

专论与综述

阻燃剂的发展现状和开发动向

夏 俊,王良芥,罗和安

(湘潭大学 化工学院,湖南 湘潭 411105)

摘 要:介绍了世界范围内阻燃剂的现状及发展趋势,对目前我国阻燃剂行业的基本状况和发展存在的问题作了分析,从一系列新技术着手叙述了阻燃剂的发展新动向,指出我国阻燃剂工业应朝环保、低毒、高效的方向发展。

关键词:阻燃剂;现状;新技术

中图分类号:TQ 314.248 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-3206(2005)01-0001-04

Present status and developing tendency of flame retardant

XIA Jun, WANG Liangjie, LUO He-an

(College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: The current situation and developing tendency of the flame retardant in the world are introduced, analyzed the present status and the problems of Chinese flame retardant industry. Described the tendency of the flame retardant industry from a series of new technologies, pointed out the development of the flame retardant industry should focus on environmental protection, low toxicity and high efficient.

Key words: flame retardant; present status; new technology

阻燃剂主要用于阻燃合成和天然高分子材料,包括塑料、橡胶、纤维、木材、纸张、涂料等^[1]。据粗略估计,全球阻燃剂的 65%~70%用于阻燃塑料,20%用于橡胶,5%用于纺织品,3%用于涂料,2%用于纸张及木材。电子/电气、运输、建材、家具、纺织为阻燃剂的几大用户^[2]。

近年来,随着防火安全标准的日益严格和塑料产量的快速增长,全球阻燃剂的用量及销售一直呈增长的趋势^[3],总用量已达到 120 万 t/a 以上,其中 85%为添加性阻燃剂,15%为反应型阻燃剂^[2]。众多品种中,用量最大的是氢氧化铝(ATH),其次为卤系阻燃剂。预计在今后 5 年内,全球阻燃剂需求量年均增长率可达 4%~5%(亚太地区略高),到 2007 年,全球阻燃剂总用量可达到 145~155 万 t。北美、西欧、日本是阻燃剂最大的消费地区,分别占消费市场的 30%、33%、18%,亚洲(不包括日本)占 19%。最近的市场调研表明,美国阻燃剂市场总量

2003 年增加为 9.69 亿美元,年增长率为 5%左右,近几年,日本高分子添加剂的市场连续下降,而阻燃剂却略有增长^[4]。

阻燃剂品种繁多,目前应用最广的是氯系、溴系、磷及卤化磷系、无机系阻燃剂等。世界各地的阻燃剂消费结构不同,欧洲用量最大的是无机系阻燃剂,而美国、日本、亚洲消费量最大的都为溴系阻燃剂,美国和日本分别占总消费的 35%和 40%,而亚洲竟高达 60%。具体消费结构,欧洲为:无机系 33%,溴系 28%,有机磷系 25%,氯系 4%,其他 10%;美国为:溴系 35%,有机磷系 26%,无机系 24%,氯系 8%,其他 7%;亚洲为:溴系 60%,无机系 25%,氯系 8%,有机磷系 7%;日本为:溴系 40%,无机系 30%,有机磷系 20%,氯系 2%,其他 8%^[4]。

1 我国阻燃剂发展现状^[5~7]

我国阻燃剂生产在塑料助剂中,是仅次于增塑

收稿日期:2004-08-27

作者简介:夏 俊(1981-),男,湖南益阳人,湘潭大学化工学院在读硕士生,师从罗和安教授,主要从事精细化工产品合成、过程模拟与优化的研究。电话:(0732)2373951,E-mail:waiwai1846@163.com

剂的第二大行业,产量逐年增加,市场不断扩大。自 1960 年起开始研制和生产阻燃剂以来,到目前为止,我国阻燃剂总生产能力约 15 万 t/a,从事阻燃剂研究的研制单位有 50 多家,阻燃剂品种有 120 多种,生产单位 150 多家。近几年来,我国阻燃剂工业发展迅速,比如最重要的添加型溴系阻燃剂十溴二苯醚(DBDPO)的销量 1999 年为 7000t/a,2000 年为 9000t/a,2001 年为 13500t/a。增长幅度逐年增大,其它卤系中的另一个重要成员氯蜡系列也有很大增长。还有磷系(包括无机磷类和有机磷酸酯类)和无机系[主要是 $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和助阻燃剂 Sb_2O_3 等]的市场也在不断扩大。但是,按阻燃塑料制品占塑料总用量的比例来看,与美国相比差距还很大。美国的比例为 40%,而我国还不到 1%,即使考虑到美国的经济总量为我国的 10 倍,我们也还有很大的扩展空间。

