

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.03.024

无卤阻燃 ABS 研究进展

聂德林,许晶玮,杜荣华,程庆,郭涛

(金发科技股份有限公司,广州 510520)

摘要:从市场化角度综述了近年来无卤阻燃丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)的研究进展和可能市场化的技术方案,结合笔者自身的实验论述了几种常用无卤阻燃剂在 ABS 中的应用现状,重点介绍了反应型/添加型磷系阻燃剂在无卤阻燃 ABS 中的应用。展望了未来无卤阻燃 ABS 的研究方向,指出通过探索不同结构磷系阻燃剂的阻燃效果存在差异的原因从而开发出具有最好阻燃效率结构的磷系阻燃剂,以及将 ABS 与无卤阻燃聚对苯二甲酸乙二酯共混是无卤阻燃 ABS 最有可能实现市场化的方向。

关键词:无卤阻燃;ABS;市场化;研究进展

中图分类号:TQ325.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2012)03-0103-06

Research Development of Halogen-Free Flame Retardancy ABS

Nie Delin, Xu Jingwei, Du Ronghua, Cheng Qing, Guo Tao

(Kingfa Sci & Tech Co. Ltd., Guangzhou 510520, China)

Abstract : The research development and technical methods with possible marketization of halogen-free flame retardancy ABS in recent years were summarized from the angle of product marketization. The present application situation of several common halogen-free flame retardancy agents on ABS were discussed respectively combining with the experiments of authors, and the application of reaction type / additive type phosphorus flame retardant agents on halogen-free flame retardancy ABS was introduced emphasisly. The research direction of halogen-free flame retardancy ABS in future was prospected and it was pointed out that developing phosphorus flame retardant agents with best flame retardant efficiency structure through investigating the cause of flame retardant effect differences existing among phosphorus flame retardant agents with different structure and blending ABS with halogen-free flame retardancy PET were the most possible marketization direction of halogen-free flame retardancy ABS.

Keywords : halogen-free flame retardancy ; ABS ; marketization ; research development

1 ABS 阻燃技术研究现状及存在的问题

由于热塑性工程塑料具有良好的加工性、比较低的密度和出色的力学性能,故其随着 20 世纪以来电子电器产品的迅速发展,越来越多地进入到人们的生产、生活中。相对于传统材料如金属、陶瓷及木材,热塑性工程塑料存在一个较严重的缺点——易燃性。因此,在热塑性工程塑料广泛应用于电子电器产品外壳及内部零件的同时,越来越多的行业、地区性标准要求电子电器产品用塑料必须具有一定的阻燃性^[1-3]。

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)是 20 世纪 40 年代开发的一种通用热塑性工程塑料,是丙烯腈(AN)、丁二烯、苯乙烯的三元共聚物^[4]。它综合了三种组分的优越性能,具有较高的冲击强度、良好的加工性能和化学稳定性,易于模塑成型,制品光泽度好,且兼具韧性和柔性。由于其独特的物理性能和外观特性,被广泛应用于家用电器、办公设备、通信设备等领域。目前,对于包括 ABS 在内的苯乙烯类

热塑性树脂,广泛使用的阻燃改性技术方案是添加含有溴元素的阻燃剂和无机协效剂(一般为锑的氧化物或盐)。这方面研究的大部分相关问题已经得到比较完善的解决^[5],各类有机溴系阻燃剂对 ABS 的力学性能、流动性、耐热性、耐候性影响及阻燃剂本身的析出性的评估方法和数据均已完备。到目前为止,如果仅从成本和性能两方面考虑,溴/锑复配的阻燃体系仍是 ABS 及聚苯乙烯(PS)两种苯乙烯类树脂阻燃改性的最优选择。

但是随着环保及节约资源两方面的要求越来越高,ABS 的阻燃技术遇到到了巨大的挑战。在环保方面,从 1989 年巴塞尔公约的危险品列表中包含了有机卤化物和锑化物到 2001 年斯德哥尔摩公约对多溴联苯的禁止使用,以及再后来的 RoHS 中对多溴联苯和多溴联苯醚在特定电子电器产品中的禁止使用,有机卤素阻燃剂的应用范围正在逐

