

新型成炭剂在聚合物膨胀阻燃中的应用和研究进展

陈绪煌 黄碧伟 龙 鹏 邢为高

(湖北工业大学化学与环境工程学院, 武汉, 430068)

摘 要 传统膨胀型阻燃剂中炭源为小分子醇类化合物, 导致阻燃剂具有易吸湿、易迁移、和聚合物基体不相容等缺点。为了改进这些缺点, 各种新型成炭剂相继被研究开发出来。本文对一些新型成炭剂, 如热塑性酚醛树脂、聚酰胺、热塑性聚氨酯以及一些大分子化合物的衍生物在化学膨胀阻燃聚合物中的应用和研究进行了综述。

关键词 膨胀型阻燃 吸湿 迁移 新型成炭剂

Advance in Application and Research of Novel Charring Agents in Intumescent Flame Retardant Polymers

Chen Xuhuang Huang Biwei Long Peng Xing Weigao

(School of Chemical and Environmental Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan, 430068)

Abstract: The charring agent in traditional intumescent flame retardants (IFR) are some small molecule alcoholates, which make the flame retardants have easy moisture absorption, easy migration and incompatible to polymer matrix. To improve these faults, some novel charring agents were researched. This article reviewed the applications and researches of some novel charring agents, such as novolac resin; polyamide; thermoplastic polyurethane and some derivatives of macromolecule compounds in IFR polymers.

Keywords: intumescent flame retardant; moisture absorption; migration; novel charring agent

聚合物膨胀型阻燃该体系由三源, 即酸源、炭源、气源三个基本成分构成。其阻燃机理为: 在受热或火焰作用下, 酸源释放出的无机酸与炭源发生酯化反应, 进而脱水炭化成黏稠状的炭化物。这层炭化物在气源受热释放出的惰性气体的作用下, 形成具有隔热、隔质功能的多孔状炭阻挡层, 该多孔炭层可以阻止火焰的传播, 使基材免于进一步降解、燃烧, 从而获得良好的阻燃效果。膨胀型阻燃剂虽然具有低烟、无毒、无腐蚀性气体释放、阻燃效率较高等优点, 但是也存在着添加量较大、易迁移、吸潮等缺点。这主要是由于传统膨胀型阻燃体系中使用的炭源为一些小分子多羟基化合物, 如季戊四醇(PER)、甘露醇或山梨醇等。在加

工过程中这些小分子多羟基化合物易发生反应, 或由于水解而在材料表面迁出, 以及与聚合物基体的不相容造成功率学性能大幅下降。这些问题的存在阻碍了膨胀型阻燃体系的应用和发展^[1]。具有成炭作用的聚合物, 以及一些大分子衍生物均被尝试用作膨胀型阻燃体系的炭源, 在克服上述传统炭源缺陷方取得了进展, 提高了膨胀型阻燃材料的阻燃性能, 同时也使材料的力学性能得到相应的改善。本文对这些新型成炭剂在聚合物膨胀阻燃过程中的应用和研究进行了综述。

1 热塑性酚醛树脂成炭剂

由于其分子主链上含有大量芳基, 热塑性酚醛树脂(novolac)在燃烧时可以缩合成芳构型碳, 产生的气态可燃性产物少, 在氮气中于 700~850

收稿日期: 2011-07-05

℃炭化后成炭率为60.4%。而且其价格低廉、成型加工性好。

Harashina等^[2]将热塑性酚醛树脂/包覆红磷/三聚氰胺以质量比10/10/5填入75份聚甲醛(POM)中,得到性能优异的复合材料。材料极限氧指数(LOI)为37.5,通过UL-94 V-1的标准,平均燃烧时间为16.5 s,无熔融滴落现象,几乎无烟产生,锥形量热仪测试显示阻燃材料峰值放热速率由纯POM的480 kJ/m²降至242 kJ/m²。而且由于novolac与POM相容性较好,材料力学性能下降幅度较小,拉伸强度从60 MPa降至52 MPa,断裂伸长率由60%降至15%,弯曲强度由96 MPa降至87 MPa,但是弯曲模量由2 580 MPa升至2 700 MPa。