我国的阻燃剂以卤系阻燃剂为主,占整个阻燃剂的 80%以上,其中氯系(主要是氯化石蜡)占 69%,并有出口;但溴系不足,每年仍需进口;作为无污染、低毒的无机系仅占阻燃剂的 17%,其中有一半为三氧化二锑,而氢氧化铝、氢氧化镁还不到 10%。主要阻燃剂品种有 42 型、52 型氯化石蜡,还有少量的 70 型氯化石蜡、多溴二苯醚、六溴醚、八溴醚、聚 2,6-二溴苯醚、四溴双酚 A 及其齐聚物、磷酸烷(芳)基酯、氯(溴)化磷酸酯、氢氧化铝(镁)、三氧化二锑、红磷等。我国阻燃剂比例与世界发达国家和地区相比,消费结构差距甚大,目前国外的阻燃剂已趋于以无机体系为主,而我国还是以污染较大、毒性较高的卤系阻燃剂为主。

2 阻燃剂的开发动向^[8]

自从 1908 年 G. A. Engelard 等用天然橡胶与氯气反应制得了阻燃氯化橡胶,开创了以化学方法阻燃高聚物的先河以来,特别是近 40 年高分子工业迅速发展的需求,阻燃技术得到迅速的发展,开发出许多高效的、新型的阻燃剂。随着阻燃剂技术的发展,涌现出许多新的技术。

2.1 微胶囊化技术^[9,10]

将微胶囊技术应用于阻燃剂中,是近年来发展起来的一项新技术。微胶囊化的实质,是把阻燃剂研碎分散成微粒后,将有机物或无机物对之进行包裹,形成微胶囊阻燃剂;或以表面很大的无机物为载体,将阻燃剂吸附在这些无机物载体的空隙中,形成蜂窝式微胶囊阻燃剂。微胶囊技术具有可防止阻燃剂迁移、提高阻燃效力、改善热稳定性、改变剂型等许多优点,对组分之间复合与增效,及制造多功能阻

燃材料也十分有利。国内目前正在探索,如湖南塑料研究所已研制了微胶囊化红磷母料,成功应用在 PE、PP、PS、ABS 树脂中,阻燃效果良好;安徽化工研究院研制出的微胶囊化磷酸二溴苯酯、微胶囊化氯蜡-70 等,也取得很好的效果;鞠剑峰等制备的超细赤磷微胶囊阻燃剂对棉织品的阻燃效果达到 A 级标准。

2.2 超细化技术^[11~14]

无机阻燃剂具有稳定性高、不易挥发、烟气毒性低和成本低等优点,目前越来越受到人们的青睐。但是由于其与合成材料的相容性较差,添加量大,使得材料的力学性能和耐热性能都有所降低。因此,对无机阻燃剂进行改性,增强其与合成材料的相容性,降低用量成为无机阻燃剂的发展趋势之一。目前,氢氧化铝(ATH)的超细化、纳米化是主要研究开发方向。ATH 的大量添加会降低材料的机械性能,然后通过 ATH 的微细化再进行填充。反而会起到刚性粒子增塑增强的效果。特别是纳米级材料。

由于阻燃作用的发挥是由化学反应所支配的,而等量的阻燃剂,其粒径愈小,比表面积就愈大,阻燃效果就愈好。超细化也是从亲和性方面考虑的,正因为氢氧化铝与聚合物的极性不同,从而才导致以其为阻燃型的复合材料的加工工艺和物理机械性能的下降,超细纳米化的 ATH,由于增强了界面的相互作用,可以更均匀地分散在基体树脂中,从而能更有效地改善共混料的力学性能。例如,在 EEA 树脂中添加等量(100 份)ATH 时,ATH 的平均粒径越小,共混料的拉伸强度就越高。运用超细化技术的阻燃聚合物将有机聚合物的柔韧性好、密度低、易于加工等优点与无机填料的强度和硬度较高、耐热性较好、不易变形高度结合,显示了强大的生命力。

