

聚乙烯用阻燃剂及其复配体系的研究进展

刘 渊, 贾润礼, 柳学义

(中北大学塑料研究所, 太原 030051)

摘要:综述了国内外聚乙烯用阻燃剂及其复配体系的研究进展, 对无卤阻燃剂作了较为详细的介绍, 最后对聚乙烯用阻燃剂今后的发展趋势作了简单的分析。

关键词:聚乙烯; 阻燃剂; 无卤阻燃剂

聚乙烯树脂有许多优点: 它质轻、无毒、抗冲击性能优异、且价格低廉、成型加工容易, 因而被广泛地应用于国民生产中的各个部门。然而由于其易燃(氧指数仅为 17.4), 而且燃烧时伴有熔融滴落现象, 因而必须提高其阻燃性能才可以安全使用。

1 聚乙烯的阻燃方法

聚乙烯从受热到燃烧需要经历熔融解聚、分解、着火燃烧、延燃等几个过程。其燃烧反应的机理是按自由基反应机理进行的, 其中至关重要的一个过程就是热分解, 在此过程中聚乙烯分解产生小分子碳氢化合物, 这些小分子碳氢化合物在热和氧的作用下可以产生活性很高的 $H\cdot$ 、 $HO\cdot$ 、和 $O\cdot$, 从而在不从外界获得能量的情况下就可以同外部分子相化合, 并生成新的自由基, 从而保持燃烧持续进行。

聚乙烯用阻燃剂有反应型和添加型两类。反应型阻燃剂主要是通过带有阻燃元素的单体合成聚合物, 使聚合物主链或侧链带有阻燃元素, 起到阻燃作用。添加型阻燃剂是指以物理分散状态同高分子材料进行共混并发挥阻燃作用的阻燃剂。

反应型阻燃剂由于其通过聚合反应使具有阻燃功能的结构单元通过化学键连接在高分子上, 因此其阻燃效果持久, 而且对聚乙烯的物理力学性能影响小, 但是因为技术和价格的问题, 使其推广和应用受到了限制。同反应型阻燃剂相比, 添加型阻燃剂使用方便, 价格相对低廉, 因而是目前实现聚乙烯阻燃常用的方法。

本文仅对聚乙烯常用的添加型阻燃剂及其复配体系作一综述。

1.1 卤系阻燃剂

卤系阻燃剂以其添加量少, 阻燃效果显著而最常用, 在 20 世纪 70~80 年代呈经历了发展的黄金时代。虽然其用量呈逐渐下降的趋势, 但目前其产量和用量仍是世界上较大的阻燃剂品种^[1,2]。

卤系阻燃剂主要有氯系和溴系两大类。氯系阻燃剂常用的品种有氯化石蜡、氯化聚乙烯、四氯邻苯二甲酸酐、四氯双酚 A、六氯环戊二烯及其衍生物等^[3]。溴系阻燃剂从化合物结构上可将其分为溴代二苯醚类、四溴双酚 A 类、溴代多元醇类、溴代邻苯二甲酸酐类, 以及其它各种新型的溴系阻燃剂^[4]。氯系阻燃剂的阻燃效果不及溴系阻燃剂, 这同 C-Cl 键键能比 C-Br 键键能大, 不易产生氯游离基有关^[5]。

经过卤系阻燃剂处理后的聚乙烯材料虽然有很高的阻燃性能, 但也有很多不足, 主要表现在: (1) 燃烧时会放出大量的有毒气体(HCl、HBr 等); (2) 产生大量腐蚀性的物质; (3) 容易造成环境污染^[6]。比如溴系阻燃剂以其阻燃性高, 热稳定性好, 添加量少, 一直是卤系阻燃剂中最重要和最有效的一种。然而自 1986 年出现的 Dioxin 问题以来, 溴系阻燃剂即面临着巨大的环保压力, 有关卤系阻燃剂的争论一直未曾停止^[7]。尽管现有证据还不足以取消如此有效的阻燃剂, 但世界上主要的阻燃剂生产厂商都在开发可以在某些特定领域替代有争议的溴系阻燃剂。

