

膨胀阻燃聚丙烯及其协同力学改性的研究进展

王 昊¹, 金 静^{2*}

(1. 中国人民武装警察部队学院 研究生队, 廊坊 065000;

2. 中国人民武装警察部队学院 消防工程系, 廊坊 065000)

摘要:对聚丙烯(PP)进行阻燃协同力学改性一直是 PP 材料领域的研究热点。本文综述了近几年膨胀阻燃 PP 领域的研究进展,包括新型成炭剂的开发和阻燃体系改性新技术,讨论了纳米粘土、稀土元素化合物、分子筛等协同剂在膨胀阻燃剂中的阻燃效果及机理;同时介绍了膨胀阻燃 PP 及其协同力学改性的研究进展,包括无机刚性粒子、弹性体等不同组分对阻燃 PP 力学性能的影响,特别是对冲击韧性的影响,总结了 PP 阻燃及阻燃协同力学改性方面存在的问题,并对未来的发展进行了展望。

关键词:阻燃聚丙烯; 力学性能; 膨胀阻燃剂; 协同作用

引言

PP 是五大通用合成树脂之一,广泛应用于现代汽车产业、家用电器、电子产品、包装及建材家具中^[1]。然而 PP 的极限氧指数(LOI)只有 17.8,燃烧中易发生熔融、滴落并产生大量烟雾,是导致火灾中火势的快速蔓延和人员伤亡的重要原因。卤系阻燃剂曾经是最经济有效的 PP 阻燃添加剂,但是会导致材料燃烧过程中大量有毒烟气的产生,所以卤系阻燃剂逐渐被各国禁止使用。膨胀型阻燃剂(IFR)是一种新型的高效、无卤阻燃剂,一般由酸源、炭源、气源三部分组成,受热时由酸源产生的酸作为脱水剂使多元醇脱水生成炭层,并由气源产生的不燃性气体使燃烧熔融体系膨胀发泡,在聚合物表面形成膨胀炭层,达到隔绝热量、可燃性挥发气体及氧气的目的,最终使聚合物燃烧减缓或终止,同时生成的炭层也可有效阻止聚合物融滴的产生,被认为是代替卤系阻燃剂的最佳选择,针对 IFR 的研究也呈不断上升的趋势^[2,3]。但是与卤系阻燃剂相比,传统 IFR 的阻燃效率低,添加量大^[4];同时因极性差异,IFR 在 PP 基体中难以形成均匀的分散,影响了其阻燃效能的发挥^[5,6]。为了弥补上述缺陷,国内外研究者尝试了大量的方法,包括合成新的大分子成炭剂(CFA)以替代季戊四醇(PER)和双季戊四醇(DPER)、对 IFR 进行改性处理、在 IFR 中添加协同剂等以提高其阻燃效率,取得了大量的突破性进展^[5~8]。另一方面,限制 PP 工业应用的最突出缺点就是其冲击强度低,而阻燃剂的添加对 PP 力学性能也产生了很大的影响,特别是对冲击韧性的影响,所以在不影响 PP 力学性能的同时,提高阻燃性能成为 PP 阻燃改性研究的热点,本文综述了近几年来 PP 的膨胀阻燃及阻燃协同力学改性的研究进展,并对 PP 阻燃及阻燃协同增韧进行了展望。

1 膨胀阻燃 PP 的研究进展

1.1 新型成炭剂的合成及应用

传统膨胀阻燃体系中作为炭源的 PER 及 DPER 分子量较小,具有热稳定性差、成炭效率低、易迁移、水解等缺陷,因此开发新的高性能炭源对于提高 IFR 的阻燃性能具有十分重要的意义。聚酰胺(PA)中

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.07.003

收稿:2014-11-25;修回:2015-02-26;

基金项目:北京分子科学国家实验室开放课题基金,项目编号 2013015;

作者简介:王昊(1990—),男,在读硕士,主要研究方向为消防功能材料;

* 通讯联系人,E-mail:jinj@iccas.ac.cn.

的酰胺基团与酸源在高温下可以反应生成交联结构的炭层,提高 IFR 的阻燃效果,与 PER、DPER 相比,PA 的分子量较大,不溶于水,能够改善阻燃 PP 的吸湿性^[1~4]。近几年来,一些学者合成了新的 PA 基 CFA 如聚对苯二甲酰己二胺(PA6T)^[5]、芳香族聚酰胺(PPTA)^[6]、聚对苯二甲酰乙二胺(PETA)^[7,8],与聚磷酸胺(APP)复配后用于 PP 阻燃,PA 基 CFA 优良的成炭性能使得 IFR 的阻燃能力得到了提升(见表 1)。

