

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.04.025

甲醛捕捉剂对三聚氰胺泡沫塑料性能的影响

陈言胜,何利华,李慧霞,李金纳,蒋凡顺

(河南省中原大化集团有限责任公司,河南濮阳 457004)

摘要:在三聚氰胺甲醛树脂中分别加入氧化剂型、氨基衍生物型和硫化物等甲醛捕捉剂,然后通过微波发泡制备三聚氰胺泡沫塑料,讨论了不同类型的甲醛捕捉剂对三聚氰胺甲醛树脂及泡沫塑料性能的影响。结果表明,氨基衍生物型甲醛捕捉剂不仅能有效地降低树脂中甲醛含量,还能延长树脂储存时间,其中带有脲、亚氨基和烷基基团的IH-2型氨基甲醛捕捉剂具有较高的捕捉甲醛能力,当其质量分数为5%时,树脂储存时间由2 d延长到5.3 d、游离甲醛含量由5.42%降低到0.23%,且对应的三聚氰胺泡沫塑料甲醛释放量为0.31 mg/L,低于业内称为“零甲醛”E0级产品的甲醛释放量上限值(0.5 mg/L);与未加甲醛捕捉剂的相比,加入质量分数为5%的IH-2,可使泡沫塑料的回弹率、撕裂强度、拉伸强度和断裂伸长率分别提高了12.7%、40%、31.3%和35.4%。

关键词: 甲醛捕捉剂;三聚氰胺甲醛树脂;泡沫塑料;甲醛释放量;储存时间;性能

中图分类号: TQ328 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)04-0128-05

Effects of Formaldehyde Capture Agents on Properties of Melamine Foam Plastics

Chen Yansheng, He Lihua, Li Huixia, Li Jinna, Jiang Fanshun

(Henan Zhongyuan Da Hua Group Co. Ltd., Puyang 457004, China)

Abstract: Through adding oxidation, amino derivative and sulfide type formaldehyde capture agents into melamine formaldehyde resin respectively, then melamine foam plastics were prepared by microwave foaming method, the influences of different types of formaldehyde capture agents on properties of melamine formaldehyde resin and foam plastics were discussed. The results show that the amino derivative type formaldehyde capture agents can not only effectively reduce the formaldehyde content in resin, but also extend the resin storage time, among these, the IH-2 type ammoniac formaldehyde capture agent with urea, imino and alkyl groups has high ability to capture formaldehyde, when the mass fraction of IH-2 is 5%, the resin storage time extends from 2 d to 5.3 d and the free formaldehyde content reduces from 5.42% to 0.23%, the formaldehyde emission of the corresponding melamine foam plastic is 0.31 mg/L, which is lower than the upper limit value (0.5 mg/L) of E0 level products known as “zero-formaldehyde” in the industry. Compared with the foam plastic without formaldehyde capture agent, when the mass fraction of IH-2 is 5%, the resilience rate, tear strength, tensile strength and elongation at break of the foam plastic increase by 12.7%, 40%, 31.3% and 35.4% respectively.

Keywords: formaldehyde capture agent; melamine-formaldehyde resin; foam plastic; formaldehyde emission; storage time; property

三聚氰胺泡沫塑料是由三聚氰胺甲醛树脂经过发泡得到的一种开孔率高达99%以上的三维网格结构的新型泡沫塑料,是首款可热成型的热固性发泡材料^[1],其质轻且具有优良的吸声性、隔热性、耐热稳定性、高防火性、后加工性等性能^[2],这些卓越的综合性能使该类泡沫塑料广泛应用于建筑场

馆、车辆制造、工厂建设、热力工程、设备装置、空调系统、航天航空航海、国防工业、机电产品、生物治污工程等领域,成为21世纪具有巨大发展前景的新型环保材料^[3]。随着国家经济发展,以及人们环保意识的增强,对新型环保材料的要求也更加严格,因此低甲醛含量的三聚氰胺泡沫塑料的制造将能够更好

通讯作者: 陈言胜,化工工程师,主要从事三聚氰胺泡沫塑料的研究及市场开发等工作 E-mail: 15139310933@163.com

收稿日期: 2018-01-16

引用格式: 陈言胜,何利华,李慧霞,等. 甲醛捕捉剂对三聚氰胺泡沫塑料性能的影响[J]. 工程塑料应用,2018,46(4):128-132.

Chen Yansheng, He Lihua, Li Huixia, et al. Effects of formaldehyde capture agents on properties of melamine foam plastics[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(4): 128-132.

