

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.03.022

三聚氰胺聚磷酸盐的合成及其阻燃聚丙烯的性能

钟志强^{1,2,3}, 胡志^{1,2,3}, 梅青^{1,2,3}

(1. 重庆科聚孚工程塑料有限责任公司, 重庆 401332; 2. 重庆市高性能工程塑料工程技术研究中心, 重庆 400037;

3. 中煤科工集团重庆研究院有限公司, 重庆 400037)

摘要: 以去离子水作为溶剂, 通过酸碱中和使三聚氰胺 (ME) 和 H_3PO_4 反应制备出具有高纯度、高白度和高热稳定性的三聚氰胺磷酸盐 (MP), 再将 MP 经高温热聚合得到三聚氰胺聚磷酸盐 (MPP), 并确定了 MP 的最佳合成工艺为 ME 与 H_3PO_4 的物质的量之比为 1 : 1.05、反应时间为 2.0 h、反应温度为 95℃、ME 与去离子水的物质的量之比为 3 : 97; MPP 的最佳合成工艺条件为: 热聚合温度为 300℃, 保温时间为 4.0 h。通过对 MP 和 MPP 样品和标样进行 FTIR 分析、NMR 分析和 TG 分析, 结果表明, 已成功合成出 MP 和 MPP, 合成的 MP 纯度高, 热失重 5% 时的温度达到 306.67℃; MPP 热失重 5% 时的温度为 360.33℃, 最大热分解温度为 432.33℃, 700℃ 时的残炭率为 23.06%, 整体上优于作为标样的市场同类产品。通过 MPP 复配成炭剂 (MPP 与成炭剂的质量比为 3 : 7) 制备膨胀型阻燃剂添加到 PP 中, 当膨胀型阻燃剂质量分数为 18% 时, 可使 PP 的阻燃性能达到 V-0 级。

关键词: 三聚氰胺磷酸盐; 三聚氰胺聚磷酸盐; 合成; 膨胀型阻燃剂; 聚丙烯

中图分类号: TQ314.248 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)03-0122-06

Synthesis of Melamine Polyphosphate and Properties of Flame Retardant Polypropylene

Zhong Zhiqiang^{1,2,3}, Hu Zhi^{1,2,3}, Mei Qing^{1,2,3}

(1. Chongqing Copolyforce Engineering Plastics Co., Ltd., Chongqing 401332, China;

2. Chongqing Engineering Technology Research Center of High Performance Engineering Plastics, Chongqing 400037, China;

3. China Coal Technology and Engineering Group Chongqing Research Institute, Chongqing 400037, China)

Abstract : Taking deionized water as solvent, melamine phosphate (MP) with high purity, high whiteness and high thermal stability was synthesized by reaction of melamine (ME) and H_3PO_4 . Melamine polyphosphate (MPP) was synthesized through thermal polymerization from MP. The best synthesis process of MP is : the ratio of the amount of substance of ME and H_3PO_4 is 1 : 1.05, the reaction time is 2.0 h, the reaction temperature is 95℃, the ratio of the amount of substance of ME and deionized water is 3 : 97. The best synthesis process of MPP is : the thermal polymerization temperature is 300℃, the holding time is 4.0 h. The thermal behaviors and structure were characterized and studied by FTIR, TG and NMR analysis respectively. The results show that MP and MPP are successfully synthesized, the synthesized MP shows high purity and the temperature of 5% thermal lost weight is 306.67℃. For MPP, the the temperature of 5% heat lost weight is 360.33℃, the maximum thermal decomposition temperature is 432.33℃ and the char residual rate at 700℃ is 23.06%, both MP and MPP have better thermal stability than the standard sample. The addition of intumescent flame retardant that mixed by MPP and carbon-forming agent (3 : 7) improved the flame retardancy of PP. When the mass fraction of the intumescent flame retardant is 18%, the flame retardancy of PP can reach V-0 level.

