

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.07.021

新型有机硅 - 氮阻燃剂的合成与应用

娄帅, 仲柿成, 王彦林

(苏州科技大学化学与生命科学学院, 江苏苏州 215009)

摘要: 以二甲基二氯硅烷和三聚氰胺钠盐为原料, 合成了一种新型的硅 - 氮阻燃剂二甲基硅酰二聚三聚氰胺 (DMSBM)。最佳工艺条件为: 氮气保护下, 以四氯化碳为溶剂, 三聚氰胺钠盐溶解后, 缓慢滴加二甲基二氯硅烷, 二甲基二氯硅烷和三聚氰胺钠盐的物质的量之比为 1 : 2.2, 70℃下保温反应 7 h, 降温至 30℃后抽滤, 蒸馏水洗涤后干燥得到产物, 收率为 90.1%。通过红外光谱、核磁共振氢谱对产物进行了表征, 通过差热分析法分析了产物的热稳定性, 将产物应用于不饱和聚酯树脂, 进行了极限氧指数、垂直燃烧及拉伸性能测试, 扫描电子显微镜表征分析结果表明, 残炭结构能进一步起到阻燃作用。产物以硅氮共价键结合, 酰胺结构稳定, 具有良好的热稳定性; 将其应用于不饱和树脂材料呈现出良好的膨胀成炭性能和阻燃效果, 同时还具有一定的增塑性。

关键词: 有机硅 - 氮阻燃剂; 三聚氰胺; 二甲基二氯硅烷; 二甲基硅酰二聚三聚氰胺; 成炭剂

中图分类号: TQ314.248 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)07-0128-05

Synthesis and Application of A Novel Organic Si-N Synergistic Flame Retardant

Lou Shuai, Zhong Shicheng, Wang Yanlin

(School of Chemistry and Life Sciences, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China.)

Abstract : A novel organic Si-N synergistic flame retardant dimethylsilylacetyl bismelamine (DMSBM) was synthesized from dimethyldichlorosilane and sodium melamine. The optimal conditions were : n(dimethyldichlorosilane) : n(sodium melamine)=1 : 2.2 while carbon tetrachloride as solvent. Dimethyldichlorosilane was added dropwise after sodium melamine was dissolved and reacted for 7 h at 70℃ under nitrogen atmosphere, and filtered after cooling to 30℃. The yield was 90.1% after washed with distilled water and dried. The product was characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR), ¹H Nuclear Magnetic Resonance (NMR). The thermal stability of the product was tested by thermogravimetry (TG)-differential thermal analysis (DTA). The limit oxygen index (LOI), vertical flammability and mechanical property was tested when it was applied to unsaturated polyester resin. The SEM characterization analysis results show that the residual carbon structure could further play a flame retardant effect. The amide structure of the product is stable, and silicon nitrogen is bound by covalent bond. The product has an excellent thermal stability and presented certain plasticization and a good effect on antifiame when it was applied to 886 unsaturated resin.

Keywords : organic Si-N flame retardant ; sodium melamine ; dimethyldichlorosilane ; dimethylsilylacetyl bismelamin ; charring agent

随着生活水平提高和安全环保意识增强, 人们对材料安全的需求也随之增加^[1-3]。新型低毒^[4-7]、高效^[8-10]、环保型^[11-12]阻燃剂的开发成为热点, 其中硅 - 氮系阻燃剂也备受关注。杨海军等^[13]合成的异氰尿酸三 {2- [二甲基(1-氧代-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2,2,2]辛烷基-4-甲氧基)硅氧基]

乙基}酯, 具有较好的热稳定性和阻燃协同增效性; 王红霞等^[14]以三聚氰胺和甲基硅酸季戊四醇酯为原料, 合成的硅 - 氮协同阻燃剂三(1-甲基-1-硅杂-2,6,7-三氧杂双环-[2,2,2]辛烷基-4-甲氧基)三嗪也具有较好的阻燃性能。但这些已开发的有机硅 - 氮阻燃剂分子结构大多属于硅氧烷类化

基金项目: 江苏省自然科学基金项目 (BK20190943)

通信作者: 王彦林, 教授, 主要从事精细有机合成和阻燃材料的开发研究

收稿日期: 2022-04-22

引用格式: 娄帅, 仲柿成, 王彦林. 新型有机硅 - 氮阻燃剂的合成与应用 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(7):128-132, 139.

