

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.08.022

TMM的合成及 TMM/APP 对 PUI 泡沫阻燃性能的影响^{*}

张琪,刘娟,孙立婧,桑晓明

(华北理工大学材料科学与工程学院,河北省无机非金属材料重点实验室,河北唐山 063000)

摘要:以三聚氰胺和甲醛溶液为原料,合成了三羟甲基三聚氰胺(TMM),并将其与聚磷酸铵(APP)作为复配阻燃剂,采用聚酰亚胺预聚法制备了阻燃聚氨酯-酰亚胺(PUI)泡沫塑料。分析了TMM/APP对PUI泡沫塑料极限氧指数(LOI)、烟密度等级和炭层形貌的影响。结果表明,合成的TMM有较高的残炭率和最大热失重温度;随着TMM/APP用量的增加,泡沫的LOI增大,烟密度降低,当TMM与APP配比为1:3时LOI最高可达31.2%;TMM能改善泡沫炭层多孔的缺点。

关键词:三羟甲基三聚氰胺;聚磷酸铵;聚氨酯-酰亚胺泡沫;复配阻燃剂

中图分类号:TQ328.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2015)08-0098-05

Synthesis of TMM and Effect of TMM/APP on Flame Retardancy of Polyurethane-imide Foams

Zhang Qi, Liu Juan, Sun Lijing, Sang Xiaoming

(Hebei Provincial Key Laboratory of Inorganic Nonmetallic Materials, College of Materials Science and Engineering,
North China University of Science and Technology, Tangshan 063000, China)

Abstract: Trimethylol melamine(TMM) which was synthesized from melamine and formaldehyde was mixed with ammonium polyphosphate(APP) as complex flame retardant to prepare polyurethane-imide(PUI) foams. The effect of TMM/APP on limited oxygen index, smoke density rank and carbon layer morphology of PUI foams was analyzed. The results show that TMM has a higher char yield and the maximum weight loss temperature than melamine. The limited oxygen index increases and the smoke density rank decreases with the content of TMM/APP increasing, and the limited oxygen index of PUI foams with TMM/APP whose ratio is 1:3, is up to 31.2% at most; TMM can improve the drawback of porous carbon foam layer.

Keywords: trimethylol melamine; ammonium polyphosphate; polyurethane-imide foams; compound flame retardants

硬质聚氨酯-酰亚胺(PUI)泡沫是最近几年新兴的一种高性能泡沫塑料,兼具聚氨酯(PUR)泡沫塑料和聚酰亚胺(PI)泡沫塑料的优异性能^[1-3],但PUI泡沫塑料本身是一种多气泡结构的有机高分子材料,分子链含有可燃的碳氢链段,泡沫和空气中氧的接触面积大,未经阻燃改性的PUI泡沫塑料易燃烧,同时产生有毒气体及烟雾,易蔓延,难以扑灭,大大制约着其应用和发展^[4-6]。氮磷协效阻燃体系是无卤阻燃技术中重要的一个分支,已被应用于PUR泡沫的阻燃^[7-8]。三聚氰胺(MEL)含有特殊的氮杂环,具有无毒、阻燃、耐热、绝缘性好等特点。将MEL加入到PUR泡沫中,既能提高泡沫的阻燃性,又赋予泡沫更高的强度和耐老化性能。MEL可直接用作阻燃剂,也可以作为原料制备高效阻燃剂MEL的衍生物^[9-10]。Yang Junchi等^[11]采用细胞聚合物材料为基体,将带正电荷的壳聚糖(CH)和带负电荷的聚磷酸铵(APP)沉积在MEL表面,合成

