

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.06.023

环氧腰果酚基磷酸二苯酯增塑剂的合成及塑化 PVC^{*}

李小英¹, 陈洁^{1,2}, 王义刚¹, 聂小安^{1,2}

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 生物质化学利用国家工程实验室, 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 江苏省生物质能源利用与材料重点实验室, 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:以腰果酚为原料合成了环氧腰果酚基磷酸二苯酯 (ECPhP), 采用核磁共振氢谱和核磁共振碳谱对产物结构进行了表征, 并将 ECPhP 与聚氯乙烯 (PVC) 进行共混, 对共混试样的力学性能、热稳定性、相容性和加工流变性进行了分析, 并对增塑剂迁移性、抽出性和挥发性损失进行了考察, 研究 ECPhP 作为主增塑剂及辅助增塑剂的增塑效果, 并与石油基增塑剂——对苯二甲酸二辛酯 (DOTP) 进行比较。结果表明, 所合成的 ECPhP 增塑剂具有较好的增塑效果及热稳定性, 与单独使用 DOTP 相比, 增塑剂中 ECPhP 的含量由 0 增加到 20% (占增塑剂总质量百分比) 时, 共混体系的玻璃化转变温度由 47.16℃ 降低到 43.94℃; 10% 和 50% 质量损失温度分别提高了 10.4℃ 和 9.5℃; 断裂伸长率提高, 体系柔韧性得到提高; 动态热稳定时间由 9.55 min 延长到 30.06 min, 加工稳定性更好; 抽出性损失降低, 增塑剂在塑化体系中的稳定性得到显著提高。该腰果酚基增塑剂可作为 PVC 的优良辅助增塑剂使用。

关键词:腰果酚; 环氧增塑剂; 聚氯乙烯; 对苯二甲酸二辛酯

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)06-0104-06

Synthesis and Characterization of Phosphorylation Epoxidized Cardanol-Based Plasticizer and Its Application in PVC Blends

Li Xiaoying¹, Chen Jie^{1,2}, Wang Yigang¹, Nie Xiaoan^{1,2}

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab on Forest Chemical Engineering, SFA; Key Laboratory of Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing 210042, China; 2. Institute of New Technology of Forestry, CAF, Beijing 100091, China)

Abstract: Cardanol was used to synthesize epoxidized cardanol-based phosphorated diphenyl ester (ECPhP). ¹H NMR and ¹³C NMR analysis were used to characterize structure of the obtained ECPhP. The results showed that ECPhP was successfully synthesized. The plasticizing effects of ECPhP on PVC blends were also investigated. Commercial petroleum-based plastic phthalate plasticizer bis(2-ethylhexyl) benzene-1,4-dicarboxylate (DOTP) was used as controls. The mechanical properties, thermal stability, compatibility and processing rheology of the different blending systems were assessed. Moreover, the migration, volatility and exudation tests were performed. The results indicated that ECPhP had a good plasticizing effect and thermostability. Compared with DOTP, when ECPhP content increased from 0 to 20% (the total quality of plasticizer), the glass-transition temperature of the plasticized PVC samples dropped from 47.16℃ to 43.94℃ because ECPhP interacted with PVC molecular and increased the mobility of PVC chain segment, the 10% weight loss temperature and 50% weight loss temperature increased by 10.4℃ and 9.5℃ due to the participation of aromatic groups of ECPhP in the decomposition reaction, respectively. The results of tensile analysis suggested that the elongation at break increased with ECPhP content increasing to 20%, indicating the increase of flexibility and toughness for the PVC blends. The dynamic stability time extended from 9.55 min to 30.06 min and the loss of exudation decreased because the epoxy groups and aromatic ring existed, which improved the processability of PVC blends. Therefore, it can be concluded that the ECPhP can partially replace DOTP as an environmental-friendly and renewable bio-based plasticizer.

Keywords: cardanol; epoxy plasticizer; PVC; DOTP

增塑剂是添加到聚合物分子中以增加材料柔韧性及改善材料加工性能的一类产品。增塑剂中传统邻苯二甲酸酯类用量最大, 约占增塑剂总产量的 80%。邻苯二甲酸酯类增塑剂作为软质聚氯乙烯

(PVC) 材料的增塑剂, 能够显著提高 PVC 的物理及

* 国家“十二五”科技支撑项目 (2015BAD15B08)

联系人: 聂小安, 研究员, 主要从事生物质资源转化及利用研究

收稿日期: 2016-03-18

力学性能,使得它广泛应用于医药及食品包装材料、日用品、电子材料、纺织品等各类制品中。然而,研究发现邻苯二甲酸酯类增塑剂具有生殖和发育毒性甚至致癌性^[1-2],各国也相继出台有关邻苯二甲酸酯类增塑剂的环保法规。因此,寻找环保安全可替代的增塑剂受到越来越多的重视。

