

海外纵横

日本非卤素阻燃剂发展动向

黄汉生

(武汉化工研究所, 武汉 430060)

摘要: 非卤阻燃是日本阻燃技术近年及今后的发展方向。介绍了非卤素阻燃剂在日本发展的现状, 其中包括金属氢氧化物、聚硅氧烷系、红磷、有机磷、缩聚磷酸盐、磷-热膨胀性石墨、磷酸酯等以及其使用效果, 并说明磷系阻燃剂是日本非卤化阻燃技术的开发重点。

关键词: 非卤素阻燃剂; 磷系阻燃剂; 日本

中图分类号: TQ327

文献标识码: A

Development trends of non-halogen fire retardant in Japan

HUANG Han-sheng

(Wuhan Research Institute of Chemical Engineering, Wuhan 430060, China)

Abstract: The non-halogen fire retardant area is the development direction in Japan up to date and in the future. The current situation of non-halogen fire retardant in Japan is introduced, including the performance of metal hydrate, polysiloxane, black phosphor, organic phosphor, polyphosphate, phosphor (thermal-expansile graphite), phosphate ester, etc, and their application efficiency. It's also pointed out that research which Japan will do will be focused on phosphor-contained fire retardant.

Key words: non-halogen fire retardant; phosphor-contained fire retardant; Japan

随着合成材料的广泛应用, 阻燃剂的使用量日益增多, 目前已成为塑料中仅次于增塑剂的第二大添加剂品种^[1]。日本近几年的阻燃剂的年消耗量大约为 17 万 t^[2], 几乎无大的增减, 但使用阻燃剂的品种却有很大的变化。首先是阻燃技术的非卤化, 因为卤素系(氯系、溴系)阻燃剂无论是在其本身生产、在塑料成型加工时的使用、添加阻燃剂的塑料等制品的使用以及废塑料焚烧处理等过程中都有产生有毒的二噁英或呋喃等危害人体健康和污染环境的问题。因此, 近年来西欧、北美和日本等工业发达国家或地区都先后颁布并实施了非卤系阻燃剂的禁令。例如, 在电线、电缆塑料包皮中, 美、英、意、德、法、挪威和加拿大都已明令禁止使用卤素系阻燃剂^[3]。所以近年来, 美国、西欧和日本以前使用的阻燃剂倾向于被非卤系阻燃剂取代。以往占阻燃剂市场主导地位的卤系(氯系、溴系)的需求量不断下降, 时至今日, 在这些国家的阻燃剂市场主导地位已代之以无机系、磷及氯化磷系^[4]。

本文将逐项介绍日本非卤系阻燃剂主要是非卤系的磷系阻燃剂的开发动向。

1 水合金属氧化物

这是日本开发的最主要的非卤系阻燃剂, 包括氢氧化铝、氢氧化镁、硼酸化合物、氧化锌、氧化锡、硅氧烷化合物、锡酸锌、镍化合物、硫酸金属盐等。

1.1 氢氧化铝^[4,5]

Al(OH)₃ 是日本使用量最大的阻燃剂, 也是使用量最大的非卤系阻燃剂, 其需求量约占日本阻燃剂市场的 1/2。

其阻燃的作用机制系基于高温时发生脱水反应, 吸热降温; 氢氧化铝单位质量的吸热量较大, 但在 245 ~ 320℃ 内几乎完全脱水, 故只适用于热分解温度较低的塑料如 PP、PE 和 EPDM(乙烯-丙烯共聚物)。Al(OH)₃ 用于 PVC, 除有阻燃效果外, 还有抑制发烟和 HCl 生成的作用。

