

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.07.003

三聚氰胺甲醛树脂 / 酸化蛭石硬质泡沫制备与性能

贾昊, 赵亚欣, 魏忠, 王贺云

(石河子大学化学化工学院, 新疆生产建设兵团化工绿色过程重点实验室, 新疆石河子 832003)

摘要: 通过盐酸处理膨胀蛭石得到酸化蛭石, 利用酸化蛭石、多聚甲醛和三聚氰胺原位合成具有有机无机连续结构的三聚氰胺甲醛树脂 (MF) / 酸化蛭石, 然后使用 MF / 酸化蛭石、石油醚、辛基苯酚聚氧乙烯醚、二甲硅油和甲酸制备硬质三聚氰胺甲醛 (RMF) 泡沫。研究酸化蛭石对 RMF 泡沫的力学性能、阻燃性能、热稳定性、热导率和微观形态的影响。结果表明, 酸化蛭石表面存在羟基, 酸化蛭石与三聚氰胺和甲醛反应形成具有连续结构的 MF / 酸化蛭石, Si—O—C 结构把蛭石和三嗪环有效地结合在一起, 增大了三嗪环之间的距离, 提高了 RMF 泡沫的压缩强度, 同时有利于燃烧时炭层的生成; 添加 2 份酸化蛭石的 RMF 泡沫的综合性能最为优异, 其压缩强度可达到 293.81 kPa、极限氧指数为 34.5%、粉碎率为 2.22%、热导率为 0.0363 W/(m·K)。

关键词: 硬质三聚氰胺甲醛树脂泡沫; 酸化蛭石; 增韧; 阻燃性能; 热稳定性

中图分类号: TQ328.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)07-0014-07

Preparation and Properties of Melamine Formaldehyde Resin / Acidized Vermiculite Rigid Foams

Jia Hao, Zhao Yaxin, Wei Zhong, Wang Heyun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University,

Key Laboratory of Chemical Engineering Green Process of Xinjiang Production and Construction Corps, Shihezi 832003, China)

Abstract : The expanded vermiculite was treated with hydrochloric acid to obtain acidified vermiculite, and acidified vermiculite, paraformaldehyde and melamine were used to synthesize in-situ melamine-formaldehyde resin (MF) / acidified vermiculite with an organic-inorganic continuous structure. Then use MF / acidified vermiculite, petroleum ether, polyoxyethylene octyl phenol ether, dimethyl silicone oil and formic acid to prepare rigid melamine formaldehyde (RMF) foam. The effects of acidified vermiculite on the mechanical properties, flame retardancy, thermal stability, thermal conductivity and microscopic morphology of RMF foam were studied. The results show that there are hydroxyl groups on the surface of acidified vermiculite. Acidified vermiculite reacts with melamine and formaldehyde to form MF / acidified vermiculite with a continuous structure. The Si—O—C structure effectively combines the vermiculite with triazine ring to increase the distance between triazine ring, which increases the compressive strength of the RMF foam, and at the same time is beneficial to the formation of the carbon layer during combustion. The RMF foam with 2 phr of acidified vermiculite has the best overall performance, its compressive strength can reach 293.81 kPa, and the limiting oxygen index is 34.5%, the pulverization rate is 2.22% and the thermal conductivity is 0.0363 W/(m·K).

Keywords : rigid melamine-formaldehyde foam ; acid vermiculite ; toughening ; flame retardancy ; thermal stability

三聚氰胺甲醛树脂 (MF) 泡沫通常是一种柔软的开孔泡沫, 常被用于制备飞机座椅、油水分离器的滤芯、隔音泡沫装饰等^[1-3]。与其它常用高分子泡沫相比, MF 泡沫具有更高的热稳定性和阻燃性能^[4],

使它有可能成为替代聚氨酯泡沫^[5]和聚苯乙烯泡沫^[6]用于建筑行业。但是, 硬质三聚氰胺甲醛树脂 (RMF) 泡沫由三聚氰胺和甲醛 (多聚甲醛) 为主要原材料制备而成, 在 RMF 泡沫的高分子结构中,

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21464012), 兵团科技创新人才计划创新团队项目 (2020CB006), 石河子大学双一流学科项目 (SHYL-YB201806), 石河子大学创新发展项目 (CXFZ201909)

通信作者: 王贺云, 副教授, 硕士生导师, 从事高分子材料加工研究

收稿日期: 2021-05-07

引用格式: 贾昊, 赵亚欣, 魏忠, 等. 三聚氰胺甲醛树脂 / 酸化蛭石硬质泡沫制备与性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(7): 14-20.

Jia Hao, Zhao Yaxin, Wei Zhong, et al. Preparation and properties of melamine formaldehyde resin / acidized vermiculite rigid foams[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(7): 14-20.