Keywords : melamine phosphate ; melamine polyphosphate ; synthesis ; intumescent flame retardant ; polypropylene

磷氮类阻燃剂作为近几年阻燃剂研究热点之一, 由于其磷-氮之间的协同增效作用, 拥有优异的阻燃性能^[1]。具有发烟量小、水溶性低、有毒气体生

成量少及热分解温度高等特点的三聚氰胺聚磷酸盐 (MPP) 是一种重要的磷氮类阻燃剂^[2]。通过“一步法”合成 MPP, 一般是以甲醇为溶剂, 原料采用三

通讯作者: 钟志强, 硕士, 工程师, 主要从事环保阻燃剂的合成及高分子改性材料的理论与应用研究 E-mail: zhongzhiqiang90@foxmail.com

收稿日期: 2018-01-16

引用格式: 钟志强, 胡志, 梅青. 三聚氰胺聚磷酸盐的合成及其阻燃聚丙烯的性能 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(3):122-127.

Zhong Zhiqiang, Hu Zhi, Mei Qing. Synthesis of melamine polyphosphate and properties of flame retardant polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(3):122-127.

聚氰胺和多聚磷酸盐,但该合成方法存在甲醇毒性较大、溶剂回收困难、合成工艺复杂等缺点^[3]。文献[4-8]采用“两步法”合成MPP,在第一步合成三聚氰胺磷酸盐(MP)过程中,反应物的添加顺序和速度不好控制,容易在合成过程中发生局部结块,使反应无法稳定且均匀地进行,副反应多,产物往往是三聚氰胺磷酸盐(MP), $(2C_3N_3H_6) \cdot H_3PO_4$ 和 $C_3N_3H_6 \cdot 2H_3PO_4$ 等物质的混合物,最终导致热聚合得到的MPP的综合性能与国外同类产品相差较大。

笔者采用去离子水作为溶剂,通过酸碱中和使三聚氰胺和磷酸反应合成出高纯度、高白度和高热稳定性的三聚氰胺磷酸盐(MP),再经热聚合得到MPP。在膨胀型阻燃剂配方下,通过自制MPP复配成炭剂(MPP与成炭剂的质量比为3:7)制备了膨胀型阻燃剂^[9]。将自制膨胀型阻燃剂添加于聚丙烯(PP)中制得阻燃PP材料。通过傅立叶变换红外光谱(FTIR)分析、热失重(TG)分析和核磁共振(NMR)分析,研究自制MP和MPP的性能,并将其与市场同类产品进行了综合比较。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP: K7926,中石油北京燕山分公司;

H_3PO_4 : 质量分数为85%,工业品,重庆鑫弋化工品有限公司;

三聚氰胺(ME): 分析纯,四川金象赛瑞化工股份有限公司;

MP标样、MPP标样: 工业品,四川省精细化工研究设计院;

抗氧剂: 1010,168,瑞士汽巴精细化工有限公司;

成炭剂^[9]、去离子水: 自制。

1.2 主要仪器及设备

超纯水机: QYY5-20A型,重庆前沿水处理设备有限公司;

高速混合机: SHR-10A型,张家港市曙光机械厂;

双螺杆挤出机: TE-35型,江苏科亚化工装备有限公司;

注塑机: SZ-90型,广东东华机械有限公司;

悬臂梁冲击试验机: ZBC1000型,深圳新三思材料检测有限公司;

电子万能试验机: CMT-4204型,深圳新三思材料检测有限公司;

垂直燃烧仪: CZF-2型,南京江宁分析仪器有

限公司;

箱式电阻炉: RX3型,重庆工业炉股份有限公司;

TG分析仪: TGA/DSC1/1600LF,瑞士梅特勒-托利多公司;

FTIR仪: Nicolet iS50型,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

NMR仪: 600 DD2,美国安捷伦公司。

1.3 试样制备

将计量好的去离子水(1336.5 g)加入到四口烧瓶中,在95℃下持续搅拌并加入ME(94.50 g),搅拌均匀后以2滴/s匀速滴加 H_3PO_4 (90.79 g),注意整个过程中控制温度在95℃,滴加完成后持续搅拌反应2.5 h,然后自然冷却至室温,再通过抽滤、洗涤和95℃下烘干,最后粉碎得到白色粉末状MP样品。再将MP经电阻炉在一定热聚合温度和保温时间下高温煅烧脱水得到MPP样品。

