

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.09.029

金属催化剂在阻燃聚合物抑烟改性中应用进展

王礼祎¹, 魏建斐^{1,2}, 王锐^{1,2}

(1. 北京服装学院材料设计与工程学院, 北京 100029;

2. 北京服装学院服装材料研究开发与评价北京市重点实验室, 北京市纺织纳米纤维工程技术研究中心, 北京 100029)

摘要: 综述了金属催化剂在聚合物阻燃抑烟中的应用进展及作用机理, 重点介绍了铁类化合物、钼类化合物、镍类化合物、镁类化合物、锌类化合物及稀土材料等作为成炭催化剂在聚合物阻燃抑烟中的应用, 并在此基础上对金属催化剂在聚合物阻燃抑烟中的应用进行了展望。

关键词: 金属催化剂; 阻燃聚合物; 抑烟; 机理

中图分类号: TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)09-0160-06

Application Progress on Metal Catalyst in Smoke Suppression Modification of Flame Retardant Polymers

Wang Liyi¹, Wei Jianfei^{1,2}, Wang Rui^{1,2}

(1. School of Materials Design and Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 10029, China;

2. Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R & D and Assessment, Beijing Engineering Research Center of Textile Nano Fiber, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The application progress and mechanism of metal catalysts in flame retardant and smoke suppression of polymer were reviewed. The applications of iron compounds, molybdenum compounds, nickel compounds, magnesium compounds, zinc compounds and rare earth materials as carbon-forming catalysts in flame retardant and smoke suppression of polymer were emphatically introduced, and on this basis, the application of metal catalysts in flame retardant and smoke suppression of polymer was prospected.

Keywords: metal catalyst; flame retardant polymer; smoke suppression; mechanism

随着当前社会经济与科学技术的高速发展, 火灾也呈现高发频发态势, 而现代化的高层建筑在装修时许多都使用了大量的聚合物材料, 因此制备高性能阻燃聚合物材料成为材料领域的研究热点之一。而聚合物材料的抑烟改性则是重中之重, 这是因为烟气是火灾中导致人们死亡的最大危险因素^[1-2]。聚合物材料燃烧产生的烟气中含有多有毒气体, 如 CO, NO, NO₂, HCl 等, 这些气体会导致人们中毒甚至引起死亡。此外, 烟气中的悬浮微粒也有许多危害, 这些悬浮微粒进入人体肺部后会粘附并聚集在肺泡壁上, 从而引发呼吸道疾病^[3-4]。据报道, 烟气侵害造成的人员伤亡可达火灾死亡人数的 50%~80%。因此研究聚合物材料的阻燃抑烟改性, 对于保护人们的人身安全及财产安全有着至关重要的意义。

1 抑烟改性方法

减少聚合物燃烧时的生烟量主要有两种途径, 一是使用生烟量少的聚合物替代生烟量大的聚合物, 二是向聚合物中添加抑烟剂(主要为金属化合物), 使其生烟量减少。但是, 一些常用聚合物尽管生烟量较高, 但由于它们具有一系列优点, 无法用其它低生烟量的聚合物替代。因此, 第一种方法的应用十分有限。所以向聚合物中添加抑烟剂已成为应用最广泛的抑烟措施。常用作抑烟剂的金属催化剂有铁类化合物、钼类化合物、镍类化合物、镁类化合物、锌类化合物以及稀土催化剂, 如图 1 所示。

2 金属催化剂抑烟研究现状

研究表明, 金属化合物在聚合物烟气抑制方面的表现更好, 例如铁类化合物、钼类化合物、镍类化合物、镁类化合物

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFB0309002), 北京学者项目 (RCQJ20303)

通讯作者: 王锐, 教授, 主要从事高分子材料的高性能化与功能化研究 E-mail: clywangrui@bift.edu.cn

收稿日期: 2020-07-11

引用格式: 王礼祎, 魏建斐, 王锐. 金属催化剂在阻燃聚合物抑烟改性中应用进展 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(9): 160-165.

Wang Liyi, Wei Jianfei, Wang Rui. Application progress on metal catalyst in smoke suppression modification of flame retardant polymers[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(9): 160-165.