含有大量的三嗪环,三嗪环之间由亚甲基桥和醚桥连接而成的体型高分子导致分子链段之间很难移动,宏观上表现为刚性大、极易掉渣、易碎等,这使得 RMF 泡沫的应用受到了很大限制^[7]。为了改善 RMF 泡沫的这一缺陷,必须对 RMF 泡沫进行增韧改性^[8]。

为改善 RMF 泡沫的韧性问题,研究者主要从三个方面进行了研究:(1) RMF 泡沫的工艺条件优化。Liu Junxia 等^[9]研究发现,合成 MF 预聚物时,反应温度为 80~90℃,pH 值在 7~9 及甲醛与三聚氰胺的物质的量之比在 2.4~3.5 时,合成的 MF 预聚物制备的 RMF 泡沫性能较优。但是,该方法仅改变合成条件,从本质上讲,MF 的结构并没有改变,RMF 泡沫的结构中仍然有大量的交联结构和刚性基团。(2) 添加物理增韧剂。添加纳米 Fe_3O_4 ^[10], 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES)^[11]、木质素^[12] 等到 MF 中,阻隔三嗪环之间相互靠近,以达到增韧的效果。由于大多数物理改性剂不容易分散在 MF 中,因此制备的 RMF 泡沫具有缺陷结构进而影响增韧效果。(3) 添加化学改性试剂。添加尿素^[13]、乙二醇^[14]、聚乙烯醇^[11] 等可以与 MF 中的羟甲基反应的小分子,增加三嗪环之间链长以达到为 RMF 泡沫增韧的目的。然而,大多数化学改性试剂含有较多的有机碳链结构,这就导致在提升 RMF 泡沫的韧性的同时降低其阻燃性能^[15]。因此,迫切需要一种既能改善 RMF 泡沫韧性又不降低阻燃性能的方法。

Yu Yadong 等^[16] 利用丙烯酰胺单体和无机磷酸钙低聚物作为前驱体,成功制备了有机无机共聚物(聚丙烯酰胺-磷酸钙共聚物)。由于这种共聚材料具有完整连续的混合网络结构使它的力学性能远优于有机无机掺杂的材料。受到他们的启示,如果将无机片段镶嵌在 MF 的分子链段中,形成有机无机连续结构,这种结构既间隔了三嗪环之间的距离,又引入了无机片段,所以不会降低 MF 的阻燃性能。为实现这一目标,笔者选择具有片层结构的蛭石作为无机片段,通过酸化处理,表面会暴露出羟基,得到酸化蛭石增韧剂,利用酸化蛭石、多聚甲醛和三聚氰胺原位合成具有有机无机连续结构的三聚氰胺甲醛树脂(MF)/酸化蛭石,制备具有有机无机连续结构的 RMF 泡沫,并考察了不同酸化蛭石添加量对 RMF 泡沫的形貌、表观密度、压缩强度、热导率、热稳定性和阻燃性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

三聚氰胺:纯度为 99%,上海麦克林生化科技有限公司;

多聚甲醛:纯度为 96%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

辛基苯酚聚氧乙烯醚:OP-10,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

二甲基硅油:运动黏度为 10 mm²/s,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

石油醚:沸程 30~60℃,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

盐酸:质量分数为 34%~40%,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

六次甲基四胺、十水合四硼酸钠、甲酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

蛭石:新疆;

去离子水:自制。

1.2 主要仪器与设备

黏度计:NDJ-79 型,上海平轩科学仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6490LV 型,日本电子公司;

万能材料试验机:Instron 3366 型,美国英斯特朗公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 360 型,美国尼高力仪器公司;

极限氧指数(LOI)仪:HC-2 型,南京江宁分析仪器有限公司;

热导仪:DR-S 型,深圳埃科瑞仪器设备有限公司;

同步热分析仪:Netzsch STA 449F3 型,德国耐驰仪器公司;

强力搅拌器:RW20 digital 型,艾卡(广州)仪器设备有限公司;

数显恒温水浴锅:HH-S₁ 型,江苏金怡仪器科技有限公司。

1.3 酸化蛭石的制备

将蛭石放入微波炉中,在 720 W 的功率下加热 30 s 生成膨胀蛭石,再经球磨机球磨成 48 μm (300 目)左右的膨胀蛭石粉;将 25 g 膨胀蛭石粉加入 1 L 2 mol/L 盐酸溶液中,在 50℃ 温度下搅拌 12 h,经多次洗涤过滤,将过滤截留下的固体在

