

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.01.029

无卤阻燃剂合成及应用研究进展

蔡坤鹏¹, 黄淼铭¹, 刘文涛¹, 刘浩¹, 杨明成², 朱诚身¹, 何素芹^{1,3}

(1. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001; 2. 焦作同辐射科技有限责任公司, 河南焦作 454100;

3. 河南省先进尼龙材料及应用重点实验室, 郑州 450001)

摘要:从绿色环保的角度出发,对比了含卤阻燃剂对环境的危害和无卤绿色阻燃剂的低毒、低烟和高效阻燃的特点,介绍了磷系阻燃剂、膨胀型阻燃剂、硅系阻燃剂、无机金属阻燃剂以及生物基阻燃剂的合成方法及其在相关高分子材料中的应用研究进展。分析表明,磷氮等复配阻燃剂和合成新型的P, N, Si等多元素一体的阻燃剂,不仅阻燃效果好,对基体材料的其它性能影响也小。尤其是生物基阻燃剂,满足对绿色环保和可持续发展的需求,将成为未来阻燃剂开发的热点。

关键词:无卤阻燃剂; 环保友好; 阻燃机理; 生物基阻燃剂

中图分类号: TQ31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)01-0152-05

Research Progress on Synthesis and Application of Halogen-Free Flame Retardants

Cai Kunpeng¹, Huang Miaoming¹, Liu Wentao¹, Liu Hao¹, Yang Mingcheng², Zhu Chengshen¹, He Suqin^{1,3}

(1. School of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Jiaozuo Tongfu Technology Co., Ltd.,

Jiaozuo 454100, China; 3. Henan Key Laboratory of Advanced Nylon Materials and Application, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: From the perspective of green and environmentally friendly, the environmental hazards of halogen-containing flame retardants were compared with the low toxicity, low smoke and high efficiency flame retardant characteristics of halogen-free green flame retardants. The synthesis methods of phosphorus flame retardants, intumescent flame retardants, silicon flame retardants, inorganic metal flame retardants and bio-based flame retardants and their application research progress in related polymer materials were introduced. Analysis shows that compound flame retardants such as phosphorus and nitrogen and synthetic new flame retardants with multiple elements such as P, N and Si can not only achieve good flame retardant effects, but also have little impact on other properties of the matrix material. In particular, bio-based flame retardants, while meeting the requirements for environmental protection and sustainable development, will become a hot spot for flame retardant development in the future.

Keywords: halogen-free flame retardant; environmentally friendly; flame retardant mechanism; bio-based flame retardant

高分子材料作为三大类材料之一,其力学性能、电性能、耐热性能等综合性能优良,被广泛应用。但大部分高分子材料易燃,而且在燃烧时会伴随有毒气体的释放从而对环境造成污染,产生的有毒气体会对人身安全造成危害。阻燃剂是一类能够有效阻止材料燃烧的助剂,图1为近年来发表的阻燃剂相关文献数量和全球按地区的阻燃剂需求量。阻燃剂可分为卤系阻燃剂和无卤阻燃剂,卤系阻燃剂虽可以很大程度上降低材料的燃烧,但会释放毒害气体。因此无卤阻

燃剂的无毒、低烟及其高效的阻燃效果令其备受关注,成为阻燃剂开发新的走向^[1],无卤阻燃剂主要包括磷系阻燃剂、膨胀型阻燃剂、硅系阻燃剂、无机金属阻燃剂以及生物基阻燃剂^[2]。

