

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.03.026

不饱和聚酯树脂阻燃改性技术研究进展

李泉铭^{1,2}, 杨士山¹, 吴淑新¹, 王文艳¹, 白志勇²

(1. 西安近代化学研究所, 西安 710065; 2. 山西北方兴安化学工业有限公司, 太原 030008)

摘要: 简述了不饱和聚酯树脂的结构特点及阻燃性能较差的原因。综述了近年来不饱和聚酯树脂所用的阻燃剂及阻燃改性方法, 包括卤系阻燃剂、氮系阻燃剂、磷系阻燃剂、硅系阻燃剂及其它氢氧化物、纳米粒子和天然矿物等无机阻燃剂, 分析了各类阻燃剂的特点及阻燃机理。提出对添加型阻燃剂表面改性来增加其在不饱和聚酯树脂中的相容性和分散性, 引入阻燃元素或阻燃基团来提高反应型阻燃剂的阻燃性能, 以及比较不同阻燃剂的优缺点实现高效协同阻燃的效果。

关键词: 不饱和聚酯树脂; 阻燃剂; 改性; 阻燃机理

中图分类号: TQ323.4+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)03-0157-08

Research Progress on Flame Retardant Modification Technology of Unsaturated Polyester Resin

Li Xiaoming^{1,2}, Yang Shishan¹, Wu Shuxin¹, Wang Wenyan¹, Bai Zhiyong²

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. Shanxi North Xing'an Chemical Industry Co., Ltd., Taiyuan 030008, China)

Abstract : The structural characteristics of unsaturated polyester resin and the reason of poor flame retardancy were described. The flameretardant modification methods of unsaturated polyester resin in recent years were reviewed, including halogenated flame retardant, nitrogen flameretardant, phosphorus flame retardant, silicon flame retardant and other inorganic flame retardant such as hydroxides, nanoparticles and natural minerals. The characteristics and flame retardant mechanism of various flame retardants were analyzed. It was proposed to modify the surface of additive flame retardant to increase the compatibility and dispersion in unsaturated polyester resin, the flame retardant elements or groups were introduced to improve the flame retardant performance of reactive flame retardant and the advantages and disadvantages of different flame retardant were compared to achieve high efficiency synergistic flame retardant effect.

Keywords : unsaturated polyester resin ; flame retardant ; modify ; flame retardant mechanism

不饱和聚酯树脂(UPR)是应用最广泛的热固性树脂之一,其原料易得、价格低廉,具有较好的耐化学腐蚀性、优良的力学性能以及较宽的加工温度范围,可以常温常压固化,广泛应用于工业、交通、建筑以及国防等多个领域。

但UPR主要由碳元素和氢元素构成,其极限氧指数(LOI)只有19.6%,极易燃烧,阻燃性能及耐热性能较差,燃烧时会产生大量的有害浓烟,而且树脂自身的成炭能力很差,在700℃下的残炭率仅为1.16%,所以国内外研究人员对UPR的阻燃性能进行了大量研究,并得到了广泛应用^[1-4]。随着技术水平的提高及研究的不断深入,近年来,阻燃改性技术向着高效、无毒、性能稳定、加工简便、成本低廉的方向

发展,笔者从不同类别阻燃剂出发,对UPR阻燃改性的研究现状进行了综述,并对今后的研究进行了展望。

1 UPR结构

UPR是由相对分子质量为1 000~3 000的线性预聚物和共聚单体组成的混合物。线性预聚物是由不饱和二元酸、饱和二元酸及二元醇通过缩聚反应生成的带有不饱和双键的线性低聚物,而共聚单体一般为苯乙烯。将线性预聚物与共聚单体混合,并加入引发剂和促进剂等,使树脂发生固化交联反应,成型为UPR制品^[5-6]。UPR预聚物如图1所示,其中R₁、R₂和R₃分别为二元醇、不饱和二元酸和饱和二元酸。图2为乙二醇、顺丁烯二酸酐和邻苯二甲酸酐的缩聚反应式。

通信作者: 杨士山, 博士, 研究员, 主要研究方向为绝热包覆技术

收稿日期: 2023-02-11

引用格式: 李泉铭, 杨士山, 吴淑新, 等. 不饱和聚酯树脂阻燃改性技术研究进展[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(3): 157-164.

Li Xiaoming, Yang Shishan, Wu Shuxin, et al. Research progress on flame retardant modification technology of unsaturated polyester resin [J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(3): 157-164.

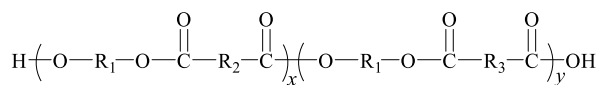


图1 UPR 预聚物

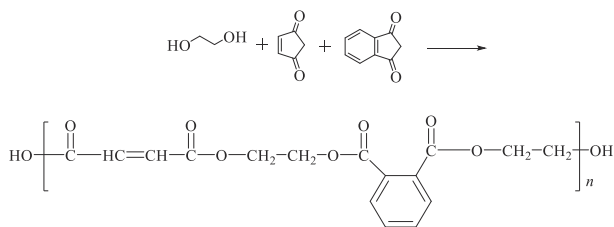


图2 UPR 的缩聚反应

2 UPR 阻燃改性

为了赋予UPR的阻燃性能,一般采用以下两种方法:一种是添加型阻燃改性,即在UPR成型过程中加入阻燃剂;另一种是反应型阻燃改性,即用含阻燃元素的中间体为原料合成阻燃UPR。通过文献报道,近几年,添加型阻燃剂成为主要的研究趋势。

不同类型阻燃剂的阻燃机理主要分为3种:气相阻燃、凝聚相阻燃和热交换中断阻燃。原理分别是中断可燃气体的燃烧、中断固态物质的分解反应以及带走部分热量,使树脂不能达到热分解温度,不能提供可燃的气体。以上方式均可使燃烧停止或延缓,从而达到阻燃的目的^[7]。

