

## 科研与开发

# 甲醛/三聚氰胺配比对三聚氰胺甲醛泡沫塑料性能的影响研究

孙瑞朋<sup>1</sup>, 金铁玲<sup>1</sup>, 储富祥<sup>2</sup>, 王春鹏<sup>1,2</sup>

(1. 中国林业科学研究院林产化学与工业研究所, 林产化学工程重点开放性实验室, 江苏 南京 210042;  
2. 中国林业科学研究院, 林业新技术研究所, 北京 100091)

**摘要:** 三聚氰胺和甲醛在温度为 85 ~ 95℃、氢氧化钠为催化剂、持续反应 3 ~ 4h 的条件下, 可反应生成一种固含量 ≥ 65%、化学性能相对稳定的三聚氰胺甲醛树脂。以这种树脂为基体, 加入乳化剂、固化剂和发泡剂, 经发泡工艺制备出三聚氰胺甲醛泡沫塑料。研究了甲醛/三聚氰胺的摩尔配比(F/M)对可发性三聚氰胺甲醛树脂的物理性能、有毒物质残余量、机械性能的影响, 以及与树脂可发性的关系。结果表明, 当 F/M = 3.0 时, 可发性三聚氰胺甲醛树脂的固含量为 69%; 黏度为 1 280 mPa·s; 抗弯曲强度为 305.6 kPa; 氧指数为 40.5%; 热释放速率为 0.15 kW/m<sup>2</sup>; 烟灰产率仅为 2.1 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>; 峰值 CO 产量为 0.0292 kg/kg。

**关键词:** 三聚氰胺; 甲醛; 泡沫塑料; 氧指数

中图分类号: TQ328

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 4320(2011)07 - 0032 - 04

## Influence of formaldehyde/melamine ratio on properties of melamine-formaldehyde foam

SUN Rui-peng<sup>1</sup>, JIN Tie-ling<sup>1</sup>, CHU Fu-xiang<sup>2</sup>, WANG Chun-peng<sup>1,2</sup>

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, Nanjing 210042, China; 2. Forestry Institute for New Technologies, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

**Abstract:** The foamable melamine resin is prepared from formaldehyde, paraformaldehyde and melamine at the temperature of 85℃ ~ 95℃, using alkali catalyst, by gradually copolymerization for 3 h. The solid content of the resin is over 80% and the chemical properties of the resin is stable. The vesicant, foam emulsifier and the curing agent are used to mixed with the foamable melamine resin to prepare melamine foam. By analyzing the formaldehyde/melamine ratio (molar ratio), the foam structure, the mechanical properties, and the flame-retardant performance of the melamine foam are researched. The result showed that when the molar ratio of formaldehyde to melamine is 3.0, the melamine foam is dense and uniform. The solid content is 69%; viscosity is 1 280 mPa·s; bending strength is 305.6 kPa; oxygen index is 40.5; heat release rate is 0.15 kW/m<sup>2</sup>; total smoke release is 2.1 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>; peak carbon monoxide yield is 0.65 kg/kg.

**Key words:** melamine; formaldehyde; foam; oxygen index

近年来, 由于泡沫材料阻燃问题带来的经济损失日益严重, 对阻燃、隔热、吸声、环保性能优良的泡沫材料越来越引起关注。三聚氰胺甲醛泡沫材料是以三聚氰胺甲醛树脂为基体, 经过发泡工艺制备出的一种本征型阻燃泡沫材料<sup>[1]</sup>。对甲醛/三聚氰胺摩尔配比对三聚氰胺甲醛泡沫塑料性能的影响研究, 国内鲜有报道, 研究内容也不够系统全面。笔者以可发性三聚氰胺甲醛树脂为原料, 经过特殊的发泡固化过程, 得到三聚氰胺甲醛泡沫塑料。着重考察了甲醛/三聚氰胺在 2.0 ~ 3.5 内的摩尔比对三聚氰胺甲醛泡沫塑料微观泡孔结构、塑料机械性能和阻燃性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

甲醛溶液(质量分数 37%), 分析纯, 上海久亿化学试剂有限公司; 多聚甲醛(质量分数 95%), 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 三聚氰胺(质量分数 99%), 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 其他试剂均为分析纯, 市售。日本日立公司 S-3400-I 型扫描电子显微镜(SEM); 深圳新三思计量技术有限公司 CMT4304 型微型控制电子万能试验机; 南京江宁区分析仪器厂 JF-3 型氧指数测定仪; 英国 Fire Test Technology 公司 S/N 8025117 型锥形

