

二乙二醇/纳米二氧化硅增韧三聚氰胺 甲醛树脂的性能及其应用

胡恒, 刘如, 龙玲*, 孙玉慧

(中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要:为解决三聚氰胺甲醛浸渍胶膜纸脆性大、饰面胶合板龟裂问题,以二乙二醇(diethylene glycol, DG)和纳米二氧化硅(nano-silicon dioxide, NS)为改性剂对三聚氰胺-甲醛(melamine-formaldehyde, MF)浸渍树脂进行改性,并制备了浸渍胶膜纸和饰面胶合板。对MF树脂的化学结构变化、热稳定性能及浸渍胶膜纸的抗张性能、饰面板的表面性能进行了分析测试,得出以下结论:加入DG和NS可提高MF树脂的黏度和固体含量,改性后MF树脂的化学结构发生变化,与改性剂之间发生了化学结合;改性后树脂的初始热解温度略有下降,但最大失重速率温度仍在370℃以上,热稳定性高。当DG添加量为8.0%、NS添加量为2.5%时,纸张抗张强度从MF的2.40 MPa提高至MFDGNS_{2.5}的4.41 MPa,提高幅度明显,当NS添加量为1.0%时,纸张断裂伸长率从MF的2.86%提高至MFDGNS_{1.0}的4.71%,提高幅度达64.69%;当NS添加量为1.0%和1.5%时,浸渍胶膜纸卷曲的最小曲率半径为7.5 mm,远小于MF树脂浸渍胶膜纸的12.5 mm,这个结果与断裂伸长率的趋势一致。当NS的添加量为1.5%时,浸渍胶膜纸饰面胶合板的磨损值最低可达到46 mg/(100 r),无露底现象,表面胶合强度最高达到1.50 MPa;当NS添加量为1.0%和1.5%时,浸渍胶膜纸饰面胶合板的耐龟裂等级为4级。利用DG和NS改性MF树脂具有一定的增韧效果,可以防止饰面胶合板龟裂。

关键词:三聚氰胺甲醛树脂;二乙二醇;纳米二氧化硅;增韧防开裂改性;饰面胶合板

中图分类号:U214.7+1;S784;S785

文献标志码:A

文章编号:2096-1359(2025)03-0039-07

Performance and application research of diethylene glycol/nano-silicon dioxide toughened melamine-formaldehyde resin

HU Heng, LIU Ru, LONG Ling*, SUN Yuhui

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

Abstract: Melamine-formaldehyde (MF) resin, widely used in impregnated film paper decorative panels, offers several advantages, including excellent water resistance, strong bonding properties, fast curing speed, and a colorless, transparent appearance after curing. However, due to the rigid triazine ring structure of MF resin, the high cross-linking density after curing significantly limits the movement between molecular chains, reducing its ability to absorb and disperse external stress. This leads to the increased brittleness in impregnated film paper. When used for plywood and wood-based composites, MF resin is prone to cracking due to its inability to accommodate the size changes caused by variations in the moisture content of the substrate. To solve the problems, MF resin was modified with diethylene glycol (DG) and nano-silicon dioxide (NS) as moderators and impregnated film paper and veneer plywood were prepared in this study. The chemical structure and thermal stability of MF resin, the tensile properties of impregnated film paper and the surface properties of decorative panels were tested. The following conclusions were drawn: the addition of DG and NS increased the viscosity and solid content of the MF resin, and the chemical structure of MF resin changed after the modification, and chemical binding occurred between MF resin and modifier. The initial pyrolysis temperature of the modified resin decreased slightly, but the maximum weight loss rate temperature remained above 370℃, and the thermal stability was high. When the content of DG was 8.0% and the content of NS was 2.5%, the tensile strength of paper increased significantly from 2.40 MPa for MF to 4.41 MPa for MFDGNS_{2.5}. When the content of NS was 1.0%, the elongation at break of paper increased from 2.86% for MF to 4.71% for MFDGNS_{1.0}, whose increase rate was 64.69%. When NS contents were 1.0% and 1.5%, the minimum curvature radius of the crimp

收稿日期:2024-06-13

修回日期:2024-07-07

基金项目:广西科技重大专项(桂科AA23062010)。

作者简介:胡恒,女,研究方向为人造板纸基材料饰面。通信作者:龙玲,女,研究员。E-mail:longling@caf.ac.cn

of the impregnated film paper was 7.5 mm, which was much smaller than that of MF resin impregnated film paper (12.5 mm), being consistent with the trend of elongation at break. When the content of NS was 1.5%, the wear value of impregnated film paper/veneer plywood reached the lowest value of 46 mg/(100 r), no bottom phenomenon, and the surface bonding strength reached the highest value of 1.50 MPa. When the NS additions were 1.0% and 1.5%, the cracking resistance level of impregnated film paper/veneer plywood was Level 4. The MF resin modified by DG and NS has the toughened properties and can prevent cracking of plywood.

