

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.04.020

新型 DOPO 基阻燃剂的合成与研究

张五一,王喜顺

(华南理工大学机械与汽车工程学院,广州 510640)

摘要:以 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)、多聚甲醛、二异丙醇胺为原料,合成出一种新型含氮含磷反应型 DOPO 类阻燃剂,对其结构进行了表征,并初步研究了这种物质在空气气氛中的耐热性能。结果表明,该产物在 178℃开始分解,到 700℃剩余 10.02%。将其加入到聚氨酯中制备复合材料,在氮气气氛中进行热重测试,发现随其用量加大,复合材料的初始分解温度有逐渐降低的趋势,失重台阶的降解活化能也是逐渐降低,但都比纯聚氨酯的高,证明添加此种阻燃剂之后起到了一定的耐热效果,且当添加量为 2 份时综合性能最好。其在空气气氛中进行热重测试,在 239.7℃开始分解,主要有两大失重平台,分别失重 22.06% 和 10.03%,在 700℃时还剩余 8.18%。然后探讨了复合材料降解过程的机理。

关键词: DOPO ; 阻燃剂 ; 聚氨酯 ; 耐热性能

中图分类号: TQ314.24+8

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2013)04-0079-06

Synthesis and Study of New Type DOPO-Based Flame Retardants

Zhang Wuyi, Wang Xishun

(School of Mechanical & Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract : A new type reactive nitrogen-phosphorus-contained DOPO-based flame retardants were synthesized with 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide(DOPO), paraformaldehyde and diisopropanolamine. Their structures were characterized, and the thermal properties of the flame retardants in air atmosphere were studied. The results show that this product begins to decompose in 178℃, remaining 10.02% at 700℃. When it is added to the polyurethane to make the composites, according to their TGA results in nitrogen, the initial decomposition temperature of the composites decrease, the same as their weightlessness stepped degradation activation energy, and they are all higher than pure polyurethane. So it is proved that this composite play a certain flame-retardant effect after adding such flame retardants, when its content is 2%, the overall performance of the composite are the best. TGA results in air atmosphere show that the composites decompose at 239.7℃, there are two weight loss platform, the weight loss are 22.06% and 10.03% respectively, the remaining is 8.18% at 700℃. Then the mechanism of the degradation process of the composites was explored.

Keywords : DOPO ; flame retardant ; polyurethane ; heat resistance

阻燃剂是一种用于改善可燃易燃材料燃烧性能的特殊化工助剂^[1],在国民生活中用途极其广泛。按组分的不同可分为无机阻燃剂,有机阻燃剂,无机、有机混合型阻燃剂^[2],对于有机阻燃剂,如果阻燃剂分子中既含有磷元素又含有氮元素,在阻燃过程中,二者有可能发生协同效应,比单一元素阻燃剂的阻燃效果更好。另外,按使用方法可将阻燃剂分为添加型阻燃剂和反应型阻燃剂,反应型阻燃剂可以和高分子基体中某些组分发生反应,阻燃效果更加持久,笔者即是通过 Mannich 反应,合成出一种新型含氮含磷反应型阻燃剂,该阻燃剂可应用于众多不同种类的高分子中。

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)是科学家近来发现的新型阻燃剂中间体^[3-5],台湾科学家对其研究尤其深入^[6-8]。该氧化物分子结构中含有 P—H 键,对烯烃中的双键、环氧键和羰基都极具活性,可以和众多反应物发生化学反应生成许多衍生物^[9]。DOPO 及其衍生物分子结构中含有刚性较大的联苯环结构和非环结构,特别是侧面的含磷基团以环状 O=P—O 键的方式接入,比一般的小分子型磷酸酯或未成环的有机磷酸酯热稳定性和化学稳定性更高,因而阻燃性能更好^[10]。