腰果酚作为从农林剩余物腰果壳油中提取出来的天然生物质酚,其苯酚间位被含 15 个碳的长直链取代(不饱和度为 0~3),同时具有芳香族化合物耐高温和脂肪族化合物柔韧性好的特征^[3],是一种廉价易得、来源广泛的可再生资源。作为化石原料的替代品,腰果酚苯环上的酚羟基及侧链上的不饱和和双键常用于进一步改性,改性后的腰果酚广泛用于酚醛树脂的改性剂、高分子材料增塑剂、涂料和粘合剂等^[4-5]。陈洁等^[6]对腰果酚改性制得环氧腰果酚基缩水甘油醚增塑剂,使得 PVC、环氧树脂的力学性能、热稳定性及相容性均得到改善。Bo Caiying 等^[7]制备了磷酸化腰果酚缩水甘油醚(PCP),将其与腰果酚对比,发现 PCP 的热稳定性能更好。王莹等^[8-9]制备了环氧腰果酚基乙酸酯(ECA),并与环氧大豆油、PVC 树脂及加入对苯二甲酸二辛酯(DOTP)的 PVC 树脂对比,结果表明 ECA 可以作为一种性能优良的环保增塑剂产品。A. Greco 等^[10]也制得了腰果酚基乙酸酯,并进一步环氧化制得 ECA,作为增塑剂两者与 PVC 均部分相容,力学和流变性能分析表明可以作为助增塑剂部分替代 DOP。此外,据文献报道,磷酸化的腰果酚改性后用于天然橡胶、乙烯-丙烯二烯橡胶、聚氯乙烯和聚氯丁二烯,可以提高其热稳定性能、相容性以及加工性能,是一种高效增塑剂^[11-13]。但对腰果酚的酚羟基用磷酸酯改性的报道较少,引进磷脂及环氧基团,以提高 PVC 的塑化性能及热稳定性,目前还鲜见报道。

笔者合成了一种塑化性能佳、稳定性好的环保型增塑剂——环氧腰果酚基磷酸二苯酯(ECPhP),将其与商业化石油基增塑剂 DOTP 共混,考察其作为主增塑剂及 DOTP 的辅助增塑剂对 PVC 塑化体系的塑化效果、热稳定性、加工性及耐迁移性。旨在为农林生物基增塑剂的多元化和功能化开发、拓展农林生物质资源在塑料助剂领域的应用范围提供研究基础,通过对农林剩余物的资源化利用,可以降低对石化产品的依赖,具有巨大的经济效益及发展前景。

1 实验部分

1.1 主要原料

PVC:工业级,中国石化齐鲁分公司;

腰果酚:工业级,上海市昊化化工有限公司;

硬脂酸钙、硬脂酸锌:分析纯,常州嘉仁禾化学有限公司;

氯磷酸二苯酯、间氯过氧化苯甲酸、DOTP:分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;

二氯甲烷、三氯甲烷、碳酸氢钠、无水硫酸镁:分析纯,西陇化工股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

核磁共振仪:AV500 型,瑞典布鲁克公司;

双辊开炼机:ZG-200 型,东莞市正工机电设备有限公司;

电子万能拉力试验机:CMT4000 型,深圳新三思计量技术有限公司;

热重(TG)分析仪:TG209F1 型,德国 Netzsch 公司;

动态热机械分析(DMA)仪:Q800 型,美国 TA 公司;

转矩流变仪:Poly Lab 型,德国 Haake 公司。

1.3 试样制备

(1) 腰果酚基磷酸二苯酯(CPhP)的制备。

将工业级腰果酚减压蒸馏,收集 240~270℃ 下馏分,得到精制腰果酚原料。在 250 mL 带有搅拌装置、回流冷凝器及温度计的三口烧瓶中,加入 50 g 精制的腰果酚,40 g 氯磷酸二苯酯和 6 g 氢氧化钠,溶于 150 mL 氯仿,搅拌升温至 60℃ 反应 3 h,产物经抽滤和减压蒸馏处理,得到 CPhP。

(2) ECPhP 的制备。

称取 32 g CPhP 加入带有搅拌装置、回流冷凝器及温度计的三口烧瓶中,将 21 g 间氯过氧苯甲酸溶解到适量的二氯甲烷中,缓慢滴入三口烧瓶,在 30℃ 下反应 3 h,产物经过滤、洗涤至 pH 为 6~7,有机相经无水硫酸镁干燥 24 h 后,过滤及减压蒸馏得到 ECPhP,其环氧值为 3.28%,酸值为 1.6 mg/g KOH,合成路线如图 1 所示。