Lou Shuai, Zhong Shicheng, Wang Yanlin. Synthesis and application of a novel organic Si-N synergistic flame retardant[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(7):128-132, 139.

合物,即硅酸酯类结构,其分子中的阻燃元素多是寄生于烷氧分子或其它分子之上的,分子中硅与氮元素之间都有氧碳原子的隔离。由于硅、氧原子的电负性差异大而导致 Si—O 键具有的离子键特性,使得这类阻燃剂存在极性大、与材料相容性差、结构不稳定、易水解易迁移等缺点。另外,从阻燃机理上讲,硅氧烷燃烧时由于氧与硅和碳直接相连更易于生成二氧化硅和二氧化碳,不利于提供形成硅—硅或硅—碳相连的基态环境,即不能生成更加致密的硅—硅或硅—碳层来隔绝氧气,也就不能发挥更理想的成炭阻燃效能。因此,迫切需要对硅-氮键化化合物的设计和开发,克服上述硅氧烷键化合物自身的不足,以获得更优异的阻燃成炭性能。

笔者以二甲基二氯硅烷和三聚氰胺钠盐为原料,合成了一种新型有机硅-氮阻燃剂二甲基硅酞二三聚氰胺(DMSBM),合成方法为一步反应,产物分子中含有硅、氮两种阻燃元素,有效阻燃元素质量分数高达 63.6%,产物的硅酞胺结构以 Si—N 共价键结合,稳定性好,可克服硅氧烷类阻燃剂的不足。

1 实验部分

1.1 主要原材料

三聚氰胺钠盐:自制;

二甲基二氯硅烷:色谱纯,上海石洋化工有限公司;

四氯化碳:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

乙腈:分析纯,广东翁江化学试剂有限公司;

氯仿:分析纯,天津市津东天正精细化学试剂厂;

过氧化甲乙酮:工业级,常州秋硕化学品有限公司;

不饱和聚酯树脂:工业级,886-A,常州秋硕化学品有限公司。

1.2 主要设备及仪器

水平垂直燃烧仪:CZF-3 型,南京上元分析仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:FTIR7600 型,上海辅光精密仪器有限公司;

综合热分析仪:HCT-2 型,北京恒久科学仪器有限公司;

极限氧指数(LOI)测定仪:HC900-2 型,北京恒奥德仪器仪表有限公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:AVANC III HD 400

MHz 型,瑞士 Bruker 公司;

扫描电子显微镜(SEM):Phenom Pro 型,荷兰 Phenom 公司。

1.3 实验原理

DMSBM 的合成反应路线如图 1 所示。

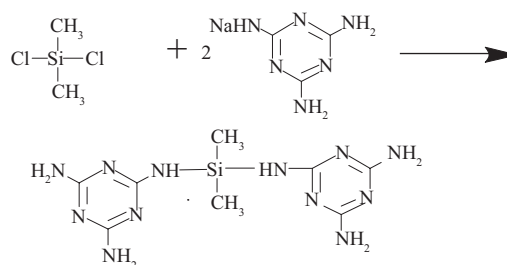


图 1 DMSBM 的合成反应路线示意图

1.4 试样制备

(1) 阻燃剂 DMSBM 的制备。

在装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的 500 mL 四口烧瓶中通氮气 3 min,加入干燥的三聚氰胺钠盐 32.58 g (0.22 mol) 和 220 mL 的四氯化碳,12.91 g (0.10 mol) 二甲基二氯硅烷于滴液漏斗中,室温下 30 min 内滴加到四口烧瓶中,滴完后升温至 70℃,回流保温反应 7 h,降温至 30℃,抽滤,滤饼每次用 30 mL 水洗涤三次,抽干,滤饼经真空干燥得白色晶体 DMSBM,收率为 90.1%。