地推动其在室内装饰、交通运输、声学工程等领域的应用。

三聚氰胺泡沫塑料释放甲醛的主要来源有:树脂合成时,三聚氰胺与甲醛反应不充分,使树脂中残留未反应的游离甲醛;在树脂合成过程生成了不稳定基团,使后期树脂固化和泡沫熟化阶段又重新释放出小分子甲醛^[4]。但三聚氰胺泡沫塑料中甲醛释放的主要来源为残留未反应的游离甲醛^[5]。

许多研究人员对如何降低以甲醛为原料的泡沫塑料中的甲醛释放量以及如何改进泡沫塑料的性能进行了研究,曹欣欣等^[6]在脲醛树脂中添加质量分数为3%的混合助剂(盐和胺类混合物+甲醛捕捉剂+盐类)后甲醛释放量仅为0.28 mg/L, D. E. Mainz等^[7]通过降低原料三聚氰胺与甲醛物质的量之比以及优化后处理温度及通风量等工艺制备出低甲醛三聚氰胺泡沫塑料,李金纳等^[8]利用赛克改性提高了三聚氰胺泡沫塑料的物理性能。其中,在三聚氰胺甲醛树脂固化发泡前加入甲醛捕捉剂是一种可以明显降低泡沫塑料甲醛释放量的方法,并且合适的甲醛捕捉剂还能在一定程度上提高泡沫塑料的性能。甲醛捕捉剂一般分为氧化剂型、氨基衍生物型、硫化物等^[9-10],笔者重点选择了这3种类型的甲醛捕捉剂进行了对比。实验发现氨基衍生物型甲醛捕捉剂更易于消除三聚氰胺甲醛树脂中的游离甲醛,通过层层筛选,发现具有脲、亚氨基和烷基基团的IH-2型氨基类甲醛捕捉剂不仅降低了三聚氰胺泡沫塑料的甲醛含量,同时也提高了泡沫塑料的物理力学性能。

1 实验部分

1.1 原材料

三聚氰胺甲醛树脂:濮阳绿宇新材料科技股份有限公司;

IH-2型氨基类甲醛捕捉剂:自制;

尿素和三聚氰胺:河南省中原大化有限责任公司;

过氧化氢:上海昊化化工有限公司;

硼酸钠:郑州市统麒化工产品有限公司;

硫脲和硫酸铵:天津金汇太亚化学试剂有限公司;

正戊烷和甲酸:天津大茂化学试剂厂;

乳化剂:自制。

1.2 主要仪器及设备

树脂乳化混合器:Type型,南通罗斯混合设备

有限公司;

连续发泡微波炉:VYS-15HO型,广州威雅斯微波设备有限公司;

人工智能箱式电阻炉:SCM-M8/10A,洛阳市西格马炉业有限公司;

微机控制海绵泡沫拉力压陷硬度试验机:HDW-2KN型,吉林省华洋仪器设备有限公司;

泡沫回弹系数测定仪:HTY-B型,南京皓晖化工仪器研究所;

分析电子天平:PL403-IC型,梅特勒-托利多(上海)有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):QUANTA200型,美国FEI公司。

1.3 试样制备

将不同类型的甲醛捕捉剂分别加入到500 g三聚氰胺甲醛树脂中混合并搅拌1 h以上;取混合后的树脂200 g左右,向其加入自制乳化剂8 g、发泡剂正戊烷12 g和固化剂甲酸4 g进行高速混合并通过乳化制备发泡液;将发泡液置于微波炉中以3 000 W的功率进行发泡成型。

1.4 测试与表征

树脂的储存时间及游离甲醛含量按GB/T 14074-2006中3.9和3.16两部分测试;

泡沫塑料甲醛释放量按GB/T 18580-2001测试;

泡沫塑料的密度、回弹率、撕裂强度、拉伸强度、断裂伸长率、压陷硬度按Q/PLH001-2016测试;

从泡沫塑料上截取厚度1 mm左右的薄片,利用SEM观察泡沫塑料内部结构的形貌并拍照,放大倍数为100倍。

2 结果与讨论

2.1 不同类型甲醛捕捉剂的对比

在一定量的三聚氰胺甲醛树脂中分别加入质量分数为2%的不同类型甲醛捕捉剂,在室温(25℃)下搅拌1 h,观察各甲醛捕捉剂在树脂中的溶解情况并测试树脂的游离甲醛含量和储存时间,结果如表1所示。从表1可以看出:氧化剂型甲醛捕捉剂虽然也能够对树脂中的甲醛有相当好的捕捉能力,但是它们将甲醛氧化成为甲酸,提供了酸性环境大幅降低了树脂的储存时间;氨基衍生物型甲醛捕捉剂在不影响树脂储存时间的情况下,对三聚氰胺甲醛树脂有一定的除醛效果,最优的选择是IH-2

