

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.01.027

阻燃 PBT 用磷系阻燃剂的研究进展^{*}

许博,钱立军

(北京工商大学材料与机械工程学院,北京 100048)

摘要:综述了近年来国内外阻燃聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)用磷系阻燃剂的研究进展。详细阐述了无机磷系阻燃剂和有机磷系阻燃剂的种类、特点及其对 PBT 阻燃性能的影响,介绍了它们的阻燃机理,评价了其优缺点,并对 PBT 用磷系阻燃剂的发展趋势进行了展望。

关键词:聚对苯二甲酸丁二酯;磷系阻燃剂;阻燃性能;研究进展

中图分类号: TQ323.4+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)01-0119-06

Research Progress on Phosphorus-Based Flame Retardant System for PBT

Xu Bo, Qian Lijun

(School of Material Science and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract : An overview of recent years research development on phosphorus-based flame retardant systems used for PBT was presented. The kinds and characteristics of inorganic and organic phosphorus-based flame retardant systems, and their effects on flame retardancy were reviewed in detail. The flame retardant mechanisms of these systems were briefly introduced, and their advantages and disadvantages were also evaluated. Finally, the development and application trends of phosphorus-based flame retardant systems for PBT were presented.

Keywords : poly(1,4-butylene terephthalate); phosphorus-based flame retardant; flame retardancy; research progress

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是重要的热塑性聚酯,具有非常好的化学稳定性、力学强度、电绝缘特性和热稳定性,在电子电器、汽车零部件、家用器具、精密仪器部件、建筑材料、纺织等领域得到广泛的应用。但 PBT 的易燃性导致了应用缺陷,其极限氧指数(LOI)较低,只有 20%~22%,垂直燃烧测试更是只能达到 HB 级,离火不能自熄,在燃烧过程中热释放大、滴落严重,同时释放出大量的浓烟和有毒气体,极大威胁人们的生命和财产安全。因此,对 PBT 进行阻燃改性具有重要的现实意义^[1-3]。

虽然卤系阻燃剂阻燃 PBT 时具有较高的阻燃效率^[1],但卤系阻燃剂在使用过程中会产生大量的有毒和腐蚀性气体,对人体和环境都会产生一定程度的危害^[4],随着环保理念的深入,其应用受到愈来愈多的限制。为此开发清洁、高效、综合性能优异的无卤阻燃剂将成为今后 PBT 阻燃行业发展的主要方向。

目前,含卤阻燃剂的主要替代物是磷系阻燃剂,其具有许多优良特性,阻燃 PBT 时具有较高的阻燃效率,且低烟、低毒、耐迁移。磷系阻燃剂还可改善无机阻燃剂添加量过高造成材料物理力学性能严重下降的缺点,在 PBT 阻燃改性行业备受关注。笔者旨在对近年来国内外阻燃 PBT 用磷系阻燃剂的研究进展进行综述。

1 磷系阻燃剂概述

磷系阻燃剂的阻燃效果通常与材料中磷含量呈正相关,但当含量增加到某一数量时,单纯依靠增加磷系阻燃剂的含量,材料的阻燃性能提升不再明显。磷系阻燃剂与含氮化合物一起使用通常具有较好的 P/N 协效作用,通过调节 P/N 比,可获得更高效的阻燃体系。磷系阻燃剂中的多数品种具有较高的亲水性和水生生物毒性,所以其在 PBT 中的应用需要注意其负面影响。大部分含磷阻燃剂能够降低 PBT 的热解温度,而使点燃温度升高。

按照磷系阻燃剂所起阻燃作用的不同,可分为凝聚相阻燃机理和气相阻燃机理,但大多以凝聚相阻燃作用为主^[5],具体作用方式如下:

(1) 磷系阻燃剂受热分解产生磷酸、偏磷酸、焦磷酸等强酸,其较强的脱水性可使聚合物基材脱水成炭,且大部分磷残留在炭层中;

(2) 磷系阻燃剂持续受热脱水形成富磷的玻璃态物质,

^{*} 国家自然科学基金项目(51103002),北京市教育委员会 2015 年度科技计划重点项目(KZ201510011009),北京工商大学青年教师科研启动基金项目(QNJ2014-15)

联系人:许博,博士,讲师,主要从事阻燃材料的研究及应用

收稿日期:2015-11-02

覆盖在基材表面,隔绝空气,阻碍可燃性气体的释放,减弱火焰对基材的热量反馈程度;

(3) 磷系阻燃剂在聚合物燃烧分解时释放出 $\text{PO}\cdot$ 、 $\text{PO}_2\cdot$ 等自由基,淬灭燃烧链式反应中产生的 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 等活性自由基,终止链式反应,从而起到阻燃作用。