分别用自制MPP样品和MPP标样与成炭剂复配(MPP样品或MPP标样与成炭剂的质量比为3:7)制得膨胀型阻燃剂。将PP和自制膨胀型阻燃剂按照一定配比混匀后,在200℃熔体温度下经双螺杆挤出机造粒,螺杆转速为300 r/min。将所得粒料在85℃下干燥3 h后,在注塑温度为200℃、注塑压力为60 MPa下注塑成标准试样,供测试使用。

1.4 性能测试及结构表征

垂直燃烧性能按GB/T 2408-2008测试,样条厚度为3.2 mm;

拉伸强度按GB/T 1040-2006测试,拉伸速度为50 mm/min;

缺口冲击强度按GB/T 1043-2008测试;

TG分析: 在空气气氛下,以升温速率为10℃/min,温度范围为30~750℃测定;

FTIR分析: 扫描范围为500~4000 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} ;

^{31}P NMR分析: 以氘代水作溶剂。

2 结果与讨论

2.1 MPP的合成

(1) MP的合成。

前期单因素试验结果表明,ME与 H_3PO_4 的物质的量之比对反应影响较大,且控制为1.05:1是最佳条件。因为ME过量会产生副产物 $(2C_3N_3H_6) \cdot H_3PO_4$, H_3PO_4 过量会导致产生副产物 $C_3N_3H_6 \cdot$

$2\text{H}_3\text{PO}_4^{[5-8]}$ 。但在实验过程中发现, H_3PO_4 适当过量可以使微溶于水的 ME 完全反应, 另外因为过量的 H_3PO_4 完全溶解于母液, 可以通过抽滤来分离微溶的 MP 和母液, 提高产品 MP 的纯度。在物料配比确定的基础上, 通过调节反应温度、反应时间、ME 与去离子水的物质的量之比来提高 MP 样品的产率, 具体结果列于表 1。

表 1 不同反应条件下合成 MP 样品的产率

样品编号	ME 与 H_3PO_4 的物质的量之比	反应温度 / $^{\circ}\text{C}$	反应时间 / h	ME 与去离子水的物质的量之比	产率 / %
MP1	1 : 1.05	85	2.0	1 : 99	85.99
MP2	1 : 1.05	90	2.0	1 : 99	89.63
MP3	1 : 1.05	95	2.0	1 : 99	90.16
MP4	1 : 1.05	95	3.0	1 : 99	90.34
MP5	1 : 1.05	95	2.0	2 : 98	97.47
MP6	1 : 1.05	95	2.0	3 : 97	99.11
MP7	1 : 1.05	95	2.0	4 : 96	98.98
MP8	1 : 1.05	95	1.0	3 : 97	87.74

注: MP 样品的产率 = MP 样品的质量 / ($0.85 \times \text{H}_3\text{PO}_4$ 的质量 + ME 的质量)。

由表 1 中 MP1 样品 ~ MP3 样品的数据可以看出, 当其它条件相同时, 随着反应温度提高到 95°C , MP3 样品的产率提高到 90.16%; 在反应温度为 95°C 时, 增加反应时间到 3.0 h 的 MP4 样品的产率为 90.34%, 相对于 MP3 样品的产率为 90.16%, 产率仅提高 0.18%。从生产节能考虑, 后期实验仍保持反应时间为 2.0 h。对于 MP5 样品 ~ MP7 样品, 通过调节 ME 与去离子水的物质的量之比发现, ME 与去离子水的物质的量之比为 3 : 97 的 MP6 样品拥有最佳产率, 为 99.11%; MP8 样品的产率为 87.74%, 与 MP6 样品的反应条件相比, 仅反应时间降为 1.0 h, 但产率降低 11.37%。综合考察各反应条件对 MP 样品产率的影响发现, 当控制 ME 与 H_3PO_4 的物质的量之比为 1 : 1.05、反应时间为 2.0 h、反应温度为 95°C 、ME 与去离子水的物质的量之比为 3 : 97 时, MP 样品 (即 MP6 样品) 的产率最大 (99.11%)。

