

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.03.019

苯氧基环三磷腈及其 PE-LLD 共混物热分解反应的热重分析

孔祥建¹, 张之鹤², 陈红³

(1. 成都理工大学材料与化学化工学院, 成都 610059; 2. 乐山师范学院数学与信息科学学院, 乐山 614004; 3. 四川省科学技术信息研究所, 成都 610016)

摘要: 将线型低密度聚乙烯 (PE-LLD) 与苯氧基环三磷腈 (PCPZ) 熔融共混, 采用热重 (TG) 法及 Freeman-Carroll 法分析了 PCPZ 及 PE-LLD/PCPZ 共混物的热分解行为。结果表明, PCPZ 对 PE-LLD 的热分解具有催化作用。在 PCPZ 质量分数为 0~10% 内, 随 PCPZ 含量的增加, PE-LLD/PCPZ 共混物热分解反应的活化能 (E)、起始失重温度 (T_0)、转化率 (α) 由 0 增至 50% 的温度 ($T_{50\%}$)、热失重终止温度 (T_f)、 α 由 0 增至 100% 的升温幅度 (ΔT_{all})、最大热分解反应速率 [$(d\alpha/dT)_{max}$]、最大热分解反应速率温度 (T_{max})、最大热分解反应速率时的转化率 (α_{max}) 均下降。同时分别求解了 PCPZ 及不同 PCPZ 含量下 PE-LLD/PCPZ 共混物的热分解反应动力学参数 (E 、反应级数 n 、指前因子 A) , 得到了 PCPZ 阻燃 PE-LLD 的机理。

关键词: Freeman-Carroll 法; 热重分析; 动力学参数; 线型低密度聚乙烯; 苯氧基环三磷腈

中图分类号: TQ320.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)03-0077-06

Thermogravimetric Analysis on Thermal Decomposition of Phenoxy Cyclotriphosphazene and Its' PE-LLD Blends

Kong Xiangjian¹, Zhang Zhihe², Chen Hong³

(1. College of Materials, Chemistry and Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. College of Mathematics and Information Science, Leshan Normal University, Leshan 614000, China; 3. Sichuan Science and Technology Information Research Institute, Chengdu 610016, China)

Abstract : Linear low-density polyethylene (PE-LLD) was melt blended with phenoxy cyclotriphosphazene (PCPZ). The thermal decomposition behaviors of PCPZ and PE-LLD/PCPZ blends were investigated by thermogravimetric and Freeman-Carroll method. The results showed that PCPZ had a catalytic effect on the thermal decomposition of PE-LLD. With the increase of PCPZ content within 0 to 10% of mass fraction, the thermal decomposition activation energy (E), the onset decomposition temperature (T_0), the temperature of the conversion rate (α) reaching 50% ($T_{50\%}$), the final decomposition temperature (T_f), the temperature range of α raised from 0 to 100% (ΔT_{all}), the maximum thermal decomposition rate [$(d\alpha/dT)_{max}$], the temperature of the maximum thermal decomposition rate (T_{max}), the α of maximum decomposition rate (α_{max}) of PE-LLD/PCPZ blends decreased respectively. The thermal decomposition kinetic parameters [E , the reaction order (n) and the pre-exponential factor (A)] of PCPZ and PE-LLD/PCPZ blends were determined respectively and the flame retardant mechanism of PCPZ in PE-LLD was gained.

Keywords : Freeman and Carroll method; thermogravimetric analysis; kinetic parameter; linear low-density polyethylene; phenoxy cyclotriphosphazene

苯氧基环三磷腈 (PCPZ) 是环状三聚磷腈的六苯氧基取代衍生物, 具有独特而紧凑的磷、氮交替排列的分子结构。磷腈衍生物由于含有磷、氮等元素, 具有类似于常见的膨胀阻燃体系所要求的磷氮复配结构, 是一类颇具发展前途的无卤阻燃剂^[1]。但以往的研究侧重于 PCPZ 的合成及其对聚合物力学性能、阻燃性能的影响等方面, 鲜有关于 PCPZ 自身及其线型低密度聚乙烯 (PE-LLD) 共混物热分解反应动力学研究方面的报道, 而这些方面的研究对于定量描述 PCPZ 及其共混物热分解行为、探讨相关机