Keywords: melamine-formaldehyde resin; diethylene glycol; nano-silicon dioxide; toughening anti-cracking modification; veneer plywood

三聚氰胺甲醛 (melamine-formaldehyde, MF) 树脂是由三聚氰胺和甲醛经羟甲基化、缩聚反应制得的^[1],具有耐水性好、粘接效果好、固化速度快及固化后无色透明等优点^[2],被广泛应用于浸渍胶膜纸饰面板领域。但 MF 树脂中含有较多刚性三嗪环,这些环状结构具有较高的对称性和稳定性,使得整个分子链缺乏柔韧性^[3];预固化过程中,分子间作用力大,键能高,无法产生内旋转;完全固化后,分子间形成强而稳定的三维网状结构,交联密度大^[4-5],使得分子链之间的移动受到极大限制^[6],缺乏能够吸收和分散外部应力的能力,从而导致浸渍胶膜纸脆性高,用其饰面胶合板和细木工板等时,容易因为不适应基材含水率引起的尺寸变化产生龟裂现象。因此,增加 MF 树脂的韧性成为了解决饰面板龟裂的关键。

二乙二醇 (diethylene glycol, DG, 又称二甘醇、一缩二乙二醇) 是一种多元醇类,含有两个活泼的反应基团,能参与 MF 树脂的共缩聚反应。在两个三嗪环之间通过柔性链连接,使分子链比亚甲基连接的分子链具有更大的分子内可变形能力以及较低的树脂交联密度,从而提高材料韧性,反应方程式如图 1 所示^[7-8]。李曼曼^[8]分别采用三聚氰胺-聚乙二醇共聚物 (M-PEG) 与 DG 对 MF 进行改性,再利用聚乙烯醇 (PVA) 与改性后的 MF 树脂构建了半互穿聚合物网络 (Semi-IPN) 体系,并深入探讨了各改性剂的作用机理。通过表征发现, M-PEG、DG 都能与 MF 树脂进行化学共聚反应, PVA

与改性后的 MF 树脂三维网络结构发生物理交联作用形成了两种 Semi-IPN,具有一定的增韧改性作用。但单独使用二乙二醇增韧效果有限,将二乙二醇与纳米粒子复合,可进一步提高增韧效率。

纳米二氧化硅 (nano-silicon dioxide, NS) 是一种纳米填料,通常用于改性热塑性或热固性树脂的流变、机械和热性能^[9]。NS 具有纳米级尺寸特征,有优异的比表面积和界面效应,从而表现出高反应活性,均匀分散在 MF 树脂基体中时,可以与 MF 树脂网络进行多位点结合,减少应力集中。当树脂受到冲击时,NS 与树脂间会产生银纹,阻碍裂纹的扩展;同时,纳米颗粒间的树脂会发生塑性形变,能够吸收更多的冲击能量以实现增韧效果^[10-11]。此外,纳米 SiO₂ 表面存在不饱和的残键及不同键合状态的羟基^[12],这使得其具有良好的表面活性和化学反应性,将其改性后易与 MF 树脂发生键合作用,提高分子间的键力,又易于分布到高分子链的空隙中,阻隔三嗪环之间相互靠近,降低交联密度,从而增强树脂的机械性能。Xiong 等^[13]采用 KH-550 改性的 NS 和 PVA 对 MF 树脂进行改性,得到的材料具有良好的热稳定性、阻燃性能和韧性。

本研究以 DG 复合 NS 为增韧剂,考察该体系对 MF 树脂的物理性质、热稳定性、浸渍胶膜纸的拉伸韧性、饰面胶合板表面性能的影响,结合红外光谱分析其增韧机理,以为韧性三聚氰胺浸渍胶膜纸和耐龟裂饰面胶合板的生产应用提供理论依据。