(2) MPP 的合成。

对于最佳合成条件合成的 MP6 样品, 通过一定热聚合温度和保温时间下发生热聚合反应, 得到不同脱水量的脱水产物 MPP1 样品 ~ MPP6 样品, 其产率具体结果列于表 2。

由表 2 可以看出, 对于 MPP1 样品 ~ MPP3 样品, 随着热聚合温度和保温时间的增加, 脱水量增大, 产率降低, 说明聚合度得到一定提高。从表 2 中

表 2 不同热聚合时间和保温温度下合成 MPP 样品的产率

样品编号	热聚合温度 / $^{\circ}\text{C}$	保温时间 / h	产率 / %
MPP1	240	1.0	99.66
MPP2	260	2.0	92.40
MPP3	280	4.0	85.53
MPP4	300	2.0	86.05
MPP5	300	3.0	83.76
MPP6	300	4.0	83.65

注: MPP 样品的产率 = MPP 样品质量 / 原料 MP 的质量。

MPP4 样品 ~ MPP6 样品的数据可以看出, 热聚合温度稳定在 300°C 、保温时间达到 3.0 h 后, 对产率的影响较小, MPP6 样品的保温时间比 MPP5 样品增加 1.0 h, 仅多脱水 0.11%, 说明在该温度下脱水聚合反应已经基本反应完全, 产率较为稳定。在考虑完全聚合的情况下, 合成 MPP 样品的最佳热聚合温度为 300°C , 保温时间为 4.0 h, 此时, MPP 样品的产率为 83.65%。

2.2 FTIR 分析

MP6 样品和 MP 标样的 FTIR 谱图如图 1 所示, MP 标样、MPP 标样和 MPP 样品的 FTIR 谱图如图 2 所示。

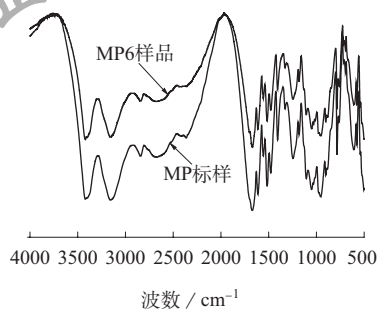


图 1 MP6 样品和 MP 标样的 FTIR 谱图

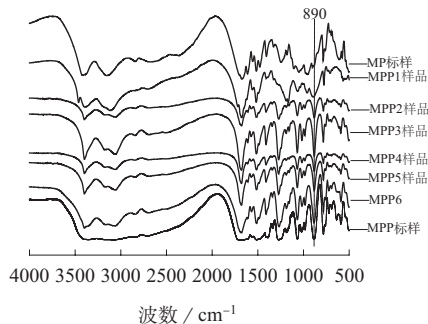


图 2 MP 标样、MPP 标样和 MPP 样品的 FTIR 谱图

从图 1 可以看出, 3156 cm^{-1} 和 3396 cm^{-1} 处是 N—H 的伸缩振动吸收峰, 1671 cm^{-1} 处是 C=N 的伸缩振动吸收峰, $959, 1246\text{ cm}^{-1}$ 和 2682 cm^{-1} 处是 O=P—O—H 的典型吸收峰; 1050 cm^{-1} 和 1107 cm^{-1} 处是 PO_2 —的伸缩振动吸收峰, 615 cm^{-1} 处是 NH_2 的变形振动吸收峰。上述特征吸收峰均

与文献[10–11]中有关MP的FTIR谱图描述一致,且和MP标样一致,说明成功合成MP样品。

从图2可以看出,相对于MP标样,热聚合后得到的MPP1样品~MPP6样品在 890 cm^{-1} 处多出一个吸收峰,并随着脱水缩合程度的增加变得更加明显。对照MPP标样可以认定 890 cm^{-1} 为MP热聚合后产生的P—O—P的伸缩振动吸收峰;在MP缩聚过程中,其P—O键向P—O—P的转变使内部结构发生变化,使得位于 1060 cm^{-1} 处的峰形明显强于同一波数附近MP的峰形^[11]。对比分析MPP1样品~MPP6样品的FTIR谱图,不管是吸收峰的强度,还是位置都完全与MPP标样相同。