表 1 PA 基 CFA 阻燃效果
Table 1 Flame retardant effects of different PA based CFA

成炭剂	IFR 用量/%(wt)	LOI	UL-94	作者
PA6T	30	32.0	暂缺	Liu 等 ^[5]
PPTA	30	33.4	V-0	李恺丹等 ^[6]
PETA	30	35.0	V-0	Yi 等 ^[7]
PETA/4A 分子筛	25	39.0	V-0	Yi 等 ^[8]

三嗪类化合物及其衍生物的分子结构中含有稳定的三嗪环,同时由于丰富的氮元素及叔胺的存在,具有优良的成炭及发泡性能,作为新型 CFA 受到了极大的关注。但三嗪类小分子化合物热稳定性差、阻燃效率低、易迁移、水解,通过合成含有三嗪环结构的超支化大分子及高聚物可以弥补上述缺陷^[9~15]。许多学者设计并合成了一些三嗪类大分子 CFA,如乙烯-三嗪-哌嗪共聚物(ETPC)^[11]、联苯结构三嗪低聚物(PTCA)^[12]、交联结构三嗪化合物(TCLP)^[13]、超支化三嗪化合物(EA)^[14]及含苯三嗪低聚物(CNCA-DA)^[15],复配后用于 PP 阻燃,取得了良好的阻燃效果(见表 2)。

表 2 三嗪类 CFA 阻燃效果
Table 2 Flame retardant effect of different triazine based CFA

成炭剂	IFR 用量/%(wt)	LOI	UL-94	作者
ETPC	24	34.1	V-0	Yang 等 ^[9~11]
PTCA	25	33.0	V-0	Su 等 ^[12]
TCLP	32	32.0	V-0	王宇旋等 ^[13]
EA	30	32.0	暂缺	Xu 等 ^[14]
CNCA-DA	30	35.6	V-0	Feng 等 ^[15]
HCFA	30	34.0	V-0	Wen 等 ^[16]

Wang 等^[17]利用三聚氯氰中三个氯原子反应活性的不同,通过控制反应的温度,采用三步法将两个三嗪环连接在一起制得了 N,N-(2,4-二氨基-1,3,5-三嗪基)二亚乙基三胺(如图 1 所示),并作为成炭剂与 APP 复配用于阻燃 PP,结果显示 PP 的阻燃性能、成炭能力、抗熔融滴落能力均得到了提高。

磷与氮之间存在着良好的阻燃协同效应,特别是将磷原子引入到含氮阻燃剂主链中后^[18,19]。Zuo 等^[20]合成了一种含磷三嗪类低聚物(PPMT)(如图 2 所示),发现 PPMT 对于 PP 具有良好的阻燃作用,同时通过共聚反应将炭源引入含磷三嗪类低聚物中,制得了单组分膨胀阻燃剂(PMPT),用于 PP 后表现出了优异的阻燃性能与热稳定性。

为了克服小分子三嗪类成炭剂耐水性差的缺点,刘婧妍等^[21]用硅树脂对 APP、三嗪成炭剂和二氧化硅复配而成的 IFR 进行了表面包覆改性,结果显示改性后的 IFR 表现出良好的耐水性能,且改性后的 IFR 与 PP 基体的相容性也得到了提高。

1.2 IFR 的改性研究

1.2.1 IFR 的微胶囊化改性 微胶囊技术的发现源于 20 世纪 50 年代,并广泛应用于农药、医学、食品

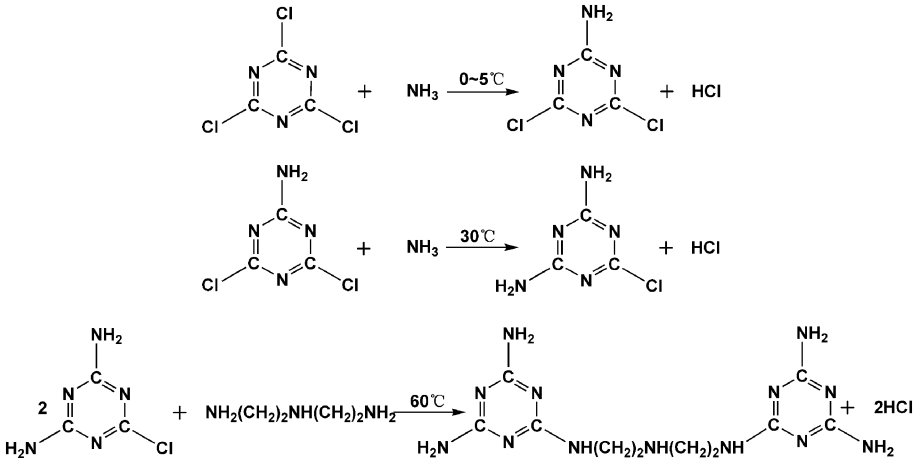


图 1 *N,N*-(2,4-二氨基-1,3,5-三嗪基)二亚乙基三胺合成路径^[17]