磷系阻燃剂根据组成和结构的不同可分为无机和有机磷系阻燃剂,其中无机磷系阻燃剂主要包括红磷、无机磷酸盐和次磷酸盐等;有机磷系阻燃剂主要包括磷酸酯、次磷酸酯、氧化磷、膦酸酯、膦腈等。

2 无机磷系阻燃剂

2.1 红磷

红磷是一种高效、抑烟和低毒的无卤阻燃剂,既能单独使用,又能与其它阻燃剂协同使用。但红磷在使用时自身的易燃、易爆、有颜色、易吸水以及与聚合物相容性差等缺点在一定程度上限制了它的应用。为了解决上述弊端,微胶囊化是有效的方法之一^[6]。

目前,各国化学工业公司或企业对红磷表面进行改性,开发了有机物或无机物包覆红磷的产品,推出了多种型号的微胶囊化红磷阻燃剂产品。我国对于红磷阻燃剂的研究还处于起步阶段,一些科研单位和企业推出了少量的相关产品,却没有得到广泛使用,但鉴于红磷广泛的应用前景,仍然引起了国内研究者的重视。蔡挺松等^[7]研究了包覆红磷(RP)复配纳米改性氢氧化铝(CG-ATH)阻燃PBT,发现CG-ATH和RP具有协效阻燃作用,在RP添加量为10份,CG-ATH为20份时,PBT复合材料的LOI从21%提高到30%,达到V-0级;复合材料的拉伸强度为57.0 MPa,冲击强度为3.03 kJ/m²,断裂伸长率为5.79%,表明该PBT复合材料具有优良的阻燃性能和力学性能。

2.2 无机磷酸盐

无机磷酸盐类阻燃剂具有制备方法简单、应用和废弃时可无害降解等特性,符合目前材料科学发展循环经济、低碳生产、环境友好的要求,因此受到越来越多的关注。其主要品种包括三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)、聚磷酸铵(APP)、三聚氰胺磷酸盐(MP)、三聚氰胺焦磷酸盐等。阻燃PBT时,无机磷酸盐类阻燃剂主要与其它阻燃剂复合使用,个别情况也可单独使用。

MPP作为阻燃剂,具有无卤、低烟、低毒、与基材相容性好、阻燃性能优异等特点。MPP和二乙基次磷酸铝(AlPi)复配阻燃PBT,当二者质量比为2:1时,阻燃PBT的阻燃效果最好,LOI达到31%,垂直燃烧达到UL94 V-0级,且复配阻燃体系的加入促进了PBT的提前分解^[8]。在此基础上,添加5%的聚醚酰亚胺,效果更好^[9]。

APP作为一种重要的无机磷酸盐型阻燃剂,主要用于

膨胀型阻燃剂的酸源,与炭源和气源复配可用于阻燃PBT。Yang W等^[10]比较研究了两种不同微胶囊化APP:硅凝胶包覆APP[MAPP(Si)]和聚氨酯包覆APP[MAPP(PU)]对PBT阻燃性能的影响。MAPP(Si)和MAPP(PU)分别与三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)复配,均可使得阻燃PBT复合材料达到UL94 V-0级。他们进一步研究了有机改性蒙脱土(OMMT)和膨胀型阻燃剂之间的协同阻燃作用,结果表明低含量的OMMT可以有效提高材料的阻燃性能,且在炭层的扫描电子显微镜(SEM)照片中观察到了可保护基体的微米结构颗粒。

无机磷酸盐类阻燃剂阻燃PBT时,主要以气相阻燃为主,凝聚相阻燃为辅,但当与其它阻燃剂复配使用时,无机磷酸盐类阻燃剂通常会产生良好的凝聚相阻燃作用,对于其阻燃机理,一般认为该类阻燃剂改变了PBT基材的降解路径,使得聚合物受热分解产生芳香酰胺,而不是生成羧酸,酰胺进一步脱水吸热,并促进生成苯腈,最终达到阻止基体燃烧的目的。以PBT/APP阻燃复合材料为例,基材分子结构首先形成六元环过渡态,进而降解产生丁二烯($\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$)、苯甲酸基团($-\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)。而APP受热分解的聚磷酸盐与 $-\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 发生反应,脱水导致磷苯衍生物的生成,具体分解过程如图1a所示。稳定性高的磷苯衍

