

阻燃剂 在电子电气 领域中的应用

pinfa

磷氮无机阻燃剂



Pinfa是欧洲化学工业协会 (Cefic) 的内部行业组织, 代表磷氮无机(PIN)阻燃剂的制造商。

消防安全是我们活动的中心。该协会的主要目标是与价值链成员, 包括使用磷氮无机阻燃剂的行业组织、行业伙伴、协会和其他利益相关者开展合作, 以了解技术演进和法规要求。

Pinfa会员单位的产品构成了环保型消防安全解决方案的重要组成部分, 并共享理想阻燃剂的共同理念:

- 具有目的适用性、无毒、风险和危害可控
- 不会从成品中迁移
- 一旦发生火灾, 不会产生额外的有毒或腐蚀性气体
- 不会阻碍成品材料的回收利用
- 可在环境中降解或保持中性的天然物质

获取更多信息, 请联系:

Cindy Liu

Pinfa 中国主席

cindy1.liu@clariant.com

www.pinfachina.com



pinfa



前言

亲爱的读者，

欢迎阅读pinfa——阻燃剂在电子电气(E&E)中的应用手册(第三版)。我们的目标是探索PIN阻燃剂技术的发展，并报道我们在消防安全和阻燃剂这一引人入胜和必不可少的领域中所储备的知识。从我们的角度来看，从我们的角度来看，阻燃剂就像一个消防员伴你左右。

pinfa的成员都有一个共同的愿景，那就是必须使用环保型阻燃剂来实现可持续消防安全这一目标。为此，pinfa成员单位致力于不断改善其阻燃产品的环境和健康属性。这一愿景与维持全球高消防安全标准的承诺相结合，可将火灾对公众的风险降至最低。Pinfa的三个支柱产业概括如下：



消防安全

磷氮无机(PIN)阻燃剂可以保护人们在火灾中免受致命或不可逆转的伤害。它们被用于提高材料的防火安全，并满足消费品、建筑、交通和工业的安全标准。

磷氮无机(PIN)阻燃剂可以防止火灾发生或延迟火势的发展，使人们有更多的时间逃生，使消防人员有更多的时间进行火灾现场干预。

烟雾和有毒的火灾气体通常是火灾中最大的危险，因为它们具有毒性、使受害者动弹不得，同时在视觉上阻碍逃生。磷氮无机(PIN)阻燃剂通过降低火灾初期的燃烧强度来减少气体排放，并确保可以维持低的烟密度，不产生气体腐蚀性和烟雾毒性。



环境与人类健康

磷氮无机(PIN)阻燃剂是无卤的。我们的目标是限制消防安全产品的生产、使用和报废过程中对人类健康和环境的风险。

我们与环保组织、监管机构、科学家和其他许多机构合作，在环境、健康基准和循环经济方面评估和改进磷氮无机(PIN)阻燃剂物质。



承诺合作

pinfa与监管机构、消防安全专家、用户、非政府组织、环境机构、消费者协会和科学家等利益相关者合作，确保阻燃产品的安全使用。Pinfa承诺：

- 在现有化学品评估系统的基础上，解决数据差距，改进对暴露风险的评估
- 接受FRs在大多数情况下是持久有效的，在保持其有效性和有用性的同时，研究管理他们的最佳方法
- 接受FRs作为纯物质可能具有某些危险特性，在保持其有效性和实用性的同时，研究如何在确保其完成重要工作并尽量减少接触
- 考虑整个生命周期，包括生产、寿命终止、再利用、再循环、处置和生物降解
- 考虑排放产生的风险
- 为评估无机阻燃部件的安全性制定适当的标准(现有标准主要针对有机物设计)
- 界定如何处理无法获得资料的地区，以达到最佳的环境和消防安全水平。

TABLE OF CONTENTS

①	介绍 -	5
②	电线和电缆	9
2.1	介绍	9
2.2	无卤阻燃发展的历史和标准发展	9
2.3	用于HFFR化合物的阻燃剂	10
2.3.1	金属氢氧化物的阻燃机理	10
2.3.2	金属氢氧化物如何实现阻燃性能	11
2.4	金属氢氧化物领域的最新发展	12
2.4.1	加工性能	12
2.4.2	表面处理	12
2.4.3	纳米复合材料/阻燃增效剂	12
2.4.4	金属氢氧化物形态的改进	12
2.5	电缆用阻燃热塑性弹性体	13
③	电气外壳	15
3.1	简介	15
3.2	PC / ABS混合	17
3.3	采用无卤阻燃剂的FR-PC/ ABS复合材料的可回收性	18
3.4	PPO/HIPS	19
3.5	电池外壳	19
④	电气设备和元件	20
4.1	电气元件范围及材料要求	20
4.1.1	力学性能	20
4.1.2	电学性能	21
4.1.3	阻燃性能	21
4.2	电气设备无卤阻燃剂概述	21
4.3	在电气元件中使用的聚合物及合适的阻燃剂体系	23
⑤	印制电路板	24
5.1	市场环境与趋势	24
5.2	FR-4印制电路板的技术要求	24
5.3	非反应性填料	25
5.3.1	金属氢氧化物	25
5.3.2	金属次膦酸盐和聚磷酸盐	26
5.4	反应型阻燃剂	26
5.5	达到UL 94 V0级阻燃要求必要的阻燃剂添加量	27
⑥	未来趋势与创新	28
⑦	无卤阻燃剂的环境特性和毒理特性	30
7.1	REACH法规	31
7.2	RoHS指令和WEEE指令	32
7.3	ENFIRO研究项目	33
7.4	美国环保署DFE计划	33
7.5	绿色筛选	34
7.6	生态标签	34
⑧	电气电子材料常用燃烧试验	35
	结论	37
	缩略语表	38
	协会成员	封底



介绍——

什么是阻燃剂？ 它们如何有助于防火安全？

这本小册子描述了阻燃物质对防火安全的贡献以及作为无卤阻燃剂的技术性能和优点。

这些无卤阻燃剂应用于关键的电气和电子应用领域，如外壳、电缆、连接器和开关以及印制线路板。经过多年的研究和开发，一套完整的(无卤化的)磷氮无机阻燃剂化学物质工具箱现已面世。这些化学物质的设计是为了响应当前对阻燃剂在可持续防火安全与环境友好的期望。

阻燃剂已经成为一类越来越受到科学和社会关注的化学物质。20世纪90年代初，当一些溴系阻燃剂(BFRs)成为环境关注的话题时，关于阻燃剂的讨论开始了。

当发现一些溴系阻燃剂在严重的热效应下或在意外火灾或不可控的燃烧中燃烧时可形成卤化二噁英和呋喃时。在环境和

生物群中的发现，以及对某些阻燃剂在生物体内生物积累的怀疑，加剧了这些担忧。同时，人们对溴化阻燃剂以及其他类型阻燃剂的环境和健康特性进行了广泛的研究，以确定哪种阻燃剂无论其化学性质如何，在功效和环境命运方面都能提供有效的替代品。

什么是磷氮无机阻燃剂？这一类涵盖了多种化学品，通常分为：

- 无机物阻燃剂：这一类主要包括氢氧化铝和氢氧化镁等金属氢氧化物。其他化合物，如硼酸锌的使用程度要低得多。
- 磷系阻燃剂包括有机和无机磷酸盐、亚磷酸盐和次磷酸盐以及红磷，涵盖了各种具有不同氧化状态的磷化合物。

- 1 Söderström G, Marklund S (2002): PBCDD and PBCDF from incineration of waste-containing brominated flame retardants. ES&T, Vol. 36. pp. 1959-1964
- 2 de Wit C (2002): An overview of brominated flame retardants in the environment. Chemosphere. pp. 583-624
- 3 Ikononou M, Rayne S, Addison R (2002): Exponential increases of the brominated flame retardants Polybrominated diphenyl ethers in the Canadian Arctic from 1981 to 2000. ES&T, Vol. 36, No. 9. pp. 1886-1892
- 4 Law R, Allchin C, Boer J, Covaci A, Herzke D, Lepom P, Morris S, Tronczynski J, de Wit C. (2006): Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. Chemosphere Vol. 64. pp. 187-208
- 5 Sjödin A, Patterson D, Bergman A (2001): Brominated Flame Retardants in Serum from U.S. Blood Donors. ES&T, Vol. 35, No. 19. pp. 3830-3833
- 6 The proper designation is actually non-halogenated flame retardants, meaning that no halogens are intentionally added and contained in the products. Trace amounts of halogens are found everywhere and also in commercial chemicals

- 氮系阻燃剂通常是三聚氰胺和三聚氰胺衍生物(如三聚氰胺氰尿酸盐、三聚氰胺聚磷酸盐, 蜜勒胺、蜜白胺等等)。它们通常与含磷的阻燃剂一起使用。

膨胀型阻燃剂是无卤阻燃剂的典型机理的一个例子。可燃材料表面形成的绝缘泡沫将可燃材料与火源或热源隔离开。膨胀型阻燃体系可用于热塑性聚合物降低其可燃性, 如聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯、聚酯和环氧树脂。

