

无卤磷系阻燃聚合物研究进展

吴育良^{1,2}, 王长安^{1,2}, 许 凯¹, 陈鸣才^{1*}

(1. 中国科学院广州化学研究所, 广州 510650;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:无卤磷系阻燃聚合物燃烧时低烟无毒, 对环境污染少, 阻燃剂含量较少就能达到好的阻燃效果, 且对聚合物材料的各种性能影响甚微, 因而无卤磷系阻燃聚合物得到广泛的应用。文中在参考了大量文献的基础上, 对无卤磷系阻燃聚合物的合成、结构、性能及应用做了详细的介绍和论述, 并展望了无卤磷系阻燃聚合物的发展方向 and 前景。

关键词:阻燃剂; 磷; 无卤; 聚合物

前言

阻燃剂是能够使聚合物以及相关材料不易着火燃烧或能够减慢燃烧速度的一种助剂。其用量仅次于增塑剂, 全世界的年需求量大约为 55 ~ 60 万吨, 而且仍以 4 % 左右的年增长率在发展。20 世纪 70 年代以来, 随着化学纤维、塑料、橡胶、涂料等高分子材料的迅猛发展, 高分子材料越来越广泛应用于一般建筑和高层建筑、交通运输设施、电子电器、日常家具等领域, 而由于这类材料被引燃而导致的火灾事故频繁发生, 对人类的生命财产构成严重的威胁^[1]。因此, 高分子材料的阻燃问题引起了广泛的关注, 成为迫切需要解决的课题。

目前, 市场上销售的大部分是卤系阻燃剂, 特别是中国超过了 80 %。但自 1986 年以来, 阻燃领域内开展了多溴二苯醚类阻燃剂的毒性与环境问题的争议, 即所谓的 Dioxin 问题之争^[2]。近几年来, 欧洲阻燃协会提出了禁用多溴二苯醚的法案, 荷兰首先实施, 其它国家如德国开始仿效^[3]。这使得各国阻燃材料制造商开始以谨慎的态度对待溴系阻燃剂在高聚物中的应用从而非卤阻燃剂异军突起, 特别是磷系阻燃剂不断地从实验室走向市场。

磷系阻燃剂可同时在凝聚相及气相发挥阻燃效能, 且在两相中均存在物理和化学因素, 其中可能涉及抑制火焰、熔流耗热、含磷酸形成的表面屏障、酸催化成炭、炭层的隔热、隔氧等阻燃作用机理^[4]。本文综述了最近几年无卤含磷阻燃剂在高分子材料中的应用和发展, 按阻燃剂与被阻燃基材的关系, 阻燃剂可分为添加型和反应型两种。目前使用的阻燃剂 85 % 为添加型, 仅 15 % 为反应型, 前者多用于热塑性高聚物, 后者多用于热固性高聚物。

1 聚合物阻燃机理

聚合物阻燃就是利用各种物理或化学方法破坏燃烧过程的某一环节设法阻止其分解、抑制可燃气体的产生, 或者通过隔离热和空气以及冲稀可燃气体来达到目的^[5]。无卤磷系阻燃高聚物阻燃机理主要有: 凝聚相阻燃和气相阻燃。凝聚相阻燃即阻燃剂受热分解生成磷的含氧酸, 这类酸能催化含烃基化合物的脱水成炭, 降低材料的质量损失速度和可燃物的生成量, 而磷则大部分残留于炭层中。研究表明: 含磷聚合物燃烧后成炭率比相应聚合物高出许多, 而且磷含量较低时就能取得很好的阻燃效果。气相阻燃

基金项目: 广东省重点实验室资助项目;