100℃的恒温干燥箱内干燥 10 h,研磨成粉末,即得到酸化蛭石。

1.4 RMF 泡沫的制备

(1) MF/酸化蛭石预聚物及 MF/膨胀蛭石预聚物的合成。

按照表 1 配方依次将三聚氰胺、多聚甲醛、去离子水、酸化蛭石或膨胀蛭石和六次甲基四胺加入反应器中。当温度达到 85℃时,将机械搅拌速度调节至 200 r/min,混合物在搅拌下反应,直至变为澄清溶液后,继续反应 40 min,然后加入十水合四硼酸钠,将溶液的 pH 值调节至 10,冷却至室温后,出料即得到 MF/酸化蛭石预聚物及 MF/膨胀蛭石预聚物。

表 1 MF/酸化蛭石预聚物及 MF/膨胀蛭石预聚物配方 份

原材料	编号					
	MF-1	MF-2	MF-3	MF-4	MF-5	MF-6
三聚氰胺	100	100	100	100	100	100
多聚甲醛	70.65	70.65	70.65	70.65	70.65	70.65
去离子水	100	100	100	100	100	100
酸化蛭石		1	2	4	6	
膨胀蛭石						2
六次甲基四胺	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25

(2) RMF 泡沫的制备。

将 100 份 MF/酸化蛭石预聚物或 MF/膨胀蛭石预聚物、2 份乳化剂、2 份二甲基硅油、3 份石油醚加入烧瓶中,在 1000 r/min 的速率下搅拌 2 min,然后加入 6 份甲酸,再搅拌 2 min,将得到的发泡液倒入尺寸为 100 mm×100 mm×100 mm 的半密闭的模具中,将模具放入微波反应器中,以 240 W 的功率加热 4 min,再在 800 W 的功率下熟化 30 s。得到 RMF 泡沫。对应于表 1 中 MF/酸化蛭石预聚物或 MF/膨胀蛭石预聚物,得到相应的 RMF 泡沫样品依次记为 RMF-1, RMF-2, RMF-3, RMF-4, RMF-5, RMF-6。

1.5 性能测试与表征

(1) 黏度测试。

按照 GB/T 10247-2008 测试,测试温度为室温。

(2) SEM 分析。

①用 SEM 观察 RMF 泡沫的泡孔形态。利用图像软件(Image Pro-Plus 6.0)分析 SEM 图像,利用式(1)计算泡沫泡孔的平均直径(D):

$$D = \frac{\sum d_i n_i}{\sum n_i} \quad (1)$$

式中: d_i ——泡沫的泡孔直径;

n_i ——泡沫的泡孔个数。

②取 MF/酸化蛭石预聚体平铺在培养皿中,于 80℃真空干燥箱内干燥 24 h,取出,淬断,对断面进行喷金处理,用 SEM 观察 MF/酸化蛭石预聚体的断面形态。

(3) 表观密度(ρ)测试。

按照 ISO 845:2006 测量泡沫的 ρ ,利用式(2)计算 ρ :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2)$$

式中: m ——泡沫的质量;

V ——泡沫的体积。

样品尺寸为 50 mm×50 mm×10 mm,测试次数不少于三次,测试结果取平均值。

(4) 压缩强度测试。

按照 GB/T 8813-2008 测试,测试温度为室温。样品的测试方向平行于模具的高度方向。测试结果取 5 次测试的平均值。

(5) 阻燃性能测试。

按照 GB/T 2406.1-2008 测试。

(6) 粉碎率测试。

按照 GB/T 12812-2006 测试。利用式(3)计算粉碎率:

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (3)$$

式中: P ——粉碎率;

m_1 ——样品测试前的质量;

m_2 ——样品测试后的质量。

测试结果取 5 次测试的平均值。

(7) 热稳定性分析。

测试条件:氮气气氛,氮气流速为 10 mL/min,样品质量为 5~8 mg,升温速率为 10℃/min,升温范围为 50~950℃。

(8) 热导率测试。

按照 ISO 22007-2-2008 测试。

(9) FTIR 分析。

以 4 cm⁻¹ 的分辨率对 KBr 压片样品进行扫描分析,扫描范围为 400~4000 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

膨胀蛭石、酸化蛭石和 RMF 泡沫的 FTIR 谱图如图 1 所示。

从图 1a 可以看出,在波数为 3425 cm⁻¹ 处是酸化蛭石和膨胀蛭石上—OH 的伸缩振动峰,

1635 cm^{-1} 处是酸化蛭石和膨胀蛭石吸水后形成的—OH 伸缩振动峰,1000 cm^{-1} 处是膨胀蛭石的 Si—O 伸缩振动峰,酸化蛭石的 Si—O 伸缩振动和弯曲振动峰分别在 1081 cm^{-1} 和 800 cm^{-1} 处,而 800 ~ 805 cm^{-1} 处常被认为是无定形 Si—O 的伸缩振动峰,470 cm^{-1} 处可能是 Si—O—Si 的对称伸缩振动峰,与膨胀蛭石不同的是,膨胀蛭石在 680 cm^{-1} 处的 X—O—Si (X 表示 Fe, Al, Mg) 的平面变形振动峰在酸化蛭石上消失^[17],这一现象说明酸化后的膨胀蛭石内部的 X—O—Si 被破坏,金属离子在酸洗时流出膨胀蛭石内部,形成了 Si—OH,而酸化蛭石在 960 cm^{-1} 处也出现 Si—OH 的伸缩振动峰^[18],表明酸洗后的膨胀蛭石在其表面存在 Si—OH 基团。这些 Si—OH 基团的存在会在密胺树脂合成中作为反应基团参与到反应中,使膨胀蛭石与密胺树脂形成共价键。