联系人:许晶玮,硕士,主要从事无卤阻燃 ABS 的研究

收稿日期:2011-12-07

渐缩小。虽然到目前为止,被法律/指令要求禁用的仅仅是溴系阻燃剂中的两类物质——多溴联苯和多溴联苯醚,而且也并没有法律/指令要求电子电器产品整体无卤化,但是溴系阻燃剂的应用已受到诸多限制。这主要是由于大型电子电器制造商如 Philips, Sharp, Lenovo 等为了保证其产品的设计领先于市场及社会的环保要求,纷纷推出了最长延伸至 2014 年的产品无卤化计划,使得目前越来越多的电子电器产品,尤其是销往欧盟和日本市场的产品,在设计时即要求热塑性塑料及印制电路板(PCB)必须采用无卤型阻燃剂,这给热塑性阻燃塑料带来了新的挑战与机遇。另一方面,随着全球对不可再生资源的逐渐重视,矿产及石油资源的价格越来越高,作为溴系阻燃剂最有效的协效剂——氧化铈及铈化物的价格也逐渐升高。我国政府自 2009 年初开始加强对铈矿等矿产资源的管理,整顿和规范铈矿的开采和铈白(即三氧化二铈)的销售,自 2010 年初至今,铈白价格已经上涨 2.5 倍。我国是全球铈白最大的生产国,年销售量占全球铈白销量的 80% 以上,随着我国铈白价格的上涨,国际市场的铈白价格也从 2010 年初至今上涨了近 3 倍。另外,同样是对不可再生资源的重视,溴素价格自 2009 年至今也在一路上涨,并带动溴类阻燃剂价格上涨了 5%~40%。两种阻燃添加剂的价格上涨,导致了溴/铈复配体系作为阻燃方案的优势相对其它阻燃体系已渐不明显。未来溴素和铈白的价格可能会略有波动,但仍将持续保持上涨的态势并继续导致溴系阻燃塑料产品的成本上涨。综合以上两方面原因,热塑性工程塑料的无卤化阻燃已经越来越成为塑料改性行业必须面对的一个课题。

对于常见的热塑性工程塑料,如尼龙(PA)6, PA66, 聚对苯二甲酸丁二酯(PBT),聚碳酸酯(PC)等,目前都已经有了比较完善的无卤阻燃解决方案,因而相应树脂的无卤阻燃产品在市场上都已经得到比较广泛的应用。但是,对于 ABS 和 PS 树脂,由于其自身特点,尚无成熟的无卤改性方案,其具体原因为:①无论是 PS 还是 ABS,目前尚无相容性较好的无卤阻燃添加剂,如将应用于 PBT 或 PP 的无卤阻燃剂应用于 ABS 或 PS 树脂,若要达到 UL 94 V-0 阻燃级别,需要的阻燃剂添加量非常高,这会造成力学性能的严重下降从而使产品失去实用价值;② PS 和 ABS 的极限氧指数(LOI)很低,只有 18% 左右,且成炭率极低,为 0%,因而应用于 PC 的无卤阻燃剂在应用于 ABS 或 PS 树脂时其阻燃效率很低,使相应产品无法达到 UL 94 V-0 级。

无卤阻燃 ABS 产品应具备以下特点才能被市场广泛接受:①其产品成本应不高于无卤阻燃的聚苯醚(PPE)/PS 合金或无卤阻燃的 PC/ABS 合金;②其产品应具有一定的力学性能(由于 ABS 的应用领域很广,不同产品部件的力

学性能要求不同,因而难以指定一个统一的力学性能标准)、一定的流动性以便于注塑、比较良好的外观(因为 ABS 主要被应用于电子电器产品的外观部件,具有较为严格的外观要求)。就目前而言,未有满足以上两点且能达到 UL 94 V-0 阻燃等级的 ABS 或 PS 产品出现。

笔者按照目前热塑性工程塑料常用的无卤阻燃剂分类论述了几种 ABS 无卤阻燃可能的技术途径,其中重点论述了磷系阻燃剂在无卤阻燃 ABS 中的应用,以求对未来无卤阻燃 ABS 产品的成功开发提供借鉴。

2 ABS 用无卤阻燃剂

2.1 无机填料

通过向树脂基体中添加金属氢氧化物如氢氧化镁或氢氧化铝,可以提高树脂的 LOI 和降低燃烧时热释放速率^[6]。但这条技术途径的问题在于无机粉体,无论是金属氢氧化物还是硅酸盐类(包括蒙脱土等)等无机物质^[7],其阻燃效率极低,很难达到 UL 94 V-0 阻燃等级,而 ABS 与这类无机物质相容性极差,这类物质的添加会造成 ABS 力学性能、外观和流动性能的急剧劣化。另外,将大量粉体添加至 ABS 中,往往造成分散困难,即使采用有机修饰后的纳米层状无机物对 ABS 进行插层复合,仍不可避免地造成最终注塑件表面的粉体聚集,从而形成注塑行业所称的“麻点”,使 ABS 在光滑表面的产品上无法使用,而这一问题常被研究人员忽略。所以,单纯使用无机粉体作为 ABS 的无卤阻燃剂并非是一个值得推荐的研究方向。有研究人员曾考虑通过用过渡金属的氯化物促进成炭,用无机填料如粘土降低热释放速率,以期得到协同的阻燃效果^[8],但因为路易斯酸和粘土在燃烧中的作用时间不同并未成功。

