

新型环保阻燃抑烟剂羟基锡酸锌的研究进展

李 刚¹ 吴 琳² 于奕峰¹ 葛雪松³ 张 萌¹ 姜义军^{3*} 陈爱兵^{1*}

(1.河北科技大学化学与制药工程学院,石家庄 050018;2.青岛职业技术学院生化学院,青岛 266100;
3.中国科学院青岛生物能源与过程研究所,青岛 266100)

摘 要 随着时代的发展,人们的环保和安全意识逐渐增强,阻燃抑烟剂的发展也面临新的挑战。传统的磷系、三氧化二锑和卤系阻燃抑烟剂,因阻燃抑烟过程中存在污染性气体产生已渐渐跟不上时代的要求,而羟基锡酸锌(ZHS)作为新型环保阻燃抑烟剂得到了科研人员的广泛关注,并在近年取得了一系列的研究进展。综述了羟基锡酸锌的阻燃机理、合成方法和最新的改性研究进展,并对其发展前景做了展望。

关键词 环保阻燃抑烟剂,羟基锡酸锌,研究进展

Research progress of new environmental friendly flame retardant and smoke suppressant hydroxystannate zinc

Li Gang¹ Wu Lin² Yu Yifeng¹ Ge Xuesong³ Zhang Meng¹ Jiang Yijun³ Chen Aibing¹

(1.College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018; 2.Qingdao Technical College, Qingdao 266100; 3.Qingdao Institute of Biomass Energy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266100)

Abstract With the development of times, people's environmental protection and safety awareness have been gradually enhanced, and the development of flame retardant and anti-smoking agent has also faced new challenges. Traditional phosphorus, antimony trioxide and halogen flame retardants, resulting from pollution gas exist in the process of flame retardant smoke suppression have gradually couldn't keep up with the requirements of times. The zinc hydroxystannate (ZHS) as a new type of environmentally friendly flame retardant smoke suppression agent has received the widespread attention of researchers, and made a series of research progress in recent years. The flame retardant mechanism, synthesis method and the latest progress in the modification of zinc hydroxystannate were reviewed. At last, the prospect of its development was prospected.

Key words environmental protection flame retardant, zinc hydroxystannate, research progress

塑料、橡胶和纤维等高分子聚合物材料,因其特殊的物理化学性质和优异的加工性能,于上世纪中期得到了迅猛发展,普遍应用于社会和人民生活中的各个方面。可以说高分子聚合材料影响了一个时代,但大多数有机高分子材料具有可燃性,使得社会上火灾发生频率逐步上升,造成了严重的经济损失。同时一些有机高分子材料在燃烧过程中产生大量刺鼻浓烟以及有毒有害气体直接危害人们的生命安全,提高了火灾救援压力^[1-2]。因此如何提高高分子材料阻燃性能成为各国必须重视的问题。

现行的阻燃剂有很多按照阻燃剂与被阻燃材料关系分为添加型阻燃剂和反应型阻燃剂^[3]。添加型阻燃剂是直接和材料混合使用,应用方便涉及面广;反应型阻燃剂则是作为单体键合到材料中,通常对材料本身性能影响较小且能达到阻燃效果。其中添加性阻燃剂应用最多主要包括磷系、氮系、硅系、卤系、膨胀型、无机填料等。但是这类阻燃剂大多都有一定的毒性,如卤系阻燃剂燃烧时会释放腐蚀性气体,危害人们的生命安全。羟基锡酸锌(ZHS)是一种新型无机阻燃剂,无毒,具有催化特性和优异的阻

基金项目:国家自然科学基金(21676070);河北自然科学基金(B2015208109);河北人才工程培训计划(A201500117)

作者简介:李刚(1991-),男,硕士研究生,主要研究方向为无机复合材料。

联系人:姜义军;陈爱兵,男,教授,主要研究方向为多孔材料的合成及应用、能源与环境化学和催化剂表征。

阻燃抑烟等优点,可以作为三氧化二锑的主要替代物,减少燃烧时有毒气体的产生,保护环境和人身安全。ZHS的特性符合时代发展的要求,因此近几年得到了很大的关注。笔者通过查阅国内外ZHS的研究文献,从阻燃机理、合成方法和最新的改性研究进展等方面进行了综述。