Figure 1 The route for synthesis of *N,N*-(2,4-diamino-1,3,5-triazinyl)diethylenetriamine^[17]

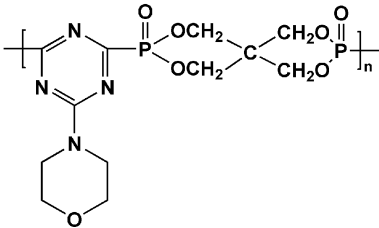


图 2 三嗪类低聚物 PMPT 分子结构图^[20]

Figure 2 The chemical structure of triazine oligomer PMPT^[20]

等多种领域^[22]。通过微胶囊化技术,可以使阻燃剂得到更好的热稳定性、耐水、耐迁移性,同时不同囊壁材料的选择也可改变阻燃剂的物理、化学性质,使其与基体的相容性增强,在基体中得到更好的分散^[23~29]。选择合适的壳材对 APP 进行微胶囊包覆处理,可以改善 APP 的耐水性,进而改善阻燃 PP 的阻燃性能。高田田^[23]采用三聚氰胺-甲醛树脂(MF)制备了微胶囊化多聚磷酸铵(MFAPP),与 PER 复配制得 PP/MFAPP/PER 阻燃体系,改善了阻燃 PP 的耐水性,同时发现 4A 分子筛与复配体系存在协同效应。Wu 等^[24]以聚乙二醇(PEG)改性的 MF 制备了微胶囊化的多磷酸铵(GMFAPP),增强了阻燃剂的耐水性及阻燃性,同时发现 APP 与壳材受热时可发生反应,促进炭层的生成。Nie 等^[25]制备了硅胶微胶囊化的 APP(Si-MCAPP),用于膨胀阻燃 PP,提高了阻燃 PP 的耐水性,在 PP 中添加 22.5%(wt)的 Si-MCAPP 和 7.5%(wt)的 CFA 即可使复合体系的 LOI 达到 40.0,UL-94 达到 V-0 级别。

另一些研究者使用了两种物质作为包覆材料。Wu 等^[26]制备了三聚氰酸-甲醛树脂和尿素-甲醛树脂,并利用两种树脂作为壳材制备了双壳微胶囊化多聚磷酸盐阻燃剂(MUFAPP),并与 DPER 复配用于 PP,取得了良好的阻燃、耐水效果。Zheng 等^[27]通过两步法将酸源与气源引入壳材制得了微胶囊聚磷酸胺(MAPP),不仅解决了 APP 的耐水性问题,同时使壳材与芯材产生协同效应,增强了阻燃效果。

在微胶囊芯材的选择上,同样可以使用两种物质,以增强微胶囊材料的效果。Sun 等^[28]制备了微胶囊化的 APP 及 PER(M(A&P)),添加到 PP 中制得了阻燃 PP 复合体系,发现较之单独使用 APP 或 PER,M(A&P)的热稳定性更加优秀,残炭量更多,炭层结构也更加致密。Wang 等^[29]制备了 APP、MCM-41 双层微胶囊阻燃剂(如图 3 所示),并研究了其在天然橡胶体系中的阻燃效果,当 APP 与 MCM-41 的比例为 39:1 时,复合体系的 LOI 可达 29.7,UL-94 测试通过 V-0 级别,600℃ 时的残余质量可达 36.61%。

1.2.2 IFR 的偶联剂改性 采用偶联剂对 IFR 进行表面改性,利用偶联剂分子中两种不同的反应性基

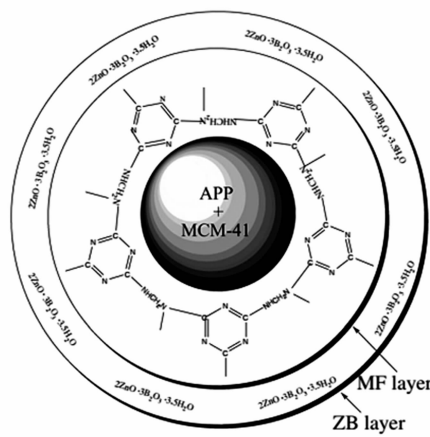


图 3 M(A&M) 结构图^[29]
Figure 3 Structure of M(A&M)^[29]

