

· 综合评述 ·

三聚氰胺泡沫塑料的研究进展

李子健^{1,2}, 刘绍英², 王公应^{2*}, 夏代宽¹

(1. 四川大学 化学工程学院, 四川 成都 610065; 2. 中国科学院 成都有机化学有限公司, 四川 成都 610041)

摘要: 三聚氰胺泡沫塑料是一种具有良好阻燃、隔音和保温性能的新型材料。本文主要介绍了三聚氰胺泡沫塑料的制备工艺和应用性能, 并对其未来发展趋势进行了展望。

关键词: 三聚氰胺; 泡沫塑料; 阻燃; 制备; 性能; 趋势; 综述

中图分类号: TQ323.3; O622.6 **文献标志码:** A **DOI:** 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.2019.02.18086

Research Progress of Melamine Foam Plastics

LI Zi-jian^{1,2}, LIU Shao-ying², WANG Gong-ying^{2*}, XIA Dai-kuan¹

(1. College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Chengdu Organic Chemicals Co., Ltd., Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: Melamine foam plastics were a new type of materials with good flame retardant, sound insulation and thermal insulation properties. The research progress of melamine foam plastics were summarized. The preparation process and application performance of melamine foam plastics were mainly introduced, and the future development trend of melamine foam plastics was prospected.

Keywords: melamine; foam plastics; flame retardant; preparation; performance; trend; review

三聚氰胺泡沫塑料是由三聚氰胺甲醛树脂经特殊工艺发泡而成的新型泡沫塑料, 主要分为软质三聚氰胺泡沫 ($< 12 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)、半硬质三聚氰胺泡沫 ($12 \sim 30 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) 和硬质三聚氰胺泡沫 ($\geq 30 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)。与聚乙烯、聚苯乙烯和聚氨酯等传统保温泡沫塑料相比, 三聚氰胺泡沫塑料的阻燃性、热稳定性、隔音和保温性能更为优越^[1-3]: 三聚氰胺泡沫塑料遇明火可以迅速碳化结焦, 释放不燃气体, 阻滞燃烧蔓延, 燃烧过程中不软化、无流滴、烟密度极低。三聚氰胺泡沫塑料可长期在 180°C 左右使用, 分解温度超过 400°C 。三聚氰胺泡沫塑料对低于 500 Hz 的低频噪音具有较好的吸收特性。此外, 三聚氰胺泡沫塑料还

具有质量轻、耐化学腐蚀、尺寸稳定性好和二次加工性好等优点。因此, 三聚氰胺泡沫塑料被广泛应用于建筑、交通和航空等领域, 是目前极具发展前景的新型环保阻燃材料。

1 三聚氰胺泡沫塑料的制备

1.1 制备工艺

首先, 以三聚氰胺、多聚甲醛、水和改性剂为原料制得三聚氰胺甲醛树脂; 再将三聚氰胺甲醛树脂与表面活性剂、稳泡剂、发泡剂、交联剂和助剂等经由高速搅拌机和螺杆挤出机组成的混合设备充分混合得到发泡乳液; 发泡乳液经包含布料段、发泡段、过渡段和高温后交联、干燥、定型段组

收稿日期: 2018-03-27; 修订日期: 2018-05-01

基金项目: 四川省科技支撑计划项目 (2016GZ0253)

