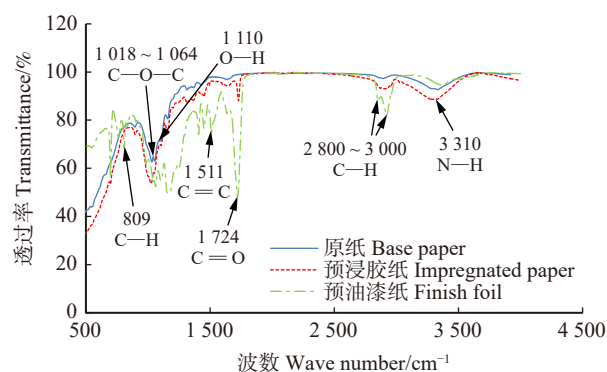


图5 原纸、预浸胶纸和预油漆纸红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectrum of base paper, impregnated paper and finish foil

相比,预浸胶纸和预油漆纸在波长 1724 cm^{-1} 左右处出现丙烯酸酯的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰;预油漆纸中, 809 和 1511 cm^{-1} 分别对应丙烯酸酯类涂料的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动和 $\text{C}=\text{C}$ 键伸缩振动, $2800\sim3000\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是饱和 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰, 3310 cm^{-1} 左右处的峰是丙烯酸酯类涂料中异氰酸中 $\text{N}-\text{H}$ 键伸缩振动峰^[13]。原纸经过改性处理后出现新的吸收峰,说明丙烯酸酯胶黏剂或涂料起到填充作用。另外,预油漆纸中 1110 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{O}-\text{H}$ 缔合吸收带消失,说明原纸中羟基与游离异氰酸酯可能发

生了化学结合。与原纸中 $1018\sim1064\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 双吸收峰对比,预浸胶纸和预油漆纸的此处峰发生变化,可能是由于原纸中纤维素 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 与丙烯酸酯中酯键或羟基发生了化学反应。

2.1.6 热稳定性分析

图6显示原纸中纤维素的主要热解失重段为 $260\sim360\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[14],在该温度范围内纤维素的质量损失率约为43%,预浸胶纸和预油漆纸在此温度范围内也是主要热解失重段,质量损失率分别为44%和37%。预油漆纸中丙烯酸酯和纤维素共热解对原纸纤维素热解有一定影响。预浸胶纸和预油漆纸在 $360\sim420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 经历另一次失重,质量损失率分别为11%和21%,在此温度范围内丙烯酸酯出现最大化热解^[15],质量损失率不同与丙烯酸酯在原纸中含量不同有关。从总的质量损失率分析,与原纸相比,预浸胶纸和预油漆纸表现出热稳定性能略微下降。原纸、预浸胶纸和预油漆纸均在 $347\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右分解速率最快,纤维素大量发生裂解,分解为小分子物质,并伴随着挥发分的析出。预浸胶纸和预油漆纸在 $407\text{ }^{\circ}\text{C}$ 分解较快,表明此温度下丙烯酸酯中化学基团发生断裂后会放出小分子的有机物,同时表现为质量的减少。

