

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.03.027

# 无卤阻燃聚烯烃电缆料及其与阻燃剂相容性的研究进展

金赣, 苏梦悦, 王奕隆, 吕泽鹏, 吴锴, 周峻

(西安交通大学电工材料电气绝缘全国重点实验室, 西安 710049)

**摘要:** 随着城市化的进行, 电力电缆取代架空线路进行能源输送和分配的需求不断增加, 聚烯烃正逐渐成为电力电缆的主要基体材料。聚烯烃属于易燃材料, 为了减少电缆引起的火灾事件并考虑到环保要求, 在材料中加入无卤阻燃剂是目前提高聚烯烃电缆材料阻燃性能的主要方式。首先归纳了无卤阻燃聚烯烃电缆的基体材料和基料改性方法, 其次介绍了无卤阻燃剂的分类和阻燃机理, 最后综述了提高基体和无卤阻燃剂相容性的最新研究进展。

**关键词:** 电缆料; 聚烯烃; 无卤阻燃剂; 相容性

**中图分类号:** TQ31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)03-0172-08

## Research progress on halogen-free flame retardant polyolefin cable materials and their compatibility with flame retardants

JIN Gan, SU Mengyue, WANG Yilong, LYU Zepeng, WU Kai, ZHOU Jun

(State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** As urbanization proceeds, the demand for power cables to replace overhead lines for energy transmission and distribution is increasing, and polyolefin is becoming the main base material for power cables. Polyolefins are flammable material, in order to reduce the fire events caused by cables and considering the environmental requirements, adding halogen-free flame retardants to the materials is currently the main way to improve the flame retardancy of polyolefin cable materials. The matrix materials of halogen-free flame-retardant polyolefin cables and their modification methods were summarized, then the classification and flame-retardant mechanism of halogen-free flame-retardants were introduced, and the latest research progress in improving the compatibility between matrix and halogen-free flame-retardants were finally reviewed.

**Keywords:** cable material; polyolefin; halogen-free flame retardant; compatibility

随着社会的快速发展, 人们的安全和环保意识日益增强。电缆老化、短路等引起的火灾, 不仅造成巨大的财产损失, 而且由于火灾中排放有毒气体, 还会导致人员伤亡。据调查, 50% 的电气火灾是由燃烧的电缆引起的<sup>[1]</sup>。电力电缆火灾事故的频发促使人们探索开发具有阻燃特性的电力电缆。传统的含卤阻燃电缆如聚氯乙烯电缆料燃烧时易产生有毒气体和大量烟雾, 对人体健康和自然环境危害较大, 因此开发无卤阻燃的聚烯烃类电力电缆的需求日渐迫切, 也成为近年来的研究热点。

### 1 无卤阻燃聚烯烃电缆的基体材料和基料改性方法

常用的无卤阻燃聚烯烃电缆料的基体材料有聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)等<sup>[2]</sup>。无卤阻燃聚烯烃电缆料无法兼具良好的电气、力学性能和阻燃

性能等, 因此对无卤阻燃聚烯烃电缆的改性或复配<sup>[3]</sup>以实现性能的同时提高尤为重要, 这也是目前开发无卤阻燃聚烯烃电缆料的重要研究方向之一。

#### 1.1 PE

PE虽具有良好的电气和力学性能, 但其属于易燃材料, 极限氧指数(LOI)仅为 17% 左右<sup>[4]</sup>, 且由于 PE 为非极性高分子材料, 故与阻燃剂相容性较差。当添加一定量的阻燃剂时, 材料的加工性能、抗热氧老化性能和热稳定性会遭到一定破坏。

PE 可通过与一些特定聚合物以熔融加工的方式共混复配, 从而提高 PE 与阻燃剂的化学相容性以提高 PE 力学性能和阻燃性能。Sánchez-Valdes 等<sup>[5]</sup>采用胺醇改性 PE(PE-g-DMAE)作为线型低密度聚乙烯-环烯烃共聚物(PE-LLD/

**基金项目:** 国家重点研发计划项目(2017YFB0903803)

**通信作者:** 周峻, 副教授, 主要从事聚合物纳米复合电介质界面特性研究

**收稿日期:** 2024-02-01

**引用格式:** 金赣, 苏梦悦, 王奕隆, 等. 无卤阻燃聚烯烃电缆料及其与阻燃剂相容性的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(3): 172-178.

JIN Gan, SU Mengyue, WANG Yilong, et al. Research progress on halogen-free flame retardant polyolefin cable materials and their compatibility with flame retardants[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(3): 172-178.

COC)共混物增容剂,提高了有机改性蒙脱土(OMMT)、氢氧化镁(MH)、氧化石墨烯(GO)和可膨胀石墨(EG)组合填料的分散性,大幅降低了填料含量,提高LOI的同时也保持了较好的力学性能。丁艳<sup>[6]</sup>制备了PE-LLD和EVAC的共混物作为无卤阻燃电缆的护套材料。结果表明,当PE-LLD/EVAC的质量比为20/80时,材料的拉伸强度为11.4 MPa,断裂伸长率为300%,LOI为30%,这说明EVAC的引入同时改善了材料的力学性能和阻燃性能。在PE电缆中加入热塑性弹性体可有效改善加工性能,考虑到阻燃剂对电缆热老化性能的影响,姬圣南<sup>[7]</sup>制备了低密度聚乙烯(PE-LD)/(苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物)(SEBS)共混物,探究了不同SEBS添加量对复合材料力学性能和热氧老化性能的影响。研究表明,随着SEBS添加量的增大,热氧老化后的拉伸强度保持率和断裂伸长率保持率均呈现先增加后降低的变化趋势。

