

聚磷腈材料在防护涂层中的应用

李爱元¹, 张慧波¹, 孙向东¹, 王建中², 张宏伟³

(1 宁波职业技术学院化工系, 宁波 315800; 2 中国兵器科学研究院宁波分院聚磷腈工程中心, 宁波 315103; 3 华南理工大学, 广州 510640)

摘要 介绍了聚磷腈材料结构及其在阻燃涂层、耐高温涂层、防腐涂层和防污涂层等防护涂层领域中的应用研究进展。

关键词 聚磷腈 防护涂层 防腐 防污 耐温

Application Research Progress of Polyphosphazene Materials in Protective Coating

LI Aiyuan¹, ZHANG Huibo¹, SUN Xiangdon¹, WANG Jianzhong², ZHANG Hongwei³

(1 Department of Chemical Engineering, Ningbo Professional and Technical College, Ningbo 315800; 2 Polyphosphazene Engineering Center, Ningbo Branch of China Academy of Ordnance Science, Ningbo 315103; 3 South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract Structure of polyphosphazene materials was introduced. Research progress of polyphosphazene materials in protective coating field such as flame retardant coating, high temperature resistant coating, corrosion protection coating, and antifouling coating was discussed in detail.

Key words polyphosphazene, protective coating, retardant, corrosion, antifouling

随着现代科技的发展,防护涂层在各个领域得到迅速发展。防护涂层正朝着高性能、多功能、低毒性的方向发展。聚磷腈作为三类无机聚合物之一,已经广泛应用于航空航天、军事工业、石油化工、功能材料、生物医学材料、液晶以及光电材料等多个方面。由于聚磷腈材料具有良好的光、热稳定性,抗氧化性,耐水、耐溶剂、耐油类和化学品,生物相容性好,耐辐射,耐低温及不燃烧等优良性能,在防护涂层领域也得到了蓬勃的发展。美国的 Firestone、Horizones 公司,日本的帝人公司和法国 Atochem 公司已经实现了聚磷腈系列产品的工业化生产^[1~12]。

1 结构和性能

聚磷腈的结构通式见图 1。由于它不仅具有 P-N 无机主链,而且每个 P 原子上连有的两

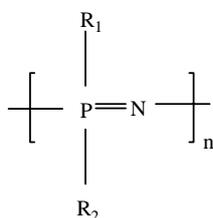


图 1 聚磷腈化合物结构通式

Fig.1 Polyphosphazene structural formula

个侧基 R_1 、 R_2 可以是具有不同特性的有机基团(单一的或混合的),改变侧基即赋予聚合物以新的性能,从而使这类物质兼有有机和无机聚合物的特性。

2 聚磷腈材料在防护涂层中的应用

2.1 聚磷腈材料在阻燃涂层中的应用

由于聚磷腈材料具有优良的阻燃性和低发烟性,而且在裂解和燃烧时产生的气体和产物无毒性或低毒性,使其在阻

燃涂层中具有广泛的应用。聚磷腈和各种有机材料的极限氧指数(LOI)和最大烟密度(D_m)见表 1。由表可知,聚磷腈材料的极限氧指数可以和聚氯乙烯相媲美,某些聚磷腈化合物大大超过聚氯乙烯;聚磷腈的最大烟密度远远小于大多数有机化合物;由于聚磷腈化合物中卤素含量很少,可以避免绝大多数有机卤素阻燃涂层燃烧放出的卤素毒性气体的缺点。

表 1 聚磷腈燃烧和发烟性能与普通材料的比较

Table 1 Burning and fuming performance comparison table of polyphosphazene and other organic materials

材料种类	LOI/%	D_m
聚乙烯	17	150
聚苯乙烯	10	468
聚二甲基硅氧烷	26	385
聚碳酸酯	27	660
聚氯乙烯	44	525
氟代烷氧基聚磷腈	67	-
芳氧基聚磷腈	43	40

HANG 等^[13]研究通过聚磷腈化合物 NPAZ(结构式见图 2)交联改性聚氨基酯。发现聚氨基酯涂层通过 2% 的 NPAZ 改性后,在 300 时,热失重降低了 2 倍多,燃烧时间延长了 1.5 倍多,剩炭率提高了 1.6 倍,热释放减少了 27.8%。

Park 等^[14]合成了聚磷腈马来酰亚胺化合物(结构式见图 3)。该聚合物在的优点是在火焰中不燃烧。它与石墨层压成复合材料,在 300 时,极限氧指数竟达 100%,甚至在 300 下置于纯氧中仍不燃烧。Parker 还合成了阻燃、耐热性能优异的聚磷腈六氟乙丙烯酰亚胺聚合物。这类化合物可以广泛应用于阻燃防火性能要求较高的宇航领域的阻燃涂层。

