

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.10.015

三聚氰胺甲醛树脂泡沫塑料碳化研究

何利华,陈言胜,蒋凡顺,孙常福,李金纳

(河南能源集团中原大化公司,河南濮阳 457004)

摘要:以三聚氰胺甲醛树脂泡沫塑料为前驱体进行碳化研究。通过实验可以看出,三聚氰胺甲醛树脂泡沫材料密度和压陷硬度随温度的升高先有所上升后逐渐降低,体积收缩比较明显,但仍具有一定的弹性;采用扫描电子显微镜观察到随着温度的升高,泡沫塑料泡孔逐渐萎缩、骨架变细更容易断裂;利用同步热分析仪记录了泡沫塑料碳化过程质量损失情况,在400~800℃三聚氰胺甲醛树脂泡沫碳化速率最快;借助全自动元素分析仪分析了三聚氰胺甲醛树脂泡沫材料各元素相对含量的变化趋势,在20~700℃之间,泡沫中N元素相对含量先增加后降低,C元素相对含量在300℃后显著增加。

关键词:三聚氰胺甲醛泡沫塑料;碳化温度;同步热分析仪;全自动元素分析仪

中图分类号:TQ 328 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2016)10-0072-04

Carbonization of Melamine Formaldehyde Resin Foam Plastics

He Lihua, Chen Yansheng, Jiang Fanshun, Sun Changfu, Li Jinna

(Zhongyuan Dahua Company of the Henan Energy Group, Puyang 457004, China)

Abstract: Melamine formaldehyde resin foam plastics was used as precursor for carbonization research. Through the experiment data, density and hardness of melamine formaldehyde resin foam first increase and then decrease with increasing temperature, volume shrinkage is more noticeable, but still has certain elasticity. By SEM observation, with the increase of temperature the foam plastic bubble hole is gradually atrophied, skeleton becomes finer and easier to break. Using synchronous thermal analyzer to record the foam quality loss in process of carbonation, melamine formaldehyde resin bubble carbonization rate is the fastest at 400~800℃. With the analysis of automatic analyzer, the relative content change trend of melamine formaldehyde foam component is analyzed. Between 20℃ and 700℃, nitrogen content first increases and then decreases, carbon content increases significantly after 300℃.

Keywords: melamine formaldehyde resin foam plastics; carbonization temperature; simultaneous thermal analyzer; automatic element analyzer

碳泡沫是一种由无定型碳或石墨组成的具有三维网状结构的轻质多孔材料,它具有较好的化学稳定性、较大的比表面积、较低的热导率和热膨胀系数以及较小的对流体的阻力等性能^[1]。最早的碳泡沫的研究起源于20世纪60年代,由W. D. Ford^[2]通过热分解热固性聚合物泡沫制得,这种碳泡沫为碳骨架或网状玻璃态结构,通常称之为网状玻璃态碳泡沫,具有热力学稳定、质量轻、热膨胀系数低、耐热冲击性好等特征。进入20世纪70年代人们主要通过改变不同的前驱体来寻找最佳材料^[3],随后的几年主要是对碳泡沫进行修饰和降低制备成本的研究^[4]。20世纪90年代美国空军材料实验室的研究人员开发了以沥青为前驱体^[5],利用发泡技术制得泡沫然后将泡沫氧化固定,再经炭化、石墨化得到碳泡沫成品的工艺。

目前,在碳泡沫的研究中,最具挑战性的是对碳泡沫结构的控制。Min Zhenhua等^[6]研究了碳泡沫的前驱体对孔结构的影响,并指出低分子量,窄分子量分布的原料更适合作碳泡沫的前驱体;Chen Chong等^[7]用聚氨酯泡沫体制备出具有优良孔结构的沥青基碳泡沫;李居影等^[8]以及刘明贤等^[9]用酚醛泡沫塑料为先驱体制备碳泡沫材料;Li Fengbo等^[10]通过苯胺在炭黑表面的聚合,合成了含N掺杂的核壳结构碳材料;杭祖圣^[11]初步探索了通过热解三聚氰胺甲醛树脂泡沫制备富氮碳泡沫的可行性;M. Kodama等^[12]以三聚氰胺泡沫为前驱体碳化制备富氮集碳泡沫,可提高碳泡沫的电容性质;

联系人:何利华,硕士,研发主管,工程师,主要从事三聚氰胺甲醛泡沫塑料开发

收稿日期:2016-07-17

He Shuijian 等^[13]制备了均匀生长二氧化锰纳米片的碳化三聚氰胺泡沫复合材料,并验证了它的超高电容性。以上这些研究为碳泡沫的结构控制及性能应用工作建立了坚实的理论和实验基础。