1 ZHS 阻燃机理

综合国内外文献报道^[4-7]ZHS的阻燃过程可能分为两个方面:(1)ZHS受热会分解,产生水和锡酸,水蒸发过程中会带走大量热,一定程度上会降低燃烧温度,减缓燃烧过程,同时产生的水蒸气会对可燃气体起到一定的稀释作用,起到防火效果;(2)ZHS中的 Zn^{2+} 和 SnO_3^{2-} 会与聚氯乙烯(PVC)分解产生的HCl反应,最终生成 ZnCl_2 、 SnCl_2 和水,水则起到与(1)相同的阻燃作用,而产生的 ZnCl_2 和 SnCl_2 都是较强的路易斯酸,路易斯酸催化过程见文献^[8],会促使PVC快速脱除HCl,交联成炭过程提前,提高残炭量,而形成的表面炭化层会保护碳骨架,阻止空气中的氧气和热量向燃烧区扩散,起到阻燃作用。

2 ZHS 的制备方法

近年来ZHS的发展可谓是突飞猛进,应用前景广泛,其合成方法也多种多样,常用的合成方法主要有共沉淀法、水热合成法、均相沉淀法和固相反应法。

2.1 共沉淀法

共沉淀法是指两种或多种阳离子,以一定比例溶于溶液中,再加入合适的沉淀剂,经沉淀反应后,得到成分均一的产品。共沉淀法的优点在于:条件简单容易控制,制作成本低,且得到的产品粒度小、纯度高、成分均一^[9]。ZHS最早是国际锡研究所Cusack等^[10]采用共沉淀法,将锡酸钠与 ZnCl_2 溶于水溶液中,调节一定的pH,洗涤、干燥沉淀物,制得ZHS。后来随着纳米技术的不断发展,Su等^[11]将0.034mol/L ZnCl_2 溶液滴加到0.037mol/L锡酸钠溶液中,60℃反应1h,所得产物过滤洗涤,60℃干燥24h,制得了粒径在50~200nm之间,具有立方结构的ZHS。

2.2 水热合成法

水热合成法是指温度为100~1000℃、压力为1MPa~1GPa条件下利用水溶液中物质化学反应所

进行合成的方法。水热反应的均相成核及非均相成核机理与固相反应的扩散机制不同,因而可以创造出其他方法无法制备的新化合物和新材料。其优点是所得产物纯度高、分散性好、粒度易控制^[12]。王炳山等^[13]以硝酸锌、 SnCl_4 、尿素和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为原料,采用水热合成法,在不同温度下合成出具有不同形貌的氧化锌/锡酸锌复合产物。得到的产品气敏性良好、颗粒均一。Li等^[14]以 SnCl_4 、 ZnCl_2 、NaOH和葡萄糖为原料,通过水热合成法,成功制得C-ZHS纳米复合产物,不仅含有丰富的介孔结构,还具有一定的光催化活性。

2.3 均相沉淀法

均相沉淀是在均相溶液中,借助适当的化学反应,有控制地产生沉淀作用所需的离子,使在整个溶液中缓慢地析出密实而较重的无定形沉淀或大颗粒的晶态沉淀过程。通常的沉淀操作是把一种合适的沉淀剂加到一个欲沉淀物质的溶液中,使之生成沉淀。均相沉淀法的优点在于可以生成颗粒均匀、致密的无定型沉淀,也可以根据适当的均相沉淀剂制备晶型良好的大颗粒沉淀^[15]。2009年,徐建中等^[16]将 $n[\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6]:n(\text{ZnO}):n(\text{KOH}):[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 按1:1:7:10的质量比溶于蒸馏水中,在85℃下冷凝回流6h,将沉淀物洗涤过滤烘干制得ZHS,产率高达96%。后来焦运红等^[17]采用 ZnSO_4 与 Na_2SnO_3 为原料,用均相沉淀法成功制备出了ZHS样品,且样品晶型完好、粒径均一。