1 磷系阻燃剂

磷系阻燃剂可分为两种:无机磷系阻燃剂和有机磷系阻燃剂。无机磷系阻燃剂主要有聚磷酸铵、红磷和三聚氰胺盐等,有机磷系主要有磷酸酯类阻燃剂、磷腈类和磷杂菲化

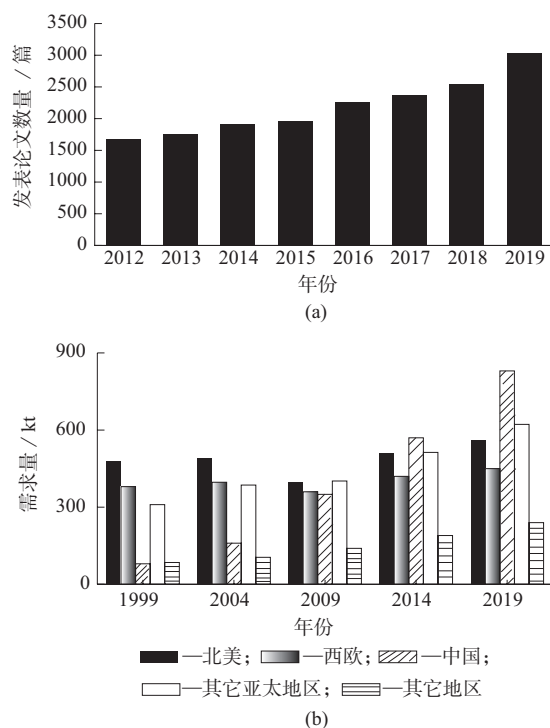
基金项目:焦作市创新创业领军团队项目

通信作者:何素芹,教授,主要从事高聚物结构与性能研究 E-mail: hesq@zzu.edu.cn

收稿日期:2020-10-23

引用格式:蔡坤鹏,黄淼铭,刘文涛,等. 无卤阻燃剂合成及应用研究进展[J]. 工程塑料应用,2021,49(1):152-156,162.

Cai Kunpeng, Huang Miaoming, Liu Wentao, et al. Research progress on synthesis and application of halogen-free flame retardants[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(1):152-156, 162.



a—阻燃剂相关文献数量; b—按地区的阻燃剂需求量

图1 近年来发表的阻燃剂相关文献数量和全球阻燃剂需求量。对于磷系阻燃剂来说,其改性和复配阻燃是其工作的重点。

磷系阻燃剂的阻燃机理主要是凝聚相阻燃和气相阻燃,具体过程是在材料燃烧时通过磷系化合物的热分解,并且产生水气、磷酸、偏磷酸和 $\text{PO}\cdot$ 等活性自由基,能够有效降低燃烧周围的温度,产生的水蒸气或一些惰性气体还能稀释周围的助燃和有毒气体;产生的磷酸和偏磷酸能够附着在材料的表面,起到阻隔的作用,同时还可以作为酸源来促进成炭;活性游离基还能够阻断气相中的燃烧链式反应从而阻止燃烧^[3]。

1.1 无机磷系阻燃剂

红磷的阻燃能力很强,但其易吸水受潮和自身的颜色问题一直困扰着大家,研究发现可以通过对红磷进行包覆的方法来达到市场对红磷阻燃剂的各方面的需求^[4]。魏占锋等^[5]将微胶囊化红磷加入到线型低密度聚乙烯、低密度聚乙烯和木粉复合体系中,通过测试表明与未添加微胶囊化红磷的复合材料相比,力学性能以及阻燃性能都有很大改善,实现了添加少、阻燃效率高的商业要求。童涵等^[6]通过对红磷的纳微化和对其表面进行有机和无机的双层包覆处理来增加红磷阻燃效果的同时又解决了红磷的吸湿性和分散性差等问题。袁文聪等^[7]通过将三聚氰胺(MA)、氰尿酸(CA)和少量水混合一段时间后加入三聚氰胺氰尿酸盐合成新型三聚氰胺盐阻燃剂(MCA)并加入到尼龙6中,经测试

表明合成的三聚氰胺盐阻燃剂达到良好的阻燃效果,且对材料的力学性能的影响甚微。樊明师等^[8]通过将无机磷系阻燃剂聚磷酸铵与三嗪成炭剂复配对动态硫化热塑性弹性体(TPV)进行阻燃处理,研究表明经过阻燃复配之后的TPV在阻燃方面达到V-0等级,复配阻燃剂促进了成炭量,形成的隔离层起到了隔热隔氧和抑烟的效果。不仅如此,在添加阻燃剂之后材料仍具有优异的力学性能和热稳定性。

Wang Yuguang等^[9]为了克服乙烯-乙酸乙酯塑料(EVAC)在燃烧时的发烟性将聚磷酸铵(APP)添加到EVAC和氢氧化镁中并制备出不同比例阻燃剂的EVAC,通过一系列的测试表征发现,随着APP含量的增加,材料的阻燃等级达到V-0等级,而且材料的热释放率峰值、产烟率峰值和总烟气释放量分别降低了75.4%,88.1%和70.8%。M. N. Prabhakar等^[10]将APP溶液与壳聚糖(CS)合成新型化合物(NCSAPP)阻燃乙烯基酯树脂。研究表明与纯CS相比,降解速率较慢,热稳定性显著提高。峰值释放率(16.9 W/g)和总热释放率(0.9 kJ/g)显著低于CS。此外,NCSAPP乙烯基酯复合材料的阻燃性能优于CS和APP。