收稿日期: 2011 - 03 - 08

基金项目: 林业行业专项(201104004); 浙江省省院合作项目(2009SY01)

作者简介: 孙瑞朋(1986 -), 男, 硕士生, ruipeng1987@126.com; 储富祥(1963 -), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事乳液聚合、胶黏剂及生物质材料的研究, 通讯联系人, 010 - 62889300, chufuxiang@hotmail.com。

量热仪;上海天平仪器厂 NDJ-1 型旋转式黏度计。

## 1.2 制备工艺

### (1) 可发性三聚氰胺甲醛树脂的合成

将一定量的甲醛溶液和多聚甲醛<sup>[2]</sup>加入到装有冷凝器、电动搅拌器和温度计的四口烧瓶中,开动搅拌器,并打开水浴对烧瓶加热,用质量分数30% NaOH 调节 pH 至 8.5~9.5,调节过程中温度缓慢升温至 80℃;待多聚甲醛溶解后,加入三聚氰胺,温度缓慢升温至 85~90℃,pH 保持在 8.5~9.5,保温反应。用浊点法判断反应终点,当到达浊点后再反应一段时间,降温出料。

### (2) 三聚氰胺甲醛泡沫塑料的制备

取 100 份三聚氰胺甲醛树脂,加入 2.2 份乳化剂、7.6 份潜伏性固化剂氯化铵和 3.8 份正戊烷和 7.6 份 MDI 发泡剂,搅拌均匀后,置于 80℃ 烘箱中,40~60 min 后可得到发泡程度大、泡孔均匀的三聚氰胺甲醛泡沫塑料。

## 1.3 性能测试

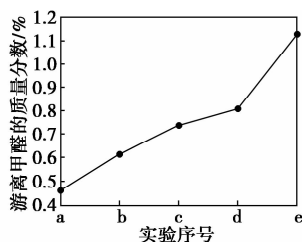
三聚氰胺甲醛泡沫塑料表观密度按 GB 6343—2009 检测;三聚氰胺甲醛泡沫塑料抗弯曲强度按 GB 8812.2—2007 检测;三聚氰胺甲醛泡沫塑料临界氧指数按 GB 2406—93 检测;锥形量热分析按 ISO-5660-1-2002 检测,热通量:35 kW/m<sup>2</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 甲醛/三聚氰胺比对三聚氰胺甲醛树脂性能的影响

#### 2.1.1 甲醛/三聚氰胺比对未脱水三聚氰胺甲醛树脂游离醛的影响

由图 1 可得,随着甲醛/三聚氰胺摩尔比(F/M)逐渐增大,三聚氰胺甲醛树脂中残留的游离甲醛量越来越多。当 F/M = 3.0 时,游离甲醛质量分数为 0.812%,进一步脱水,游离甲醛质量分数降低到 0.1% 以下,达到使用要求。可发性三聚氰胺甲醛



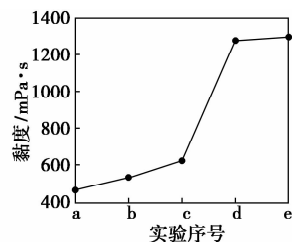
F/M: a=2.00; b=2.50; c=2.75; d=3.00; e=3.50

图 1 三聚氰胺甲醛树脂游离醛含量与甲醛/三聚氰胺摩尔比的关系

树脂是由三聚氰胺和甲醛进行羟基化加成反应生成羟甲基三聚氰胺,羟甲基三聚氰胺进一步发生缩聚反应而制得<sup>[3]</sup>。当甲醛含量逐渐增加时,由于空间位阻的影响甲醛跟三聚氰胺进行羟甲基化反应越来越困难,使得三聚氰胺甲醛树脂体系中的游离甲醛含量越来越多。