综合以上分析说明成功合成了MP样品,并通过热聚合反应得到MPP样品。

2.3 TG分析

MP标样、MP6样品、MPP1样品~MPP6样品和MPP标样的TG分析数据列于表3。

表3 样品的热分解行为

样品	$T_{0.5\%}/$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{5\%}/$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/$ $^{\circ}\text{C}$	$V/$ $(\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$	700℃时的 残炭率/%
MP标样	225.50	279.83	369.17	0.58	30.55
MP6样品	265.00	306.67	439.33	0.49	16.09
MPP1样品	75.83	293.17	365.00	0.60	29.91
MPP2样品	134.50	338.33	361.17	0.47	32.66
MPP3样品	41.00	180.17	414.5	0.82	14.14
MPP4样品	42.00	339.17	432.17	0.58	28.77
MPP5样品	67.83	359.33	429.33	0.64	23.02
MPP6样品	134.67	360.33	432.33	0.57	23.06
MPP标样	64.83	362.83	378.00	0.54	22.61

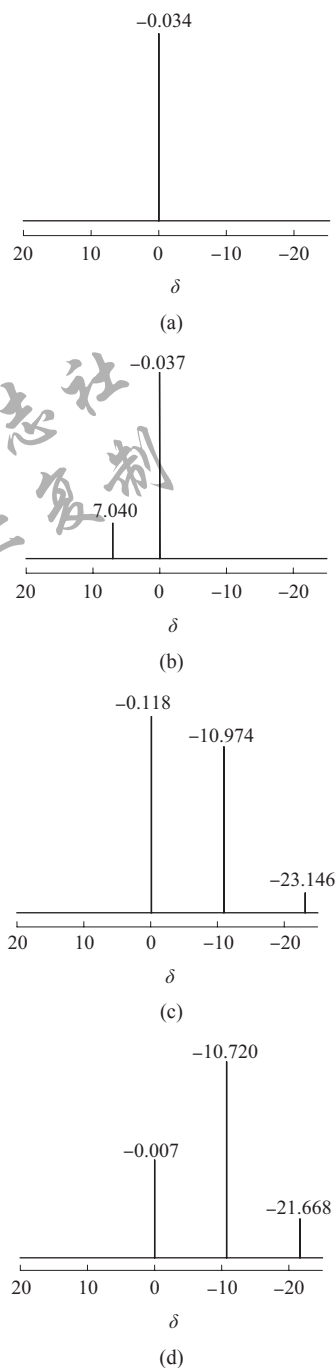
注: $T_{0.5\%}$ 为热失重0.5%时的温度, $T_{5\%}$ 为热失重5%时的温度(初始分解温度), T_{max} 为最大热分解温度, V 为最大失重速率。

由表3可见,MP6样品有着比MP标样更高的 $T_{0.5\%}$ 和 $T_{5\%}$,且MP6样品的 T_{max} 为 439.33°C ,比MP标样滞后近 70°C 。说明MP6样品有更好的热稳定性。MPP1样品~MPP6样品的TG数据表明,当热聚合温度达到 300°C 时,制得的MPP样品(MPP4样品~MPP6样品)具有比MP标样更高的 $T_{5\%}$ 和 T_{max} 。实验发现,当热聚合温度大于 300°C 时,产物由于过度聚合发生局部结块,所以MPP样品的最佳热聚合温度为 300°C 。因保温时间为4 h的MPP6样品在热聚合过程中失水量最多,聚合度也相应更高,所以有着最佳的热稳定性。相比MPP标样,MPP6样品有着更高的 $T_{0.5\%}$ 和相差不多的 $T_{5\%}$,分别为 134.67°C 和 360.33°C ,其 T_{max} 为 432.33°C ,比MPP标样滞后近 54°C , 700°C 时的残炭率也更高,为23.06%,整体上优于MPP标样。综合来看,热聚合

