

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.09.026

环保型溴系阻燃剂研究进展

田赧^{1,2}, 李迎春¹, 蔡智奇^{1,2}, 宫青海²

(1. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051; 2. 烟台新特路新材料科技公司, 山东烟台 264006)

摘要: 综述了国内外环保型溴系阻燃剂的研究进展, 重点介绍了以溴化环氧树脂、溴化聚苯乙烯、聚丙烯酸五溴苄酯和溴化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物为代表的聚合型溴系阻燃剂和以丙烯酸五溴苄酯、二溴新戊二醇及三溴新戊醇为代表的反应型溴系阻燃剂的合成机理和方法以及它们在各种树脂中的应用情况, 最后指出了环保型溴系阻燃剂未来的研究方向。

关键词: 环保型溴系阻燃剂; 溴化物; 合成机理; 应用

中图分类号: TQ314.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)09-0142-06

Research Progress on Environmental-friendly Brominated Flame Retardants

Tian Cheng^{1,2}, Li Yingchun¹, Cai Zhiqi^{1,2}, Gong Qinghai²

(1. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Yantai Syntholution New Material Technology Company, Yantai 264006, China)

Abstract: The research progress of environmental-friendly brominated flame retardants at home and abroad were summarized, the synthesis mechanisms and methods of the polymerized brominated flame retardants represented by brominated epoxy resin, brominated polystyrene, poly(pentabromobenzyl acrylate) and brominated styrene-butadiene-styrene copolymer, and the reactive brominated flame retardant represented by pentabromobenzyl acrylate, dibromo neopentyl glycol and trisbromoneopentyl alcohol were mainly introduced, and their application status in various resins were also presented, and the future development trends of the environmental-friendly brominated flame retardants were finally pointed out.

Keywords: environmental-friendly brominated flame retardant; bromide; synthesis mechanism; application

溴系阻燃剂具有热稳定性好, 阻燃效率高优点, 能满足各种高聚物加工工艺及阻燃产品的使用要求, 是我国目前用量最大的阻燃剂体系, 占有阻燃剂的 40% 左右^[1-3]。溴系阻燃剂的阻燃机理主要是气相和凝聚相作用, 由于 C—Br 键的键能较低, 大部分溴系阻燃剂的分解温度为 200~300℃, 与高聚物相近, 因此可迅速阻燃, 在反应过程中产生的溴自由基 Br· 可夺取高分子主链上的氢生成难燃气体溴化氢, 不但可以稀释氧气, 还能与多种活性自由基 (如 OH·, O·, H· 等) 反应, 使其失活, 溴化氢则可再次被氧化成 Br· 继续参与反应, 循环往复, 抑制燃烧的连锁反应, 不断减慢燃烧速度, 直至熄灭。

近些年, 由于二恶英、生物积累等问题^[4-6], 溴系阻燃剂发展受到一定影响, 但由于替代产品的开发尚未完全成熟, 且在阻燃效率、添加量、适用范围等方面还无法与溴系阻燃

剂相媲美, 特别是一些特殊领域目前并未找到合适的替代品, 因此, 环保型溴系阻燃剂产品的开发依然具有现实意义。目前, 溴系阻燃剂对环境影响最大的是生物积累问题^[7], 某些小分子阻燃剂具有一定的生物毒性, 一旦进入生态循环, 会对自然界造成不可估量的破坏, 最终将会危及人类自身。针对上述问题, 研究者们一方面努力探索已经投入使用的传统溴系阻燃剂的降解方法^[8-10], 另一方面通过开发新型高效低毒的环保型溴系阻燃剂以减少对环境的污染和对生态的破坏^[11], 笔者分别从环保型溴系阻燃剂重要的两大类——聚合型溴系阻燃剂和反应型溴系阻燃剂出发, 介绍了当前环保型溴系阻燃剂的合成及应用研究概况。

1 聚合型溴系阻燃剂的合成与应用

聚合型溴系阻燃剂与高聚物相容性好, 耐析出, 适用于大多数通用工程塑料, 可通过控制聚合度形成具有不同软化

通讯作者: 蔡智奇, 博士, 教授, 主要从事耐候老化助剂研究 E-mail: jim.cai@syntholution.com

收稿日期: 2018-07-16

引用格式: 田赧, 李迎春, 蔡智奇, 等. 环保型溴系阻燃剂研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(9):142-147.

Tian Cheng, Li Yingchun, Cai Zhiqi, et al. Research progress on environmental-friendly brominated flame retardants[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(9):142-147.

