

# 有机磷高分子阻燃剂

张丽萍 杨兴钰 周少林

(华中师范大学化学学院 武汉 430079)

**摘 要** 有机磷高分子阻燃剂具有低烟低毒、热稳定性好、阻燃性能好、与聚合物基材相容性好、耐迁移、耐挥发、阻燃效果持久等优点,因而成为阻燃剂研究的热点。本文介绍了双酚型、含氮型、对(间)苯二酚型、酚酞型有机磷高分子阻燃剂的制备原理和方法、阻燃性能、应用及发展状况,并且讨论了高分子阻燃剂的结构与阻燃效果之间的关系。

**关键词** 有机磷高分子阻燃剂 聚合物 双酚

## Organophosphorus Polymeric Flame Retardants

Zhang Liping, Yang Xingyu, Zhou Shaolin

(Department of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430079)

**Abstract** Much attention has been paid to organophosphorus polymeric flame retardants, because of their low-smoke, low-poison, high thermal stability, good fire retardance, better resistance to migration, volatile-loss etc. This paper introduced the preparation, flame retardance, application and development of organophosphorus polymeric flame retardants containing bisphenol, nitrogen, phenolphthalein, and discusses the relationship between structure of flame retardant and flame retardance.

**Key words** Organophosphorus polymeric flame retardants, Polymer, Bisphenol

随着科学技术的进步,有机高分子聚合材料的应用领域日趋广泛,然而大多数聚合材料都是易燃的,由其所带来的火灾隐患已成为全球关注的社会问题<sup>[1]</sup>。现阶段主要是通过应用阻燃剂及阻燃材料来解决这个问题。所谓阻燃剂就是用以提高材料抗燃性,即阻止材料被引燃及抑制火焰传播的助剂<sup>[2]</sup>。在各类阻燃剂中,磷系阻燃剂特别是有机磷阻燃剂占重要地位<sup>[3]</sup>,但是小分子含磷阻燃剂挥发性大、易迁移、耐热性差,而且恶化材料机械性能<sup>[4~6]</sup>,这些不足影响了其阻燃效果,限制了小分子阻燃剂的应用范围。针对这一问题,国内外积极研究开发高分子阻燃剂,美国孟山都公司、日本大八化公司等<sup>[4]</sup>相继开发了缩聚磷酸酯,用于塑料阻燃。青岛大学夏延致<sup>[7]</sup>领导的课题组也已开发出有机磷高分子阻燃剂,用其阻燃聚酯纤维达到良好的效果。这些有机磷高分子阻燃剂低烟、低毒、耐迁移、耐挥发、与聚合物基材相容性好,几乎不影响材料的机械性能<sup>[8~11]</sup>,它们为有机磷阻燃剂的应用开拓了广阔的前景。有机磷阻燃剂的阻燃机理因阻燃剂结构、聚合物类型及燃烧条件而异,通常认为有机磷阻燃剂可同时在凝聚相及气相发挥阻燃作用,但可能以凝聚相为主。本文对双酚型、含氮型、对(间)苯二酚型、酚酞型有机磷高分子阻燃剂的制备、性能、应用及发展状况进行了综述。

