

三聚氰胺-苯酚-甲醛共缩聚合成机理及性能研究

傅深渊 程书娜 马灵飞 俞友明

(浙江林学院材料科学与工程系)

摘要:为得到环保阻燃等优良性能的防火板,该文在弱碱条件下对三聚氰胺与苯酚、甲醛进行共缩聚得到三聚氰胺-苯酚-甲醛(MPF)树脂,经红外光谱、核磁共振(H^1 NMR)分析表明,MPF 树脂中显示三嗪环结构特征峰,苯酚环与三聚氰胺的三嗪环主要以亚甲基键($\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{N}<$)结构相连存在; TG 和 DSC 的分析显示,MPF 树脂具有 150、165°C 2 次固化温度。三聚氰胺加入量对树脂游离酚、贮存期以及纸质防火板的燃烧性产生重要影响,对防火板拉伸强度、耐沸水煮性能影响不明显,MPF 树脂中甲醛摩尔数直接影响树脂贮存期和防火板的甲醛释放量。

关键词:三聚氰胺-苯酚-甲醛树脂; 防火板; 阻燃性

中图分类号:TQ433.5 文献标识码:A 文章编号:1000-1522(2008)03-0107-06

FU Shen-yuan; CHENG Shu-na; MA Ling-fei; YU You-ming. **Copolymerization mechanism and properties of melamine-phenol-formaldehyde resin.** *Journal of Beijing Forestry University* (2008) 30(3) 107-112 [Ch, 17 ref.] Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang Forestry University, Lin'an, Zhejiang Province, 311300, P.R.China.

In order to produce fireproof board with good properties, such as environmental protection and fire resistance, etc., the synthesis mechanism and properties of melamine-phenol-formaldehyde (MPF) resin which were prepared by melamine, phenol and formaldehyde copolymerization under weak base condition were investigated. According to the characters of FTIR and H^1 NMR analyses, there was a characteristic peak of triazine ring in MPF resin, and the phenol and triazine rings were mainly joined by the methylene linkage. According to the characters of TG and DSC analyses, MPF resin showed twice curing temperature at 150°C and 160°C. According to the research on the properties of MPF resin, the quantity of melamine had great effects on the free phenol, storage life of MPF resin and fire resistance of paper fireproof board, and had unobvious effects on the tensile strength and boiling water resistance of paper fireproof board. The molar number of formaldehyde in MPF resin had direct effects on the storage life and formaldehyde emission of paper fireproof board.

Key words melamine-phenol-formaldehyde resin; fireproof board; fire resistance

人们为了获得性能满意、成本有竞争力的改性酚醛树脂,国内外都注重在高邻位(Navolak)、硼、钼、磷、碳化硼、有机硅、聚酰胺、呋喃、苯并恶嗪树脂、环氧树脂、氰酸酯、天然产物(桐油、腰果油、松香)等方面进行改性酚醛树脂应用研究^[1-7]。加入尿素和(或)三聚氰胺与苯酚进行共缩聚得到的树脂胶,由于成本低又可提高树脂阻燃性等,从而在防火板和竹木板加工中具有广阔的应用前景。

1994 年永井康弘^[8]报道了苯酚、三聚氰胺和甲

醛在低摩尔比酸条件下合成无臭三聚氰胺苯酚甲醛(MPF)树脂,应用于摩擦材料。1998 年安达 浩等^[9]报道了具有良好耐热、耐水、阻燃、高强性能的低温酸合成 MPF 树脂应用于火车、飞机等防火板。Maciejewski 等^[10]合成了一种高度分支的三聚氰胺-苯酚-甲醛低聚物,用作合成枝状高分子的预聚体。该低聚物在酸条件下(与曼尼斯反应条件相似),将羟甲基化的三聚氰胺和苯酚缩聚,并经过核磁共振法(NMR)和质谱法(LSIMS/FAB)分析证实三聚氰胺