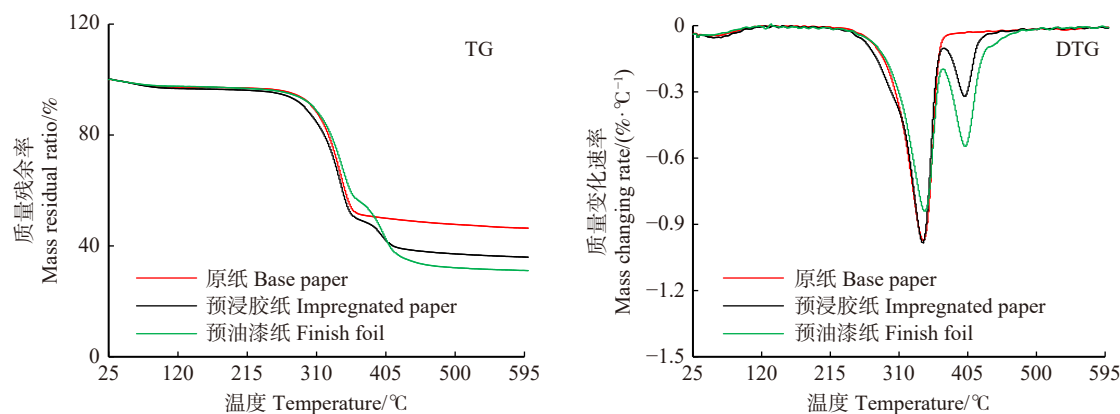


图6 原纸、预浸胶纸和预油漆纸 TG 和 DTG 曲线

Fig. 6 TG and DTG curves of base paper, impregnated paper and finish foil

2.2 预油漆纸饰面板表面性能

表3显示:在设定的不同施胶量情况下,除了板材表面胶合强度受到施胶量影响外,其他表面性能影响不大;施胶量为 120 g/m^2 时,表面胶合强度可以满足标准要求,并且随着施胶量的继续增加表面胶合强度呈减小趋势,与部分胶黏剂被挤出有关。预油漆纸饰面板的抗冲击性能、耐干热性能、耐湿热性能、耐水蒸气性能和耐污染腐蚀性能均满足标准要求。并且,表面耐干热性能在 GB/T 37005—2018《油漆饰面人造板》中要求在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下测试 20 min ,而本试验在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下测试 20 min ,在更严格的

条件下饰面板仍能有较好的耐干热性能。但是,预油漆纸饰面板表面耐磨性能和硬度未能达到标准要求,可能与原纸克重和丙烯酸酯涂料种类有关,并且丙烯酸酯涂料中未添加耐磨成份,一定程度上影响漆膜硬度和耐磨性能,后期将从原料筛选和改性方面做进一步研究。

3 结 论

(1) 通过季铵化纳米纤维素增强丙烯酸酯乳液浸渍和表层涂布丙烯酸酯类涂料的处理方式对预油漆纸整体性能进行改进,研究发现预油漆纸具有较

表 3 预油漆纸饰面板表面性能
Tab. 3 Surface properties of decorative panels with finish foil

测试项目 Test item		施胶量Loading of gule/(g·m ⁻²)			标准指标Standard indicator
		90	120	150	
耐磨性能 Abrasion resistance		0.07 g, 漆膜磨透 0.07 g, grind through for coating film	0.07 g, 漆膜磨透 0.07 g, grind through for coating film	0.08 g, 漆膜磨透 0.08 g, grind through for coating film	≤ 0.15 g, 且漆膜未磨透 ≤ 0.15 g, and no grind through for coating film
表面胶合强度 Surface bonding strength/MPa		0.54	0.74	0.67	≥ 0.60
表面硬度 Surface hardness		B	B	B	≥ 1H
耐水蒸气 Water resistance		4级 Grade 4	4级 Grade 4	4级 Grade 4	达到4级以上 Grade 4 or above
耐污染腐蚀性能 Resistance to pollution corrosion	丙酮 Acetone	5级 Grade 5	5级 Grade 5	5级 Grade 5	达到4级以上 Grade 4 or above
	黑咖啡 Black coffee	5级 Grade 5	5级 Grade 5	5级 Grade 5	达到4级以上 Grade 4 or above
	鞋油 Shoe polish	4级 Grade 4	4级 Grade 4	4级 Grade 4	达到4级以上 Grade 4 or above
	H ₂ O ₂	5级 Grade 5	5级 Grade 5	5级 Grade 5	达到4级以上 Grade 4 or above
	NaOH	5级 Grade 5	5级 Grade 5	5级 Grade 5	达到4级以上 Grade 4 or above
抗冲击性能 Impact resistance		轻微凹痕, 凹痕直径 9~9.5 mm Slight dent, dent diameter 9~9.5 mm			凹痕直径 ≤ 10 mm, 表面无开裂、 剥离 Dent diameter ≤ 10 mm, no cracking or peeling
耐湿热性能 Resistance to damp heat		无褪色、变色、鼓泡和其他缺陷 No fading, discoloration, bubbling or other defects			无褪色、变色、鼓泡和其他缺陷 No fading, discoloration, bubbling or other defects
耐干热性能 Resistance to dry heat		无褪色、变色、鼓泡和其他缺陷 No fading, discoloration, bubbling or other defects			无褪色、变色、鼓泡和其他缺陷 No fading, discoloration, bubbling or other defects

好的抗拉伸性能,同时表现出优异的柔韧性,甲醛释放量达到国内外干燥器法甲醛释放量最严等级—日本标准 F 星级认证中 F☆☆☆☆级要求,更适应于在环保要求高的装修和家具异类造型中使用。

(2)与原纸相比,预油漆纸表面 C 元素含量和化学结构发生变化,并且预油漆纸的热稳定性能略微下降。季铵化纳米纤维素增强丙烯酸酯乳液作为浸渍胶黏剂和丙烯酸酯类涂料的涂饰层对原纸的改性有填充作用,同时与原纸中的纤维素也存在化学结合。

(3)预油漆纸饰面板制备中选用聚氨酯类胶黏剂时,施胶量 120 g/m² 就可以满足标准对于表面胶合强度要求。预油漆纸饰面板抗冲击性能、耐热性能、耐水性能和耐污染腐蚀性能均能满足 GB/T 15102—2017《浸渍胶膜纸饰面纤维板和刨花板》和 GB/T 37005—2018《油漆饰面人造板》的要求,但表面耐磨性能和硬度需进一步增强。

参 考 文 献

[1] 冯云, 屈伟, 刘美宏, 等. 三聚氰胺甲醛树脂增韧改性研究进展[J]. 木材科学与技术, 2022, 36(1): 17-21.
Feng Y, Qu W, Liu M H, et al. Research review on toughening modification of melamine formaldehyde resin[J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2022, 36(1): 17-21.

