

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.11.027

磷系阻燃剂在常用塑料中的应用进展^{*}

马立群¹,肖添远¹,孟爽²,董少波¹,兰天宇¹,王雅珍¹

(1. 齐齐哈尔大学材料科学与工程学院,齐齐哈尔 161006; 2. 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院,齐齐哈尔 161006)

摘要:介绍了磷系阻燃剂分类、反应机理,综述了磷系阻燃剂在常用几种塑料如聚丙烯、聚苯乙烯、聚氨酯、尼龙中的应用进展,并对磷系阻燃剂在塑料中的应用前景及未来发展趋势进行了展望。

关键词:磷系阻燃剂;塑料;应用进展

中图分类号: TQ328.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)11-0136-04

Application Progress of Phosphorous Flame Retardant in Common Plastics

Ma Liqun¹, Xiao Tianyuan¹, Meng Shuang², Dong Shaobo¹, Lan Tianyu¹, Wang Yazhen¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract : The classification and reaction mechanism of phosphorus flame retardants were reviewed, and the application progress of phosphorus flame retardants in several kinds of plastics such as polypropylene, polystyrene, polyurethane and nylon was described. The application prospect and future development trend of phosphorus flame retardant in plastics were discussed.

Keywords : phosphorus flame retardant ; plastic ; application progress

阻燃剂作为一种塑料加工助剂,与其它塑料助剂(增塑剂、填充剂、着色剂、抗静电剂等)应用方法类似,通过加工过程中对材料的改善,使塑料达到人们使用需求。随着塑料制品的需求量日益增长,其耐热性、易燃性成为了国内外的研究热点。塑料的燃烧条件与环境的温度、塑料组成结构、空气中氧气浓度有关。然而在塑料燃烧或热分解过程伴随着一系列极为复杂的物理化学反应,常有浓烟和有毒气体的产生,其后果对人们身体健康以及财产安全造成严重威胁。国际上通用极限氧指数(LOI)和 UL 94 等级来判断阻燃剂在塑料中发挥的阻燃性能^[1]。

阻燃剂实为一种通过抑制燃烧而提高聚合物材料燃烧条件的助剂。阻燃剂能够吸收聚合物材料燃烧阶段释放的热量,使燃烧时的聚合物环境温度不急速提高。在燃烧后阻燃剂在聚合物基材表面生成致密的保护层,防止进一步燃烧。磷系阻燃剂就是其中一类高效、稳定、使用领域宽泛的阻燃剂^[2-3]。

1 磷系阻燃剂分类及阻燃机理

1.1 磷系阻燃剂分类

磷系阻燃剂按使用方法可分为反应型阻燃剂和添加型阻燃剂。添加型阻燃剂使用方式便捷并且应用领域广泛,反应型阻燃剂相容性好、阻燃效果稳定,广受人们青睐。根据磷系阻燃剂的性质及组成,可分为无机阻燃剂和有机阻燃剂,其中无机阻燃剂包括红磷、聚磷酸铵(APP)等,有机阻燃

剂大多数是磷酸酯、磷酯、氧化磷、亚磷酸酯等,并且有机阻燃剂种类及衍生物较多,磷系阻燃剂的分类及特点如表 1 所示。

表 1 磷系阻燃剂的分类及特点

分 类			特 点
按性质及组成分类	无机阻燃剂	红磷、聚磷酸铵、多磷酸盐、磷酸铵盐	使用方法简单,易与其他阻燃剂复配使用,但耐水性低,与聚烯烃的相容性欠佳,易迁移
	有机阻燃剂	磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、丙苯系磷酸酯、丁苯系磷酸酯、磷酸甲苯二苯酯	具有阻燃和增塑双功能。由于有机磷系阻燃剂多为油状物,不易与基材相容性差
按使用方式分类	添加型阻燃剂	大多数无机阻燃剂、有机阻燃剂及协同阻燃剂	在聚合物加工过程中加入,可控制阻燃剂用量及调节阻燃剂与其他助剂配比
	反应型阻燃剂	乙烯基衍生物、含卤素化合物含羟基衍生物、环氧基化合物	在聚合过程中作为单体之一,使阻燃结构添加到分子链内,阻燃效果稳定。