2.3 表面改性技术^[15,16]

无机阻燃剂具有较强的极性与亲水性,同非极性聚合物材料相容性差,界面难以形成良好的结合和粘接。为改善其与聚合物间的粘接力和界面亲和性,采用偶联剂对其进行表面处理是最为有效的方法之一。常用的偶联剂是硅烷和钛酸酯类。如经硅烷处理后的 ATH,阻燃效果好,能极有效地提高聚酯的弯曲强度和环氧树脂的拉伸强度。经乙烯-硅烷处理的 ATH,可用于提高交联乙烯-醋酸乙烯共聚物的阻燃性、耐热性和抗湿性。钛酸酯类偶联剂和硅烷偶联剂可以并用,能产生协同效应。另外,烷基乙烯酮异氰酸和含磷钛酸盐等,可作为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面处理的偶联剂。经过表面改性处理后的 ATH,表

面活性得到了提高,增加了与树脂之间的亲和力,改善了制品的物理机械性能,增加了树脂的加工流动性,降低了 ATH 表面的吸湿率,提高了阻燃制品的各种电气性能,而且可将阻燃效果由 V-1 级提高到 V-0 级。刘丽君等将经过改性后的氢氧化铝应用于聚丙烯中,其比表面积增大、吸油值降低、分散性好,填充于聚丙烯后明显改善熔融现象,有较好的阻燃效果,且材料的力学性能有所提高。

2.4 复配协同技术^[17~19]

在实际应用中,单一的阻燃剂总存在这样或那样的缺陷,而且使用单一的阻燃剂很难满足愈来愈高的要求。阻燃剂的复配技术就是磷系、卤系、氮系和无机阻燃剂之间,或某类内部进行复合化,寻求最佳经济和社会效益。阻燃剂复配技术可以综合两种或两种以上阻燃剂的长处,使其性能互补,达到降低阻燃剂用量,提高材料阻燃性能、加工性能及物理机械性能等目的。

我们通常在溴系阻燃剂中添加一定的磷,这样不仅可以提高阻燃效果,还能减少阻燃剂的用量,降低对环境的影响。如聚烯烃阻燃时,为达到同样的阻燃效果,需添加 5% 的 P 或 40% 的 Cl 或 20% 的 Br,而采用 P、Br 复合时,只需添加 0.5% 的 P 和 7% 的 Br。华南理工大学的李永华等研究了有机硅树脂 SFR100 与 TBAB 对 ABS 有协同作用,可以有效提高 ABS 的阻燃性能和冲击强度,并使其电性能得到了改善。总之,进行阻燃剂的复配,就是要充分考虑高聚物的热力学性能后选择最适宜的阻燃剂品种,最大限度地发挥阻燃剂的协效性,同时考虑与各种助剂如增塑剂、热稳定剂、分散剂、偶联剂、增韧剂之间的相互作用,达到减少用量、提高阻燃效果的目的。

2.5 消烟技术^[7,10,20]

在火灾中,聚合物燃烧产生的窒息性烟雾是非常严重的大气污染,也给扑灭火灾带来极大困难。所以当代的阻燃是与抑烟相提并论的,而且对某些塑料,如 PVC 而言,抑烟比阻燃更为重要。含卤高聚物、卤系阻燃剂和锑类化合物是主要的发烟源。因此,除了阻燃剂的非卤化是减少发烟量的主要途径外,对 PVC 等含卤高聚物采用添加消烟剂是解决发烟的另一条措施。二茂铁是常用的有机消烟剂,最适宜作为 PVC 的消烟剂;钼化物迄今被认为是最好的消烟剂,如 Shemln Williams 公司开发的 Kegad 911A 是含少量锌和钼的络合物,在 PVC 中添加 4%,聚合物的发烟量可减少 1/3。由于钼化物较贵,采用硼酸锌、二茂铁、氢氧化铝、硅的化合物等与

少量钼化物复配,是解决消烟问题较现实的途径,如 Climax 公司开发的 Moly-FR-201 是钼酸铵和氢氧化铝的复合物,在 PVC 中添加 5~10 份,发烟量可减少 43%。中科院化学研究所的王德禧在 PC/ABS 合金中加入 2% 有机硅粉,可使烟密度降至 500 以下。