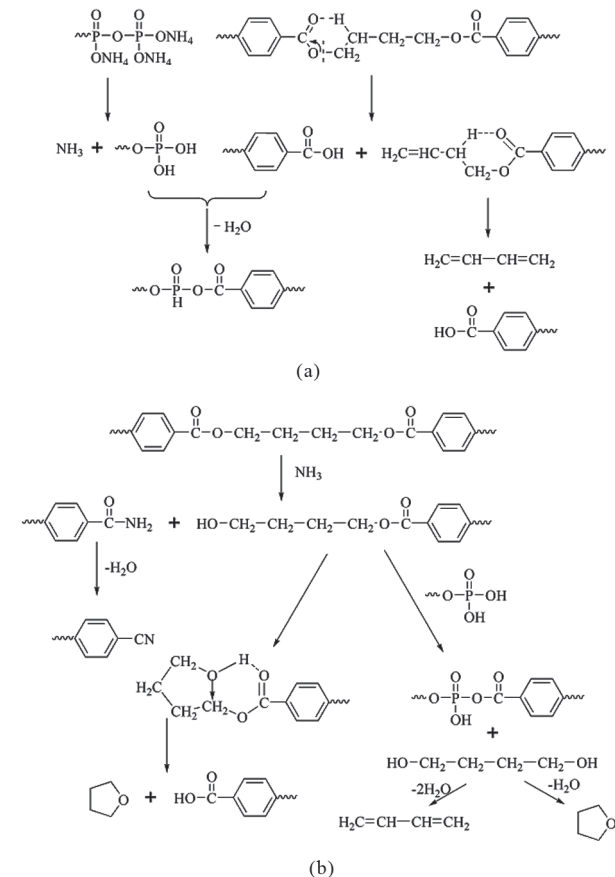


图1 PBT/APP复合材料分解过程

生物进而形成隔热隔氧的炭层,覆盖于基材表面,起到阻燃作用。另一方面,APP 分解产生的氨气可加速 PBT 基体分子结构的酰氧键发生断裂,形成芳香酰胺和端羟基的中间产物,前者脱水形成苯腈,后者分解成磷苯衍生物和端羧基高分子链,具体分解过程见图 1b。端羧基高分子链受热生成四氢呋喃和端基为苯甲酸的高分子链,端羟基中间产物的另一种分解产物二元醇,可进一步分解生成 THF 和丁二烯^[1]。

2.3 无机次磷酸盐

无机次磷酸盐作为阻燃剂,虽然存在热稳定性差,加工过程易分解释放 PH_3 导致自燃^[11] 等弊端,但由于其原料易得、价格便宜、合成方法简单等优点,故在 PBT 阻燃工业上的应用日渐广泛。

目前应用于阻燃 PBT 的次磷酸盐多为次磷酸铝(AHP),也有少量次磷酸锰以及稀土次磷酸盐(次磷酸镧、次磷酸铈)的应用。次磷酸盐单组分阻燃 PBT 时,添加量较大,而当其与 MCA 等氮系阻燃剂复配时,由于氮磷协效,可在一定程度上降低添加量,并表现出较好的阻燃效果。

胡源课题组^[12-14] 将稀土次磷酸盐用于阻燃玻纤增强 PBT(GRPBT)。结果表明,添加次磷酸盐可有效提高 LOI 和垂直燃烧等级,改善 GRPBT 的阻燃性能。

徐建中等^[15] 分别采用 AHP、次磷酸镧、次磷酸铈阻燃 PBT,当次磷酸盐用量为 25% 时,阻燃 PBT 的 LOI 值明显提高,分别提高到 28%,27% 和 28%。添加次磷酸镧和 AHP 的 PBT 的垂直燃烧等级分别达到 UL94 V-0 和 V-1 级;另外, AHP 的加入可促进 PBT 形成更稳定的炭层,并减少气相产物的生成量。

Yang W 等^[16] 采用 AHP 阻燃 GRPBT。当 AHP 质量分数为 20% 时,复合材料的 LOI 值最高,达到 29%, UL94 达 V-0 级,热释放量降低 51%。

3 有机磷系阻燃剂

有机磷系阻燃剂改性 PBT 时多为添加型,具有低毒、低烟、无卤等优点,具有良好的发展潜力和发展前景^[17]。有机磷系阻燃剂除了具有良好的阻燃效果外,兼有增塑和润滑的功效。但有机磷系阻燃剂也存在着耐热性差、挥发性大、与阻燃基体相容性不理想等缺陷,故近年来研究者重视开发新型有机磷系阻燃剂品种。

3.1 磷酸酯

磷酸酯类阻燃剂是有机磷系阻燃剂的主要系列,其来源丰富,成本较低,相容性较好,可用于聚酯的阻燃。该类阻燃剂主要形态为粘稠的液体,部分为低熔点固体,普遍具有一定的水溶性。

