



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104277416 B

(45)授权公告日 2017.11.03

(21)申请号 201310278729.0

C08K 13/02(2006.01)

(22)申请日 2013.07.03

C08K 3/16(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08K 3/38(2006.01)

申请公布号 CN 104277416 A

C08K 5/42(2006.01)

(43)申请公布日 2015.01.14

C08J 9/14(2006.01)

(73)专利权人 合肥杰事杰新材料股份有限公司

C08J 9/04(2006.01)

地址 230601 安徽省合肥市经济技术开发区莲花路2388号

(72)发明人 杨桂生 储卫国

(56)对比文件

CN 101508747A A, 2009.08.19,

(74)专利代理机构 合肥天明专利事务所(普通
合伙) 34115

CN 102898778 A, 2013.01.30,

代理人 汪贵艳

陈永等.三聚氰胺改性聚乙烯醇缩甲醛泡沫
材料的制备与热性能.《高分子材料科学与工
程》.2009,第25卷(第12期),第77-80页.

审查员 祖胜臻

(51)Int.Cl.

C08L 61/32(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

C08G 12/40(2006.01)

(54)发明名称

一种改性三聚氰胺泡沫塑料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种改性三聚氰胺泡沫塑料及
其制备方法,改性三聚氰胺泡沫塑料是由100份
聚乙烯醇缩醛改性三聚氰胺树脂、5~20份表面
活性剂、10~20份发泡剂、8~20份固化剂经混合
搅拌后倒入模具中进行预发泡而得。本发明降低
了泡沫塑料的掉渣率、提高了泡沫塑料的柔韧
性,并具有优良地压缩强度;同时复杂的交联结
构使得泡沫塑料吸声效果得到提高。

1. 一种改性三聚氰胺泡沫塑料,其特征在于:由下述组分按重量份制备而成:

聚乙烯醇缩醛改性三聚氰胺树脂	100份
表面活性剂	5~20份
发泡剂	10~20份
固化剂	8~20份;

所述聚乙烯醇缩醛改性三聚氰胺树脂是在100份三聚氰胺甲醛树脂中添加6~20份聚乙烯醇缩醛进行缩合反应制得,

上述改性三聚氰胺泡沫塑料是通过下述步骤制备而成的:

(1) 制备聚乙烯醇缩醛改性三聚氰胺树脂

将甲醛溶液与三聚氰胺按摩尔比为1:1~3进行混合,然后向其内加入氢氧化钠调节PH值为9~10,在85~98℃,反应50~70min制取三聚氰胺甲醛树脂;然后称取100份三聚氰胺甲醛树脂再加入6~20份聚乙烯醇缩醛,并通入氮气继续反应20~30min,最后用盐酸中和其PH值为6.8~7.2,抽真空20~30min脱水得聚乙烯醇缩醛改性三聚氰胺树脂;

(2) 制备固化剂

按配比称取氯化铵、硼酸、酚磺酸与水进行搅拌混合即得固化剂;

(3) 制备改性三聚氰胺泡沫塑料

将100份(1)制备的聚乙烯醇缩醛改性三聚氰胺树脂预热到30~40℃,向其加入表面活性剂 5~20份、发泡剂10~20份,搅拌1~3min,再加入(2)制备的固化剂8~20份搅拌均匀;然后将混合物迅速倒入模具中,并送入远红外加热炉中,调节温度为60~80℃进行预发泡0.5~1h,然后升温到110~130℃高温烘烤1~2h,即得到三聚氰胺泡沫塑料。

2. 根据权利要求1所述的改性三聚氰胺泡沫塑料,其特征在于:所述的聚乙烯醇缩醛为聚乙烯醇缩甲醛或聚乙烯醇缩丁醛。

3. 根据权利要求1所述的改性三聚氰胺泡沫塑料,其特征在于:所述表面活性剂为聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯或烷基酚聚氧乙烯醚中一种。

4. 根据权利要求3所述的改性三聚氰胺泡沫塑料,其特征在于:所述聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯选自聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇单油酸酯;所述烷基酚聚氧乙烯醚为辛基酚聚氧乙烯醚。

5. 根据权利要求1所述的改性三聚氰胺泡沫塑料,其特征在于:所述发泡剂选自二氯甲烷、异戊烷、正戊烷、环戊烷、正丁烷、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的一种。

6. 根据权利要求1所述的改性三聚氰胺泡沫塑料,其特征在于:所述固化剂是由下列组份按重量百分数混合而成:

氯化铵	15~40%
硼酸	5~25%
酚磺酸	40~60%
水	10~25%。

7. 根据权利要求1所述的改性三聚氰胺泡沫塑料,其特征在于:所述步骤(1)中甲醛溶液的质量分数为37%~40%;所述氢氧化钠溶液的质量分数为20%~40%。

一种改性三聚氰胺泡沫塑料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子塑料技术领域,特别涉及一种改性三聚氰胺泡沫塑料及其制备方法。

