

塑料的阻燃

吕起镐

(中国科学院化学研究所, 北京)

提 要 本文从塑料的燃烧和阻燃, 常用阻燃剂和它们的阻燃机理, 阻燃和阻燃技术近年来的进展等方面对塑料的阻燃作了综述。作者对塑料阻燃的今后工作提出了一些设想。

关键词 塑料的阻燃、阻燃剂、阻燃机理

随着高分子材料的发展, 塑料已被广泛地用于建筑、交通运输、电工器材、宇航、采矿、日用家俱及生活用品等各个方面。绝大部分塑料, 尤其是合成材料都极易燃烧。塑料在燃烧时, 除有炽热的火焰外还伴随有浓烟, 经常造成严重的经济损失和人员的伤亡。这在大量使用塑料的今天, 已经成为严重的社会问题。因此, 塑料阻燃的研究已受到普遍的关注和重视。

有关阻燃剂合成和应用的研究报告或专利很多, 难于对它们进行仔细的介绍。本文只从塑料的阻燃机理、重要的阻燃剂以及近年来在阻燃剂和阻燃技术方面最新的进展作一综合的介绍。

塑料的燃烧和阻燃

塑料的燃烧是一个激烈地氧化过程, 它包括相互关连和相互依赖的各个阶段。塑料的燃烧过程可以认为是: 外界热源使塑料受热, 引起它的热分解并产生挥发性的裂解产物。这些挥发性的气体在外界热源引燃下发生燃烧。燃烧的结果又进一步放出大量的热, 其中一部分热量供给塑料而产生更多的挥发性可燃物。

抑制塑料的燃烧可以在火焰相或凝聚相, 或同时在这两相中进行。凡是对燃烧过程中任

何一个步骤产生影响的方法都可以用来抑制燃烧过程, 以达到阻燃的目的。实际中采用的阻燃方法经常是同时对燃烧过程中的几个步骤都产生影响, 通过不同的机理起作用。塑料阻燃机理一般地讲包括: (1)凝聚相阻燃作用, 改变热分解产物以增加不可燃产物的量; (2)气相阻燃作用, 通过在气相中捕捉活性自由基来阻止氧化反应; (3)上述两种机理同时存在。当然, 除了这些基本之外还可以有其它的作用, 如产生的非可燃性气体可以稀释塑料表面的氧的浓度; 阻燃剂降解产物与存在于火焰或塑料中的组分之间的吸热反应; 阻燃剂的吸热分解以及生成非挥发的碳或玻璃状的阻挡薄膜, 它可以减少氧向塑料的扩散, 也可以降低火焰向塑料的热传递。这些机理并非矛盾的。在对某一个具体塑料进行阻燃时经常可以由几种机理同时起作用。

阻燃剂和它们的作用机理

作为一个阻燃剂它应该满足或部分满足下述要求: (1)能使塑料的可燃性降至一定的水平; (2)能降低(至少不增加)塑料燃烧时烟雾的生成; (3)不因添加阻燃剂而增加燃烧产物的毒性; (4)在正常使用中(包括曝露、清洗和老化)添加在塑料中的阻燃剂不流失;

(5) 阻燃剂对产品性能的影响应尽可能小。

此外,还应该考虑它对阻燃塑料生产的加工条件,成型和成本的影响以及因阻燃剂在生产车间、环境和产品中的化合物对健康的危害。当然也应该考虑阻燃剂自身的有效性和经济性。由此,我们不难明白为什么尽管在实验室中已研究和试验的阻燃剂的数目很多,而真正具有实用价值的却为数不多。至今已知的阻燃剂可以大致分类如下:

1. 无机酸和成酸盐,如硫酸、盐酸、氢溴酸和硼酸的铵盐。它们起脱水剂的作用,是凝聚相阻燃剂,适用于对浸块和洗涤耐久性无要求的场合。

2. 可以在分解的塑料周围生成玻璃状复盖层的无机盐,如硼酸、磷酸和硅酸的盐。

3. 无机盐和水合物,它们分解时吸热并释放出如水那样的稀释剂进入气相,如水合氧化铝($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)等。

