

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.07.026

# 桐油基阻燃多元醇制备及其在硬质聚氨酯泡沫中应用<sup>\*</sup>

郑敏睿,薄采颖,胡立红,周永红,张猛

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所,南京 210042; 2. 中国林业科学研究院林业新技术研究所,北京 100091)

**摘要:**以桐油(TO)为基本原料,先后经过酯交换反应、磷钨酸季铵盐催化环氧化反应、环氧开环反应生成桐油基阻燃多元醇(TOBP),并将制备的TOBP与异氰酸酯(PAPI)共混通过一步发泡的方式制备得到阻燃型硬质聚氨酯泡沫(FRPUR)。采用傅立叶变换红外光谱和氢谱对产物的结构进行表征,分析结果表明,已成功制备出环氧中间体和TOBP;热重测试结果表明TO、桐油甲酯(TOME)、环氧桐油甲酯(ETOME)和TOBP的热稳定性顺序依次为TOBP > ETOME > TO > TOME。通过发泡和极限氧指数、力学强度等测试手段,考察了桐油基PUR泡沫的阻燃性能和力学性能,并与由工业级聚醚多元醇制备的FRPUR硬泡进行比较。分析测试结果表明,由TOBP制备的FRPUR具有良好的阻燃性能和力学性能。

**关键词:**桐油;环氧化;多元醇;阻燃;聚氨酯

中图分类号:TQ328.3 文献标识码:A 文章编号:1001-3539(2017)07-0129-05

## Preparation of Tung Oil-Based Polyol and Its Application in Rigid Polyurethane Foam

Zheng Minrui, Bo Caiying, Hu Lihong, Zhou Yonghong, Zhang Meng

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, Nanjing 210042, China;

2. Institute of New Technology of Forestry, CAF, Beijing 100091, China)

**Abstract:** Tung oil-based flame retardant polyol (TOBP) was synthesized by using tung oil (TO) as raw material through transesterification with methanol and epoxidation with quaternary ammonium phosphotungstate as catalyst as well as ring-opening reaction. TOBP was then used to produce flame retardant polyurethane foam (FRPUR) by reacting with isocyanate (PAPI). The chemical structures of products were characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and hydrogen nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H NMR). The results show that epoxy intermediate and TOBP were prepared successfully. Thermogravimetric analysis show that the descending order of thermal stability of the products is TOBP > epoxy tung oil methyl ester (ETOME) > TO > tung oil methyl ester (TOME). The flame retardant properties and mechanical properties of tung oil-based polyurethane foam through the test such as foaming and oxygen index were studied. The test results show that FRPUR which prepared from TOBP show good flame retardant performance and mechanical properties compared with PUR which is prepared from industrial-grade polyether.

**Keywords:** tung oil; epoxidation; polyol; flame retardant; polyurethane

随着石油、化石资源的日益消耗,人们生活质量的提高,对低碳生活的追求和环保意识的增强,人们逐渐认识到石油化工产品对生态环境带来了巨大危害。生物基材料是我国战略性新兴产业和生物产业重要领域之一,利用丰富生物质资源开发环境友好和可循环利用的生物基材料,世界各国纷纷制定相关法律法规促进这些材料的发展和利用。“十二五”国家战略新兴产业发展规划中,生物制造是我国“十二五”期间重点发展的生物产业之一,主要包含生物基新材料、生物基化学品等领域。

桐油(TO)是我国的特产资源,是唯一带有三个共轭双键的植物油,主要的化学成分为不饱和的脂

肪酸甘油三酯混合物<sup>[1]</sup>,具有干燥快、密度小、耐酸耐碱、防腐防锈以及绝缘性好等优良特性,并且可生物降解、可再生、无毒、无污染,正逐渐替代或部分替代合成精细化学品<sup>[2-3]</sup>,主要应用于油漆、油墨领域<sup>[4-6]</sup>,广泛用作建筑、车船、电器的防水、防腐、防锈涂料,TO还被大量应用于胶黏剂<sup>[7]</sup>、食品包装<sup>[8]</sup>和医药<sup>[9]</sup>等领域。U. Biermann等<sup>[10]</sup>将TO与一元醇类通过酯交换反应得到油酸酯,然后将其作为醇酸树脂的

