

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.08.024

三聚氰胺磷酸盐的绿色合成及阻燃性研究^{*}

李来丙¹, 孙增印²

(1. 湖南工学院材料与化学工程学院, 湖南衡阳 421002; 2. 山东省塑料研究开发中心, 济南 250002)

摘要:以三聚氰胺和磷酸为主要原料,以去离子水为溶剂合成了三聚氰胺磷酸盐(MP);运用正交试验法设计试验方案,考察了反应物的配比、反应温度和反应时间对反应产率的影响;用傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪进行了结构表征,使用极限氧指数仪和垂直燃烧仪测试了其热塑性聚氨酯(PUR-T)弹性体的阻燃性能。研究表明,由FTIR谱图分析产物中含有C=N, P=O, C—N, N—H, P—OH等基团,确定了产物是MP;在合成反应中接近最佳反应的条件是:三聚氰胺与磷酸的物质的量之比为1:1、合成反应温度为95℃,合成反应时间为1.5 h,在此条件下合成MP的产率为95.17%;当将产物添加到PUR-T中MP与PUR-T质量比达到28:100时,燃烧级别达到UL94 V-0级,点燃时间长,自熄时间短,成炭效果好,且阻燃效果优于聚磷酸铵阻燃剂。

关键词:阻燃剂;三聚氰胺磷酸盐;正交试验法

中图分类号: TQ314.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)08-0112-06

Green Synthesis and Flame Retardancy of Melamine Phosphate

Li Laibing¹, Sun Zengyin²

(1. School of Materials and Chemistry Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China;

2. Shandong Province Plastics Research & Development Center, Jinan 250002, China)

Abstract: Melamine phosphate (MP) was prepared by phosphoric acid and melamine as raw materials, and deionized water as the solvent of the reaction. The experimental program was designed using orthogonal test, the influences on yield in synthetic reaction from the synthesis time, synthetic temperature and reactant ratio of material were discussed. And the structure of products were characterized by infrared spectroscopy. The flame retardancy of the polyurethane elastomer (PUR-T) was tested using an limited oxygen index instrument and a vertical burner. According to fourier infrared absorption spectra, the products containing C=N, P=O, C—N, N—H, P—OH and other groups were analyzed by infrared spectroscopy. The results show that the synthetic products are melamine phosphate. The optimal reaction conditions are: the reactant ratio of the melamine and sodium phosphate is 1:1 (the molar ratio), the synthetic reaction temperature is 95℃ and the synthetic reaction time is 1.5 h. Under such conditions, the yield rate of the synthesized MP reaches 95.17%. When the MP is added to the PUR-T elastomer, and the mass ratio of MP and PUR-T reaches 28:100, the combustion level of the elastomer reaches UL94 V-0 level which has a long ignition time, a short self-extinguishing time, good charcoal effect, and the effect of flame retardant is better than that of ammonium polyphosphate flame retardant.

Keywords: flame retardant; melamine phosphate; orthogonal test

随着生活中化学建材应用的增多,化学建材的阻燃性显得非常重要。因此,世界各国都在全力开展阻燃技术的研究^[1-10]。就近几年国内阻燃剂的发展,绝大多数用于防火产品中的阻燃剂,都是含卤、多元醇及含氮化合物或聚磷酸盐等混合阻燃剂。但是含卤素的阻燃剂在阻燃时会产生大量的浓烟及释放出有毒有害气体,对环境造成很大的威胁,其使用受到限制^[11]。而混合型阻燃剂常使用三聚氰胺、磷酸盐或季戊四醇组成的复合体系,使用该复合体系也会有以下缺点:当使用量过多时会导致材料性能

变差;对于反应的热稳定性以及水溶性和耐老化性等都会变差,甚至可能腐蚀基体^[12-15],因此,为顺应绿色环保及可持续发展的战略思想,绿色阻燃剂的研制是目前最重要的课题。

^{*} 湖南省自然科学基金项目(2017JJ2063),湖南省重点建设学科(湘教发[2011]76号),湖南省教育厅重点项目(16A053),衡阳市科技计划项目(2016KS40)