2.4 固相反应法

固相反应常指固体与固体间发生化学反应生成新的固体产物的过程。实际应用中一般以一定比例的金属盐或金属氧化物,经研磨煅烧后,直接得到粉体或者再次研磨得到超粉体。固相反应法的优点是操作方便、合成工艺简单、粒径均匀,且粒度可控、污染少,同时又可以避免或减少液相中易出现的硬团聚现象,成本低。其缺点也很明显,组成不易均匀、能耗大效率低、微粒直径分布宽等。Fu等^[18]将1.28g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.8g $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和1.0g NaOH置于玛瑙研钵中,研磨30min后,用去离子水洗涤,90℃真空干燥10h,得到ZHS。Wu等^[19]同样以 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和NaOH为原料按照一定比例置于玛瑙研钵中,混合均匀后,充分研磨,使之反应完全,去离子水洗涤,80℃烘干后,得到产物ZHS。Hu等^[20]利用固相反应法,按照一定的Zn/Sn摩尔比,进行机械研磨、煅烧直接制得ZHS

粉体。

3 ZHS 的改性

ZHS 作为一种新型阻燃抑烟剂,其良好的阻燃抑烟性能以及无毒无污染的性质使其在防火方面具备独特的优势,是增强材料阻燃抑烟性能的良好填料^[21]。然而 ZHS 在实际应用中通常需要较高的剂量才能实现很好的阻燃抑烟效果,锌资源的短缺,使其收益不高限制了其发展,因此将其与其他组分复合,降低 ZHS 使用量的研究势在必行^[22]。按照复合组分性质的不同大致分为无机改性和有机改性两大类。

3.1 无机改性

ZHS 的无机改性一般是通过包覆无机物或者与其他无机物复合共同作用提高其性能,无机改性也是 ZHS 在实际应用中使用的最广泛的改性方法。

包覆是一种常用的物理改性手段,将 ZHS 包覆于无机粒子表面能够有效降低成本,改善其在高分子材料中的分散性,同时增强材料防火性能。Qu 等^[23]从无毒无害角度出发,合成出了 ZHS 包覆水合氧化铝(ATH)无机复合材料(ZHSCA),考察其应用于 PVC 材料中的阻燃性能。研究结果显示相同添加量下 ZHSCA 要比单独 ZHS 和 ATH 的极限氧指数(LOI)高,当 ZHSCA 添加量达到 25g 时,PVA 材料 LOI 值达到 37%,而 ATH 只有 32.5%,同时材料的烟密度等级(SDR)由 86.9%降到 26.5%,说明 ZHSCA 添加到 PVC 中,具备良好的阻燃抑烟性能,提高了材料本身的防火性能。2013 年,Wang 等^[24]采用 ZHS 和氧化锌作为主要原料,合成出 ZHS 包覆 $Mg(OH)_2$ 无机复合材料(ZHSCMH),将其添加到 PVC 材料中增强防火性能。结果表明 ZHSCMH 能较好地分散在 PVC 材料中,当添加 30 份时,PVC 材料的 LOI 值由 25.7%迅速提高到 33.8%,同时 SDR 由 95.02%降低到 72.22%,取得了显著效果。阻燃剂的加入势必会影响聚合物材料的力学性能,2015 年,苍琼等^[25]结合比传统聚合物复合材料性能更加优异的聚合物/粘土体系,采用均相沉淀法制备了 ZHS 包覆埃洛石纳米管(C-HNTs)。将制备的 ZHS 包覆埃洛石复合阻燃剂应用于 PVC/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(PVC/ABS)混合材料中,有效地改善了 PVC/ABS 共混物的阻燃性能,LOI 值由 26%提高到 36%,火势蔓延指数和发烟速率仅为空白料的 31.5%和

51%,并且对 PVC/ABS 混合材料力学性能影响很小。

石墨烯具备优异的力学性能、热学性能等,是近几年人们研究的热点。Liu 等^[26]制备出了 ZHS/还原石墨烯(ZHS/RGO)复合材料,将其作为阻燃抑烟剂添加到环氧树脂材料中,结果发现 ZHS/GO 复合材料初始分解温度和最大降解温度都低于 ZHS,当 ZHS/RGO 添加量为 3%时,材料的热释放率峰值(PHRR)和总热释放量(THR)相当于纯环氧树脂分别减少 50%和 39%,烟释放速率峰值由 $0.2726\text{m}^2/\text{s}$ 降至 $0.2199\text{m}^2/\text{s}$,很大程度上提高了环氧树脂材料的防火性能。