收稿日期:2007-06-10

http://www.bjfujournal.cn, http://journal.bjfu.edu.cn

基金项目:浙江省科技厅重大专项重点项目(2006C12053)。

第一作者:傅深渊,教授。主要研究方向:胶合材料学、复合材料研究。电话:0571-63732790 Email:fshenyuan@sina.com.cn 地址:311300 浙江临安浙江林学院材料科学与工程系。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

-苯酚-甲醛合成物形成了共缩聚物。Tomita 等^[11]用核磁共振法和凝胶色谱法(GPC)研究了三聚氰胺-苯酚-甲醛(MPF)共缩聚树脂和苯酚-甲醛-尿素共缩聚树脂,认为MPU共缩聚树脂的缩聚是羟甲基酚和羟甲基三聚氰胺在弱酸性条件下反应得到的,而MPUF共缩聚树脂的缩聚是羟甲基酚和过量的尿素在酸性条件下反应得到。杜官本等^[12]用核磁共振法对MPUF共缩聚树脂进行了研究,结果采用羟甲基三聚氰胺和羟甲基脲,再在后期加苯酚,发现形成不了MPUF共缩聚树脂。为了在纸质防火板领域得到一种阻燃性能良好、价格适中的浸渍树脂,本文对MPF树脂的共缩聚合成机理以及防火板的性能进行了研究,通过三聚氰胺与苯酚甲醛共缩聚研究,生产出了阻燃性能和综合性能都较好的纸质防火板。

1 材料与方法

1.1 试验材料

苯酚(95%工业纯,上海高桥化工);甲醛(37%工业纯,杭州塘栖化工有限公司);甲醇(95%工业纯);三聚氰胺(99.9%工业纯);牛皮纸(高级国产木浆纸,产地黑龙江)。

1.2 树脂合成

合成树脂配方,三聚氰胺(M)、苯酚(P)、甲醛(F)原料按摩尔比投料:(M+P)/F=1:1.2;M:P=3:8。

将熔化苯酚与甲醛按计量加入反应釜,开动搅拌机,加碱液调pH值至8.0~9.5;均匀升温,当釜温升至40~45℃,加三聚氰胺继续升温;控制升温速度,在90~95℃之间进行保温,注意测定控制pH值;保温30 min后进行溶水倍数的测定或水浑浊度的测定,当溶水倍数(20℃水温时)到1~0.7倍或20℃水温进行水浑浊度检验有球状物时,反应已到终点;保温在45~60 min,立即降温,当降温到45℃时,结束放料。得到树脂呈米黄色均匀透明液体,贮存期大于3个月,pH值8~9,固含量42%~46%,游

离酚8%~10%,游离甲醛小于0.8%。

1.3 仪器

红外光谱仪采用日本岛津公司生产的IR Prestige-21型傅立叶变换红外光谱仪;MPF树脂采用甲醇溶解过滤干燥,KBr压片制样。

核磁共振采用ADVANCE DMX500(500Hz)核磁共振仪(氘代亚甲基砜DMSO为溶剂,TMS作内标,35℃)测定。

TG、DSC采用综合热分析仪(德国Netzsch STA409PC)测定。

1.4 防火板制造与性能测试

采用直接法浸胶工艺,使纸基两面受胶,通过挤压辊和纸基运行速度控制浸胶量,烘干箱采用蒸汽加热,热风循环,使胶纸均匀干燥。浸胶纸基运行速度10~15 m/min,烘箱温度90~100℃,最终浸胶量30 g/m²。

热压工艺为:预热—升温—保温—冷却,保温温度150~160℃,单位压力5~7 MPa,时间30 min。

树脂游离酚测定采用GB/T 14074.13—1993^[13]标准,游离甲醛测定采用GB/T 14074.16—1993^[14]标准;防火板甲醛释放量测定采用GB/T 17657—1999^[15]标准中干燥器法,燃烧性能采用GB/T 2406—1993^[16]标准,其他性能测定采用GB/T 7911—1999^[17]标准。

