

聚丙烯用阻燃剂研究进展*

赵维^{1,2} 周文英¹ 李国新^{1,3} 杨秦莉³

(1.西北工业大学应用化学系,西安 710072; 2.咸阳师范学院化学系,咸阳 712000; 3.西安建筑科技大学材料系,西安 710055)

摘要 介绍聚丙烯(PP)用阻燃剂分类、阻燃途径、阻燃机理,综述近年来PP用阻燃剂研究进展,重点探讨了无机阻燃剂和膨胀型阻燃剂,指出高效、低烟、无毒、多功能、复配型阻燃剂将是未来PP用阻燃剂的发展方向。

关键词 聚丙烯 阻燃剂 阻燃机理

聚丙烯(PP)具有强度高、刚性大、绝缘性好、耐热性好等优良的综合性能,同时容易加工,因此在电子电气、航空、石油化工、煤矿和交通等领域得到了广泛应用。但PP的氧指数低,容易燃烧,且燃烧速率快,发热量高,并伴有熔滴现象,容易引起火灾,故限制了其在实际中的广泛应用。为提高PP的阻燃性能,人们对PP的阻燃改性进行了大量研究,并取得了很大进展。

1 PP用阻燃剂的研究进展

PP阻燃主要通过2种途径来实现:(1)通过机械混合的方法将添加型阻燃剂加入到PP中,从而达到阻燃目的,这是目前制备阻燃PP的主要方法;(2)将反应型阻燃剂接枝到PP的主链或侧链上,使改性PP具有阻燃性^[1]。如采用原位反应增容法将非卤阻燃剂反应性单体引入到PP大分子骨架中,用此法制得的非卤阻燃PP中反应性单体起到了高分子偶联剂的作用,显著提高了阻燃剂与PP的相容性,不同的反应性单体增容效果不同,双单体体系比单一单体体系能更好地改善阻燃剂与PP的相容性^[2,3]。

1.1 卤系阻燃剂

卤系阻燃剂的阻燃机理主要是应用阻燃剂与阻燃助剂如 Sb_2O_3 的协同效应抑制气态燃烧反应的方法来阻止PP的燃烧。卤系阻燃剂是世界上产量最大的有机阻燃剂之一,其以添加量少、阻燃效果显著而在阻燃领域中占据着重要的地位。常用的卤系阻燃剂有十溴二苯醚、八溴醚、四溴双酚A等,其中十溴二苯醚用量最大。卤系阻燃剂与 Sb_2O_3 复配阻燃体系的阻燃效果好,但燃烧时发烟量大,产生大量腐蚀性和有毒气体^[4],其阻燃效果与二者的配比关系很大。

于莉等^[5]研究了十溴二苯醚及其与 Sb_2O_3 、红磷配合使用对PP/(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)共混物阻燃和力学性能的影响。十溴二苯醚对PP/EPDM共混物有阻燃作用,但效果不明显;而十溴二苯醚与 Sb_2O_3 或红磷在PP/EPDM共混物中并用有协同阻燃作用,其中十溴二苯醚与红磷的并用比与 Sb_2O_3 的并用阻燃效果好。

在玻纤增强PP中加入溴化丙烯酸盐、 Sb_2O_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 可赋予材料阻燃特性。溴化丙烯酸盐不仅可以与PP反应,而且还可以与玻纤及 Sb_2O_3 反应,从而提高了PP的阻燃性能^[6]。

卤系阻燃剂常和无机阻燃剂配合使用以发挥协同阻燃

效应。可利用质量比为1:4的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和溴代三甲基苯基氢化茛/ Sb_2O_3 共混物填充改性PP/PE共聚物。 Br/Sb 系阻燃剂能抑制试样点燃后的强放热现象, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 Br/Sb 系阻燃剂并用使得 Br/Sb 系阻燃剂的阻燃行为向高温移动,改善了PP/PE共聚物的热稳定性和阻燃性能^[7]。

1.2 膨胀型阻燃剂(IFR)