#### 2.1.2 甲醛/三聚氰胺比对三聚氰胺甲醛树脂黏度和固含量的影响

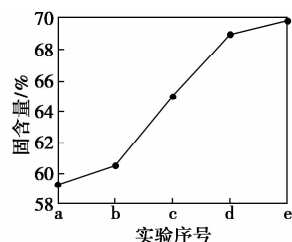
从图 2 可得,F/M 在 2.0~3.5 内,随着甲醛/三聚氰胺配比的增加,三聚氰胺甲醛树脂的黏度逐渐增加,当 F/M ≤ 3.0 时,随着 F/M 的增加,黏度明显增大;当 F/M > 3.0 时,随着 F/M 的增加,黏度变化不大。这是由于当 F/M ≤ 3.0 时,甲醛和三聚氰胺反应的位阻较小,三聚氰胺和甲醛反应完全,树脂黏度随着甲醛量的增加而增大;当 F/M > 3.0 时,此时空间位阻影响到了三聚氰胺和甲醛的化学反应,进一步反应将变得很困难。当 F/M = 3.0 时,黏度达到 1 280 mPa·s。三聚氰胺甲醛树脂的黏度的大小影响到树脂的发泡性能。据有关资料显示,三聚氰胺甲醛树脂的黏度在 1 000~10 000 mPa·s<sup>[4]</sup> 适合发泡。



F/M: a=2.00; b=2.50; c=2.75; d=3.00; e=3.50

图 2 树脂黏度与甲醛/三聚氰胺摩尔比的关系

由图 3 可得,随着甲醛/三聚氰胺摩尔比逐渐增大时,三聚氰胺甲醛树脂固含量先逐渐增加。当 F/M = 3.0 时,固含量达到 69.00%。当 F/M ≤ 3.0 时,随着甲醛量的增加,有更多的甲醛与三聚氰胺



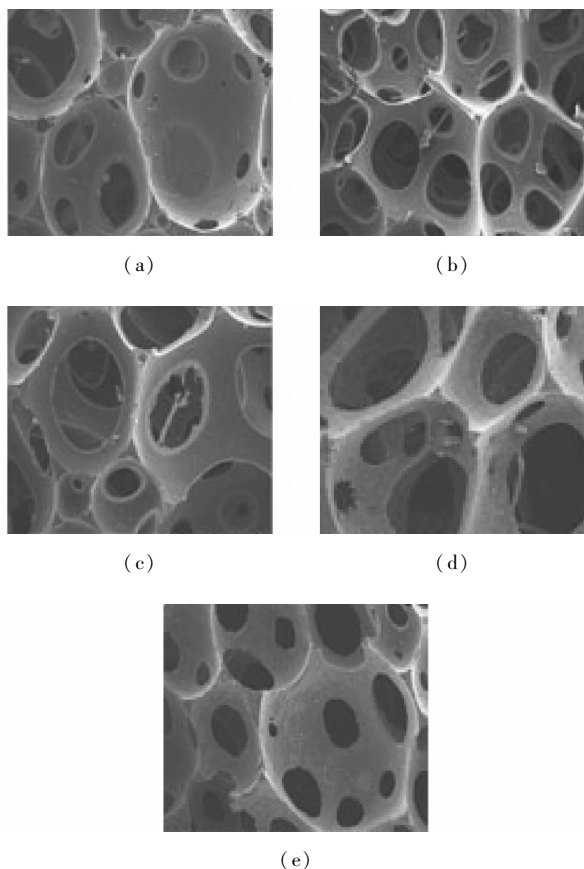
F/M: a=2.00; b=2.50; c=2.75; d=3.00; e=3.50

图 3 树脂固含量与甲醛/三聚氰胺摩尔比的关系

进行羟甲基化反应;  $F/M > 3.0$  时, 羟甲基化的三聚氰胺如果进一步跟甲醛进行反应, 同样需要克服很大的空间位阻, 使三聚氰胺与甲醛不易进行羟甲基化反应, 使三聚氰胺甲醛树脂固含量增加很小。

## 2.2 甲醛/三聚氰胺配比对三聚氰胺甲醛泡沫塑料泡孔结构的影响

从图 4 中可得, 三聚氰胺甲醛发泡材料的“泡孔”都是开孔结构<sup>[5]</sup>, 每个“泡孔”都有至少 3 个孔或者 2 个破坏面, 大多数泡孔棱至少为 3 个结构单元所共有。开孔泡沫对水和湿气有更高的吸收能力, 对热或电有更低的绝缘性, 并且对声音有更好的阻尼和吸收能力<sup>[5]</sup>。在发泡固化过程中, 当树脂交联固化速度大于内蒸汽压自然增速时, 就会造成孔壁结构提早形成, 而泡孔内蒸汽压越来越大, 直至冲破孔壁, 造成了图 4 中形貌。甲醛/三聚氰胺的配比对三聚氰胺甲醛泡沫塑料的开孔结构影响不是很显著, 三聚氰胺甲醛泡沫塑料的“泡孔”都是开孔。当  $F/M = 3.0$  时, 三聚氰胺甲醛泡沫“泡孔”紧密, 开孔均匀, 树脂发泡充分。