2.1 卤系阻燃剂

卤系阻燃剂由于阻燃效率高,LOI可达40%以上、成本低廉、对材料的性能影响较小,所以研究时间较早,应用也较广泛,主要有卤化石蜡、四溴双酚A、六溴苯、八溴二苯醚、十溴二苯醚等^[4],其中含溴阻燃剂效果较好,常以添加或反应的方式使树脂引入溴元素,并加入 Sb_2O_3 作为阻燃协效剂。但卤系阻燃剂在燃烧过程中会生成大量的烟和有毒气体,以及二噁英等剧毒物质,严重污染到环境以及威胁到人身安全,所以逐渐被淘汰,无卤高效阻燃剂成为主要的研究方向^[8-10]。

王兴华等^[8]以含溴的 N,N' -二苯甲酰胺基二苯基二硫化物(DBD)为阻燃剂加入UPR中,同时加入 Sb_2O_3 作为阻燃协效剂和 ZnO 作为催化剂,试验结果表明,当DBD, Sb_2O_3 , ZnO 质量分数分别为30%,5%和3%时,UPR的阻燃效果最佳,LOI达31%,且力学性能变化不明显。

徐晓伟等^[11]将十溴二苯醚(DBDE)加入UPR中,探究其对UPR的阻燃性能、流变性能以及磨损性能的影响。结果表明,DBDE的质量分数为25%时与添加质量分数30%的氢氧化铝体系的效果相当,LOI达30%,阻燃等级达到UL94 V-0级,UPR具有较好的抑烟效果。

张秀成等^[12]利用三氯化磷、新戊二醇、溴素及环氧乙烷合成了氯溴代烷基磷酸酯阻燃剂,研究了其在UPR中的阻燃性能。结果表明,当阻燃剂质量分数为13%时,LOI达29.5%,具有良好的阻燃效果。

2.2 氮系阻燃剂

氮系阻燃剂具有低毒、低腐蚀、低发烟量、对热和光稳定、对环境友好、阻燃效率高、加工性能稳定及价格适宜等优点,所以得到了快速发展。目前,主要应用的品种为三聚氰胺及其衍生物和胍类化合物。三聚氰胺能成为优良阻燃剂的原因是在其250~450℃发生分解反应,吸收大量的热量并放出氨,而且能够加速材料炭化成焦^[13]。

周靖上^[14]以三聚氰胺和甲基膦酸为原料合成了聚甲基膦酸三聚氰胺盐,并按不同比例添加到UPR中,结果表明,当质量分数为21%时,UPR的LOI达到38.5%,阻燃性能达到UL 94 V-0级,燃烧后形成了膨胀、致密、连续且部分石墨化的炭层,使UPR具有优异的阻燃性能。

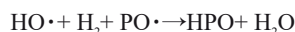
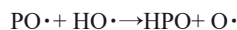
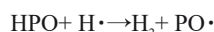
郑辉等^[15]以三聚氰胺、磷酸和季戊四醇合成了一种无卤膨胀型阻燃剂季戊四醇磷酸酯蜜胺盐,并应用到UPR中,结果表明,当阻燃剂的质量分数为18%时,阻燃性能可达到V-0级。

吴淑新等^[16]以联二脲、磷酸密胺盐联二脲、磷酸密胺盐、碳纤维为填料,分析了填料质量、碳纤维长度对UPR包覆层的耐烧蚀性能和力学性能的影响。结果表明,随着联二脲和磷酸密胺盐复合物质量的增加,包覆层的线烧蚀率逐渐降低,耐烧蚀性能逐渐增强,但当复合物质量超过50 g时,虽然线烧蚀率继续降低,但UPR的黏度变大,包覆工艺性能变差;随着碳纤维量及碳纤维长度的增加,包覆层的线烧蚀率明显降低;当长4 mm的碳纤维和复合物的质量分数分别为3%和30%时,包覆层的综合性能最佳,且燃气发生器工作完成后包覆层壳体残留率达90%。

2.3 磷系阻燃剂

磷系阻燃剂品种众多、用途广泛。其中无机磷系阻燃剂主要有聚磷酸铵、红磷(包括微胶囊化红磷)、磷酸盐;有机磷系阻燃剂主要有磷酸酯、膦酸酯、亚膦酸酯、有机磷酸盐等^[17]。近几年,研究较多的主要有聚磷酸铵、膦酸酯、磷酸酯及磷腈阻燃剂等。

磷系阻燃剂阻燃机理分为两类:一是在燃烧过程中会促进有机基团分解而形成熔融的炭化层,阻隔可燃气体的传播和热量的传递,从而阻止燃烧反应的进一步发生;二是含磷化合物燃烧时会生成自由基 $\text{PO}\cdot$,而 $\text{PO}\cdot$ 能进一步与UPR热分解生成的 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ 结合,从而有效抑制或中断燃烧的链式反应^[18],其反应机理如下:



(1)聚磷酸铵类。

聚磷酸铵(APP)是一种常用的毒性低、抑烟性能好的无机磷系阻燃剂^[19]。APP受热分解后会在树脂表面生成热稳定性更高的磷酸类化合物来隔绝空气和热量,此外,分解产生的不可燃气体将稀释周围可燃气体的浓度,从而达到阻燃

的目的^[20]。APP阻燃剂可以单独使用,也可以与其它类型阻燃剂复配使用^[21],应用较为广泛。

刘庆军等^[22]研究了APP的添加对UPR阻燃性能的影响。结果表明,当APP质量分数达到20%时,UPR的LOI达28.1%,燃烧后形成的炭化层致密光滑且结构完整,说明阻燃性能改善良好。Azman等^[23]研究了APP对UPR/不饱和酚醛树脂/蒙脱土复合材料阻燃性能的影响。当APP质量分数为30%时,UPR的LOI为29.2%,阻燃等级达到UL 94 V-1级,具有较好的热稳定性。马调调^[24]、Azman等^[25]也研究了APP对UPR阻燃性能的影响,均取得了较为理想的效果。

但随着APP添加量的增加,由于其具有较大的表面能,在树脂中易团聚,树脂的力学性能会受到较大的影响,所以一般使用其它阻燃材料与APP复配进行协同阻燃,从而降低其它性能的损失。

