

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.02.029

聚乙烯用阻燃剂研究进展*

李娇^{1,2,3}

[1. 大禹节水(天津)有限公司,天津 301712; 2. 天津市节水灌溉装备企业重点实验室,天津 301712;

3. 天津市大禹节水灌溉技术研究院,天津 301712]

摘要:综述了国内外聚乙烯(PE)用阻燃剂的应用及研究进展。针对阻燃剂的不同种类,分别就卤系阻燃剂、磷系阻燃剂、金属氢氧化物阻燃剂、膨胀型阻燃剂及纳米阻燃剂的阻燃机理进行了描述,介绍了各种阻燃剂对阻燃PE的研究与应用现状,并指出了PE用阻燃剂的发展方向。

关键词:聚乙烯;阻燃剂;阻燃性能;应用;研究进展

中图分类号: TQ325.1+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)02-0145-04

Research Progress on Flame Retardant for Polyethylene

Li Jiao^{1, 2, 3}

(1. Tianjin Dayu Water-Conserving Co., Ltd., Tianjin 301712, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Water-Conserving Irrigation Equipment Enterprises, Tianjin 301712, China; 3. Tianjin Institute of Dayu Water-Conserving Irrigation Technology, Tianjin 301712, China)

Abstract: The application and research progress of polyethylene (PE) flame retardant at home and abroad were reviewed. The flame retardant mechanisms of various of flame retardants such as the halogen retardant, phosphorus flame retardant, the metal hydroxide flame retardant, intumescent flame retardant and the nano retardant were respectively described. The current situation of research and application of various of flame retardants were discussed. The development tendency of flame retardant for PE were pointed out.

Keywords: polyethylene; flame retardant; flame retardant property; application; research progress

聚乙烯(PE)作为一种塑料加工常用材料,由于其无臭、无毒、耐低温、化学稳定性好等优点,得到广泛应用。尽管其优点较多,但由于其极限氧指数(LOI)较低(17.3%),属于易燃材料,使得其应用受到一定限制。笔者主要从卤系阻燃剂、磷系阻燃剂、金属氢氧化物阻燃剂、膨胀型阻燃剂(IFR)、纳米阻燃剂对PE的阻燃研究进行简要介绍。

1 卤系阻燃剂

卤系阻燃剂的阻燃机理主要是通过阻隔降温、终止链反应、切断热源这三个方面实现的。

邵水源等^[1]以三氧化二锑(Sb_2O_3)和十溴联苯醚(DBDPO)为阻燃剂制备了一种阻燃母料对高密度聚乙烯(PE-HD)进行阻燃改性。当阻燃母料质量分数为25%时,改性PE-HD的综合性能优异,LOI提升至27.5%,拉伸强度为25.4 MPa,断裂伸长率为476%,缺口冲击强度为6.04 kJ/m²,熔体流动速率(MFR)为11.02 g/(10 min),最为显著的是其初始分解温度升高至370℃。王镇等^[2]对 Sb_2O_3 进行表面有机化改性,研究其与十溴二苯乙烷(DBDPE)复配在低密度聚乙烯(PE-LD)/乙烯-乙酸乙烯酯塑料(EVAC)中的阻燃作用。当DBDPE添加量为15份、 Sb_2O_3 添加量为5份时,相对于未经改性的 Sb_2O_3 ,经过改性的 Sb_2O_3 与

DBDPE协同阻燃效果更好,LOI高达28.4%。

伴随着其显著的阻燃效果,许多不容忽视的缺点也逐渐凸显出来。第一,它在高温、明火情况下会放出卤化氢气体并伴有浓烟;第二,大多卤系阻燃剂可以分解产生亲脂疏水、难降解的可萃取性有机化合物^[3]。出于对人类健康和环境保护的考虑,欧洲禁用多溴二苯醚的呼声时有所闻,且有上涨之势。已有一些国家拒绝进口含DBDPO的阻燃塑料制品,拒发某些溴阻燃剂的生产许可证,所以国内外自2000年以来对于溴系聚酯阻燃剂的开发并非重点,人们针对PE的阻燃体系已日渐趋向于开发各种无卤阻燃体系^[4-5]。

