

磷硅阻燃剂协同效应及其应用*

张利利, 刘安华**

(华南理工大学材料学院, 广东 广州 510640)

摘要: 介绍了磷系阻燃剂、硅系阻燃剂及其协同阻燃体系的阻燃机理, 回顾了磷硅协同阻燃剂在环氧树脂中的应用情况, 并对其应用前景进行了展望。

关键词: 磷系阻燃剂; 硅系阻燃剂; 阻燃机理; 协同效应

Synergistic Effect and Application of Phosphorus/Silicon Flame Retardant

ZHANG Li-li, LIU An-hua

(College of Material Sci., South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The flame retarding mechanism of phosphorus-based flame retardant and silicon-based flame retardant and their synergistic system are reviewed, the synergistic effect of epoxy resin containing phosphorus/silicon is summarized, and the prospects for the application are forecasted.

Key words: Phosphorus-based Flame Retardant; Silicon-based Flame Retardant; Flame Retarding Mechanism; Synergistic Effect

在阻燃剂的生产 and 应用中, 人们在探索合成新型高效阻燃剂的同时, 也对阻燃效果较好的阻燃剂进行复配。所谓复配, 主要是利用阻燃剂之间的相互作用, 以期提高阻燃效能, 即通常所称的阻燃剂“协同效应”。具有协同效应的阻燃体系阻燃效果好, 阻燃性能增强, 既可阻燃又可抑烟, 还具有一些特殊功能; 其应用范围广, 成本低, 能提高经济效益, 是实现阻燃剂低卤无卤化有效途径之一。

大多数含磷阻燃剂与含氮或卤素的化合物共同使用时, 能大幅度提高阻燃效果。前人对磷/氮协同体系及磷/卤素协同体系的作用机理及应用都已作了不少综述^[1,2]。但对磷/硅的协同阻燃效应及应用却鲜有报道。有机硅系阻燃剂^[3]是一种新型的无卤阻燃剂, 也是一种成炭型抑烟剂, 还是一种良好的分散剂, 能增加材料间的相容性。它作为一类高分子阻燃剂, 具有高效、无毒、低烟、防滴落、无污染等特点。有机磷阻燃剂具有高热稳定性, 耐析出性好, 高效低毒, 不挥发等特点。将两者结合起来, 通过复配, 可以获得阻燃效果更佳的复合型阻燃剂。

1 磷/硅阻燃剂阻燃机理

传统的协同体系有卤/磷、锑/卤、磷/氮等, 还

可将阻燃剂进行复配, 以达到降低阻燃剂用量, 提高阻燃性能的目的。磷/硅协同体系是近几年才引起专家学者们注意的一类无卤阻燃剂。

磷/硅阻燃剂有两类: 1) 磷系化合物与硅系化合物复配的阻燃剂。2) 阻燃剂化合物本身含有磷及硅元素。

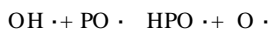
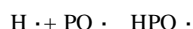
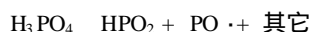
磷系阻燃剂^[4]包括无机磷系阻燃剂和有机磷系阻燃剂两大类。无机磷系阻燃剂主要包括红磷、磷酸铵盐和聚磷酸铵等, 它们稳定性好, 不挥发, 不产生腐蚀性气体, 阻燃效果持久, 毒性较低。有机磷系阻燃剂主要包括对磷酸酯、膦酸酯、氧化膦、磷杂环化合物、缩聚磷酸酯和有机磷酸盐等。与卤系相比, 虽然有一定的毒性, 但它们的致畸性不高, 分解产物的腐蚀性和毒性也很少, 除阻燃效果好以外, 磷系阻燃剂对提高高分子材料的综合性能也有十分重要的作用。

磷系阻燃机理^[5]分为三类: 一是磷具有强脱水性, 磷系阻燃剂高温燃烧时的生成磷酸或聚磷酸, 容易在燃烧物表面形成高粘度的熔融玻璃质和致密的炭化层, 使基质与热和氧隔绝开来。二是捕获游离基。在燃烧中分解生成 PO· 或者 HPO· 等游离基, 在气相状态下捕捉活性 H· 游离基或 OH· 游离基。三是促进