联系人:李来丙,硕士,副教授,主要研究方向为有机高分子材料、复合材料的合成与改性

收稿日期:2017-05-28

含有氮、磷成分的三聚氰胺磷酸酯(盐),简称MP,近年在国外一直大量用于防火涂料(特别是膨胀型防火涂料)、木材及纸张的阻燃。国内目前的研究和应用尚属起步,但发展较快^[16-22]。MP不含卤素,在各类复合材料中能抑制烟雾产生,能防止发生熔滴现象,在氮和磷的协同作用下,形成紧密的炭层来隔绝热量和氧气,具有低烟、低毒、相容性好,受热时结炭成焦而隔热、隔氧的特点,因此能有效地阻燃和防止滴落、制止火焰的传播和蔓延,是一类阻燃效果很好的绿色阻燃剂。通常由三聚氰胺与磷酸反应制成,合成路线如图1所示。

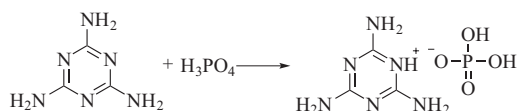


图1 MP的合成

但是,MP合成反应过程中易产生凝聚块使反应物混合不均匀,热解反应不均匀,使得产物反应程度不一致,得到的是三聚氰胺磷酸盐、双三聚氰胺磷酸盐、三聚氰胺双磷酸盐等的混合物^[23-27],故在反应过程中要注意在三聚氰胺高度分散后加入磷酸,且磷酸不可过量,从而减少结块;并控制反应温度和搅拌速率,避免局部过热。笔者用磷酸和三聚氰胺为原料,以去离子水作为分散剂,通过一步反应合成了膨胀型阻燃剂MP;运用正交试验法设计试验方案,考察了反应物的配比、反应温度和反应时间对反应产率的影响,并用傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪、极限氧指数(LOI)仪和垂直燃烧仪等对合成产物进行分析,为工业化生产提供依据,这对绿色阻燃剂的发展具有重要意义。

1 实验部分

1.1 主要原料

三聚氰胺:化学纯,上海山浦化工有限公司;

磷酸:分析纯,济宁宏明化学试剂有限公司;

溴化钾:分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

去离子水:自制;

热塑性聚氨酯(PUR-T):东莞九瑞塑胶原料有限公司;

聚磷酸铵(APP):分析纯,郑州生裕化工产品有限公司。

1.2 主要仪器及设备

数显恒温水浴锅:HH-S型,金坛市大地自动化仪器厂;

恒速搅拌器:DW-1型,巩义市矛华仪器有限

公司;

循环水式真空泵:SHB-III型,郑州长城科工贸有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:101-1型,北京科伟永兴仪器有限公司;

压片机:YP-II型,上海山岳科学仪器有限公司;

FTIR仪:Nicolet IS10型,美国T.F.S.公司;

LOI仪:JF-3型,南京市江宁区分析仪器厂;

转矩流变仪:RTOI-55/20型,广州市普同实验分析仪器有限公司。

1.3 MP的化学合成及阻燃材料的制备

(1) MP的化学合成。

用分析天平称量三聚氰胺 m_1 克(精确到0.0001 g)置于200 mL四口烧瓶中,再加入130 mL去离子水再升温、回流,滴加12 g(精确到0.0001 g)磷酸,滴加完成后,保温1.5 h,然后降温、过滤,干燥得产品 m_2 克。

(2) 阻燃材料的制备。

PUR-T/MP弹性体:MP和PUR-T按质量比分别为26:100,28:100,30:100混合,人工搅拌。用转矩流变仪将MP与PUR-T共混均匀,PUR-T的质量固定为100 g,转子转速20 r/min,混合物在恒温干燥箱中110℃烘干6 h,使PUR-T中水的质量分数小于0.0003%。在100℃下固化20 h成条形,在145℃和42 kPa条件下压制10 min,并维持冷却到室温,再对样品进行阻燃性能测试。

PUR-T/APP弹性体:用APP代替MP,按上述方法制备PUR-T/APP弹性体样品,并进行阻燃性能的测试,与PUR-T/MP弹性体进行对比。

1.4 试验方法

笔者采用正交试验法。相关资料^[23-31],三聚氰胺与磷酸反应时,反应物三聚氰胺与磷酸物质的量之比 $n_1:n_2$ (A)、反应温度 T (B)及反应时间 t (C)对产物的产率的影响比较大。因此,选择此3个因素进行考察,并各选取3个水平值进行试验,如表1所示。