同样,基于高性能阻燃三聚氰胺甲醛树脂泡沫的富氮特性及三嗪环独特的热稳定性,笔者选择三聚氰胺甲醛树脂泡沫为前驱体,探索碳化温度对泡沫性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

三聚氰胺甲醛树脂泡沫塑料:工业品,濮阳绿宇海绵有限公司;

高纯度氮气:纯度大于 99.999%,市售。

1.2 主要仪器及设备

人工智能箱式电阻炉:SCM-M8/10A 型,洛阳市西格马炉业有限公司;

分析电子天平:PL403-IC 型,梅特勒-托利多(上海)有限公司;

泡沫压陷硬度测定仪:YX-1 型,南京皓晖化工仪器研究所;

扫描电子显微镜(SEM):QUANTA200 型,美国 FEI 公司;

同步热分析仪:STA 449 F3 型,德国 NETZSCH 公司;

全自动元素分析仪:Flash EA 1112 型,美国 Thermo 公司。

1.3 三聚氰胺甲醛树脂泡沫碳化

将商业用的三聚氰胺甲醛树脂泡沫切成 380 mm×380 mm×50 mm 规格,在高纯度氮气保护下利用人工智能箱式电阻炉对前驱体三聚氰胺甲醛树脂泡沫塑料进行碳化。首先,把泡沫塑料放入电阻炉内,打开氮气瓶,往电阻炉内通入足量氮气,完全排出炉内空气,通气时间为 30 min、通气流量为 0.3 m³/h;其次,打开电源,开始加热,温度按要求设定,加热速率保持在 3℃/min、碳化时间为 0.5 h;待碳化完成,关闭电源,停止加热,自然冷却到室温后关闭氮气,取出样品进行测试。

1.4 性能测试

密度按 GB/T 6343-1995 测试;

压陷硬度按 GB/T 10807-2008 测试;

用 SEM 对三聚氰胺甲醛树脂泡沫塑料碳化后的骨架和泡孔进行分析,样品事先进行喷金处理;

利用同步热分析仪记录三聚氰胺甲醛树脂泡

沫碳化过程;

采用全自动元素分析仪测定碳化温度下各元素的相对含量。

2 结果与讨论

2.1 不同温度下三聚氰胺甲醛树脂泡沫性能

将所有的前驱体三聚氰胺甲醛树脂泡沫塑料样品均以相同的初始条件和相同的加热方式从室温开始加热,分别加热到 300,400,500,600,700,800,900℃。图 1 为三聚氰胺甲醛树脂泡沫样品的密度随温度的变化曲线。

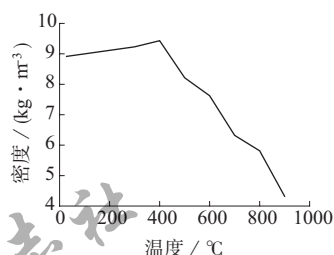


图 1 三聚氰胺甲醛树脂泡沫样品密度随温度的变化曲线

从图 1 可以看出,随着温度的升高,碳化泡沫材料的密度先增大后减少,在室温~400℃时碳化泡沫的密度由 8.917 kg/m³ 增加到 9.432 kg/m³,在 400~900℃时碳化泡沫的密度由 9.432 kg/m³ 降低到 4.322 kg/m³。这主要是因为,在室温~400℃之间碳化泡沫泡孔内小分子发泡剂、甲醛、水等物质随着温度升高逐渐挥发,导致泡沫体积收缩率大于质量的损失率,使体积收缩率占优势,其密度逐渐增高;在 400~900℃之间碳化泡沫骨架基本得到稳定,体积变化不太明显,而泡沫固化程度越来越高,内部结构化学键的断裂和分解释放出大量挥发性物质而导致质量损失比较快,使质量损失占优势,其密度逐渐降低。

图 2 为三聚氰胺甲醛树脂泡沫样品压陷硬度随温度变化的曲线。

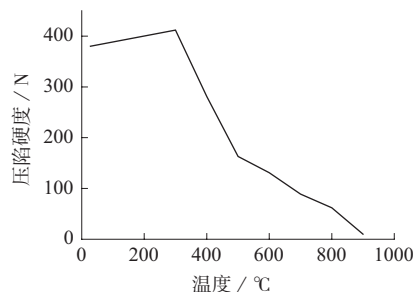


图 2 三聚氰胺甲醛树脂泡沫样品压陷硬度随温度变化的曲线

从图 2 可以看出,随着温度的升高,碳化泡沫压陷硬度先增大后减小,在室温~300℃其压陷硬度由

380 N 增大到 412 N, 在 400 ~ 900 °C 其压陷硬度由 281 N 逐渐减小到 10 N。这说明碳化温度对三聚氰胺甲醛树脂泡沫塑料的压陷硬度影响比较明显, 碳化温度并不是越高越好。在室温 ~ 300 °C 期间压陷硬度增大主要是随着温度升高泡孔越小, 导致泡沫塑料压陷硬度越大; 而随着温度继续升高到 400 ~ 900 °C, 泡沫塑料内部化学键逐渐断裂, 其元素组分发生变化, 泡沫三维网状结构受到破坏, 支架有一定程度的断裂, 故压陷硬度逐渐减小。

