

无卤阻燃材料的研究进展*

查忠勇, 侯文斌, 晏华, 王志娟, 王雪梅, 余荣升

(中国人民解放军后勤工程学院军事油料应用与管理工程系, 重庆 400016)

摘要 介绍了磷系阻燃剂、硅、氮系阻燃剂、膨胀型阻燃剂及纳米型阻燃剂等几类无卤阻燃剂的研究进展, 重点介绍了聚磷酸铵 (APP) 为主要组分的膨胀型阻燃剂。该系列阻燃剂是无卤阻燃剂中的典型代表, 其热稳定好、高效、抑烟、安全、无毒, 对环境基本无污染, 在阻燃材料中得到广泛的应用, 并将逐渐代替含卤阻燃剂。

关键词 磷系阻燃剂 膨胀型阻燃剂 纳米型阻燃剂 研究进展

Progress on Developments Of Non-halogen Flame Retardants

ZHA Zhongyong, HOU Wenbin, YAN Hua, WANG Zhijuan, WANG Xuemei, YU Rongsheng

(Department of Petrochemistry, Logistic Engineering University, Chongqing 400016)

Abstract The current progress in research of some non-halogen flame retardants, such as phosphorous flame retardant, silicon flame retardant and nitrogenous flame retardant, intumescent flame retardant and nanosized flame retardant are reviewed, with emphasis on the intumescent flame retardant composed of APP mostly. The intumescent flame retardant composed of APP is the excellent typical representation of the non-halogen flame retardant. It has so many excellences, such as good stability, high efficiency, suppressing smog, safety, nontoxicity and environment-friendly property, thus gets extensive application which will take the place of the halogen flame retardant gradually.

Key words phosphorus flame retardant, intumescent flame retardant, nanosized flame retardant, research progress

随着合成材料工业的发展, 阻燃化已成为合成材料改性的一个重要内容, 阻燃材料的研究也备受瞩目。目前, 全球阻燃剂市场上最常用的为卤系阻燃剂 (尤其是溴系阻燃剂), 其添加量相对较少, 阻燃效率却特别高。但由于其燃烧时释放出大量烟雾和有毒、腐蚀性气体, 导致环境污染, 因此其应用范围越来越受到限制。欧盟议会和欧盟理事会 2003 年 1 月 23 日通过第 2002/95/EC 号《关于在电气电子设备中限制使用某些有害物质指令》, 限制某些含溴阻燃剂在电子电气产品中的应用, 因此高阻燃、高安全、低毒、低烟、无腐蚀性气体产生的无卤型阻燃材料已成为近年来阻燃材料研发的趋势。

目前国内外研究的无卤型阻燃材料主要包括磷系阻燃剂、氮系硅系阻燃剂、膨胀型阻燃剂和纳米型阻燃剂等。

1 磷系阻燃剂

磷系阻燃剂具有热稳定性好、不挥发、不产生腐蚀性毒气、效果持久等优点, 应用广泛, 国外对此进行了大量的研究。按组成和结构可分为无机磷阻燃剂和有机磷阻燃剂。无机磷阻燃剂主要以红磷、磷酸盐及磷-氮基化合物为主; 有机磷系阻燃剂具有阻燃和增塑双重功效, 主要以磷酸酯、亚磷酸酯和膦酸酯为主。此外, 还有多种磷取代基的化合物、多聚物等。磷系阻燃剂是弱的火焰抑制剂, 对聚合物阻燃作用主要以凝聚相阻燃为主。

红磷是一种性能优良的阻燃剂, 发烟量小、低毒、应用范围广, 能单独使用, 也可与其他阻燃剂共同使用。但红磷

在使用过程中易吸潮、易氧化、易释放剧毒气体、粉尘易爆炸等, 因此使用受到很大限制。

为了提高其安全性、稳定性以及减少色污染, 并改善其与基体树脂的相容性, 对红磷进行表面处理是研究的主要方向, 其中微胶囊化^[1]是最有效的方法。

按照红磷包覆的材料 (囊材), 微胶囊化红磷的处理方法可分无机包覆法、有机包覆法和无机-有机复合包覆法。复合包覆法是在无机包覆红磷的基础上选择适当的高分子材料将囊材进行再次包覆, 是目前最为理想的红磷改性方法。而将红磷和氮、硅等协同应用于高分子材料的阻燃中, 则可收到更好的协同阻燃效果。