将含有炭源、酸源和气源的IFR与PP共混,可得到阻燃PP。IFR多由聚磷酸铵(APP)、多元醇如季戊四醇(PT)及三聚氰胺(M)复合组成。当APP受热分解时生成具有脱水作用的磷酸和焦磷酸,使多元醇酯化、脱水炭化,反应产生的水蒸气和氨气使炭层膨胀从而达到阻燃目的^[8]。IFR须具备以下性质:(1)热稳定性好,能经受PP加工过程中200℃以上的高温;(2)热降解释放的大量挥发性物质不对膨胀发泡过程产生不良影响;(3)在PP中分散均匀,在PP燃烧时能形成一层完全覆盖在PP表面的膨胀炭层;(4)与PP有良好的相容性,不与添加剂发生不良作用,不过多损害PP的物理、力学性能。IFR的优势在于不含卤素和 Sb_2O_3 ,且低烟、少毒、无腐蚀性气体,生成的炭层可以吸附熔融着火的PP,防止其滴落传播火灾。

马志领等^[9,10]研究了磷酸-PT-M聚合物(IFR)的合成条件及其膨胀效果,发现 P_2O_5 :PT :M = (1.5 ~2.0) :4.0 : (2.3 ~2.7)时得到的聚合物(IFR)具有优良的阻燃性能,且无毒无味。此外,PP的阻燃性随此种IFR中 P_2O_5 比例的增加而明显提高,其力学性能先升后降,IFR在PP中的分散性增强,当 P_2O_5 :PT :M = 2.0 :4.0 :2.5时,PP的综合性能最好;PP/IFR体系的粘度随IFR中 P_2O_5 比例的增大而减小,且为假塑性流体,具有较好的加工性能。

刘芳等^[11]以APP和M为主阻燃剂,采用原位反应增容技术制备了非卤阻燃PP。过氧化苯甲酰(BPO)和过氧化二异丙苯(DCP)都能引发原位反应,而且当阻燃PP母粒中APP与M的质量比为5:4、每100 g PP中加入15 g PT时,可制得氧指数达29%以上的非卤阻燃PP。

传统的以APP为气源和酸源、PT或淀粉为炭源的膨胀阻燃体系虽然有一定的阻燃效果和较好的防熔滴效果,但是

* 陕西省教育厅科研基金资助项目(04JK304)

收稿日期:2005-09-20

由于 APP 的分解温度较低,并不适合于 PP 的膨胀阻燃。王旭等^[12]合成了一种多功能的新型膨胀阻燃剂,其对 PP 具有较好的阻燃防熔滴效果,而且具有热稳定性好、配方简单等优点。

硼酸锌具有协同阻燃作用,能与 IFR 一起形成大泡孔结构的炭层,有利于提高 PP 的阻燃性能,使 PP 的氧指数提高至 29.9%。但硼酸锌过量则会干扰 IFR 脱水成炭过程,使 PP 的氧指数降低至 24.8%^[13]。

L. B. Michel 等^[14,15]研究了不同化学组成的 PP/APP/热塑性聚氨酯(PUR-T)体系的阻燃性,发现 PUR-T 和 APP 反应形成膨胀防护层,提高了体系的热稳定性和阻燃性能。

P. Wei 等^[16]发现将合成石墨引入 PP/IFR 体系中可以改善材料的阻燃性能和热稳定性,其最佳填充量为 2 份。

PP 与 IFR 相容性的好坏对 IFR 的分散、阻燃效果及 PP 的力学性能有影响。马志领等^[17]以 P_2O_5 、PT 和 M 为原料制得 IFR,考察了酸式磷酸酯作为 PP/IFR 体系的偶联剂时对材料性能的影响,并对其偶联机理进行了探讨。酸式磷酸酯分子中含有既可与 IFR 反应的 P—OH 基团又含有与 PP 相容性较好的烷基,在 IFR 与 PP 之间起到了较好的偶联作用。特别是酸式磷酸二辛酯能同时满足阻燃性和相容性的要求,是一种可选的阻燃偶联剂。此外,为增强 IFR 与 PP 的相容性,可选择一种分子一端含有能与 IFR 粒子表面的一 NH—、—OH 基团反应而另一端含有与 PP 相容性好的油性基团,通过表面接枝的方法将 IFR 微胶囊化。该技术增强了 IFR 与 PP 的相容性,且其混合物为假塑性流体^[18]。

