

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.02.025

我国三聚氰胺泡沫塑料发展中存在的问题及建议^{*}

刘军霞^{1,2}, 杨金², 姜其斌², 杨军², 谢建军¹

(1. 中南林业科技大学材料科学与工程学院, 长沙 410000; 2. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南株洲 412000)

摘要: 针对我国三聚氰胺泡沫塑料的研究开发工作起步较晚且尚未得到广泛应用的现状, 在总结国内外研究开发与应用现状的基础上讨论了我国三聚氰胺泡沫塑料发展中存在的主要问题, 包括研究不足、开发盲目、应用受限等, 最后结合实际提出了深化理论研究及拓展应用领域等发展建议。

关键词: 三聚氰胺; 泡沫塑料; 问题; 建议

中图分类号: TQ328 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)02-0107-04

Problems and Proposals in Development of Melamine Foam Plastics in China

Liu Junxia^{1,2}, Yang Jin², Jiang Qibin², Yang Jun², Xie Jianjun¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410000, China; 2. Zhuzhou Times New Material Technology Co. Ltd., Zhuzhou 412000, China)

Abstract: According to the status that the research and development of melamine foam plastics at home started relatively late and not widely used, some problems such as insufficient study, blindly development, limited application were discussed on the basis of summarizing the research, development and application status at home and abroad. The development proposals including deepening the theoretical research and expanding the application field were put forward in the end combing with the actual development situation of melamine foam plastics.

Keywords: melamine; foam plastic; problem; proposal

三聚氰胺泡沫塑料是以三聚氰胺甲醛 (MF) 树脂为基体, 在一定工艺条件下发泡而成的具有高开孔率的新型泡沫塑料, 又名密胺泡沫塑料, 它具有优异的吸声性、保温性、清洁性、耐热稳定性、卫生安全性和二次加工性等优点, 是近年来开发的具有高科技含量、高应用价值的泡沫塑料。和传统泡沫塑料如聚苯乙烯、聚氨酯相比, 三聚氰胺泡沫塑料具有本征阻燃性, 遇高温或明火时不软化、不流淌、仅产生极少量烟雾; 和酚醛泡沫塑料相比, 它的力学性能高、吸水率低^[1]。随着人们对材料要求的提高, 三聚氰胺泡沫塑料凭借优异的性能在建筑、交通、航空、军事、电子、民用等方面得到广泛的应用, 也是一种具有广阔应用前景的环保型阻燃材料^[2]。

三聚氰胺泡沫塑料于 20 世纪 90 年代由德国 BASF 公司首先开发生产和独家拥有专利。我国的开发工作起步于 21 世纪初, 2004 年, 由北京绿寰宇有限公司独家开发的“三聚氰胺泡沫塑料专用树脂工业化生产技术”和“三聚氰胺泡沫塑料工业化生产技术”顺利通过北京市科委组织的成果鉴定, 这标志着我国的三聚氰胺泡沫塑料从实验室阶段到工业化生产的成功转型^[3]。2007 年, 我国在河南中原大化年产 6 万 t 三聚氰胺生产线的基础上实现了三聚氰胺泡沫塑料的工业化生产, 填补了我国这项技术的空白^[4]。

尽管我国三聚氰胺泡沫塑料的生产技术在不断改进、产品质量在不断提高, 但产品的性能对发泡工艺的高要求使得我国许多三聚氰胺泡沫塑料还处于实验室阶段而未广泛进入建筑、交通等应用领域。笔者先总结了近几年国内外三聚氰胺泡沫塑料的开发现状, 然后就三聚氰胺泡沫塑料在我国的研究和发展中存在的主要问题进行了简要概述, 并结合我国实际情况给出了相关建议。

1 国内外三聚氰胺泡沫塑料开发应用现状

1.1 国外开发应用现状

BASF 公司在三聚氰胺泡沫塑料的制备、改性和应用上都有独特的研究, 每年都有大量相关的专利在全球多个国家得到申请, 其泡沫塑料产品在全世界具有领先和几近垄断的地位。此外, 日本在三聚氰胺泡沫塑料方面也有大量研究。