4. 锑化合物,它与含卤阻燃剂作用具有协同作用,可减少含卤阻燃剂的用量。最重要的锑化合物是二氧化锑。

5. 磷的有机化合物,属凝聚相阻燃剂。

6. 含卤有机化合物,属气相阻燃剂。

7. 同时含有磷和卤素的有机化合物。

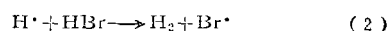
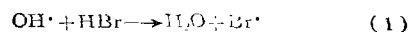
8. 其它。

下面分别就一些主要的阻燃剂及它们的作用机理进行介绍。

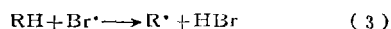
含卤有机化合物阻燃剂

有机卤化物通常属气相阻燃剂。它们在火焰中的抑制效果次序是:碘>溴>氯>氟。溴和氯是含卤阻燃剂中最重要的两个卤素。碘化物的稳定性太差,氟化物的抑制效果太低。含卤阻燃剂的效能依赖于卤素的种类(氯或溴),卤素的含量,含卤化合物的性质(脂肪族或芳香族)以及是否存在增效剂(如锑化合物)等。

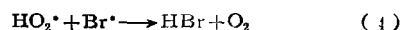
含卤阻燃剂的作用机理可以用含溴化合物作为代表。含溴化合物首先分解放出挥发产物,主要为溴化氢。它在空气中与对燃烧起促进作用的高活性自由基进行反应。如反应1和2式。



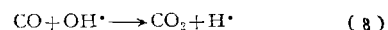
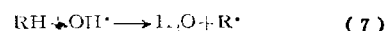
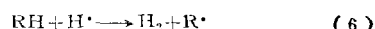
$\text{Br} \cdot$ 是相对地不活泼的,但它们可以从塑料或它的燃烧产物(RH)中夺取氢,再生HBr。如:



溴化氢也可以通过双分子(4式)或三分子(5式)的终止反应再生。



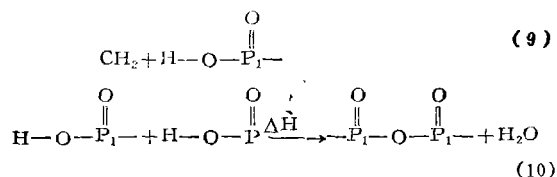
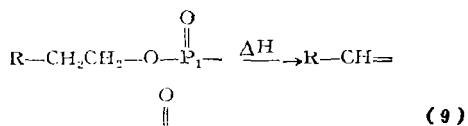
上述机理说明含卤化合物通过卤化氢降低了 $\text{OH} \cdot$ 的浓度,从而阻止了通常的燃烧反应6和7式以及CO的氧化反应(8式)。



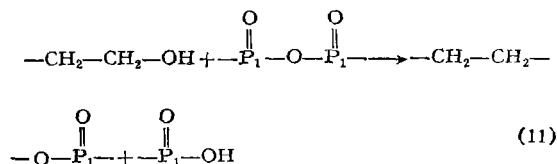
虽然也存在着对塑料凝聚相分解的影响,但溴主要是在气相通过自由基机理起抑制燃烧的作用。

含磷阻燃剂

含磷化合物抑制燃烧的机理很复杂。不同的磷化物甚至同样的磷化物与不同的聚合物相组合都可以表示出不同的抑制燃烧的模式,从凝聚相到气相,从物理作用到化学作用。含磷化合物的阻燃机理可以纤维素的阻燃来说明。磷酸和它的酯热分解生成多磷酸和水,



继上述反应后,纤维素中的自由羟基为磷酸酯基所取代(11式)。最后,生成的磷酸酯通过脱氢生成烯式结构(9式):



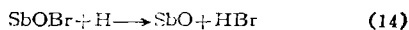
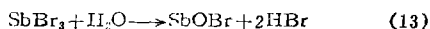
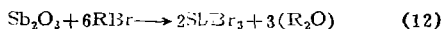
总之,磷化物在羟基化的聚合物中的阻燃作用