背景技术

[0002] 三聚氰胺泡沫塑料是近年来开发出的高附加值、高科技含量的三聚氰胺深加工产品,于20世纪90年代开始工业化生产,在世界上工艺技术专利由德国巴斯夫(BASF)公司独家拥有。1996年,德国BASF公司首次在民用市场推出软质三聚氰胺泡沫塑料,引起世界高分子行业的高度关注,随后BASF公司先后建设了几套工业化生产装置,产能在50万m³/a左右,随着需求量的逐年增加,BASF公司不断扩产并保持市场供需平衡,产品在全球长期处于高价垄断地位,近期在上海进口的BASF公司生产的三聚氰胺泡沫塑料报价高达5000元/m³。

[0003] 三聚氰胺泡沫塑料具有轻质、吸音、隔热、阻燃、稳定、低温柔性好、透气性好、耐磨损能力强、适用温区广(正常工作温度为-180 ~ 200℃;短期可耐240℃高温而不产生形变)等优点。由于三聚氰胺泡沫在燃烧时结焦而不产生流淌,产生的烟雾量比普通的塑料材料低的多,毒性也小的多,是目前是我国公安部门推荐使用的新型高科技防火材料。但同时三聚氰胺泡沫塑料也存在着业界熟知的缺点,如强度低、脆性大、柔韧性差、容易掉粉末等。

发明内容

[0004] 为了解决现有技术的缺陷,本发明提供一种综合性能优良的改性三聚氰胺泡沫塑料及其制备方法。

[0005] 本发明的技术方案如下:

[0006] 一种改性三聚氰胺泡沫塑料,由下述组分按重量份制备而成:

[0007] 聚乙烯醇缩醛改性三聚氰胺树脂 100份

[0008] 表面活性剂 5~20份

[0009] 发泡剂 10~20份

[0010] 固化剂 8~20份;

[0011] 所述聚乙烯醇缩醛改性三聚氰胺树脂是在100份三聚氰胺甲醛树脂中添加6~20份聚乙烯醇缩醛进行缩合反应制得。

[0012] 进一步,所述的聚乙烯醇缩醛为聚乙烯醇缩甲醛或聚乙烯醇缩丁醛。

[0013] 所述表面活性剂为聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯或烷基酚聚氧乙烯醚中一种。

[0014] 较佳的,所述聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯选自聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯(吐温-20)、聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯(吐温-40)、聚氧乙烯脱水山梨醇单油酸酯(吐温-80);所述烷基酚聚氧乙烯醚为辛基酚聚氧乙烯醚(OP-10)。

[0015] 所述发泡剂选自二氯甲烷、异戊烷、正戊烷、环戊烷、正丁烷、4,4`-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)中的一种。

[0016] 所述固化剂是由下列组份按重量百分数混合而成:

[0017] 氯化铵 15~40%

[0018] 硼酸 5~25%

[0019] 酚磺酸 40~60%

[0020] 水 10~25%

[0021] 本发明另一个技术方案是:一种制备上述的三聚氰胺泡沫塑料的方法,包括下列步骤:

[0022] (1)制备聚乙烯醇缩醛改性三聚氰胺树脂

[0023] 将甲醛溶液与三聚氰胺按摩尔比为1:1~3进行混合,然后向其内加入氢氧化钠(NaOH)调节PH值为9~10,在85~98℃,反应50~70min制取三聚氰胺甲醛树脂;然后称取100份三聚氰胺甲醛树脂并加入6~20份聚乙烯醇缩醛,并通入氮气继续反应20~30min,最后用盐酸中和其PH值为6.8~7.2,抽真空20~30min脱水得聚乙烯醇缩醛改性三聚氰胺树脂;

[0024] (2)制备固化剂

[0025] 按配比称取氯化铵、硼酸、酚磺酸与水进行搅拌混合即得固化剂;

[0026] (3)制备改性三聚氰胺泡沫塑料

[0027] 将100份(1)制备的聚乙烯醇缩醛改性三聚氰胺树脂预热到30~40℃,向其加入表面活性剂5~20份、发泡剂10~20份,搅拌1~3min,再加入(2)制备的固化剂8~20份搅拌均匀;然后将混合物迅速倒入模具中,并送入远红外加热炉中,调节温度为60~80℃进行预发泡0.5~1h,然后升温到110~130℃高温烘烤1~2h,即得到三聚氰胺泡沫塑料。

[0028] 进一步,所述步骤(1)中甲醛溶液的质量分数为37%~40%;所述NaOH溶液的质量分数为20%~40%。

[0029] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0030] 1、本发明制得的改性三聚氰胺泡沫塑料使用了聚乙烯醇缩醛,由于聚乙烯醇缩醛的粘结性能能够大幅度降低泡沫塑料的掉渣率;