T. H. Steinke 等^[5]将 MF 预聚体发泡, 随后将未固化的泡沫压缩, 最终制得了压缩后具有弹性的三聚氰胺泡沫塑料; 另外, 在发泡过程中加入致孔剂从而制备了具有空心微

^{*} 国家自然科学基金项目 (31270603)

联系人: 谢建军, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事功能高分子材料、胶粘剂和聚合反应工程研究

收稿日期: 2013-12-03

球结构的泡沫塑料,球径为 $260 \sim 490 \mu\text{m}$ ^[6]。H. Baumgartl 等^[7]将 MF 树脂预聚物和发泡剂、固化剂的混合物加热发泡并交联,然后将泡沫塑料进行回火处理,从而得到了一种制备三聚氰胺甲醛泡沫塑料的方法,并给出了该方法生产的泡沫塑料产品在飞机、船舶和车辆等交通工具中,以及在机械结构、建筑结构、清洁产品中的应用。K. Yukishiro 等^[8]将三聚氰胺泡沫塑料在 200°C 以上的条件下热压 10 min 以上,使其被压缩到一定范围,这种方法可提高泡沫塑料的压缩强度并降低其脆性,但是距离实际应用仍有一定差距。

I. Yasuo 等^[9]将三聚氰胺泡沫塑料浸渍在氟树脂溶液中,随后将浸渍有氟树脂的泡沫塑料在辊压机下滚压、干燥,即可得到具有良好抗油性的三聚氰胺泡沫塑料,该方法在提高泡沫塑料抗油性和韧性的同时并没有降低泡沫的其它优异性能。J. M. Prybotic 等^[10]用类似方法将三聚氰胺泡沫塑料充分浸渍在聚硅氧烷树脂溶液中,随后压淋出其中的树脂溶液、干燥和热处理后即可得到具有疏水性能和低游离甲醛含量的泡沫塑料。K. Hahn 等^[11]发明了一种用 C6~C20 烷基化合物对 MF 树脂进行改性的方法,该方法在不降低泡沫塑料其它综合性能的前提下,赋予泡沫塑料很好的疏水疏油性,改性后的泡沫塑料可很好地用于液-液分离及作为油罐防漏物。T. H. Steinke 等^[12]在制备三聚氰胺开孔泡沫塑料过程中加入无机填料,使得泡沫构架的三维分叉支撑物上都有粒状填料嵌入,从而得到了一种具有防火特性及良好力学性能的三聚氰胺泡沫塑料。

另外, H. J. Quadbeck 等^[13]介绍了一种含有三聚氰胺泡沫塑料的电化学原件, D. J. Pung 等^[14]把三聚氰胺泡沫塑料应用到清洁产品上。

1.2 国内开发应用现状

杜耕耘^[15]将预发泡的 MF 树脂与发泡剂、酸类固化剂混合,在微波下发泡,再进行热处理成型后得到了具有良好安全性、可靠性和实用性的三聚氰胺泡沫塑料。段洪东等^[16]在微波发泡过程中加入具有增强马拉高尼效应的分子,该分子不仅可很大程度上减少发泡剂用量,且可大范围地调节泡沫孔径,从而使三聚氰胺泡沫塑料各方面性能得到大幅度提高。杨斌峰等^[17]在 MF 树脂合成过程中引入改性剂共聚,得到固体含量高于 85% 的改性 MF 树脂,再与其它助剂混合均匀后发泡,达到预定密度后再移入烘箱或微波炉熟化,得到闭孔率 90% 以上的硬质泡沫塑料,其具有良好的力学性能和阻燃性能,主要用于建筑外墙保温。

陈留拴等^[18]发明了树脂发泡过程中加入纳米橡胶或纳米无机材料的方法,有效地改善了树脂的分散性,缩短了乳化时间,很好地提高了泡沫塑料的韧性。马榴强等^[19]在 MF 树脂发泡过程中添加了无机轻质材料(包括珍珠岩、熟