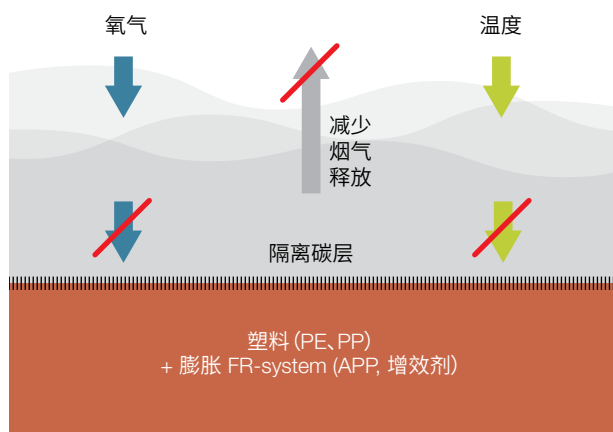


图 1-1
介绍了典型的磷氮化合物组合的膨胀型阻燃体系的机理

没有一种通用的阻燃剂(就像没有一种通用的塑料, 或一种通用的金属在任何地方都可以用于任何用途)。每种材料都有自己的性能和相容性。这也适用于阻燃剂。

图1-2和图1-3显示了目前欧洲和世界各地不同类型阻燃剂的消耗情况。你可能会注意到对环境友好的阻燃剂的消耗量急剧增加。此外, 图1-5显示了欧洲各种聚合物(塑料)的消耗量。阻燃剂需要与聚合物特性和特定的加工要求相匹配。这种多样性解释了为什么在电子电气和其他应用中需要这么多不同的阻燃技术。

西欧、中欧和东欧:
阻燃剂市场规模, 按型号分类

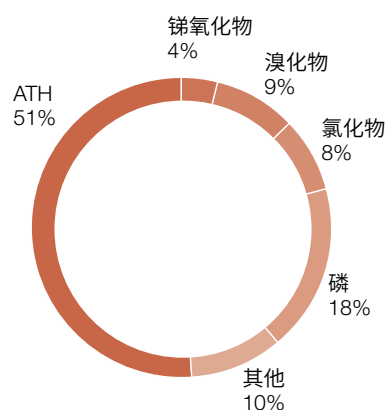


图 1-2
目前欧洲阻燃剂的消费量(市场和零售)总计为49.8万吨。
资料来源: Markets and Markets

阻燃剂市场规模, 类型, 2014-2021年(千吨)

种类	2014	2015	2016	2021	年复合增长率 (2016-2021)
ATH	799.5	842.4	888.0	1,186.6	5.97%
氧化锡	208.7	218.5	228.3	296.0	5.33%
溴化	476.5	499.5	523.4	684.9	5.53%
氯化	170.6	178.3	186.4	239.4	5.13%
含磷	351.7	375.4	401.0	565.7	7.12%
其他	233.0	247.5	262.4	358.9	6.46%
总计	2,240.0	2,361.7	2,489.5	3,331.5	6.00%

Table 1-1
Estimated Market Size reflecting the evolution of FR uses to increase fire safety
Source: Courtesy MarketAndMarket

2015 年全球市场份额

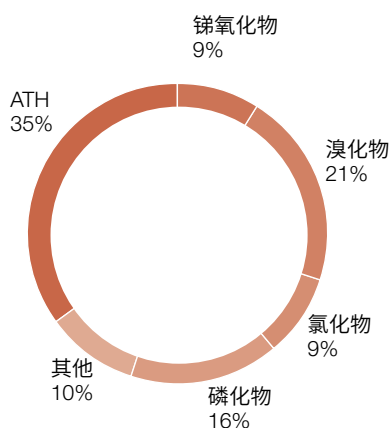


图 1-3

目前全球阻燃剂消费总量为49.8万吨 (2015年)
资料来源:来自Markets and Markets

欧洲塑料需求*按树脂类型分类 (2011年)

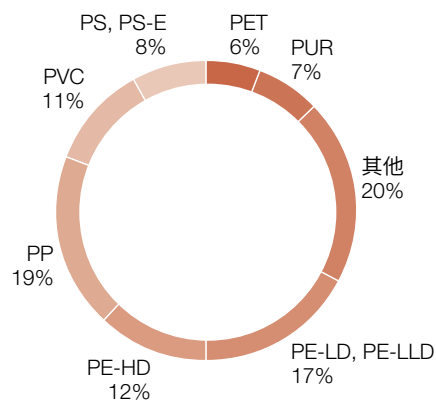


图 1-4

*欧盟-27 + N/CH incl.其他塑料(- 5,7吨)
来源:Plastics Europe市场研究集团(PEMRG)

欧洲塑料的发展* 按聚合物类型的需求

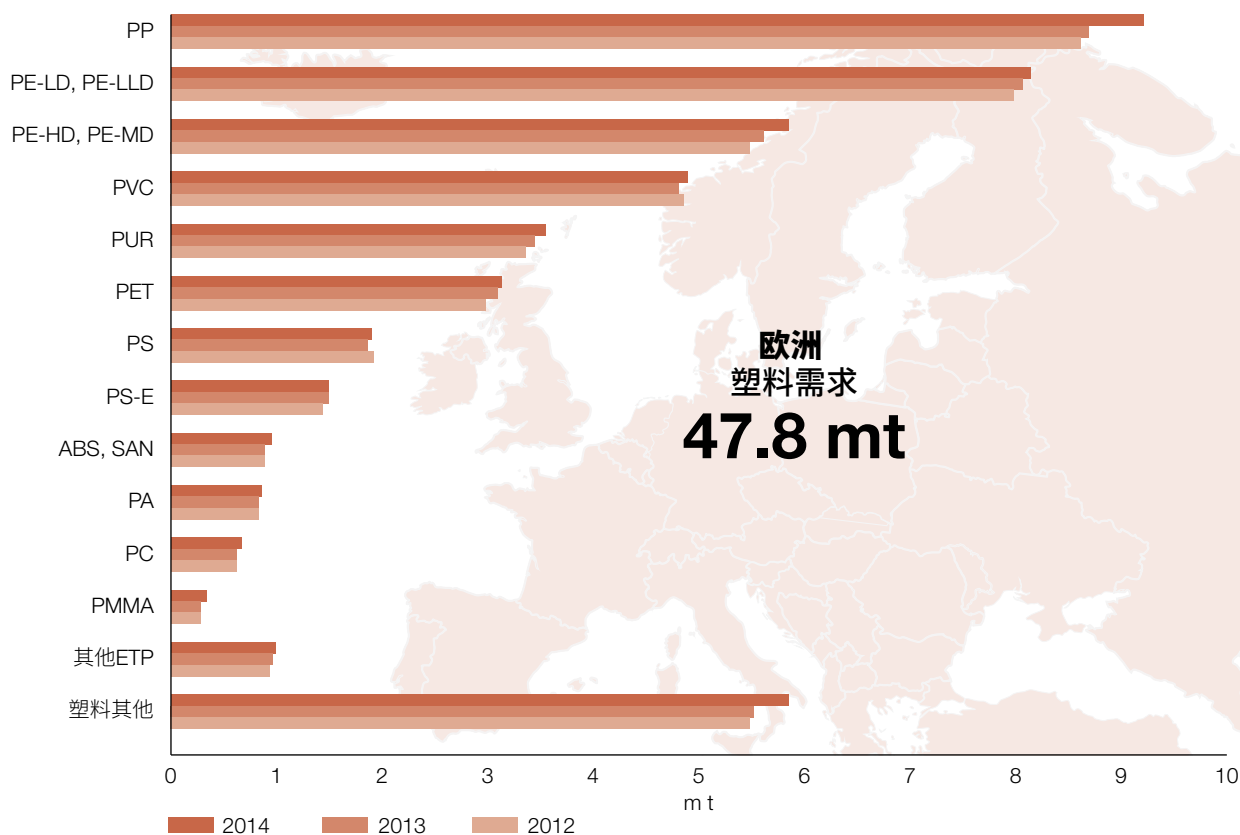


图 1-5

2014年西欧按聚合物类型划分的塑料需求

*包括塑料材料(热塑性塑料和聚氨酯)和其他塑料材料(热固性塑料、胶粘剂、涂料和密封胶)。不包括下列纤维:PET-, PA-, PP-和聚丙烯酸纤维。
来源:Plastics Europe

2014年, 欧洲约12%的阻燃剂用于电子电气, 另有20%用于电线和电缆。最广泛的是用于建筑行业(37%)。在过去的十年里, 电子废物和所含有害物质的危害性越来越受到政府关注, 并在欧洲制定了WEEE和RoHS指令: 这些法规的目的是对电子废物进行正确的回收和利用; 新设备不得包含有问题物质。循环经济项目最终将需要更好的成型物质, 以便于材料的回收和再加工。

pinfa积极致力于循环经济项目。例如, 在这本小册子出版之日, pinfa正在参与一些目的是在不改变最终产品性能的情况下, 根据回收周期的数量和总量来确定可回收性的项目。其中一个项目是在德国工业发展部的支持下, 由FraunhoferLBF研究所牵头的。

世界上有几个地区实施了类似于RoHS的法规。这增加了人们对磷氮无机阻燃剂的兴趣, 不仅是用于外壳和组件的工程塑料, 还包括热固性树脂, 例如印制电路板基板。除了法律要求外, 自1970年代以来, 为了推广环保产品, 环保标签也作为自愿措施被引入。其理念是, 如果这些产品按照公认和受尊重的方案进行标签, 消费者可以对这些产品做出深思熟虑的决定。全球大约有25个生态标签组织和计划。

即使在欧洲, 除了欧盟环保标签, 还有几个国家的商标。环保标签是专门为超越如ROHS的法律要求而设计的, 因为它们是为了认可“同类最佳”和先进环境基准。传统上, 许多生态标签系统禁止使用大多数卤化阻燃剂在其电子产品标准中(例如, 欧盟标签、德国的Blue Angel、斯堪的纳维亚的Nordic Swan、瑞典的TCO)。通常, 产品中使用的阻燃剂需要向生态标签组织申报。生态标签也与绿色公共采购相关, 例如在欧洲, 生态标签标准可以被列入公开招标中。在瑞士, 一个由工业界(包括BFR制造商协会BSEF)、学术界和监管者参加的一个“共识论坛”得出的结论是, “必须努力寻找可在环境中持久存在的溴化阻燃剂的替代品。”

