

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.07.026

反应型阻燃剂在聚合物中的应用研究进展^{*}

张利芬^{1,3}, 杨先贵^{1,2}, 王公应^{1,2}

(1. 中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041; 2. 中国科学院成都有机化学有限公司, 成都 610041; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 综述了反应型阻燃剂的类型及其在环氧树脂、聚氨酯、聚碳酸酯、聚酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料等聚合物中的应用研究进展, 概述了反应型阻燃剂引入到聚合物中的共聚反应过程及其形成的阻燃聚合物的阻燃性能。

关键词: 反应型阻燃剂; 聚碳酸酯; 环氧树脂; 聚氨酯

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)07-0114-04

Research Progress on Application of Reactive Flame Retardant in Polymer

Zhang Lifan^{1,3}, Yang Xiangui^{1,2}, Wang Gongying^{1,2}

(1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China; 2. Chengdu Organic Chemicals Co. Ltd., Chengdu 610041, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Types of the reactive flame retardants and research progress on application of them in epoxy resin, polyurethane, polycarbonate, polyester resin, acrylonitrile butadiene styrene resin were reviewed. Incidentally, copolymerization reaction process for the flame retardants being introduced into the polymers and flame-retardant properties of the flame-retardant polymers which were prepared through above copolymerization reaction process were summarized.

Keywords: reactive flame retardant; polycarbonate; epoxy resin; polyurethane

进入21世纪以后, 聚合物材料已经广泛应用于建筑、电子电器和交通等领域, 但其可燃性给人们的生命财产造成了很严重的威胁。近年来各国的火灾形势依然十分严峻, 根据火灾的调查结果发现, 可燃聚合物材料是城市火灾和建筑火灾的主要着火材料之一, 故在城市建筑中采用阻燃性聚合物材料可以防止其在火灾发生时剧烈燃烧而发展成灾难性的大火, 采用阻燃剂来降低聚合物的可燃性是制备阻燃聚合物材料的主要方法之一。

目前聚合物材料用阻燃剂有添加型阻燃剂和反应型阻燃剂两种。由于添加型阻燃剂与聚合物基体之间存在着或多或少的不相容性, 在加工过程中会伴随溢出、分解等现象而影响材料的性能。而反应型阻燃剂是通过共聚的方式将阻燃元素(溴、氯、硫、磷、硅等)直接引入聚合物主链或侧链中, 不仅能达到提高阻燃性的效果, 还能够克服添加型阻燃剂从聚合物表面迁移或挥发的缺点, 且除阻燃性能外对聚合物的其它性能影响较小, 更能达到高效高阻燃低发烟低毒性的目的。笔者先简要论述了反应型阻燃剂的类型, 然后主要综述了近年来反应型阻燃剂在环氧树脂(EP)、聚氨酯(PUR)、聚碳酸酯(PC)、聚酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)等聚合物材料中的应用。

1 反应型阻燃剂的类型

根据阻燃元素的不同, 反应型阻燃剂可分为卤、磷、硫、

硅、氮等阻燃剂体系^[1], 与添加型阻燃剂相比, 反应型阻燃剂具有共聚、缩聚等活性基团。现将近年来报道的一些具有不同阻燃元素的反应型阻燃剂活性单体及其用途进行归纳。

卤系反应型阻燃剂主要包括可用于PC、EP、酚醛树脂(PF)、PUR和不饱和聚酯(UP)的四溴双酚A; 可用于UP的四溴邻苯二甲酸酐; 可用于PUR的二溴新戊二醇、六氯环戊二烯、3-(2,4,6-三溴苯氧基)环氧丙烷和3-氯-1,2-丙二醇; 可用于聚苯乙烯的2,4,6-三溴苯基烯丙基醚; 可用于PC的1,1-二氯-2,2-双(4-羟基苯基)乙烯; 可用于UP的四氯邻苯二甲酸酐; 可用于EP、PUR和PET的氯苄酸酐等。