磷酸酯的传统类型有磷酸三苯酯(TPP)、磷酸三甲苯酯(TCP)、磷酸三乙酯等单磷酸酯。周健等^[18] 研究了磷酸酯/

聚四氟乙烯(PTFE)和磷酸酯/硼酸锌(ZB)复合阻燃剂对 PC/PBT 合金阻燃性能、热分解行为的影响。结果表明,磷酸酯/PTFE 和磷酸酯/ZB 复合阻燃剂在 PC/PBT 合金中具有优良的阻燃协同作用,提高了 PC/PBT 合金的热分解温度,延缓了燃烧速度,增加了炭层密度, LOI 达到 30% 以上,通过 UL 94 V-0 级。

但大多数磷酸酯类阻燃剂存在耐热性差、挥发性大、相容性差、燃烧时有滴落现象等缺点,因此高分子缩聚型磷酸酯成为发展的必然趋势。如美国 Monsanto 公司开发出一种非挥发性、高相对分子质量的缩聚型磷酸酯阻燃剂 Phosgard 2XC-20^[17]。近年来发展较快的缩聚型磷酸酯是双酚 A 双(二苯基)磷酸酯(BDP)、间苯二酚双(二苯基)磷酸酯(RDP)以及四(2,6-二甲苯基)间苯二酚二磷酸酯(DMP-RDP)等芳基双磷酸酯化合物。与传统单磷酸酯阻燃剂相比,它们具有分子量大、热稳定性高、挥发性低以及阻燃效率高等特点。

周延辉等^[19] 采用 RDP 和 BDP 阻燃 PBT/PC 合金,考察了其合金力学性能、阻燃性能和热释放行为的影响。结果表明 RDP 和 BDP 的用量为 10% 时,阻燃材料均能达到 UL94 V-0 级,但加入 BDP 的体系的力学性能优于加入 RDP 的体系。热释放行为表明, RDP 的阻燃作用同时包括气相与凝聚相作用,而 BDP 主要为凝聚相阻燃作用, BDP 明显抑制了 PBT/PC 的酯交换反应,产生了较好的力学性能。

为了提高 PBT 的成炭率,双环笼状磷酸酯及其衍生物被广泛采用。双环笼状磷酸酯是一种重要的中间化合物,其衍生物三(1-氧-4-羟甲基-2,6,7-三氧杂-1-磷杂双环[2.2.2]辛烷)磷酸酯(Trimer)为一种含磷量高、耐热性高的笼型磷酸酯。研究表明, Trimer 具有良好的成炭作用^[20],与 AHP 复配阻燃 PBT 时, Trimer/AHP 的加入促使 PBT 提前分解,提高了 PBT 的成炭率^[13]。当总添加量为 25% 时,阻燃树脂可达 V-0 级,且对基体树脂的拉伸强度影响较小。

3.2 膦酸酯

膦酸酯含磷量高,挥发度低,可用于 PBT 的阻燃,最知名的产品是来自 Albright & Wilson 公司(现 Rhodia 公司)的 Antiblaze 19 和 Antiblaze 1045。

A. Z. Balabanovich 等^[21] 研究了 Antiblaze 1045 复配三聚氰胺(MA)阻燃 PBT,当两者添加比例为 2:3 时,可促进基体成炭,具有明显的协效阻燃作用。机理研究显示复合阻燃剂改变了 PBT 树脂的热分解机制,使得热分解生成酰胺而非羧酸,如图 1b 所示。芳香酰胺脱水冷却火焰,并加速苯腈的形成,苯腈颗粒在火焰中捕获自由基,玻璃态的 P-N 残留物覆盖在基材表面,最终达到阻燃目的。

王彦林等^[22-23] 制备了三嗪三苯基次膦酸乙酯和三嗪三苯基次膦酸异丙酯两种新型膦酸酯阻燃剂,与 MPP 和 MCA

复配阻燃 PBT。结果表明,复配阻燃剂与 PBT 相容性好,具有良好的成炭性和阻燃效果,有很好的应用开发前景。

3.3 次磷酸盐

由于 PBT 较高的加工温度及结构特性,磷(膦)酸酯、氧化膦等磷系阻燃剂阻燃 PBT 树脂时,极易挥发、易析出,而烷基次膦酸盐阻燃剂可克服上述缺点,具有低毒、高效、烟密度较低、热稳定性好(分解温度 350℃)等特点。此外,烷基次膦酸盐对基体树脂的力学和电性能影响较小,相比漏电起痕指数(CTI)较高(可达 600 V,尤其适用于电子元器件),用作 PBT 阻燃剂时受到国内外的广泛关注^[24-25]。