温度的产品以适应不同被阻燃材料的需求。除此之外,聚合型溴系阻燃剂最大的优点在于燃烧时不会产生多溴代二苯并呋喃(PBDF)等致癌物质^[12-13],且由于分子量较高,难以穿透生命体细胞膜去参与体循环及新陈代谢,因此能很好地避免生物积累问题,大大减小其对环境的影响,这是传统小分子溴系阻燃剂无法比拟的,两种类型的溴系阻燃剂具体对比如表1所示。

表1 聚合型溴系阻燃剂和小分子型溴系阻燃剂体系的比较

项目	聚合型溴系阻燃剂	小分子溴系阻燃剂
优点	添加量小,阻燃效率高,相容性好,不析出、喷霜,光稳定性优异,流动性好,聚合度可控,应用范围广,价格低廉,毒性较小	添加量小,阻燃效率高,应用范围广,价格低廉
缺点	燃烧时产生有毒烟雾	燃烧时产生有毒烟雾,相容性、分散性较差,会析出、喷霜、产生生物积累等问题
种类	溴化环氧树脂,溴化聚苯乙烯,聚丙烯酸五溴苄酯,溴化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物等	四溴双酚A,十溴二苯醚,六溴环十二烷等

由表1可知,聚合型溴系阻燃剂在不降低阻燃效率的前提下,克服了传统小分子溴系阻燃剂相容性较差、易迁移、析出、生物积累等问题,事实上,高分子量化已经成为溴系阻燃剂产品升级换代的重要方向。

1.1 溴化环氧树脂(BER)

BER具有优异的自熄性和热稳定性,以及良好的光稳定性、阻燃性和较高的熔体流动速率,最初是由日本东京芝浦公司开发推广,主要用于电子灌封材料,随着“二恶英”问题的出现,传统溴系阻燃剂的环境问题逐渐引起人们的重视,BER作为升级换代产品开始推广应用,目前已成为十溴二苯醚的重要替代品,主要应用于聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚烯烃、聚碳酸酯(PC)/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)合金等高分子材料的阻燃。

BER的合成工艺目前主要是以四溴双酚A和环氧氯丙烷为原料,先醚化后环化得到BER中间体,以三苯基磷为聚合催化剂合成高热稳定性产品,最终得到的高分子量阻燃剂BER阻燃性能优异,热稳定性好(热失重1%时的温度 $\geq 330^{\circ}\text{C}$),且四溴双酚A残留量低(小于0.01%)^[14]。

在BER合成技术日渐成熟之时,许多研究者将研究的方向放在了BER的复配和应用上,陈茹^[15]将BER和三氧化二锑(Sb_2O_3)进行复配对温拌型环氧沥青结合料进行阻燃处理,并通过各种检测方法对改性的结果进行表征,结果表明BER/ Sb_2O_3 协效阻燃剂可显著提高温拌型环氧沥青的玻璃化转变温度,提升材料的阻燃性和热稳定性,除此之外还可以降低材料黏度,延长可施工时间,更重要的是协效阻燃剂的加入对环氧沥青结合料的力学性能影响很小,可以满足隧道用环氧沥青结合料容留时间以及力学性能上的技术要求。

左晓玲^[16]等用BER复配 Sb_2O_3 对长玻璃纤维(GF)增强尼龙(PA6)复合材料(PA6/LGF)进行阻燃,结果表明,质量分数为12%的BER/ Sb_2O_3 协效阻燃剂即可使PA6/LGF复合材料阻燃等级达到UL 94标准的V-0级,阻燃效果显著,同时提高了该复合材料的热稳定性,使得PA6分解速率有所降低,较好地解决了材料燃烧时的“烛芯效应”问题,且力学性能最优。

王良^[17]通过添加BER制备了具有显著阻燃性能的低烟阻燃聚酯。通过各项测试表明,当复合阻燃剂BER/ Sb_2O_3 (BER与 Sb_2O_3 质量比3:1)的质量分数为12%时,材料的阻燃等级可达到UL 94标准的V-0级,在此基础上,添加抑烟剂 MoO_3 和 Fe_2O_3 ,可以有效减少阻燃聚酯在燃烧过程中产生的烟雾。

1.2 溴化聚苯乙烯(BPS)

BPS属于添加型高分子溴系阻燃剂,其外观为白色或淡黄色粉末,不溶于水,溴含量大于65%,热分解温度大于 310°C ,分子结构为长链大分子,具有热稳定性高、与高聚合物相容性好等优点,更重要的是燃烧时不产生二恶英等致癌物质,是一种性能优良的环保型溴系阻燃剂。

