

# 阻燃剂的应用与研究进展

白景瑞

( 北京理工大学化工与材料学院 北京 100081 )

滕 进

( 航天材料及工艺研究所 北京 100076 )

**文 摘** 阐述了阻燃材料与阻燃剂得以推广应用并迅速发展的主要原因;分析了应用于阻燃材料中的卤系、有机磷系、磷—氮系(又称膨胀型)或有机硅系等不同类型阻燃剂的阻燃特性及其适用范围;重点探讨了膨胀型阻燃剂的阻燃机理和阻燃特性,并介绍了相关产品的发展动向。为克服卤系阻燃剂的不足和提高环保效果,无卤、高效、低烟、低毒新型阻燃剂合成及其阻燃技术的研究是当今高分子阻燃材料的发展方向,特别是膨胀型阻燃剂和有机硅系阻燃剂的开发与应用将成为 21 世纪阻燃剂最活跃的研究领域之一。

**关键词** 阻燃材料,阻燃剂,膨胀型,阻燃机理

## Usage and Development of Flame Retardant

Bai Jingrui

( Beijing Institute of Technology Beijing 100081 )

Teng Jin

( Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology Beijing 100076 )

**Abstract** Main reasons why flame retardant materials and flame retardants are widely used and rapidly developed are reviewed. The flame retarding characteristics and applicable area are analyzed for the flame retardant materials, such as halogen systems, organic phosphorus systems, phosphorus-nitrogen systems (intumescent flame retardants) and organic silicate systems. Particular attention is focused on retarding mechanism and retarding characteristics of the intumescent flame retardants and their development. To overcome drawbacks of the halogen flame retardant systems and improve their environment effects, some new non-halogen, low smoke, low toxic, and high efficient flame retardants and flame retarding technique are being developed, and it is considered that the research and development of intumescent flame retardants and organic silicate retardant systems will be one of the hottest research field in the 21st century.

**Key words** Flame retardant materials, Flame retardants, Intumescent, Flame retarding mechanism

### 1 引言

20 世纪 50 年代后,随着高分子材料工业的发展,三大合成材料愈来愈广泛地应用于生产和生活的各个邻域。与此同时,由于这些有机聚合物的可燃性而引起的火灾也给人们酿成了惨重的人员伤亡

和造成了巨大的经济损失,所以自 60 年代起,一些工业发达国家即开始生产和应用阻燃塑料、阻燃橡胶和阻燃纺织品。随着电器、电子、机械、汽车、船舶、航空、航天和化工的发展,对产品材质的阻燃要求也愈来愈高,使阻燃剂和阻燃材料的研制、生产及

收稿日期:2000-09-14;修回日期:2000-12-06

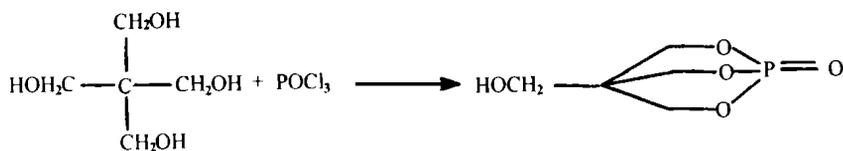
白景瑞,1942 年出生,副教授,主要从事功能材料及其中间体的制备工艺研究工作

推广应用得以迅速发展,其品种日趋增多、产量急剧上升<sup>[1]</sup>。目前就产量和用量来看,阻燃剂已成为仅次于增塑剂的塑料助剂,而就产量的年增长率而言,阻燃剂也位居各种塑料助剂的前列。

由于阻燃材料应用领域的拓展和人类生存环境的需求,具有多重阻燃效用(气相、凝聚相阻燃)、低烟、低毒的新型阻燃剂合成和阻燃技术的研究已成为当今高分子阻燃材料关注的两大课题。

