

聚合物本质阻燃改性研究新进展

毛郑州¹ 吴彦城^{2,3} 汪朝阳^{2*}

(1.广东省云浮市公安消防支队,云浮 527300;2.华南师范大学化学与环境学院,广州 510006;
3.华南理工大学材料科学与工程学院,广州 510640)

摘 要 聚合物本质阻燃改性通过共聚的方式,将磷、氮、硅和卤素等阻燃元素或耐高温单体直接引入聚合物主链或侧链中,以提高聚合物材料的阻燃性,克服了一般添加型阻燃剂易于从聚合物表面迁移或挥发的缺点,且除提高阻燃性能外对聚合物的其他性能影响较小。按照聚合物材料和引入阻燃元素的不同类型,综述了近 3 年聚合物本质阻燃改性的研究进展,展望了其发展方向,指出无卤型反应性新单体的设计是聚合物本质阻燃改性的关键。

关键词 聚合物,阻燃剂,本质阻燃改性,反应性单体,研究进展

Research progress in inherent flame retardance modification of polymer

Mao Zhengzhou¹ Wu Yancheng^{2,3} Wang Zhaoyang²

(1.Yunfu Detachment,Guangdong Provincial Police Fire Corps,Yunfu 527300;
2.School of Chemistry and Environment,South China Normal University,Guangzhou 510006;
3.College of Materials Science and Engineering,South China University of Technology,
Guangzhou 510640)

Abstract Overcoming the disadvantages of adding additive that the flame retardant is easy to move or evaporate from the polymer matrix,the inherent flame retardance modification of polymer exhibits superior flame retardance,it can greatly enhance the flame-retardant property without changing other properties. Inherent flame retardance modification of polymer usually is realized via copolymerization with a functional monomer containing flame retardant elements,such as P,N,Si and halogen. Classifying as different polymer and flame retardant type,the recent progresses in the inherent flame retardance modification of polymer were reviewed and prospected their development direction. It can be pointed out that the design of non-halogen reactive monomer was the key to the modification of inherent flame retardance of polymer.

Key words polymer, flame retardant, inherent flame retardance modification, reactive monomer, research progress

聚合物阻燃改性的主要方法是对其添加阻燃剂进行共混,普遍存在着添加量大、相容性差、易析出等不足,特别是某些添加型阻燃剂可能导致聚合物的机械性能下降。鉴于此,研究者们对聚合物进行化学改性,希望得到本身就具有阻燃性能的聚合物,从而实现聚合物的本质阻燃,主要从两个方面着手^[1-2]:(1)通过共聚、接枝等手段在聚合主链或者侧链引入磷、氮、硅和卤素等阻燃元素,获得本身就具有阻燃性的聚合物;(2)设计一些主链含有特殊化学结构的聚合物,使材料自身具有耐高温、抗氧化、不易

燃、阻燃功能持久等特点。目前,聚合物的本质阻燃改性研究受到广泛关注。笔者按照聚合物材料种类和引入阻燃元素的不同类型,综述了近 3 年的研究新进展。

1 聚酯本质阻燃改性研究

聚酯是本质阻燃改性研究中的重点,特别是聚对苯二酸乙二醇酯(PET)。PET 具有良好的物理性能,但其极限氧指数(LOI)为 22%,故其阻燃改性的研究较多^[3],尤其是本质阻燃研究备受关注^[4]。

基金项目:国家自然科学基金(20772035);广东省自然科学基金(2014A030313429);广州市科技计划科学研究专项(201607010251);广东省科技计划项目(2017A010103016)

作者简介:毛郑州(1983-),男,工程师,从事阻燃材料研究与防火消防工作。

联系人:汪朝阳,男,教授,从事功能材料的研究。

有机磷阻燃剂由于具有高效、低烟、低毒、无卤等优点,被广泛用于聚合物的阻燃改性研究,目前通过将磷系阻燃剂引入到 PET 主链中而获得具有本质阻燃的共聚酯有较多的文献报道^[5]。

这方面四川大学王玉忠院士课题组做了大量的研究。例如,他们先设计合成了两端含有羟基的钠离子含磷单体 DHPPQ-Na,然后再与对苯二酸和乙二醇共聚,制备了含离子基团的共聚酯 PETIn。相对于纯 PET,当 PETIn 中 DHPPQ-Na 含量为 10% (摩尔分数,下同)时,PETIn 的 LOI 由 22% 提高至 31%。当在含 28% 氧的气体氛围中燃烧时,其火焰传播明显减慢,并且在 25s 内熄灭,没有熔融滴落现象,燃烧的残留物明显增多^[6]。若是使用类似的钾离子含磷单体进行共聚,LOI 可提高至 33%^[7]。