BPS的研究在国际上开展较早,工艺成熟,近年来,国内的研究也取得了长足进展,按合成路线可分为先溴化再聚合的溴化苯乙烯聚合工艺,和先聚合再溴化的聚苯乙烯溴化工艺,其中聚苯乙烯溴化工艺还可以再分为纯溴法和氯化溴法。上述两种工艺具有较大的差别。

纪伟佳等^[12]研究了溴化苯乙烯聚合的工艺,以合成的溴代苯乙烯为单体,制备了一系列不同重均分子量的聚溴化苯乙烯,分子量可控,且分子量分布较窄,收率可达到90%,所得产品质量较高,但工艺复杂,工业化成本高。

聚苯乙烯的溴化工艺以氯化溴法为主,研究者们的研究方向也集中于此。氯化溴法的主要工艺是以氯化溴和聚苯乙烯为原料、三氯化锑为催化剂合成BPS^[18],基本工艺如图1所示。经研究表明,氯化溴法的关键在于溴化温度需控制在 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$,采用低活性的路易斯酸为催化剂,制备出的产品热稳定性好,溴含量高,颜色较浅。

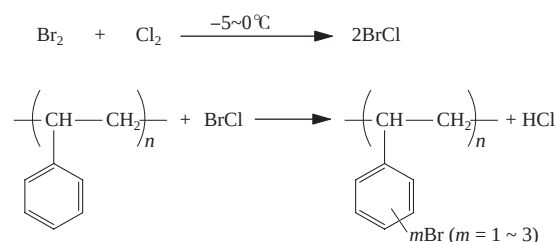


图1 BPS的氯化溴法合成工艺

朱春来等^[19]进一步优化了氯化溴法合成BPS的控制条件并研究了溶剂二氯乙烷在工业化生产中的回收利用。

研究发现,氯化溴以及溴素的干燥程度、氯化溴的滴加速度和整个过程反应温度的控制均对产品的品质有较大影响;结晶过程中回收的二氯乙烷通过低温冷冻加氯化钙干燥塔的方式,回收率可达95%,有助于降低生产成本,减少有毒溶剂的消耗,为国内高质量BPS的工业化生产提供了依据。

作为一种国际上公认的环保型溴系阻燃剂,BPS广泛适用于PBT、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)等工程塑料、热塑性塑料以及一些塑料合金(例如PC/ABS),因此人们对BPS的应用尤其是与其它阻燃剂复配进行的应用也做了广泛深入的研究。S. Ran等^[20]将石墨烯纳米片(GNPs),BPS和 Sb_2O_3 联用,来提升高密度聚乙烯的抗燃性和热稳定性,BPS在气相中捕获自由基的作用与GNPs在凝聚相中的物理屏障作用相结合,大大提高了阻燃剂的阻燃效率。

李辉等^[21]研究了BPS和有机氮磷阻燃剂对增强增韧PA66材料的力学性能、极限氧指数(LOI)、垂直燃烧性能、热稳定性等性能的影响。结果表明,与BPS相比,有机氮磷阻燃剂对材料力学性能的不利影响较大;两者的复配虽然在一定程度上降低了材料的拉伸与弯曲强度,但阻燃性能优异,并且在一定程度上降低了材料成本。

漆刚等^[22]采用溶液共混法制备了PC/BPS超疏水膜,并对相关性能进行了测试,结果表明,BPS与PC相容性较差,而降低BPS分子量或增加BPS在共混体系中的比例有助于提高BPS的分散性和表面积,除此之外还可以有效改善共混薄膜亲水性,提高共混物的热稳定性。

目前我国BPS产品质量不断上升,但在实用性方面仍与国外有较大差距,特别是在270~280℃下颜色的稳定性等方面。因此,对于BPS的研究还应继续,在颜色、热稳定性方面加以突破,为人们的生命财产安全提供更有力的保障。

1.3 聚丙烯酸五溴苄酯

聚丙烯酸五溴苄基酯是聚合型溴系阻燃剂的又一个优良品种,溴含量高(70%左右),可依据被阻燃材料的需求合成不同相对分子质量的产品,具有高效的阻燃性、优异的热化学稳定性和电气性能,不起霜、不迁移,加工性能出色,能减少、抑制树脂燃烧时的流滴现象,且不会释放二恶英等致癌物,符合环保要求。