作者简介: 吴育良(1980 -), 男, 硕士生, 主要从事阻燃高分子材料研究。

* 通讯联系人

即燃烧生成挥发性的磷化合物在气相中抑制燃烧链式反应。

总之,燃烧和阻燃都是十分复杂的过程涉及很多影响和制约因素,将一种含磷聚合物的阻燃机理严格划分为某一种是很难的,往往是凝聚相及气相同时起作用。

2 添加型阻燃剂

添加型阻燃剂是通过物理方式加入的,是目前最经济最具商业价值的阻燃方式,问题是阻燃剂与聚合物相容性较差,稳定性不好,加入的量一般都较大,因而对高聚物的力学性能、电学性能、加工性能等影响较大。无卤磷系添加型阻燃剂使用最广泛的有红磷、聚磷酸铵等。

2.1 红磷体系

红磷作为聚烯烃、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酯、尼龙以及橡胶、织物等阻燃剂,热稳定性好,安全无毒,添加量少,用它处理的聚合物比普通阻燃剂具有较好的物理性能^[6]。但它易吸湿受潮、易氧化,与树脂相容性差,长期与空气接触会放出剧毒的磷化氢气体,污染环境,干燥的红磷粉尘有爆炸的危险。鉴于上述问题,表面微胶囊化处理是一种切实可行的办法^[7,8]。Leoutid 等^[9]使用微胶囊红磷和一些协同添加剂共同加入 PET 中,有很好的阻燃性能,机械性能影响较小。科大的 Wang 等^[10]使用红磷和氢氧化镁作阻燃剂加入低密度聚乙烯中,聚合物热稳定性得到了大大提高。

联碳化学公司的 Peters 等就红磷阻燃 HDPE 进行了全面系统的研究^[11],发现红磷含量 8% 可使低密度聚乙烯 HDPE 的阻燃级别达到 UL94 V-0 级。王志德等^[12]发现,在 LDPE 共混物中添加 70% 的 ATH(氢氧化铝)时的氧指数是 24,在添加 8% 的红磷其氧指数可以提高到 27,进一步调整红磷与 ATH 的用量,氧指数最高可达 30。清华大学曾多次将红磷应用于超高分子量聚乙烯的阻燃改性中^[13,14]。红磷体系用于超高分子量聚乙烯(UHMWPE)阻燃,红磷含量升高,极限氧指数(LOI)升高,当红磷含量为 10% 时 LOI 达到极值,UL94 达到 V-0 级。利用微胶囊化红磷,效果大大增强。

2.2 聚磷酸铵体系

聚磷酸铵是一种很重要的添加型阻燃剂,应用范围很广。Narihito 等^[15]通过研究,在 EVOH 中加入 5% 或更多的聚磷酸铵(APP)就能达到很好的阻燃效果,并且随着 APP 含量的增加,燃烧时间和释热总量随之减小,当 APP 含量达到 15% 时,UL-94 V-0 级。

Hymont 公司的 SPINLAM MF82 和 Clariant 公司的 EXPLOITAP 系列都是聚磷酸铵加上某些专有的含氮树脂作为成炭剂^[16]。对于膨胀型阻燃剂来说,如何使膨胀型炭层尽量形成闭泡式结构,以及使炭层具有高的厚度和强度是技术关键。Riva^[17]提出一种新的阻燃方法对 EVA 进行研究,先将聚酰胺-6 和氢氧化镁在 235 摄氏度搅拌 5min,再加入聚磷酸铵 APP 搅拌 5min,即得到一种膨胀阻燃体系。法国的 Bourbigot 等^[18]研究了在聚丙烯 PP/APP/乙丙橡胶(EPR)体系中加入 0.5%~1% 的沸石,材料的 LOI 提高 5~7 个单位,沸石的存在可帮助形成更好的炭层。Bourbigot 等^[19]在 APP/EVA 体系中,使用尼龙-6/粘土纳米复合材料作为成炭剂,同时提高了乙烯酯酸乙烯共聚物 EVA 的阻燃性能和物理机械性能。纳米尺寸分散的粘土片层稳定了膨胀炭层的磷炭结构,提高了保护效率,形成了陶瓷状保护层,限制了氧气的扩散,阻隔了热量通过炭层的传播。Zilbermanl 等^[20]研究发现:在 EVA 中,用 APP 替代一定量的 Al(OH)₃,由于形成了膨胀的炭层,热释放速率和失重速率将会减慢,抑烟性能有所提高。

