

# 阻燃剂的研究现状及发展前景\*

许红英,张俊杰,李红霞

(河北理工大学化工与生物技术学院,唐山 063009)

**摘要** 介绍了国内外阻燃剂的生产状况和市场分布情况,对各类阻燃剂的优缺点进行了比较;重点介绍了近年来一些新技术如微胶囊化、表面改性技术、协同阻燃技术等阻燃剂中的应用状况;指出我国阻燃剂工业应向着环保、低毒、高效的方向发展,评述了新型阻燃剂的研究进展。

**关键词** 阻燃剂 微胶囊化 表面改性技术 协同阻燃技术

## Present Status and Development on Flame Retardant

XU Hongying, ZHANG Junjie, LI Hongxia

(College of Chemical Engineering and Biological Technology, Hebei Polytechnic University, Tangshan 063009)

**Abstract** In this paper, the situation of production and market distribution about flame retardants are introduced. The advantages and disadvantages of different flame retardants are compared. The application of new technologies in flame retardants is described, such as microencapsulation, surface modification, synergistic effect et al. The developing tendency of the flame retardant industry should be focused on environmental protection, low toxicity and high efficiency. Further more, the evolvement of new flame retardant is reviewed.

**Key words** flame retardant, microencapsulation, surface modification, synergistic effect

## 0 引言

高分子材料具有很多优越性能,广泛应用于电子、机械、化工、航空航天等领域。随着人们对火灾防范意识的提高以及减灾防灾理念的增强,人们对材料的阻燃要求也愈来愈高,使阻燃剂的研制、生产及推广应用得以迅速发展,阻燃剂的品种日趋增多、产量急剧上升。

据粗略估计,全球 65%~70%的阻燃剂用于塑料,20%用于橡胶,5%用于纺织品,3%用于涂料,2%用于纸张及木材<sup>[1,2]</sup>。目前,对于塑料产品,就产量来看,阻燃剂的产量已成为仅次于增塑剂的塑料助剂,而就产量的年增长率而言,阻燃剂也位居各种塑料助剂的前列。近年来,随着防火安全标准的要求日益严格和塑料产量的快速增长,全球阻燃剂的消耗量及销售一直呈增长的趋势。2002年<sup>[3]</sup>,阻燃剂总消耗量为120万吨/年以上,其中85%为添加型阻燃剂,15%为反应型阻燃剂。预计近年内,全球阻燃剂需求量年均增长率达4%~5%(亚太地区略高),到2007年,全球阻燃剂总用量可达到145~155万吨。

## 1 阻燃剂的生产现状与市场分布情况

### 1.1 国外阻燃剂的生产状况

北美、西欧、日本是世界上阻燃剂最大的消费地区,分别占消费市场的30%、33%、18%,亚洲(不包括日本)占19%。世界各地区阻燃剂消费的构成也各不相同,欧洲用量最大的是无机系阻燃剂,而美国、日本、亚洲消费量最大的都为溴系阻燃剂,美

国和日本分别占总消费的35%和40%,而亚洲竟高达60%。表1列出了国外阻燃剂市场分布状况。

表1 国外阻燃剂市场分布状况<sup>[4]</sup>

国家 (地区)	无机 阻燃剂	溴系 阻燃剂	有机 磷系	氯系 阻燃剂	其它 阻燃剂
欧洲	33%	28%	25%	4%	10%
美国	24%	35%	26%	8%	7%
亚洲	25%	60%	7%	8%	-
日本	30%	40%	20%	2%	8%

### 1.2 国内阻燃剂的生产状况

我国的阻燃剂生产起步晚,生产规模小,工艺水平比较落后,产品结构也趋于单一化和老化。如从无机、溴系、有机磷系等阻燃剂的生产、使用情况看,国内开发研制的阻燃剂还存在相当多的问题,且科技含量也较低,仅适用于建筑交通等技术性要求不强的领域,在对阻燃剂性能要求较高的电子工业、航空等高科技领域中应用的还很少,特别是一些高效低毒的阻燃剂,仍然基本上依靠进口。国内生产和在用的阻燃剂80%以上是溴系阻燃剂和氯系阻燃剂。据报道,截止到2003年,我国阻燃剂总生产能力约15万吨/年,阻燃剂品种有120多种<sup>[5]</sup>。

## 2 各类阻燃剂的性能特点及新技术进展

### 2.1 无机阻燃剂及其技术进展

无机阻燃剂分解温度高,除了有阻燃效果外,还有抑制发烟

\*唐山市重点实验室项目

许红英:1975年生,硕士研究生 李红霞:通讯联系人,1963年生,女,教授,博士,研究方向为功能高分子材料的研究 Tel:0315-2592453 E-mail:hxli@heut.edu.cn