联系人:张五一,硕士,主要从事高分子阻燃材料的研究

收稿日期:2013-02-06

DOPO 及其衍生物不仅可作为反应型阻燃剂,还可以作为添加型阻燃剂,合成的阻燃剂无烟、无卤、无毒,不发生迁移,苯环结构的存在使得其阻燃性能比一般的阻燃剂性能持久^[11]。可用于线性聚酯、环氧树脂、聚酰胺、聚氨酯(PUR)等多种高分子材料的阻燃^[12]。世界上很多国家已经将此种类型的阻燃剂应用在电子设备用塑料、电路板、铜衬里压层等材料中^[13]。

PUR 分子中含有氨基甲酸酯(—NHCO—)单元,在粘合剂^[14]、涂层^[15]、低速轮胎^[16]、垫圈^[17]、车内坐垫^[18]等工业领域应用广泛,在日常生活领域 PUR 被用来制造各种泡沫^[19]和塑料海绵^[20],比如家居中的床垫^[21],楼层外部的保温层材料^[22]等。但 PUR 容易燃烧,因此其阻燃的研究是当下的热点,要想提高 PUR 的阻燃性能,那么阻燃剂及添加了阻燃剂的 PUR 复合材料的耐热性能就是必需考虑的方面。

1 实验部分

1.1 原材料

多亚甲基多苯基异氰酸酯: WANNATE PM-200, 广东万华容威聚氨酯有限公司;

聚醚多元醇: Wanefoam RCP36, 广东万华容威聚氨酯有限公司;

二异丙醇胺: 分析纯, 广州市光华化学厂;

多聚甲醛: 化学纯, 广州洛辛宝化学试剂有限公司;

DOPO: 分析纯, 阿拉丁化工有限公司。

1.2 仪器与设备

集热式恒温加热磁力搅拌器: DF-101S 型, 巩义市予华仪器有限责任公司;

全自动旋转蒸发仪: N-1001V-WD 型, 日本东京理化器械株式会社;

超导核磁共振谱仪: 400 MHz, DMSO-d₆ 为溶剂, TMS 为内标, 德国布鲁克公司;

差热-热重同步分析仪: DTG-60AH 型, 日本岛津公司;

傅里叶红外光谱仪: Nicolet 6700 型, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司。

1.3 合成路线

(1) 3-(2-羟异丙基)-5-甲基恶唑的合成。

首先将二异丙醇胺 66.595 g(0.5 mol) 放入烧瓶中, 在 60℃ 下熔融之后, 加入多聚甲醛 15.015 g(0.5 mol), 反应 4 h, 然后将烧瓶中的溶

液进行减压蒸馏, 采用梯度减压的方法, 体系压力从 50 kPa 降低到 17 kPa, 减压蒸馏 6 h, 得到液态中间产物 3-(2-羟异丙基)-5-甲基恶唑, 反应产物 71.61 g, 产物得率 98.63%, 反应式见图 1。

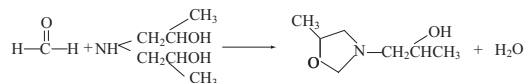


图1 3-(2-羟异丙基)-5-甲基恶唑的合成

(2) 终产物的合成。

称取 DOPO 粉末 108.1 g(0.5 mol), 然后倒入上述中间产物中, 加入 200 mL 甲醇, 快速搅拌, 等到大部分 DOPO 消失后, 升温到 55℃ 反应 6 h, 然后减压蒸馏出甲醇, 加入乙酸乙酯重结晶, 得最终产物, 产率 47.56%, 反应式见图 2。

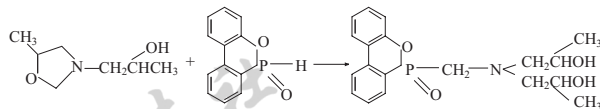


图2 终产物的合成

(3) 复合材料的制备。

首先准确称量 100 g 聚醚多元醇(白料), 然后加入 13 g 发泡剂和一定比例的阻燃剂, 开始搅拌, 搅拌速度逐渐加快, 待搅拌均匀之后, 将搅拌桨离开组合料, 然后把搅拌速度开到最大, 使粘在搅拌桨上的料甩出, 密封放置此组合白料于 20℃ 恒温箱中。再称取 120 g 多亚甲基多苯基异氰酸酯(黑料), 同样密封放置于 20℃ 恒温箱中。待温度恒定之后, 迅速将黑料倒入组合白料中, 然后在 1500 r/min 转速下均匀搅拌 7 s, 并倒入模具中发泡。