交联是提高PE基电缆热稳定性的有效方法。对PE进行交联改性可获得热固性的交联PE(XLPE),在保持PE的绝缘和物理、力学性能的同时可提高其耐热性能,电缆工作温度可达90℃左右<sup>[8]</sup>。常见的交联方法有过氧化物交联、硅烷交联和辐照交联<sup>[9-11]</sup>。Liu等<sup>[9]</sup>利用过氧化二异丙苯(DCP)对PE-LD进行化学交联,发现PE-LD的交联度与DCP含量呈正相关,随着交联度的增加,最大拉伸应力增加,增韧效果也略有提升。Wang等<sup>[10]</sup>以氢氧化镁(MH)为阻燃剂,采用熔体法制备了无卤阻燃PE和硅烷XLPE,研究发现硅烷交联提高了PE热降解温度,从而提高了PE的热稳定性。Lee等<sup>[11]</sup>采用辐照交联法制备了高密度聚乙烯(PE-HD)/EVAC/聚氨酯(PUR)共混物,研究发现在180℃下储存1 h交联PE-HD/EVAC/PUR共混物的热稳定性是非交联PE-HD的4倍。辐照交联在常温常压下就可以进行,具有交联时间短、交联度高的特点,适当的交联度可有效降低散烟性,减少燃烧时的熔滴现象,从而提高阻燃性能<sup>[12]</sup>。

## 1.2 PP

PP是一种由单体丙烯聚合所得的材料,根据甲基位置可分为等规聚丙烯(IPP)、间规聚丙烯(sPP)和无规聚丙烯(aPP),IPP由于具有优异的电气、耐热性能和较低的成本,是目前最常用的PP绝缘材料<sup>[13]</sup>。PP具有热塑性,熔点比PE高,相较PE有可回收、热稳定性高的优点,其耐温等级高于XLPE。但PP与PE同属于易燃材料,由非极性分子组成,与阻燃剂相容性差。阻燃剂的加入容易对加工性能尤其是抗弯曲能力造成影响,导致电缆在运输和敷设过程的机械损伤。通过共混、共聚和接枝等对PP进行改性以达到阻燃性能和力学性能的平衡是当前PP基无卤阻燃电缆改性的研究热点<sup>[14]</sup>。

与PE类似,在PP中共混弹性体如EVAC<sup>[15]</sup>、乙烯-辛烯共聚物(POE)<sup>[16]</sup>、三元乙丙橡胶(EPDM)<sup>[17]</sup>和SEBS<sup>[18]</sup>等以平衡阻燃剂对力学性能的影响。而PP与其他烯烃共聚形成无规共聚物或嵌段共聚物,也可改善其阻燃和力学性能<sup>[19-20]</sup>。Tao等<sup>[21]</sup>以聚二苯基硅氧烷、焦磷酸哌嗪低聚物和三聚氰胺

磷酸盐为原料,通过脱水反应合成了三元嵌段共聚物,由该共聚物改性的PP复合材料的LOI提高到了30.2%。同时,由于三元嵌段共聚物具有非晶形态,在PP复合材料中会变成液滴状颗粒,这增强了阻燃颗粒与PP基体的相互作用,从而大大提高了PP复合材料的力学性能。Zhang等<sup>[22]</sup>研究了烯烃嵌段共聚物(OBC)在PP,EPDM共混物中的相容性。结果表明,PP/EPDM共混物在OBC存在下表现出增强的力学性能,OBC与PP的相容性优于EPDM。因此,较常规的弹性体,加入三元嵌段共聚物更有可能成为开发综合性能优良PP的有效途径。

通过接枝改性,在PP的非极性主链上引入官能团,可以改善PP与极性阻燃剂的相容性以提高力学和热学性能<sup>[23]</sup>。Deng等<sup>[24]</sup>利用溶剂热法,在PP/碳纤维(CF)复合材料表面接枝马来酞酐(MAH),提高了膨胀型阻燃剂(IFR)与PP基材的相容性,从而提高了PP/CF/IFR复合材料的阻燃性能和力学性能。其中,复合材料的放热率值和抑烟能力明显降低,同时拉伸强度和弯曲强度分别达到26.7 MPa和50.6 MPa。钱丹等<sup>[25]</sup>采用不同单体(MAH,甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯)对PP熔融接枝,3种材料都使得复合体系的断裂伸长率、弯曲强度有所提高。对比了不同单体接枝后阻燃剂与基体的相容性,发现MAH接枝PP对提高PP极性的效果最明显,因而提高相容性的效果最好。

## 1.3 EVAC

EVAC是由乙烯和乙酸乙烯酯(VA)按不同比例共聚而成的聚合物<sup>[26]</sup>。由于VA引入了极性基团,降低了结晶度,与极性阻燃剂的相容性明显好于PE和PP,因此EVAC是无卤阻燃电缆的首选材料<sup>[27]</sup>,但是EVAC的拉伸强度随着VA的引入而下降<sup>[28]</sup>。为了解决这一问题,金楷皓等<sup>[29]</sup>以EVAC为基体材料,加入PE-LLD和聚烯烃弹性体(POE),以金属氢氧化物作为阻燃剂制备电缆料,确定了氢氧化铝(ATH)和MH的质量比为126:12为最佳配比,此电缆料LOI达38%,残炭率为42.74%,拉伸强度为13.8 MPa。张涛等<sup>[30]</sup>以EVAC为树脂基体,MH为无卤阻燃剂,配以表面改性剂硬脂酸(SA)和十一烯酸(UA),通过紫外光辐照进行交联。通过此方法,UA改性MH的同时可以接枝到EVAC基体上,使EVAC和MH形成化学键链,提高界面的作用力。辐照诱导的化学交联结构在燃烧时促进了共轭体系和芳香环结构的形成,使得燃烧更难进行,从而使LOI最高可达42%。此外,交联使得聚合物分子链的刚性增加,从而使拉伸强度高达10.6 MPa。