了一种新型环境友好型膨胀阻燃剂。扫描电子显微镜(SEM)测试表明,CH-APP成功沉积在MEL表面,而且所制得的CH-APP改性MEL的极限氧指数(LOI)达到了47.0%。彭淑萍等^[12]以MEL、甲硫酸为原料合成了蜜白胺,再与苯酚、甲醛反应合成蜜白胺酚醛树脂。结果表明,MEL提高了蜜白胺酚醛树脂热稳定性和阻燃性。Zhang Meng等^[13]采用二步法,以三聚氰胺、腰果酚和曼尼期碱为原料,合成了含氮多元醇,并以此制备了PUR泡沫。在制备过程中添加了可膨胀型石墨(EG)、APP等其它阻燃剂,所得改性PUR泡沫的阻燃性能、力学性能、热稳定性等均有较大提高。

为了改善MEL与泡沫基体相容性较差的缺点,

^{*} 河北省自然科学基金项目(E2014209280)

联系人:桑晓明,教授,博士,主要从事复合材料和新型泡沫塑料研究

收稿日期:2015-05-26

并同时发挥氮-磷协效阻燃体系的优点,笔者通过对 MEL 改性,合成了 MEL 衍生物——三羟甲基密胺 (TMM),然后将 TMM 与 APP 复配,制得 TMM/APP 协效阻燃 PUI 泡沫塑料,并对其阻燃性进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

多苯基多亚甲基多异腈酸酯 (PAPI): PM-200, 山东万华聚氨酯有限公司;

聚醚 4110: 羟值 (430 ± 30) mg KOH/g, 南京拓翰商贸实业有限公司;

3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐 (BTDA): 纯度 >99.5%, 北京马尔蒂科技有限公司;

三乙醇胺: 分析纯, 天津市北方天医化学试剂厂;

N,N-二甲基甲酰胺 (DMF): 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂;

丙三醇: 分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司;

二甲基硅油: 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂;
辛酸亚锡: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

蒸馏水: 自制;

MEL: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

甲醛溶液: 37%, 济宁汇德化工有限公司;

APP: 聚合度 >1000, 深圳市金隆化工科技有限公司。

1.2 仪器及设备

恒温水浴锅: HH-4 型, 苏州江东精密仪器有限公司;

红外吸收光谱仪: VERTEX70 型, 天津市金贝尔科技有限公司;

热重 (TG) 分析仪: 北京恒久科学仪器厂;

氧指数测定仪: JF-3 型, 南京市江宁区分析仪器厂;

烟密度等级 (SDR) 测试仪, JCY-2 型, 常州锐品精密科学仪器厂;

场发射 SEM: S-4800 型, 日本日立公司。

1.3 试样制备

(1) TMM 的合成。

将 96.5 g 的 37% 甲醛溶液加入三颈烧瓶中, 用三乙醇胺调节 pH=8, 缓慢加入 50 g 的 MEL, 均匀升温至 68℃, 停止加热, 自动升温至 75℃ 搅拌反

应 1 h 左右, 得到 TMM 溶液, 加入 25 g 蒸馏水后, 搅拌反应 3 h, 沉淀过滤后置于 120℃ 下干燥 12 h, 得到粉末状 TMM, 其合成反应方程式如图 1 所示。

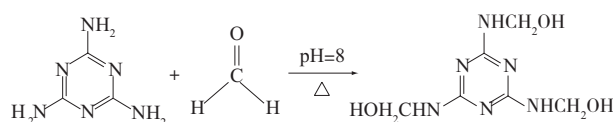


图 1 MEL 与甲醛的反应方程式

(2) TMM/APP 阻燃 PUI 泡沫塑料的制备。

首先将 BTDA 溶解到 DMF 中, 然后在 80℃ 与 PAPI 反应形成聚酰亚胺 (PI) 预聚体。将水、辛酸亚锡、三乙醇胺、二甲基硅油、丙三醇、正戊烷、TMM 和 APP 按一定质量比加入到聚醚多元醇中搅拌均匀, 然后与 PI 预聚体混合, 经快速搅拌倒入模具中, 在 60℃ 下熟化 24 h, 开模取出泡体得硬质 PUI 泡沫塑料。