Lee等^[3]尝试着将热塑性酚醛树脂和芳基磷酸酯(DMP-RDP)协同阻燃丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(ABS),在此体系中novolac作为炭源,DMP-RDP作为酸源,而二者均兼有气源功能(在热分解过程中发生反应,释放出H₂O)。当将二者以质量比10/15填入75份ABS中时,LOI达53,通过UL-94 V-1的标准,材料燃烧后形成致密的炭层,热重测试(TG)发现相对于ABS/DMP-RDP体系,ABS/DMP-RDP/NP900体系的初始分解温度由200~450℃提高到450~500℃。傅立叶变换红外光谱(FTIR)测试显示炭层的形成与DMP-RDP热分解时发生交联反应有关。

热塑性酚醛树脂还常用于阻燃含酯基的聚合物,Levchik等^[4]将芳基磷酸酯(BDP)与热塑性酚醛树脂复配用于阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT),当BDP与novolac以质量比15/10填入75份PBT中时,试样垂直燃烧通过UL-94 V-0标准,表面可观察到膨胀炭层。氮气气氛中试样600℃的残炭量较纯PBT从5%升至22%,另外novolac可以阻止芳基磷酸酯的析出,复合材料经30 d烘箱烘烤无析出现象产生。但是试样的冲击强度从3.8 kJ/m²降至1.65 kJ/m²,这可能与阻燃剂的加入改变了PBT的结晶有关,差示扫描量热法(DSC)测试显示阻燃材料的玻璃化温度(*t_g*)与纯PBT相比,从185℃上升至195℃。

2 聚酰胺(尼龙)成炭剂

聚酰胺(PA)的分子链上含有酰胺基团,具有良好的阻燃性。按照ASTM D635试验属于自熄性

材料,其中聚己内酰胺树脂(PA6)的LOI为25.6。在高温条件下,PA分子链中的酰胺基在酸的催化下能产生化学交联结构,促进炭层的形成^[5-7]。因此PA常被作为成炭剂与酸源、气源组成膨胀型阻燃体系。

由于PA为极性聚合物,一般用于阻燃含极性基团的聚合物。Bras等^[8]将总的质量分数为40%的PA6和聚磷酸酯(APP)(质量比为33:7)添加到乙烯和乙酸乙烯酯共聚物(EVA)中,得到材料的LOI为31,在锥形量热仪50 kW/m²热辐照测试条件下,点燃时间较EVA纯树脂延长了25 s,达到75 s。克服了传统膨胀型阻燃体系点燃时间偏短的弱点;其次复合材料的峰值热释放速率由EVA的1 800 kW/m²降至400 kW/m²。材料测试后残留物的固态核磁共振测试和红外光谱测试共同证实了芳香基团和连续性P-C结构的生成。

王磊明等^[9]将APP/PA6/Zeolit 4A(4A分子筛)体系用于阻燃丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(ABS),其中Zeolit 4A为协效剂,发现ABS/ABS接枝马来酸酐(ABS-g-MAH)/APP/PA6/Zeolit 4A体系(质量比为54/13.5/7.5/22/3)与ABS/APP/Zeolit 4A体系(质量比为75/22/3)相比,LOI从24.5升至32,垂直燃烧级别从UL-94 V-1升至V-0,空气中700℃时残炭量从14.1%升至18%。扫描电子显微照片(SEM)显示加入PA6后,阻燃材料燃烧形成了均匀致密的膨胀炭层。

如果将PA6和APP用于阻燃不含极性基团的聚合物,如高抗冲聚苯乙烯(HIPS),在不加入界面增容剂的情况下,APP会迁出至材料表面。如将PA6/APP(质量比为1/2)与HIPS以质量比1:1混合后,虽然LOI为42,UL-94垂直燃烧为V-0级,但是材料表面会由于APP的迁出而起霜^[10]。

聚酰胺11(PA11)相比于PA6分子链中含较多的-CH₂-基团,与非极性聚烯烃相容性更好,而且熔点为190℃,低于PA6(235℃),不会因为加工时温度过高导致阻燃剂提前分解,同时能更均匀地与低熔点的聚烯烃相混合。Liu等^[11]将PA11与PER以一定比例复合用于阻燃聚丙烯(PP),当PA11/PER/APP/PP体系的质量比为4.8/7.2/18/70时,材料LOI达30.7,TG测试显示材料600℃的残炭量为17.1%,较只用PER作炭源时上升1.9%。由于PA11与PP有一定的相容性,材料力学

