

工程塑料膨胀阻燃存在的问题和解决方法

李荣勋^{1,2} 杨有财² 吴其晔²

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 青岛科技大学高性能聚合物及成型技术教育部工程研究中心, 青岛 266042)

摘要 针对我国环保法令对膨胀阻燃工程塑料的要求, 以及我国的商品化膨胀阻燃剂(IFR)阻燃工程塑料一直未能真正开发和应用的问題, 总结了制约IFR阻燃工程塑料发展的原因, 如IFR存在热稳定性不能适应工程塑料较高的加工温度, 阻燃配方优化设计复杂, 吸湿性大、耐迁出性差, 和工程塑料的相容性差等问題。提出了微胶囊包覆、偶联剂表面处理、无机金属化合物和分子筛协同、IFR的“三位一体”化、计算机辅助模拟优化IFR阻燃配方等解决方法。

关键词 膨胀阻燃剂 工程塑料 环保法令 存在问题 解决方法

我国已于2006年2月28日颁布了《中国电子信息产品污染控制管理办法》(不适用于出口产品), 对境内生产、销售和进口的电子信息产品禁止和限制使用RoHS指令提出的6种有毒有害物质和元素, 该条例已于2007年3月1日实行(但限制和禁用时间则尚未确定), 以实现有毒有害物质在我国电子信息产品中的替代和减量化, 加速电子信息产业的结构调整和产品的升级换代, 提升产品国际竞争力, 使我国的电子信息产业成为节约资源、保护环境、可持续发展的绿色产业^[1]。我国阻燃塑料(特别是阻燃工程塑料)的大用户之一是电子电气行业, 所以, 阻燃工程塑料必须符合《中国电子信息产品污染控制管理办法》的规定。

随着人们对工程塑料制品阻燃要求的不断提高, 各种阻燃剂层出不穷, 其中膨胀阻燃剂(IFR)因具有环境友好的特点而备受关注^[2]。IFR一般是以P、N、C为主要核心成分的复合阻燃剂, 可用于多种易燃工程塑料。添加IFR的工程塑料燃烧时会在表面上形成一层均匀的炭质泡沫层, 此炭层在凝聚相中能起到隔热、隔氧、抑烟和防融滴的作用, 且无卤、低烟、低毒、无腐蚀性气体。因此, 膨胀阻燃技术能够应对以上环保法令的要求, 已成为非常活跃的阻燃研究领域之一^[3]。

近年来, 美、意等国的一些IFR和IFR阻燃制品已商品化, 大多数IFR是由聚磷酸铵(APP, 酸源)、季戊四醇(PER, 炭源)、三聚氰胺(MEL, 气源)三组分复配构成, 主要用于聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)及弹性体等通用塑料的无卤阻燃, 当阻燃剂质量分数为25%~30%时, 材料的氧指数可达30%, UL-94阻燃级别可达V-0级, 生烟量与未阻燃材料几乎相同, 密度仅比未阻燃材料提高了10%~15%^[4]。

但是现在我国的IFR阻燃工程塑料远远不能满足需求, 虽然环保法令已经颁布和实施, 我国商品化的IFR阻燃工程塑料却一直未能真正开发和应用, 究其原因IFR自身也有许多需要解决的问题^[5], 笔者结合多年来对IFR阻燃(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)树脂的研究, 对制约IFR阻燃工程塑料发展的主要因素进行总结概括。

1 IFR存在的问题

1.1 IFR的热稳定性难以适应工程塑料的加工温度

APP和PER复合IFR的初始热分解温度在160~180℃, 因此该体系多用于阻燃聚烯烃的研究, 而不能满足阻燃工程塑料的加工要求; 同时, APP中铵根离子存在分解不稳定问题, 在加工过程中脱出的NH₃使加工出的样品局部变红, 严重时甚至在挤出造粒过程中出现加工不稳定的现象。