磷系阻燃剂在常见塑料中应用领域广泛,除了单独添加无机阻燃剂或有机阻燃剂外,有时将有机/无机阻燃剂以不同比例复配使用,或与含其它元素阻燃剂协同作用形成稳定的炭层结构,磷系阻燃剂在塑料中应用的主要方法如表 2 所示。

^{*} 国家自然科学基金项目(21376127),齐齐哈尔大学研究生创新科研项目(YJSCX2017-036X)

联系人:马立群,教授,硕士研究生导师,主要从事高分子材料性能与应用方面的研究工作

收稿日期:2017-08-14

表2 磷系阻燃剂在塑料中应用的主要方法

项 目	聚苯乙烯	聚丙烯	聚氨酯	尼龙
协同作用法	●	●	●	●
有机添加法	●	●	●	●
无机添加法	●	●	●	●
反应阻燃法	●		●	●
微胶囊化		●	●	●
超细纳米化		●	●	

1.2 磷系阻燃剂的阻燃机理

在凝聚相中,磷系阻燃剂通过热分解在聚合物表面形成磷酸及多磷酸的粘层膜,使聚合物达到难燃目的;燃烧过程中产生 $\text{PO}\cdot$ 和 $\text{HPO}\cdot$ 等自由基,在气相中捕捉活性 $\text{H}\cdot$ 或者 $\text{OH}\cdot$ (如图1所示),通过自由基的结合达到气相阻燃的效果,可以使聚合物热解速率下降^[4-7]。

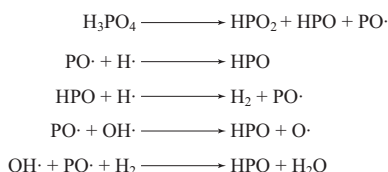


图1 磷系阻燃剂的阻燃机理原理图

磷系阻燃剂在下面几个角度充分发挥作用:(1)通过隔离氧气、热量的方法在材料表面形成阻止燃烧的发层,从而使材料 LOI 提高且效果明显;(2)在材料表面形成致密的炭层,从而防止材料受热继续分解;(3)燃烧接触层表面脱水生成的水蒸气可以稀释氧气、氧自由基及可燃气体的浓度;(4)磷酸及多磷酸多呈粘稠状物质,覆盖于基材表面的焦炭层上,从而使焦炭层隔离可燃气体及热量达到保护作用。因而磷系阻燃剂效率高、使用方式便捷、阻燃效果明显,在未来的发展中会备受青睐。

2 磷系阻燃剂在常用塑料中的应用

2.1 阻燃剂在聚丙烯 (PP) 中应用

PP 是现如今生产生活需求量较大的一种塑料。其生产成本低、力学性能好、耐腐蚀、易加工的特点满足了诸多行业领域应用的要求。PP 的物理性能在其应用领域发挥充分能力,但其 LOI 仅在 17.5% 左右,极易燃烧,并且燃烧速度快。PP 材料在应用领域的价值受其阻燃性能和物理性能同时影响。近年来,PP 阻燃微胶囊化、表面改性处理成为了 PP 材料阻燃基本趋势,且这并不影响 PP 的基本使用性能。

Liu Jianchao 等^[8]将通过硅烷偶联剂 (KH-550)、硅树脂乙醇溶液改性处理的聚磷酸铵 (APP) 应用于 PP 材料。研究表明,经改性后的 APP 在 PP 基体中的相容性及其与基材的分散性都得到显著提高,其中力学性能尤为显著。当改性后 APP 的质量分数达到 22% 时,材料的 LOI 提高到 30.5%,同时力学性能也能达到要求而且优于未改性 APP 阻燃的 PP 材料。

