

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.11.026

磷系阻燃剂的发展及应用研究^{*}

张雪¹, 张园², 叶斐斐¹, 杨勇¹, 钱运华¹

(1. 淮阴工学院, 江苏淮安 223001; 2. 山东农业大学, 山东泰安 271000)

摘要: 简述了磷系阻燃剂的相对优势及阻燃机理, 重点综述了红磷、磷酸酯、膦酸酯等磷系阻燃剂的研究进展、应用以及未来发展方向。指出未来磷系阻燃剂将朝着以下几个研究方向发展: 提高阻燃剂的热稳定性及与材料的相容性; 磷系阻燃剂的超细化; 制备含有多官能团, 且含有多阻燃元素于一体的高效阻燃剂; 研究具有增塑、防老化、防水、抗静电等多功能阻燃剂; 开发高效、低烟、低毒、对材料性能影响小的阻燃剂。

关键词: 磷系阻燃剂; 膦酸酯; 阻燃机理; 研究进展; 应用

中图分类号: TQ314.24+8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)11-0112-06

Development and Application Research of Phosphorus-Containing Flame Retardant

Zhang Xue¹, Zhang Yuan², Ye Feifei¹, Yang Yong¹, Qian Yunhua¹

(1. Huaiyin Institute of Technology, Huaian 223001, China; 2. Shandong Agricultural University, Taian, 271000, China)

Abstract: The relative advantage and flame-retardant mechanism of the phosphorus-containing flame retardant were expounded. The research progress, application and future development direction of phosphorus-containing flame retardants such as red phosphorus, phosphate, phosphonic acid ester and so on were mainly reviewed. Finally, the future development direction of phosphorus-containing flame retardants was pointed: to improve the thermal stability and material compatibility of flame retardant; the ultra refinement of phosphorus flame retardant; and the preparation of high efficiency flame retardant containing many functional groups and many kinds of flame retardants; the research of flame retardant having many functions such as plasticizing, anti aging, waterproof, antistatic, etc; the development of flame retardant having high efficiency, low smoke, low toxicity, little impact on the material properties.

Keywords: phosphorus-containing flame retardant; phosphate ester; flame retardant mechanism; research and progress; application

现今高分子材料在生产生活中的应用越来越广泛, 人们对此类产品的安全性能尤其是阻燃性能的要求也越来越高, 由此人们对阻燃添加剂的低烟、低毒期望也越来越高, 在这种发展方向上的研究也越来越多。磷系阻燃剂凭借其高效、低烟、低毒等优点成为研究最多也是最复杂的一种阻燃剂。随着塑料工业的改进及阻燃剂合成方法的不断完善, 磷系阻燃剂的种类在不断增加, 性能也在不断增强^[1]。

1 磷系阻燃剂的相对优势

氢氧化铝、硼酸锌、氧化锑和钼系化合物等多种无机阻燃剂价廉、不挥发、热稳定性好、有害性小且抑烟效果好, 但其使用时添加量大, 严重影响了材料的加工性能, 且其阻燃性能很低。卤系阻燃剂阻燃效果好, 添加量少, 对材料的性能影响较小, 但容易释放出具有腐蚀性的卤化氢气体且生烟量大。某些卤系阻燃剂会产生多溴代苯并恶英和多溴代二苯并呋喃等有毒致癌物质, 影响人体正常代谢。2006年7月1日, 欧盟开始实施 RoHS 指令, 严格限制使用多溴二苯醚 (PBDEs) 和多溴联苯 (PBB)。其中 PBDEs 是使用最频繁

的溴系阻燃剂, 在 2004~2013 年期间逐渐退出生产和使用, 这导致其他阻燃剂的需求量增多, 其中包括有机膦酸酯^[2]。

日本帝人集团一直关注新型无卤阻燃剂的研发, 且于 2014 年在我国台湾省台北的一家工厂开始生产 FCX-210 阻燃剂^[3]。它是一种新型磷系阻燃剂, 使用时只需加入少量, 即可提高多种树脂如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS)、聚苯乙烯 (PS) 和尼龙 (PA) 等的阻燃性能, 且能维持树脂的原有性能, 在汽车和电子工业领域得到广泛应用。该集团预计至 2018 年, 阻燃剂 FCX-210 的销售额将达到 40 亿日元 (2 700 万欧元)。

磷系阻燃剂包括有机膦酸酯在内, 添加量少, 在燃烧过程中产生磷酸酐或磷酸, 对环境危害小。此外, 磷系阻燃剂还具有低毒、低烟、低卤和高阻燃性等优点, 所以对其阻燃机