1.5 防火板性能

外观符合GB/T 7911—1999^[17]标准,密度1.30 g/cm³,吸水率3.51%,洛氏硬度M110,拉伸强度大于80 MPa(横纹),弯曲强度79 MPa,缺口冲击强度2.6 kJ·m,氧指数35~48,耐沸水煮2 h无分层、鼓泡,增重小于5%,增厚小于3%。板材甲醛释放量(干燥器法)小于1.5 mg/L。

2 结果与讨论

2.1 MPF树脂合成及结构表征

红外谱图(图1)显示三聚氰胺中的伯胺特征峰

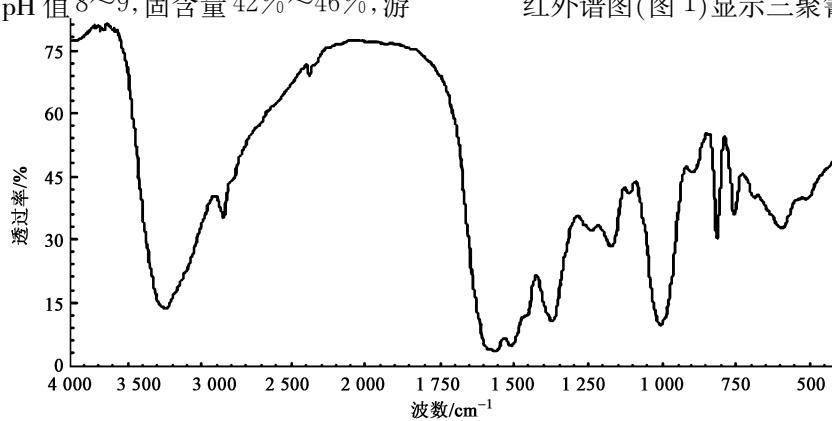


图1 MPF树脂胶的红外光谱图

FIGURE 1 FTIR spectrum of MPF resin

($1\ 667\ \text{cm}^{-1}$, 剪切振动吸收峰)已完全消失; 在 $3\ 300$ 、 $1\ 010\ \text{cm}^{-1}$ 处有强吸收带, 分别对应酚羟基和 $-\text{CH}_2\text{OH}$; 三聚氰胺在 $1\ 560$ 、 $1\ 360\ \text{cm}^{-1}$ 及三聚氰胺的三嗪环特征峰 $810\ \text{cm}^{-1}$ 都存在; 另外 $2\ 943\ \text{cm}^{-1}$ 处的亚甲基振动吸收峰明显; 而 $1\ 240\ \text{cm}^{-1}$ 处, 对应的芳香族醚键几乎未检测到。说明三聚氰胺、苯酚与甲醛在弱碱性体系中, 经过羟甲基化三聚氰胺的三嗪环与苯环形成亚甲基桥结构。

MPF 树脂以亚甲基砜 $\text{d}6\text{-DMSO}$ 为溶剂的 H^1 NMR 谱图(图 2), 在化学位移 δ $3.8\sim4.1$ 处有强烈谱峰, 代表 $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{N}^<$ 结构的亚甲基峰; 在 δ $4.3\sim4.5$ 和 $6.7\sim7.2$ 处, 具有亚甲基质子和芳环的 H。结合红外光谱可知, 三聚氰胺与苯酚甲醛在弱碱性条件下的共聚, 三嗪环与苯环主要以亚甲基键结构

