

无卤阻燃聚碳酸酯新进展^{*}

欧育湘 赵毅

(北京理工大学阻燃材料研究国家专业实验室,北京 100081)

韩廷解

钟柳

(武警后勤装备研究所,北京 102613) (成都西华大学理学院,成都 610039)

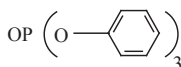
摘要 介绍阻燃聚碳酸酯(PC)用无卤阻燃剂的结构及性能,分析和讨论了笔者合成的两种新型固态磷酸酯类阻燃剂阻燃PC的性能、特点和阻燃模式,由此制得的阻燃PC材料在性能、价格和环保上均具优势。此外,综述了氧化膦、聚硅氧烷及磺酸盐阻燃PC的最新进展。

关键词 聚碳酸酯 无卤阻燃剂 磷酸酯 聚硅氧烷 磺酸盐

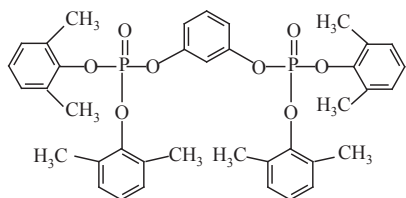
传统的阻燃聚碳酸酯(PC)材料常采用溴系阻燃剂(BFR)阻燃,如加入质量分数6%~9%的含溴环氧低聚物(一般不添加 Sb_2O_3 ,以免引起PC降解和恶化PC的透明性)即可使PC的阻燃等级达到UL94 V-0级,且对其热变形温度(HDT)影响甚小,甚至可增加PC的冲击强度。在此类阻燃PC材料中加入一定量的热致液晶聚酯,可改善其流动性,因而可用于注塑薄壁型制品^[1]。又如加入质量分数约10%的含溴碳酸酯低聚物也可使PC达到UL94 V-0级,且阻燃PC的物理性能较佳^[2]。另外,溴代三甲基苯基氢化茛也是很适于PC的溴系阻燃剂,但为了使PC达到UL94 V-0级,添加的质量分数需15%以上^[3]。含溴磷酸酯[三(二溴苯基)磷酸酯]具有分子内磷-溴协同效应,质量分数为8%~10%时即可赋予PC UL94 V-0级^[4]。但随着对阻燃高分子材料环保方面的要求越来越高,BFR的应用受到越来越多的限制,因此无卤阻燃剂开始在阻燃PC中得到越来越广泛的应用。可用于PC的无卤阻燃剂有新型固态磷酸酯阻燃剂,反应型磷系阻燃剂,磺酸盐、磺酰胺盐、有机硅系阻燃剂及红磷等^[5-12],与BFR相比,它们均有利于保护生态环境及人类健康。

1 阻燃PC用无卤阻燃剂的结构及性能

(1) 三苯基磷酸酯(TPP),淡黄色固体,熔点不高于50℃,质量损失5%时的热失重温度($T_{5\%}$)为260℃,其结构式如下:

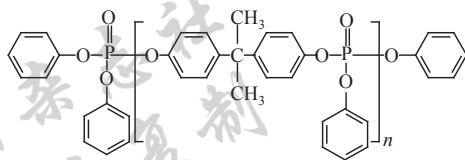


(2) 间亚苯基四(二甲苯基)双磷酸酯(XDP),白色固体,熔点95~100℃, $T_{5\%}$ 为350℃,其结构式如下:

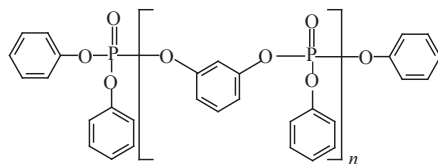


(3) 2,2'-二亚苯基丙烷四苯基双磷酸酯(BDP),无色或

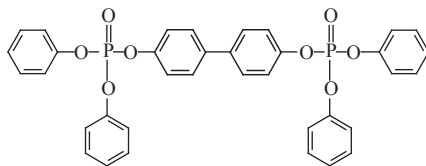
淡黄色液体,熔点69~74℃, $T_{5\%}$ 为370℃,为低聚物,聚合度 $n=1\sim5$,其结构式如下:



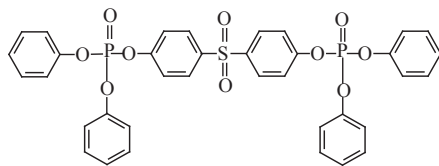
(4) 间亚苯基四苯基双磷酸酯(RDP),无色或淡黄色液体,沸点大于300℃, $T_{5\%}$ 为305℃,为低聚物,聚合度 $n=1\sim5$,其结构式如下:



(5) 对亚联苯基四苯基双磷酸酯(DHBDP),白色固体,熔点76~82℃, $T_{5\%}$ 为350℃,为低聚物,聚合度 $n=1\sim5$,其结构式如下:



(6) 二亚苯基砜四苯基双磷酸酯(BSP),白色固体,熔点90~94℃, $T_{5\%}$ 为349℃,为低聚物,聚合度 $n=1\sim5$,其结构式如下:

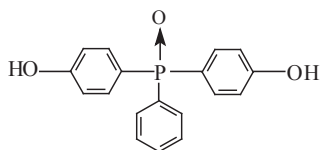


(7) 双(羟苯基)苯基氧化膦(BHPP),白色固体,熔点

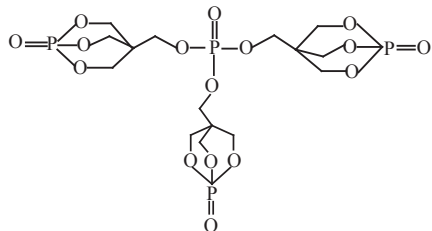
^{*} 国家863计划资助项目(2007AA03Z500)

收稿日期:2008-11-03

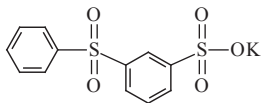
不高于 230℃, $T_{5\%}$ 大于 300℃, 其结构式如下:



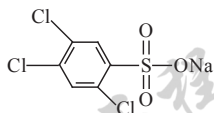
(8) 笼形磷酸酯 (trimer), 白色固体, 熔点高于 300℃, $T_{5\%}$ 为 350℃, 其结构式如下:



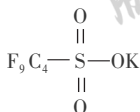
(9) 二苯甲酚磺酸钾 (KSS), 其结构式如下:



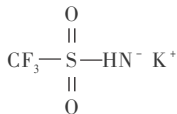
(10) 三氯苯基磺酸钠 (STB), 其结构式如下:



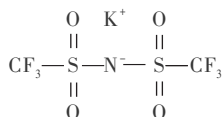
(11) 全氟丁基磺酸钾 (PPFBS), 熔点高于 300℃, 其结构式如下:



(12) 三氟甲基磺酰胺钾 (PFMSA), 其结构式如下:



(13) 双(三氟甲基磺酰)胺钾 (PBFMSA), 其结构式如下:

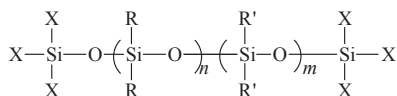


(14) 芳香族磺酰胺盐 (MASA), 其结构式如下:



式中, Ar 和 Ar' 为芳香族基团, M^+ 为 K^+ 或 Na^+

(15) 聚硅氧烷 (带支链) (PSOA), 软化温度为 85 ~ 100℃, 其结构式如下:



式中, X 为反应性官能团, 支链带芳香基。

(16) 包覆红磷。

2 新型固态磷酸酯阻燃剂阻燃 PC

以磷酸酯类阻燃剂阻燃 PC, 在性能、价格、环保三方面都具有一定的优势, 尽管现在工业上生产的一些磷酸酯如 TPP、RDP、BDP 及它们的复配物用于阻燃 PC/ABS 共混物时效果较好, 但用于阻燃单一 PC 时存在一些缺点, 如降低 PC 的水解稳定性及 HDT、恶化透明性、材料易应力开裂等^[7], 且 RDP 及 BDP 均为液态, 不易于处理。笔者在实验室合成了三种固态新型磷酸酯 (如上述的 DHBDP、BSPP 及 trimer), 它们均具有挥发性和迁移性较低、热稳定性较好、能增强 PC、处理较方便等诸多优点, 并已进行了 DHBDP 及 trimer 对 PC 阻燃的探索性应用实验。

磷酸酯 DHBDP 为齐聚物, 其阻燃 PC 的机理主要是在凝聚相中发挥阻燃功能, 但也不排除气相阻燃作用。这种磷酸酯可充当 PC 的成炭促进剂, 通过改变固相材料的分解模式, 发生酸催化交联和成炭, 并形成良好的抑制传热、传质的屏障。但实验证明, 这种磷酸酯阻燃的 PC 与未阻燃 PC 的残炭率 (700℃, N_2) 相差无几, 其阻燃作用主要依靠提高成炭速率和改善炭层质量。另外, 磷酸酯还可能具有抗氧化作用, 抑制碳被氧化为二氧化碳, 降低氧化释热量。