团,可以形成填料-偶联剂-聚合物的结合层,提高 IFR 在 PP 中的分散^[30~33]。吴正环等^[30]用 0.5%(wt)的乙烯基硅烷偶联剂对 IFR 进行了表面改性,使阻燃 PP 的 LOI 由 24.0 提升到了 29.4;尹昌宇、马志领等^[31,32]分别研究了钛酸酯偶联剂(PTCA)改性膨胀阻燃 PP 的阻燃性能,PTCA 改善了 IFR 与 PP 基体的相容性,同时其受热分解产生的磷酸酯促进了 IFR 的酯化反应,形成了更为紧密、厚实的炭层,成为其提高阻燃性能的原因。秦兆鲁等^[33]比较了气雾法和溶液法改性的 IFR 在 PP 中的阻燃性能,发现气雾法改性可以提高阻燃 PP 的阻燃性能,而溶液法改性却降低了阻燃 PP 的 LOI 和阻燃等级,原因在于溶液法改性后偶联剂在阻燃剂粉体表面包覆过多,影响了成炭过程(如图 4 所示)。

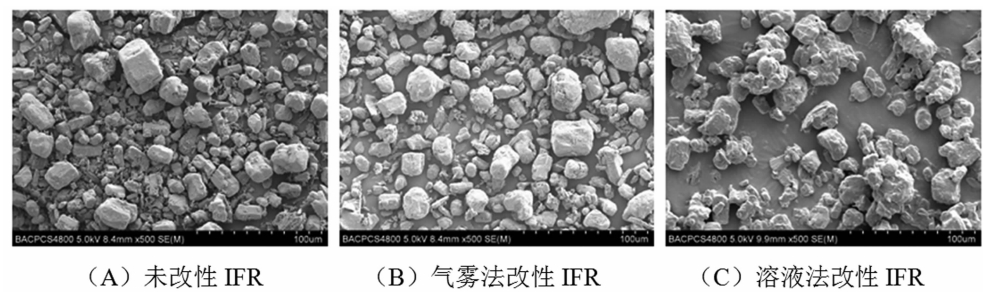


图 4 不同改性方法 IFR 的 SEM 图像($\times 500$)^[33]
Figure 4 SEM micrographs of IFR with different surface illustration($\times 500$)^[33]

1.3 协同膨胀阻燃体系

在阻燃 PP 中加入少量协同剂可以提升其阻燃效率,可用于膨胀阻燃 PP 的协同剂包括纳米粘土^[34~39]、稀土元素化合物^[40~44]、分子筛^[45~47]、硼酸锌^[48]、氯化锌^[49]、富勒烯^[50]等。

聚合物/层状纳米粘土复合材料对增强材料的力学性能及阻燃性能均有一定的效果,将少量蒙脱土(MMT)加入 PP/IFR 阻燃体系中后,可显著降低材料的峰值热释放速率,同时提高材料的成炭量^[34]。为了使聚合物/层状纳米粘土复合材料具有良好的性能,纳米粘土必须在聚合物基体中形成插层型或剥离型的分散状态,然而 MMT 片层间存在极性的羟基基团,很难与非极性的 PP 达到纳米级分散,使用插层剂或增容剂可以改善 PP 与 MMT 间的分散性^[35~37]。唐勇、胡源等^[35,36]将十六烷基三甲基溴化铵(C16)及马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MA)按一定比例加入阻燃 PP,改善了 MMT 在阻燃 PP 中的分散,提高了阻燃效果。Kandola 等^[37]使用了 4 种含有不同官能团的接枝物作为增容剂,研究了不同种类增容剂对 MMT 在 PP 中的分散性能的影响,发现 4 种增容剂均可改善 MMT 在 PP 基体中的分散,而马来酸

酐接枝物的增容效果是最好的。除了使用增容剂,对 MMT 进行改性^[38]及离子交换^[39]也是提高其与 PP 基体相容性的一种方法,Zhu 等^[38]通过溶胶-凝胶法制备了二氧化硅柱状蒙脱土材料(C-SiO₂-OMT),其阻燃性能优于普通的蒙脱土,特别是抑烟能力表现突出。Liu 等^[39]通过离子交换的方法制备了铁基蒙脱土(Fe-MMT),结果表明 Fe-MMT 在阻燃及分散性上均优于 MMT,这可能是由于铁离子在 IFR 成炭过程中的催化作用所致。

孔繁清、任强、刘国胜等分别研究了磷酸铈^[40]、氢氧化铈^[41]、三氧化二铈、三氧化二钕^[42]、氧化铈^[43]、三氧化二镍^[44]等一系列稀土元素化合物在膨胀阻燃 PP 中的协同作用,发现稀土元素化合物可以作为酯化反应及脱氢反应的催化剂,促进膨胀阻燃剂中炭层的形成,提高膨胀阻燃 PP 的阻燃效果。

许召赞、李艳涛、鲍文波等^[45~47]的研究则发现分子筛在膨胀阻燃剂炭层的形成过程中可以作为质子酸催化酯化反应,有利于形成更加稳定的炭层,同时可抑制降解副反应,减少小分子可燃挥发物的产生,从而起到增强阻燃性能的效果。