图1 常用作抑烟剂的金属催化剂

物、锌类化合物,以及稀土催化剂都可以改善阻燃聚合物的烟气抑制效果。

2.1 铁类化合物

在聚合物阻燃抑烟方面应用的铁类化合物有二茂铁、氧化铁、氧化铁棕及含铁蒙脱土(MMT)等。

目前,二茂铁是应用最广泛的铁类化合物抑烟剂。研究表明,它可以很大程度上减少聚乙烯醇(PVAL)和聚氯乙烯(PVC)燃烧时的生烟量。热分析表明,二茂铁有利于PVC的早期热质量损失及交联,并且能够抑制产生烟炭的成核反应。二茂铁在凝聚相中产生的抑烟效果是通过促进PVC表面脱HCl和交联成炭反应实现的。

Sun Yingjuan等^[5]研究了氧化铁改性MMT(MMT-Fe₂O₃)对柔性PVC热性能的影响。研究表明,经MMT-Fe₂O₃改性后的PVC具有良好的抑烟性能,峰值生烟速率从0.22 m²/s降到0.17 m²/s,总生烟量从12 200 m²/m²降到3 740 m²/m²。这主要是因为MMT-Fe₂O₃中的Fe³⁺可以与PVC燃烧过程中产生的HCl反应形成氯化铁,而氯化铁能够促进PVC的脱HCl反应及交联反应,从而形成致密炭层,赋予PVC良好的阻燃性能和抑烟性能。

以聚磷酸铵(APP)和季戊四醇(PER)为膨胀型阻燃剂(IFR)、以环氧树脂(EP)为基体可制备膨胀型阻燃EP(IFREP)。Chen Xilei等^[6-9]分别进一步研究了氧化铁棕、二茂铁、氧化铁绿及含铁蒙脱土的加入对IFREP阻燃性能和抑烟性能的改善效果。实验结果表明,分别加入氧化铁棕、二茂铁、氧化铁绿及含铁蒙脱土后,IFREP的抑烟性能得到明显改善,同时氧化铁棕、二茂铁、氧化铁绿及含铁蒙脱土均与IFR具有良好的协同阻燃作用。这主要归因于氧化铁棕、二茂铁、氧化铁绿及含铁蒙脱土均有助于改变残炭层的结构,从而抑制热量的释放和烟雾的产生。

Yao Kun等^[10]研究了石墨烯/Fe₃O₄复合纳米粒子对PVC阻燃和抑烟性能的影响。结果表明,Fe₃O₄纳米颗粒改善了石墨烯在PVC基体中的分散状态,使PVC/石墨烯/Fe₃O₄复合材料的热释放速率和生烟速率的峰值明显降低。热重(TG)分析结果和残炭结构表征证实,阻燃性的提高一方面归因于石墨烯均匀分散在PVC基体中形成的类网状结

构;另一方面归因于Fe₃O₄纳米颗粒能够催化PVC的降解产物炭化形成致密炭层。

Wen Yi等^[11]成功地合成了一种基于9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲基-10-氧化物(DOPO)和二茂铁基团的新型低聚物(PFDCHQ),并将其加入EP中。TG分结果表明,PFDCHQ可以改善EP热氧化高温区域的稳定性以及焦炭产率。添加质量分数5%的PFDCHQ后,EP的极限氧指数(LOI)增加至32.0%并且通过UL94 V-0级。在热重红外联用(TG-FTIR)测试中记录了EP和添加质量分数5%的PFDCHQ的EP复合材料在不同温度下的热解产物的FTIR谱图,结果表明,添加质量分数5%的PFDCHQ后,EP没有明显的碳氢峰,表明其在燃烧过程中产生的烟气有所减少。

Chen Pengfei等^[12]研究了EP/聚酰胺(PA)交联结构和二茂铁对EP基膨胀型阻燃剂(IFR-EP)涂层的协同抑烟作用。结果表明,EP/PA树脂的交联结构不仅能有效增强IFR-EP刚开始燃烧时的热稳定性,抑制烟气产生,而且可以减少有毒气体和可燃气体的产生,并促进不燃气体的产生。另一方面,二茂铁可以在燃烧初期通过自由基反应抑制烟雾,并促进产生更多的残炭,而且,二茂铁还可以有效地降低整个燃烧过程中的总烟雾率。