国家自然科学基金 (29974009) 和华南理工大学高水平大学建设苗子项目 ** 联系人 adahliu@scut.edu.cn

作者简介: 张利利, 女, 1981年生, 在读硕士, 从事有机硅高分子材料合成研究。

燃烧物表面形成多孔质的发泡炭化层, 隔断热和氧。每种磷系阻燃剂的阻燃机理都是由这三类组合, 共同产生阻燃效果。



硅系阻燃剂因有害性低而引起世人的重视。按组成结构可分为无机硅和有机硅阻燃剂。前者主要为 SiO_2 , 兼有补强和阻燃作用, 其阻燃机理是, 当塑料燃烧时形成 SiO_2 覆盖物, 起到绝热和屏蔽双重作用。

有机硅阻燃剂主要有硅油、硅树脂、硅橡胶及有机硅烷醇酰胺等。有机硅系阻燃剂高效, 低毒, 无污染, 发烟少, 对树脂的使用性能影响小, 阻燃性能优异因而倍受重视。其阻燃机理^[6]是: 当高分子材料燃烧时, 有机硅分子中的 $-\text{Si}-\text{O}$ 键形成 $-\text{Si}-\text{C}$ 键, 生成的白色燃烧残渣与炭化物构成复合无机层, 可以阻止燃烧生成的挥发物外逸, 阻隔氧气与基质接触, 防止熔体滴落, 从而达到阻燃的目的。

当磷/硅阻燃剂使用时, 在高温下, 磷会催化促成炭的形成, 而硅则增加这些炭层的热稳定性, 从而发挥磷/硅协同阻燃效果^[7], 并且, 用硅氧烷代替硅烷时, 磷/硅的阻燃协同作用得到进一步加强, 因为硅氧烷降解形成的层状二氧化硅阻止了炭层的氧化, 从而提高了炭层的稳定性。

2 磷/硅协同阻燃剂的应用

环氧树脂是目前最为重要的电子化学材料之一, 因此, 近年来不少学者都在研究如何利用非卤阻燃剂改善环氧树脂的阻燃性能。

环氧树脂具有许多突出的特性, 如较好的热稳定性、绝缘性、粘附性、良好的力学性能、优良的成型工艺性能以及较好的性价比等, 广泛应用于电子元器件的粘接、封装以及印制线路板 (PWBs) 的制作等领域。环氧树脂的传统阻燃方法^[8]都是通过添加溴化物及锑的氧化物, 它们都会对环境造成不同的负面影响。下面通过介绍磷/硅协同阻燃剂在环氧树脂中的应用, 来展示磷/硅协同阻燃剂的优异性能。

2.1 磷系化合物与硅系化合物复配阻燃剂的应用

目前国外已商品化的硅阻燃剂^[9]主要有美国 GE 公司 SFR-100 树脂和美国 Dow Corning 公司的 D. C. RM 系列硅树脂微粉改性剂。SFR-100 与聚磷酸铵、季戊四醇配合, 低的添加量就可满足聚烯烃阻燃和抑烟的要求。填充 SFR-100, PP 的热稳定温度可

提高 10 左右, 从而可以克服熔融加工中的气泡问题。研究表明, SFR-100 可以改善聚合物的常温和低温冲击性、加工性、表面光泽和颜色。加入含 10% 的 SFR-100 复合阻燃剂可达到阻燃性、流动性和机械性能的最佳平衡。

Wu 等人^[10]系统考察了含硅环氧树脂复合物的阻燃特性。以双酚 A (BE188) 环氧树脂或邻甲酚醛型环氧树脂 (CNE200) 分别与二苯基硅二醇 (DPSD) 或三苯基硅醇 (TPSO) 反应制备了新型含硅环氧树脂, 研究固化后的环氧树脂的热稳定性与阻燃性质发现, 引入硅基团后, 环氧树脂复合物的热性能与阻燃性能均有所提高。当以含磷固化剂双(氨基苯基)苯氧膦 (BAPPO) 进行固化后, 固化物环氧树脂的极限氧指数 (LOI) 值增加到 29.5%。这种阻燃特性的提高主要归于 Si/P 的协同作用。这种新型含硅环氧树脂有望在微电子封装中得到应用。