2 磷系阻燃剂

磷系阻燃剂的阻燃机理是通过利用其热降解产物促使聚合物表面迅速脱水而炭化和燃烧温度下分解生成不挥发的玻璃状物质,进而起到隔离阻燃的作用。

2.1 无机磷系

(1) 红磷。

红磷具有高效、抑烟、低毒的阻燃效果,是一种性能优

* 国家科技支撑计划项目(2015BAD24B01)

联系人:李娇,工艺员,主要从事节水灌溉类聚乙烯产品的研发

收稿日期:2015-12-03

良的阻燃剂。它的阻燃机理是:通过其在 400℃ 受热分解,解聚形成白磷被氧化成的含氧磷酸覆盖于材料表面促使材料表面加速脱水炭化阻燃。然而红磷与基体树脂的相容性差,容易降低基体树脂的性能,故而人们多将红磷与各种阻燃体系如金属氢氧化物阻燃剂、IFR 等复配使用^[6-7]。

蒋文俊等^[8]采用微胶囊化红磷、氢氧化镁及可膨胀石墨等多种阻燃剂形成的复配阻燃体系对 PE-HD 进行阻燃改性。结果表明,此复配阻燃体系能够有效地改善材料的阻燃性能,当 PE-HD/氢氧化镁/微胶囊化红磷/可膨胀石墨=100/35/15/5(质量比)时,PE-HD 的 LOI 由纯 PE 的 17.3% 提高至 28.5%,且改性前后 PE-HD 的拉伸性能变化不明显。黄婷等^[9]选用 EVAC/改性氢氧化镁(MH)/微胶囊红磷(MRP)为复配阻燃体系阻燃线型低密度聚乙烯(PE-LLD),当 PE-LLD/EVAC/改性 MH/MRP 添加比例为 60/40/70/10(质量比)时,材料的 LOI 为 31.4%,垂直燃烧试验通过 UL94 V-0 级,复配阻燃体系具有良好的阻燃协同作用。陈艺兰等^[10]用 MRP 作为 PE-HD/氢氧化钙复合材料的协同阻燃剂,结果发现,引入质量分数为 5% 的 MRP 可使复合材料的 LOI 达到 26.5%,且在其热氧化降解过程中生成更多结实而稳定的炭层。

(2) 聚磷酸铵。

聚磷酸铵(APP)由于其 P、N 阻燃元素含量高,热稳定性好,可单独或与其它阻燃剂复配用于 PE 的阻燃。但它在空气中容易吸潮,进而影响其阻燃效果。

段芳勇等^[11]选用 APP 对 PE-HD 进行改性后发现,当 APP 的质量分数低于 28.5% 时,复合材料的阻燃性能不佳,只有当其质量分数达到 33% 时,PE-HD 的 LOI 才达 25.2%,且随 APP 的含量增加,PE-HD/APP 阻燃复合材料的拉伸强度和弯曲弹性模量增大。一般情况下,研究者为了在添加量相同的情况下提高 APP 的阻燃效果,多通过对 APP 进行微胶囊化或通过偶联剂表面处理。林立等^[12]利用十八烷基胺对 APP 进行表面修饰改性,改性 APP 与成炭发泡剂(CFA)以 4:1(质量比)进行复配后对 PE 进行阻燃改性发现,表面改性的 APP 与 PE 的相容性提高,阻燃 PE 的力学性能也得到了改善。贺超等^[13]以 APP 对 PE 进行阻燃改性,当 PE-LD/PE-LLD 为 3/2,APP 质量分数为 30% 时,复合材料的阻燃性能达到 V-0 级。