3 反应型阻燃剂

反应型阻燃剂是将含磷阻燃单体与高聚物单体进行共聚,将阻燃基团导入高分子链或侧链,以共价键结合起来的本体阻燃聚合物。20 世纪 50 年代初期 Hooker 化学公司用反应性单体氯茵酸研制出不饱和聚酯,这一研究工作开辟了阻燃领域的一项新技术,随后新的含磷反应型阻燃单体不断出现。试验表明,很少量的阻燃剂就能达到较高的阻燃效果,同时对聚合物的物理和机械性能影响较小。问题是现阶段反应型阻燃剂的应用缺乏广谱性,对阻燃高聚物的设计合成要求较高,成本较高。

3.1 环氧树脂类阻燃体系

环氧树脂(EP)是聚合物复合材料中应用最广泛的基体树脂,是一种热固性树脂,具有优异的粘接性,

耐磨性,力学性能,电绝缘性能,化学稳定性,以及收缩率低,易于加工成型,成本低廉等优点,在电子仪表、电子电器绝缘材料、轻工、建筑、机械、航空航天、涂料、粘结等领域得到广泛应用^[21]。目前广泛使用的双酚 A 型环氧树脂的 LOI 只有 19.5,属易燃物质,这对其应用产生很大影响,提高环氧树脂阻燃性能的最有效的方式是加入反应性单体,将含磷基团导入聚合物主链或侧链,而不会对聚合物的物理、机械性能有显著影响。

有机磷基团可以通过含有羟基的磷化合物与环氧乙烷反应直接引入环氧树脂体系^[22,23](见图 1),例如 DGEBA/DDS 树脂,用磷酸二烷基酯进行化学改性,得到反应性的预聚体,使用胺类固化剂交联后,可获得良好的阻燃性能,LOI 达到 32。与添加型的磷酸三烷基酯相比,反应型的效果更好^[22]。Toldy 等^[23]对多羟基苯酚进行选择性的磷酸化合成了一系列的反应型阻燃剂,将这些阻燃单体与环氧树脂反应,发现 LOI 值得到了大大提高,是环氧树脂很有效的阻燃剂。

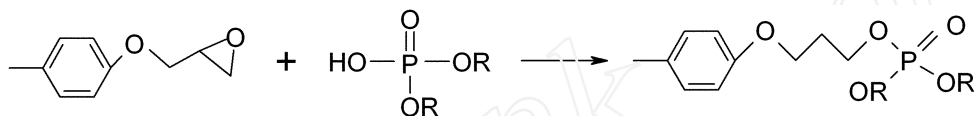


图 1/ Figure 1

然而较好的途径是合成分子结构中含磷的环氧单体或固化剂,主要是这样一来可以提高树脂体系中磷的含量,进而可明显提高聚合物的阻燃性能。图 2 为此类化合物的结构示意图。Liu 等^[24]用苯基二氯化磷与 2,3-环氧-1-丙醇反应生成 BGPPPO, BGPPPO 对含有氨基的固化剂有很强的反应性能。当分别与 4,4'-二氨基二苯基甲烷 (DDM)、4,4'-二氨基二苯砜 (DDS) 和双氰胺 DICY 反应时,反应活性顺序为 DDM > DICY > DDS,含磷环氧树脂表现出很低的热失重和高成炭率,LOI 也得到了较大提高,因此 BGPPPO 是一种很有效的阻燃剂。