蛙石、膨胀石墨、海泡石等)进行改性,制得的泡沫塑料不但可降低树脂单体消耗量,提高泡沫塑料的耐温性能和燃烧性能,还可适当降低泡沫塑料的成本。王玉忠等^[20]在 MF 树脂制备过程中用纤维材料进行改性,再将改性后的树脂发泡液与助剂混合, $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 下发泡固化,得到的三聚氰胺泡沫塑料具有优异阻燃性、柔韧性,压缩强度等力学性能也获得了较大提升,加之其方法简单易行,生产成本低,有利于大规模推广应用。

张海永等^[21]发明了一种管路保温用三聚氰胺泡沫塑料,按照管路形状加工好厚度适中的三聚氰胺泡沫塑料,并将其套在管路外侧,外面再包覆加固保护层,保护层加装包覆带固定,即可达到管路保温的效果。杨斌峰等^[22]提供了一种三聚氰胺泡沫塑料排水板,该排水板由非闭孔三聚氰胺泡沫塑料和滤布组成,滤布包覆在泡沫塑料上,制成条状或各种异形结构的排水板,该排水板具有压缩强度高、排水效率高、生产成本低、环保等特点。

2 我国三聚氰胺泡沫塑料发展中存在的主要问题

2.1 基础理论研究不足

目前,国内报道的有关三聚氰胺泡沫塑料的文献不多,且大部分的内容是关于泡沫塑料制备与泡沫性能研究方面的,涉及基础理论如三聚氰胺结构与性能的关系、发泡原理、发泡工艺参数、固化原理、添加剂的影响等方面的研究报道很少。相益信^[23]研究了 MF 树脂改性剂对三聚氰胺泡沫塑料密度、热性能及阻燃性能的影响;孙瑞朋等^[24-25]研究了甲醛/三聚氰胺配比、发泡剂种类对 MF 树脂物理性能及三聚氰胺泡沫塑料泡孔结构、力学性能和阻燃性能的影响;王东卫等^[26]探讨了不同发泡方式、不同发泡剂、改性剂的用量对泡沫塑料性能的影响。但以上文献未对 MF 树脂的改性过程动力学及其机理、MF 树脂物理化学性能及其微观化学结构与发泡性能、发泡机理、固化机理、各种性能的关系进行研究,也未揭示发泡剂类型及其结构与泡孔结构、泡沫塑料力学性能的关系。在讨论不同发泡方式时,未考虑发泡时间、温度、微波功率等的影响,也未进行相关机理的研究。

由于三聚氰胺泡沫塑料的基础理论研究非常薄弱,严重制约了国内企业开发出综合性能好的泡沫塑料产品,也制约了现有三聚氰胺泡沫塑料质量和性能的提高。在三聚氰胺泡沫塑料研究上缺乏基础理论的支持,直接导致了开发的随意性和盲目性,这也是国内三聚氰胺泡沫塑料产品数量少且性能低于国外产品的主要原因。

2.2 产品开发与理论研究脱节

我国三聚氰胺泡沫塑料的研究工作起步较晚,2007 年才正式生产。近年来,随着三聚氰胺泡沫塑料的兴起,研究该课题的单位和组织越来越多,如四川大学、郑州大学、北京

联合大学、青岛科技大学、中国林业科学研究院南京林产化学工业研究所等,但实际投入生产的三聚氰胺泡沫塑料非常少,市场上除了河南中原大化的产品外,很难见到其它厂家的产品^[27],即使有其它企业的产品,其性能也很难达到相关的要求。造成这种情况的主要原因是只对产品进行了开发,未系统地进行相关基础理论如 MF 树脂和发泡剂结构与发泡性能的关系,泡孔结构对产品性能的影响规律,发泡过程中气泡成核机理、气泡长大与破裂、聚并及其破裂、聚并动力学研究,造成产品开发与理论研究的脱节,使得研究出来的成果不能很好地服务于企业生产,导致研究资源浪费。