理具有重要意义。

热分解反应动力学研究的手段很多^[2], 其中热重 (TG) 分析因其测试灵敏可靠, 成为常见的研究手段。根据数据处理方式的不同, 可将反应动力学研究的方法分为模型研究和非模型研究两大类^[3-5]。模型研究是根据预先设定的动力学模型, 由实验结果拟合出其中的动力学参数。其特点为直观、反应

联系人: 孔祥建, 博士, 讲师, 主要从事高分子化学与物理方面的研究。

收稿日期: 2011-12-28

动力学模型建立过程清晰,可解得较多反应动力学参数。对于有机聚合物材料的动力学模型研究,由于材料的化学组成复杂,不同热分解阶段所对应的反应历程各不相同,因此近年来普遍采取多加热速率法解析动力学参数^[6-7]。虽然该方法求得的动力学参数意义明确,但是对同一种试样需要测定一组不同升温速率的 TG 曲线,即便采取同步测试的方法,取样及相关仪器工作条件也难以做到绝对一致,不可避免地引入系统误差。另外,对于聚合物共混研究经常采取的多配方试验,多加热速率法所需的测试量和数据分析量以乘积形式递增,引入系统误差的机会增多,同时结果的分析与比较也较为不便。除多加热速率法外,还可采取单加热速率法进行动力学参数解析,其中以 Freeman-Carroll 法较为经典^[8]。由于采用该方法进行动力学研究时每种试样仅需一条 TG 曲线,这对于在聚合物共混中研究经常遇到的多配方共混物,尤其能够有效简化其动力学研究过程,结果也便于分析比较。为此,笔者简要分析 PCPZ 的热分解过程及其在 PE-LLD/PCPZ 共混物热分解中所起的作用,并尝试采用 Freeman-Carroll 法定量求解 PCPZ 及不同 PCPZ 含量下 PE-LLD/PCPZ 共混物的热分解反应动力学参数。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-LLD: DNDA 7144, 熔体流动速率(MFR)约为 19.5 g/10 min (2.16 kg, 190 °C), 中国石化股份有限公司茂名分公司;

PCPZ: 按文献[9]自制。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机: SJSH-Z-30 型, 南京橡塑机械厂;

冷切粒机: LQ-50 型, 南京橡塑机械厂;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Vector33 型, 德国 Bruker 公司;

TG 分析仪: TG 209F1 型, 德国 Netzsch 公司。

1.3 试样制备

将 PE-LLD, PCPZ 按一定的配比混合均匀, 在挤出温度 140 ~ 160 °C 下通过双螺杆挤出机挤出造粒。然后将粒料在 120 °C 真空烘箱中干燥至恒重。

1.4 性能测试

将试样经 KBr 压片后采用 FTIR 仪对 PCPZ 及共混物的 PE-LLD/PCPZ 共混物结构进行表征;

TG 分析: 准确称量 5 ~ 10 mg 试样, 放入经高

温灼烧至恒重的 Al₂O₃ 坩埚, 在流量为 20 mL/min 的空气气氛中, 以 20 K/min 升温速率从 350 K 升至 1200 K, 记录试样的 TG 曲线, 数据采样点温度间隔为 2.5 K。

2 结果与讨论

有机聚合物的热分解反应通常可采用 n 级反应模型予以较好的描述^[10], 先选择某时刻的参考温度 T , 按照 Freeman-Carroll 采取的处理方法, 可得:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{E}{RT} + n\ln(1-\alpha) \quad (1)$$

式中: α 、 E 、 n ——分别为参考温度 T 下试样的转化率、热分解反应活化能、反应级数;

A ——指前因子;

β ——升温速率;

R ——理想气体常数。

从 TG 曲线中任选另一参考温度 T' , 做类似于式(1)的处理可得:

$$\ln\left(\frac{d\alpha'}{dT'}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{E'}{RT'} + n'\ln(1-\alpha') \quad (2)$$

式(2)中 α' 、 E' 、 n' 分别为参考温度 T' 下试样的转化率、热分解反应活化能、反应级数。在这两个测试温度下, 若试样热分解反应为单一反应, 反应的活化能和级数分别近似相等, 即 $E=E'$ 、 $n=n'$, 将式(1)与式(2)相减可得:

$$\Delta\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = -\frac{E}{R}\Delta\left(\frac{1}{T}\right) + n\Delta\ln(1-\alpha) \quad (3)$$