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金项目(31670577,31670578),江苏省生物质绿色燃料与化学品重点实验室开放基金项目(JSBGFC14002)

联系人:张猛,副研究员,主要从事生物资源利用与开发研究

收稿日期:2017-05-01

活性稀释剂使用,并对固化后的性能进行了研究。结果表明,以 $\alpha$ -油酸酯作为活性稀释剂,降低了醇酸树脂黏度,有利于涂装,固化后性能优异,明显缩短了固化时间。郭智臣<sup>[11]</sup>利用桐油甲酯(TOME)与马来酸酐先经过Diels-Alder反应制备桐马酸酐,然后与多元醇发生解反应制备了桐马酸酐聚酯多元醇,再用桐油基多元醇(TOBP)与多异氰酸酯和助剂反应,制备了桐油基聚氨酯(PUR)。作为涂料应用时,其漆膜硬度、耐水性等均得到明显提高。商士斌等<sup>[12]</sup>以桐马酸酐聚酯多元醇为原料,用氨基树脂交联,制备了TO改性氨基聚酯烘漆,所得氨基聚酯烘漆具有较好的保色性、保光性和耐候性,良好的热稳定性,优异的附着力和弹性,TO的加入提高了氨基聚酯树脂烘漆的抗冲击性和柔韧性。笔者以TO为原料,通过酯交换反应、环氧化反应制备了环氧桐油甲酯(ETOME),进一步制备了TOBP和PUR泡沫,并对TOBP和PUR进行了结构和性能表征。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

TO:工业级,酸值为2.37 mg KOH/g,碘值155 g I/100 g以上,南京大自然精细化学品有限公司;

聚醚4110:工业级,广州市弘纳化工有限公司;

磷酸二乙酯:工业级,上海誉宇新材料科技有限公司;

30%双氧水:上海展云化工有限公司;

88%甲酸、甲醇、氢氧化钾、碳酸氢钠、甲苯:南京化学试剂有限公司;

磷酸:成都市科龙化工试剂厂;

盐酸、磷钨酸、十二烷基氯化吡啶、三氯甲烷:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

异氰酸酯(PAPI):烟台万华化学集团股份有限公司;

N,N-二甲基环己胺:上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

发泡剂:HCFC-141B,东莞市大伟化工有限公司;

泡沫稳定剂:AK8804,中国南京德美创世化工有限公司。

### 1.2 主要设备及仪器

搅拌器:IKA EUROSTAR 60 control型,德国IKA集团;

恒温水油浴锅:301 RE型,南京文尔仪器设备

有限公司;

旋转蒸发器:R206D型,上海添时科学仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Thermo Scientific Nicolet is10型,美国Thermo Scientific公司;

核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H NMR)仪:Bruker AV-300型,德国Bruker公司;

热重(TG)分析仪:Netzsch TG 209 F1 Iris型,德国Netzsch公司;

临界极限氧指数(LOI)分析仪:PX-01-005型,南京仪器厂;

万能试样机:CMT4000型,深圳新三思材料检测有限公司。

### 1.3 TOBP的制备及其应用

#### (1) TOME的合成。

称取100 g甲醇和0.7 g KOH加入到带有温度计的1000 mL三口烧瓶中,待KOH完全溶解于甲醇后加入300 g TO,置于60℃恒温水浴中并开启搅拌,反应75 min之后,加入20 mL的稀酸溶液以消耗KOH以停止反应,并通过减压蒸馏除掉未反应的甲醇和水,将其转移到分液漏斗中,静置待其完全分层之后,从下层分离出去生成的甘油。剩下的TOME用一定量的稀酸溶液洗涤至pH=6~6.5,然后用60~65℃的去离子水洗涤至中性,用去离子水洗涤时遵从少量多次的原则。最后减压蒸馏除掉其中含有的少量水,得到淡黄色、澄清透明的液体TOME。