1.4 测试与表征

TMM 和 MEL 的结构采用红外吸收光谱仪表征, 热稳定性采用 TG 分析仪表征;

LOI 和 SDR 按 GB 8624-1997 测定;

燃烧后的材料表面形貌采用场发射 SEM 观察。

2 结果与讨论

2.1 TMM 的表征

(1) 红外分析。

MEL 和 TMM 的红外光谱如图 2 所示。从图 2 可知, MEL 在 $3000 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ 之间出现双峰, 其为 —NH_2 反对称伸缩振动特征峰; 而 TMM 在此区间只出现了一个峰, 其为 —OH 与 —NH— 的吸收峰在此处发生了重叠; TMM 在 2954 cm^{-1} 处出现 $\text{—CH}_2\text{—}$ 的特征吸收峰, 且 MEL 和 TMM 在 814 cm^{-1} 处均出现了三嗪环变形振动特征吸收峰, 说明甲醛与 MEL 中的 —NH_2 发生了羟基化反应, 但两种物质中的环状结构未发生变化, 即制得了 TMM; 在 TMM 的谱图中 1103 cm^{-1} 处还可看到一较弱的特征吸收峰, 其为 C—O—C 的吸收峰, 说明在制备

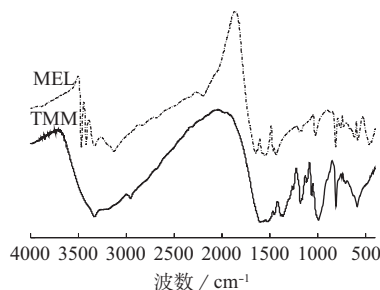


图 2 TMM 和 MEL 的红外光谱

TMM时,少部分产物发生了分子间聚合反应^[14]。

(2) 表面形貌。

图3为MEL及TMM的宏观及微观形貌。由图3可知,MEL的粒径大小不一,分布不均,较小的粒径在11 μm 左右,较大的粒径则在25 μm 左右;而制得的TMM的颗粒较小,分布较为均匀,粒径在18 μm 左右;比较图3a和图3b可知,TMM粉末粒子表面细滑干燥,而MEL颗粒则易吸潮,粒子容易团聚,这与图3c图3d结果相符。

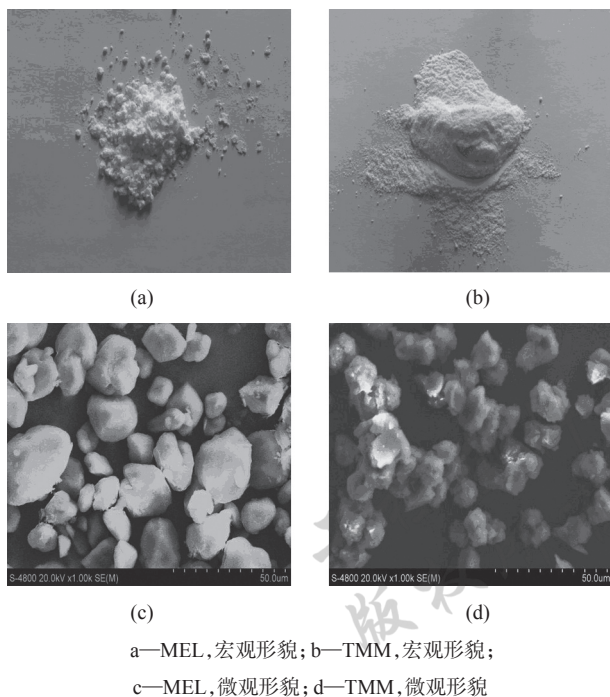


图3 MEL和TMM的表面形貌

(3) 热稳定性分析。

MEL及TMM的TG及微分热重(DTG)曲线如图4所示。从图4a可以看出,TMM的初始热分解温度为57 $^{\circ}\text{C}$,比MEL的初始热分解温度251 $^{\circ}\text{C}$ 提前了很多,但MEL在开始降解后降解速率很快,394 $^{\circ}\text{C}$ 时已分解完全,而TMM的分解分为两个较为缓慢的阶段,对应DTG曲线有两个峰出现,TMM的最大热失重速率对应的温度明显高于MEL,而且TMM的700 $^{\circ}\text{C}$ 残炭率达到23%,这可能是由于TMM中羟甲基活性较强,受热易分解,而其又因有TMM发生自聚,使最大热失重速率峰向高温推移,并减缓其热失重速率^[15]。