较PE和PP,EVAC的柔韧性、耐冲击性和耐油性更好,EVAC电缆料在满足一些复杂环境下的特殊需求方面有显著优势。雷果等<sup>[31]</sup>用乙烯乙酸乙烯橡胶(EVM)(VA质量分数大于40%)、乙烯-丙烯酸酯共聚物(EAA)及SEBS为基体材料,MH、水菱镁石和ATH为阻燃剂,硼酸锌、水滑石和纳米蒙脱土为协效阻燃剂,制备了耐低温、耐油、耐扭转无卤阻燃风能电缆护套料,生产的风能电缆LOI为35%,透光率为89%,并通过耐矿物油(IRM902#油)试验。成品电缆老化后

拉伸强度变化率为-9.8%,断裂伸长变化率为-17.7%,并能经受常温20 000次和低温(-55℃)2 000次的扭转试验。

EVAC除了作为基材材料外,还可与其他聚烯烃形成共混物,以达到降低线缆硬度、提高可加工性的目的。陈龙等<sup>[32]</sup>将EVAC引入PE基复合材料,研究发现,EVAC的引入提高了阻燃剂在复合材料的分散性,这限制了聚合物链段的运动,提高了材料的热稳定性;EVAC的引入还利于减少界面处的缺陷,提高了材料的拉伸、断裂性能。

## 2 聚烯烃与不同类型无卤阻燃剂的阻燃机理

### 2.1 聚烯烃的阻燃机理

聚烯烃的燃烧行为大致可分为5个阶段,即加热、降解、分解、点火和燃烧<sup>[33]</sup>,如图1所示。其中分解阶段会产生大量的可燃气体(如H<sub>2</sub>,CH<sub>4</sub>,CO<sub>2</sub>等),这会加剧燃烧的进行,并发生一系列的链式反应如图2所示。

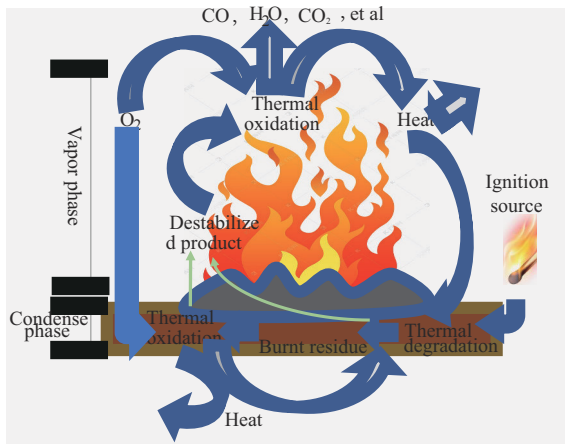


图1 聚烯烃聚合物的燃烧行为

Fig. 1 Combustion behavior of polyolefin polymers

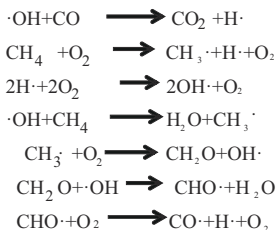


图2 聚烯烃燃烧过程中的链式反应<sup>[34]</sup>

Fig. 2 Chain reactions during combustion of polyolefins<sup>[34]</sup>

因此,根据燃烧行为,可以归纳出几种阻燃机理<sup>[35]</sup>。

(1) 覆盖效应:某些阻燃剂在受热时可形成阻燃保护层而阻隔燃烧所必需的氧气和热量。

(2) 稀释效应:某些阻燃剂加热时释放CO<sub>2</sub>或水蒸气等以降低聚合物周围的氧浓度。

(3) 吸热效应:某些阻燃剂可通过分解反应吸收大量的热量,对聚合物产生冷却作用。

(4) 抑制效应:某些阻燃剂可通过热分解产生的自由基与聚合物基体释放的活性自由基结合,中断链式反应以阻燃。

### 2.2 无卤阻燃剂的分类及阻燃机理

无卤阻燃剂可分为金属氢氧化物、磷系、硼系、氮系、硅系和IFR等,其分类如图3所示。金属氢氧化物、磷系和IFR使用较多,而硼系、硅系阻燃剂多作为佐剂,与其他类型阻燃剂共同加入起作用以提高聚烯烃材料的阻燃性能和力学性能。

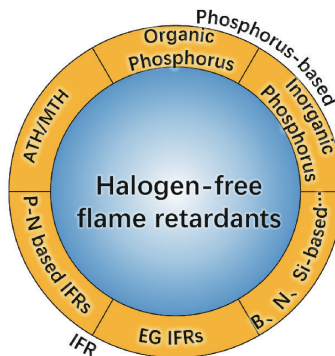


图3 无卤阻燃剂的分类

Fig. 3 Classification of halogen-free flame retardants

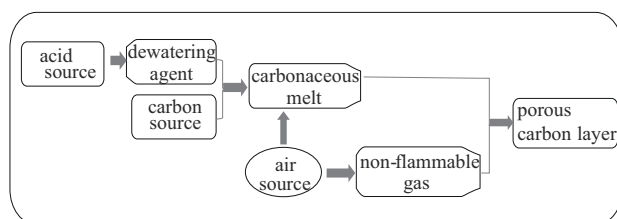
金属氢氧化物阻燃剂主要是MH和ATH。在高温条件下,MH和ATH所产生的水通过汽化作用吸收热量。同时,水蒸气的产生降低了空气中氧气的含量,从而达到抑制或延缓燃烧的效果。此外,燃烧产物即MgO和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,具有较高的比表面能和较强的吸附能力。它们可以覆盖聚烯烃聚合物的外表面,从而形成保护屏障。