甲醛捕捉剂;硫化物型甲醛捕捉剂在反应温度低和时间较短的情况下很难溶解于树脂,对甲醛基本没有捕捉能力。

表1 甲醛捕捉剂在树脂中的溶解情况及树脂的

游离甲醛含量和储存时间				
甲醛捕捉剂类型	甲醛捕捉剂名称	树脂中溶解情况	游离甲醛含量 / %	储存时间 / h
无			5.42	48
氧化剂型	过氧化氢	易溶	1.63	6
	硼酸钠	易溶	3.23	8
	尿素	易溶	3.51	52
氨基衍生物型	三聚氰胺	易溶	2.58	50
	IH-2	易溶	2.01	84
硫化物型	硫脲	微溶	5.02	32
	硫酸铵	微溶	5.31	40

通过表1对不同类型甲醛捕捉剂的捕捉效率的对比,选出捕捉甲醛效果较好的IH-2、三聚氰胺、尿素、过氧化氢进行进一步的发泡对比试验,4种甲醛捕捉剂的质量分数均为2%。

图1为未加入及加入4种甲醛捕捉剂的三聚氰胺甲醛树脂发泡后的外观形状,图1中“1”号试样为未加入甲醛捕捉剂的树脂发泡试样、“2”号试样为添加IH-2的树脂发泡试样、“3”号试样为添加三聚氰胺的树脂发泡试样、“4”号试样为添加尿素的树脂发泡试样、“5”号试样为添加过氧化氢的树脂发泡试样。

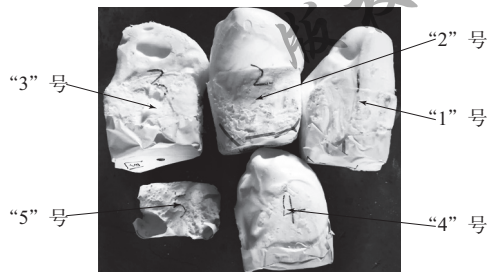


图1 未加入及加入不同类型甲醛捕捉剂的树脂发泡试样形状

从图1可以看出,除添加过氧化氢的树脂外,其它树脂发泡后的形状差别不大,说明氨基衍生物型甲醛捕捉剂对泡沫密度影响不大;然而由于过氧化氢与甲醛反应生成甲酸,增加了固化剂的含量,使固

化速率远远大于发泡速率,导致树脂提前固化,发泡程度很低。另外,通过观察和手感也可以看出“1”号、“2”号、“4”号发泡试样的泡孔比较均匀和致密,而“3”号发泡试样酥松、泡孔尺寸较大且较为粗糙。

图2为未加入及加入4种甲醛捕捉剂的三聚氰胺甲醛树脂发泡试样的拉伸强度。由图2可以看出,添加IH-2的树脂发泡试样拉伸强度最大。同时结合表1数据,发现尿素捕捉甲醛的效率为35.23%,三聚氰胺捕捉甲醛的效率为52.4%,IH-2捕捉甲醛的效率为62.92%且使树脂的储存时间大幅延长,因此最终选择IH-2作为三聚氰胺泡沫塑料的甲醛捕捉剂并进一步研究了其对三聚氰胺甲醛树脂及其泡沫塑料的各个性能的影响。

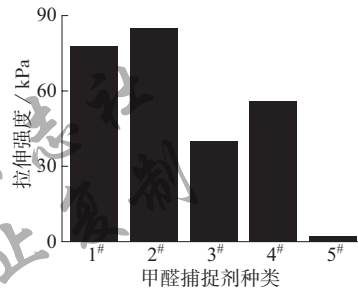


图2 不同类型捕捉剂的发泡试样拉伸强度
甲醛捕捉剂类型: 1#—无; 2#—IH-2; 3#—三聚氰胺;
4#—尿素; 5#—过氧化氢

图2 不同类型捕捉剂的发泡试样拉伸强度

2.2 IH-2用量对三聚氰胺甲醛树脂及泡沫塑料性能的影响

加入不同用量的IH-2后三聚氰胺甲醛树脂及泡沫塑料各项性能见表2。

(1) IH-2用量对树脂储存时间的影响。

由于三聚氰胺甲醛树脂溶液中存在大量具有反应活性的 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基团,因而储存过程中羟甲基很容易自身缩合成不稳定的 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 结构,降低了树脂的稳定性。由表2可以看出,随着IH-2用量的增加,树脂储存时间逐渐延长,当IH-2质量分数为5%时,树脂储存时间由原来的2 d增加到5.3 d,达到最大值。主要原因是IH-2中的氨