## 2 阻燃剂的主要品种和卤系阻燃剂的特点

目前实际应用的阻燃剂品种有很多,可分为卤系、有机磷系、磷—氮系(无卤膨胀型阻燃剂)、有机硅系及无机系等。卤系(尤其是溴系)阻燃剂在 70~80 年代中期,曾经历了一个快速发展的黄金时代,由于 C—Br 键的键能较低,大部分溴系阻燃剂在 200~300 °C 下会分解,此温度范围正好也是常用聚合物的分解温度范围,所以在高聚物分解时,溴系阻燃剂也开始进行分解,发挥一定的阻燃作用(这也是溴系阻燃剂的效率比相应的卤系阻燃剂高的主要原因之一),这类阻燃剂还能与其它一些化合物(如三氧化二锑)复配使用,通过协同效应使阻燃效果明显得到提高,所以溴系阻燃剂的适用范围非常广泛,可以大量应用于阻燃多种塑料、橡胶、纤维及涂料等,是目前世界上产量最大的有机阻燃剂之一<sup>[1,2]</sup>,溴系阻燃剂的主要产品有十溴二苯醚、四溴双酚 A、四溴二季戊四醇、溴代聚苯乙烯、五溴甲苯和六溴环十二烷等。



以 CN—1197 为中间体还可衍生出一系列新阻燃剂。据美国 AKzo 公司报道,采用 CN—1197 与丙烯酸反应制备出含有笼状磷酸酯结构的阻燃丙烯酸酯,将其与聚磷酸铵复配可用于聚丙烯的阻燃。

无卤芳香基磷酸酯的发展方向是提高磷含量和热稳定性。分子中具有两个或两个以上的磷原子的无卤芳香基磷酸酯具有良好的热稳定性和较好的阻燃性。在聚苯醚、聚碳酸酯和聚苯乙烯及其合金中有良好的加工性能和一定的阻燃性。

磷酸酯对软 PVC 的阻燃效能与酯中的芳基含量有关,芳基含量愈高,阻燃效能愈好,但酯中的烷基可赋予材料以较好的增塑性和低温性能。软 PVC 的氧指数通常与其中磷酸酯的含量成线性关系。磷酸酯具有类似磷酸酯的性质,它们的热稳定性很高,只有在很高温度下,C—C 键才能断裂。

溴系阻燃剂的主要缺点是降低被阻燃基材的抗紫外线稳定性,燃烧时生成较多的烟、腐蚀性气体和有毒气体。例如,著名的溴系阻燃剂十溴二苯醚,虽然具有极优异的热稳定性与极高的溴含量和纯度,且制造工艺简便、价格较低。但却因为燃烧时会释放有毒物质,其使用受到了一定限制。不过由于溴系阻燃剂在阻燃领域内举足轻重的地位,所以新型溴系阻燃剂的开发和应用从来都没有停止过,但为寻找溴系阻燃剂的代用品,特别是对非卤代阻燃体系的研究方向将会具有更诱人的前景<sup>[3,4]</sup>。

## 3 有机磷系阻燃剂

有机磷系阻燃剂是与卤系阻燃剂并重的有机阻燃剂,它品种多、用途广,约 70 年代初,有机磷阻燃剂在美国阻燃剂市场上就已占到总销量的 50% 以上,应用最多的品种应属磷酸酯和膦酸酯类<sup>[5]</sup>(含它们的含卤衍生物),例如结构式为 OP(OCH<sub>2</sub>CHClCH<sub>2</sub>Cl)<sub>3</sub> 的 TDCPP,它的阻燃效率高,挥发性低,耐油和耐水解性好,适用于阻燃软质和硬质聚氨酯泡沫塑料、聚氯乙烯、环氧树脂、不饱和聚酯、聚苯乙烯和合成橡胶等。随着聚氨酯、聚烯烃以及各种工程塑料阻燃要求的提出,相继又出现了一系列性能良好的新型无卤有机磷阻燃剂,例如,美国 Great Lake 公司生产的 CN—1197,系季戊四醇基磷酸酯阻燃剂,可用于环氧和不饱和聚酯树脂等复合材料的阻燃,其合成路线如下:

量有关,芳基含量愈高,阻燃效能愈好,但酯中的烷基可赋予材料以较好的增塑性和低温性能。软 PVC 的氧指数通常与其中磷酸酯的含量成线性关系。磷酸酯具有类似磷酸酯的性质,它们的热稳定性很高,只有在很高温度下,C—C 键才能断裂。