郝建薇等^[48]将硼酸锌(ZB)作为促进成炭的协同剂与双笼状磷酸酯膨胀阻燃剂复配,发现当 ZB 的添加质量分数为 3%(wt)~5%(wt)时,膨胀阻燃体系的阻燃性能最好,热释放及烟释放速率最低,ZB 的存在促使膨胀阻燃体系形成了致密均匀的多孔炭层,产生了良好的阻隔作用。

2 阻燃 PP 的协同力学改性研究

通过在 PP 中添加阻燃剂,可以使 PP 的阻燃性能得到较好的提升,然而大量阻燃剂的加入会对 PP 的力学性能特别是韧性造成破坏,针对 PP 的增韧改性通常通过两种手段来实现,即与增韧改性剂熔融共混或改变 PP 的结晶形态,促进 β 晶型的形成^[51]。其中,添加增韧改性剂是一种简便、有效的增韧方法,常用的增韧剂分为两种类型:(1)无机刚性粒子,如蛭石^[52]、硅灰石^[53]及层状硅酸盐^[54,55]等;(2)橡胶或弹性体,如聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯^[56](SBS)和聚烯烃弹性体^[57,58](POE)。这两种增韧剂单独或共同加入 PP 中均可提高 PP 的力学性能特别是冲击韧性。

2.1 无机刚性粒子增韧阻燃 PP

无机刚性粒子在增韧 PP 的同时可与阻燃剂间产生协同作用,达到同时提高阻燃及力学性能的效果,因此受到了广泛的关注。任强^[52]研究了剥分蛭石以及 MMT 在膨胀阻燃 PP 中的协同效应,发现当加入 1%(wt)剥分蛭石后,阻燃 PP 的冲击强度可由 23.5J/m 提高到 26.0J/m,而 7%的 MMT 可使阻燃 PP 的冲击强度提高到 27.4J/m。Zhou 等^[53]研究了硅灰石在膨胀阻燃 PP 中的协同效应,发现添加适量的硅灰石在提高阻燃 PP 阻燃性能的同时,使材料的冲击强度由 4.6kJ/m² 提高到了 6.8kJ/m²。杜宝宪^[54]制备了 PP/IFR/MMT 复合材料,并加入 4%(wt)的 PP-g-MA 作为增容剂,研究了不同含量 MMT 对复合体系的影响,结果显示相对不含 MMT 的阻燃 PP,含 1.8%(wt)MMT 的阻燃 PP 的拉伸强度基本保持不变,冲击强度则由 2.0kJ/m² 提高到了 2.5kJ/m²,同时复合材料的阻燃性能也得到提升。李小吉等^[55]研究了 PP/IFR/PP-g-MA 阻燃复合材料,发现当 PP-g-MA 的添加量为 3%(wt)时,复合材料在保持较高阻燃性能的情况下,拉伸强度由纯 PP 的 28.35MPa 提高到了 30.82MPa,弯曲强度由 31.70MPa 提高到了 39.27MPa,冲击强度则基本保持不变。

多数 IFR 也是无机刚性粒子,通过改性处理增强阻燃剂粒子在 PP 基体中的分散性和相容性也可提高复合材料的力学性能。尹昌宇等^[31]在研究含磷钛酸酯偶联剂 PTCA 对膨胀阻燃 PP 的改性中发现,使用 1.0%(wt)PTCA 对 IFR 进行表面改性后,共混物的拉伸强度和缺口冲击强度达到了 27.3MPa 和 3.2kJ/m²,较未改性 PP/IFR 体系分别提升了 18.7%和 6.7%,SEM 图像(如图 5 所示)显示加入 PTCA 后由于黏结力增强,大部分 IFR 颗粒被 PP 基体包覆,团聚体数量减少,粒径变小,PTCA 的加入改善了 IFR 与 PP 的界面相容性,提高了材料力学性能。马志领等^[32]在研究钛酸酯偶联剂 TTOPP 在膨胀阻燃 PP 中的偶联作用时发现,当 PP/IFR/TTOPP 为 75/25/0.375 时,体系的拉伸强度和冲击强度较 PP/

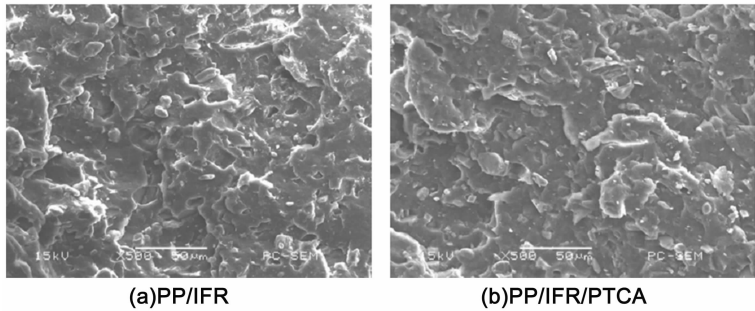


图 5 PP/IFR 和 PP/IFR/PTCA 共混物的断面 SEM 图像^[31]