许多研究者研究了聚丙烯酸五溴苄酯的合成方法,目前主要以乳液聚合和溶液聚合为主。李鲜英^[23]通过乳液聚合方法合成聚丙烯酸五溴苄酯,并讨论了引发剂、乳化剂的配比以及反应时间、温度对产品收率的影响。结果表明,当引发剂过硫酸铵质量分数为1.5%,乳化剂十二烷基磺酸钠为3%,反应时间5h,聚合温度80℃时,产品收率高,可达98%,且质量符合环保要求。

倪秋洋^[24]等以过氧化苯甲酰为引发剂,甲苯为溶剂,通过溶液法合成了高分子阻燃剂聚丙烯酸五溴苄酯,并研究了它的热稳定性以及对环氧树脂阻燃性能的影响。结果表明,聚丙烯酸五溴苄酯热失重5%时的温度为341℃,500℃残炭率为13.42%,具有良好的热稳定性和成炭能力,当阻燃剂聚丙烯酸五溴苄酯的质量分数为20%时,材料的LOI为29%,阻燃性能优异。

目前关于聚丙烯酸五溴苄酯在聚合物材料应用方面的研究较少,李群^[25]将聚丙烯酸五溴苄酯与 Sb_2O_3 复配对ABS进行阻燃改性,将Br/Sb物质的量之比定为3:1。结果表明,材料LOI随阻燃剂添加量的增加而提高,当阻燃剂质量分数为20%时,材料LOI为29%,阻燃级别达到UL94的V-0级,相对于纯ABS,当温度达到350℃时,阻燃ABS的热降解速率降低,说明聚丙烯酸五溴苄酯可以有效提高ABS在高温下的热稳定性。

1.4 溴化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)

溴化SBS是2012年由陶氏公司开发、推广的一种新型大分子溴系阻燃剂,美国安全保护署(EPA)已确定用溴化SBS替代六溴环十二烷,目前已实现工业化生产,以色列化工的牌号为FR-122P^[26]。溴化SBS分子量约为10万,其具有不出霜、不迁移,不存在生物积累等优点,因结构与聚苯乙烯有一定的相似性,可广泛应用于聚苯乙烯等高分子材料的阻燃。

溴化SBS的溴化方法与以上几种聚合型溴系阻燃剂不同,主要区别在于溴化剂。M. W. Beach等^[27]在卤代烷烃(例如二氯乙烷、二氯甲烷)溶剂中,以三溴化四乙胺盐为溴化剂,合成了高质量的溴化SBS,溴含量为62%~65%,热失重5%时的温度为260℃,具体工艺如图2所示。在此过程中,溴化剂经过反应后得到的副产物——溴化四乙胺盐不溶于有机物,很容易用水带出并回收,经过溴化后可继续参与到反应中,使得溴化剂三溴化四乙胺盐可以有效再生。

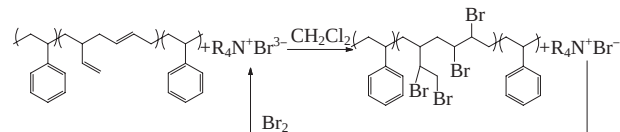


图2 溴化SBS合成工艺

在应用方面,溴化SBS主要用于聚苯乙烯的阻燃改性,并取得了比较好的效果。黄朋科等^[28]将溴化SBS与BER复配对聚苯乙烯复合材料和发泡聚苯乙烯进行阻燃,讨论了复合阻燃剂的配比及含量对上述两种复合材料阻燃性能的影响。结果表明,溴化SBS与BER的复合阻燃剂对聚苯乙烯和发泡聚苯乙烯复合材料具有良好的阻燃效果,当溴化SBS与BER质量比为4:1、复配阻燃剂总质量分数为25%时,聚苯乙烯复合材料的LOI可达到25.8%,阻燃级别达到

UL 94 的 V-0 级;当复配阻燃剂总质量分数为 40% 时,发泡聚苯乙烯复合材料的泡孔密度较大、尺寸小、膨胀倍率最高。

2 反应型溴系阻燃剂的合成与应用

反应型溴系阻燃剂^[29]在分子聚合反应过程中,以单体形式参加聚合反应,成为聚合物的一部分,形成相应的嵌段或者接枝共聚物,在保证树脂原有的热学性质和力学性能变化不大的前提下,使新合成的材料具有优异的阻燃性能,同时在使用过程中不会产生析出、起霜现象,对环境影响较小。

