

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.08.013

三聚氰胺甲醛的微波发泡工艺研究

牛明军, 张小瑞, 李银凤, 李圆圆, 张丽, 陈金周

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要:以三聚氰胺和多聚甲醛为原料合成了三聚氰胺甲醛树脂,并利用微波加热发泡工艺进行发泡。在树脂的合成过程中,探究了原料配比、反应温度以及反应时间对树脂性能的影响,确定了合成三聚氰胺甲醛树脂的适宜工艺条件。在树脂的发泡过程中,研究了树脂黏度、固含量、发泡功率及时间对泡沫体性能的影响,制得性能良好的泡沫保温材料,并对泡沫体的一些性能指标进行了测试。

关键词:三聚氰胺;多聚甲醛;合成;微波发泡

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)08-0056-04

Microwave Foaming Process of Melamine Formaldehyde

Niu Mingjun, Zhang Xiaorui, Li Yinfeng, Li Yuanyuan, Zhang Li, Chen Jinzhou

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract : Using melamine and paraformaldehyde as raw materials, the melamine formaldehyde resin which will foam in a microwave oven in the later step was synthesised. In the process of the synthesis of resin, the effects of ration of raw materials, reaction temperature and reaction time on the properties of the resin were investigated, and the appropriate conditions for the synthesis of melamine formaldehyde resin were determined. In the process of foaming the resin, the effects of viscosity, solid content, foaming power and foaming time on the properties of the foam were explored, and the foam with proper performance was finally obtained, and its performance index was measured.

Keywords : melamine ; paraformaldehyde ; synthesis ; microwave foaming

保温材料是指对热流具有显著阻抗性的材料或材料复合体^[1]。近年来,多起建筑保温材料着火事件的发生引发了人们对建筑类保温材料防火性能的重视^[2]。传统的有机外墙保温材料多以聚苯板^[3-5]、聚氨酯^[6]等硬质泡沫塑料为主,它们在燃烧时会释放大量热量和有毒烟气,已经越来越不能满足人们对安全和环保的要求。因此本课题组针对用于外墙保温材料的三聚氰胺甲醛泡沫塑料进行开发研究。三聚氰胺甲醛树脂(又称密胺树脂)是由三聚氰胺与甲醛进行羟甲基化后聚合而成,是一类含有刚性三嗪环和氮杂环结构的综合性能优异的高分子材料^[7-8],且具有自熄性、抗电弧性和良好的力学性能,可以在150℃条件下使用^[9]。三聚氰胺甲醛泡沫塑料是以三聚氰胺甲醛树脂为主要原料配以各种辅助添加剂在合适的工艺下发泡合成的^[10]。该泡沫塑料燃烧时可分解产生大量的氮气,具有优异的本征阻燃性^[11-12],只有在与明火充分接触的情况下才开始燃烧,且燃烧时火焰易自熄且不产生滴流^[13-14],因此将其应用于建筑外墙保温材料,具有优良

的节能与阻燃效果,有广阔的应用前景。

笔者在合成三聚氰胺甲醛树脂的基础上,探讨微波加热发泡工艺条件对这类新型保温材料结构与性能的影响,为这类材料的应用推广提供科学依据。

1 实验部分

1.1 原材料

三聚氰胺:工业级,河南省中原大化集团有限公司;

多聚甲醛:化学纯,Division Quimica Intermedla公司;

氢氧化钠:分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;

正戊烷:化学纯,广州光华化学厂有限公司;

吐温80:化学纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;

对甲苯磺酸:分析纯,国药集团化学试剂有限

联系人:陈金周,教授,主要研究方向为包装材料

收稿日期:2015-05-16

公司。

1.2 主要仪器及设备

无级恒速搅拌器:DW-1型,巩义市英峪予华仪器厂;

微波炉:G70F型,广东格兰仕集团有限公司;

控温电热套:KDM型,鄄城华鲁电热仪器有限公司;

节能控温仪:JKY-1型,郑州市上街区长虹仪表仪器厂;

数显黏度计:NDJ-5S型,上海衡平仪器仪表厂。

1.3 试样制备

(1) 三聚氰胺甲醛树脂的制备。

将适量的蒸馏水 and 多聚甲醛加入到三口瓶中,开启加热套和搅拌器。将质量分数为20%的氢氧化钠溶液加入三口瓶中,调节体系pH在8~9之间。当体系温度升高到60℃左右时,加入适量的三聚氰胺,调节搅拌速度,继续升温至100~110℃,保持恒温反应25~30 min,反应结束后将反应体系在冷却水中降温至30℃左右,用配制好的对甲苯磺酸溶液调节体系pH至7左右。