(2) DMSBM 阻燃 886A 不饱和聚酯树脂样条的制备。

在铺有玻璃纤维布作为内衬的模具中,倒入不同比例的产物、886A 不饱和聚酯树脂(产物在不饱和聚酯树脂中的质量分数分别为 0%,10%,20%,25%)及质量分数为 0.2% 的过氧化甲乙酮引发剂的均匀混合物,进而制成长 15 cm、宽 1.5 cm、厚 0.3 cm 的标准阻燃样条。

1.5 性能测试与表征

LOI 按照 GB/T2406.1-2008 测试;

FTIR 分析:KBr 晶体压片法制样;

热分析:氮气保护,升温速率为 10℃/min,温度范围为 20℃~800℃;

¹H NMR 分析:氘代二甲基亚砷溶解试样;

垂直燃烧按 ASTM D3801-2010 执行;

SEM 表征:电镜导电样品通过金钼合金薄层溅射法制备;

拉伸性能的测定按 GB/T1040.1-2018 执行。

2 结果与讨论

2.1 合成工艺条件的确定

(1) 溶剂对 DMSBM 收率的影响。

研究表明,四氯化碳、氯仿和乙腈对三聚氰胺钠盐均具有较好的分散溶解性,在相同的反应条件下,二甲基二氯硅烷和三聚氰胺钠盐的物质的量之比为 1 : 2.1,60℃下反应 6 h,考察了四氯化碳、氯仿、乙腈 3 种溶剂对产率的影响,结果见表 1。结果表明,以氯仿为溶剂时产物的收率最高,为 80.2%,四氯化碳次之,为 79.3%,乙腈为溶剂时产率最低。考虑到四氯化碳与氯仿为溶剂时产率相差不大,但氯仿的沸点相对较低,为 61.3℃,不利于升温反应的进行,其毒性也稍大,综合考虑,选择四氯化碳为溶剂进行反应。

表 1 溶剂对 DMSBM 收率的影响

溶剂	四氯化碳	氯仿	乙腈
收率 /%	79.3	80.2	76.4

(2) 反应温度对 DMSBM 收率的影响。

以四氯化碳为溶剂,二甲基二氯硅烷和三聚氰胺钠盐的物质的量之比为 1 : 2.1,在不同的温度下保温反应 6 h,相应的 DMSBM 收率见表 2。可以看出,温度较低时,平均反应速率较低,产物的收率较低;升高温度使反应物中活化分子的百分数提高,有效碰撞的次数增多,反应速率加快,产率增大,当温度达到 70℃后,产物的收率为 87.4%,75℃时收率有所下降,这可能是因为此时的温度超过了反应物二甲基二氯硅烷的沸点,温度过高造成部分原料的损失,故选择 70℃为最佳反应温度。

表 2 反应温度对 DMSBM 收率的影响

反应温度 /℃	50	60	65	70	75
收率 /%	72.1	79.3	84.7	87.4	86.1

(3) 反应时间对 DMSBM 收率的影响

以四氯化碳为溶剂,二甲基二氯硅烷和三聚氰胺钠盐的物质的量之比为 1 : 2.1,70℃下保温反应不同的时长,对应的 DMSBM 收率见表 3。结果表明,增加反应时长,DMSBM 的收率逐渐增大,反应 7 h 收率达到 88.8%,进一步增加反应时长,收率并没有显著提高,另外,过长的反应时间可能会导致副产物增多,增加纯化难度。故选择 70℃下保温反应 7 h 为佳。