磷系反应型阻燃剂主要包括可用于PC及EP的10-(2,5-二羟基苯基)-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物和2-(6H-二苯并<c, e>-1,2>-5-氧杂-6-磷杂菲-6-苯基)-1,4-对苯二酚(ODOP-HQ); 可用于PC的双(4-羟基苯基)苯基氧化膦; 可用于EP的9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)、2-苯氧基(3-羟基)氧化膦和4-(5,5-二甲基-2-氧化-1,3,2-二氧磷杂环己-4-氧基)-苯酚; 可用于PUR的

^{*} 十二五国家科技支撑计划项目(2013BAC11B05), 四川省青年科技创新研究团队专项计划项目(2013 TD0010)

联系人: 杨先贵, 研究员, 硕士, 主要从事催化化学、应用化学方向的研究

收稿日期: 2014-05-08

N,N-二羟乙基-亚磷酸甲胺二乙酯。

硫系反应型阻燃剂主要包括可用于PC和EP的双酚S、4,4'-二羟基二苯砜、4,4'-硫代二苯酚及4,4'-二羧基二苯二硫醚。

硅系反应型阻燃剂主要包括可用于PC的聚二甲硅氧烷和二甲基二甲氧基硅烷;可用于EP的二氯二甲基硅烷和 α,ω -二氯聚二甲基硅氧烷。

氮系反应型阻燃剂主要包括可用于EP的4,4'-二氨基二苯基甲烷(DDM)、二(对氨基苯氧基)二甲基硅烷和1,3-二(3-氨基丙基)-1,1,3,3-四甲基双硅烷。

2 反应型阻燃剂在聚合物中的应用

2.1 EP

目前将反应型阻燃剂引入到EP中主要有两种实现方法:一种是通过反应型阻燃剂的活性基团与EP的环氧基团发生开环反应从而引入反应型阻燃剂;另一种是合成含阻燃元素的固化剂,其在固化EP的同时也起到了反应型阻燃剂的作用。从本质上看,两者都是通过活性基团与EP中环氧基团的反应而向EP引入反应型阻燃剂,而其中能与环氧基团反应的活性基团有氨基^[2]、羟基^[3]、环氧基^[4-5]和羧基。

溴系反应型阻燃剂如四溴双酚A是研究较早、应用比较广泛的EP用反应型阻燃剂。Lin Yuteng等^[6]在三苯基膦的催化作用下,分别将双酚A、四溴双酚A和EP在160℃下反应1 h,然后用4,4'-二氨基二苯砜进行固化。结果表明,当溴质量分数为7.6%时,制备的阻燃EP极限氧指数(LOI)由24%提高到了28%,800℃时在空气中的残炭率由0.76%提高到了1.5%。然而四溴双酚A阻燃的EP在高温裂解及燃烧时容易产生有毒气体并污染环境,故在EP中采用新型无卤反应型阻燃剂正成为研究热点。

氮系反应型阻燃剂可取代溴系反应型阻燃剂用于阻燃EP,但氮系反应型阻燃剂单独使用时阻燃效率不高,一般将其与磷系和硅系等反应型阻燃剂复配使用。Gu Junwei等^[7]首先通过双酚A型EP(DGEBA)与DOPO合成了无卤(含磷)EP(ED),为了考察磷-氮的协同作用,用三聚氰胺、甲醛、苯酚为原料合成的含氮酚醛固化剂(MFP)对ED进行固化。结果表明,在相同条件下MFP固化ED体系(磷质量分数为3%)的初始分解温度($T_{5\%}$)相比MFP固化DGEBA体系提高了41℃,600℃时的残炭率也较高;但通过扫描电子显微镜(SEM)对产物的微观结构形态进行分析,发现MFP固化ED体系相比MFP固化DGEBA体系出现了明显的脆性断裂特征,这可能是由于DOPO基团的引入提高了EP分子链的刚性,因此MFP固化ED体系的冲击性能较差。