表1 正交试验因素-水平表

因素	水平		
	1	2	3
A	1:0.8	1:1	1:1.2
B/℃	90	95	100
C/h	1.0	1.5	2.0

根据表1中的水平值,设计正交试验表。

1.5 分析测试

(1) FTIR 测定。

分别取 1~2 mg 左右的待测物质,与 100~200 mg 左右的溴化钾药品一起研细均匀 5 min 左右后,放入压片夹内,经压片机加压制片,取出直径约 10 mm、厚度约 1 mm 的透明薄片,用 FTIR 仪扫描。扫描条件为波数 4000~400 cm^{-1} ,扫描次数 256 次,分辨率 8 cm^{-1} 。

(2) 反应产率的测定。

由于反应体系中只有三聚氰胺微溶于水,可近似地将三聚氰胺的转化率视为产率,采用重量法对产物中三聚氰胺的含量进行测定,测定步骤如下:记录前面 MP 合成(实验部分)时加入反应体系中三聚氰胺的质量 m_1 和反应完成后干燥的产品质量 m_2 ,根据产率的计算公式(1)进行计算:

$$y_{\text{MP}} = \frac{126.12 \times (m_1 - m_2)}{(224.12 - 126.1)m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: y_{MP} —产率。

计算反应后各产物的产率如表 2 所示。

表 2 $L_9(3^3)$ 正交试验结果表

序号	A	B	C	$y_{\text{MP}}/\%$
1 [#]	A_1	B_1	C_1	89.22
2 [#]	A_1	B_2	C_2	90.64
3 [#]	A_1	B_3	C_3	89.17
4 [#]	A_2	B_1	C_2	95.10
5 [#]	A_2	B_2	C_3	89.82
6 [#]	A_2	B_3	C_1	93.49
7 [#]	A_3	B_1	C_3	78.48
8 [#]	A_3	B_2	C_1	82.75
9 [#]	A_3	B_3	C_2	80.69
K_1	89.68	87.60	88.49	
K_2	92.80	87.74	88.81	
K_3	80.64	87.78	85.82	
R	12.16	0.18	2.67	

注: K_1, K_2, K_3 ——产率的平均值; R——极差,即各影响因素下产率最大值与最小值的差值。

(3) 阻燃性能测试。

LOI 按照 GB/T 2406.2-2009 测试,基本尺寸为 140 mm × 6.5 mm × 3 mm。

垂直燃烧性能按照 GB/T 2408-2008 测试,基本尺寸为 140 mm × 6.5 mm × 3 mm。

2 结果与讨论

2.1 MP 标准物和反应产物的结构表征

图 2 为 MP 标准物和 9[#] 产物的 FTIR 谱图。

将图 2 的 MP 标准物和实验室自制 9[#] 产物的 FTIR 谱图的特征峰数据列于表 3。

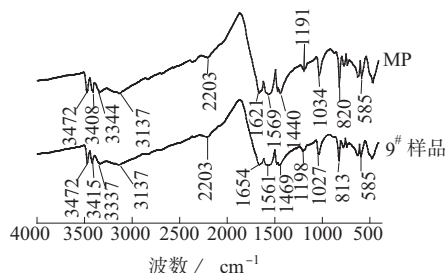


图 2 MP 标准物和 9[#] 产物的 FTIR 谱图

表 3 MP 标准物和 9[#] 产物的 FTIR 谱图的特征峰的数据对比

标准 MP 波数 / cm^{-1}	9 [#] 产物波数 / cm^{-1}	官能团特征峰
3472.48	3472.48	$\text{NH}_3^+, \text{NH}_4^+, -\text{NH}_2$ 等的伯胺 N—H 键的伸缩振动吸收峰
3408.32	3415.45	
3344.16	3337.03	
3137.43	3137.43	
1661.78	1654.65	C=N 对称伸缩振动和 NH_2 的剪式振动吸收峰; P—OH 的振动吸收峰
1569.11	1561.98	
1440.79	1469.31	NH_2^+ 伸缩振动吸收峰; 吡嗪环伸缩振动吸收峰
1191.29	1198.42	
1034.46	1027.33	PO ₂ 对称伸缩振动; 仲胺 C—N 键的伸缩振动单峰
820.59	813.47	
585.35	585.35	

