

Research Status and Development Trend of Flame Retardant Polyurethane Coating Glue

Jianhua Wu^{1,2}, Youlin Fu², Hua Cai³, Jiquan Cai^{1*}

¹Transfar Research Institute, Hangzhou Zhejiang

²Zhejiang Transfer Co., Ltd., Hangzhou Zhejiang

³Abbott AMO (Hangzhou) Pharmaceutical Co., Ltd., Hangzhou Zhejiang

Email: *cjq6834@163.com

Received: Mar. 17th, 2015; accepted: Apr. 10th, 2015; published: Apr. 13th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Along with the enhancement of human health and environmental protection consciousness, halogen flame retardant negative impact on social environment and people's lives and inorganic flame retardant existing high filling defects such as inefficient energy has been recognized. The development of smokeless, non-toxic, no pollution, high efficiency, environmentally friendly flame retardant multifunctional, environment friendly has become an inevitable trend in the development of flame retardant. The development direction is also the textile coating industry. This paper expounds the current situation and the trend of research and development of halogen-free flame retardant and water of non halogen flame retardant polyurethane coating glue.

Keywords

Flame Retardant, Waterborne Polyurethane, Coating Gum, Ammonium Polyphosphate, Phosphorous Flame Retardant, Development Trend

无卤阻燃聚氨酯涂层胶的研发现状与发展趋势

吴建华^{1,2}, 傅幼林², 蔡华³, 蔡继权^{1*}

¹传化研究院, 浙江 杭州

*通讯作者。

²浙江传化股份有限公司, 浙江 杭州

³雅培眼力健(杭州)制药有限公司, 浙江 杭州

Email: cjq6834@163.com

收稿日期: 2015年3月17日; 录用日期: 2015年4月10日; 发布日期: 2015年4月13日

摘要

随着人类健康环保意识的增强, 含卤阻燃剂对社会环境和人民生活的负面影响和无机阻燃剂目前存在的高填充低效能等缺陷已被人们认识。开发无烟、无污染、无毒、高效、多功能、环境友好的环保型阻燃剂已成为阻燃剂发展的必然趋势, 也是纺织涂层行业的开发方向。本文阐述了无卤阻燃剂和水性无卤阻燃聚氨酯涂层胶的研发现状与发展趋势。

关键词

阻燃, 水性聚氨酯, 涂层胶, 聚磷酸铵, 磷系阻燃剂, 发展趋势

1. 引言

火灾严重威胁人类生命和财产安全。美国雅宝公司 Harry Patient 先生说, 全球每年约有 16.5 万人因火灾而丧生[1]。火灾事故调查表明: 50%左右的火灾由纺织品及室内装饰品引起。传统阻燃剂(特别是溴系阻燃剂)在燃烧时产生较多的烟雾、有毒物质和腐蚀性气体, 这种烟雾、有毒物质和腐蚀性气体的扩散速度远远大于火焰扩散速度, 在火灾中妨碍了人们的撤离和扑灭工作, 是火灾中最危险的因素; 这种烟雾、有毒物质和气体还影响人体免疫和再生系统, 甚至较有强的致癌作用。火灾中 80%的死亡是由这种烟雾、有毒物质和气体造成的[2]-[5]。

2014 年全球阻燃剂总用量达到 262 万吨, 销售额达到 61 亿美元。十溴二苯醚和三氧化二锑等卤系阻燃剂一直是市场上应用最多的品种。然而, 这些含卤阻燃剂按照 OEKO-TEX[®] Standard 100 标准规定不能在纺织品上应用。2008 年美国消费品安全委员会修改了服装纺织品阻燃标准(16 CFR 1610), 对纺织品阻燃提出了更高的要求。传统溴锑系阻燃剂已经被欧美相关组织禁用。