Hsiue 等^[7]研究发现利用含硅反应性环氧单体三缩水甘油基苯基硅烷 (TGPS) 和含磷固化剂双(氨基苯基)苯氧膦制备成的环氧树脂, 由于硅的引入, 使得炭层的热稳定性得到有效的改善, 在高于 700 时就不再发生因炭层氧化而失重的现象了, 在空气中的成炭率达到 31.9%, LOI 也歪高到 36%。进一步用两端基为氨基取代聚二甲基硅氧烷 (PDMS-NH₂) 代替 TGPS 与 BAPPO 制备环氧树脂复合材料, 发现燃烧时, 含磷基团首先分解, 进而形成富磷的残留物, 此物质的抗热、隔热性能有助于阻止聚合物的降解, 提高聚合物的热分解温度。而硅氧烷受热分解生成大量的二氧化硅由于表面能低, 容易迁移到炭层的表面, 形成连续的 SiO_2 层, 保护了富磷炭层不会被氧化降解, 两者的协同效应极大地提高了阻燃效果。当磷、硅的含量分别为 4.8% 和 12.7% 的时候就能使环氧树脂的 LOI 达到 45%。深入研究得知环氧树脂的 LOI 随着硅含量的提高而提高。

然而并不是所有的改性环氧树脂体系中硅含量的增加都能使其阻燃性能提高, 有研究表明^[11]: 将商业化双酚 A 型环氧树脂与商业化 MIBK-ST (即含有 30%~31% 质量分数的粒径为 10~20 nm 的二氧化硅纳米粒子的甲基异丁基甲酮 (MIBK) 溶液) 进行混合, 制备了二氧化硅质量分数在 10%~70% 的环氧树脂/二氧化硅纳米杂化材料, 又进一步使用含磷固化剂亚磷酸二乙酯 (DEP) 对环氧体系进行固化, 研究发现, 固化物的 LOI 值有所增大, 但是并不明显, 也就是纳米级胶状二氧化硅与磷的协同阻燃效应并不

明显。因为^[12]纳米二氧化硅是形状规则的固体小颗粒组成的疏松层状物，而不是致密坚硬的结构连续的氧化硅网络，所以其屏障作用不能完全发挥出来。

2.2 本身含有磷及硅元素阻燃剂的应用

当磷硅两种元素位于同一分子中，阻燃协同效应比添加型阻燃协同效应要好^[13]。用环形磷化合物与烷氧基硅烷反应合成磷烷氧基硅烷^[14]，并将其添加到常规环氧树脂中，制成阻燃树脂。硅烷与环氧树脂固化剂的溶胶-凝胶反应同时进行，结果形成了环氧树脂/二氧化硅纳米复合网络结构，通过这种方法，反应型阻燃剂合成磷烷氧基硅烷嵌入环氧树脂基体中，通过^[15]类似 IPN 部分交联机理而结合到聚合物基体结构中，可大大限制硅添加剂的流动性，因而使它不至于迁移至被阻燃聚合物的表面，故能改善添加型阻燃剂与环氧树脂基体之间相容性较差和易析出等缺陷。而且使树脂体系的 LOI 从原来的 23.0% 上升到 28.5%，证明改性后的环氧树脂体系的阻燃性得到较好的改善，环氧树脂中的磷元素^[16,17]通过“酸诱导脱氢反应机理”促进了树脂炭层的生成，在高温区域，环氧树脂中的硅在试样的表面形成二氧化硅保护层，抑制了已生成的炭层的热氧化降解反应，阻止了焦炭的质量损失。