^{*} 江苏省淮安市产学研协同创新计划 (HAC2014006), 江苏省盐化工新材料工程实验室 2014 年开放基金资助项目 (SF201402)

联系人: 钱运华, 教授, 主要从事无机有机复合材料的研究

收稿日期: 2015-08-26

理的研究和产品的开发发展很快。

2 磷系阻燃剂的阻燃机理

2.1 凝聚相阻燃机理

(1) 磷系阻燃剂在燃烧过程中产生的磷酸酐可促使可燃物脱水炭化,炭的生成降低了火焰与凝聚相之间的热传导,从而阻止或延缓产生可燃气体。

(2) 磷酸酐热解形成覆盖在可燃物表面的类似玻璃状的熔融物,促使其氧化生成二氧化碳,起到阻燃作用。

(3) 磷系阻燃剂在燃烧过程中产生的磷酸可吸热,因为它阻止了 CO 氧化为 CO₂,降低了加热过程。

2.2 气相阻燃机理

(1) 聚合物表面阻燃剂受热分解出挥发性磷化物(如 PO·等)可大大降低氢原子浓度,证明 PO·可捕获 H·,即 $PO \cdot + H \cdot = HPO$,从而阻止或减缓了燃烧链反应进程。

(2) 阻燃剂受热时分解出难燃气体,可降低燃烧区内的可燃气体浓度至燃烧下限以下,同时稀释了该区的氧浓度,阻止继续燃烧,达到阻燃目的。

2.3 协同阻燃机理

当含磷阻燃剂中引入另一个阻燃元素时,其阻燃作用往往要大于单含磷的阻燃剂。磷元素主要在凝聚相起阻燃作用,另一种引入的阻燃元素则在气相中起阻燃作用,两种不同的阻燃元素在不同相间具有较好的协同作用。如磷与卤协同、磷与氮协同及磷与硼协同等。

3 红磷阻燃剂

红磷的磷含量高、用量少、阻燃效果好,但在空气中易燃、易吸潮且燃烧时释放出有害气体,因此在应用中受到诸多限制^[4-5]。目前对于红磷的改性和预处理研究越来越多,如氢氧化铝包覆红磷和密胺包覆红磷^[6]、氢氧化镁包覆红磷^[7]、微胶囊化红磷等。红磷微胶囊化处理就是通过物理或化学方法在红磷表面包覆一层无机物或高分子树脂薄膜,当基材燃烧时,胶囊破裂进而发挥其阻燃作用^[8]。研究发展高效的微胶囊化红磷阻燃剂有利于拓展磷系阻燃剂的应用范围。

常怀春等^[9]采用原位聚合法制备了平均粒径为 7.5 μm 的超细化微胶囊红磷(MRP)阻燃剂,其以酚醛树脂(PF)为囊壁、红磷为囊芯。用乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVAC)改性过的高密度聚乙烯(PE-HD)作为电缆料的基础树脂,并将所制备的 MRP 辅以炭黑用于阻燃此电缆料,结果显示 MRP 使 PE-HD/EVAC 电缆料获得良好的阻燃和抑烟性能。

Chang Shaokun 等^[10]制备了一种以氢氧化铝和三聚氰胺树脂作为壁材、红磷为囊芯的新型双层微胶囊化红磷(DMRP),并将其应用在聚乳酸中,使得聚乳酸材料的极限氧指数(LOI)由 20.5% 提高到 29.3%。DMRP 提高了材料的

着火点、降低了吸水率,阻燃效果比普通红磷或传统的 MRP 阻燃剂要好得多,且其阻燃等级可达到 UL 94 V-0 级。

何影翠等^[11]利用氢氧化铝作为囊材对红磷进行微胶囊化处理,并对其微胶囊化条件通过正交实验进行了优化。优化条件下微胶囊化处理的红磷抗氧化性增强,吸湿率明显降低,热降解速率降低,阻燃性能增强。

4 磷酸酯阻燃剂

传统上讲,用于各种聚合材料的阻燃添加剂若不是气相阻燃(如最常见的有机卤素化合物)就是固相阻燃(如有机磷化合物),能够同时在气-固两相起阻燃作用的添加剂更经济高效、更环保^[12]。磷酸酯阻燃剂大部分是添加型阻燃剂,除在凝聚相起阻燃作用外,也在气相起到阻燃作用,这就推动了有机磷系阻燃剂的发展。现在市场上已经开发成功并大量使用的磷酸酯类阻燃剂(如磷酸三苯酯)具有阻燃与增塑双重功能。其增塑功能可使塑料成型时流动加工性变好,低烟、低毒、光稳定性好、极少或不增加阻燃材料的质量且阻燃效率较高。

