

## 聚丙烯阻燃剂及其发展趋势

华南理工大学化工学院化工研究所 傅和青 黄洪 张心亚 陈焕钦

摘要: 介绍了聚丙烯 (PP) 阻燃剂种类和机理, 综述了 PP 阻燃剂研究进展和发展趋势。高效、低毒、低烟、低成本、多功能、新型复合“绿色”阻燃剂是 21 世纪 PP 阻燃剂研究的重点。

聚丙烯 (PP) 是碳氢类材料, 燃烧热大, 不完全燃烧时产生烟和有毒气体, 使其应用受到限制。为了提高 PP 阻燃性, 拓宽其应用领域, 必须添加阻燃剂。

### 一、PP 阻燃剂分类

PP 阻燃剂种类较多, 按基本性能分为无机阻燃剂和有机阻燃剂; 按分子量高低分为低分子量阻燃剂和高分子量阻燃剂; 按使用方法分为添加型阻燃剂和反应型阻燃剂。其中, 按使用方法分类是较常用的分类方法。添加型阻燃剂是指在聚合物加工过程中加入具有阻燃作用的液体或固体, 包括磷酸酯、卤代烃等, 其优点是使用方便, 适用面广; 反应型阻燃剂是指含有 Cl、Br、P 等阻燃元素和反应基的一类化合物, 它们与树脂共聚合赋予树脂阻燃性。

### 二、PP 的阻燃途径、方法和机理

#### (一)、阻燃途径

PP 阻燃主要通过 3 种途径来实现<sup>[1]</sup>: (1) 使用添加型阻燃剂, 通过机械混合使阻燃剂加到聚合物中, 达到阻燃目的; (2) 使用反应型阻燃剂, 即阻燃剂作为一种反应单体参加反应, 接枝到聚合物的主链或侧链上, 使改性后的聚合物具有阻燃性; (3) 聚合物本身具有阻燃性。

#### (二)、阻燃的基本方法

PP 阻燃的基本方法包括: (1) 采用发泡性或非发泡性耐火材料涂覆 PP 材料表面, 使其与氧或热隔离; (2) 通过改性使改性 PP 基质材料具有阻燃性。第二种方法是主要方法。

#### (三)、阻燃机理

##### 1. 终止连锁反应机理

PP 燃烧时，一般分解为烃。烃在高温下进一步氧化分解为游离基  $\text{HO}\cdot$ 。 $\text{HO}\cdot$  的连锁反应使得火焰燃烧继续。卤化物分解产生卤化氢 (HX)。HX 能捕获高能量的  $\text{HO}\cdot$  并产生  $\text{X}\cdot$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，同时  $\text{X}\cdot$  与聚合物反应生成  $\text{R}\cdot$  和 HX，又可捕获  $\text{HO}\cdot$ 。如此循环，可使活性很强的  $\text{HO}\cdot$  减少，最终将  $\text{HO}\cdot$  促成的连锁反应切断，终止烃的燃烧，达到阻燃目的。对于 PP，卤化物中通常采用氯化物或溴化物而不采用氟化物或碘化物。因为氟太活泼，形成的氟分子又很稳定，碘元素形成化合物不稳定，故很少采用。

## 2. 保护膜机理

阻燃剂在燃烧温度下生成了一层不燃的保护膜，覆盖在材料表面，隔绝空气而阻燃。在 PP 的磷酸酯阻燃剂中有磷酸酯、磷酸卤烃基酯等。它们分化形成一层多孔性隔热焦炭膜，隔绝空气，阻止热传递，从而起到阻燃作用。

## 3. 冷却机理

阻燃剂能使聚合物表面在较低温度下熔化，吸收潜热或发生吸热反应，消耗大量热，从而阻止燃烧。如  $\text{Al}(\text{OH})_3$  阻燃剂在 PP 中可起阻燃的作用。它是一种无烟阻燃填充助剂。当温度不超过  $200^\circ\text{C}$ ，水合分子与  $\text{Al}(\text{OH})_3$  结合非常牢固，甚至在  $230^\circ\text{C}$  连续加热都不会明显分解。当聚合物遇热时，其中的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  水合起着散热的作用。当温度高于  $250^\circ\text{C}$ ，在高聚物燃烧时， $\text{Al}(\text{OH})_3$  发生分解，吸收大量的热，并生成水。水汽化，又吸收大量的热，从而降低聚合物的温度，使 PP 制品的热解气体燃烧的速度十分缓慢，达不到可以保持燃烧的浓度，从而阻止燃烧。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  与  $\text{Al}(\text{OH})_3$  类似，但其分解温度接近  $350^\circ\text{C}$  也是一种效果很好的 PP 阻燃剂。