1.3 无机阻燃剂

无机阻燃剂无毒、热稳定性好、抑烟。受热情况下放出大量的水,吸收大量的热量,所产生的水蒸气又可稀释可燃性气体的浓度并隔绝空气。在此过程中,还会产生耐水的金属氧化物并形成一层固相的保护层,以阻止燃烧反应的继续进行。其缺点是添加量一般较大,与 PP 缺乏亲和力,分散性、相容性均较差,使 PP 的力学性能降低。故需对无机粒子进行表面处理,以增强其与 PP 的界面结合力。此外,使用表面改性的纳米无机阻燃剂可克服上述缺点,提高阻燃效果。

将两种以上无机阻燃剂按比例混合使用,由于协同效应,阻燃效果优于单一阻燃剂。曲敏杰等^[19]研究了 $Al(OH)_3$ 、 $Mg(OH)_2$ 对 PP 阻燃性能及力学性能的影响。 $Al(OH)_3$ 、 $Mg(OH)_2$ 的加入提高了 PP 的阻燃性能,当二者比例适当时能起到一定的协同效应,使 PP 的氧指数达到 26.9%,且抑烟效果显著。但随着阻燃剂用量的增加,材料的力学性能降低。

麦堪成等^[20]制备了官能化 PP、反应性单体丙烯酸改性 $Mg(OH)_2$ 阻燃 PP 材料。 $Mg(OH)_2$ 使 PP 起始分解温度提高、分解速率降低、热稳定性提高;官能化 PP 和丙烯酸改性 $Mg(OH)_2$ 使 PP 的热稳定性进一步提高。

对 PP/氯化聚乙烯(PE-C)/纳米 $Mg(OH)_2$ 复合材料的研究表明,随着 PE-C 和纳米 $Mg(OH)_2$ 用量的增加,材料的

冲击性能和阻燃性能得到改善,所制备的管材能够承受 16 MPa 的环向应力^[21]。膨胀型 APP 改性的 PP 具有优异的阻燃性能,但是 CO 和烟浓度高。加入 $Mg(OH)_2$ 后 CO 和烟浓度明显降低,并具有优异的防火性能^[22]。

无机阻燃剂与卤系阻燃剂配合使用有利于提高 PP 的综合性能。 $Mg(OH)_2$ 和十溴二苯醚复配阻燃剂用量为 15 份时,无规共聚 PP(PP-R) 的氧指数达到 27%;超过 20 份时,其垂直燃烧性为 FV-1 级,微量发烟。一定用量的 $Mg(OH)_2$ 对 PP-R 有增韧作用,但使其拉伸强度降低;适量的硅烷偶联剂对 PP-R 的力学性能和阻燃性能均有改善^[23]。

将磷和无机阻燃剂配合使用,能充分发挥协同阻燃效应。以 $Mg(OH)_2$ 、 $Al(OH)_3$ 为复合阻燃剂,经熔融共混制备非卤阻燃 PP。当 PP $Mg(OH)_2$: $Al(OH)_3$ 磷的质量比为 100 50 50 5 时,材料的阻燃性能和力学性能满足使用要求^[24]。

表面改性能明显提高无机粒子在 PP 中的分散状态,改善 PP 的阻燃性能和力学性能。如改性纳米 $Al(OH)_3$ 的比表面积增大,吸油值降低、分散性变好,在 PP 中基本能达到纳米级分散,有较好的阻燃效果,且 PP 的力学性能有所提高^[25]。此外,在不降低力学性能的前提下滑石粉可改善膨胀型阻燃 PP 的阻燃性能^[26]。