Lei Zhouqiao 等^[9]将 APP 填充于由三聚氰胺 (MEL)、

羟基硅油、甲醛树脂壳通过原位聚合方法制备的微胶囊中,然后以该微胶囊复配季戊四醇,将其应用于 PP 材料的阻燃。结果表明,材料的阻燃效果较佳,其 LOI 为 32%,垂直燃烧测试达到 UL 94 V-0 级。经过温水浸泡处理,复合材料依然具有良好的阻燃及力学性能。

房晓敏等^[10]也通过笼状磷酸酯微胶囊 (ET) 与 APP 复配使用,并应用于 PP 材料。当 ET 质量分数为 30% 的时,氧 LOI 从 17.6% 上升至 23.4%。当 ET/APP 质量比 = 1/2,添加 30% 阻燃剂的 PP 材料的 LOI 提高至 29.7%,并且阻燃等级达到 V-0 级。随着 APP 的加入燃烧后的残炭量也随之升高。

卢林刚等^[11]将有机环状磷酸酯 (FR) (结构如图2所示)、APP 和 MEL 复配使用,制备含磷三源膨胀型阻燃 PP 材料。在阻燃剂总质量分数为 30% 的情况下,当 MEL/(FR+APP) 质量比由 1/1 逐渐变为 1/4 时,阻燃 PP 体系的 LOI 由 28.3% 升高至 36.2%。热释放速率及热释放量大幅度降低,而且在阻燃效果提高的同时,力学性能影响不大。

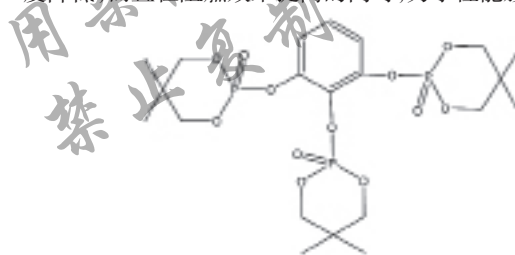


图2 阻燃剂 FR 的分子结构式

秦兆鲁等^[12]将氢氧化铝 (ATH) 包覆改性 APP,并将改性后的 APP 与双季戊四醇复配,以质量比 2.5/1 应用于 PP 材料中。当阻燃剂总质量分数为 25% 时,LOI 为 31.8%,阻燃等级同时也达到了 V-0 级,热释放速率峰值明显下降。同时,燃烧后 PP 基材表面有致密的炭层。

2.2 阻燃剂在聚苯乙烯 (PS) 中应用

PS 是一种热塑性高分子材料,由苯乙烯为单体通过加成聚合而成。由于其侧基为苯环,有着特殊的性质及性能,并广泛应用于各种领域中。然而它有着易燃性并且离开火源后可继续燃烧。为解决其燃烧放热量大、传播速度快等诸多问题,无卤磷系阻燃剂在 PS 阻燃应用中也担当起重要角色^[13],通常 PS 的阻燃方法有包覆法、浸渍法、刷涂法和聚合阶段阻燃法。

B. K. Banik 等^[14]认为,含磷化合物经过受热脱水生成聚磷酸强脱水剂发挥阻燃效果,生成炭化物与聚磷酸及其它氧化物对基材表面进行覆盖,达到了隔绝空气而发挥出尤为显著的阻燃效果。

Zhu Zongmin 等^[15]通过溶胶-凝胶方法将 *N*-β-(氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷和磷酸合成了 3 种用于可

发性 PS 的含磷阻燃粘合剂,分别为聚 *N*-β-(氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷 [P(NTMS)]、聚 *N*-β-(氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷-磷酸 [P(NTMS-PA)]、聚 *N*-β-(氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷-次磷酸 [P(NTMS-POA)],通过涂覆阻燃法制备阻燃 PS 泡沫。热重 (TG) 分析测试结果显示,当温度达到 700℃ 以上时,3 种阻燃粘合剂制备的 PS 泡沫都可形成超过 49% 的炭层。当 P(NTMS-PA) 质量分数为 57% 时,LOI 达到 31%,当 P(NTMS-POA) 质量分数达到 40% 时,LOI 达到 40%,并且热释放速率降低了 62.1%。