(2) 三聚氰胺甲醛泡沫塑料的制备。

取一定量的可发性三聚氰胺甲醛树脂于容器中,依次加入一定比例的表面活性剂(3%~5%)、发泡剂(8%~10%)、固化剂(14%~16%),搅拌均匀,然后将混合物移到发泡模具中并涂抹均匀,放入微波炉中按照特定的功率和时间进行发泡,冷却后脱模。

1.4 性能测试与表征

极限氧指数(LOI)按GB/T 2406.2-2009测试;

压缩强度按GB/T 8813-2008测试;

表观芯密度按GB/T 6343-2009测试。

2 结果与讨论

2.1 甲醛与三聚氰胺的物质的量比对游离醛含量的影响

在研究甲醛(F)与三聚氰胺(M)的物质的量比(F/M)对游离醛影响的实验中,反应温度为100~110℃,反应时间约为30 min。合成树脂中游离醛的含量变化趋势如图1所示。

从图1可以看出,游离醛的含量随着F/M的增加而增大。这是因为当多聚甲醛的比例较大时部分多聚甲醛并未能完全溶解并参加反应,进而导致了产物体系中游离醛的含量增加。一般来说树脂中的游离醛含量越大,对环境以及工人的健康危害也

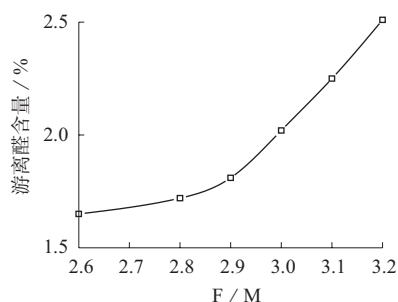


图1 F/M对游离醛的影响

越大^[15]。但多聚甲醛的比例如果太小,合成树脂的黏度和稳定性也很难满足发泡要求。综合考虑树脂稳定与游离醛含量的关系,采用F/M=3的原料配比来合成发泡树脂。

2.2 反应时间对树脂固含量的影响

固定甲醛与三聚氰胺的物质的量比为3:1,反应温度为100~110℃,每隔一定时间检测一次反应体系的固含量,三聚氰胺甲醛树脂的固含量随时间的变化如图2所示。

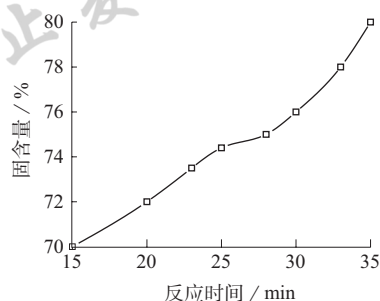


图2 反应时间对三聚氰胺甲醛树脂固含量的影响

从图2可以看出,随着反应时间的增加,三聚氰胺甲醛树脂的固含量逐渐增大,反应前期,树脂固含量小于75%,黏度较小,树脂不能和发泡剂、表面活性剂等形成稳定的混合物,不利于发泡;当在沸腾温度下反应超过30 min时,树脂固含量迅速增加,黏度进一步增大,反应不易控制,不利于后期的搅拌和发泡,并且常常出现反应物在三口瓶内就凝胶固化的现象。根据发泡质量,固含量为75%的树脂更适宜发泡,即在设定温度下反应25~30 min。

2.3 反应温度对树脂固含量的影响

固定甲醛与三聚氰胺的物质的量比为3:1,分别研究反应温度为80~90℃和100~110℃时树脂的固含量随反应时间的变化,结果如图3所示。

从图3可以看出,反应温度越高,树脂固含量增加越快,得到所需黏度的树脂的反应时间越短,而且单位时间内体系的黏度增量是非线性的。因为温

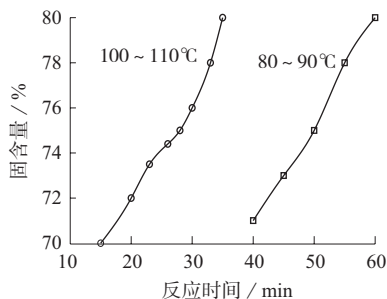


图3 不同反应温度下固含量变化趋势

度越高,体系反应速度越快,反应到一定程度后,已经形成不同聚合度的低聚物,随着反应时间的延长,这些低聚物之间会发生交联聚合,使分子量快速增加。从图3还可以看出,在80~90℃下的反应由于温度较低,前半个小时固含量几乎没有任何变化,黏度较低,并且,三聚氰胺溶解也非常缓慢,大大降低了实验的效率。综合以上因素,选择将反应物在100~110℃反应约25 min。

2.4 甲醛溶液浓度对发泡性能的影响

标准的甲醛溶液浓度通常为37%。甲醛溶液浓度过低会导致反应时间大大增加,树脂由于黏度过低很难制得理想的泡沫。为了缩短反应时间,改善泡沫质量,使用多聚甲醛和蒸馏水配置较高浓度的甲醛溶液,然后和三聚氰胺甲醛在预定的条件下进行反应,并对其发泡质量进行研究,结果如表1所示。