和毒性的作用,目前国外工业发达国家,无机阻燃剂消费量远远高于有机阻燃剂。主要使用的品种有氢氧化铝、氢氧化镁、红磷等<sup>[6,7]</sup>。但由于无机阻燃剂大部分是填料型的,在高分子材料中相容性差、添加量大、难于分散,并且会降低材料的物理机械性能及加工性能。所以改进产品性能和高聚物加工工艺问题是无机阻燃剂面临的一个新的挑战。为解决上述问题,近年来研制了几种制备无机阻燃剂的新技术以改善其使用性能。

### (1) 无机阻燃剂的微胶囊化

微胶囊技术是近20年来发展起来的新技术,其制备方法就是将液体、固体或气体囊心物质(芯材)分细,然后以这些微滴(粒)为核心,使聚合物成膜材料(壁材)在其上沉积涂层,形成一层薄膜,将囊心微滴(粒)包覆<sup>[8]</sup>。由于微胶囊能保护物质免受环境影响,改变物质重量、状态或表面性能,隔离活性成分,降低挥发性和毒性等多种作用,所以将该技术应用于无机阻燃剂,就可以防止无机阻燃剂迁移、提高阻燃效力、改善热稳定性等。目前,微胶囊技术在无机阻燃剂中的工业化应用主要是微胶囊化红磷<sup>[9]</sup>。欧洲和日本等国家均已工业化生产,而我国还处在研制阶段,如鞠剑峰等制备的超细赤磷微胶囊阻燃剂对棉织品的阻燃效果达到A级标准<sup>[10]</sup>。而国际上的研究热点则是将无机类阻燃剂进行微胶囊化处理,应用于其它阻燃体系当中,例如协同体系和膨胀型体系等<sup>[11,12]</sup>。

### (2) 无机阻燃剂的纳米化

如要达到同等的阻燃标准,无机阻燃剂的添加量远大于相应的卤系阻燃剂,这就会造成树脂的机械性能严重下降,难于成型和加工。为改善无机阻燃剂与树脂的亲合性,提高阻燃成分在树脂中的分散度和均匀度,必须引入纳米技术对无机阻燃剂进行超细化处理<sup>[13,14]</sup>。由于阻燃作用的发挥是由化学反应所支配的,而等量的阻燃剂,其粒径愈小,比表面积就愈大,阻燃效果就愈好。目前比较成功的应用实例是纳米化ATH(氢氧化铝)。由于纳米化以后的ATH表面活性大大增强,抵消了由于其与树脂极性不同而引起树脂机械性能下降的影响,并起到了刚性粒子的增塑作用。研究表明,纳米级ATH具有纯度高、粒度超级细化、阻燃性能好等优点,具有很好的发展潜力<sup>[15,16]</sup>。

### (3) 无机阻燃剂的表面改性

氢氧化铝和氢氧化镁由于无卤、无毒、不挥发等许多优点而成为使用量最大的两种无机阻燃剂,特别是氢氧化镁,因其同时还具有良好的抑烟、消烟性能,从而在阻燃以及协同阻燃等诸多方面很受重视。但是由于氢氧化铝和氢氧化镁的表面极性大、颗粒易聚集成团,与树脂相容性差,在树脂中分散不好等原因影响了其应用。表面改性技术<sup>[6,17]</sup>的应用则能够很好地解决上述问题,并且经过改性的氢氧化铝和氢氧化镁还有助于提高高聚物制品的机械强度。

目前对氢氧化铝和氢氧化镁的表面改性处理主要是使用表面活性剂、偶联剂和硅烷等对其进行预处理,改善表面极性,提高与树脂的相容性和分散性。经过表面改性处理的氢氧化铝和氢氧化镁,其阻燃性能和被阻燃基材的抗拉强度、伸长率等与处理前相比均有大幅提高<sup>[18,19]</sup>。

采用无机阻燃剂进行表面改性、表面包覆和超细化等3种工艺相结合的处理技术,以最大限度地改进纤维和高分子材料的阻燃性能,是无机阻燃剂研究的热点课题。

## 2.2 溴系阻燃剂及其技术进展

溴系阻燃剂的阻燃性能比相应的氯系约高50%,并且可以同时气相和凝聚相中起到阻燃作用,另外还具有与高聚物相容性好,不恶化基材的物理机械性能和电气性能等诸多优点。这使得溴系阻燃剂发展迅速,并成为世界上产量最大的有机阻燃剂之一<sup>[20]</sup>。但是,溴系阻燃剂也有严重缺点:降低被阻燃基材的抗紫外线稳定性,燃烧时生成较多的烟、腐蚀性气体和有毒气体,使用多溴二苯醚阻燃的树脂燃烧产物中有致癌物二噁英等。以下是两种比较有发展前景的改进溴系阻燃剂性能的新技术。