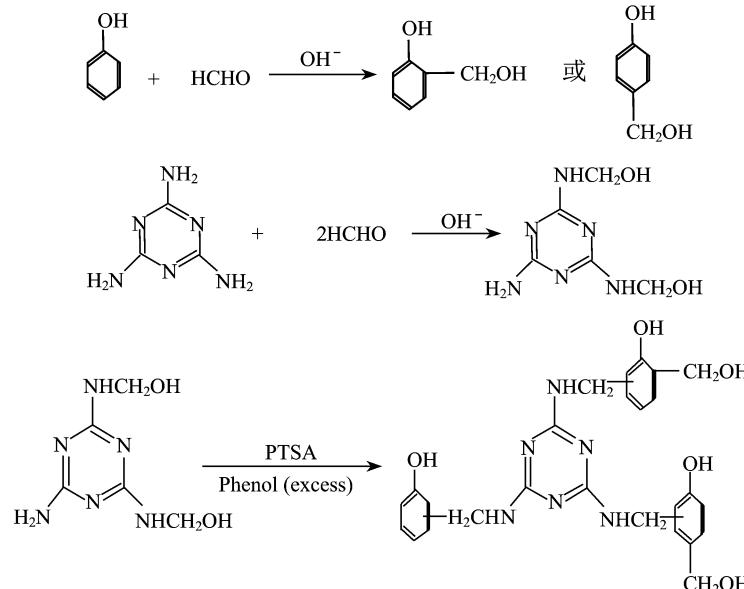


图 3 MPF 树脂的合成路线
FIGURE 3 Schematic outline of MPF resin synthesis

2.2 MPF 和 PF 树脂的 TG-DSC 比较分析

将合成的 PF 和 MPF 树脂采用氮气保护, 程序升温($25\sim300^\circ\text{C}$ 范围), 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 进行 TG-DSC 分析(见图 4)。DSC 结果显示, 两种树脂 100°C 前有 1 个较平坦的吸收峰, 可能是水分蒸发吸收的峰; 100°C 以后, PF 显示 3 次大的吸收峰, 即 120 、 148 、 180°C ; 而 TG 在 120 、 148°C 处有两次失重。对 MPF 只有在 $150\sim170^\circ\text{C}$ 之间 DSC 显示较集中的吸收峰和在此温度间明显的 TG 失重。进一步分析表明, 对于 PF 的 120°C DSC 吸收峰和 TG 的大失重, 可能是树脂结构中芳香族醚键产生分子链断裂释放甲醛及树脂分子内脱水所致; 148°C 处显然是酚醛固化; 相对应的 180°C 处出现较平滑的吸收峰, 很可能是 PF 在低摩尔比下, 游离酚蒸发所致。另一方

面, 由于 MPF 树脂是三元共聚形式, 吸收峰都比较集中, 在 120°C 处 DSC 不产生吸收峰。这与 MPF 树脂 IR 谱图分析不存在芳香族醚键的红外特征峰结果是相一致的。在 $150\sim170^\circ\text{C}$ 间有两个吸收峰, 分别是 150 与 165°C , 可能是 MPF 树脂的固化区, 而 170°C 以后温度段上表现平滑, 说明 MPF 树脂游离酚产生的吸收峰不明显。通过 MPF 树脂的 TG-DSC 图分析得出: 在低摩尔比条件下, MPF 树脂固化温度比酚醛树脂高, $150\sim170^\circ\text{C}$ 的小范围内有两个转折(150 与 165°C), 固化以后产生游离酚的可能性小。从结构上, 结合 IR 谱图和 H^1 NMR 谱图分析得知, MPF 树脂结构中苯酚环与三聚氰胺的三嗪环主要以亚甲基键结构相连。