Liao Duijun等^[13]合成了一种新型的二茂铁基无磷共聚物(PDPFDE),目的是通过Aza-Michael加成反应减少EP的火灾危害。TG分析结果表明,PDPFDE的残炭率约为62.9%。添加质量分数5.0%的PDPFDE时,EP复合材料的LOI为29.1%,且能达到UL94 V-1级。与纯EP相比,复合材料的峰值热释放速率降低了36.0%,总生烟量减少了24.0%。扫描电子显微镜(SEM)和能量色散X射线光谱(EDX)分析表明,添加PDPFDE后,体系形成了连贯、致密和富氮的炭层。此外,与纯EP相比,添加适量的PDPFDE后,力学性能也有所改善。

2.2 钼类化合物

钼化合物的抑烟效果也较为突出。其主要抑烟机理是通过Lewis酸机理促进炭层的产生,从而减少生烟量。MoS₂热稳定性较好,在较高温度下能维持片层结构,同时其导热性低,在聚合物热解或燃烧时能够产生片层阻隔作用。Mo元素本身也是聚合物基体燃烧或降解时的成炭剂,有利于形成致密炭层,能够提升聚合物的阻燃性能^[14]。

Zhou Keqing等^[15]使用MoS₂和石墨烯纳米片(GNS)作为纳米填料,通过母料-熔体共混的方法制备聚苯乙烯(PS)复合材料,比较了MoS₂和GNS对PS复合材料燃烧性能和抑烟性能的影响。在热稳定性和抑烟性能方面,PS/MoS₂复合材料的性能远远优于PS/GNS复合材料。这主要归因于燃烧过程中在PS中MoS₂的物理屏障作用和强效

炭化作用。

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 具有易燃特性。为了解决这个问题, Huang Guobo 等^[16] 采用共沉淀的方法对溴化石墨烯进行表面功能化制备了铈-钼功能化的溴化还原氧化石墨烯 (rGO) (Sb-Mo/Br-rGO), 并将其与 ABS 熔融共混均匀。研究表明, 加入质量分数 5% 的 Sb-Mo/Br-rGO, 可将 ABS 点火时间延迟 12 s, 并使峰值热释放速率和总生烟量分别降低 45% 和 54%。这主要是因为 GNS 的机械增强和热屏障作用, 溴/铈的阻燃作用和铈钼的烟气抑制作用。

Xu Wenzhong 等^[17] 通过水热法和共沉淀法制备了负载有三氧化钼 (MoO_3) 的石墨烯杂化物 (MoO_3 -GNS) 和负载有 Cu_2O 的石墨烯杂化物 (Cu_2O -GNS)。将 MoO_3 -GNS 和 Cu_2O -GNS 杂化物引入聚氨酯弹性体 (PUE) 基质中, 研究其对 PUE 热稳定性、阻燃性和燃烧时产生烟雾的影响。TG 分析结果表明, 掺入质量分数 2.0% 的 MoO_3 -GNS 或 Cu_2O -GNS 杂化物, 均能显著提高 PUE 复合材料的阻燃抑烟性能, 并且它们的热释放速率、总热释放量和烟雾密度明显降低。阻燃性和抑烟性主要归因于物理屏障之间的协同作用及石墨烯和 MoO_3 或 Cu_2O 的催化炭化作用。

Zhou Keqing 等^[18] 制备了二茂铁改性 MoS_2 (Fe-MoS_2), 然后通过熔融共混方法添加到 PS 中。研究发现, 引入质量分数 3.0% 的 Fe-MoS_2 可以明显增强 PS 复合材料的热稳定性。锥形量热测试结果表明, PS/ Fe-MoS_2 复合材料的阻燃性比 PS/ MoS_2 和 PS/二茂铁复合材料更好。此外, 一氧化碳的减少证明了添加 Fe-MoS_2 可以改善 PS 复合材料的抑烟性能。PS 中的可燃气体总量的减少, 进一步导致了烟雾的抑制。这些主要归因于 Fe-MoS_2 良好的分散性、 MoS_2 纳米片的物理屏障效应以及二茂铁和 MoS_2 的协同炭化作用。