是酸催化引起的酯化(在凝聚相中)同时脱水。结果是一方面导致聚合物表面碳化,另一方面产生的水在气相又起物理降温作用。此外,磷化物的阻燃作用虽以凝聚相为主,但当它气化进入火焰时,对火焰也有一定的阻缓作用。

磷化物在其它热塑料如聚乙烯、聚酯(PET)中使用,由于相当大的一部分磷化物在热塑料分解之前已经挥发损失,因而凝聚相的作用很小。磷化物此时被认为是作为气相阻燃抑制剂起作用的。

锡化合物阻燃剂

锡化合物阻燃剂主要是三氧化二锡(Sb_2O_3 或更确切地说是 Sb_4O_6)。尽管在个别场合氧化锡本身有一定的阻燃作用,但通常在没有卤素同时存在时它是无效的。正是由于它和卤素之间的协同作用才使它被广泛地用作阻燃剂。它们的阻燃机理被认为是这样的:



Sb_2O_3 与卤代烃受热分解时首先生成 SbBr_3 和 SbOBr 。它们具有较大的挥发性。当它们进入炽热的火焰中后又分解成 SbO 颗粒和 HBr , HBr 的阻燃作用上面已经谈及。 SbO 的微粒是通过捕捉活性自由基而起抑制燃烧的作用的,三氧化二锡的阻燃是气相机理。

氧化铝阻燃剂

氧化铝三水合物($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)是近年来用量最大的塑料阻燃剂。实验证明,它的阻燃作用主要发生在凝聚相。氧化铝三水合物在燃烧过程中吸热分解而脱水。氧化铝实际上起一个吸热井的作用,阻止了可燃气体达到它的着火温度。分解生成的水变成蒸汽后将对燃料气起一个稀释的作用。

氧化铝三水合物的阻燃能力和降低烟雾的作用都比无水三氧化二铝强。氧化铝水合物比起其它填料(如水合性硅酸盐)来有较强的抑制烟雾能力,但分析数据表明它的最大烟雾密度值并不比其它填料小。因此,认为氧化铝对

凝聚相的热分解存在着化学效应,从而降低了烟雾的生成速度。

比起其它阻燃剂来氧化铝水合物被用作塑料阻燃剂时必须要有较高的浓度。这往往导致塑料的物理和机械性能的改变,因而使它的应用受到局限。

硼化物阻燃剂

含硼化合物对塑料的阻燃作用机理可以有以下四种:

1. 在塑料表面生成玻璃状的积物,它的作用犹如发泡涂层;

2. 在对含羟基的塑料阻燃时,硼化物首先转化为硼酸,继而生成硼酸酯,在燃烧时增加碳的生成量;

3. 水合硼化物分解出水。水相当于一个热井,它可以降低向塑料提供的热量。水对气相燃料又是一个稀释剂,它可以改变气体混合物的组分和温度的可燃性极限值;

4. 作为一个自由基消除剂在气-固表面对氧化反应进行化学抑制。

其它阻燃剂

由上面介绍,我们可以知道作为类别,可以分为八类,但实际广泛使用的阻燃剂主要包括六种元素,溴、氯、磷、锑、铝和硼。除此之外,还有一些元素也可以用作阻燃剂。这些元素包括:氮、铝、锡、钛、锆、铬和铁等。但是它们只限于在一些特殊场合下应用,对它们的作用机理至今了解得很不够清楚。

阻燃技术的最近进展

在阻燃剂和阻燃技术的研究领域内已经取得了卓有成效的结果,阻燃塑料已经成功地应用于各个方面。阻燃剂的品种和用量不断地增加,据估计全世界每年用于塑料的阻燃剂总量大约在50万吨左右。为了确保对人体的安全,围绕着低有害气体化、非卤素化、低发烟化等问题阻燃技术的研究又有新的进展。下面将对近年来在这方面的进展作一简单的介绍。