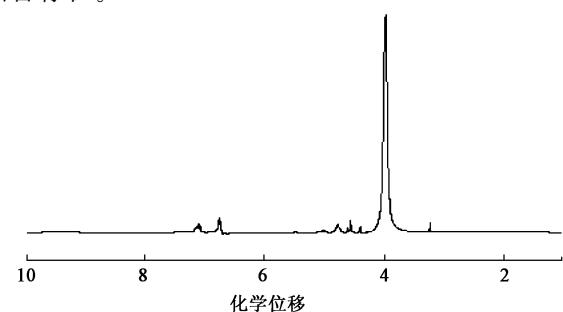


图 2 MPF 树脂胶的 H^1 核磁共振图

FIGURE 2 H^1 NMR spectrum of MPF resin

由此, MPF 树脂形成过程的合成路线可能如图 3 所示。

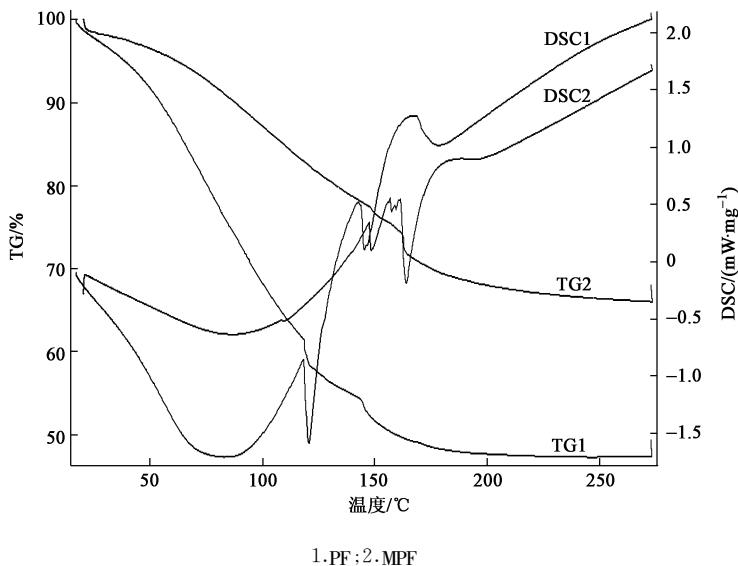


图4 MPF 和 PF 树脂胶的 TG-DSC 图

FIGURE 4 TG-DSC spectrum of MPF and PF resins

2.3 MPF 树脂性能表征

2.3.1 三聚氰胺对 MPF 树脂游离酚的影响

在三聚氰胺、苯酚与甲醛共聚体系中,由于三聚氰胺与甲醛反应成为羟甲基三聚氰胺,当苯酚与甲醛在进行缩聚过程中,增加了对苯酚的合成反应机会,从而在一定程度上会降低树脂的游离苯酚(图5)。

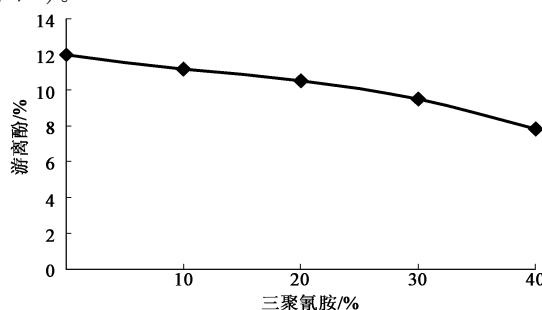


图5 三聚氰胺对 MPF 树脂游离酚的影响

FIGURE 5 Influence of melamine on free phenol of MPF resin

注:三聚氰胺加入量按合成树脂中苯酚量的百分数计,下同。

2.3.2 三聚氰胺对 MPF 树脂贮存期的影响

通过试验考察了三聚氰胺与苯酚甲醛共缩聚以后的稳定性,并从一个侧面反映三聚氰胺与苯酚甲

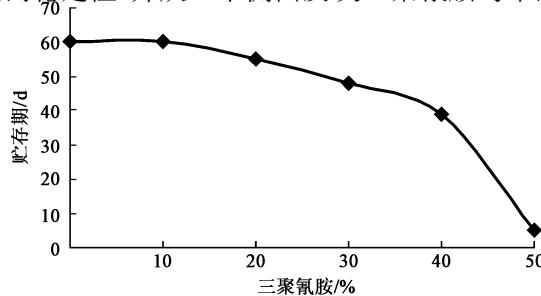


图6 三聚氰胺对树脂贮存期的影响

FIGURE 6 Influence of melamine on storage life of MPF resin

醛共缩聚的可能程度(图6)。结果表明,在合成过程中三聚氰胺添加量小于30%时,对树脂的贮存期影响不大;三聚氰胺加入量达到40%时,对生产性应用也影响不明显;而增加至50%时,树脂贮存期明显下降。所以,合成过程中选择三聚氰胺40%加入量是合理的。