我国是世界上最大的纺织品制造商。浙江省纺织品服装出口约占全国的十分之一。纺织服装和印染产业是我们现代化建设和出口创汇的重要支柱产业。纺织印染后整理技术水平关系整个纺织品的档次和水平。但现在纺织阻燃涂层胶的研究与阻燃领域最新进展步调很不一致, 环保无卤阻燃、纳米阻燃、高分子化阻燃、膨胀阻燃等学术热点很少引入到水性阻燃涂层胶的研发中[6]。自从欧美采取一系列技术壁垒措施以来, 安全环保的阻燃等印染后整理技术严重影响了我国布料、服装、纺织工艺品等出口。我国引进了很多国际先进服装生产装备, 正在加工制造许多国际名牌服装和纺织品, 迫切需要与其相适应的安全环保纺织阻燃涂层胶产品。纺织业要跨越式发展, 阻燃涂层胶必须相应提升。

于是, 开发磷氮等非卤系阻燃剂形成热点。2012 年中国阻燃剂消费量约为 47.4 万吨, 其中磷系阻燃剂总量约为 17.9 万吨。2014 年中国阻燃剂市场销售额突破 67 亿元人民币(约合 11 亿美元), 其中磷系阻燃剂销售额约 40 亿元左右。近几年国外企业受资源、劳动力限制, 纷纷退出磷系阻燃剂领域, 因此未来几年磷系阻燃剂仍将呈现供给紧张局面。符合 OEKO-TEX[®] Standard 100 国际纺织环保安全标准的阻燃涂层胶产品, 价格相对较低, 必将受到国内外纺织印染企业的欢迎, 市场前景看好。

2. 织物阻燃现状与发展趋势

随着人民生活水平的提高、健康环保意识日益增加、对家居纺织品进行阻燃处理已刻不容缓。美国每年一般阻燃成衣的市场规模已经突破 18.44 亿美元，欧洲专业阻燃防护衣的市场规模已经超过 3 亿欧元。阻燃剂除了应用于塑料、橡胶、涂料、木材和纸张等领域外，也大量应用于纺织行业。

纺织品的阻燃整理方法，主要有三种：

第一种是通过化学反应将阻燃剂接入纤维高分子分子结构中，纺丝后得到阻燃纤维，再经织造得到阻燃织物成品。该反应型阻燃效果优异，耐久性好，使用中不存在阻燃剂迁移，但阻燃纺织品加工成本高，难以大面积推广。

第二种是将纺织品浸于溶解有阻燃剂的溶剂中，轧除溶剂，烘干，得到具有阻燃性的织物。该方法工艺简单、成本低廉、阻燃效果好，但存在阻燃剂向表面迁移、洗涤后阻燃效果明显下降、水等溶剂资源消耗大、污染严重等缺点。

第三种是涂层加工法，即将阻燃剂与聚氨酯乳液或丙烯酸酯乳液共混增稠后刮涂于织物表面，烘干，阻燃剂由粘合剂粘于织物表面之上。该方法工艺简单、成本较低、阻燃耐久、抗迁移性好、阻燃效果优异，无废水，已广泛应用。

以上 3 种纺织品阻燃加工方法，用到的阻燃剂仍然是含卤化合物，无法进入欧美市场。像目前纺织品阻燃尤其是涤纶阻燃，应用最广的仍然是以十溴联苯醚和三氧化二锑为代表的溴锑系阻燃剂。由于多溴联苯醚本身难于降解，易于在生物体富集，污染食物链和生物链，加上多溴联苯醚-锑系在阻燃过程产生大量腐蚀性酸性烟雾，可能产生致癌的多卤二苯并二噁英或多卤二苯并呋喃，毒性大，因此多溴联苯醚-锑系阻燃剂受到限制使用[4]。

OEKO-TEX[®] Standard 100 标准是国际环保纺织协会用以在全球统一的纺织品影响人体健康方面的检测标准和认证系统，它规定了在纺织和服装制品上不得检出十溴二苯醚和六溴环十二烷等对环境、人体毒性较大且风险高的高度关注物质，含这类物质的纺织制品已经不能进入欧美市场。

我国 GB20286-2006《公共场所阻燃制品及组件燃烧性能要求及标识》是强制性国家标准，其中也包括了纺织品阻燃要求。除对氧指数 LOI 等常规阻燃测试指标外，特别强调产烟毒性等级或烟密度数值。许多溴锑系阻燃产品无法达到该标准要求。