1.2 有机磷系阻燃剂

陈仕梅^[11]合成了9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-硫化物(DOPS),通过DOPS制备不同类型的衍生物并制备出阻燃环氧树脂(EP)。通过不同实验的结果表明,在加入磷杂菲化合物阻燃剂之后EP的热性能和阻燃性能都发生明显的改善。燃烧物表面形成致密的炭层,除此之外通过将制备的磷杂菲阻燃剂与APP复配使用不仅减少了对基体材料力学性能的影响还使得材料的阻燃性能大大提高。Li Jiawei等^[12]制备了聚对苯二甲酸乙二酯(PET)/六烷基[p-(羟甲基)苯氧基]环三磷腈(PN6)/聚(2-苯基丙基)甲基硅氧烷(PPMS)复合材料,并对复合材料的阻燃性能和抗熔滴性能进行了研究。结果表明,PN6和PPMS的含量对PET复合材料的热性能、熔融行为和结晶有很大的影响。在PET中引入PN6和PPMS可以起到在PET燃烧过程中促进成炭和防裂的作用。从炭化残渣的形貌和化学成分分析表明,PET/PN6/PPMS体系具有协同阻燃作用,它提供了一个致密屏障,促进了硅元素在炭渣外表面的积累。江民文等^[13]通过多种反应合成六-[4-(N-苯基氨基)-DOPO-次甲基]苯氧基]环三磷腈(DOPO-PCP),如图2所示,得到了较大产率的阻燃剂,并制备出阻燃EP。测试结果表明,当DOPO-PCP的添加量在12%时材料的氧指数为35.6%,阻燃等级达到V-0等级且没有熔滴现象。同时加入阻燃剂后材料的热降解速率明显降低,燃烧时的热释放速率和总热释放量明显降低,残炭量升高,展现出良好的阻燃性能。

2% 时材料阻燃等级达到 V-0 级别,还提高了材料的热稳定性,促进成炭能力。N. Didane 等^[25]将磷化锌阻燃剂 Exolit OP950 分别与三种具有不同化学结构的多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS) 填充到 PET 中并对其阻燃性能进行检测,结果表明,当使用十二苯基 POSS 时,展现出优异的热稳定性,促进膨胀,并产生具有叶状结构的有效保护层,在没有 CO 增加的前提下总热量和累积 CO₂ 的减少效果最好。

4 无机金属阻燃剂

无机金属阻燃剂主要有 Mg(OH)₂, Al(OH)₃, 水滑石等。无机金属阻燃剂主要通过燃烧时吸收大量的热从而降低燃烧物周围温度,同时产生水气,生成的产物附着在材料表面起到隔离的作用,从而达到阻燃效果。

Min Xiaodong 等^[26]通过将聚乙烯 (PE) 粉体与 Mg(OH)₂ 粉体混合制备了三种电缆材料,并分别对纯 PE 材料, PE-Mg(OH)₂, 改性 Mg(OH)₂ 即 PE-Mg(OH)₂-NC 进行热性能和阻燃性能测试,研究发现在向 PE 中加入 Mg(OH)₂ 粉体或改性 Mg(OH)₂ 粉体可明显降低 PE 的失重率, PE-Mg(OH)₂ 和 PE-Mg(OH)₂-NC 的残炭率分别为 25.51% 和 26.79%,除此之外,通过锥形量热仪对三种材料的燃烧测试表明加入改性 Mg(OH)₂ 粉体能够明显降低 PE 的放热率、烟气产率、CO 产率和 CO₂ 产率,抑烟效果显著,有较好的阻燃效果。闫启东等^[27]以水滑石 (LDHs) 这种典型的双层金属氢氧化物及 γ -2,3-环氧丙氧-丙基三甲氧基硅烷 (KH-560)、聚乙烯亚胺和氯磷酸二苯酯等为原料采用非均相固相化学接枝的方法制备出新型阻燃剂,研究表明,在阻燃剂添加 15% 时就能够达到 V-0 级的阻燃效果,极限氧指数为 29.4%,拉伸强度和缺口冲击强度都有了很大的提高。