2.2 磷系阻燃剂

(1) 反应型磷系阻燃剂

将有阻燃功能的单体通过化学反应共聚至 ABS 或丙烯酸-苯乙烯共聚物的分子链上,以实现聚合物的阻燃是一种理论上较为优化的阻燃方案。这样可以从根本上杜绝添加型阻燃剂常见的析出问题,并能很好地解决阻燃剂在树脂基体中的分散问题。但这条技术路线也存在较大的困难,即目前市场化的 ABS 的合成工艺已经非常成熟,引入新的反应基团会给 ABS 的合成带来诸多工艺上的新问题,从而导致成本大幅增加;单体的反应性与单体的阻燃功能化可能存在矛盾,寻求反应性高、产率高、阻燃效率高,同时对原有 ABS 体系各方面性能影响小的单体较为困难。到目前,未有商业化的相关产品出现,可能就是源于以上原因。笔者现仅将已报道的实验室内进行的共聚改性阻燃苯乙烯类树脂(ABS 和 PS 等)研究成果进行汇总。

图 1 分别给出了丙烯酸结构(I)和苯乙烯结构(II)的

单体,可分别用于制备阻燃聚甲基丙烯酸酯(PMMA)^[9-10]和阻燃聚丙烯腈(PAN)^[11]。通过化学改性,两种聚合物的 LOI 均有显著提高,而且可以达到 UL 94 V-0 级^[12]。虽然 PMMA 与 PAN 并非笔者讨论的重点,但是前者可以和 ABS 以任意比例共混而不分层,具有良好的相容性,后者为 ABS 三组分之一,因此仍值得注意。

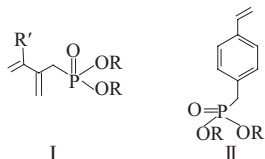


图1 丙烯酸及苯乙烯结构的阻燃单体

G. Camino 和 L. Costa 等^[13-16]用 POCl_3 对自由基聚合的苯乙烯进行封端,形成如图 2 所示结构(III)的 PS,从而提高了 PS 树脂的阻燃性,并对阻燃性提高的机理进行了深入研究。在受热时,结构(III)会脱去 CH_3Cl ,形成 $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$ 的结构,发生交联,使分子量增加,避免产生过早的可燃性单体/自由基,提高了 PS 的阻燃性。但是,由于有氯原子的存在,该技术方案已不属于无卤阻燃范围,另外他们并未进行 UL 94 的垂直燃烧测试,也无法判断该方案能否达到 V-0 级。但仍为一种值得探索的技术途径。

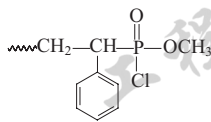


图2 POCl_3 封端的 PS

J. R. Ebdon 等^[17]关于本征阻燃苯乙烯类树脂合成的研究值得关注。他们发现,在大部分情况下,阻燃体系中的磷含量与体系的 LOI 和成炭率成线性关系。但是同样是含磷结构的单体(IV)和(V)(如图 3 所示),前者的 LOI 为 27.4%,而成炭率只有 5.4%;后者成炭率则为 15.0%,但 LOI 仅为 24.0%。由此可以推断磷元素所处的化学环境不同,在聚合物燃烧过程中的反应历程亦不同,从而表现为不同的阻燃机理。这一结论对于添加型的磷系阻燃剂同样适用。此外, A. Dumitrascu 等^[18]的研究也有类似的现象,不同结构的含磷单体与苯乙烯共聚后,共聚物的热释放速率和成炭率不同。因而,探索出具有最好阻燃效率结构的磷系阻燃剂从而实现 ABS 的无卤阻燃是无卤阻燃 ABS 研究中值得关注的一个方向。