同样利用溶胶-凝胶法^[18]，有学者通过双酚 A 双缩水甘油醚 (DGEBA) 型环氧树脂和四乙氧基硅烷 (TEOS) 制备了集磷硅为一体的纳米复合环氧树脂，磷硅元素位于杂化材料的交联网络之中，提高了环氧树脂的阻燃性。燃烧实验表明：在 800 °C 时，纯环氧树脂的成炭率为 14.8%，而改性后环氧树脂的成炭率为 31%；纯环氧树脂的 LOI 为 24%，改性后环氧树脂为 32%。值得一提的是这种环氧树脂中由于含有 P-C 和 P-O 键，在热降解过程中，属于较弱的交联，容易受到链的剪切作用而断裂，使得改性环氧树脂在低温和高温时的热稳定性相差甚异，纯环氧树脂失重 10% 的温度为 399 °C，而改性环氧树脂失重 10% 的温度为 313 °C，且在 400 °C 之前成炭率也要低于纯树脂。随着温度的升高，改性环氧树脂显示出越来越佳的热稳定性。硅氧烷^[19]在燃烧过程中生成的白色燃烧残渣二氧化硅与炭化物构成复合无机层起到双重屏障作用，阻隔了可燃性气体与火焰熔融区之间的通道，保护聚合物免受火焰所产生的热辐射。

Hsiue 及其合作者^[20]利用原位溶胶-凝胶法制备了含磷硅的有机无机纳米杂化环氧树脂材料，杂化环氧树脂的玻璃化温度随着硅含量的增加而升高，磷硅

之间的协同效应使得环氧树脂的阻燃性能得到极大的提高，当磷、硅的含量分别为 4.35% 和 15.63% 时，材料的 LOI 由未改性前的 26.0% 提高到处理后的 44.5%。

3 阻燃剂复配技术的小结和展望

在现代阻燃剂技术中，阻燃剂复配^[21]是极其重要的一个方面。阻燃剂的复配技术包含两方面的含义：一是不同阻燃剂之间的复配问题；二是阻燃剂与不同的基体、不同的塑料助剂之间的配合问题。实践证明，一些阻燃剂只适用于一定的基体树脂，因此，不同的基体树脂要注意选择合适的阻燃剂元素。

复配阻燃体系兼有多种阻燃剂的特性，不同阻燃剂的复配协同作用为合成材料阻燃开辟了广阔前景。阻燃剂的复配可以在有机类、无机类及它们相互之间进行。其中有机和无机类阻燃剂的复配使用更广泛，如磷硅阻燃剂复配体系，这类复配体系兼有有机阻燃剂的高效和无机阻燃剂的低烟、无毒功能，能有效降低成本和减少无机阻燃剂的用量，改善材料的功能。

权威人士^[11,22]断言，具有下述特征之一的阻燃体系，有可能成为具有发展前景的高效阻燃剂：(1) 催化阻燃作用；(2) 抑制凝聚相的氧化反应；(3) 高效气相阻燃作用；(4) 形成有效的焦炭层或含其它阻燃元素（如硅、磷等阻燃元素）的焦炭层。磷硅协同阻燃剂具备其中 (1)、(2)、(4) 三种特征，由此可见磷硅协同阻燃剂是今后阻燃技术发展的重要方向之一。

参 考 文 献

- 1 Leu Tsur-Shang, Wang Chur-Shan. J Appl Polym Sci, 2004, 92: 410
- 2 Lewin Menachem. Polym Adv Technol, 2001, 12: 215
- 3 贾修伟, 刘治国. 化工进展, 2003, 22 (8): 818
- 4 汪存东, 王久芬. 应用化工, 2003, 32 (4): 16
- 5 于占昌. 世界橡胶工业, 2004, 32 (7): 6
- 6 高宗永. 精细石油化工进展, 2003, 4 (3): 34
- 7 Hsiue G H, Liu Y L, Tsiao J. J Appl Polym Sci, 2000, 78: 1
- 8 Wu C S, Liu Y L, Chiu Y C. Polym Degrad Stab, 2002, 78: 41
- 9 彭治汉主编. 材料阻燃新技术新品种. 北京: 化学工业出版社, 2004. 4
- 10 Wu C S, Liu Y L, Chiu Y S. Polymer, 2002, 43: 4277
- 11 Liu Y L, Hsu C Y, Wei W L, et al. Polymer, 2003, 44: 5159

(下转第 209 页)

表 2 PP、EPP 的 WAXD 晶胞参数比较

样品	$2\theta / (^\circ)$	d_{hkl}	$X_c / \%$
聚丙烯 (PP)	13.999	0.6326	52
	16.788	0.5281	
	18.442	0.4811	
	21.024	0.4225	
	21.731	0.4089	
羧基化聚丙烯 (EPP)	13.966	0.6341	53
	16.743	0.5295	
	18.432	0.4813	
	20.970	0.4236	
	21.768	0.4083	