将式(3)两边同除以 $\Delta\ln(1-\alpha)$ 即可得 Freeman-Carroll 法 TG 方程式^[11]:

$$\frac{\Delta\ln(d\alpha/dT)}{\Delta\ln(1-\alpha)} = -\frac{E}{R} \cdot \frac{\Delta(1/T)}{\Delta\ln(1-\alpha)} + n \quad (4)$$

将 $\frac{\Delta\ln(d\alpha/dT)}{\Delta\ln(1-\alpha)}$ 对 $\frac{\Delta(1/T)}{\Delta\ln(1-\alpha)}$ 作图, 可由斜率求得 E 、截距求得 n 。对于一般反应而言, n 值应为一个较小的数。但按式(4)作图求解 n 值, 除非各数据点的线性相关性特别好, 否则细小的偏差就会引起 n 值显著的变化, 致使结果可靠性降低。按照 Jerez 所建议的方法^[12], 当热分解反应速率 $d\alpha/dT$ 达到最大值 $(d\alpha/dT)_{\max}$ 时 $d^2\alpha/dT^2=0$, 即:

$$\frac{E}{nR} = \left[\frac{(d\alpha/dT) \cdot T^2}{1-\alpha} \right]_{(d\alpha/dT)_{\max}} \quad (5)$$

由式(5)可求得 n , 避免作图可能带来的偏差。

2.1 FTIR 分析

图 1 为合成的 PCPZ 的 FTIR 谱图。由图 1 可

以看出,谱图中 1268 cm^{-1} , 1179 cm^{-1} 处出现了环三磷腈的 $\text{P}=\text{N}$ 伸缩振动吸收峰,代表磷腈杂环的存在, $950\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 范围出现的 1089 cm^{-1} , 1015 cm^{-1} , 958 cm^{-1} 的峰为 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 的特征吸收峰。 1487 cm^{-1} 和 1591 cm^{-1} 处是苯环的骨架变形振动吸收峰,表明产物中存在苯环,但比苯环骨架振动的标准值 (1491 cm^{-1} , 1595 cm^{-1}) 偏小,说明产生了红移。

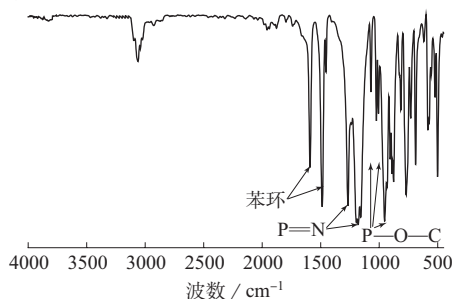


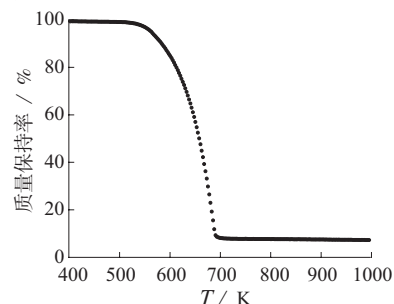
图1 PCPZ 的 FTIR 谱图

2.2 PCPZ 的 TG 分析

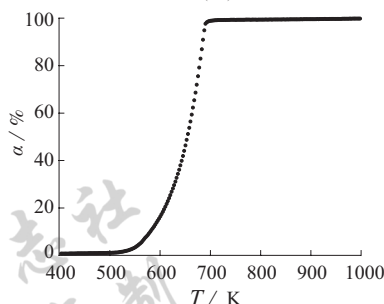
图2为PCPZ的TG分析曲线。由图2a,2b可以看出,其热失重初始温度(T_0)为 562.6 K ,热失重终止温度(T_f)为 690.8 K ,此时磷腈骨架结构分解完全^[13]。进一步升高温度直至 1200 K ,试样质量基本保持不变,最终质量保持率为 6.9% 。 α 由0增至100%的升温幅度(ΔT_{all})为 128.2 K 。其中, α 达到50%的温度($T_{50\%}$)为 655.7 K ,比 T_0 高 93.1 K ;但 α 由50%变为100%仅需再升高 35.1 K 。说明温度越高 α 变化幅度越大。将 α 对 T 求导,可得到PCPZ的 $d\alpha/dT-T$ 曲线及 $d\alpha/dT-\alpha$ 曲线。如图2c,2d所示,在 562.6 K 到 685.7 K 的温度范围内, $d\alpha/dT$ 随温度和 α 的增加而增加,温度为 685.7 K , α 为 94.3% 时达到最大值 ($d\alpha/dT$)_{max},为 $1.6\times 10^{-2}\text{ K}^{-1}$ 。温度达到 685.7 K 、 α 达到 94.3% 后, $d\alpha/dT$ 迅速降至接近零,此时试样的质量保持率为 7.1% ,PCPZ 基本分解完全。