2.1 丙烯酸五溴苄酯

丙烯酸五溴苄酯是一种反应型溴系阻燃剂,溴含量约 71%,阻燃效率高,苄酯基团的存在使其与聚合物树相容性较好,不起霜、不迁移,另外,丙烯酸五溴苄酯良好的抗紫外吸收性可赋予材料较好的光稳定性。丙烯酸五溴苄酯还可作为单体进一步合成聚合型溴系阻燃剂聚丙烯酸五溴苄酯。

目前人们对丙烯酸五溴苄酯的合成研究已经趋于成熟,主要采用以五溴甲苯为原料、偶氮二异丁腈(AIBN)为催化剂,经 α 溴代反应合成中间体五溴苄基溴,再与丙烯酸钠反应的两步法合成目标产物,具体合成工艺如图3所示。李群等^[30]研究了乙二醇甲醚、1,4-二氧六环、氯苯、甲苯等溶剂及丙烯酸钠和五溴苄基溴的对比对实验结果的影响。结果表明,以氯苯为溶剂,且丙烯酸与五溴苄基溴的摩尔比为 1.1 左右时,产品质量好,收率最高(可达 91% 以上)。

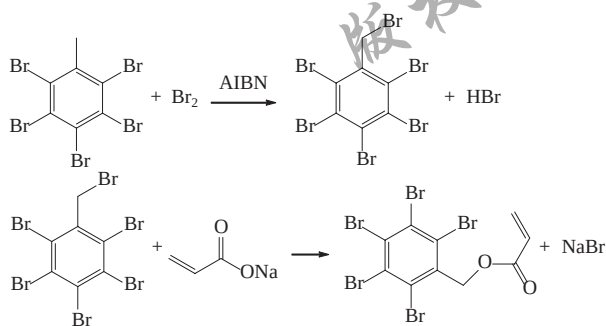


图3 丙烯酸五溴苄酯合成工艺

同时,张志强等^[31]对上述方法进行改进,用一步法代替两步法合成丙烯酸五溴苄酯,在不降低产品质量的前提下简化了工艺,缩短了反应时间,降低了成本,为高质量丙烯酸五溴苄酯的工业化发展提供了重要的技术参考,但不足之处在于产品收率相较于两步法有所降低。

对于聚丙烯酸五溴苄酯的分析检测,张晖等^[32]采用紫外、红外吸收光谱、核磁共振波谱和质谱法对阻燃剂丙烯酸苄酯进行了表征,同时利用火焰离子化气相色谱分析仪测定其含量,建立了以邻苯二甲酸二丁酯为内标物, Vwrian CP-SIL5CB 型色谱柱为分离柱的气相色谱内标法,该方法精度高,操作简便,样品用量少,内标物易得,符合分析要求。

在应用方面,张志强等^[33]研究了丙烯酸五溴苄酯对聚双环戊二烯阻燃性能的影响,结果表明,丙烯酸五溴苄酯在聚双环戊二烯基体中发生了聚合反应且分散均匀,当其质量分数达到 14% 时,材料水平垂直燃烧等级可达到 UL 94 的 V-1 级, LOI 为 23.9%,可以赋予材料较好的阻燃性能。

2.2 二溴新戊二醇

二溴新戊二醇结构为二元醇,可以替代多元醇与二元酸或异氰酸酯等双官能团化合物发生缩聚反应形成不同不饱和度与不同溴含量的树脂。王晓青等^[34]以聚醚多元醇、甲苯二异氰酸酯(TDI)为原料,采用半预聚合法,成功将反应型阻燃剂二溴新戊二醇引入到 3 种聚醚多元醇所合成的双组分阻燃聚氨酯中。结果表明,将 A 组分(聚四氢呋喃二醇、TDI、二溴新戊二醇质量比 3.3 : 38 : 1)和 B 组分(聚四氢呋喃二醇、二溴新戊二醇、扩链剂、交联剂质量比 8.3 : 2.5 : 1.0 : 1.0)按质量比 8 : 5 混合, 80℃真空除气泡、50℃固化 7 d,所得产品质量较高,适用期可达 100 min, LOI 达到 29.7%。