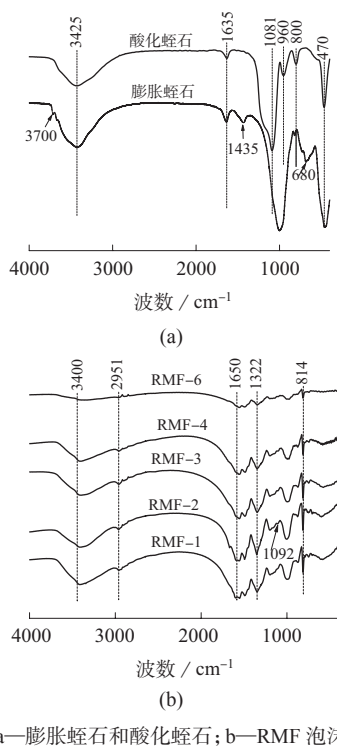


图1 膨胀蛭石、酸化蛭石和 RMF/酸化蛭石泡沫的 FTIR 谱图

由图 1b 可以看出,在 1650 cm^{-1} 和 814 cm^{-1} 处是三聚氰胺中三嗪环的特征峰,3400 cm^{-1} 处是 RMF 泡沫中仲胺基的伸缩振动峰,2951 cm^{-1} 是 RMF 泡沫中亚甲基的伸缩振动峰^[5],1322 cm^{-1} 处是 C—N—C 的伸缩振动峰^[2]。1092 cm^{-1} 处是 Si—O—C 键的特征吸收峰^[19],MF-1 和 MF-6 中并不存在此特征峰,说明酸化蛭石中的硅羟基和羟甲基三聚氰胺的羟甲基可能形成了共价键。

2.2 MF/酸化蛭石预聚物的黏度分析

MF/酸化蛭石预聚物及 MF/膨胀蛭石预聚物的黏度如图 2 所示。

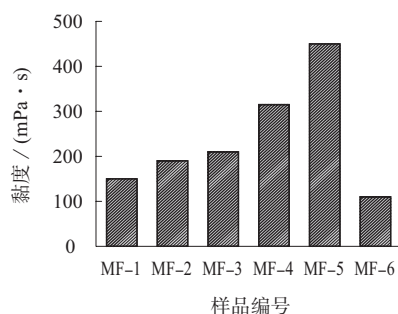
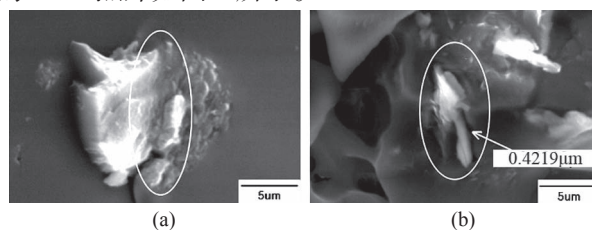


图2 MF/酸化蛭石预聚物和 MF/膨胀蛭石预聚物的黏度

从图 2 可以看出,随着酸化蛭石加入量从 0 份增至 6 份,MF/酸化蛭石预聚物的黏度从 150 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 增至 450 $\text{mPa} \cdot \text{s}$;与加入 2 份膨胀蛭石的 MF/膨胀蛭石预聚物 (MF-6) 的黏度相比,MF/酸化蛭石预聚物的黏度明显增大。造成这一现象的原因是酸化蛭石含有羟基,羟基可以作为反应基团与羟甲基三聚氰胺反应,将酸化蛭石引入分子的链段中,而酸化蛭石作为预聚物分子一部分,增加了预聚物中低聚物的分子量,低聚物的分子量的增加会引起树脂黏度的上升。

2.3 微观结构分析

MF/酸化蛭石预聚物和 MF/膨胀蛭石预聚物的 SEM 照片如图 3 所示。



a—MF/酸化蛭石预聚物;b—MF/膨胀蛭石预聚物

图3 MF/酸化蛭石预聚物和 MF/膨胀蛭石预聚物的 SEM 照片

从图 3 可以看出,酸化蛭石与 MF 结合紧密,之间没有形成空穴,而膨胀蛭石与 MF 则出现了超过 0.4219 μm 宽的空穴,这种空穴存在树脂基体中会使制备的泡沫中存在结构缺陷,导致泡沫的力学性能下降。