## 4. 协同作用体系机理

### (1) 锑-卤协同体系

常用的锑化物是  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ，卤化物是有机卤化物。其机理是  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  与 HX 作用，生成  $\text{SbOCl}$ ； $\text{SbOCl}$  热分解产生  $\text{SbCl}_3$ 。首先， $\text{SbCl}_3$  能长时间停留在燃烧区内，稀释可燃性气体，隔绝空气，起到阻燃作用；其次，能捕获可燃性游离基  $\text{H}\cdot$ ， $\text{HO}\cdot$ ， $\text{CH}_3\cdot$  等，起到抑制火焰的作用；第三， $\text{SbCl}_3$  在火焰上空凝结成液滴式固体颗粒，其壁效反应散射大量热，使燃烧速度减缓或停止，它与聚合物脱 HX 后形成的不饱和化合物反应形成交联聚合物，提高了材料的热稳定性。

### (2) 磷-卤协同体系

磷-卤配合使用时能互相促进分解，降低阻燃剂的分解温度，加速了阻燃剂的分解，燃烧区形成更强烈的卤磷化合物及其分解产物，产生的烟气能较长时间逗留在燃烧区，组成强大的气相隔离层，达到阻燃的目的。

### (3) 磷-氮协同体系

磷-氮系阻燃剂的阻燃机理是通过热分解，释放出磷酸和不燃性气体，后者稀释空气中的氧。含氮化合物起着发泡剂和焦炭增强剂的作用，而磷酸则是焦化的催化剂，促使燃烧表面形成一层多孔性焦化保护膜，起到隔热和隔氧作用，能中断燃烧的链锁反应。

### 三、 PP 阻燃剂研究进展

磷-溴体系阻燃剂有较高的熔点、耐热性和耐光性，它们并用产生协同效应。该类阻燃剂中用得较多的是三（2，2-二溴甲基-3-溴丙基）磷酸酯（TOBP）。溴系与  $Sb_2O_3$  的配比对磷-溴复合体系阻燃效果影响较大。添加适量的氯化聚乙烯对 PP 材料的阻燃性能影响较小，但能起到改善冲击强度的作用。彭治汉等研究了 TDBP 以及 TDBP 与  $Sb_2O_3$  混合使用对 PP 的阻燃性能及流变性的影响，发现它们具有明显的协同阻燃效应，并且其流变行为受温度、剪切速率和阻燃剂用量的影响较大。