磷酸酯类阻燃剂可分为单含磷磷酸酯、含氮磷酸酯和含氯磷酸酯三大类。其制备方法一般有两种:一是采用醇与三氯化磷、五氯化磷或磷酸反应来合成;二是采用醇(钠)、三氯氧磷与环氧化合物或酚(钠)来合成^[13]。

4.1 单含磷的磷酸酯

此类磷酸酯包括单磷酸酯和低聚磷酸酯,单磷酸酯大多为液体,分子量低、蒸汽压高、分解温度低、热稳定性差^[14],因此与聚合物基材相容性差、易迁移、易挥发、阻燃效果欠佳。随着阻燃剂的发展,磷酸酯类阻燃剂由单磷酸酯逐渐向低聚磷酸酯方向发展。低聚磷酸酯相对分子质量高、磷含量高、低毒、无色且耐水解,因而常被应用于聚氨酯(PUR)、聚碳酸酯(PC)、聚丙烯(PP)等高分子材料的阻燃。

黄严等^[15]以三氯氧磷、乙二醇、无水乙醇为原料合成了一种单含磷的磷酸酯,并将其与自制的改性氢氧化镁复配对发泡聚苯乙烯进行阻燃改性,结果发现,可达到良好的阻燃效果。

张诗尧等^[16]合成了两种芳基磷酸酯 DMP-RDP 和 DMP-HDP,具体合成过程见图 1。

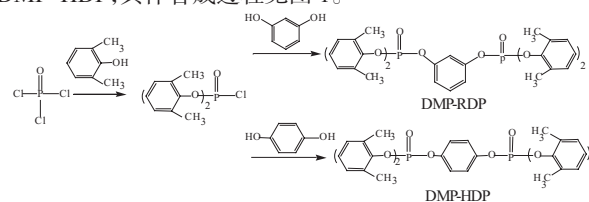


图1 DMP-RDP 和 DMP-HDP 的合成过程

合成的两种产物起始热分解温度分别为 269℃ 和 222℃,具有较好的热稳定性。并且这两种产物对 PC 材料具

有很好的阻燃效果,将合成的两种产物分别添加到 PC 中制备阻燃 PC 材料,当添加量都为 4% 时,材料都能通过 UL94 V-0 级,LOI 分别能达到 34.8% 和 34.2%。

刘述梅等^[17]以含季戊四醇骨架的螺环磷酸酯二酰氯(PDD)和双环笼状磷酸酯(PEPA)为原料,合成既有螺环又有双环笼状的磷酸酯阻燃剂 PDD-PEPA,见图 2。并对该阻燃剂的合成条件进行优化,优化条件下制得的阻燃剂理论磷含量为 21.2%,起始分解温度为 351℃,650℃时残炭率为 63.6%。

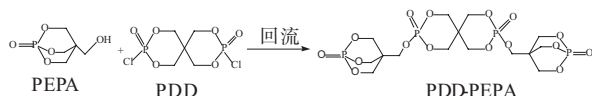


图 2 PDD-PEPA 的合成过程

4.2 含氮磷酸酯

此类磷酸酯阻燃剂同时含有磷、氮两种阻燃元素,其中的氮元素主要来源于化合物中的胺、二胺或者三聚氰胺等。磷-氮阻燃剂可在凝聚相和气相中起到协同阻燃的作用,阻燃效果比单含磷的磷酸酯阻燃剂好。

Bai Zhiman 等^[18]合成了分子链上含有氮元素的含磷高分子阻燃剂 FP-3(见图 3),用热重分析和微量量热计测试结果表明:FP-3 在最大质量损失率最小的情况下可燃性最低。对其分解气体进行了傅立叶变换红外及热重分析,结果表明 FP-3 展示出气相和凝聚相之间的协同作用,从而提高了阻燃性。

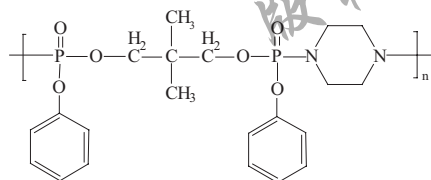


图 3 含氮-磷高分子阻燃剂 FP-3 的分子结构式

目前膨胀型阻燃剂中研究较活跃的是对传统的聚磷酸铵(APP)、三聚氰胺磷酸盐(MP)、三聚氰胺胍磷酸盐(MCA)等进行改性或复配处理以及合成新型含氮磷酸酯类阻燃剂^[19]。