#### (2) ETOME的合成。

将60 g TOME与1.8 g自制的磷钨酸季铵盐催化剂<sup>[13]</sup>加入装有恒压漏斗和温度计的三口烧瓶中,于恒温水浴中,快速搅拌、缓慢升温至38℃,在30 min之内逐滴加入双氧水,滴加完毕之后升温至50℃继续反应3 h。反应结束之后,将三口烧瓶置于冰水浴中使其快速冷却,待催化剂析出之后,过滤回收催化剂,然后将液相转移到分液漏斗中,用5%的NaHCO<sub>3</sub>溶液和温水洗涤至中性,最后减压蒸馏1 h,即可得到ETOME。

#### (3) TOBP的合成。

将60 g ETOME、23 g磷酸二乙酯、60 g甲苯和0.06 g三苯基磷催化剂加入到装有搅拌器、温度计的四口烧瓶中,恒温水浴加热至80℃,反应5 h

之后冷却至室温,用稀  $\text{NaHCO}_3$  溶液和温水洗涤至中性,真空脱水,得淡黄色液体 TOBP。

#### (4) 桐油基 FRPUR 泡沫的制备。

采用一步发泡法制备 PUR 泡沫: 首先将混合多元醇和催化剂、泡沫稳定剂等助剂于塑料杯中混合后高速搅拌 3 min, 然后加入 PAPI (异氰酸酯指数为 1.2) 高速搅拌 10 s, 最后快速倒入模具中于 25℃ 固化 24 h。桐油基阻燃 PUR 泡沫的配方见表 1。

#### 1.4 性能测试

酸值的测定采用 GB 1668-2008 测定。

按 GB/T 5532-2008 测定碘值。

表 1 桐油基阻燃 PUR 泡沫配方

| 样品<br>编号       | TOBP | 聚醚<br>4110 | N,N-二甲<br>基环己胺 | HCFC-<br>141B | 水   | 泡沫稳<br>定剂 | PAPI |
|----------------|------|------------|----------------|---------------|-----|-----------|------|
| 1 <sup>#</sup> | 100  | 0          | 1.5            | 20            | 1.5 | 2         | 120  |
| 2 <sup>#</sup> | 75   | 25         | 1.5            | 20            | 1.5 | 2         | 120  |
| 3 <sup>#</sup> | 50   | 50         | 1.5            | 20            | 1.5 | 2         | 120  |
| 4 <sup>#</sup> | 25   | 75         | 1.5            | 20            | 1.5 | 2         | 120  |
| 5 <sup>#</sup> | 0    | 100        | 1.5            | 20            | 1.5 | 2         | 120  |

按 GB/T 1677-2008 中盐酸-丙酮法测定环  
氧值。

FTIR 表征: 采用 FTIR 仪通过衰减全反射法测  
得样品的 FTIR 谱图。

$^1\text{H}$  NMR 分析: 以四甲基硅烷 (TMS) 为内标,  
氘代氯仿 ( $\text{CD}_3\text{Cl}$ ) 为溶剂, 在  $^1\text{H}$  NMR 仪上测得样  
品的  $^1\text{H}$  NMR 谱图。

TG 分析: 以  $\text{N}_2$  为保护, 温度范围 30 ~ 600℃,  
升温速率 20℃/min, 在 TG 分析仪上测得 TG 曲线。

LOI 测试: 采用 GB/T 2406.2-2009 测试。

压缩强度测试: 采用 GB/T 8813-2008 测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构分析及其表征

