

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.08.025

聚丙烯阻燃改性技术研究进展^{*}

刘源¹, 曹新鑫^{1,2}, 霍国洋¹, 刘玉飞¹, 戴亚辉¹

(1. 河南理工大学材料科学与工程学院, 河南焦作 454000; 2. 河北大学化学与环境工程学院, 河北保定 071000)

摘要: 综述了近年来国内外聚丙烯(PP)阻燃改性技术的研究进展, 包括无机阻燃剂、有机阻燃剂、复合阻燃剂对PP的阻燃效果和研究现状, 并展望了今后PP阻燃改性技术的发展趋势。

关键词: 聚丙烯; 阻燃剂; 改性; 研究进展

中图分类号: TQ 325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539 (2012) 08-0108-04

Research Progress on Flame Retardant Modification of Polypropylene

Liu Yuan¹, Cao Xinxin^{1,2}, Huo Guoyang¹, Liu Yufei¹, Dai Yahui¹

(1. School of Material Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;

2. College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071000, China)

Abstract: The research progress in flame retardant modification technology of polypropylene (PP) in recent years at home and abroad was summarized. The flame retardant effect and current research situation of some flame retardants for PP such as inorganic flame retardants, organic flame retardants, and compound flame retardants were introduced in details. Finally, the future development trend of flame retardant modification technology of PP was prospected.

Keywords: polypropylene; flame retardant; modified; research progress

聚丙烯(PP)是一种性能优良的热塑性塑料, 但属易燃材料^[1-5], 因此限制了其应用。为提高PP的阻燃性能, 拓宽其应用范围, 常添加阻燃剂对其进行阻燃。笔者综述了近年来国内外PP阻燃改性技术的研究进展, 并展望了其发展趋势。

1 PP 阻燃改性

1.1 无机阻燃剂改性PP

无机阻燃剂一般以一些金属的氢氧化物[Mg(OH)₂, Al(OH)₃]等为主。此类阻燃剂具有热稳定性好、不挥发、不产生有毒气体、消烟作用明显等优点, 是PP阻燃的主流品种。

俞振海等^[6]选取4种相同晶相、不同粒径尺寸的片状Mg(OH)₂与PP熔融共混, 制备Mg(OH)₂质量分数为50%的阻燃PP。结果表明, 粒径尺寸不同的Mg(OH)₂均能在PP中高度分散, 可以较大地提高PP的阻燃性能。相对于颗粒尺寸为350 nm的Mg(OH)₂而言, 其颗粒尺寸为150, 800和1500 nm时表现出更好的阻燃性能。与纯PP相比, Mg(OH)₂填充的PP的极限氧指数(LOI)从16.9%提高到26%左右。

陈一^[7]用偶联剂改性的纳米Al(OH)₃及Al(OH)₃/红磷(P)复合体系填充阻燃PP, 研究了表面改性剂的种类及用量和体系配比对体系阻燃性能的影响。结果表明, 表

面改性可有效地提高Al(OH)₃/P体系的阻燃性能, 硅烷偶联剂的改性效果较油酸钠和钛酸酯好; 在PP体系中, 当硅烷偶联剂的用量为Al(OH)₃质量的2%, 体系中PP与Al(OH)₃的质量比为100:50时, 改性可使体系的LOI提高14%~30.3%, 垂直燃烧等级可达V-1级。少量P可与纳米Al(OH)₃形成协效阻燃, 当体系中PP, Al(OH)₃与P的质量比为100:45:5时, 阻燃效果比单独使用Al(OH)₃时好。

赵汉青等^[8]采用低饱和态共沉淀, 辅助微波手段快速合成了含锌纳米层状双氢氧化物, 其粒径为20~100 nm, 分散性较好, 颗粒团聚少。将其应用于PP中, 详细研究了其对PP阻燃性能的影响。研究表明, 含质量分数50%的含锌纳米层状双氢氧化物的PP复合材料的LOI由纯PP的17.4%提高到28%, 同时降低了PP复合材料的热释放速率(HRR), 有效延缓和抑制了材料的烟释放速率。