合成的新型含氮磷酸酯集炭源(成炭剂)、酸源(脱水剂)和气源(膨胀剂)于一体,阻燃效果更好。

佛山科学技术学院等^[20]将磷酸三聚氰胺盐(PM)和季戊四醇磷酸酯(PEPA)复配成一种新型的无卤阻燃剂,并制作了 PM/PEPA 协同阻燃硬质 PUR 泡沫塑料来检测其阻燃效果。结果表明,PM 和 PEPA 按质量比为 1:1 复配,阻燃效果优异,在阻燃剂添加量为 16% 时,硬质 PUR 泡沫塑料的 LOI 达到 24.3% 左右,500℃时残炭率为 37.4%。

张志毅等^[21]合成了一种新型磷氮阻燃剂。其集炭源、酸源和气源于一体,是采用 2- 笼状季戊四醇磷酸酯-4,6-二氯均三嗪和对氨基苯磺酸钠发生取代反应而制得的。将

制得的此种阻燃剂用于阻燃硬质 PUR 泡沫材料,结果表明,当添加量为 25% 时,LOI 为 27.5%,阻燃级别可达 V-0 级。

4.3 含氯磷酸酯

含氯磷酸酯主要采用醇(如季戊四醇)、三氯化磷或三氯氧磷、氯气和环氧化物反应来合成。研究最早也是研究最多的合成方法是采用季戊四醇、三氯化磷与环氧化物反应来合成^[22-23]氯代双磷酸酯,合成过程如图 4。

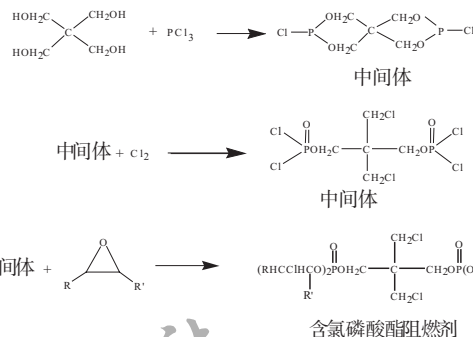


图 4 含氯磷酸酯阻燃剂的合成过程

杜隆超等^[24]以三氯氧磷、季戊四醇为原料,合成螺环磷酸酯二酰氯。将其与环氧化物反应就可以直接得到含氯磷酸酯阻燃剂。

房晓敏等^[25]以季戊四醇、三氯化磷、氯气及环氧乙烷为原料,四氯化钛为催化剂,通过三步反应合成了阻燃剂 V6,见图 5,总产率达 93.5%。将其用于阻燃 PUR 泡沫塑料,最佳添加量为 20%,此时阻燃 PUR 泡沫塑料的磷含量为 1.75%,LOI 达到 25.8%,阻燃效果较好。

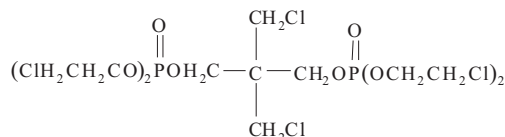


图 5 阻燃剂 V6 的分子结构式

董研等^[26]以季戊四醇和三氯化磷为初始反应物,后期通入氯气,最后再与环氧丙烷反应,最终合成了新型高效阻燃剂 2,2- 双氯甲基- 四(2- 氯丙基) 丙二醇双磷酸酯,见图 6。并将其用于阻燃 PVC 输送带,结果表明,合成的阻燃剂具有良好的阻燃作用。此类阻燃剂中有 P、Cl 两种阻燃元素,可在凝聚相和气相中起协同阻燃作用,其阻燃效果较单含磷或单含氯的阻燃剂好,是阻燃高分子材料所用的主要阻燃剂之一。此类化合物分子量较大,有望提高耐迁移性能,多用于 PUR 泡沫塑料、环氧树脂、不饱和聚酯等材料。