表2 不同用量IH-2的三聚氰胺甲醛树脂和泡沫塑料的性能测试数据

IH-2 质量分数 / %	树脂性能				泡沫塑料性能				
	储存时间 / d	游离甲醛含量 / %	甲醛释放量 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	密度 / $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	回弹率 / %	撕裂强度 / $(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$	拉伸强度 / kPa	断裂伸长率 / %	压陷硬度 / N
0	2	5.42	1.43	8.31	63	45	80	4.8	382
1	2.8	4.21	1.17	8.23	65	48	84	5	391
2	3.5	2.01	0.75	8.15	66	50	89	5.4	384
3	4.2	1.73	0.57	8.45	68	55	96	6	383
4	4.8	0.85	0.43	7.99	70	60	100	6.2	385
5	5.3	0.23	0.31	7.83	71	63	105	6.5	380
6	5	0.20	0.32	7.68	64	59	94	5.8	382

基与树脂中羟基等活性基团快速反应,生成了稳定的一NH—CH₂—结构,降低了树脂在储存过程中—CH₂OH 自身缩合成—CH₂—O—CH₂—这种不稳定的醚键含量,阻止了树脂内部的固化速度^[11],延长了储存时间;但随着 IH-2 用量的继续增加树脂中存在没有反应的 IH-2 分子,稍微缩短了储存时间。

(2) IH-2 用量对树脂及泡沫塑料中甲醛含量的影响。

根据表 2 树脂的游离甲醛含量和泡沫塑料的甲醛释放量数据,可以得出树脂与泡沫塑料中的甲醛减少率随 IH-2 用量增加变化的情况,如图 3 所示。从图 3 可以看出,随着 IH-2 用量的增加,其树脂和泡沫中的甲醛含量均出现先降低后趋于平稳规律。当 IH-2 质量分数为 5% 时,树脂溶液中甲醛含量为 0.23%,减少率达到 95.76%;泡沫塑料甲醛释放量为 0.31 mg/L,减少率为 78.27%,业内称为“零甲醛”的 E0 级产品的甲醛释放量应不高于 0.5 mg/L,而制备的泡沫塑料甲醛释放量明显低于其要求的上限值。这主要原因是未加甲醛捕捉剂的三聚氰胺甲醛树脂中含有大量的—CH₂—O—CH₂—键,这种醚键不具有稳定性,在一定条件下,尤其是发泡和泡沫熟化高温环境下^[12],二甲基醚键很容易发生断裂,释放出小分子的甲醛。前面已经提到,通过加入 IH-2 甲醛捕捉剂,减少了树脂中—CH₂—O—CH₂—键的含量,进而减少了小分子甲醛的释放量。随着 IH-2 用量的增加,树脂中游离甲醛小分子几乎全部参与反应,分子内结构也趋于稳定,因此,当 IH-2 质量分数增加到 6% 时,树脂和泡沫塑料中甲醛减少率变化不大。

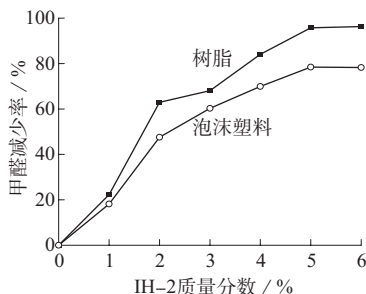


图3 树脂与泡沫塑料中的甲醛减少率随 IH-2 用量变化情况

(3) IH-2 用量对泡沫塑料物理力学性能的影响。

根据表 2 泡沫塑料的各个物理力学性能数据,可得出各个物理力学性能随 IH-2 用量增加的变化率,如图 4 所示。从图 4 可以看出,随着 IH-2 用量的增加,泡沫塑料的密度和压陷硬度两项性能指标变化不太明显;然而回弹率、撕裂强度、拉伸强度、