Al(OH)₃ 阻燃剂的主要缺点是为达到良好的阻

燃效果,填充量必须很大(填充量占阻燃塑料质量的40%~60%)。这样大的填充量必然导致树脂在混炼、成型时的流动性变差和成型品的物性降低。为了解决这一问题,可采用控制粒径(超微细化)和粒径分布与表面处理(用硅氧烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、长链脂肪酸及其盐、疏水性湿润剂处理)的办法。近年来,为降低 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的填充量,开发了与多种阻燃助剂配合使用的专利技术,使用的阻燃助剂包括金属氧化物、金属络盐、硼酸锌、锡酸锌、红磷、炭黑、硫酸盐、硝酸盐、脂肪酸金属盐、碱式碳酸镁、硅氧烷低聚物、镍和锡的氢氧化物等。例如水合金属化合物与丙烯腈(PAN)配合用于PP、PE和EDPE(美国专利5094781号), $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与羟基锡酸锌配合用于聚烯烃,金属氢氧化物与金属硝酸盐配合等。

1.2 氢氧化镁^[4,5]

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的阻燃机制与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 相同,但是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的分解温度较高,故适用于高温分解型塑料。

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的阻燃特性各有其优缺点,两者必要时可配合使用,例如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和Si粉与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 配合使用于聚烯烃的阻燃,这方面的研究者很多。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 也有填充量较大(40%~60%)的问题,解决此问题的办法与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的办法相同。

2 硅氧烷系阻燃剂^[6]

硅氧烷系阻燃剂,其品种有硅油、硅树脂、硅橡胶、带功能基的聚硅氧烷、聚碳酸酯-硅氧烷共聚物、丙烯酸酯-硅氧烷复合材料及硅凝胶。此外,二氧化硅、玻璃纤维、微孔玻璃与低熔点玻璃也可作为硅氧烷系阻燃剂。硅氧烷系阻燃剂有成本偏高的缺点,采用这些类似填充剂和增量剂的目的就是为了减少硅氧烷的用量以降低成本。

硅氧烷系阻燃剂有添加量少的优点,在适用的塑料中仅添加0.1%~1.0%就有阻燃作用并能改善塑料的成型加工性,添加1%~8%即可减少燃烧发烟量、放热量和一氧化碳生成量。

日本生产硅氧烷系阻燃剂的生产厂家有信越化学工业、东丽-道康宁有机硅、通用电气-东芝有机硅、日本尤尼契卡等公司。

至今已实用化的硅氧烷系阻燃技术有:

①添加硅树脂粉末;

②高分子量硅油与有机金属化合物、金属化合物配合使用;

③硅橡胶与有机金属化合物、气相法白炭黑并用;

④硅凝胶与碳酸钾并用;

⑤硅氧烷接枝聚合物与红磷配合使用;

⑥通过接枝反应,在分子内引入硅原子。

硅氧烷系阻燃剂虽可用于多种不同塑料,但鉴于价格较高,故宜选择性地应用于档次较高的工程塑料或工程塑料合金中,如PC、PC/ABC合金。硅氧烷系阻燃剂作为非卤系阻燃剂在美国采用较多,在日本采用较少。日本偏重于开发其他非卤素阻燃剂如无机阻燃剂和磷系阻燃剂。

3 磷系阻燃剂

日本非卤系阻燃剂的开发重点是磷系阻燃剂。

3.1 磷系阻燃剂的种类

磷系阻燃剂按化学组成可分为无机系和有机系。无机系包括:多磷酸铵、红磷、蜜胺磷酸盐。有机系包括:缩合磷酸铵、单体型磷酸酯、含卤素的磷酸酯(单体型和缩合型)、含氮磷酸酯、磷-热膨胀性石墨复合阻燃剂。这些磷化合物也可多种相互配合组成复配磷系阻燃剂以发挥协同效果。

3.2 无机磷系阻燃剂

3.2.1 多磷酸盐阻燃剂^[7]

多磷酸盐阻燃剂主要是多磷酸铵、多磷酸酰胺和聚磷腈。这实际上也是含氮磷系阻燃剂。

多磷酸铵(APP)有易溶于水失效的缺点。为提高其耐水性,采用了粒子表面包覆(即微胶囊化)的办法,使用的包覆材料主要是有机树脂如聚脲、蜜胺树脂、环氧树脂和聚季戊四醇等耐热性较高的树脂^[1]。如室素公司的Terraju就包覆了APP。