作者简介: 李子健 (1980 -), 男, 汉族, 四川彭州人, 硕士研究生, 主要从事三聚氰胺泡沫塑料的研究。

通信联系人: 王公应, 研究员, E-mail: gywang@cioc.ac.cn

成的微波发泡设备发泡制得三聚氰胺泡沫塑料初品;初品经切割和二次加工等工序制备三聚氰胺泡沫塑料成品(图1)^[4-5]。

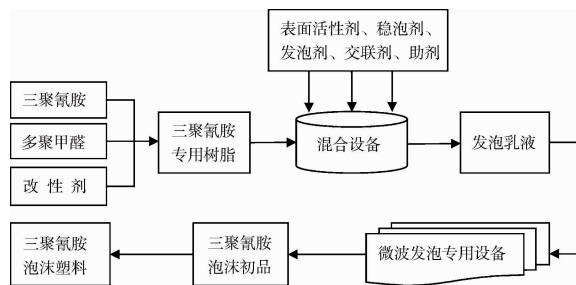


图1 三聚氰胺泡沫塑料的制备流程

Figure 1 Preparation process of melamine foam plastics

1.2 主要原料

(1) 可发性三聚氰胺甲醛树脂

可发性三聚氰胺甲醛树脂是以三聚氰胺、甲醛为主要原料,在碱性条件下合成的具有高活性的三聚氰胺甲醛预聚物。影响预聚物合成过程的因素主要有^[6-10]:甲醛与三聚氰胺摩尔比、反应温度和 pH 值等。优化树脂合成条件对控制树脂的分子聚合度、固含量、黏度、树脂活性和游离甲醛含量等有重要影响。

三聚氰胺甲醛树脂包含大量的刚性三嗪环结构和高活性的羟甲基基团。三嗪环间多以亚甲基或醚键相连接,交联度高且相互交错,分子内部变形能力较小,导致三聚氰胺甲醛树脂脆性较大。因此通常需要在树脂中添加改性单体进行增韧改性。如添加三聚氰胺衍生物、聚乙烯醇、聚乙二醇、木质素、丙烯酸酯^[9-13]、乙二醇、1,4-丁二醇、双氰胺、己内酰胺和异氰酸酯等^[14-15]。

(2) 表面活性剂

表面活性剂虽然用量很少,但可以通过降低树脂的表面张力,使其形成稳定均匀的混合乳液体系,并在发泡过程中稳定气泡。常用的表面活性剂有十二烷基苯磺酸钠、OP-10 和吐温-80 等^[16-17]。

(3) 发泡剂

发泡剂是泡沫塑料发泡成型的动力来源,它对泡沫的孔结构、泡沫密度以及发泡条件有较大影响。制备三聚氰胺泡沫塑料时,通常选用低沸点的烷烃发泡剂。如戊烷、正己烷和石油醚等。也有文献报道使用了空气、二氧化碳、异氰酸酯或其他化学发泡剂^[18-19]。

(4) 固化剂

固化剂又称交联剂,可促进三聚氰胺甲醛树脂进行缩合反应,使泡沫快速固化成型。常用固化剂为无机酸、有机酸及有机-无机混酸^[6,20]。

2 三聚氰胺泡沫塑料的研究进展

2.1 国外研究进展

二十世纪八十年代,德国 BASF 公司在三聚氰胺泡沫塑料研究领域取得重大突破。1985 年,德国 BASF 公司的 Mahnke 等^[21]首先公布了一种实用的三聚氰胺泡沫制备方法:以喷雾干燥的三聚氰胺甲醛预聚物为前体,添加乳化剂、固化剂、助剂和发泡剂并充分混合后通过微波发泡得到一种体积密度为 $4 \sim 80 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$,并具有低导热系数、低抗压强度、低弹性模量、高断裂伸长率和低可燃性的三聚氰胺泡沫塑料。

二十世纪九十年代,德国 BASF 公司实现了三聚氰胺泡沫的工业化生产,并在路德维希港建成全球第一套工业化示范装置。随后,BASF 公司向市场投放了密度为 $8 \sim 11 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的软质三聚氰胺泡沫。该产品长期在行业占据高价垄断地位^[22]。

Nemanic 等^[23]以戊烷作为发泡剂,采用常规加热方式发泡制备出孔隙率 92% ~ 95% 的硬质三聚氰胺泡沫塑料。以此泡沫作为芯材制造的真空隔热板,热导率仅为 $0.006 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,同时具有良好的稳定性、耐高温性及防火性。尽管该方法制备的硬质三聚氰胺泡沫塑料密度较高、使用寿命较短,但为三聚氰胺泡沫塑料的应用指明了一个新方向。

