

阻燃材料特辑

阻燃领域中一些重要的理论研究课题及其进展*

欧育湘¹, 郑德², 陈宇¹, 韩廷解¹

(1. 北京理工大学国家专业阻燃材料实验室, 北京 100081;

2. 广东伟林纳功能材料有限公司, 广东, 佛山 528521)

摘要: 综述和讨论了阻燃领域中一些值得重视和有待深入研究的问题及其近年取得的进展, 这些问题涉及凝聚相及气相阻燃机理、阻燃催化剂、高聚物/无机物纳米复合材料、高聚物的精细结构对阻燃性的影响等, 可供阻燃理论研究工作参考。

关键词: 阻燃; 凝聚相; 气相; 催化剂; 纳米复合材料; 精细结构

中图分类号: TQ314.248 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-9456(2006)01-0001-04

Some Important Theoretical Projects in the Flame Retardant Field and Their Developments in Recent Years

OU Yu-xiang¹, ZHENG De², CHEN Yu¹, HAN Ting-jie¹

(1. National Laboratory of Flame-retarded Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Guangdong Weilinna Functional Material Company, Foshan, Guangdong 528521, China)

Abstract: Some important theoretical projects in flame retardant field, and their developments in recent years are reviewed and discussed. These projects include condensed phase and gas phase mechanism of flame retardance, catalysts in flame retardancy, polymer/inorganics nanocomposite, effects of polymer fine structure on flame retardancy etc. A reference for research of flame retardant theory is provided.

Key words: flame retardancy; condensed phase; gas phase; catalyst; nanocomposite; fine structure

最近 20 年来,高聚物的阻燃正经历和面临一个新的发展时期,这一方面表现在新阻燃系统的出现,其次表现在一些产品有了新的阻燃要求,再就是环保对阻燃更为严格的挑战。为了促进阻燃行业的持续发展,无论是阻燃理论,阻燃系统,还是阻燃工艺,仍然有很多有待解决和深入研究的问题,都是阻燃行业面临的机遇和挑战。下面对这些问题及在这方面已经取得的结果予以讨论。

1 关于凝聚相阻燃机理^[1]

现在,人们对凝聚相中发生的一些高温化学反应的动力学仍知之甚少,对含阻燃剂及不含阻燃剂的高聚物在热裂及燃烧时进行的化学反应也知之不多,因

而目前对凝聚相阻燃机理提出的解释也只是定性的和粗略的。在这方面,有待深化或开展研究的问题有:1) 主要以凝聚相阻燃发挥作用的膨胀型阻燃系统中所发生的反应顺序及它们与温度的关系,这些反应对温度的敏感程度,反应顺序和比例的改变对总反应产物性质的影响等;2) 膨胀型阻燃剂各组分的作用,组分间的催化和协同效应。例如,APP(聚磷酸铵)是作为催化剂呢?还是膨胀炭层的基材?APP与其协效剂间的相关反应的性质如何?为什么这类协效剂(如三聚氰胺、季戊四醇等)能如此大幅度地提高APP的阻燃作用?APP对炭层网络结构的形成有何贡献等;3) 膨胀型阻燃系统的炭层网络究竟是如何形成的?它作为炭

* 收稿日期:2005-10-26

作者简介:欧育湘(1936-),男,北京理工大学教授,从事阻燃材料及含能材料研究。

层的前体是如何转变为炭层的?在形成炭层前体及在被阻燃高聚物表面形成炭层之间,究竟发生了一些什么化学反应和物理变化?炭层的结构,特别是泡孔的结构怎样?如何表征和测定炭层的结构?怎样通过阻燃剂的配方来改善炭层的质量等;4)高聚物的精细结构(如结晶度、定向性、相转变等)对凝聚相阻燃的作用,特别是对一些结晶聚合物更应深入研究。诸如这些问题对阐明膨胀型阻燃剂的凝聚相阻燃机理,对提高膨胀型阻燃剂的阻燃效率和研发新的膨胀型阻燃剂都是至关重要的。对于膨胀型阻燃系统,尽管文献中已发表了很多研究成果^[2],但还有很多问题没有解决。例如,对典型膨胀型阻燃系统中APP的作用就尚未充分了解。