PCPZ 为结构中含有碳、氢、氧、氮和磷等元素的有机物,受热分解最终形成水、碳的氧化物、氮化合物及磷化合物,前面三类物质容易挥发逸出,部分磷化合物在测试温度范围内稳定,形成最终残留物。根据 Arrhenius 定律, k_{PCPZ} 是温度的函数,高温导致 k_{PCPZ} 增大,热分解反应速率加快, $d\alpha/dT$ 增加, α 变化幅度增大。 α 与温度呈现同向变化关系,即温度升高 α 值增大,因而 $d\alpha/dT$ 随 α 值增加而变大。PCPZ 与 PE-LLD 的 T_0 相接近,在 PE-LLD 热分解温度范围内可分解完全。这表明 PCPZ 可在 PE-

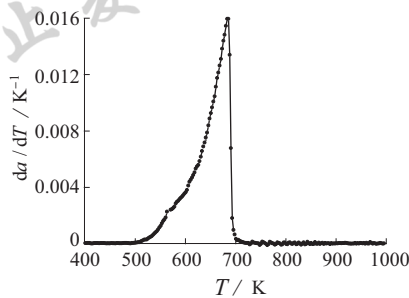
LLD 受热分解过程中发挥作用,适宜用作 PE-LLD 的阻燃助剂。



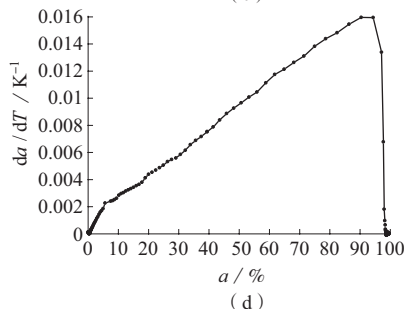
(a)



(b)



(c)



(d)

a—TG 曲线; b— α - T 曲线; c— $d\alpha/dT$ - T 曲线; d— $d\alpha/dT$ - α 曲线

图2 PCPZ 的 TG 分析曲线

Freeman-Carroll 法假设取值范围内各点的热分解反应为同一反应,在任意两个温度条件下 $E=E'$ 、 $n=n'$,此时式(1)与式(2)之差才能化简为式(3)。但随着取值范围的加宽,所涵盖的实际热分解反应类型增多,假设条件偏离实验事实,导致数据的离散程度增加^[14]。缩小 $\Delta(1/T)/\Delta\ln(1-\alpha)$ 的取值范围至接近0点处,数据的线性相关性好,满足 Freeman-Carroll 法的要求。此时对应热分解反应后

期的高温、高 α 值区域。PCPZ 分子结构中含有多种化学键,其中 C—H 键、P—O—C 键为单键,键能相对较低,在低温下发生热分解。在磷腈环结构中,磷以 sp^3 杂化轨道与氮的 sp^2 杂化轨道交盖形成 σ 键,磷的 3d 轨道上的未成键电子和氮的 2p 轨道上的未成键电子交盖形成 $d\pi-p\pi$ 共轭结构^[15]。由于共轭结构的存在,磷腈环热稳定性较高,因此在反应后期的高温条件下,可能主要发生的是磷腈环的分解反应。

由 $\Delta \ln(d\alpha/dT) / \Delta \ln(1-\alpha)$ 和 $\Delta(1/T) / \Delta \ln(1-\alpha)$ 的数据可得 E 为 67.6 kJ/mol,联立式(5)可求得 n 为 0.06,再将 $(d\alpha/dT)_{\max}$ 点的相关数据代入式(1)可求得 $\ln A$ 为 10.9,由此写出 PCPZ 的 k_{PCPZ} 表达式及 n 级反应模型下的反应速率表达式,见式(6)、式(7)。