[2] Gonçalves M, Ribeiro M, Paiva N T, et al. Resin and volatile content of melamine-impregnated paper assessed by near infrared spectroscopy, a simulation of the industrial process using a laboratory-scale gantry[J]. *European Journal of Wood and Wood Products*, 2020, 78(6): 1279-1286.
[3] 李慧, 姜贵军, 张一帆. 预油漆纸用水性氨基/丙烯酸涂料的制备与性能研究 [J]. *涂料工业*, 2015, 45(2): 16-20.
Li H, Jiang G J, Zhang Y F. Preparation and characterization of waterborne melamine/acrylic coatings for finish foil[J]. *Paint and Coatings Industry*, 2015, 45(2): 16-20.
[4] Yu Z H, Yan Z Y, Zhang F H, et al. Waterborne acrylic resin co-modified by itaconic acid and gamma-methacryloxypropyl triisopropoxidesilane for improved mechanical properties, thermal stability, and corrosion resistance[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022(7): 106875.
[5] Spagnuolo L, D’Orsi R, Operamolla A. Nanocellulose for paper and textile coating: the importance of surface chemistry[J]. *ChemPlusChem*, 2022, 87: 1-26.
[6] Zhu W K, Ji M X, Chen F Q, et al. Formaldehyde-free resin impregnated paper reinforced with cellulose nanocrystal (CNC): formulation and property analysis[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020: 48931.
[7] Wang J, Liu J, Long L. Bio-based impregnated resin preparation for aldehyde-free decorative paper production[J]. *Coatings*,

- 2023(13): 1168.
- [8] 付高位, 冯旺龙, 王定坤, 等. 交联改性丙烯酸酯乳液及其在装饰纸上的应用研究 [J]. 林产化学与工业, 2021, 41(6): 57–66.
- Fu G W, Feng W L, Wang D K, et al. Cross-linked acrylic emulsion and its application in decorative paper[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2021, 41(6): 57–66.
- [9] Farah N H, Salmah H, Marliza M. Effect of butyl methacrylate on properties of regenerated cellulose coconut shell biocomposite films[J]. *Procedia Chemistry*, 2016, 19: 335–339.
- [10] 周晓剑, 王文丽, 李斌, 等. 超支化聚合物改性三聚氰胺甲醛树脂的物理性能研究 [J]. 西南林业大学学报 (自然科学), 2018, 38(6): 166–171.
- Zhou X J, Wang W L, Li B, et al. The physical properties of melamine-formaldehyde resin modified with hyperbranch polymers[J]. Journal of Southwest Forestry University (Natural Science), 2018, 38(6): 166–171.
- [11] Salthammer T. Formaldehyde sources, formaldehyde concentrations and air exchange rates in European housings[J]. *Building and Environment*, 2019, 150: 219–232.
- [12] Xu J F, Li X Y, Liu R, et al. Dialdehyde modified cellulose nanofibers enhanced the physical properties of decorative paper impregnated by aldehyde-free adhesive[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020: 116941.
- [13] 李芝华, 任冬燕, 丑纪能, 等. 聚氨酯改性环氧树脂的制备及红外光谱分析 [J]. *热固性树脂*, 2006, 21(1): 8–11.
- Li Z H, Ren D Y, Qiu J N, et al. Preparation and FTIR analysis of the epoxy modified by polyurethane[J]. *Thermosetting Resin*, 2006, 21(1): 8–11.
- [14] 郭慧敏, 李翔宇, 王海彦, 等. 纤维素和聚丙烯共催化热解热重分析及动力学研究 [J]. 太阳能学报, 2017, 38(10): 2705–2711.
- Guo H M, Li X Y, Wang H Y, et al. Thermogravimetric analysis and kinetics of co-catalytic pyrolysis and polypropylene[J]. *Acta Energaie Solaris Sinica*, 2017, 38(10): 2705–2711.
- [15] 范向前, 吕志平. 非离子型聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液的研究 [J]. 聚氨酯工业, 2018, 33(5): 21–23.
- Fan X Q, Lü Z P. Study on nonionic polyurethane-acrylate composite emulsion[J]. *Polyurethane Industry*, 2018, 33(5): 21–23.

(责任编辑 吴 娟
责任编辑 许 凤)