结合 FTIR 分析,推测酸化蛭石和 MF 形成的紧密结构是因为酸化蛭石中的硅羟基与羟甲基三聚氰胺的羟甲基反应形成共价键导致的。酸化蛭石表面含有的硅羟基可与活性羟甲基反应形成 Si—O—C 结构,通过共价键的形式使酸化蛭石与羟甲基三聚氰胺连接起来,形成有机—无机连续结构的低聚

物,进而增加三嗪环之间的距离,提升了分子之间的活动空间,使 RMF 泡沫的韧性得以提高。

添加酸化蛭石或膨胀蛭石的 RMF 泡沫的 SEM 照片如图 4 所示,泡孔直径见表 2。

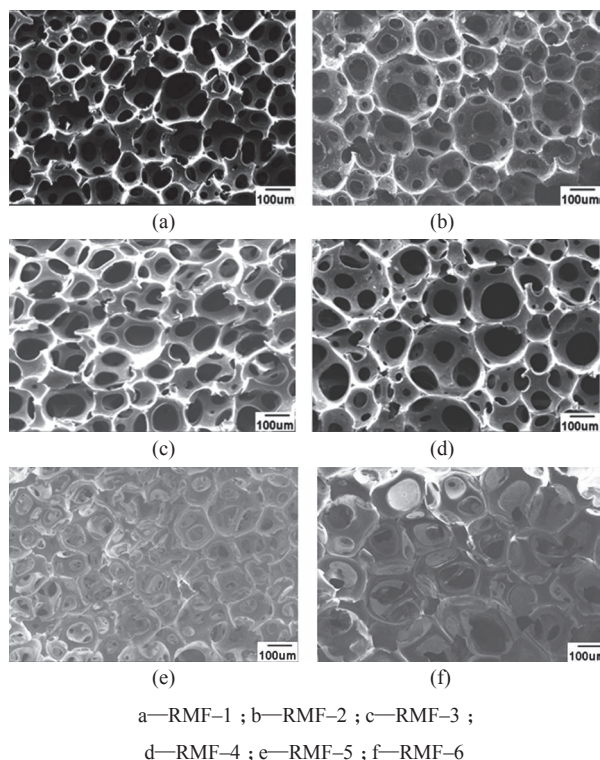


图 4 添加酸化蛭石或膨胀蛭石的 RMF 泡沫的 SEM 照片

表 2 RMF 泡沫的泡孔平均直径、LOI、热导率及粉碎率测试结果

样品 编号	泡孔平均 直径 / μm	粉碎率 / %	LOI / %	热导率 / [$\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$]
RMF-1	211.53	3.05 ± 0.22	32	0.0578
RMF-2	316.60	1.14 ± 0.17	34.2	0.0449
RMF-3	285.16	2.22 ± 0.38	34.5	0.0363
RMF-4	247.09	2.52 ± 0.33	34.5	0.0421
RMF-5	234.03	2.47 ± 0.19	34	0.0527
RMF-6	263.07	3.11 ± 0.24	34	0.0544

从图 4 和表 2 可明显看到, RMF 泡沫的泡孔都为开孔结构。当酸化蛭石添加量为 1 份时, RMF 泡沫的泡孔平均直径达到 $316.60 \mu\text{m}$, 持续增加酸化蛭石的添加量, RMF 泡沫的平均直径也随之减小。这是由于随着酸化蛭石的不加入, 树脂黏度不断上升, 在发泡速率不变的情况下, 泡孔直径也会不断减小。添加酸化蛭石和膨胀蛭石的 RMF 泡沫的泡孔平均直径比纯 RMF 泡沫的平均直径 $211.53 \mu\text{m}$ 大。这是因为膨胀蛭石和酸化蛭石会在发泡阶段起到异相成核的作用, 异相成核增加成核速率, 减少成核时间, 促进泡孔生长^[20]。但是过量酸化蛭石的存在, 会在树脂内部聚集, 导致成核效率降低, 形成不均匀的泡孔, 减缓泡孔的生长^[20], 因此在酸化蛭石

的添加量超过 1 份后, RMF 泡沫的泡孔直径逐渐减小。

2.4 粉碎率测试

粉碎率是反映硬质泡沫材料脆性的最直接手段。由表 2 可以看出, 由于纯 RMF 泡沫 (MF-1) 自身结构缺陷, 其粉碎率达到 3.05%, 但添加酸化蛭石的 RMF 泡沫的粉碎率可降低至 2.52% 以下, 其中加入 1 份酸化蛭石的 RMF 泡沫 (MF-2) 的粉碎率最低, 仅为 1.14%。添加 2 份膨胀蛭石的 RMF 泡沫 (MF-6) 的粉碎率高于添加 2 份酸化蛭石的 RMF 泡沫 (MF-3) 的粉碎率。说明添加蛭石可以增加泡沫基体的强度^[20], 但不会改变泡沫的脆性。酸化蛭石与 MF 树脂是以 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 结合的, 酸化蛭石增加了三嗪环之间的距离, 增大了树脂分子链的活动空间, 使 RMF 泡沫在受到外力时, 有一定的吸收空间, 减少了外力对硬质 RMF 泡沫的破坏。