2.3.3 苯酚与甲醛的摩尔比对 MPF 树脂贮存期的影响

在三聚氰胺加入量为40%、保温温度93~94℃、终点聚合达到溶水倍数1(20℃水温时)情况下,改变苯酚与甲醛的摩尔比,发现在树脂贮存期随甲醛摩尔数的提高而有一定的延长(表1)。

表1 苯酚与甲醛的摩尔比对 MPF 树脂贮存期的影响

TABLE 1 Influence of phenol/formaldehyde(P/F) molar ratio on storage life of MPF resin

P/F 摩尔比	1:1.0	1:1.1	1:1.2	1:1.3	1:1.4	1:1.5
贮存期/d	30	33	41	46	50	51

2.3.4 三聚氰胺对 MPF 树脂防火板燃烧性能的影响

对纸质层压防火板,燃烧性能是至关重要的。通过氧指数的测定,可判断纸质层压防火板的燃烧

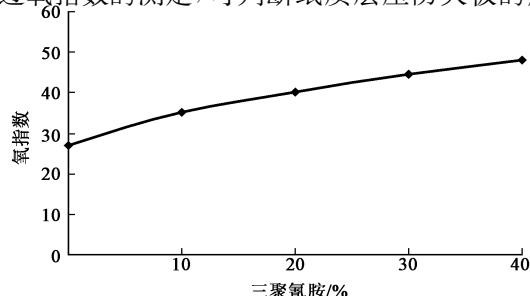


图7 三聚氰胺对 MPF 树脂防火板氧指数的影响

FIGURE 7 Influence of melamine on oxygen index of

性能好坏(图7)。结果表明,随着三聚氰胺的增加,薄型纸质层压防火板的氧指数提高;当加入量40%时,氧指数达到48。

2.3.5 三聚氰胺对MPF树脂防火板拉伸强度的影响

为了更好地评价三聚氰胺对防火板材性能影响,特别是纸质层的胶合效果,通过对防火板的横纹拉伸强度测定进行考察(图8)。结果表明,树脂中三聚氰胺加入量多少,对板材拉伸强度的影响不显著。

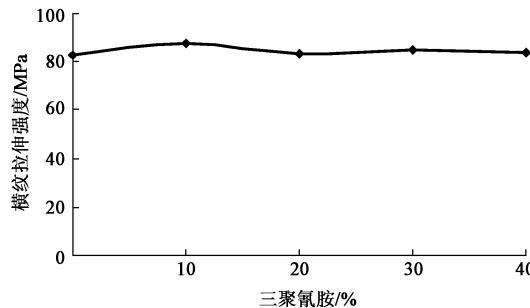


图8 三聚氰胺对防火板横纹拉伸强度的影响

FIGURE 8 Influence of melamine on tensile strength perpendicular to the grain of fireproof board

2.3.6 三聚氰胺对MPF树脂防火板耐沸水煮性能的影响

对防火板沸水煮的增重增厚率进行测定(图9),结果表明,改变三聚氰胺加入量对防火板的厚度膨胀率和质量增重率影响不明显。

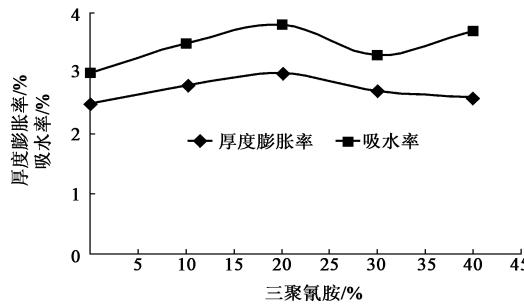


图9 三聚氰胺对MPF树脂防火板耐沸水煮性能的影响

FIGURE 9 Influence of melamine on boiling water resistance of MPF resin fireproof board