温度为 300°C 、保温时间为4 h的MPP6样品具有优异的热稳定性和残炭率,有益于提升阻燃剂的阻燃效果。

2.4 NMR分析

图3为MP样品、MP标样、MPP样品和MPP标样的 ^{31}P NMR谱图。



a—MP6样品;b—MP标样;c—MPP6样品;d—MPP标样

图3 MP6样品、MP标样、MPP6样品和MPP标样的 ^{31}P NMR谱图

由图3a可知,MP6样品仅在化学位移0附近有一吸收峰,说明产物中磷所处的化学结构环境完

全相同^[13-14],目标样品含量高。由图 3b 可知,MP 标样除在化学位移 0 附近有一吸收峰外,还在化学位移 -7.040 处出现了一个类似次磷酸盐的杂质峰,应该是其生产原料不纯的原因。由图 3c、图 3d 可知,MPP6 样品和 MPP 标样都有 3 个吸收峰,分别出现在化学位移 0, -10, -20 附近,这与文献 [12-14] 基

本一致。

综上所述,已成功合成出目标产物 MP6 样品和 MPP6 样品。

2.5 MPP 在 PP 中的应用

表 4 为添加不同种类和含量的膨胀型阻燃剂时 PP 的阻燃性能和力学性能测试结果。

表 4 添加不同种类和含量的膨胀型阻燃剂时 PP 的阻燃性能和力学性能测试结果

序号	质量分数 / %		力学性能测试结果			垂直燃烧测试结果				
	PP	膨胀型阻燃剂	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	5 个试样第一次余焰燃烧时间 / s	5 个试样第二次余焰燃烧时间 / s	5 个试样总余焰燃烧时间 / s	是否滴落并引燃脱脂棉	阻燃等级
		MPP6 样品								
1	100		23.0	89.1	29.0	未熄灭	未熄灭	未熄灭	是	NR
2	85	15	20.2	41.7	8.4	1/3/2/2/1	5/8/9/4/6	41	否	V-1
3	82	18	19.2	36.2	7.9	0/1/0/0/1	3/4/4/3/4	20	否	V-0
4	85	15	20.3	40.7	8.5	1/2/3/2/3	8/4/8/5/8	44	否	V-1
5	82	18	18.2	20.5	9.5	0/0/1/1/0	4/3/5/4/4	22	否	V-0

由表 4 数据和实验过程可以发现,纯 PP 试样持续燃烧,火焰蔓延至夹具且基本无残炭,并有滴落引燃脱脂棉现象产生。分别添加由 MPP6 样品和 MPP 标样复配成炭剂而成的膨胀型阻燃剂后,其阻燃性能相差不大。当加入 15 份 MPP 样品复配成炭剂制备的膨胀型阻燃剂时,PP 样品在第一次点燃后的余焰燃烧时间大幅度降低,燃烧后的试样有膨胀性炭层存在,但第二次点燃试样后的余焰燃烧时间过长,致使部分样品两次余焰燃烧时间之和大于 10 s,阻燃等级仅为 V-1 级,当膨胀型阻燃剂增加到 18 份时,第一次点燃试样后基本达到离火自熄,且在试样点燃过程中观察到试样表面产生了明显的保护性炭层,第二次点燃试样后,试样在炭层的保护下阻断了传质和传热,点燃的试样在离开火焰后迅速熄灭,材料的阻燃等级达到 V-0 级^[15]。说明自制的 MPP 与成炭剂具有协同阻燃的效果,通过气源、炭源、酸源之间的协效作用产生的致密性炭层能够很好地隔绝外部火焰,阻止氧气和可燃气体的接触,以及传质和传热的发生^[16],且拥有比传统膨胀阻燃体系更高的阻燃效率,仅需添加 18% 阻燃等级即可达到 V-0 级。从表 4 还可看出,自制 MPP 和 MPP 标样复配成炭剂而成的膨胀型阻燃剂对阻燃 PP 力学性能的影响程度基本相同。随着膨胀型阻燃剂的加入,其对阻燃 PP 的拉伸强度影响不大,但断裂伸长率和缺口冲击强度下降明显。这是因为该膨胀型阻燃剂全为粉末颗粒,以刚性粒子的形式分散于 PP 中,这种未进行表面处理的阻燃剂与 PP 之间的界面粘结力较差,受力时成为应力集中点,容易被破坏,进而降低了材料的断裂伸长率和冲击强度^[15]。