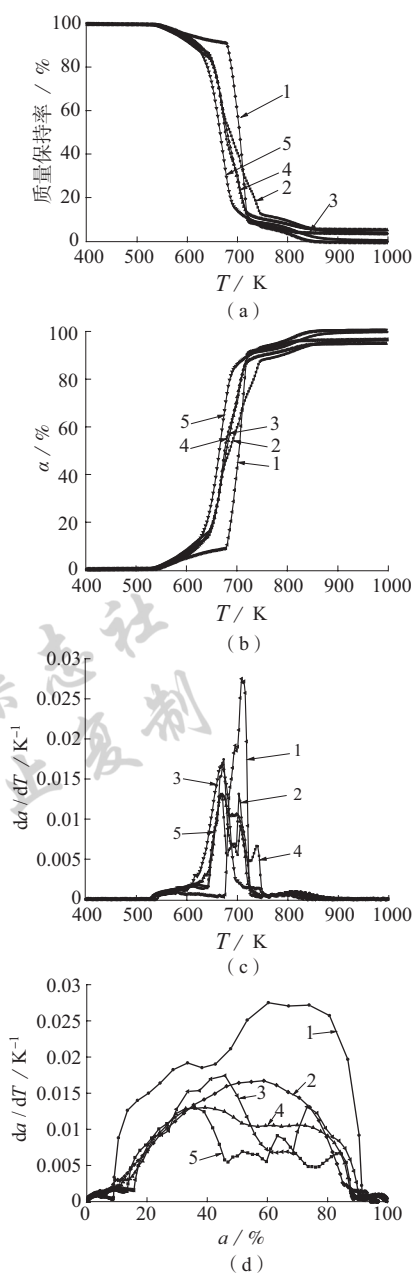
$$k_{\text{PCPZ}} = 5.4 \times 10^4 \exp\left(-\frac{8.1 \times 10^3}{T}\right) \quad (6)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 5.4 \times 10^4 \exp\left(-\frac{8.1 \times 10^3}{T}\right) (1-\alpha)^{0.06} \quad (7)$$

2.3 PE-LLD/PCPZ 共混物的 TG 分析

图 3 为不同 PCPZ 含量下 PE-LLD/PCPZ 共混物的 TG 分析曲线。由图 3a,3b 可以看出,随 PCPZ 用量的增加,共混物的 T_0 和 T_f 降低、 ΔT_{all} 变窄,达到相同 α 所需温度降低。共混物的 T_0 , T_f , ΔT_{all} 和 $T_{50\%}$ 分别由纯 PE-LLD 的 599.9 K, 865.3 K, 265.5 K 和 705.6 K 下降至 PCPZ 质量分数为 10% 时的 581.9 K, 777.4 K, 195.6 K 和 665.6 K, 下降幅度分别为 3.0%, 10.2%, 26.3% 和 5.7%。如图 3c,3d 所示,随 PCPZ 含量的增加,共混物的 $(d\alpha/dT)_{\max}$ 、达到 $(d\alpha/dT)_{\max}$ 时的温度 $T_{\max}$ 和达到 $(d\alpha/dT)_{\max}$ 时的转化率 $\alpha_{\max}$ 降低,分别由纯 PE-LLD 的 $2.6 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$, 715.6 K, 65.6% 降低至 PCPZ 质量分数为 10% 时的 $1.3 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$, 668.1 K, 35.7%。

当 PCPZ 的质量分数为 10% 时,共混物的 T_f 和 ΔT_{all} 的下降幅度高于 T_0 和 $T_{50\%}$,表明 PCPZ 在高温阶段能更好地发挥促进共混物分解的作用。高温时,主要发生的是磷腈环的分解反应,说明具有催化能力的可能主要是 PCPZ 分解生成的具有离子或自由基性质的磷化物及氮化物,这些活性物质通过夺取 PE-LLD 分子链中的氢,促进 PE-LLD 的无规链断裂,加速其热分解反应的进行。PCPZ 所起的作用与其热分解产物的量有关,随 PCPZ 含量的增加,产



PCPZ 质量分数: 1—0%; 2—1%; 3—3%; 4—5%; 5—10%
a—TG 曲线; b— α -T 曲线; c— $d\alpha/dT$ -T 曲线; d— $d\alpha/dT$ - α 曲线
图 3 不同 PCPZ 含量下 PE-LLD/PCPZ 共混物的 TG 分析曲线