近年来,人们在上述研究领域已进行了很多探索,并取得一些有价值的成果。例如,现在已经识别到炭层前体是在低于高聚物热裂和燃烧温度下形成的,它是一种三维结构的实体,进一步炭化而成为阻燃的炭层,且其组成基本上保留于最后的炭层中。这种炭层的结晶部分由包覆于无定型相基质中的大分子聚芳烃骨架组成,而无定形相则系通过P-O-C键与磷酸盐及含烷基的物系相连,后者是由于被阻燃高聚物和阻燃系统中的成炭剂热裂解生成的^[3]。在膨胀型阻燃系统中加入分子筛,形成炭层中的无定形相和结晶相中的单元尺寸都会减少(可至10~100nm),并导致形成更加紧密和更为弹性的结构,这种结构不易破裂,且更能阻止可燃气体及自由基由炭层中逸出。同时,这种炭层的抗热氧化能力增强,其热分解后的剩余物也更为稳定^[4]。在膨胀型阻燃系统中加入一定量的某些金属化合物催化剂,也具有与加入分子筛相似的效果^[5]。但有关这方面的研究仍有待深入,一些深层次的问题还有待阐明。

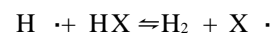
为了在材料表面形成炭层,炭层前体必须达到材料的表面,即必须由材料内部迁移至材料表面。这就是说,炭层前体必须是易迁移的,而这种迁移过程至少与两个因素有关:1)熔融态高聚物与其表面的自由能之差及富炭的前体与高聚物表面的自由能之差;2)必须有推动力施加于炭层前体,这种推动可由温度梯度及阻燃剂中发泡剂分解所生成的气体提供。因此,在成炭前体迁移至被阻燃高聚物表面后,熔融态高聚物中的阻燃剂含量降低,而一部分阻燃剂成了炭层的组成。上述的膨胀型阻燃剂及其他凝聚相阻燃系统的迁移现象,还基本上未为人研究,亟待开展。已有人研究

过膨胀型阻燃系统中发泡剂的作用和它产生的气体在熔融高聚物中的运动情况,并指出了熔融高聚物黏度对气泡运动的影响^[6],但黏度对成炭前体迁移的影响则有待研究。

还有,关于膨胀型阻燃剂的炭层结构,已探明炭层泡孔直径一般为5~50 μm ,多为闭孔,其特征与膨胀型阻燃剂的组成,特别是与APP的协效剂性能有关,但泡孔结构与炭层精细结构间的关系尚鲜为人知^[7]。近期人们采取了多种分析方法,对膨胀炭层结构进行过广泛的研究,也取得了有成效的进展,但时至今日,人们对膨胀炭层的基本性能和结构特征,也还只是有一些估计的甚至有时是含糊的描述,有待深化。实际上,膨胀炭层是一类极复杂的物质,用于表征它性能的参数很多,如体积、质量、密度、碎裂性、弹性、硬度、韧性、内聚性、粘结性、透气性、导热性、比热容、绝缘性,以及其他结构和精细性能参数等,但是,人们仍缺乏测定上述某些性能的可用方法,特别是,还没有通过采用适当的配方来控制不同高聚物膨胀炭层上述性能的诀窍。这个领域,即炭层结构与性能的相互关系,仍是一个大有可为待开展的新研究领域。

2 关于气相阻燃机理

人们普遍接受的气相阻燃机理是燃烧链式反应的中断机理。一般认为,卤系阻燃剂的阻燃作用主要在于它所释出的卤化氢与燃烧中形成的自由基反应,以中止燃烧,即阻燃主要系基于下述平衡:



但在500~1500K内,上述平衡与温度十分有关。高于1000K时,HB_r对自由基的捕获作用大为下降,此时卤系阻燃剂的阻燃作用一般很低^[8]。

但是,上述为人公认的结论并未得到实验证实,且是可以商榷的。首先,卤系阻燃剂的阻燃作用不应当只是清扫自由基的化学反应,还应当有物理作用。即卤素的相容,阻燃剂的分解热和汽化热,分子量大的卤素分子在火焰中的浓度等,都具有阻燃作用,而这些因素的阻燃效能则与温度的关系较小^[8]。所以,人们有必要从实验上证明,卤系阻燃剂的阻燃效能是否会随温度升高而下降、下降的幅度及与温度的定量关系等。与此有关的另一个问题是溴-氯协同效应,这方面有待了解的是,为什么在氧化锑存在下,阻燃系统中的Br/Cl比为1:1(质量比)可获得最佳的阻燃效率^[9]。对此有人提出的一个解释是,在火焰中,溴自由基与氯自由基有可能结合成极性活泼的Br-Cl分子,而后者能

更快地与氢自由基反应,生成附加的 H-X 分子,因而提高了对氢自由基的捕获效能^[10]。但这只能是一个假说,仍有待实验证明。

还有人提出,除了上述的气相阻燃模式外,是否还存在溴系阻燃剂的另一种作用模式呢?例如,用聚磷酸铵(APP)和六溴环十二烷(HBCD)混合物阻燃的聚丙烯腈,其中存在协同阻燃效应,但不存在气相阻燃模式^[11]。以含溴磷酸酯为阻燃剂时,也存在这种现象。因而可以推测,在高聚物裂解时放出的 HBr,有没有可能作为发泡剂使生成的炭层膨胀。这就产生了这样一个问题:是不是在其他含溴阻燃系统中也有可能 HBr 是作为发泡剂,而不是自由基捕获剂呢?或者是同时作为自由基捕获剂及发泡剂发挥阻燃作用呢?

还有一个尚待研究的问题是氨和氮在阻燃高聚物中的作用。例如,在火焰中,氨是否与其他物种反应?氨是否能生成自由基?氨是否作为稀释剂?有实验证明,在高聚物中生成的 NH_4Br 比其他脂肪族及芳香族溴系阻燃剂的阻燃效率要高。这是不是由于溴与氮间存在阻燃协同效应?还是由于 NH_4Br 比其他溴衍生物的分解温度较低,因而可恰恰在高聚物裂解前释出 HBr?对于含三聚氰胺的阻燃配方,也存在与上述类似的问题^[12]。

尽管现在正使用为数甚多的以气相阻燃机理发挥作用的溴系及氮系阻燃剂,但工业上仍需要无卤的气相阻燃剂。虽然某些挥发性的磷衍生物,例如烷基磷酸酯,它们在火焰中能产生自由基,且表现有气相阻燃作用,但无卤、价廉、稳定和无毒的新型气相阻燃剂定会受到人们的青睐。

3 关于阻燃催化剂

最近,在对不同阻燃系统的催化效应方面取得了一些有意义的进展。例如,在含氢氧化镁及氢氧化铝(用量高达 60%左右)的吸热阻燃系统中加入某些金属化合物(如氧化镍、硼酸镁、二茂铁等)作为催化剂,可导致阻燃剂与被阻燃高聚物间的化学反应,从而可大幅度提高材料的氧指数。上述具有催化作用的过渡金属化合物能与氢氧化镁共沉淀为固体溶液,后者能促进氢氧化物的脱水和降低其脱水温度,能催化被阻燃高聚物的脱氢,能促进阻燃系统的炭化和改善其耐酸性^[13,14]。对不同的离子,上述功能在定性和定量上均有差别,且这种差别与金属离子的半径有关。另一个有意义的阻燃催化作用是一系列的金属氧化物及金属盐能提高 PP/APP/季戊四醇膨胀系统的阻燃效