刘庆军等^[22]继续将APP与甲基磷酸二甲酯(DMMP)复配后对UPR进行阻燃改性。结果表明,当APP和DMMP质量分数分别为20%和16%时,树脂的LOI达到32.4%,阻燃性能明显加强,同时具有足够的力学性能。欧阳云等^[26]将APP与三聚氰胺复配加入UPR中,也起到了较好的阻燃效果。Pan等^[27]将APP与磷酸三苯酯(TPP)复配,形成膨胀型阻燃剂添加到UPR中,结果表明,当APP和TPP的含量都为28.8%时,树脂的LOI达到27.2%,阻燃等级达到UL 94 V-0级。

无机材料与APP的复配也可以起到优异的阻燃效果。彭新龙等^[28]以APP和氢氧化铝(ATH)为阻燃剂,研究了其对UPR复合材料阻燃及力学性能的影响。结果表明,当APP和ATH的质量分数分别为4.0%和54.0%时,制备的UPR树脂综合性能最佳,LOI为29.2%,且具有良好的自熄性;拉伸强度和弯曲强度分别为33.6 MPa和51.4 MPa,力学性能优良。Hapuarachchi等^[29]也采用了APP和ATH复配阻燃UPR,二者的协同使用能够改善UPR的热稳定性及阻燃性能,降低放热速率。

汪才等^[30]将APP、水镁石、ATH复配作为UPR的阻燃剂,并进行对比测试。结果表明,APP/水镁石/ATH复合阻燃剂能够显著提高UPR的热稳定性,且当质量比为1:2:1、总质量分数为40%时,UPR的LOI可达33.8%,阻燃等级达到UL 94 V-0级,燃烧后形成了致密的熔融炭层。

Reuter等^[31]研究了APP与不同矿物阻燃剂协同阻燃作用。结果表明,当APP与二乙基次磷酸铝的质量分数分别为20%和5%时,UPR的阻燃等级达到UL 94 V-0级;此配方与仅加入APP配方相比,总放热量降低了16%;通过扫描电子显微镜(SEM)显示,燃烧后形成了一层致密坚韧的残炭层。

皮文丰等^[32]、杨士山等^[33]将APP分别与层状硅酸盐类填料有机改性蒙脱土和滑石粉复配,填充到UPR包覆层中,进行了耐烧蚀性能及分散工艺的研究。结果表明,当APP与蒙脱土的质量分数分别为20%和5%,APP与滑石粉的质量分数分别为20%和30%时,UPR的耐烧蚀性能最佳,线烧蚀率

分别为0.317 mm/s和0.363 mm/s;600 °C热分解试验表明,有机改性蒙脱土复配树脂的烧蚀残炭率比计算残炭率增加8.2%,增幅较大,滑石粉复配树脂增加3.9%,有一定的促进成炭作用;其中有机改性蒙脱土能较好地分散于包覆层中,烧蚀后形成片层状残炭结构,从而改善了UPR的耐烧蚀性能。

另外,为了改善阻燃剂APP与UPR的相容性,将APP表面处理改性也有多方面的研究。王利军等^[34]制备了蜜胺包覆APP微胶囊,又以纳米二氧化硅为增强剂,研究了UPR的阻燃性能和力学性能。结果表明,树脂在燃烧过程中微胶囊破裂会释放出酸源和气源,使炭源成炭,当微胶囊阻燃剂质量分数为25%时,起到了最佳的阻燃作用。

陈苏等^[35]采用溶胶-凝胶法在APP粒子表面包覆二氧化硅,然后将偶联剂KH-570在二氧化硅包覆层上进行接枝改性,得到了无机-有机复合改性聚磷酸铵(MAPP),并将其应用于UPR中。结果表明,当MAPP质量分数为30%时,UPR的LOI可达28.5%,热稳定性提高;燃烧后残炭率也有所增加,这是因为MAPP表面的二氧化硅能促进形成紧密的炭层,而且硅、氮、磷三种元素起到了协同阻燃的作用。

Chen等^[36]采用硅烷偶联剂KH-550对APP进行表面改性,并与季戊四醇和三聚氰胺协同阻燃加入UPR中,结果表明,树脂的阻燃性、热稳定性和成炭能力显著增强,当阻燃剂的质量分数为25%时,LOI从19.8%提高到41.5%,阻燃等级达到UL 94 V-0级,最大放热率和总发烟量分别降低了54.1%和38.7%,燃烧的残炭层呈蜂窝状且基本没有裂纹和孔洞。

(2) 磷酸酯及磷酸酯类。

液体有机磷阻燃剂甲基磷酸二甲酯(DMMP)是目前应用最广泛的无卤阻燃剂之一,具有黏度低、无色透明、与树脂具有良好相容性等优点。王志涛等^[37]将液体阻燃剂DMMP加入UPR中,结果表明,当DMMP质量分数达12%时,UPR的黏度降低50.3%,LOI可达31.6%。

然而,实际上单纯的磷酸酯类阻燃剂对UPR的阻燃效果并不太理想,通常需要与有机物或无机物复配达到协同阻燃的作用。林茂青等^[38]将DMMP与三聚氰胺复配UPR进行阻燃改性。结果表明,当DMMP与三聚氰胺的质量分数分别为6%和25%时,UPR的LOI达到29.5%,三聚氰胺的加入可以减少有机磷阻燃剂的用量,降低成本。严俊杰等^[39]研究了DMMP与Al(OH)₃混合使用对UPR阻燃性能的影响,也取得了一定的效果。

许梓轩等^[40]将DMMP与三羟甲基硫化磷反应,进一步合成了一种更高效的阻燃剂,即1-硫代-1-羟甲基-3,5-二氧杂-4-氧代-4-甲基-1,4-二磷杂环己烷(SDPROP),该阻燃剂同一个环状结构上含有两个磷原子,磷含量高达28.7%,其中的硫元素在凝聚相中可以加速交联成炭,改变UPR的分解历程,并且与磷元素产生较好的协同阻燃作用,当SDPROP的质量分数为30%时,UPR的阻燃等级达到UL 94 V-0级,