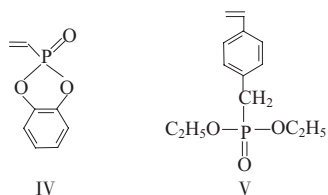


图3 J. R. Ebdon 等合成的含磷单体

除了上面提到的带有阻燃功能的单体,图 4 中的结构

VI~XI 都已被研究过,其中 X 结构已报道可达 UL 94 V-0 级。虽然研究结果各有不同,但研究者使用的表征手段均为 LOI 和热失重下的成炭率^[19-22]。此外,中国科学技术大学合成了丙烯酸酯结构的含磷单体,并通过自由基聚合和苯乙烯单体共聚制备了本征阻燃 PS^[23-24]。含磷单体共聚的 PS 在磷含量很低的情况下就有显著的阻燃效果,但未能达到 UL 94 V-0 级。

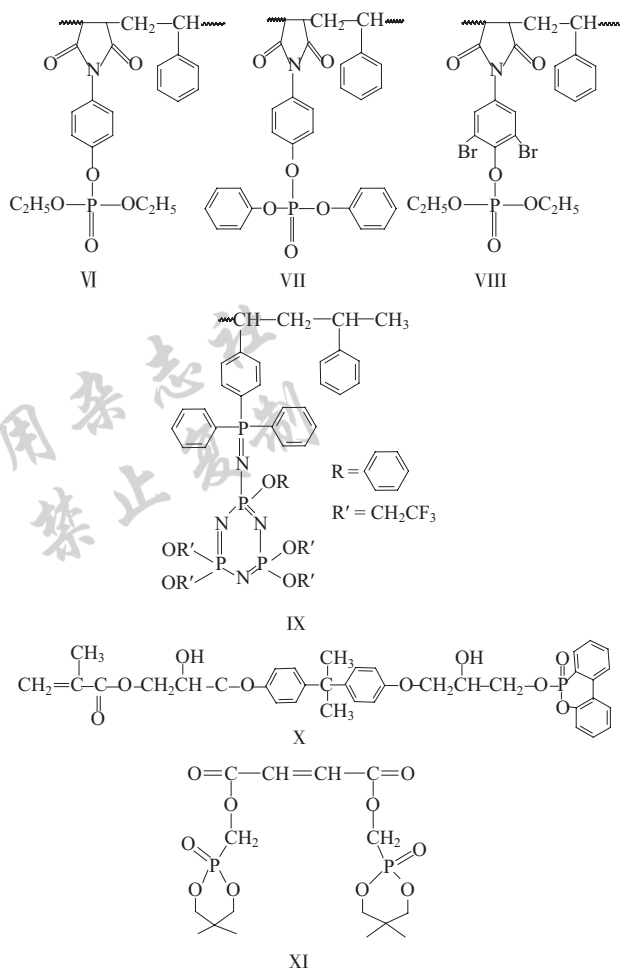


图4 其它已报道的含磷阻燃单体

(2) 添加型磷系阻燃剂

目前商品化的添加型磷系阻燃剂主要是三苯基磷酸酯(TPP)及其衍生物(结构 XII~XIV,如图 5 所示),但将这些结构的磷化物添加到 ABS 中,只能达到 UL 94 V-2 级的阻燃效果^[25-26],而且由于其强烈的增塑效果,ABS 的热变形温度会受到很大影响,一般当 TPP 系列阻燃剂的质量分数为 5%~10% 时,会使 ABS 的热变形温度(ISO 75-1987, 1.8 MPa)下降 3~10℃。由于在目前比较通用的 IEC 或 UL 标准中,电子电器产品阻燃要求往往高于 V-2,要达到 V-1 级及 V-1 以上级别,因此 V-2 级无卤阻燃 ABS 产品虽然技术成熟,但市场应用领域有限。