磷酸酯 trimer 的结构与 DHBDP 不同, trimer 是一个笼形磷酸酯, 磷含量高, 具有刚性, 增塑作用小, 热稳定性极佳, 溶解性极低。用它阻燃 PC 时, 其作用模式与 DHBDP 类似, 但形成的炭层略具膨胀性, 致密性较差。

用上述两种磷酸酯阻燃 PC, 在其质量分数为 6% ~ 8% 时, PC 的氧指数 (LOI) 可达 30% 以上, 阻燃性可达 UL94 V-0 级 (1.6 mm), 除了断裂伸长率在阻燃剂用量较大时有所降低外, 其它力学性能均有提高 (最高达 30%)。具体结果见表 1 和表 2, 其中 $\Delta\text{LOI}/\text{P}$ 表示每增加质量分数 1% 的 P 所产生的 LOI 的增量。

3 反应型磷系阻燃剂阻燃 PC

用于 PC 的反应型磷系阻燃剂鲜有报道, 为使三苯基氧化膦 (TPO) 单元进入 PC 链段中而赋予 PC 永久的阻燃性, 可采用 BHPPO, 其合成方法见参考文献^[13], 为反应型阻燃剂, 与双酚 A 及光气共缩聚 (以叔丁基苯酚为终链剂) 生成反应型磷系阻燃 PC^[14]。合成反应式如图 1 所示。这种阻燃共缩聚 PC 虽然在 400℃ 左右熔化, 但性能仍然稳定。其玻璃化转变温度 (T_g) 及成炭率随其中 TPO 含量的增加而提高, 当 TPO 的质量分数达 50% 时, T_g 接近 190℃, 成炭率 (700℃, 空气) 达 30%。一般情况下, 将 TPO 引入 PC 链段中, 可使 PC 具有永久的阻燃性、良好的热稳定性、耐氧化及耐水解稳定性, 同时可降低燃烧时的释热速度。但由于制备 BHPPO 及其缩聚 PC 比采用添加型磷系阻燃剂远为复杂, 产品质量也较难控制, 更不易得到高分子量和分子量分布合理的共缩聚 PC。综合认为, 对于上述反应型磷系阻燃剂阻燃的 PC, 似乎尚缺乏实际的工业化价值。

表 1 磷酸酯 DHBDP 阻燃 PC 的配方及性能^[15]

项 目	PC/DBBDP 配比				
	100/0	98/2	96/4	94/6	92/8
LOI/%	24.3	27.5	29.6	31.7	32.8
ΔLOI/P		16.84	11.05	11.05	5.79
UL 94(3.2 mm)	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0
UL 94(1.6 mm)	无阻燃	无阻燃	V-1	V-1	V-0
拉伸强度/MPa	59.1	64.7	65.3	67.5	67.6
拉伸弹性模量/GPa	2.26	2.21	2.27	2.34	2.37
断裂伸长率/%	140.4	161	153.6	133	106
弯曲强度/MPa	84.8	90.7	90.4	94.9	96.2
弯曲弹性模量/GPa	1.83	2.00	2.12	2.03	1.93

表 2 磷酸酯 trimer 阻燃 PC 的配方及性能^[16]

项 目	PC/trimer 配比				
	100/0	96/4	94/6	92/8	90/10
LOI/%	24.3	27.1	32.5	33.0	33.1
ΔLOI/P		3.3	12.7	1.2	0.2
UL 94(3.2 mm)	V-1	V-1	V-1	V-0	V-0
UL 94(1.6 mm)	NR	V-2	V-1	V-1	V-1
拉伸强度/MPa	59.1	62.5	62.7	61.7	61.5
拉伸弹性模量/GPa	2.26	2.19	2.26	2.27	2.33
断裂伸长率/%	140.4	122.8	96.8	46.5	15.1
弯曲强度/MPa	84.8	87.2	89.3	90.3	94.6
弯曲弹性模量/GPa	1.83	1.95	2.03	2.20	2.26