Ye 等^[24]将水溶性三聚氰胺甲醛树脂、极性溶剂、表面活性剂、助剂、固体羟甲基三聚氰胺、发泡剂和固化剂充分混匀后,采用微波发泡,经干燥淬火后制备出高密度三聚氰胺泡沫塑料。该方法较复杂,制得的泡沫密度为 $14 \sim 22 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$,拉伸强度和断裂伸长率较好,但其他性能不明。

Steinke 等^[25]在泡沫制备过程中,通过添加无机填料,对泡沫的三维网状结构进行了改性,制得了兼具良好防火性能和力学性能的二聚氰胺泡沫塑料。该方法有效地提高了泡沫的防火等级,但泡沫韧性降低、脆性增大。为改善泡沫性能,Steinke 等^[26]通过添加热塑性高分子颗粒填充材料(m. p. 220 °C),制得了具有良好机械性能的二

聚氰胺泡沫塑料。该方法虽然提高了三聚氰胺泡沫的性能,但是热塑性塑料的低熔点特性对三聚氰胺泡沫塑料的耐温性能有不利影响。

Song 等^[27]采用超声波-微波协同法将还原氧化石墨烯接枝到软质三聚氰胺泡沫塑料上,制备了稳定、高疏水的改性三聚氰胺泡沫。该泡沫塑料是较理想的油泄漏处理材料。但因重复使用性较差,实际应用受到限制。

Oribayo 等^[28]将多巴胺浸渍吸附到三聚氰胺泡沫塑料的微孔中,然后用十八胺和全氟癸硫醇进行改性制得硫醇官能化和胺官能化的疏水吸油材料。两种改性三聚氰胺泡沫塑料均表现出良好的油吸附量、选择性和重复使用性。

2.2 国内研究进展

本世纪初,国内企业、高校及科研院所相继开展了三聚氰胺泡沫塑料的研发工作,取得了一系列令人瞩目的成果。2009年,国内自主研发、具有完全知识产权的首套年产20万立方米软质三聚氰胺泡沫塑料装置在中原大化建成投产^[29]。该项目解决了关于技术、工艺、设备等诸多难题,打破了国外对该技术的长期垄断局面,填补了国内空白。

2014年,中国科学院成都有机化学有限公司“千吨级软质三聚氰胺专用树脂及泡沫研制”项目,通过了四川省科技厅组织的科技成果鉴定^[30]。并在成都玉龙化工有限公司、山东赢科化学分别建成一套年产10万立方米软质三聚氰胺泡沫的工业生产线。两条生产线均已顺利投产,产品性能稳定,主要性能指标接近BASF公司同类产品Basotect。

杨斌峰等^[31]在树脂中引入改性剂进行共聚,经脱水处理获得固含量高于85%的改性三聚氰胺甲醛固体树脂,用调粘剂溶解树脂后,与其他助剂混合均匀发泡并经烘箱或微波熟化,得到闭孔率大于90%的硬质三聚氰胺泡沫,力学强度和阻燃性能良好,可用于建筑外墙保温。但该方法工艺较复杂,且调粘剂用量过高在一定程度上降低了三聚氰胺泡沫的阻燃性能。

王顺平等^[1]以醇为溶剂,合成了三聚氰胺甲醛树脂,以低官能度的碳酸酯或草酸酯为改性剂,降低了树脂交联密度,获得固含量85%~92%的改性树脂,最后经发泡制得的阻燃三聚氰胺硬质泡沫闭孔率较高,脆性显著改善。该方法的条件

比较苛刻,泡沫韧性及游离甲醛含量不明,成本偏高。

刘绍英等^[32]通过原位合成制得了改性三聚氰胺甲醛树脂,然后与乳化剂、固化剂和发泡剂等混合后依次经微波发泡和高温处理得到了性能优良的半硬质三聚氰胺泡沫塑料。该方法工艺简单,易于成果转化。