德国科莱恩公司将不同链结构的烷基次膦酸盐单独或与聚磷酸三嗪盐、MPP 以及无机阻燃剂等复配,推出了聚酯用的 EXolit OP1240, EXolit OP950, EXolit OP1230 等阻燃剂商品,其中烷基次膦酸盐可以是 Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge 等多种金属盐,这些产品被广泛应用于 PBT 树脂的阻燃领域,并取得了良好的阻燃效果。如将 2% 的 nano-Al₂O₃ 与 8% 的 EXolit OP1240 或 1% 的 nano-TiO₂ 与 9% 的 EXolit OP1240 用于阻燃 PBT,与单纯添加 10% 的 EXolit OP1240 的样品相比,两种复配体系均达到了 UL94 V-1 级,但 LOI 值从 31% 分别下降到了 28% 和 24%,这主要是由于金属纳米氧化物催化了烷基次膦酸盐与 PBT 的对苯二甲酸结构的成炭反应^[26]。

荷兰 Sabic Innovative Plastic IP B.V. 公司对烷基次膦酸盐阻燃 PBT 申请了大量的专利,US8080599B2^[27] 报道了将烷基次膦酸盐用于阻燃 PBT 和共聚酯的混合物,该材料具有 UL94 V-0 级的阻燃级别,同时具有良好的韧性、拉伸强度、硬度以及良好的加工性能。该方案中加入了抗滴落剂,可以选择加入玻纤、脱模剂以及抗氧剂、热稳定剂和紫外线稳定剂。该公司的另一篇专利 US8188172B2^[28] 中提到将烷基次膦酸盐应用于阻燃聚酯中,并可以加入 MCA, MP, MPP, 三聚氰胺次膦酸盐,还可以加入醚酰亚胺以及其它的添加剂。

国内很多企业和科研小组^[8,29] 也对烷基次膦酸盐进行了大量的研究,并试图实现工业化,如济南泰星精细化工有限公司生产的 PBT 用 HT-201A 型阻燃剂,但目前国内生产的此类产品还不能达到国外产品的质量水平,仅能在部分要求不太高的材料中应用。

在众多二烷基次膦酸盐中,二乙基次膦酸铝(AIPi)和乙基甲基次膦酸铝(AEMP)由于含磷量高而成为 PBT 阻燃工业进一步发展的较好选择。在 PBT 中,添加 15%~20% 的 AIPi,可以使阻燃 GRPBT 复合材料达到 V-0 级^[30]。

当烷基次膦酸铝与 MCA, MP, MPP, 三羟乙基异氰脲酸盐、尿素氰脲酸盐、苯代三聚氰胺、APP 等含氮阻燃剂^{[1-}

^{8,31]}, Al(OH)₃, AlPO₄ 等无机阻燃剂^[1] 以及水滑石, ZnO, Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₂ 等协效剂^[26,30,32] 复配使用时,不仅可以降低烷基次膦酸铝的添加量,往往还能发挥优异阻燃效果。S. Sullalti 等^[33] 报道了将 AIPi 与 MPP 共同阻燃 PBT 的研究。在 PBT 中添加 13.5% 的 AIPi, 0.5% 的抗滴落剂 PTFE, 0.15% 的抗氧剂,可以使 PBT (0.8 mm) 达到 UL94 V-0 级, AIPi 有助于材料表面形成连续的炭层;在此基础上添加 5% 的 MPP 和 5% 的热固性组分,在获得良好阻燃效果的同时,材料的 CTI 表现更为优异。

虽然二烷基次膦酸盐在阻燃工业中发展较快,但因其结构中含有烷基,故具有复杂的阻燃机制,目前的研究较少涉及阻燃过程。一般认为,二烷基次膦酸盐阻燃 PBT 时,具有磷系阻燃剂的阻燃特征,可以同时凝聚相和气相发挥阻燃作用。以 AIPi 为例,在气相阻燃方面, AIPi 脱掉烷基之后,通过缩合反应形成次磷酸的二聚体^[34-35],进而产生 PO· 和 P·,这两种自由基在气相中可猝灭较为活泼的 H· 和 HO·,使燃烧的链式反应终止。在凝聚相中,由于高温的作用,一部分二烷基次膦酸铝受热分解成固体磷酸盐 [AlPO₄ 和 Al₄(P₂O₇)₃], 阻燃性固体 AlPO₄ 和 Al₄(P₂O₇)₃ 包覆于燃烧物表面,可隔绝空气起到阻燃作用;另一部分二烷基次膦酸铝受热生成二乙基次膦酸,而该烷基次膦酸可进一步分解形成磷自由基 (P· 和 P·),可与基体中的羟基 (—OH) 与氨基 (—NH₂) 结合,形成不燃物,金属铝离子 (Al³⁺) 在阻燃中可起到抑烟作用,同时可与磷酸酯基 (POO—) 发生反应,促进基体脱水、碳化产生炭层^[11] (见图 2),进而在凝聚相中阻隔氧气和热量传递,达到阻燃效果。