性能较单独使用PER作炭源时有所上升,拉伸强度从 24.1 MPa 升至 27.9 MPa,冲击强度从 5.4 kJ/m² 升至 6.8 kJ/m²,断裂伸长率从 14.3%升至 16.4%。

3 热塑性聚氨酯成炭剂

热塑性聚氨酯(TPU)是分子结构中含有-NHCOO-单元的高分子化合物,TPU可以看作是一种含有软链段和硬链段的嵌段共聚物。硬链段中的苯环受热易成炭,-NHCOO-基团可以通过超分子间力与膨胀型阻燃剂中极性基团,如羟基、氨基等作用,而软链段与聚烯烃的结构相似。利用TPU与阻燃剂之间的相互作用及其成炭性,既可加强阻燃剂与基材之间界面的相互作用,又可提高阻燃剂的阻燃效率。由于TPU与极性、非极性聚合物都有一定的相容性,所以其应用范围也较广泛。

Bugajny 等^[12-13]将 TPU/APP体系用于阻燃PP,当APP与TPU质量比为3/1时,PP/TPU/APP体系的LOI出现最大值,表现出良好的协同效应。聚酯型TPU与APP的协同阻燃效果优于聚醚型TPU;随着聚酯基TPU硬段长度的增加,协同阻燃效果递增,当APP/TPU(聚酯基)总体添加量为45%时,复合材料LOI为32,通过垂直燃烧UL-94 V-0标准,峰值热释放速率小于300 kW/m²,可以观察到样品表面形成膨胀炭层。PP/TPU/APP体系材料总体呈韧性材料特征,杨氏模量从纯PP的1.76 MPa降至0.85 MPa,拉伸强度从纯PP的33.5 MPa降至21.5 MPa,断裂伸长率从纯PP的8%升至12%。

Bugajny 等^[14]还将总质量分数为40%的APP与TPU添加到乙丙橡胶(EPR)中,当APP与TPU质量的比为3:1时,EPR/TPU/APP体系的LOI达28,峰值热释放速率从纯EPR的1650 kW/m²降至400 kW/m²。TG测试发现APP/TPU体系的分解温度与纯EPR的分解温度相近,APP与TPU反应产生的膨胀炭层能及时地覆盖在EPR上。

TPU是目前发现的与聚甲醛(POM)相容性最好的聚合物材料,常作为POM的抗冲改性剂,TPU不仅可以改善POM与极性阻燃剂之间的相容性,而且还可以提高材料阻燃性能。谢代义等^[15]将三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)/TPU膨胀阻燃体系用于阻燃POM,MCA分子内氢键多,与TPU相容性好,SEM照片显示MCA基本上全部包埋在TPU相

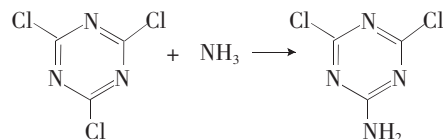
内,而MCA/POM体系中阻燃剂与树脂之间相界面清晰,阻燃剂粒径较大,分散效果差。MCA/TPU/POM体系的拉伸强度与冲击强度与纯POM相差无几,当MCA/TPU质量分数为30%时(MCA与TPU质量比为3:1),阻燃材料氧指数为26,样条燃烧过程中可观察到明显成炭现象,无熔滴产生。

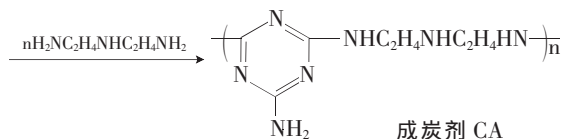
TPU还可用于阻燃极性聚合物。李杰等^[16]将MCA作为炭源和气源,TPU作为炭源阻燃聚己二酰己二胺树脂(PA66),虽然PA66自身有一定的成炭性,但是单独用MCA阻燃PA66时,材料自熄时间长,抗滴落性能差。当MCA与TPU的质量比为7:3,MCA的质量分数为12%时,样条UL-94垂直燃烧过V-0级,平均燃烧时间从纯PA66的25 s降至0 s。拉伸强度从纯PA66的68.1 MPa降至54.6 MPa,冲击强度从纯PA66的4.9 kJ/m²降至2.4 kJ/m²。