陈妍等^[28]通过纳米改性氢氧化铝 (CG-ATH) 包覆红磷的方式,以不同的比例添加到 PA66 中制备出阻燃 PA66,通过研究发现当复合材料中 PA66 : 包覆红磷 : CG-ATH = 100 : 13 : 20 时,阻燃材料的氧指数为 33%,而且在添加少量阻燃剂后的力学性能几乎不受影响,符合工业上对阻燃剂的要求。Xue Baoxia 等^[29]将氢氧化镁 (MH) 作为囊壁,包覆在碳微球 (CMSs) 表面,采用液相沉积法制备出一种新型的纳米碳微球 CMSs@CMMH,再经 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTS) 改性形成 CMSs@CMMH 构成了以 CMSs 为核心和 MH 为壳层的阻燃剂 FMH@CMSs,采用熔融共混的方式制备出阻燃复合材料,研究表明这种层状结构有效提高了复合材料的氧指数和力学性能。

5 生物基阻燃剂

由于现在对环境的保护和资源的可循环性的要求,生物基阻燃剂的可降解、无毒等绿色可循环的优势必将成为将来阻燃剂研究的热点^[30]。

P. C. Boon 等^[31]通过开环反应,将不同的磷基团引入植物油主链中制备出磷酸化亚麻籽油 (PLO) 和磷酸化玉米油 (PCO) 为原料的生物基阻燃剂 (FR),并用于对 PBT 进行阻燃处理。由于合成的 PLO 和 PCO 含有较高的游离脂肪酸,在点火过程中发生了酸酯交换反应,形成低聚物,混合物立即滴下,带走了所有的热量以防止起火。结果表明,加入 7.5% 的 PLO 足以将 PBT 的 UL-94 的阻燃等级从无等级改善为 V-0 级别。通过热重和红外光谱分析评价了共混物的阻燃机理,结果表明气相机理和共混物滴化倾向的综合作用有助于有效地延缓火焰的传播。C. Réti 等^[32]分别将淀粉和木质素这两类来自自然资源的化合物作为炭源添加到阻燃剂中与季戊四醇在膨胀型阻燃剂阻燃聚乳酸方面做对比。研究表明,相比于小分子的季戊四醇,淀粉和木质素这种大分子化合物作炭源时的阻燃效果更加优异,阻燃等级从 V-2 级提升到 V-0 级,并在热释放率等方面得到了明显改善。

Jia Puyou 等^[33]将含有氮、磷协同阻燃基团的蓖麻油衍生物接枝到叠氮功能化聚氯乙烯 (PVC) 链上,研究了蓖麻油衍生物的化学结构。与 PVC 相比,在 200 ~ 320 °C,改性 PVC 材料的热稳定性降低,但在 320 ~ 600 °C 区间热稳定性更高。蓖麻油衍生物改性 PVC 材料的 LOI 值达到 34.7%,表明含有阻燃基团的蓖麻油衍生物提高了 PVC 材料的阻燃性能。所获得的改性 PVC 材料大幅度提高了阻燃性和耐溶剂萃取性,具有较高的应用价值。Si Chen 等^[34]以植酸 (PA) 和鸟苷 (GU) 为原料,在水环境中进行绿色、方便的离子反应,制备了一种新型的全生物基膨胀型阻燃剂 PA-GU,如图 4 所示,将 PA-GU 加入到聚丁二酸丁二酯 (PBS) 中并进

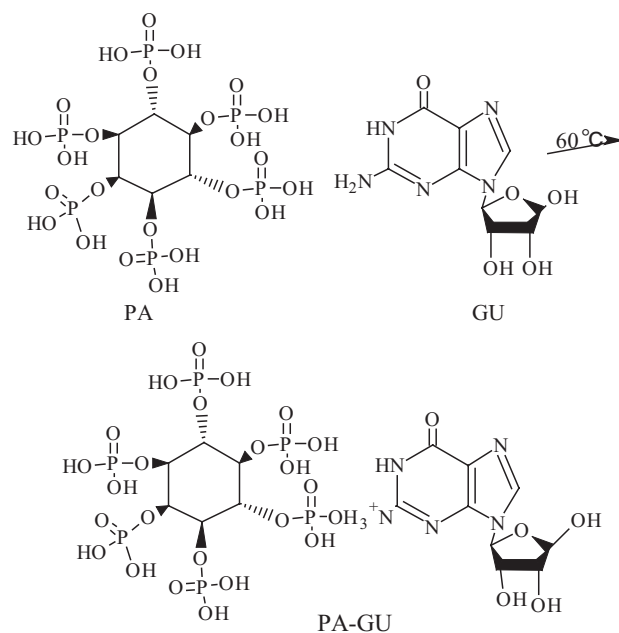


图 4 PA-GU 的合成路线

行阻燃性能测试。结果表明,与不含阻燃剂的 PBS 相比,当 PA-GU 的加入量为 10% 时,样品的热释放速率峰值降低了 59.2% (从 1413 kW/m² 下降到 577 kW/m²),总热释放量降低了 38.6% (从 132 MJ/m² 下降到 81 MJ/m²,平均质量损失率由 13 g/(m²·s) 下降到 11 g/(m²·s)。随着 PA-GU 含量的增加,PBS 的各种燃烧指数逐渐降低。PBS 复合阻燃材料的制备不仅意味着 PBS 应用领域的拓展,而且为制备完全生物衍生阻燃材料提供了新思路。