牛明军等^[33]以三聚氰胺、多聚甲醛为原料,合成了三聚氰胺甲醛树脂。并研究了原料配比、反应温度和反应时间对树脂性能的影响。结果表明,合成树脂的最佳条件为:多聚甲醛溶液浓度58%,甲醛和三聚氰胺摩尔比3/1,于100~110℃反应25~30 min。在800 W微波功率下发泡9 min制得的泡沫性能较好,表观密度 $81 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$,压缩强度90 kPa,掉渣率14.6%,LOI为32.5%。该方法工艺简单,但泡沫密度较高、力学性能有待提高。

李华强等^[34]通过正交实验考察了发泡工艺对硬质三聚氰胺泡沫性能的影响。结果表明:发泡工艺对泡沫的压缩性能有显著影响,泡孔小、骨架粗的泡沫力学性能最好。虽然该方法制得的泡沫存在密度高、压缩强度较低等问题,但为研究人员指出了发泡工艺的重要性。

刘绍英等^[35]公开了一种由微波发泡系统、热风系统和发泡剂回收系统组成的三聚氰胺泡沫塑料微波连续发泡系统。该系统可获得超低甲醛含量的三聚氰胺泡沫,并实现发泡剂回收利用,同时生产工艺较简单,生产效率较高,生产成本较低。

孙洁等^[36]将三聚氰胺与高浓度的甲醛溶液进行反应,制备了高固含量的可发性三聚氰胺树脂,再与表面活性剂、固化剂和发泡剂混合后置于模具中,经微波或者烘箱发泡制得硬质闭孔三聚氰胺泡沫。泡沫的泡孔直径小、泡沫密度较低,阻燃性能好,导热系数低,并具有较高的压缩强度。该方法工艺简单,泡沫综合性能较优异,但泡沫韧性和游离甲醛含量不明、密度较高,实际推广困难。

皮丕辉等^[37]通过化学接枝巯基烷基烷氧基硅烷的方法,使基底活化,在紫外光以及光引发剂的存在下,巯基与长链烷烃丙烯酸酯的乙烯基发生“点击”化学反应,使基底上富集C—C长链,降低了基底表面能,显著提高了材料的疏水性能,可直接用于海上溢油、泄露化学品的回收以及油水混合物的分离等。

3 结语

三聚氰胺泡沫塑料作为一种新型保温材料,具有优异的阻燃、耐高温和隔音等性能,在许多领域获得广泛的应用。目前,国内在软质三聚氰胺泡沫塑料产业化方面已经与国际水平持平,但相关的功能改性研究起步较晚。国内对硬质三聚氰胺泡沫塑料的研究力度不断加大,但具备低成本、综合性能优良的硬质三聚氰胺泡沫尚未有报道。因此,未来三聚氰胺泡沫塑料的主要发展趋势为:(1)推进软质三聚氰胺泡沫向系列化、功能化和环保化发展;(2)加快低密度高性能硬质三聚氰胺泡沫塑料的开发和成果转化;(3)努力拓展三聚氰胺泡沫塑料的应用范围。