国内外的专家学者们通常将一些含磷阻燃结构引入乙烯基类化合物或丙烯酸类化合物中,再与苯乙烯发生共聚,成功制备出新型含磷苯乙烯共聚物^[16]。研究表明,相比纯 PS,含磷阻燃苯乙烯共聚物的 LOI 及残炭量明显提高。这说明含磷苯乙烯共聚物的热性能及阻燃性能更优于纯 PS^[17-19]。

崔锦峰等^[20]通过逐步聚合制备端乙烯基低聚磷酸酯杂化大单体 (VOPP),通过接枝共聚将 VOPP 接枝到聚苯乙烯的分子主链中,接枝共聚物通过固相阻燃机理发挥阻燃性能。随 VOPP 含量增加,LOI 上升,热释放速率峰值及总热释放量降低,熔滴滴落现象消失,阻燃效果明显提高。另外,也可通过无机磷系阻燃剂的官能团与石墨、氮系阻燃剂进行化学连接^[21],然后用于阻燃 PS。还可通过包覆法刷涂法将磷系阻燃剂应用于 PS 的阻燃,材料的 LOI 及残炭量均大大提高^[22-23]。

2.3 阻燃剂在聚氨酯 (PUR) 中应用

PUR 材料是一种具有广泛应用前景的保温材料。其热稳定性受很多因素影响,主要有软硬段组成结构、相对分子质量大小、扩链剂的种类、NCO 与 OH 的比例和交联密度等。PUR 极其易燃,LOI 仅为 17% 左右,并且燃烧时出现大量的烟尘,常伴刺鼻性气味。由此将 PUR 材料进行阻燃改性后可以在更多的领域环境下发挥其应用性能^[24]。

磷系化合物中含有 P=O, P—O 键,易捕捉空气中 O· 或 OH·,从而形成稳定的磷酸或次磷酸覆盖在基材表面上,硬质 PUR 泡沫塑料导热系数低,其耐腐蚀性强、适应温度范围广,磷系阻燃剂对其应用效果显著。李艳等^[25]通过三羟甲基氧磷 (THPO) 和环氧丙烷 (PO) 合成了一种含磷阻燃型多元醇,并将其应用于阻燃型硬质 PUR 泡沫塑料中。结果发现,仅用 THPO 制备的硬质 PUR 的 LOI 可达 25.6%,阻燃效果明显提高,并且随着含磷量的增加,羟值、黏度等均有所增加。

杜峰等^[26]以亲油性二元醇、聚醚多元醇、三乙烯二胺、有机磷阻燃剂 10-(2,5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO-HQ)、甲苯二异氰酸 (TDI) 等为原

料制备了阻燃型 PUR 泡沫。随着阻燃剂 DOPO-HQ 的质量分数由 0% 增加到 12%,其 LOI 由 18.2% 升高到 27%。

徐根华等^[27]制备的阻燃型水性 PUR (WPU) 由多种多元酸及多元醇和有机磷阻燃剂 DOPO-HQ 为原料复合而成,当 DOPO-HQ 质量分数达到 12% 时,LOI 达到了 27.2%。与纯 WPU 相比而言热稳定性较好,硬度提升幅度大。

刘娟等^[28]合成了一种新型有机磷系阻燃剂 9,10-二氢-9-氧杂-10-[*N*, *N*-二(羟乙基)氨基]-10-磷杂菲-10-氧化物 (DAM-DOPO),通过加入 DAM-DOPO / APP 阻燃剂及其它助剂制备了 PUR 泡沫,随着 DAM-DOPO / APP 中 APP 用量的增加,PUR 泡孔结构平整、致密,当 DAM-DOPO / APP 质量比为 1 / 4 时,其 LOI 升高到 24%,残炭量达到 12.6%。