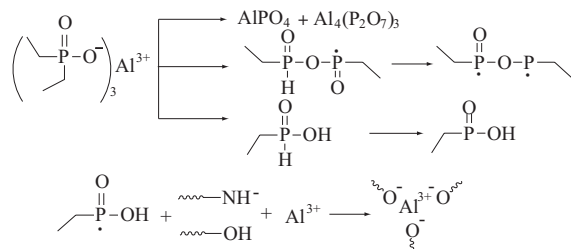


图 2 AIPi 的分解过程

3.4 聚磷腈化合物

磷腈类阻燃剂中研究最广泛的是聚磷腈化合物,聚磷腈是一种全磷氮杂环非共轭化合物,具有优异的光、热稳定性,良好的耐高低温性,高 LOI,低排烟量等优点,但在 PBT 中的应用研究还未十分深入。对于聚磷腈化合物,磷原子上的两个取代侧基的种类、性质和数量决定了其热稳定性、阻燃行为和阻燃效果。

G. F. Levchik 等^[36] 制备了三种芳香胺取代的环三磷腈衍生物,结构式见图 3,将其应用到 PBT 中,发现 [PN(NH₂)Ph]₃ 的阻燃效果最好,当添加 20% 的 [PN(NH₂)Ph]₃

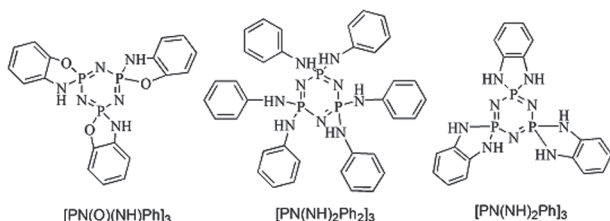


图 3 三环磷腈衍生物的结构式

时,阻燃复合物的 LOI 可达 29.2%。同时, $[\text{PN}(\text{NH})_2\text{Ph}]_3$ 热稳定性好,在燃烧过程中能够促进残炭的生成,残炭量可达 80%(600℃)。

3.5 DOPO 衍生物

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)是一种含有磷杂菲基团的新型磷系阻燃剂中间体,结构中含有 P—H 键,可与不饱和键、环氧键和羰基等基团反应构建许多新型的 DOPO 衍生物。DOPO 及其衍生物可作为环氧树脂和聚酯等用的反应型和添加型阻燃剂,与常规的有机磷酸酯阻燃剂相比,其具有热稳定性高、化学稳定性好、阻燃效率高、阻燃性能持久等优点^[37],在无卤阻燃改性高分子材料领域逐渐引起关注。

S. Brehme 等^[38]将 DOPO 与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)共聚得到了一种新型阻燃剂 PET-DOPO,将其应用到 PBT 中,当添加量为 20%(P 含量为 5.6%)时,LOI 高达 39.3%,通过 UL94 V-0 级,火灾负荷降低 66%,热速率峰值降低 83%。PET-DOPO 阻燃 PBT 的阻燃机制为火焰抑制、成炭和膨胀炭层隔离效应,二者协同作用使材料呈现良好的阻燃效果。

徐晓强^[39]合成了新型 DOPO 衍生物 2-(6-氧-6H-二苯并[c,e][1,2]氧杂磷菲-6-基)-丁二酸二丁酯(DOPOMB),应用于 PBT 阻燃,当添加 15% DOPOMB 时,复合材料即可达到 UL94 V-0 级。徐晓强等^[40]还在合成 DOPOMB 的基础上,制备了反应型 DOPO 衍生物阻燃剂 DDPO[9,10-二氢-10-(2,3-二羧基)丙基-10-磷杂菲-10-氧化物]。在 PBT/DDPO 共混物中,DDPO 对 PBT 基体树脂有很好的阻燃和增强效果。当添加 15% 的 DDPO 时,阻燃复合材料即可通过 UL94 V-0 级。同时,添加阻燃剂也可明显改善阻燃复合材料的力学性能。