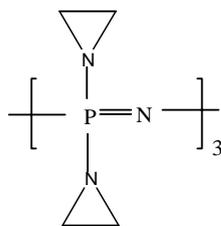


图2 NPAZ 结构式

Fig.2 NPAZ structural formula

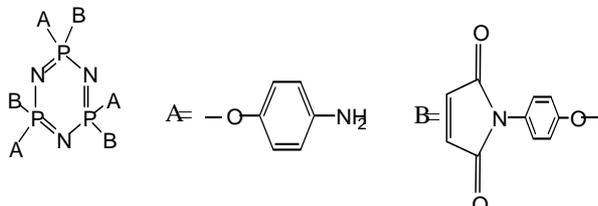


图3 聚磷腈马来酰亚胺化合物结构式

Fig.3 Phosphazene-maleimide structural formula

Chen 等^[15]制备了 HPCP(结构式见图 4)聚磷腈反应性木材阻燃涂料。该阻燃涂料克服了传统添加性阻燃涂料由于阻燃添加剂造成的固化难和降解问题。该涂料无卤、无毒、耐溶剂性能好,并且涂料的失重降低 28%,铅笔硬度达到 6H,炭化指数达 26。

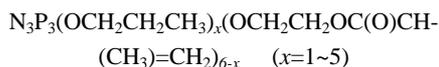


图4 HPCP 结构式

Fig.4 HPCP structural formula

胡源等^[16,17]用磷腈化合物改性聚氨酯,发现磷腈化合物可以起到多重阻燃效果。磷腈化合物可减少燃烧过程中气相中的长寿命自由基,有利于抑制自由基的生成;磷腈化合物在高温条件下本身构成一协调体系,可使聚氨酯脱水炭化,形成具有隔绝作用的炭化膜;磷腈化合物在中等温度下促进聚氨酯的热分解,释放出 NH₃ 不燃性气体,阻止燃烧。

2.2 聚磷腈材料在耐高温涂层中的应用

在现代航空航天等军事部门,迫切需要耐高温的涂层来保护高速运动的航天器,使其避免因摩擦等产生的高温的破坏。一般的有机高分子涂层最大的缺点就是不耐热,不能在高温条件下使用;在高温时发生熔融或碳化,有时甚至剧烈燃烧。由磷腈化合物组成的多环状聚磷腈高聚物,具有极高的热稳定性,是重要的耐高温高分子材料。

由六氯环三磷腈和多元胺(三聚氰胺、六次甲基四胺,对苯二胺等)反应生成的模压高分子材料可用作导弹或其他航天器头部的耐高温涂层防护材料。并且磷腈网状高分子材料还可以提供现代军事技术需要的陶瓷涂层材料。该涂层材料能承受 1200 以上的高温。Park 等^[13]合成了聚磷腈马来酰亚胺化合物,该聚合物在 380~400 开始分解,在空气中最大分解温度是 700,在氮气中于 350、450 和 550 恒温加热 24h,分别失重 0.9%、8.5%和 37%。在空气中或氮气中的焦化率比非常高,在 800 下的焦化率达 82%。有资料报道,美国空军材料实验室正在研制一种聚磷腈纳米复合涂层。该涂层燃烧后形成的纳米薄膜用作火箭等航天器的

高温保护涂层。

2.3 聚磷腈材料在防腐涂层中的应用

由于聚磷腈材料具有优异耐水、耐溶剂、耐油类和化学品等性能,它被广泛应用在防腐涂层领域。吴叙琴^[18]等通过环氧树脂和磷腈化合物进行缩聚反应生成改性环氧。该环氧化合物分解温度为 275,吸水率小于 20g/m²。它可以广泛应用在防腐底漆,改变环氧树脂在高温高湿环境中易于吸湿而出现胶层剥落、耐候性差等缺点。Adam 等制备出一种聚磷腈树脂 PPZTM(结构式见图 5)。通过对硫醚、磷酸盐、去污剂 DS-2 的腐蚀试验,发现该树脂具有优异的耐腐蚀性能,并且其他性能也非常好,如收缩率低、硬度高。

2.4 聚磷腈材料在防污涂层中的应用

由于出色的防污性能和低毒性,使聚磷腈材料倍受防污涂料界的青睐。日本的 Kansai Pain 公司^[19]已经成功开发出聚磷腈防污涂料(结构式见图 6)。该涂层厚度为 100 μm 时,经过 6 个月的海岸实地试验,防污性能优良。这种防污涂料通过分子结构的中微量有机氯的不断水解来达到防污目的,并且还可以产生自抛光效应。该防污涂料的水解产物是醇类等富有营养的化合物,不会对海水产生污染,可以避免目前防污涂料主力军—有机锡自抛光防污涂料(SPC)污染海水的缺点。

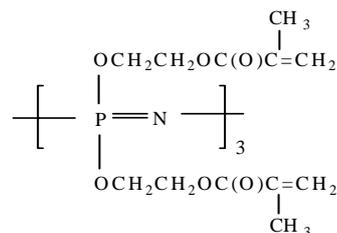


图5 PPZTM 结构式

Fig.5 PPZTM structural formula

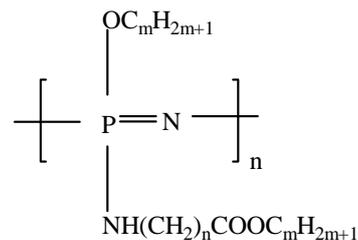


图6 聚磷腈防污涂料结构式

Fig.6 Phosphazene antifouling paint structural formula

美国的军事部门已经开发出防腐阻燃聚磷腈手套防护涂层,该手套不仅可以抗石油溶剂,而且耐低温性能非常好,解决了 -50 的北极地区动力设备配料手套的问题。美国爱达荷州的国家工程实验室也成功开发出织物防水防油聚磷腈防护涂层。