Dogan等^[9]研究了纳米粘土和3种含硼物质(ZnB,

^{*} 河南省高等学校矿业工程材料重点学科开放实验室开放基金资助项目(MEM11-10)、河南理工大学实验室开放基金资助项目(SKJB11012、SKJB11018)

联系人: 曹新鑫, 博士, 副教授, 主要从事结晶高分子材料改性加工研究

收稿日期: 2012-05-31

BPO₄, BSi) 分别对 PP/聚磷酸铵(APP)/异戊四醇(PER)复合材料的阻燃作用。结果表明,添加质量分数 20% 的膨胀型阻燃剂(IFR)可提高 PP/APP/PER 复合材料的阻燃性能。添加粘土使 LOI 略微增大,并减小了 HRR。添加质量分数 3% 的含硼物质时表现出良好的协效效应。阻燃测试显示,添加 3% 的 ZnB 使 PP/APP/PER 复合材料的阻燃等级达到 V-0 级,含 3% BPO₄ 的 PP/APP/PER 复合材料的 LOI 最大值为 26.5%。

梁兵等^[10]为获得较好阻燃性能的 PP 复合材料,加入了大量的无机复合阻燃剂和大分子接枝物,以实现其阻燃性能。结果表明,当 Mg(OH)₂ 与 Al(OH)₃ 的质量比为 4:1,加入 35 g ZnB, 65 g P 时,复合材料的阻燃性能达到 UL 94 V-0 级;当增韧体系乙烯-辛烯共聚物(POE)与三元乙丙橡胶(EPDM)的质量比为 110:30 时,制得的 PP 复合材料的阻燃性能仍然保持 UL 94 V-0 级。

张凯等^[11]采用熔融共混方法制备了新型氮磷阻燃剂(NPR)/PP 复合材料,研究了不同 NPR 用量对复合材料阻燃性能及炭层结构的影响。研究表明,NPR 的加入使得残炭量增加,在燃烧表面形成了有效的保护层,使燃烧速度减小,当 NPR 的质量分数为 40% 时,燃烧试样不能被点着,对复合材料进行垂直燃烧测试,其阻燃级别可达到 UL 94 V-0 级,LOI 达到 23.3%。

李俊等^[12]自制了低成本纳米 Mg(OH)₂,比较了低成本纳米 Mg(OH)₂ 与普通微米 Mg(OH)₂ 填充 PP 的阻燃性能。研究结果表明,在相同质量分数下,纳米 Mg(OH)₂ 填充的 PP 体系的 LOI 为 23.10%,并且达到 UL 94 V-1 级阻燃标准;微米 Mg(OH)₂ 填充的 PP 体系的 LOI 为 20.67%。因此纳米级 Mg(OH)₂ 填充的 PP 体系具有更优异的阻燃性能。

1.2 有机阻燃剂改性 PP

有机阻燃剂主要由磷酸、三氯氧磷、有机蒙脱土、聚磷酸铵、季戊四醇、淀粉、三聚氰胺、双氰胺等混合制得。此类阻燃剂具有与 PP 相容性好、添加量小、阻燃效果好、对 PP 材料的应用性能影响小等特点。

Du Baoxian 等^[13]研究了阻燃 PP 复合材料的 HRR,并用透射电子显微镜(TEM)观察了纳米填充物在 PP 基体中的分散情况。结果显示,纳米填充物在 PP 复合材料中表现出不同的耐燃特质,其中 PP/纳米有机蒙脱土(OMMT)复合材料体系的热释放速率峰值(PHRR)最小,赋予 PP 较好的阻燃性能。此外,纳米填充物在 PP 基体中分布很均匀,说明两者的相容性很好。