表1 甲醛溶液浓度对发泡体质量的影响

甲醛溶液浓度 / %	发泡体质量
37	几乎不发泡
45	发泡不均匀,泡沫内部有气孔缺陷
50	泡沫相对均匀,但仍有小空洞
58	泡沫细腻,内部均匀
60	泡沫硬度较大,但掉渣现象严重

由表1可知,当甲醛溶液的浓度为50%~60%时,发泡性能良好,尤其当其浓度为58%时,所得泡沫细腻均匀。这是因为当甲醛溶液浓度过低时,体系中含水较多,影响树脂的发泡剂气化膨胀,不利于发泡,泡沫内部塌陷较多。而当甲醛溶液浓度过高时,三聚氰胺难以溶解,得到的树脂固含量过高,不易进行发泡操作,而且搅拌时空气容易被裹进树脂中难以释放,影响发泡效果。

2.5 树脂黏度对发泡性能的影响

黏度是树脂分子量大小的体现,它对泡沫体性能有着比较重要的影响。为了找到三聚氰胺甲醛树脂发泡的最佳黏度,对不同黏度的树脂进行发泡

实验。在对树脂黏度的研究中,表面活性剂(吐温80)、发泡剂(正戊烷)、固化剂(对甲苯磺酸)的物质的量含量分别为4%,7%,15%。实验发现,当黏度小于6000 mPa·s时,泡孔很大而且不均匀,且表面多空洞不适合发泡。而当黏度大于9000 mPa·s时,树脂难以搅拌,稳定性差,泡沫体也不能完全发泡。当在100~110℃反应25~30 min时,得到的树脂黏度为8000~8500 mPa·s,用此数值进行发泡时得到的泡沫泡孔细腻,表面光滑,韧性也比较好。

2.6 发泡功率和时间对发泡性能的影响

三聚氰胺甲醛泡沫塑料的成型是树脂固化和发泡剂气化同时作用相互竞争的结果^[16]。因此发泡功率和发泡时间对泡沫体的质量有至关重要的影响。当发泡功率较大时,树脂受热急剧膨胀,导致泡沫内部较脆,泡孔以开孔居多,表观密度较小,且常有树脂溢出模具;当发泡功率较小时,树脂得不到足够的能量,不能充分发泡,表面往往有凹陷,表观密度较大。实验前期采用普通微波炉进行发泡,后期换用功率线性可调的微波炉进行发泡,表2示出不同情况下的发泡状况。

表2 发泡功率和时间对发泡性能的影响

发泡功率和时间	发泡情况
1000 W 发泡 6 min	泡孔比较大,有较多树脂溢出模具
800 W 发泡 6 min	泡沫比较细腻,但仍然很脆
800 W 发泡 9 min	泡沫细腻,硬度很大,树脂几乎无溢出
783 W 发泡 9 min	模具上表面有凹陷,泡沫较硬

通过表2对比可以看出,在功率线性可调微波炉中,将功率调节至800 W发泡9 min,能得到较好的泡沫体。

2.7 泡沫体性能测试结果

对上述最适宜条件制得的三聚氰胺甲醛泡沫塑料进行掉渣率、表观密度、压缩强度和LOI的测定,结果如表3所示。

表3 泡沫体性能测试结果

项目	数值
掉渣率 / %	14.6
表观密度 / (kg·m ⁻³)	81.0
压缩强度 / kPa	90
LOI / %	32.5

由表3可知,所得泡沫体的掉渣率,表观密度,压缩强度分别为14.6%,81.0 kg/m³和90 kPa。值得注意的是,在不添加任何阻燃剂的情况下,最终制得的三聚氰胺甲醛泡沫塑料的LOI高达32.5%,属难燃材料。这是由于三聚氰胺甲醛树脂的高含氮量

环状结构赋予了其很好的阻燃性能^[17]。而且在燃烧时没有出现滴落、融化等现象,但有轻微火焰蔓延,着火处出现炭化并产生黑烟。

3 结论

在制备三聚氰胺甲醛树脂的工艺中,游离醛的含量随着甲醛与三聚氰胺物质的量比的增大而增大,固含量随着反应时间的增加而增大,且反应温度越高,固含量增加越快。采用质量分数为58%的多聚甲醛溶液,甲醛和三聚氰胺按3:1的配比在100~110℃下反应25~30 min,得到的树脂更适合发泡。将制得的树脂用800 W的功率发泡9 min,能得到发泡质量较好的泡沫体。对最佳条件下制得的泡沫体进行性能测试,其压缩强度为90 kPa,掉渣率为14.6%,表观密度为81.0 kg/m³,LOI为32.5%。