断裂伸长率这 4 项性能指标均随 IH-2 用量的增加先增大后减小,在 IH-2 质量分数为 5% 时均达到最高值,与未加甲醛捕捉剂的相比分别提高了 12.7%, 40%, 31.3% 和 35.4%。主要原因是 IH-2 甲醛捕捉剂为小分子五元环结构,具有脲基、亚氨基及烷基活性基团。甲醛和亚氨基脲反应生成的缩氨基脲扩大了三聚氰胺甲醛树脂的分子链,同时 IH-2 本身带有小分子五元环和烷基为柔性链,这些结构特点提高了泡沫塑料的力学性能尤其是韧性。随着 IH-2 的质量分数继续增加到 6%,泡沫塑料的回弹率、撕裂强度、拉伸强度、断裂伸长率开始下降,但仍高于未改性的泡沫塑料。这主要是因为过多的 IH-2 的加入降低了反应速度,影响到了三聚氰胺甲醛树脂的发泡固化。

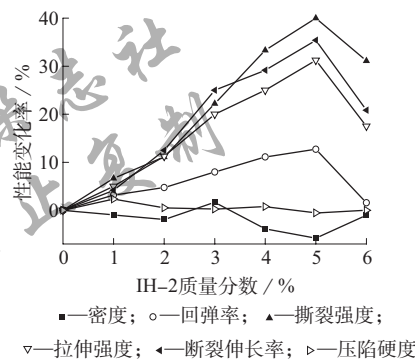


图4 泡沫塑料各项物理力学性能随 IH-2 用量增加变化情况

2.3 IH-2 对泡沫塑料微观形貌的影响

图 5 示出 IH-2 质量分数为 0% 和 5% 时三聚氰胺泡沫塑料放大 100 倍的 SEM 照片。

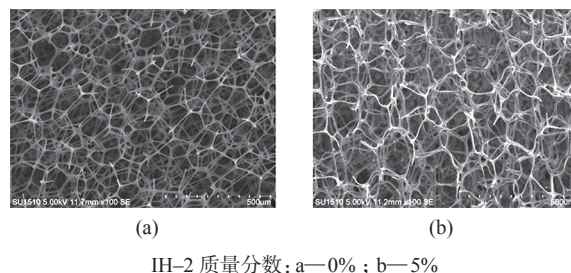


图5 IH-2 质量分数为 0% 和 5% 时三聚氰胺泡沫塑料的 SEM 照片

从图 5a 可以看出,未加入 IH-2 的泡沫塑料泡孔大小均匀、骨架笔直,而图 5b 中泡孔大小不均匀、骨架弯曲程度较大,在部分泡孔四周还有一些相互连接的薄膜。这表明 IH-2 的添加改变了泡沫塑料的微观形貌,柔性分子链的引入起到了对三聚氰胺泡沫塑料增韧改性的效果。

3 结论

(1) 氨基生物型甲醛捕捉剂在延长储存时间的前提下,更能够有效地降低三聚氰胺甲醛树脂中

的甲醛含量。

(2) 对比 IH-2、三聚氰胺、尿素 3 种氨基衍生物型甲醛捕捉剂发现, IH-2 通过对树脂的改性不仅更大幅度地降低了泡沫塑料的甲醛释放量,还提高了泡沫塑料的力学性能。当 IH-2 质量分数为 5% 时,泡沫塑料的回弹率、撕裂强度、拉伸强度和断裂伸长率达到最优,分别较未加入甲醛捕捉剂的提高了 12.7%、40%、31.3% 和 35.4%。

(3) IH-2 添加过程简单、反应时间短,质量分数为 5% 的 IH-2 能够使三聚氰胺甲醛树脂储存时间由 2 d 延长到 5.3 d,使树脂中的游离甲醛含量由 5.42% 降低到 0.23%,甲醛减少率达到 95.76%。

(4) 质量分数为 5% 的 IH-2 可使三聚氰胺泡沫塑料的甲醛释放量由 1.43 mg/L 降低到 0.31 mg/L,甲醛减少率达到 78.27%,低于业内称为“零甲醛”E0 级产品甲醛释放量的上限值 (0.5 mg/L)。