从图 2 和表 3 可以发现, 3500~3100 cm^{-1} 处为叔胺、仲胺和伯胺(有双峰)的 N—H 键的伸缩振动吸收峰; 1654.65 cm^{-1} 、1661.78 cm^{-1} 为 NH_2 的剪式振动吸收峰; 1400~1580 cm^{-1} 为三聚氰胺环伸缩振动吸收峰; 820, 1034 cm^{-1} 附近、1200 cm^{-1} 附近和 1660 cm^{-1} 附近分别是单键 P—O、双键 P=O、PO₂ 和 P—OH 等振动吸收峰; 585.35 cm^{-1} 是 NH_2 变形振动吸收峰。上述特征吸收峰均与文献 [32] 所报道的有关 MP 的 FTIR 谱图相符。并且, MP 标准物和 9[#] 产物的 FTIR 谱图基本一致, 这说明所合成的确实是 MP。

2.2 反应条件对反应产率的影响

表 2 列出计算后产率的平均值 K_1, K_2, K_3 和产率的极差 R。从表 2 的 R 值可以看出, 反应物的物质的量之比 ($n_1 : n_2$) R 值最大, 反应时间 R 值次之, 反应温度的 R 值最小。说明反应物的物质的量之比对产物的影响最大, 反应温度对产率的影响最小。

(1) 反应物料配比对产率的影响。

将表 1 中的三聚氰胺和磷酸的物质的量之比 ($n_1 : n_2$) 与表 2 中 y_{MP} 的 K_1, K_2, K_3 绘成图如图 3 所示。从图 3 可以看出, 反应物料配比对反应的影响很大, 其中 $A_2 > A_1 > A_3$ 。产率最低的是 A_3 , 这

是因为当加入的磷酸最多时,反应生成了 MP,在 $n_1 : n_2 = 1 : 1$ 时,反应产物的收率最大,故确定三聚氰胺和磷酸的物质的量之比为 $1 : 1$ 。

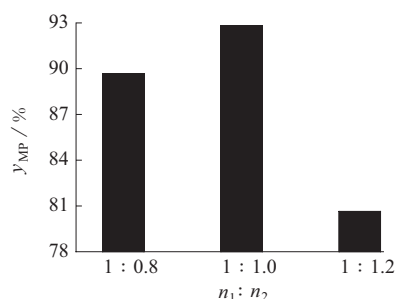


图3 反应物配比对 MP 产率的影响

(2) 反应温度和反应时间对产率的影响。

同样根据表 1 将反应温度和反应时间与表 2 中 Y_{MP} 的 K_1, K_2, K_3 绘制成图 4、图 5。

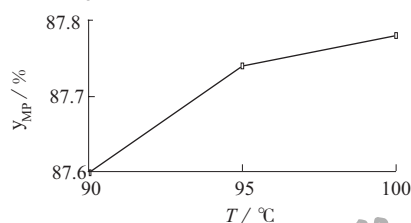


图4 反应温度对 MP 产率的影响

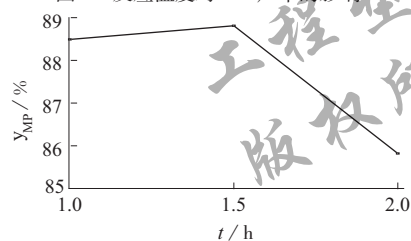


图5 反应时间对 MP 产率的影响

从图 4 可看出,产物的收率随温度变化而改变,呈持续增长的变化趋势,尽管反应温度从 90°C 变化到 100°C 时产率有增加,但在 $90 \sim 95^\circ\text{C}$ 时产率增加量较 $95 \sim 100^\circ\text{C}$ 的产率大,综合考虑到能耗,选取 95°C 较合适。从图 5 可看出,产物的收率随着反应时间延长而先升高后降低,反应时间在 1.5 h 时产率最高。这可能是因为反应时间较长时,反应还会继续生成 MP 的副产物。因此,选择反应时间为 1.5 h 。综上所述,可以得出 MP 合成的最佳反应条件是:反应物三聚氰胺和磷酸物质的量之比为 $1 : 1$,反应温度为 95°C ,反应时间为 1.5 h 。