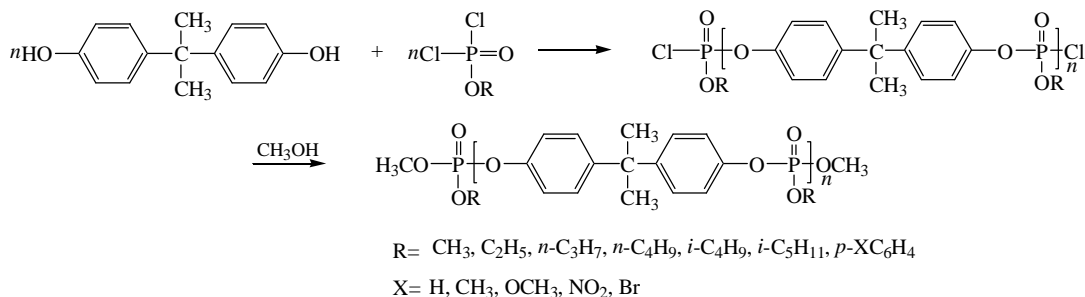
---

张丽萍 女, 24 岁, 硕士, 现从事有机磷阻燃剂及材料的研究。 \*联系人 E-mail: lipingblue@sohu.com

2002-09-13 收稿, 2003-06-26 修回

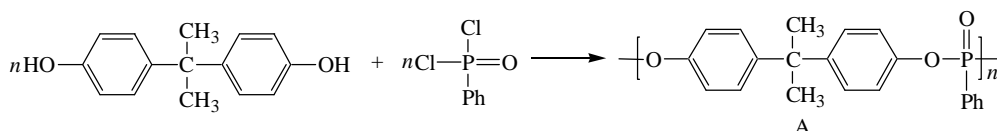
## 1 双酚 A 型聚磷酸酯和聚磷酸酯

Annakntty 等<sup>[8,12]</sup>运用溶液缩聚法采用双酚 A 与一系列二氯磷酸酯合成了聚磷酸酯, 其反应式为:



所得聚合物为粘稠液体或粉末, 分子量处于 1000~3400 之间, 磷含量为 7.0%~10.2%, 具有良好的阻燃性和热稳定性, 其中芳香族聚磷酸酯的各项性能略优于聚烷基磷酸酯<sup>[13]</sup>, 二者均对 PVC 有良好的阻燃效果<sup>[14]</sup>。

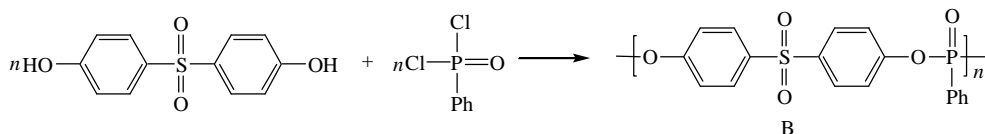
唐旭东等<sup>[10]</sup>则运用熔融缩聚, 由双酚 A 与苯膦酰二氯(PPD)合成了聚苯基磷酸双酚 A 酯阻燃剂, 其反应式为:



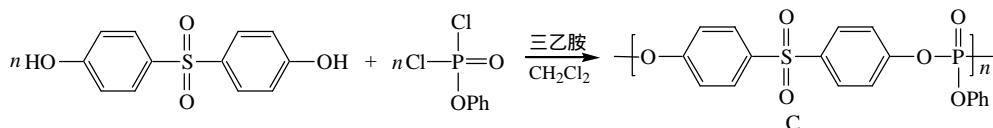
此聚合物玻璃化温度( $T_g$ )为 107°C, 熔点( $T_m$ )为 147°C, 起始失重温度为 306°C, 可知有较好的热稳定性, 对 PET 的阻燃效果较明显。当添加量为 10% 时, PET 的极限氧指数(LOI)从 21.0 提高至 27.2。

## 2 双酚 S 型聚磷酸酯和聚磷酸酯

Massai<sup>[15]</sup>、Kim<sup>[16]</sup>、王玉忠<sup>[17]</sup>和马少君<sup>[5]</sup>以苯膦酰二氯(PPD)和双酚 S(SDP)为原料, 分别运用高温、低温溶液缩聚及熔融缩聚合成了高分子量的聚苯基磷酸二苯砜酯(PSPPD), 其反应式为:



所得聚合物为白色固体, 数均分子量( $M_n$ )可超过  $10^4$ ; 而 Liaw 等<sup>[18]</sup>则以二氯磷酸苯酯(PDCP)和双酚 S 为原料低温溶液缩聚合成了聚磷酸酯, 其反应式为:



此聚合物重均分子量( $M_w$ )约为 20900, 两聚合物有关物性数据见表 1。

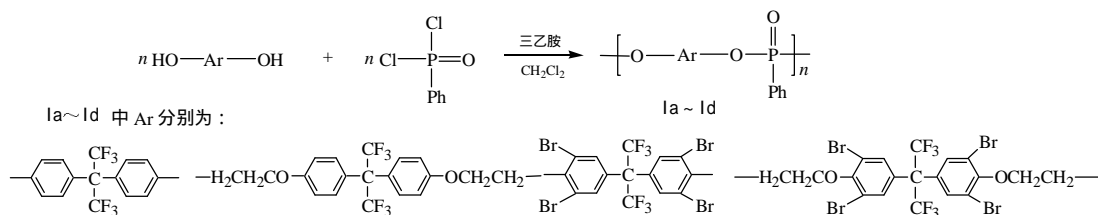
二者的分解温度在 400°C 左右, 远高于聚酯的合成、加工温度, 确保了阻燃聚酯过程中自身的稳定性, 可作聚酯阻燃剂, 如用 B 阻燃 PET, 当阻燃剂加入量大于 4% 时, 制成的阻燃性 PET 的 LOI 由 21.0 提升至 28, 可见 B 对 PET 具有很好的阻燃效果, 同时此类型阻燃剂分子主链上的 P、S 两种元素有较好的协同作用。

表 1 聚合物 B 和 C 的物性数据  
Tab.1 Physical data of polymer B and C

聚合物	颜色	w(P)%	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	热失重 1% 温度/ $^{\circ}\text{C}$	热失重 10% 温度/ $^{\circ}\text{C}$	LOI
B	白	8.2	146	185	395	465	50
C	白	8.0	69	133	—	425	47

### 3 双酚 AF 型聚磷酸酯

Liaw 等<sup>[19]</sup>以苯膦酰二氯与双酚 AF(BPAF)及其衍生物为原料, 运用低温溶液缩聚合成了白色的聚磷酸酯, 其反应式为:



由于主链上结构的不同, 引起阻燃剂的性能差别, 从表 2 中可知, 1a 的热性能、阻燃性能均优于其它三种, 1b、1d 中存在着活性较好的醚键, 导致 1b、1d 的玻璃化温度( $T_g$ )、热失重温度( $T_d$ )都比较低, 稳定性较差, 而 1c、1d 中 HBr 容易在热失重过程中渗出, 使得热失重温度降低, 影响了阻燃剂的阻燃持久性<sup>[20]</sup>。

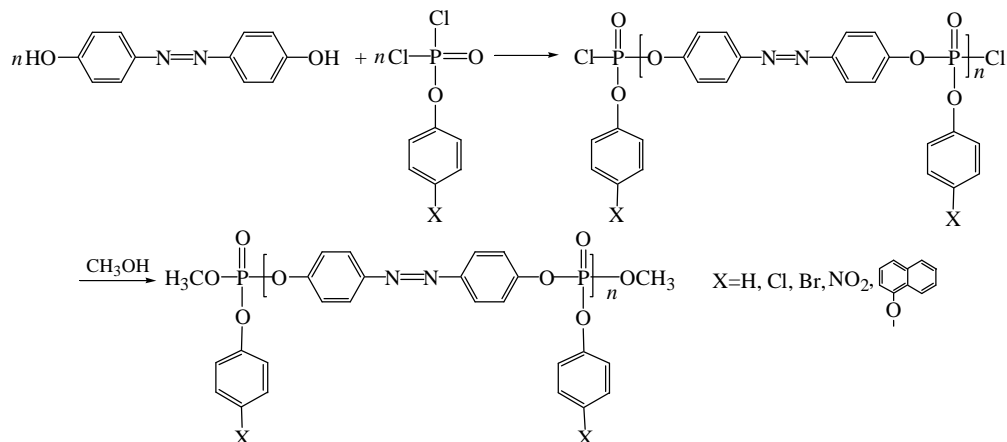
表 2 聚合物 1a~1d 相关物性数据  
Tab.2 Physical data of polymer 1a, 1b, 1c, 1d

聚合物	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	热失重 10% 温度/ $^{\circ}\text{C}$	LOI	w(P)%	$\overline{M}_n \times 10^4$
1a	117	—	415	43	6.76	1.39
1b	40	205	273	30	5.67	0.28
1c	97	—	300	65	4.00	0.30
1d	20	118	227	44	3.59	0.26