参考文献

- [1] Monherim S R. Method for decreasing the formaldehyde content in acidic solutions of melamine formaldehyde resins:US6384184B1[P]. 2002-05-07.
- [2] 叶锐,张路,付豪,等. 三聚氰胺泡沫的应用研究[J]. 新型建筑材料,2016,43(2):57-61.
Ye Rui, Zhang Lu, Fu Hao, et al. Application study of melamine foam[J]. New Building Materials, 2016, 43(2):57-61.
- [3] 韦斌,沈运文,张彦华,等. 新型阻燃热固性树脂基泡沫塑料的发展及应用[J]. 化工新型材料,2017,45(11):13-16.
Wei Bin, Shen Yunwen, Zhang Yanhua, et al. Development and application of new flame-retardant thermosetting resin-based foam[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(11):13-16.
- [4] Carn F, Guyot S, Baron A, et al. Structural properties of colloidal complexes between condensed tannins and polysaccharide hyaluronan[J]. Biomacromolecules, 2012, 13(3):751-759.
- [5] 赵厚宽,王鹏,谢星鹏,等. 脲醛树脂合成过程中游离甲醛的抑制[J]. 生物质化学工程,2017,51(1):20-26.
- [6] 曹欣欣,张彦华,朱丽滨,等. 改性低甲醛释放脲醛树脂的固化特性与合成工艺研究[J]. 林产工业,2017,44(1):20-24.
Cao Xinxin, Zhang Yanhua, Zhu Libin, et al. Study on the curing characteristics and synthesis process of modified urea-formaldehyde resin with Low formaldehyde release[J]. China Forest Products Industry, 2017, 44(1):20-24.
- [7] Mainz D E. Producing melaming-formaldehyde foams: US0071578[P]. 2012-03-22.
- [8] 李金纳,陈言胜,蒋凡顺,等. 赛克改性软质蜜胺泡沫的制备与表征[J]. 山东化工,2017,46(14):22-24.
Li Jinnan, Chen Yansheng, Jiang Fanshun, et al. Preparation and performance characterization of melamine formaldehyde foam modified by THEIC[J]. Shandong Chemical Industry, 2017, 46(14):22-24.
- [9] 柳海兰. 甲醛捕捉剂的研究进展[J]. 科技信息,2012(36):571.
Liu Hailan. Research progress of formaldehyde capture agent[J]. Science and Technology Information, 2012(36):571.
- [10] 刘长风,刘学贵,藏树良. 游离甲醛消除剂的研究进展[J]. 辽宁化工,2004,33(6):331-334.
Liu Changfeng, Liu Xuegui, Zang Shuliang. Research development of free-formaldehyde scavenger[J]. Liaoning Chemical Industry, 2004, 33(6):331-334.
- [11] 朱丽滨,顾继友,翁向丽,脲醛树脂固化特性对胶接性能、甲醛释放量的影响[J]. 东北林业大学学报,2004,32(2):32-34.
Zhu Libin, Gu Jiyu, Weng Xiangli. The effect of curing characteristics of UF resin on bonding properties and formaldehyde emission[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2004, 32(2):32-34.
- [12] 牛明军,张小瑞,李银凤,等. 三聚氰胺甲醛的微波发泡工艺研究[J]. 工程塑料应用,2015,43(8):56-59.
Niu Mingjun, Zhang Xiaorui, Li Yinfeng, et al. Microwave foaming process of melamine formaldehyde[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(8):56-59.

SK 开发新环保塑料材料用于新能源汽车内饰

SK 化工表示,由其开发的环保塑料复合材料 SKYTRA 共聚酯,将用于新一代氢燃料电池电动汽车。

SK 化工开发的共聚酯复合材料添加了从玉米中提取的生物原料,有望扩大生产成为汽车内饰材料的替代品。

SK 化工共聚酯复合材料的环保特性与绿色环保的新一代氢燃料汽车的概念相吻合。

此次 2018 平昌冬季奥运会和冬季残奥会的官方氢燃料车的生产也采用了 SK 的共聚酯复合材料。汽车内饰材料与皮肤直接接触的情况较多,这主要是因为密闭状态下驾驶的车辆内部环境的特性,所以车辆的内饰材料转变为无害环保清洁的材料已成为世界性的趋势。

以此次氢燃料电动汽车为契机,SK 化工计划在今后 5 年内每年提供 3 000 台,共计 15 000 台氢能源车的内装材料。据 SK 化工预测,这将使用 1 000 t 以上的共聚酯复合材料。

SK 化工的相关人士表示:“汽车制造商正在把重点放在电动车和氢燃料车等新能源车辆上,因此对绿色环保的内装材料的关注使用也将越来越大。”

SK 化工计划,通过持续的用途开发,在多种车型和零部件上扩大共聚酯复合材料。

据业界推算,适用于共聚酯复合材料的环保能源汽车的市场规模在全世界范围内达到了 3 000 亿韩元 (180 亿人民币)。据业内人士分析,随着汽车制造商的环保新能源趋势增加,市场规模每年增长 4% 以上。
(互联网)