在此条件下,进行一组试验来对反应条件进行验证,合成步骤同 1.3(1),实验测得产率为 95.17% ,高于表 2 中的任一数据。

2.3 PUR-T 弹性体阻燃性测试

对 PUR-T/MP 弹性体和 PUR-T/APP 弹性

体的 LOI 和垂直燃烧性能进行了测试,结果如表 4 所示。表 4 结果表明, PUR-T/MP 弹性体中阻燃剂 MP 与 PUR-T 的质量比为 $28 : 100$ 以上时, MP 对 PUR-T 的阻燃等级达到 UL94 V-0 级,点燃时间长,自熄时间短,成炭效果很好,阻燃效果较为理想; PUR-T/APP 弹性体中阻燃剂 APP 与 PUR-T 的质量比为 $30 : 100$ 时,对 PUR-T 阻燃级别达到 UL94 V-1 级,点燃时间较长,自熄时间较短,成炭效果较好。因此,研究结果表明,阻燃剂 MP 的阻燃效果比 APP 效果要好。

表 4 PUR-T/MP 弹性体和 PUR-T/APP 弹性体阻燃性能

弹性体	$m_{\text{阻燃剂}} : m_{\text{PUR-T}}$	LOI / %	垂直燃烧级别	熔滴现象
PUR-T/MP 弹性体	26 / 100	24.4	V-1	无熔滴,成炭较好
	28 / 100	25.8	V-0	无,成炭很好
	30 / 100	26.2	V-0	无,成炭很好
PUR-T/APP 弹性体	26 / 100	21.5	V-2	熔滴较轻
	28 / 100	23.5	V-1	无熔滴
	30 / 100	24.5	V-1	无熔滴,成炭较好

3 结论

选用性质温和、原料便宜的磷酸与三聚氰胺,采用正交试验法合成 MP,得出以下结论。

(1) 由 FTIR 谱图分析产物中含有 $\text{C}=\text{N}$, $\text{P}=\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{P}-\text{OH}$ 等基团,确定了产物是 MP。

(2) 合成 MP 最佳反应的条件是:三聚氰胺与磷酸的物质的量之比为 $1 : 1$,合成反应温度为 95°C ,合成反应时间为 1.5 h ,在此条件下合成 MP 的产率为 95.17% 。

(3) 将 MP 添加到 PUR-T 弹性体中,当 MP 与 PUR-T 质量比达到 $28 : 100$ 时,燃烧等级达到 UL94 V-0 级,点燃时间长,自熄时间短,成炭效果好,且阻燃效果优于 APP 阻燃剂。

参考文献

- [1] Youssef A M, Mohamed O A, El-Samahy M, et al. Flame retardant and mechanical properties of modified paper using inorganic salts for packaging applications[J]. Journal of Research Updates in Polymer Science, 2015, 3(4):227-235.
- [2] Qian Lijun, Qiu Yong, Sun Nan, et al. Pyrolysis route of a novel flame retardant constructed by phosphaphenanthrene and triazine-trione groups and its flame-retardant effect on epoxy resin[J]. Polym Degrad Stab, 2014, 107:98-105.
- [3] Qian Lijun, Qiu Yong, Wang Jingyu, et al. High-performance flame retardancy by charcage hindering and freeradical quenching effects in epoxy thermosets[J]. Polymer, 2015, 68(4):262-270.
- [4] Tang Shuo, Qian Lijun, Qiu Yong, et al. The effect of morphology on the flame-retardant behaviors of melamine cyanurate in PA6