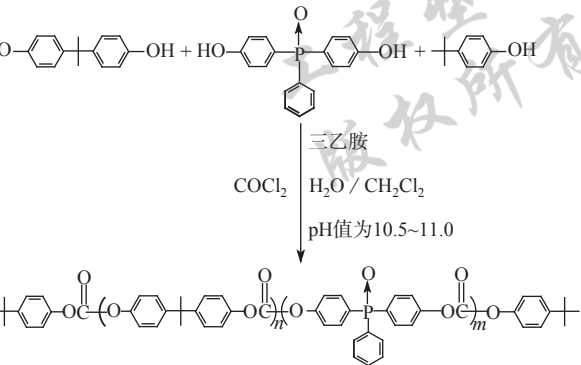


图 1 反应型磷系阻燃 PC 的合成反应式

近年来发现某些多官能团的膦酸酯(如低分子量酚甲醚树脂与二氯膦酰氯反应生成的多环膦酸酯)可与 PC 交联形成热固性的含磷阻燃 PC,其 T_g 可提高至 200℃ 以上,成炭率增至 45%,当膦酸酯质量分数为 5% 时,PC 的阻燃性得到明显改善^[5]。

4 磺酸盐及磺酰胺盐阻燃 PC

磺酸盐(磺酰胺盐)对 PC 的阻燃机理主要在凝聚相起作用,气相阻燃的贡献甚小(LOI 与 NOI 的变化规律平行)^[5]。在高温下磺酸盐能促进 PC 的异构化,并放出 CO₂ 和 H₂O 等不燃物。异构化能提高 PC 的交联和成炭速率,在 PC 表面形成炭层^[17-19];不燃气体可稀释可燃物,这都有助于 PC 的阻燃。另外,磺酸盐可促进 PC 的 Fris 重排(如图 2 所示),也可加速 PC 的交联和成炭^[5]。而这类含氟盐则可抑制 PC 熔滴的形成^[20]。

磺酸盐及其复配物对 PC 的阻燃效率极高,通常只需质

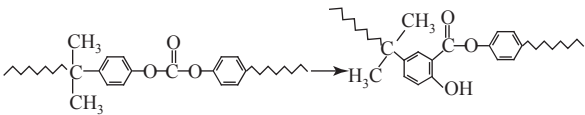


图 2 PC 的 Fris 重排反应

量分数 1% 以下的添加量(但它们的价格极为昂贵),即可制得 LOI 为 35% ~40%、UL94 V-0 级或 5V 级的阻燃 PC,这种 PC 的其它性能(包括力学性能、热性能及电性能)则与未阻燃 PC 几乎相同,见表 3^[11]。

表 3 磺酸盐阻燃 PC 及未阻燃 PC 的性能比较

项 目	磺酸盐阻燃 PC		未阻燃 PC
	不含聚四氟乙烯	含聚四氟乙烯	
拉伸屈服强度/MPa	55.5 ~65.4	51.0 ~62.0	56.5 ~65.5
拉伸断裂强度/MPa	55.1 ~72.3	48.2 ~68.9	55.1 ~72.3
断裂伸长率/%	95 ~135	80 ~120	95 ~135
拉伸弹性模量/GPa	1.93 ~2.41	1.93 ~2.41	1.93 ~2.41
弯曲弹性模量/GPa	2.07 ~2.55	2.07 ~2.55	2.07 ~2.55
HDT/℃(1.82 MPa)	123 ~133	123 ~133	123 ~133
T_g /℃	151 ~153	151 ~153	151 ~153
介电常数(10^5 Hz)	2.95	2.95	2.95
LOI/%	36 ~41	36 ~41	25 ~27
UL 94 阻燃性 (1.6 mm 试样)	V-2	V-0	V-2
UL 94 阻燃性 (3.2 mm 试样)	V-0	V-0/5V	V-2

在 PC 中加入质量分数低至 0.1% 的 PPFBS 即可使 PC 的氧指数提高约 10 个单位,TG 分析测得 PC 质量损失 5% 及 10% 的温度($T_{5\%}$ 和 $T_{10\%}$)均提高约 60℃,分解峰温提高约 10℃,且强热时无熔滴产生,具有膨胀性(纯 PC 产生熔滴,无膨胀)。但 500℃ 及 700℃ 氮气中的成炭率未发生变化,见表 4^[7]。