参考文献

- [1] 钱志屏. 泡沫塑料[M]. 北京:中国石化出版社,1998:8-36.
Qian Zhiping. Foamed plastic[M]. Beijing:China Petrochemical Press,1998:8-36.
- [2] 李京,战峰. 建筑外墙保温材料的火灾危险性与防火措施[J]. 安全技术,2009,9(11):16-18.
Li Jing, Zhan Feng. Fire risk and fire prevention measurements of exterior insulation materials[J]. Safety Engineering,2009,9(11):16-18.
- [3] Uniben Y A, Ambrose D, Leif G. Primary energy implications of different wall insulation materials for buildings in a cold climate[A]. Energy Procedia,2014,61:1 204-1 207.
- [4] 朱清玮,武发德,赵金平. 外墙保温材料研究现状与进展[J]. 新型建筑材料,2012(6):12-15.
Zhu Qingwei, Wu Fade, Zhao Jinping. Current status and progress of exterior insulation materials[J]. New Building Materials,2012(6):12-15.
- [5] 亓延军. 常用有机外墙保温系统火灾特性研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2012:1-14.
Qi Yanjun. Fire properties of commonly used organic exterior insulation systems[D]. Hefei:University of Science and Technology of China,2012:1-14.
- [6] Zhang Meng, Zhang Jinwen, Chen Shuigen, et al. Synthesis and fire properties of rigid polyurethane foams made from a polyol derived from melamine and cardanol[J]. Polymer Degradation and Stability,2014,110:27-34.
- [7] 熊冕,马迎春,王姣姣,等. 三聚氰胺甲醛树脂研究与应用进展[J]. 广东化工,2013,40(22):68-74.
Xiong Mian, Ma Yingchun, Wang Jiaojiao, et al. The research and application of melamine formaldehyde resin[J]. Guangdong Chemical Industry,2013,40(22):68-74.
- [8] 邹怡佳,陈玉和,吴再兴. 改性三聚氰胺树脂的研究进展[J]. 林产化学与工业,2013,33(5):127-130.
Zou Yijia, Chen Yuhe, Wu Zaixing. Research progress on modified melamine resin[J]. Chemistry and Industry of Forest Products,2013,33(5):127-130.
- [9] 张宇. 可发性三聚氰胺甲醛树脂的合成研究[J]. 广州化工,2010,38(3):109-111.
Zhang Yu. Study on synthesis of foaming melamine-formaldehyde Resin[J]. Guangzhou Chemical Industry,2010,38(3):109-111.
- [10] 王富鑫. 酚醛泡沫塑料应用及制备[J]. 热固性树脂,2002,17(4):36-38.
Wang Fuxin. Application and preparation of phenolic foam[J]. Thermosetting Resin,2002,17(4):36-38.
- [11] Shieh J Y, Wang Chunshan. Synthesis of novel flame retardant epoxy hardeners and properties of cured products[J]. Polymer,2001,42:7 617-7 625.
- [12] Gao Guibo, Qian Chunxiang, Gao Min jie. Preparation and characterization of hexadecane microcapsule with polyurea-melamine formaldehyde resin shell materials[J]. Chinese Chemical Letters,2010,21:533-537.
- [13] 王东卫,张潇娴,罗嵩,等. 密胺泡沫的制备改性及性能研究[J]. 功能材料,43(24):3 381-3 385.
Wang Weidong, Zhang Xiaoxian, Luo Song, et al. Modified preparation and performance study on melamine foam[J]. Functional Materials,43(24):3 381-3 385.
- [14] 汪家铭. 三聚氰胺泡沫塑料国内发展现状及应用前景[J]. 川化,2011(1):1-6.
Wang Jiaming. Domestic development status and application prospect of Melamine foam[J]. Sichuan Chemical Industry,2011,(1):1-6.
- [15] 杨惊,李小瑞. 高固含量三聚氰胺甲醛树脂的制备及应用研究[J]. 中国造纸学报,2005,20(2):148-151.
Yang Jing, Li Xiaorui. Preparation and application research on Melamine formaldehyde resin with high solid content[J]. Transactions of China Pulp and Paper,2005,20(2):148-151.
- [16] 谢丹,徐强,王学军. 微波辐射制备蜜胺泡沫塑料[J]. 合成树脂及塑料,2013,27(3):42-45.
Xie Dan, Xu Qiang, Wang Xuejun. Preparation of melamine-formaldehyde foam with microwave radiation[J]. China Synthetic Resin and Plastics,2013,27(3):42-45.
- [17] 相益信. 三聚氰胺甲醛树脂泡沫的研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2011.
Xiang Yixin. The research of melamine-formaldehyde foam[D]. Qingdao:Qingdao Science and Technology University,2011.