1.4 性能测试

将终产物阻燃剂和 PUR/阻燃剂复合材料进行热重分析, 气氛为空气, 空气流速 30 mL/min, 升温速率为 15℃/min; 将 PUR/阻燃剂复合材料进行热重分析, 气氛为氮气, 氮气流速为 40 mL/min, 升温速率为 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 产物的红外光谱

采用 KBr 压片法, 测得终产物的红外光谱如图 3 所示。其中, 3420 cm⁻¹ 处是 —OH 的伸缩振动吸收峰, 2975 cm⁻¹ 处是 —CH₂— 的不对称伸缩振动吸收峰, 2924 cm⁻¹ 处是 —CH₂— 的对称伸缩振动吸收峰, 1237 cm⁻¹ 处是 DOPO 基团上 —P=O 键的伸缩振动吸收峰, 1473, 1453 cm⁻¹ 处的双峰是 >N—CH₂— 对称变形吸收峰, P—O—Ar 的对称伸缩振动吸收峰也有可能在 1473 cm⁻¹ 附近出现,

1165 cm^{-1} 处为 P—O—Ar 上 O—P 伸缩振动吸收峰,1111 cm^{-1} 处为 P—O—Ar 上 O—C 伸缩振动吸收峰,1053 cm^{-1} 处是叔胺 C—N 键的伸缩振动吸收峰,1036 cm^{-1} 处是—CH₂OH—中氧原子处键的伸缩振动吸收峰,770 cm^{-1} 处为 P—O—Ar 上对称 P—O—C 的伸缩振动吸收峰,从谱图上可以确定此产物就是目标产物。

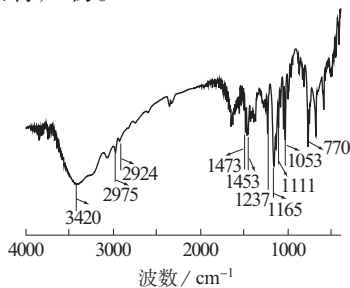


图3 终产物的红外光谱

2.2 产物在空气气氛中的热失重分析

对上述最终产物进行热重分析,气氛为空气,从室温升温至 700℃。TG-DTG 曲线见图 4。

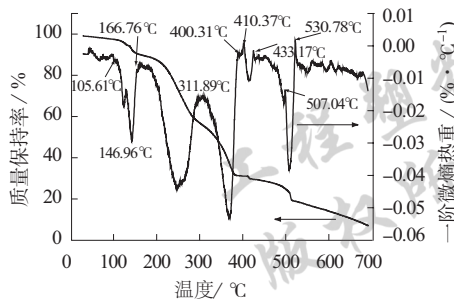


图4 终产物的 TG-DTG 曲线

图 4 上存在四个大的失重平台,一般来讲,第一失重平台是产物中吸收的水分等小分子的逸出,温度区间为 105.61~166.76℃,失重 7.21%;第二失重平台为 178~311℃,失重为 32.43%,一方面,有可能是分子内或者分子间醇羟基之间发生脱水反应,生成的水分子随着吹扫气体而逸出;第三失重平台失重百分比为 24.44%,此时,分子中 DOPO 组分有可能已经在高温下游离出来形成自由基,氮元素也有可能起到“气源”的作用生成含氮化合物而失去;第四失重平台为 500.08~530.78℃,游离的 DOPO 自由基组分再次发生分解反应,生成磷氧自由基,使得整个体系发生脱水反应,促进成炭反应的发生,整个过程失重 7.09%。到 700℃还剩余 10.02%。