Figure 5 SEM micrographs of fractured surface of PP/IFR and PP/IFR/PTCA^[31]

IFR 提高了 14.0%和 12.0%，达到了 29.9MPa 和 4.7kJ/m²。

2.2 弹性体增韧阻燃 PP

橡胶或弹性体的加入能使 PP 的韧性得到极大地改善,橡胶相通过自身的空洞化释放了基体的应变体积,降低了基体的屈服应力,从而促进了基体的剪切屈服。杨美珠等^[56]研究了 SBS、氯化聚乙烯(CPE)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(MBS)及乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)等不同弹性体对膨胀阻燃 PP 的增韧效果,发现弹性体的加入对于复合材料均起到了一定的增韧作用,其中 SBS 的增韧效果最好,8%(wt)SBS 的加入可以使阻燃 PP 的冲击强度达到 4.11kJ/m²,但拉伸强度却由纯 PP 的 15.2MPa 降低到了 7.9MPa,在此基础上加入 2%(wt)的 OMMT 后,复合材料的拉伸强度提高到了 15.6MPa,冲击强度提高到 4.5kJ/m²。张现军^[57]制备了 PP/Mg(OH)₂/POE 三元复合材料,当 POE 用量达到 30%(wt)时,复合材料的冲击强度由 5.25kJ/m² 提高到了 35.9kJ/m²,SEM 图像显示材料的冲击断面呈现出典型的“海-岛”结构(如图 6 所示),POE 粒子通过充当应力集中中心引发了大量银纹和剪切带,吸收了大量能量。冯金清^[58]制备了 PP/POE/CaCO₃/IFR 复合材料,与 PP/IFR 复合材料相比,15%(wt)POE 的加入即可起到良好增韧作用。吕明福^[59]通过熔融反应挤出制得了甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-*g*-GMA),研究了 POE-*g*-GMA 在阻燃 PP 中的增韧作用,8%(wt)POE-*g*-GMA 的加入可以使阻燃 PP 的冲击强度由 4.7kJ/m² 提高到 6.4kJ/m²,同时 POE-*g*-GMA 在复合材料中起到了增容作用,从而提高了复合材料的阻燃性能。

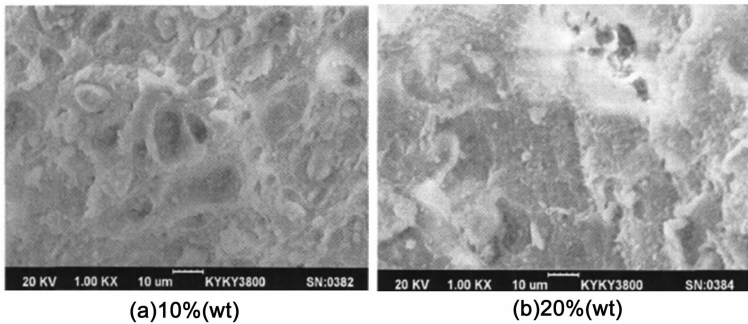


图 6 不同 POE 用量 PP/POE/Mg(OH)₂ 体系 SEM 图像^[57]

Figure 6 SEM micrographs of PP/POE/Mg(OH)₂ blends with different POE contents^[57]

3 问题与展望

在 PP 的阻燃及协同力学改性问题上,国内外学者做出了大量的研究,也取得了很多重大的进步,然而到目前为止,有关 PP 的膨胀阻燃及阻燃协同力学改性依然存在很多问题需要解决:

(1)IFR 作为一种新型高效无卤阻燃剂,在 PP 的阻燃改性中起到了良好的作用,但其在非极性的 PP 基体无法达到均匀的分散,对 PP 的力学性能尤其是抗冲击强度产生了极大的影响,设计合成大分子、三源合一且与 PP 具有良好相容性的新型 IFR 将成为研究的重点;

(2)纳米粘土的加入可以改善 PP 的热稳定性及阻燃性能,但通过熔融共混的方法很难直接制得具有良好分散性的 PP/纳米粘土复合材料,而纳米粘土对 PP 的阻燃作用与其分散状况密切相关,如何更好地提升纳米粘土在 PP 中的分散,使其形成均匀的插层、剥离型分散对于提升 PP 的阻燃性能具有十分重要的意义;