表 4 PPFBS、PC 及 PC/PPFBS(99.9/0.1) 的

项 目	TG 分析数据及 LOI					
	$T_{5\%}$ /℃	$T_{10\%}$ /℃	分解峰温 /℃	氮气中成炭率/%		LOI/ %
				500℃	700℃	
PPFBS	294	368	254, 402, 489	12.4	11.4	
PC	396	414	494	40.1	21.5	26.8
PC/PPFBS	460	477	503	43.6	21.5	37.5

注:测定温度 23 ~930℃,升温速率 10℃/min,氮气流速 20 mL/min。

但最近有报道指出^[21-22],有些高分子量磺酸盐如聚苯乙烯磺酸钠(SPSS)也可用于 PC 的阻燃,但所需用量较高(加入质量分数 10% 才能赋予 PC UL94 V-0 级)。

磺酸盐用于阻燃 PC 时,可与某些硅氧烷如八苯基环四硅氧烷^[23]及聚甲基苯基硅氧烷^[24]并用,也可将聚四氟乙烯、炭黑、有机纤维、无机填料及其它聚合物与磺酸盐协同使用,还可与含溴磺酸酯低聚物构成复配物使用,这样可提高磺酸盐的阻燃效能。

因为磺酸盐在 PC 中的含量甚低,所以如何使其在 PC 基体中分散均匀并稳定,这是一个十分重要的问题。

5 有机硅系阻燃剂阻燃 PC

有机硅系阻燃剂是无卤阻燃剂家族中的后起之秀,到上世纪 80 年代初才开始进入阻燃领域。但它正以其一系列的优异性能(尤其是能够提高材料的低温冲击强度)和对环境友好而备受研究人员重视。

特别适用于阻燃 PC 的有机硅系阻燃剂主要是聚硅氧烷类,分为无支链型(D 型)及支链型(DT 型)两种,它们主要在凝聚相阻燃,其机理是受强热时在材料表面生成含—Si—O—键和(或)—S—C—键的炭层,以达到阻燃及抑烟的目的,并实现低毒阻燃。另外,利用聚硅氧烷阻燃的 PC 燃烧时,聚硅氧烷会富集至 PC 材料表面,这更有助于成炭,并提高炭层质量^[10,25-26]。

聚硅氧烷阻燃 PC 的阻燃性可达 UL94 V-0 级(1.2 mm),而力学性能及 HDT 不降低,经回收使用 3 次,阻燃 PC 的各项性能基本不变。与溴系阻燃 PC 及磷系阻燃 PC(同为 UL94 V-0 级)相比,聚硅氧烷阻燃 PC 的突出优点之一是缺口冲击强度高,常温时可为溴系阻燃 PC 的 3 倍,磷系阻燃 PC 的 10 倍。

聚硅氧烷阻燃 PC 与未阻燃 PC 的性能比较见表 5^[10]。

表 5 聚硅氧烷阻燃 PC 与未阻燃 PC 性能比较		
项 目	聚硅氧烷阻燃 PC	未阻燃 PC
密度 /g·cm ⁻³	1.20	1.20
拉伸屈服强度 /MPa	62	64
拉伸断裂强度 /MPa	63	68
断裂伸长率 /%	100	115
拉伸弹性模量 /GPa	2.3	2.3
弯曲强度 /MPa	88	90
弯曲弹性模量 /GPa	2.3	2.35
冲击强度 /kJ·m ⁻²	70	70
HDT /℃ (1.82 MPa)	128	128
熔体流动速率 /g·(10 min) ⁻¹	23	19
UL94 阻燃性	V-0 (1.2 mm)	HB

表 5 中所用的聚硅氧烷为 DT 型,带反应性官能团,且支链上带芳香基。以其阻燃的 PC 经循环加工一次后,阻燃性仍为 UL94 V-0 级,Izod 缺口冲击强度仅下降 15%^[9]。聚硅氧烷对 PC 的阻燃效率与聚硅氧烷的分子结构(D 型或 DT 型及所带基团的类型)、聚合度、硅含量、理化性能(如粘度)及其与 PC 的相容性和在 PC 中分散均匀性和稳定性等因素有关。有些聚硅氧烷(如聚甲基硅氧烷)对 PC 的阻燃作用则很差。在某些情况下如能制得 PC 与硅氧烷的共聚物,即本质阻燃 PC,则加入少量的聚硅氧烷可获得优异的阻燃效果,而加入过多的聚硅氧烷则不一定是适宜的^[10]。总之,以聚硅氧烷阻燃 PC 具有一定的技术难度,材料成本也较高。