生相同量具有催化作用分解产物所需的 α 降低,使共混物达到 $(d\alpha/dT)_{\max}$ 的 $\alpha_{\max}$ 减少、 $T_{\max}$ 向低温方向移动。根据 Arrhenius 方程, k 随温度的降低而下降, $T_{\max}$ 降低使得 $(d\alpha/dT)_{\max}$ 减小。以上分析表明, PCPZ 对 PE-LLD 的热分解具有催化作用,可以使 PE-LLD 的热分解反应在更低的温度下快速进行。

研究表明, PE 热分解过程中发生的无规链断裂分解反应并不严格符合一级反应动力学模型^[16], 为多级复杂反应^[17], PE-LLD/PCPZ 共混物在所有

TG 数据范围内不能满足 Freeman-Carroll 方程式的假设条件。PE-LLD/PCPZ 共混物数据点呈现出线性较好的 $\Delta(1/T)/\Delta \ln(1-\alpha)$ 的取值范围比 PCPZ 要小,这是因为在热分解反应过程中 PE-LLD/PCPZ 共混物所发生的热分解反应要比 PCPZ 复杂得多。PE-LLD/PCPZ 共混物的热分解反应参数汇总于表 1。

由表 1 可以看出,随 PCPZ 含量的增加,共混物热分解反应的 E , $\ln A$ 降低, n 先增加后降低。共混物的 E , $\ln A$, n 分别由纯 PE-LLD 的 251.4 kJ/mol, 42.4, 0.78 变化至 PCPZ 质量分数为 10% 时的 83.8 kJ/mol, 14.2 和 1.12。其中 E 的降幅为 67%,

远超 PCPZ 在混合物中所占的比例,表明 PCPZ 的引入显著降低 PE-LLD 热分解反应活化能,起到了催化作用。PE-LLD 的分子链为饱和碳氢结构,不易氧化脱氢形成炭阻隔层,阻燃性能较差。而由于 PCPZ 降低了 PE-LLD 的热分解反应活化能,促进了氧化脱氢,增强了成炭作用,从而有利于提高 PE-LLD 的阻燃性能。

3 结论

(1) PCPZ 的热分解反应可按 Freeman-Carroll 法处理的区域为高温、高 α 值区域,即热分解反应的后期。PCPZ 的热分解反应在 562.6~690.8 K 的温度范围内即可完成,按 Freeman-Carroll 法及 Jerez

表 1 PCPZ 及 PE-LLD/PCPZ 共混物热分解反应参数

共混物中 PCPZ 质量 分数 / %	TG 曲线			α -T 曲线		$d\alpha/dT$ -T 曲线		$d\alpha/dT$ - α 曲线	动力学参数		
	T_0 / K	T_f / K	质量保持 率 / %	ΔT_{all} / K	$T_{50\%}$ / K	$(d\alpha/dT)_{max}$ / K ⁻¹	T_{max} / K	α_{max} / %	E / kJ · mol ⁻¹	n	$\ln A$
纯 PCPZ	562.6	690.8	6.9	128.2	655.7	1.6×10^{-2}	685.7	94.3	67.6	0.06	10.9
0	599.9	865.3	0.1	265.5	705.6	2.6×10^{-2}	715.6	65.6	251.4	0.78	42.4
1	596.9	811.0	0.3	214.1	685.6	1.8×10^{-2}	673.1	41.9	216.7	1.86	38.7
3	593.6	794.5	0.8	200.9	679.4	1.8×10^{-2}	670.6	39.0	193.7	1.76	34.6
5	583.1	780.4	3.1	197.3	676.6	1.4×10^{-2}	668.2	38.9	115.8	1.36	20.2
10	581.8	777.4	4.9	195.6	665.6	1.3×10^{-2}	668.1	35.7	83.8	1.12	14.2

法可求得 PCPZ 的动力学模型参数 E 为 67.6 kJ/mol, n 为 0.06, $\ln A$ 为 10.9, 并得到了 k_{PCPZ} 的表达式和 n 级反应模型下的反应速率表达式。

(2) 当 PCPZ 质量分数在 0~10% 内时,随着 PCPZ 含量的增加, PE-LLD/PCPZ 共混物热分解反应的 E , T_0 , $T_{50\%}$, T_f , ΔT_{all} , $(d\alpha/dT)_{max}$, T_{max} , α_{max} 均下降,表明 PCPZ 对 PE-LLD 的热分解反应具有催化作用。按 Freeman-Carroll 及 Jerez 法可求得 PE-LLD/PCPZ 共混物的动力学模型参数 E , $\ln A$, n 分别由 PE-LLD 的 251.4 kJ/mol, 42.4, 0.78 变化至 PCPZ 质量分数为 10% 时的 83.8 kJ/mol, 14.2 和 1.12。