(3)目前针对 PP 的阻燃协同力学改性的研究较少,现有方法中弹性体增韧效果优于无机刚性粒子,然而弹性体与阻燃体系间没有协同作用甚至降低了阻燃性能,如何增强无机刚性粒子的增韧效果及实现弹性体与阻燃体系间的协同作用还有待进一步的研究。

致谢 作者在此感谢北京分子科学国家实验室开放课题基金(项目编号:2013015)的资助。

参考文献:

- [1] Levchik S V, Costa L, Camino G. Polym Degrad Stab, 1992, 36(3): 229~237.
- [2] Almeras X, Dabrowski F, Le Bras, M Poutch, F, Bourbigot S, Marosi G, Anna P. Polym Degrad Stab, 2002, 77(2): 305~313.
- [3] Zhang Y, Liu Y, Wang Q. J. Appl Polym Sci, 2010, 116(1): 45~49.
- [4] Liu Y, Feng Z, Wang Q. Polym Compos, 2009, 30(2): 221~225.
- [5] Liu Y, Yi J S, Cai X F. J. Therm. Anal Calorim, 2012, 107(3): 1191~1197.
- [6] 李恺丹, 许家友, 刘杰, 胡卫华, 岳瑟. 材料科学与工程学报, 2014, 4: 003.
- [7] Yi J, Liu Y, Pan D, Cai X. J. Appl Polym Sci, 2013, 127(2): 1061~1068.
- [8] Yi J, Yin H, Cai X. J. Therm. Anal Calorim, 2013, 111(1): 725~734.
- [9] Yang K, Xu M J, Li B. Polym Degrad Stab, 2013, 98(7): 1397~1406.
- [10] Li B, Xu M J. Polym Degrad Stab, 2006;91(6):1380~1386.
- [11] Dai J F, Li B. Synthesis, J Appl Polym. Sci, 2010;116(4):2157~65.
- [12] Su X, Yi Y, Tao J, Qi H Q, Li D Y. Polym Degrad Stab, 2014, 105: 12~20.
- [13] 王宇旋, 姜宏伟. 高分子学报, 2009, 1(4): 325~330.
- [14] Xu M L, Chen Y J, Qian L J, Wang J Y, Tang S. J Appl Polym. Sci, 2014.
- [15] Feng C M, Zhang Y, Liu S W, Chi Z G, Xu J R. J. Appl Polym Sci, 2012, 123(6): 3208~3216.
- [16] Wen P Y, Wang X F, Wang B B, Yuan B H, Zhou K Q, Song L, Hu Yuan, Richard K. Polym Degrad Stab, 2014.
- [17] Wang N P, Tang H S, Xia L P, Shao S C, Zhu J, Peng Z H. Adv Mater Res, 2014, 1033: 623~626.
- [18] Wang H F, Zhu P, Zhang J B. 2005, Text Aux, 22:15~17.
- [19] Hu X P, Li Y L, Wang Y Z. 2004, Macromol Mater Eng, 289:208~121.
- [20] Zuo J D, Su Y K, Liu S M, Sheng Q. J. Polym Res, 2011, 18(5): 1125~1129.
- [21] 刘婧妍, 袁漂漂, 张小东, 路晓艳, 许苗军. 塑料科技, 2014, 7: 114~118.
- [22] 王正洲, 章斌, 孔清锋, 揭敢新. 高分子材料科学与工程, 2012, 27(12): 163~166.
- [23] 高田田. 高效聚丙烯阻燃剂的研究与开发. 上海: 华东理工大学, 2014.
- [24] Wu K, Shen M M, Hu Y. J Polym Res, 2011, 18(3): 425~433.
- [25] Nie S B, Peng C, Yuan S J, Zhang M X. J Therm Anal Calorim, 2013, 113(2): 865~871.
- [26] Wu K, Song L, Wang Z Z, Hu Y. J Polym Res, 2009, 16(3): 283~294.
- [27] Zheng Z H, Qiang L H, Yang T, Wang B N, Cui X J, Wang H Y. J Polym Res, 2014, 21(5): 1~15.
- [28] Sun L S, Qu Y T, Li S X. J Therm Anal Calorim, 2013, 111(2): 1099~1106.
- [29] Wang N, Mi L, Wu Y X, Zhang J, Fang Q H. J Therm Anal Calorim, 2014, 115(2): 1173~1181.
- [30] 吴正环, 曾小平, 曹贤武. 塑料科技, 2010 (8): 83~86.
- [31] 尹昌宇, 赖学军, 张海丽, 李红强, 曾幸荣. 塑料科技, 2011, 39(7): 99~102.
- [32] 马志领, 范聪然, 马鑫. 中国塑料, 2011, 25(10): 77~80.
- [33] 秦兆鲁, 何兰岚, 杨荣杰, 李定华. 厦门: 中国阻燃学会. 2012.
- [34] 孙杰, 陈希磊, 孙道兴. 化学工程与装备, 2012, 3: 15~18.
- [35] 何淑琴, 胡源, 宋磊, 唐勇. 中国科学技术大学学报, 2006, 36(4): 408~412.