夏星等^[14]以三聚氰胺聚磷酸盐/季戊四醇为复合 IFR,选取 PP 接枝马来酸酐(PP-g-MAH)为增容剂,研究

了增容剂含量的变化对阻燃 PP 阻燃性能的影响。结果表明,PP-g-MAH 作为增容剂,改善了阻燃剂与基体 PP 分子之间的亲和性,提高了界面作用力,当阻燃复合体系中 PP-g-MAH 用量由 0 提升至 10% 时,体系的 LOI 几乎无变化(30%~31%),说明体系的阻燃性能变化不大。

Du Baoxian 等^[15]研究了将阻燃混合物碳纳米管(CNTs)和 IFR 同时加入到 PP 中时的现象,并用锥形量热仪测试了 CNTs 对 PP 的阻燃作用。TEM 显示, CNTs 在 PP 中分散均匀,没有结团现象。CNTs 的网状结构使得 CNTs 极大地损坏了 PP 的阻燃性能。

Zhang Zhenxiu 等^[16]用共混方法制备了 PP/剑麻纤维(SF)复合材料。将 30 份 SF 和 1.7 份 OMMT 一并加入到 PP 中,以顺丁烯二酸酐接枝 PP 作增容剂,改善 PP 与 SF 的界面结合,并提高 OMMT 在 PP 中分布的均匀性。结果表明,OMMT 的加入显著改善了 PP/SF 的阻燃性能。

吴正环等^[17]用乙烯基硅烷偶联剂(A-172)对 IFR 进行表面改性,研究了 IFR 对 PP 体系阻燃性能的影响。结果表明,当 PP, IFR 和 A-172 的质量比为 77.5:22.5:0.5 时,体系的阻燃性能得到改善。其中 LOI 同比提高了 22.5%,体系的 PHRR 和烟释放速率峰值同比分别下降了 9.7% 和 98.75%。

杨美珠^[18]通过高温预混制备了 IFR,以 PP-g-MAH 为增容剂,选用苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)、氯化聚乙烯(CPE-C)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(MBS)分别对 PP 进行增韧改性,采用插层法制备了阻燃 PP。研究了不同增韧剂对 PP 阻燃性的影响。结果表明,加入 IFR 后,体系的 LOI 普遍升高,LOI 最低为 25.5%,添加 EVAC 增韧剂体系的 LOI 为 32%,添加 SBS 体系的 LOI 为 28.5%。

1.3 复合阻燃剂改性 PP

复合阻燃剂是由几种阻燃剂按一定比例组成的,彼此之间产生协效效应,具有阻燃效率高、添加量低等优点,应用前景十分广泛。

冯才敏等^[19]采用多聚磷酸蜜胺(MPP)和笼状季戊四醇磷酸酯(PEPA)复配阻燃剂,制备了具有良好阻燃性能的无卤阻燃 PP,研究了碳酸镍(NC)用量对 PP 阻燃性能的影响。结果表明,添加少量的 NC 可显著提高 PP 的阻燃性能;当 MPP, PEPA 和 NC 用量分别为 12%, 8% 和 3% 时,阻燃 PP 的 LOI 从 27% 提高到 37.5%,达到最大值;再提高 NC 的用量,LOI 略微下降;添加 NC 后,阻燃 PP 的阻燃等级均达到 V-0 级。

Chen Xilei 等^[20]研究了 PP/三聚氰胺树脂(MPyP)和 PP/MPyP/炭化发泡剂(CFA)复合材料的阻燃性能。结果表明,仅含 MPyP 的 PP 的阻燃性能在 MPyP 的质量分数增

加到30%时依然没有改善。在添加剂用量相同的情况下,PP/MPyP/CFA复合材料的LOI比PP/MPyP复合材料的高。微尺度燃烧热测试结果发现,当MPyP和CFA的质量分数分别为22.5%和7.5%时,PP/MPyP/CFA复合材料的HRR最小。

袁翠等^[21]以苯基三甲氧基硅烷为单体,通过水解缩聚法,在碱性条件下合成微米苯基硅树脂微球(PPSQ)。用PPSQ和密胺焦磷酸盐、PER对PP进行阻燃,应用锥形量热仪评价了该体系的阻燃性能和微米PPSQ的阻燃协效效应。结果表明,微米PPSQ能促进炭层的生成。此外,复配后PP的PHRR都明显降低。纯PP只有一个峰,PHRR为693 kW/m²,当添加质量分数30%的密胺焦磷酸盐/PER后,PP/密胺焦磷酸盐/PER/PPSQ(质量比为70:26:4:0)阻燃体系的PHRR下降到327 kW/m²。