目前一般使用氢氧化铝、金属硫酸盐、合成树脂为包裹壁材, 但是推向市场的不多。

磷酸酯资源丰富, 价格低廉, 是有机磷系阻燃剂中的主导产品。但磷酸酯具有一定毒性和难闻的气味, 耐热性差, 在燃烧时有滴落物产生, 与高分子材料相容性差, 使用受到一定的限制。为了避免上述缺点, 开发一些高分子缩聚型磷酸酯成为其发展方向之一。

2 硅、氮系阻燃剂

近年来, 硅系阻燃剂以有害性低而引起世人的重视。按组成和结构可分为无机硅和有机硅系阻燃剂。

无机硅阻燃剂主要为 SiO_2 , 其阻燃机理是: 当高分子材料燃烧时形成 SiO_2 覆盖层, 起到绝燃和屏蔽双重作用。 SiO_2 很少单独使用, 常与卤化物并用。

*后勤工程学院青年基金资助项目 (2006-0610)

查忠勇: 男, 1975 年生, 讲师, 应用化学方向 晏华: 通讯联系人, 教授, 博士生导师 Tel: 023-68756455 E-mail: zhazhongyong@163.com

有机硅高分子阻燃剂具有高效、无毒、低烟、防滴落、无污染等特点,对制品的性能影响很小。其阻燃机理^[2]是:当高分子材料燃烧时有机硅生成碳化硅,阻止燃烧生成的挥发物外逸,隔绝氧气与树脂接触,防止熔体滴落,从而达到阻燃的目的。有机硅阻燃剂主要有硅油、硅树脂、硅橡胶及有机硅烷醇酰胺等。美国 GE 公司生产的 SFR-100 对聚烯烃具有良好的阻燃效果,同时改进了树脂的加工和力学性能,赋予基体优异的阻燃性和抑烟性,可用于防火安全要求非常严格而普通阻燃体系不适用的场合^[3]。

目前,单独使用氮系阻燃剂阻燃效果不佳,但与含磷阻燃剂结合而成的膨胀型阻燃剂体系,其阻燃效果就很好。

3 膨胀型阻燃剂

膨胀型阻燃剂(IFR)是以磷、氮为主要成分,燃烧时表面生成一层均匀的碳质泡沫层,能起到隔热、隔氧、抑烟的作用,并能防止产生熔滴现象,故具有良好的阻燃性能。它主要通过形成多孔泡沫碳层在凝聚相起阻燃作用,但也可在气相发挥阻燃作用。一般由酸源(脱水剂)、碳源(成碳剂)和气源(氮源、发泡源)等3个部分^[4]组成。

在膨胀型阻燃剂中,三聚氰胺因兼有阻燃、发气及成碳多种功能而被广泛应用。师华综述了近年来三聚氰胺磷酸盐类的性能研究和在IFR中的应用。采用分步碱液滴加的新工艺合成膨胀型聚氰胺盐阻燃剂,可获得较高的产率;而利用固相力化学方法制备的膨胀型聚丙烯阻燃复合材料则可大大提高材料的阻燃性能。

近年以聚磷酸铵(Ammonium polyphosphate,简称APP)为主要组分的膨胀型阻燃剂越来越受到重视。APP是长链状含磷、氮的无机聚合物,其分子通式为: $(\text{NH}_4)_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ^[5],当聚合度(n)较大时也可用 $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ 表示。APP既可以作酸源又可以作气源。其阻燃机理是:APP受热脱水后生成聚磷酸强脱水剂,促使有机物表面脱水生成碳化物,加之生成的非挥发性磷的氧化物及聚磷酸对基材表面进行覆盖,隔绝空气从而达到阻燃的目的。APP在225左右热分解生成磷酸,高于300进一步脱水形成聚磷酸或聚偏磷酸。由于同时含有氮元素,APP受热分解时释放出 CO_2 、 N_2 、 NH_3 等气体,这些气体不易燃烧,阻断了氧的供应,实现了阻燃增效和协同效应的目的,同时氮的增效和协同作用还使该阻燃剂具有发烟量少、不产生有毒气体及具有自熄性等特点。由于它含磷量高、含氮量多、热稳定性好、水溶性小、近于中性、阻燃效果好,是膨胀型阻燃剂不可缺少的主要原料,现已成为阻燃技术领域中的一个研究热点。