2.5 LOI 测试

LOI 是评价材料可燃性能的重要指标, 由表 2 可以看出, 当酸化蛭石的添加量从 0 份增加到 2 份时, RMF 泡沫的 LOI 值从 32% 增加到 34.5%。酸化蛭石的添加量超过 2 份后, RMF 泡沫的 LOI 值开始缓慢下降, 但保持在 34% 以上, 高于纯 RMF 泡沫的 LOI 值。这一结果表明, 酸化蛭石的引入可以改善 RMF 泡沫的阻燃性能, 不会像有机增韧剂那样, 在增加 RMF 泡沫韧性的同时, 牺牲其本身的阻燃性能。添加酸化蛭石的 RMF 泡沫在燃烧时, 由于蛭石本身具有片层结构, 层间的距离可以吸收部分热量, 减缓了热的传导, 降低了 RMF 泡沫的分解^[21]; 另一方面, 酸化蛭石与 MF 树脂之间形成的 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 可以促进炭层的形成^[22], 阻碍热源和空气循环, 进而提升 RMF 泡沫的阻燃性能。

2.6 热导率测试

热导率是评价发泡材料保温性能的重要指标。由表 2 可以看出, 加入酸化蛭石的 RMF 泡沫的热导率均低于纯 RMF 泡沫的热导率。这主要是由于添加的酸化蛭石在发泡过程中起到异相成核的作用, 导致加入酸化蛭石的 RMF 泡沫的密度均低于纯 RMF 泡沫的密度。较大的密度会提供更多的固相传热, 相反密度越小, 固相占比越少, 泡沫材料中的气相占比会更多, 热导率也会越低^[23]。而添加 2 份酸化蛭石时, RMF 泡沫 (MF-3) 的热导率最低, 为 $0.0363 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。这主要受两个影响因素, 一方面是因为酸化蛭石是膨胀蛭石改性的, 保留了部

分的片层结构,可以在传热过程中阻碍热量的传递过程^[24];另一方面是因为酸化蛭石的加入改善了RMF泡沫泡孔的孔壁结构,会存在更多的泡壁,阻碍热量传递的过程,使泡沫的热导率数降低。

2.7 压缩强度及表观密度测试

添加不同酸化蛭石含量的RMF泡沫的表观密度及压缩强度如图5所示。

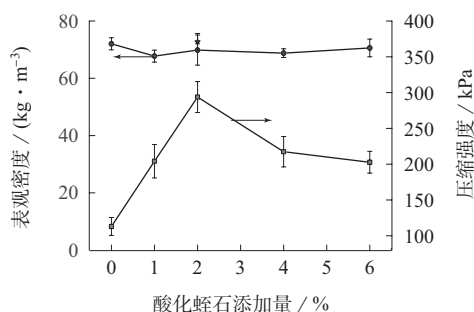


图5 添加不同酸化蛭石含量的RMF泡沫的表观密度及压缩强度

从图5可以看到,酸化蛭石加入量对RMF泡沫的表观密度并无太大影响,但对其压缩强度影响较大。纯RMF泡沫的压缩强度最低,仅为113 kPa,添加1,2,4,6份酸化蛭石的RMF泡沫的压缩强度分别为204.19,293.81,217.4,202.75 kPa,添加2份酸化蛭石的RMF泡沫的压缩强度最大,是纯RMF泡沫的2.6倍,当酸化蛭石添加量超过2份后,RMF泡沫的压缩强度随着酸化蛭石含量的增加而降低,但添加酸化蛭石的RMF泡沫仍比纯RMF泡沫的压缩强度高。泡沫的压缩强度与泡孔结构有关,一般来说,泡孔越小,泡壁所承受的力越大^[25],而加入2份酸化蛭石的RMF泡沫的泡孔比纯RMF泡沫的大,但其压缩强度却更高,可归因于蛭石作为一种高模量的填料,与基体之间存在很强的相互作用,在聚合物基体中表现出增强作用,使泡沫的压缩强度增大^[26]。添加酸化蛭石的RMF泡沫的压缩强度均比添加2份膨胀蛭石的RMF泡沫的压缩强度(186.6 kPa)高。这是因为酸化蛭石含有羟基,部分羟基与MF树脂中的羟甲基反应,增加三嗪环之间的距离,提高分子链段的活动空间,宏观上会表现为RMF泡沫的韧性提升,在受到外力时,泡沫骨架不会因为刚性过高直接断裂,会吸收部分能量继续维持原有骨架状态,故其压缩强度比纯泡沫的高。