由于这种监管和环境压力, 许多原始设备制造商(OEMs)已经开发了使用磷氮无机阻燃剂的替代防火安全解决方案。

7 Directive 2002/96/EC on Waste of Electric and Electronic Equipment

8 Directive 2002/95/EC on Restriction of certain hazardous Substances in Electric and Electronic Equipment

9 Trachsel M (2007): Consensus Platform “Brominated Flame Retardants”, National Research Program “Endocrine Disruptors”. Swiss National Science Foundation

电线和电缆

2.1 介绍

在预防性消防安全的讨论中, 电缆占有很高的地位。原因是现在电缆随处可见, 在建筑物里, 在大规模的传输, 甚至存在于你的手机里。除了对电缆易燃性的关注外, 在过去的25年里, 在电线电缆要求范围内, 实际情况下火灾产生的烟雾越来越引起人们的关注, 同时也引起了诸如烟雾毒性和腐蚀能力等主题的关注。

与传统电缆设计相比, 无卤阻燃或低烟无卤 (LSFOH) 电缆的优异性能, 尤其是在烟密度、烟气毒性和酸性方面, 已成功解决了这些问题, 并采用了更安全、生态上可接受的电缆料。

2.2 无卤阻燃发展的历史和标准发展

在过去的30多年里, HFFR化合物在电线电缆中的使用受到了几起重大事件的推动, 其中主要是在人口稠密地区发生火灾时烟雾密度和烟雾毒性造成了大量人员伤亡, 如图2 - 1所示。

此外, 了解阻燃聚合物对环境的影响, 特别是在“寿命终止”的情况下, 这已成为阻燃电缆设计的另一个方面。如今, 电缆和电线符合WEEE和RoHS标准是对阻燃电缆化合物的进一步要求。

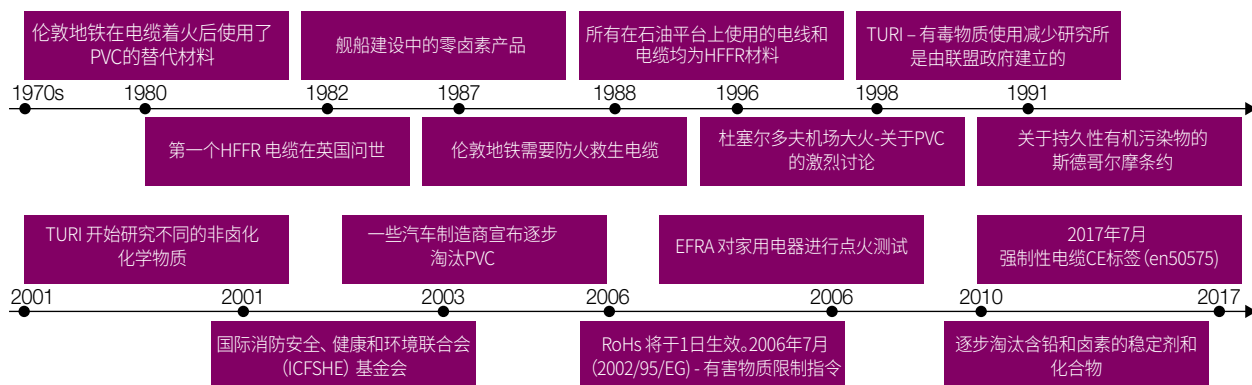


图2-1
无卤电缆开发的关键事件(Nabaltec)

10 Directive 2002/96/EC on Waste of Electric and Electronic Equipment

11 Directive 2002/95/EC on Restriction of certain hazardous Substances in Electric and Electronic Equipment

2.3 用于HFFR化合物的阻燃剂

下表给出了HFFR电缆料中使用的不同阻燃剂的概况。

阻燃剂	聚合物
氢氧化铝 (ATH) 氢氧化镁 (MDH) 勃姆石 (AOH) (氢氧化铝)	低密度聚乙烯 聚乙基醋酸乙烯酯 聚烯烃弹性体
磷系阻燃剂	用于电缆防火涂料
硼酸锌	ATH增效剂
红磷	聚烯烃
磷酸酯 (例如磷酸三甲酚酯TCP)	橡胶
三聚氰胺氰尿酸盐、 三聚氰胺磷酸盐	聚酰胺 聚丙烯
聚磷酸铵	聚烯烃

表格 2-1
HFFR电缆中使用的各种阻燃剂综述

2.3.1 金属氢氧化物的阻燃机理

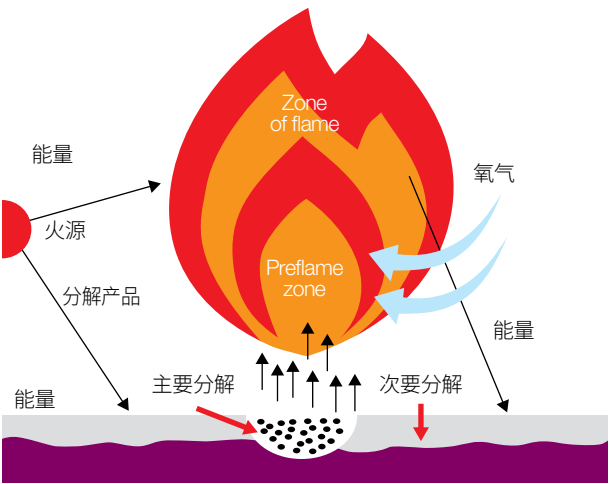


图 2-2
金属氢氧化物 (Nabaltec) 的阻燃机理

以下各节将讨论氢氧化铝 (ATH)、勃姆石 (AOH)、氢氧化镁 (MDH) 和纳米复合物的机理和功能, 因为这些阻燃剂是 HFFR 电缆化合物中最重要的阻燃剂, 并且在电缆行业领域中得到了各种各样的应用。

金属氢氧化物

- 无卤素
- 环保
- 无毒
- 不易挥发

- 大量减少烟雾
- 无腐蚀性或有毒分解产物
- 减少后续损害

金属水合物作为阻燃剂的作用是基于物理和化学过程的。示意图显示了在火灾情况下金属氢氧化物填充聚合物的复杂过程。在有火源(火焰或热物体)存在的情况下,如下(A)(B)(C)反应式,金属氢氧化物热分解为金属氧化物和水:



在这个过程中,由于分解是一个吸热反应,降低了火源的能量。与此同时,释放出来的水蒸气会冷却聚合物的表面,尤其会稀释周围可燃气体的浓度。剩余的金属氧化物残渣有一个高的内表面,其中煤烟颗粒,多环芳烃被分别的吸收。此外,氧化物残渣作为一个屏障,阻止低分子量分解产物的进一步释放,以及形成保护聚合物不进一步分解的热障。根据金属氢氧化物分解温度的不同,电缆料中作为阻燃填料的使用受到限制(见图2-3)。最高加工温度范围从200°C(ATH)到300°C(MDH), 320°C(AOH)。

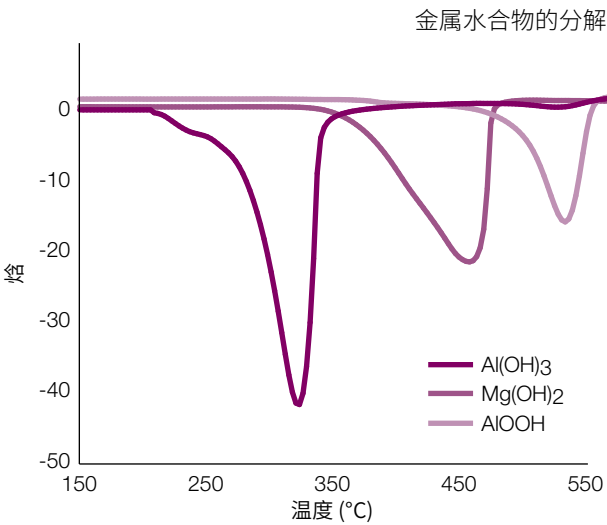


图2-3
金属氢氧化物的分解随温度变化 (Nabaltec)

2.3.2 金属氢氧化物如何实现阻燃性能

根据ISO 4589, 描述电缆化合物易燃性的最常用试验仍然是极限氧指数 (LOI)。本试验描述了氧/氮混合物中氧气的最低浓度, 该浓度刚好足以支持垂直定向试样的燃烧。在较低的氧气浓度下, 火焰被熄灭。因此, 高LOI值表示高阻燃性或低可燃性。图2-4显示了不同重量百分比氢氧化铝 (ATH)、水合氧化铝 (AOH) 和氢氧化镁 (MDH) 浓度的EVA (聚乙烯-醋酸乙烯共聚酯) 的LOI值。

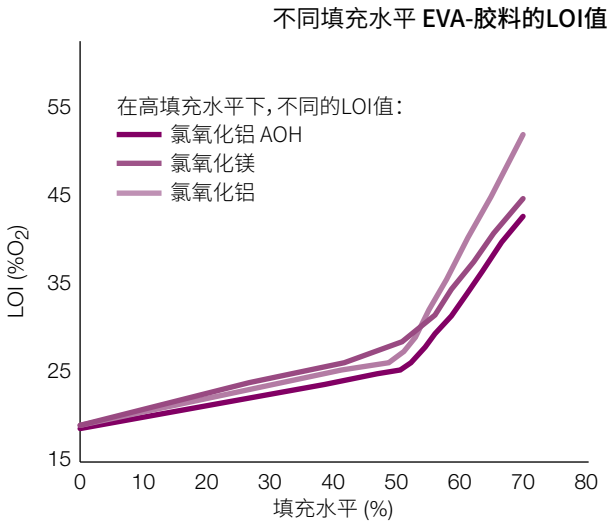


Figure 2-4
不同填充水平的EVA化合物的LOI值

经验表明, 氧含量至少为30%的LOI值对于满足广泛应用中的基本阻燃要求是必要的。在这里给出的示例中, 这相当于EVA中约55%的填充量(按重量计)。对于更严格的标准, 需要更高的数值。最初非常平坦的曲线表明, 物理阻燃要求阻燃剂浓度要达到一个最低值, 该最低值比通过直接影响火焰或本体聚合物中的化学反应来实现阻燃的阻燃剂所需最低值高(分别为生成自由基类阻燃剂和成炭的含磷阻燃剂)。