3.2 有机改性

ZHS 的有机改性相对于无机改性,改性物的选择会少一些,大多数有机物的阻燃性能并不是很理想,但有机改性的协同阻燃效果要优于无机改性,并且有机改性可以使 ZHS 更好地应用于有机材料,改善无机粉体在有机介质中不能稳定分散的问题。

ZHS 的有机改性主要包括两种,一种是有机改性剂与 ZHS 表面的羟基进行反应达到修饰的目的。张予东等^[27]通过对 ZHS 合成的研究发现,在 ZHS 共沸蒸馏时,可以引入修饰剂对产物进行表面改性,使干燥与表面改性一步完成,并且他们成功制备出了硬脂酸改性的纳米 ZHS 颗粒,考察其添加到软质 PVC 中阻燃与抑烟效果。结果发现,只添加少量的硬脂酸改性 ZHS,PVC 材料的 LOI 值就有明显提高,当添加量达到 8%时,LOI 值可达到 33.2%,相比于空白 PVC 材料提高了 6.2%,烟密度也从 96%降到了 81%,阻燃抑烟效果显著。此外,ZHS 的加入也使得 PVC 材料一阶段分解温度提前,失重率降低,促使 PVC 在较短时间内成炭,提高了残炭量。高婷婷等^[28]将 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)与乙烯基三甲氧基硅烷(VTS)在一定条件下反应得到 DOPO-VTS,作为表面修饰剂对 ZHS 颗粒进行修饰制备了一种新型环保阻燃剂(DOPO-VTS-ZHS),并将其添加到 PVC 材料中测试其阻燃性能。结果显示 ZHS 添加到 PVC 中,LOI 值从 25.8%提高到 27.9%,而 DOPO-VTS 加入对提升 LOI 值影响不大。作为对比,当相同添加量下 DOPO-VTS-ZHS 加入 PVC 材料中,LOI 值提高到 30.2%,说明复合协同阻燃效果明显,阻燃性能良好。并且 DOPO-VTS-ZHS 会增强炭层强度和残炭量,进一步加强材料的防火性能。

另一种则是有机改性剂通过包覆的形式,形成一种以 ZHS 为核的复合阻燃剂。李志伟等^[29]对比上世纪 60 年代广泛应用的双氰胺-甲醛树脂大分子阻燃剂,采用三聚氰胺代替双氰胺形成三聚氰胺-甲醛树脂(MF),并以纳米 ZHS 为核心,成功制备出一种新型的 ZHS-MF 无机-有机复合阻燃剂。新型的 ZHS-MF 复合结构,ZHS 所占质量分数仅为 35%,在应用过程中可以有效减少 ZHS 用量问题,通过添加到 PVC 材料中研究阻燃和抑烟性能。结果显示,随着 ZHS-MF 添加量的增加,PVC 的 LOI 值由 23.8% 上升到 29.6%,烟密度由 94.5% 下降到 80.7%,说明 ZHS-MF 阻燃抑烟效果明显。此外,达到相同 LOI 值和烟密度条件下,ZHS-MF 中 ZHS 实际含量比实际需要的 ZHS 明显减少。当 ZHS-MF 添加量为 15% 时,实际 ZHS 含量可以减少 45%,MF 包覆层与 ZHS 起到了良好的协同抑烟作用。

4 展望

随着时代的发展,社会的进步,绿色、低碳、可持续将是今后发展的主题。因此,ZHS 作为一种绿色无毒的阻燃抑烟剂符合时代的要求,将会逐渐受到人们的关注,其优势正渐渐突显出来。目前 ZHS 制作成本依然很高,但并没有影响市场需求,中国作为世界资源强国,对于 ZHS 的发展还是有很大的潜力。笔者认为 ZHS 的发展应从两点展开:(1)针对 ZHS 的独特作用,深入探究 ZHS 对聚合物材料的阻燃和抑烟机理;(2)ZHS 的改性研究势在必行,着重探究有机阻燃剂复配,既可以缓解无机物在聚合物中的分散性问题,又能达到良好的协同阻燃作用。