2.2 TMM/APP对PUI泡沫塑料阻燃性能的影响

(1) LOI和SDR。

图5是TMM和APP不同用量和配比时PUI泡沫的LOI和SDR。由图5a可知,PUI泡沫的

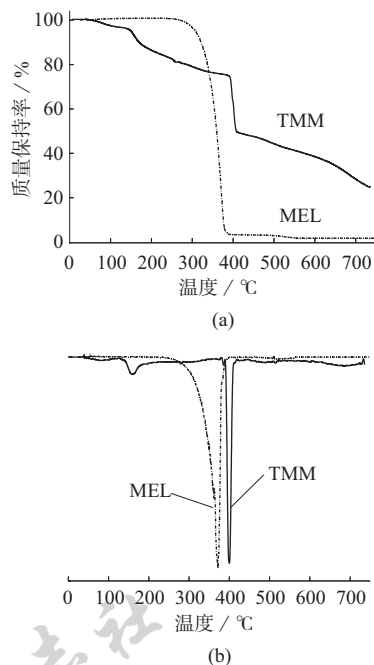


图4 MEL和TMM的TG及DTG曲线

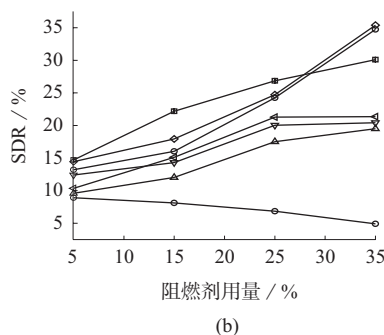
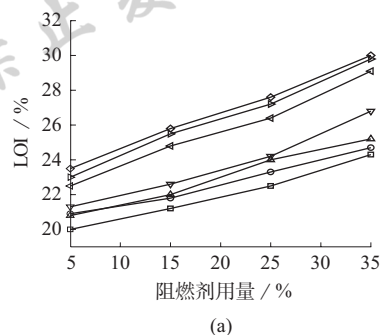


图5 不同阻燃剂添加量和比例时的LOI和SDR

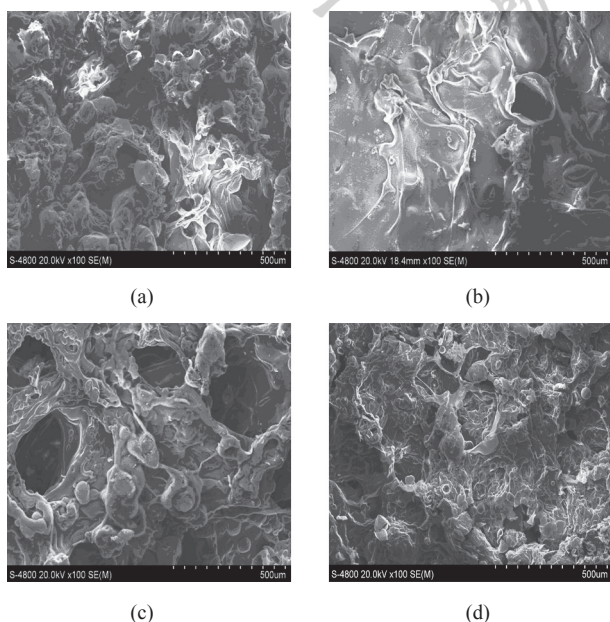
LOI随TMM/APP总用量的增加而增加,且APP的阻燃效果优于TMM,这是因为APP受热分解生成氨气的同时,还生成大量的聚磷酸,聚磷酸使基体迅速炭化,起到隔热隔氧的作用^[16];TMM和APP