2.5 聚磷腈材料在他涂层中的应用

在其他涂层领域,聚磷腈也显示出优越的性能。陈兆斌^[20]对聚磷腈膜 POP(结构式见图 7)制备的用作电摄影感受器的光导涂层进行了研究。研究表明,以 POP 为基础的光导涂层非常适合作为缩微胶片等的光感受器。POP 涂层的机械性能好,表面的坚牢度、挠曲性等比目前应用于电摄影

的咪唑类聚合物优越。Katoka 等^[21]用含有聚磷腈树脂的涂层改善太阳能电池的表面性能,结果表明该涂层起到了很好的效果。国外的有些学者还研究了聚磷腈防辐射涂料在核电站废水屏蔽方面的应用。

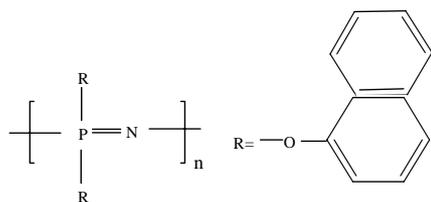


图7 聚磷腈膜 POP 结构式

Fig.7 POP structural formula

3 存在问题

目前主要有以下两个因素制约着世界聚磷腈产业的发展:

(1) 聚磷腈材料的主要原料单体-六氯环三磷腈价格昂贵。由于生产六氯环三磷腈所需原料的污染和规模企业较少,使得产品生产厂家少,产品贵(特别是国外企业销售的产品)。目前国内也有几家公司在小规模生产,但均不成规模。

(2) 聚磷腈材料合成对原材料纯度和合成环境苛刻,生产成本过高,难于工业化。目前聚磷腈材料不同的合成方法对原料的纯度、合成过程中的水分等均要求到达 ppm 级,否则产品会由于水中的羟基使材料失去原来的功能性,所以工业化问题急需解决。目前,国外一些公司虽然已经实现了聚磷腈产品的工业化,但技术壁垒和产品价格相当高。

4 前景展望

几十年的研究表明,聚磷腈材料在涂层领域的应用中取得了显著的效果,丰富和发展了高分子材料科学,并且越来越多的信息表明这个领域已经成为涂料界的重要领域。聚磷腈材料虽然在我国研究较晚,但近年来各方面均有较大的发展,笔者深信在我国广大科研工作者和相关企业的共同努力下,我国的聚磷腈材料产业必将有一个光辉灿烂的明天。

参考文献

- 1 Bruno Ameduri ,Bernard Boutevin .J Fluorine Chemistry , 2005 , 5:1
- 2 Mario Gleriaa ,Roberta Bertanib ,Roger De Jaeger ,et al .J Fluorine Chemistry , 2004 , 125:329
- 3 June Ho Jung , Tanja Kmecko , Christopher L , et al . Macromolecules , 2005 , 38:2122
- 4 时虎,胡源.精细与专用化学品,2002,(12):17
- 5 Zhang Teng ,Cai Qing ,Wu Dezhen ,et al .J App Poly Sci , 2005 , 95:880
- 6 Carter R , Wycisk R , Yoo H , et al . Electrochem and Solid State Lett , 2002 , 5 (9) :195
- 7 Orme C J , Harrup M K , McCoy J D , et al . J Membrane Science , 2002 , 197:89
- 8 李振,詹才茂,秦金贵.功能高分子学报,2000,(2):240
- 9 Allcock H R . ACS Symp Ser , 1988 , (360) :250
- 10 Allcock H R . Angew Chem Int Ed Engl , 1977 , (16) :147
- 11 Greisha Y E , et al . Biomaterials , 2005 , 26: 1
- 12 储昭荣,徐博,王凤武.涂料工业,2006,36(5):22
- 13 Woei kae hang , Jen taut yeh , Kwei ju chen , et al . J Appl Poly Sci , 2001 , 79:662
- 14 Kumar D , Fohlen G M , Parke J A . Macromolecules , 1983 , 16:1250
- 15 Chen W , Chuang J R , Yang Y C , et al . J Appl Poly Sci , 1998 , 69:115
- 16 胡源,河村敏行,桂宙.中国科学技术大学学报,1998,28:298
- 17 胡源,胡进良,范维澄,等.火灾科学,1996,5:12
- 18 吴叙琴,高敏芝.高分子通讯,1965,7:229
- 19 Kiyoshi Nanshi ,Hiroyuki Nakayama .JPat ,8627278 .1987
- 20 陈兆斌.感光材料,1989,(6):19
- 21 Katoka Ichiro ,Kawakami Soicir , Mori Masahiro .JPat , 94196742 . 1994