作者简介:刘渊(1983—), 男, 硕士研究生, 主要从事聚烯烃阻燃抗静电改性的研究。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

总之, 卤系阻燃剂虽然有很多优点, 但是, 由于其在燃烧时发烟量大, 产生大量有毒及腐蚀性气体, 不但容易造成二次污染, 而且给逃生及消防灭火带来很大的困难^[8]。因而, 其用量有逐渐下降的趋势。

1.2 无卤阻燃剂

1.2.1 水合氢氧化物 目前获得主要应用的是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 两种。水合氢氧化物因其不产生二次污染、热稳定性好、同其它阻燃剂协效作用好、无毒、无腐蚀、不挥发、不产生有毒气体、价格低、来源广泛, 被誉为无公害阻燃剂, 是集阻燃、抑烟、填充三大功能为一体的阻燃剂。

然而 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的阻燃能力不是很强, 在聚乙烯中要起到阻燃作用一般需要很高的填充量才可以, 一般的添加量要达到 60 份时才可以起到阻燃的作用。如此大的添加量将会使材料的力学性能变差, 因此目前用水合氢氧化物对聚乙烯进行阻燃改性之前一般都需对阻燃剂及基体树脂进行技术处理。

Hippi 等^[9] 为了增加 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 同聚乙烯树脂的相容性, 用金属双环戊二烯化合物做催化剂制备了 PE-CO-OH 和 PE-CO-COOH 两种相容剂, 并用透射电镜和锥形量热仪对 $\text{PE/PE-CO-OH/Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{PE/PE-CO-COOH/Mg}(\text{OH})_2$ 的微观结构和阻燃性能作了测试, 实验结果表明 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在基体树脂中分散更加均匀, 而且其点燃时间也从原来的 73s 增加到 85s。

王丽丽等^[10] 使用羟基硅油处理 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 使用处理后的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 高填充 $\text{PE/ATH/MH}(\text{ATH}:\text{MH}=2:1)$ 体系在氧指数提高的同时, 材料的冲击强度和断裂伸长率都有了大幅度的提高, 使材料的断裂形式从脆性断裂转变为韧性断裂。

1.2.2 磷系阻燃剂 磷系阻燃剂分为有机磷系阻燃剂和无机磷系阻燃剂。有机磷系阻燃剂主要有磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三酯、磷酸甲苯二苯酯、丙苯系磷酸酯、丁苯系磷酸酯、以及磷酸三酯等, 常用的无机磷系阻燃剂有红磷、磷酸酯、磷酸铵盐、聚磷酸铵、多磷酸酯盐等^[11]。

红磷系红色至紫红色粉末, 因其仅含磷元素, 所以同其它磷化合物相比, 红磷的阻燃效率要高。据文献^[12] 报道含 8% 红磷的 HDPE 其阻燃级别就可以达到 UL-94 V-0 级。然而红磷也存在同聚乙烯树脂的相容性差、易吸湿、颜色太深、容易产生磷化氢有毒气体等不足。为了克服上述缺点, 目前普遍的做法是对红磷进行包覆或微胶囊化处理。在对红磷进行微胶囊化处理后, 可以提高其同树脂的相容性, 降低其吸湿性。可用于红磷包覆的材料有蜜胺树脂、三聚氰胺甲醛树脂及聚乙烯醇等。据文献资料报道^[13] 中国科学技术大学火灾科学国家实验室同安徽省化工研究院合作研究的微胶囊化红磷在红磷表面干燥后形成致密的膜, 同普通红磷相比, 微胶囊化红磷在着火点、吸湿性方面都有明显改善。

Wang 等^[14] 利用傅立叶红外光谱仪、裂解气相色谱仪、TGA 等对红磷协同 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 阻燃 LLDPE 进行的研究。结果表明红磷和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不仅增加了 LLDPE 的热氧稳定性, 而且 LLDPE 链断裂后的产物的分子量也都很高。