的最佳配比为 1 : 3, 当阻燃剂总用量为 25% 时, PUI 泡沫的 LOI 为 27.8%, 满足 UIC564-2 B1 级标准, 而总用量为 35% 时 LOI 可达到 31.2%, 而纯 PUI 泡沫的 LOI 只有 19%。

另外由图 5b 可知, PUI 泡沫的 SDR 随 TMM/APP 总用量的增加而增加, 但随 TMM 用量的增加而减少。显然 APP 的加入会使泡沫燃烧时发烟量增加, 而 TMM 却能减少烟的产生, 这与泡沫燃烧时生成的表面炭层形貌密切相关。

(2) 燃烧后的炭层形貌。

PUI 泡沫塑料烟密度测试后的表面炭层形貌如图 6 所示。由图 6 可以看出, 纯 PUI 泡沫燃烧后表面坍塌变形, 并有很多孔洞, 如图 6a; 单独添加 TMM 的 PUI 泡沫燃烧后的炭层致密平整, 但很薄, 如图 6b, 燃烧产生的烟难以释放出去, 与其 SDR 很小的结果相符; 单独添加 APP 的 PUI 泡沫燃烧后的炭层平整厚实, 但有大量的孔洞, 如图 6c, 燃烧产生的烟很容易逃逸出去, 并且含磷的阻燃剂容易成烟, 这与 SDR 很大的结果相符; 添加 TMM 和 APP 的 PUI 泡沫燃烧后的炭层平整厚实, 且孔洞变少变小, 如图 6d, TMM 能改善 APP 炭层多孔的缺点, 这与 SDR 随 TMM 比例的增加而减少的结果相符。



a—纯 PUI 泡沫; b—添加 15% TMM ;
c—添加 15% APP ; d—添加 15% TMM 和 APP(1 : 3)

图 6 PUI 泡沫燃烧后的炭层形貌

3 结论

(1) 合成了 TMM, 其 700℃ 残炭率为 23%, 最大热失重温度明显高于 MEL。

(2) TMM/APP 可明显提高 PUI 泡沫的 LOI, 降低 SDR, 当 TMM/APP 质量比为 1 : 3 时 LOI 最高可达 31.2%; 添加 TMM 时生成的炭层平整致密; 添加 APP 时生成的炭层厚实多孔; 添加 TMM 和 APP 的 PUI 泡沫燃烧后的炭层平整厚实, 且孔洞变少变小。