膨胀型阻燃聚合物的技术是在 20 世纪 70 年代中期发展起来的新型阻燃技术。它是将含有碳源、酸源和气源的膨胀阻燃添加剂与聚合物共混加工，形成阻燃材料。膨胀型阻燃剂以前多以聚磷酸铵（APP）、多元醇及三聚氰胺复合组分组成。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一起形成一层多孔炭层，使炭层膨胀达到阻燃目的<sup>[4]</sup>。该阻燃剂缺点多，影响 PP 性能。研究人员<sup>[5-6]</sup>对该体系进行改性。在以多聚磷酸铵为基础的膨胀型阻燃剂中，三嗪衍生物及含三嗪环的聚合物由于其优良的阻燃协同作用而受到人们的重视，它是目前阻燃技术研究开发的一个热点。廖凯荣等<sup>[7]</sup>研究发现，在 PP 中添加少量三嗪衍生物的阻燃剂，可以大幅度提高 PP 阻燃性能；同时还发现，以单羟乙基蜜胺与多聚磷酸铵复配组成阻燃剂效果最好。马志领等<sup>[8]</sup>研究了以  $P_2O_5$ 、季戊四醇和三聚氰胺为原料制得膨胀型阻燃剂（IFR），3 种功能化 PP 作为 IFR/PP 体系的偶联剂对材料的力学性能、形态与流变性能的影响，认为偶联剂和 PP 共混时，由于两者相同的晶体结构，可以发生共聚，有利于相容剂的提高。郝建薇等<sup>[9]</sup>将一种膨胀阻燃促进剂加入 APP/季戊四醇膨胀型阻燃剂中，作为 PP 的阻燃剂。这种新型阻燃技术大幅度提高了其阻燃 PP 的效果，极限氧指数得到提高。廖凯荣<sup>[10]</sup>等通过热处理多聚磷酸铵与三聚氰胺的混合物，获得热稳定性较高和吸湿性较低的膨胀型阻燃剂。他认为高温下，用三聚氰胺改性的聚磷酸促进了 PP 在受热燃烧过程中产生的含氧有机化合物和饱和有机化合物炭化。由于膨胀炭层的屏蔽作用，因此焦化炭层中积聚的磷酸有利于焦化物的进一步炭化，积聚在熔体表面的磷的含氧化合物形成酸性膜层对空气有一定的阻隔作用。

Chiu 等<sup>[11]</sup>研究了含卤阻燃剂，阻燃效果非常显著，但燃烧时发烟量大，产生大量腐蚀性

气体和有毒气体，造成环境污染，其应用受到限制。无卤阻燃剂污染少，发展快。刘敏江等<sup>[12]</sup>采用红磷、氢氧化镁、APP、季戊四醇、三聚氰胺等无卤阻燃剂，构成多种阻燃剂体系，对PP进行了阻燃研究，发现APP、季戊四醇、三聚氰胺、红磷之间具有很好的阻燃协同作用。阻燃剂的加入降低了PP的拉伸强度，随着阻燃剂用量的增加，拉伸强度降低程度增大，可以通过阻燃剂之间的合理复配发挥阻燃协同作用。

张宏伟等<sup>[13]</sup>研究了膨胀型无卤阻燃体系中协同阻燃剂对PP阻燃效果及流动性的影响，研究表明：协同阻燃剂的加入显著提高了PP的阻燃性能，彻底克服了熔滴现象，合适的磷、碳、氮比例是形成优质炭层的保证，抑烟效果显著，明显改善了PP阻燃体系的熔体流动性。吴宏安<sup>[14]</sup>等采用膨胀型无卤阻燃剂对PP改性，解决了阻燃剂工艺操作较难、生产稳定性差两大难题。无卤阻燃剂既可提高通用塑料工程化后的附加值，拓宽其使用功能，又利于环保，是一种很有发展前途的阻燃剂。

崔永岩等<sup>[15]</sup>研究了不同阻燃剂、不同溶剂流动指数的PP及无机填料对PP阻燃性能的影响，结果表明，凡是使溶剂流动性能下降的因素都使PP的阻燃性能下降。徐建华等<sup>[16]</sup>将纳米双羟基复合金属氧化物与APP复配，用于聚酰胺6/PP共混体系，产生良好的协同阻燃效果。金属催化剂提高阻燃剂的阻燃效果，扩大了阻燃剂的应用领域。Mn和Zn的化合物作为APP/季戊四醇/PP膨胀型阻燃体系的催化剂，其二价金属离子可以在APP分子间产生交联，同时释放出氨气和H<sub>2</sub>O。

## 四、PP阻燃剂发展趋势

### （一）、无卤阻燃剂及膨胀型阻燃剂

目前，较常用的非卤阻燃剂是无机类阻燃剂和膨胀型阻燃剂。膨胀型阻燃剂是一种新型无卤素阻燃剂。由于其燃烧时烟雾少，放出气体无害及生成的炭层能有效地防止聚合物熔滴，适合于PP的阻燃，因此，膨胀型阻燃剂在国内外阻燃研究中越来越受到重视，具有广阔的发展前景。