鲍文波等^[22]将NiO与膨胀阻燃剂(RTB-IFR,未添加协效剂成分)复配,应用在PP复合材料中,研究了NiO的阻燃协效作用,探讨了NiO对膨胀阻燃PP复合材料阻燃性能的影响。结果表明,在PP中单独添加质量分数20%的RTB-IFR阻燃剂时,PP复合材料具有较好的阻燃性能,LOI为31.8%,3.2 mm样条能通过UL 94 V-0级测试。当RTB-IFR阻燃剂中加入质量分数5%的NiO时,PP复合材料的阻燃性能明显得到提高,LOI达到33.6%,1.6 mm样条能通过UL 94 V-0级测试。

张世联等^[23]以苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物接枝马来酸酐(SEBS-g-MAH)为增容剂,研究了ZnO、聚酰胺6(PA6)、APP对PP阻燃性能的影响,并观察了PP复合材料的微观结构。结果表明,加入质量分数1%的ZnO可以在一定程度上提高PP/APP复合材料的阻燃性能,加入质量分数10%的PA6后,PP/APP/ZnO复合材料的LOI可提高到36.8%,经质量分数5%的SEBS-g-MAH增容后,PP/PA6/APP/ZnO复合材料的LOI可进一步提高至38.9%;ZnO的加入提高了PP炭层的致密性,添加PA6后,炭层呈现明显的炭片状致密结构。

杨丹丹等^[24]采用熔融共混法制备了PP/磷酸锆(OZrP)膨胀型阻燃复合材料,结果表明,当PP基体中含有质量分数25%的IFR时,复合材料的LOI为33%,垂直燃烧测试为UL 94 V-1级,当保持添加剂总量不变时,添加质量分数3%的OZrP到PP/IFR体系中,LOI增加到37%,垂直燃烧达到V-0级。IFR与OZrP间存在协效作用,合适的添加比例有利于提高复合材料的阻燃性能。

张帆等^[25]以五氧化二磷、磷酸、季戊四醇和三聚氰胺为原料,合成了一种新型IFR,将IFR与APP、聚四氟乙烯(PTFE)复配对PP进行阻燃。结果表明,该复配阻燃剂能够

促进PP的成炭性,具有优良的阻燃性能。纯PP的LOI为18.5%,添加质量分数14%的APP时,PP/APP复合材料的LOI为21.3%,单独添加APP不能明显提高PP的阻燃性能。当阻燃剂的质量分数为24%左右,IFR与APP的质量比为2:1时,PP的LOI最高达30%。APP与IFR复配使用使PP的阻燃性能进一步提高。

尹昌宇等^[26]采用含磷钛酸酯偶联剂(PTCA)对由三聚氰胺焦磷酸盐和PER复配组成的IFR进行表面改性,并用其阻燃PP。研究了PTCA用量对PP/IFR共混物阻燃性能的影响,并通过SEM对共混物进行了表征。结果表明,PTCA有效改善了IFR与PP基体的相容性,提高了PP/IFR共混物的阻燃性能。当PTCA质量分数为1.0%时,LOI从未改性时的28.5%提高到31.5%,且通过UL 94 V-0级测试;此外,700℃时的质量保持率由未改性时的8.2%提高到12.1%。

王勋林等^[27]以PP-g-MAH为增容剂,PP、聚氯乙烯(PVC)不相容体系为基体,采用双螺杆挤出机制备了PP/PVC共混体系。研究了PVC用量及增容剂对PP/PVC共混体系阻燃性能的影响。结果表明,当PVC的质量分数由10%逐渐增加到50%时,共混体系的LOI也逐渐增加,从20%增加到26%,说明共混体系的阻燃性能得到提高。加入Sb₂O₃可以大幅度提高共混体系的LOI,当加入2份Sb₂O₃时,LOI由26%增加到30%,阻燃效果的提高非常显著;当加入8份Sb₂O₃时,LOI达到34%。