#### (1) FTIR 分析。

TO, TOME, ETOME 和 TOBP 的 FTIR 谱图如  
图 1 所示。

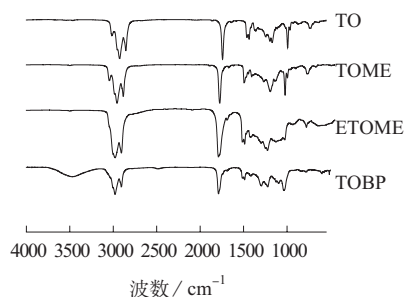


图 1 TO, TOME, ETOME 和 TOBP 的 FTIR 谱图

在 TO 和 TOME 的 FTIR 谱图中, 3014  $\text{cm}^{-1}$  处

的吸收峰为  $\text{C}=\text{C}$  上碳氢的伸缩振动吸收峰, 2927, 2855  $\text{cm}^{-1}$  处分别是甲基和亚甲基的伸缩振动吸收峰, 1742  $\text{cm}^{-1}$  处是酯基上  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动吸收峰, 990  $\text{cm}^{-1}$  处为共轭双键的特征吸收峰, 738  $\text{cm}^{-1}$  处是  $\text{HC}=\text{CH}$  中  $\text{C}-\text{H}$  的面外变形振动吸收峰, 符合 TO 的十八碳共轭-9,11,13-酸三甘油酯结构; 而 ETOME 谱图中, 在 3000 ~ 3010  $\text{cm}^{-1}$ , 990  $\text{cm}^{-1}$  处均无明显吸收峰, 说明经环氧反应之后  $\text{C}=\text{C}$  双键结构基本消失了, 也说明了  $\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$  的共轭结构被破坏了, 而 820  $\text{cm}^{-1}$  和 905  $\text{cm}^{-1}$  处出现的环氧特征吸收峰说明双键已被环氧化生成环氧基团; TOBP 谱图中 3420  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{OH}$  的振动吸收峰, 1173, 1246  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{P}=\text{O}$  的吸收峰; 1045, 1077  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  的特征吸收峰, 说明经过开环反应之后, 将磷酸酯阻燃基团引入到 TOME 的长链结构上。

#### (2) $^1\text{H}$ NMR 分析。

图 2 为 TOME 和 TOBP 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图。

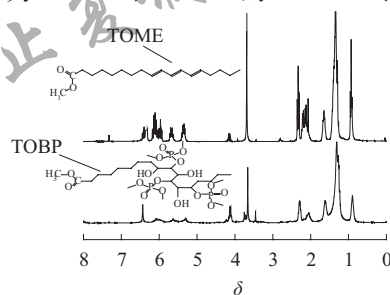


图 2 TOME 和 TOBP 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图

在 TOME 谱图上,  $5.3 \times 10^{-6} \sim 6.4 \times 10^{-6}$  处的多重峰属于共轭双键上的 6 个氢原子,  $0.9 \times 10^{-6}$  附近的吸收峰为  $-\text{CH}_3$  的化学位移,  $1.2 \times 10^{-6} \sim 1.3 \times 10^{-6}$  处是  $-(\text{CH}_2)-$  的氢的化学位移,  $1.55 \times 10^{-6}$  处的吸收峰是位于羟基  $\beta$  位的氢 ( $-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH}$ ) 的化学位移,  $1.6 \times 10^{-6}$  处是  $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$  的氢的化学位移,  $2.2 \times 10^{-6}$  处的吸收峰是  $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$  的氢的化学位移,  $2.4 \times 10^{-6}$  处是  $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-$  的氢的化学位移,  $3.6 \times 10^{-6}$  附近的吸收峰属于  $\text{CH}_3-\text{O}-$  上氢的化学位移; 而在 TOBP 的谱图上,  $5.3 \times 10^{-6} \sim 6.4 \times 10^{-6}$  处属于共轭双键上的氢原子多重吸收峰消失, 同时在  $2.2 \times 10^{-6}$  处属于  $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$  的氢的化学位移的吸收峰也明显减弱, 而且在  $2.0 \times 10^{-6}$  处出现归属于  $\text{O}=\text{P}-\text{O}-\text{O}-\text{CH}-$  氢的化学位移,  $3.4 \times 10^{-6}$  附近属于  $-\text{OH}$  的特征吸收峰。