LOI达到28.5%。

另外,褚夫凯^[41]合成了三种不同含磷结构的非挥发性阻燃稀释交联剂即双(2-丙烯酸乙基酯)苯基膦酸酯、双(2-丙烯酸乙基酯)苯基磷酸酯和双(2-丙烯酸乙基酯)苯基硫代磷酸酯,它们不仅可以完全取代苯乙烯,而且使树脂具有较好的阻燃性能。结果表明,当使用双(2-丙烯酸乙基酯)苯基膦酸酯时,UPR阻燃等级达到UL 94 V-0级,LOI为28%,最大放热速率和总放热量分别降低64.06%和61.54%,主要是以气相阻燃为主。

陈刘峰^[42]将自制的羟乙基甲基丙烯酸酯磷酸酯作为阻燃剂,其磷质量分数为15.1%,研究对UPR阻燃性能的影响。结果表明,当阻燃剂质量分数为5%时,UPR的LOI可达32.5%,P—O—C键分解会产生磷酸类物质覆盖于UPR基体表面,有效阻止了热分解的进行,促进了成炭,残炭率高达46.3%。袁亮等^[43]也将羟乙基甲基丙烯酸酯磷酸酯加入了一种自交联型UPR作为阻燃剂,阻燃效果较好。

(3)磷腈类。

磷腈阻燃剂是一种以磷元素和氮元素交替排列杂化的化合物。磷元素在高温燃烧时会生成偏磷酸和多聚磷酸等,促进树脂脱水形成炭化层,阻止燃烧进行;氮元素在燃烧时会产生不可燃气体,稀释周围可燃性气体的浓度达到阻燃的效果,起到了磷-氮协同阻燃的作用^[44]。

磷腈阻燃剂按结构可分为环状磷腈和聚磷腈,其中六氯环三磷腈应用最多,它是以磷氮交替为基本骨架的六元环结构,磷氮含量较高^[45]。董淑玲等^[46]以六氯环三磷腈、烯丙胺及苯胺为主要原料,通过两步反应合成了烯丙胺基五苯胺基环三磷腈(ANNCTP),磷、氮总质量分数高达33.7%。测试结果表明,当ANNCTP的质量分数为10%时,UPR的LOI为27%,树脂燃烧后残炭层致密且有微孔,阻燃效果良好。

李毅等^[47]用自制的磷腈单体六烯丙氧基环三磷腈(HACP)对UPR进行阻燃改性。结果表明,当HACP质量分数为20%时,UPR的燃烧等级达到UL 94 V-0级,LOI为30.2%;燃烧后树脂表面形成了大量的泡沫层,燃烧残炭率也提高至30%以上,在燃烧时显示出极强的稳定性,提高了阻燃效果。

陈国辉等^[48]研究了磷腈阻燃剂六(4-羟甲基苯氧基)环三磷腈对UPR包覆层性能的影响。结果表明,当磷腈阻燃剂质量分数为20%时,包覆层的线烧蚀率从0.75 mm/s降至0.36 mm/s,降幅达52%;通过微观形貌表征表明,烧蚀后包覆层的成炭能力明显提高且炭层形貌改变,有效改善了包覆层的耐烧蚀性能。

肖啸等^[49-50]采用自制的1,3,5-三(2-烯丙基苯氧基)-2,4,6-三苯氧基环三磷腈(TAPPCP)和六(2-烯丙基苯氧基)环三磷腈(HAPPCP)作为耐烧蚀填料对UPR包覆层进行改性。结果表明,当TAPPCP和HAPPCP的质量分数增至20%时,包覆层的拉伸强度由37.74 MPa分别增至55.98 MPa和60.31 MPa,线烧蚀率由0.678 mm/s分别降至0.181 mm/s和0.116

mm/s,质量烧蚀率由0.812 g/s分别降至0.253 g/s和0.206 g/s,烧蚀后形成了结构完整且具有一定力学强度的炭化层,说明UPR包覆层经过改性后,耐烧蚀性能明显提高,成炭和固炭能力大幅度增强。

(4)磷杂菲类。

磷杂菲类阻燃剂9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)是一类典型的无卤有机磷阻燃剂,具有高反应活性和良好的热稳定性,在气相和凝聚相中都有优异的阻燃效果^[51],分子中P—H键较为活泼,可以在溶液中互变异构化形成P—OH,发生亲核或亲电反应合成DOPO类衍生物^[52]。

Bai等^[53]将DOPO与2,4,6-三甲酰基苯氧基-1,3,5-三嗪合成了一种磷-氮阻燃剂,通过物理共混法将其加入UPR中,结果表明,当阻燃剂质量分数达到30%时,UPR的LOI从20.5%增大到30%,阻燃等级达到UL 94 V-0级;最大放热速率和总放热量下降。SEM显示,燃烧后形成了致密的残炭层,提高了UPR的热稳定性和阻燃性能。

李玉林等^[54]以DOPO为原料,KH-560为偶联剂,与氧化石墨烯合成了两种新型阻燃剂PGO和HPGO,再与UPR混合制得了PGO/UPR,UPR/HPGO两种阻燃复合体系,经测试结果表明,当阻燃剂的质量分数为3%时,两种复合体系的LOI分别为24.6%和27.5%,阻燃等级均达到UL 94 V-0级;拉伸强度分别为54.8 MPa和57.5 MPa;冲击强度分别为12.5 kJ/m²和16.1 kJ/m²,表现出了良好的阻燃性能和力学性能。

2.4 硅系阻燃剂

在非卤体系中,硅系阻燃剂逐渐被研究者所青睐。由于Si—O—Si结构稳定,含硅化合物不管是作为树脂的添加剂,还是与树脂组成共混物,都具有明显的成炭抑烟性和高效的阻燃性^[55],而且可以提高树脂的力学性能。硅系阻燃剂主要通过凝聚相的阻燃机理形成隔离层阻止热量和易燃气体的交换,同时可以增加成炭量^[56]。

Zulhelmi等^[57]通过溶胶-凝胶法将纳米多孔二氧化硅和氢氧化铝进行复配后,对UPR进行改性,通过热重分析、差示扫描量热法分析及水平燃烧试验评估表明,纳米多孔二氧化硅和氢氧化铝通过协同作用改善了UPR的热稳定性及阻燃性能,但由于颗粒易于团聚,所以树脂的力学性能增加不明显。