氮系阻燃剂也被应用于 PET 本质阻燃中。例如,Jing 等^[8]将偶氮苯基团引入 PET 主链,其热稳定性明显提高。不仅 $T_{5\%}$ 和 LOI 相比纯 PET 明显提高,当其在含 28% 氧的气体氛围中燃烧时,火焰传播非常缓慢,且在 30s 内熄灭,无熔融滴落现象,燃烧残留物明显增多。类似地,可将含吡咯二酮单体 DPDPI 引入 PET 主链,当添加量为 10% 时,LOI 可达 30.4%,燃烧级别能达到 UL94 V-0 级,且无熔融滴落现象,燃烧热释放速率和烟释放速率明显降低^[9]。

除直接在 PET 链中引进阻燃元素磷、氮等外,也可与本身具有热稳定性结构的单体共聚,得到不含磷、氮元素但却具有较高热稳定性的共聚酯。例如,王玉忠院士课题组设计了系列芳香结构单体,它们含苯乙炔、双酚 A、芳基醚等结构,与对苯二酸和乙二醇共聚后都能明显提高 PET 的热稳定性。当共聚酯主链含 30.6% 的 Ar-O-Ar-O-Ar 时,LOI 提高至 34.1%,燃烧级别达到 UL94 V-0 级^[10-12]。

聚乳酸(PLA)是另一种重要的聚酯材料,具有良好的机械性能,在纺织、包装、电子电器、汽车、航空等领域有着广泛应用。但是,PLA 本身的热稳定性差、易燃,阻燃性能只有 UL-94 HB 级,燃烧时有熔滴现象^[13]。因此,对其进行阻燃改性^[14],尤其是设计具有本质阻燃的 PLA 非常重要。例如,杨立新等^[15]将溴系阻燃剂引进到 PLA 链中,得到阻燃效果较好的 PLA 材料。

当然,对 PLA 本质阻燃改性更重要的方法是将含磷阻燃单体引入到 PLA 链中。在这方面,四川大学王玉忠院士课题组做了大量的工作。他们首先设计合成出含磷反应性单体,如 DOPO-HQ^[16] 或二氯

磷酸乙酯^[17]等,然后使其与含有端羟基的 PLA、1,6-己二异氰酸酯发生共聚,即可制备主链含有磷系阻燃剂的 PLA,燃烧级别能达到 UL94 V-0 级。

苯并咪唑类化合物具有较好的热稳定性,是一类较好的氮系阻燃剂^[18],故可将苯并咪唑引入到 PLA 的主链中以提高其阻燃性能^[19]。Xiong 等^[20-21]的系列研究工作表明,将联苯并咪唑^[20]和含氮量更高、类似苯并咪唑结构的嘌呤^[21]引入到 PLA 主链中,PLA 的热稳定性可因这些含氮结构的引入而大大提高,能够得到具有阻燃效果较好的本质阻燃 PLA 材料^[22]。

最近,Wang 等^[23]利用含磷的二醇类单体,与脂肪二酸聚合,开发出一系列末端含有羧基、主链含有磷系阻燃剂的聚酯材料,其热稳定性相对于未改性的聚酯明显提高。进一步地将其用做环氧树脂(EP)的固化剂,所得 EP 的 $T_{5\%}$ 和 LOI 比无磷聚酯固化的 EP 明显提高,燃烧热释放速率和烟释放速率明显降低,燃烧级别能达到 UL94 V-2 级。

2 环氧树脂本质阻燃改性研究

EP 是聚合物基复合材料的主要基体之一,但其 LOI 只有 20% 左右,且燃烧时热释放速率大、释放热量高、火焰传播速率快。因此,对 EP 进行阻燃改性显得十分必要^[24]。其中,设计合成 EP 链中含有阻燃元素的本质改性研究备受关注^[24-25]。目前,这方面的研究主要是设计含磷系阻燃剂的多羟基或多氨基单体用作 EP 固化剂^[26]。