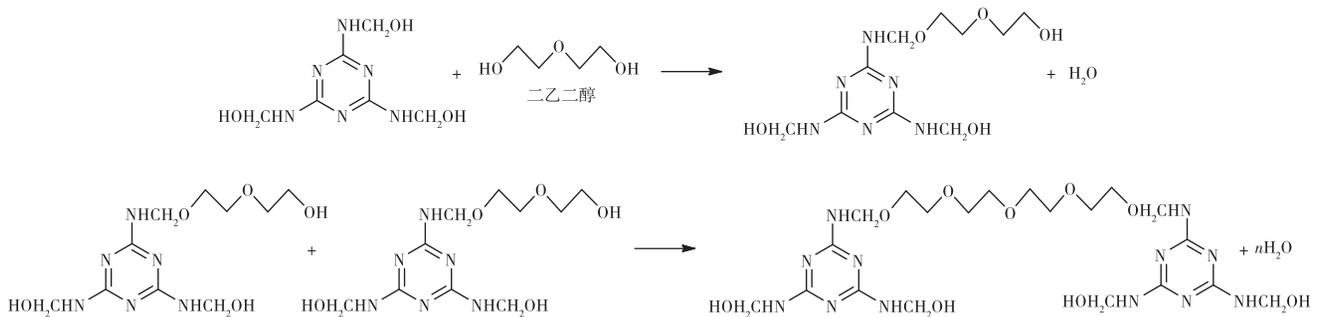


图 1 DG 与 MF 的反应方程式
Fig. 1 Reaction equation of DG and MF

1 材料与方

1.1 试验材料

三聚氰胺(M,工业级),市购;甲醛溶液(F,37%质量分数)、DG(>98% GC)、NS(树脂专用)、氢氧化钠(AR),上海麦克林生化科技股份有限公司。80 g/m²的印刷装饰纸,广州天元汇邦新材料股份有限公司;9 mm厚桦木胶合板,E0级,北京佳晶国际木业有限公司。

1.2 试样制备

1.2.1 MF浸渍树脂的制备

将F、水(W)、DG和NS按照一定配比(表1)加入三口烧瓶中,用氢氧化钠溶液调节pH为8.9~9.2,搅拌10 min后加入M,迅速升温至95℃,在反应体系颜色变清30 min后测雾点,25℃出现雾点后测水数。当水数达到2.5时,调节pH为9.2~9.5,撤去水浴锅,终止反应。DG和NS改性MF胶黏剂的过程中,分别用0,0.5%,1.0%,1.5%,2.0%,2.5%的NS和8.0%的DG同时加入MF树脂合成体系中,该比例为NS和DG质量占M质量的百分比。

表1 浸渍用MF树脂改性前后配方

Table 1 Formula before and after modification

样品	with MF resin					单位:g
	原料					
	F	M	W	DG	NS	
MF				0	0	
MFDG				24	0	
MFDGNS ₁				24	1.5	
MFDGNS ₂	348	300	150	24	3.0	
MFDGNS ₃				24	4.5	
MFDGNS ₄				24	6.0	
MFDGNS ₅				24	7.5	

1.2.2 装饰纸浸渍

把装饰纸裁成幅面为30 cm×30 cm的标准尺寸纸样,在实验室采取手工浸胶工艺,首先把装饰纸平整地放到MF树脂中浸泡2 min,浸泡的同时用圆柱形铁棒在纸张表面来回滚动,以便树脂充分渗透到纸张纤维中。2 min后取出浸胶纸,用挤压式线棒手动涂布器(型号为Lonroy,OSP-20,购自日本OSG公司)挤出表面多余树脂,保证纸张的进胶量为120%~140%。将制备好的浸渍胶膜纸在120℃烘箱中烘干2 min,备用。

1.2.3 饰面胶合板压贴

将制备的浸渍胶膜纸通过热压对胶合板进行饰面,热压参数为单位压力1.0 MPa,时间8 min,温度120℃。

1.3 测试与表征

1.3.1 MF树脂性能测试与表征

参照GB/T 14074—2017《木材胶粘剂及其树脂检验方法》测定MF树脂的黏度和固体含量。采用衰减全反射(ATR)附件进行红外光谱(FT-IR)测试,测试设备为美国尼高力Nicolet 6700 FT-IR spectrometer,设置光谱分辨率为4 cm⁻¹,波数范围400~4 000 cm⁻¹,扫描次数为32次。采用德国耐驰STA 449 F3/F5同步热分析仪测试树脂的热稳定性,获得热重(thermo-gravimetry, TG)和微分热重(derivative thermogravimetry, DTG)曲线图, N₂为保护气体,升温速率10℃/min,测试范围30~600℃。

1.3.2 浸渍胶膜纸性能测试与表征

参照GB/T 12914—2018《纸和纸板抗张强度的测定 恒速拉伸法(20 mm/min)》测试浸渍纸的抗拉强度和断裂伸长率,试件宽度为(15.0±0.1) mm,最短长度不小于250 mm。根据文献[14]提供的方法检验浸渍纸的韧性,将浸渍纸裁成50 mm×250 mm的试件,分别卷4个半径为7.5, 10.0, 12.5和15.0 mm的圆形木棒,木棒的半径代表浸渍纸卷曲后的曲率半径,卷起木棒的半径越小,浸渍纸卷曲的曲率半径越小, MF树脂的韧性越好。