表 3 反应时间对 DMSBM 收率的影响

反应时间 /h	4	5	6	7	8
收率 /%	79.8	83.9	87.4	88.8	89.2

(4) 原料配比对 DMSBM 收率的影响。

以四氯化碳为溶剂,70℃下保温反应 7 h,二甲

基二氯硅烷和三聚氰胺钠盐的物质的量之比为 r ,不同的原料配比对 DMSBM 收率的影响见表 4。可以看出,反应物三聚氰胺钠盐微过量,能够推动反应正向进行,当物质的量之比为 1 : 2.2 时收率达到最大,为 90.1%,进一步增加三聚氰胺钠盐用量,收率有所下降,这可能是副反应增加所致,且原料投入过多也会增加反应成本,故选择二甲基二氯硅烷和三聚氰胺钠盐的最佳物质的量之比为 1 : 2.2。

表 4 摩尔比对 DMSBM 收率的影响

r	1 : 2.0	1 : 2.1	1 : 2.2	1 : 2.3	1 : 2.4
收率 /%	86.4	88.8	90.1	90.0	89.3

2.2 产物的分析与表征

图 2 为 DMSBM 的红外光谱。在 3467 cm^{-1} 处为伯胺—NH₂ 的 N—H 伸缩振动吸收峰,2960 cm^{-1} 处为—CH₃ 的特征吸收峰,1551 cm^{-1} 处为三嗪环的 C=N 伸缩振动吸收峰,1256 cm^{-1} 附近为硅与甲基间的 Si—C 键的弯曲振动吸收峰,810 cm^{-1} 处为 Si—C 键的伸缩振动吸收峰,1006 cm^{-1} 附近出现的 Si—N 键的伸缩振动峰,证明 DMSBM 的分子结构中形成了共价键硅氮键。

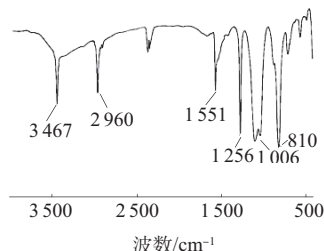


图 2 产物的红外图谱

图 3 为产物 DMSBM 的 ¹H NMR 谱,溶剂为氘代 DMSO,化学位移 $\delta=1.21$ 是硅甲基上的氢峰, $\delta=2.5$ 为氘代 DMSO 的溶剂质子峰; $\delta=3.3$ 是以氘代 DMSO 为溶剂的水峰; $\delta=6.64$ 是存在于溶剂氘代 DMSO 中的游离的 DMSBM 的氨基(—NH₂)的氢峰; $\delta=8.14$ 是存在于溶剂氘代 DMSO 中的游离的 DMSBM 的亚氨基(—NH—)的氢峰;DMSBM

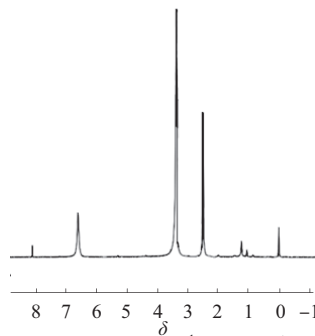


图 3 DMSBM 的 ¹H NMR 谱图

中的亚氨基、氨基和硅甲基的氢个数比理论值是 1 : 4 : 3,实际积分得到的峰面积之比与之相近,结合红外图谱分析结果,说明所合成的产物为目标化合物。

图 4 为产物的 TG-DTA 曲线,从 TG 曲线可以看出,从 265℃左右开始,产物失重率逐渐提高,这是由于 DMSBM 开始分解所致,结合 DTA 曲线,在 265℃处开始出现的热降解峰,与 TG 曲线互相佐证。当温度达到 800℃时,最终残炭率为 42%,失重速率达到平稳状态。由此可以看出产物在高温条件下较为稳定。DMSBM 较好的热稳定性能为其发挥优良的阻燃性能奠定了基础,且能够满足材料的高温加工等使用要求,因此具备良好的阻燃应用前景。