- composites[J]. Appl Polym Sci, 2014, 131:40 558–40 565.
- [5] Li Bin, Zhan Zhaoshun, Zhang Hongfeng, et al. Flame retardancy and thermal performance of polypropylene treated with the intumescent flame retardant, piperazine spirocyclic phosphoramidate [J]. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2014, 20(1):10–18.
- [6] Lu Hongdian, Song Lei, Hu Yuan. A review on flame retardant technology in China Part II: Flame retardant polymeric nanocomposites and coatings[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(4):379–394.
- [7] Huang Guobo, Li Yujing, Han Liang, et al. A novel intumescent flame retardant-functionalized montmorillonite: Preparation, characterization, and flammability properties[J]. Applied Clay Science, 2011, 51(3):360–366.
- [8] Huang Guobo, Gao Jianrong, Li Yujing, et al. Functionalizing nano-montmorillonites by modified with intumescent flame retardant: Preparation and application in polyurethane[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(2):245–253.
- [9] Qian Yong, Wei Ping, Zhao Xiaomin, et al. Flame retardancy and thermal stability of polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites[J]. Fire and Materials, 2011, 12(1):112–129.
- [10] Yuan Xiaoya, Wang Deyi, Chen Li, et al. Inherent flame retardation of bio-based poly(lactic acid) by incorporating phosphorus linked pendent group into the backbone[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(9):1669–1675.
- [11] 赵海珠, 周易, 彭治汉. 一种三聚氰胺多磷酸盐阻燃剂在聚丙烯中的应用研究 [J]. 塑料工业, 2015, 43(3):111–114.
- Zhao Haizhu, Zhou Yi, Peng Zhilun. Study on application of a melamine polyphosphonate flame retardant on polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(3):111–114.
- [12] 王小芬, 高山俊, 王柱, 等. 新型磷氮溴复合阻燃剂的制备及其阻燃聚丙烯的研究 [J]. 中国塑料, 2014, 28(3):93–96.
- Wang Xiaofen, Gao Shanjun, Wang Zhu, et al. Synthesis of a new type of phosphorus and nitrogen compound bromide flame retardants and study on its flame retarded polypropylene[J]. China Plastics, 2014, 28(3):93–96.
- [13] 王川, 荣茂华, 李振刚, 等. 三聚氰胺微胶囊化包覆聚磷酸铵改性的正交实验优化 [J]. 广州化工, 2016, 44(21):56–58.
- Wang Chuan, Rong Maohua, Li Zhengang, et al. Orthogonal optimization experiments for modification of microencapsulated melamine-coated ammonium polyphosphate[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 44(21):56–58.
- [14] 王伟伟, 麦堪成, 曾祥斌, 等. 无卤阻燃剂三聚氰胺聚磷酸盐合成综述 [J]. 广东化工, 2013, 40(23):85–89.
- Wang Weiwei, Mai Kancheng, Zeng Xiangbin, et al. A review of synthesis of melamine polyphosphate as halogen-free flame retardant[J]. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(23):85–89.
- [15] 王伟伟, 麦堪成, 曾祥斌, 等. 无卤阻燃剂三聚氰胺聚磷酸盐的合成 [J]. 塑料工业, 2015, 43(1):97–100.
- Wang Weiwei, Mai Kancheng, Zeng Xiangbin, et al. Synthesis of melamine polyphosphate as halogen-free flame-retardants[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(1):97–100.
- [16] 陈先敏, 于向天, 周涛, 等. 三聚氰胺聚磷酸盐阻燃聚甲醛研究 [J]. 工程塑料应用, 2016, 44(11):109–112.
- Chen Xianmin, Yu Xiangtian, Zhou Tao, et al. Study of melamine polyphosphate flame retardant polyoxymethylene[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(11):109–112.
- [17] 刘渊, 韩忆, 王琪. 三聚氰胺聚磷酸盐 / 硼酚醛协效体系阻燃 PA66 / GF 复合材料的研究 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(8):5–9.
- Liu Yuan, Han Yi, Wang Qi. Investigation on melamine polyphosphate boro-containing phenol-formaldehyde synergistic flame-retarded polyamide 66 / glass fiber composite[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(8):5–9.
- [18] 果威, 李丽萍. 三聚氰胺聚磷酸盐 / 次磷酸铝阻燃高密度聚乙烯 / 木粉复合材料的制备与性能研究 [J]. 化工新型材料, 2016, 44(2):105–107.
- Guo Wei, Li Liping. Preparation and property of melamine polyphosphate and aluminum hypophosphite synergistic flame-retardant and HDPE / Wood flour composite[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(2):105–107.
- [19] 莫紫月, 赵会芳, 吴春良, 等. 三聚氰胺甲醛树脂微胶囊化聚磷酸铵制备阻燃纸的研究 [J]. 造纸化学品, 2016, 35(7):35–38.
- Mo Ziyue, Zhao Huifang, Wu Chunliang, et al. Preparation of flame retardant paper by filling melamine formaldehyde resin microencapsulated ammonium polyphosphate[J]. Paper and Paper Making, 2016, 35(7):35–38.
- [20] 金芳芳, 丁逸飞, 夏寅, 等. 羟基乙叉二磷酸三聚氰胺盐的合成及膨胀阻燃应用 [J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(7):22–27, 33.
- Jin Fangfang, Ding Yifei, Xia Yin, et al. Synthesis and intumescent flame retardant application of 1-hydroxy ethylidene-1, 1-diphosphonic melamine salt[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(7):22–27, 33.
- [21] 杨冰, 李凤英, 卢献豹. 葡萄糖酸磷酸三聚氰胺盐的合成及与 APP 协同阻燃研究 [J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2012, 44(6):166–170.
- Yang Bing, Li Fengying, Lu Xianbao. Synthesis of ATDPDP and the synergistic flame retardant effect with APP[J]. Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition, 2012, 44(6):166–170.
- [22] 陈柳丫, 李星, 罗康碧, 等. 膨胀型阻燃剂的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2013, 41(8):22–23.
- Chen Liuya, Li Xing, Luo Kangbi, et al. Study process of intumescent flame retardant[J]. New Chemical Materials, 2013, 41(8):22–23.