C. Hamciuc等^[8]分别用DDM及聚(二甲基硅氧烷)二环氧甘油醚(Si-DGE)/DDM固化DGEBA,得到的阻燃

EP分别为R-EP和Si-EP。测试结果表明两者的玻璃化转变温度(T_g)、LOI及 $T_{5\%}$ 变化不大,但Si-EP在700℃下的残炭率相比R-EP提高了15%,这说明硅-氮协同作用比氮单独作用能在一定程度上提高聚合物的阻燃性能。孙山等^[9]采用磷酸酐和苯胺为原料一步合成了一种含氮和磷的具有反应活性的 β (*N*-苯基酰胺)乙基甲基次磷酸(CEMP),然后用来固化EP。当CEMP的质量分数为20%时,固化的LOI为29.4%,垂直燃烧等级达到UL 94 V-0级且热稳定性良好。

磷酸中活泼的P—OH可与环氧基团发生开环反应,若将其直接引入EP中可赋予其阻燃特性。Jiao Chuanmei等^[10]首先在间甲氧基苯酚的催化下通过磷酸与DGEBA反应制得含P阻燃EP(FREP),其中DGEBA与磷酸的物质的量之比为3:1,然后用三苯基膦(Ph3P)固化DGEBA和FREP。结果表明,FREP/Ph3P体系的LOI比相同条件下制备的DGEBA/Ph3P体系高,由19.1%提高到了34.2%,垂直燃烧等级达到UL 94 V-0级且热释放速率和烟气生成速率都极大地降低,说明富磷炭层的形成能明显提高EP的阻燃性能。

DOPO中的P—H键可与不饱和键、羰基、环氧基等进行加成反应生成各种DOPO衍生物,当DOPO衍生物含有羟基、羧基、氨基等活性基团时,可以在起到反应型阻燃剂作用的同时成为EP的含磷固化剂^[11-13]。Xiao Ling等^[14]先用对氨基苯酚分别与对苯二甲醛和4,4'-联苯二甲醛加成合成了含亚胺基团的中间产物I和II后,再分别与DOPO反应制得了同时含氨基和羟基的DOPO衍生物III和IV。然后将不同含量的衍生物III和IV分别与DDM一起固化DGEBA,其中DDM与DGEBA的物质的量之比固定为1:1。研究结果表明,体系的LOI随着磷含量的增加而增加,其中当磷质量分数为1.5%时,衍生物III/DDM和衍生物IV/DDM固化DGEBA体系的LOI由DDM固化DGEBA体系的25.1%分别提高到了39.3%和40.9%,垂直燃烧等级均达到UL 94 V-0级。

DOPO也可与丙烯酸类化合物加成制备含环氧基、羧基等活性基团的EP固化剂。Ma Songqi等^[15]以DOPO、衣康酸(IA)、环氧溴丙烷为原料,通过两步反应得到了反应型含磷EP(EADI),然后用甲基六氢邻苯二甲酸酐(MHHPA)进行固化。当P质量分数为1.0%时,与不含P的DGEBA/MHHPA相比,EADI/MHHPA体系的LOI由19.6%提高到了28.5%,800℃时在空气中的残炭率由0.16%提高到了2.21%,垂直燃烧等级达到UL 94 V-0级且无熔滴滴落;引入EDAI后,DGEBA/MHHPA共混体系的 T_g 、 $T_{5\%}$,固化反应活性和力学性能也得到明显的提高。

有机硅类也可用作EP的反应型阻燃剂,如硅氧烷与环氧丙醇缩合、环氧丙醇与聚硅烷中烷基基团脱醇反应、环氧

氯丙烷与含烷基卤的聚硅氧烷反应等均可得到硅阻燃改性的EP^[16]。Deng Lianli等^[17]在三苯基锡催化下将通过丙烯海松酸(APA)与乙二醇二缩水甘油醚(EGDE)缩合得到的AP-EGDE共聚物与不同含量的含甲氧基的硅树脂进行反应,得到了不同含硅量的阻燃EP(AESE),最后用甲基六氢苯酐进行固化。结果表明,在700℃时产品的残炭率随着硅含量的增加而增加(其中硅树脂的质量分数为50%时,AESE的残炭率为11.21%,而不含Si的AP-EGDE共聚物的残炭率为0%),且 $T_{5\%}$ 和LOI也得到明显的提高;由LOI测试后体系的残炭形貌可以看出,在高温或燃烧过程中AESE形成了一定的隔气绝热层,从而有效地改善了其热稳定和阻燃性能。