1.2 IFR组分用量的优化匹配问题

包括工程塑料基材在内的IFR组分用量的优化匹配关系到在燃烧条件下能否获得具有隔热、隔氧阻燃作用的膨胀炭层。工程塑料基材不同、牌号不同可能出现组分用量的优化匹配问题。聚烯烃树脂本身不能成炭, 会因IFR的加入燃烧成炭; 大多数工程塑料本身具有成炭性, 阻燃剂组分用量就需要进行优化匹配; 而ABS树脂这类共聚物的膨胀阻燃就更加复杂, 无卤阻燃的UL-94 V-0级ABS的研发仍然是一个技术挑战。

1.3 IFR存在吸湿性大的问题

IFR存在吸湿性问题, 从而导致其耐迁出性差, 不能适应户外和潮湿气候^[6]。IFR的吸湿性问题一直困扰着人们。就APP/PER/MEL体系来说, 首先, APP是一种白色结晶化合物, 短链APP具有水溶性, 而且部分分解的APP产生的偏磷酸最终会转化为P₂O₅, 产生吸潮性。其次, PER会因富含-OH而产生吸潮、迁移现象, 使制品表面“起霜”, 产生白斑或失去光泽, 迁出严重时会造成阻燃剂失效。

1.4 IFR组分和树脂间相容性问题

IFR组分和树脂间相容性差, 难分散。IFR要使树脂达到阻燃UL-94 V-0级需要的添加量大, 并且和树脂之间相容性差, 分散困难, 会造成阻燃效率下降, 对ABS和其它工程塑料的物理力学性能恶化严重, 尤其是冲击强度。

2 对IFR进行处理和协同改性解决存在的问题

随着阻燃技术的不断发展, 对IFR阻燃工程塑料的综合性能的要求也越来越高, 既要达到规定的阻燃级别, 又要具

有良好的物理力学性能、热/光稳定性和耐老化性等。为解决以上 IFR 存在的问题,对于工程塑料膨胀阻燃技术的研究主要表现在以下几个方面。

2.1 微胶囊化包覆 APP

微胶囊化是指用涂层薄膜或外壳材料均质敷涂微小的固体颗粒、液滴或气泡。含固体颗粒的微胶囊的形状基本与囊内固体相同,而含液体或气体的微胶囊形状一般为球形^[7]。对填料型阻燃剂来说,其实质是在微粒表面上覆盖一层均质且具有一定厚度的薄膜,以此增加填料分散性而提高阻燃效能的表面改性方法。采用微胶囊化技术对膨胀型阻燃剂进行包裹改性,可以改善膨胀型阻燃剂的吸潮性,防止有效的阻燃成分在阻燃系统内的迁移和飘移,进一步改进 IFR 与基体的相容性,从而达到提高阻燃材料性能的目的。

丁著明^[8]提出采用微胶囊技术对 APP 进行包覆处理,扫描电子显微镜 (SEM) 照片显示微胶囊化的阻燃剂加入后增加了与工程塑料的相容性。

德国专利报导^[9-10]用三聚氰胺甲醛树脂微胶囊化 APP,与未微胶囊化的 APP 相比,微胶囊化的 APP 水溶性由 25℃ 的 8.2% 和 60℃ 的 62%,分别降至 0.2% 和 0.8%。

芦笑梅等^[11-12]使用 E/VAC 对由 APP 制成的 IFR 进行包覆改性,将合成的防潮型膨胀阻燃剂应用于阻燃 PP,试验结果表明,采用此法制得的 IFR 可显著提高其与 PP 的相容性,具有阻燃、防潮、增韧效果。

马志领等^[14]选用 RY 界面接枝剂,其一端含有能与活泼 H 反应的基团,可与 IFR 颗粒表面的一NH—、—OH 基团反应;另一端含有与基体相容性好的油性基团。通过表面接枝的方法,将 IFR 微胶囊化,电镜和流变性试验证明该技术增强了阻燃剂与 PP 的相容性。