包覆APP有如下阻燃功能方面和环境效益方面的特性:

①含磷率高(30%~32%),阻燃性优良;

②燃烧时生成的泡沫碳化物形成隔热层,发挥阻燃效果;

③大幅度提高APP的耐水性,可用于要求有耐水性的用途;

④因是微粒子,在树脂中的分散性良好;

⑤毒性低,本身不产生有害的卤素气体;

⑥燃烧时发烟性低,能抑制燃烧时CO和CO₂的发生。

室素公司的包覆APP的Terraju有粒径不同,适用不同用途的3种品级,即C₆₀、C₇₀、C₈₀:

①C₆₀微粒型。平均粒径为(7.5 ± 2.5) μm,其分散性良好,涂膜性好,特别适用厚度较薄的材料,具体用途包括各种塑料片材、粘合剂、粘结剂、涂料、各种阻燃处理等。

②C₇₀标准型。平均粒径为(20 ± 5) μm,适合一般用途,包括各种塑料、涂料、密封剂、阻燃腻子等。

③C₈₀高发泡型。平均粒径为(20 ± 5) μm。适用于耐火材料,燃烧时产生大量泡沫,发泡碳化物构成绝热层,并且有很高的耐水性,适用于各种耐火涂料等耐火材料。

包覆 APP 虽然可用于环氧树脂、聚氨酯树脂以及酚醛树脂、聚烯烃、高耐冲击性聚苯乙烯、ABS 树脂、聚酰胺,但最适用于前 3 种树脂,因为添加量较少(5% ~ 20%),而用于其他树脂时添加量较高(35% ~ 40%)。

3.2.2 红磷^[1,8]

红磷在接近火焰时很容易着火,并且在受到撞击或摩擦时也能着火。日本消防法规定红磷是危险性物质。

但红磷也有优良的阻燃性能,1963 年由德国拜耳公司推出红磷阻燃剂以来,一直在研究塑料阻燃剂用红磷的稳定方法。一般研究的方法是氢氧化铝或氢氧化镁等稳定剂的添加法,用无机金属氧化物等或树脂包覆法(微胶囊化法)。最近开发的是红磷的本身改性再用包覆法处理的新方法。

红磷添加量少,阻燃效果好,对材料物性的影响小,是很有发展前途的一种非卤系阻燃剂,但存在上述稳定性低、着火点低、易吸湿成酸、受热生成剧毒气体磷(PH₃)、粉尘爆炸和在聚合物中不易分散等缺点。为此研究出红磷改性、加入金属粉末(铝、锌等)或金属氢氧化物,可减缓红磷的氧化速度;使用硝酸银、氯化汞、活性炭、氧化铜等捕获生成的 PH₃;把石蜡油、氯化石蜡、有机硅添加到红磷中,可减少粉尘的生成。

磷化学公司最先开发的粉碎型红磷的稳定化法可提高红磷在树脂中的分散性,且使用简便。为改善红磷与树脂的相容性,必须尽可能地减小粒子大小;为降低由于撞击或摩擦引起着火,必须抑制红磷的氧化和水解速度。

最初,为提高红磷与树脂的相容性,降低因撞击或摩擦引起的着火可能性,采用树脂薄膜包覆红磷粒子的方法,此法还有一定提高化学稳定性的效果。但是,包覆的红磷粒子变大,结果使红磷在树脂中的

分散性劣化。

基于这样的原因,磷化学公司先用树脂包覆红磷,然后将包覆的红磷与金属氢氧化物和欲阻燃处理的树脂粉体混合,制成粒料。用此法可以得到与其他阻燃剂一样的使用安全性。

另外,红磷原料的特性也对包覆稳定化的红磷的特性有影响。有破碎面的红磷粒子与无破碎面的红磷相比,对氧化和水解的化学稳定性差很远。因此,必须使用不经粉碎的红磷原料,以提高包覆红磷的化学稳定性。磷化学公司在用黄磷制造红磷的工序(转化反应工序)中,不经粉碎,开发了制得红磷粒子的技术。