参考文献

- [1] 王顺平,邓朝元,李刚,等. 一种阻燃三聚氰胺硬质泡沫的制备方法:CN 201410494905.9[P]. 2014.
- [2] 汪家铭. 三聚氰胺泡沫塑料生产工艺及技术进展[J]. 精细化工原料及中间体,2011,(04):23-26.
- [3] 叶锐,张路,付豪,等. 三聚氰胺泡沫的应用研究[J]. 新型建筑材料,2016,43(02):57-61.
- [4] 刘绍英,李子健,王公应. 一种三聚氰胺泡沫发泡液的制备工艺:CN 104031284[P]. 2014.
- [5] 刘绍英,李子健,王公应. 一种三聚氰胺泡沫制备工艺:CN 104029326[P]. 2014.
- [6] 张宇,王桐雨,马榴强,等. 可发性三聚氰胺甲醛树脂的合成研究[J]. 广州化工,2010,38(03):109-111.
- [7] 孙瑞朋,金铁玲,储富祥,等. 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[J]. 现代化工,2011,31(07):32-35.
- [8] 魏晴晴. 三聚氰胺泡沫的制备及其吸声性能的研究[D]. 无锡:江南大学,2017.
- [9] 刘军霞,姚庆鑫,杨金,等. 多指标正交实验优化可发性三聚氰胺甲醛树脂的制备[J]. 化工进展,2015,34(02):474-478.
- [10] 杨帆,何韵,韩贤超,等. 可发性改性三聚氰胺-甲醛树脂的制备工艺及配方优化[J]. 工程塑料应用,2015,43(05):13-17.
- [11] 王玉滨,贾智涵,许曙光,等. 微波辐射下PVA对三聚氰胺泡沫塑料的改性研究[J]. 山西化工,2015,35(04):5-8.
- [12] 张雅静,马榴强. 木质素改性三聚氰胺甲醛树脂发泡材料的研究[J]. 化工新型材料,2012,40(08):109-110,125.
- [13] 赵辉,陈学玺. 丙烯酸胺改性三聚氰胺甲醛树脂硬质泡沫体的研究[J]. 上海化工,2015,40(05):12-15.
- [14] 李金纳,陈言胜,蒋凡顺,等. 赛克改性软质蜜胺泡沫的制备与表征[J]. 山东化工,2017,46(14):22-23,27.
- [15] 李华强,孙洁,钱坤,等. 1,4-丁二醇改性硬质三聚氰胺泡沫性能研究[J]. 工程塑料应用,2015,43(08):6-11.
- [16] 伯庆波,金范龙,杨金潭. 三聚氰胺甲醛泡沫塑料的制备研究[J]. 化工新型材料,2017,45(08):141-143.
- [17] 魏晴晴,孙洁,钱坤,等. 表面活性剂类型和用量对闭孔三聚氰胺泡沫的影响[J]. 宇航材料工艺,2017,47(04):27-30.
- [18] 许曙光,谢睿,贾智涵,等. 发泡剂用量对三聚氰胺泡沫塑料的性能影响分析[J]. 山西化工,2015,35(03):13-15.
- [19] 孙瑞朋,金铁玲,王春鹏,等. 发泡剂对三聚氰胺甲醛泡沫塑料性能的影响[J]. 应用化工,2011,40(05):771-774.
- [20] 张学丽,王克俭,蒋洪罡,等. 轻质三聚氰胺甲醛泡沫的制备[J]. 塑料,2015,44(05):14-17.
- [21] MAHNKE H, WOERNER F P, KREIBIEHL G, *et al.* Resilient foam based on a melamine-formaldehyde condensate; US 4540717[P]. 1985.
- [22] 张汉力. 蜜胺树脂的增韧改性及热解动力学研究[D]. 郑州:郑州大学,2011.
- [23] NEMANICV, ZAJEC B, ŽUMER M, *et al.* Synthesis and characterization of melamine-formaldehyde rigid foams for vacuum thermal insulation[J]. Applied Energy,2014,114(114):320-326.
- [24] YE R, ZHANG L, GOU H, *et al.* High-density melamine foam and preparation method thereof; US 2016326327[P]. 2016.
- [25] STEINKE T H, ULANOVA T, HAHN K, *et al.* Melamine resin foam having particulate filler; WO 2012113740A2[P]. 2012.
- [26] STEINKE T H, BAUMGARTL H, LENZ W, *et al.* Thermoformable melamine resin foam with particulate filler material; US 2015299413(A1)[P]. 2015.
- [27] SONG S, YANG H, SU C, *et al.* Ultrasonic-micro-wave assisted synthesis of stable reduced graphene oxide modified melamine foam with superhydrophobicity and high oil adsorption capacities[J]. Chemical Engineering Journal,2016,306:504-511.
- [28] ORIBAYO O, FENG X, REMPEL G L, *et al.* Modification of formaldehyde-melamine-sodium bisulfite copolymer foam and its application as effective sorbents for clean up of oil spills[J]. Chemical Engi-