## 4 磷—氮系阻燃剂及其阻燃机理探讨

磷—氮系阻燃剂不含卤素,也不采用氧化锑为协效剂,含有这类阻燃剂的高聚物受热时,表面能够生成一层均匀的碳质泡沫层,起到隔热、隔氧、抑烟的作用,并防止产生熔滴现象,故具有良好的阻燃性

能。人们又称这类阻燃剂为膨胀型阻燃剂。研究膨胀型阻燃剂符合当今要求阻燃剂少烟、低毒的发展趋势,给膨胀型阻燃剂的发展提供了良好的机遇,同时也被认为是实现阻燃剂无卤化很有希望的途径之一。为提高这类阻燃剂的阻燃功效,其阻燃的物理和化学过程的详细机理更有待进一步研究。如今美、意等国的一些膨胀型阻燃剂已商品化,用于高分子材料的膨胀型阻燃剂将成为 21 世纪阻燃剂最为活跃的研究领域之一。

膨胀型阻燃体系一般由三个部分组成<sup>[5,6]</sup>:酸源(脱水剂),碳源(成碳剂)和气源(氮源、发泡源)。膨胀型阻燃剂主要通过形成多孔泡沫碳层在凝聚相

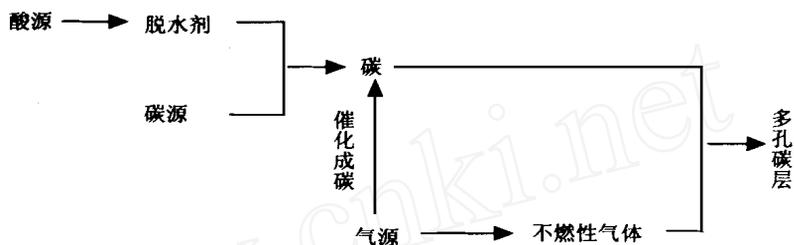
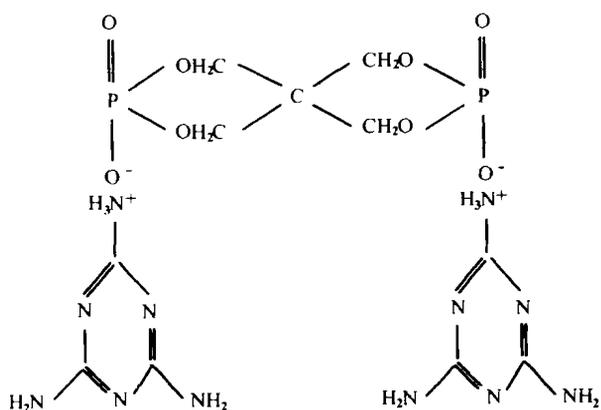


图 1 多孔碳层形成过程示意图

Fig. 1 Schematic drawing of porous carbonization zone forming process

另外,组成膨胀型阻燃剂的磷—氮—碳体系遇热可能产生 NO 及 NH<sub>3</sub>,而极少量的 NO 及 NH<sub>3</sub> 也能使燃烧赖以进行的自由基化合物导致链反应终止。同时自由基也可能碰撞在组成泡沫体的微粒上,而互相化合成稳定的分子,致使链反应中断,所以膨胀型阻燃剂也可能在气相发挥阻燃作用。

美国 Great Lake 公司开发的一种含氮—磷的添加型膨胀型阻燃剂 CN-329,结构式为:



是由季戊四醇、三氯氧磷和三聚氰胺为原料,经合成制得。CN-329 适用于 PP(聚丙烯),在 PP 加工温度下稳定性好,不迁移,所得阻燃 PP 密度低,有良好的电气性能。

Exolit IFR 是美国 Hoechst Celanese 公司销售的膨胀型阻燃剂,以磷、氮为活性组分,不含卤素和氧化锑,燃烧时主要在凝聚相起作用,能生成焦炭层,保护下层基质不继续燃烧和不产生熔滴。此类阻燃剂可抑制生烟量,且不产生有毒或腐蚀性气体,同时,还具有优异的热稳定性和加工使用性能,也不易起霜。