6 结语

随着高分子材料的应用范围越来越广,对阻燃剂市场的要求也越来越严格。虽然目前市场的阻燃剂大多是含卤阻燃剂,但随着国家对绿色环保和可持续发展的需求,卤系阻燃剂由于在燃烧时释放的有害气体最终会被淘汰,无卤阻燃剂最终会占领阻燃体系的中心位置。生物基阻燃剂因其无毒、资源广、价格低廉将会在未来成为研究热点,但从目前来看,对生物基阻燃体系的研究还处于入门阶段,但却有重大的研究意义。除此之外,氮磷阻燃剂的研究较为火热。但单一的阻燃剂会对材料的其它性能造成影响,将磷氮阻燃剂复配阻燃或合成 P, N, Si 多元素一体的阻燃剂会成为未来阻燃剂开发的热点。

参考文献

- [1] 覃善丽. 大众科技, 2020, 22(6): 42-43, 62.
Qin Shanli. Popular Science & Technology, 2020, 22(6): 42-43, 62.
- [2] 王玉忠, 等. 新型工业化, 2016, 6(1): 38-61.
Wang Yuzhong, et al. New Industrialization, 2016, 6(1): 38-61.
- [3] 张正. 聚苯醚/聚酰胺 66 合金的制备及阻燃改性研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.
Zhang Zheng. Study on the preparation and flame retardant modification of PPO/PA66 alloy[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2015.
- [4] 谢恺君. 科技创新与应用, 2017(7): 81.
Xie Kaijun. Technology Innovation and Application, 2017(7): 81.
- [5] 魏占锋, 等. 包装工程, 2020, 41(3): 133-137.
Wei Zhanfeng, et al. Packing Engineering, 2020, 41(3): 133-137.
- [6] 童涵, 等. 山东化工, 2020, 49(6): 61-63, 69.
Tong Han, et al. Shandong Chemical Industry, 2020, 49(6): 61-63, 69.
- [7] 袁文聪, 等. 包装工程, 2020, 41(13): 167-172.
Yuan Wencong, et al. Packing Engineering, 2020, 41(13): 167-172.
- [8] 樊明帅, 等. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(10): 77-83.
Fan Mingshuai, et al. Polymer Materials Science & Engineering
- [9] Wang Yuguang, et al. Ferroelectrics, 2018, 523(1): 1-13.
- [10] Prabhakar M N, et al. Cellulose, 2019, 26(12): 1-12.
- [11] 陈仕梅. 磷杂菲类阻燃剂的合成及在环氧树脂中的应用[D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2018.
Chen Shimei. Synthesis of flame retardant based on phosphaphenanthrene and its application in epoxy resin[D]. Guiyang: Guizhou Normal University, 2018.
- [12] Li Jiawei, et al. Polymer Degradation & Stability, 2014, 110: 268-277.
- [13] 江民文, 等. 高等学校化学学报, 2019, 40(12): 2615-2622.
Jiang Minwen, et al. Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese, 2019, 40(12): 2615-2622.
- [14] 田秀娟, 等. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(1): 18-23.
Tian Xiujuan, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(1): 18-23.
- [15] 仲沛成, 等. 化工新型材料, 2020, 48(2): 254-257.
Zhong Shicheng, et al. New Chemical Materials, 2020, 48(2): 254-257.
- [16] 周顺. 膨胀阻燃和硅烷接枝交联聚丙烯及其三元乙丙橡胶材料的制备和性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2009.
Zhou Shun. Preparation and characterization of intumescent flame retardant and silane-crosslinked PP and its EPDM composites[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2009.
- [17] 金东, 等. 精细与专用化学品, 2020, 28(2): 25-27.
Jin Dong, et al. Fine and Specialty Chemicals, 2020, 28(2): 25-27.
- [18] Xu Jiacheng, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(41): 49242.
- [19] Fang Yinchun, et al. Progress in Organic Coatings, 2019, 134: 162-168.
- [20] 王会娅, 等. 化工新型材料, 2020, 48(4): 160-163.
Wang Huiya, et al. New Chemical Materials, 2020, 48(4): 160-163.
- [21] 王琦研, 等. 皮革与化工, 2019, 36(6): 1-6.
Wang Qiyan, et al. Leather and Chemicals, 2019, 36(6): 1-6.
- [22] 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.
- [23] Liu J, et al. Cellulose, 2020, doi:10.1007/s10570-020-03370-9.
- [24] Tentu N R, et al. Materials Today: Proceedings, 2020, 27: 369-375.