(3) 根据 TG 分析,可知 PCPZ 降低了 PE-LLD 热分解反应活化能,促进氧化脱氢,增强成炭作用,有利于提高 PE-LLD 的阻燃性能。

参考文献

- [1] Chiu Wen-yen, Wang Fa-tai, Chen Leo-wang, et al. Crystallization kinetics and thermal degradation behavior of low-density polyethylene blended with poly (bispropoxyphosphazene) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 67 (2): 223-231.
- [2] 时虎,胡源,赵华伟. 磷腈阻燃剂的合成及在聚乙烯阻燃中的应用[J]. 消防技术与产品信息, 2001 (9): 25-28.
- [3] Miranda M I G De, Samios D. Analysis and comparison of the barrett, freeman-carroll and the time-temperature-transformation

- (TTT) superposition methods: The case of a high T_g diamine / epoxy system [J]. European Polymer Journal, 1997, 33 (3): 325-329.
- [4] Janković B, Kolar-Anić L, Smičiklas I, et al. The non-isothermal thermogravimetric tests of animal bones combustion. Part I. Kinetic analysis [J]. Thermochimica Acta, 2009, 495 (1-2): 129-138.
- [5] Sánchez-Jiménez P E, Pérez-Maqueda L A, Perejón A, et al. Combined kinetic analysis of thermal degradation of polymeric materials under any thermal pathway [J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94 (11): 2079-2085.
- [6] Cho Young-shin, Shim Mi-ja, Kim Sang-wook. Thermal degradation kinetics of PE by the Kissinger equation [J]. Materials Chemistry and Physics, 1998, 52 (1): 94-97.
- [7] Vrandečić N S, Erceg M, Jakić M, et al. Kinetic analysis of thermal degradation of poly (ethylene glycol) and poly (ethylene oxide) s of different molecular weight [J]. Thermochimica Acta, 2010, 498 (1-2): 71-80.
- [8] Bajpai A, Simon J. Evaluation of kinetic parameters of dimer acid based metal-containing polyesters using thermogravimetric analysis [J]. Thermochimica Acta, 1999, 334 (1-2): 73-87.
- [9] 孔祥建,刘述梅,叶华,等. 酚氧基环三磷腈的合成及其在聚烯烃弹性体中的协同阻燃特性[J]. 合成橡胶工业, 2007, 30 (6): 472.
- [10] Semsarzadeh M A, Poursorkhabi V. Synthesis and kinetics of non-isothermal degradation of amide grafted high density polyethylene [J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94 (10): 1860-

- 1 866.
- [11] Freeman E S, Carroll B. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1958, 62 (4): 394-397.
- [12] Jerez A. A modification to the Freeman and Carroll method for the analysis of the kinetics of non-isothermal processes [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1983, 26 (2): 315-318.
- [13] 张昌洪, 聂刚, 陈宁, 等. 一种磷腈化合物的合成及其在 PS 无卤阻燃体系中的应用 [J]. 中国塑料, 2004, 18 (2): 78-83.
- [14] Liu N A, Fan W C. Critical consideration on the Freeman and Carroll method for evaluating global mass loss kinetics of polymer thermal degradation [J]. Thermochimica Acta, 1999, 338 (1-2): 85-94.
- [15] 张亚峰. 聚磷腈-硅酯及其复合物耐高温、不燃性的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2000.
- [16] Gao Zhiming, Amasaki I, Nakada M. A thermogravimetric study on thermal degradation of polyethylene [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003, 67 (1): 1-9.
- [17] Faravelli T, Bozzano G, Colombo M, et al. Kinetic modeling of the thermal degradation of polyethylene and polystyrene mixtures [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003, 70 (2): 761-777.