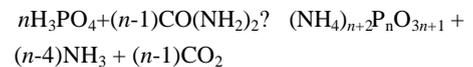
根据聚合度 n 的大小,APP可分为短链APP($n=10\sim 20$),称水溶性APP;长链APP($n>20$)称水不溶性APP。其中长链APP阻燃效果更好、用途更为广泛。国外开发产品的 n 值可达到几千^[6],美国、日本、德国和俄国均已商品化,其产量增加很快。我国近年来也开始进行研制,但 n 值约在20左右,产品水溶性高,限制了其在聚合物阻燃上的应用。

聚磷酸铵的制备方法很多,但大多数方法所制备出的产品都是短链的水溶性APP,而水难溶的APP生产方法还很有有限。APP有、 α 、 β 、 γ 、V等多种晶型,其中型、

V型难溶于水。资料表明,可以利用现有型APP产品通过晶型转变制备型APP^[7]。所以合成长链的水难溶性APP有两条途径:(1)通过磷酸或磷酸盐加入氯化剂控制工艺条件聚合生成水难溶性APP;(2)通过APP的其他较容易制备的晶型转化生成水难溶的型APP。

3.1 磷酸-尿素聚合法

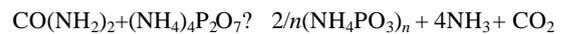
反应原理: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$



该法是工业合成磷酸铵中最常见、最实用的方法,具有生产工艺简单、设备要求不高、工艺条件易达到、原料来源广、生产成本低等优点。但是工业磷酸浓度为80%~85%,水的存在使聚合度难以提高,一般聚合度在20~30^[8]。沈阳化工学院的李茂林等^[9]研究认为该反应的最佳条件为:反应温度220,反应时间3h,磷酸与尿素的摩尔比1.0:1.8。同时发现在180发泡时间长,反应充分,所得产品的聚合度大。在该反应中加入缩合剂可使聚合度由34提高到170。该方法是目前中小企业合成APP普遍采取的生产方法,但主要还是用于合成水溶性的短链聚磷酸铵。

3.2 磷酸二氢铵-尿素聚合法

反应原理: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$



磷酸盐与尿素反应是合成APP的主要途径。而磷酸二氢铵与尿素聚合法又是最常见、最有效的一种方法。吕建平等利用此法在其确定的最佳工艺条件(反应温度220~250,尿素与磷酸二氢铵的摩尔比为1:1.2,原料水分小于0.8%)下能够合成聚合度在50左右、水溶性较小的APP^[10]。

目前在国内外利用这两种原料进行聚合更常见的一种方法是在聚合过程中加入一定的溶剂,如液体石蜡。由于液体介质的存在使两种原料可均匀分散,反应也较为完全,尿素分解出的氨气不会很快释放到反应区域之外,较好地保持了反应过程的氨环境。Makoto Watanabe等研究发现:在不加入分散介质的情况下,若使该反应完全处于敞开状态,则产物为酸性,其最大pH值仅为4,低于行业标准中4.5~6.5的规定;当反应处于完全密封状态时,产品pH值在7以上,过量的氨吸附在产品中,影响了产品质量。因此合成过程中,如何控制氨源的比例是一个重要问题,而单纯使用磷酸铵盐和尿素进行合成并不能达到好的效果,所以需要考虑在合成过程中通入流动的氨气。在通氨条件下则可以将聚合产物的pH值控制在5.5~6.5。另外,若在反应过程中加入型APP作晶种,可以缩短反应时间。

