

我国阻燃剂的发展建议与展望

李 剑 波

(国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

摘要: 我国阻燃剂存在卤系阻燃剂市场份额过大, 无机环保阻燃剂市场份额较小的问题, 阻燃剂的发展方向是金属化合物阻燃剂的表面改性、微胶囊技术的应用、复配协同技术研究、多功能阻燃剂开发等。

关键词: 阻燃剂; 表面改性; 微胶囊技术; 纳米化

阻燃剂的作用是阻止材料引燃或抑制火焰传播。橡胶和塑料等高分子材料的耐热和耐燃性能较差, 阻燃剂可提高橡塑制品的使用安全性能, 因此成为橡塑制品加工的重要添加剂之一。世界各国对防灾减灾日益重视, 安全环保领域的立法也日趋完善, 大大促进了阻燃剂的研究开发和生产使用, 阻燃剂已成为精细化工领域的重要产品之一。国内阻燃剂的研发工作始于 19 世纪 60 年代, 经过多年的发展, 虽然有了较大的进步, 但整体工艺技术和应用技术水平仍落后于世界发达国家, 因此阻燃剂特别是环保型阻燃剂的研究开发十分重要。

1 阻燃剂的作用机理与分类

1.1 阻燃剂的作用机理

阻燃剂的作用机理较为复杂, 大致有 4 种: (1)抑制氧自由基, 阻止高分子链降解; (2)在燃烧的条件下产生强烈脱水性物质, 使材料碳化而不燃烧; (3)分解产生不可燃气体, 稀释可燃气体, 并阻止燃烧; (4)阻燃剂或其分解产物覆盖在合成材料上屏蔽阻燃。

1.2 阻燃剂的分类

根据材料的加工方法, 阻燃剂可分为添加型阻燃剂和反应型阻燃剂; 按化学成份, 阻燃剂可分为有机阻燃剂和无机阻燃剂两大类。有机阻燃剂又分为磷系和卤系 2 个系列, 卤系包含氯系和溴系 2 个系列。有机阻燃剂由于具有分解产物毒性大和烟雾大的缺陷, 正逐渐被无机阻燃剂所取代。

无机阻燃剂的主要品种有氢氧化物(如氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化锆)、氧化锑、红磷、钼酸铵、硼酸锌等, 其中以氢氧化铝和氢氧化镁应用最为广泛, 它们不但具有阻燃作用, 而且还有补强填充作用, 有较好的热稳定性、抑烟和阻滴作用, 且有填充安全和对环境无污染及等效等特点, 被称为绿色环保型橡塑助剂, 越来越受到青睐。

2 国内阻燃剂的发展现状

与发达国家相比, 国内阻燃剂的研究开发起步相对较晚, 技术支撑体系不完善, 发展极不平衡。据统计, 2006 年国内阻燃剂的年生产能力为 35 万 t, 产量 26 万 t, 其中氯化石蜡-70 等氯系阻燃剂产量 10 万 t, 成为国内阻燃剂市场的巨无霸; 四溴双酚 A、十溴二苯醚等阻燃剂产量约 8 万 t; 磷酸苯酯类、磷酸三酯类等磷系阻燃剂产量约 3 万 t; 无机类三氧化二锑、氢氧化铝、氢氧化镁、硼酸锌等阻燃剂产量约 4 万 t; 其它阻燃剂产量约 2 万 t, 氮系阻燃剂和磷氮系膨胀型阻燃剂产量不大。我国氯系阻燃剂市场份额过大, 无机阻燃剂仅占 15.3% 的市场份额, 且品种单一, 只有三氧化二锑等少数几个品种。世界发达国家如美国、欧洲和日本却相反, 氯系阻燃剂因其燃烧时会放出腐蚀性的氯化物, 已很少使用, 在欧美各国市场份额仅占 5%, 日本更低; 溴系阻燃剂在燃烧时也会放出腐蚀性气体, 但其阻燃效率高, 性价比高, 因而还占有一定的市场份额; 无机阻燃剂市场份额基本都在 50% 以上。可以看出, 国内阻燃剂的

产品结构与目前所倡导的绿色环保理念极不相称。

国内现有阻燃剂生产厂家约有 150 余家, 大多数规模小、品种单一、技术含量低, 除山东默锐化学有限公司的溴系阻燃剂年生产能力超过 1 万 t 以外, 其余厂家的年生产能力基本都在 1 000 t 以下, 且布点分散, 竞争力弱。