磷系阻燃剂可分为无机磷系阻燃剂和有机磷系阻燃剂<sup>[36]</sup>。无机磷系阻燃剂主要有红磷(RP)、聚磷酸铵(APP)和磷酸盐(如磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵等等<sup>[37-38]</sup>)。有机磷系阻燃剂中,磷酸酯和膦酸酯类使用最多。磷系阻燃剂有两种阻燃方式即气相阻燃和凝聚相阻燃。气相阻燃机理的主要作用是减少高活性自由基,在气相中抑制火焰燃烧和传播<sup>[39]</sup>;凝聚相阻燃机理是指阻燃剂促进基体表面物理层的形成,阻止火焰的传递<sup>[40]</sup>。

IFR可分为磷-氮IFR和膨胀型石墨阻燃剂<sup>[41]</sup>。IFR有3个基本要素:酸源,炭源和气源<sup>[42]</sup>。常用的酸源有APP、三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)、硼酸等<sup>[43]</sup>。酸源一般作为脱水剂,促进炭源脱水酯化而形成稳定炭层,阻碍热量交换和隔绝氧气<sup>[44]</sup>。常用的炭源有季戊四醇(PER)、淀粉、山梨醇<sup>[45]</sup>,炭源在高温下可形成膨胀炭层,IFR的阻燃性能与膨胀炭层的厚度和形成速率有密切相关性。气源作为发泡剂,燃烧时提供不可燃的气体化合物,降低氧气和可燃气体的浓度,同时膨胀炭层。气源多为氮量高的化合物,如三聚氰胺(MEL)和聚酰胺(PA)等<sup>[46]</sup>。IFR的阻燃机理如图4所示<sup>[47]</sup>。IFR体系在燃烧时,酸源分解形成强酸性脱水剂以催化炭源生成连续炭层,同时气源分解产生不可燃气体,使得炭层不断膨胀以达到阻燃效果<sup>[48]</sup>。

### 3 提高无卤阻燃剂与基体相容性的相关研究

阻燃剂的加入可能会造成其在基体中分散不均,导致团

图4 膨胀型阻燃剂的阻燃机理<sup>[47]</sup>Fig.4 Flame retardant mechanism of IFR<sup>[47]</sup>

聚和缺陷数量的增加,这对材料的力学性能十分不利,如何对基体和阻燃剂的复合体系进行合适的改性,提高基体和阻燃剂的相容性以达到力学性能和阻燃性能的同时提高,是目前对此领域的研究重点<sup>[49]</sup>。常用的改性方法有无卤阻燃剂表面处理、超细化和协效阻燃。

### 3.1 表面处理

氢氧化物阻燃剂和传统的P-N基IFR与聚合物基体相容性差,所加填料质量分数通常超过50%,这会对复合材料的力学性能造成严重破坏。表面处理是利用物理或化学方法对阻燃剂表面进行处理,从而提高阻燃剂和聚合物基体的相容性和复合材料的综合性能。因此,表面处理对提高阻燃剂和聚合物基体复合体系的性能至关重要。阻燃剂表面处理包括偶联剂改性和微胶囊化。

#### 3.1.1 偶联剂改性

利用偶联剂改性是提高氢氧化物与聚合物基体相容性的最主要手段。硅烷偶联剂作为最常用的表面改性剂,具有与无机材料和有机聚合物同时反应的能力,能提高两种材料的界面相容性,从而改善复合材料的特定性能<sup>[50]</sup>。Yuan等<sup>[51]</sup>用三甲氧基[3-(苯氨基)丙基]硅烷湿法改性MH。结果表明,改性MH的分散性和亲油性均有显著提高。干法改性是近些年开发出来的另一种改性MH的方法,较湿法改性简单易工业化。Lans等<sup>[52]</sup>采用乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)干法对MH表面进行了改性,并研究了MH与VTMS之间的界面相互作用。经过改性,MH颗粒的团聚得到有效缓解,MH颗粒表面由亲水性转变为疏水性,MH颗粒在有机相中的分散性和相容性显著提高。

此外,硅烷偶联剂的加入能够提高氢氧化物颗粒的表面活性,便于对颗粒表面进一步表面处理。Meng等<sup>[53]</sup>使用 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)对MH进行表面化处理,然后通过六氯环戊二烯与1-(2-氨基乙基)哌嗪(AEP)之间的交联反应,在MH表面涂覆PZPN,并使用 $\text{Ni}^{2+}$ 螯合策略成功将 $\text{Ni}^{2+}$ 加载到聚磷腈(PZPN)表面,制备出MH-PZPN-Ni阻燃剂用于EVAC阻燃。结果表明,与EVAC/MH表面相比,EVAC/MH-PZPN和EVAC/MH-PZPN-Ni复合材料表面的孔隙越来越少,这说明MH-PZPN和MH-PZPN-Ni与EVAC基体具有良好的相容性或界面相互作用,这得益于PZPN分子链段和氨基的良好柔韧性,从而使复合材料的断裂伸长率和拉伸强度相对于EVAC/MH显著提高。