(3) PVC 共混物的制备。

将 PVC、热稳定剂、自制的 ECPhP 与 DOTP 按照表 1 配方混匀后加入双辊开炼机中,在 165℃ 下压制成 1 mm 厚 PVC 片材,用于挥发、抽出、迁移性等性能测试;使用冲压机将混炼的 PVC 片材制成哑铃型样条用于力学性能测试。

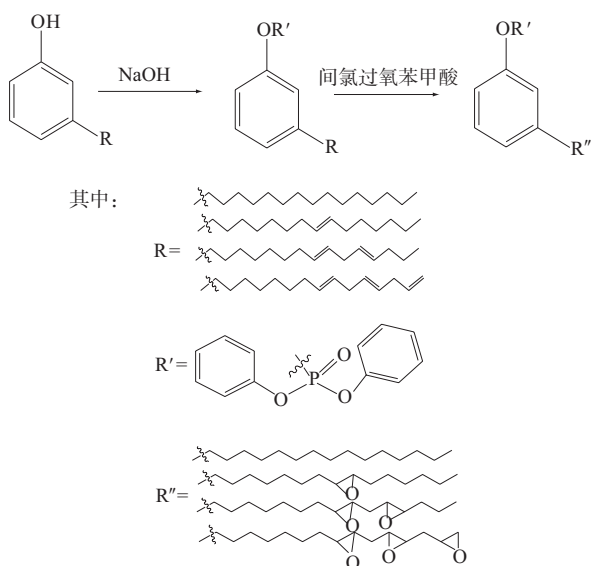


图1 环氧腰果酚基磷酸二苯酯的制备

表1 PVC 共混物制备配方

试样编号	PVC	ECPhP	DOTP	热稳定剂 ¹⁾
F0	100	0	40	2
F1	100	4	36	2
F2	100	8	32	2
F3	100	12	28	2
F4	100	40	0	2

注: 1) 热稳定剂为硬脂酸钙、硬脂酸锌, 质量比为 3 : 1。

1.4 分析与测试

酸值按 GB/T 1668-2008 测定;

环氧值按 GB/T 1677-2008 测定;

拉伸性能按 GB/T 1040.1-2006 测试;

邵氏硬度按 GB/T 2411-2008 测试;

挥发性按 ISO 176 : 2005 测试;

抽出性按 ASTM D1239-98 测试;

迁移性测试: 将 PVC 试片夹在两片滤纸之间, 放于 60℃ 烘箱干燥 48 h, 记录滤纸前后质量的变化;

核磁共振氢谱 (¹H NMR) 和核磁共振碳谱 (¹³C NMR) 分析: 采用核磁共振仪在室温下记录, CDCl₃ 做溶剂, 四甲基硅烷做内标;

动态力学性能测试: 采用 DMA 仪分析, 薄膜拉伸模式, 样品尺寸为 60 mm × 40 mm × 2 mm, 升温速率为 3℃/min, 频率为 1 Hz, 测试温度为 -60 ~ 80℃;

热稳定性采用 TG 仪测试, 氮气气氛, 升温速率为 10℃/min, 温度范围为 25 ~ 600℃;

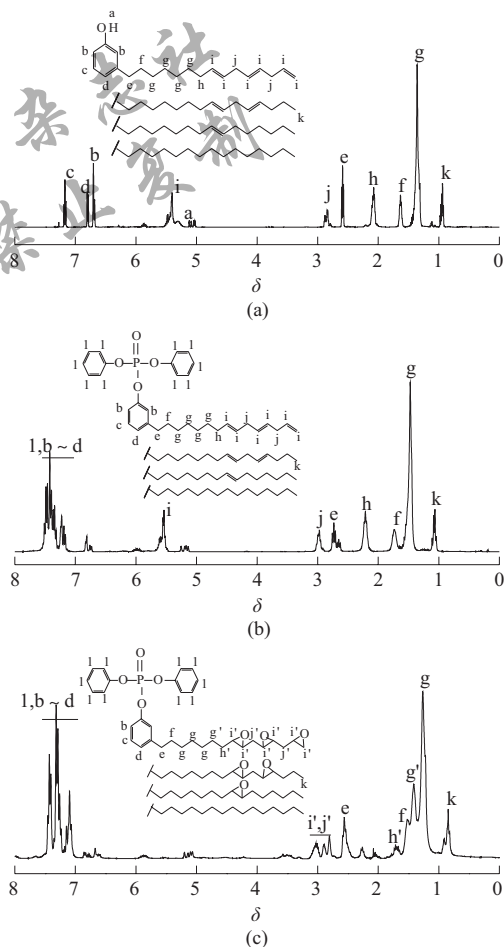
动态热稳定性及流变性测试: 采用转矩流变仪, 试样用量为 64 g, 温度为 180℃, 转速为 30 r/