此外,在包覆技术方面也作了改进,红磷只有一层树脂包覆层,改为用金属氢氧化物和树脂两层包覆层,可以进一步提高红磷对氧化和水解的化学稳定性,以提高在高温、高湿度环境中的稳定性。

为改善红磷在树脂中的分散性,必须尽可能地减小红磷粒子的粒度。磷化学公司在不损害用粉碎法微细化的前提下,在转化反应过程中发现了可使红磷粒子不相互附着的分散剂,制得了微细球状红磷。这种微细球状红磷化学稳定性高,在树脂中的分散性也好。

红磷的阻燃机制有气相阻燃和固相阻燃两种,即和氯系阻燃一样的气相阻燃和类似氢氧化铝与多磷酸铵的固相阻燃效果。

在用锥形量热计进行的含红磷的阻燃材料(乙烯-酯酸乙烯酯共聚物、尼龙-6 和低密度聚乙烯)的实验中,单独用红磷时燃烧不生成碳化残渣,因为发烟量多,所以单独使用红磷时,主要是气相阻燃作用。与氢氧化铝配合使用时,不仅有气相阻燃作用,而且也有材料表面生成碳化层的很强阻燃效果。

红磷阻燃剂可应用于多种不同高分子材料,包括纤维素、聚烯烃、PVC、丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚苯乙烯、ABS 树脂、聚氨酯、聚酯、尼龙、环氧树脂和酚醛树脂,但最适用于聚酯和聚酰胺等。

3.2.3 磷-热膨胀性石墨复合阻燃剂^[9]

如前所述,氢氧化铝、氢氧化镁等金属氢氧化物填充量大,可适用于聚烯烃等玻璃化温度在室温以下的树脂,使用范围有限。而磷酸酯用于聚碳酸酯、聚苯醚等工程树脂阻燃非常有效,但用于聚烯烃等极性聚合物时有向表面迁移或喷霜的倾向。红磷系阻燃剂用于聚酰胺和聚酯十分有效,但单独使用对苯乙烯树脂和聚烯烃没有很高的阻燃性。

因此,迫切希望有能对多种聚合物适用且添加量少的阻燃剂。为此日本东索公司与铃裕化学公司合作,灵活应用共同开发的膨胀性石墨研制成功磷-热膨胀性石墨复合阻燃剂(商品名为 FlameCut)。

膨胀性石墨是石墨氧化处理生成的片状物质,由室温加热迅速升温至 300℃ 以上时,在其结晶轴方向(片状物的厚度方向)可膨胀 100 倍。这样膨胀的石墨可从树脂组成物表面突出,形成胡须状突起。这种石墨与其他几种物质配合使用时,用很少的添加量就能使多种不同树脂阻燃化。

3.3 有机磷系阻燃剂^[2,11,13]

有机磷酸酯系阻燃剂主要是以三苯膦(TPP)、磷酸三甲苯酯(TCP)为代表的单分子型磷酸酯。

3.3.1 单分子(单体)型磷酸酯

磷酸系阻燃剂主要以 TPP 和 PCP 为主,但单体型磷酸酯有一系列缺点:分子质量低,沸点低,在树脂加工、成型中容易挥发,污染模具,逸散到空气中,使作业环境恶化。此外,单体型磷酸酯的耐热性也不高。由于单体型磷酸酯存在这些缺点,近年来,日本许多公司包括大八化学、阿克苏诺贝尔日本、味之素功能技术、第一工业制药、旭电化和昭和乙醚等公司都相继开发了高分子(缩合)型磷酸酯系阻燃剂。

3.3.2 高分子(缩合)型磷酸酯系阻燃剂

以下主要介绍旭电化公司的缩合磷酸酯(商品名 アデカスタフ^o,包括 アデカタフ^o PFK、FP-500 和 FP-600)以下分别称为 P-1、P-2 和 P-3。