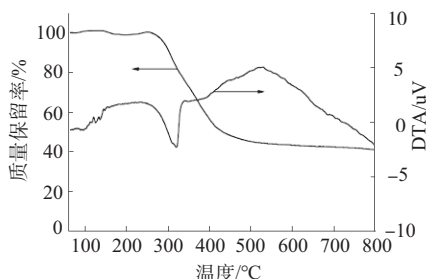


图 4 产物的热重分析曲线图

2.3 阻燃性能测试

将 DMSBM 应用于不饱和聚酯树脂中,测试样条的 LOI^[15-16],研究其阻燃性能和成炭情况,测试结果见表 5。由表 5 可知,不饱和聚酯树脂本身的 LOI 为 18%,DMSBM 在不饱和聚酯树脂中的质量分数为 10% 时,样条的 LOI 提高到 25%,成炭速度较快;当加入量为 20% 时样条的 LOI 就达到了 27%,达到了难燃级别,还能明显观察到样条在燃烧时的成炭速度非常快。由此可见,产物 DMSBM 对 886 不饱和树脂有较好的阻燃效果,且燃烧时材料有很好的膨胀成炭性能。

表 5 DMSBM 应用于 886 不饱和树脂中的氧指数测试结果

产物添加量 /%	LOI/%	成炭性
0	18	不成炭
10	25	成炭
20	27	成炭
25	32	成炭

垂直燃烧测试的结果见表 6。可以看出,阻燃剂 DMSBM 在 886A 不饱和聚酯树脂中质量分数为 10% 时,就达到了较好的阻燃效果 V-1 级,添加量质量分数达到 20% 时,就达到了理想的阻燃效果 V-0 级,因为 DMSBM 具有酰胺结构,物化性能稳定,硅、氮以共价键结合,分子中硅、氮两种阻燃元素

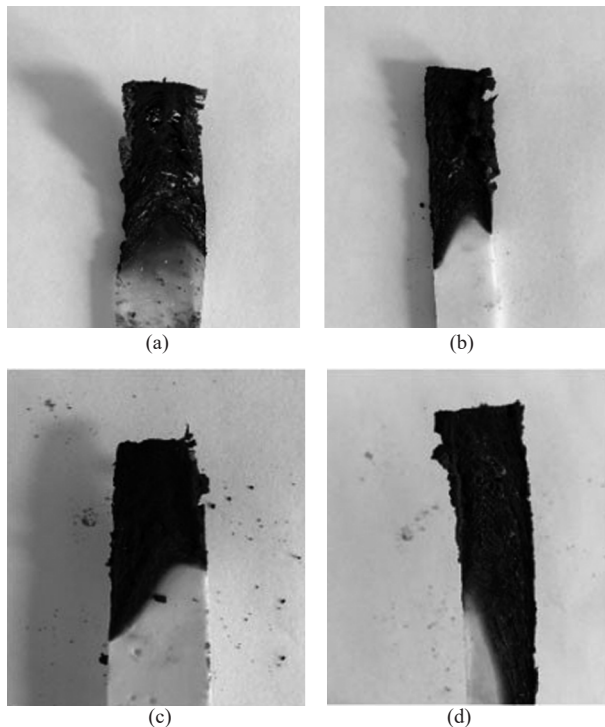
的含量高达 63.6% (氮质量分数为 54.5%,硅质量分数为 9.1%),DMSBM 中的硅-氮协同发挥出了优良的阻燃性能。

表 6 DMSBM 应用于不饱和聚酯树脂中的垂直燃烧测试结果

产物添加质量分数 /%	UL94	熔滴情况
0	V-2	不滴落
10	V-1	不滴落
20	V-0	不滴落
25	V-0	不滴落

2.4 燃烧后样条的宏观与 SEM 分析

将产物 DMSBM 按不同质量分数 (10%,20%,25%) 添加到不饱和聚酯树脂中制成的样条及空白样燃烧后的宏观形貌图如图 5 所示。从图 5 可以看出,空白样条燃烧时不易成炭,DMSBM 用于不饱和聚酯树脂燃烧时表现出了很好的膨胀成炭性能。随着 DMSBM 添加量的增加,阻燃样条的膨胀成炭性也逐渐增强,DMSBM 阻燃剂通过促进成炭,减少高聚物表面的热量,炭层的导热率低,作为凝聚相屏障,减少可能在气相中燃烧的高聚物碎片,抑制高聚物的分解及分解产物的挥发,从而保护下层材料免于进一步的燃烧,发挥出优良的阻燃性能。