2.3 与 PUR 混合发泡后复合材料的热失重分析

(1) 在氮气气氛中。

将此种阻燃剂和 PUR 混合之后发泡,阻燃剂的用量分别为 0,2,4,6,8,10 份,制备复合泡沫塑料,

对此复合泡沫塑料在氮气氛围下进行热重测试,从室温升到 600℃,氮气流速 40 mL/min,升温速率为 10℃/min,将此系列的复合材料的热重曲线和纯 PUR 的热重曲线放置于一张图中,如图 5 所示。从图 5 可以看出,添加阻燃剂之后可以明显提高 PUR 的起始分解温度。利用热重分析模拟复合材料的降解过程,在此温度区间内进行动力学分析并计算出失重台阶的活化能。

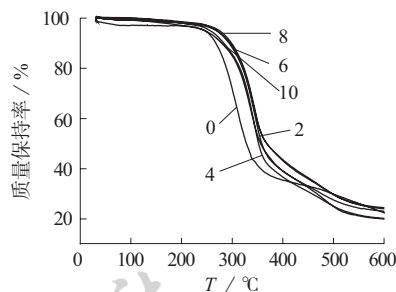


图5 PUR/阻燃剂复合材料在氮气气氛下的 TG-DTG 曲线

动力学计算步骤如下:现已知微分形式的动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} \left[1 + \frac{E(T-T_0)}{RT^2} \right] f(\alpha) \quad (1)$$

式中: α 为反应程度,即 $\alpha=1-\text{质量保持率}$; $f(\alpha)$ 为降解过程的机理函数; A 为指前因子; β 为热重分析过程的升温速率; T_0 为热降解过程起始温度; E 为降解过程的活化能,需要通过计算求出; T 为温度。等式两边取对数并整理得:

$$\ln \left\{ \frac{\frac{d\alpha}{dT}}{f(\alpha) \left[\frac{E(T-T_0)}{RT^2} + 1 \right]} \right\} = \ln A/\beta - E/RT \quad (2)$$

对式 (2) 进行改写,得到更直观的直线方程:

$$Y(i) = kx(i) + b \quad (i = 1, 2, 3, \dots, N) \quad (3)$$

其中:

$$Y(i) = \ln \left\{ \frac{\frac{d\alpha}{dT}}{f(\alpha) \left[\frac{E(T-T_0)}{RT^2} + 1 \right]} \right\} \quad (4)$$

用最小二乘法对直线方程进行求解,求出每个数据点下的值;现已知有 30 种不同的机理函数^[23],对每一种机理函数都进行运算,将 α 代入 $f(\alpha)$ 中,通过自行编写的计算机程序对上述方程进行求解,最终可计算出线性相关系数,如果某种机理函数得到的线性相关系数接近 1,那么这种机理函数就比较适合应用于 PUR 的降解过程。经过运算发现,当机理函数为 $f(\alpha) = \frac{1-\alpha}{4} [-\ln(1-\alpha)]^3$ 时,得到的线性相关系数最大,该种机理函数属于阿弗拉米-埃罗费夫方程,即随机成核和随后生长机理。该方程不仅适用于无机物的固体分解过程^[24-26],还适合于

某些高分子的热降解过程^[27]。反应主要分为三个阶段:①诱导期(产物核的生成),此步骤中成核为无规发生,且孤立的核向三维方向生长;②加速期(产物核迅速长大,产物与反应物之间的界面逐渐扩大);③衰减期(不断生长着的核交联,相互融合,导致界面面积减小,反应速度放缓)。通俗地说,就是 PUR 在燃烧热降解过程中,由于温度升高,链段(或局部原子)运动加剧之后形成了能够导致高分子链断裂的局部反应中心,这些局部反应中心都可称为“产物核”;然后,分散的核中心进一步生长,体积逐渐变大,燃烧热降解过程逐渐加快;最后整块 PUR 材料几乎全部成为“产物核”,已经成为连续的整体。不同阻燃剂用量时 PUR/阻燃剂复合材料的热失重数据见表 1。