2.2 偶联剂表面处理 APP

偶联剂是一类具有两性结构的物质,其分子中的一部分基团可与无机物表面的化学基团反应,形成强有力的化学键;另一部分基团则具有亲有机物的性质,可与有机分子反应或物理缠绕,从而将两种极性不同的材料牢固结合起来。目前,工业上使用的偶联剂按其化学结构可分为硅烷类、钛酸酯类、铝酸锆类和有机铬络合物四大类。其中硅烷类偶联剂品种最多,应用量最大。硅烷、硅氧烷、铝酸锆等自身含有阻燃元素,用这些偶联剂对 APP 表面进行处理,不仅可以增强阻燃剂 APP 与树脂界面的相容性,提高阻燃材料的力学性能、耐热性,改善吸湿性,而且在一定程度上还可以提高材料的阻燃性能。偶联剂表面处理 APP 与上述有机微胶囊 APP 相比,具有工艺简单、处理过程无环境污染及价格低廉的优势。

文献^[15]介绍可以采用有机硅烷、有机硅氧烷或聚有机硅氧烷对 APP 进行表面处理。将处理后的 APP 自混合器中取出分成两部分:一部分采用空气干燥 24 h 的干燥法;另一部分在干燥箱中于 90℃ 下,以循环空气流(含 20% 新鲜空气)干燥 2 h。两种干燥方法获得的表面处理 APP 的失重均

很小。空气干燥法失重 0.04%;干燥箱干燥法失重 0.10%。上述偶联剂处理 APP 的方法同样适用于磷酸铵、双三聚氰胺磷酸盐、三聚氰胺硼酸盐或三聚氰胺脲酸盐。

2.3 无机金属化合物协同 IFR 阻燃

提高阻燃效率和降低阻燃剂的添加量是各类阻燃体系,包括 IFR 研究及追求的永恒主题之一。R. E. D. Zielinski 等^[16]的研究表明,某些金属盐类和 IFR 并用于阻燃工程塑料中,对阻燃体系的热降解和燃烧将产生特殊的催化作用,如降低体系的起始脱水温度,催化工程塑料脱氢和促进成炭等,从而使体系的阻燃性能和物理力学性能都有不同程度的提高。

M. Lewin 等^[17]的研究证实锌和锰的化合物对于 APP/PER 体系具有催化增效的协同作用。A. V. Antonov 等^[18]的研究表明纳米金属粉末也可作为 APP/PER 体系的阻燃增效剂,其在 PP 中 0.05% 的添加量可使氧指数由 26% 升至 32%。

机理分析指出,Mn 或 Zn 的化合物一方面可以催化 APP 链的交联,减少磷氧化物的裂解与挥发,保持 APP 的活性,使更多的磷能够参与成炭过程,增加熔融态下体系的粘度,有利于成炭反应的进行;另一方面催化 PP 脱氢形成双键,也可通过氧化作用使 PP 主链羟基化,在 APP 的作用下交联、聚芳香化、成炭。总之,Mn 或 Zn 的化合物对 PP/APP—PER 体系热分解过程中的凝缩相交联、成炭过程具有催化作用。

2.4 分子筛协同 IFR 阻燃

分子筛是一类由 SiO_4 和 AlO_4 四面体通过氧桥连接而成的晶体硅铝酸盐。传统的 IFR 存在着生成的膨胀炭层致密性较差等缺点,从而影响到它的阻燃效果^[19]。分子筛加入到膨胀阻燃体系中能降低生成的无定形炭的数量并防止形成大面积的易碎裂炭层,从而改善了保护炭层的强度,提高了材料的阻燃性能。

S. Bourbigot 等^[20]采用分子筛作为 APP/PER 膨胀阻燃体系的增效剂,可显著提高阻燃剂效果,在 PP、PE、E/VAC 中应用均使氧指数大幅度提高,而最佳用量仅为 1%。

国内,韦平等^[21]对 4A 分子筛在 APP/PER 膨胀阻燃体系中的协同机理进行研究,发现在低于 250℃ 时,分子筛自身催化 APP/PER 的酯化脱水反应。当温度升高(>280℃)时,分子筛自身逐渐分解成 SiO_2 及 Al_2O_3 ,后者可以进一步促进放出 H_2O 、 NH_3 、低分子的碳氢化合物($\text{C} \leq 5$)、醛类等气体。所有的体系均发生炭化过程,生成的挥发性气体与熔体作用,使炭层产生膨胀,形成多孔膨胀炭层。