### (1) 溴系阻燃剂的协同阻燃

协同阻燃技术即同时使用2种以上的阻燃剂或应用2种以上的阻燃机理来开发阻燃剂的品种或剂型,从而克服单一阻燃剂的相应缺点,使其性能互补,达到降低阻燃剂用量,提高材料阻燃性能、加工性能及物理机械性能等目的。目前人们研究较多的协同技术是磷-卤协同、磷-氮协同、溴-无机协同等<sup>[21~23]</sup>。对于溴系阻燃剂,协同阻燃技术的应用有两种:其一是抑制和消除溴系阻燃剂燃烧产生的大量烟雾<sup>[24]</sup>,如溴系阻燃剂与钼化合物、锡锌化合物、硅系化合物等的协同;其二是消除溴系阻燃剂燃烧时产生的大量腐蚀性HBr和有毒气体,如溴系阻燃剂与氢氧化镁的协同以及磷-卤协同。当前,在同一分子内同时含有磷及溴的磷-卤协同阻燃剂(如某些溴代磷酸酯)是有机阻燃剂的研究热点,同时具有磷-溴-氮协同的阻燃剂也已经有了报道<sup>[25]</sup>。可以说,协同阻燃技术将是各型阻燃剂发展的大趋势之一。

### (2) 溴系阻燃剂的高聚物及齐聚物

含溴高聚物阻燃剂具有挥发性低、分散相溶性好、不易迁移和起霜、热稳定性好及低毒等特点,可有效克服低分子溴阻燃剂发烟量高、产生有毒气体和腐蚀性气体、降低被阻燃基材抗紫外线稳定性的问题<sup>[6]</sup>。特别是由于其本身是高分子聚合物,与多种树脂均具有良好的相容性,且与高聚物共熔,在基材中分散均匀,因此不会降低高聚物的机械性能和电气性能。有的高聚物阻燃剂还会使被阻燃基材具有一些特殊性能:如溴代聚苯乙烯可改善树脂的加工性能并且不产生二噁英;聚丙烯酸五溴苄酯可赋予树脂优异的抗紫外线性能;缩合溴代萜烯具有优异的抗辐射性能等<sup>[26,27]</sup>。

## 2.3 有机磷系阻燃剂及其技术进展

有机磷系阻燃剂也是非常重要的一类有机阻燃剂,在有机磷系阻燃剂当中,最重要的阻燃剂是磷酸酯类阻燃剂<sup>[6]</sup>。含有卤素的磷酸酯,由于同时具有磷-卤协同阻燃作用及增塑功能,颇受青睐。此外,具有其它协同效应的磷酸酯类阻燃剂近年来也取得了很大发展。开发出高效、低毒且具有良好协同效能的磷酸酯类阻燃剂是有机磷系阻燃剂的发展方向之一。

有机磷系阻燃剂的另一个发展方向是膨胀型阻燃剂<sup>[28~30]</sup>。它是应用磷-氮协同、不燃气体发泡、多元醇和酯脱水炭化形成阻燃碳化层等多种阻燃机理共同作用而起到阻燃效果的。并且因其阻燃效果好、无滴落、低毒、无腐蚀性气体放出、不迁移到树脂表面、不产生对人体细胞诱变物、不影响树脂的机械电气性能而被广泛应用于军事设施、电缆阻燃包覆、电子工业等领域。可以预料,膨胀型阻燃剂将是最重要的阻燃剂之一,甚至会最终取代卤系阻燃剂。

### 3 结束语

随着人们对可燃材料阻燃的重视,阻燃剂已经随着高分子材料的广泛应用而得到了很大发展,并且随着人们环保意识的增强,新型阻燃剂品种不断出现,一些新兴技术也被不断地应用到阻燃剂的研究和生产当中。国外对阻燃剂的研究已进入相对完善的发展阶段,环保型、复配型、膨胀型阻燃剂很受青睐;而在国内,阻燃剂还是一个新生的工业,有关研究起步较晚,虽已取得了长足的发展,但是与先进国家相比,在产量和品种结构上都还有一定的差距。目前,国内研究和发展的重点集中在无机阻燃剂、红磷微胶囊化、膨胀型阻燃剂等领域,并取得了一定的成果。今后,阻燃剂的发展趋势将是无毒、无卤、低烟、对环境冲击最小而具有最佳阻燃性能的新型阻燃剂体系。可以预言,在全球范围内阻燃剂将有一个蓬勃发展的前景。