min, 时间为 60 min。

2 结果与讨论

2.1 环氧腰果酚基增塑剂核磁共振谱图分析

腰果酚、CPhP 和 ECPhP 的 ¹H NMR 谱图如图 2 所示。在图 2a 中, 2.84, 2.58, 2.08, 1.65, 1.36, 0.93 处的峰 (峰 j, e, h, f, g 和 k) 分别对应亚甲基和甲基峰。在 5.2 ~ 5.4 (峰 i 和 a) 处对应于腰果酚中 CH=CH 和 OH 中的质子峰。在图 2b 和图 2c 中, 5.2 ~ 5.4 处对应的质子峰基本消失, 表明酚羟基和侧链不饱和双键已经成功转化。7.24 ~ 7.39 处出现的新的信号峰归属于 ECPhP 中的芳环质子峰 (峰 l), 表明腰果酚的酚羟基转化为苯基磷酸酯。此外, 在图 2c 中, 2.9 ~ 3.1 处的峰对应于环氧官能团中的质子峰, 表明发生了双键环氧化的转化。

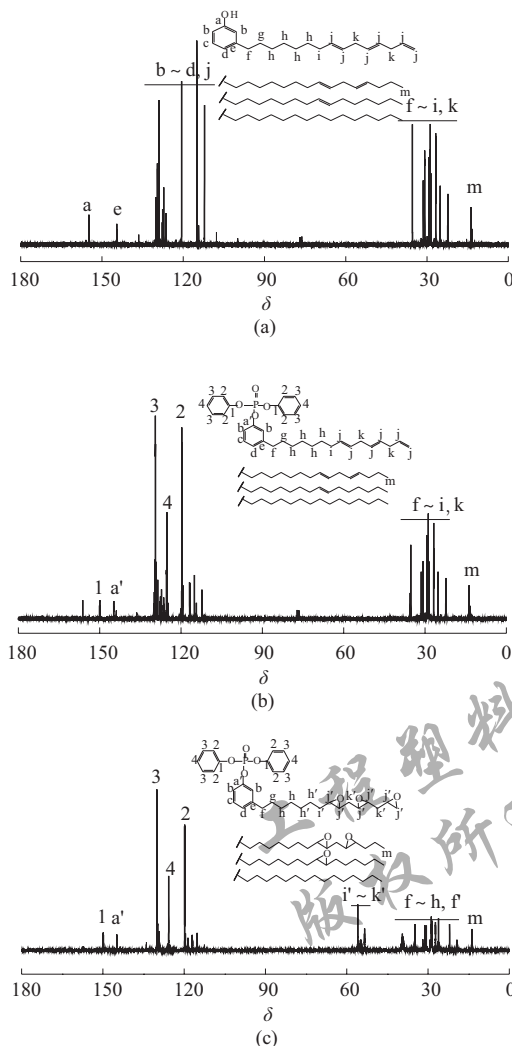


a—腰果酚; b—CPhP; c—ECPhP

图2 腰果酚、CPhP 和 ECPhP 的 ¹H NMR 谱图

腰果酚、CPhP 和 ECPhP 的 ¹³C NMR 谱图如图 3 所示。在 O=P—(O—C₆H₅)₂ 中 12 个碳对应的化学位移在 120.26, 120.46, 126.40, 130.07, 149.59 和 149.95 处 (峰 1 ~ 4)。在 53.35 ~ 56.56 处出现的新

峰对应于环氧官能团中的碳原子。由 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C NMR}$ 可知,成功合成了目标产物 ECPhP。



a—腰果酚; b—CPhP; c—ECPhP

图3 腰果酚、CPhP 和 ECPhP 的 $^{13}\text{C NMR}$ 谱图

2.2 PVC 共混试样的动态热力学性能

图4为不同PVC试样损耗因子随温度变化曲线,对应试样的玻璃化转变温度(T_g)如表2所示。可知,所有的PVC试样均只出现一个损耗因子峰,这表明共混试样为均相材料。与单独使用DOTP的F0相比,样品F1和F2(增塑剂中含ECPhP 10%与20%)的 T_g 从47.16℃分别下降到44.32℃和43.94℃。同时,随着增塑剂中ECPhP含量的增加,样品F3的 T_g 稍稍高于F0,但当样品F4中DOTP完全被ECPhP代替, T_g 从47.16℃增加到54.97℃。其原因可解释为ECPhP中的极性官能团(如环氧基、芳环、磷酸基)和烷基长链嵌入PVC共混物中,增加了PVC塑化体系无定型区的自由体积,提高

增塑制品的柔韧性。然而,由于ECPhP的分子量(约为531)大于DOTP(390.6)并含有更多的芳环结构,当ECPhP的含量占增塑剂的30%以上时,PVC共混试样的塑化性能降低。结果表明,含20%的ECPhP的共混试样表现较好的塑化性能。