2.4 金属氢氧化物领域的最新发展

2.4.1 加工性能

使用金属氢氧化物的一个缺点是填充量高,这是电缆化合物达到基本阻燃性所必需的。因此,人们通过调节金属氢氧化物的粒径分布、堆积密度或吸油值等性能,来提高金属氢氧化物的阻燃效率,并改善其加工性能。这些参数的主要目的总是改善这种金属氢氧化物基化合物的挤出性能,从而降低改性和电缆挤出的制造成本。为了实现这一目标,我们研究了三种不同的选择:

2.4.2 表面处理

历史上,表面处理填料的使用是一种众所周知的技术,可以改善矿物填料与聚合物基体的相容性。由于表面处理填料与聚合物之间的相互作用得到改善,不仅提高了改性材料的力学性能,而且降低了改性材料的粘度。这改善了改性和电缆挤出过程中的加工性能。

然而,对于至今仍在使用的氢氧化镁,表面涂层的使用对于氢氧化镁的混合行为和可实现的化合物性能至关重要,但表面处理的氢氧化铝和勃姆石的使用则不太常见。

除了对金属氢氧化物进行表面处理的额外成本外,在选择适当的表面处理时必须小心,因为表面处理也可能对化合物的长期机械性能以及电气性能产生影响,尤其是吸水率有问题。

2.4.3 纳米复合材料/阻燃增效剂

目前正在对纳米颗粒及其在塑料领域的贡献进行大量的研究工作。通过熔融复合或原位聚合,添加2%至5%的颗粒增强聚合物,在热机械性能、阻隔性能和阻燃性能方面都有显著改善。它们在提高耐热性、尺寸稳定性和导电性方面也优于标准填料和纤维。

纳米粘土和碳纳米管是被广泛讨论并最先进入商业用途的两种纳米填料。两者都必须通过表面处理进行化学改性,以达到良好的精细分散和树脂耦合,从而获得最大的效益。这两种纳米填料都在塑料的结构、热学、阻隔性和阻燃性方面得到了改善。碳纳米管还可以增强导电性。

对于HFFR电缆化合物,最常用的是基于所谓改性纳米粘土(有机粘土)的纳米复合材料。在这些有机粘土中,用有机盐对层状二氧化硅(蒙脱石、锂云母或海泡石)进行改性,以改善聚合物相容性并促进填料堆的分层,从而生成聚合物层状硅酸盐纳米复合材料。

在电线电缆的应用中,有机粘土通常与传统的阻燃剂(如ATH和MDH)结合使用,因为仅含有机粘土的化合物不能满足要求的阻燃性。到目前为止,有机粘土的使用几乎完全是基于EVA的电缆化合物,填充量在3-5%之间。传统阻燃剂在这些化合物中的含量可以降低到50%,而在没有有机粘土的情况下,达到中等和标准阻燃要求的60-65%。为了实现火灾电缆反应的更高分类,包括纳米复合增效剂在内的总添加量在65%范围内。

有机粘土和其他纳米填料作为阻燃协效剂的作用基本上是在发生火灾时在聚合物表面形成一个稳定而牢固的炭层(屏障)。这种屏障可防止低分子分解产物的暴露,从而阻止火灾的“补给”,起到隔热作用,防止聚合物进一步降解。

2.4.4 金属氢氧化物形态的改进

虽然前两种技术需要使用附加成分来改善金属氢氧化物(例如)和/或HFFR化合物的可加工性能,但最近进行了大量工作来调整金属氢氧化物的颗粒形态以获得更好的性能。这项工作的基本原理是产生一种较低的吸油率、堆积密度更稳定的金属氢氧化物。较低的吸油率降低了复合材料的粘度,因此挤出过程可以大大加快。

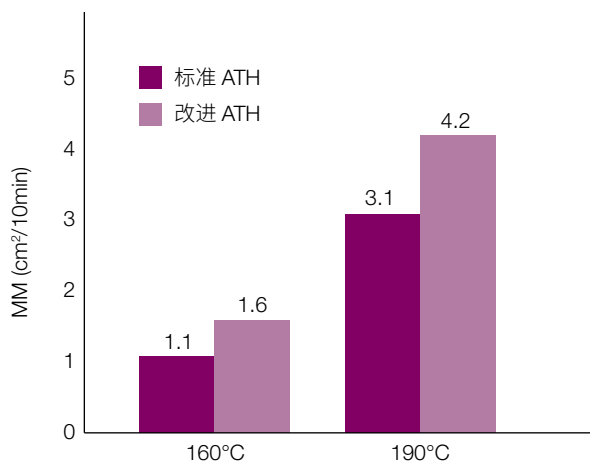


图2-5
EVA (19% VA)化合物的熔体体积率填充
60wt.-% ATH, 氨基硅烷偶联

图2-5和2-6显示了用含有60% ATH的PE/EVA化合物挤压绝缘铜线的重要参数。改进后的ATH与原产品(标准4m²/g ATH)进行了比较。

改进后的ATH显著降低了模头压力和模头熔体温度值,使挤出速度提高约30%。

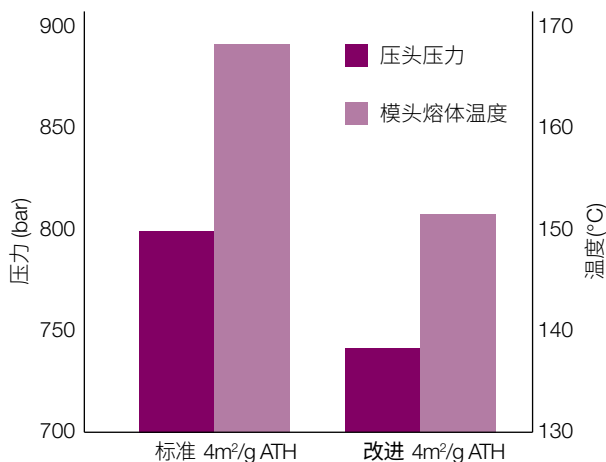


图2-6
模头压力和模头熔体温度:
• 0.5 mm²铜线(单根, 圆形)
• 模具直径1.4 mm
• 绝缘厚度约0.35 mm
• 线路速度650 m/s

2.5 电缆用阻燃热塑性弹性体

热塑性弹性体(TPE)是一种将热塑性塑料的加工优势与弹性体的柔性、低模量特性相结合的塑料材料。嵌段共聚物TPEs是由热塑性单体与弹性体共聚单体聚合而成的分段嵌段组成。工程热塑性弹性体包括热塑性聚氨酯(TPU)、聚酯(TPE-E)和聚醚嵌段酰胺(PEBA)。由于所需性能的不同,市场上有大量的热塑性弹性体类型,从肖氏A10到肖氏D75硬度不等。金属次膦酸盐能有效地平衡热塑性弹性体的力学性能和阻燃性。聚膦酸盐也被发现在TPE-E体系中也有很好的表现。

共聚酯弹性体具有优良的抗蠕变、冲击、撕裂和弯曲疲劳的韧性和回弹性。它们的硬段以聚对苯二甲酸丁二酯为基础,软段以聚醚为基础。TPE-Es的硬度在Shore D25 ~ Shore D75之间。通过细粒度的金属次膦酸盐,可以获得具有优异机械和电学性能的阻燃热塑性弹性体。加入聚四氟乙烯可防止燃烧滴落。根据ShoreD硬度,建议用量为20-30%。在某些情况下,添加氮协效剂可以提高性能。阻燃热塑性弹性体适用于电缆挤出、电线涂层、连接器、输送带或波纹管。聚膦酸盐与金属次膦酸盐具有良好的协同作用,可改善阻燃性和机械性能,并有助于改善弹性体电缆的表面外观。

热塑性聚氨酯是由长链多元醇、扩链剂和聚异氰酸酯组成。软段为端羟基聚酯或聚醚,硬段通常为二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)。热塑性聚氨酯易点燃,阻燃性差。加入12-15%的金属次膦酸盐,d50为20-40μm或更细的等级(d95最大为10μm,d50为2.0-3.0μm)采用氮协效剂可实现UL 94 V-0等级。含有三聚氰胺氰尿酸盐的适当配方也能达到同样的效果。再加入滑石粉等抗撕裂剂,可防止试样滴落。阻燃TPU应用于电缆挤出、人造革注射成型。聚膦酸盐正被用于TPU挤出应用,尤其是在需要透明性或半透明性的情况下。聚膦酸盐还与三聚氰胺氰尿酸盐和金属次膦酸盐协同工作,以改善阻燃性和机械性能。