2.3 产品开发与工艺条件优化的脱节

三聚氰胺泡沫塑料综合性能的改善取决于多种原因,其中发泡工艺的研究非常重要。MF 树脂在发泡过程中需加入发泡剂、泡孔稳定剂(表面活性剂)、固化剂等,它们的种类与用量直接影响产品的质量,至今未见公开文献系统地研究这些因素对发泡产品性能的影响,也未见不同发泡工艺过程及其参数如热发泡过程与微波发泡过程的规律性研究结果。发泡剂的种类可以是物理发泡剂和化学发泡剂,不同的发泡剂对泡孔大小、密度、长径比影响不同,进而影响了产品的吸音性、保温性等性能;发泡剂的用量对泡孔结构及开孔率的影响很大,直接决定了泡沫塑料的密度及力学性能,但至今未见其文献公开报道。

包建军等^[28]在 MF 树脂合成过程中用多羟基化合物进行改性,将改性的树脂发泡后得到了综合性能良好的泡沫塑料,但未对发泡工艺进行深入研究。随着三聚氰胺泡沫塑料逐渐成为研究热点,发泡工艺的研究应当成为产品研究中引起重视的环节,如何选择发泡剂、如何实现泡孔的均匀性、如何在改善韧性的同时不降低阻燃性、如何在降低密度的同时保证良好的力学性能等,还有很多问题亟待解决。

2.4 原料优势与泡沫塑料产品劣势形成鲜明对比

我国现有 100 多家三聚氰胺生产厂家,生产能力达 100 万 t/a,具有自主知识产权的三聚氰胺生产技术已出口国外,成为世界上最大的三聚氰胺生产地和出口国,无论是在生产能力、市场需求还是出口贸易方面,我国三聚氰胺在国际市场均处于优势地位^[29]。然而我国三聚氰胺的应用主要集中在涂料、粘合剂、皮革、造纸、纺织、餐具等传统应用领域^[30],而在新领域内如微胶囊、泡沫塑料等方面的开发应用较少,从而造成了原料优势和泡沫塑料产品劣势的鲜明对比。

我国应当加大对三聚氰胺泡沫塑料的开发力度与资金投入,使国内的三聚氰胺原料优势充分地泡沫塑料服务:应使日益提升的三聚氰胺生产能力能够为其泡沫产品的全面产业化提供充分、可靠的原料保障;并使三聚氰胺的低价位降低其泡沫产品的成本、提高性价比,从而提高我国三聚

氰胺泡沫塑料在国际上的市场竞争力。

2.5 产品开发与应用脱节

三聚氰胺泡沫塑料因具有多种特殊功能,其研究与应用越来越受到重视,然而不同的用途对泡沫塑料性能的要求也不同,如:轨道交通领域要求泡沫塑料质轻、吸音性好、阻燃性好;建筑领域要求泡沫塑料力学性能高、阻燃、质轻、保温性好;声学工程要求隔音性好;清洁产品要求泡沫塑料亲水亲油、吸附而不粘结等。王宜明等^[31]发明了一种制备三聚氰胺绝热硬质发泡板材的方法,该开发专利未就泡沫板材的应用给出具体说明。

根据文献资料报道,我国三聚氰胺泡沫塑料的研究开发主要集中在软质泡沫塑料(密度为 $8 \sim 20 \text{ kg/m}^3$),而硬质泡沫塑料(密度大于 30 kg/m^3)和微孔泡沫塑料的制备与研究工作报告的很少^[32]。硬质三聚氰胺泡沫塑料为闭孔结构,相比于软质和半硬质的三聚氰胺泡沫塑料,它具有更高的力学性能和耐热性能^[33],因而能够作为夹层结构承载件的芯材被广泛应用于航空、航天及风电等领域。微孔泡沫塑料的隔热、吸振、比强度等性能优于一般的泡沫塑料,加之其孔径只有 $1 \sim 10 \mu\text{m}$,适合用来制造薄壁制件,如导线包皮、内存条密封层和微电子线路绝缘层等^[34]。

目前,我国三聚氰胺泡沫塑料的应用还未全面推广,市场化一度受限,产品的开发生产具有一定的随意性,因此有必要将产品的开发与应用联系起来,根据各种用途的要求,积极开展相关开发研究,制备出不同性能要求的产品。全面地开发三聚氰胺泡沫塑料产品,深入研究产品性能与应用的关系,就特定应用场合对其产品结构、性能进行针对性的研究,开发适合于不同应用场合、环境与用户所需的产品,使其良好的性能得到充分的应用,可以很大程度上提高国民经济建设的质量、节约成本,对经济建设及人民生活水平的提高有着重大的意义。