Li Aijiao 等^[19] 通过水热法合成了表面涂覆有 MoS_2 的二氧化钛纳米管 (TNT) (MoS_2 -TNT)。将 MoS_2 , TNT 和 MoS_2 -TNT 杂化物掺入 EP 中, 研究了其对 EP 热性能和阻燃性的影响。TG 分析结果表明, 与 EP/ MoS_2 或 EP/TNT 相比, EP/ MoS_2 -TNT 在 700℃ 时的残炭产量明显增加, 表明 MoS_2 -TNT 具有良好的炭化作用。LOI、锥形量热仪和烟气密度测试表明, MoS_2 -TNT 有效改善了 EP 的阻燃和抑烟性能。这归因于 MoS_2 的物理屏障作用和 TNT 的吸附效果。此外, 在相同添加量的情况下, EP/ MoS_2 -TNT 的阻燃性和抑烟性优于 EP/ MoS_2 或 EP/TNT。表明 MoS_2 和 TNT 之间存在协同作用。

Zhou Keqing 等^[20] 通过简单的自组装方法成功合成了层状双氢氧化物 (LDH) 和 MoS_2 的杂化物 LDH/ MoS_2 , 然后将其引入 EP 中以改善 EP 的阻燃性能。研究结果表明,

LDH 纳米颗粒被装饰在 MoS_2 纳米片的表面上。EP 复合材料断面的扫描电子显微镜 (SEM) 分析表明, LDH/ MoS_2 杂化物很好地分散在 EP 基体中, 从而显著提高了其热稳定性和防火性。将质量分数 2% 的 LDH/ MoS_2 杂化物掺入 EP 中, EP 复合材料的残炭量增加和微商热重峰值温度降低。与纯 EP 相比, 添加 LDH/ MoS_2 杂化物的 EP 复合材料的峰值放热速率和总放热量分别降低 66% 和 34%。与仅填充 LDH 或 MoS_2 的 EP 复合材料相比, LDH/ MoS_2 杂化物可以进一步降低总生烟量。此外, 引入 LDH/ MoS_2 杂化物后, 有机挥发物和有毒 CO 的量也有所减少, 表明 LDH/ MoS_2 杂化物具有改善 EP 复合材料抑烟性能的作用。 MoS_2 纳米片的阻隔作用、LDH/ MoS_2 杂化物的催化成炭作用以及 LDH 与 MoS_2 的结合作用使 EP 复合材料的阻燃抑烟性能大幅提高。

Cai Wei 等^[21] 将有机改性 MoS_2 (f- MoS_2) 引入热塑性聚氨酯 (TPU) 基体中, 研究了其燃烧性能。结果表明, 掺入 f- MoS_2 后, TPU 的峰值放热速率明显降低, 且气体排放量也明显减少。加入质量分数 2.0% 的 f- MoS_2 后, TPU 的拉伸强度提高了 40.9%。

Zhang Mengjiao 等^[22] 研究了活性炭 (AC) 和 MoO_3 在提高 PVC 阻燃性方面的协同作用。使用 LOI 仪和锥形量热仪研究了 AC, MoO_3 及其质量比为 1:1 的混合物对 PVC 复合材料阻燃性和抑烟性能的影响。发现相对便宜的 AC 的阻燃性比 MoO_3 的阻燃性稍弱。此外, AC 和 MoO_3 的掺入大大降低了 PVC 复合材料的总放热量并改善了其抑烟性能。当 AC 和 MoO_3 的总含量为 10 份时, PVC/AC/ MoO_3 复合材料的峰值放热速率和总生烟量分别为 173.80 kW/ m^2 和 0.1472 m^2/m^2 , 与纯 PVC 相比分别降低了 47.3% 和 59.9%。此外, 通过 TG 分析测试了 AC 和 MoO_3 的阻燃机理, 结果表明, AC 可以促进 PVC 的早期交联。使用 SEM 和激光拉曼光谱 (LRS) 分析了在 500℃ 加热后残炭, 结果表明, MoO_3 产生的残炭结构最紧凑, 微观结构致密、有序。

2.3 镍类化合物

镍类化合物也能显著提高阻燃聚合物的抑烟效果, 目前, 用作抑烟剂的镍类化合物主要是镍的氢氧化物、氧化镍及镍的有机化合物。

Hai Yun 等^[23] 成功合成了沿多壁碳纳米管 (CNTs) 生长的超薄 β -氢氧化镍 [β -Ni(OH) $_2$] 纳米材料, 获得了一种新型纳米复合物 [β -Ni(OH) $_2$ -CNTs], 然后将其掺入不饱和聚酯树脂 (UP) 中, 制备了 UP/ β -Ni(OH) $_2$ -CNTs 纳米复合材料。结果表明, 峰值热释放速率降低 39.79%, 总放热量降低 44.87%, 生烟速率降低 29.86%, 拉强度提高了 12.1%, 明显改善纳米复合材料的阻燃性、抑烟性和力学性能。