也有专利报道^[27],添加酚醛树脂可以使 TPP 系列阻燃

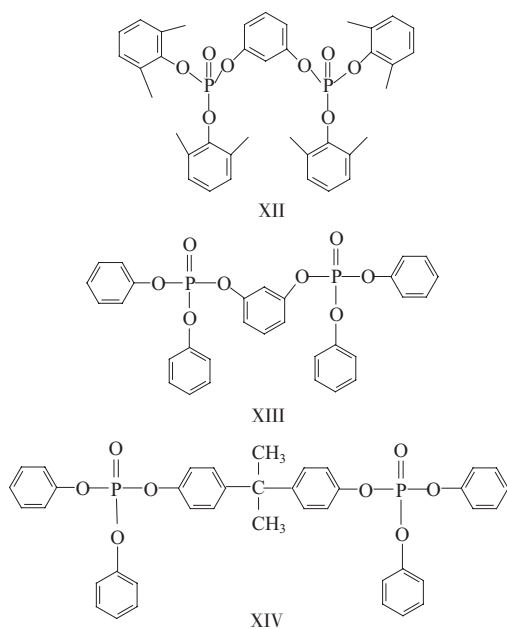


图5 TPP及其衍生物

ABS 的 LOI 得到进一步提高从而实现更高等级的阻燃,但是市场上并未有 ABS/酚醛树脂合金产品出现。根据笔者以前的实验,线性酚醛树脂的热分解温度偏低,在 ABS 的加工温度下(180~230℃)会出现明显降解;另外,将酚醛树脂和 ABS 共混,材料的力学性能和流动性下降明显,完全无法使用。这可能是使用酚醛树脂虽然可以大幅度提高 ABS 的 LOI,甚至制备出具有 UL 94 V-1 以上阻燃等级的 ABS 但没有市场化的原因。

在各种 ABS 用添加型磷系阻燃剂中,有一类螺环状磷化物值得关注。韩国成均馆大学和 Cheil 公司联合研究了如图 6 所示的结构 XV~XXI 阻燃剂,将其应用于 ABS, PC/ABS 及 PC 中,比较全面地考察了该类阻燃剂结构及磷含量与阻燃效果之间的关系^[28]。也发现阻燃等级与磷含量并不是简单的线性关系,不同化学环境的磷在阻燃过程中的“效率”不同。这一研究对 ABS 用新型无卤阻燃剂的开发具有重要的价值。

全球阻燃剂生产巨头之一的雅宝公司将结构 XVII 与其它芳香型磷酸盐复配使用,从而使 ABS 达到了 UL 94 V-0 级无卤阻燃^[29]。

除了环状及螺环状磷化物外,还有研究人员考察了有机磷酸铝对 ABS 及 PS 体系的阻燃效果。如当单独使用有机磷酸铝时,可使阻燃 ABS 达到 UL 94 V-2 级^[30],而当将有机磷酸铝和质量分数为 1% 的氢氧化铝或水滑石或硼酸锌共同使用时,可使阻燃 ABS 达到 V-1 级^[31],同样可以与有机磷酸铝搭配使用的化学物还有三聚氰胺氰尿酸盐^[32]。但是,根据笔者的实验,将有机磷酸铝添加于 PBT 体系虽然很有效,但应用于 ABS 体系中时,会导致体系的力学性能严重

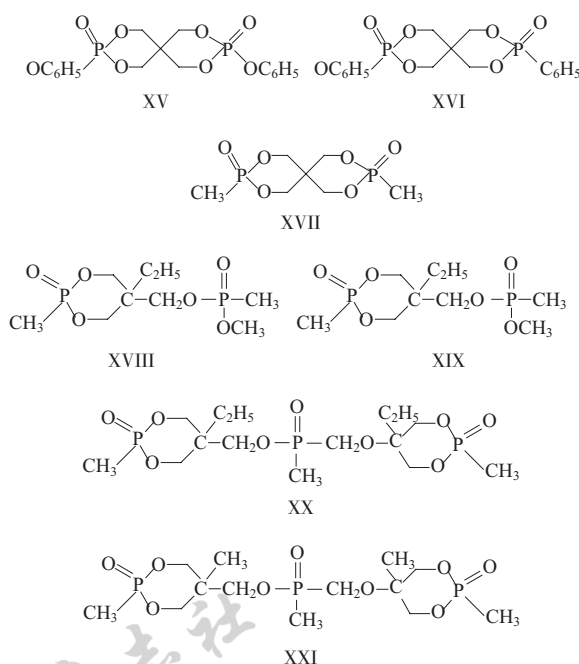
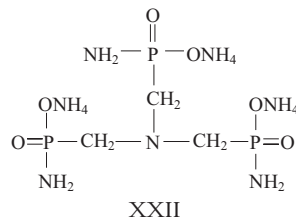


图6 螺环、单环磷系阻燃剂

降低。另一种可以达到 UL 94 V-1 阻燃等级且据称已经市场化的阻燃剂为如图 7 所示的结构 XXII, 因为其溶于水, 因此必须有机包覆后才能使用^[33]。Chen Yajun 等^[34]考察了齐聚物型螺环磷化物的阻燃效果, 通过添加苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)来提高 PS 和阻燃剂的相容性, 并认为如果 SMA 添加量过多, 消耗了螺环磷化物中的 N-H, 会使 PS 体系的 LOI 下降。