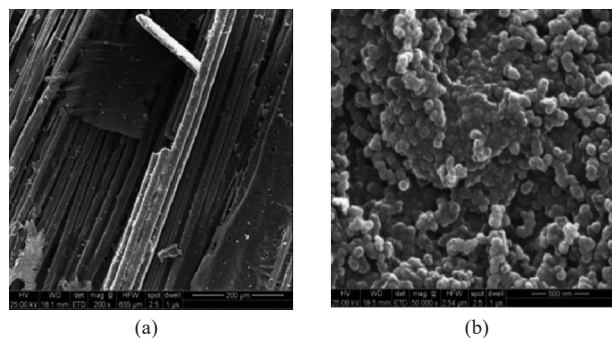


质量分数: a—0%; b—10%; c—20%; d—25%

图 5 DMSBM 阻燃不饱和聚酯树脂燃烧后的宏观形貌图

图 6 为质量分数为 20% 产品添加量样条和空白样燃烧之后形成的炭渣的 SEM 照片,从图 6 可以看出,空白样燃烧后仅剩下制样时的内衬玻璃丝,有机物全燃尽,而加入阻燃剂 DMSBM 的样条燃烧后

形成了坚实致密的覆盖层,并为小球状壳体,球状壳体硅碳层外向支撑能力更强,更加有效地起到隔热、隔氧、阻止可燃气体向外逸出的作用,从而保护内部材料免于进一步燃烧,发挥出优良的膨胀成炭阻燃效果。



质量分数: a—0%; b—20%

图6 DMSBM 应用于不饱和聚酯树脂燃烧后残炭的 SEM 照片

2.5 力学性能测试

将阻燃剂 DMSBM 按不同比例添加到不饱和聚酯树脂中,制成样条进行拉伸性能测试,复合材料的机械性能见表 7。可以看出,随着阻燃剂 DMSBM 添加量的增大,拉伸强度有所下降,但样条的断裂伸长率变大,材料的韧性有所增大,表明阻燃剂 DMSBM 具有一定的增塑性。这可能是因为 DMSBMD 为硅酰胺结构化合物,硅、氮以共价键结合,极性适中,与材料有较好的相容性, DMSBMD 分子插入不饱和聚酯树脂分子之间,增大了树脂分子间的距离,削弱了树脂分子链间的范德华力,增大了聚合物分子链的移动性,从而使树脂的塑性增加。另外,因为 DMSBM 为白色晶体,产品结构物化性能稳定,在材料加工时,不会使加工的材料改变本色和自身的物理性能。DMSBM 作为高效环境友好型阻燃剂,既能阻燃又能增塑,在阻燃剂和增塑材料之间起到平衡作用,具有较好的应用前景。

表 7 DMSBM 应用于不饱和聚酯树脂中的力学测试结果

产物添加质量分数/%	0	10	20	25
拉伸强度/MPa	19.11	16.85	13.67	10.48
断裂伸长率/%	0.87	0.91	0.95	0.98

3 结论

(1) 氮气保护下,以四氯化碳为溶剂,二甲基二氯硅烷和三聚氰胺钠盐的物质的量之比为 1 : 2.2, 70℃下保温反应 7 h,降温后抽滤,洗涤干燥后得到产物,收率为 90.1%。

(2) FTIR, ¹H NMR 分析结果表明,产物结构与目标化合物一致;TG-DTA 结果表明产物有较好的

热稳定性能,适用于材料的高温加工。

(3) DMSBM 应用于不饱和聚酯树脂中,当添加量为 10% 时,样条的 LOI 提高到 25%,当加入质量分数为 20% 时 LOI 为 27%,达到了难燃级别,且样条在燃烧时的成炭速度非常快;垂直燃烧测试中,产物添加质量分数为 10% 时达到了较好的阻燃效果 V-1 级,添加质量分数为 20% 时达到了理想的阻燃效果 V-0 级;拉伸性能测试结果表明,阻燃剂 DMSBM 具备一定的增塑性。