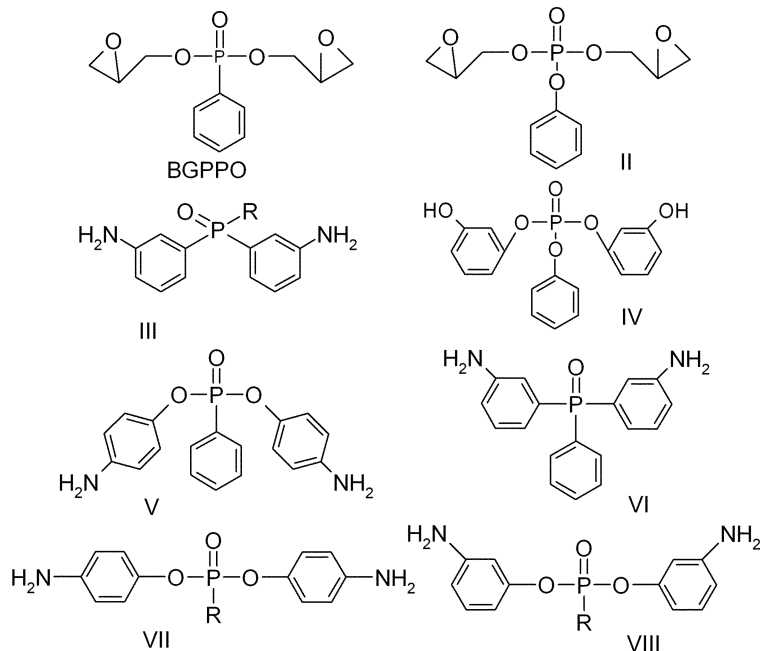


图 2/ Figure 2

Liu 等^[25]合成了两种双胺化合物和,将这两种化合物对 Epon828 和 Eponex 进行固化得到含磷环氧树脂,固化后的 Epon828 和 Eponex 燃烧后有很高的成炭率,在氮气中达到 18% ~ 35%。和 对 DGEBA 型环氧树脂的反应活性比 DDM 低,但要高于 DICY 和 DDS,这是由于 P=O 是一个吸电子基团, BGPPPO 作为单体与含磷二胺进行固化时,可以提高磷的百分含量,当磷含量超过 10%,燃烧后炭含量达到 45%,LOI 值达到 51,组成很有效的阻燃体系。

还有一类很有意义的含磷杂氧杂环结构的环氧单体或固化剂,即所谓的 DOPO 型阻燃体系,其中双

酚和双胺类 DOPO 就是很好的例子,如图 3 所示。由于这类阻燃剂均含有联苯刚性结构,相比与磷酸酯型阻燃剂更能提高环氧树脂的耐热性。陈红等^[26]综述了 DOPO 型固化剂在电子封装,电路板基材的广泛应用,均有很好的阻燃效果。

Wang 等^[27]以 DOPO 为原料合成了 ,再分别用线形苯酚、DDS、DICY 对其进行固化,三种固化剂对反应速率: DICY > DDS > 线形苯酚。通过 TGA 分析,发现相比于双酚-A 型环氧树脂有较低的热失重,较高的成炭率。作为电子封装材料的阻燃剂,由于它的刚性结构,含磷基团又在侧链上,阻燃效果较好,玻璃化温度和热稳定性均得到了提高。当磷含量仅为 1.03 % 时,UL-94 达到 V-0 级。

Lin^[28]用 DOPO 与两种不同的二元酸反应合成了 DOPOMA(见图 3)和 DOPOITA(见图 3),这两种化合物很容易与 DGEBA 反应得到高级环氧树脂 DGEBA-DOPOMA 和 DGEBA-DOPOITA。由于其电子密度的影响,热稳定性顺序为: DOPOBQ(图 3)系列 > DOPOITA 系列 > DOPOMA 系列。由于交联密度的影响,玻璃化转变温度随着环氧当量的增加而减小。阻燃性能大大提高,当磷含量 0.8 % 时,UL-94 为 V-1 级;磷含量 1.1 % 时,UL-94 达到 V-0 级。