非卤素型阻燃剂,它主要指水合金属化合物等无机系的阻燃剂。典型的代表有含结晶水

的水合金属化合物, 烟雾状二氧化硅、碳酸钙等。其中以水合金属化合物和氢氧化铝、氢氧化镁最好。它们具有阻燃效果高、无毒、低发烟等优点。但是它们在耐湿性、电绝缘性、补强性以及加工时混合物粘度增大等方面尚嫌不足。近年来在克服这些缺点上取得了进展, 通过控制离子不纯物的混入可以改善对湿性和电绝缘性。比如, 将 Na^+ 离子控制在100ppm以下可以达到目的。通过采用平均粒子小的细颗粒的水合金属化合物以及用硬脂酸或硅偶联剂对水合金属化合物粒子进行处理可以改进补强性。通过对水合金属化合物的粒度分布和颗粒形态的选择和采用超细的粒子可以克服成型加工时的粒度增大。

发热量高的聚烯烃的阻燃是最引人注目的。据说近来采用非卤素型的阻燃剂已经可以获得良好的加工性和物性氧指数为34~36, 阻燃性能良好的聚烯阻燃塑料。

在含卤型阻燃剂方面也有不少进展。由于怀疑多溴(五、八或十溴)二苯醚在燃烧时可能生成多溴苯并双噁啉(polybromo dibenzodioxine)和呋喃, 所以已逐渐地放弃使用并被其它含溴阻燃剂所取代。

作为新的芳香族含溴化合物阻燃剂, 近年来受到重视的主要是四溴苯二甲酸酐及其衍生物。其中特别受到注意的是由Ethyl Corp销售的亚乙基双四溴苯二甲酰亚胺。它具有良好的热和紫外稳定性。Great Lakes Chem. Corp. 所推荐的新产品有四溴苯二甲酸二钠和四溴苯二甲酸- α -乙基己苯酯。

以色列的IMI Institute 研究开发部门介绍了一种新的阻燃剂, N-(三溴苯基)马来酰亚胺。据说它能与聚合物产生交联或接枝。它被推荐用于聚烯烃、聚苯乙烯、ABS和乙丙橡胶。但它的缺点是熔点低, 容易分解(205℃损失5%)。

日本的Toyo Soda推出稠合的溴化萘作为阻燃剂。它可以增加阻燃塑料的耐幅射的能力。它被推荐用于电缆用聚乙烯、乙烯-丙烯共聚物的阻燃。

Saytex 120是Ethyl Corp.生产的另一个含溴阻燃剂。它是十四溴二苯氧基苯, 含溴量高达82%。特别适用于高冲击聚苯乙烯、聚酰胺-6

通常与含卤阻燃剂相配用显示出优良协同效应的锑氧化物阻燃剂, 近年来也有新的进展。以代之以过去单一的固体粉末状产品, 近来锑氧化物阻燃剂已经出现了多种等级和类型的产品。如: 有不同粒度等级的锑氧化物, 有乳胶状的产品, 有与填充料(SiO_2)共混的产品, 有与含卤化合物组成的复合型产品等等, 可以根据不同的用途选用。

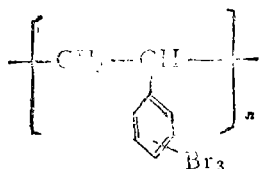
近来的研究表明, Sb_2O_3 几乎具有与 Sb_2O_5 同等的阻燃效率, 尤其是在印刷电路制版中, 它对电镀浴没有影响, 所以用来代替 Sb_2O_5 。