### 参考文献

- 夏俊,王良芥,罗和安.阻燃剂的发展现状和开发动向[J].应用化工,2005,34(1):1
- 胡志鹏,杨燕.塑料添加剂市场惊现六大热门[J].精细化工原料及中间体,2004,2:18
- 欧育湘.国外阻燃剂发展动态及对发展我国阻燃剂工业之浅见[J].阻燃材料与技术,2003,2:1
- 欧育湘.减灾环保:阻燃剂发展与与时俱进[J].安全与健康,2003,(07S):51
- 梁诚.阻燃剂生产现状与发展趋势[J].中国石油和化工,2003,(9):22
- 欧育湘,等.阻燃高分子材料[M].北京:国防工业出版社,2001
- 周广英,吴会军.氢氧化镁阻燃剂及其前景展望[J].材料导报,2004,18(专辑):260
- 张可达,徐冬梅,王平.微胶囊化方法[J].功能高分子学报,2001,14:474
- Pecht M, Deng Y L. Electronic device encapsulation using red phosphorus flame retardants [J]. Microelectronics Reliability, 2006, 46(1): 53
- 鞠剑峰,胡啸林,苏广均.超细赤磷微胶囊阻燃剂对棉织品的阻燃效果研究[J].印染助剂,2004,21(1):48
- Saihi D Vroman, Giraud I S, et al. Microencapsulation of ammonium phosphate with a polyurethane shell part 1: Coacervation technique [J]. Reactive & Functional Polym, 2005, 64(3): 127
- Giraud S, Bourbigot S, Rochery, et al. Flame retarded polyurea with microencapsulated ammonium phosphate for textile coating [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88(1): 106
- Hong C, et al. Tensile and flammability properties of polypropylene based RTPO/clay nanocomposites for cable insulating material [J]. J Appl Polym Sci, 2005, 97(6): 2375
- Berta M, Lindsay C, Pans G, et al. Effect of chemical structure on combustion and thermal behaviour of polyurethane elastomer layered silicate nanocomposites [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(5): 1179
- Wang Z Y, Han E H, Ke W. Influence of nano-LDHs on char formation and fire-resistant properties of flame-retardant coating [J]. Prog in Organic Coat, 2005, 53(1): 29
- Jiao C M, Wang Z Z, et al. Flame retardation of ethylene-vinyl acetate copolymer using nano magnesium hydroxide and nano hydrotalcite [J]. J Fire Sci, 2006, 24(1): 47
- 刘丽君,郭奋,陈建峰.纳米氢氧化铝阻燃剂表面改性及其在聚丙烯中的应用[J].中国塑料,2004,18(2):74
- Wang Z Z, Chen Z, et al. Effects of surface modifiers on mechanical and rheological properties of halogen-free flame retarded polyethylene composites [J]. Polymer-Plastics Techn Eng, 2006, 45(2): 191
- Zhang X G, Guo F, et al. Investigation of interfacial modification for flame retardant ethylene vinylacetate copolymer/alumina trihydrate nanocomposites. Polymer Degradation and Stability, 2005, 87(3): 411
- 杨娜,徐晓楠.我国溴系阻燃剂生产结构、发展新动向[J].消防技术与产品信息,2004,4:56
- Du L C, Qu B J, Xu Z J. Flammability characteristics and synergistic effect of hydrotalcite with microencapsulated red phosphorus in halogen-free flame retardant EVA composite [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(5): 995
- Mohamed O A, Abdel-Mohdy F A. Preparation of flame-retardant leather pretreated with pyrovatex CP [J]. J Appl Polym Sci, 2006, 99(5): 2039
- Li Q, Jiang P K, Wei P. Synthesis, characteristic and application of new flame retardant containing phosphorus, nitrogen and silicon [J]. Polym Eng Sci, 2006, 46(3): 344
- Xu J Z, Jiao Y H, et al. Zinc hydroxystannate or zinc stannate-coated calcium carbonate as flame retardant for semirigid poly(vinyl chloride) [J]. J Fire Sci, 2006, 24(2): 105
- Howell B A, Wu H. Thermal degradation of 2,4,6-tri(bromo)(x)anilino-1,3,5-triazines [J]. J Thermal Analysis and Calorimetry, 2006, 83(1): 79
- 尹国强,廖列文,康正.塑料阻燃剂的合成研究进展[J].应用化工,2003,32(4):12
- Levchik S V, Weil E D. Flame retardants in commercial use or in advanced development in polycarbonates and polycarbonate blends [J]. J Fire Sci, 2006, 24(2): 137
- 郭卫红,汪济奎,张德震,等.聚烯烃阻燃剂及膨胀型阻燃剂的研究进展与展望[J].材料导报,2002,16(3):56
- Demir H, Balkose D, Ulku S. Influence of surface modification of fillers and polymer on flammability and tensile behaviour of polypropylene-composites [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(5): 1079
- Demir H, Arkis E, Balkose D, et al. Synergistic effect of natural zeolites on flame retardant additives [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 89(3): 478

(责任编辑 周真真)