1.3.3 饰面胶合板性能测试

参照GB/T 17657—2022《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》测试饰面胶合板的表面耐磨性能[以180目(粒径83.3 μm)砂纸磨350 r,计算磨耗值并观察是否有露底现象]、表面胶合强度和表面耐龟裂性能。

2 结果与分析

2.1 MF树脂的基本性能与表征

浸渍用MF树脂改性前后的基本性能见表2,外观如图2所示。从外观上看,只添加DG后的树脂无明显变化,仍然是无色透明液体,当添加NS后,溶液呈白色透明状。

表2 浸渍用MF树脂改性前后的基本性能

Table 2 Basic properties of MF resin before and after modification

样品	外观	黏度/ (mPa·s)	固体含量 (质量分数)/%
MF	无色透明液体	48.6	52.8
MFDG	无色透明液体	43.7	54.0
MFDGNS ₁	白色透明液体	46.6	54.4
MFDGNS ₂	白色透明液体	50.1	55.0
MFDGNS ₃	白色透明液体	50.6	55.2
MFDGNS ₄	白色透明液体	53.9	55.9
MFDGNS ₅	白色透明液体	54.4	57.6

DG 改性剂的加入使得 MF 树脂的黏度下降, 这是由 DG 具备的低黏度和高溶解性特点决定的。随着 NS 添加量的增加, MF 树脂的黏度和固体含量逐渐增大, 但仍在标准范围内, 不会对树脂的流动性和浸渍效果产生较大影响。

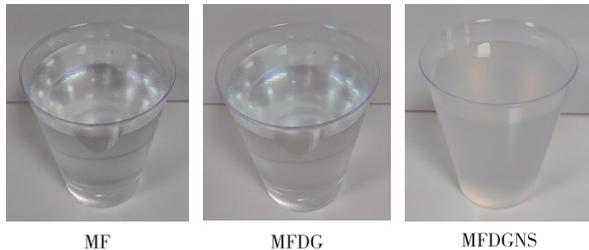


图 2 MF 树脂改性前后的外观图
Fig. 2 Appearance of MF resin before and after modification

通过红外光谱对 MF 树脂改性前后的化学变化进行分析, 结果如图 3 所示。MF 树脂在 $3\ 200\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收带代表 O—H 和 N—H 的伸缩振动^[15]; $1\ 552\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰代表三嗪环中 N—C=N 的弯曲与环的变形振动^[16-17]; $1\ 367\ \text{cm}^{-1}$ 为 C—N 的伸缩振动峰; $999\ \text{cm}^{-1}$ 为 CH₂OH 中的 C—O 伸缩振动峰; $810\ \text{cm}^{-1}$ 为三嗪环骨架振动峰^[1, 18]。MFDG 树脂在 $1\ 120$ 和 $894\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别代表 C—O—C 的伸缩和弯曲振动, 与 MF 树脂对比发现, 这两处的吸收峰增宽增强, 说明 DG 可能参与了体系的反应^[19]。MFDGNS₃ 树脂在 $2\ 900$ 和 $2\ 990\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归因于—CH₂的伸缩振动, 与 MFDG 树脂的吸收峰相比明显增强; $1\ 062\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归因于 Si—O—Si 和 C—O—C 的伸缩振动; 在 $1\ 254\ \text{cm}^{-1}$ 处出现新的吸收峰归因于 Si—O—C 的伸缩振动, 表明 MF 与 NS

之间可能形成了化学键^[20]。通过对比 MFDG 发现, MFDGNS₃ 的红外光谱发生了变化, NS 可能与 MF 树脂发生键合作用, 提高分子间的键力, 从而提高 MF 树脂的机械强度。

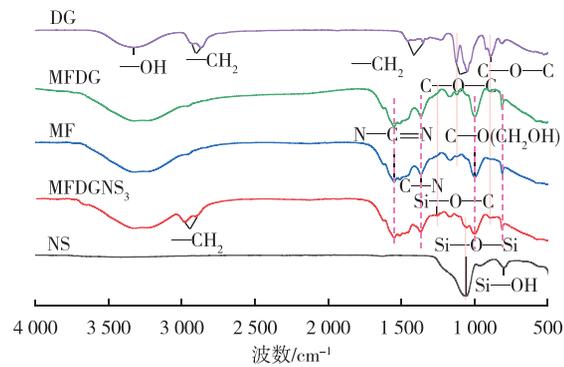


图 3 MF 树脂改性前后的红外光谱图
Fig. 3 Infrared spectra of MF resin before and after modification