- [23] 喻龙宝,黄竹谋,康文彬,等. 膨胀型阻燃剂季戊四醇多聚磷酸酯三聚氰胺盐的合成及其对环氧树脂阻燃性影响的研究[J]. 涂料工业,2010,40(3):14-17.
- Yu Longbao, Huang Zhumou, Kang Wenbin, et al. Synthesis of the pentaerythritol polyphosphoric ester melamine intumescent flame retardant and its flame retardancy for epoxy resin[J]. Paint & Coatings Industry, 2010, 40(3):14-17.
- [24] 李凤英,赵辉,牟东兰,等. 季戊四醇磷酸酯三聚氰胺盐的合成及阻燃性能测试[J]. 化学研究与应用,2011,23(1):117-121.
- Li Fengying, Zhao Hui, Mou Donglan, et al. Synthesis and flame retardancy performance of dipentaerythritol phosphate melamine salt[J]. Chemical Research and Application, 2011, 23(1):117-121.
- [25] 宋群,韩艺源,练鸿振,等. 膨胀型阻燃剂三聚氰胺聚磷酸盐的合成进展[J]. 塑料助剂,2015(3):11-13.
- Song Qun, Han Yiyuan, Lian Hongzhen, et al. Progress in synthesis of intumescent flame retardant melamine polyphosphate[J]. Plastic Additives, 2015(3):11-13.
- [26] 郑辉,胡珊,闰敏艳等. 季戊四醇磷酸酯蜜胺盐阻燃剂的合成及应用[J]. 热固性树脂,2008,23(2):37-40.
- Zheng Hui, Hu Shan, Yan Minyan, et al. Synthesis of melamine salt of pentaerythritol phosphate as flame retardant and the application in unsaturated polyester resins[J]. Thermosetting Resin, 2008, 23(2):37-40.
- [27] 董延茂,杨小琴,姚社春,等. 磷酸三聚氰胺聚丙烯酸盐膨胀型阻燃剂的制备及性能研究[J]. 塑料科技,2012,40(7):90-94.
- Dong Yanmao, Yang Xiaoqin, Yao Shechun, et al. Study on performance of melamine phosphate polyacrylate intumescent flame retardant and its preparation[J]. Plastics Science and Technology, 2012, 40(7):90-94.
- [28] 钟卫平,苟凯,栾国俊,等. EVA 在无卤阻燃 ABS 树脂中的应用[J]. 塑料工业,2012,40(12):102-105.
- Zhong Weiping, Gou Kai, Luan Guojun, et al. Application of EVA in halogen-free flame retardant ABS resin[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(12):102-105.
- [29] 杨成志,刁梦娜,邱学剑,等. MPOP / APP 复合阻燃剂对 PP 燃烧行为的影响[J]. 塑料科技,2014,42(4):83-87.
- Yang Chengzhi, Diao Mengna, Qiu Xuejian, et al. Effects of MPOP / APP compound flame retardant on burning behavior of PP[J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(4):83-87.
- [30] 赵玥,罗岗,张志永,等. 次磷酸铝 / 三聚氰胺氰尿酸盐阻燃热塑性聚氨酯的性能研究[J]. 塑料科技,2015,43(3):84-87.
- Zhao Yue, Luo Gang, Zhang Zhiyong, et al. Study on properties of flame retardant TPU with AHP / MCA composites[J]. Plastics Science and Technology, 2015, 43(3):84-87.
- [31] 蔡淑容,杨娜,王进. 二乙基次膦酸铝 / 三聚氰胺聚磷酸盐复配阻燃三元乙丙橡胶的性能[J]. 合成橡胶工业,2014,37(5):390-394.
- Cai Shurong, Yang Na, Wang Jin. Properties of ethylene propylene diene monomer flame retarded with aluminum diethylphosphinate / melamine polyphosphate[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2014, 37(5):390-394.
- [32] 于志远,彭治汉. 高热稳定性三聚氰胺聚磷酸盐的合成[J]. 合成化学,2017,25(1):76-79.
- Yu Zhiyuan, Peng Zhihan. Synthesis of high heat-resistant melamine polyphosphate[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2017, 25(1):76-79.