刘玲等^[28]对EVAC/OMMT纳米复合材料和加入无卤复配阻燃剂制备的PP/EVAC/OMMT/Al(OH)₃/Sb₂O₃纳米复合阻燃材料的阻燃性能进行了研究。结果表明,添加质量分数5%的OMMT,可以提高PP/EVAC复合材料的阻燃性能,使其LOI从18.0%提高到20.5%。对于PP/EVAC/Al(OH)₃/Sb₂O₃(质量比为52:13:30:5)和PP/EVAC/OMMT/Al(OH)₃/Sb₂O₃(质量比为48:12:5:30:5)复合阻燃材料,OMMT与Al(OH)₃/Sb₂O₃复配体系存在阻燃协效效应,其LOI比未加入OMMT时提高了12%,燃烧级别也从V-1级提高到V-0级。

郑秀婷等^[29]用水滑石(LDHs)替代传统Sb₂O₃与十溴二苯乙烷(DBDPE)复配对PP进行阻燃,研究了LDHs改性前后在PP中的分散性及LDHs替代Sb₂O₃后对PP阻燃性能、抑烟性能的影响。结果表明,用硅烷偶联剂改性后的LDHs在PP中具有较好的纳米级分散,改性LDHs替代Sb₂O₃对PP具有较好的阻燃抑烟性能,LOI能达到28%,垂直燃烧等级达到V-0级,但烟密度等级下降。

别明智等^[30]以PP作为基体材料,加入溴-锑阻燃体系、导电炭黑和偶联剂KH-550制备了矿用阻燃抗静电材

料。结果表明,加入溴—锑阻燃体系,可以明显提高 PP 的阻燃性能;加入偶联剂,可进一步提高其阻燃效果;加入导电炭黑,有焰燃烧时间有一定的增加,降低了材料的阻燃性能。

2 结语

应用多种阻燃剂协效阻燃,提高 PP 的阻燃性能是研究的重点。PP 无机阻燃剂无毒、无腐蚀,燃烧时不造成二次污染,但其添加量大,对制品的加工性能和物理、力学性能有较大的影响,可通过探究其表面改性机理来解决此缺陷。另外,开发无卤、低烟、低毒、高效的新型阻燃剂是目前阻燃研究的发展趋势,需要开发新的阻燃剂品种,使其与 PP 之间有良好的相容性,或者提高现有阻燃剂的稳定性。未来阻燃剂将向功能化方向发展,各种增效剂的应用将使复配技术得到进一步发展。