Chiang 等^[15] 利用氩等离子体先处理 LDPE 得到 PLDPE 再将其同极性马来酸酐接枝 PLDPE-g-MAH 然后加入磷系阻燃剂对其进行阻燃处理并测定其氧指数。实验结果表明当阻燃剂的添加量为 32% (wt) 时 LOI 为 34.5, 而且在阻燃剂用量不变的条件下 LOI 随接枝比率的提高而升高。

总之, 虽然磷系阻燃剂的阻燃效果较好, 但由于磷系阻燃剂大都耐水性差, 且同聚烯烃的相容性也不好, 导致阻燃制品的力学性能差, 故目前在聚烯烃材料中应用不是太多。

1.2.3 金属氧化物 目前最常用的是 Sb_2O_3 (ATO), 它单独使用时, 阻燃效果一般, 可以说不能归入阻燃剂。一般同卤化物等其它阻燃剂并用, 具有优良的阻燃效果和抑烟效果, 因此, 可用做卤系阻燃剂的阻燃协效剂。此外, Sb_2O_3 的粒度越细, 阻燃效果越好, 添加量也越少。因 Sb_2O_3 的价格太高, 近年来开发了 Sb_2O_3 的代用品, 如硼酸锌、氧化锌、氧化铁、氧化锡、锡酸锌、羟基锡酸锌等。

1.2.4 金属硼化物 一般为硼酸锌系水合物, 在 290~450℃ 时会释放出 13.5% 的结晶水, 并吸收热量 503J/g。其作为阻燃剂可以单独使用, 是 Sb_2O_3 的廉价替代物。同 Sb_2O_3 一样, 单独作用时阻燃效果并不好, 一般同其它阻燃剂协同加入。

1.2.5 膨胀性阻燃剂 (IFR) IFR 并不是单一的阻燃剂品种, 而是以磷、氮、碳为主要成份的无卤复合阻

燃剂,它不含卤素,也不采用 Sb_2O_3 做协效剂,其体系内自身具有协同作用。由于此类阻燃剂在受热时发泡,所以称为膨胀性阻燃剂。

含有膨胀性阻燃剂的塑料在燃烧时表面会生成炭质泡沫,起到隔热、隔氧、抑烟、防融滴等功效,具有优良的阻燃性能,又具有无卤、低烟、低毒、防滴落和无腐蚀性气体等优点,符合未来阻燃剂的发展方向,具有十分广阔的发展前景。目前我国应用较少,国外已初具规模。

膨胀性阻燃剂一般由三部分组成:酸源、炭源、气源。具体三组分如下:

(1)酸源 又称为脱水剂、催化剂或炭化促进剂。一般为无机酸或无机酸化合物,可与树脂作用,促进炭化物的生成;

(2)炭源 又称为成炭剂。主要为一些含碳量较高的多羟基化合物或碳水化合物;

(3)气源 又称为发泡剂,可释放出惰性气体。为含氮类化合物,如胺类和酰胺类,氮类化合物除起到发泡作用外,对炭化层的形成也有促进作用。

对于具体的膨胀性阻燃剂,上述三组分不一定都有,有时只需加入一种或几种。如聚乙烯树脂,其本身为碳氢化合物,可充当成炭剂,体系内只需加入发泡剂和脱水剂即可。

1.2.6 有机硅系阻燃剂 有机硅系阻燃剂一般为硅酮聚合物,既是一种新型无卤阻燃剂,也是一种成炭抑烟剂。此类阻燃剂国外已有应用,但用量比较少。其优点为无卤、低烟、低毒性、具备阻燃剂未来发展方向的一切特性;缺点为价格高。

国外应用的具体品种有美国 GE 的 SFR-100。它是一种呈透明粘稠状的硅酮聚合物,既能同树脂结合,又能同其他阻燃剂产生协同作用,起到较好的阻燃效果和抑烟作用。此产品已用于 PE 中,只需少量即可满足阻燃要求,并能保证制品优良的物理力学性能。