1.4 磷系阻燃剂

磷系阻燃剂主要有红磷及有机磷化合物,后者阻燃效果优于前者。有机磷在燃烧时分解生成磷酸的非燃性液态膜,同时磷酸又进一步脱水生成偏磷酸,偏磷酸进一步聚生成聚偏磷酸。聚偏磷酸具有很强的脱水性,使聚合物脱水而炭化,改变了聚合物的燃烧模式,并在其表面形成炭层以隔绝空气,发挥阻燃作用。红磷燃烧时被氧化生成氧化磷、磷酸及磷酸衍生物,生成的氧化磷促使聚合物脱水、炭化,使可燃裂解产物减少;同时由于磷酸、亚磷酸、聚偏磷酸的生成在聚合物表面形成一层玻璃状熔融物,成为隔断氧气的障碍层,从而抑制了火焰的蔓延,达到阻燃的目的^[27]。

将纳米双羟基复合金属氧化物(LDH)与 APP 在一定范围内复配,用于 PP/PA6 共混体系可产生良好的协同阻燃效应。LDH 参与了共混阻燃体系的热分解反应,催化了 PP/PA6/APP 体系的交联、成炭;LDH 协同阻燃体系的残炭形态致密、光滑,残炭微孔呈闭合状态。协同阻燃效应的机理与 LDH 和 APP 热降解过程中产物间的化学与物理作用有关^[28]。

1.5 硅系阻燃剂

硅系阻燃剂分无机和有机硅阻燃剂,有机硅阻燃剂阻燃效果优于无机硅,与 PP 的相容性好,是硅系阻燃剂的主要发展方向。

硅系阻燃剂的阻燃机理在于火灾时能形成保护层,降低热导率。PP/APP/PT 体系中混有 SiO_2 和 Al_2O_3 时最高氧指数可达 35.5%,比纯 PP 高 17%^[29]。

有机硅阻燃剂具有防潮、憎水、电气绝缘、耐高低温、化

学稳定性好等优异性能。有机硅阻燃剂的阻燃机理为有机硅酸盐中的乙烯基促使碳化硅焦化隔离层的生成,阻止了聚合物与空气中氧气的接触和传递,抑制了有毒气体释放和烟雾的生成,从而提高了阻燃、抑烟效果^[4]。有机硅阻燃剂不仅可改善 PP 的阻燃、抑烟性,而且可以提高 PP 的力学性能和电气性能。目前已商品化的可用于 PP 的硅系阻燃剂主要有美国 GE 公司的 SFR1000 和美国 Dow Corning 公司的 DCRM47105、47081 系列硅胶粉。其中 SFR1000 可以改善 PP 在常温 and 低温下的冲击性能、熔融性、加工性能、表面光泽和颜色;DCRM47105 和 47081 用量为 0.1%~10% 时可改善 PP 的加工性能;用量为 1%~8% 时可得到发烟量、放热量、CO 产生量均低的阻燃 PP。四川晨光化工研究院已批量生产出与 SFR1000 性能相近的硅系阻燃剂产品^[1]。

2 PP 用阻燃剂发展前景^[4,8]

随着环保呼声日益提高,卤系阻燃剂由于燃烧时发烟量大、释放有毒及腐蚀性气体而将逐步淡出 PP 用阻燃剂系列。

IFR 以其燃烧时烟雾少,放出气体无害及生成的炭层能有效地防止聚合物熔滴等一系列优点而适合于 PP 的阻燃,一直是人们研究的热点。因此,IFR 在国内外 PP 阻燃研究中越来越受到重视,具有非常广阔的发展前景。

无机阻燃剂无毒、无腐蚀,燃烧时不造成二次污染,耐高温性能优于有机阻燃剂。但无机阻燃剂添加量大,对制品的加工性能和物理、力学性能有较大的影响。采用表面改性纳米无机阻燃剂可解决上述缺陷,将成为 PP 用阻燃剂开发应用的另一大趋势。