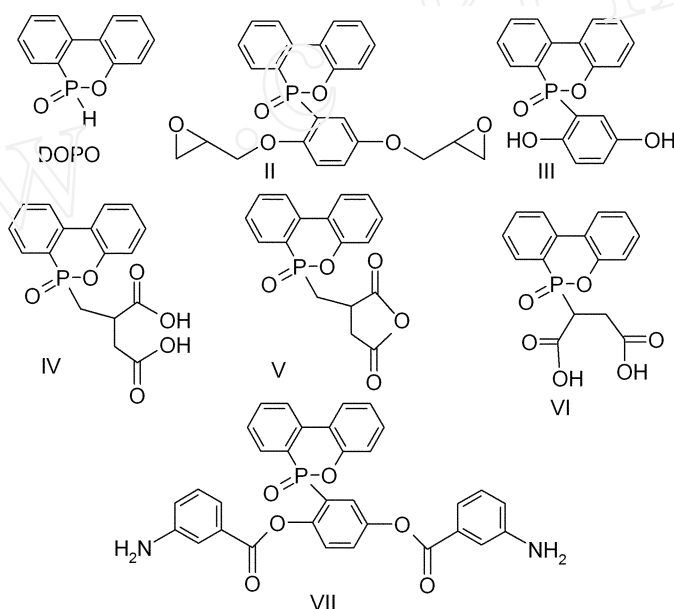


图 3/Figure 3

Liu 等^[29]使用 DOPO 和 4-羟基苯甲醛反应得到了 DOPO-PN 酚醛清漆。由于含有酚羟基,可作为环氧烷的阻燃固化剂。通过 DSC 和 TGA 分析,发现 DOPO-PN 是一种很好的阻燃固化材料。环氧树脂 DOPO-PN/CNE200(O-cresol Novolac epoxy)体系的玻璃化转变温度超过了 160 ,热分解温度高于 300 。成炭率和 LOI 均较高且 LOI 值与磷含量有关。当磷含量仅为 2 % 时,DOPO-PN 固化环氧树脂的 LOI 为 26,UL94 V-0 级。

3.2 聚烯烃类阻燃体系

聚烯烃高分子材料在日常生活中有着广泛的使用,如 PP、PE、PS、PMMA 等,由于添加型阻燃剂影响聚合物的性能,近年来合成了很多含磷烯烃类阻燃剂(见图 4),将这些阻燃单体与苯乙烯,甲基丙烯酸甲酯等进行共聚,相比与其它添加型阻燃剂,阻燃效果更好,更明显。

英国 Lancaster 大学的 Ebdon 等^[30]合成了一系列含有双键官能团的磷系阻燃单体,然后将这些阻燃单体与苯乙烯(St)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)进行共聚,使阻燃基团和聚合物单体以共价键相结合。再对这些阻燃共聚物进行热失重分析,测定 LOI 及燃烧实验等,结果表明:反应型阻燃剂大大提高了聚合物的热分解温度,LOI 也得到了很大提高,燃烧后聚合物表面的炭含量有了一定程度的增加。

Gentilhomme 等^[31]用 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{R})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 与 MMA 单体进行共聚,R = H、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ 、 $-\text{C}_{10}\text{H}_7$ 等。对其进行分析,发现在氩气和空气中的热分解机理完全不同,氧气的存在影响炭

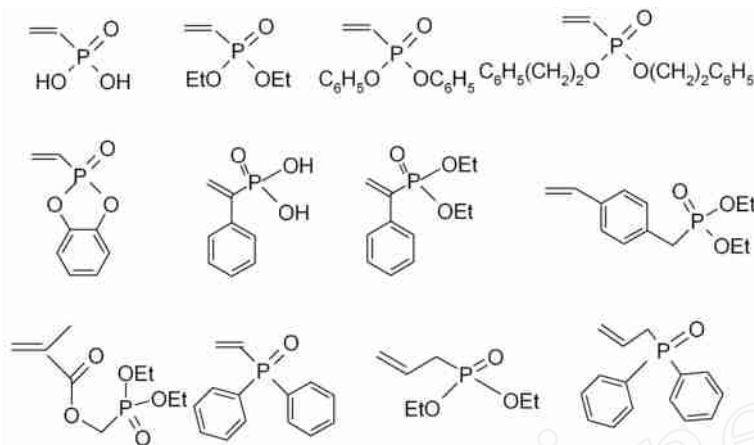


图 4/Figure 4

的生成,比纯 PMMA 分解复杂,但氧指数都得到了不同程度的提高,能起到阻燃作用。

Banks 等^[32]合成了 $\text{CH}_2 = \text{CH} \text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,再将此单体与 St、MMA、丙烯腈(AN)、丙烯酸(AM)进行自由基共聚,使其以共价键方式结合。通过 TGA、LOI 测定,结果表明 LOI 值都有了不同程度的提高,通过对 TGA 的分析,发现其对 AM、AN 提高较明显,这是由于磷-氮协效的作用。