3 发展建议

3.1 现有产品的改进

3.1.1 加快金属化合物阻燃剂表面改性技术的研究

1. 表面改性。

表面改性就是用物理或化学方法对阻燃剂粒子表面进行处理, 使其表面的原子结构和官能团发生变化, 减小表面张力, 提高阻燃剂与聚合物之间的相容性, 从而改善橡塑制品的加工性能, 增强阻燃性能。常用的有机改性剂有钛酸酯偶联剂和表面活性剂等。如硅烷处理后的氢氧化铝阻燃效果好, 能极有效提高聚酯的弯曲强度和环氧树脂的拉伸强度。经乙烯硅烷处理的氢氧化铝可用于提高交联乙烯-醋酸乙烯共聚物的阻燃性、耐热性和抗湿性。钛酸酯偶联剂和硅烷偶联剂可以并用, 产生协同效应。另外, 烷基乙烯酮异氰酸和含磷钛酸盐等可作为氢氧化铝表面处理的偶联剂。经过表面改性处理后的氢氧化铝表面活性提高, 吸湿率降低, 与树脂之间的亲和力增大, 使树脂的加工流动性好, 制品的电气性能提高, 阻燃效果可由 V1 级提高到 V0 级。

2. 机械改性。

无机阻燃剂具有稳定性高、不易挥发、烟气毒性小和成本低等优点, 日益受到人们的青睐。但是由于其与合成材料的相容性较差, 且添加量大, 导致合成材料的耐热性能和其他物理性能都会有所下降。因此, 对无机阻燃剂进行改性, 增强其与合成材料的相容性和减小用量成为无机阻燃剂的发展趋势之一。通过外部施加机械力对阻燃剂进行物理粉碎的超细化处理, 改变其表面晶体结构和物理化学结构, 有目的地使粒子表面激活, 生成新的游离基和离子。目前, 氢氧化铝的超细化、纳米化是主要研发方向。大量添加普通氢氧化铝会降低合成材料的物理性能, 然而微细化后的氢氧

化铝反而会起到刚性粒子增塑增强的效果, 纳米级氢氧化铝效果更佳。

3.1.2 发展微胶囊技术

微胶囊技术在阻燃剂中的应用是近年来的发展趋势。阻燃剂微胶囊化就是把阻燃剂研碎细化成微粒后, 用有机物或无机物对其进行包覆, 生成微胶囊阻燃剂; 或以表面积很大的无机物为载体, 将阻燃剂吸附在这些无机物载体的空隙中, 形成蜂窝式微胶囊阻燃剂。微胶囊技术具有可防止阻燃剂迁移、提高阻燃效力、改善热稳定性、改变剂型等许多优点, 对组分之间复合与增效及制造多功能阻燃材料也十分有利。微胶囊能保护材料, 避免其受环境影响而发生质量、状态或表面性能的改变, 具有隔离活性成分、降低挥发性和毒性等多种作用。如红磷是一种性能优良的阻燃剂, 具有高效、抑烟、低毒的特点, 但在实际应用中红磷易吸潮、氧化并放出剧毒气体, 粉尘易爆炸, 在混炼、模塑等加工操作过程中也存在着着火危险, 且与合成材料相容性差, 不易分散均匀, 导致制品物理性能下降。经微胶囊技术包覆处理的红磷具有低烟、低毒、无卤、相容性好、产品物理化学性能优良等特点。目前, 国内微胶囊技术正处于研究开发阶段, 有着良好的市场前景。

3.2 强化宏观政策的引导和调节作用, 优化产品结构, 促进升级换代

随着人们安全环保意识的增强, 欧美等发达国家已经对在使用过程中会产生有毒有害气体的有机卤系阻燃剂做出了严格的限制使用的规定。为了降低有机阻燃剂的危害, 各国都将重点放在无机环保型阻燃剂的研发上。高效阻燃、对基材性能影响小且安全环保已成为阻燃剂的关注焦点。国内阻燃剂市场的现状是卤系阻燃剂一统天下, 产品结构极不合理, 因此政府职能部门应强化宏观政策的导向作用, 加快绿色环保型无机阻燃剂的研究开发, 促进国内阻燃剂产品结构的优化和升级换代, 提高产品的附加值, 缩小与世界发达国家的差距。