4 三嗪类衍生物成炭剂

三嗪类衍生物是一类不仅富含氮元素而且同时含有叔氮结构的大分子化合物,它既是有效的气源,又由于叔氮结构具有的炭化效果,同时可作为炭源^[17]。三嗪类衍生物主要是从起始物三聚氰氰出发而合成的,三聚氰氰分子结构中有一个稳定的、类似苯环的氮杂环,可经受各种苛刻的化学反应而不被破坏,它有3个活泼的氯原子,但氯原子的活性各有差异。第一个氯原子在0~5℃,第二个氯原子在40~45℃,第三个氯原子在90~100℃发生反应。所以三聚氰氰可以被分级取代,生产许多种衍生物。和磷系阻燃剂构成膨胀型阻燃剂的三嗪类衍生物主要是由三聚氰氰和有机胺反应合成的。它有以下优点:①无卤、低毒;②分解温度高、适合加工;③对基体力学性能影响小;④不渗出、不腐蚀模具;⑤阻燃性能优良。

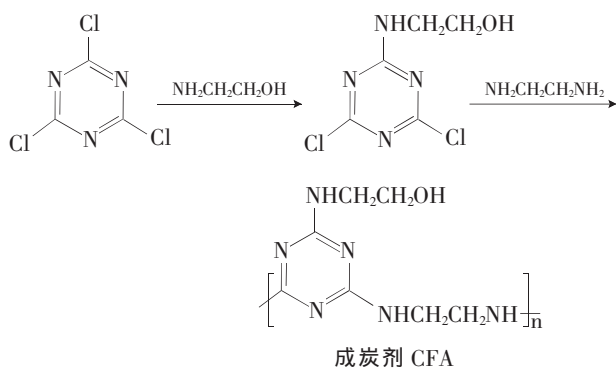
Hu 等^[18]用三聚氰氰、氨水和二乙烯三胺合成了成炭剂CA。在0~5℃时氨基首先将三聚氰氰分子上的一个氯原子取代生成单体2-氨基-4,6-二氯均三嗪,然后在100℃下,2-氨基-4,6-二氯均三嗪与二乙烯三胺通过缩聚反应生成成炭剂CA。反应方程式为:





将CA/APP体系(总质量分数为30%,质量比为8/22),用于阻燃LDPE时,材料LOI为31.2,UL-94垂直燃烧为V-0级别,阻燃效率高于APP/EPR(季戊四醇)体系。TG测试显示600℃时,阻燃材料残炭率为31.0%,阻燃材料TG测试残留物的FTIR测试显示除了P-O-P, P-O-C结构的生成,还有-CH₃, -CH₂结构的产生,说明APP/CA体系不仅自身成炭,还促进了低密度聚乙烯(LDPE)参与成炭。

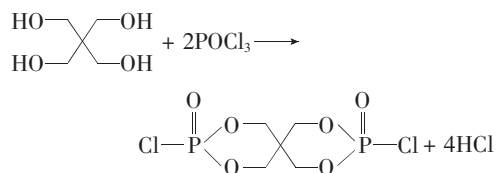
Li等^[19]用三聚氯氰、乙醇胺和乙烯二胺合成了成炭剂CFA,反应机理同上,反应方程式如下:



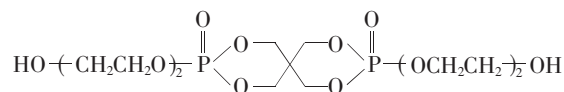
当APP/CFA/Zeolit 4A(4A分子筛)体系以总质量分数为18%,质量比为16/8/1阻燃PP时,复合材料氧指数30.2,UL-94垂直燃烧V-0级,显示了很高的阻燃效率。TG测试显示700℃时,阻燃材料残炭率为44.1%,相对于纯PP,阻燃材料的力学性能下降幅度较小,拉伸强度下降23.4%,断裂伸长率下降15.5%,冲击强度下降6.9%。