XXII

图7 可以达到 UL 94 V-1 阻燃等级的磷系阻燃剂

已报道的可以达到 UL 94 V-1 阻燃等级的添加型磷系阻燃剂还有磷氮烯结构的阻燃剂, 即含有磷氮双键的磷化物。Y. J. Shin 等^[35]研究的三种结构的磷氮烯阻燃剂可以显著提高 ABS 的阻燃等级和 LOI, 并研究了含这些结构的阻燃剂和三氧化二锑及酚醛树脂的复合效果。

另外, 广泛应用于 PA 的无卤阻燃技术——红磷复配氢氧化镁或三聚氰胺也可用于 ABS 体系来实现 UL 94 V-0 级无卤阻燃, 但是该方案无法保证 ABS 的力学性能, 且红磷的使用会给产品配色带来诸多限制, 因此并不是一条理想的技术路线, 但是对于这个技术途径的阻燃机理研究仍然值得关注^[36-37]。

此外, 还有一些将环状磷化物用作 ABS 或 PS 的阻燃剂, 达到 UL 94 V-2 阻燃等级的研究^[38-40]。

(3) 成炭剂

ABS 本身的成炭率为 0%,即无论是氧气气氛或氮气气氛,在热失重下基本没有残留。为了实现阻燃,最直接的方法是将成炭率更高、LOI 更高的材料(成炭剂)与 ABS 共混,降低共混体系阻燃的“难度”来实现无卤阻燃。如在 ABS 中添加纤维素^[41]、酚醛树脂或环氧树脂^[42]。但如前所述,虽然酚醛树脂或环氧树脂可以大幅度提高 ABS 的 LOI 和成炭率,但是由于热稳定性和相容性的原因,几乎没有市场化应用的可能。类似的情况也存在于 PPE/ABS 合金中。虽然 PPE 的阻燃性良好(PPE 不添加任何阻燃剂即可达到 UL 94 V-0 级,成炭率为 24%, LOI 高达 31%),但是 ABS 由于 AN 相的存在,和 PPE 的相容性很差,体系分相严重,力学性能无法满足正常使用。但是在 PC/ABS 合金中,由于 PC 和 ABS 的相容性较好,当 PC 质量分数在 70% 以上时,可以采用磷酸酯类阻燃剂实现 UL 94 V-0 的无卤阻燃等级,而且产品具有出色的力学性能和良好的光泽度,因而得到了非常广泛的使用。在 UL 94 V-1 以上无卤阻燃等级的 ABS 没有开发出来以前,这种技术方案可应用于具有无卤阻燃要求的家电、办公设备外观等塑料件。

新型无卤阻燃 ABS 的开发,与现有的无卤阻燃 PC/ABS 相比,必须具有低成本或其它方面的优势才可能市场化。目前,ABS/无卤阻燃聚对苯二甲酸乙二酯(PET)合金是一条可能的途径。Cheil 公司在这方面已经做过一些研究^[43]。PET 作为一种结晶型高分子,和 ABS 的相容性较差,但是目前市场上已经有 ABS/PET 合金产品,说明该问题已经得到解决。而无卤阻燃 PET 的问题也有较好的解决方案^[44],因而将 ABS 和无卤阻燃 PET 进行共混,进而实现 ABS 的无卤阻燃在理论上已经可行。这是无卤阻燃 ABS 最有可能实现市场化突破的途径^[45]。同时 PET 的价格低于 PC,因此理论上 ABS/PET 无卤阻燃合金的成本应低于 PC/ABS。除 PPE, PC, PET 以外,也有将无卤阻燃热塑性聚氨酯(PUR-T)与 ABS 共混的报道^[46]。PUR-T 与 ABS,尤其是橡胶含量比较高的 ABS 具有良好的相容性,但是其价格昂贵,因而无卤阻燃 PUR-T/ABS 合金很难具有成本竞争力。

长期从事无卤阻燃苯乙烯类树脂研究的 S. V. Levchik^[47]认为,在不添加成炭剂的情况下,苯乙烯类树脂的无卤阻燃无法实现。由此可见,添加成炭剂的技术路线非常重要。

2.3 膨胀型阻燃剂

根据笔者的实验,广泛应用于 PP 的膨胀型阻燃剂体系(酸源-气源-碳源)并不适合于 ABS 体系。向 ABS 中添加质量分数为 10% 左右的膨胀型阻燃剂不仅达不到 UL 94 V-1 级以上的阻燃等级,对力学性能和外观也会造成严重影响。另外膨胀型石墨应用于无卤阻燃 ABS 体系的研究也有

报道^[48-51]。但膨胀石墨在 ABS 体系中的应用可能会面临和红磷类似的问题,如颜色的限制、力学性能严重降低等。因此,目前并没有前景较好的膨胀型无卤阻燃 ABS 能够实现市场化。