陈国辉等^[58]以笼状低聚半倍硅氧烷化合物笼状八苯基倍半硅氧烷(OPS)为填料,分析其对UPR包覆层性能的影响,结果表明,OPS化合物能均匀分散在树脂基体中,在OPS质量分数为3.8%~7.4%时,包覆层的拉伸强度及断裂伸长率呈明显上升趋势,当OPS的质量分数为7.4%时,包覆层的拉伸强度达到44 MPa,提高了10%,包覆层的断裂伸长率达到10.52%,线烧蚀率降低为0.63 mm/s,此时包覆层的黏度增加到6 252 mPa·s,但对包覆层的成型工艺没有造成影响。

娄帅等^[59]以二甲基二氯硅烷和三聚氰胺钠盐为原料,合成了一种新型的硅-氮阻燃剂二甲基硅酐二三聚氰胺

(DMSBM),并应用于UPR中,垂直燃烧测试显示,当DMSBM的质量分数为10%时,阻燃达到UL 94 V-1级,当质量分数为20%时,阻燃等级达到了UL 94 V-0级,且具有一定的增塑性。该阻燃剂分子中含有的硅、氮两种阻燃元素质量分数高达63.6%,燃烧产物的硅酰胺结构以Si—N共价键结合,稳定性好,可以克服硅氧烷类阻燃剂的不足。

李良军等^[60]将甲基乙烯基二氯硅烷与自制的1-氧基磷杂-4-羟甲基-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷反应合成了一种硅-磷阻燃剂,并应用于UPR中,结果表明,阻燃剂质量分数为20%时,LOI为22.5%,垂直燃烧达到UL 94 V-2级,但力学性能有所下降;燃烧后残炭层紧密,孔道明显缩小,通过EDX分析得出,由于有机硅较低的表面活化能,使其迁移到炭层表面,起到保护炭层的作用,从而提高阻燃性能。

马肃等^[61]以三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐、三氯氧磷和甲基乙烯基二氯硅烷为主要原料,两步合成了一种有机硅双环笼状磷酸酯阻燃剂,即甲基乙烯基二(1-氧代-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷基-4-亚氨基)硅烷(MVDIS),双笼环结构可以增强阻燃剂与树脂的相容性,另外磷、氮、硅三种元素能够有效发挥协同阻燃作用,减少阻燃剂的添加量,节约成本,从而达到高效阻燃的目的,研究结果表明,当MVDIS的质量分数为20%时,UPR的LOI可达28.4%,垂直燃烧测试达到UL 94 V-0级,烧蚀产物内部出现许多孔状结构,具有良好的热稳定性能。

Zhang等^[62]合成了一种具有磷-氮-硅基笼形单元结构的硅烷MVDOS,并将其作为反应型阻燃单体引入UPR中,研究结果表明,当MVDOS的质量分数为18%时,UPR树脂的LOI达到29.1%,垂直燃烧测试达到UL 94 V-0级,最大放热量和一氧化碳产生量降低,UPR树脂稳定性增强;燃烧后的炭层石墨化程度增加,阻止了热量和氧气的传递。Song等^[63]同样合成了一种具有磷-硫-硅基相似笼形单元结构的硅烷PMVDOS,并引入UPR中,结果表明,当PMVDOS的质量分数为18%时,树脂的LOI达到27.8%,垂直燃烧测试达到UL 94 V-0级,残炭率从纯树脂的4.9%增加到14%,热释放速率、热释放总量和总发烟量降低。

王红霞等^[64]合成了一种新型高效阻燃剂磷酰三(*N,N*-甲基硅酸三羟甲基笼状酯)胺(PTSA),研究其对UPR阻燃性能的影响。结果表明,当PTSA的质量分数为15%时,UPR树脂的LOI达到28%,垂直燃烧测试达到UL 94 V-1级,烧蚀产物表面形成致密的保护层,说明硅、氮、磷三种元素有效地发挥了协同阻燃作用,阻燃效果显著。

2.5 其它无机阻燃剂

(1)氢氧化物。

氢氧化镁和氢氧化铝都是常用的阻燃剂,无毒,价格低廉易得,且燃烧时不会产生有毒气体。二者热分解反应都会放出水蒸气,能够稀释可燃气体的浓度,且使放热量和生烟量减小;生成的固体MgO和Al₂O₃覆盖在基体表面,形成炭化层,提高阻燃效率。但氢氧化物添加量有一定的极限值,

当用量过大时,易出现团聚现象,使UPR树脂的其它各项性能大幅下降,不符合使用要求。

唐皓等^[65]研究了氢氧化镁对UPR阻燃性能的影响,当氢氧化镁质量分数为55%时,树脂的阻燃抑烟效果达到最佳。皮文丰等^[66]将纳米氢氧化镁与包覆红磷复配,填充到UPR包覆层中,结果表明,包覆层的耐烧蚀性能大幅度提高,当纳米氢氧化镁和包覆红磷的质量分数分别为20%和30%时,包覆层的线烧蚀率降为0.285 mm/s,降幅达56%;包覆层烧蚀后可形成一层完整且致密的残炭层。

邱天等^[67]研究了不同含量及粒度的氢氧化铝对UPR阻燃性能的影响。结果表明,随着氢氧化铝含量的增大,UPR的LOI缓慢增大,当氢氧化铝的质量分数达60%时,UPR的LOI达到34.3%,阻燃级别达到UL 94 V-0级;当选用超细化氢氧化铝后,树脂的阻燃性能、力学性能均有较明显的提高,残炭率显著增大。

Reuter等^[68]研究了不同比表面积的氢氧化铝与含磷阻燃剂(次磷酸铝或二乙基次膦酸锌)复配后的阻燃效果,结果显示,比表面积为4.5 μm²/g的结晶型氢氧化铝与含磷阻燃剂会产生较为明显的相互作用,当UPR中加入质量分数为37%的氢氧化铝和质量分数8%的含磷阻燃剂时,垂直燃烧达到UL 94 V-0级,与仅含结晶氢氧化铝的UPR相比,加入含磷阻燃剂降低了最大放热速率和总放热量,SEM显示,烧蚀后形成了致密且坚韧的残炭层。