作为反应型阻燃剂,二溴新戊二醇目前主要用于聚氨酯泡沫的阻燃,由于其结构特征,制得的聚合物具有出色的阻燃性,且对制品的光稳定性无较大影响。同时也可以作为超高分子量聚乙烯、发泡聚苯乙烯的添加型阻燃剂。此外,它还可以作为中间体合成二溴新戊二醇的磷酸酯、硼酸酯等,分子量更高,耐析出性能更加好,也都是非常有效的阻燃剂。马志领等^[35]研究了二溴新戊二醇的含量对膨胀型阻燃乙烯-乙酸乙烯酯共聚物性能的影响。结果表明,适量二溴新戊二醇可以有效提高炭层的膨胀度以及致密性,增大熔体的黏度,通过形成封闭的炭层以提升隔热性能,降低燃烧体系放热。

杨立新等^[36]以聚乳酸二醇、六次甲基二异氰酸酯和二溴新戊二醇为原料合成出阻燃型聚乳酸基聚氨酯。结果表明,二溴新戊二醇作为扩链剂可提高聚氨酯的相对分子质量,同时该类聚氨酯力学性能较好,拉伸强度达到 50 MPa,且材料的阻燃性随着溴质量分数的增加而增强,当溴质量分数达到 8.6% 时,聚氨酯的 LOI 为 28%,属于难燃材料,可应用于汽车、电子等领域。

高静等^[37]以二溴新戊二醇为阻燃单体,合成了一种二溴新戊二醇硬段改性阻燃水性聚氨酯。结果表明,二溴新戊二醇可以成功接入到聚氨酯分子链中,不迁移、不析出,呈现出良好的稳定性,可有效提升材料的成炭率,加强材料的自熄性,从而赋予材料良好的阻燃性。

2.3 三溴新戊二醇

三溴新戊二醇溴含量高,具有优异的光热稳定性,属二溴新戊二醇下游产品,也可由季戊四醇反应制得,作为反应型

阻燃剂广泛适用于弹性体、涂料以及泡沫体。夏浪平等^[38]以三溴化磷、季戊四醇和甲醇为原料,经亲核取代和酯交换反应合成了三溴新戊醇,其具体合成工艺如图4所示,该合成工艺操作方便,原料廉价易得,产品收率大于90%,且已通过中试。

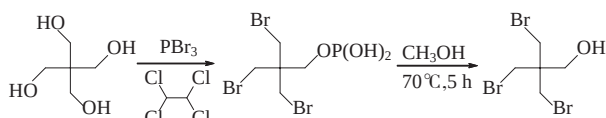


图4 三溴新戊醇合成工艺

在应用方面,杨绍斌等^[39]将三溴新戊醇与甲基磷酸二甲酯(DMMP)复配对聚氨酯注浆材料进行阻燃。结果表明,当复合阻燃剂中三溴新戊醇与DMMP质量比为1:2时,聚氨酯注浆材料的力学性能随着复合阻燃剂添加量的增加先上升后下降,当复合阻燃剂质量分数为24%时,材料的垂直燃烧时间最短,力学性能最优,且阻燃剂的添加不会改变聚氨酯材料的主体结构。

3 结语

随着人们环保意识的不断增强,溴系阻燃剂产品的升级换代势在必行,十溴联苯醚等小分子阻燃剂的消费将逐步减少,与高聚物相容性好、加工性能优良的聚合型和反应型溴系阻燃剂将呈现出良好的发展前景,除此之外,重视复配技术,开发具有磷溴和氮溴协同效应的产品也将是环保型溴系阻燃剂发展的一个重要方向。