2.2 有机磷系

大多数阻燃用磷酸酯是经过醇或酚与三氯氧磷反应制得的,它具有阻燃与增塑的双重功能。

何影翠等^[14]通过选择季戊四醇与三氯氧磷发生反应,合成了磷系阻燃剂,用于 PE 的阻燃。研究发现,随着阻燃剂含量的增加,PE 的阻燃性能提高;分析热失重曲线

发现,其失重温度范围变宽,说明 PE/阻燃剂的成炭量增大,稳定性更优。Cao Zhenhu 等^[15]用 *N,N'*-哌嗪亚甲基磷酸锌(PPMPA-Zn)与马来酸酐(MAH)接枝 PE-HD(PE-HD-g-MAH)制备成具有一定阻燃性能的 PE-HD-g-MAH/PPMPA-Zn 复合材料,当 PPMPA-Zn 质量分数为 25% 时,复合材料的残炭率达 18.7%,即使在 PPMPA-Zn 质量分数低至 5% 时,复合材料的热释放速率的峰值与纯 PE-HD-g-MAH 相比也减少了 38%,屈服强度和拉伸弹性模量比纯 PE-HD-g-MAH 高 125% 和 128%,说明 PPMPA-Zn 降低了 PE-HD-g-MAH 的燃烧速度,提高了其阻燃性能和力学性能。王会娅等^[16]采用有机杂环磷酸酯对 PE 进行阻燃发现,当 PE 中有机杂环磷酸酯的质量分数达到 32% 时,材料的 LOI 为 26%,并通过 UL94 V-0 级,且有机杂环磷酸酯的添加提高了 PE 的热稳定性及成炭性能。

3 金属氢氧化物阻燃剂

无机金属氢氧化物阻燃剂主要的研发应用集中于 MH 和氢氧化铝(ATH)。其阻燃机理是:(1)受热后分解脱水,吸热,从而抑制聚合物燃烧表面温度的上升;(2)分解过程脱水产生的水蒸气可以稀释聚合物表面可燃性气体的浓度。然而相对于 PE 的燃烧热,氢氧化物的分解吸热要小得多,因此要使 PE 具有优异的阻燃性能,氢氧化物阻燃剂的添加量需大大增加,故而研究者多采用金属氢氧化物与其它阻燃剂复配,用于 PE 的阻燃。

杨婷等^[17]以 MH 为主阻燃剂、红磷为辅助阻燃剂对 PE-LLD 进行阻燃性能研究,发现在总阻燃剂含量不变的情况下,增加红磷用量可使得 PE-LLD 的阻燃性能和拉伸强度明显提高,当红磷质量分数增至 10% 时,材料的 LOI 达 29.2%。李克训等^[18]研究了 ATH, MH 和红磷等组成的复配体系对 PE-LD 阻燃性能和力学性能的影响,结果发现,经表面改性或细化处理的复配阻燃剂与 PE-LD 有较好的相容性,进而表现出良好的阻燃效果,PE-LD 的阻燃性能随着阻燃剂用量的增加而明显提高,相应的力学性能则有所下降。多组实验发现,当复合阻燃剂的 ATH:MH:红磷的质量比为 50:25:6 时,对 PE-LD 可产生良好的协同阻燃效果且对其力学性能的影响较小。Wang Nina 等^[19]选用商业阻燃剂 FR01 和 ATH 对 PE-LD 进行改性,实验发现,表面改性后的 ATH 可以在基体树脂中分散均匀,复合材料的力学性能得到改善,商用阻燃剂 FR01 的添加使得 PE-LD/ATH 的阻燃性能显著提高,当 ATH:FR01:PE-LD=30:15:70(质量比)时,复合材料在 600℃ 时的残炭量达到 27%。

4 IFR

4.1 化学 IFR

化学 IFR 是以磷、氮为主要成分的一种阻燃剂,主要由

酸源、炭源和气源组成。其阻燃机理是:一方面化学 IFR 在聚合物燃烧时受热,成炭剂在脱水剂作用下脱水成炭,达到中断聚合物燃烧的目的,另一方面化学 IFR 在燃烧过程中产生的 NH_3 , N_2 , H_2O 等可起到气相阻燃作用^[20]。