其中,华南理工大学赵建青课题组进行了系列深入研究^[24]。例如,他们将磷(DOPO)、氮阻燃元素引入到二羟基单体中后用作固化剂,能够明显提高 EP 的阻燃性能。在 800℃ 下,EP 残炭率随着磷含量的增加而提高。当 EP 的磷含量仅为 0.25% (wt,质量分数,下同)时,LOI 增加至 30.5%,阻燃级别达到 UL-94 V-1 级,燃烧过程中不产生熔融滴落物;磷含量为 0.50% 时,EP 的阻燃级别达到 UL-94 V-0 级,LOI 高达 39.7%^[27]。最近,Luo 等^[28]将上述含磷单体 DOPO 更换为磷杂吡嗪阻燃剂,设计了类似的同时含有磷、氮阻燃元素的单体,将其引入到 EP 链中制备了具有本质阻燃的 EP 材料。

另外,中国科学技术大学胡源课题组也在 EP 本质阻燃改性方面做了大量工作^[29]。例如,他们设计合成了含有多羟基的六方氮化硼单体 BNO,用于含有硅侧链 EP 的固化,制备了同时含有氮、硼和硅元素的 EP 纳米复合材料,其燃烧时残炭率和损失

50%重量时温度比未改性的 EP 明显提高。当添加 3%的 BNO 时,EP 纳米复合材料的峰值热释放率和总放热量分别降低了 53.1%和 32.6%^[30]。

3 聚氨酯本质阻燃改性研究

聚氨酯(PU)被广泛应用于制造胶粘剂、合成革以及泡沫塑料等,但易燃性限制了其应用,故对 PU 的阻燃改性研究受到了广泛关注^[31]。将含磷单体 PTMA 通过共聚引入到 PU 链中,可合成具有本质阻燃性能的柔性聚氨酯泡沫。添加 7.8%的 PTMA 时,相对于未改性的 PU 泡沫,LOI 由 17%提高至 23%,最大热释放速率和总热释放量分别减少了 27%和 56%,残炭率明显提高^[32]。

在 PU 链中同时引入氮、磷阻燃元素,可利用它们的协同效应提高 PU 的阻燃性^[33]。Wazarkar 等^[34]利用这种思路制备了网状结构 PU,改性 PU 的阻燃性取决于磷含量,其阻燃效果随磷含量的提高而增加。当添加 0.8%的磷和 1%的氮时,LOI 可提高至 37%,在 650℃燃烧时获得的残炭率从 1.24%提高至 3.82%,燃烧级别达到 UL94 V-0 级。

4 其他聚合物本质阻燃改性研究

聚酰胺(PA)作为一种工程塑料,其燃烧自熄时间较长。最近,Ge 等^[35]先合成了磷系阻燃单体 DDP,将其进一步与己二酰氯、己二胺共聚,制备了本质阻燃 PA。当添加 7.5%的 DDP 时,其 LOI 提高至 28.0%,最大热释放速率减少了 37.8%,燃烧级别达到 UL94 V-2 级;添加 10%的 DDP 时,其 LOI 进一步提高至 29.0%,燃烧级别达到 UL94 V-1 级。

聚芳醚酮是一种重要的特种工程塑料,可应用于多个高端领域。各种通过化学改性开发本质阻燃聚芳醚酮类树脂的研究也得到广泛关注^[36]。最近,张兴迪等^[37]将含磷单体 4,4'-二氟二苯基磷氧引入到聚芳醚酮链中,得到的共聚物具有优异的阻燃性能,其薄膜的垂直燃烧测试为 UL94 VTM-0 级,LOI 最高能达到 50%。

聚苯乙烯(PS)是一种易燃的热塑性材料。Hu 等^[38]设计了同时含有磷、氮的乙烯单体 DMPMA,然后进一步与苯乙烯共聚,在 PS 链中引入磷-氮阻燃剂,随着 DMPMA 含量增加,PS 的释热率、最大热释放速率和总热释放量逐渐降低,LOI 逐渐提高。当添加 30%的 DMPMA 时,相对于未改性的 PS,其 LOI 由 18%提高至 27.5%,在 700℃燃烧时

残炭率由 0.6%提高至 4.4%。

2016 年,Jiang 等^[39]设计了一个类似含磷的乙烯单体 DOPO-AA,然后进一步与甲基丙烯酸甲酯共聚,在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)链中引进了磷阻燃剂。当添加 10%的 DOPO-AA 时,其 LOI 由未改性 PMMA 的 16%提高至 21%,在 500℃燃烧时残炭率由 0%提高至 2.12%,最大热释放速率和总热释放量明显减少。