Yuan Bihe 等^[24] 将磷腈阻燃剂接枝到 GO 纳米片上, 然

后通过氨基基团与 Ni^{2+} 之间的强相互作用将 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片负载在官能化 GO (FGO) 纳米片表面上。通过改性提高了 GO 的热稳定性及其在 PP 基体中的分散程度。磷腈阻燃剂的共价连接和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片的固定化有效地改善了 GO 在聚合物基质中的分散性。FGO 提高了复合材料的残炭率,并减少了易燃挥发产物的排放,降低了 PP 的峰值热释放速率、总放热量和总生烟量。防火安全性的显著提高主要归因于 GNS 的阻隔作用、磷腈阻燃剂的阻燃作用和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的催化炭化性能。

Shen Yinlong 等^[25]以 APP 和 PER 为 IFR,以改善聚丙烯 (PP)/IFR 复合材料的阻燃性能,并进一步研究了镍基双金属催化剂对 PP/IFR 复合材料的影响。实验表明,添加镍基双金属催化剂以后,复合材料的 LOI 及 UL94 等级都得到改善。其中, Ni-Mg 催化剂在所有双金属催化剂中的协同作用最好。只添加质量分数 2% 的 Ni-Mg 催化剂就可以将复合材料的 LOI 从 29.0% 增至 38.1%。此外,镍基催化剂的引入大大降低了热释放速率、总放热量、生烟速率及总生烟量,同时残炭率也有所增大。TG 分析表明,镍基双金属催化剂能提高残炭的高温稳定性。FTIR 和 EDS 分析显示,镍基双金属催化剂能够促进 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 和 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 的形成,使更多的 P, N 和 O 处于冷凝相,从而产生更多的残炭交联,SEM 观察进一步证实了镍基双金属催化剂可有助于形成更致密、更均匀的残炭层,并有效减少热量和氧气的传递,从而使 PP/IFR 复合材料具有更好的阻燃性。

Zhang Lu 等^[26]通过水热法制备了镍基金属-有机骨架 (Ni-MOF) 衍生的微型棒状磷酸镍,研究了微型棒状磷酸镍对 IFR 阻燃聚乳酸/木纤维复合材料抑烟性能和力学性能影响。锥形量热仪测试显示,当质量分数 5% 的 APP 被磷酸镍代替时,复合材料的总生烟量减少 43%。在复合材料中加入磷酸镍后其拉伸强度和冲击强度都得到提高。事实证明,微型棒状磷酸镍可望替代聚乳酸/木纤维复合材料中的 APP。

Kong Qinghong 等^[27]合成了一种 MMT 插层镍化合物 (MINC)。然后,用十六烷基三甲基溴化铵改性 MINC,得到有机 MINC (OMINC)。X 射线衍射 (XRD) 结果表明,镍化合物和十六烷基三甲基溴化铵扩大了 MMT 的层间距,表明 OMINC 制备成功。通过熔融共混方法制备了 PP/IFR/OMINC 纳米复合材料。垂直燃烧和 LOI 测试结果表明,添加质量分数 4% 的 OMINC, PP/IFR/OMINC 纳米复合材料的 LOI 为 29.5%,且 UL94 达到 V-0 级别。表明该纳米复合材料具有良好的阻燃性能。锥形量热仪测试结果显示,添加 OMINC 可有效降低纳米复合材料的峰值放热速率、总放热量和生烟速率。

Hu Shuang 等^[28]成功合成了可再生炭化剂基复合壳聚糖磷酸镍 (NiPCS)。微型燃烧量热测试证明, NiPCS 可以显著降低 PVAL 的峰值热释放速率和总放热率,使其可燃性降低。TG 分析结果表明, NiPCS 具有较高的残炭率。随着 NiPCS 的增加,材料在高温下的热稳定性得到改善。FTIR 结果证实, NiPCS 可以促进脱水作用并加速残炭的形成。用 TG-FTIR 研究了镍的挥发产物和镍对热性能的协同作用。结果表明, NiPCS 可以延迟材料的降解时间,并降低可燃挥发物的浓度。LRS 分析结果表明,镍抑制了材料的热降解,提高了残炭的结构有序化程度。