(4) DMSBM 制备方法为一步反应,工艺简单,成本低,易转化为工业化生产;产物为硅酰胺结构化合物,硅、氮以共价键结合,产品结构、物化性能稳定,能克服硅酸酯类有机硅-氮阻燃剂易水解、易迁移的不足。分子中有效阻燃元素含量高,燃烧后样条的宏观形貌与 SEM 分析进一步证明了其良好的膨胀成炭和阻燃性能。

参考文献

- [1] 李圆圆,付俊,张玲丽,等. 氮-磷协效阻燃聚酰胺 66 制备与性能[J]. 工程塑料应用,2021,49(4):29-33,60.
Li Yuanyuan, Fu Jun, Zhang Lingli, et al. Preparation and properties of nitrogen-phosphorus synergistic flame retarded polyamide 66[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4):29-33, 60.
- [2] 欧育湘. 实用阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社,2002.
Ou Yuxiang. Practical flame retardant technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [3] Hirschler M. Fire and polymers: materials and solutions for hazard prevention[M]. Washington, DC: American Chemical Society, 2001:293-306.
- [4] 蔡坤鹏,黄森铭,刘文涛,等. 无卤阻燃剂合成及应用研究进展[J]. 工程塑料应用,2021,49(1):152-156,162.
Cai Kunpeng, Huang Miaoming, Liu Wentao, et al. Research progress on synthesis and application of halogen-free flame retardants[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(1):152-156, 162.
- [5] 董淑玲,王红霞,王彦林. 无卤磷腈阻燃剂的合成及在 PVC 中的应用[J]. 工程塑料应用,2021,49(6):144-147,164.
Dong Shuling, Wang Hongxia, Wang Yanlin. Synthesis of flame retardant trimer O, O-2-hydroxypropyl phosphazene and application in PVC[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(6):144-147, 164.
- [6] Murphy J. Burning issues-choosing the right flame retardant[J]. Plastics Additives and Compounding, 1999, 1(1):20-25.
- [7] 吕强. 焦磷酸哌嗪类阻燃剂阻燃 PLA 性能[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(3):55-59.
Lyu Qiang. Properties of piperazine pyrophosphate flame retardants

(下转第 139 页)