APP作为酸源,是P-N基IFR的重要组分,但由于其是

无机材料,与有机聚合物混合相容性差。因此,当前P-N基IFR的改性主要针对APP进行的。Wang等<sup>[54]</sup>利用KH-550表面改性APP制备PP/木粉复合材料(WPCs)用IFR。结果表明,偶联剂处理可以提高IFR与基体的相容性,从而降低IFR颗粒对WPCs力学性能的负面影响。与未改性阻燃的WPC相比,改性阻燃的WPC留下的残留物更多,热稳定性更高。30%的偶联剂处理的IFR显著提高了无IFR的WPCs的阻燃性,使LOI提高了23%,热释放速率(HRR)降低了约55%。Lin等<sup>[55]</sup>使用经KH-550修饰的APP作为PP的单组分IFR。结果表明,表面改性后APP颗粒均匀嵌入PP基体中,未观察到团聚和裂纹,表明表面改性大大提高了颗粒的分散性和界面相容性。材料的力学性能也随之得到改善,添加质量分数20%改性APP时,材料的断裂伸长率为308%,拉伸强度为26.9 MPa。此外,LOI值从未改性PP的16.0%提高到改性后的PP的30.0%,这得益于KH-550促进了三维交联网状结构的形成,这有利于APP的稳定和磷挥发性的降低,因此更多的APP可用于磷酸化和炭的形成。

#### 3.1.2 微胶囊化

微胶囊化是指利用壳体材料的成膜特性包裹芯材,形成微米级的核壳材料,将芯材与外界环境隔绝,防止芯材性能受到外界环境的影响<sup>[56]</sup>。将阻燃剂微胶囊化是提高聚合物基体与阻燃剂相容性的有效、常用的方法。微胶囊多以环氧树脂、密胺树脂、PUR和硅凝胶等疏水材料为壳层<sup>[57]</sup>。常用的微胶囊化方法有化学法、机械法和物理法,其中化学法应用最为广泛,其包括了界面聚合法、原位聚合法、溶胶-凝胶法和超临界法<sup>[58]</sup>。

微胶囊化最早用于RP,RP与基体相容性差,且暴露在空气中容易吸水使得其阻燃性能受损,长期接触空气在生成磷的含氧酸的同时会放出剧毒 $\text{PH}_3$ 气体。Wu等<sup>[59]</sup>采用两步包覆法制备了三聚氰胺甲醛(MF)树脂包覆层的微胶囊RP(MRP)。研究表明,MRP的自然温度从RP的240 $^{\circ}\text{C}$ 提高到350 $^{\circ}\text{C}$ ,表明MRP样品的热稳定性比RP高得多。MRP的吸水量也下降到RP的1/3左右。同等含量下,含MRP的样品的LOI都高于含RP的样品,也即MRP的阻燃性能优于RP。

作为IFR的酸源组分,APP存在抑烟性差、基体相容性弱、吸湿性强等问题,微胶囊化技术也普遍用于APP中。Li等<sup>[60]</sup>用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微胶囊化APP,制备微胶囊化APP(PMAPP),以消除APP对复合材料力学性能带来的有害影响。研究发现,PMMA外壳显著降低了APP的吸水性,有助于APP在储存和使用过程中保持阻燃性能。PMAPP质量分数大于5%会降低材料的最大压缩强度,但硬质PUR(RPUF)-PMAPP的最大压缩强度远高于RPUF-APP。当APP和PMAPP质量分数分别为25%时,复合材料的最大压缩强度分别为3.31 MPa和4.88 MPa,这证明了PMMA壳提高了APP在聚合物中的相容性。为了进一步提高IFR体系的阻燃性能,Sun等<sup>[61]</sup>利用MF树脂将IFR体系的炭源季戊四醇(PER)与酸源APP共微胶囊化,制备M(A&P)用于PP阻

燃。M (A&P)显示出比 APP/PER 混合物更好的热稳定性。近年来针对阻燃剂微胶囊化的研究主要是开发新的壳体材料,如  $\text{SiO}_2$ <sup>[62]</sup>、多功能金属有机框架 ZIF-8 (多功能金属有机框)<sup>[63]</sup>和一些生物基材料<sup>[64]</sup>等;也有一些学者开发出多壳层结构,以发挥不同壳层之间的协同效应;还有一些学者对壳体材料进行改性,以获得功能化微胶囊<sup>[65-66]</sup>,从而改善阻燃剂在基体中的相容性。

阻燃剂微胶囊化今后的发展方向是对包覆的囊材进行改性,如接枝、共聚、表面再处理等以进一步提高体系的综合性能<sup>[67]</sup>。

### 3.2 超细化

纳米阻燃剂是由颗粒尺寸为 1~100 nm 的超微阻燃粒子凝聚而成的块体、薄膜、多层膜和纤维<sup>[68]</sup>。运用超细化技术,避免由于粒径过大而产生的应力集中,发挥纳米粒子的量子尺寸效应、小尺寸效应和表面效应以增强界面相互作用,增强粒子在聚合物基体的分散性和相容性,可显著提高复合体系的力学性能和阻燃性能<sup>[69]</sup>。超细粉末制备方法有在气溶胶反应器中合成、喷雾热分解合成和液相沉淀法<sup>[70]</sup>。

超细化加工主要运用在 MH 阻燃剂中,Wang 等<sup>[71]</sup>通过熔融挤出工艺制备了含质量分数 50% 纳米 MH 的 PP 复合材料。结果表明,纳米颗粒可以很好地分散在 PP 聚合物中,细化使得 PP/MH 复合材料的断裂伸长率和拉伸强度提高。该方法将 LOI 值从 19.3% 提高到 29.1%,而且 PP/MH 样品通过 UL 94 测试,达到 V-0 等级。制备纳米级 MH 的方法有很多,如直接沉淀法、反向沉淀法、超重力法等,但目前开发的所有方法只能在实验室中实现少量制备,距规模化的工业生产较远,且仍然存在产物粒度分布较宽、形貌控制不佳和容易团聚等问题<sup>[72]</sup>。