参考文献

- [1] 管若伶,等.无机盐工业,2018,50(4):6-10.
Guan Ruoling, et al. Inorganic Chemicals Industry, 2018, 50(4):6-10.
- [2] 纪伟佳.聚溴化苯乙烯的合成研究[D].济南:山东大学,2016.
Ji Weijia. Synthesis of polybrominated styrene[D]. Jinan: Shandong University, 2016.
- [3] 张雨山,等.化学工业与工程,2009,26(5):460-466.
Zhang Yushan, et al. Chemical Industry and Engineering, 2009, 26(5):460-466.
- [4] 王洪星.溴化聚苯乙烯的制备与性能研究[D].上海:华东理工大学,2011.
Wang Hongxing. Preparation and properties of brominated polystyrene[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011.
- [5] Zhang M, et al. Journal of Hazardous Materials, 2016, 304:26-39.
- [6] 姚强,等.塑料助剂,2014(4):1-10.
Yao Qiang, et al. Plastics Additives, 2014(4):1-10.
- [7] Yu G, et al. Chemosphere, 2016, 150:479-490.
- [8] 张慧鸣,等.水资源与水工程学报,2017,28(3):10-14.
Zhang Huiming, et al. Journal of Water Resources and Water Engineering, 2017, 28(3):10-14.
- [9] 刘昕.持久性有机污染物的森林过滤效应研究[D].广州:中国科学院广州地球化学研究所,2016.
Liu Xin. Study on forest filtration effect of persistent organic pollutants[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2016.
- [10] 程吟文,等.土壤,2017,49(1):104-110.
Cheng Yinwen, et al. Soils, 2017, 49(1):104-110.
- [11] 郭仁义,等.塑料助剂,2006(2):12-17.
Guo Renyi, et al. Plastics Additives, 2006(2):12-17.
- [12] 孟焯,等.盐科学与化工,2012,41(1):8-11.
Meng Ye, et al. Journal of Salt Science and Chemical Industry, 2012, 41(1):8-11.
- [13] 麻炳辉,等.盐业与化工,2009,38(6):44-46.
Ma Binghui, et al. Journal of salt and chemical industry, 2009, 38(6):44-46.
- [14] 刘迎,等.高热稳定性溴化环氧树脂合成研究[C]/2014年全国阻燃学术年会会议论文集.北京:中国阻燃学会,2014:9-11.
Liu Ying, et al. Study on synthesis of brominated epoxy resin with high thermal stability[C]/Proceedings of 2014 national flame retardant academic conference. Beijing: China Flame Retardant Society, 2014:9-11.
- [15] 陈茹.阻燃环氧沥青的制备与性能研究[D].南京:南京大学,2017.
Chen Ru. Study on preparation and properties of flame retardant epoxy asphalt[D]. Nanjing: Nanjing University, 2017.
- [16] 左晓玲,等.塑料工业,2013,41(6):103-108.
Zuo Xiaoling, et al. China Plastics Industry, 2013, 41(6):103-108.
- [17] 王良.低烟阻燃聚酯材料的制备研究[D].上海:华东理工大学,2013.
Wang Liang. Preparation of low smoke flame retardant polyester material[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013.
- [18] 姚颖,等.化学工业与工程,2010,27(2):144-148.
Yao Yin, et al. Chemical Industry and Engineering, 2010, 27(2):144-148.
- [19] 朱春来,等.盐科学与化工,2013,42(2):31-32.
Zhu Chunlai, et al. Journal of Salt Science and Chemical Industry, 2013, 42(2):31-32.
- [20] Ran S, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(15):4401-4404.
- [21] 李辉,等.工程塑料应用,2017,45(11):51-54.
Li Hui, et al. Engineering Plastics Application, 2017, 45(11):51-54.
- [22] 漆刚,等.合成树脂及塑料,2013(3):5-8.
Qi Gang, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2013(3):5-8.
- [23] 李鲜英.塑料助剂,2016(2):20-23.
Li Xianying. Plastics Additives, 2016(2):20-23.
- [24] 倪秋洋,等.化工技术与开发,2017,46(11):19-23.

- Ni Qiuyang, et al. Technology & Development of Chemical Industry, 2017, 46(11):19-23.
- [25] 李群. 聚丙烯酸五溴苄酯的合成及其在 ABS 中的应用 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2011.
- Li Qun. Synthesis of poly(pentabromobenzyl acrylate) and its application in ABS[D]. Qingdao:Qingdao University of Science and Technology, 2011.
- [26] Beach M W, et al. Cellular Polymers, 2013, 32(4):229-236.
- [27] Beach M W, et al. Polymer Degradation & Stability, 2017, 135:99-110.
- [28] 黄朋科, 等. 工程塑料应用, 2016, 44(11):7-11.
- Huang Pengke, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(11):7-11.
- [29] 徐启杰, 等. 天中学刊, 2007, 22(2):25-28.
- Xu Qijie, et al. Journal of Tianzhong, 2007, 22(2):25-28.
- [30] 李群, 等. 盐业与化工, 2011, 40(3):6-7.
- Li Qun, et al. Journal of Salt and Chemical Industry, 2011, 40(3):6-7.
- [31] 张志强, 等. 工程塑料应用, 2013, 41(2):92-95.
- Zhang Zhiqiang, et al. Engineering Plastics Application, 2013, 41(2):92-95.
- [32] 张晖, 等. 盐业与化工, 2012, 41(1):12-14.
- Zhang Hui, et al. Journal of salt and chemical industry, 2012, 41(1):12-14.
- [33] 张志强, 等. 反应型阻燃剂丙烯酸五溴苄酯阻燃聚双环戊二烯研究 [C]// 河南省化学学会 2012 年学术年会论文摘要集. 开封: 河南省化学学会, 2012:292.
- Zhang Zhiqiang, et al. Study on reactive flame retardant pentabromobenzyl acrylate flame retardant polycyclopentadiene[C]//Proceeding abstract of 2012 Henan chemical society annual conference. Kaifeng:Henan Chemical Society, 2012:292.
- [34] 王晓青, 等. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(3):149-152.
- Wang Xiaoqing, et al. Polymeric Materials Science and Engineering, 2014, 30(3):149-152.
- [35] 马志领, 等. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(5):98-103.
- Ma Zhiling, et al. Polymeric Materials Science and Engineering, 2014, 30(5):98-103.
- [36] 杨立新, 等. 应用化学, 2016, 33(1):47-52.
- Yang Lixin, et al. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2016, 33(1):47-52.
- [37] 高静, 等. 中国皮革, 2015, 44(16):61-64.
- Gao Jing, et al. China Leather, 2015, 44(16):61-64.
- [38] 夏浪平, 等. 合成化学, 2016, 24(8):705-708.
- Xia Langping, et al. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2016, 24(8):705-708.
- [39] 杨绍斌, 等. 中国塑料, 2013, 27(12):52-56.
- Yang Shaobin, et al. China Plastics, 2013, 27(12):52-56.