Hayashida 等^[16]利用裂解分析技术和气相色谱分析技术分析了含有铂化合物的聚二甲基硅氧烷的阻燃机理。他们发现含有铂的化合物可以诱导聚二甲基硅氧烷交联,而这种交联可使聚二甲基硅氧烷起到阻燃的作用。

1.2.7 氮系阻燃剂 氮系阻燃剂又称为三嗪系阻燃剂,主要为三聚氰胺及其衍生物。它具有多重反应功能,稳定性、耐久性和耐候性优异,无卤、低烟、光热稳定,阻燃效果好,同时价格低廉。缺点为加入氮系阻燃剂的复合体系加工性不好,同树脂的分散性差。

1.2.8 铝酸钙 新型阻燃剂,除具有阻燃作用外,还具有消烟和吸收毒气的作用,价格低。使用前用硬脂酸钠,锆铝酸金属偶联剂处理效果会更好,加入量为 50 份左右。

1.2.9 可膨胀石墨 这是近年来出现的一种新型无卤阻燃剂,它由天然石墨经化学处理而成。其阻燃机理为:在瞬间受到 200°C 以上高温时,由于吸留在石墨层间点阵中的化合物分解,石墨沿着结构的轴线呈现出数百倍的膨胀,并在 1100°C 时达到最大体积,体积最大可扩大 280 倍。利用这一特性在火灾发生时通过体积瞬间扩大将火焰熄灭。

杨永芳等^[17]用可膨胀石墨阻燃聚乙烯,当可膨胀石墨的添加量为 30 份的时候聚乙烯的氧指数达到 27 以上,然而聚乙烯的力学性能却变得很差,拉伸强度降到 9MPa 以下。

1.3 复合阻燃体系

1.3.1 卤、锑复合阻燃体系 卤系阻燃剂单独用于聚烯烃阻燃研究较少,一般都将其同 Sb_2O_3 并用。同样单独使用 Sb_2O_3 时不但对阻燃性能没有很大贡献反而会使体系的力学性能下降很多,之所以两者一同加入表现出协同效应,通常认为卤化物同 Sb_2O_3 发生了协同反应,从而明显地提高了卤系阻燃剂的阻燃效果,因为它们燃烧时可以在一个很宽的温度范围内生成 SbX_3 ,而 SbX_3 可以有效地捕捉自由基。据报道目前发现将 SbCl_3 和 SbBr_3 直接用于聚烯烃阻燃,效果比卤系阻燃剂和 Sb_2O_3 协同效果更好^[18]。

鲍治宇等^[19]经过对 DBD、氯化石蜡、 Sb_2O_3 、 ZnO 协同阻燃 HDPE 的配方进行优化设计得出当 DBD、氯化石蜡、 Sb_2O_3 用量各为 3 份、 ZnO 用量为 1 份时效果最好,HDPE 的氧指数可达 29.1,拉伸强度可达 25MPa 。

罗筑等^[20]对十溴联苯醚、 Sb_2O_3 协同阻燃 HDPE 研究后得出:添加 14% 的十溴联苯醚和 6% 的 Sb_2O_3 。

就可使 HDPE 达到 V-0 级,此外 HDPE 的力学性能还可以保持较为理想的结果:拉伸强度为 21.9 MPa、断裂伸长率为 305%、缺口冲击强度为 30kJ/m²。并且他使用 Al(OH)₃ 代替部分 DBDPO/Sb₂O₃(400 目),得出 10%的 Al(OH)₃(1200 目)可替代 3%的 DBDPO/Sb₂O₃(400 目)。

左建东等^[21]对十溴二苯乙烷协同 Sb₂O₃ 阻燃 PE 进行了研究。得出 DBDPE/Sb₂O₃ 的加入可降低 PE 燃烧时的释热速率,当添加量为 30%时 PE 的氧指数为 28 以上,DBDPE/Sb₂O₃ 复合阻燃剂可以较好地抑制 PE 的融滴现象,体系的力学性能如下:拉伸强度从 11MPa 降为 9.7 MPa、冲击强度从 75kJ/m² 降为 15kJ/m²。