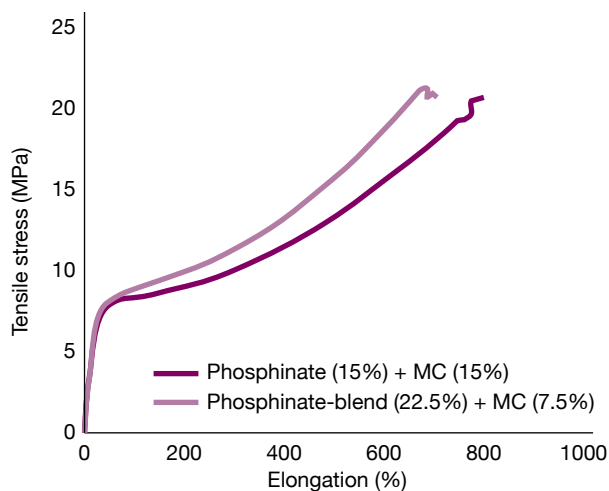


图 2-7
阻燃聚醚热塑性聚氨酯 (Shore A 87) 的应力-应变图
(DIN 53504, S2, 200 mm/min)
MC=三聚氰胺氰尿酸盐。

TPE-E (肖氏 D 55)
TPE-E (肖氏 D 40)
磷酸铝 (20-22%)

UL 94 试验 (1.6 mm)	V-0	V-1
GWIT 1毫米 (°C)	775	650
GWIT 1毫米 (°C)	960	900
抗拉强度 (kJ/m2) (DIN 53504*)	20.5	16.9
断裂伸长率 (%) (DIN 53504*)	322	547
缺口冲击强度 (夏比, ISO 179/1eA)	13.1	no break
肖氏D (ISO 868)	56	38
熔体流动速率 (g/10min)	42	20
螺旋流 (cm)	47	42

表 2-2
含磷阻燃剂的热塑性弹性体的
阻燃性能和力学性能

* 试样 S2, 50 mm/min

样本 ID	酯基 TPUxw	公式 1	公式 2	公式 3	基于酯 TPU	公式 4	公式 5
基于酯TPU	100	70	72.5	77			
基于酯TPU						72.5	77
折旧 (wt%)		15	10	6		10	6
磷酸盐低聚物5000mw (wt%)			2.5	2		2.5	2
MC (wt%)		15	15	15		15	15
混合物中磷的重量百分比		3.5	2.6	1.6		2.6	1.6
UL 94 at 1.6mm		V2	VO	VO		VO	VO
Shore A	85	94	93	92	85	93	93
模量, MPa		59	34	33		38	35
抗拉强度, MPa	45	> 12	> 15	> 16	49	> 22	> 22
断裂伸长率%	510	> 460	> 460	> 460	530	> 460	> 460
MVR (200°C/2.16kg)	7	7	6	7	7	6	5

表 2-3
按聚合物类型研究含磷酸盐阻燃剂的热塑性弹性体的燃烧性能和力学特性。

电气外壳

3.1 简介

电气外壳是一个细分市场, 主要包括消费和信息技术设备的外壳, 如电视、台式或笔记本电脑、显示器、打印机、复印机、家用电器等。这些外壳由不同类型的聚合物树脂制成。常见的聚合物树脂有高抗冲聚苯乙烯 (HIPS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS)、聚碳酸酯/ABS共混物 (PC/ABS)、聚苯醚/HIPS共混物 (PPE/HIPS) 和聚碳酸酯。(个人电脑)。

国际标准规定, 用于这些外壳的塑料材料通常应符合UL 94 V或类似阻燃规范等高防火安全标准。一般来说, 纯聚合物树脂不可能满足这些要求。因此, 需要向聚合物化合物中添加阻燃剂。无卤磷系阻燃剂在电子外壳领域的重要性越来越大, 因为电子行业趋向于向更可持续的阻燃剂发展。除了要求的防火安全等级外, 使用的聚合物树脂还必须满足其他标准, 例如:

1. 可加工性

对于良好的可加工性来说, 重要的是高熔体流动, 这使得生产量

2. 热稳定性

如果需要更高的热变形温度 (HDT), 考虑使用聚磷酸盐

3. 机械性能

特别是要求高冲击强度

4. 水解稳定性

规定了高抗水解性能

5. 可回收性

使用过的聚合物树脂必须适合于易于分离, 并且应采用标准工艺进行回收利用。

6. RoHS和WEEE指令

聚合物树脂必须符合RoHS和WEEE指令。

使用磷系阻燃剂, 特别是表3-1和3-2中所示的芳香族磷酸酯, 可以满足这些要求的组合。

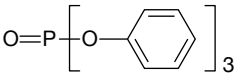
12 Directive 2002/96/EC on Waste of Electric and Electronic Equipment

13 Directive 2002/95/EC on Restriction of certain hazardous Substances in Electric and Electronic Equipment

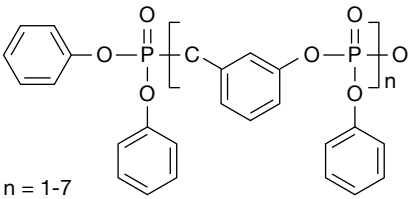
属性	TPP	RDP	BDP	间苯二酚双2,6-二甲苯基磷酸酯	聚磷酸 钴碳酸盐
化学名称	磷酸三苯酯	间苯二酚双 (磷酸二苯酯)	双酚A双 磷酸二苯酯)	间苯二酚双 (2,6-二甲苯基磷酸酯)	聚磷酸
CAS编号	115-86-6	57583-54-7	181028-79-5	139189-30-3	77226-90-5
外观	固体	液体	液体	固体	固体
磷含量 (%)	9,5	10,8	8,9	9.0	3.8-10.8
25°C时的密度 (g/cm ³)	-	1,31	1,26	-	1.21
25°C时的粘度 (mPa.s)	熔点 49°C	600	13000	Melting point 92°C	Tg 105摄氏度-130 摄氏度

表 3-1
电子外壳用PIN阻燃剂

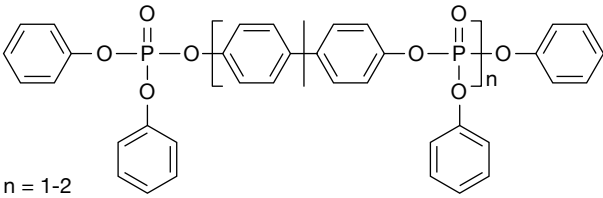
磷酸三苯酯 (TPP)



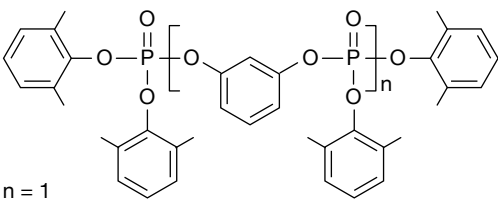
间苯二酚双(磷酸二苯酯) (RDP)



双酚A双(磷酸二苯酯) (BDP)



间苯二酚双 (2,6-二甲苯基磷酸酯)



重量损失	2%	5%	10%
TPP	202	220	235
RDP	288	325	360
BDP	273	327	393
2,6	295	340	395
聚磷酸钴		430	

表 3-2
磷酸酯热重分析
*氮气中10°C/分钟的升温率

这四种磷化合物是无卤的, 基于芳香族磷酸酯。这四种磷化合物可用于PC/ABS共混物以及PPE/HIPS共混物。第五种产品, 聚磷酸和碳酸共聚物是磷的一种聚合形式, 因此表现出永久FR, 并且不迁移。

3.2 PC/ABS 混合

TPP、RDP、BDP、2,6-间苯二酚和聚磷酸碳酸共聚物是适用于PC/ABS共混物的无卤阻燃剂。所需的添加量取决于混合物中PC和ABS的比例。在商业化PC/ABS共混物中,ABS含量通常不超过25%,这些产品在8 - 15% 的添加量下与其它助剂结合,有可能达到UL 94 V0等级。其它助剂通常会减缓滴落。一种常见的防滴落剂是聚四氟乙烯 (PTFE),其添加量高达0.5 wt%。15-20%聚磷酸碳酸共聚物在其它助剂的作用下,可提高其防火性能。

关于PC/ABS共混物中TPP、RDP、BDP、2,6-间苯二酚和聚磷酸碳酸共聚物的各种结果见表3-3、3-4和3-5。

PC/ABS 4/1	% FR Additive	UL94* (1.6mm)
RDP	9	V-O (1.5)
BDP	12.3	V-O (1.5)
PX-200	11.5	V-O (1.5)
TPP	14	V-O (1.7)
Polyphosphonate co carbonate	15-20	V-O (1.5)

表 3-3

UL-94在FR-PC/ABS中的可燃性(4/1)

PC/ABS (4/1) 阻燃剂	阻燃水平 %	抗拉强度 N/mm ²	弯曲模量 MPa	抗弯强度 N/mm ²	HDT 1,80 MPa °C	缺口冲击 J/m
RDP	9	53,3	1586	81,4	83.3	651
BDP	12.3	55,6	1655	84,8	81.4	496
PX-200 (?)	11.5	54,0	1650	83.8	85.9	753
TPP	14	46,0	2620	82,7	67.8	123
聚磷酸钴	20				120 摄氏度	

表 3-4

UL94/V0级FR-PC/ABS的物理性能

FR-PC/ABS – V0 复合材料	添加剂 水平%	MFI g/10 min. 260°/2.16kg
BDP	12.3	26.9
RDP	9	18.7
间苯二酚2,6	11.5	25.9
聚磷酸钴	20	

表 3-5

V0级FR-PC/ABS复合材料的熔体粘度

3.3 采用无卤阻燃剂的FR-PC/ABS复合材料的可回收性

欧洲WEEE(废弃电气和电子设备, 2002/96/EC)指令就是强制生产者考虑制造品全生命周期的一个例子。未直接回收的塑料部件被剥离, 清洗, 制成颗粒, 再回收到市场中, 用于类似或完全不同的用途。WEEE指令禁止回收含有有害重金属和溴系阻燃剂的复合材料, 并将其放回原料蒸汽中。目前的废物处理技术倾向于在这个原料流中不使用卤化添加剂, 因为它可能限制或“毒害”后续的产品。虽然美国和其他地区市场没有类似的规定, 但许多制造商都是全球的生产商, 他们倾向于使用类似来源的材料来标准化他们的产品。事实上, 这些公司强制执行这些规定, 回收部件的做法成为产品生命周期的设计考虑因素。