浙江拟设立双向拉伸塑料薄膜制品生产能耗限额标准

双向拉伸薄膜因其性能优异,在包装行业获得了广泛应用。但由于目前国内外均无该行业的生产能耗限额标准,近年来,作为全国双向拉伸塑料薄膜制品的主要生产基地之一的浙江,有不少生产制造企业仍旧使用能耗高、产能低的老旧生产线进行生产作业。

2017年7月13日下午,浙江省质监局会同浙江省能源局在杭州组织召开《双向拉伸塑料薄膜单位产品综合能耗限额及计算方法》强制性地方标准立项听证会,对有关单位提出的制订相关强制性地方标准立项建议是否科学、合理进行听证。相关政府部门、行业协会、生产企业的代表和社会普通公民、法律工作者、有关技术专家等参加了本次听证会。

据统计,2016年浙江省规模以上双向拉伸塑料薄膜制品生产企业的产量达100万t左右,约占全国双向拉伸塑料薄膜制品总产量的25%,年消耗能源约35万t标准煤。浙江省质监局标准化处负责人表示,该行业的能耗情况尚缺乏科学统一的评价依据,不利于其行业生产线水平的整体提升。

本次听证的《双向拉伸塑料薄膜单位产品综合能耗限额及计算方法》强制性地方标准,拟主要规定双向拉伸塑料薄膜单位产品能源消耗限额的要求、统计范围、计算方法和节能管理与措施,适用于双向拉伸塑料薄膜生产企业单位产品能耗的计算、考核以及新建项目的能耗控制。

听证代表们在认真听取《双向拉伸塑料薄膜单位产品综合能耗限额及计算方法》强制性地方标准立项建议有关情况后表示,该标准的立项必要、及时,有利于促进浙江省节能减排目标的实现及相关行业的技术提升。希望标准起草组对标准草案作进一步完善,提高标准的完整性和可操作性。同时,希望标准确立的技术指标能够综合参考其它省份的相关情况,为浙江本土企业创造公平竞争的市场环境。

相关负责人表示,制定和实施该标准,将促使双向拉伸塑料薄膜制品生产企业改进生产设备及工艺,预计每年可节约10.5万~14万t标准煤,有利于调整优化产业结构,推动行业技术进步,增强可持续发展能力,为企业实现节能生产提供技术指引,也为监管部门开展能源监察工作提供量化考核评价依据。

(浙江在线)