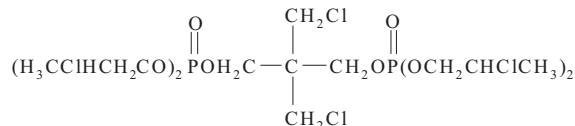


图 6 双氯甲基- 四(2- 氯丙基) 丙二醇双磷酸酯的分子结构式

4.4 磷酸酯

磷酸酯类化合物化学稳定性较好(因其自身含有 P—C

键),阻燃性能持久,且耐水、耐溶剂,应用性好,因此,人们高度重视关于磷酸酯类阻燃剂的研究进展^[27]。

赖涛等^[28]以苯基磷酸二氯和 2,6-二甲苯酚为原料,合成一种热稳定性较好的固体磷酸酯阻燃剂 BDMPOPO,见图 7。将其用于阻燃 PC 材料,当添加量为 6% 时,材料即可通过 UL-94 V-0 级,且 LOI 可达到 31.0%,表现了良好的阻燃效率。

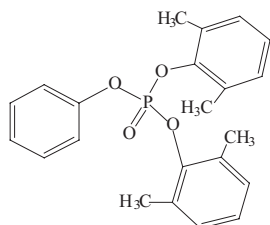


图 7 BDMPOPO 的分子结构式

Kim Min-Jung 等^[29]通过一种简单通用的方法合成石墨烯磷酸(GPA),介绍了在赤磷存在的情况下通过球磨法直接把磷引入到石墨中,通过各种微观和光谱测量提出并证明了这种反应机理是合理的。GPA 被证明可高度分散在不同极性溶剂中(包括中性水)。涂覆了溶剂分散过的 GPA 的纸片表现出很好的阻燃性能。

5 磷系阻燃剂的应用

5.1 在塑料阻燃方面的应用

目前,塑料制品广泛应用于建筑、家具和公共交通等方面,出于安全考虑,人们对它们的阻燃要求越来越高。磷系阻燃剂具有无卤、低烟和低毒的特性,其用量少、效率高,适用面广。

微胶囊化红磷广泛应用于热塑性树脂[如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、PC、PA、PE、EVAC 等]的阻燃,也可用于不饱和聚酯等热固性树脂的阻燃,还可用于乙丙橡胶、顺丁橡胶和纤维织物等的阻燃。F. Laoutid 等^[30]用 5% 的微胶囊红磷与其他无机阻燃剂协同阻燃再生的 PET 塑料,结果显示,该阻燃塑料的 LOI 达到 35.5%。

宋克东等^[31]采用高流动性 PA6 为基体树脂,以磷-氮系无卤阻燃剂作为添加剂,开发出一系列高性能的无卤阻燃 PA6 材料,广泛应用在汽车和电子零部件等领域。与普通 PA6 阻燃材料相比,相同条件下,这种 PA6 材料具有更好的阻燃效果与更优的力学性能。

彭华乔等^[32]综述了两大类含磷阻燃剂(添加型和反应型)阻燃环氧树脂的研究进展,并指出结合微胶囊技术采用添加型阻燃剂的阻燃环氧树脂具有广阔的发展前景,在飞机制造方面应用广泛,如阻燃环氧树脂胶接剂。

现在市场上销售的磷酸三芳酯,磷酸三甲苯酯和磷酸三苯酯等主要适用于纤维素、工程塑料、PUR 泡沫材料、环

氧树脂、酚醛树脂等,但由于其稳定性差,使用受到一定限制。为了解决这一问题,人们又研究且合成了双磷酸酯,如 V6、T101-1、四(β-氯异丙基)-1,2-亚乙基二磷酸酯(TCPEDP)等,主要用于聚醚型块状 PUR 软泡、高回弹软泡和模型软泡。甲基磷酸二甲酯(DMMP)是有机磷阻燃剂中的一种,是一种不含卤素的低浓度液态添加型阻燃剂,阻燃性能优良^[33]。DMMP 由于含磷量高,添加量少,使用方便,广泛用于 PUR 泡沫塑料、不饱和聚酯树脂和环氧树脂等高分子材料的阻燃。

由此可见,随着塑料的各方面应用,大大促进了磷系阻燃剂的发展。但针对不同的塑料,阻燃要求也不同,因此需要更准确地对磷系阻燃剂的阻燃机理及复配技术进行研究,使磷系阻燃剂能更有效地应用于各种塑料。

5.2 在织物阻燃方面的应用

M.O.Gracial 等^[34]将 100% 的丙烯酸纺织面料用两种阻燃产品浸染:一种是商业化的阻燃剂,由聚合树脂、磷酸和硼砂 $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ 结合生成,另一种是六偏磷酸钠 $(\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18})$ 。通过通用的测试方法对织物的可燃性能和机械性能进行测试,结果表明,涂覆了阻燃剂后的纺织面料,其力学性能明显提高或至少保持与未涂覆阻燃剂的面料相同,阻燃剂的使用使纺织面料的燃烧时间由未经阻燃处理时的 8 s 增长到 2 min。