赵巍等^[21]采用三聚氰胺四亚甲基硫酸磷齐聚物与 APP 复配制得的 IFR 对 PE 进行阻燃改性,结果发现,当 IFR 质量分数为 32% 时,阻燃 PE 的 LOI 达到 26%,800℃ 下的残炭率为 23.4%,说明使用此阻燃剂提高了材料的阻燃性能。Nie Shibin 等^[22]以成炭剂(CFA)、二氧化硅微胶囊化聚磷酸铵(MCAPP)制得一种新型 IFR。当 CFA 质量分数为 7.5%,微胶囊化二氧化硅质量分数为 22.5% 时,PE-LD 的阻燃性能显著提高,达到 UL94 V-0 级。韩志东等^[23]将 IFR 与可膨胀石墨(EG)协同阻燃 PE 发现,IFR 和 EG 对 PE 具有很好的协同阻燃作用,当阻燃剂用量为 30 份、IFR 和 EG 配比为 1:1 时,阻燃 PE 的 LOI 达到 31.5%,化学膨胀炭层和物理膨胀炭层的结合有效提高了炭层的致密性及阻隔性能。

4.2 EG

EG 经过改性处理后具有耐高低温、高比强度等优点,可显著提高 PE 的结晶性能、耐热性能及力学性能^[24]。EG 的阻燃机理关键在于能够形成致密稳定的膨胀炭层,进而发挥有效的隔热、隔氧作用,达到阻止燃烧的目的。

闫爱华^[25]通过实验发现,在 EG 阻燃 PE 体系中,EG/APP 协同阻燃的效果更显著,APP 促进了 EG 间粘结形成致密的 EG 炭层,当 EG 用量为 30 份、APP 用量为 5 份时,体系的 LOI 为 28.4%,而 EG 与 IFR 并用同样具有协同阻燃效果,当 EG 用量为 30 份、IFR 用量为 5 份时,体系 LOI 达到 29.8%,明显优于单独使用 IFR 或 EG 的阻燃体系。温晓灵^[26]用 MH 与 EG 复配对 PE-LD 进行阻燃改性,在阻燃剂总量不变情况下,增加 EG 含量可有效提高体系的阻燃性能。当 EG 添加量为 10 份、MH 添加量为 140 份时,体系的 LOI 为 29%,当 EG 用量为 20 份, MH 用量为 130 份时,体系的 LOI 可达 31%,继续增加 EG 的用量, LOI 没有明显改变,仅成炭量随之增加。刘帅等^[27]通过在 PE-LD 中添加 APP/季戊四醇(PER)和 EG 制备了阻燃 PE-LD 复合薄膜。考察了复配阻燃体系对 PE-LD 阻燃性能的影响,结果发现,EG 可与 APP/PER 起到协同阻燃作用,当添加 APP/PER/EG 的质量分数为 30% (APP:PER:EG:PE-LD 的质量比为 16:8:6:100) 时,复合薄膜的 LOI 可提高到 27.5%。

5 纳米阻燃剂

纳米阻燃剂的阻燃机理是在燃烧过程中聚合物表面形成排列整齐的炭-硅酸盐结构层,阻止聚合物热分解生成的挥发性物质的逸出、外界氧的进入、燃烧产生热量的扩散等,使复合材料获得良好的阻燃性能。

张炜等^[28]将表面处理后的纳米炭黑粒子与纳米复配阻燃剂用于改性超高分子量聚乙烯(PE-UHMW),研究发现,相较于纯 PE-UHMW,纳米复合阻燃 PE-UHMW 复合材料的急剧热氧降解温度明显提高,质量变化速率从 31.86%/min 降低为 12.88%/min,表明阻燃后有氧状态下的燃烧效率大幅度下降。纳米复合阻燃 PE-UHMW 复合材料燃烧时形成致密、厚实的炭层,有效地隔绝了空气,起到阻燃作用。范红青等^[29]采用纳米 SiO_2 对 PE/MH 复合材料进行改性发现,在无机填料用量相同时,PE/MH/ SiO_2 体系的阻燃效果明显优于 PE/MH 体系,纳米 SiO_2 的引入有效提高了 PE/MH 体系的阻燃性能,当 MH/ SiO_2 质量分数为 40% 时,体系的 LOI 比纯 PE 提高了 74%,且具有较好的力学性能。Guo Yuhua 等^[30]将纳米氢氧化镁(MDH)加入到 PE-LD/PE-LLD 体系中,研究了 PE-LD/PE-LLD/纳米 MDH 体系的阻燃性能及力学性能。研究结果表明,纳米 MDH 的阻燃性能优良,且有抑烟作用,当纳米 MDH 质量分数为 60% 时,达到 UL94 V-0 级。孟圆圆等^[31]通过 IFR 和有机蒙脱土协同作用对 PE-LLD 进行改性后发现,有机蒙脱土的加入增强了 PE-LLD 体系的阻燃性能和力学性能且在一定程度上解决了体系燃烧时的熔滴和浓烟现象,当 IFR 用量为 30 份、有机蒙脱土质量分数为 2% 时,体系的 LOI 达到 25.2%。