Abdel-Mohdy 等^[33]用三氯氧磷、乙二胺等为原料合成了 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{C}(\text{O}) \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \text{P}(\text{O})[(\text{NC}_2\text{H}_5)_2]_2$,通过接枝共聚使其加入到棉花纤维中,当接枝率达到 40% 时,表现出很好的阻燃效果。

刘芳等^[34]也采用接枝手段把含有极性基团的乙烯基单体引入非极性的 PP 大分子骨架,再与非卤阻燃剂如含有 NH_2 的 P-N 膨胀型阻燃剂进行大分子反应,用化学键合的方式引入具有阻燃功能的基团,从结构上改善阻燃剂与聚丙烯的相容性,阻燃 PP 的 LOI 均得到了提高,并随着乙烯基单体含量的变化而变化。

3.3 聚酯阻燃体系

含磷共聚多酯越来越受欢迎,而且燃烧产物一般都是无毒的,对身体,环境影响较小。Matsunaga^[35]用对苯二甲酸 TPA、乙二醇 EG、磷酸 PPA 为原料合成 PET *co*-PPA 共聚物。Asrar 和 Mo^[36]用 TPA、EG 和 2-羧乙基苯基膦酸 CEPP 合成了 PET *co*-CEPP 共聚物。这两种物质的磷阻燃基团都在聚合物主链上。Zhao 等^[37]用 TPA、EG、DDP 合成了 PET *co*-DDP 聚合物,而磷阻燃基团在聚合物支链上。对其进行热降解分析,活化能 E_a : PET *co*-DDP < PET < PET *co*-CEPP,即阻燃基团在侧链上的热稳定性较差,阻燃效果没有在主链上的好。

Chen- Yang^[38]合成了一种新的反应型阻燃剂 $\text{N}_3\text{P}_3[\text{OC}_6\text{H}_4\text{OP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_3[\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}]_3$ (EPPI),通过聚合反应得到聚氨酯阻燃体系。对其进行测试分析,结果表明,含有 EPPI 的聚氨酯相比于纯聚氨酯有较高的玻璃化转变温度,较好的拉伸强度,初始热分解温度降低了,但成炭率增加了。LOI 随着 EPPI 含量的增加而增大,到一定含量甚至自熄。

Funda^[39]合成了反应型磷-氮化合物 $(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ (BAPPO),将聚氨酯单体与 BAPPO 共聚反应得一水分散性聚氨酯树脂阻燃体系,物理机械性能变化甚微,而阻燃性能大大提高,LOI 达到 27。

4 结束语

综上所述,添加型无卤磷系阻燃剂虽然价格低廉,但对高聚物的物理机械性能影响较大,未来的研究应集中在以下三方面^[40]: (1) 粒径超微细化和粒径分布合理化; (2) 表面处理; (3) 微胶囊化。对于反应型无卤磷系阻燃剂,虽然效果较好,但设计合成要求较高。其发展不在于更多的新品种,而在于寻求更具广谱性的阻燃剂。

由于人们环保意识的加强,学术界及工业界对无卤含磷聚合物的研发将不断深化,高效、无卤的含磷阻燃聚合体系将不断出现。总之,绿色化学和技术必将带来新的产业革命;今后绿色材料工业研究的重