5 双螺环衍生物成炭剂

双螺环是由三氯氧磷和PER合成的一种结构高度对称的笼状化合物,它集酸源炭源于一身,在燃烧过程中能很好地脱水成炭,同时双螺环又是双官能团的化合物,反应活性很高,由于它能与含-OH、-NH₂、-NH-等基团的化合物反应,所以可以将成炭性高的芳香基团等引入双螺环衍生物分子内,生成一系列成炭性好的阻燃剂。这类阻燃剂克服了APP/PER体系由于过多的-OH官能团易吸潮的缺点。双螺环合成的化学反应方程式为:

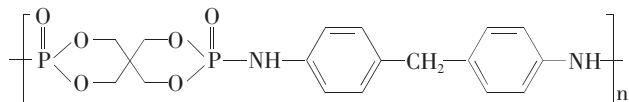


Chen等^[20]将双螺环与一缩二乙二醇反应,制备出可用于环氧树脂的阻燃剂BDSBPB,其分子结构式如下:



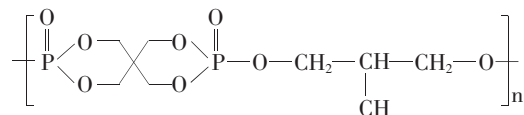
当BDSBPB的质量分数为18%时,阻燃材料LOI为29.4,复合材料燃烧后形成了致密的炭层,很好地阻止了热量的传递。

Ma等^[21]将双螺环与4,4'-二氨基二苯基甲烷反应制备出阻燃剂PDSPB,用于阻燃ABS,其分子结构式如下:



PDSPBR的熔点为215~220℃,在氮气氛中起始分解温度为254.8℃,600℃时的残炭率为42%。当PDSPBR的质量分数为20%和30%时,阻燃材料的峰值热释放速率较纯ABS分别下降51.5%和58.3%。材料高温稳定性得到提高,燃烧时无熔滴产生。

Chen等^[22]将双螺环与丙三醇反应制备出阻燃剂PPPBP,用于阻燃聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)织物。其分子结构式如下:



TG测试显示,在氮气氛中PPPBP的起始分解温度为266℃,600℃时的残炭率为42%。当PPPBP的质量分数为8.7%时,在垂直燃烧测试中(依据ASTM D6413-99标准)炭层长度为8.4cm,离火后自熄,无滴落物生成。

6 结语

随着对聚合物使用时越来越高的安全性要

求, 以及为了限制含卤阻燃聚合物使用的环保法规的日益规范和普及, 无卤阻燃聚合物得到了飞速发展。而作为无卤阻燃体系中重要分支的膨胀型阻燃体系得到了国内外的高度重视, 各种关于改进膨胀型阻燃体系缺点的研究不断出现, 研究开发新型成炭剂成为热点之一。酚醛树脂、聚酰胺、三嗪类大分子衍生物等不吸潮、不迁移、与基体树脂相容性好、成炭性好和阻燃效率高的新型成炭剂相继被开发出来。但是在研究过程中又依然存在许多问题, 比如聚合物类的成炭剂的加工温度必须与基体树脂以及其他阻燃剂的分解温度相匹配, 过高导致其他阻燃剂提前分解; 过低则不能与基体树脂均匀混合, 这些都会导致材料阻燃性能和力学性能的下降。而大分子衍生物在生产过程中有些会用到有机溶剂, 污染环境, 而且大多数仅处于实验室研发阶段, 由于工艺过于复杂、产率低、产物性质不稳定等原因而不能工业化生产与运用, 因此持续不断地研究与开发新型成炭剂对聚合物阻燃的发展具有重大意义。