2.2 PUR

PUR在高温下热稳定性很差,氨基甲酸酯键在温度高于180℃时就会发生分解,其LOI一般为16%~18%。未经阻燃处理的PUR是可燃物,一般多使用含阻燃元素的多元醇或异氰酸酯化合物单体作为反应型阻燃剂与PUR共聚或接枝提高其阻燃性能^[18-21]。

含阻燃元素的聚酯多元醇或聚醚多元醇可以全部或部分代替合成聚氨酯原料中的聚酯多元醇或聚醚多元醇,然后与异氰酸酯反应制备阻燃PUR。崔爱华等^[22]用含磷氮元素的结构型阻燃聚醚多元醇代替部分聚醚多元醇来制备硬质PUR泡沫,当其质量分数为40%时,泡沫的LOI可达35%,而未阻燃改性的硬质PUR泡沫的LOI仅为25%。丁思月等^[23]以甲基磷酸二甲酯(DMMP)和乙二醇为原料,首先在钛酸四丁酯催化下采用无溶剂酯交换法制得了具有阻燃特性的含羟基新型低聚有机磷酸酯,然后将其作为聚酯多元醇加入到PUR发泡体系中,由此制备的阻燃PUR泡沫的LOI可达26.8%,且力学性能仍良好。

反应型阻燃剂也可作为扩链剂或交联剂直接以小分子的形式嵌段到PUR中^[24-25]。Wu Denghua等^[26]以季戊四醇、三氯化磷、乙醇胺为主要原料合成了磷-氮协同阻燃剂二氨基乙氧基双螺环季戊四醇二磷酸酯(EMSPB)作为扩链剂,然后采用硬段改性的方式将阻燃元素磷和氮引入到PUR中,当EMSPB质量分数为25%时,其LOI和600℃时的残炭率分别为27.5%和20.7%,垂直燃烧等级达到UL 94 V-0级。Chen Mingjun等^[27]以四羟甲基硫酸磷、硝酸钡、双氧水为原料两步合成了含阻燃元素磷的三羟甲基磷酸(PTMA)作为交联剂,然后在三乙胺和二甲基硅烷二丁基锡催化作用下将不同含量的PTMA共聚到PUR分子链中,分别得到磷质量分数为0.75%、1.22%和1.55%的软质PUR泡沫(FPUF)。研究结果表明,PTMA的引入能明显提高FPUF的LOI及600℃时的残炭率,且两者随磷含量的增加而升高,当磷质量

分数为0.75%时,FPUF的LOI及600℃时的残炭率分别为10.2%和20.5%,而未加PTMA的FPUF的LOI及600℃时的残炭率仅为0.3%和17.0%。

2.3 其它聚合物

PC本身具有自熄性,垂直燃烧等级达到UL 94 V-2等级,LOI为21%~24%。其阻燃性能虽然优于普通塑料但仍难以满足许多阻燃要求较高或很高的场合,从而在一定程度上限制了它的应用。能作为PC的反应型阻燃剂一般是含阻燃元素的双酚、酯基类化合物单体。唐旭东等^[28]以DOPO,1,4-苯二酚,碳酸亚乙酯,乙氧基乙醇为原料合成了含磷单体ODOP-HQ,然后以十六烷基三甲基溴化铵(TMBA)的三乙胺为催化剂,通过光气法制备了含磷阻燃PC,其特性黏度为0.42 dL/g, T_g 为149.0℃,比相同条件下纯双酚A型PC的提高了9.3℃,这是由于聚合物主链上大的取代基阻碍了链段的运动所致。Cheng Yunan等^[29-30]以硅氧烷为反应型阻燃剂,通过光气法也合成了具有一定阻燃性能的PC。