- [16] 于润泽,刘正英,李尉. 纳米粒子分散状况对复合材料非等温结晶动力学行为的影响[J]. 塑料工业,2006,34(9):48-54.
Yu Runze, Liu Zhengying, Li Wei. Effect of nano-meter particle dispersion on non-isothermal crystallization kinetics of PP/nano-meter CaCO₃ Composite[J]. China Plastics Industry, 2006, 34(9):48-54.
- [17] 戚方伟,罗学刚,林晓艳. 双粒度分布 CaCO₃ 对聚丙烯 /CaCO₃ 非等温结晶动力学的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2014, 30(8):96-102.
Qi Fangwei, Luo Xuegang, Lin Xiaoyan. Effect of bimodal particle size distributions on non-isothermal crystallization kinetics of calcium carbonate filled polypropylene composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(8):96-102.
- [18] Tan V, Abdallah W, Kamal MR. The effect of cellulose nanocrystals (cnc) on isothermal crystallization kinetics of LLDPE and HDPE[J]. International Polymer Processing, 2018, 33 (3):371-380.
- [19] 白玉峰,何小芳,康冬,等. PE-HD/PE-UHMW 共混物的非等温结晶动力学研究[J]. 中国塑料,2018,32(1):21-26.
Bai Yufeng, He Xiaofang, Kang Dong, et al. Study on non-isothermal crystallization kinetics of PE-HD/PE-UHMW blends[J]. China Plastics, 2018, 32(1):21-26.
- [20] 沈剑辉,林海波,向艳慧. 纳米 CaCO₃ 对 FEP 非等温结晶动力学的影响[J]. 中国塑料,2015,29(3):38-44.
Shen Jianhui, Lin Haibo, Xiang Yanhui. Influence of nano-CaCO₃ on nonisothermal crystallization kinetics of FEP[J]. China Plastics, 2015, 29(3):38-44.
- [21] 郎学彬,姜姐,韩向艳,等. 双峰相对含量对聚乙烯薄膜树脂非等温结晶动力学的影响[J]. 塑料工业,2019,47(9):90-94.
Lang Xuebin, Jiang Niu, Han Xiangyan, et al. Effect of bimodal relative content on the non-isothermal crystallization kinetics of bimodal polyethylene film resin[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(9):90-94.
- [22] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the nonisothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC[J]. Polymer, 1978, 19(10):1 142-1 144.
- [23] Liu T, Mo Z, Wang S, et al. Non-isothermal crystallization behavior of a novel poly(aryl ether ketone):PEDEKmk[J]. J. Appl Polym Sci, 1998, 67(5):815-821.
-
- (上接第 132 页)
- using in PLA[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(3):55-59.
- [8] Li Yantao, Li Bin, Dai Jinfeng, et al. Synergistic effects of lanthanum oxide on a novel intumescent flame retardant polypropylene system[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(1):9-16.
- [9] 韩虹,董信,王彦林. 阻燃成炭剂笼状 1-氧基磷杂-4--三甲基硅氧甲基-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷酯的合成与应用[J]. 化学世界,2016,57(9):568-572.
Han Hong, Dong Xin, Wang Yanlin. Synthesis of antflaming charring agent caged 1-oxyphospha-4-trimethylsiloxy-2,6,7-trioxabicyclo [2.2.2] octane esters[J]. Chemical World, 2016, 57(9):568-572.
- [10] 娄帅,花宇,王彦林. 有色阻燃剂八溴四丙氧基对苯醌的合成与应用[J]. 塑料,2019,48(6):123-126.
Lou Shuai, Hua Yu, Wang Yanlin. Synthesis and Application of a Colored Flame Retardant Octabromo Tetrapropoxy p-Quinone [J]. Plastics, 2019, 48(6):123-126.
- [11] Grause G, Karakita D, Kameda T, et al. Effect of heating rate on the pyrolysis of highimpact polystyrene containing brominated flame retardants:fate of brominated flame retardants[J]. Mater Cycles Waste Manag, 2012, (8):259-265.
- [12] Heart S. Environmental impacts and use of brominated flame retardants in electrical and electronic equipment[J]. Environmentalist, 2008, (28):348-357.
- [13] 杨海军,王彦林. 硅氮磷协同阻燃剂的合成及其阻燃性能[J]. 石油化工,2015,44(10):1 229-1 233.
Yang Haijun, Wang Yanlin. Synthesis and flame retardance of a silicon, nitrogen, phosphorus synergistic flame retardant[J]. Petrochemical Technology, 2015, 44(10):1 229-1 233.
- [14] 王红霞,何文娣,曹东东,等. 新型硅-氮协同阻燃剂的合成与应用研究[J]. 化工新型材料,2020,48(11):272-275.
Wang Hongxia, He Wendi, Cao Dongdong, et al. Synthesis and application of the novel Si-N synergistic flame retardant[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(11):272-275.
- [15] 马肃,蒋子程,戴毅,等. 有机硅双环笼状膦酸酯阻燃剂合成与应用[J]. 工程塑料应用,2021,49(11):132-138.
Ma Su, Jiang Zicheng, Dai Yi, et al. Synthesis and application of organosilicon bicyclic caged-phosphonate flame retardant[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(11):132-138.
- [16] 娄帅,王世杰,陈舒波,等. 反应型阻燃剂环状有机磷硅酸酯的合成与应用[J]. 塑料,2021,50(1):84-87.
Lou Shuai, Wang Shijie, Chen Shubo, et al. Synthesis and application of reactive flame retardant monocyclic organophosphorus silicate estero[J]. Plastics, 2021, 50(1):84-87.