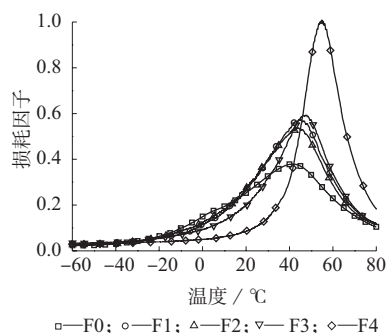


图4 不同PVC共混物的损耗因子曲线

表2 TG分析结果¹⁾

试样 编号	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_{10}/^\circ\text{C}$	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$T_{p1}/^\circ\text{C}$	$T_{p2}/^\circ\text{C}$	残炭 率/%
F0	47.16	261.1	255.6	297.3	292.7	460.7	8.80
F1	44.32	264.6	257.9	299.6	293.0	461.9	11.41
F2	43.94	268.6	266.0	306.8	299.6	458.9	11.16
F3	47.68	265.5	264.9	307.2	297.5	458.8	11.13
F4	54.97	264.5	275.4	327.9	288.2	463.9	13.90

注:1) T_i 为起始分解温度; T_{10} , T_{50} 分别为失重10%和50%的分解温度; T_{p1} , T_{p2} 分别为第1个、第2个峰值温度。

2.3 PVC 共混试样的TG分析

PVC试样的TG和微分热重(DTG)曲线如图5所示,相应数据列于表2。TG曲线表明共混物的热分解过程主要分为2个阶段,第一阶段在220~350℃,该阶段也是热分解速率最大的阶段,主要是PVC大分子链开始断裂脱去HCl,并生成共轭多烯烃,从而引发进一步的脱HCl。第二阶段在400~500℃,主要是PVC大分子链及其惰性填料降解为小分子的过程,如C—C键的断裂、环化,生成芳香类化合物^[14-15]。随着PVC中增塑剂含量的增加,样品F4的热失重曲线斜率明显减小,这是因为相比于脂肪长链中C—H键能随温度的升高而降低,从而导致长链的裂解,芳环在高温下热稳定性更好^[16],说明加入增塑剂可以提高PVC共混物的稳定性。

由DTG曲线可知,两个热解峰对应的温度大约为290℃和460℃。由表2可知,随着ECPhP含量的增加, T_{10} 和 T_{50} 相对于单独使用DOTP也逐渐增加,而 T_{p1} 和 T_{p2} 变化不大,这是因为环氧基团和磷酸苯酯能够与PVC链热解过程中释放的HCl反应,从而将Cl原子束缚在PVC链中阻止了PVC的进

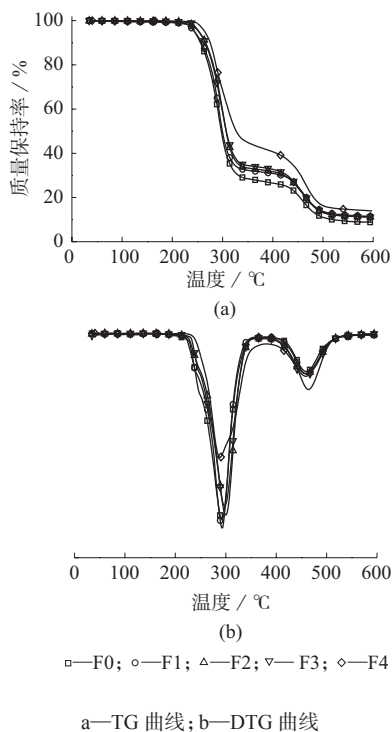


图5 不同PVC共混物的TG和DTG曲线

一步降解,增加其稳定性^[17-18]。当温度达到600℃时,样品的残炭率由8.80%增加到13.90%,残炭的增加是ECPhP的热降解造成的。综上可知,ECPhP增塑剂的加入能够改善PVC共混物的热稳定性,延长制品的使用寿命。

2.4 PVC共混试样的力学性能

不同PVC配方试样的力学性能测试结果如表3所示。随着增塑剂中ECPhP含量的增加,断裂伸长率先增加后减小,拉伸强度则呈现先减小后增加的趋势,邵氏硬度未发生明显变化。其原因可能是ECPhP含量低时,ECPhP中的长碳链对PVC制品柔韧性占主导作用,因此其断裂伸长率增加,但随着ECPhP含量的增加,增塑效率降低,这主要因为ECPhP由三个刚性的苯环组成,作为增塑剂加入到PVC中时,在一定程度扩散PVC大分子链的距离,降低分子间的作用力,起到增塑的作用,但是其存在较大的空间位阻导致PVC大分子链移动困难,故其增塑效果不及柔性长链好^[19]。综合比较可知,含