徐超武等^[35]将耐久性环状磷酸酯阻燃剂 Hifire T-886 用于涤纶织物中,整理后的涤纶织物的阻燃性达到了阻燃防护服用织物的国家标准。阻燃整理对涤纶织物的物理力学性能损伤较小,断裂强力无明显变化,且具有很好的耐水洗性。

棉、亚麻、木棉花、大麻制品、纤维素及其衍生物、尼龙及纺织品等均可用卤代二磷酸酯来改性,以提高其阻燃性能及加工性能^[22-23]。经卤代二磷酸酯改性的棉纤维或织物,不仅有阻燃性而且在质感上也有所改善。

6 磷系阻燃剂的未来发展方向

日前,中科院宁波材料技术与工程研究所与国家复合改性聚合物材料工程技术中心、贵州源翼矿产集团有限公司和瓮安县人民政府在贵州省瓮安县签署合作协议,共同推进具有高热稳定性、化学稳定性、良好电性能和高阻燃性能的工程塑料用新型高端磷系阻燃剂的开发和产业化。高性能磷系阻燃剂的开发和应用是中科院宁波材料所重点布局的研究方向之一^[36]。

从中科院的研究方向和文中提到的相关研究可推断出,为了满足人们的阻燃需求,未来磷系阻燃剂将朝着以下几个研究方向发展:

- (1) 提高阻燃剂的热稳定性和材料相容性;
- (2) 磷系阻燃剂的超细化;
- (3) 制备含有多官能团,且含有多阻燃元素一体的高效阻燃剂;
- (4) 研究具有增塑、防老化、防水、抗静电等多功能阻燃剂;
- (5) 开发高效、低烟、低毒、对材料性能影响小的阻燃剂。

瑞士和德国科学家相继通过试验证明多溴二苯醚及其阻燃材料在热裂解和燃烧时会生成有毒致癌物质多溴代二苯并二恶英和多溴代二苯并呋喃,并且,溴系阻燃剂阻燃的高聚物在热裂及燃烧时会生成大量的烟尘及腐蚀性气体,对环境和生物具有危害性。又鉴于各国环保政策逐步趋严,国内建筑节能外墙保温政策逐步推出,溴素资源价格长期处于高位而中国又是溴素净进口国家,磷系阻燃剂替代溴系产品势在必行。磷系阻燃剂具有广泛的应用前景,要改善我国磷化工行业的现状,就要加快精细磷化工产品的研发步伐,主动研究新技术、推广新成果,综合利用我国丰富的磷矿资源,有效开发附加值更高的新产品,积极开拓市场,从而进一步提高市场竞争力。