参考文献

- [1] 周成飞, 郭建梅, 翟彤, 等. 聚(氨酯-酰亚胺)泡沫材料的研究[J]. 化工新兴材料, 2005, 3(11):24-25.
Zhou Chengfei, Guo Jianmei, Zhai Tong, et al. Research on poly(urethane-imide) foams[J]. Chemical New Materials, 2005, 3(11):24-25.
- [2] Sang Xiaoming, Wang Runzeng, Chen Xinggang, et al. Structure and compression properties of polyurethane-imide foams[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 117(119):1 117-1 120.
- [3] Yeganeh H, Mehdipour-Ataei S, Ghaffri M. Preparation and properties of novel poly (urethane-imide)s via blending of reactive polyimide and epoxy-terminate urethane pre-polymers[J]. High Performance Polymers, 2008, 20(2):126-145.
- [4] Heinen M, Gerbase A E, Petzhold C L. Vegetable oil-based rigid polyurethanes and phosphorylated flame-retardants derived from epoxidized soybean oil[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 108:76-86.
- [5] 邓前军, 张五一, 陈东初, 等. PM/PEPA 协同阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的性能研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(5):74-76.
Deng Qianjun, Zhang Wuyi, Chen Dongchu, et al. Properties of rigid polyurethane foam flame retardanted by PM/PEPA[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(5):74-76.
- [6] Sang Xiaoming, Chen Xinggang, Hou Guixiang, et al. Preparation and properties of rigid polyurethane-imide foams[J]. Advanced Materials Research, 2011, 150-151:1 119-1 122.
- [7] 高亚萍, 王晓. 氮磷协效阻燃剂对软质聚氨酯泡沫热解特性的影响[J]. 工程塑料应用, 2011, 39(4):60-63.
Gao Yaping, Wang Xiao. Effect of nitrogen and phosphorus synergistic flame retardants on flexible polyurethane foam Pyrolysis[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(4):60-63.
- [8] 尹朝露, 李凤, 张泽江. 无卤阻燃全水发泡聚氨酯硬质泡沫的结构与性能研究[J]. 功能材料, 2013, 44(s2):285-288.
Yin Zhaolu, Li Feng, Zhang Zejiang. Studies on the structure and properties of flame retardant water-blown rigid polyurethane foams[J]. Functional Materials, 2013, 44(s2):285-288.
- [9] 韩冰冰, 宋文生, 李雪娟. 三聚氰胺及其衍生物的应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007, 5(6):26-30.
Han Bingbing, Song Wensheng, Li Xuejuan. Application of melamine and its derivatives[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2007, 5(6):26-30.

- [10] 修玉英,王书红,罗钟瑜. 三聚氰胺在聚氨酯泡沫领域中的应用[J]. 合成材料老化与应用,2006,35(3):48-51.
Xiu Yuying, Wang Shuhong, Luo Zhongyu. Melamine used in polyurethane foam in the field[J]. Synthetic Materials Aging and Application,2006,35(3):48-51.
- [11] Yang Junchi, Cao Zhijie, Wang Yuzhong, et al. Ammonium polyphosphate-based nanocoating for melamine foam towards high flame retardancy and anti-shrinkage in fire[J]. Polymer,2015,66: 86-93.
- [12] 彭淑萍,陶纯初,卢鑫,等. 新型含氮阻燃剂的合成及阻燃性能初探[J]. 塑料工业,2008,36(5):67-69.
Peng Shuping, Tao Chunchu, Lu Xin, et al. Synthesis and properties of novel nitrogen-containing flame retardants[J]. China Plastics Industry,2008,36 (5):67-69.
- [13] Zhang Meng, Zhang Jinwen, Chen Shuigen, et al. Synthesis and fire properties of rigid polyurethane foams made from a polyol derived from melamine and cardanol[J]. Polymer Degradation and Stability,2014,110:27-34.
- [14] 魏振杰,刘伟区,李宏静. 环氧树脂/三羟甲基三聚氰胺硅化物固化体系阻燃性能与耐热性研究[J]. 中国塑料,2011,25(7):37-41.
Wei Zhenjie, Liu Wei-qu, Li Hongjing. Properties and heat resistance of epoxy / trimethylol melamine cure system silicide flame retardant[J]. Chinese Plastic,2011,25(7):37-41.
- [15] Wu C S, Liu Y. Preparation and properties of epoxy / amine hybrid resins from in situ polymerization[J]. Journal of Polymer Science Part A:Polymer Chemistry,2004,42(8):1 868-1 875.
- [16] 赵义平,阎家丁,陈丁猛,等. 复配无卤阻燃聚氨酯泡沫塑料的制备与表征[J]. 功能材料,2013,44(5):697-699.
Zhao Yiping, Yan Jiading, Chen Dingmeng, et al. Preparation and characterization of polyurethane foam flame retardant by halogen compound[J]. Functional Materials,2013,44(5):697-699.