[0031] 2、本发明中制得的改性三聚氰胺泡沫引入了聚乙烯醇缩醛柔性段,提高了泡沫塑料的柔韧性;

[0032] 3、本发明中使用聚乙烯醇缩醛改性三聚氰胺泡沫,使得三聚氰胺分子链交联更加复杂,网状结构更牢固,所以具有优良地压缩强度;同时复杂的交联结构使得泡沫塑料吸声效果得到提高。

[0033] 4、将本发明中制备的改性三聚氰胺泡沫塑料和市售的普通三聚氰胺泡沫塑料的相关性能按照本行业的国家标准进行对比,其压缩强度提高了2~3倍;冲击强度也提高了30%以上;掉渣率减小了50%左右;吸声系数提高了80%以上。

具体实施方式

[0034] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应该理解,这些实施例仅用于说明本发明,而不用于限定本发明的保护范围。在实际应用中技术人员根据本发明做出的不背离本发明原则的改进和调整,仍属于本发明的保护范围。

[0035] 实施例1

[0036] (1) 制备聚乙烯醇缩醛改性三聚氰胺树脂

[0037] 按甲醛溶液与三聚氰胺摩尔比为1.8,称取质量分数为37%的甲醛溶液26份与三聚氰胺74份加入到三口烧瓶中,然后向三口烧瓶中加入质量分数为30%的NaOH溶液调节其PH值为9左右,升温到95℃,反应50min;然后再向三口烧瓶中加入15份聚乙烯醇缩甲醛,并通入氮气继续反应20min,最后用盐酸中和其PH值为7.0,抽真空25min脱水得到聚乙烯醇缩甲醛改性三聚氰胺树脂;

[0038] (2) 制备固化剂

[0039] 称取15%氯化铵、10%硼酸、60%酚磺酸和15%水进行混合均匀,制得固化剂备用。

[0040] (3) 制备改性三聚氰胺泡沫塑料

[0041] 将聚乙烯醇缩醛改性三聚氰胺树脂100份预热到40℃,向其加入表面活性剂OP-10为20份、发泡剂正戊烷10份,搅拌3min,再加入上述(2)制备的固化剂8份搅拌均匀,然后将混合物迅速倒入模具中,将模具送入远红外加热炉中,调节温度60℃进行预发泡0.5h,然后升温到130℃高温烘烤2h即得到三聚氰胺泡沫塑料,其性能见表1。

[0042] 实施例2

[0043] (1) 制备聚乙烯醇缩醛改性三聚氰胺树脂

[0044] 按甲醛溶液与三聚氰胺摩尔比为1,称取质量分数为40%的甲醛溶液39.2份与三聚氰胺60.8份加入到三口烧瓶中,然后加入质量分数40%的NaOH溶液调节PH值为10左右,升温到85℃,反应时间70min反应,然后加入20份聚乙烯醇缩丁醛,并通入氮气继续反应30min,然后用盐酸中和PH值为6.8,抽真空30min脱水得到聚乙烯醇缩丁醛改性三聚氰胺树脂;

[0045] (2) 制备固化剂

[0046] 称取40%氯化铵、5%硼酸、40%酚磺酸、15%水混合均匀作为固化剂备用。

[0047] (3) 制备改性三聚氰胺泡沫塑料

[0048] 称取聚乙烯醇缩醛改性三聚氰胺树脂100份预热到30℃,加入表面活性剂吐温-80为5份、发泡剂MDI为20份,搅拌1min,再加入上述制备的固化剂20份搅拌均匀,迅速倒入模具中,将模具送入远红外加热炉中,调节温度80℃进行预发泡1h,然后升温到110℃高温烘烤1h即得到三聚氰胺泡沫塑料,其性能见表1。

[0049] 实施例3

[0050] (1) 制备聚乙烯醇缩醛改性三聚氰胺树脂

[0051] 选取甲醛溶液与三聚氰胺摩尔比为3时,称取质量分数为37.5%的甲醛溶液17.7份与三聚氰胺82.3份加入到三口烧瓶中,然后加入质量分数20%的NaOH溶液调节PH值为9.5,升温到98℃,反应时间60min反应,然后加入6份聚乙烯醇缩丁醛,并通入氮气继续反应25min,然后用盐酸中和PH值为7.2,抽真空20min脱水得到聚乙烯醇缩丁醛改性三聚氰胺树脂;