### 4 含氮型聚磷酸酯和聚磷酸酯

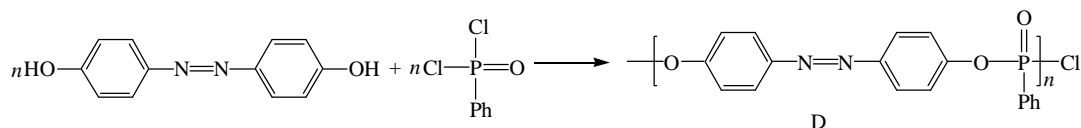
鉴于 P-N 之间协同效应<sup>[9]</sup>的存在, 人们设计了主链上同时含 P、N 两种元素的阻燃剂, 可望具有较好的阻燃效果。

Kannan 等<sup>[21]</sup>运用溶液缩聚合成了含-N=N-的聚磷酸酯, 其反应式为:



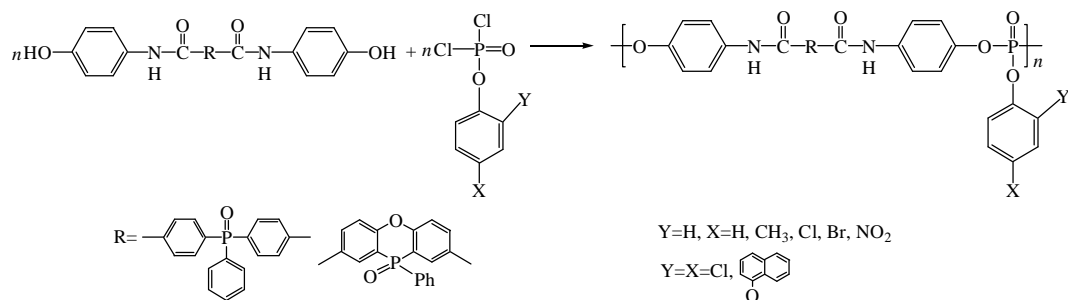
所得聚合物为暗粉色粉末状固体, 特性粘度 0.54~0.72, 热失重温度为 275~310°C, LOI 处于 25~35 之间, 有较好的热性能和阻燃性能。

唐旭东等<sup>[9]</sup>以苯膦酰二氯为原料, 运用界面缩聚合成了桔黄色粉末状固体——聚苯基膦酸二苯偶氮酯(PAPPP), 其反应式为:



此聚合物  $T_g$  为 127°C,  $T_m$  为 161°C, 起始失重温度为 278°C, 偏低, 但 D(PAPPP) 的分解速率慢, 分解温度宽, 有利于在整个燃烧过程中起阻燃作用, 阻燃 PET 效果较好, 当添加量为 5% 和 10% 时, LOI 由 21.0 提高至 28.2, 33.4。

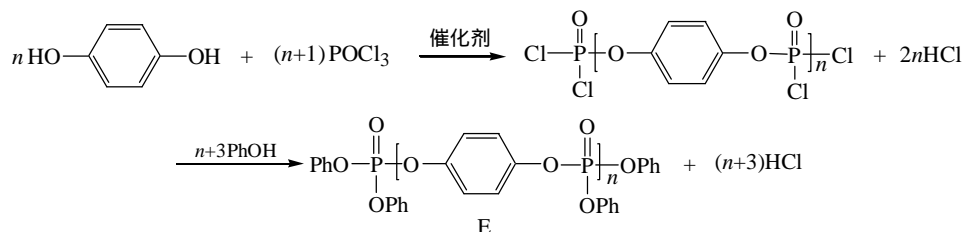
除偶氮类阻燃剂外, Kannan 等<sup>[22]</sup>还运用界面缩聚合成一系列淡棕色粉末状聚酰胺膦酸酯, 其反应式为:



所得聚合物含磷量介于 8.3%~10.5% 之间, 数均分子量  $M_n$  处于 2770~4150 之间, 起始失重温度在 300°C 附近, LOI 均大于 43, 由于主链上氧化膦的引入, 增加了热稳定性和阻燃性。

## 5 对(间)苯二酚型聚磷酸酯

王良恩等<sup>[4]</sup>以对苯二酚、三氯氧磷为原料合成了缩聚磷酸酯苯酯, 其反应式为:



其平均分子量为 680~1000, 磷含量大于 10%, 热稳定性好, 对塑料的阻燃性能优良, 几乎不影响塑料制品的机械性能, 见表 3

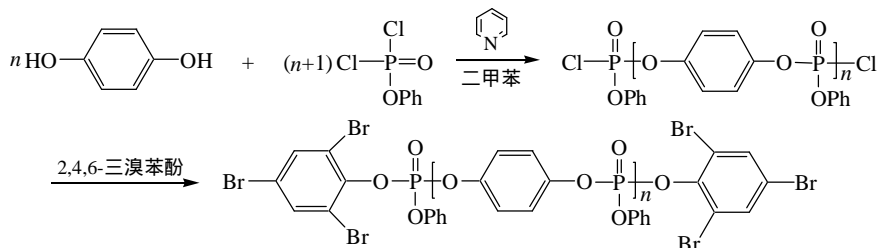
表 3 添加阻燃剂 E 前后塑料性能比较

Tab.3 A comparison of plastics property before and after adding flame retard

项目	ABS		HIPS		PP	
	无 FR	加 FR	无 FR	加 FR	无 FR	加 FR
氧指数/%	21.0	35.0	25.0	30.0	21.0	29.0
拉伸强度/MPa	48.8	48.7	25.4	25.0	35.7	35.7
缺口冲击强度/(kJ/m <sup>2</sup> )	16.9	16.8	8.4	8.3	6.0	6.0

FR 代表阻燃剂

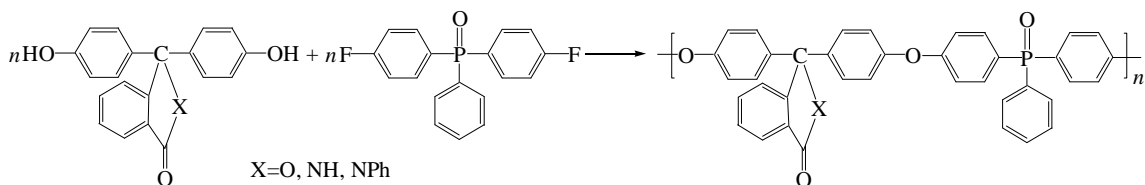
王悠梅等<sup>[23]</sup>以对(间)苯二酚与二氯磷酸苯酯缩合制得黄色粘稠液体芳香族聚磷酸酯, 如以三溴苯酚作链终止剂则制得白色粉状溴代缩聚磷酸芳香酯<sup>[6]</sup>, 其反应式为:



所得聚合物热分解温度为 300~530℃, 与大多数工程塑料的分解温度重叠或部分重叠, 使阻燃效果显著。如阻燃环氧树脂时, LOI 从 19 增加至 27 以上, 阻燃酚醛树脂和三聚氰胺—甲醛树脂装饰板时, 效果也很明显。

## 6 酞酰型聚氧化磷

Priddy 等<sup>[24]</sup>以酞酰及其衍生物和氧化磷为原料, 合成了纤维状的白色聚芳醚高分子工程塑料, 其反应式为:



所得的聚合物有很好的稳定性, 玻璃化温度大于 270℃, 热失重温度在 500℃ 附近, 由于聚芳醚链中 P 的引入, 赋予聚芳醚较好的阻燃性。同时, 其力学性能, 如杨氏模量亦比普通聚醚有所增加, 可以用作阻燃的母体树脂。

## 7 小结

### 7.1 有机磷高分子阻燃剂的优点

从以上有机磷高分子阻燃剂的性能可以总结其优点:

- (1) 热稳定性好, 此类型阻燃剂热失重分解温度较高, 在被阻燃基材加工温度下不分解, 确保了自身稳定性及阻燃持久性。
- (2) 阻燃性能好, 如阻燃 PET, 采用 A 阻燃, 添加量为 10% 时, LOI 由 21.0 提高至 27.2; 用 D 阻燃, 添加量为 5% 时, LOI 可提高至 28.2; 而用 B 作添加阻燃剂, 加入量大于 4% 时, LOI 已提高至 28。
- (3) 不影响材料的机械物理性能, 如用 E 阻燃塑料时, 塑料制品机械性能几乎未变。