4 结语与展望

PBT 作为一种综合性能优良、应用广泛、极具商业化价值的热塑性工程塑料,其阻燃性能日益受到关注。随着材料高性能化和人们环保意识的增强,无卤磷系阻燃剂因具有低毒、持久、阻燃效果好等优点,在 PBT 用阻燃剂市场所占的份额越来越大,具有很大的发展空间和潜力。但随着磷系阻燃剂的应用,无机磷系阻燃剂与基体相容性差,磷酸酯类阻燃剂热稳定性较差、挥发性大等劣势也逐渐显露出来,一定

程度上限制了在 PBT 阻燃改性领域的应用。

总结磷系阻燃剂近些年的研究与发展现状,笔者认为,今后 PBT 用磷系阻燃剂应向着环保化、低毒化、高效化、多功能化、纳米化、微胶囊化及多组分协效化等方向发展。而如何提高磷系阻燃剂的阻燃效率、减少用量、降低对人体和环境的危害;如何根据磷系阻燃剂的不同阻燃机制,开发出性能更优异的新型磷系阻燃剂,将成为 PBT 阻燃领域今后的重点和热点研究课题。

参考文献

- [1] Levchik S V, et al. Polym Int, 2005, 54(1):11-35.
- [2] 魏家瑞. 热塑性聚酯及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2012.
- [3] 高盼,等. PBT 阻燃研究进展[C]. 襄阳:2014 年全国阻燃学术年会, 2014.
- [4] 钱立军,等. 新型阻燃剂制造与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2013.
- [5] 杨丰科,等. 应用化工, 2010, 39(3):424-431.
- [6] 虞鑫海,等. 绝缘材料, 2014, 47(4):6-11.
- [7] 蔡挺松,等. 高分子材料科学与工程, 2006, 11(22):206-208.
- [8] 陶国良,等. 现代塑料加工应用, 2014, 26(1):52-55.
- [9] 徐应林. 塑料, 2013, 42(5):55-58.
- [10] Yang W, et al. Polym Adv Technol, 2011, 22:2 136-2 144.
- [11] 王靖宇,等. 塑料工业, 2014, 42(9):5-10.
- [12] Yang W, et al. Thermo Chimica Acta, 2011, 526(1-2):185-191.
- [13] Yang W, et al. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(24):8 253-8 261.
- [14] Yang W, et al. Ind Eng Chem Res, 2011, 50(21):11 975-11 981.
- [15] 徐建中,等. 塑料科技, 2013, 41(11):259-264.
- [16] Yang W, et al. Composites, 2011, 42(7):794-800.
- [17] 李玉芳,等. 国外塑料, 2013, 31(11):36-40.

- [18] 周健,等. 高分子材料科学与工程,2012,28(12):106-109.
Zhou Jian, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2012,28(12):106-109.
- [19] 周延辉,等. 化工新型材料,2012,40(2):117-120.
Zhou Yanhui, et al. New Chemical Materials,2012,40(2):117-120.
- [20] 徐建中,等. 次磷酸铝与 Trimer 协效阻燃 PBT 的研究 [C]. 黄山:2013 年全国阻燃学术年会,2013.
Xu Jianzhong, et al. Flame retardant synergisms between aluminium phosphinate and Trimer in PBT[C]. Huangshan:2013 China Flame Conference Proceedings, 2013.
- [21] Balabanovich A I, et al. Polym Degrad Stab,2003,79(1):85-92.
- [22] 杨珂珂,等. 塑料工业,2015,43(2):15-18.
Yang Keke, et al. China Plastics Industry,2015,43(2):15-18.
- [23] 李果,等. 塑料科技,2015,43(2):90-94.
Li Guo, et al. Plastics Science and Technology,2015,43(2):90-94.
- [24] Lu S Y, et al. Prog Polym Sci,2013,27(8):1661-1712.
- [25] Li H, et al. Polym Degrad Stab,2014,105:86-95.
- [26] Gallo E, et al. Polym Degrad Stab,2009,94(8):1245-1253.
- [27] Tian H, et al. Thermoplastic polyester composition, methods of manufacture, and articles thereof:US,8080599 B2[P].2011-12-20.
- [28] Somasundaram E, et al. Polyester composition, methods of manufacture, and uses thereof:US,8188172 B2 [P].2012-5-29.
- [29] 陈佳,等. 中国塑料,2012,26(2):83-87.
Chen Jia, et al. China Plastics,2012,26(2):83-87.
- [30] Gallo E, et al. Polym Adv Technol,2011,22(12):2382-2391.
- [31] Braunb U, et al. Macromol Mater Eng,2008,293:206-217.
- [32] Braunb U, et al. Eur Polym J,2011,47(7):1390-1401.
- [33] Sullalti S, et al. Polym Degrad Stab,2012,97(4):566-572.
- [34] Zhao B, et al. Ind Eng Chem Res,2013,52:2875-2886.
- [35] Samyn F, et al. Polym Degrad Stab,2012,97(11):2217-2230.
- [36] Levchik G F, et al. Polym Int,2000,49(10):1095-1100.
- [37] Perret B, et al. Euro Polym J,2011,47(5):1081-1089.
- [38] Brenme S, et al. Polym Degrad Stab,2011,96:875-884.
- [39] 徐晓强. 工程塑料应用,2015,43(3):108-111.
Xu Xiaoqiang. Engineering Plastics Application,2015,43(3):108-111.
- [40] 徐晓强,等. 辽宁化工,2015,44(5):505-508.
Xu Xiaoqiang, et al. Liaoning Chemical Industry,2015,44(5):505-508.