一些知名大公司(如宜家家居)完全禁止含锑、溴的阻燃剂、氯化石蜡、三亚乙基磷酰胺类阻燃剂，常规磷酸酯都必须经过非常严格认证才可以使用。高效、无卤、抑烟以及减少有毒气体的产生的低成本阻燃剂已经成为用户首选。

在无卤阻燃剂的研发生产方面，国外主要是以有机磷系阻燃剂、膨胀型阻燃剂、氮系阻燃剂、无机阻燃剂、硅系阻燃剂进行替代[7] [8]。国外无卤阻燃剂部份生产公司及主要产品如表 1。

我国对无卤阻燃剂研发进行了大量研究，磷系阻燃剂已开始推向市场。国内生产无卤阻燃剂的部份公司及相关产品如表 2 所示。

从目前看，阻燃剂发展趋势主要有以下几个方面：1) 无卤阻燃剂取代含卤阻燃剂已成为阻燃趋势；2) 对阻燃剂进行超细化处理，可增大接触面积，提高相容性，降低阻燃剂用量，增强增韧；3) 使用偶联剂或硬脂酸钠等对阻燃剂进行表面处理；4) 将不同的阻燃剂复配混合协同使用，优势互补，降低用量，提高效果；5) 抑烟化和无毒气体化。

我国聚磷酸铵年产量已经超过 2.6 万吨。但含磷织物阻燃剂国内还没有完全成熟的产品，即使有文献报道，也还只停留在实验室阶段[9] [10]。有机磷系阻燃剂所具有的低毒、低烟以及阻燃性能是含卤系阻燃剂不能比拟的。有机磷系阻燃剂在注重阻燃性能的同时，还对聚氨酯的增塑、抗迁移、抗挥发等性

Table 1. Part of foreign non halogen flame retardant production companies and representative products
表 1. 部份国外无卤阻燃剂生产公司与代表产品

阻燃剂系列	代表公司	代表产品
有机磷系列	Supresta	低聚磷酸酯 Fyrol51, 58 低聚氯烷基磷酸酯 Fyrol25, 99
	Great Laker	间苯二酚双(二苯基磷酸酯) Reofos RDP 磷酸三苯酯 Reofos TPP
	Giba-Geigy	N-羟甲基丙酰胺类甲基磷酸酯
	Mobil	Antiblaze 环中磷酸酯, JLH-W666 三嗪三酮和三嗪三胺类化合物
	Clariant	EXOLIT AP 系列
膨胀型阻燃剂	Great Lake	CN-329、Borg-Warner
	Hoechst Celanese	Exolit IFR-10 和 IFR-11
	Monteflous	Spinflam MF82
氮系阻燃剂	DSMMe lapur	Melapur-MC、Melapur-MP、Melapur-200 三聚氰胺、三聚氰胺氰尿酸、三聚氰胺磷酸酯
	Clariant	包覆红磷 EXOLIT RP6500,6520,6580
	Dead Sea Bromine	氢氧化镁 FR-20
无机阻燃剂	Herst International Group	Albemarle Martinal-On 系列 Aluminium hydroxide
	Great laker	硼酸锌 ZB-223, 460, 467 镁-锌无机复合物 Ongard 2
	Dow Corning	D.C.RM 系列
硅系阻燃剂	NEC	XC-99-B5654 系列

Table 2. Part of domestic non halogen flame retardant manufacturer and representative products
表 2. 部份国内无卤阻燃剂生产厂家和代表产品

阻燃剂系列	代表公司	代表产品
有机磷系列	张家港顺昌化工有限公司	磷酸三苯酯
	青岛联美化工有限公司	甲基磷酸二甲酯 DMMP
	浙江万盛化工有限公司	9, 10-二氢-9 氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 DOPO
	江苏雅克化工有限公司	磷酸三(β-氯异丙基)酯 TCEP
无机阻燃剂	程度中蓝集团晨光化工研究院	包覆红磷
	合肥中科阻燃新材料有限公司	氢氧化镁
	中国铝业山东分公司	三水合氢氧化铝
	上海京华化工厂	硼酸锌
膨胀型阻燃剂	湖南华昌铋业股份有限公司	铋酸钠
	四川都江堰阻燃剂公司	聚磷酸铵
	浙江省化工研究院	多聚磷酸铵