3 发展建议

3.1 深化理论研究

坚固的研究基础可以为新产品的开发提供有力的理论支撑。尽管目前我国三聚氰胺泡沫塑料的阶段性和工业化装置生产已取得一定成功,但存在的很多问题也严重制约了它的发展。为了更好推进发展进程、优化产品质量,还应当切实做好对三聚氰胺泡沫塑料的理论研究,如三聚氰胺泡沫塑料的结构与形成机制(发泡剂种类及其作用机制、泡孔结构与形成机制等)的关系,结构与性能[包括力学性能(拉伸、压缩、弯曲、断裂伸长率、黏弹性等),热性能(热分解、热失重、阻燃与导热等),吸音隔音性能,阻尼性能,加工性能等]的关系,探究固化机理,研究不同发泡剂的优缺点和使用条件,明确各种发泡技术的优缺点及适用范围,探讨发泡

工艺参数(发泡剂种类及其用量、发泡温度与时间、发泡方式、固化剂种类及其用量、增塑剂、表面活性剂等)对产品性能(如泡孔大小及其分布、密度、力学性能、热性能、吸音隔音性能、阻尼性能等)的影响。

3.2 拓展三聚氰胺泡沫塑料的应用领域

作为一种新型材料,三聚氰胺泡沫塑料在许多领域具有非常广泛的市场前景,其性能和相关领域的应用具有可持续开发态势。三聚氰胺泡沫塑料具备的优异性能,可使其很好地应用在各种领域:在飞机、船舶、轨道、车辆等交通工具的内部组件中用作隔热、阻燃和隔音材料,在屋顶、室外、门和地板等建筑部件中用作隔音或隔热材料,在冰冻设备、油罐和液化气容器等机械工程中用作低温隔热材料,在包装上用作隔绝壁夹层、隔热和吸震材料等。此外,由于三聚氰胺泡沫塑料具有极低的甲醛释放量,还可很好地应用在人们的日常生活中:三聚氰胺泡沫塑料可用作清洁装置,例如用于轻微摩擦清洁、研磨和抛光海绵,对于特定的清洁任务,该泡沫材料还可被赋予特殊的疏水性和疏油性涂层;可用于卫生领域,例如以薄网的形式作为伤口包扎材料,或作为婴儿尿布、妇女用品和失禁产品的组分。