改性前后 MF 树脂的 TG 和 DTG 曲线见图 4。MFDGNS 的热解主要分为 4 个阶段。在 $40\sim 130\ ^\circ\text{C}$ 存在轻微的质量损失, 是由于水和甲醛的挥发以及 DG 的热降解^[18]; 所有样品在 $130\sim 320\ ^\circ\text{C}$ 减少的质量归因于 MF 树脂中 CH₂—O—CH₂ 键缩合产生的甲醛的挥发。在 $130\sim 320\ ^\circ\text{C}$, MFDGNS₃ 的质量损失低于纯 MF 树脂的质量损失, 这表明改性 MF 树脂的固化结构发生了变化^[21]。在 $320\sim 430\ ^\circ\text{C}$ 观察到明显的质量损失, 这对应于 MF 树脂结构中三嗪环的分解。当加入 DG 后, MF 树脂的起始分解温度升高, 随着 NS 的加入, 起始分解温度略有降低, 但最大失重速率温度均在 $370\ ^\circ\text{C}$ 以上, 树脂热稳定性高^[22-23], 且 MFDGNS₃ 的质量残余率最高, 质量变化速率最低, 表明 NS 提高了改性 MF 树脂的耐热性。

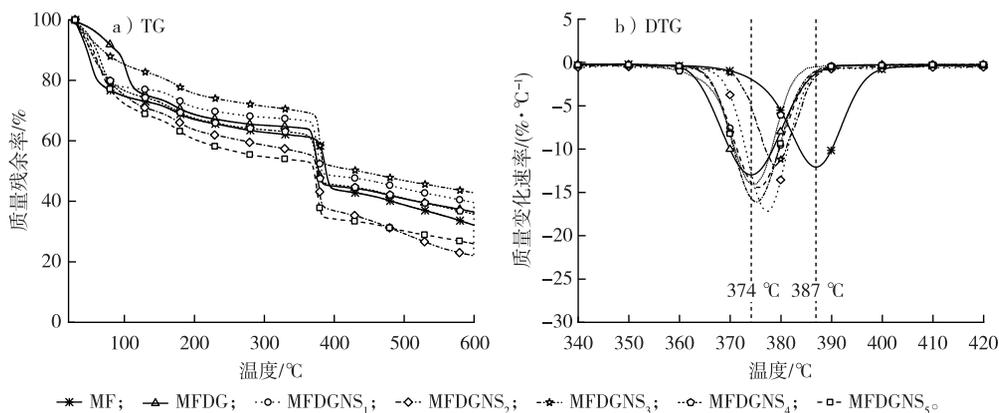


图 4 MF 树脂改性前后的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 4 TG and DTG curves of MF resin before and after modification

2.2 浸渍胶膜纸的力学性能

本研究采用测定纸张卷曲的曲率半径和抗张

性能两种方法对树脂的增韧效果进行表征, 改性前后浸渍胶膜纸的抗张性能和曲率半径测试结果分

别见表3、4。

从表3可知,随着DG和NS的加入,浸渍胶膜纸的拉断力从36.02 N提高到66.22 N,抗张强度从2.40 kN/m提高至4.41 kN/m,提高幅度达83.75%,说明DG和NS与MF相互作用后可以增加浸渍胶膜纸的强度。此外,DG和NS的加入增强了纸张的韧性。当加入DG后,纸张的断裂伸长率从2.86%提高到3.99%,提高幅度达39.51%,明显增强了浸渍纸的韧性。其主要原因是DG参与了MF树脂的固化反应,改变了MF树脂的分子结构,延长三嗪环之间的柔性连接,降低交联密度以达到增韧效果^[9]。随着NS添加量的增加,纸张的断裂伸长率逐渐提高,当NS添加量为1.0%时,MFDGNS₂树脂浸渍胶膜纸的断裂伸长率最大为4.71%,与MF树脂浸渍胶膜纸相比,提高幅度达64.69%;NS添加量继续增加,断裂伸长率逐渐减小,但仍高于未改性MF树脂浸渍胶膜纸。韧性增强的原因可能是NS具有高活性的表面,强烈地吸附在MF的分子链上,形成了有效的物理作用网,该网在拉伸试验过程中起到均匀分布载荷的作用,降低了发生断裂的可能性^[24];同时NS改善了DG与MF树脂的相容性和界面附着力,使得两者连接更加牢固;此外,NS本身可以吸收部分碰撞能量,使得周围基体之间产生塑性变形,从而增强MF树脂的韧性^[20]。