能。例如,在此系统中加入 0.1%~0.5%的锌阳离子和锰阳离子,能使材料的氧指数提高 7~9 个数量级,材料的 UL94 阻燃级别由 V-2 提高至 V-0。另外,此类阳离子还能改善炭层的热氧化稳定性,提高成炭率,降低 APP 的挥发性^[3]。如在 PP/APP/季戊四醇系统中加入纳米级的铜微粒,0.01%~0.05%即具有阻燃催化作用^[14]。另外,在某些含膨胀阻燃系统的三元共聚物中加入 1.5%的 4A 分子筛,也可发挥阻燃催化作用。 MnO_2 对聚酰胺也具有与上述类似的功能^[15]。有人发现,对由玻纤增强的聚酰胺、APP 和硫化锌组成的系统,往其中加入三氧化铝、氧化锰或锌盐都可收到有利于阻燃的催化效果^[16]。显然,在阻燃系统中采用催化剂,用量少、成本低、对基材性能的负面影响小,收效高。不仅对凝聚阻燃系统,而且对气相阻燃系统,催化剂都是特别引人瞩目的。目前,人们对这方面的研究仍处于初始阶段,催化剂类型、形态(粒度、晶型、孔隙结构等)与催化效能的关系,不同催化剂与不同高聚物及不同阻燃系统的匹配,催化机理等领域均待探索。尤其是,新型纳米催化剂及沉淀于纳米颗粒表面的催化剂,可能会极其有效。有机金属化合物及大分子金属配合物也可能在适当阻燃系统中产生出人意料的阻燃协效作用。今天,阐明金属化合物在阻燃高聚物中(特别是膨胀阻燃系统和含吸热氢氧化物的阻燃系统)催化活性的机理,是阻燃领域内一个富有挑战性的研究课题。

4 关于阻燃高聚物/无机物纳米复合材料

采用无机层状硅酸盐来改善高聚物的性能是当今一个研究热点。例如,以季铵盐改性的蒙脱土与熔融高聚物共混制得的纳米复合材料的机械性能大大优于未改性的同类高聚物。就阻燃性能而言,当这种材料含 2%~5%的纳米无机物时,其释热速度可大大降低(下降 50%~70%)^[17],但氧指数及 UL94 阻燃性则提高不多。高聚物/无机物纳米复合材料的阻燃模式是基于季铵盐改性的蒙脱土可稳定纳米复合物的结构,这种改性纳米层状物可自由迁移至高聚物表面,这种迁移是由自由能差、温度和黏度梯度及材料分解生成的气泡所促进的^[18,19]。

蒙脱土参与在燃烧高聚物表面形成炭层屏障,后者是降低材料释热速率和降低可燃性的主要原因。所以,使炭层屏障改性以大幅度提高材料的阻燃性就具有重要的意义。有几种方法可以实现这种改性,例如,在阻燃系统中加入某种能与蒙脱土共同迁移至材料表

面的附加剂,以形成质量良好的屏障,即是可用的方法之一。在这方面,蒙脱土与某些阻燃剂的混合物是十分有效的,某些粘结剂也有助于提高炭层的内聚力和均一性。另外,对单一的蒙脱土或蒙脱土与阻燃剂的混合物进行化学改性也可获得有价值的结果。例如,采用适当配比的低熔点玻璃与蒙脱土的混合物可赋予含氢氧化镁与硼酸锌的EVA以UL94V-0阻燃性,且不产生滴落。这类系统能形成均一的炭层,也可分解生成陶瓷层屏障。

5 关于高聚物的精细结构

结晶度和定向性似乎对纤维的阻燃性很有影响^[1]。例如,当棉纤维和人造纤维的结晶度增高时,它们热裂时形成的左旋葡聚糖(LG)量增多,材料的可燃性增高。同时,如棉纤维分解生成的LG量多,则成炭率会下降,因为LG不能成炭,而成炭率是与阻燃性密切相关的。所以,降低纤维材料可燃性的有效途径之一是降低其结晶度,这可通过用有效的膨胀剂和阻燃剂处理纤维素来达到。例如,以这种方法处理纤维素与羊毛的共混纺织物可提高其成炭率,降低其可燃性^[1]。