表3 不同PVC共混试样的力学性能测试结果

试样编号	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa	邵氏硬度
F0	376.72 ± 18.69	28.53 ± 1.66	87.12 ± 0.73
F1	389.01 ± 2.21	25.68 ± 0.55	87.90 ± 1.49
F2	386.95 ± 28.62	27.52 ± 0.50	89.26 ± 1.57
F3	389.44 ± 20.34	31.22 ± 1.51	86.94 ± 0.97
F4	282.41 ± 3.16	33.93 ± 0.27	88.50 ± 1.82

20% ECPhP的共混试样F2具有较好的力学性能。其原因可能是该用量下ECPhP中的环氧基、芳环及长碳链与DOTP中的芳基和酯基经过协同作用,部分插入PVC分子的结晶区,提高了相容性,改善了PVC的柔韧性。

2.5 PVC共混试样的动态热稳定性

利用Haake转矩流变仪研究含有不同配比增塑剂的PVC共混体系的加工性能和流变行为及其在加工过程中的热分解现象。不同PVC共混体系的扭矩随时间变化的关系如图6所示。表4为不同塑化体系的动态热稳定性数据。可以看出,随着ECPhP含量的增加,热稳定时间随之增加。与单独使用DOTP相比,增塑剂中ECPhP的含量由0增加到20%及30%时,热稳定时间由9.55 min分别增加到30.06 min和49.56 min,显著提高了PVC加工过程中的热稳定性。此外,该配方下的平衡扭矩与F0相差不多,说明ECPhP与DOTP对PVC共混物的熔融黏度影响相当,使PVC流动加工性能良好,ECPhP能部分替代DOTP。

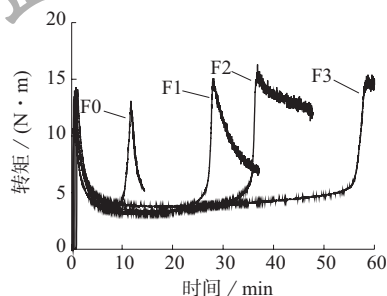


图6 不同PVC试样的扭矩随时间变化曲线

表4 动态热稳定性及流变性能分析

试样编号	分解峰值/min	平衡扭矩/(N·m)	稳定时间/min
F0	11.73	4.1	9.55
F1	28.05	3.8	22.97
F2	36.84	4.2	30.06
F3	58.73	4.8	49.56

2.6 PVC共混试样耐久性分析

PVC聚合物中每一个重复单元都有一个极化C—Cl键,该结构特点使增塑剂的极化部分通过范德华力、偶极-偶极作用与聚合物分子结合,因此也保留着各自独立的化学性质^[20]。当长期接触介质时,增塑剂会发生挥发损失、抽出损失、迁移损失等从而影响到制品的使用性能。

表5为不同PVC配方试样中增塑剂的抽出性、迁移性及挥发性测试结果。由表5知,随着ECPhP含量的增加,挥发性和迁移性损失均随之降低,PVC

中增塑剂向去离子水中的迁移率基本为零,向大豆油和石油醚中迁移总体呈现减小趋势,其原因归结于 ECPhP 含有芳环结构,使得增塑剂分子极性弱。此外,由于 ECPhP 侧链含有苯环和长碳链,因此随着 PVC 试样中增塑剂含量的增加,挥发损失率和迁移损失率总体呈下降趋势。

表 5 不同 PVC 配方的挥发性、迁移性、抽出性测试结果 %

试样 编号	挥发性	迁移性	抽出性		
			石油醚	大豆油	去离子水
F0	7.776 ± 0.30	0.167 ± 0.015	12.323 ± 0.68	1.201 ± 0.09	0.146 ± 0.08
F1	5.054 ± 0.21	0.532 ± 0.019	9.704 ± 0.34	1.364 ± 0.10	0.209 ± 0.05
F2	3.808 ± 0.13	0.108 ± 0.030	9.423 ± 0.23	0.859 ± 0.085	0.0235 ± 0.003
F3	0.483 ± 0.15	0.061 ± 0.035	6.741 ± 0.32	0.627 ± 0.064	0.01 ± 0.0035
F4	0.154 ± 0.09	0.377 ± 0.029	0.504 ± 0.05	0.172 ± 0.042	0.026 ± 0.0029