随着人们对塑料的生命周期有了新的认识, 制造商在设计产品时也开始考虑回收利用。这对计算机和办公设备制造商来说尤其如此, 因为他们的工业和消费者都依赖台式电脑、笔记本电脑和/或掌上电脑(PDA)来安排他们的日常生活。由于市场上创新的步伐很快, 硬件会很快过时, 并被更快、更便宜、更小、但比其前身更强大的产品所取代。而且更具移动性: 2005年5月, 笔记本电脑的销量首次超过台式电脑, 占电脑总销量的53%。正是这些装置特别容易着火, 因为它们有自己的动力(和点火)源。在这些应用中, PC/ABS复合材料被广泛应用于住宅构件, 因此, 在塑料废料流中的作用越来越重要。对于许多此类系统, 通过系统设计或组件材料使用某种形式的阻燃性。由于环境问题, 许多此类系统使用无卤阻燃剂, 如磷酸三芳基阻燃剂(TPP、RDP、BDP、2,6间苯二酚)。

对于目前FR-PC/ABS的无卤素选项, 使用行业常见的技术, 呈现与实际回收计划中相关的性能。由于众所周知的磷酸酯易水解, 本研究还考虑了利用添加剂作为稳定剂的复合材料。表3-6、3-7和3-8展示了在实际的回收计划中使用行业常见技术的相关性能。由于众所周知磷酸酯易水解, 所以本研究还考虑了利用添加剂作为稳定剂的复合材料。

添加剂	RDP	BDP
循环1	V-O	V-O
平均火焰时间	1	1.1
循环5	V-O	V-O
平均火焰时间	0.9	1.1

表 3-6
回收的FR-PC/ABS的可燃性符合UL 94可燃性

J/m	循环1	循环2	循环3	循环4	循环5
BDP B1	491	491	512	512	532
RDP R2	619	534	619	534	577

表 3-7
回收FR-PC/ABS的Izod冲击 (3.2 mm)

ASTM-1238, 260°C/2kg		BDP
		g/10 分钟
初始 BDP		19.0
回收1		20.5
回收3		22.1
回收5		20.9
		RDP
初始 RDP		14.5
回收1		16.3
回收3		17.2
回收5		16.8

表 3-8
循环对熔体流动的影响

14 "The End of the Computer as we Know it", Wall Street Secrets Plus Newsletter, Vol. 2, No. 58, July 22, 2005

再循环能力总结:

- 在典型的回收率(20%的回收率)下, 本研究中使用的所有二磷酸盐FRs均符合行业标准。
- 保持可燃性
- 保持冲击性能
- 稳定熔体粘度
- 当水解稳定性存在问题时, 可以使用稳定剂。
- 聚碳酸酯对酸性条件敏感。
- 不同的磷酸酯具有不同的水解稳定性。
 - 所有的磷酸酯分解为酸性物质, 特别是暴露在高温和高湿度环境下。
 - 双酚A架桥磷酸酯(BDP)和2,6 -二甲苯酚反应磷酸酯(PX-200) FRs不易水解, 但最终会显示PC聚合物降解。聚磷酸共碳酸酯由于磷与主链结合而表现出良好的水解稳定性。
 - RDP类似物在早期暴露测试中表现出不稳定性, 但添加稳定剂后, 可以看到实质性的改善

3.4 PPO/HIPS

PPO/HIPS共混物可以用芳香族磷酸盐(TPP, RDP和BDP)实现阻燃。用于达到UL 94 V 0等级的PPE的典型等级为30-70%;这些混合物还含有10-20%的TPP、RDP、BDP和间苯二酚2,6。

物理性质	HIPS	HIPS + Deca + Sb ₂ O ₃	PPO/ RDP	PPO/ RDP
装载量, wt%		20	40	35
UL-94, 3.2 mm		V-0	V-0	V-1
抗拉强度, N/ mm ²	21.8	20.7	25.2	31.7
Izod, J/m	80.1	64.1	64.1	69.4
Tg, °C	88	86	64	84

表 3-9
回收FR-PC/ABS的Izod冲击 (3.2 mm)

3.5 电池外壳

电子移动、智能手机、电脑等对高密度储能和快速储能的需求不断增长, 推动了电池技术的创新。

随着能量密度的增加, 由过热或短路引发的火灾危险增加, 这要求电池外壳有更好的防火安全和防火保护。这一领域正在进行深入的研发, 以实现具有环保阻燃剂的典型电池外壳的防火安全性。例如, 如果使用聚酰胺, 那么就可以使用次磷酸盐类的磷氮无机阻燃剂来延缓火灾的发展。

4

电气设备和元件

4.1 电气元件范围及材料要求

从住宅或办公室的电缆线路进入点至实际的家用电器或工业设备,在每一个电气元件中,连接器和开关都发挥了重要作用。只要是用电设备,无论在洗碗机、笔记本电脑、煮咖啡机和电视机内或在汽车、火车和飞机的电气系统内,都可以找到连接器和开关的身影。

Types of connectors	Switches and switchgear
接线端子	低压开关设备
压接端子	电灯开关
绝缘位移连接器	旋转开关
插头插座连接器	
元器件连接器	
印制电路板连接器	

近年来,在电气设备的研制和创新领域,塑料比以往任何时候都更加重要。塑料不仅具有电绝缘和热绝缘的显著优点,而且允许设计师减小元件的尺寸和重量。

塑料的应用非常广泛,但是,每项应用都必须满足越来越多的各种国际标准。因此,虽然市场上现在使用的塑料种类非常繁多,但是,这些塑料都是根据特定用途专门设计制造的,满足各种不同的国际国内标准。在设计一个特定的元件时,最终选择哪一种塑料,在很大程度上取决于塑料的以下性能。

4.1.1 力学性能

生产电气元件常常选择韧性好、刚度高的材料,例如,聚酰胺。利用聚酰胺可以为连接器设计所谓“活铰链”,不但断开和关闭易于操作,而且铰链不会断裂。高韧性在接线端子的卡扣连接中尤其重要,能提高装配速度。通常,聚酰胺也具有优良的抗热老化性能。现在,电气部件的尺寸越来越小,导致使用中发热越来越严重,因此,电气部件的抗热老化性能非常重要。另外,聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)具有尺寸稳定性高和耐水解稳定性好的优点。

4.1.2 电学性能

绝缘效率是一项重要的电学性能要求,一般采用交流电和信号传输时的介电常数表示。介电常数越接近1,绝缘材料的绝缘效果越好。另一项重要参数是漏电起痕指数(CTI)(单位为伏特),这是一个衡量绝缘材料电击穿(电痕破坏)性能的参数。电痕破坏是指绝缘材料表面上的电击穿。大的电压差通过在材料表面形成一条碳化漏电痕迹,从而在表面逐渐形成一条导电漏电通道。CTI值越高,材料的性能越好。虽然在某些纯聚合物中添加了一些无卤阻燃剂,但是,这些阻燃剂没有改变聚合物的CTI值。

4.1.3 电学性能

大多数塑料是化石燃料生产的,因此,在遇到热或火焰时,塑料往往容易着火。如果在电气元件中使用了塑料,尤其应注意消防安全,因为在元件通电后或发生故障后(有可能)发热。

欧洲执行的是国际电工委员(IEC)的技术标准,以满足连接器和开关的消防安全要求。一些最重要的标准包括过电流保护断路器标准IEC 60898、工业控制设备标准IEC 60947和家用电器标准IEC 60335。在欧洲和亚洲,除了执行这些IEC标准,也执行美国保险商试验所(UL)制定的许多标准,例如,UL94 V-0可能是在全世界任何地区最广泛采用的可燃性测试标准。

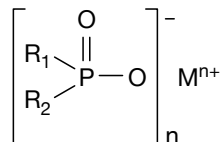
IEC标准的认证基于材料测试或成品元件测试,具体取决于产品的最终用途。然而,UL标准的认证始终只对材料进行测试。尽管这些测试方法存在差异,但是,所有测试都有一个共同特点,那就是,指定了着火源以及试样暴露于着火源的方式。

最终,在选择合适的电气连接器或开关时,总是折衷考虑消防安全与力学和电学性能。现在,有多种无卤阻燃剂可供选择,因此,聚合物生产商可以优化聚合物的生产配方。

4.2 电气设备无卤阻燃剂概述

金属次磷酸盐

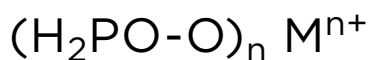
金属次磷酸盐:这类阻燃剂非常适合玻璃纤维增强型聚酰胺和聚酯,添加量约为20%,常常与氮系协同阻燃剂结合使用。金属次磷酸盐的重要优点是,含磷高(>23%),不亲水,热稳定性好(耐温高达320°C),满足无铅焊接作业的耐热性要求。