6 红磷阻燃 PC

红磷也可用于阻燃 PC,但效率不高,为使 PC 达到 UL94 V-0 级,需添加质量分数 4% 左右,这与磷酸酯(如 BDP)阻燃的 UL94 V-0 级 PC 相比,磷用量显然过高^[20]。而且红磷

的颜色也限制了它的应用,特别是对透明度要求高的场合。

7 结语

无卤阻燃 PC 是近年来研究人员在阻燃领域所关注的一个焦点^[27-29],在此领域研究人员获得的成果和问题有以下几点。

(1) 可用于阻燃 PC 的重要无卤阻燃剂包括有机磷系、有机硅系、磺酸盐、磺酰胺盐等,它们基本上是在凝聚相内通过加速 PC 的交联及成炭而发挥阻燃功能,气相阻燃的贡献极小。这些无卤阻燃剂具有与环境友好的优势。

(2) 笔者合成的新型固态双磷酸酯阻燃剂用于阻燃 PC 时,性能、价格及环保三方面的综合性能较为理想,但尚处于探索应用阶段。

(3) 阻燃 PC 的有机硅系阻燃剂主要是聚硅氧烷,但要获得良好的阻燃效果,应仔细选择聚硅氧烷的分子结构及其理化性能,使之能在 PC 中分散良好而稳定,技术难度较高。

(4) 用磺酸盐(磺酰胺盐)及其复配体系阻燃 PC 时,只需质量分数 1% 以下的添加量即可满足很多阻燃应用要求,但极少量的阻燃剂在 PC 中的均匀分散是一个值得重视的问题。

参 考 文 献

[1] Liu C F, et al. Thin-wall housing: US, 6043310[P]. 2000-03-28.

[2] Fox D W. Flame retardant compounds and thermoplastic compositions containing the same: US, 3855277[P]. 1974-12-17.

[3] Finberg I, et al. Flame-retardant transparent plastics: US, 6632870 [P]. 2003-10-14.

[4] Sergei V L, et al. Polymer International, 2005, 54: 981-998.

[5] 欧育湘,等. 阻燃高分子材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001: 216.

[6] Boyd S D, et al. Flame retardant carbonate polymers and use thereof: EP, 1348005[P]. 2003-10-10.

[7] 欧育湘,等. 塑料科技, 2007, 35(10): 42-45.

[8] 欧育湘,等. 合成树脂及塑料, 2008, 25(2): 70-74.

[9] 吴金坤. 化工新型材料, 2000(9): 12-15

[10] 欧育湘,等. 阻燃剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 288-300.

[11] 欧育湘. 实用阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 315-318.

[12] 王建祺. 催化型膨胀阻燃聚合物的研究与发展——PC/PPF-BS 体系的研究[C] //第二届阻燃技术与阻燃材料最新研究进展研讨会论文集. 北京: 北京理工大学国家阻燃专业实验室, 2004: 86-96.

[13] 欧育湘,等. 阻燃剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 219.

[14] Inners J, et al. Plastics Additives and Compounding, 2006, 8(1): 26-29.

[15] 赵毅,等. 塑料科技, 2008, 36(8): 78-82.

[16] 赵毅,等. 合成树脂及塑料. 2008, 25(6): 1-4.

[17] 肖元琴,等. 塑料助剂, 2007, 64(4): 1-4.

[18] Huang Xianbo, et al. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91

(3) : 606 – 613.

[19] Liu Shumei, et al. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91 (8) : 1 808 – 1 814.

[20] Inners J, et al. Proceedings of 11th International Plastics Additives and modifiers Conference[C] . Shropshire(UK) : Rapra technolo- gy Ltd, 2005 : 10.

[21] Nishihara H. Fire retardance-imparting additive: US, 6346574 [P] . 2002-12-12.

[22] Nodera A, et al. Flame-retardant polycarbonate resin composition and molded article thereof: EP, 1369457[P] . 2003-10-12.

[23] Rosenquist N R, et al. Fire retarded polycarbonate resin composi- tion: EP, 1278798[P] . 2003-01-29.

[24] Goossens J M D, et al. Transparent, fire-resistant polycarbonate composition: EP, 1385909[P] . 2004-03-27 .

[25] Zhou Wenjun, et al. Thermochimica Acta, 2007, 452 (1) : 43 – 48.

[26] 李晓俊,等. 工程塑料应用, 2005, 33 (2) : 16 – 18.