现代农业促增塑料大棚膜消费需求

现代农业正在向集约化、产业化、国际化、特色化发展,农用薄膜不仅是持续繁荣的中国农业,也是世界各先进国家农业的支柱产业之一。我国农业产业布局也将向区域化、特色化发展,产业中心将继续向优势产区发展,设施结构趋大型化,环境调控趋智能化。

据预测,全球农用塑料大棚膜市场规模将会从 2012 年的 58.7 亿美元上升至 2019 年的 96.6 亿美元,复合年增长率为 7.6%。这份研究报告指出,日益紧缺的土地资源以及不断升高的粮食需求使得农用膜越发受人青睐,因为它能起到加速农产品效率的作用,但是由于其原材料以及高额的处理成本,农用膜的劣势也显而易见,因此在未来可降解性农业膜将会成为市场的主流。

目前国内完全可降解塑料产能大约 10 万 t,金发科技公司拥有 3 万 t 产能。完全可降解膜价格是普通地膜的 1.6 倍,公司的完全可降解膜只有 20%~30% 销往国内,主要用于烟叶等高附加值的经济作物,且由烟草公司购买后分发给农户使用。除此以外,鑫富药业、扬农化工、海正药业、国风塑业等公司均有可降解塑料业务。其中,国风塑业主营农用薄膜和土工膜,包括聚乙烯农地膜、三层共挤聚乙烯耐老化流滴大棚膜、聚乙烯土工膜等。

科普:如何选择农用塑料薄膜

(1) 冬暖大棚、拱棚应选用无滴塑料薄膜,因透光性好,棚内增温效果明显,而且还能提高作物的光合作用,以利于提高棚内作物的产量。

(2) 用于春季作物覆盖的薄膜,应选购透明薄膜,因透光率强,地温提高快,作物生长发育快,促使早熟。

(3) 杂草严重地块,最好选购黑色膜。在高温季节种植的作物如夏秋黄瓜、西红柿、夏萝卜、结球生菜、白菜等,为了降低土地温度,也要选购黑色膜或黑白双重膜。

(4) 为了防治蚜虫、减轻病毒的发生,宜选用银灰色膜。

(5) 稻作杀草膜,宜在容易生长杂草的水稻、韭菜、大蒜、玉米等作物田使用;而茄子、辣椒、番茄等作物宜选用番茄杀草膜,但这种膜不能用于禾本科作物和瓜果蔬菜上。

(6) 果树宜用反光膜,能促果实着色,增加糖分,并有防治落果作用。
(工程塑料网)

TPE 正成为中高档智能手环腕表首选材料

目前智能手环市场异常火爆,那么什么材料会是最佳选择呢?首先智能手环腕带材料应该具有的特点:

- (1) 非常优异的软触感;
- (2) 在成本方面尽可能地降低成本;
- (3) 有非常优异的弹性。

最为常见的手环材料有浇铸型聚氨酯和热塑性聚氨酯(TPU)这两种材料。浇铸型聚氨酯还可以加工成皮革材料,其具有良好的软触感,气味很小,可作为合格的人造革类手环腕带材料。TPU 具有优良的弹性,可以与手环的另一硬质塑料聚碳酸酯(PC)进行注塑粘结,但软触感方面不是很理想。硬度选择方面,通常在 70A 以上,更软硬度的 TPU 所需要的材料成本较高。硅胶弹性优异,触感爽滑,是让消费者完全放心的材料,但是加工方式为油压成型,材料不能回收利用,成本较贵。

热塑性弹性体(TPE)材料常被用于中高档手环生产,尤其获智能手环腕带生产企业垂青。TPE 是一种具有橡胶的高弹性、高强度、高回弹性,又具有可注塑加工特征的材料。具有环保无毒安全,硬度范围广,有优良的着色性,触感柔软,耐候性,抗疲劳性和耐温性,加工性能优越,无须硫化,可以循环使用降低成本,既可以二次注塑成型,与 PP, PE, PC, PS, ABS 等基体材料包覆粘合,也可以单独成型,材料又可回收利用,又能节约成本,又比 TPU 便宜,并且符合医疗行业 ISO-10993 测试。
(中塑机网)