#### (3) TG 分析。

TO, TOME, ETOME 和 TOBP 的 TG 曲线如

图3所示。由图3可知,TO的初始热分解温度为173.7℃,其在325.1℃时失重率最大,为21.13%/min,530℃之后剩余的灰分为1.74%;TOME的初始热分解温度为122℃,其在263.0℃时失重率最大,为7.7%/min;500℃之后剩余的灰分为8.02%;ETOME的初始热分解温度为176.8℃,其在277.6℃时失重率最大,为22.08%/min;330℃之后剩余的灰分为2.51%。TOBP的初始热分解温度为247.5℃,其在309.6℃时失重率最大,为9.23%/min。500℃之后剩余的灰分为3.88%。综上所述,TOBP的热稳定性较TO有明显提高,且各物质的热稳定性顺序为TOBP > ETOME > TO > TOME。

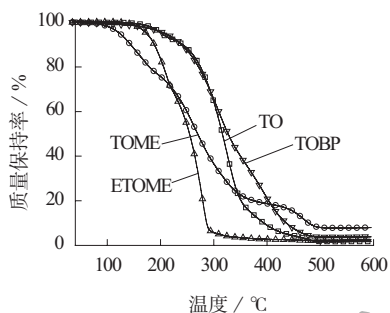


图3 TO, TOME, ETOME 和 TOBP 的TG图

### 3 桐油基 PUR 泡沫的性能

#### 3.1 桐油基 PUR 泡沫的力学强度

桐油基 PUR 泡沫的压缩强度见表2。由表2可知:与市售的聚醚多元醇(聚醚4110)相比较,当加入适量的TOBP时,所制备的PUR泡沫的压缩性能与由市售的聚醚多元醇(聚醚4110)所制备的PUR泡沫相当,而且,磷酸酯基团属于柔性基团,在PUR泡沫中起到增塑作用,适量的TOBP能够提升PUR泡沫的表观密度<sup>[14]</sup>和力学强度;当TOBP的替代量超过50%之后,此时由于TOBP的平均官能度低于市售聚醚多元醇,导致PUR泡沫体系的交联度降低,这一影响因素占主导作用,从而使PUR泡沫的表观密度和力学强度降低。

表2 桐油基 PUR 泡沫的压缩强度

| 样品编号           | 密度/(kg·m <sup>-3</sup> ) | 压缩强度/MPa |
|----------------|--------------------------|----------|
| 1 <sup>#</sup> | 40.4                     | 0.201    |
| 2 <sup>#</sup> | 42.6                     | 0.224    |
| 3 <sup>#</sup> | 43.5                     | 0.242 1  |
| 4 <sup>#</sup> | 44.2                     | 0.240    |
| 5 <sup>#</sup> | 43.1                     | 0.238    |

#### 3.2 PUR 泡沫的氧指数分析

桐油基 PUR 泡沫的氧指数见表3。由表3可知,由TOBP制备的阻燃型PUR泡沫的氧指数远高

于市售多元醇制备的PUR泡沫(5<sup>#</sup>)。未经阻燃处理的PUR泡沫中含有大量的碳氢链段,其密度小,比表面积大,是可燃物,而笔者制备的桐油基阻燃型PUR泡沫的分子链中含有的磷酸酯阻燃结构,其燃烧时会释放出含磷分子,在高于150℃时会快速生成磷的含氧酸<sup>[15]</sup>。燃烧过程中磷的含氧酸能起到脱水的作用,使其脱水形成质量、密度更高的炭质层包覆在聚合物表面,阻碍了热量和空气向内部芯材的进一步扩散和传递,生成的水蒸气还能带走部分热量,从而提高了PUR的阻燃性能。

表3 桐油基 PUR 泡沫的氧指数

| 项目    | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> |
|-------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| LOI/% | 26.1           | 24.6           | 23.1           | 20.5           | 19.0           |