3 结语

从市场化的角度综述了目前无卤阻燃 ABS 主要的技术方案和技术进展。由于 PS 和 ABS 在阻燃方面的相似性,也涵盖了少量无卤阻燃 PS 的技术方案。由于苯乙烯类树脂基本不具备成炭能力, LOI 很低,所以苯乙烯类树脂的无卤阻燃研究一直是难以解决的问题,尤其是在不添加其它阻燃性更好的树脂的条件下,凭借化学改性或物理改性的方法实现 ABS 无卤阻燃且产品市场化,至今仍是无数研究人员追求的目标。笔者在总结的过程中侧重于无卤阻燃 ABS 产品市场化的可能性,对目前应用于 ABS 的无卤阻燃剂提出了看法。可以认为,通过探索不同结构磷系添加型/反应型阻燃剂的阻燃效果存在差异的原因从而开发出具有最好阻燃效率结构的磷系阻燃剂,以及将 ABS 与无卤阻燃 PET 合金化等方面应作进一步深入研究。

参考文献

- [1] Underwriters Laboratories Inc. UL 60065-2007, Audio, video and similar electronic apparatus-safety requirements [S]. Northbrook, IL: Underwriters Laboratories Inc, 2007.
- [2] International Electrotechnical Commission. IEC 62368 ED1.0, Audio/video, information and communication technology equipment-safety-requirements [S]. Geneva, Switzerland: International Electrotechnical Commission, 2005.
- [3] 工业和信息化部,等. GB 8898-2001, 音频、视频及类似电子设备安全要求[S]. 北京:中国国家标准化管理委员会, 2001.
- [4] Scheirs J, et al. Polystyrenes and styrenic copolymers [M] // Modern styrenic polymers. England: John Wiley and Sons Ltd, 2003: 18-20.
- [5] Lindemann R F. Fire retardation of polystyrene and related thermoplastics, in flame retardancy of polymeric materials [M]. 2th ed. Kuryla W C, Dekker P A J M, edit. New York: CRC Press, 1973: 1-81.
- [6] 涂永杰,等. 功能高分子学报, 1998, 11 (3): 117-121.
- [7] Wang Shaofen, et al. Polym Int, 2003, 52 (6): 1 045-1 049.
- [8] Kashiwagi T, et al. Polym Degrad Stab, 2009, 94 (11): 2 028-2 035.
- [9] Ebdon J R, et al. Polym Degrad Stab, 2000, 70 (3): 425-436.
- [10] Price D, et al. Polym Int, 2000, 49 (10): 1 164-1 168.
- [11] Wyman P, et al. Polym Int, 2006, 55 (7): 764-771.
- [12] Price D, et al. Polym Degrad Stab, 2001, 74 (3): 441-447.
- [13] Camino G, et al. Fire Safety, 1980, 2 (4): 257-263.
- [14] Camino G, et al. Polym Degrad Stab, 1984, 6 (2): 105-121.
- [15] Costa L, et al. Polym Degrad Stab, 1984, 6 (3): 177-188.