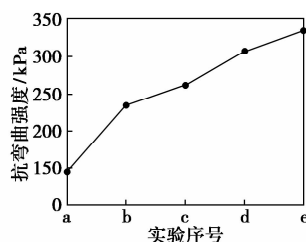


$F/M$ : a = 1.60; b = 1.80; c = 2.00; d = 2.20; e = 2.40

图 4 三聚氰胺甲醛泡沫塑料泡孔结构放大 100 倍 SEM 照片

## 2.3 甲醛/三聚氰胺摩尔比对三聚氰胺泡沫塑料机械性能的影响

由图 5 可得, 随着甲醛/三聚氰胺摩尔比的增大, 三聚氰胺甲醛泡沫塑料弯曲强度逐渐增大, 且当  $F/M = 3.0$  时, 弯曲强度为 305.6 kPa。随着甲醛/三聚氰胺摩尔比的增大, 可发性三聚氰胺甲醛树脂分子中的羟甲基含量逐渐增多, 其固化交联度越来越大, 造成了泡沫塑料泡孔越来越致密, 单位体积内泡孔壁相连结构越来越多, 化学键连接作用越来越强, 其弯曲强度逐渐增大。



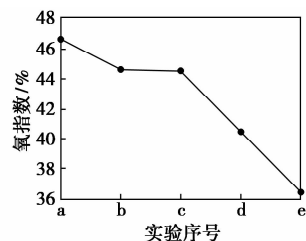
$F/M$ : a = 2.00; b = 2.50; c = 2.75; d = 3.00; e = 3.50

图 5 三聚氰胺甲醛泡沫塑料弯曲强度与甲醛/三聚氰胺摩尔比的关系

## 2.4 甲醛/三聚氰胺摩尔比对三聚氰胺泡沫塑料阻燃性能的影响

### 2.4.1 不同甲醛/三聚氰胺摩尔比的阻燃型三聚氰胺泡沫塑料的氧指数分析

由图 6 可得, 随着甲醛/三聚氰胺摩尔比的增加, 三聚氰胺甲醛泡沫塑料的氧指数逐渐降低, 阻燃性能越来越差。当  $F/M = 3.0$  时, 三聚氰胺甲醛泡沫塑料的氧指数为 40.5%。这是因为三聚氰胺甲醛泡沫塑料的化学结构是三聚氰胺甲醛羟甲基化得到的空间立体结构, 分子结构包含啶嗪环结构单元和亚甲基单元。三聚氰胺比甲醛具有更高的含碳率, 化学热稳定更好。因此, 随着甲醛/三聚氰胺摩尔比的增大, 三聚氰胺甲醛树脂分子结构中啶嗪环含量降低, 含碳率降低。三聚氰胺甲醛泡沫材料在燃烧时候产生的碳层减少, 覆盖聚合物的表面积



$F/M$ : a = 2.00; b = 2.50; c = 2.75; d = 3.00; e = 3.50

图 6 三聚氰胺甲醛泡沫塑料氧指数与甲醛/三聚氰胺摩尔比的关系

减少,从而使热量更易向泡沫塑料内部传导,引起内部材料的燃烧,使阻燃性能降低。

#### 2.4.2 不同甲醛/三聚氰胺摩尔比的三聚氰胺泡沫塑料的锥形量热分析

锥形量热仪是以氧消耗原理为基础的新一代聚合物材料燃烧测定仪,不仅可以对材料的各项燃烧性能定量分析,而且可以模拟火灾中的真实环境,因而所得数据结果具有实际意义。本文中采用英国FTT公司的锥形量热仪,设定热通量为 $35\text{ kW/m}^2$ ,设定热辐射温度为 $728^\circ\text{C}$ ,三聚氰胺甲醛泡沫塑料燃烧 $2\text{ min}$ 。

由表1可得,随着甲醛/三聚氰胺配比的增加,热释放速率和总热释放量逐渐增加。当 $F/M=3.0$ 时,热释放速率为 $0.15\text{ kW/m}^2$ ,有效燃烧热为 $1.10\text{ MJ/kg}$ ,总热释放量为 $1.1\text{ MJ/m}^2$ 。这是由于随着甲醛含量的增加,树脂中三聚氰胺的含量相应降低,体系中的含碳率降低,阻燃性能降低。