- neering Science, 2017, **160**:384 – 395.
- [29] 汪家铭. 三聚氰胺泡沫塑料发展现状及应用前景[J]. 石油化工技术与经济, 2011, **27**(01):58 – 62.
- [30] 杨斌峰, 朱国清, 沈铁清, 等. 一种三聚氰胺甲醛树脂闭孔泡沫的制备方法: CN 102898778A[P]. 2013.
- [31] 三聚氰胺专用树脂及泡沫成套技术研发成功[J]. 工程塑料应用, 2015, **43**(01):79 – 81.
- [32] 刘绍英, 李子健, 王公应. 一种半硬质三聚氰胺泡沫的制备方法: CN 105733183[P]. 2016.
- [33] 牛明军, 张小瑞, 李银凤, 等. 三聚氰胺甲醛的微波发泡工艺研究[J]. 工程塑料应用, 2015, **43**(08):56 – 59.
- [34] 李华强, 孙洁, 钱坤. 硬质三聚氰胺泡沫的发泡工艺研究[J]. 功能材料, 2015, **46**(07):7131 – 7134.
- [35] 刘绍英, 王公应, 李子健. 一种三聚氰胺泡沫塑料微波连续发泡制备系统及方法: CN 107521029[P]. 2017.
- [36] 孙洁, 魏晴晴, 钱坤, 等. 一种硬质闭孔蜜胺泡沫及其制备方法: CN 105693965A[P]. 2016.
- [37] 皮丕辉, 曾一成, 侯昆, 等. 一种超疏水超亲油三聚氰胺泡沫及其制备方法与应用: CN 107011534[P]. 2017.

《华西药学杂志》2019 年征订征稿启事

尊敬的各位专家学者:

《华西药学杂志》是由教育部主管、四川大学和四川省药学会联合主办的药学类综合性学术刊物。国内外公开发行, CN 51-1218/R, ISSN 1006-0103。

本刊为中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)和中国科学引文数据库(CSCD)来源期刊; 2004、2008、2011 年入选中文核心期刊; 入选中国期刊方阵双效期刊。1993 年起被美国《化学文摘》(CA)收录并进入千刊表, 2006 年被俄罗斯《文摘杂志》收录; 2008 年被英国皇家化学学会系类数据库收录; 被《中国药学文摘》《医学文摘》《中国生物学文摘》等摘录。

本刊主要内容有天然药物化学、中药学、药剂与生物药剂学、临床药学、药理与毒理、药物分析、生化药物、药事管理、药学教育及部分边缘学科。欢迎从事药物研究的科学工作者、医药院校师生、工程技术人员、医师、药师、药事管理干部及其它药学工作者订阅和投稿。

投稿时请将投稿打印件、单位介绍信和 50 元审稿费一起寄往编辑部。请在稿件上注明详细通讯地址、联系手机及电子邮箱。编辑部收到这三样后, 文章才能尽快进入审稿程序。

本刊为双月刊, 大 16 开, 110 个版面, 每期定价 10 元。如需订阅, 请: 1. 到当地邮局办理订购手续, 邮发代号 62-79; 2. 可直接汇款到编辑部订购, 全年订价 60 元。为准确投递, 务请工整书写详细地址、姓名和邮编。

电话: 028-85501400, E-mail: hxyxzz@scu.edu.cn, 网址: <http://hxyo.cbpt.cnki.net>

地址: 成都市武侯区人民南路 3 段 17 号四川大学华西校区 6 教学楼 203

《华西药学杂志》编辑部