### 4 结论

以TO为基本原料制备了TOBP,并利用FTIR, <sup>1</sup>H NMR对TOBP进行了结构表征,谱图分析表明成功制备了目标产物;TG分析表明TOBP较TO具有良好的热稳定性;测试结果表明,由TOBP所制备的PUR泡沫具有良好的力学性能,LOI最高可以达到26.1%,具有良好阻燃性能。

#### 参考文献

- [1] 邵丽英,袁才登,赵晓明,等.桐油基聚氨酯的制备及性能研究[J].弹性体,2012,22(5):28-33.  
Shao Liying, Yuan Caideng, Zhao Xiaoming, et al. Preparation and properties of tung oil based polyurethane[J]. Elastomer, 2012, 22(5):28-33.
- [2] 蒲侠,张兴华,童速玲,等.桐油改性的研究进展及应用前景[J].林产化工通讯,2003(6):41-46.  
Pu Xia, Zhang Xinghua, Tong Suling, et al. Research progress and application prospect of the modified with tung oil[J]. Forest Chemical Communication, 2003(6):41-46.
- [3] Bhuyan S, Sundararajan S, Andjelkovic D, et al. Effect of crosslinking on tribological behavior of tung oil-based polymers[J]. Tribology International, 2010, 43(4):831-837.
- [4] 鲁黎,杨柳,杨志斌,等.聚合桐油—天然生漆改性涂料及其性能的研究[J].湖北林业科学,2014(3):26-29.  
Lu Li, Yang Liu, Yang Zhibin, et al. Polymerization of tung oil modified natural lacquer coating and its properties[J]. Hubei Forestry Science, 2014(3):26-29.
- [5] Jianprasert A, Monvisade P, Yamaguchi M. Surface improvement on water and oil affinities and absorption rate of PVA / Tung oil-coated paperboard and fiberboard[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2016, 13(2):345-354.
- [6] 贺玉平,彭时贵.改性水性聚氨酯防腐涂料的研制[J].材料保护,2015(11):56-59+43.  
He Yuping, Peng Shigui. Development of modified waterborne

- polyurethane anticorrosion coating[J]. Materials Protection, 2015(11):56–59+43.
- [7] He Zhongqi, Chapital D C, Cheng H N, et al. Application of tung oil to improve adhesion strength and water resistance of cottonseed meal and protein adhesives on maple veneer[J]. Industrial Crops and Products, 2014, 61:398–402.
- [8] 杨健. 植物油基三元胺的制备及其用于聚脲合成的可行性研究[D]. 上海:上海交通大学, 2015.
- Yang Jian. Study on the preparation of three amino acid based on vegetable oil and its feasibility for polyurea synthesis[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2015.
- [9] 崔琴琴, 韩小娇, 陈益存, 等. 油桐生物素羧基载体蛋白编码基因 VfBCCP 的克隆与表达分析[J]. 林业科学, 2012(8):155–160.
- Cui Qinqin, Han Xiaojiao, Chen Yicun, et al. Cloning and expression of buzura biotin carboxyl carrier protein encoding gene VfBCCP from Vernicia for dii[J]. Forestry Science, 2012(8):155–160.
- [10] Biermann U, Butte W, Holtgreffe R, et al. Esters of calendula oil and tung oil as reactive diluents for alkyd resins[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2010, 112(1):103–109.
- [11] 郭智臣. 天津大学研制出桐油基聚氨酯树脂[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013(4):82.
- Guo Zhichen. Tianjin University, developing the oil based polyurethane resin[J]. Chemical Propellants and Polymer Materials, 2013(4):82.
- [12] 商士斌, 黄煥, 王定选. 松香和桐油改性氨基聚酯树脂烘漆性能研究[J]. 林产化学与工业, 2001, 21(2):1–4.
- Shang Shibin, Huang Huan, Wang Dingxuan. Study on amino polyester bakingvarnishmodified modified rosin and tung oil[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2001, 21(2):1–4.
- [13] 周永红, 郑敏睿, 张猛, 等. 含磷植物油基阻燃型多元醇及其制备方法及应用: 中国, 201610693368.X[P]. 2016-08-22.
- Zhou Yonghong, Zheng Minrui, Zhang Meng, et al. The preparation method and application of phosphorus thin vegetable oil based flame retardant polyol: CN 201610693368.X[P]. 2016-08-22.
- [14] 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.
- [15] Bianchetti G, Morsetti P L. Rapid and sensitive method for determination of haloperidol in human samples using nitrogen-phosphorus selective detection[J]. Journal of Chromatography A, 1978, 153(1):203–209.