此外,近年来,超细化技术也初步运用于 IFR。笮鹏等<sup>[73]</sup>通过球磨 IFR 制备了超细化 IFR,粒径为 300 nm 左右,用于制备阻燃 PP 复合材料[PP/IFR, PP/纳米 IFR(nano-IFR)]。研究表明,阻燃剂含量相同情况下,PP/nano-IFR 的 LOI 高于 PP/IFR,这意味着随着粒径减小,复合材料的阻燃性能提高。此外,nano-IFR 的残炭率为 32.2%,远高于 IFR 的 19.7%,这意味着 nano-IFR 具有更高的热稳定性。同时,归因于界面强化作用,PP/nano-IFR 的拉伸强度达 19.8 MPa,比 PP/IFR 高近 15%。

### 3.3 协效阻燃

单一阻燃体系的加入虽能够使聚合物达到理想的阻燃效果,但其添加量大,严重影响阻燃剂与基体的相容性,从而损害聚合物基体的力学性能和电气性能。在单一阻燃体系中加入协效阻燃剂可以发挥不同元素或结构之间的协同阻燃效果,逐渐成为近年来阻燃领域的主要研究方向。

利用一些常用的阻燃剂(氢氧化物、磷系和 IFR)复配形成复合阻燃体系可实现不同结构之间的协效阻燃。Ai 等<sup>[74]</sup>制备了有机/无机增效阻燃剂六(4-硼酸-苯氧基)-环磷腈(CP-6B)和 MH 用于提高环氧树脂的阻燃性。研究表明,CP-6B

和 MH 同时加入,形成了稳定的 MgO 炭层和不可燃气体,同时 CP-6B 和 MgO 还可吸附燃烧过程产生的自由基,这些因素使 LOI 达 31.9%,体现了两种阻燃剂良好的协同阻燃效果,在保证阻燃性能的同时可显著降低阻燃剂的加入量,从而保证了基体和阻燃剂的分散性和相容性。

一些新型的协效阻燃剂如金属氧化物( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  等)、金属螯合物、碳纳米材料[碳纳米管、石墨烯和炭黑(CB)等]和硅基材料(有机蒙脱土、聚硅氧烷等)等也可发挥协同阻燃功效,不同种类协效阻燃剂的协效阻燃机理也各不相同。Feng 等<sup>[75]</sup>以 APP,含有苯胺、三嗪环和乙二氨基的低聚三嗪衍生物(CNCA-DA)和  $\text{La}_2\text{O}_3$  为原料,采用熔融共混法制备膨胀型阻燃 PP 复合材料。研究表明, $\text{La}_2\text{O}_3$  可以促进 PP/IFR 复合材料在高温下形成致密连续的炭层,从而有助于防止热量和燃料从火焰区传递到底层材料;Song 等<sup>[76]</sup>研究了金属螯合物对新型含低聚磷氮的 IFR,聚(4,4-二氨基二苯基甲烷-O-双环季戊四醇磷酸酯-磷酸酯)(PDBPP)阻燃性能的影响。金属螯合物可以与 PDBPP 的分解产物多磷酸反应形成交联网络。通过盐桥形成了更致密的炭层,从而改善了 PP/PDBPP 体系的热和阻燃性能;Yang 等<sup>[77]</sup>将 CB 和 APP 的组合添加到 PP 基体中,研究了纳米填料和 IFR 对提高聚合物复合材料热稳定性和阻燃性的协同作用。研究表明,CB 和 APP 在燃烧过程中的化学反应形成了交联网络,强化了炭保护层的结构,其“阻隔效应”可以限制热传递,以及挥发性热氧化产物和氧气从气相向 PP 的扩散;Yuan 等<sup>[78]</sup>制备了一种线性三嗪基聚合物炭化发泡剂(PEPAPC),将其与 APP 结合,加入 OMMT 用于 PP 阻燃。当掺入质量分数 2% 的分散性良好的 OMMT 时,与纯 PP 相比,其峰值热释放率和总放热量显著降低分别降低 90.5% 和 62.7%,并将 LOI 从原始 PP 的 18.5% 提高到 32%,这可归因于聚合物基体中分散良好的 OMMT 的纳米阻隔和催化炭化作用。

## 4 结语

国内外在无卤阻燃聚烯烃电缆的研究取得了一定进展,但仍有一些问题亟待解决。

(1)通过一些改性手段,如对基体共混复配、接枝、交联和共聚,对阻燃剂进行表面处理、超细化和利用协效阻燃,可提高阻燃剂和电缆基体的相容性,从而改善电缆的阻燃性能和力学性能。但对基体-阻燃剂复合体系的定制化性能需求如耐油性、耐低温性和耐老化性等研究较少。

(2)目前大多数研究都采用不同阻燃剂混合以发挥协同阻燃的效果,但是对其协同阻燃的具体机理的研究仍然不够深入。

(3)利用表面处理、微囊化改性后的阻燃剂和一些新型纳米添加型阻燃剂,可使其与基体的相容性得到保证,从而改善了综合性能。但这些尝试仍处于实验室研究阶段,这些阻燃剂的制备工艺难以满足工业生产需求。

### 参考文献

[1] COURTY L, et al. Journal of Hazardous Materials, 2017, 321:

- 528–536.
- [2] 欧红香,等.常州大学学报(自然科学版),2019,31(4):1–8.  
OU Hongxiang, et al. Journal of Changzhou University (Natural Science Edition), 2019, 31(4):1–8.
- [3] 张伟,等.中国塑料,2022,36(1):184–191.  
ZHANG Wei, et al. China Plastics, 2022, 36(1):184–191.
- [4] 李占冲.聚乙稀塑料的复合改性技术研究[D].滨州:山东理工大学,2023.  
LI Zhanchong. Research on composite modification technologies of polyethylene plastics[D]. Binzhou:Shandong University of Technology, 2023.
- [5] SÁNCHEZ-VALDES S, et al. Journal of Adhesion Science and Technology, 2018, 32(14):1 560–1 577.
- [6] 丁艳.广州化工,2015,43(16):68–69, 102.  
DING Yan. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(16): 68–69, 102.
- [7] 姬圣南. LDPE/SEBS 交联电缆材料的制备及无卤阻燃改性的研究[D].扬州:扬州大学,2023.  
JI Shengnan. Preparation of LDPE/SEBS crosslinked cable material and study on halogen-free flame retardant modification[J]. Yangzhou:Yangzhou University, 2023.
- [8] 付雨微.高电压等级紫外光辐照交联聚乙烯绝缘材料制备及性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨理工大学,2021.  
FU Yuwei. Material preparation and properties study of UV-XLPE for high voltage class[D]. Harbin:Harbin University of Science and Technology, 2021.
- [9] LIU S Q, et al. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2014, 53(1):67–77.
- [10] WANG Z Z, et al. Polymer Testing, 2003, 22(5):533–538.
- [11] LEE J G, et al. Polymers, 2021, 13(16). DOI: 10.3390/polym13162832.
- [12] 马晓燕,等.化工新型材料,2001(8):26–28.  
MA Xiaoyan, et al. New Chemical Materials, 2001(8):26–28.
- [13] 樊林祺.交流电缆绝缘用接枝聚丙烯材料的电热老化特性及机理研究[D].北京:华北电力大学(北京),2023.  
FAN Linzhen. Study on electrothermal aging characteristics and mechanism of grafted polypropylene for AC cable insulation[D]. Beijing:North China Electric Power University(Beijing), 2023.
- [14] HUANG X Y, et al. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2019, 36(1):8–18.
- [15] 张建耀.中国塑料,2018,32(5):41–47.  
ZHANG Jianyao. China Plastics, 2018, 32(5):41–47.
- [16] Du B X, et al. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, 23(5):3 165–3 174.
- [17] 赵聪,等.橡塑技术与装备,2018,44(23):31–42.  
ZHAO Cong, et al. Plastics Technology and Equipment, 2018, 44(23):31–42.
- [18] 戴亚杰,等.塑料,2017,46(2):58–61.  
DAI Yajie, et al. Plastics, 2017, 46(2):58–61.
- [19] CUI J G, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(1): 541–550.
- [20] ZHOU S, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(6): 3 804–3 811.
- [21] TAO M W, et al. Chemical Engineering Journal, 2023, 461. DOI: 10.1016/j.cej.2023.141963.
- [22] ZHANG Z, et al. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2015, 54(2):159–176.
- [23] HU S X, et al. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2022, 29(5):1 865–1 872.
- [24] DENG H M, et al. Science and Technology of Advanced Materials, 2018, 19(1):718–731.
- [25] 钱丹,等.高分子材料科学与工程,2009,25(6):92–95.  
QIAN Dan, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2009, 25(6):92–95.
- [26] 魏红.含磷、硼、钛元素的坡缕石复合型阻燃剂的制备及阻燃 EVA 和 EP 复合材料性能的研究[D].兰州:西北师范大学,2020.  
WEI Hong. Studies on the preparation and performance of palygorskite-based phosphorus, boron, and titanium-containing flame retardants for EVA and EP composites[D]. Lanzhou:Northwest Normal University, 2020.
- [27] 金标义,等.电线电缆,2015(2):34–36.  
JIN Biaoyi, et al. Wire & Cable, 2015(2):34–36.
- [28] 张新.绝缘材料,2023,56(4):7–11.  
ZHANG Xin. Insulating Materials, 2023, 56(4):7–11.
- [29] 金楷皓,等.绝缘材料,2020,53(3):1–6.  
JIN Kaihao, et al. Insulating Materials, 2020, 53(3):1–6..
- [30] 张涛,等.高分子材料科学与工程,2016,32(9):137–141.  
ZHANG Tao, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(9):137–141.
- [31] 雷果,等. CN109651691A[P].2019-04-19.  
LEI Guo, et al. CN109651691A[P].2019-04-19.
- [32] 陈龙,等.电线电缆,2023(4):14–21.  
CHEN Long, et al. Wire & Cable, 2023(4):14–21.
- [33] ZHAO W J, et al. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2021, 145. DOI:10.1016/j.compositesa.2021.106382.
- [34] LAZAR S T, et al. Nature Reviews Materials, 2020, 5(4):259–275.
- [35] LI Y, et al. Polymers, 2022, 14(14). DOI: 10.3390/polym14142876.
- [36] 徐亚新.无卤阻燃聚烯烃电缆料的制备与性能研究[D].上海:东华大学,2012.  
XU Yaxin. Preparation and property study of cable materials modified by halogen-free flame retardants[D]. Shanghai: Donghua University, 2012.
- [37] CHANG S K, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(4):3 014–3 022.
- [38] BATTIG A, et al. Materials & Design, 2021, 210. DOI:10.1016/j.matdes.2021.110100.
- [39] YE J H, et al. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(2):