[0052] (2) 制备固化剂

[0053] 称取30%氯化铵、25%硼酸、35%酚磺酸、10%水混合均匀作为固化剂备用。

[0054] (3) 制备改性三聚氰胺泡沫塑料

[0055] 称取聚乙烯醇缩醛改性三聚氰胺树脂100份预热到35℃,加入表面活性剂吐温-40为10份、发泡剂二氯甲烷15份,搅拌2min,再加入上述制备的固化剂15份搅拌均匀,迅速倒入模具中,将模具送入远红外加热炉中,调节温度70℃进行预发泡45min,然后升温到120℃

高温烘烤1.5h即得到三聚氰胺泡沫塑料,其性能见表1。

[0056] 实施例4

[0057] (1)制备聚乙烯醇缩醛改性三聚氰胺树脂

[0058] 选取甲醛溶液与三聚氰胺摩尔比为3时,称取质量分数为37.5%的甲醛溶液17.7份与三聚氰胺82.3份加入到三口烧瓶中,然后加入质量分数30%的NaOH溶液调节PH值为10左右,升温到98℃,反应时间70min反应,然后加入20份聚乙烯醇缩甲醛,并通入氮气继续反应30min,然后用盐酸中和PH值为7.2,抽真空30min脱水得到聚乙烯醇缩甲醛改性三聚氰胺树脂;

[0059] (2)制备固化剂

[0060] 称取20%氯化铵、5%硼酸、50%酚磺酸、25%水混合均匀作为固化剂备用。

[0061] (3)制备改性三聚氰胺泡沫塑料

[0062] 称取聚乙烯醇缩醛改性三聚氰胺树脂100份预热到40℃,加入表面活性剂吐温-20为10份、发泡剂异戊烷10份,搅拌2min,再加入上述制备的固化剂15份搅拌均匀,迅速倒入模具中,将模具送入远红外加热炉中,调节温度60℃进行预发泡0.5h,然后升温到120℃高温烘烤1h即得到三聚氰胺泡沫塑料,其性能见表1。

[0063] 实施例5

[0064] (1)制备聚乙烯醇缩醛改性三聚氰胺树脂

[0065] 选取甲醛溶液与三聚氰胺摩尔比为2时,称取质量分数为37%的甲醛溶液24.4份与三聚氰胺75.6份加入到三口烧瓶中,然后加入质量分数20%的NaOH溶液调节PH值为9左右,升温到85℃,反应时间50min反应,然后加入10份聚乙烯醇缩甲醛,并通入氮气继续反应30min,然后用盐酸中和PH值为7.0,抽真空20min脱水得到聚乙烯醇缩甲醛改性三聚氰胺树脂;

[0066] (2)制备固化剂

[0067] 称取15%氯化铵、15%硼酸、60%酚磺酸、10%水混合均匀作为固化剂备用。

[0068] (3)制备改性三聚氰胺泡沫塑料

[0069] 称取聚乙烯醇缩醛改性三聚氰胺树脂100份预热到35℃,加入表面活性剂OP-10为5份、发泡剂正丁烷20份,搅拌2min,再加入上述制备的固化剂8份搅拌均匀,迅速倒入模具中,将模具送入远红外加热炉中,调节温度75℃进行预发泡50min,然后升温到120℃高温烘烤2h即得到三聚氰胺泡沫塑料,其性能见表1。

[0070] 上述实施例1-5所制得的三聚氰胺泡沫塑料经成型后根据如下方法进行相关性能测试,具体数据见表1所示:

[0071] 压缩强度根据GB/T 8812规定方法进行;

[0072] 冲击强度根据GB/T 1043规定方法进行;

[0073] 吸声系数根据GBJ 47规定方法进行;

[0074] 掉渣率没有统一的标准,本发明中采用文献中报道的方法进行检测:将3#砂纸(粒度36目,约0.5mm)固定,切取一块底面积为 $3.0 \times 6.5\text{cm}$ 的泡沫塑料,在泡沫上加一个100g的砝码,用人力拉动泡沫塑料50次,用泡沫塑料损失质量/泡沫塑料总质量即为掉渣率。

[0075] 表1

[0076]

	压缩强度(GB/T 8812) MPa	冲击强度(GB/T 1043) KPa	掉渣率%	吸声系数(GBJ 47)
实施例1	0.88	218	1.9	0.69
实施例2	0.75	203	2.1	0.72
实施例3	0.72	224	2.4	0.77
实施例4	0.96	220	3.1	0.71
实施例5	0.82	209	2.2	0.64
市售三聚氰胺泡沫塑料	0.18~0.32	165	>3.5	0.36

[0077] 表1对本发明中实施例1~5的改性三聚氰胺泡沫塑料和市售的普通三聚氰胺泡沫塑料的相关性能进行了对比,发现本发明制备的改性三聚氰胺泡沫塑料比普通三聚氰胺泡沫塑料具有如下优点:压缩强度提高了2~3倍;冲击强度也提高了30%以上;掉渣率减小了50%左右;吸声系数提高了80%以上。