2.4 镁类化合物

目前,用于阻燃聚合物抑烟研究的镁化合物主要为镁的氢氧化物,并且已取得较好的成果。

Yu Zhuoli 等^[29]通过交替层压的方法,将 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和微胶囊化红磷 (MRP) 阻燃剂填充到高抗冲聚苯乙烯 (PS-HI) 片材中,获得了具有交替层状结构的 PS-HI/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /MRP 复合材料。阻燃剂沿复合材料横截面方向交替分布。与总阻燃剂含量相同的 PS-HI/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /MRP 均质复合材料相比, PS-HI/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /MRP 交替层状结构复合材料在燃烧时表现出更高的热稳定性和炭化能力,能产生更多焦化残炭,而且残炭连续、致密,从而在复合材料表面上提供了良好的绝缘屏蔽,并阻碍气相火焰和冷凝态下的聚合物之间的传热和传质。交替层状结构复合材料的阻燃抑烟性能优于均质复合材料,并且释放的有毒气体也有所减少。当燃烧时间为 300 s 时,交替层状结构复合材料和均质复合材料的总生烟量分别为 $2057 \text{ m}^2/\text{m}^2$ 和 $2678 \text{ m}^2/\text{m}^2$;当燃烧时间为 500 s 时,交替层状结构复合材料和均质复合材料的总生烟量分别为 $2922 \text{ m}^2/\text{m}^2$ 和 $4166 \text{ m}^2/\text{m}^2$;在燃烧结束时,交替层状结构复合材料和均质复合材料的总生烟量分别为 $3261 \text{ m}^2/\text{m}^2$ 和 $4389 \text{ m}^2/\text{m}^2$ 。交替层状结构复合材料的 CO 平均产量为 0.148 kg/kg ,而同类均质复合材料的 CO 平均产量为 0.178 kg/kg 。交替层状结构复合材料的燃烧安全在很大程度上得到改善。该研究为进一步提高聚合物复合材料的阻燃性和抑烟性提供了新途径。

Tang Hao 等^[30]以 1,2-丙二醇、邻苯二甲酸酐、顺丁烯二酸酐和苯乙烯为主要原料,合成了含有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量分数分别为 35%、45% 和 55% 的 UP 复合材料,研究了其燃烧性能。结果表明, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 可以延迟复合材料的点燃时间。添加 35%、45% 和 55% 的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 后,复合材料的峰值热释放速率分别降低了 60.47%、65.89% 和 74.99%。含 55% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 阻燃剂的复合材料表现出最佳的抑烟效果,并且复合材料的阻燃性能随着阻燃剂的增加而提高。但是,当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量达到 55% 时,复合材料相容性降低,不利于提

高复合材料的阻燃性能。表明适当含量的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 可以提高 UP 复合材料的阻燃性能。

Chen Jun 等^[31]研究了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与两种低聚芳基磷酸酯[双酚 A 双(磷酸二苯酯)(BDP)和间苯二酚双(磷酸二苯酯)(RDP)]结合对聚酰胺 6 (PA6) 燃烧和生烟行为的影响。加入质量分数 5% 的 BDP 和质量分数 50% 的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 后, PA6 的 LOI 为 40.9%, 且通过 UL94 V-0 级, 同时峰值生烟速率、总生烟量与只含有质量分数 55% 的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 PA6 相比, 分别减少了 41% 和 33%。仅使用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 可以明显减少 PA6 的烟气排放, 但韧性和阻燃性能欠佳。与仅使用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 相比, 加入 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 RDP 可改善 PA6 的阻燃性、抑烟效果和韧性; 加入 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 BDP 可改善抑烟效果和韧性。

2.5 锌类化合物

硼酸锌及锡酸锌在聚合物阻燃抑烟研究中也得到较为广泛的应用。

Yan Long 等^[32]将含有不同含量硼酸锌 (ZnB) 的环状磷酸酯酯化, 合成了一系列新型含磷、硼和锌的阻燃剂, 然后将其掺入氨基树脂中制备透明的阻燃涂层。TG 分析表明, 添加 ZnB 能增强阻燃涂层的热稳定性。防护测试表明, 该新型阻燃剂具有较低的质量损失和火焰蔓延等级, 同时在木质基材上形成的涂层具有很高的膨胀系数。锥形量热仪和烟气密度测试结果表明, 随着 ZnB 含量的增加, 涂层的总放热量和总生烟量逐渐减少。这是由于在燃烧过程中形成了更紧密和膨胀的残炭, 防止了燃烧过程中的热量和质量传递。FTIR 分析证实, ZnB 的引入在冷凝相中形成更多富含磷的交联残炭和芳烃残炭, 提高了膨胀残炭的数量和质量, 从而提高材料的阻燃、抑烟性能。