刘雄雄^[22]使用十溴联苯醚/Sb₂O₃ 协同阻燃 PE,当十溴联苯醚用量为 7 份,Sb₂O₃ 用量为 4 份时体系的氧指数可达 47.2 之多,此外作者还用玻璃纤维队体系进行了增强处理,使体系的力学性能得到了很大的提升,拉伸强度从未改性前的 34 MPa 增加为 61 MPa、冲击强度从未改性前的 245J/m 增加为 375J/m。

1.3.2 其它多元复合阻燃体系 Carpentier 等^[23]使用 EVA-Mg(OH)₂/硼酸锌对聚乙烯进行了阻燃研究。通过实验发现硼酸锌减缓了聚乙烯的降解过程,并且可以形成一层玻璃状的保护层使内层的聚乙烯分子链同热源隔离。

田春明^[24]对膨胀石墨协同 APP 阻燃 HDPE 进行了研究,得出添加 EG/APP 后的 HDPE 热稳定性增加,降解变慢,残炭量增加。当 APP:EG=2:1 加入时体系的氧指数可达 30,取得了很好的阻燃效果,而且此时体系的拉伸强度下降也不是很多,从 14.7 MPa 降为 13.0 MPa。

Bourbigot^[25]等通过实验证明 4 $\text{\AA}$ 分子筛作为 APP/PER 膨胀体系的协效剂时最佳用量仅为 1wt%。

田春明等^[26]通过实验验证了 ZnO 在膨胀性阻燃剂中也可以起到协效剂的作用。其最佳用量在 1 份左右,过量时反而会导致氧指数下降。ZnO 的协效作用是通过酯化及成炭反应进行催化,生成更多的残炭,形成稳定的保护炭层实现的。

张志龙等^[27]采用膨胀性阻燃剂/沸石协同阻燃 PE。通过研究得出 APP:PER:ZEO=21.5:6:2.5 时效果最好,材料的氧指数可达 29.3。

鲍志素^[28]使用高相对分子量的热塑性酚醛树脂同微胶囊包覆红磷,高氮阻燃剂、Mg(OH)₂ 并用协同阻燃 LDPE 和 PP。研究发现使用高相对分子量的酚醛树脂($M_w=80000\sim120000$)协同阻燃聚烯烃可使阻燃材料除具有优异的阻燃性能之外(UL-94 V-0)还可以使材料的拉伸强度增加,并保持断裂伸长率和缺口冲击强度基本不变。

Xie 等^[29]采用傅立叶红外光谱仪对膨胀石墨协同不同的无卤阻燃剂阻燃 LLDPE 的在 300~400℃时发生在凝聚相的热氧降解过程的动力学和热力学过程进行了研究。研究得出:(1)LLDPE 大分子链的断裂随时间的延长和温度的增加而加剧;(2)在可膨胀石墨/红磷阻燃 LLDPE 中 P-O-P 和 P-O-C 键的生成对阻燃有很重要的作用;(3)裂解温度对阻燃剂效果影响很大。

Xie 等^[30]对膨胀石墨协同多种无卤阻燃剂阻燃聚烯烃进行了研究后发现 EG/HFFR/PO 体系的热氧稳定性和氧指数都有明显提高,而燃烧时的 HRR 则有明显降低。最后作者利用 EVA 做相容剂制备了力学性能和阻燃性能均非常优异的材料。

Xie 等^[31]利用 FTIR、XPS、WXAD 对可膨胀石墨协同膨胀性阻燃剂阻燃 LLDPE 进行了研究发现:(1)LLDPE 高温下的裂解导致其主链的断裂以及各种热氧产物的生成;(2)LLDPE 的降解随着可膨胀石墨的加入而变缓,随着热氧降解的时间的延长,温度的升高而加剧;(3)WAXD 测试表明 LLDPE/EG 和 LLDPE/EG/HFFR 的晶态结构在热氧降解过程中已经被部分或完全破坏了,而 LLDPE/EG/HFFR 晶体结构的改变是由于 LLDPE 链的断裂和 FR 的反应产物的分解引起的。