表3 浸渍胶膜纸抗张性能测试结果
Table 3 Test results of tensile properties of impregnated film paper

样品	拉断力/N	抗张强度/(kN·m ⁻¹)	断裂伸长率/%
MF	36.02(19.81)	2.40(1.32)	2.86(1.25)
MFDG	51.88(20.32)	3.46(1.35)	3.99(1.71)
MFDGNS ₁	54.44(21.44)	3.63(1.43)	4.26(1.95)
MFDGNS ₂	58.03(19.75)	3.87(1.32)	4.71(1.80)
MFDGNS ₃	61.62(14.21)	4.11(0.95)	4.58(1.53)
MFDGNS ₄	64.49(21.23)	4.30(1.42)	3.91(1.08)
MFDGNS ₅	66.22(18.87)	4.41(1.26)	3.36(1.44)

注:括号中的值为10次重复测定的标准偏差。

从表4可知,当添加DG和NS后,浸渍胶膜纸卷曲的曲率半径减小,当NS的添加量为1.0%和1.5%时,MFDGNS₂和MFDGNS₃树脂浸渍胶膜纸卷曲的最小曲率半径是7.5 mm,远小于MF树脂浸渍胶膜纸的12.5 mm。这个结果与表3中断裂伸长率的趋势一致,表明MF树脂的韧性增强。当NS的添加量为2.5%时,MFDGNS₅树脂浸渍胶膜纸卷曲的最小曲率半径是15.0 mm,比MF树脂浸渍胶膜纸的最小曲率半径大,可能原因在于NS添加量过多,发生团聚,从而与MF树脂间的结合不牢,更

易发生断裂。

表4 浸渍胶膜纸的曲率半径测试结果
Table 4 Test result of curvature radius of impregnated film paper

样品	曲率半径/mm			
	7.5	10.0	12.5	15.0
MF	断裂	断裂	有裂纹	无裂纹
MFDG	断裂	有裂纹	无裂纹	无裂纹
MFDGNS ₁	断裂	无裂纹	无裂纹	无裂纹
MFDGNS ₂	有裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹
MFDGNS ₃	有裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹
MFDGNS ₄	断裂	有裂纹	无裂纹	无裂纹
MFDGNS ₅	断裂	断裂	断裂	有裂纹

2.3 浸渍胶膜纸饰面胶合板的表面性能

改性前后MF树脂浸渍胶膜纸饰面胶合板的表面性能测试结果如表5所示。MF树脂浸渍胶膜纸饰面胶合板的耐磨性能未能达到标准要求,当添加DG和NS改性MF树脂胶膜纸后,胶合板表面磨损值降低且无露底现象,达到要求。所有饰面胶合板的表面胶合强度均满足标准要求,当NS添加量为1.5%时,MFDGNS₃树脂浸渍胶膜纸饰面胶合板达到最大胶合强度1.50 MPa。MF树脂浸渍胶膜纸饰面胶合板表面布满裂纹,为1级龟裂,当添加DG后龟裂有所改善,但仍有肉眼可见的裂纹。

表5 浸渍胶膜纸饰面板的表面性能
Table 5 Surface properties of impregnated film paper/veneer panels

样品	耐磨性能/ [mg·(100 r) ⁻¹]	表面胶合强度/ MPa	耐龟裂等级
MF	66,露底	0.91(0.38)	1级
MFDG	50,无露底	1.42(0.21)	2级
MFDGNS ₁	54,无露底	1.35(0.12)	3级
MFDGNS ₂	49,无露底	1.45(0.26)	4级
MFDGNS ₃	46,无露底	1.50(0.13)	4级
MFDGNS ₄	52,无露底	1.30(0.16)	2级
MFDGNS ₅	56,无露底	1.06(0.14)	1级
标准要求	≤80,且表面无露底	≥0.60	达到4级以上

注:括号中的值为6次重复测定的标准偏差。

当NS添加量为1.0%和1.5%时,用6倍放大镜可以观察到MFDGNS₂和MFDGNS₃树脂浸渍胶膜纸饰面胶合板表面有单独的细微裂纹,为4级耐龟裂,达到标准指标。此结果与浸渍胶膜纸的断裂伸长率和曲率半径测试结果一致,表明DG和NS起到了增韧改性的作用。

3 结论

本研究利用DG和NS对MF树脂进行增韧改性,并对改性前后MF树脂的物理性质、浸渍胶膜

纸的力学性能和浸渍胶膜纸饰面胶合板的表面性能进行测试和表征,得出了以下结论:

1)与MF树脂对比,MFDG树脂外观无明显变化,MFDGNS树脂外观呈白色透明,MF树脂的黏度和固体含量随NS添加量的增加而增大,但都在标准范围内。改性MF树脂的化学结构发生了变化,表明DG和NS与MF之间发生了化学结合。改性后树脂的初始热解温度略有下降,但最大失重速率温度均在370℃上,热稳定性高。

2)DG和NS的加入明显提高了浸渍胶膜纸的抗张强度和断裂伸长率。纸张的抗张强度随NS添加量的增加逐渐增大,当NS添加量为2.5%时,MFDGNS₅浸胶纸达到最大抗张强度4.41MPa;当NS添加量为1.0%时,MFDGNS₂浸胶纸达到最大断裂伸长率4.71%,与MF浸胶纸相比,提高幅度达64.69%。浸渍胶膜纸卷曲的曲率半径测量结果与断裂伸长率一致,当NS的添加量为1.0%和1.5%时,MFDGNS₂和MFDGNS₃浸胶纸的最小曲率半径是7.5mm,远小于MF浸胶纸的12.5mm,表明MF树脂的韧性增强。

3)DG和NS的加入能提高浸渍胶膜纸饰面胶合板的耐磨性能、表面胶合强度以及耐龟裂等级。当NS的添加量为1.5%时,MFDGNS₃饰面板的磨损值达到最低为46mg/(100r),无露底现象,表面胶合强度达到最高为1.50MPa。当NS添加量为1.0%和1.5%时,MFDGNS₂和MFDGNS₃饰面板的耐龟裂等级为4级,达到标准要求。

参考文献(References):

- [1] WEISS S, URDL K, MAYER H A, et al. IR spectroscopy: suitable method for determination of curing degree and crosslinking type in melamine-formaldehyde resins[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(25): 47691. DOI: 10.1002/app.47691.
- [2] 周飞翔. 有机硅改性三聚氰胺甲醛树脂及其在浸渍纸饰面板中的应用[D]. 岳阳: 湖南理工学院, 2022. DOI: 10.27906/d.cnki.gngy.2022.000012.
- ZHOU F X. Silicone modified melamine formaldehyde resin and its application in impregnated paper veneer [D]. Yueyang: Hunan Institute of Science and Technology, 2022.
- [3] 尹伟明, 蒋金婷, 樊星, 等. 木质素磺酸钠/三聚氰胺甲醛微球泡沫的制备及表征[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(9): 2362-2368. DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20171201.002.
- YIN W M, JIANG J T, FAN X, et al. Preparation and properties of lignosulfonate/melamine formaldehyde microsphere foam [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(9): 2362-2368.
- [4] 刘金明, 张一甫, 甘卫星, 等. 糖基三聚氰胺-甲醛树脂木材胶黏剂的研究进展[J]. *材料导报*, 2023, 37(17): 276-282. DOI: 10.11896/cldb.21120170.
- LIU J M, ZHANG Y F, GAN W X, et al. Research progress on sugar-based melamine formaldehyde resin as wood adhesives [J]. *Materials Reports*, 2023, 37(17): 276-282.
- [5] GÜRSES A, ŞAHİN E. Preparation of melamine formaldehyde foam and a melamine-formaldehyde-organo-clay nanocomposite and hybrid composites [J]. *Minerals*, 2023, 13(11): 1407. DOI: 10.3390/min13111407.
- [6] 刘冉, 康军沛, 张作宁, 等. EPDM增韧三聚氰胺甲醛合金的合成及其性能研究[J]. *合成材料老化与应用*, 2019, 48(4): 5-9. DOI: 10.16584/j.cnki.issn1671-5381.2019.04.002.
- LIU R, KANG J P, ZHANG Z N, et al. Synthesis and properties of melamine-formaldehyde alloy toughened by EPDM [J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2019, 48(4): 5-9.
- [7] 赵辉, 张明明, 陈学玺. 一缩二乙二醇改性MF树脂硬质泡沫体的研究[J]. *当代化工*, 2015, 44(9): 2110-2112. DOI: 10.13840/j.cnki.cn21-1457/tq.2015.09.083.
- ZHAO H, ZHANG M M, CHEN X X. Research on diethylene glycol modified melamine resin foam [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2015, 44(9): 2110-2112.
- [8] 李曼曼. 基于半互穿网络体系的三聚氰胺甲醛树脂改性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2015.
- LI M M. Study on modification of melamine formaldehyde resin based on semi-interpenetrating network system [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2015.
- [9] RANJBARAN S, NAZERIAN M, KERMANIAN H, et al. High strength papers impregnated with urea/melamine formaldehyde resin/nanosilica nanocomposite coatings: the effects of paper type, blend ratio and nano-content [J]. *Materials Today Communications*, 2020, 25: 101300. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101300.
- [10] 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, 74. DOI: 10.12326/j.2096-9694.2021043.
- 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, 74.
- [11] 嵇宇. PIS/纳米二氧化硅增韧改性环氧树脂及其复合材料力学性能研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2021. DOI: 10.27351/d.cnki.gszhu.2021.004365.
- JI Y. Study on mechanical properties of epoxy resin toughened by PIS/nano-silica and its composites [D]. Suzhou: Soochow University, 2021.
- [12] 李艳, 付绍云, 林大杰, 等. 二氧化硅/聚酰亚胺纳米杂化薄膜室温及低温力学性能[J]. *复合材料学报*, 2005, 22(2): 11-15. DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.2005.02.003.
- LI Y, FU S Y, LIN D J, et al. Mechanical properties of polyimide composites filled with SiO₂ nano-particles at room and cryogenic temperatures [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2005, 22(2): 11-15.
- [13] XIONG Z, CHEN N, WANG Q. Preparation and properties of melamine formaldehyde resin modified by functionalized nano-SiO₂ and polyvinyl alcohol [J]. *Polymers and Polymer Composites*, 2021, 29(2): 96-106. DOI: 10.1177/0967391120903548.
- [14] 程亚男. 提高三聚氰胺-甲醛树脂韧性的研究[J]. *林业科技*, 1992, 17(1): 43-44, 42.
- CHENG Y N. Study on improving the toughness of melamine-