Wang Bibo 等^[33]合成了均匀的羟基锡酸锌 (ZnHS) 微立方体, 用于阻燃 TPU 复合材料。结果表明, ZnHS 不仅能够提高 TPU 复合材料抑烟性能, 而且还具有协同阻燃作用。烟密度、锥形量热仪和 TG 分析研究表明, 加入 ZnHS 可有效提高 TPU 复合材料的消防安全性并抑制生烟速率。这归因于 ZnHS 催化的残炭增强了阻挡作用, 从而降低了总放热量和热释放速率, 并减少了烟雾颗粒和有机挥发物。此外, ZnHS 在催化降解有毒气体方面表现优异。

Wu Zhiping 等^[34]研究了低密度聚乙烯 (PE-LD)、PE-LD/IFR 体系及 PE-LD/IFR/超细硼酸锌 (UZB) 体系的燃烧性能。研究表明, UZB 可以抑制烟雾产生并减少 CO 和 CO_2 的产生量。首先, UZB 提高了残炭的质量, 防止了内部基质降解, 并减少燃烧时产生的烟气、CO 和成烟材料的数量。其次, 由于 UZB 的粒径小, 比表面积大, 因此烟气微粒和 CO 可以被 UZB 吸收。被 UZB 吸收的 CO 和 O_2 可

以通过锌化合物的催化反应生成 CO_2 。因此, 除了 PE-LD/IFR 体系的协同阻燃作用外, UZB 还具有强大的抑烟和降低毒性的作用。

2.6 稀土材料

含有稀土元素的阻燃剂制备工艺已经相对成熟, 并且原料的获取也比较容易, 因此获得较为广泛的应用。

Qian Yi 等^[35]通过共沉淀方法合成了层状氢氧化钇 (LYH) 和 GO 支撑的层状氢氧化钇 (GO-LYH)。透射电子显微镜分析表明, 在 GO 片上 LYH 能够均匀地分散。采用熔融共混方法制备了 TPU/LYH 和 TPU/GO-LYH 的复合材料。SEM 分析表明, 由于含氧基团和羟基之间的氢键间的强相互作用, GO-LYH 在 TPU 中的分散更均匀。加入质量分数 10% 的 LYH 和 9% 的 GO, TPU/LYH 和 TPU/GO-LYH 复合材料的 LOI 分别为 24.4% 和 25.3%, 而热释放速率与纯 TPU 相比分别降低了 67.42% 和 70.88%。残炭分析表明, GO 的物理屏障和 LYH 的催化炭化作用, 提高了复合材料的阻燃性能和抑烟性能。

Jiang Shudong 等^[36]利用 Ce 掺杂 MnO_2 与石墨烯片之间的静电相互作用, 制备了 Ce 掺杂 MnO_2 -GNS 杂化片, 并且研究了其对环氧树脂燃烧性能的影响。添加 Ce 掺杂 MnO_2 -GNS 杂化片材, 可赋予环氧树脂出色的阻燃性能。TG 分析表明, 添加质量分数 2.0% 的 Ce 掺杂 MnO_2 -GNS 杂化片, 可明显改善环氧树脂的热稳定性和残炭率。添加 Ce 掺杂 MnO_2 -GNS 杂化片后, 环氧树脂分解产生的有机挥发物和有毒 CO 被显著抑制, 表明这种杂化材料可降低燃烧的危害。

Wang Shuguang 等^[37]通过水热法合成了二氧化铈官能化 rGO (CeO_2/rGO) 杂化物, 用于阻燃 TPU。加入质量分数 2.0% 的 CeO_2/rGO 杂化物, 可显著降低 TPU 的峰值热释放速率, 生烟速率以及 CO 和 CO_2 释放率, 提高了 TPU 的热稳定性和阻燃、抑烟性能。热稳定性和抑烟性的显著改善主要归因于 rGO 的物理屏障作用与 CeO_2 的催化作用之间的协同作用。为提高 TPU 的热稳定性和防火安全性提供了一条有效途径。