聚酯是由多元醇和多元酸缩聚而得的聚合物总称,主要包括聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)和聚芳酯(PAR)等,是一类性能优异、用途广泛的工程塑料。但它与大多数聚合物一样也具有可燃性,一般将含有阻燃元素的多元醇、多元酸等作为反应型阻燃剂^[31-33],将它们通过共聚使聚酯主链或侧链带有阻燃元素从而起到阻燃作用。徐焕辉等^[34]以反应型阻燃剂N,N-二羟乙基甲基膦酸二乙酯(Fyrol-6)、对苯二甲酸双羟乙酯(BHET)及邻苯二甲酸酐(OPA)为主要原料,通过共聚合成得到了侧链含有阻燃元素磷和氮的聚对苯二甲酸双羟乙酯,并对合成反应条件进行了优化。结果表明,合成的阻燃聚酯中含有BHET, Fyrol-6和OPA 3种原料的结构特征,所制得的阻燃聚酯具有较高的LOI,当Fyrol-6的用量为BHET质量的5%时,LOI为28.6%。类似地,郭德明等^[35]首先采用双酚A与碳酸乙烯酯反应得到改性单体双(羟乙基)双酚A(BHEEB),然后在钛酸四丁酯的催化作用下,通过BHEEB、乙二醇、对苯二甲酸及反应型阻燃剂[(6-氧代-6H-二苯并[c,e][1,2]氧磷杂己环-6-基)甲基]丁二酸(DDP)的无规共聚,同样也合成了具有一定阻燃性能的新型PET。

ABS是丙烯腈、丁二烯、苯乙烯的三元共聚物,它综合了3种组分的优越性能,具有较高的冲击强度、化学稳定性和良好的加工性能,是一种广泛应用的工程塑料,但其LOI仅为18%,易燃烧且有熔融滴落现象,存在较大安全隐患。一般可将含阻燃元素的反应型阻燃剂通过化学反应共聚或交联到ABS分子链上。Ma Haiyun等^[36]首先以季戊四醇、三氯化磷、DDM为主要原料,采用两步法合成了含磷的反应型膨胀阻燃剂聚2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺环[5,5]

十一烷-3,9-二氧化二氨基二苯基甲烷(PDSPB),然后与马来酸酐(MAH)同ABS的接枝共聚物(ABS-g-MAH)发生交联反应,从而合成了具有一定阻燃性能的ABS-g-MAH。测试结果表明,当PDSPB的质量分数为20%时,阻燃ABS-g-MAH的LOI和600℃时在空气中的残炭率分别为28.0%和16.0%,而未阻燃改性的ABS-g-MAH的LOI和600℃时在空气中的残炭率分别为仅19.5%和0.55%。

3 结语

反应型阻燃剂是以分子的形式均匀地分布在聚合物的分子链上,与添加型阻燃剂相比,其在聚合物中的分散性更好,不存在相容性问题,阻燃效能更高。但目前反应型阻燃剂的品种较少,其应用主要集中在EP和PUR等少数聚合物中,因而未来需要进一步开发和研究更多种类的环保高效且低毒的反应型阻燃剂,以扩大其应用的范围。