3 结论

以非食用农林剩余物为原料,合成了一种新型环保增塑剂,¹H NMR 和 ¹³C NMR 表明成功合成了目标产物。比较不同配方增塑 PVC 的力学性能发现,ECPhP 作为辅助增塑剂表现出较好的增塑性。ECPhP 的加入能显著提高 PVC 树脂的热稳定性,当增塑剂中 ECPhP 的含量由 0 增加到 20% 时,共混体系的 T_g 由 47.16℃ 降低到 43.94℃; T_{10} 和 T_{50} 分别提高了 10.4℃ 和 9.5℃,残炭率由 8.8% 增加 11.16%; PVC 共混试样的动态热稳定时间随之增加,由 9.55 min 延长至 30.06 min,显著提高 PVC 加工过程中的稳定性。随着 ECPhP 增塑剂含量的增加,迁移性和抽出性损失均随之降低。在去离子水介质中,ECPhP 的抽出损失几乎为零,在石油醚和大豆油介质中,随着 ECPhP 含量增加,抽出性损失随之降低。

参考文献

- [1] Wezel A P V, Vlaardingen P V, Posthumus R, et al. Environmental risk limits for two phthalates, with special emphasis on endocrine disruptive properties[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2000, 46(3):305–321.
- [2] Jane H D, Maria G, Vassilios P. Effect of mono-ethylhexyl phthalate on MA-10 leydig tumor cells[J]. *Reproductive Toxicology*, 2001, 15(2):171–187.
- [3] Paramashivappa R, Kumar P P, Vithayathil P J, et al. Novel method for isolation of major phenolic constituents from cashew (*Anacardium occidentale* L) nut shell liquid[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2001, 49(5):2 548–2 551.
- [4] Gandini A. The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(5):1 061–1 083.
- [5] 何元锦,陈福林,艾娇艳. 腰果壳油在高分子材料中的应用研究进展[J]. *特种橡胶制品*, 2008, 29(6):48–51.
- [6] He Yuanjin, Chen Fulin, Ai Jiaoyan. Progress of application research on cashew nut shell liquid in polymer materials[J]. *Special Purpose Rubber Products*, 2008, 29(6):48–51.
- [7] Chen Jie, Nie Xiaolan, Liu Zengshe, et al. Synthesis and application of polyepoxide cardanol glycidyl ether as biobased polyepoxide reactive diluent for epoxy resin[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(6):1 164–1 171.
- [8] Bo Caiying, Hu Lihong, Jia Puyou, et al. Structure and thermal properties of phosphorus-containing polyol synthesized from cardanol[J]. *Rsc Advances*, 2015(5):106 651–106 660.
- [9] 王莹,蒋平平,张伟杰,等. 利用生物基腰果酚分子改性制备一种环氧化增塑剂[J]. *精细化工*, 2014, 31(6):753–758.
- [10] Wang Ying, Jiang Pingping, Zhang Weijie, et al. A study on an epoxidized plasticizer prepared by modification of bio cardanol[J]. *Fine Chemicals*, 2014, 31(6):753–758.
- [11] 王莹,蒋平平,张伟杰,等. 环保增塑剂环氧腰果酚乙酸酯增塑 PVC 研究[J]. *中国塑料*, 2014, 28(11):88–94.
- [12] Wang Ying, Jiang Pingping, Zhang Weijie, et al. Preparation and application performance of environmental-friendly plasticizer-epoxidized cardanol acetate for PVC[J]. *China Plastics*, 2014, 28(11):88–94.
- [13] Greco A, Brunetti D, Renna G, et al. Plasticizer for poly(vinyl chloride) from cardanol as a renewable resource material[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(11):2 169–2 174.
- [14] Menon A R, Pillai K C. Rheology of phosphorylated cashew nut shell liquid prepolymer modified natural rubber[J]. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2000, 53(1–2):35–41.
- [15] Menon A R R, Sonia T A, Sudha J D. Studies on blends of natural rubber and ethylene propylene diene rubber modified with phosphorylated cardanol prepolymer:Processability, physico-mechanical properties, and morphology[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102(6):5 123–5 130.
- [16] Caillol S, Voirin C, Sadavarte N V, et al. Functionalization of cardanol:Towards biobased polymers and additives[J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 5(9):3 142–3 162.
- [17] Da Silva M A, Vieira M G A, Maçumoto A C G, et al. Polyvinyl chloride(PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid[J]. *Polymer Testing*, 2011, 30(5):478–484.
- [18] Li Juan, Ke Chenhao, Xu Liang, et al. Synergistic effect between a hyperbranched charring agent and ammonium polyphosphate on the intumescent flame retardance of acrylonitrile-butadiene-styrene polymer[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(7):1 107–1 113.