李东林等^[69]在UPR包覆层中添加了阻燃剂氢氧化铝和耐烧蚀碳纤维,研究了加入量及碳纤维的长度对烧蚀性能的影响。结果表明,当氢氧化铝的加入量较小时,包覆层的线烧蚀率成波动变化,加入量较大时,虽然线烧蚀率明显降低,但UPR树脂黏度变大,工艺可操作性变差;而随着碳纤维加入量的增加及碳纤维长度的增加,包覆层的线烧蚀率明显降低,当5 mm长的碳纤维和氢氧化铝的质量分数分别为4%和40%时,包覆层的线烧蚀率降为0.252 mm/s,且通过发动机工作后包覆层壳体残炭率达92%。

(2)纳米粒子。

纳米粒子又称超细微粒,区别于宏观物质结构的特点是比较表面积大、不饱和度高、纳米尺寸效应突出,所以一直被应用于多个领域^[70]。

Hou等^[71]将不同粒径的Cu₂O粒子加入到UPR中,探究了Cu₂O对UPR的热稳定性和燃烧性能的影响规律。结果表明,Cu₂O粒子有利于含氧化合物的充分分解,粒径越大,催化树脂燃烧越弱,残炭层越多,阻燃性能越明显。

Gao等^[72]采用1-N-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐和硅烷偶联剂KH-550改性氧化石墨烯,制备出离子液体功能化氧化石墨烯,将其与传统阻燃剂聚磷酸铵和可膨胀石墨复配,协同阻燃UPR。结果表明,功能化石墨烯的添加显著提高了UPR的阻燃性能,可以促进UPR在燃烧过程中增加残炭率;SEM显示,与仅含传统阻燃剂的树脂相比,功能化石墨烯的添加使残炭层表面变得更加致密和平滑,有效阻止了可燃气

体及热量的传递。

另外,碳纳米管也是近几年研究的一种纳米材料,它的结构可以看作是石墨烯按一定的旋转角度围绕固定的轴中心卷绕的中空圆筒结构,常被用作聚合物的无机填料^[73]。

严旭明等^[74]用经羟基修饰的多壁碳纳米管(MWCNTs-OH),采用原位聚合制备出C₃₆二聚脂肪酸改性UPR,研究了加入不同含量的MWCNTs-OH对改性UPR各项性能的影响。结果表明,制备的改性UPR树脂具有优异的热稳定性;当MWCNTs-OH质量分数为0.6%时,改性UPR的力学性能最佳,拉伸强度、拉伸弹性模量、断裂伸长率和弯曲强度分别提高了78.94%,111.02%,16.38%和70.03%。

林瑛等^[75]合成了一种含磷阻燃单体,并通过自由基共聚合反应引入UPR中,再加入MWCNTs,研究其对UPR阻燃性能的影响。结果表明,当MWCNTs质量分数为2%,含磷单体的质量分数为15%时,UPR的LOI提升为28%,阻燃级别达到UL94 V-0级,残炭率达12.94%,燃烧后形成更加致密且连续的炭层结构。

(3)天然矿物。

目前,天然矿物材料改性UPR应用越来越广泛。高岭土、海泡石、水镁石、玄武岩纤维等在以前都有所报道^[76-79],这些天然矿物均对UPR树脂的力学性能和热稳定性能有显著的提升作用。近年来,也有一些天然矿物改性填充研究。

Chen等^[80]以硅藻土为原料,包覆9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物与三聚氰胺氰尿酸盐或三聚氰胺聚磷酸盐反应的化合物,制备了新型微胶囊阻燃剂即硅藻土基氰尿酸酯微胶囊阻燃剂(DMCAD)和硅藻土基多磷酸酯微胶囊阻燃剂(DMPPD),研究了UPR/DMCAD和UPR/DMPPD复合材料的阻燃性能和热稳定性,结果表明,微胶囊阻燃剂的添加均有效改善了UPR的阻燃性能,且DMPPD对树脂的阻燃效果更好,其LOI提高了11.6%,垂直燃烧等级达到UL 94 V-0级;最大放热速率和总放热量降低;TG分析表明,其热稳定性和成炭能力显著提高。

李明等^[81]采用植酸对苧麻纤维进行改性,制备了苧麻织物增强UPR复合材料,最佳制备工艺为苧麻织物克重190 g/m²,织物铺层层数14层。当植酸质量分数为7%时,改性后UPR的LOI由未加阻燃剂的33.8%提升到40.1%,燃烧后残炭层致密且表面结构多处膨胀,有效减小了树脂内部的缝隙孔洞,减少了可燃性气体的挥发,同时隔绝了外部氧气,阻燃性能得到提高。

3 展望

目前,UPR的阻燃技术研究较为成熟,运用单一的阻燃剂对UPR树脂进行阻燃改性的方法已不多见,主要为各类无机、有机阻燃剂协同阻燃,反应型和添加型阻燃剂协同阻燃等,不仅可以减少阻燃剂的添加量,减小对其它性能的影响,而且可以达到较优异的阻燃效果。

根据各类阻燃改性技术的特点,在今后的研究中要充分考虑以下几点:

(1)在阻燃耐热改性研究的同时,要结合其力学性能及加工工艺性能等的研究,在各项性能之间确定最佳的平衡点,满足各类应用的需求;

(2)研究不同阻燃剂复配后的协同阻燃机理,从而提供配方优选的理论基础;

(3)对添加型阻燃剂进行有针对性的表面改性,使其提高在UPR中的相容性和分散性,发挥持久稳定的阻燃作用;