此方法通过控制良好的反应条件可以制出 n 值较大的APP,而且反应条件容易达到,原料安全性高。但是反应结束后,要进行脱除液体石蜡的工作,相对增加了生产步骤,提高了生产成本。而且目前脱除液体石蜡最实用的苯洗法难以实现工业化。

3.3 磷酸氢二铵-尿素聚合法

该法由日本Chisso公司开发,适于工业上制备长链型

APP 产品。研究发现,磷酸氢二铵与尿素加热熔融时形成的熔体是由无定形的 APP 和未氮化的 APP 构成,当湿氨气通过此熔体时,熔体中的羟基部分地与氨气形成铵盐,同时形成晶格,此时加入 APP 型晶种则会使晶体按 APP 型所需的形状增长,最后成为所需的 APP 型晶体。按此理论在反应开始时加入一定量的 APP 型晶种,并向熔融物料通入一定量的氨气,可以制得高纯度的 APP 型产品^[11]。

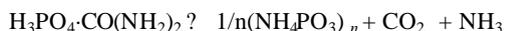
3.4 磷酸氢二铵-五氧化二磷-氨气聚合法

反应原理: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{NH}_3 \rightarrow 3/n(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$

黄祖狄等用此法制得的 APP 产品为 型晶体,溶解度较低(0.05g/100g 水以下),分解温度较高(300 以上),聚合度也有大幅度提高^[12, 13]。用五氧化二磷作缩合剂,工艺路线短、操作简便、无大量废气排出,产品质量较好,采用单一反应器,适当改变温度和时间,可得到平均聚合度不同的产品。但是五氧化二磷反应活性较大,不易控制,所需设备造价较高。随着环境保护的要求日趋严格,德国 Hoechst 公司提出了既能及时把水除去、又可循环利用氨气的不污染环境的新工艺。该法是使含有水和氨气的混合气体通过冷却器,将水冷却下来,使之离开反应体系,脱水后的氨气则进入热交换器加热到一定温度再返回反应器,从而解决了氨气的污染,实现了氨的循环使用。

3.5 磷酸脲-尿素缩合法

反应原理:



磷酸脲本身就含有尿素,而且其氮磷比与 APP 较接近,只要再加入少量的尿素通过合适的反应条件就可以合成水难溶的长链 APP。其反应原理与普通磷酸盐与尿素聚合法相似。由于其工艺简单、原料成本低而日益受到重视。

3.6 利用 型 APP 转化法

资料表明,利用 型 APP 直接加热转化可以制备 型 APP: C. Y. Shen 等在密闭容器中,将 型 APP 在 300 下加热 60h 得到了较纯的 型 APP。但这种长时间密封加热方法在实验室可行,不适合工业化生产。因此,目前国内外许多学者正致力于研究用特殊方法对 型 APP 进行晶型调整制备低水溶解度的 APP。章元春等在湿氨气氛下,控制反应温度在 270~290 下,反应时间 4h,使国内 型水溶性 APP 工业产品发生了晶型转化。各项表征实验证明溶解度显著降低,聚合度得到提高^[1, 15]。

4 纳米型阻燃剂

纳米型阻燃剂是由颗粒尺寸 1~100nm 的超微阻燃粒子凝聚而成的块体、薄膜、多层膜或纤维。通过将传统的无机材料超细化,利用纳米微粒本身所具有的量子尺寸效应和表面效应来增强界面作用,改变无机物和聚合物基体的相容性,达到提高阻燃性的目的。阻燃型的纳米复合材料不但可以克服含卤素阻燃剂造成“二次灾害”的缺点,还因纳米效应和纳米复合效应而使材料具有更优异的力学性能、热性能及电性能等。

常见的纳米型阻燃剂主要为纳米 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、纳米 Sb_2O_3 和纳米层状双氢氧化物阻燃剂。

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 是重要的无机阻燃剂,具有热稳定性好、无毒、抑烟、不产生腐蚀性气体、高效促基材成碳作用和除酸能力等优点。但其粒度对聚合物阻燃性能及力学性能有很大的影响。研究表明,等量的阻燃剂,粒度越小,比表面积越大,阻燃效果越好;超细粒度的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,可增强界面的相互作用,有效改善共混物的力学性能。普通的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 由于颗粒大,粒子之间的集聚成团性强,使得其与高分子材料的相容性差,所以开发纳米级 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 成为阻燃剂开发的新方向。