### 7.2 高聚物阻燃剂结构与阻燃性能的关系

纵观以上阻燃剂的结构特点及其优异的阻燃性能, 可总结出有机磷高分子阻燃剂结构与阻燃性能的相关性:

- (1) 主链上含有大量芳基的聚合物有很好的阻燃性能。

含有芳基的聚合物燃烧时可缩合成芳构型碳, 产生的气态可燃性产物少, 使其极限氧指数

值较一般含烷基的聚合物高,因而具有很好的阻燃性能。

(2) 有机磷高分子中含有硫元素、卤族元素时, 阻燃性能更佳。

由于硫元素、卤族元素自身极限氧指数偏高, 与磷元素存在协同效应, 使得同时含磷硫或磷卤的阻燃剂具有更好的阻燃性。但由于含卤阻燃剂燃烧产物的毒性问题, 使其应用前景受到一定限制。

(3) 高分子链上含 P—C 键的阻燃剂比 P—O—C 键的阻燃性能好。

由于 P—C 键比 P—O—C 键的热稳定性好, 有利于阻燃材料的加工, 更有利于阻燃的持久性。

综上所述, 有机磷高分子阻燃剂是一种阻燃性能优良、热稳定性好、不影响材料机械性能的高分子阻燃剂, 是一种倍受关注的磷系阻燃剂的更新换代产品。

#### 参考文献

- [1] 秦华军, 张立新. 华北工学院学报, 2001, 22(2): 112~115.
- [2] 欧育湘. 阻燃剂——制造、性能及应用. 北京: 兵器工业出版社, 1997: 1.
- [3] 贺峥杰, 陈文彬, 唐除痴 等. 化学工业与工程, 1997, 14(3): 43~49.
- [4] 王良恩, 吴燕翔. 化工进展, 1995, (1): 22~24.
- [5] 马少君. 辽阳石油化工高等专科学校学报, 2000, 16(2): 26~28.
- [6] 王悠梅, 杨 平, 刘长欣 等. 化工进展, 1998, (4): 54~55.
- [7] 赵文元, 王亦军. 功能高分子材料化学. 北京: 化学工业出版社, 1996: 289.
- [8] K S Annakutty, K Kishore. Polymer, 1988, 29(4): 756~761.
- [9] 唐旭东, 陈晓婷, 王玉忠 等. 高等学校化学学报, 1998, 19(11): 1869~1871.
- [10] 唐晓东, 陈晓婷, 王玉忠 等. 高分子学报, 1998, 3(3): 372~376.
- [11] 王悠梅, 杨 平, 冯 倩 等. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(4): 81~83.
- [12] K Kishore, K S Annakutty, I M Mallick. Polymer, 1988, 29(4): 762~764.
- [13] K S Annakutty, K Kishore. Polymer, 1988, 29(7): 1273~1276.
- [14] 周炳利. 聚氯乙烯, 1994, (5): 15~18.
- [15] Y M Otsu-shi, Y K Shiga-gun, N F Ostu-shi. USP: 3719727, 1971.
- [16] K Kim. J. Appl. Polym. Sci., 1983, 28: 1119~1123.
- [17] 王玉忠, 郑长义, 杨科柯 等. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(1): 53~56.
- [18] D J Liaw, W C Shen. Polymer, 1993, 34(6): 1336~1338.
- [19] D J Liaw, P S Chen. Polymer, 1995, 36(23): 4491~4495.
- [20] C P Yang, S H Hsiao. J. Appl. Polym. Sci., 1988, 36: 1221~1232.
- [21] P Kannan, K Kishore. Eur. Polym. J., 1991, 27(10): 1017~1021.
- [22] P Kannan, Gangadhara, K Kishore. Polymer, 1991, 32(10): 1909~1913.
- [23] 王悠梅, 杨 平, 欧育湘 等. 应用化学, 1999, 16(6): 86~88.
- [24] J D B Priddy, M Franks, M Komasa et al. Am. Chem. Soc., Polymer Preprints, 1933, 34: 310~311.