2.6 交联技术^[21,22]

交联高聚物的阻燃性能比线型高聚物好得多,因此,在热塑性塑料加工时添加少量交联剂,使塑料变成部分网状结构,不仅可改善阻燃剂的分散性,还有利于塑料燃烧时产生结炭作用,提高阻燃性能,并能增加制品的物理机械性能、耐候、耐热性能等。如在软质 PVC 中加入少量季铵盐,使其受热形成交联的阻燃材料;还可采用辐射法,加入金属氧化物和交联剂等方法使高聚物交联。中国科学技术大学的贾少晋等通过辐射使 HDPE/EPDM 阻燃体系发生交联,不但减少了燃烧时可燃性熔体的滴落,而且改变了共混高聚物的表面结构及界面结构,增强了机械强度。台湾的研究者开发出一种含磷阻燃交联剂制得的清漆环氧树脂,其重量损失达 5% 的分解温度 $T_d = 383$,UL-94 阻燃指数为 V-0。

2.7 大分子技术^[23~25]

当前阻燃技术的发展呈现出许多新的动向,大分子技术是阻燃研究中刚兴起的高新技术之一,近年来其研究非常活跃,并取得了一系列成果。比如,溴系阻燃剂发展的新特点是提高溴含量和增大分子量,众所周知,溴系阻燃剂的主要缺点是会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,所以其使用受到了一定限制。现在一些公司和研究部门正通过大分子技术来改变这种状况,如美国 Ferro 公司的 PB-68,主要成分为溴化聚苯乙烯,分子量 15000,含溴达 68%;溴化学法斯特公司和 Ameribrom 公司分别开发的聚五溴苯酚基丙烯酸酯,含溴量达 70.5%,分子量 30000~80000。这些阻燃剂特别适合于各类工程塑料,在迁移性、相容性、热稳定性、阻燃性等方面,均大大优于许多小分子阻燃剂,有可能成为今后的更新换代产品。

北京兵器工业生产力促进中心开发出的 NG9401,一种磷/氮协同体系的高分子阻燃剂,跟原有阻燃剂相比,其在燃烧时不滴落,耐热性优于一般的低分子磷系阻燃剂。并且该阻燃剂可以人为地调节分子量和磷/氮比,使膨胀成炭阻燃体系的碳源、酸源、气源三要素获得优化组合。

无卤素阻燃材料及技术目前的开发非常活跃,

其中不含卤素的磷酸酯系化合物发展很快。可是这些磷酸酯系化合物挥发性大,耐热性低,其阻燃性能及其配合树脂材料的机械性能方面都需要改善。鲍志素开发了一种大分子磷酸酯,克服以往低分子磷酸酯的缺点。这是一种多芳基含硅的双磷酸酯,不仅具有优异的阻燃性,而且有热稳定性高、挥发性低、与树脂相容性好、对加工性能无影响、耐久、耐光、耐水等优点,同时还兼有稳定剂及颜料等添加助剂的分散剂的作用,可广泛使用于热塑性和热固性树脂的阻燃。聚合型有机磷系阻燃剂也已成为开发重点,相继出现了一系列相容性好、稳定性高的新型大分子量或聚合物型有机磷阻燃剂。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;以 CN-1197 为中间体衍生出一系列新阻燃剂,如采用 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,与聚磷酸铵复配,可用于聚丙烯的阻燃,效果十分显著。王玉忠等合成了聚苯基膦酸二苯砷酯 (PSPPP)、聚苯基膦酸二苯偶氮酯 (PAPPP) 及聚苯基膦酸双酚 A 酯 (PBPPP)。PSPPP 系采用双酚 S 和苯膦酰二氯为原料,用熔融缩聚方法合成,数均分子量超过 10^4 。该产品具有很高的热稳定性,对 PET 具有极好的阻燃作用;PAPPP 则是以苯膦酰二氯和对氨基苯酚为原料,经重氮化和界面缩聚反应制得,该化合物具有较低的分解温度和高残余量,具有良好的阻燃性;PBPPP 则是以苯膦酰二氯和四溴双酚 A 为原料,经熔融缩聚反应合成,产品具有较高分子量,较好的热稳定性,对 PET 具有较好的阻燃性。