3 结论

(1) 当控制 ME 与 H₃PO₄ 的物质的量之比为 1 : 1.05,反应时间为 2.0 h、反应温度为 95℃、ME 与去离子水的物质的量之比为 3 : 97 时,可合成高产率、高热稳定性的 MP。

(2) 合成的 MP 经热聚合制得 MPP,最佳工艺条件为:热聚合温度为 300℃,保温时间为 4.0 h,此时,MPP 样品的产率为 83.65%。

(3) 合成的 MPP6 样品的 $T_{0.5\%}$ 为 134.67℃, $T_{5\%}$ 为 360.33℃, T_{max} 为 432.33℃,700℃时的残炭率为 23.06%,整体上优于 MPP 标样。

(4) 将 MPP6 样品与成炭剂复配 (MPP 与成炭剂的质量比为 3 : 7) 制备膨胀型阻燃剂添加到 PP 中,当膨胀型阻燃剂质量分数为 18% 时,可使 PP 的阻燃性能达到 V-0 级。

参考文献

- [1] 欧育湘,陈宇,王筱梅. 阻燃高分子材料 [M]. 北京:国防工业出版社,2001.
Ou Yuxiang, Chen Yu, Wang Xiaomei. The flame retardant polymer materials[M]. Beijing:National Defense Industry Press,2001.
- [2] de Keijzer A E H, Dijkstra B J H. Process for the Preparation of Condensation Products of Melamine:US6051708[P].2000-04-18.
- [3] 郑剑波,王彦林,董信. 聚合型三聚氰胺聚磷酸盐的合成及其在 PA6 中的应用 [J]. 塑料工业,2014(8):97-100,112.
Zheng Jianbo, Wang Yanlin, Dong Xin. Synthesis and polymer melamine polyphosphate and its application in PA6[J]. China Plastics Industry,2014(8):97-100,112.
- [4] 吕瑞琪. 三聚氰胺聚磷酸盐阻燃性能研究 [D]. 成都:西南石油大学,2017.
Lyu Ruiqi. Study on the flame retardancy of melamine polyphosphate[D]. Chengdu:Southwest Petroleum University,2017.

- [5] 李培培,岳涛,邢文国,等.三聚氰胺类无卤阻燃剂研究进展[J].山东化工,2017(1):49-53.
Li Peipei, Yue Tao, Xing Wenguo, et al. The research progress of halogen-free flame retardants for melamine class[J]. Shandong Chemical Industry, 2017(1):49-53.
- [6] 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,2015,1:97-100.
Wang Weiwei, Mai Kancheng, Zeng Xiangbin, et al. Synthesis of melamine polyphosphate as halogen-free flame retardant[J]. China Plastics Industry, 2015(1):97-100.
- [7] Nugent R M, Ward T A. Flexible intumescent coating composition: US5070119[P].1991-12-03.
- [8] 苏野.新型含氮阻燃剂的制备及应用研究[D].南京:南京理工大学,2009.
Su Ye. Study on the preparation and application of a new type of nitrogen containing flame retardant [D]. Nanjing:Nanjing University of Science and Technology, 2009.
- [9] 吴宪水,王咪咪,沈高波.一种焦磷酸哌嗪的微波辅助合成方法:CN106316983A [P].2017-01-11.
Wu Xianshui, Wang Mimi, Shen Gaobo. A microwave assisted synthesis of piperazine pyrophosphate:CN106316983A[P].2017-01-11.
- [10] 刘梅芳.三聚氰胺磷酸盐/复合成炭剂阻燃聚烯烃的研究[D].成都:四川大学,2007.
Liu Meifang. flame retarded polyolefin with Melamine phosphate and composite charring agent[D]. Chengdu:Sichuan University, 2007.
- [11] 孙同兵,王朝晖,赵欣,等.三聚氰胺聚磷酸盐的合成及其在阻燃聚乙炔中的应用[J].塑料助剂,2011(1):23-28,46.
Sun Tongbing, Wang Zhaohui, Zhao Xin, et al. Synthesis characterization of melamine polyphosphate and its application as non-halogen flame retardant in PE[J]. Plastics Additives, 2011(1):23-28, 46.
- [12] 陈华东.偏磷酸钠盐的制备与表征[D].昆明:昆明理工大学,2010.
Chen Huadong. Preparation and characterization of sodium salt of polyphosphoric acid[D]. Kunming:Kunming University of Science and Technology, 2010.
- [13] 张胜强.新型磷酸酯阻燃剂合成及其膨胀阻燃聚丙烯研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2011.
Zhang Shengqiang. Synthesis of a novel phosphate flame retardant and its intumescent flame retardant polypropylene[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2011.
- [14] 余志远,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(1):76-79.
Yu Zhiyuan, Peng Zhihan. Synthesis of high heat-resistant melamine polyphosphate[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2017(1):76-79.
- [15] 胡志.无卤阻燃聚丙烯材料的研制[J].塑料工业,2017(2):137-140.
Hu Zhi. Preparation of halogen-free flame retarded polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2017(2):137-140.
- [16] 刘云,王德义,王 Junsheng, et al. A novel intumescent flame-retardant LDPE system and its thermo-oxidative degradation and flame-retardant mechanisms[J]. Polymer for Advanced Technologies, 2008, 19:1 566-1 575.