表1 不同甲醛/三聚氰胺摩尔比的三聚氰胺甲醛泡沫塑料的锥形量热分析

F/M	热释放速率/ $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$	总热释放量/ $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$	有效燃烧热/ $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	烟灰产率/ $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-2}$	峰值CO产量/ $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$	峰值CO <sub>2</sub> 产量/ $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$
2.00	-0.89	0.4	-0.23	9.6	0.0213	0.68
2.50	-0.65	0.6	-0.15	6.8	0.1035	0.53
2.75	-0.15	0.9	-0.08	4.3	0.0315	0.45
3.00	0.15	1.1	1.10	2.1	0.0292	0.65
3.50	4.91	1.7	1.62	7.6	0.0318	0.77

烟灰产率、峰值CO产量和峰值CO<sub>2</sub>产量都是定量地反映材料热分解过程和燃烧过程中各成分的质量变化。随着甲醛/三聚氰胺配比增加基本呈先降低后增加的趋势。当 $F/M=3.0$ 时,烟灰产率为 $2.1\text{ m}^2/\text{m}^2$ ;峰值CO产量 $0.0292\text{ kg/kg}$ ;峰值CO<sub>2</sub>产量 $0.65\text{ kg/kg}$ 。此时的峰值CO产量处于一个很

低的水平,说明三聚氰胺甲醛泡沫塑料阻燃性能优异,在高温下分解产生的有毒气体CO含量很低,烟灰产率很低。

### 3 结语

采用甲醛/三聚氰胺摩尔比分别为2.00、2.50、2.75、3.00、3.50的可发性三聚氰胺甲醛树脂,在固定发泡工艺下发泡得到交联网状结构的<sup>[6]</sup>三聚氰胺甲醛泡沫塑料。研究泡沫塑料各项性能后发现,随着甲醛/三聚氰胺摩尔比的增大,游离甲醛含量逐渐增加,泡沫塑料机械性能逐渐增大,但绝热、阻燃性逐渐变差。综合分析后得出:当 $F/M=3.0$ 时,三聚氰胺甲醛泡沫塑料的综合性能最佳:固含量为69%;黏度为 $1280\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ;经脱水处理游离甲醛降低到0.1%以下;抗弯曲强度为 $305.6\text{ kPa}$ ;氧指数为40.5%;热释放速率为 $0.15\text{ kW/m}^2$ ;烟灰产率仅为 $2.1\text{ m}^2/\text{m}^2$ ;峰值CO产量为 $0.0292\text{ kg/kg}$ 。

### 参考文献

- [1] 杭祖圣,蒋凡顺,居法银,等.三聚氰胺泡沫的制备及应用研究进展[J].热固性树脂,2010,25(4):44-52.
- [2] Hu Youliang, Ye Lin, Zhao Xiaowen. Synthesis of the melamine-formaldehyde polycondensate and its thermal stabilization effect on polyoxymethylene[J]. Polymer, 2006, 47:2649-2659.
- [3] Jaouen L, Renault A, Deverge M. Elastic and damping characterizations of acoustical porous materials; Available experimental methods and applications to a melamine foam[J]. Applied Acoustics, 2008, 69:1129-1140.
- [4] Yasuo I, Shun H, Tatsuya O. Melamine resin foam, process for production thereof and melamine/formaldehyde condensate; US, 5436278[P]. 1995-07-25.
- [5] Arnd T. Melamine resin foam; US, 6350511[P]. 2002-02-26.
- [6] Lukeya C A, Hill D J T, Pomery P J. UV photolysis of melamine formaldehyde crosslinkers[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 78:485-490. ■

### 欢迎浏览《现代化工》网站

现代化工网站是由中国化工信息中心《现代化工》编辑部主办的,目前开通近10年,已成为编辑部和外界联系的重要纽带和科技信息发布的窗口。为了丰富内容,为浏览者提供更多有价值的信息,编辑部已对网站进行了全新改版。改版后的《现代化工》网站不但可以提供电子版期刊内容,同时增设了“焦点论坛”、“专家介绍”、“企业推介”、“跨国公司动态”、“科技动态”、“行业信息”、“新技术新产品推介”、“会展信息”、“产品展示”等全开放栏目。欢迎浏览《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>。