3 结束语

我国阻燃剂工业随着我国总体经济的持续快速发展,随着入世后与世界经济的接轨,特别是我国阻燃法规的不断完善,迎来了一个大发展的机遇,同时也要面临严峻的挑战。我们应该提高开发创新能力,推动阻燃剂工业将朝着环保化、低毒化、高效化、多功能化的方向发展。

参考文献:

- [1] 欧育湘. 阻燃剂—制造、性能及应用[M]. 北京:兵器工业出版社,1997.
- [2] 胡志鹏,杨燕. 塑料添加剂市场惊现六大热门[J]. 精细化工原料及中间体,2004,(2):18-21.
- [3] 欧育湘. 国外阻燃剂发展动态及对发展我国阻燃剂工业之浅见[J]. 阻燃材料与技术,2003,(2):1-5.
- [4] 欧育湘. 减灾环保:阻燃剂发展与与时俱进[J]. 安全与健康,2003,(07S):51-51.
- [5] 钱伯章. 我国塑料助剂发展现状[J]. 塑料助剂,2003,(6):1-12.
- [6] 徐晓楠. 我国阻燃剂发展现状、存在问题分析研究[J]. 灭火剂与阻燃剂,2000,(4):45-46.
- [7] 梁诚. 阻燃剂生产现状与发展趋势[J]. 中国石油和化工,2003,(9):22-26.
- [8] Kunihi T. Science of flame retardant for polymer[J]. J of Polymer,2000,49(4):242-247.
- [9] 鞠剑峰,胡啸林,苏广均. 超细赤磷微胶囊阻燃剂对棉织品的阻燃效果研究[J]. 印染助剂,2004,21(1):48-49.
- [10] 程志凌,陈文捷. 塑料阻燃剂技术的进展[J]. 齐鲁石油化工,2002,30(1):56-58.
- [11] 崔隽,姜洪雷,吴明艳,等. 阻燃剂的现状与发展趋势[J]. 山东轻工业学院学报,2003,17(1):14-17.
- [12] Norio T. Functionalization of inorganic powder surface by the grafting of polymers[J]. J of Polymer,1996,45(6):421-416.
- [13] 李志娟,李青山,杨德治. 走向 21 世纪的新型阻燃剂[J]. 化学工程师,2001,(4):34-36.
- [14] 谢兴华,冯道全,何石文. 阻燃材料的绿色化初探[J]. 淮南工业学院学报,2002,22(2):54-56.
- [15] 刘丽君,郭奋,陈建峰. 纳米氢氧化铝阻燃剂表面改性及其在聚丙烯中的应用[J]. 中国塑料,2004,18(2):74-77.
- [16] 汪存东,王久芬. 新型无卤阻燃剂的研究进展[J]. 应用化工,2003,32(4):16-19.
- [17] 李永华,曾幸荣,刘波,等. 有机硅树脂与溴系阻燃剂协同阻燃 ABS 的研究[J]. 塑料工业,2004,32(1):13-16.
- [18] Shui Yu Lu, Ian Hamerton. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers[J]. Prog Polym Sci,2002,27:1661-1712.
- [19] 阳范文,赵耀明. 阻燃剂研究新进展[J]. 合成材料老化与应用,2000,(3):18-21.
- [20] 王德禧. 阻燃、消烟型 PC/ABS 合金的研制[J]. 塑料,2003,32(1):62-67,38.
- [21] 贾少晋,张志成,王正洲,等. 辐射制备阻燃 HDPE/EPDM 电缆材料[J]. 辐射研究与辐射工艺学报,2002,20(1):61-66.
- [22] 尹国强,廖列文,康正. 塑料阻燃剂的合成研究进展[J]. 应用化工,2003,32(4):12-15.
- [23] 白景瑞,滕进. 阻燃剂的应用与研究进展[J]. 宇航材料工艺,2001,(2):10-12,55.
- [24] 鲍志素. 一种大分子有机磷酸酯阻燃剂的合成[J]. 塑料助剂,2003,(2):24-25.
- [25] 王玉忠. 聚苯基膦酸二苯砷酯的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程,1999,15(1):53-56.