到 2014 年国内己内酰胺产能将达到 97 万 t

己内酰胺是生产尼龙 (PA)6 纤维 (锦纶) 和 PA6 工程塑料的重要单体, 具有优异的热稳定性、加工性和耐化学药品性。

从全球范围内来看, 己内酰胺的主要消费领域为纤维 (民用丝、工业丝、地毯丝)、工程塑料和食品包装膜。广泛应用于汽车、船舶、医疗制品、日用品、电子和电气等领域。己内酰胺还可用于生产抗血小板药物 6——氨基己酸, 生产月桂氮卓酮等, 用途十分广泛。

预计到 2014 年, 国内将新增己内酰胺产能为 97 万 t, 主要包括巴陵石化和南京 DSM 都将计划新增 20 万 t/a 装置; 江苏骏马集团公司计划在扬子江化工园区新建一套 10 万 t/a 生产装置; 中石化石家庄化纤责任有限公司计划新建 12 万 t/a 生产装置; 另外, 杜邦和 BASF 公司拟联手于 2010 年在海南新建一套 15 万 t/a 己内酰胺生产装置。

近年来我国己内酰胺产能不断增加, 产量也有一定的增长, 但仍不能满足下游行业的快速发展, 每年均需大量进口。我国己内酰胺的产能缺口主要依靠进口, 每年进口量所占消费总量的比例均在 60% 以上、进口依存度高。因此研究和开发国内己内酰胺的生产技术有利于提高国内在此行业的竞争力。对己内酰胺的上游和下游行业的技术进步和健康发展起到促进和推动作用。

未来几年, 预计国内己内酰胺产销量仍将较快增长, 预计 2014 年国内己内酰胺表观需求量将达到 170 万 t, 国内产能将达到 150 万 t, 不能满足市场需求; 因此, 己内酰胺生产在国内仍有很大的发展空间。

(色母粒网)

聚氨酯材料成为理想外保温材料

建筑节能是我国实现低碳绿色经济的一项重要举措。目前建设部等部委已制订了建筑节能三年实施计划, 规定从 2010 年 7 月 1 日开始, 强制推行北京、天津、大连、青岛、上海、深圳等六大城市所有建筑要一步达到节能 65% 的标准。到 2020 年新建建筑东部地区实现节能 75%, 中西部地区实现节能 65%, 对大部分建筑完成节能改造。建筑节能已成为影响我国能源可持续发展战略决策的关键因素, 是国家长期坚

持不可动摇的国策。

目前我国是世界上最大的建筑市场, 我国既有建筑面积 400 亿 m^2 , 每年新增建筑量 20 亿 m^2 , 而目前我国新建筑中 95% 以上仍是高能耗建筑, 建筑能耗已经达到全社会能耗的 27%。若不采取节能措施, 到 2020 年将有 50% 全国能源消耗在建筑上。

大量数字证明, 聚氨酯材料是目前最能满足环保节能与安全性能的理想外保温材料。聚氨酯材料以其优越的保温性能、良好的防水、抗风压、抗冲击等性能, 采用喷涂、浇注、板材等多种产品形式, 广泛应用在墙体保温材料、门窗隔热材料、屋面保温材料之中。

聚氨酯保温材料在欧美的外墙外保温领域已有 30 多年的成功应用历史, 目前在建筑市场上依然是主流。

(色母粒网)

石化业经济运行报告发布预计合成树脂 产量 5225 万 t

2012 年 1 月 11 日, 中国石油和化学工业联合会在北京发布了《中国石油和化学工业 2011 年经济运行和 2012 年预测分析报告》。

报告预计 2012 年全年行业总产值将达到 13 万亿 ~ 13.5 万亿元人民币; 全年利润总额约为 9500 亿元人民币; 进出口总额约为 7100 亿美元。

预计 2012 年的原油产量将保持在 2 亿 t 以上, 增幅约 1.5%; 天然气产量约 1130 亿 m^3 , 增长约 11%; 原油加工量约为 4.7 亿 t, 增长 5%。此外, 预计合成树脂产量约 5225 万 t, 增长 10%; 乙烯产量约 1700 万 t, 增长 11%。合成树脂表观消费量增长 9.1% 至 8080 万 t; 乙烯表观消费量增长 13.6% 至 1850 万 t。

2011 年是有史以来总产值增长最快的一年, 而同期投资增幅则逐渐下降, 说明石化行业的产值增长正逐渐远离依靠投资拉动。专用化学品、合成材料、有机化学原料总产值已占到化学工业总产值的 56.3%, 其中合成树脂自给率由不到 50% 增加到 65%; 合成橡胶自给率由 60% 提高到 75% 以上。

(慧聪网)