- dimethyl methylphosphonate on mechanical, thermal, and flame-retardant properties of flexible polyurethane foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(2):916–926.
- [7] Feng F F, Qian L J. The flame retardant behaviors and synergistic effect of expandable graphite and dimethyl methylphosphonate in rigid polyurethane foams[J]. Polymer Composites, 2014, 35(2):301–309.
- [8] 李碧英, 仇兵, 陈和江, 等. DMMP 与 EG 在 RPUF 中的阻燃协同研究 [J]. 聚氨酯工业, 2011(2):44–46.
- Li Biying, Qiu Bing, Chen Hejiang, et al. Study on the synergistic effect of DMMP and EG in RPUF[J]. Polyurethane Industry, 2011 (2):44–46.
- [9] Hu X, Wang D, Wang S. Synergistic effects of expandable graphite and dimethyl methyl phosphonate on the mechanical properties, fire behavior, and thermal stability of a polyisocyanurate-polyurethane foam[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2013, 23(1):13–20.
- [10] Lorenzetti A, Modesti M, Besco S, et al. Influence of phosphorus valency on thermal behaviour of flame retarded polyurethane foams [J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(8):1 455–1 461.
- [11] Zhang X G, Ge L L, Zhang W Q, et al. Expandable graphite-methyl methacrylate-acrylic acid copolymer composite particles as a flame retardant of rigid polyurethane foam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(2):932–941.
- [12] Hu X M, Wang D M. Enhanced fire behavior of rigid polyurethane foam by intumescent flame retardants[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(1):238–246.
- [13] Meng Xianyan, Ye Ling, Zhang Xiaoguang, et al. Effects of expandable graphite and ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of rigid polyurethane foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(2):853–863.
- [14] 赵义平, 阎家建, 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 Jiajian, Chen Dingmeng, et al. Preparation and characterization of flame retardant polyurethane foam[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(5):697–699.
- [15] 陶亚秋, 周云, 祝杜民. 无卤添加型阻燃剂对硬质聚氨酯泡沫阻燃性能研究 [J]. 化工新型材料, 2012, 40(8):123–125.
- Tao Yaqiu, Zhou Yun, Zhu Dumin. Study on flame retardant properties of rigid polyurethane foam with halogen free additive flame retardant[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(8):123–125.
- [16] 王成群. 无卤阻燃剂复配 / 包覆可膨胀石墨阻燃软质聚氨酯泡沫的性能 [D]. 上海: 东华大学, 2013.
- Wang Chengu. Properties of flexible polyurethane foam filled with expandable graphite compounded with or encapsulated by halogen-free flame retardant[D]. Shanghai:Donghua University, 2013.
- [17] 王志涛. 新型阻燃聚氨酯保温材料的制备及性能研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
- Wang Zhitao. Preparation and properties of new flame retardant polyurethane thermal insulation materials[D]. Zhengzhou:Zhengzhou University, 2014.

意大利 CRP 集团定制生产 Windform 3D 打印材料

意大利增材制造公司 CRP 集团的研发部门开发了 Windform 系列材料, 它们都是玻璃纤维或碳纤维增强的聚酰胺类材料。其应用范围广, 从摩托车到航空领域, 从包装到医疗设备。每个材料都有其专门定制的力学性能。

Windform XT2.0 和 Windform SP 都填充了碳纤维, 极其轻, 相比之下, Windform XT2.0 在所有 Windform 材料中有最高拉伸强度, Windform SP 更有弹性, 有较好的韧性, 保持较大的力学强度。填充玻璃纤维的聚酰胺基的 Windform GT 具有高弹性, 防水, 无需表面处理等特点。 (新材料在线)

(上接第 109 页)

- [16] Menon A R R, Aigbodion A I, Pillai C K S, et al. Processability characteristics and physico-mechanical properties of natural rubber modified with cashewnut shell liquid and cashewnut shell liquid-formaldehyde resin[J]. European Polymer Journal, 2002, 38(1):163–168.
- [17] Parreira T F, Ferreira M, Sales H J S, et al. Quantitative determination of epoxidized soybean oil using near-infrared spectroscopy and multivariate calibration[J]. Applied Spectroscopy, 2002, 56(12):1 607–1 614.
- [18] 康迷, 韩建, 丁新波, 等. 阻燃增塑剂对 PVC 材料阻燃性能影响的研究 [J]. 浙江理工大学学报, 2013, 30(5):663–666.
- Kang Mi, Han Jian, Ding Xinbo, et al. Study on influence of flame-retardant plasticizer on flame-retardation plasticizer on flame reterdation[J]. Journal of zhejiang Sci-Tech Univerity, 2013, 30(5):663–666.
- [19] Ullah A, Wu J. Feather fiber-based thermoplastics: Effects of different plasticizers on material properties[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2013, 298(2):153–162.
- [20] 刘海军. PVC 增塑机理及 PVC-增塑剂的相互作用 [J]. 山西化工, 2011, 31(2):56–58.
- Liu Haijun. Mechanism of PVC plasticization and PVC-plasticizer interaction[J]. Shanxi Chemical Industry, 2011, 31(2):56–58.