总之,随着三聚氰胺泡沫塑料的应用领域不断地被开发和推广,其必能很好地为人类的生产和生活服务。

参考文献

- [1] 任太平,等. 中国,102643401A[P]. 2012-8-22.
Ren Taiping, et al. CN, 102643401A[P]. 2012-8-22.
- [2] 张建勋. 三聚氰胺泡沫塑料应用前景看好[N]. 中国化工报, 2007-04-13(3).
Zhang Jianxun. The promising application of melamine foam plastic[N]. China Chemical Industry News, 2007-04-13(3).
- [3] 杭祖圣,等. 热固性树脂, 2010, 25(4):44-48.
Hang Zusheng, et al. Thermosetting Resin, 2010, 25(4):44-48.
- [4] 范传亮. 塑料科技, 2009, 37(9):52-54.
Fan Chuanliang. Plastics Science and Technology, 2009, 37(9):52-54.
- [5] Steinke T H, et al. WO, 2011134778A1[P]. 2011-11-03.
- [6] Steinke T H, et al. US, 20120292552A1[P]. 2012-11-22.
- [7] Baumgartl H, et al. WO, 2012035457A1[P]. 2012-03-22.
- [8] Yukishiro K, et al. US, 6608118[P]. 2003-08-19.
- [9] Yasuo I, et al. US, 6607817B1[P]. 2003-08-19.
- [10] Prybotic J M, et al. US, 2006 / 0194893 A1[P]. 2006-08-31.
- [11] Hahn K, et al. CN, 101415757A[P]. 2009-04-22.
- [12] Steinke T H, et al. WO, 2012113740A2[P]. 2012-08-30.
- [13] Quadbeck H J, et al. CN, 101601151A[P]. 2009-12-09.
- [14] Pung D J, et al. US, 20120216832A2[P]. 2012-08-30.
- [15] 杜耕耘. 中国, 1831023A[P]. 2006-09-13.
Du Gengyun. CN, 1831023A[P]. 2006-09-13.
- [16] 段洪东,等. 中国:102585272A [P]. 2012-07-18.
Duan Hongdong, et al. CN:102585272A [P]. 2012-07-18.
- [17] 杨斌峰,等. 中国,102898778[P]. 2013-01-30.
Yang Binfeng, et al. CN, 102898778[P]. 2013-01-30.
- [18] 陈留拴,等. 中国,1903034A[P]. 2007-01-31.
Chen Liushuan, et al. CN, 1903034A[P]. 2007-01-31.
- [19] 马榴强,等. 中国:102190856A[P]. 2011-09-21.
Ma Liuqiang, et al. CN:102190856A[P]. 2011-09-21.
- [20] 王玉忠,等. 中国,103030924A[P]. 2013-04-10.
Wang Yuzhong, et al. CN, 103030924A[P]. 2013-04-10.
- [21] 张海永,等. 中国,101423648[P]. 2008-12-17.
Zhang Haiyong, et al. CN, 101423648[P]. 2008-12-17.
- [22] 杨斌峰,等. 中国,202626968U[P]. 2012-12-26.
Yang Binfeng, et al. CN, 202626968U[P]. 2012-12-26.
- [23] 相益信. 三聚氰胺甲醛树脂泡沫的研究[D]. 青岛:青岛科技大学, 2011.
Xiang Yixin. Study on melamine foam plastic[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2011.
- [24] 孙瑞朋,等. 现代化工, 2011, 31(7):32-35.
Sun Ruipeng, et al. Modern Chemical Industry, 2011, 31(7):32-35.
- [25] 孙瑞朋,等. 应用化工, 2011, 40(5):771-774.
Sun Ruipeng, et al. Applied Chemical Industry, 2011, 40(5):771-774.
- [26] 王东卫,等. 功能材料, 2012, 43(24):3381-3385.
Wang Dongwei, et al. Functional Materials, 2012, 43(24):3381-3385.
- [27] 万翔,等. 功能高分子学报, 2013, 26(2):156-161.
Wan Xiang, et al. Journal of Functional Polymers, 2013, 26(2):156-161.
- [28] 包建军,等. 中国:101735555A[P]. 2010-06-16.
Bao Jianjun, et al. CN:101735555A[P]. 2010-06-16.
- [29] 汪家铭. 石油化工技术与经济, 2011, 27(1):58-61.
Wang Jiaming. Petrochemical Technology and Economy, 2011, 27(1):58-61.
- [30] 孙汉力. 密胺树脂的增韧改性及热解动力学研究[D]. 郑州:郑州大学, 2011.
Sun Hanli. Toughening and pyrolysis dynamics research of melamine foam plastic[D]. Zhengzhou:Zhengzhou University, 2011.
- [31] 王宜明,等. 中国:102977550A[P]. 2013-03-20.
Wang Yiming, et al. CN:102977550A[P]. 2013-03-20.
- [32] 杨君驰. 硬质三聚氰胺泡沫的制备及其性能研究// 2013年全国阻燃学会会议论文集[C]. 北京:中国阻燃学会, 2013:144-147.
Yang Junchi. Study on preparation and properties of the rigid melamine foam // Aca-demic annual conference on flame retardant in 2013[C]. Beijing:CFRS, 2013:144-147.
- [33] 何欢,等. 应用化工, 2013, 42(6):1065-1074.
He Huan, et al. Applied Chemical Industry, 2013, 42(6):1065-1074.
- [34] 许星明,等. 工程塑料应用, 2013, 41(3):116-119.
Xu Xingming, et al. Engineering Plastics Application, 2013, 41(3):116-119.