2.3.7 甲醛与苯酚的摩尔比对MPF树脂防火板甲醛释放量的影响

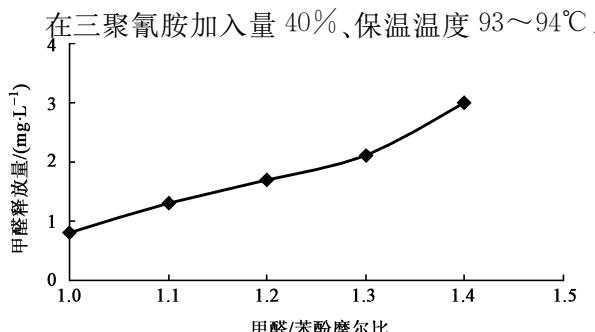


图10 甲醛/苯酚摩尔比对甲醛释放量的影响

FIGURE 10 Influence of F/P molar ratio on formaldehyde emission
(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

终点聚合到溶水倍数1(20℃水温时)情况下,改变甲醛与苯酚的摩尔比,测试板材的甲醛释放量(图10)。结果表明,随着甲醛与苯酚的摩尔比的提高,板材甲醛释放量呈线性升高。

3 结 论

1) 通过红外和核磁共振分析表明,三聚氰胺-苯酚-甲醛的共缩聚树脂,苯酚环与三聚氰胺的三嗪环主要以亚甲基键结构相联,即以 $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{N} <$ 连接结构存在。

2) TG-DSC分析表明,三聚氰胺-苯酚-甲醛共聚树脂,具有150、165℃二次固化温度。

3) 三聚氰胺加入量对树脂游离酚、贮存期以及纸质防火板的燃烧性产生重要影响。三聚氰胺增加树脂游离苯酚降低,贮存期下降,纸质防火板的燃烧性提高。当其加入量为40%时,纸质层压板的氧指数达到48。三聚氰胺加入量对防火板的拉伸强度、耐沸水煮性能影响不明显。

4) MPF树脂中,甲醛摩尔数直接影响树脂贮存期和防火板的甲醛释放量。

5) 在生产防火板中,三聚氰胺-苯酚-甲醛共缩聚树脂与同类酚醛树脂相比,在基本性能不变的情况下,其氧指数防火性能、甲醛释放量等得到了明显改善;另一方面由于三聚氰胺的加入,树脂的成本也显著降低。研究三聚氰胺-苯酚-甲醛共缩聚树脂不仅具有理论价值,也有很好的经济效益。

参 考 文 献

- [1] 罗文飞,王嘉图,陈淳,等.高性能烧蚀材料用酚醛型氰酸酯的合成与表征[J].玻璃钢/复合材料,2006(2):21-23.
LUO W F, WANG J T, CHEN C, et al. Synthesis and characterization of cyanate ester of novolac for high performance ablative material [J]. *Fiber Reinforced Plastics / Composites*, 2006 (2), 21-23.
- [2] 强敏,张双庆,林惠珊,等.热固性钼酚醛树脂的表征及其应用[J].耐火材料,2005,39 (2):119-122.
QIANG M, ZHANG S Q, LIN H S, et al. Analysis and application of the Mo setting molybdic acid-modified phenolic resin [J]. *Refractories*, 2005, 39 (2): 119-122.
- [3] 杜植院,黄凯兵,陈宪宏.有机硅/酚醛树脂共混黏结剂在摩擦复合材料中的应用研究[J].非金属矿,2005,28(3):57-60.
DU Z Y, HUANG K B, CHEN X H. Study on application of silicone resin together with phenol resin as a mixed adhesive in frictional composites [J]. *Non-Metallic Mines*, 2005, 28(3): 57-60.
- [4] 曾佑华,牟善彬,黄畴,等.腰果油改性酚醛树脂制备高性能刹车片的研究[J].武汉理工大学学报,2005,27(5):70-72.
ZENG X Y, MOU S B, HUANG C, et al. Study on manufacturing high-powered brake block with cashew nut oil modified PF resins [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2005, 27(5):70-72.