郝冬梅等^[22]比较了 3A、4A、5A、13X 4 种不同类型的分子筛在 APP/PER 阻燃 PP 体系中的协同作用,运用 SEM、垂直燃烧仪等对膨胀阻燃 PP 体系的表面形态和性能进行了研究。结果表明,阻燃 PP 加入不同的分子筛后,UL-94 阻燃级别达到 V-0 级,氧指数最高达到 33%,分子筛有明显的促进成炭作用,可使 PP 获得良好的阻燃性能。

分子筛虽然在 IFR 阻燃聚烯烃中起到协同增效作用,但

是分子筛的催化温度过低,不能应用于加工温度较高的工程塑料,如ABS、尼龙6(PA6)、聚碳酸酯(PC)等,因此寻找适合工程塑料加工温度的协同增效IFR也是未来研究的方向。

2.5 IFR组分的“三位一体”化

这类阻燃剂是指酸源、炭源、气源共同存在于同一分子内,结构中一般都含有自由的、可离子化的氢的衍生物,如此才能在加热时产生膨胀作用。为降低IFR体系的吸湿性,提高热稳定性和阻燃效率,合成集合酸源、炭源、气源于一身的“三位一体”的IFR是大势所趋,由于分子量大,这种聚合物具有许多一般IFR体系不可比拟的优点,如阻燃效率高、耐迁出性好等。

马志领等^[23]以 P_2O_5 、PER和MEL为原料制得炭源、酸源和气源三要素同时存在的“三位一体”IFR,考察了酸式磷酸酯作为PP/IFR体系的偶联剂对材料性能的影响,并对其偶联机理进行了探讨。结果表明,酸式磷酸二辛酯是体系有效的偶联剂。

胡云楚等^[24]研究得出以二氨基双酚A、三氯氧磷和MEL为原料合成磷酸酰胺类磷氮系IFR的最佳反应条件为:二氨基双酚A、三氯氧磷、MEL的物质的量比为1:3:8,用乙醚作分散介质,回流时间为5h。

王雪峰等^[25]以DPER/APP/ P_2O_5 和MEL为原料,合成了膨胀型环状类磷酸酯蜜胺盐阻燃剂,使阻燃PP的热稳定性提高,阻燃剂添加40份时,氧指数可达33.6%。

虽然对“三位一体”的IFR国内已有研究,但合成并未工业化,IFR阻燃工程塑料仍以复配型为主,根据笔者的实验发现,“三位一体”IFR合成步骤复杂,时间过长,合成产物难以分离纯化,因此对“三位一体”IFR合成原料的选择、合成条件的探索是当前研究的主要方向。

2.6 计算机辅助模拟对复配型IFR配方的优化

IFR阻燃聚合物材料配方大多要求同时具备多种功能指标:良好的阻燃性能、优异的力学性能、易于加工、适应工业化生产。加上聚合物种类繁多、加工方法多样、应用场合和环境的差异等影响因素,使传统的配方设计方法不能适应阻燃发展的要求。因此,现代阻燃配方设计越来越重视计算机辅助设计(CAD)技术的应用,借助CAD技术可以自动安排实验设计方案、处理数据和优选配方,CAD技术基于人工神经网络的知识表示、获取和推理方法,实现了聚合物阻燃配方知识的自动获取、推理和预测。最具代表性、已经成功开发的阻燃配方优化系统有北京理工大学的聚合阻燃材料设计专家系统FRES2.0^[26]及青岛科技大学基于现代橡胶配方设计系统开发的阻燃材料配方模拟系统FRCAD1.0系统^[27],这些系统的主要优点如下:

(1) 不必由知识工程师整理、总结和消化纷繁复杂的聚合物阻燃领域的知识,只需用聚合物阻燃配方实例来训练神经网络,就可以实现配方知识的自动获取。

(2) 由于实际应用中阻燃聚合物配方都具有多输入、多

输出、严重非线性特点,所以采用基于人工神经网络的配方知识获取方法要比传统的最小二乘法更准确有效。

(3) 处理速度快。CAD技术系统的知识表示、知识获取、知识库、并行推理等都是通过同一网络并行实现的,处理速度相当快。

(4) 由于人工神经网络具有联想记忆功能和泛化能力,因而对于不完全信息或噪声干扰的数据,在大多数情况下也能得到相当准确的解答。

FRES2.0和FRCAD1.0系统都是采用正交设计、均匀设计等数学模型设计实验,然后基于实验结果来训练神经网络,实现配方知识的自动获取。系统可以结合Origin 8.0和Excel 2007嵌入阻燃聚合物的各种评价方法,如氧指数、UL-94燃烧测试等对商品化工程塑料的一般评价方法;以及使用锥形量热仪测试阻燃聚合物的热释放、质量损失、生烟速率和总生烟量等材料火灾和生烟安全等级的高级评价方法,预测和优化配方的阻燃性能。同时,系统可以评价和优化材料的各种力学性能和加工性能,使IFR阻燃配方研究过程简化、速度提高、结果分析更加合理,以便IFR阻燃工程塑料研究能够尽快商业化。

3 结语

IFR阻燃工程塑料具有无卤、低烟、低毒、无腐蚀性气体的特点,能够应对新的环保法规的要求,但是现在我国的IFR阻燃工程塑料远远不能满足需求,制约IFR阻燃工程塑料发展的原因是IFR存在热稳定性不能适应工程塑料较高的加工温度,阻燃配方优化设计复杂,吸湿性大、耐迁出性差,和工程塑料的相容性差等问题。为解决以上问题,笔者介绍了微胶囊包覆、偶联剂表面处理、无机金属化合物和分子筛协同、IFR的“三位一体”化、计算机辅助模拟优化IFR阻燃配方等方法,同时,针对IFR不能满足阻燃ABS、PC等工程塑料的要求,提出IFR的研究方向。

参考文献

- [1] 周后贵. 中国检验检疫, 2007(5): 1-5.
- [2] 欧育湘. 阻燃剂——制造、性能及应用[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1997.
- [3] Camino G, et al. Intumescent Materials[M] // Horrocks A R, et al. Fire Retardant Materials. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2001: 318-336.
- [4] 董延茂, 等. 化学世界, 2005(3): 177-180.
- [5] 王明清, 等. 现代塑料加工应用, 2003, 15(3): 37-39.
- [6] 芦笑梅, 等. 新型建筑材料, 2004(12): 48-51.
- [7] 张军, 等. 聚合物燃烧及阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 101-102.
- [8] 丁著明. 塑料助剂, 2004(2): 31-34.
- [9] Marosi G, et al. Fire retardancy of polymers, 2000(2): 21-33.
- [10] Werner P, et al. Method for the preparation of hydrolysis-stable finely divided flame retardants based on ammonium polyphosphate: DE, 3531500[P]. 1986-05-07.
- [11] 芦笑梅, 等. 工程塑料应用, 2004, 32(11): 17-20.
- [12] 芦笑梅, 等. 玻璃钢/复合材料, 2006(1): 28-30.

[13] 芦笑梅,等.化学建材,2004(12):49-51.

[14] 马志领,等.塑料工业,2004,32(4):32-33.

[15] Dieter B, et al. Surface-modified flame retardants containing an organic silicon composition, their use, and process for their preparation: US, 6444315. 2002-09-03.

[16] Zielinski R E D, et al. Carbon,1992,30:295-299.

[17] Lewin M, et al. Polymeric Materials Science and Engineering, 2000,83:38-39.

[18] Antonov A V, et al. Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials,1999,10:241-254.

[19] 王建祺.无卤阻燃聚合物基础与应用[M].北京:科学出版社,2005:64-66.

[20] Bourbigot S, et al. Polym Deg & Stab,1996,54:275-283.

[21] 韦平,等.高分子材料科学与工程,2003,19(3):179-181.

[22] 郝冬梅,等.工程塑料应用,2008,36(3):17-19.

[23] 马志领,等.中国塑料,2003,17(3):72-74.

[24] 胡云楚,等.林产化学与工业,2005,25(1):61-65.

[25] 王雪峰,等.功能高分子学报,2005,18(3):475-478.

[26] 王建祺.无卤阻燃聚合物基础与应用[M].科学出版社,2005:279-375.

[27] 张殿荣,等.现代橡胶配方设计[M].北京:化学工业出版社,2001.