金属次磷酸盐的通用结构式

电学性能

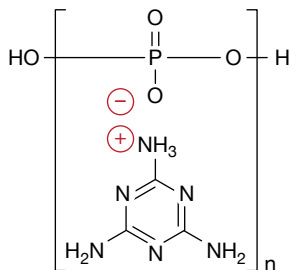
无机金属次磷酸盐是人类早已认识的一类化学物质,最近,作为一种阻燃剂活性组分,被应用于商品名为Phoslite的多种专有协同阻燃剂混合物中。在满足UL-94 V2级阻燃要求的各类聚合物中,尤其是在聚丙烯的均聚物和共聚物中,添加几个百分点含量的无机金属次磷酸盐,可以使在薄片上测试的灼热丝起燃温度(GWIT)非常高。无机金属次磷酸盐具有含磷非常高(达20% - 40%)、热稳定性非常好和从不从聚合物中析出的特点,可以应用于聚碳酸酯(PC)、聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(PC/ABS)、聚苯乙烯(PS)、热塑性聚氨酯弹性体(TPU)以及聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)和聚酰胺-6(PA6)等某些工程聚合物中。



无机金属次磷酸盐的通用结构式

聚磷酸三聚氰胺

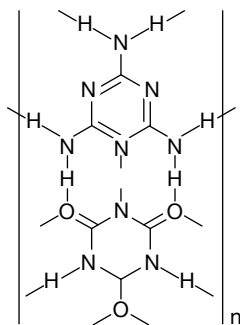
聚磷酸三聚氰胺 (MPP) 非常适用于玻璃纤维增强型聚酰胺 6,6, 在该材料添加约25%的聚磷酸三聚氰胺, 即可满足UL VO级阻燃要求。聚磷酸三聚氰胺具有良好的热稳定性(耐温约300℃), 经常作为一种协同阻燃剂与其它磷系阻燃剂结合使用。



聚磷酸三聚氰胺的结构式

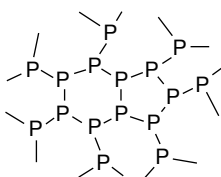
氰尿酸三聚氰胺

氰尿酸三聚氰胺 (MC) 特别适用于不含填料和含矿物填料的聚酰胺。在不含填料的聚酰胺中, 添加10% - 15%的氰尿酸三聚氰胺, 可以使聚合物达到UL VO级阻燃要求。在含少量玻璃填料的聚酰胺-6中, 添加不超过20%的氰尿酸三聚氰胺, 可以使聚合物达到UL V2级阻燃要求。氰尿酸三聚氰胺常作为一种协同阻燃剂与其它磷系阻燃剂结合使用。



氰尿酸三聚氰胺

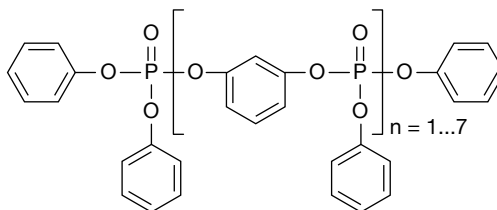
红磷是元素磷的一种聚合体形式, 主要用于玻璃纤维增强型聚酰胺-6,6, 添加量为5% - 8%。虽然添加量低, 但是, 红磷的阻燃效率高, 既保证了聚合物优良的力学和电学性能, 又保证了聚合物最佳的阻燃特性。由于红磷固有的颜色, 聚合物的颜色限于红色或黑色。另外, 必须注意防止红磷的降解。



红磷的结构式

磷酸芳基酯和磷酸芳基酯

酸芳基酯和磷酸芳基酯: 主要用于苯乙烯的共聚物中, 当添加量达到10% - 20%时, 聚合物能达到UL 94 VO级的阻燃要求。这些酯类常常作为阻燃剂混合物中的协同阻燃剂, 其缺点是, 在高的加工温度下, 这些阻燃剂可能产生塑化效应和一定的挥发性。阻燃剂的析出可能对电学性能产生负面影响。



例如, 间苯二酚双(二苯基)磷酸酯 (RDP)

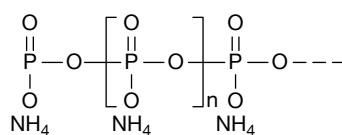
氢氧化镁 (MDH)

氢氧化镁 (MDH): 这是一种填充型阻燃剂, 为了达到UL 94 VO级的阻燃要求, 氢氧化镁填料的含量必须达到约45% - 50%。由于热稳定性较低, 氢氧化镁主要用于玻璃纤维含量低的聚酰胺-6。



多聚磷酸铵

添加量约20% - 30%的多聚磷酸铵与氮系协同阻燃剂相结合可以用于聚烯烃类。



4.3 电气元件中使用的聚合物及合适的阻燃剂体系

下表总结了在不同聚合物中使用无卤阻燃剂和不同含量玻璃纤维能够达到的技术性能。 各项参数值仅为指示值,精确的参数取决于使用的聚合物种类、添加剂配方和加工条件。

	玻璃纤维含量 (%)	无卤阻燃剂	抗张强度	缺口冲击强度	漏电起痕指数	灼热丝起燃温度	UL 94阻燃等级
聚酰胺6	0	氰尿酸三聚氰胺	~ 75	~ 4	600	> 775 °C	V-0
	30	金属次膦酸盐+聚磷酸三聚氰胺	~ 160	~ 15	600	775 °C	V-0
聚酰胺6,6	30	金属次膦酸盐+聚磷酸三聚氰胺	~ 150	~ 14	600	775 °C	V-0
	30	红磷	~ 160	~ 18	600	775 °C	V-0
	30	聚磷酸三聚氰胺	~ 140	~ 12	400	675 °C	V-0
耐高温尼龙	30	金属次膦酸盐	~ 140	~ 8	600	775 °C	V-0
聚对苯二甲酸丁二醇酯	0	金属次膦酸盐+聚磷酸三聚氰胺	~ 45	~ 3	600	775°C	V-0
	30	金属次膦酸盐+聚磷酸三聚氰胺	~ 110	~ 7	500	800 °C	V-0
	30	金属次膦酸盐+磷酸三聚氰胺-碳酸酯共聚物					
聚对苯二甲酸乙二醇酯	0	金属次膦酸盐+ (聚磷酸三聚氰胺)	-	-	-	800 °C	V-0
	30	金属次膦酸盐+ (聚磷酸三聚氰胺)	-	-	-	800 °C	V-0
聚烯烃	0	膨胀型阻燃剂体系	10 - 30	-	600	800 °C	V-0
	30	膨胀型阻燃剂体系	20 - 60	-	600	825 °C	V-0

5

印制电路板

5.1 市场环境趋势

在我们的日常生活中,电子器件发挥了越来越重要的作用,几乎所有的电子产品都包含印制电路板(PWB)。出于安全考虑,印制电路板必须满足阻燃要求。UL 94 V0级阻燃要求是最广泛采用的标准。为了达到此阻燃等级,在许多常用的印制电路板材料中,必须包含阻燃剂体系。

环氧树脂被广泛用作印制电路板基材的树脂骨架。欧盟《关于在电气电子设备中限制使用某些有害物质的指令》(RoHS指令,2002/95/EC;RoHS 2指令,2011/65/EU)推动了基材市场的变化,最重要的原因是,自2006年7月起,RoHS指令禁止使用含铅(Pb)的产品,除非某种含铅产品的使用得到特别豁免。无铅焊接材料的工作温度更高,因此,必须使用热稳定性更好的基材。如果需要玻璃化转变温度较高($T_g > 165^\circ\text{C}$)的无卤基材,常常选择环氧-酚醛树脂。与通常使用的双酚A二缩水甘油醚树脂相比,这些环氧-酚醛树脂需要的阻燃剂更少,因此,使用磷氮无机阻燃剂更容易达到技术要求。如果使用热稳定性更好的基材,则必须重新调整基材的生产配方。在研制新的材料时,许多制造商利用这一机会研究了无卤阻燃剂的应用。

5.2 FR-4印制电路板的技术要求

在制造印制电路板时,可以选择符合美国电气制造商协会(NEMA)多种阻燃等级的层压材料。例如,FR-2印制电路板是采用纸质酚醛树脂制造的。在传统上,这些纸制电路板含磷酸三苯酯无卤阻燃剂。在某些简单的应用中,现在仍然使用FR-3印制电路板(纸质环氧树脂板)。在计算机外围设备和手机等移动设备中使用的柔性印制电路板是采用环氧树脂、聚氨酯、聚亚酰胺、聚酯或丙烯酸类树脂制造的,通常,含溴化环氧树脂或溴化苯氧基树脂。FR-4阻燃等级的印制电路板是采用玻璃纤维增强型环氧树脂制造的。这些电路板在电子工业中应用最普遍(约占80%),必须满足多项要求:

- 经过压力锅蒸煮试验后,不会产生起泡或分层现象
- 在无铅焊接过程中不会分解或分层
- 耐化学性好,能耐受酸、碱和氧化剂的侵蚀
- 不吸水或吸水率低
- 抗内层电迁移(抗导电性阳极丝)能力强
- 热胀系数(CTE)低
- 对玻璃化转变温度无影响或影响很小
- 对电学性能尤其是介电常数(Dk)和介质损耗系数(Df)无影响或影响很小
- 对铜箔抗剥离强度和内层附着力无影响或影响很小
- 对压合过程中预浸材料的树脂流动速率无影响或影响很小
- 不会结块,不需进行光学性能方面的质量检测

为了向无卤阻燃型印制电路板过渡，作为一家电子工业的行业组织，国际电子制造商联盟 (iNEMI) 完成了一个广泛的研究项目，通过与一种基准含溴材料比较，测试和研究了无卤阻燃型层压板的技术性能和适用性¹⁵。通过与材料供应商和印制电路板制造商合作，项目团队利用IBM和Intel公司现成的印制电路板评判了各种材料的电学性能、力学性能和可靠性。