缩合型磷酸酯一个分子中含多个磷原子,含磷率高,缩合型磷酸酯的相对分子质量在 500 以上,在高温时的挥发少,没有单体型的易挥发、污染模具和环境等缺点,也不会降低阻燃树脂的物性,故其需求量迅速增长。据预测,日本缩合型磷酸酯现在已占磷系阻燃剂 1/2 以上,2002 年可能再增至 77.5%。

缩合型磷酸酯耐热性比单体型高,P-1、P-2 和 P-3 都比单体型磷酸酯耐热性高。单体型加工时容易飞散、分解的问题,P-1、P-2 和 P-3 都没有。由于耐热性较高,缩合磷酸酯阻燃剂可用于 PC/ABS 合金,改性聚苯醚等工程树脂。P-1 较易水解,P-2 和 P-3 特别是 P-3 经实验确认耐水解性极强。磷系阻燃剂的阻燃效果与其含磷率有关,P-1 含磷率最高(10.8),其阻燃效果最好,P-2 与 P-3 含磷率相近,分别为 9 和 8.9,故阻燃效果相近。

3.3.3 含卤磷酸酯阻燃剂^[1]

含卤磷酸酯型阻燃剂是一类含卤量很少的磷酸酯阻燃剂,燃烧时产生聚偏磷酸、三卤化磷、三卤氧磷等,这些燃烧产物相互作用,覆盖于聚合物表面隔绝空气,形成凝聚相和蒸气相,发挥阻燃作用。

由于磷和卤素的协同作用,卤代磷酸酯阻燃效果极佳。例如美国 FMC 公司溴化磷酸酯(商品牌号 PB-460),由于磷与溴的协同作用,阻燃效率远高于只含磷或只含溴的阻燃剂。日本也有这类产品如磷酸三(氯乙酯)、磷酸三(氯丙酯)、磷酸三(二氯丙酯)和磷酸三(三溴新戊酯)。但由于近年来的阻燃技术的非卤化趋势,似乎未得到很大发展。

4 结语

阻燃技术的非卤化是日本近年来以及今后重要的发展方向。非卤化阻燃剂虽然有氢氧化铝、氢氧化镁等无机金属化合物阻燃剂,但因填充量过大,往往严重影响聚合物的物性,硅氧烷系非卤阻燃剂虽然性能好,但价格偏高,而磷系阻燃剂既无氢氧化铝、氢氧化镁的缺点,价格也远低于硅氧烷系阻燃剂,所以磷系阻燃剂非卤化阻燃技术成为日本的开发重点。

参考文献

- [1] 鹿海军等. 磷系阻燃剂的研究新进展[J]. 化工新型材料, 2001(21):7
- [2] 宫地保好. エンバラ, レオフォス(リン酸エステル), ポリセフの特長と麻用[J]. ポリマダイジェスト, 1999(10):48
- [3] 西汉仁. 最近的环境对麻用难燃剂の開発动向[J]. ファインケミカル, 2002, 29(98):5
- [4] 梁誠. 我国阻燃剂发展动向[J]. 化工新型材料, 2001, 29(8):5
- [5] 黄汉生. 日本塑料阻燃剂发展动向[J]. 现代化工, 1998, (814):38
- [6] 吴金坤. 硅酮系阻燃剂及其阻燃技术[J]. 化工新型材料, 2000, 28(7):12
- [7] 每熊休. ポリリン酸塩系阻燃剂の開発[J]. ファインケミカル, 2002, 29(5):33
- [8] 小林強. 赤リン系阻燃剂の開発と应麻用[J]. ファインケミカル, 2000, 29(5):4
- [9] 冲崎章夫. リン-热膨胀黒鉛复合难燃剂[J]. ファインケミカル, 2000, 29(5):28
- [10] 木村凌活. 缩合リン酸エステル系难燃剂の研究開発动向[J]. ファインケミカル, 2000, 29(5):27
- [11] 徳安范昭. リン系难燃剂の各种グレートと麻用について[J]. ポリマダイジェスト, 1990(10):42