参考文献

- [1] 歹明莉. 中华民居, 2013(1):328-329.
Dai Mingli. China Homes, 2013(1):328-329.
- [2] Marta Venier, et al. Acc. Chem. Res., 2015, 6: A.
- [3] 燕丰. 橡塑技术与装备(塑料版), 2015, 41(4):44.
Yan Feng. China Rubber / Plastics Technology and Equipment (Plastic Edition), 2015, 41(4):44.
- [4] 桑洁, 等. 磷肥与复肥, 2014, 29(6):4-8.
Sang Jie, et al. Phosphate & Compound Fertilizer, 2014, 29(6):4-8.
- [5] 洪晓东, 等. 工程塑料应用, 2012, 40(8):86-89.
Hong Xiaodong, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(8):86-89.
- [6] 李翔, 等. 现代塑料加工应用, 2013, 25(3):35-38.
Li Xiang, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2013, 25(3):35-38.
- [7] 赵玉叶. 无机-有机物双层包覆红磷的制备及应用研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2014:1-52.
Zhao Yuye. Preparation of inorganic-organic double encapsulated red phosphorus and its application research[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2014:1-52.
- [8] 于娜娜, 等. 精细与专用化学品, 2013, 21(1):51.
Yu Nana, et al. Fine and Specialty Chemicals, 2013, 21(1):51.
- [9] 常怀春, 等. 塑料工业, 2011, 39(1):89-92.
Chang Huaichun, et al. China Plastics Industry, 2011, 39(1):89-92.
- [10] Chang Shaokun, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125:3 014-3 022.
- [11] 何影翠, 等. 化学与粘合, 2014, 36(4):279-281.
- [12] Bob A Howell. ACS Symposium Series, 2009, 7(1013):266-287.
- [13] 翟博, 等. 塑料工业, 2013, 41(1):9-11.
Zhai Bo, et al. China Plastics Industry, 2013, 41(1):9-11.
- [14] 罗炜, 等. 南京师大学报(自然科学版), 2010, 33(3):56-60.
Zhai Bo, et al. China Plastics Industry, 2010, 33(3):56-60.
- [15] 黄严, 等. 现在塑料加工应用, 2015, 27(1):43-45.
Huang Yan, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2015, 27(1):43-45.
- [16] 张诗尧, 等. 塑料科技, 2014, 42(3):107-110.
Zhang Shiyao, et al. Plastics Science and Technology, 2014, 42(3):107-110.
- [17] 刘述梅, 等. 华南理工大学学报, 2014, 42(10):25-29.
Liu Shumei, et al. Journal of South China University of Technology, 2014, 42(10):25-29.
- [18] Bai Zhiman, et al. Thermochimica Acta, 2013, 565:17-26.
- [19] 汤俊杰, 等. 材料导报, 2008, 22(8):73-77.
Tang Junjie, et al. Materials Review, 2008, 22(8):73-77.
- [20] 邓前军, 等. 塑料工业, 2014, 42(5):74-76, 102.
Deng Qianjun, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(5):74-76, 102.
- [21] 张志毅, 等. 合成化学, 2014, 22(1):20-23.
Zhang Zhiyi, et al. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2014, 22(1):20-23.
- [22] Richard M, et al. Flame resistant composition containing an organic polymer and a halogenated diphosphate: US, 3157613[P]. 1964-11-17.
- [23] Gall H Birum, et al. 2, 2-Bis(halomethyl)-1, 3-propylenebis(phosphorodihalidates) and halogenated diphosphate esters thereof: US, 3192242[P]. 1965-06-29.
- [24] 杜隆超, 等. 安徽大学学报(自然科学版), 2013, 37(6):72-77.
Du Longchao, et al. Journal of Anhui University (Natural Sciences), 2013, 37(6):72-77.
- [25] 房晓敏, 等. 塑料工业, 2006, 34(3):54-56.
Fang Xiaomin, et al. China Plastics Industry, 2006, 34(3):54-56.
- [26] 董研, 等. 沈阳化工, 1997, 26(4):13-16.
Dong Yan, et al. Shenyang Chemical Industry, 1997, 26(4):13-16.
- [27] 王会全, 等. 化学与生物工程, 2014, 31(1):14.
Wang Huiquan, et al. Chemistry & Bioengineering, 2014, 31(01):14.
- [28] 赖涛, 等. 塑料科技, 2014, 42(3):107-110.
Lai Tao, et al. Plastics Science and Technology, 2014, 42(3):107-110.
- [29] Kim Min-Jung, et al. Article, 2014, 8(3):2 820-2 825.
- [30] Laoutid F, et al. Fire and Materials, 2006, 30:343-358.
- [31] 宋克东, 等. 工程塑料应用, 2014, 42(10):33-36.
Song Kedong, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(10):33-36.

- [32] 彭华乔,等.化工新型材料,2013,41(10):21-23.
Peng Huaqiao, et al. New Chemical Materials, 2013, 41(10):21-23.
- [33] 徐威. 甲基膦酸二甲酯生产工艺及其阻燃性能的研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2013:4-5.
Xu Wei. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2013:4-5.
- [34] Gracial M O, et al. Advances in Materials Physics and Chemistry, 2012(2):99-101.
- [35] 徐超武,等.上海纺织科技,2013,41(12):20-22.
Xu Chaowu, et al. Shanghai Textile Science & Technology, 2013, 41(12):20-22.
- [36] 郑宁来.合成材料老化与应用,2015(1):126.
Zheng Ninglai. Synthetic Materials Aging and Application, 2015(1):126.

美国赛史品公司将助力中国汽车轻量化

不久前,由美国赛史品(CSP)公司和威奥轨道集团合资建立的赛史品威奥(唐山)结构复合材料有限公司在唐山动动车城内隆重开业,该公司将为工程机械、卡车、大巴及轿车提供技术领先的绿色环保、轻量化复合材料及制品。

据了解,合资公司采用先进生产工艺的产品有A级表面车体覆盖件、结构零部件、车底结构件、车体内饰件、空调系统的基座、建材和工业零部件等。得益于合资公司的先进技术和研发能力,其产品可以提供多种多样的轻量化解决方案,对于我国汽车行业的发展具有推进作用。例如合资公司提供的超轻量化A级表面材料(TCA Ultra Lite),是一种革命性的TCA复合材料,可以提供与铝相当的减重比例,又可以保留TCA材料独特的先进性。