在阻燃剂和阻燃技术的进展中, 除去低发烟化、低有害气体化、非卤素化以外, 还关心到阻燃剂在制造和使用中对环境的污染、加工成型过程中阻燃剂热分解产物对工人健康的损害及对设备的腐蚀以及制品中的阻燃剂向制品表面迁移起霜等。这些问题几乎都直接与阻燃剂的低熔点、高挥发、受热分解和易迁移有关。所以阻燃剂的高分子量化, 研究开发高分子型阻燃剂是近年来在阻燃技术进展的一个重要方面。高分子型阻燃剂, 可以分为添加型和反应型两类。前者本身是一个有一定分子量的高分子物, 使用时添加并共混到被改性的塑料中。后者则是将有阻燃性的单体通过反应连接到塑料分子链中。近年来这方面的报道尤其是专利文献很多。

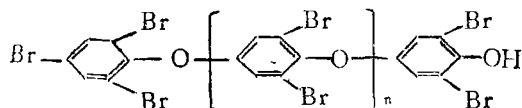
氯化聚乙烯的阻燃作用是大家熟悉的。其实它就是高分子阻燃剂的一个典型例子。由于它能与PE、PP、EVA、聚烯烃、聚苯乙烯等很好地进行共混, 所以它除了能使塑料阻燃外还能同时改进它们的耐冲击性、柔软性以及高频焊接性。因此, 氯化聚乙烯又进一步受到重视。

下面是近年来已经商品化的高分子阻燃剂的一些例子。

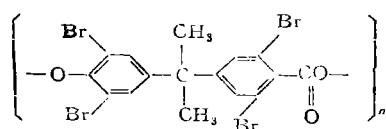
溴系的环氧聚合物:



它适用于热塑性聚酯、聚苯二甲酸丁二酯、聚苯二甲酸乙二醇酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物、尼龙。



它适用于聚酯、尼龙、聚碳酸酯。



它适用于高冲击强度的聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物、聚苯二甲酸丁二酯。

这些高分子阻燃剂的热失重温度都在300℃以上。像四溴双酚-A碳酸酯的热失重温度高达380℃。它们在加工使用过程中很少分解或迁移流失，有效地克服低分子阻燃剂的各种缺点。

反应性阻燃剂主要用于交联、固化的聚合物中。近来正在开发的品种有：XNS5044——双溴化-2, 2-二甲基丙二醇己二酸酯；Saytex RB-99——四溴-无水马来酸的混合酯结构的

含溴二醇；FR-D-含磷二醇；Xyrex——60%Br双烯丙基四溴邻苯二甲酯；X-599——卤化磷酸酯；Saytex RB-34——20%Br含磷二醇；FR513——三溴-2-2-二甲基丙基二醇。

展 望

塑料的阻燃是一个十分重要的课题。尽管在阻燃剂的研究和阻燃技术方面已经取得了重要的具有实用意义的成果。但其随着塑料应用的不断扩大，为了确保对人体的安全，阻燃剂及阻燃技术的研究今后仍将继续在燃烧气体的无害化、低发烟化、耐热、低挥发不流失等方面作出努力。为此，作者认为阻燃剂及阻燃技术研究的今后目标应该是：高效化，即提高阻燃剂的效率，降低用量；高分子化，即研究开发高分子型阻燃剂，以提高热分解温度，减少流失克服污染，在阻燃同时对塑料进行改性；非卤素化，消除卤化物的毒害和对设备的腐蚀。要达到这些目标是要作出很大努力，尤其需要加强基础研究和开展扎实、系统的探索工作。

参 考 文 献

- [1] Tesoro, G. C., *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, 1987, 13, 283.
- [2] Hirschler, M. M., *Dev. Polym. Sci.*, 1982, 5, 107.
- [3] 西泽 仁, 機能材料, 1986 6(12), 5.
- [4] Troitzsch, *Wiesbaden, Kunststoffe*, 1987, 77 (3), 344.
- [5] Troitzsch, J., *Wiesbaden, Kunststoffe*, 1987, 77(10), 1073.

Flame-Retardation of Plastics

LU Qihao

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Summary Combustion and flame retardance of plastics, the most widely used flame-retardant systems and their principal mechanisms, the recent developments of flame-retardants and flame-retarding technique are reviewed. A prediction of the further developments is made by the author.

Key words Flame-retardation of plastics, Flame-retardant, Flameretarding mechanism