### （二）、三嗪衍生物为主的含氮化合物

以三嗪衍生物为主的含氮化合物作为膨胀型阻燃剂体系中的新型成炭剂，已经证明对提高膨胀型阻燃剂的阻燃作用具有显著的协同效应。它无卤、低毒、分解温度高，适合加工，对机械性能影响小，不渗出，阻燃性能优良，起始物活性大，可与含有不同基团的化合物反应合成多种高溶点的化合物。它是膨胀型阻燃剂体系研究和开发的热点。

### （三）、无机阻燃剂

无机阻燃剂无毒、无腐蚀、燃烧时不造成二次污染，部分阻燃剂耐高温优于有机阻燃剂。随着环保要求的提高，开发无机阻燃剂也是未来阻燃剂发展的一个趋势。特别是对一些阻燃剂改性[如采用硅烷偶联剂对  $\text{Al}(\text{OH})_3$  表面改性]，使其阻燃性能得到提高，具有广阔的发展空间。

#### (四)、聚合物/纳米复合材料阻燃剂

20 世纪 80 年代末及 90 年代初兴起的聚合物/复合材料，拓宽了阻燃高分子材料的新途径，它使得科技工作者研究出新型高性能无污染的纳米复合阻燃材料成为可能。

#### (五) 协同体系阻燃剂

协同体系阻燃剂综合了各自优良的性能，效果好、成本低，既可阻燃又可抑烟。它可通过阻燃剂复配，达到降低阻燃剂用量，提高阻燃性能的目的。

#### (六)、其他类型阻燃剂

加强无粉尘阻燃剂（如卤-锑浓缩型、胶囊型、湿体型等）的研究，减少环境污染。开发无粉尘阻燃剂是未来阻燃剂的热点之一。另外，高效、低毒、低烟阻燃剂以及提高阻燃剂与基础树脂相容性的研究也是阻燃剂发展的趋势。

## 五、 结语

随着新技术、新材料的发展，科技工作者将开发多种阻燃剂，提高 PP 的阻燃剂，拓宽 PP 的应用领域，满足 PP 日益增长的发展需要。高效、低毒、低烟、低成本、多功能复配等新型的“绿色”阻燃剂将成为 21 世纪 PP 阻燃剂研究的重点。

#### 参考文献:

- 1 李颖, 王建祺. 高分子材料科学与工程, 1999, (1): 18-22
- 2 Tal Robert C M, Li K Y. Appl Polym Sci, 2001, 80: 1 718-2 728
- 3 彭治汉, 欧育湘. 中国塑料, 1999, 13 (7): 68-71
- 4 Chiu Shihuan, Wang Wuku. Polymer, 1998, 39: 1 951-1 955
- 5 Lwama, Michio, Yoda, et all. Ammonim polyphosphates modified by hydrophobic silica as fireproofing agents. Jpn Kokai Tokkyo Kohn, JP 08 134 455. 1996
- 6 Ookawa, Kohei, Suzuki, et al. Michio resin compositions containing halogen-free fireproofing agents. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP 08 67 768. 1996
- 7 廖凯荣, 刘军, 卢泽俭等. 中山大学学报, 1998, 37 (2): 31-34
- 8 马志领, 高俊钢, 荣伟等. 中国塑料, 2003, 17 (2): 25-27

- 9 郝建薇, 王建祺, 李斌. 中国塑料, 1998, 12 (5): 75-81
- 10 廖凯荣, 卢泽俭, 王坚等, 高分子材料科学与工程, 1998, 14 (4) 87-89
- 11 Chiu Shihuan. Wang WUku .J Appl Polym Sci, 1998, 67: 989-995
- 12 刘敏江, 卢秀萍, 塑料, 1999, 28 (6): 24-28
- 13 张宏伟, 陈志泉. 塑料工业, 1999, 27 (5): 26-28
- 14 吴宏安, 徐锡利, 潘忠林. 工程塑料应用, 2003, 31 (5): 22-23
- 15 崔永岩, 揣成智, 塑料工业, 2000, 28 (2): 48-50
- 16 徐建华, 郝建薇, 赵芸等, 现代
- 17 Chiu Shihuan, Wang Wuku, Polymer, 1998, 39 (10): 1 951-1 955  
(本文摘自《合成树脂及塑料》2004年第3期)