2.4 阻燃剂在尼龙 (PA) 中应用

PA 由于具有良好的力学性能、电学性能和较为突出的润滑性能,广泛应用于电子元件及汽车零件等领域。但是 PA 极为易燃,其在燃烧过程中产生大量烟气。由于 PA 多应用于电子器件及设备中,导致火灾后果尤为严重。在阻燃过程中,因为其内部主链中含有酰胺结构,使其阻燃方法宽泛,现如今添加型与反应型阻燃剂在 PA 中的应用均起到了可观的效果。

在阻燃尼龙塑料中,烷基次膦酸盐类阻燃剂应用范围最广。金松等^[29]成功合成并提纯异丁基次膦酸铝 (A-MBP a),将其添加到 PA6 基体中,制备了 PA6 / A-MBP a 复合材料。阻燃测试过程中异丁基次膦酸铝阻燃剂先于 PA6 分解,形成了致密的炭层并且稳定地保护了 PA6,材料 LOI 达到了 26.4%,并阻燃等级达到了 V-0 级。

反应型阻燃剂是将一些阻燃结构添加到聚合物链中。在发生燃烧或热降解时阻燃结构不易迁移,可以取得显著效果。张建春等^[30]通过反应型阻燃法,分别将己二胺与己二酸聚合,加入质量分数为 3% 的阻燃剂双(2-羧乙基)甲基氧化膦 (CEMPO),制备了阻燃型 PA66 塑料。研究显示阻燃 PA66 比普通 PA66 具有更好的阻燃性能,LOI 有一定的提升。通过对炭层形貌分析发现,由于阻 PA66 炭层表面存在致密的炭层,炭层中存在的一些大小不一的孔洞隔绝热量及气体的传递,使其发挥出明显的阻燃性能^[31]。

3 结语与展望

随着科技领域的发展,塑料已经成为当今世界必不可少的消耗品。磷系阻燃剂拥有着环保、高效的优点,并且不影响塑料原有的性能,同时又避免了在塑料应用过程中发生火灾安全隐患,磷系阻燃剂的应用效果将成为未来塑料阻燃领域的目标之一。可以确定磷系阻燃剂在塑料中有较好的应用前景和方向,包括:(1) 无卤阻燃塑料的应用;(2) 超细化