能作很大拓展，极大地提高了聚氨酯材料的综合性能[5]。但目前只是在塑料、建材等方面有较多使用，在纺织品阻燃方面应用还较少，而与黏合剂配合加工成阻燃涂层胶的则更少。为此，研发符合国际环保安全标准的国产阻燃涂层胶并使之产业化很有必要。

3. 水性无卤阻燃聚氨酯涂层胶的现状与发展趋势

传统阻燃涂层胶以聚氨酯或丙烯酸酯为粘合剂，十溴二苯醚与三氧化二锑为阻燃剂，再辅助以分散剂、流平剂、增稠剂、手感剂等助剂制成，阻燃效果、手感、手搓牢度等性能较好[4]。

水性聚氨酯以水为介质，因此具有不燃、不爆、无毒、无味，不污染环境、不会危害操作人员身体健康、能显著降低产品成本的特点。水性聚氨酯易于改性，相容性好，在纺织品涂层等领域广泛应用。由于这些领域涉及的材料全是易燃的，因此阻燃改性也是水性聚氨酯一个重要方向。

根据阻燃剂进入水性聚氨酯的方式，水性聚氨酯的阻燃改性主要有复配共混法与反应合成法。复配共混法是阻燃剂以物理方式分散在水性聚氨酯中，将阻燃剂在水性聚氨酯中，增稠后刮涂在织物表面，赋予织物阻燃效果。用复配共混法制取的阻燃聚氨酯乳液不稳定、易破乳、迁移，或者会破坏水性聚氨酯的成膜性及影响成膜后膜的各种性能。陈鹤等研究发现，阻燃效果很好的环状磷酸酯添加量大于 10% 时，水性聚氨酯胶膜即开始发粘，同时膜的力学性能下降明显[11][12]。

反应合成法是将具有活性基团的阻燃反应单体参与水性聚氨酯的聚合或者缩聚反应，最后成为水性聚氨酯聚合物分子结构单元的一部分，产品具有优异的阻燃性能，阻燃耐久性高，手感好，力学强度影响小[8][11]-[13]，阻燃剂在使用过程中不会析出[14][15]。

反应合成法阻燃水性聚氨酯，按阻燃剂作为聚氨酯的结构单元的不同可分为软段阻燃改性和硬段阻燃改性两种。先将反应型阻燃剂与其它试剂合成出带有阻燃元素的大分子聚醚多元醇或聚酯多元醇，然后部分或全部替代聚醚多元醇或聚酯多元醇，与异氰酸酯反应，再经过中和乳化，得到阻燃水性聚氨酯称为软段阻燃改性，具有阻燃效果好，对胶膜性能影响小的特点。

将反应型阻燃剂作为扩链剂或固化剂引入到水性聚氨酯中(即阻燃成分直接以小分子的形式嵌段到聚氨酯中)，得到阻燃水性聚氨酯称为硬段阻燃改性。陈鹤等使用二溴新戊二醇为小分子扩链剂，与甲苯二异氰酸酯、二羟甲基丙酸反应，合成了二溴新戊二醇硬段改性的水性聚氨酯，成膜后氧指数(LOI)可以达到 30 以上[14][15]。于得海等将自制的含卤多元醇接入水性聚氨酯主链结构中，合成了稳定的阻燃水性聚氨酯乳液。当含卤多元醇的添加量为 25% 时，胶膜的氧指数可以达到 29.8%，将该乳液增稠后用于织物涂层整理，能赋予织物优良的阻燃效果，达到国标 B1 级[16]。