表 1 热失重数据与分析

阻燃剂 用量/ 份	起始分解 温度/℃	终点温 度/℃	温度区 间/℃	质量变 化/%	活化能/ [kJ·(mol K) ⁻¹]	DTG 峰 值/℃
0	269.1	339.8	70.7	45.31	214.81	310.4
2	305.9	361.9	56.0	38.13	263.96	343.9
4	306.0	360.6	54.6	39.01	256.93	341.4
6	305.8	363.3	57.5	36.21	241.62	342.2
8	304.4	364.1	59.7	36.30	237.28	339.3
10	298.4	362.4	64.0	37.74	216.85	336.3

从表 1 可以发现,随着阻燃剂用量逐渐加大,复合材料的起始分解温度先增高后降低,且至少比未加任何阻燃剂的纯粹 PUR 初始分解温度高至少 30℃,当添加量为 2,4,6 份时,起始分解温度大体相等,阻燃剂用量为 4 份时,起始分解温度相对较高;复合材料的活化能大体上是降低的趋势,当阻燃剂用量为 2 份时活化能达到峰值。当添加量较少时,该种阻燃剂对 PUR 材料的耐热性能有正向促进作用;所用 PUR 原料为多亚甲基多苯基异氰酸酯和聚醚多元醇,发泡剂为环戊烷,最终可制备交联网状发泡 PUR,当添加量增大时,有可能所加入的阻燃剂在局部范围内破坏了此发泡 PUR 的整体交联网状结构,反而使得复合材料的耐热性能略有降低。但是同纯粹 PUR 相比,添加了阻燃剂的复合材料的热性能还是提高了许多。

(2) 在空气气氛中。

根据在氮气气氛中的热重分析结果,阻燃剂添加量为 2 份时,综合热性能最好,现在再将此比例的复合材料置于空气气氛中进行热重分析,从室温升到 700℃,空气流速 30 mL/min,升温速率为 15℃/min,得到热重谱图,如图 6 所示。从图 6 中可以

看出, PUR/阻燃剂复合材料的热失重情况也比较复杂,一般来讲, PUR 在空气气氛中热解过程中会出现两个失重台阶,第一个失重台阶主要是 PUR 长链分子断链,生成的是六元环状化合物,该反应在 275.52℃时速率最快。从图 6 可以看出,第一失重台阶大概自 239.7℃开始,至 309.1℃结束,整个过程中失重 22.06%;第二失重台阶主要是上述六元环的解体,此图中不是太明显,在 391.44~673.22℃之间伴随有多个失重峰,用软件分析得出结果为 519.0~548.2℃,失重为 10.03%。在 700℃时,还剩余 8.18%。

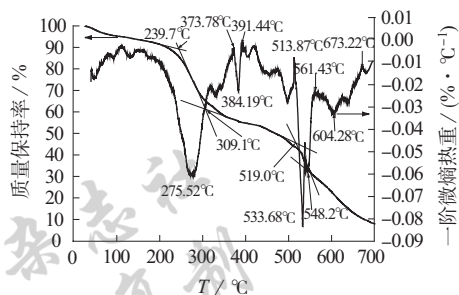


图 6 PUR/阻燃剂复合材料在空气气氛下的 TG-DTG 曲线

3 结论

将三种原料通过两步法发生反应,由于第一步中将反应生成的水蒸发出来,可以有效避免第二步中 DOPO 组分的水解,所得到的产物纯度高,后处理方便;通过热重分析可知,所得产物具有一定的耐热性能,可以作为新型阻燃剂使用。将合成出的阻燃剂应用于 PUR 中,在氮气气氛中进行热重测试,发现随着其用量加大,复合材料的起始分解温度有逐渐降低的趋势,失重台阶的降解活化能也是如此,但都比纯粹 PUR 的高,证明添加此种阻燃剂之后提高了 PUR 的耐热性能,综合来看,当添加量为 2 份时综合性能最好。对添加 2 份阻燃剂的复合材料在空气气氛中进行热重测试,发现其在 239.7℃开始分解,主要有两大失重平台,分别失重 22.06% 和 10.03%,在 700℃时还剩余 8.18%。

参考文献

- [1] Lu S Y, Ian Hamerton. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2002, 23: 1 661-1 712.
- [2] Liang X F, Quan Y, Shao Y L, et al. Preparation of organic-inorganic compound flame retardant based on magnesium hydroxide[J]. Science and Technology Review, 2006, 24: 82-84.
- [3] Ding J P, Tao Z Q, Fan L, et al. Preparation and characterization of flame retardant epoxy resins based on phosphorus-containing biphenyl-type phenolic resin[J]. Polymers, 2010, 122: 1-13.