- [16] Costa L, et al. Polym Degrad Stab, 1986, 15 (3): 251-264.
- [17] Ebdon J R, et al. Polym Degrad Stab, 2000, 69 (3): 267-277.
- [18] Dumitrascu A, et al. Polym Degrad Stab, 2011, 96 (3): 342-349.
- [19] Shu W J, et al. Macromol Sci A, 2003, 40 (9): 897-913.
- [20] Allcock H R, et al. Macromolecules, 2001, 34: 3 896-3 904.
- [21] Komori K, et al. Flame retardant resin composition: US, 1999 / 6403690 [P]. 1999-11-30.
- [22] Mitchel S R, et al. Phosphorous-containing monomers and flame retardant high impact monovinylidene aromatic polymer compositions derived there from: US, 2001 / 6503992 [P]. 2001-07-24.
- [23] Tai Qilong, et al. Polym Degrad Stab, 2010, 95 (5): 830-836.
- [24] Tai Qilong, et al. Reactive & Functional Polymers, 2010, 70 (6): 340-345.
- [25] Akiyoshi T, et al. Flame-retardant resin composition and molded product formed of the same: EU, 2000 / 1055705 [P]. 2000-05-25.
- [26] Honna M, et al. Flame-retardant resin composition and molding product formed of the same: US, 2000 / 6441069 [P]. 2000-05-09.
- [27] Otsuki K. Flame-retarded acrylonitrile-butadiene-styrene resin: US, 2001 / 6462112 [P]. 2001-06-22.
- [28] Hoang Dongquy, et al. Poly Degrad and Stab, 2008, 93 (11): 2 042-2 047.
- [29] Kumar G, et al. Halogen-free flame retardant thermal plastic polymer compositions: WO, 1999 / 0017268 [P]. 1999-09-10.
- [30] Richardson J, et al. Flame retardant polymer composition containing phosphonic acid salts: US, 1989 / 4972011 [P]. 1989-09-08.
- [31] Schlosser E, et al. Combination of flame retardants for thermoplastic polymers: EU, 2000 / 1024167 [P]. 2000-01-11.
- [32] Jenewein E, et al. Synergistic flame protection agent combination for thermoplastic polymers: US, 1999 / 6365071 [P]. 1999-01-29.
- [33] Zubkova N S, et al. Flame retardant for polymeric materials: US, 2004 / 6995201 [P]. 2004-03-24.
- [34] Chen Yajun, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118 (1): 152-158.
- [35] Shin Y J, et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2010, 16 (3): 364-367.
- [36] Braun U, et al. Macromol Chem Phys, 2004, 205 (16): 2 185-2 196.
- [37] Braun U, et al. J Fire Sci, 2005, 23: 5-23.
- [38] Yamanaka K, et al. Flame-retardant resin composition and molded article obtained therefrom: EU, 2000 / 1262519 [P]. 2000-07-19.
- [39] Hong S H, et al. Flameproof styrenic resin composition: EU, 2003 / 0798571 [P]. 2003-09-15.
- [40] Hong S H, et al. Flameproof styrenic resin composition: WO, 2005 / 017021 [P]. 2005-02-24.
- [41] Cho J K, et al. Thermoplastic resin composition and moldings using same: WO, 2011 / 052849 [P]. 2011-05-05.
- [42] Gaggat S K, et al. Flame Retardant resinous compositions and process: US, 2009 / 0192245A1 [P]. 2009-07-30.
- [43] 陈力. ABS 无卤阻燃化研究 [D]. 成都: 四川大学, 2006.
- [44] Bok Nam J, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112 (5): 2 669-2 675.
- [45] Joseph P, et al. Polym Adv Technol, 2011, 22 (4): 395-40.
- [46] Lee S H, et al. Styrenic thermoplastic resin composition: WO, 2003 / 027180 [P]. 2003-04-03.
- [47] Levchik S V. Literature review of flame retardancy of styrenic polymers: Is a halogen-free solution possible? [C] // Proceedings of the 17th annual BCC conference on recent advances in flame retardancy of polymeric materials. Stamford: CT, 2006.
- [48] Titelman G L, et al. Fire retarded styrene polymer compositions: WO, 2004 / 048459 [P]. 2004-10-06.
- [49] Titelman G L, et al. Fire retarded styrene polymer compositions: WO, 2005 / 103136 [P]. 2005-11-03.
- [50] Okisaki F, et al. Fire-retardant polymer composition: US, 5942561 [P]. 1996-02-29.
- [51] Matsumura K, et al. Flame retardant additive, emulsion type coating compositions, and flame retardant composition: EP, 2005 / 1564243 [P]. 2005-02-15.

深圳科聚 PPS 复合材料产业化被列入国家火炬计划项目

日前,中华人民共和国科技部下发了《关于下达 2011 年度国家有关科技计划项目的通知》(国科发计【2011】420 号),深圳市科聚新材料有限公司承担的“高性能聚苯硫醚复合材料产业化”被列入 2011 年度国家火炬计划项目,项目编号为 2011GH031790。

此次荣列国家火炬计划项目,表明了国家对高性能聚苯硫醚复合材料产业化市场前景及技术的肯定,它将为深圳市科聚新材料有限公司加快推进项目建设提供良好的保障和

支撑,并对项目的产业化运营与国内国际市场开拓起到积极的推动作用。(中国塑料橡胶)

2012 年前两月欧洲聚丙烯现货价格上涨 20%

据报道,2012 年到目前为止欧洲聚丙烯 (PP) 现货价格上涨了 20%,达到 8 个月来的高点,预期 3 月份价格将继续上涨。

2 月上半月欧洲 PP 价格上涨了至少 100 欧元 /t (132 美元 /t),一些生产商甚至提价达 120 欧元 /t,有时更多。均聚注塑级 PP 现货价格为 1 260~1 300 欧元 /t,较 2011 年 12 月底的 1 040 欧元 /t,至少上涨了 20%。(工程塑料网)