### 我国成功研发共聚阻燃聚酰胺

近日,中央军委后勤保障部军需装备研究所成立的以冯新星博士为首的研究攻关团队,成功开发出共聚法制备阻燃聚酰胺新型技术路线。该路线解决了系列工程生产技术难题,合成出阻燃聚酰胺材料,其垂直燃烧性能达到 UL 94 V-0 级,极限氧指数大于 28%,并批量生产出 1.5-20D 长丝和短纤,实现工业化生产。

聚酰胺俗称尼龙(PA),是纺织纤维、工程塑料基础性材料品种之一,因其质量轻、耐磨性好、强度高,广泛应用于工业制品、纺织服装、军工等领域,是工程塑料领域中用量最大的材料。其中,聚酰胺材料在军队后勤装备占主导地位,美国和欧洲等发达国家,聚酰胺纤维制品已占近 70%。

之前高性能聚酰胺尖端生产技术主要控制在美、日、德三国手中,中国只能生产最常规产品。由于普通聚酰胺纤维阻燃性能较差,其垂直燃烧只能达到 UL 94 V-2 级,极限氧指数为 24% 左右,限制了聚酰胺纤维在作战防护被装领域的应用。高强阻燃聚酰胺材料的研发成为当今学术界与工业界共同关注与攻关的课题。

该阻燃纤维可广泛应用于作战服、作战携行具、帐篷、睡袋等,同时也可以应用于阻燃工装、飞机、舰艇、高铁内饰和地毯,不仅提高其耐用性、舒适性,而且可以减重近 20%。目前该技术已经申请发明专利 14 项,授权 5 项。(慧聪塑料网)

### 欧洲正式提出将钛白粉列为潜在致癌物质

2017 年 6 月 9 日,欧洲化学品管理局(ECHA)宣布,已正式提出将二氧化钛(TiO<sub>2</sub>、钛白粉)列入怀疑通过吸入可能引起癌症的物质分类的建议,该意见将在稍后通过书面程序宣布或在 9 月份欧盟委员会会议上正式通过。

据 ECHA 的风险评估委员会(RAC)介绍,现有的科学证据表明,二氧化钛的致癌潜力符合 ECHA 关于“分类、标签和包装法规”(CLP)下相关的标准。但 RAC 也同时指出,得出的结论表明,没有足够的证据支持此前法国提出将二氧化钛分类为更严重的致癌物质类别(类别 1B)的建议,它只是“被推定为潜在引起癌症的物质”(第 2 类,通过吸入途径)。

法国于 2016 年 5 月提交了协调分类和标签提案(CLH),该提案要求从分类和标签方面界定二氧化钛为“吸入时对人体具有潜在致癌性的物质”,并要求将其归类为“Carc 致癌类别(致癌性,吸入)”中的 Category 1B, H350i 类,分类适用于二氧化钛的细颗粒和纳米态,在形貌、结晶相和表面处理方面不予区分。

在对法国提案广泛征求意见后, RAC 于 2017 年 3 月的会议上首次针对这一提案进行了讨论。

在欧盟范围内, RAC 负责对物质的危害分类提供独立的科学意见。分类仅基于物质的危险性质,并不考虑接触该物质的可能性。

(中塑在线)