- [4] Yang L C, Xu L H, Tao Z Z. Palladium-catalyzed arylation of 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) with halogen-substituted phenols[J]. Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 2009, 184:3 175–3 181.
- [5] Yana Bykov, Sebastian Wagner, Olaf Walter, et al. Synthesis of new dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphorine 2-oxide containing diols based on diethanolamine[J]. Heteroatom Chemistry, 2012, 23:146–153.
- [6] Lin C H, Lin H T, Chang S L, et al. Phosphorus-containing benzoxazine-based bisphenols, derivatives thereof, and preparing method for the same : US 20110257347A1[P]. 2011-10-20.
- [7] Lin C H, Taso Y R, Hsieh C W, et al. Novel Phosphorus-based oxazine compounds and preparation method and the same : US 20090171120A1[P]. 2009-07-02.
- [8] Lin C H, Lin T L, Chang C W, et al. Novel Phosphorus-containing compounds and their preparing process and use : US 20090258997A1[P]. 2009-10-15.
- [9] Johannes Artner, Michael Ciesielski, Olaf Walter, et al. A Novel DOPO-based diamine as hardener and flame retardant for Epoxy resin systems[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2008, 293:503–514.
- [10] Wang X, Hu Y, Song L, et al. Thermal degradation mechanism of flame retarded epoxy resins with a DOPO-substituted organophosphorus oligomer by TG-FTIR and DP-MS[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 92:164–170.
- [11] Wang X, Hu Y, Song L, et al. Flame retardancy and thermal degradation mechanism of epoxy resin composites based on a DOPO substituted organophosphorus oligomer[J]. Polymer, 2010, 51:2 435–2 445.
- [12] Perez R M, Sandler J K W, Altstädt V. Effect of DOP-based compounds on fire retardancy, thermal stability, and mechanical properties of DGEBA cured with 4,4'-DDS[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41:341–353.
- [13] Lin C H, Chang S L, Wei T P. High- T_g transparent poly(ether sulfone)s based on phosphinated bisphenols[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2011, 212:455–464.
- [14] 田立云. 无溶剂聚氨酯复合粘合剂研究[J]. 塑料包装, 2011, 21:38–40.
Tian Liyun. Solvent-free polyurethane composite adhesives research[J]. Plastic packaging, 2011, 21:38–40.
- [15] 石红翠, 贾金兰, 毛祖秋, 等. 打印涂层用聚氨酯胶粘剂的合成[J]. 涂料工业, 2011, 41:21–23.
Shi Hongcui, Jia Jinlan, Mao Zuqiu, et al. Development of polyurethane resin of coating for printing[J]. Paint & Coatings Industry, 2011, 41:21–23.
- [16] 许春华. 聚氨酯胎面-复合橡胶轮胎技术进展[J]. 中国橡胶, 2011, 27:11–12.
Xu Chunhua. Polyurethane tread-the composite rubber tire technology progress[J]. China Rubber, 2011, 27:11–12.
- [17] 刘益军. 阻燃聚氨酯泡沫垫圈[J]. 聚氨酯工业, 1999(1):39.
Liu Yijun. Flame-retardant polyurethane foam gasket[J]. Polyurethane Industry, 1999(1):39.
- [18] Boutina M, Lesage J, Ostiguya C, et al. Identification of the isocyanates generated during the thermal degradation of a polyurethane car paint[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 71:791–802.
- [19] Parsons N, Lam M, Hamilton S, et al. A preliminary investigation into the comparison of dissolution / digestion techniques for the chemical characterization of polyurethane foam[J]. Science and Justice, 2010, 50:177–181.
- [20] Dressler M, Reinsch S, Schadrack R, et al. Burnout behavior of ceramic coated open cell polyurethane (PU) sponges[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29:3 333–3 339.
- [21] Dagostin V, Golcalves D, Pacheco C, et al. Bactericidal polyurethane foam mattresses: microbiological characterization and effectiveness[J]. Materials Science and Engineering, 2010, 30:705–708.
- [22] Swinton M, Maref W, Bomberg M, et al. In situ performance evaluation of spray polyurethane foam in the exterior insulation basement system (EIBS)[J]. Building and Environment, 2006, 41:1 872–1 880.
- [23] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008:81–82, 63–64.
Hu Rongzu, Gao Shengli, Zhao Fengqi, et al. Thermal analysis kinetics[M]. Beijing: Science Press Ltd. 2008:81–82, 63–64.
- [24] 闪海威, 陈栋华, 唐万军. MC_2O_4 ($M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) 的热力学及其热分析动力学[J]. 物理化学学报, 2005, 21:1 001–1 005.
Shan Haiwei, Chen Donghua, Tang Wanjun. Thermodynamics and thermal analysis kinetics of MC_2O_4 ($M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$)[J]. Acta Physico-chimica Sinica, 2005, 21: 1 001–1 005.
- [25] 张伟南, 袁誉洪, 李清清, 等. 二水草酸锌脱水的分解动力学研究[J]. 物理化学学报, 2004, 20:33–37.
Zhang Weinan, Yuan Yuhong, Li Liqing, et al. A description of thermal decomposition kinetics of dehydration of zinc oxalate dihydrate. [J]. Acta Physico-chimica Sinica, 2004, 20: 33–37.
- [26] 李靖华, 张桂恩. 固体热分解反应动力学的研究 (I) —水合草酸钾脱水过程的动力学[J]. 河南师范大学学报: 自然科学版, 1991(3): 40–45.
Li Jinghua, Zhang Guien. Investigation of thermal decomposition of solids—I. kinetics of thermal dehydration of potassium oxalate one-hydrate [J]. Journal of Henan Normal University : Natural Science, 1991(3): 40–45.
- [27] 李靖华, 张桂恩, 王革命, 等. 二水草酸锰脱水过程的机理函数判别和动力学研究[J]. 河南师范大学学报: 自然科学版,