纳米 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的合成方法主要是液相共沉淀法。采用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和氨水变速滴加混合法可得到颗粒尺寸小于 5nm 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,而利用超重力反应沉淀法则可得到粒度可控、粒度分布窄的纳米级 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的合成工艺则有多种:采用超重力技术制备可大大提高软质 PVC 的综合性能;用反向沉淀法则可有效防止沉淀微粒间的凝聚,且有助于获得粒度小、分布均匀的纳米颗粒。

一般情况下,常常选用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与其它阻燃剂配合使用。将纳米 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 加入含有磷元素的反应型阻燃环氧树脂中,可使环氧树脂体系有较好的阻燃效果;而将纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 加入环氧树脂或氯乙烯中,不但可得到很好的阻燃效果,且分解后的产物具有碱性,能吸附有害的酸性气体,从而得到极显著的抑烟作用。

5 结束语

随着合成材料应用的日益广泛,对材料的阻燃性也提出了越来越高的要求。由于含卤阻燃剂对社会环境和人们的生活带来许多负面的影响,目前阻燃剂的使用已开始转向无卤体系,高阻燃、高安全、低毒、低烟、无腐蚀性气体产生的无卤型阻燃材料已成为近年来阻燃材料研发的趋势。不少新型高效环保阻燃剂已研发成功,但由于工艺、价格等原因,阻碍了其大规模的生产和应用。如何优化工艺、降低成本也是新型高效环保阻燃剂的研究方向。

参考文献

- 1 王秀芬. 微胶囊技术在阻燃材料中的应用进展[J]. 上海工程技术大学学报, 2004, 18(3): 2645
- 2 谢正悦, 孙逸民, 王春山. 非卤素阻燃剂之研究—[J]. 电子材料, 化工, 2001, 48(1): 37244
- 3 李永华, 曾幸荣. 苯乙烯系阻燃塑料合金的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(11): 60263.
- 4 欧育湘. 阻燃剂制造性能及应用[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2001, 168
- 5 刘树春. 聚磷酸铵的生产和应用[J]. 磷酸盐工业, 2001, 3: 9
- 6 Bourbigot S. Zerlites: New synergistic agents for intumescent fire retardant thermoplastic formulations—Criteria for the Choice of the zeolite[J]. Fire and Mate, 1996, 20(3): 145

- 7 Makoto W atanabe , Masami W atanabe . preparation of ammonium polyphosphate form from the system of ammonium orthophosphate—urea[J] . Bull Chem Soc Japan , 2000 , 73(1) : 115
- 8 李蕾 . 聚磷酸铵的合成方法分析比较[J] . 武警学院学报 , 2004 , (2) : 88-89 .
- 9 李茂林 . 新型阻燃剂聚磷酸铵的合成[J] . 辽宁化工 , 2004 , (3) : 12
- 10 吕建平 , 刘汉虎 . 高纯度水难溶性聚磷酸铵阻燃剂的研制[J] . 安徽化工 , 1997 , (2) : 26
- 11 丁著明, 范华. 阻燃剂聚磷酸铵的生产和应用[J]. 阻燃材料与技术, 2003, 4: 4
- 12 李蕾, 杨荣杰, 王雨钧. 聚磷酸铵(APP)的合成与改性研究进展[J]. 消防技术与产品信息, 2003, 6: 43
- 13 冯指南, 毛树标. 水难溶性聚磷酸铵的制备[J]. 阻燃材料与技术, 1992, 3: 4-6 .
- 14 李蕾, 杨荣杰. 利用 型 APP 制备 型 APP 的方法研究[J]. 火灾科学, 2004, 13 (3): 164
- 15 章元春, 杨荣杰, 等. 低水溶解度聚磷酸铵(LAPP)的制备与表征[J]. 阻燃材料与技术, 2004, 5: 1