2 结语

聚乙烯阻燃的问题已经越来越受到人们的重视。卤系阻燃剂虽然有添加量少,对制品物理力学性能影响小等优点,但由于其容易产生二次污染,因而其使用会受到越来越多的限制。而目前的无卤阻燃剂虽然在阻燃效果、同树脂基体的相容性等方面还有所不足,但许多新型的阻燃剂正在不断地被开发出来

克服上述的不足之处。比如磷酸铵和多聚磷酸铵及其相应的膨胀型阻燃剂是目前磷系阻燃剂比较活跃的研究领域,作为无卤阻燃剂,其前景十分广阔。但解决其热稳定性、耐水性、喷霜性、加工性等不足仍是未来值得研究的课题。日本的 Chisso 公司研制的一种不溶性多聚磷酸铵阻燃剂,用一种带有能同蜜胺上活泼氢反应得官能团的化合物处理蜜胺涂覆的铵盐颗粒,使颗粒表面形成一种粘合剂,然后颗粒粘合在一起,得到粒度大于 $15\mu\text{m}$ 的多磷酸盐颗粒,这种阻燃剂的化学性质稳定^[32]。总之,无公害、无二次污染型的阻燃剂是今后聚乙烯用阻燃剂研究和发展的趋势。

参考文献:

- [1] 王文广,田雁晨.塑料配方设计.第二版.北京:化学工业出版社,2004,249.
- [2] 魏正英.现代塑料加工应用,2002,14(1):38~40.
- [3] 张享.中国氯碱,2002,(7):25~27.
- [4] 李纠,苏亚玲.东莞理工学院学报,2005,12(3):96~99.
- [5] 李秀喻.河北化工,1998,(4):30~32.
- [6] 陈玉胜.上海化工,1994,(14):33~35.
- [7] 欧育湘.精细与专用化学品,2003,(2):3~6.
- [8] 王苏娜,刘广建.塑料,2002,31(4):64~67.
- [9] Hippi U., Mattila J., Korhonen M., Seppälä J. Polymer, 2003, 44:1193~1201.
- [10] 王丽丽,卢克磊,潘炯玺,等.塑料科技,2005,(3):7~10.
- [11] 邹胜欧.上海化工,1994,(1):41~44.
- [12] 兰明荣.塑料科技,2005,(4):59~64.
- [13] 翟保钧,陈伟,谢荣才,等.功能高分子学报,2002,15(3):361~367.
- [14] Wang Z. Z., Wu G. S., Hu Y. et al. Polym Deg Stab, 2002, 77:427~434.
- [15] Chiang W. Y., Ku Y. A. Polym Deg Stab, 2002, 76:281~290.
- [16] Hayashida S., Tsuge S., Dhtani H. Polymer, 2003, 44:5611~5616.
- [17] 杨永芳,刘敏江,田立斌.中国塑料,2000,17(2):22~26.
- [18] 汪根林,江平开,朱子康.中国塑料,2000,14(10):21~26.
- [19] 鲍治宇,顾大明,王郁萍,等.哈尔滨建筑大学学报,1998,31(4):112~117.
- [20] 罗筑,刘一春,陈兴江,于杰.贵州工业大学学报(自然科学版),2002,31(1):84~87.
- [21] 左建东,李荣勋,沼绍华,等.现代塑料加工应用,2004,16(3):32~34.
- [22] 刘雄详.化工科技市场,2004,(9):32~34.
- [23] Carpentier F., Bourbigot S., Bras M. L., Delobel R., Foulon M. Polym Deg Stab, 2000, 69:83~92.
- [24] 田春明,谢吉星,王海雷,等.中国塑料,2003,17(12):49~52.
- [25] Bourbigot S., Lebras M., Delobel R. Polym Deg Stab, 1996, 96:275~287.
- [26] 田春明,谢吉星,石建兵,等.河北大学学报(自然科学版),2004,24(6):600~604.
- [27] 张志龙,李震环,王艳芳.合成树脂及塑料,2001,18(3):28~30.
- [28] 鲍志素.塑料助剂,2003,(3):8~13.
- [29] Xie R. C., Qu B. J. Polym Deg Stab, 2001, 72:313~321.
- [30] Xie R. C., Qu B. J. Polym Deg Stab, 2001, 71:375~380.
- [31] Xie R. C., Qu B. J. Polym Deg Stab, 2001, 71:395~402.
- [32] 张军,纪奎江,夏延致.聚合物燃烧与阻燃技术.北京:化学工业出版社,2005,65.