点应是开发新型环境友好的低烟、低毒、无卤产品。阻燃剂作为一种很重要的助剂也不例外。

参考文献：

- [1] Irvine D J ,Mccluskey J A ,Robinson I M. Polym Degrad and Stab , 2000 , 61 :383 ~ 396.
- [2] Hietaniemi J ,Kallonen R ,Mikkola E. Fire Mater ,1999 ,23(4) :171 ~ 185.
- [3] Poortere M De ,Schonbach C ,Simonson M. Fire Mater ,2000 ,24(1) :53 ~ 60.
- [4] Hsiue G H ,Shiao S J ,Wei H F ,et al. J Appl Polym Sci , 2001 ,79 : 342 ~ 349.
- [5] Wilki C V. J Vinyl Additive Tech , 1999 , 5(4) :172 ~ 185.
- [6] 陈根荣. 中国塑料 , 1991 ,5(2) :12 ~ 15.
- [7] 王秀芬 ,周政懋. 阻燃材料与技术 ,1994 ,3 :4 ~ 10.
- [8] 欧育湘. 塑料助剂 ,1997 ,3 :1 ~ 3.
- [9] Laoutid F ,Ferry L , Lopez ~ Cuesta J M ,et al. Polym Degrad and Stab , 2003 ,82 :357 ~ 363.
- [10] Wang Z Z ,Wu G S ,Hu Y ,et al. Polym Degrad and Stab ,2002 , 77 :427 ~ 434.
- [11] Peters E N. J Appl Polym Sci ,1979 ,24 :1457 ~ 1460.
- [12] 王志德 ,童乙青. 塑料科技 ,1992 ,5 :34 - 38.
- [13] 王心蕊 ,胡平. 工程塑料应用 , 2001 ,29(4) :4 - 6.
- [14] 王迁 ,吕荣侠 ,胡平. 现代塑料加工应用 , 1995 ,1 :29.
- [15] Narihiro M ,Hiroaki S ,Keisuke T ,et al. Polym Degrad and Stab , 2003 , 79 :13 ~ 20.
- [16] Edward W D. 阻燃材料与技术 , 2000 ,1 :13 ~ 19.
- [17] Riva A ,Camino G ,Fomperie L ,et al. Polym Degrad and Stab , 2003 , 82 : 341 ~ 346.
- [18] Bourbigot S ,Bras M L ,Delobel R. J Chem Soc Trans , 1996 ,92(8) : 3435 ~ 3444.
- [19] Bourbigot S ,Bras M L ,Dabrowski F ,et al. Fire Mater , 2000 , 24 :201 ~ 208.
- [20] Ziberman J ,Hull T R ,Pricel D ,et al. Fire Mater , 2000 , 24 : 159 ~ 164.
- [21] Hamerton I. Recent developments in epoxy resins. Rapara review re ~ port 91 ,Shrewbury :Rapra Technology Ltd ;1996.
- [22] Derouet D ,Mrvan F ,Brosse J C. J Appl Polym Sci ,1996 ,62(11) : 1855 ~ 1868.
- [23] Toldy A ,Anna P ,Marosi Gy ,et al. Polym Degrad and Stab , 2003 ,82 : 317 ~ 323.
- [24] Liu Y L ,Hsiue G H ,Chiu Y S ,et al. J Appl Polym Sci ,1996 ,61(4) : 613 ~ 621.
- [25] Liu Y L ,Hsiue G H ,Lee R H ,et al J Appl Polym Sci ,1996 ,61(4) : 613 ~ 621.
- [26] 陈红 ,吴良义. 热固性树脂 , 2002 ,17(1) : 39 ~ 43.
- [27] Wang C S ,Shieh J Y. J Appl Polym Sci ,1999 ,73(3) :353 ~ 361.
- [28] Lin C H ,Wu C Y ,Wang C S. J Appl Polym Sci ,2000 ,78(1) :228 ~ 235.
- [29] Liu Y L. Polymer , 2001 ,42 :3445 ~ 3454.
- [30] Ebdon J R ,Price D ,Hunt B J ,et al. Polym Degrad and Stab ,2000 , 69 : 267 ~ 277.
- [31] Gentilhomme A ,Cochez M ,Ferriol M ,et al. Polym Degrad and Stab , 2003 , 82 : 347 ~ 355.
- [32] Banks M ,Ebdon J R ,Jhonson M. Polymer , 1994 ,35(16) :3470 ~ 3473.
- [33] Abdel ~ Mohdy F A. J Appl Polym Sci ,2003 ,89 :2573 ~ 2578.
- [34] 刘 芳 ,帅丹蓉 ,吴小华 ,等. 塑料工业 , 2001 ,29(5) :36 ~ 40.
- [35] Matsunaga S. JP 84 ~ 91122 ,1984.
- [36] Asrar J ,Mo C. USP 5 ,399 ,428 ,1995.
- [37] Zhao H ,Wang Y Z ,Wang D Y ,et al. Polym Degrad and Stab , 2003 , 80 : 135 ~ 140.
- [38] Chen Yang Y W ,Yuan C Y ,Li C H ,et al. J Appl Polym Sci ,2003 ,90 : 1357 ~ 1364.
- [39] Funda C ,Osman P ,Leyla A ,et al. J Appl Polym Sci ,2004 ,91 :1314 ~ 1321.
- [40] 李巧玲 ,欧育湘 ,王亚昆. 化工进展 ,1998 ,5 :24 ~ 28.