纳米级阻燃剂;(3)反应型磷系阻燃剂;(4)磷与其它元素协同阻燃效应;(5)有机/无机阻燃剂复配使用;(6)具有阻燃、增容及增塑等多重加工功能的阻燃剂。

参考文献

- [1] 欧育湘,等.阻燃剂:性能、制造及应用[M].北京:化学工业出版社,2006:82-83.
Ou yuxiang, et al. Flame retardant: Performance, manufacturing and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 82-83.
- [2] 石延超,等.高分子材料科学与工程,2016,32(5):167-175.
Shi Yanchao, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(5): 167-175.
- [3] 李娜娜,等.应用化学,2016,33(6):611-623.
Li nana, et al. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2016, 33(6): 611-623.
- [4] 潘利文,等.塑料科技,2015,43(12):96-100.
Pan Liwen, et al. Plastics Science and Technology, 2015, 43(12): 96-100.
- [5] 王会生,等.化学与生物工程,2014,31(1):13-16.
Wang Huisheng, et al. Chemistry & Bioengineering, 2014, 31(1): 13-16.
- [6] 李娟,等.合成树脂及塑料,2016(5):79-84.
Li Juan, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2016(5): 79-84.
- [7] 闫莉,等.功能材料,2016,47(3):21-26.
Yan Li, et al. Journal of Functional Materials, 2016, 47(3): 21-26.
- [8] Liu Jianchao, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(40): 9733-9741.
- [9] Lei Zhouqiao, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 124(1): 781-788.
- [10] 房晓敏,等.合成树脂及塑料,2013(2):17-21.
Fang Xiaomin, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2013(2): 17-21.
- [11] 卢林刚,等.复合材料学报,2013,30(1):83-89.
Lu Lingang, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(1): 83-89.
- [12] 秦兆鲁,等.无机材料学报,2015,30(12):1267-1272.
Qin Zhaolu, et al. Journal of Inorganic Materials, 2015, 30(12): 1267-1272.
- [13] 王春雪,等.消防科学与技术,2015(12):1656-1658.
Wang Chunxue, et al. Fire Science and Technology, 2015(12): 1656-1658.
- [14] Banik B K, et al. Organic Chemistry, 1999, 64(16): 5746-5753.
- [15] Zhu Zongmin, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017.
- [16] Xu Qiang, et al. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2014, 115(2): 1651-1660.
- [17] Qi Yanjun, et al. Fire Safety Science, 2012, 21(3): 159-166.
- [18] Chen Xue, et al. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2014, 53(13): 1402-1407.
- [19] Chindaprasirt P, et al. Polymer Composites, 2015, 36(4): 604-612.
- [20] 崔锦峰,等.复合材料学报,2017(2017-01-17). <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20170117.1502.008.html>. DOI:10.13801/j.cnki.fhclxb.20170117.004.
- [21] Cui Jinfeng, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017(2017-01-17). <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20170117.1502.008.html>. DOI:10.13801/j.cnki.fhclxb.20170117.004.
- [22] 王雅珍,等.广州化工,2016(1):1-2.
Wang Yazhen, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2016(1): 1-2.
- [23] 孙铭,等.建筑节能,2017(3):73-76.
Sun Ming, et al. Building Energy Efficiency, 2017(3): 73-76.
- [24] 王雅珍,等.化工新型材料,2016, (11):199-201.
Wang Yazhen, et al. New Chemical Materials, 2016, (11): 199-201.
- [25] 李福君,等.化工新型材料,2015(10):237-239.
Li Fujun, et al. New Materials for Chemical Engineering, 2015 (10): 237-239.
- [26] 李艳,等.聚氨酯工业,2016(1):25-28.
Li Yan, et al. Polyurethane Industry, 2016(1): 25-28.
- [27] 杜峰,等.中国塑料,2015,29(5):85-88.
Du Feng, et al. China Plastics, 2015, 29(5): 85-88.
- [28] 徐根华,等.中国胶粘剂,2014(5):34-37.
Xu Genhua, et al. China Adhesives, 2014(5): 34-37.
- [29] 刘娟,等.功能材料,2017,48(1):1236-1243.
Liu Juan, et al. Journal of Functional Materials, 2017, 48(1): 1236-1243.
- [30] 金松,等.塑料工业,2017,45(1).
Jin Song, et al. China Plastics Industry, 2017, 45 (1).
- [31] 张建春,等.高分子通报,2013(9):157-161.
Zhang Jianchun, et al. Polymer Bulletin, 2013(9): 157-161.
- [32] 彭民乐,等.中国塑料,2017,31(3):1-6.
Peng Minle, et al. China Plastics, 2017, 31(3): 1-6.

中复神鹰千吨级 T800 碳纤维生产线投产

千吨级 T800 碳纤维 10 号生产线,近日在连云港开发区中复神鹰碳纤维有限公司正式投产运行,标志着我国高端碳纤维产业化实现新突破。

据中国建材董事长宋志平介绍,中复神鹰 T800 碳纤维 10 号线年产能达 1000 t,在全线自动化程度、绿色环保生产、废气治理等方面均达到国内领先水平,性能指标赶超国

外同类产品水平,可完全替代进口,实现我国 T800 碳纤维产品自给自足。

碳纤维属于高性能新型纤维材料,广泛用于航天航空、军工、交通、医疗、纺织等领域。截至目前,中复神鹰在过去 12 年间累计投入资金近 18 亿元,建成 4 套聚合系统、6 条纺丝生产线和 10 条碳化生产线,其碳纤维产能达到 6000 t/a。

(慧聪网)