5 结语

本质阻燃的聚合物具有挥发性小、迁移性较低的特点,可长时间维持阻燃性能,符合聚合物阻燃改性发展的方向,未来将逐渐取代以添加阻燃剂来改性聚合物的方式。因此,设计各种多功能的反应性阻燃单体并应用于共聚等化学改性,代表了阻燃聚合物材料的发展方向,值得深入研究和开发。

参考文献

- [1] 张利芬,杨先贵,王公应.反应型阻燃剂在聚合物中的应用研究进展[J].工程塑料应用,2014,42(7):114-117.
- [2] Chen L,Wang Y Z.A review on flame retardant technology in China.Part I: Development of flame retardants[J].Polym Adv Technol,2010,21(1):1-26.
- [3] 许虹,计红梅,张振雄,等.聚酯纤维阻燃改性进展[J].合成技术及应用,2016,31(3):21-24.
- [4] Wang J S,Zhao H B,Ge X G,et al.Novel flame-retardant and antidripping branched polyesters prepared via phosphorus-containing ionic monomer as end-capping agent[J].Ind Eng Chem Res,2010,49(9):4190-4196.
- [5] 马敬红,龚静华,杨曙光,等.分子内阻燃 PET 纤维的结构性能[J].纺织学报,2012,33(6):107-110.
- [6] Zhang Y,Chen L,Zhao J J,et al.Phosphorus-containing PET ionomer: from ionic aggregates to flame retardance and restricted melt-dripping [J].Polym Chem,2014,5(6):1982-1991.
- [7] Zhang Y,Ni Y P,He M X,et al.Phosphorus-containing copolyesters:the effect of ionic group and its analogous phosphorus heterocycles on their flame-retardant and anti-dripping performances[J].Polymer,2015,60:50-61.
- [8] Jing X K,Wang X S,Guo D M,et al.The high-temperature self-crosslinking contribution of azobenzene groups to the flame retardance and anti-dripping of copolyesters[J].J Mater Chem A,2013,1(32):9264-9272.
- [9] Dong X,Chen L,Duan R T,et al.Phenylmaleimide-containing PET-based copolyester:cross-linking from $2\pi + \pi$ cycloaddition toward flame retardance and anti-dripping [J].Polym Chem,2016,7(15):2698-2708.
- [10] Guo D M,Chen X Q,Tang L,et al.PET-based copolyesters with bisphenol A or bisphenol F structural units: Their dis-