- 597-608.
- [40] 吕佳帅. 磷系阻燃剂复配埃洛石纳米管对环氧树脂性能影响[D]. 天津: 天津科技大学, 2023.  
LYU Jiashuai. Effect of phosphorus flame retardant compounded with halloysitenanotubes on properties of epoxy resin[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2023.
- [41] 黄皓琪, 等. 塑料科技, 2023, 51(8):124-128.  
HUANG Haoqi, et al. *Plastics Science and Technology*, 2023, 51(8):124-128.
- [42] CZŁONKA S, et al. *Polymer Testing*, 2020, 87. DOI: 10.1016/j.polymeresting.2020.106511.
- [43] 王菁, 等. 工程塑料应用, 2022, 50(11):157-162.  
WANG Jing, et al. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(11):157-162.
- [44] 董福强. 膨胀型阻燃剂的合成及其阻燃聚丙烯的研究[D]. 常州: 常州大学, 2023.  
DONG Fuqiang. Synthesis of intumescent flame retardants and thereof flame retardant polypropylene[D]. Changzhou: Changzhou University, 2023.
- [45] 马琴. ZSM-5分子筛协同膨胀型阻燃剂制备阻燃聚乳酸复合材料的的研究[D]. 银川: 宁夏大学, 2023.  
MA Qin. Study on ZSM-5 molecular sieve synergistic intumescent flame retardant to prepare flame retardant polylactic acid composites[D]. Yinchuan: Ningxia University, 2023.
- [46] QI F, et al. *RSC advances*, 2017, 7(50):31 696-31 706.
- [47] 陆伟苗. 木质素基膨胀型阻燃剂在硬质聚氨酯泡沫材料中的应用研究[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2023.  
LU Weimiao. Study of lignin based intumescent flame retardants in rigid polyurethane foam[D]. Hangzhou: Zhejiang A&F University, 2023.
- [48] 艾梁辉. 新型有机硼-氮和磷-氮化合物的合成、阻燃性能及其与无机阻燃剂协同阻燃性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2021.  
AI Lianghui. Synthesis and flame retardancy of novel organic boron-nitrogen and phosphorus-nitrogen compounds and their synergistic flame retardancy with inorganic flame retardants[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021.
- [49] TAO Y. *Composites: Part A*, 2015, 76:20-27.
- [50] 王念怡. 硅烷偶联剂改性氢氧化镁及其在EVA中的应用[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2014.  
WANG Nianyi. The surface modification of magnesium hydroxide by silane coupling agent and its application in EVA[D]. Xi'an: Xidian University, 2014.
- [51] Yuan Y, et al. *Journal of Functional Materials*, 2010, 41:1 186-1 189.
- [52] LANS J, et al. *Surface and Interface Analysis*, 2018, 50(3): 277-283.
- [53] MENG W H, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 610. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125712.
- [54] WANG W, et al. *Polymer Composites*, 2018, 39(3):826-834.
- [55] LIN H J, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(7): 1 382-1 388.
- [56] SHAO Z B, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 13 955-13 965.
- [57] 吴灿. 聚磷酸铵(APP)微胶囊化及其应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.  
WU Can. Microencapsulation of ammonium polyphosphate (APP) and its application[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [58] 文玉峰, 等. 北京服装学院学报(自然科学版), 2019, 39(4):77-86.  
WEN Yufeng, et al. *Journal of Beijing Institute of Fashion Technology (Natural Science Edition)*, 2019, 39(4):77-86.
- [59] WU Q, et al. *Polymer International*, 2003, 52(8):1 326-1 331.
- [60] LI S X, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(4). DOI:10.1002/app.48307.
- [61] SUN L S, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, 111(2):1 099-1 106.
- [62] YU L, et al. *Industrial Crops and Products*, 2023, 205. DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.117551.
- [63] 钱小东, 等. 安全与环境工程, 2023, 30(6):3-8, 16.  
QIAN Xiaodong, et al. *Safety and Environmental Engineering*, 2023, 30(6):3-8, 16.
- [64] ZHAO Y T, et al. *Reactive and Functional Polymers*, 2023, 186. DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105549.
- [65] ZHU M, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 653: 1 112-1 122.
- [66] XING W Y, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(39):26 266-26 274.
- [67] 舒万良, 等. 中国塑料, 2002(1):16-18.  
SHU Wangen, et al. *China Plastics*, 2002(1):16-18.
- [68] 张泽江, 等. 化学进展, 2004(4):508-515.  
ZHANG Zejiang, et al. *Progress in Chemistry*, 2004(4):508-515.
- [69] 覃善丽. 大众科技, 2020, 22(5):47-49.  
Qin Shanli. *Popular Science & Technology*, 2020, 22(5):47-49.
- [70] 尚俊敏. 氢氧化镁的表面改性及其在环氧树脂和EVA树脂中的阻燃应用[D]. 保定: 河北大学, 2016.  
SHANG Junmin. The flame retardancy application of surface modified magnesium hydroxide in epoxy resin and EVA resin[D]. Baoding: Hebei University, 2016.
- [71] WANG M, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 146: 327-333.
- [72] 谢超飞. 有色金属材料与工程, 2018, 39(6):44-47, 54.  
XIE Chaofei. *Nonferrous Metal Materials and Engineering*, 2018, 39(6):44-47, 54.
- [73] 笪鹏, 等. 塑料工业, 2022, 50(S1):126-132.  
DA Peng, et al. *China Plastics Industry*, 2022, 50(S1):126-132.
- [74] AI L H, et al. *ACS Omega*, 2019, 4(2):3 314-3 321.
- [75] FENG C M, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(5): 707-714.
- [76] SONG P A, et al. *Polymer Engineering & Science*, 2009, 49(7): 1 326-1 331.
- [77] YANG H F, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 174. DOI:10.1016/j.compositesb.2019.107038.
- [78] YUAN Y, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 622:367-377.