6 结语

综合几种阻燃剂的研究现状可知,卤系阻燃剂的阻燃效果显著,但它在高温、明火情况下会放出卤化氢气体并伴有浓烟,在低烟、低毒或无毒方面有很大不足,限制了其应用。金属氢氧化物阻燃剂应用较为广泛,但是也存在一些不足,当单一使用时添加量高,致使材料的力学性能下降、加工性能变差,因此后续研究方向应偏向于阻燃剂复配或协同技术。磷系阻燃剂具有高效、低毒、无污染、品种繁多、阻燃性能优良等优点,IFR 由于同时具有阻燃、增塑等功能,并且能够与 PE 有很好的相容性,使得它们具有很广阔的前景。纳米阻燃剂与无机阻燃剂结合具有优良的阻燃性能且不会对环境造成危害,在环境保护方面具有很大优势。随着环保、高效阻燃剂的研发,PE 的阻燃技术将日益精湛。

参考文献

- [1] 邵水源,等. 塑料科技,2015,43(2):42-46.
Shao Shuiyuan, et al. *Plastics Science and Technology*, 2015, 43(2):42-46.
- [2] 王镇,等. 塑料工业,2012,40(7):108-110,130.
Wang Zhen, et al. *China Plastics Industry*, 2012, 40(7):108-110.
- [3] 唐若谷,等. 科技通报,2012,28(1):129-132.
Tang Ruogu, et al. *Bulletin of Science and Technology*, 2012, 28(1):129-132.