PROBLEMS AND SOLUTIONS OF INTUMESCENT FLAME RETARDANT ENGINEERING PLASTICS

Li Rongxun^{1,2}, Yang Youcai², Wu Qiye²

(1. School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Engineering Research Center of High Performance Polymer and Molding Technology, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

ABSTRACT Aim at China's environmental laws for requirements of intumescent flame retardant engineering plastics, as well as the real problem of China's commercial IFR flame retardant engineering plastics are not able to develop and apply for society, the constraints reasons of IFR flame retardant engineering plastics development are summed up, such as thermal stability of IFR can not meet the high processing temperature of engineering plastics, flame-retardant formulations optimized design complexity, absorption of moisture serious, poor of resist to move out from engineering plastics, and poor of the compatibility to engineering plastics. In order to solve these problems, several methods that the microcapsules, coupling surface treatment agent, inorganic metal compounds and zeolite coordination, "trinity" of IFR, computer-aided simulation are suggested to optimize recipe of IFR flame retardant engineering plastics.

KEYWORDS intumescent flame retardant, engineering plastics, environmental laws, problem, solution

Nirvana 采用 iGPS RFID 全塑料货盘运送矿泉水

NirvanaNaturalSpringWater 选择采用 iGPS 的 RFID 全塑料货盘,用于北美地区的产品运送。iGPS 同时采用 RFID 和条码技术,货盘 100% 可回收,比传统的标准木质货盘相比,不但质量减少了 30%,还不易引起火灾;而且塑料托盘其无孔性特点可防止液体吸收和木生细菌的滋生,从而防止了食品的交叉污染。

iGPS 耐用性货盘设计环保,塑料材质可提供安全的工作环境,没有出头的钉子或碎片。同时,货盘内嵌 RFID 标签可帮助公司实时追踪货品位置。

iGPS 称,RFID 全塑料货盘代替传统的木质货盘是物流仓储行业的未来趋势。

(RFID 世界网)

陶氏联合中国企业开拓东北地暖管材市场

日前,我国地暖行业中的知名管材企业上海爱康在辽宁省装饰协会地暖分会的协助下在沈阳市隆重举行了“东北开发'战略'启动仪式,向来自沈阳市的近 200 名房地产开发商、设计师以及辽宁省住房和城乡建设厅、中国建筑金属结构协会地面供暖委员会、辽宁省装饰协会等单位的领导和专家郑重宣布,该集团将联合美国陶氏化学公司大力拓展东北地区的高端地暖管材市场。

上海爱康自 2005 年收购了美国“POLYGON(保利)”品牌后,逐渐将该公司的业务重心由专注于对外贸易转向内外

贸并重的方向发展。在此后的数年间,由于该公司始终坚持了面向中高端市场的定位,该公司包括地暖管在内的管道产品销量逐年高速增长。其间,上海爱康的高端定位得到了美国陶氏化学公司的认可。经过长期考察,在国际上享有盛名的美国陶氏化学公司与上海爱康确立了战略合作伙伴关系,确定上海爱康为中国地暖管道企业中、获准使用美国陶氏化学 DOWLEX2388 树脂[一种强度极佳的 II 型耐高温非交联聚乙烯(PE-RT)]的少数几个 PE-RT 管道生产企业之一。

(环球聚氨酯网)

塑料瓶仍将是美医疗包装主力军

据 Freedomia GroupInc. 公司称,未来四年里,塑料瓶仍将是美国最受欢迎的医疗包装,预计到 2014 年这一市场总值将达 38 亿美元。

Freedomia 公司在最新发布的《制药包装》报告中称,由于口服药物包装的普及,在 2009-2014 年塑料瓶市场将实现 4.3% 的增长。塑料瓶还将是数量在 50 或以上的片剂和胶囊装非处方药的主要包装。

Freedomia 公司说,美国医疗包装市场增长最快的领域将是预灌封注射器,因为生物技术的日益成熟将推动越来越多注射疗法的问世。

到 2014 年,制药闭合装置市场将以塑料翻盖小瓶和注射器尖端为主,其总值将达 30 亿美元。

(中聚网)