2.2 不同温度下三聚氰胺甲醛树脂泡沫微观形貌

图 3 是三聚氰胺甲醛树脂泡沫原样及 400, 800 °C 碳化样品的照片。热处理后三聚氰胺甲醛树脂泡沫在保持原有形状的基础上发生了明显的收缩, 所获得的样品仍然具有一定的弹性, 但弹性随着温度的升高逐渐降低。



a—原样; b—400 °C 碳化; c—800 °C 碳化

图 3 原样及碳化样品照片

图 4 ~ 图 6 分别是三聚氰胺甲醛树脂泡沫原样及 400, 800 °C 碳化样品的 SEM 照片。

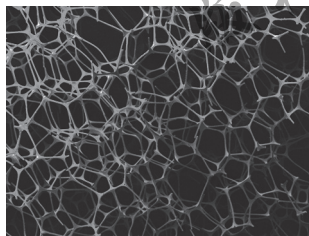


图 4 原样放大 100 倍的 SEM 照片

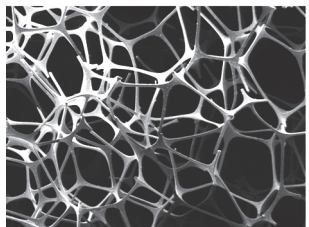


图 5 400 °C 碳化后样品放大 100 倍的 SEM 照片

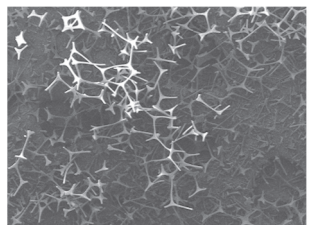


图 6 800 °C 碳化后样品放大 100 倍的 SEM 照片

从图 4 可以看出, 三聚氰胺甲醛树脂泡沫是微米级尺寸的树枝状纤维相互交织, 纤维的横截面为三角形; 从图 5 可以明显看出, 当碳化温度为 400 °C 时, 碳化后泡沫的泡孔结构较原样变大, 纤维骨架有部分断裂; 与 400 °C 相比, 碳化温度为 800 °C 时的泡沫泡孔明显收缩、骨架变细, 骨架断裂比较严重, 基于热处理过程中聚合物向碳材料的转变, 弹性逐渐下降。

2.3 三聚氰胺甲醛树脂泡沫热失重分析

图 7 为三聚氰胺甲醛树脂泡沫塑料的热失重曲线。它反映了泡沫材料的碳化过程。100 °C 以下的热失重是由三聚氰胺甲醛树脂泡沫中残留的少量水分、甲醛的小分子气化造成的; 100 ~ 400 °C 范围内的热失重表明泡沫聚合物开始部分断裂, 此时温度较低, 热失重速度比较缓慢; 而高于 400 °C 时, 开始放出气体, 其分解速度明显加快, 450 °C 左右开始发生碳化、脱氢, 至温度升高到 800 °C 后, 样品的失重速率平缓。400 ~ 800 °C 范围内样品质量保持率从 81% 降至 5%, 说明三聚氰胺甲醛树脂泡沫在这个区域碳化速率最快。

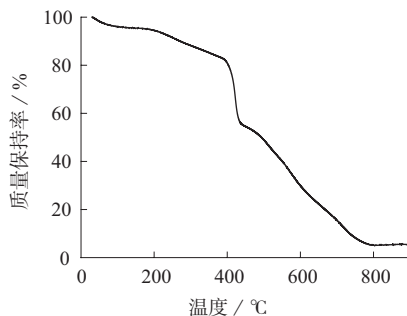


图 7 三聚氰胺甲醛树脂泡沫塑料热失重曲线

2.4 三聚氰胺甲醛树脂泡沫元素分析

图 8 是在 20 ~ 700 °C 热处理三聚氰胺甲醛树脂泡沫各元素含量分析结果。

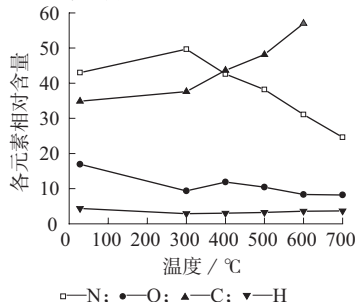


图 8 碳化样品各元素相对含量

当热处理温度达到 300 °C 时, N, C, O 3 种元素相对含量有转折性的变化, 主要原因是经过 300 °C 高温处理, 泡沫材料内部一定含量的小分子游离