关于定向性,随纤维定向性的提高,其真空热裂速率增大。但有空气存在时,则情况相反。这是因为,定向聚合物对氧的渗透性较低,因而导致热裂速率下降。

看来,改变高聚物的精细结构提供了一种制备部分阻燃织物有价值的途径,值得进一步研究。目前在纳米复合材料方面进行的工作也是此途径的一个实例。

参考文献:

- [1] Lewin M. Unsolved problems and unanswered questions in flame retardance of polymers[J]. *Polym Degrad Stab*, 2005, 88:13-19.
- [2] Camino G, Costa L, Trossarelli L. Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: part mechanism of ester formation in ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures[J]. *Polym Degrad Stab*, 1985, 12(3): 213-218.
- [3] Le Bras M, Bourbigot S. Synergy in FR intumescent polymer formulation[A]. *Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*[C]. Norwalk, CT: Business Communications Co., 1997, 8:407-422.
- [4] Bourbigot S, Le Bras M, Delobel R, et al. Synergistic effect of zeolite in an intumescence process: study of the carbonaceous structures using solid-state NMR[J]. *Faraday Trans*, 1996, 92(1):149-158.
- [5] Lewin M, Endo M. Catalysis of intumescent flame retardancy of polypropylene by metallic compounds[J]. *Polym Adv Tech*, 2003, 14(1):3-11.
- [6] Kashiwagi T. Polymer combustion and flammability-role of the condensed phase[A]. *Processing of the 25th Symposium on Combustion*[C]. Gaithersburg, USA: Symp Int Combust, 1994, 25:1423-1437.
- [7] Lewin M, Endo M. Intumescent systems for flame retarding of polypropylene[A]. *ACS Symposium Series* [C]. 1995, 599(Fire and Polymers):91-116.
- [8] 欧育湘. 实用阻燃技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2002:49-50.
- [9] 李建军, 黄险波, 蔡彤. 阻燃苯乙烯系塑料[M]. 北京:科学出版社, 2003:140-141.
- [10] Lewin M. Flame Retardance of Polymers: the Use of Intumescence[C]. London: The Royal Society of Chemistry, 1998:1.
- [11] Ballisteri A, Montaudo G, Puglisi C, et al. Intumescent flame retardants for polymer: I the poly(acrylonitrile)-ammonium polyphosphate-hexabromocyclododecane system[J]. *J Appl Polym Sci*, 1983, 28(5):1743-1750.
- [12] Lewin M, Guttman H, Sarsour N. A novel system for the application of bromine in flame-retarding polymers [A]. *ACS Symposium Series*[C]. 1990, 425(Fire and polymers: Hazards Identif Preev):130-144.
- [13] Miyata S, Taniguchi Y, Masuda K, et al. Antiinflammatory agent for external use[P]. Japan Patent: 96 11 002. 1996-04-18.
- [14] Antonov AV, Gutina R M, Novikov S V, et al. Study of the action of high-molecular-weight bromine-containing fire retardants in styrene plastics[J]. *Vysokomol Soedin Ser A*, 1990, 32(4):1895-1901.
- [15] Levchik S V, Levchik G F, Camino G, et al. Mechanism of action of phosphorus-based flame retardants in nylon 6: ammonium polyphosphate/manganese dioxide[J]. *Fire and Materials*, 1996, 20:183-190.
- [16] Lewin M, Brozed J, Maruim M. The system polyamide/sulfamate/dipentaerythritol: flame retardancy and chemical reactions[J]. *Polymers for Advanced Technology*, 2002, 13(10~12):1091-1102.
- [17] 欧育湘. 实用阻燃技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2002:445-450.
- [18] Lewin M. A novel system for flame retarding polyamides [A]. *Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*[C]. Norwalk, CT: Business Communications Co., 2001, 12:84-96.
- [19] Lewin M. Some comments on the modes of action of nanocomposites in the flame retardancy of polymers [J]. *Fire and Materials*, 2003, 27(1):1-7.

(本文编辑 WJW)