- [4] 杨志骅. 工程塑料应用, 2011, 39(7):96-100.
Yang Zhihua. Engineering Plastics Applications, 2011, 39(7):96-100.
- [5] 李胜, 等. 塑料科技, 2010, 38(3):110-114.
Li Sheng, et al. Plastics Science and Technology, 2010, 38(3):110-114.
- [6] 方立翠, 等. 塑料工业, 2010, 38(8):67-70.
Fang Licui, et al. China Plastics Industry, 2010, 38(8):67-70.
- [7] 郑秀婷, 等. 塑料工业, 2011, 39(9):97-101.
Zheng Xiuting, et al. China Plastics Industry, 2011, 39(9):97-101.
- [8] 蒋文俊, 等. 中国塑料, 2009, 23(12):72-76.
Jiang Wenjun, et al. China Plastics, 2009, 23(12):72-76.
- [9] 黄婷, 等. 塑料科技, 2015, 43(9):38-41.
Huang Ting, et al. Plastics Science and Technology, 2015, 43(9):38-41.
- [10] 陈艺兰, 等. 中国塑料, 2010, 24(8):75-79.
Chen Yilan, et al. China Plastics, 2010, 24(8):75-79.
- [11] 段芳勇, 等. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(2):85-88.
Duan Fangyong, et al. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2011, 9(2):85-88.
- [12] 林立, 等. 中国塑料, 2013, 27(4):42-46.
Lin Li, et al. China Plastics, 2013, 27(4):42-46.
- [13] 贺超, 等. 包装工程, 2012, 33(19):54-56.
He Chao, et al. Packaging Engineering, 2012, 33(19):54-56.
- [14] 何影翠, 等. 化学与黏合, 2014, 36(3):225-227.
He Yingcui, et al. Chemical and Adhesive, 2014, 36(3):225-227.
- [15] Cao Zhenhu, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 102:154-160.
- [16] 王会娅, 塑料, 2015, 44(4):60-64.
Wang Huiya. Plastics, 2015, 44(4):60-64.
- [17] 杨婷, 等. 塑料科技, 2015, 43(1):90-93.
Yang Ting, et al. Plastics Science and Technology, 2015, 43(1):90-93.
- [18] 李克训, 等. 塑料科技, 2015, 43(4):72-75.
Li Kexun, et al. Plastics Science and Technology, 2015, 43(4):72-75.
- [19] Wang Nina, et al. Advances in Materials and Materials Processing, 2013, 652-654:485-489.
- [20] 赵杰, 等. 塑料工业, 2010, 38(11):69-71.
Zhao Jie, et al. China Plastics Industry, 2010, 38(11):69-71.
- [21] 赵巍, 等. 塑料科技, 2015, 43(9):83-86.
Zhao Wei, et al. Plastics Science and Technology, 2015, 43(9):83-86.
- [22] Nie Shibin, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012, 109(2):999-1004.
- [23] 韩志东, 等. 中国塑料, 2012, 26(2):50-54.
Han Zhidong, et al. China Plastics, 2012, 26(2):50-54.
- [24] 夏兆路, 等. 工程塑料应用, 2015, 43(9):13-18.
Xia Zhaolu, et al. Engineering Plastics Applications, 2015, 43(9):13-18.
- [25] 闫爱华. 膨胀阻燃聚乙烯中协同阻燃作用的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2006.
Yan Aihua. Study on the synergistic effects of intumescent flame-retardant polyethylene [D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2006.
- [26] 温晓灵. 阻燃聚丙烯电缆料的制备及性能研究 [D]. 成都: 四川大学, 2006.
Wen Xiaojing. The preparation and performance research of flame retardant polyolefin cable material [D]. Chengdu: Sichuan University, 2006.
- [27] 刘帅, 等. 环境与安全学报, 2007, 7(4):111-114.
Liu Shuai, et al. Journal of Safety and Environment, 2007, 7(4):111-114.
- [28] 张伟, 等. 工程塑料应用, 2014, 42(10):7-11.
Zhang Wei, et al. Engineering Plastics Applications, 2014, 42(10):7-11.
- [29] 范红青, 等. 南昌航空大学学报: 自然科学版, 2012, 26(1):100-103.
Fan Hongqing, et al. Journal of Nanchang Hangkong University: Natural Sciences, 2012, 25(1):100-103.
- [30] Guo Yuhua, et al. Adv Mater Res, 2011, 239-242:437-440.
- [31] 孟圆圆, 等. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(12):142-146.
Meng Yuanyuan, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28(12):142-146.

普利特拟 4.9 亿投资汽车用高性能 环保型塑料复合材料

据普利特最新公告显示, 同意全资子公司浙江普利特以自筹资金 4.9 亿元投资建设“年产 15 万 t 汽车用高性能环保型塑料复合材料生产项目”。该项目主要生产聚丙烯 (PP)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS)、聚碳酸酯 (PC)/ABS 等汽车用高性能环保型塑料复合材料。

据公布, 该项目总投资 49 384.08 万元人民币, 全部达产后生产 10 万 t/a PP, 3 万 t/a ABS, 2 万 t/a PC/ABS。主要弥补中国市场对于该产品的需求。预计投产经营后第一年销售收入可达 65 100.00 万元, 前 10 年年均销售收入达

188 790.00 万元。该工程投资回收期为 7.29 年 (动态回收期为 9.81 年), 项目总投资回报率为 27.66%, 能使工程投入使用后产生较好效益, 可迅速回收投资。

普利特认为, 该项目具有广阔的市场前景、良好的投资环境和较好的社会效益, 项目的建设不仅能够满足复合材料行业的需求, 还能带动相关行业的快速发展, 并为本地提供一定数量的就业机会; 不仅项目自身财务效益较好, 且在生产和管理方面有着成熟先进的工艺技术和科学合理的项目管理方案。

同时, 普利特将以自有资金 10 000 万元增资全资子公司浙江普利特。
(中塑在线)