甲醛和水分挥发,导致 N 元素相对含量增加、O 元素相对含量降低;根据文献 [14] 知,三聚氰胺甲醛树脂中 C—N 键能为 293 kJ/mol, N—H 键能为 354 kJ/mol, C—O 键能为 389 kJ/mol, C—H 键能为 414 kJ/mol, C=H 键能为 615 kJ/mol, C—C 键能为 611 kJ/mol。由此可以推测,随着温度的升高,与三嗪环相连的亚氨基容易断裂生成挥发性气体,导致 N 元素含量变化率呈下降趋势;三聚氰胺甲醛树脂泡沫固化后支链多以亚甲基相连,由于 C—C 键能在化合物结构中最大,使碳元素很难形成化合物失去,因此在图 8 中 C 元素呈上升趋势。

3 结论

(1) 在 300~400℃之前,三聚氰胺甲醛树脂泡沫密度、压陷硬度有所上升,400℃以后,两项性能迅速下降。

(2) 随着温度的升高,三聚氰胺甲醛树脂泡沫体积发生明显的缩小,内部骨架逐渐断裂、泡孔变小,但仍具有一定的弹性。

(3) 三聚氰胺甲醛树脂泡沫在 400~800℃范围内样品的质量保持率从 81% 降至 5%,说明三聚氰胺甲醛树脂泡沫在这个区域碳化速率最快。

(4) 在室温~700℃之间,三聚氰胺甲醛树脂泡沫 N 元素相对含量先增加后降低,碳元素相对含量在 300℃之后出现显著增加。

参考文献

- [1] Klett J W. Process for making carbon foam:US,6033506[P].2000-03-07.
- [2] Ford W D. Method of making cellular refractory thermal insulating material:US,3121050[P].1964-02-11.
- [3] Kleit R D. High temperature insulating carbonaceous material:US,3914392[P].1975-10-21.
- [4] Donald L M, Dennis C J. Carbon foam fuel cell components:US,4125676[P].1978-11-14.
- [5] 张莹莹. 中间相沥青基高导热炭材料的制备及性能研究 [D]. 北京:北京化工大学,2010.
- [6] Min Zhenhua, Cao Min, Zhang Shu, et al. Effect of precursor on the pore structure of carbon foams[J]. New Carbon Materials, 2007, 22(1):57-59.
- [7] Chen Chong, Elliot Kennel B, Stiller Alfred H, et al. Carbon foam detived from Variou precumors[J]. Carbon, 2006, 44(8):1 535-1 543.
- [8] 李居影,李莹,魏化震,等. 碳化温度对碳泡沫材料性能的影响 [C] // 2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集. 济南:工程塑料应用杂志社,2007.
- [9] 刘明贤,甘礼华,吴方锐. 酚醛树脂为前驱体制备多孔碳泡沫材料 [J]. 功能材料,2008,39 (1):108-110.
- [10] Li Fengbo, Qian Qingli, Yan Fang, et al. Nitrogen-doped porous carbon microspheres as supports for preparing monodisperse nickel nanoparticles[J]. Carbon, 2006, 44(1):128-132.
- [11] 杭祖圣. 三聚氰胺基富氮碳材料的制备及性能研究 [D]. 南京:南京理工大学,2012.
- [12] Kodama M, Yamashita J, Soneda Y, et al. Structural characterization and electric double layer capacitance of template carbons[J]. Mater Sci Eng B, 2004, 108:156-161.
- [13] He Shuijian, Chen Wei. High performance supercapacitors based on three-dimensional ultralight flexible manganese oxide nanosheets / carbon foam composites[J]. Journal of Power Sources, 2014, 262:391-400.
- [14] 刘鹏,熊伟,胡善洲,等. 三聚氰胺的生成焓、热熔和熵 [J]. 物理化学学报, 2009, 25(12):2 417-2 421.

欢迎订阅 2017 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎广大读者到当地邮政局(所)订阅 2017 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志,订阅杂志及合订本光盘及过期刊物的读者可直接向杂志社办理订阅。《工程塑料应用》为月刊,大 16 开本,每月 10 日出版,2017 年定价 15 元/期,全年 180 元。《化学分析计量》为双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版,2017 年定价 15 元/期,全年 90 元。

电话:(0531)85878223 85878057 传真:(0531)85947355