[27] 申欣,等. 工程塑料应用, 2006, 34 (10) : 7 – 10.

[28] 董全霄,等. 工程塑料应用, 2006, 34 (10) : 66 – 68.

[29] 丁涛,等. 现代化工, 2004 (10) : 11 – 15.

NEW DEVELOPMENT OF HALOGEN-FREE FLAME RETARDED POLYCARBONATE

Ou Yuxiang, Zhao Yi

(National Laboratory of Flame – retarded Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Han Tingjie

(Logistical Equipment Institute of Armed Police, Beijing 102613, China)

Zhong Liu

(Physical and Chemical School of Chengdu Xihua University, Chengdu 610039, China)

ABSTRACT The structure and properties of halogen-free flame retarded agents used in polycarbonate(PC) was introduced and the properties, characteristics, and flame retarded mode of PC that was flame retarded by two new flame retarded agents of solid phos- phate ester synthesized recently by the authors were analyzed and discussed. These kinds of flame retarded PC materials had advantages in properties, cost and environmental protection. In addition, the new developments of PC that was flame retarded by phosphine oxide, polysiloxane, sulfonate salts are also summarized.

KEYWORDS polycarbonate, halogen-free flame retardant, phosphate ester, polysiloxane, sulfonamide

2009 年塑料橡胶行业展览会(部分) 一览表

举办时间	展会名称	展会地点
2009 年 2 月 24 日 – 27 日	2009 宁波国际塑胶展	宁波国际会展中心
2009 年 3 月 1 日 – 4 日	2009 第十二届中国太湖国际塑胶工业展览会	无锡市新体育展览中心
2009 年 3 月 5 日 – 7 日	第十届华南国际塑料工业展览会	深圳·平湖·华南国际工业原料城 (华南国际会展中心)
2009 年 3 月 5 日 – 8 日	2009 环渤海(天津) 第 8 届国际塑料橡胶工业展览会	
2009 年 3 月 6 日 – 8 日	2009 第九届温州国际塑胶工业及原料展览会	温州国际会展中心
2009 年 3 月 8 日 – 10 日	2009 上海国际木塑复合材料展览会暨会议	上海光大会展中心
2009 年 3 月 19 日 – 21 日	第五届中国西部国际塑料橡胶及包装工业展览会	重庆国际会议展览中心 (重庆市南岸区江南大道 2 号)
2009 年 3 月 21 日 – 23 日	2009 中国(邯郸) 国际橡塑新材料与技术应用展	中国·邯郸国际会展中心
2009 年 3 月 31 日 – 4 月 3 日	2009 第 10 届中国东北国际塑胶机械及包装工业展览会	沈阳国际会展中心
2009 年 4 月 14 日 – 16 日	2009 中国(上海) 国际塑料、橡胶工业展览会	上海光大会展中心
2009 年 4 月 23 日 – 25 日	2009 中国国际塑料橡胶注射成型工业(江苏) 展览会	南京国际博览中心
2009 年 4 月 28 日 – 30 日	第九届中国哈尔滨国际塑胶机械及包装工业展览会	中国哈尔滨国际会展中心
2009 年 5 月 16 日 – 18 日	2009 中国·临沂第四届国际塑料机械暨塑料包装工业展览会	临沂鲁信国际会展中心
2009 年 5 月 18 日 – 21 日	第二十三届中国国际塑料橡胶工业展览会	中国·广州·中国进出口商品交易会琶洲展馆
2009 年 5 月 25 日 – 27 日	2009 第七届中国大连国际塑料橡胶工业展览会	
2009 年 6 月 4 日 – 5 日	2009 第二届上海橡塑助剂及原辅料工业技术展览会	上海世贸商城
2009 年 7 月 28 日 – 30 日	2009 广州国际电线电缆专用设备与原辅材料采购展览会	广州·琶洲国际采购中心
2009 年 8 月 20 日 – 23 日	第 11 届中国青岛国际塑料橡胶工业展览会	青岛国际会展中心
2009 年 9 月 17 日 – 19 日	第九届中国塑料交易会	浙江·路桥·台州市国际会展中心
2009 年 9 月 23 日 – 25 日	第四届中国国际新型阻燃技术、阻燃材料工业展览会	
2009 年 11 月 24 日 – 27 日	第十一届亚太国际塑料橡胶工业展览会	中国·上海新国际博览中心