- tinct differences in pyrolysis behaviours and flameretardant performances[J]. *Polym Degrad Stab*, 2015, 120:158-168.
- [11] Guo D M, Fu T, Ruan C, et al. A new approach to improving flame retardancy, smoke suppression and anti-dripping of PET: via arylene-ether units rearrangement reactions at high temperature[J]. *Polymer*, 2015, 77:21-31.
- [12] Fu T, Guo D M, Wu J N, et al. Inherent flame retardation of semi-aromatic polyesters via binding small-molecule free radicals and charring[J]. *Polym Chem*, 2016, 7(8):1584-1592.
- [13] Zhao X M, Guerrero F R, Lorca J, et al. New superefficiently flame-retardant bioplastic poly(lactic acid): flammability, thermal decomposition behavior, and tensile properties[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2016, 4(1):202-209.
- [14] Jing J, Zhang Y, Fang Z P. Diphenolic acid based biphosphate on the properties of polylactic acid: synthesis, fire behavior and flame retardant mechanism[J]. *Polymer*, 2017, 108:29-37.
- [15] 杨立新, 胡秀丽, 黄宇彬, 等. 阻燃型聚乳酸基聚氨酯的合成与表征[J]. *应用化学*, 2016, 33(1):47-52.
- [16] Yuan X Y, Wang D Y, Chen L, et al. Inherent flame retardation of bio-based poly(lactic acid) by incorporating phosphorus linked pendent group into the backbone[J]. *Polym Degrad Stab*, 2011, 96(9):1669-1675.
- [17] Wang D Y, Song Y P, Lin L, et al. A novel phosphorus-containing poly(lactic acid) toward its flame retardation[J]. *Polymer*, 2011, 52(2):233-238.
- [18] 毛郑州, 李建晓, 薛福玲, 等. 阻燃剂苯并咪唑的微波合成研究进展[J]. *化学研究与应用*, 2012, 24(4):497-502.
- [19] 莫广珍, 吴彦城, 王群芳, 等. 胺甲基苯并咪唑改性聚乳酸的合成与表征[A]. 全国高分子学术论文报告会[C]. 苏州: 2015. 217.
- [20] Xiong J F, Luo S H, Wang Q F, et al. Synthesis and characterization of a novel flame retardant, poly(lactic acid-co-3,3'-diaminobenzidine)[J]. *Des Monomers Polym*, 2013, 16(4):389-397.
- [21] Xiong J F, Wang Q F, Peng P, et al. Design, synthesis and characterization of a potential flame retardant poly(lactic acid-co-pyrimidine-2,4,5,6-tetramine) via direct melt polycondensation[J]. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131(10):40275.
- [22] 汪朝阳, 熊金峰. 一种相容性聚乳酸阻燃剂的制备方法: 中国, 201210207082.8[P]. 2014-02-05.
- [23] Wang X L, Chen L, Wu J N, et al. Flame-retardant pressure-sensitive adhesives derived from epoxidized soybean oil and phosphorus-containing dicarboxylic acids[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2017, 5(4):3353-3361.
- [24] Wirasaputra A, Yao X H, Zhu Y M, et al. Flame-retarded epoxy resins with a curing agent of DOPO-triazine based anhydride[J]. *Macromol Mater Eng*, 2016, 301:982-991.
- [25] Zhang Y C, Xu B Q, Xu G L, et al. Preparation of phosphorous- and nitrogen-containing epoxy emulsion and its flame retardancy[J]. *Polym Bull*, 2016, 73(5):1393-1403.
- [26] Chang H C, Lin H T, Lin C H, et al. Facile preparation of a phosphinated bisphenol and its low water-absorption epoxy resins for halogen-free copper clad laminates[J]. *Polym Degrad Stab*, 2013, 98(1):102-108.
- [27] Xu W H, Wirasaputra A, Liu S M, et al. Highly effective flame retarded epoxy resin cured by DOPO-based co-curing agent[J]. *Polym Degrad Stab*, 2015, 122:44-51.
- [28] Luo Q Q, Yuan Y C, Dong C L, et al. High performance fire-retarded epoxy imparted by a novel phenophosphazine-containing antiflaming compound at ultra-low loading[J]. *Mater Lett*, 2016, 169:103-106.
- [29] Yu B, Shi Y Q, Yuan B H, et al. Enhanced thermal and flame retardant properties of flame-retardant-wrapped graphene/epoxy resin nanocomposites[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(15):8034-8044.
- [30] Yu B, Xing W Y, Guo W W, et al. Thermal exfoliation of hexagonal boron nitride for effective enhancements on thermal stability, flame retardancy and smoke suppression of epoxy resin nanocomposites via sol-gel process[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(19):7330-7340.
- [31] 李跃文, 陈兴华. 聚氨酯阻燃改性研究进展[J]. *现代塑料加工应用*, 2014, 26(5):53-56.
- [32] Chen M J, Chen C R, Tan Y, et al. Inherently flame-retardant flexible polyurethane foam with low content of phosphorus-containing cross-linking agent[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53(3):1160-1171.
- [33] Ding H-Y, Wang J F, Liu J, et al. Preparation and properties of a novel flame retardant polyurethane quasi-prepolymer for toughening phenolic foam[J]. *J Appl Polym Sci*, 2015, 132(35):42424.
- [34] Wazarkar K, Kathalewar M, Sabnis A. Improvement in flame retardancy of polyurethane dispersions by newer reactive flame retardant[J]. *Prog Org Coat*, 2015, 87:75-82.
- [35] Ge H, Wang W, Pan Y, et al. An inherently flame-retardant polyamide containing a phosphorus pendent group prepared by interfacial polymerization[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(85):81802-81808.
- [36] Xie X X, Wang Z, Zhang K, et al. Novel phosphorous-nitrogen containing poly(aryl ether ketone)s: synthesis, characterization, and thermal properties[J]. *Des Monomers Polym*, 2013, 16(1):38-46.
- [37] 张兴迪, 党国栋, 王冬佳. 含磷阻燃耐高温聚芳醚/聚芳醚酮共聚物合成与表征[J]. *高分子学报*, 2016(4):449-456.
- [38] Hu W Z, Zhan J, Hong N N, et al. Flame retardant polystyrene copolymers: preparation, thermal properties, and fire toxicities[J]. *Polym Adv Technol*, 2014, 25(6):631-637.
- [39] Jiang S H, Zhu Y L, Hu Y, et al. In situ synthesis of a novel transparent poly(methyl methacrylate) resin with markedly enhanced flame retardancy[J]. *Polym Adv Technol*, 2016, 27(2):266-272.

收稿日期: 2017-07-04

修稿日期: 2017-08-16