2.8 热性能测试

添加酸化蛭石或膨胀蛭石的RMF泡沫的热失重(TG)曲线如图6所示,相应的TG数据见表3。

由图6和表3可以看出。随着酸化蛭石含量

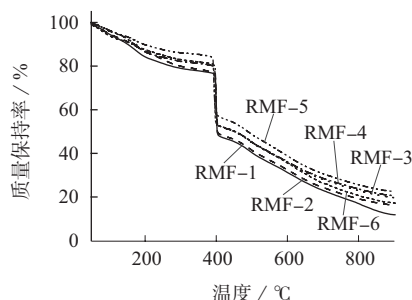


图6 添加酸化蛭石或膨胀蛭石的RMF泡沫的TG曲线

表3 添加酸化蛭石或膨胀蛭石的RMF泡沫的TG数据

样品 编号	$T_{d5\%}/$ °C	$T_{d20\%}/$ °C	$T_{d50\%}/$ °C	$T_{max}/$ °C	900℃时的 残炭率/%
RMF-1	95.5	272.5	402.5	399.9	11.69
RMF-2	97.2	298.3	403.3	400.2	16.10
RMF-3	115.9	395.4	447.9	398.6	19.48
RMF-4	121.2	392.0	449.5	399.3	20.61
RMF-5	118.2	392.1	486.1	393.7	22.58
RMF-6	88.5	392.4	452.4	395.0	16.97

注: $T_{d5\%}$, $T_{d20\%}$, $T_{d50\%}$ 表示失重 5%, 20%, 50% 的温度, T_{max} 表示最大失重速率温度。

的增加, RMF泡沫的失重温度 $T_{d5\%}$, $T_{d20\%}$, $T_{d50\%}$ 总体呈现先升高后降低的趋势。这主要是因为膨胀蛭石具有高的抗分解特性, 而酸化蛭石在结构上保持了膨胀蛭石的这一特性。 $T_{d5\%}$ 的质量损失主要来源于RMF泡沫中水分子和未反应的甲醛小分子的分解^[27], 由于酸化蛭石的加入可以阻碍小分子的溢出, 进而提高了分解温度; $T_{d20\%}$, $T_{d50\%}$ 是RMF泡沫最主要的两个分解温度, 此时的分解主要是由于泡沫基体内部的链节的断裂和降解, 而酸化蛭石的加入阻碍了这一进程, 加入2份酸化蛭石的RMF泡沫的 $T_{d20\%}$ 达到395.4℃, 比纯RMF泡沫的272.5℃高出45.1%。这主要是因为蛭石的片层结构可以阻碍热传导的过程和挥发性气体的溢出, 进而缓解RMF泡沫的分解过程^[23]。随着酸化蛭石的加入, RMF泡沫在900℃时的残炭率从11.69%提高到22.58%, 这与文献[21]的TG分析结果相一致。

3 结论

通过盐酸处理蛭石, 得到硅羟基结构的酸化蛭石, 根据MF树脂的分子结构特性, 制备有机无机连续结构的酸化蛭石-MF预聚物, 进而制备出RMF泡沫。这种制备方法不仅赋予了RMF泡沫良好的韧性, 也赋予了RMF泡沫高的热稳定性能。添加2份酸化蛭石的RMF泡沫的综合性能最优, 其压缩强度可达到293.81 kPa, LOI为34.5%、粉碎率为2.22%、热导率为0.0363 W/(m·K)。