新型特种功能关键材料研发取得突破

近日,科技部高新司在北京组织专家对 863 计划新材料技术领域支持的“新型特种功能关键材料”主题项目进行了验收。

新型功能材料是国民经济、社会发展及国防建设的基础和先导,也是新材料领域的核心,对高新技术的发展起着重要的推动和支撑作用。该项目的实施对提升我国电力行业的技术水平,促进优势资源的高效利用具有重要意义。

该项目开展了特高压输电绝缘结构件生产技术开发、交联聚乙烯超高压绝缘材料生产技术开发、高性能碳化硼陶瓷规模化制备技术开发、碳化硼基核防护材料制备技术开发、特种多孔陶瓷及其复合材料的研制和应用、高性能铜包铝导体材料产业化关键技术开发与生产应用研发,形成了系列自主知识产权;研制出了系列特高压绝缘材料、碳化硼基防护材料、铜包铝导体材料、泡沫碳化硅/树脂复合材料等特种功能材料;研制出了系列特高压绝缘材料,建成了特高压直流输电换流阀用绝缘结构件、特高压特大吨位玻璃绝缘子、复合绝缘子的示范生产线,产品性能满足特高压输电绝缘结构件要求;建成了高压超高压交联聚乙烯超净绝缘料的生产线,材料满足 110 kV 电压等级的电缆应用要求;研制出碳化硼基防护材料,所制备的碳化硼复合防弹插板用于制式软体防弹衣;研制了泡沫碳化硅/树脂复合材料、金属负载型

多孔陶瓷催化材料,建成了新型多孔陶瓷/树脂复合材料耐磨耐腐蚀管道生产线和多金属负载型多孔陶瓷催化材料示范生产线;开发了铜包铝导体材料,建成了系列化铜包铝扁排、线示范生产线。
(中化新网)

上海石化高端 PVB 树脂母料打破国外垄断

近日,由上海石化研发的高端汽车级聚乙烯醇缩丁醛树脂(PVB 树脂)母料开始正式投入工业生产,此举将打破我国高端 PVB 树脂制造产业由国外垄断的局面。

据了解,PVB 树脂由聚乙烯醇(PVA)树脂和正丁醛在酸催化下缩合反应而成,广泛应用于汽车安全玻璃、建筑安全玻璃、太阳能光伏组件封装膜等领域,市场需求量大、附加值高。然而,目前国际上仅有少数几家公司能够生产可用于汽车安全玻璃的高质量 PVB 树脂。随着我国汽车工业的发展,汽车级的 PVB 中间膜需求量越来越大,而国产高质量的膜片原料 PVB 树脂产量极低,严重依赖国外进口。

为了打破国外垄断市场,该公司化工部组建专业技术研发团队进行联合攻关,经过十年研发试验,高端汽车级 PVB 树脂母料终于问世。该母料生产出的 PVB 树脂新产品在透明性、耐光性、耐寒性、耐水性、成膜性和抗冲击性能等技术指标上均达到国际同类产品先进水平,其熔体流动速率、泛黄指数等指标亦可与美、日、欧等发达国家产品媲美。

(工程塑料网)