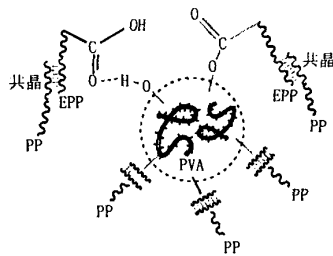


图 6 EPP 增容 PP/PVA 机理示意图

型。表 2 PP 和 EPP 的晶态参数相比较, 晶面间距 d 变化不大, 但是结晶度略有提高, 这是由于在 PP 结晶时 EPP 的 $-\text{COOH}$ 基可以起到结晶成核的作用, 使体系内晶核增加所致。另一方面, 氧化反应使 EPP 带有 $-\text{COOH}$ 基团, PVA 的 $-\text{OH}$ 与 $-\text{COOH}$ 发生反

应或生成分子间氢键, 进一步改善了共混物的相容性。上述两方面的原因使其最终形成了以 PVA 为中心、EPP 为联结媒质、PP 为外壳的包裹结构, 如图 6 所示。因此可以说, EPP 是上述体系有效的增容剂, 而且其增容效果是一般小分子难以实现的。

3 结论

1) PP 可以作为 PP/PVA 体系有效的高分子增容剂。抛光面的 SEM 和结晶的 POM 均表明随着 EPP 含量的增大, PP/PVA 体系的相容性也明显的增强。

2) 在 EPP 用量为 4% 和 10% 时, PP/PVA 体系的冲击强度和拉伸强度分别出现最大值, 接近纯 PP 的力学强度。

参 考 文 献

- 1 马志领, 赵文革. 高分子材料科学与工程, 2002, 18 (1): 44, 50
- 2 Ma Z L, Pang X Y, Zhang J, et al. J Appl Polm Sci, 2002, 84: 522
- 3 殷敬华, 莫志深. 现代高分子物理学. 北京: 科学出版社, 2001. 67
- 4 刘保成, 李荣勋, 刘光烨. 塑料工业, 2004, 32 (4): 38, 47
- 5 Svovoda P, Zeng C C, Wang H, et al. J Appl Polm Sci, 2002, 85: 1562
- 6 龚强, 任巨光, 赵石林等. 中国塑料, 2000, 14 (1): 38
- 7 钱欣, 程蓉, 范文春等. 塑料工业, 2003, 31 (2): 25
- 8 钱欣, 程蓉, 范文春等. 塑料工业, 2003, 31 (2): 25
- 9 钱欣, 程蓉, 范文春等. 塑料工业, 2003, 31 (2): 25
- 10 钱欣, 程蓉, 范文春等. 塑料工业, 2003, 31 (2): 25
- 11 钱欣, 程蓉, 范文春等. 塑料工业, 2003, 31 (2): 25
- 12 贾修伟主编. 纳米阻燃材料. 北京: 化学工业出版社, 2005. 1
- 13 Cull C F. Eur Polym J, 1991, 27 (3): 281
- 14 Liu Y L, Wu C S, Chiu Y S, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Sci, 2003, 41: 2354
- 15 欧育湘主编. 实用阻燃技术. 北京: 化学工业出版社, 2002. 1
- 16 Gallagher S J. J Polym Sci, Part A: Polym Sci, 2003, 41: 48
- 17 Chiu Y S, Liu Y L, Wei W L, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Sci, 2003, 41: 432
- 18 Chiang C L, Chen Chi M Ma. Eur Polym J, 2002, 38: 2219
- 19 Lu S Y, Hamerton I Prog. Polym Sci, 2002, 27: 1661
- 20 Hsiue G H, Liu Y L, Liao H H. Polym Sci, Part A: Polym Sci, 2001, 39: 986
- 21 王永强主编. 阻燃材料及技术. 北京: 化学工业出版社, 2003. 4
- 22 Weid E D, Hsensen R H, Patel N. Prospective Approaches to More efficient Flame retardant Systems in Fire and Polymers. Washington: American Chemical Society, 1990

(上接第 205 页)