(4)开发新型反应型阻燃改性UPR,通过引入阻燃元素或阻燃基团,高效提高阻燃性能,为树脂品种多样化、功能异化提供更多的选择。

参考文献

- [1] 郭军红,等.中国塑料,2013,27(5):19-23.
Guo Junhong, et al. China Plastics, 2013, 27(5):19-23.
- [2] 祝晚华,等.绝缘材料,2011,44(2):34-38.
Zhu Wanhua, et al. Insulating Materials, 2011, 44(2):34-38.
- [3] 程海涛,等.中国塑料,2019,33(7):130-140.
Chen Haitao, et al. China Plastics, 2019, 33(7):130-140.
- [4] 何家贤,等.广州化工,2021,49(16):8-10.
He Jiaxian, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2021, 49(16):8-10.
- [5] 杨士山,等.不饱和聚酯树脂包覆层设计[M].西安:西北工业大学出版社,2021.
Yang Shishan. et al. Design of unsaturated polyester resin coating [M]. Xi'an:Northwestern Polytechnical University Press, 2021.
- [6] 张萍.化工管理,2020(28):132-134.
Zhang Ping. Chemical Enterprise Management, 2020(28):132-134.
- [7] 欧育湘.阻燃剂-制造、性能及应用[M].北京:兵器工业出版社,1997.
Ou Yuxiang. Flame retardant-manufacturing, performance and application[M]. Beijing: The Publishing House of Ordnance Industry, 1997.
- [8] 王兴华,等.纤维复合材料,2002,19(3):29-31.
Wang Xinghua, et al. Fiber Composites, 2002, 19(3):29-31.
- [9] 汪关才,等.功能高分子学报,2007,19-20(2):148-154.
Wang Guancai, et al. Journal of Functional Polymers, 2007, 19-20(2):148-154.
- [10] 王文艳,等.装备环境工程,2022,19(10):55-64.
Wang Wenyan, et al. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(10):55-64.
- [11] 徐晓伟,等.热固性树脂,2009,24(6):34-37.
Xu Xiaowei, et al. Thermosetting Resin, 2009, 24(6):34-37.
- [12] 张秀成,等.化学与黏合,2000(1):22-24.
Zhang Xiucheng, et al. Chemistry and Adhesion, 2000(1):22-24.
- [13] 彭治汉.材料阻燃新技术新品种[M].北京:化学工业出版社,2004.
Peng Zhihan. New varieties of material flame retardant technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [14] 周靖上.甲基膦酸盐单组分膨胀阻燃剂阻燃不饱和聚酯的研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2019.

- Zhou Jingshang. Investigation of flame retardant unsaturated polyester by incorporating mono-component intumescent flame retardant containing methylphosphonate[D]. Harbin: North-east Forestry University, 2019.
- [15] 郑辉,等.热固性树脂,2008,23(2):37-40.
Zheng Hui, et al. Thermosetting Resin, 2008, 23(2):37-40.
- [16] 吴淑新,等.现代化工,2020,40(9):172-175, 179.
Wu Shuxin, et al. Modern Chemical Industry, 2020, 40(9): 172-175, 179.
- [17] 欧育湘,等.阻燃剂-性能、制造及应用[M].北京:化学工业出版社,2005.
Ou Yuxiang. Flame retardant-manufacturing, performance and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [18] 李毅,等.绝缘材料,2014,47(4):33-36.
Li Yi, et al. Insulating Materials, 2014, 47(4):33-36.
- [19] 陈伟杰,等.云南化工,2020,47(7):11-12, 14.
Chen Weijie, et al. Yunnan Chemical Technology, 2020, 47(7): 1-12, 14.
- [20] 丁勇.聚磷酸铵及其与无机粒子复配体系阻燃硅橡胶的研究[D].广州:华南理工大学,2017.
Ding Yong. Study on the flame retardant effects of ammonium polyphosphate and its compounds with inorganic particles on silicone rubber[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.
- [21] Jimenez M, et al. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(3): 404-409.
- [22] 刘庆军,等.纤维复合材料,2015,32(3):3-6.
Liu Qingjun, et al. Fiber Composites, 2015, 32(3):3-6.
- [23] Azman H, et al. Advances in Polymer Technology, 2017, 36(3). DOI:10.1002/adv.21605.
- [24] 马调调.橡塑技术与装备,2018,44(22):5-10.
Ma Diaodiao. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2018, 44(22):5-10.
- [25] Azman H, et al. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2013, 18(1/8):137-145.
- [26] 欧阳云,等.材料保护,2018,51(7):95-99.
Ouyang Yun, et al. Materials Protection, 2018, 51(7):95-99.
- [27] Pan L L, et al. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(9): 1 801-1 806.
- [28] 彭新龙,等.工程塑料应用,2021,49(7):46-53.
Peng Xinlong, et al. Engineering Plastics Application, 2021, 49(7): 46-53.
- [29] Hapuarachchi T D, et al. Express Polymer Letters, 2009, 3(11): 743-751.
- [30] 汪关才,等.中国塑料,2006,20(11):86-90.
Wang Guancai, et al. China Plastics, 2006, 20(11):86-90.
- [31] Reuter J, et al. Polymer Degradation and Stability, 2020, 178. DOI:10.1016/j.polydegradstab.2020.109134.
- [32] 皮文丰,等.火炸药学报,2009,32(5):62-65, 74.
Pi Wenfeng, et al. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2009, 32(5):62-65, 74.
- [33] 杨士山,等.化工新型材料,2015,43(10):154-156.
Yang Shishan, et al. New Chemical Materials, 2015, 43(10): 154-156.
- [34] 王利军,等.化学与粘合,2016,38(1):23-26.
Wang Lijun, et al. Chemistry and Adhesion, 2016, 38(1):23-26.
- [35] 陈苏.无机阻燃改性复合材料及非球形复合粒子的制备[D].天津:天津大学,2015.
Chen Su. Preparation of composite materials modified by inorganic flame retardant and nonspherical composite particles[D]. Tianjing: Tianjing University, 2015.
- [36] Chen Zhongwei, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2021, 143(5):3 479-3 488.
- [37] 王志涛,等.玻璃钢/复合材料,2012(5):75-79.
Wang Zhitao, et al. Composites Science and Engineering, 2012(5): 75-79.
- [38] 林茂青,等.东北林业大学学报,2003,31(2):36-38.
Lin Maoqing, et al. Journal of Northeast Forestry University, 2003, 31(2):36-38.
- [39] 严俊杰,等.现代盐化工,2019,46(3):16-17.
Yan Junjie, et al. Modern Salt and Chemical Industry, 2019, 46(3): 16-17.
- [40] 许梓轩,等.塑料,2020,49(1):77-80.
Xu Zixuan, et al. Plastics, 2020, 49(1):77-80.
- [41] 褚夫凯,等.中国科学(化学),2021,51(12):1 646-1 659.
Chu Fukai, et al. Cientia Sinica Chimica, 2021, 51(12): 1 646-1 659.
- [42] 程刘峰,等.玻璃钢/复合材料,2015(3):11-14.
Chen Liufeng, et al. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2015 (3):11-14.
- [43] 袁亮,等.化学工程师,2019(5):10-12.
Yuan Liang, et al. Chemical Engineer, 2019(5):10-12.
- [44] 常婷,等.工程塑料应用,2021,49(2):157-161, 166.
Chang Ting, et al. Engineering Plastics Application, 2021, 49(2): 157-161, 166.
- [45] 薛青霞,等.塑料,2020,49(3):139-145, 150.
Xue Qingxia, et al. Plastics, 2020, 49(3):139-145, 150.
- [46] 董淑玲,等.工程塑料应用,2022,50(10):131-135.
Dong Shuling, et al. Engineering Plastics Application, 2022, 50 (10):131-135.
- [47] 李毅,等.绝缘材料,2014,47(4):33-36.
Li Yi, et al. Insulating Materials, 2014, 47(4):33-36.
- [48] 陈国辉,等.工程塑料应用,2020,48(4):129-133, 138.
Chen Guohui, et al. Engineering Plastics Application, 2020, 48(4): 129-133, 138.
- [49] 肖啸,等.火炸药学报,2021,44(5):680-685.
Xiao Xiao, et al. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2009, 44(5):680-685.