与传统钢材相比,采用轻量化复合材料同一部件减重幅度最高可达30%~50%,而对于整车来说每减重10%就意味着燃油经济性得到6%~8%的提升。

据了解,CSP研发的高级复合材料TCA Ultra Lite曾入围美国2015年度“Enlighten Award”奖。(中塑在线)

欧洲成功将无颜料仿生彩色技术应用于注塑机

经过3年多的努力,欧洲PLAST4FUTURE研发团队日前将无颜料仿生彩色技术成功应用于塑料材料注塑成型机。采用该成型机生产的各种彩色注塑组件不仅无需使用有害环境的颜料,还可省去颜料喷涂及颜料防腐工艺,降低了生产成本和能耗,节省了原材料。目前该成型机已在欧盟汽车制造业开始商业化推广应用。

材料表面纹理不同则对光线的吸收强度不同,会显示出不同色彩。利用这一发现,研发团队研制开发出不同纳米结构纹理表面的塑料注膜成型机,生产出不同色彩的塑料组件。该项技术已申请发明专利,衍生成立的多家创新型中小企业已分别获得数十项商业合同,正加速该技术的商业化推广应用。目前的应用领域主要包括汽车制造、半导体、防眩阅读眼镜、五金工具和机器制造等行业。

研发团队的负责人称,该技术的应用范围广泛,降低了颜料生产工艺成本,在为现代经济社会创造丰富多彩生活的同时,保护生态环境。例如,过去需要对不同颜色回收品进行分类处理,利用该技术将不存在分类问题。(环球塑化网)

2022年全球特种纤维市场规模或超1791亿元

据国际市场研究机构Reportbuyer日前发布的报告显示,2014年,全球特种纤维市场规模达到112.6亿美元(约合

人民币714亿元),预计到2022年,随着市场对轻型高强度复合材料需求不断增长,这一数据也将提高至282.5亿美元(约合人民币1791.7亿元),期间年复合增长率达到12.19%。

报告中认为,除了高强度与质量轻等特点,特种纤维优良的机械性能、耐用性和热稳定性是备受消费者青睐的主要原因,包括交通运输、能源、航空航天、汽车和船舶等领域对特种纤维的需求将不断增加。另外,光纤电缆需求增长和电子工业不断发展也将促进特种纤维需求直线上升。预计到2022年,玻璃纤维将成为特种纤维中最主要的产品。值得注意的是,碳纤维在未来七年随着汽车和航空航天领域的需求不断增长也将迎来快速发展。

供应商方面,比利时NV Bekaert SA公司,建材巨头圣戈班集团、3M公司、ACM高级复合材料公司、Aerocell公司和奥尔巴尼国际将成为全球领先的特种纤维供应商。

(慧聪塑料网)

陶氏化学推出高性能精密包装树脂

2015年10月28日,陶氏化学公司(NYSE:DOW)旗下的陶氏包装与特种塑料业务部正式宣布推出INNATE™精密包装树脂产品。这个全新的树脂系列具有良好的性能,可以帮助客户有效应对当今最具挑战的包装性能问题。

INNATE™由获得专利的分子催化剂通过先进的工艺技术制造而成,实现了在挺度与韧性之间的完美平衡,不仅易于加工而且更加环保,将为客户开启全新的包装市场机遇。“在开发INNATE™树脂的过程中,我们与制造商和品牌商进行了广泛讨论,并仔细分析了市场趋势。”陶氏包装与特种塑料全球业务总裁戴一诺(Diego Donoso)说道,“INNATE™在未来的包装设计中具有巨大的潜力,对此我们十分期待。”

陶氏包装与特种塑料业务全球研发总监David Parrillo补充道:“INNATE™树脂集优异的薄膜挺度、韧性和可加工性能于一体,其背后的化学理念可以使客户以一种前所未有的方式改善产品性能,创造出一种崭新的性能标准。”

从食品软包装到重包装,INNATE™都将为所有包装物定义新的市场领域,创造新的产品类别。陶氏包装与特种塑料业务市场总监Nestor de Mattos表示说:“INNATE™精密包装树脂源自获得专利的突破性催化剂和工艺技术,能创造出崭新的产品组合,为食品、消费品和工业品提供高性能包装,可以满足品牌商、零售商和制造商的各种需求。INNATE™无疑是包装树脂技术领域真正的明星。”(中塑在线)