- [7] Reaburn, T., et al. Ultra-Light Weight Automotive Door: Design and Validation[C]. WCX World Congress Experience, 2018. doi:10.4271 / 2018-01-0111.
- [8] Plourde, L., et al. MMLV: Door design and component testing[J]. SAE 2015 World Congress & Exhibition, 2015. doi:10.4271 / 2015-01-0409.
- [9] 王强,等. 汽车工艺与材料, 2012(10):36-38
Wang Qiang, et al. Automobile Technology & Material, 2012(10):36-38
- [10] Husic J M, et al. Non-linear dynamic analysis of a Super Plug™ door module response to a door slam event[C]. SAE International Congress and Exposition, 1999. doi:10.4271/1999-01-0406.
- [11] Tochioka T, et al. Development of Module Carriers by Injection Molding with Long Glass-Fiber Reinforced Polypropylene[C]. SAE World Congress & Exposition, 2003.
- [12] Schijve W. Long glass fiber PP -StaMax P, High performance at medium fiber length[J]. Baden -Baden:3rd AVK-TV Conference, 2000.
- [13] 艾邦高分子. 历史回顾:LFT-PP长玻纤增强聚丙烯门内板曾获得SPE创新大奖[EB/OL].[2017-10-13]. https://www.sohu.com/a/197901509_167954#.
Abone polymer. Historical overview:LFT-PP long glass fiber reinforced polypropylene door panel has won the SPE innovation award[EB/OL].[2017-10-13]. https://www.sohu.com/a/197901509_167954#.
- [14] 朱敏慧. 汽车与配件, 2019(7):45-46.
Zhu Minhui. Automobile & Parts, 2019(7):45-46
- [15] 邹殿龙. DMU在车身产品开发中的应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2011.
Zhou Dianlong. The study of DMU application in vehicle body development[D]. Changchun: Jilin University, 2011.
- [16] 黄佳佳,等. 工程塑料应用, 2019, 47(10):69-74.
Huang Jiajia, et al. Engineering Plastics Application, 2019, 47(10):69-74.
- [17] Marcus Klopp, et al. 汽车与配件, 2019(16):74-75.
Marcus Klopp, et al. Automobile & Parts, 2019(16):74-75.
- [18] Bushi L, et al. The International Journal of Life Cycle Assessment, 2019, 24(2):310-323.
- [19] Bushi L, et al. Magna's new ultralight door — A comparative LCA study of the lightweight design as per ISO 14040 / 44 LCA standards and CSA Group LCA guidance document for auto parts[C]. SAE Technical Paper, 2018. doi:10.4271 / 2018-01-0661.
- [20] Hoff T, et al. Design and development of a generic door Hardware module concept[J]. SAE Technical Paper, Automotive Sector, 1998.
- (上接第156页)
- [25] Didane N, et al. Polymer Degradation & Stability, 2012, 97(3):383-391.
- [26] Min XiaoDong, et al. Procedia Engineering, 2016, 135:243-247.
- [27] 闫启东,等. 工程塑料应用, 2019, 47(1):143-147.
Yan Qidong, et al. Engineering Plastics Application, 2019, 47(1):143-147.
- [28] 陈妍,等. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2004(5):18-21.
Chen Yan, et al. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2004(5):18-21.
- [29] Xue Baoxia, et al. Applied Surface Science, 2017, 412(8):545-553.
- [30] 荣智,等. 现代化工, 2020, 40(7):50-54.
Rong Zhi, et al. Modern Chemical Industry, 2020, 40(7):50-54.
- [31] Boon P C, et al. Scientific Reports, 2019, 9(1). doi:10.1038 / s41598-019-52039-2.
- [32] Réti C, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2008, 19(6):628-635.
- [33] Jia Puyou, et al. Scientific Reports, 2019, 9(1). doi:10.1038 / s41598-018-38407-4.
- [34] Si Chen, et al. Materials Chemistry and Physics, 2020, 52. doi:10.1016 / j.matchemphys.2020.123222.