克劳斯玛菲扩大 PX 系列全电动注塑机产能

在“巨大需求”的支持下,克劳斯玛菲集团正在增加其 PX 系列全电动注塑机的生产能力。这家总部位于慕尼黑的注塑机械供应商表示,该系列自两年前在德国杜塞尔多夫举行的 K2016 上推出以来,取得了“惊人的成功”。

为了满足对机器的需求,克劳斯玛菲将斯洛伐克 Sucany 生产基地的 PX 系列产品的部分产能增加了一倍,该产品目前正按照双班生产计划生产。该公司还计划在慕尼黑的生产厂生产这种机器。

除了产能的增加,克劳斯玛菲还宣布将收购位于德国普劳恩的 Plamag 公司,该公司自 2017 年年中以来一直在生产新的 PX 系列的重要零部件,并监管零部件业务。全电动 PX 系列目前有五种不同尺寸,锁模力在 500~2 000 kN。

该公司最近扩大了该系列产品,推出了新的、小巧的 PX 25 系列产品,锁模力只有 250 kN,而 PX 320 系列的锁模力达 3 200 kN,是该公司迄今为止最大的全电动注塑机。新的机器首次公开亮相是在 2018 年 6 月克劳斯玛菲的 Competence Forum 活动上。在 2018 年 10 月份于德国弗里德里希斯哈芬举行的 2018 Fakuma 贸易展上,克劳斯玛菲将同时展出 PX 25 和 PX 320。

(中塑在线)

普立万欲 32 亿美元收购印度工程塑料企业

普立万欲耗资 32 亿美元收购印度工程塑料制造商 Formulated Polymers,以强化印度市场业务。本次收购已进

入最后讨论阶段。据了解,Formulated Polymers 公司成立于 1993 年,专门从事工程塑料方面的业务,主要研发和生产一系列热塑性化合物。

近年来,印度已经超过德国,成为仅次于中国、美国和日本的世界第四大汽车市场。调查显示,印度的客车和商用车销量在 2017 年增长了 9.5%,达到 400 多万辆。随着印度汽车工业的快速发展,工程塑料市场还将继续增大。

工程塑料具有优良的综合性能,刚性大、蠕变小、强度高、耐热性好、电绝缘性优异,可在较苛刻的化学、物理环境中长期使用,特别是能够替代金属作为工程结构材料使用。在汽车领域,工程塑料主要用于生产齿轮,散热器风扇,机油滤清器壳体和接线盒等零部件。

本次普立万的收购事项说明,印度逐渐增长的塑料市场正吸引着全球巨头的投资眼球。除了普立万,利安德巴塞尔和金发科技也曾通过收购印度当地的塑料生产商,巩固在印度的市场地位。

(中国化工报)

日科化学塑料改性剂项目正式投产

日科化学发布公告称,公司非公开发行股票募投年产 10 万 t 塑料改性剂及 1 万 t 氯化聚氯乙烯项目已完成验收并正式投产运行。

日科化学表示,公司业务规模将随着项目逐步达产而进一步增大,盈利能力也将得到有效增强,对经营业绩有积极影响。

(新材料在线)