参考文献

- [1] Morgan A B. 中国材料进展,2013,32(3):129-136.
Morgan A B. Materials China, 2013, 32(3):129-136.
- [2] Sun Jian, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(8): 4047-4061.
- [3] Gan J. US, 8124716[P]. 2012-2-28.
- [4] Cheng Xu, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011, 103(1):303-310.
- [5] Tang Qinbo, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(16):5640-5647.
- [6] Lin Yuteng, et al. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2012, 51(9):896-903.
- [7] Gu Junwei, et al. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2012, 51(12):1198-1203.
- [8] Hamciuc C, et al. Journal of Materials Science, 2013, 48(24):8520-8529.
- [9] 孙山,等. 中国塑料,2013,27(3):92-95.
Sun San, et al. China Plastics, 2013, 27(3):92-95.
- [10] Jiao Chuanmei, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 114(1):253-259.
- [11] Qian Xiaodong, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(22):7307-7315.
- [12] Lin C H, et al. US, 8598307 B2[P]. 2013-12-03.
- [13] Su F H, et al. US, 8426547[P]. 2013-04-23.
- [14] Xiao L, et al. High Performance Polymers, 2014, 26(1):52-59.
- [15] Ma Songqi, et al. Science China Chemistry, 2014, 57(3):379-388.
- [16] Liang Shuyu, et al. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(11): 1642-1665.
- [17] Deng Lianli, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(24):8178-8184.
- [18] Chen Po, et al. US, 8604093[P]. 2013-12-10.
- [19] Velencoso M M, et al. Polymer Degradation and Stability, 2014, 101:40-51.
- [20] Takasawa R, et al. US, 8344096[P]. 2013-01-01.
- [21] Chen Po, et al. US, 2014058006-A1[P]. 2014-02-27.
- [22] 崔爱华,等. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 11(2):50-53.
Cui Aihua, et al. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2013, 11(2):50-53.
- [23] 丁思月,等. 聚氨酯工业, 2013, 27(6):17-20.
Ding Siyue, et al. Polyurethane Industry, 2013, 27(6):17-20.
- [24] Aslzadeh M M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(1):437-447.
- [25] Zhang Qiuhong, et al. Macromolecules, 2011, 44(3):550-557.
- [26] Wu Denghui, et al. High Performance Polymers, 2013, 25(7):868-875.
- [27] Chen Mingjun, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 53(3):1160-1171.
- [28] 唐旭东,等. 应用化学, 2005, 22(12):1360-1362.
Tang Xudong, et al. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2005, 22(12):1360-1362.
- [29] Cheng Yunan, et al. US, 2013317141-A1[P]. 2013-11-28.
- [30] Cheng Yunan, et al. US, 2013317148-A1[P]. 2013-11-28.
- [31] Matsuda K, et al. US, 2012322968-A1[P]. 2012-12-20.
- [32] Mahood J A, et al. US, 8487065[P]. 2013-07-16.
- [33] Feng Xinxing, et al. Advanced Materials Research, 2013, 2262 (652):410-413.
- [34] 徐焕辉,等. 塑料工业, 2012, 40(11):13-15.
Xu Huanhui, et al. China Plastics Industry, 2012, 40(11):13-15.
- [35] 郭德明,等. 高分子学报, 2012(9):1042-1046.
Guo Deming, et al. Acta Polymerica Sinica, 2012(9):1042-1046.
- [36] Ma Haiyun, et al. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(9): 1596-1605.

PET/PBT树脂市场需求将以超7%年增长率上涨

2013年全球PET/PBT树脂市值为314.7亿美元。预计2014~2019年期间该种树脂市场需求将以7.3%的复合年增长率上涨。

PET/PBT是重要的热塑性聚酯。PET在塑料瓶、塑料薄膜、食品包装等领域应用范围广泛。而PBT树脂主要应用于包括汽车、电子电器、消费耐用品等领域。近年来,工程塑料取代金属材料的趋势日渐显著。受其影响,市场对PBT的需求力度逐年加大。此外,终端产品市场的繁荣、新兴国

家的崛起、生物基材料的推广等因素进一步推高了PBT的市场走势。

分析人士指出,全球PET行业的快速发展主要得益于人口的增长、人均可支配收入的增多、发展中国家城市化进程的加快以及科技的进步。地域而言,亚太地区是PET/PBT树脂的重要生产及消费市场。该地区掌控着全球38%的PET市场份额及53.6%的PBT市场份额。PBT方面,因汽车及电子电器行业发展迅速,我国已成为亚太最大PBT消费国。
(慧聪塑料网)