3 结语

目前, 金属催化剂在阻燃聚合物体系中已经得到了广泛应用, 但由于金属催化剂和聚合物之间存在相容性差、极性差别大等问题, 将两者直接共混往往会导致体系的力学性能恶化。因此, 提高金属催化剂与聚合物的相容性是目前的一个主要研究方向。而金属催化剂在经过有机化处理或与磷、氮化合物发生络合反应后, 其在聚合物中的分散性和相容性都会得到提高, 从而使聚合物获得更好的阻燃抑烟性能。因此, 制备金属催化剂的有机化合物和配位化合物也是

未来的一个研究方向。

参考文献

- [1] Xu Wenzong, et al. Journal of Hazardous Materials, 2019, 363:138–151.
- [2] Fang Yunzhi, et al. Chemical Engineering Journal, 2019, 385:doi:10.1016/j.cej.2019.123830.
- [3] 王旖然,等. 中华劳动卫生职业病杂志, 2018, 36(5):398–400.
- Wang Yiran, et al. Chinese Journal of Occupational Diseases, 2018, 36(5):398–400.
- [4] 贺春江,等. 合成树脂及塑料, 2016, 33(4):72–77.
- He Chunjiang, et al. Synthetic Resins and Plastics, 2016, 33(4):72–77.
- [5] Sun Yingjuan, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 131:65–70.
- [6] Chen Xilei, et al. Advances in Polymer Technology, 2015, 34(4):doi:10.1002/adv.21516.
- [7] Liu Lei, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 122:437–447.
- [8] Chen Xilei, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 119:625–633.
- [9] Chen Xilei, et al. High Performance Polymers, 2015, 27:233–246.
- [10] Yao Kun, et al. Rsc Advances, 2015, 5(4):31 910–31 919.
- [11] Wen Yi, et al. Polymer Degradation and Stability, 2018, 156:111–124.
- [12] Chen Pengfei, et al. Plastics Rubber and Composites, 2018, 47:258–265.
- [13] Liao Duijun, et al. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2017, 56(44):12 630–12 643.
- [14] 杨华军,等. 科技风, 2018(36):195.
- Yang Huajun, et al. Science and Technology Wind, 2018(36):195.
- [15] Zhou Keqing, et al. Rsc Advances, 2013, 3(47):25 030–25 040.
- [16] Huang Guobo, et al. Composites Part B:Engineering, 2019, 177:doi:10.1016/j.compositesb.2019.107377.
- [17] Xu Wenzhong, et al. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2016, 55(17):4 930–4 941.
- [18] Zhou Keqing, et al. Rsc Advances, 2014, 4, 13 205–13 214.
- [19] Li Aijiao, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(15):doi:10.1002/app.46064.
- [20] Zhou Keqing, et al. Journal of Hazardous Materials, 2017, 338:343–355.
- [21] Cai Wei, et al. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2017, 56(25):7 229–7 238.
- [22] Zhang Mengjiao, et al. Polymer International, 2018, 67(4):445–452.
- [23] Hai Yun, et al. Journal of Colloid Interface Science, 2017, 509:285–297.
- [24] Yuan Bihe, et al. Composites Part A Applied Science and Manufacturing, 2017, 100:106–117.
- [25] Shen Yinlong, et al. Polymer Degradation and Stability, 2016, 129:114–124.
- [26] Zhang Lu, et al. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2019, 7(10):9 272–9 280.
- [27] Kong Qinghong, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2017, 28(8):965–970.
- [28] Hu Shuang, et al. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2012, 51(9):3 663–3 669.
- [29] Yu Zhuoli, et al. Polymer Degradation and Stability, 2015, 115:54–62.
- [30] Tang Hao, et al. Procedia Engineering, 2013, 52:336–341.
- [31] Chen Jun, et al. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, 2012, 27(5):916–923.
- [32] Yan Long, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 136:1 563–1 574.
- [33] Wang Bibo, et al. Journal of Hazardous Materials, 2016, 314(15):260–269.
- [34] Wu Zhiping, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(1):443–449.
- [35] Qian Yi, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2020, doi:10.1007/s10973-019-09181-w.
- [36] Jiang Shudong, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(41):17 341–17 351.
- [37] Wang Shuguang, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 536:127–134.