磷氮聚合物作为膨胀型阻燃剂的研究使人们引起极大的兴趣,它稳定性好,燃烧时发烟量少,极限氧指数(LOI)高,因而作为阻燃剂在航空、航天、船舶制造、石油开采和石油化工等方面都有重要作用。

## 5 其它阻燃剂

有机硅系阻燃剂也是一种新型无卤阻燃剂,也是一种成碳型抑烟剂,目前已提供市场的有机硅系

(下转第 55 页)

3 Mileiko S T, Sarkissyan N S, Serebryakov A V et al. Structure and properties of boron/ aluminum composites. Composites Science and Technology, 1994;50(2):423~429

4 Herring H W, Lytton J L, Steel J H. Experimental observation of tensile fracture in unidirectional boron filament reinforced aluminum sheet. Metallurgical Transactions. 1973;4(30):807~

5 Shorshorov M K, Arefjev B A. Formation of borides and other phases during welding of boron with aluminum. In: Harring W C ed. Proceeding of ICCM - V. California, 1985:779~783

6 Chernyshova T A, Tylkina M I, Gevlich so. Interaction of boron fibers with aluminum melt during metallization. J. Mater. Sci., 23(4):1981~1984

(上接第 12 页)

阻燃剂是美国通用公司生产的 SFR -100,它是一种呈透明粘稠状的硅酮聚合物,通常与一种或多种协同剂(硬脂酸镁,聚磷酸铵与季戊四醇的混合物,氢氧化等)并用。SFR -100 可通过类似于互穿于聚合物网络(IPN)部分交联机理而结合到基材聚合物结构中,这种机理可大大限制硅添加剂的流动性,因而使它不致于迁移至被阻燃聚合物的表面。以 SFR -100 为基的添加系统还能改善聚烯烃表面的光滑性,但不改变其它表面性能。

SFR -100 已用于阻燃聚烯烃,只需低用量即可满足一般阻燃要求,并能保持基材原有的性能,若提高用量,则可赋予基材特别优异的阻燃性和抑烟性,使这类阻燃材料能用于防火安全要求非常严格而前述阻燃体系又不能适用的场所。据专家们估计,有机硅系化合物阻燃的高聚物将开闢新的阻燃材料市场,新的硅系阻燃剂及以硅阻燃剂为基础的复合物也将问世<sup>[7]</sup>。

由于无机阻燃剂(氢氧化铝、氢氧化镁、硼酸锌及无机磷化合物等)大部分系填料型的,在树脂中添加量大,因而对加工工艺及产品性能有严重影响,所以改进产品性能和高聚物加工工艺问题则是无机阻燃剂厂商面临的一个新的挑战。

## 6 结语

阻燃剂正向高效、低烟、低毒和低成本的方向发展,同时要求不能明显地影响高聚物的加工工艺和恶化基材的物理—机械性能及电器性能。因此积极开展性能优异的无卤阻燃剂,特别是无卤、低烟、低毒的膨胀型阻燃剂和有机硅系阻燃剂的开发与应用将成为 21 世纪阻燃剂最为活跃的研究领域之一。

## 参考文献

- 1 董树安. 新型溴系阻燃剂的合成及应用. 北京理工大学应用化学硕士学位论文,1992
- 2 薛恩钰,曾敏修. 阻燃科学及应用. 北京:国防工业出版社,1988:96~142
- 3 Camino G, Martinasso G, Costa L. Thermal degradation of penterithritol diphosphate. Polymer Degradation and Stability,1990;27:285~296
- 4 陈宇,高富业,欧育湘. 新型磷—卤协效阻燃剂的合成与应用. 精细化工,1998;15(3):32~34
- 5 欧育相. 阻燃剂—制造、性能及应用. 北京:兵器工业出版社,1997:87~90,168~169
- 6 罗瑞斌. 新型溴系和膨胀型阻燃剂的合成和应用. 北京理工大学应用化学系硕士学位论文,1993
- 7 Ou Yuxiang. In:Proceedings of American FRCA Conference. Lancaster:FRCA,1997:125~138