(下转第 83 页)

- [13] Karas M, Bahr U, Gessmann U. *Mass Spectrom Rev*, 1992, 10, 335.
- [14] Chan K P, Wang Y F, Hay A S. *Macromolecules*, 1995, 28, 653.
- [15] Hillenkamp F, Karas M, Beavis R C, et al. *Anal Chem*, 1991, 63, 1193.
- [16] 齐颖华, 季怡萍, 陈天禄, 等. *分析化学*, 1999, 27(7), 749.
- [17] Qi Y H, Chen T L, Jiang H Y, et al. *Macromol Chem Phys*, 1999, 20, 2407.
- [18] Nordgiff E, Kirpekar F, Roepstorff P. *Mass Spectrom Rev*, 1996, 15, 67.
- [19] Little D P, Aaserud D J, Valaskovic G A, et al. *J Am Chem Soc*, 1996, 118, 9352.
- [20] Dole M, Mach L L, Hines F L, et al. *J Chem Phys*, 1968, 49, 2240.
- [21] Teer D, Dole M. *J Polym Sci*, 1975, 13, 985.
- [22] Hodge P, Colquhoun H M, Williams D J. *Chem Indus*, 1998, 2, 162.
- [23] Wang H H, Ding J Y, Chen T L. *Chin Chem Lett*, 2004, 15(11), 1377.
- [24] 王红华, 罗发亮, 陈天禄, 等. *化学学报*, 2004, 62(14), 1344.
- [25] 杜斌, 张振中. *现代色谱技术*, 河南医科大学出版社, 2001 年, 92.

Structure Characterization of Aromatic Cyclic Oligomers

WANG Hong-hua, CHEN Tian-lu*

(¹ State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;
² Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Structure characterization of aromatic cyclic oligomers including its developing process and latest progress is reviewed in this article. HPLC, FAB-MS (FIB-MS), MALDI-TOF-MS, ESF-MS combined with other assistant methods are introduced respectively. Characteristics and application range of each kind of characterization method are compared.

Key words: Aromatic cyclic oligomers; Characterization; HPLC; FAB-MS (FIB-MS); MALDI-TOF-MS; ESF-MS

(上接第 42 页)

Some Aspects of Preparation and Application of Halogen-Free Flame Retardant Polymers Containing Phosphorus

WU Yu-liang^{1,2}, WANG Chang-an^{1,2}, XU Kai¹, CHEN Ming-cai¹

(1. Guangzhou Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Science, Guangzhou 510650, China;
2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: An overview of recent developments of halogen-free flame retardant polymers containing phosphorus is presented in this paper. Two approaches to the achievement of flame retardancy in polymers were generally known as the additive-type and the reactive-type. Some aspects of these polymer systems such as synthesis, structure, property and applications are discussed here in.

Key words: Phosphorus; Halogen-free; Flame retardant; Polymer