参考文献

- [1] 王建祺. 无卤阻燃聚合物基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2005
- [2] Harashina H, Tajima Y, Itoh T. Synergistic Effect of Red Phosphorus, Novolac and Melamine Ternary Combination on Flame Retardancy of Poly (oxymethylene)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(9): 1996–2002
- [3] Lee K, Yoon K, Kim J, et al. Effect of Novolac Phenol and Oligomeric Aryl phosphate Mixtures on Flame Retardance Enhancement of ABS [J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 81(1): 173–179
- [4] Levchik S V, Bright D A, Alessio G R, et al. Synergistic Action between Aryl Phosphates and Phenolic Resin in PBT [J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77(2): 267–272
- [5] Tang Y, Hu Y, Song L, et al. Preparation and Combustion Properties of Flame Retarded Polypropylene–polyamide–6 Alloys [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(2): 234–241
- [6] Levchik S V, Balabanovich A I, Levchik G F, et al. Effect of Melamine and Its Salts on Combustion and Thermal Decomposition of Polyamide 6[J]. Fire and Materials, 1997, 21(2): 75–83
- [7] Levchik S V, Levchik G F, Balabanovich A I, et al. Mechanistic Study of Combustion Performance and Thermal Decomposition Behaviour of Nylon 6 with Added Halogen-free Fire Retardants [J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 54(2): 217–222
- [8] Brass M L, Bourbigot S. Comprehensive Study of the Degradation of an Intumescent EVA-based Material during Combustion [J]. Journal of Materials Science, 1999, 34(23): 5777–5782
- [9] 王磊明, 魏刚, 张建群, 等. ABS 无卤阻燃复合材料的制备与性能研究[J]. 塑料工业, 2011, 39(1): 19–21
- [10] Almeras X, Dabrowski F, Bras M L, et al. Using Polyamide –6 as Charring Agent in Intumescent Polypropylene Formulations I. Effect of the Compatibilising Agent on the Fire Retardancy Performance [J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77(2): 305–313
- [11] Liu Y, Feng Z Q, Wang Q. The Investigation of Intumescent Flame –Retardant Polypropylene Using a New Macromolecular Charring Agent Polyamide11[J]. Polymer Composites, 2009, 30(2): 221–225
- [12] Bugajny M, Bras M L, Bourbigot S, et al. Thermoplastic Polyurethanes as Carbonization Agents in Intumescent Blends. Part 1: Fire Retardancy of Polypropylene/thermoplastic polyurethane/ammonium Polyphosphate Blends [J]. Journal of Fire Sciences, 1999, 17(6): 494–513
- [13] Bugajny M, Bras M L, Bourbigot S. Thermoplastic Polyurethanes as Carbonization Agents in Intumescent Blends. Part 2: Thermal Behavior of Polypropylene/Thermoplastic Polyurethane/Ammonium Polyphosphate Blends[J]. Journal of Fire Sciences, 2000, 18(1) :7–27
- [14] Bugajny M, Bras M L, Bourbigot S, et al. Thermal Behaviour of Ethylene –propylene Rubber/Polyurethane/Ammonium Polyphosphate Intumescent Formulations –a Kinetic Study [J]. Polymer Degradation and Stability, 1999, 64(1): 157–163
- [15] 谢代义, 刘渊, 王琪. 三聚氰胺氰尿酸盐/聚氨酯复合阻燃聚甲醛的研究[J]. 塑料工业, 2006, 34(4): 17–19
- [16] 李杰, 刘渊, 王琪. 三聚氰胺氰尿酸盐/聚氨酯复合阻燃剂阻燃 PA66 的研究[J]. 塑料工业, 2006, 34(12): 16–18
- [17] Horacek H, Grabner R. Advantages of Flame Retardants Based on Nitrogenous Compounds [J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 54(2): 205–215
- [18] Hu X P, Li Y L, Wang Y Z. Synergistic Effect of the Charring Agent on the Thermal and Flame Retardant Properties of Polyethylene [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2004, 289(2): 208–212
- [19] Li B, Jia H, Guan L M, et al. A Novel Intumescent Flame–Retardant System for Flame–Retarded LLDPE/EVA Composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(6): 3626–3635
- [20] Chen G H, Yang B, Wang Y Z. A Novel Flame Retardant of Spirocyclic Pentaerythritol Bisphosphorate for Epoxy Resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(5): 4978–4982
- [21] Ma H Y, Tong L F, Xu Z B, et al. A Novel Intumescent Flame Retardant: Synthesis and Application in ABS Copolymer [J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(4): 720–726
- [22] Chen D Q. Flame–retardant and Anti–dripping Effects of a Novel Char–forming Flame Retardant for the Treatment of Poly (ethylene terephthalate) Fabrics [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88(2) :349–356