[36] Tang Y, Hu Y, Li B G, Liu L, Wang Z Z, Chen Z Y, Fan W C. J Polym Sci, Part A: Polym. Chem., 2004, 42(23): 6163~6173.

[37] Kandola B K, Smart G, Horrocks A R, Joseph P, Zhang S, Hull T R, Ebdon J, Hunt B, Cook A. J Appl Polym Sci, 2008, 108(2): 816~824.

[38] Zhu F, Liu D, Cai G P, Tan X F, Wang J, Lu H D, Wilkie C A. Polym Adv Technol, 2014, 25(2): 211~216.

[39] Liu H, Zhong Q, Kong Q H, Zhang X G, Li Y J, Zhang J H. J Therm Anal Calorim, 1~7.

[40] 孔繁清, 李金, 胡源, 闫慧忠, 宋磊, 孙晓华. 稀土, 2013 (002): 27~32.

[41] 孔繁清, 胡源, 闫慧忠, 李金, 熊玮, 李宝犬, 王利. 稀土, 2011, 32(5): 12~15.

[42] Ren Q, Wan C Y, Zhang Y, Li J. Polym Degrad Stab, 2011, 22(10): 1414~1421.

[43] 刘国胜, 周友, 郝建薇. 合成树脂及塑料, 2013, 30(5): 15~19.

[44] 刘国胜, 周友, 郝建薇. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(9): 98~102.

[45] 许召赞, 陈明军, 颜渊巍, 陈力, 王玉忠. 中国阻燃, 2013 (3): 25~27.

[46] 李艳涛, 李斌, 戴进峰. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(6): 56~59.

[47] 鲍文波, 高苏亮, 季洋, 张惠, 高广刚, 李斌. 塑料科技, 2011, 39(11): 42~45.

[48] 郝建薇, 温海旭, 杜建新, 杨荣杰, 欧育湘. 北京理工大学学报, 2012, 32(010): 1091~1095.

[49] Ye L, Zhang Y J, Wang S H, Gao G G, Liu J X, Zhou Y L, Liu H. J Therm Anal Calorim, 2014, 115(2): 1065~1071.

[50] 宋平安. 膨胀阻燃, 纳米阻燃及其协同阻燃聚丙烯的研究. 浙江: 浙江大学博士学位论文, 2009.

[51] 王冉. 卷宗, 2013, 3(7): 266~266.

[52] 任强. 膨胀阻燃聚丙烯的改性及协同作用研究. 上海交通大学博士学位论文, 2010.

[53] Zhou R M, Lai X J, Li H Q, Tang S, Zeng X R. Polym Compos, 2014, 35(1): 158~166.

[54] 杜宝宪. 纳米填料/膨胀型阻燃剂复配阻燃聚丙烯研究. 浙江: 浙江大学硕士学位论文, 2010.

[55] 李小吉, 李秀云, 杨莉, 马寒冰, 徐康林, 唐安斌. 中国塑料, 2013 (3): 53~57.

[56] 杨美珠. 化学工业与工程技术, 2011, 32(4): 24~29.

[57] 张现军. 聚丙烯/氢氧化镁/POE 三元无卤阻燃复合材料的研究. 中北大学硕士学位论文, 2010.

[58] 冯金清. 环保高效阻燃聚丙烯复合材料性能及其表征的研究. 华南理工大学硕士学位论文, 2013.

[59] 吕明福, 张师军, 张薇, 尹华, 邵静波, 吕芸. 合成树脂及塑料, 2003, 20(4): 47~50.

Research Progress of Intumescent Flame Retardant Polypropylene and its Mechanical Modification

WANG Hao¹, JIN Jing^{2*}

(1. Graduates Forces, Chinese People's Armed Police Force Academy, Langfang 065000, China;

2. Department of Fire Protection Engineering, Chinese People's Armed Police Force Academy, Langfang 065000, China)

Abstract: The need to optimize mechanical properties and thermal properties has motivated the development of flame retardant polypropylene system for several decades. The recent research progress of intumescent flame retardant polypropylene is reviewed in this paper, including developments of novel charring agents and new techniques on modification of flame retardant systems. Meanwhile, the synergistic effect of the flame retardant system on the mechanical properties is introduced in flame retardant polypropylene; especially on the impact strength of flame retardant polypropylene. The trends of the future development of the flame retardant polypropylene system have been proposed.

Key words: Flame retardant polypropylene; Mechanical properties; Intumescent flame retardant system; Synergistic effect