- formaldehyde resin[J]. *Forestry Science and Technology*, 1992, 17(1): 43-44, 42.
- [15] HENRIQUES A, PAIVA N, BASTOS M, et al. Improvement of storage stability and physicochemical properties by addition of benzoguanamine in melamine-formaldehyde resin synthesis[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(32): 45185. DOI: 10.1002/app.45185.
- [16] 王文丽, 彭晋达, 赵子元, 等. 饰面板用三聚氰胺甲醛树脂的改性[J]. *林业工程学报*, 2020, 5(2): 42-47. DOI: 10.13360/j.issn.2096-1359.201908018.
- WANG W L, PENG J D, ZHAO Z Y, et al. Modification of melamine-formaldehyde resin for decoration board[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2020, 5(2): 42-47.
- [17] SEIDL R, WEISS S, ZIKULNIG-RUSCH E M, et al. Response surface optimization for improving the processing behavior of melamine formaldehyde impregnation resins [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(7): 50181. DOI: 10.1002/app.50181.
- [18] SEIDL R, WEISS S, KESSLER R W, et al. Prediction of residual curing capacity of melamine-formaldehyde resins at an early stage of synthesis by in-line FTIR spectroscopy[J]. *Polymers*, 2021, 13(15): 2541. DOI: 10.3390/polym13152541.
- [19] 赵辉. 三聚氰胺甲醛树脂化学改性及其硬质泡沫体的制造[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2015.
- ZHAO H. Chemical modification of melamine formaldehyde resin and manufacture of its rigid foam [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2015.
- [20] XIONG Z, CHEN N, WANG Q. Fabrication and characterization of melamine formaldehyde fibers with enhanced mechanical properties and high fire resistance by dry spinning[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(45): 49385. DOI: 10.1002/app.49385.
- [21] FENG Y, QU W, WU Y Z, et al. Crack-resistant melamine/formaldehyde-impregnated paper-decorated panels using blocked isocyanates as a temperature-responsive crosslinker[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 173: 107211. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.107211.
- [22] LI C F, QIN Z X, LIU Y, et al. Preparation of a nano-silica modified melamine formaldehyde resin[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2022, 113: 103076. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2021.103076.
- [23] ZHAO T H, LI S J, CHEN J W, et al. The construction of amphiphilic chemical modified nano silicon dioxide reinforced foam system[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, 205: 108917. DOI: 10.1016/j.petrol.2021.108917.
- [24] 古风才, 王莉, 赵竹暄, 等. 聚乙烯醇缩丁醛/SiO₂纳米复合材料的研究[J]. *复合材料学报*, 2003, 20(5): 77-81. DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.2003.05.015.
- GU F C, WANG L, ZHAO Z X, et al. Study of poly (vinyl butyral)/silica nanocomposite materials [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2003, 20(5): 77-81.

(责任编辑 莫弦丰 孙仪)