参考文献

- [1] Feng Caimin, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123 (6): 3 208–3 216.
- [2] Liu Cong. Advanced Materials Research, 2012, 490–495 : 3 366–3 369.
- [3] Feng Caimin, et al. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97 (5): 707–714.
- [4] Benalia K, et al. Materials and Design, 2012, 34 : 313–318.
- [5] Zhang Zhen-Xiu, et al. Composites Part B : Engineering, 2012, 43 (2): 150–158.
- [6] 俞振海,等. 高校化学工程学报, 2010, 24 (5): 882–886.
- [7] 陈一. 包装工程, 2010, 31 (3): 18–21.
- [8] 赵汉青,等. 材料导报, 2010, 24 (16): 180–184.
- [9] Dogan, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22 (12): 1 628–1 632.
- [10] 梁兵,等. 沈阳化工大学学报, 2010, 24 (3): 234–239.
- [11] 张凯,等. 塑料工业, 2010, 38 (9): 68–71.
- [12] 李俊,等. 材料导报, 2009 (5): 11–13, 19.
- [13] Du Baoxian, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22 (7): 1 139–1 146.
- [14] 夏星,等. 塑料, 2009, 38 (5): 77–79, 82.
- [15] Du Baoxian, et al. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96 (10): 1 725–1 731.
- [16] Zhang Zhenxiu, et al. Composites Part B : Engineering, 2012, 43 (2): 150–158.
- [17] 吴正环,等. 塑料科技, 2010, 38 (8): 83–86.
- [18] 杨美珠. 不同增韧体系阻燃聚丙烯的制备和性能研究[J]. 塑料助剂, 2011 (5): 23–27.
- [19] 冯才敏,等. 材料科学与工程学报, 2011, 28 (1): 66–68, 124.
- [20] Chen Xilei, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22 (6): 817–821.
- [21] 袁翠,等. 高分子材料科学与工程, 2011, 27 (10): 54–57.
- [22] 鲍文波,等. 塑料工业, 2011, 39 (12): 90–92, 123.
- [23] 张世联,等. 塑料科技, 2011, 39 (7): 61–65.
- [24] 杨丹丹,等. 材料导报: 研究篇, 2010, 24 (20): 28–30.
- [25] 张帆,等. 广州化工, 2010, 38 (10): 127–130.
- [26] 尹昌宇,等. 塑料科技, 2011, 39 (7): 99–102.
- [27] 王勋林,等. 塑料工业, 2010, 38 (9): 57–59, 71.
- [28] 刘玲,等. 高分子通报, 2010 (5): 44–49.
- [29] 郑秀婷,等. 塑料, 2011, 40 (2): 16–18.
- [30] 别明智,等. 塑料工业, 2010, 38 (12): 70–72.

帝人化成扩大光学薄膜产能

日本帝人化成 7 月 4 日宣布将扩大其日本松山工厂的高级光学薄膜生产能力,新增产能将在 8 月份投产。

经扩能后,其塑料薄膜年产能将达到 100 万 m²,其中包括聚碳酸酯和丙烯酸薄膜。帝人化成称,该厂将生产具有“前所未有的”光滑表面的光学薄膜,包括用于触摸板的导电薄膜和用于汽车覆盖件的薄膜,后者由于减少了对上漆或电镀的需要,可达到减重或减少环境影响的目的。(中化网)

北京化工大学研制出新一代精密注塑机

北京化工大学针对当前注塑机关键部件——合模部件消耗资源大(占整机的 60% 以上),曲柄连杆结构复杂、可靠性差、制造成本高等问题,通过集成创新,日前研发出调模直压内循环二板式全液压合模部件。

直压内循环二板式注塑机系列技术可使注塑机企业节省材料成本和加工成本,提高企业的利润空间,同时可使塑料制品生产企业以更加节能环保的方式生产出高精度的塑料制品。(聚合网)

美科学家研发出高透明太阳能电池

美国加州大学洛杉矶分校(UCLA)的研究人员开发出

一种新型透明太阳能电池,其既可给家庭及其他建筑的窗户提供发电能力,又不影响人们透过窗户欣赏外面的风景。

UCLA 研发的新型聚合物太阳能电池,对人眼来说具有近 70% 的透明度。利用光敏塑料制成的电池主要通过吸收红外光、非可见光来产生电力。该高透明聚合物太阳能电池可用作便携电子设备、智能窗、建筑一体化光伏发电设备等的附加组件。

此前,研究人员已在透明或半透明聚合物太阳能电池方面做过很多尝试,但都止步于低透光性或低效能。此次,UCLA 研究人员纳入了近红外光敏感聚合物,并使用银纳米线复合薄膜作为顶端透明电极。近红外光敏感聚合物可吸收更多的近红外光,但对可见光不太敏感,从而兼顾了太阳能电池在可见光波长区域的性能和透明度。另一大突破是,透明导体由银纳米线和二氧化钛纳米粒子的混合物制成,取代了此前使用的不透明金属电极。这种复合电极使太阳能电池在溶液处理工艺中的装配更为经济。

研究人员表示,目前聚合物太阳能电池的研究已引起全球范围的高度关注。该新产品由塑料类材料制成,轻巧灵活且可大批量、低成本生产。(中化网)