索尔维许可 RTP 公司扩展 PPSU 在飞机市场供应

高性能热塑性塑料全球领先供应商索尔维特种聚合物宣布了一项新的许可协议,允许订制热塑性工程塑料合成加工商 RTP 公司面向全球商用飞机行业生产和销售索尔维 Radel®R-7000 系列聚亚苯基砜 (PPSU) 树脂。该协议将大大拓宽这一业界广为认可的高性能聚合物家族在全球的供应,进一步缩短产品交货期,并丰富 Radel®R-7000 PPSU 树脂订购选择范围。无论订购批量大小均可自定义颜色,以配合飞机 OEM 或个别航空公司的自定义色卡。

Radel®R-7000 PPSU 产品家族中的树脂专为飞机客舱内部应用如座椅、客服组件、行李舱和通风格栅等产品而订制,不仅具有优异的美观性、卓越的冲击强度和耐化学药品性,还符合美国联邦航空管理局有关易燃性、热释放、起烟和有毒气体排放的严格规定。

“过去 25 年多的时间里,索尔维的 Radel®R-7000 PPSU 聚合物家族已在各种飞机内部应用中证明了其成熟的性能,这些应用包括各类商用飞机,如空客 A320 和波音 737,747,767,777 及 787。”索尔维特种聚合物砜类聚合物高级副总裁 Michael Finelli 说,“这些材料的性能和产品系列奠定了它们在全球市场,包括全球航空 OEM 和 MRO 市场的首选地位。鉴于 RTP 公司在全球受到广泛认可的合成加工和分销能力,与 RTP 公司签订本协议可以说是理想的结合。”

索尔维仍将继续制造,销售并配送其 Radel®R-7000 PPSU 系列聚合物。新的许可协议使得 RTP 公司可以获得 Radel®R-7000 PPSU 聚合物配方和生产技术,并使用索尔维已建立的 Radel® 品牌和牌号名称进行生产和销售。“与索

尔维签订许可协议,使我们有能力为客户提供范围更广泛,符合飞机行业严格要求的高性能聚合物。”RTP 公司阻燃产品总经理 Ben Wiltsie 说道,“这项协议创建了一个更具响应性的全球供应链,可充分发挥两家著名材料供应商的优势,更好地为航空市场服务。” (现代塑料)

杜邦车用聚合物助力车辆部件荣获 SPE 汽车创新奖

近日,来自杜邦的四种不同聚合物助力相应汽车部件荣获 2015 年塑料工程师协会 (SPE) 汽车创新奖,它们包括:应用于汽车车身内外饰壳体、关键机械传动以及底盘部件的杜邦™ Delrin® 聚甲醛树脂和杜邦™ Crastin®PBT 树脂,应用于动力总成系统的高耐热性杜邦™ Zytel®PLUS 尼龙和杜邦™ Zytel®HTN PPA。“塑料工程师协会举办的创新奖评选为常年超负荷工作的汽车工程师提供了一个绝佳的平台,来庆祝过去一年中所收获的各项创新。”杜邦汽车北美营销总监 Steve Thomas 说道,“杜邦不仅同往年一样协助参与了多个奖项的角逐,并且通过参评产品的多样性,进一步展示了杜邦在汽车行业丰富的材料组合,以及基于这些广泛的材料方案,协助客户进行卓有成效的推荐和优化应用。”

杜邦的一系列聚合物及其应用在 2015 年的评选中获得了褒奖。其中,获奖的五个汽车部件中有三个采用了 Delrin® 均聚聚甲醛树脂。“均聚聚甲醛是一种独特的,非常有价值的材料,”杜邦高性能聚合物 Delrin® 区域产品经理 Lauren Coleman 提到。“它固有的低摩擦性、高耐磨性以及刚性和强度帮助我们在结构和移动部件的应用中取代金属。比起共聚物,它能帮助设计工程师将这些组件变的更薄、更轻,同时大大缩短注塑周期。” (化塑汇)