参考文献

- [1] Zhang Xiongfei, Song Lian, Chen Xinxin, et al. Zirconium ion modified melamine sponge for oil and organic solvent cleanup[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 566:242–247.
- [2] Meng Sen, Zhao Xing, Tang Chunyan, et al. A bridge-arched and layer-structured hollow melamine foam/reduced graphene oxide composite with an enlarged evaporation area and superior thermal insulation for high-performance solar steam generation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(5):2 701–2 711.
- [3] Ye Xinli, Chen Zhao Feng, Ai Sufen, et al. Effect of pyrolysis temperature on compression and thermal properties of melamine-derived carbon foam[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, 142.doi:10.1016/j.jaap.2019.05.008.
- [4] Nemanič V, Zajec B, Žumer M, et al. Synthesis and characterization of melamine-formaldehyde rigid foams for vacuum thermal insulation[J]. *Applied Energy*, 2014, 114:320–326.
- [5] Zhu Heng, Xu Shiai. Preparation of flame-retardant rigid polyurethane foams by combining modified melamine-formaldehyde resin and phosphorus flame retardants[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(17):9 658–9 667.
- [6] Zhang Sheng, Ji Wenfei, Han Yi, et al. Flame-retardant expandable polystyrene foams coated with ethanediol-modified melamine-formaldehyde resin and microencapsulated ammonium polyphosphate[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(28).doi:10.1002/app.46471.
- [7] Li Chunhui, Ma Haihong, Zhou Zhengfa, et al. Preparation and properties of melamine-formaldehyde rigid closed-cell foam toughened by ethylene glycol / carbon fiber[J]. *Cellular Polymers*, 2021, 42(2).doi:10.1177/0262489320929232.
- [8] Liu Yalong, Zhao Xiaowen, Ye Lin. A novel elastic urea-melamine-formaldehyde foam: structure and properties[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(32):8 743–8 750.
- [9] Liu Junxia, Zhou Lei, Jiang Qibin, et al. Synthesis and characterization of melamine-formaldehyde resin for foaming use[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, 628:24–27.
- [10] Zhang Yusen, Duan Hongdong, Wang Xingjian, et al. Preparation and properties of composites based on melamine-formaldehyde foam and nano-Fe₃O₄[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(4):2 688–2 697.
- [11] Luo Fubin, Wu Kun, Zhu Hongyan, et al. Intrinsically flame retarded foams based on melamine-formaldehyde condensates: Thermal and mechanical properties[J]. *Polymer International*, 2017, 66(6):779–786.
- [12] Diop A, Adjallé K, Boëns B, et al. Synthesis and characterization of lignin-melamine-formaldehyde resin[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2016, 30(9).doi:10.1177/0892705716632856.
- [13] Cao Bo, Gu Xiaoyu, Song Xiaohui, et al. The flammability of expandable polystyrene foams coated with melamine modified urea formaldehyde resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(5).doi:10.1002/app.44423.
- [14] Li Yanshan, Wang Shujun, Liu Hongyan, et al. Preparation and characterization of melamine / formaldehyde / polyethylene glycol crosslinking copolymers as solid-solid phase change materials[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 127:92–97.
- [15] Wang Dongwei, Zhang Xiaoxian, Yang Danna, et al. Study of preparation and properties of fire-retardant melamine formaldehyde resin foam[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 510:634–638.
- [16] Yu Yadong, Mu Zhao, Jin Biao, et al. Organic-inorganic copolymerization for a homogenous composite without an interphase boundary[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, 59(5):2 071–2 075.
- [17] Chmielarz L, Rutkowska M, Jabłoń ska J M, et al. Acid-treated vermiculites as effective catalysts of high-temperature N₂O decomposition[J]. *Applied Clay Science*, 2014, 101:237–245.
- [18] Wang Lan, Wang Xu, Yin Jiao, et al. Insights into the physicochemical characteristics from vermiculite to silica nanosheets[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 132–133:17–23.
- [19] Zhou Yingsong, Yu Junrong, Wang Xuexin, et al. Preparation of KH570-SiO₂ and their modification on the MF / PVA composite membrane[J]. *Fibers and Polymers*, 2015, 16(8):1 772–1 780.
- [20] Zhai Wentao, Yu Jian, Wu Lichuan, et al. Heterogeneous nucleation uniformizing cell size distribution in microcellular nanocomposites foams[J]. *Polymer*, 2006, 47(21):7 580–7 589.
- [21] Kirbas I. Investigation of the internal structure, combustion, and thermal resistance of the rigid polyurethane materials reinforced with vermiculite[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2020.doi:10.1177/0892705720939152.
- [22] Liu Yuxue, Gao Chengxiang, Wang Yuying, et al. Vermiculite modification increases carbon retention and stability of rice straw biochar at different carbonization temperatures[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 254.doi:10.1016/j.jclepro.2020.120111.
- [23] Xia Zeyu, Wang Zhangzhou. Rigid polyurethane / expanded vermiculite / melamine phenylphosphate composite foams with good flame retardant and mechanical properties[J]. *e-Polymers*, 2019, 19(1).doi:10.1515/epoly-2019-0060.
- [24] Xiong Weiwen, Wu Jiali, Tian Huafeng, et al. Enhanced mechanical and thermal properties of polyurethane-imide foams with the addition of expanded vermiculite[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(3): 886–892.
- [25] Wang Hongyang, Li Tingting, Ren Haitao, et al. Expanded vermiculite-filled polyurethane foam-core bionic composites: Preparation and thermal, compression, and dynamic cushion properties[J]. *Polymers (Basel)*, 2019, 11(6).doi:10.3390/polym11061028.
- [26] Yan Li, Fu Liwei, Chen Yajun, et al. Improved thermal stability and flame resistance of flexible polyimide foams by vermiculite reinforcement[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(20).doi:10.1002/app.44828.
- [27] Merline D J, Vukusic S, Abdala A A. Melamine formaldehyde: Curing studies and reaction mechanism[J]. *Polymer Journal*, 2013, 45(4):413–419.