参考文献

- [1] 焦运红,彭飞,徐建中,等.仿生合成羟基锡酸锌包覆碳酸钙及其对 PVC 的阻燃研究[J].化学工程师,2011,25(5):5-8.
- [2] Sang B, Li Z, Yu L, et al. Preparation of zinc hydroxystannate-titanate nanotube flame retardant and evaluation its smoke suppression efficiency for flexible polyvinyl chloride matrix [J]. Materials Letters, 2017, 204: 133-137.
- [3] 张小燕,卢其勇.阻燃剂的生产状况及发展前景[J].塑料工业,2011,39(4):1-5.
- [4] Qu H, Wu W, Zheng Y, et al. Synergistic effects of inorganic tin compounds and Sb_2O_3 on thermal properties and flame retardancy of flexible poly(vinyl chloride) [J]. Fire Safety Journal, 2011, 46(7): 462-467.
- [5] Yang L, Wang Y Y. Smoke suppressant and flame retardant properties of PVC/zinc hydroxystannate composites[J]. Advanced Materials Research, 2012, 512-515: 2804-2807.
- [6] 李志伟,贺洁,李小红,等.无机锡化物阻燃聚氯乙烯研究进展[J].中国塑料,2012,26(9):1-5.
- [7] 刘成娟,陈葵,纪利俊,等.环氧树脂包覆聚磷酸铵微胶囊的制备及其对聚丙烯的阻燃效果[J].复合材料学报,2015,32(3): 728-736.
- [8] 柳素景.建筑膜材 PVC 涂层 ZHS/ Sb_2O_3 协同阻燃性能研究[D].杭州:浙江理工大学,2015.
- [9] Wang W, Ma Z, Liang R, et al. Synthesis and photocatalytic performance of $\text{SnZn}(\text{OH})_6$ with different morphologies[J]. Journal of Materials Research, 2013, 28(12): 1582-1588.
- [10] Cusack P A, Monk A W, Pearce J A, et al. An investigation of inorganic tin flame retardants which suppress smoke and carbon monoxide emission from burning brominated polyester resins[J]. Fire & Materials, 1989, 14(1): 23-29.
- [11] Su X, Yi Y, Tao J, et al. Synergistic effect of zinc hydroxystannate with intumescent flame-retardants on fire retardancy and thermal behavior of polypropylene[J]. Polymer Degradation & Stability, 2012, 97(11): 2128-2135.
- [12] Sagadevan S, Singh J, Pal K, et al. Hydrothermal synthesis of zinc stannate nanoparticles spectroscopic investigation [J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2017, 28: 11268-11274.
- [13] 王炳山,袁建军,韩文华,等. $\text{ZnO}/\text{ZnSnO}_3$ 纳米复合物的制备及其 HCHO 气敏性研究[J].材料导报,2015,29(20):47-50.
- [14] Li H, Hong W, Cui Y, et al. High photocatalytic activity of $\text{C-ZnSn}(\text{OH})_6$ catalysts prepared by hydrothermal method[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2013, 378(11): 164-173.
- [15] 王海,王春征,刘彩红,等.羟基锡酸锌包覆硫酸钡的制备以及在软 PVC 中的阻燃应用[J].塑料,2013,42(3):20-23.
- [16] 徐建中,刘建州,谢吉星,等.均匀沉淀法制备锡酸锌与锡酸锌包覆纳米碳酸钙的研究[J].无机盐工业,2009,41(5):28-30.
- [17] 焦运红,陈金杰,吴静,等.两种形貌的羟基锡酸锌对聚氯乙烯的阻燃作用[J].中国塑料,2016,30(12):75-80.
- [18] Fu X, Huang D, Qin Y, et al. Effects of preparation method on the microstructure and photocatalytic performance of $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2014, 148-149 (648): 532-542.
- [19] Wu W, Qu H, Li Z, et al. Thermal behavior and flame retardancy of flexible poly(vinyl chloride) treated with zinc hydroxystannate and zinc stannate [J]. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2010, 14(1): 10-15.
- [20] Hu J, Hsu H K, Ju T, et al. Zinc stannate ohmic contacts for p-type gallium nitride; US, 9246062B2[P]. 2016-01-26.
- [21] Han J, Liang G, Gu A, et al. A novel inorganic-organic hybridized intumescent flame retardant and its super flame retarding cyanate ester resins [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(6): 2169-2182.