Progress of Flame Retardants and Built System for Polyethylene

LIU Yuan, JIA Run-li, LIU Xue-yi

(Research Institute of Plastics, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Progress of flame retardants and built system for polyethylene are summarized in this paper, the halogenfree flame retardants are introduced in detail. The developing trends of flame retarded modification of polyethylene are analyzed briefly.

Key words: Polyethylene; Flame retardant; Halogen-free flame retardant

(上接第 77 页)

参考文献:

[1] 李玉宝. 生物医学材料. 北京: 化学工业出版社, 2003, 46, 209.
[2] 李玉宝. 生物医学材料. 北京: 化学工业出版社, 2003, 218~219.
[3] Rujiravanit R, Kruaykitanon S, Jamieson A M, et al. Macromol Biosci, 2003, 3: 604~611.
[4] 彭湘红, 陈春华. 湖北大学学报(自然科学版), 2004, 26(2): 147~150.
[5] 朱昌玲, 薛华茂, 孙达峰, 等. 中国野生植物资源, 2005, 24(4): 9~12.
[6] Rama Y V, Krishnaiah Y S R, Satyanarayana S. J Control Release, 1998, 51: 281~287.
[7] 张黎明. 高分子通报, 1999, 1: 78~84.
[8] Samani S M, Montaseri H, Kazemi A. Eur J Pharm Biopharm, 2003, 55: 351~355.
[9] 李玉宝. 生物医学材料. 北京: 化学工业出版社, 2003. 46, 220~223.
[10] 李玉宝. 生物医学材料. 北京: 化学工业出版社, 2003. 46, 227.
[11] Shen Y, Sun W, Zhu K J, et al. J Biomed Mater Res, 2000, 50: 528~535.
[12] Ben-shabat S, Abuganima E, Raziell A, et al. J Polym Sci A, 2003, 41: 3781~3787.
[13] 邱利焱. 科技通报, 2002, 18(2): 164~168.
[14] 黄怡, 范晓东, 张楠楠. 高分子学报, 2004, 6, 854~858.
[15] Cai Q, Bei J, Wang S. Polym Adv Technol, 2002, 13: 534~540.
[16] Fuller C S, MacRae R J, Polymer, 2001, 42: 9583~9592.
[17] Lecomte F, Siepmann J, Walther M, et al. J Control Release, 2003, 89: 457~471.
[18] Lecomte F, Siepmann J, Walther M, et al. J Control Release, 2004, 99: 1~13.
[19] Lyu S P, Sparer R, Hobot C, et al. J Control Release, 2005, 102: 679~687.
[20] 王凯, 赵浩如, 肇毅. 中国药科大学学报, 2001, 32(1): 21~24.
[21] 孟平蕊, 李良波, 张建群. 化学通报, 2002, 12: 836~839.
[22] 朱希强. 华东理工大学学报(自然科学版), 2005, 4: 442~494.
[23] 陈建勇, 刘冠峰, 沈之荃. 高等学校化学学报, 1999, 20(10): 1646~1650.

The Advance of Biodegradable Polymer Drug Film

XIE Xiao-rui, ZHANG Li-ming, YI Ju-zhen

(Institute of Polymer Science, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The classification, preparation and the factors that influence the release behavior of the biodegradable polymer drug film are reviewed in this paper, providing references for the research and development of preparation of biodegradable drug film.

Key words: Biodegradable Polymer Drug film; Controlled release