1992(20):79-83.

Li Jinghua, Zhang Guien, Wang Geming, et al. Identification of mechanism function and kinetic investigation on thermal dehydration of $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. Journal of Henan Normal University : Natural Science, 1992, 20: 79-83.

[28] 相益信,冯绍华,冯广. 聚氨酯/三聚氰胺甲醛树脂复合泡沫热降解动力学研究 [J]. 聚氨酯工业, 2011, 26:22-25.

Xiang Yixin, Feng Shaohua, Feng Chang. Study on the kinetics of thermal decomposition of polyurethane / melamine formaldehyde resin composite foam[J]. Polyurethane Industry, 2011, 26: 22-25.

欢迎订阅 2013 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 26 项国家、省部委级优秀期刊奖,入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2013 年定价 15 元/期,全年 180 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函 (附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获 6 项省部委级优秀期刊奖,入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2013 年定价 15 元/期,全年 90 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函 (附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2012 年底共 40 卷 278 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号 (1992 年) 至 2012 年底共 21 卷 89 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号杂志社

邮编: 250031 传真: (0531) 85947355

电话: (0531) 85878223 85878057 85878278

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
1986 ~ 1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~ 1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	12	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	156(两本)
2010	12	13	156	168(两本)
2011	12	15	180	192(两本)
2012	12	15	180	180(单册)
2013	12	15	180	180(单册)
合计	248		1230(优惠)	1330(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
创刊号 ~ 1998	9	3	27	33
1998 ~ 2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	78
2010	6	13	78	84
2011	6	15	90	96
2012	6	15	90	90(单册)
2013	6	15	90	90(单册)
合计	95		630(优惠)	680(优惠)