- [5] 蒋海云,王继刚,段志超,等.碳化硼改性酚醛树脂的高温结构演变特性[J].材料研究学报,2006,20(2):203-207.
- JIANG H Y, WANG J G, DUAN Z C, et al. Study on the microstructure evolution of phenol-formaldehyde resin modified by ceramic additive [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2006, 20(2):203-207.
- [6] 商士斌,周永红,王丹,等.桐油酰亚胺酚醛树脂耐热性研究[J].林产化学与工业,2005,25(增刊):27-31.
- SHANG S B, ZHOU Y H, WANG D, et al. Thermal stability of bismaleimide-phenolic resin modified by tung oil [J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2005, 25(Supp.):27-31.
- [7] 李庆华,王荣法,薛建敏,等.浅色覆铜箔酚醛纸层压板的研制[J].绝缘材料,2001(1):24-25.
- LI Q H, WANG R F, XUE J M, et al. Development of light colour phenolic paper copper-clad laminate [J]. *Insulating Materials*, 2001 (1):24-25.
- [8] 永井康弘.ノボラック型フェノールメラミン共縮合樹脂の製造方法:日本,特原平6-338239[P].1994.
- YASUHIRO N. A manufacturing method of the novolac type phenol melamine cocondensation resin:Japan, 6-338239[P]. 1994.
- [9] 安达浩,井上芳树.メラミンフェノール共縮合樹脂及びその製造法:日本,特原平10-84528[P].1998.
- HIROSHI ADACHI, YOSHIKI. Melamine phenol cocondensation resin and the manufacturing process:Japan, 10-84528[P]. 1998.
- [10] MACIEJEWSKI M, KEDZIERSKI M, BEDNAREK E, et al. Highly branched melamine-phenolic novolaks[J]. *Polymer Bulletin*, 2002, 48(3):251-259.
- [11] TOMITA B, MATSUZAKI T. Cocondensation between resol and amino resins [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1985, 24(1):1-5.
- [12] 杜官本,雷洪,方群.PMUF共缩聚树脂制备过程中分子结构变化特征的研究[J].北京林业大学学报,2006,28(6):132-136.
- DU G B, LEI H, FANG Q. Structure change of a PMUF co-condensed resin during its preparation [J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2006, 28 (6): 132-136.
- [13] 国家技术监督局. GB/T14074.13—1993 木材胶粘剂及其树脂检验方法——游离苯酚含量测定法[S].北京:中国标准出版社,1993.
- Chinese National Technology Inspection Department. GB/T 14074.13—1993 Testing methods for wood adhesives and their resins—method for determination of free phenol content [S]. Beijing: Standards Press of China, 1993.
- [14] 国家技术监督局.GB/T 14074.16—1993 木材胶粘剂及其树脂检验方法——游离甲醛含量测定法[S].北京:中国标准出版社,1993.
- Chinese National Technology Inspection Department. GB/T 14074.16—1993 Testing methods for wood adhesives and their resins—method for determination of free formaldehyde content [S]. Beijing: Standards Press of China, 1993.
- [15] 国家技术监督局. GB/T 17657—1999 人造板及饰面人造板理化性能试验方法[S].北京:中国标准出版社,1999.
- Chinese National Technology Inspection Department. GB/T 17657—1999 Test methods of evaluating the properties of wood-based panels and surface decorated wood-based panels [S]. Beijing: Standards Press of China, 1999.
- [16] 国家技术监督局. GB/T 2406—1993 塑料燃烧性能试验方法氧指数法[S].北京:中国标准出版社,1993.
- Chinese National Technology Inspection Department. GB/T 2406—1993 Plastics determination of flammability by oxygen index [S]. Beijing: Standards Press of China, 1993.
- [17] 国家技术监督局. GB/T 7911—1999 热固性树脂浸渍纸高压装饰层积板(HPL)[S].北京:中国标准出版社,1999.
- Chinese National Technology Inspection Department. GB/T 7911—1999 Decorative high-pressure laminates (HPL)—sheets based on thermosetting resins[S]. Beijing: Standards Press of China, 1999.

(责任编辑 李文军)