传化股份公司的水性无卤阻燃聚氨酯涂层胶以聚氧化丙烯二元醇 N210 (分子量 1000)或者 N220 (分子量 2000)、聚氧化丙烯三元醇(分子量 3000)或者三羟甲基丙烷为原料于 120 ℃0.08 Mpa 反应 1 小时；加入二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)或者异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二羟甲基丙酸(DMPA)于 85 ℃N₂ 保护下合成中间体；之后加入自制的含磷多元醇反应，保温反应 2.5 小时至 NCO 含量接近理论值(用二正丁胺法测试 NCO 含量，反应过程中视情况加入适量丁酮(MEK)调节预聚体黏度)；降温，加入定量的三乙胺中和保温 0.5 小时，用 FLUCO 高剪切分散乳化机乳化 1min-2 min，旋转减压蒸馏去除 MEK 等步骤，合成得到水性无卤阻燃聚氨酯乳液，复配、增稠后得到水性无卤阻燃涂层胶。产品的主要技术指标如下：固含量(%)：48.0~54.0；pH 值(1%水溶液)：6.0~9.0；粘度(25 ℃Pa.s)：900~3600；阻燃效果：达到国标 B1 级；涂层剥离强度：>10 N；涂层静水压：>5000 Pa；卤素含量：氯含量：≤20 μg/g；溴含量：≤20 μg/g(符合 OEKO-TEX® Standard 100 标准)。

4. 结语

随着人们对安全、环保的日益重视，环保型、复配型、膨胀型阻燃剂得到了很大发展。阻燃剂的发

展趋势是无毒、无卤、低烟、对环境友好而具有最佳阻燃性能的新型阻燃体系。今后几年，环保高效的新型阻燃剂将在全球范围内蓬勃发展。传化股份公司的水性无卤阻燃聚氨酯涂层胶产品，也将会更快更好地发展。

参考文献 (References)

- [1] 刘都宝, 鲍俊杰, 纪学顺, 等 (2006) 阻燃聚氨酯材料的研究进展. *聚氨酯*, 62-64
- [2] 李剑波 (2010) 我国阻燃剂的发展建议与展望. *橡胶科技市场*, 4, 8-10.
- [3] 王文广, 田雁晨 (2004) 塑料配方设计. 化学工业出版社, 北京, 240-242.
- [4] 牟莉, 张龙 (2004) 环保型阻燃剂的研究进展. *长春大学学报*, 4, 38-40.
- [5] 常海, 王吉贵, 甘孝贤 (2004) 国外含磷系、卤素系阻燃聚氨酯材料的研究进展. *火炸药学报*, 2, 58-59.
- [6] 陈英英, 于得海, 曾军, 等 (2011) 织物用水性阻燃涂层胶的研究开发现状及展望. *中国阻燃*, 2, 2-6.
- [7] 刘珂嘉, 刘吉平, 亓云霞 (2014) 有机磷阻燃剂的现状及发展前景. *全国阻燃学术年会会议论文集*, 襄阳, 2014年5月11-15日, 512-515.
- [8] 李玉芳, 伍小明 (2013) 有机磷系阻燃剂及其应用研究进展. *国外塑料*, 11, 36-40.
- [9] 于得海, 刘经吉, 瞿少敏 (2013) 阻燃水性聚氨酯的合成与应用. *中国阻燃学术年会会议论文集*, 黄山, 2013年5月12-15日, 334-336.
- [10] 周向东, 罗巨涛, 孙维林, 等 (2005) 水性聚氨酯阻燃涂层胶的研制和应用. *印染助剂*, 3, 12-14.
- [11] 肖力光, 李冠杰, 吕兵 (2012) 无卤阻燃聚氨酯材料的研究进展. *吉林建筑工程学院学报*, 1, 42-46.
- [12] 孟现燕, 唐建华, 叶玲, 等 (2008) 聚氨酯泡沫塑料阻燃研究现状. *化学工程与装备*, 5, 63-67.
- [13] 崔爱华, 魏建辉 (2013) 结构型阻燃聚醚多元醇对聚氨酯硬质泡沫阻燃性能的影响. *化学推进剂与高分子材料*, 2, 50-52.
- [14] 陈鹤, 罗运军, 李杰 (2008) 硬段阻燃改性水性聚氨酯的合成与性能. *高分子材料科学与工程*, 6, 79-82.
- [15] 陈鹤, 罗运军, 柴春鹏, 葛震 (2009) 阻燃水性聚氨酯研究进展. *高分子材料科学与工程*, 6, 171-174.
- [16] 于得海, 刘经吉, 瞿少敏 (2014) 阻燃水性聚氨酯的合成与应用. *中国阻燃*, 1, 26-27.