- [50] 肖啸,等. 火炸药学报, 2021, 44(3):379–386.
Xiao Xiao, et al. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2021, 44(3):379–386.
- [51] Wang Peng, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, 128(3):1 429–1 441.
- [52] 刘文康,等. 精细化工, 2020, 37(3):433–444.
Liu Wenkang, et al. Fine Chemicals, 2020, 37(3):433–444.
- [53] Bai Zhiman, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 105:317–326.
- [54] 李玉林,等. 衡阳师范学院学报, 2020, 41(6):66–71.
Li Yulin, et al. Journal of Hengyang Normal University, 2020, 41(6):66–71.
- [55] 蔡坤鹏,等. 工程塑料应用, 2021, 49(1):152–156, 162.
Cai Kunpeng, et al. Engineering Plastics Application, 2021, 49(1): 152–156, 162.
- [56] 宋远超,等. 有机硅材料, 2018, 32(6):496–500.
Song Yuanchao, et al. Silicone Material, 2018, 32(6):496–500.
- [57] Zulhelmi A A, et al. Polymer Degradation and Stability, 2020, 182: 967–979.
- [58] 陈国辉,等. 化工新型材料, 2019, 47(11):125–127.
Chen Guohui, et al. New Chemical Materials, 2019, 47(11): 125–127.
- [59] 娄帅,等. 工程塑料应用, 2022, 50(7):128–132, 139.
Lou Shuai, et al. Engineering Plastics Application, 2021, 50(7): 128–132, 139.
- [60] 李良君. 磷硅阻燃剂的合成与表征及阻燃不饱和聚酯[D]. 绵阳:西南科技大学, 2014.
Li Liangjun. A novel flame retardant containing phosphorus and silicone: Synthesis, Characterization and Application in UP Resin[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2014.
- [61] 马肃,等. 工程塑料应用, 2021, 49(11):132–138.
Ma Su, et al. Engineering Plastics Application, 2021, 49(11): 132–138.
- [62] Zhang Gang, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32(4):1 604–1 614.
- [63] Song Dongdong, et al. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2022, 32(5):1 902–1 912.
- [64] 王红霞,等. 工程塑料应用, 2022, 50(8):125–129.
Wang Hongxia, et al. Engineering Plastics Application, 2022, 50(8):125–129.
- [65] 唐皓,等. 塑料工业, 2010, 38(Z1):120–123.
Tang Hao, et al. China Plastics Industry, 2010, 38(Z1):120–123.
- [66] 皮文丰,等. 火炸药学报, 2009, 32(3):54–57.
Pi Wenfeng, et al. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2009, 32(3):54–57.
- [67] 邱天,等. 中国粉体技术, 2014, 20(2):6–12.
Qiu Tian, et al. China Powder Science and Technology, 2014, 20(2):6–12.
- [68] Reuter J, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(13/ 14). DOI:10.1002/app.47270.
- [69] 李东林,等. 火炸药学报, 2006, 29(3):17–19, 22.
Li Donglin, et al. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2006, 29(3):17–19, 22.
- [70] 陈修敏,等. 中国塑料, 2018, 32(3):1–5.
Chen Xiumin, et al. China Plastics, 2018, 32(3):1–5.
- [71] Hou Yanbei, et al. Journal of Hazardous Materials, 2017, 334: 39–48.
- [72] Gao Ming, et al. Fire and Materials, 2022, 46(5):743–752.
- [73] Liu Bilu, et al. ACS Nano, 2017, 11(1):31–53.
- [74] 严旭明,等. 化工进展, 2020, 39(5):1 888–1 896.
Yan Xuming, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(5):1 888–1 896.
- [75] 林瑛,等. 火灾科学, 2016, 25(3):165–172.
Lin Ying, et al. Fire Safety Science, 2016, 25(3):165–172.
- [76] 高明,等. 过程工程学报, 2017, 17(2):345–350.
Gao Ming, et al. The Chinese Journal of Process Engineering, 2017, 17(2):345–350.
- [77] 胡小平,等. 材料科学与工艺, 2010, 18(4):469–473.
Hu Xiaoping, et al. Materials Science and Technology, 2010, 18(4):469–473.
- [78] 刘俊龙,等. 塑料, 2010(3):76–78, 87.
Liu Junlong, et al. Plastics, 2010(3):76–78, 87.
- [79] 汤杰,等. 广东化工, 2018, 45(12):66–68.
Tang Jie, et al. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(12): 66–68.
- [80] Chen Gang, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31(5):967–979.
- [81] 李明,等. 工程塑料应用, 2022, 50(1):78–85.
Li Ming, et al. Engineering Plastics Application, 2022, 50(1): 78–85.