3.3 加快阻燃剂复配协同技术的研究, 拓宽应用领域

有机阻燃剂具有与高分子材料相容性好、添加量小、阻燃效果好、对高分子材料的应用性能影

响小的特点,但它在燃烧过程中会产生大量的有毒有害烟雾,这是它最大的缺点;无机阻燃剂有无毒无烟、热稳定性好、不挥发、不析出和可利用资源丰富等特点,但它的缺点是添加量大、与基体材料相容性差、对基体材料的加工和物理性能影响大。综合两类阻燃剂的优缺点,研究阻燃剂的复配技术和协同体系,发挥阻燃剂的协同作用,不但可以增强阻燃、抑烟效果,提高加工性能和物理性能,扩大应用范围,而且还可以减小用量,降低成本及对环境的危害。

3.4 加快多功能阻燃剂的开发

磷酸酯系列阻燃剂是阻燃剂的主要系列之一,它们大都属于添加型阻燃剂,与高聚物的相容性好,是应用最为广泛的有机磷阻燃剂,其典型品种有磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三(二溴丙基)酯、磷酸三(β-氯乙基)酯等。磷酸酯类阻燃剂的特点是具有阻燃与增塑双重功能,增塑功能可使塑料在成型时的加工流动性能变好,减少燃烧后的残余物。还有的阻燃剂具有阻燃、抑菌、导电、屏蔽和防辐射等功能。阻燃剂多功能化也是今后阻燃剂的一个发展方向。

3.5 研发抑烟型阻燃剂

烟是火灾发生时最先产生且最易致命的因素,相关调查资料显示,火灾中80%的死亡率是

由材料燃烧放出的烟和有毒气体造成的。在阻燃技术中“阻燃”和“抑烟”两者同等重要,对某些特殊的高分子材料来说“抑烟”甚至比“阻燃”更重要。抑烟型阻燃剂有锡类化合物、无机金属氧化物和氢氧化物及钼类化合物,目前最好的抑烟型阻燃剂是钼类化合物,如三氧化钼、钼酸铵及钼酸锌等,特别是在要求低烟的领域,钼类化合物具有更大的优势,其研究开发与应用已经成为阻燃剂领域的热门课题。国内抑烟型钼系阻燃剂的研究尚处于起步阶段,加快对抑烟阻燃剂的研究开发具有十分重要的经济和社会意义。

4 结语

近年来,橡胶和塑料工业的快速发展带动了阻燃剂生产和消费的持续发展,消费量年均增长率超过20%,增加的市场份额主要来自电子电器和汽车配件2个领域,这2个领域阻燃剂消耗量占阻燃剂消耗量的80%以上。另外,由于化学建材是环保节能型材料,受到国家大力支持和鼓励,近年来我国化学建材产品发展迅速,产值超千亿,相关行业的发展为我国阻燃剂的发展提供了机遇,预计未来5年我国阻燃剂产量增长率为15%,到2010年产量将达到34万t。国内阻燃剂市场蕴藏着巨大的潜力。

玲珑集团积极参与 轮胎国家标准制修订工作

为提高轮胎标准的科学技术水平,促进行业标准的学术交流与研讨,增强企业在国家标准领域的参与性,提高企业地位,玲珑集团积极参与全国轮胎轮辋标准化技术委员会(TC19)汽车工农业机械轮胎轮辋分技术委员会(SCI)组织的标准审查工作及其它活动,并成为轮标委的委员单位。

近3年来,玲珑集团积极承担轮胎标准化研究课题,先后主持或参与起草了GB/T 23664—2009《汽车轮胎无损检验方法——X射线法》、GB/T 21910—2008《轿车轮胎湿路面相对抓着性能试验方法》、GB/T 2978—2009《轿车轮胎规格、尺寸、气压与负荷》、GB/T 2977—2009《载重汽车

轮胎规格、尺寸、气压与负荷》、GB/T 1192—2009《农业轮胎技术条件》、GB/T 2979—2008《农业轮胎规格、尺寸、气压与负荷》、GB/T 23663—2009《汽车轮胎纵向和横向刚性试验方法》、GB/T 22036—2008《轮胎惯性滑行通过噪声测试方法》、GB/T 22038—2008《汽车轮胎静态接地压力分布试验方法》、GB/T 4501—2008《载重汽车轮胎性能室内试验方法》、GB/T 4502—2009《轿车轮胎性能室内试验方法》、GB/T 9768—2008《轮胎使用与保养规程》、GB/T 519—2008《充气轮胎物理性能试验方法》、GB/T 1190—2009《工程机械轮胎技术要求》、GB/T 2980—2009《工程机械轮胎规格、尺寸、气压与负荷》等十几项轮胎国家标准制修订工作,实质性地参与了国内标准化组织的具体技术工作,为企业和产品竞争力提升创造了有利条件。

陈少梅