3 结语

目前阻燃 PP 已被广泛应用于电子电气、航空、交通、石油化工等领域,其需求量日益增大,对其综合性能的要求也愈来愈高。开发高效、低烟、无毒、绿色环保、低填充量、低成本、多功能的复配型阻燃剂将成为未来 PP 用阻燃剂研究的重点。

参考文献

- 1 王保正.塑料,2004,33(1):54
- 2 刘芳,等.中国塑料,2001,15(1):31
- 3 Daren S, et al. J Appl Polym Sci, 2003, 88(6):1506
- 4 于莉,等.合成树脂与塑料,2003,20(3):55
- 5 于莉,等.特种橡胶制品,2004,25(1):13
- 6 Ferry L, et al. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74(3):449
- 7 Gibert J P, et al. Polymer Degradation and Stability, 2000, 67(3):437
- 8 傅和青,等.合成树脂及塑料,2004,21(3):77
- 9 马志领,等.化学世界,2001(4):184
- 10 马志领,等.高分子材料科学与工程,2004,20(2):107
- 11 刘芳,等.塑料工业,2002,30(5):37
- 12 王旭,等.塑料科技,2000(4):12
- 13 林晓丹,等.塑料工业,2002,30(2):6
- 14 Michel L B, et al. Polymer International, 2000, 49(10):1115
- 15 Michel B, et al. J Fire Sci, 2000, 18(1):7
- 16 Wei P, et al. J Fire Sci, 2004, 22(5):367
- 17 马志领,等.中国塑料,2003,17(3):72
- 18 Ma Z L, et al. J Appl Polym Sci, 2002, 83(14):3128
- 19 曲敏杰,等.大连轻工业学院学报,2001,20(4):245
- 20 麦堪成,等.合成材料与老化,2003(2):1
- 21 李良波,等.合成树脂与塑料,2003,20(5):23
- 22 Chiu S H, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 67(6):989
- 23 李良波,等.工程塑料应用,2004,32(7):12
- 24 刘喜军,等.齐齐哈尔大学学报,2003,19(3):6
- 25 刘丽君,等.中国塑料,2004,18(2):74
- 26 Almeras X, et al. Polymers and Polymer Composites, 2003, 11(8):691
- 27 Almeras X, et al. Polymer Degradation and Stability, 2003, 82(2):325
- 28 徐建华,等.现代化工,2002,22(3):34
- 29 Wei P H, et al. J Fire Sci, 2003, 21(1):17

RESEARCH PROGRESS IN FLAME-RETARDED POLYPROPYLENE

Zhao Wei^{1,2}, Zhou Wenying¹, Li Guoxin^{1,3}, Yang Qinli³

(1. Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Department of Applied Chemistry, Xianyang Teachers College, Xianyang 712000, China;

3. College of Material, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China)

ABSTRACT The varieties, action mechanisms and path of polypropylene (PP) flame retardants are presented. The latest research progress in PP flame retardants in recent years is reviewed. The intumescent flame retardants and inorganic flame retardants are discussed emphatically. It is pointed out that the development of environmental friendly flame retardants with characteristics of high efficiency, low fume, low toxicity and multiple functions is the research direction in the future.

KEYWORDS polypropylene, flame retardant, mechanism of flame retardant

CCPPBT 树脂项目年底投产

由台湾长春企业集团投资 2 亿元建设的正离子配位聚对苯二甲酸丁二酯(CCPPBT)纯树脂项目,近日在福建省漳州市龙池开发区长春化工(漳州)有限公司落户。

该项目主要生产酚醛塑料和 CCPPBT 树脂,预计今年底

可建成投产。长春企业集团是世界大型塑料生产企业。在福建投资的 CCPPBT 纯树脂项目,产品具有耐热、耐溶剂、介电强度高、易成型等优点,是各种阻燃性、高强度 PBT 工程塑料的主要原料,广泛应用于电子电气及汽车工业。

(钱伯章)