该项目领导小组得出的结论是，电子工业已经做好了向无卤阻燃型印制电路板过渡的准备，无卤阻燃型层压板的关键电学性能、热性能和力学性能可以达到要求的标准¹⁵。

该项目的研究结果包括：

- 材料测试：预浸材料和层压板的性能评价表明，这些材料具有良好的热稳定性，吸水率与基准材料的相似，Z轴方向热胀系数略微更低，填料没有影响附着力。
- 电学性能测试 (Dk/Df)：在测试过程中，烘烤/回流没有显著改变层压板的介电常数。含无卤阻燃剂 (NHFR) 的材料的介电常数及介质损耗系数一般相当于或更低于基准材料的对应值。
- 互连应力测试：可靠性评价 (平均测试循环>500次) 表明，所有含无卤阻燃剂的层压板具有令人满意的可靠性。
- 抗导电电极丝 (CAF) 性能测试：在两种偏置电压 (80V 与100V) 下，含无卤阻燃剂的材料抗CAF性能比其相应的含溴FR-4材料的更高¹⁶



含磷氮无机阻燃剂的层压板与含其它阻燃剂的层压板的性能比较结果

热性能

热胀率	更低	+
导热率	更高	+

物理性能

易燃性	相同	○
吸水率	更高	+
抗剥离强度	更低	-
模量	相同	○

电学性能

抗导电电极丝性能	更高	+
介电常数	略更高	+
介质损耗系数	更低	+

可加工性

钻头磨损率	更高	-
-------	----	---

表 5-1

含磷氮无机阻燃剂的层压板与含其它阻燃剂 (3) 的层压板的性能定性比较

+ 表示更优，- 表示更差，○ 表示无差别。

注意：目前，正在规范磷酸酯低聚物阻燃剂在FR4印制电路板中的应用，与添加其它无卤阻燃剂相比，添加低聚有机磷酸酯阻燃剂后，基材的玻璃化转变温度更高，抗剥离强度、模量和介质损耗系数 (Df) 得到改善。

5.3 非反应性填料

5.3.1 金属氢氧化物

无论单独使用或与其它阻燃剂协同使用，作为无机阻燃剂的金属氢氧化物都是有效的阻燃剂，其作用原理是，在热分解过程中，吸收热量、释放水以及形成一层氧化物膜。因此，这些阻燃剂可以冷却聚合物，稀释燃烧后产生的气体，并通过生成氧化物膜将树脂基材与空气隔绝。另外，该氧化物膜吸附碳烟微粒，减少冒烟量。这些无机阻燃剂的一个显著优点是，其阻燃作用能够将材料的热胀系数降低至非常低 (有可能使膨胀率降低至<40 ppm)。

15 Tisdale S, Long G, Krabbenhoft R, Papathomas K, Fisher T (2008年) 等人发表：国际电子制造商联盟无溴化阻燃剂印制电路板材料评价项目报告，表面贴装技术协会国际会议，埃迪纳市，明尼苏达州，美国

16 Tisdale S, Davigon J, Hall S, Leddige M, Hinaga S, Senk D (2011年) 等人发表：国际电子制造商联盟无卤阻燃剂先导项目报告，2012年电子迈向绿色化会议，柏林

氢氧化铝 (ATH)

$\text{Al}(\text{OH})_3$

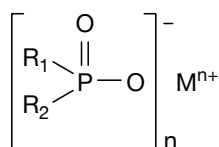
氢氧化铝仅具中等热稳定性(普通氢氧化铝在200°C左右开始分解),这可能会引起担忧。然而,该产品仍在无卤阻燃剂体系使用。为了达到要求的阻燃性能,氢氧化铝的添加量必须相当高。因此,氢氧化铝常与其它阻燃剂结合使用。

羟基氧化铝

AlOOH

对氢氧化铝而言,焊接作业在更高得多的工作温度下向无铅焊料过渡肯定是一项挑战。但是,氢氧化铝可以被羟基氧化铝(一水软铝石)替代,后者在高达340°C的温度下具有良好的热稳定性。在无铅焊接过程中,羟基氧化铝绝对不会发生热分解,也不会有水生成(水可以加速导电电极丝的生长)。因此,添加一水软铝石生产的层压板具有非常高的热稳定性,利用这些层压板生产的产品具有非常高的可靠性,适用长期使用,也适合在高温下使用,例如,在汽车应用系统中使用(“在发动机罩下应用”)。与氢氧化铝相比,一水软铝石的阻燃效率较低,因此,建议将其与其它无卤阻燃剂或酚醛环氧树脂结合使用。

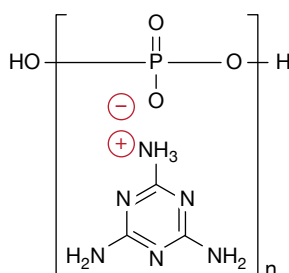
5.3.2 金属次磷酸盐和聚磷酸盐



金属次磷酸盐是一类新型非卤阻燃剂,可以用于刚性和柔性印制电路板或这一领域的其它用。与大多数其它含磷化合物不同,金属次磷酸盐不具吸湿性,无毒性,在水和常用溶剂中的溶解度极低,遇水不会发生水解。抗水解的特点特别重要,在电气电子应用中,不允许有磷酸析出。其它重要的特点还包括磷含量高(>23%)和良好的热稳定性(>300°C),满足无铅焊接作业的耐高温要求。电学性能测试表明,在大大高于1吉赫兹的频率下,对Dk/Df实际上无影响。然而,单独使用金属次磷酸盐不能达到UL 94 V0级阻燃要求。因此,该产品通常与聚磷酸三聚氰胺等氮系协同阻燃剂结合使用,应用于改性(含磷或氮的)环氧树脂或与其它聚合物(聚氰酸酯、聚苯并噁嗪、聚丙烯等)的共混物。

为了使厚度介于1.6-0.05毫米的层压板达到UL 94 V0级的阻燃要求,首先,最好是在清漆配方中添加重量百分含量15%-20%的金属次磷酸盐。但是,在任何情况下,金属次磷酸盐的添加量取决于清漆主体材料的化学性质。例如,与磷改性环氧树脂结合使用时,建议按树脂重量的15%-20%添加金属次磷酸盐。另外,金属次磷酸盐也适用于柔性印制电路板(FPC)。

为了使玻璃纤维填料含量高的聚酰胺和聚酯达到UL 94 V0级(厚度1.6-0.4毫米)的阻燃要求,主要使用聚磷酸三聚氰胺(MPP)阻燃剂。该阻燃剂经常与其它阻燃剂结合使用。通常,添加7%-10%的MPP,另外,再添加磷系协同阻燃剂,例如,金属次磷酸盐。MPP具有高的热稳定性,耐高温高达330°C(失重2%),对玻璃化转变温度的影响小。一旦着火,MPP提供一种碳化机制,该机制与金属次磷酸盐相结合,产生阻燃作用。



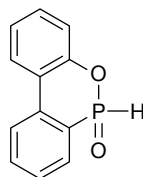
聚磷酸三聚氰胺的结构式

5.4 反应型阻燃剂

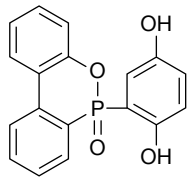
反应型阻燃剂与聚合物之间形成化学键,从而在很大程度上解决了阻燃剂的迁移问题,例如,蒸发的問題。

DOPO

DOPO (9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物) 是一种含P-H键的环状氢次磷酸酯。这是一种单官能团物质,但是,可以进行多次改性,例如,经过适当的催化剂催化,改性形成C=C双键,或者,与环氧基团发生反应。

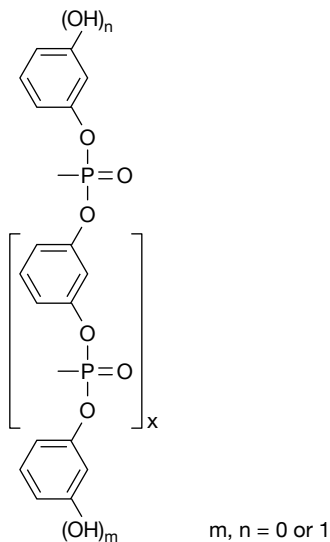


现在, DOPO可以被视为生产含磷环氧树脂的重要原材料(玻璃化转变温度高达150℃)。DOPO可以通过商业方式从不同的供应商处采购。为了满足印制电路板对该产品的不断增长的市场需求,过去两年来, POPO的全球产能已相应增加。



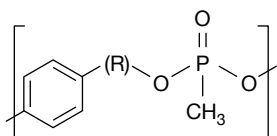
聚(甲基磷酸1,3-亚苯基酯)

由于含羟基和磷酸官能团活性部位, 聚(甲基磷酸1,3-亚苯基酯)可以与聚合物结合, 成为环氧树脂的固化剂。建议将其与氢氧化铝结合使用。据报道, 该物质具有高的热稳定性(玻璃化转变温度高, 压力锅蒸煮试验无起泡分层现象)。



磷酸酯低聚物

磷酸酯低聚物主要通过主体结构上的磷酸官能团活性部位与环氧树脂反应。固化后的环氧树脂交联密度高, 具有高的玻璃化转变温度 (185℃) 和优异的热性能, 提高了抗剥离强度和模量, 减小了介质损耗 (Df)



5.5 达到UL 94 VO级阻燃要求必要的阻燃剂添加量

达到UL 94 VO级阻燃要求必须添加的阻燃剂量如下表所示。采用无玻璃纤维增强的浇铸树脂进行了阻燃试验。

使用双聚氰胺/Fenunron固化的树脂

阻燃剂	磷含量 (%)	阻燃剂含量 (%)	UL 94 阻燃等级 (4 毫米)	玻璃化转变温度 (差示扫描量热法) (%)
金属次磷酸盐	3.2	16.7	VO	169
聚(甲基磷酸1,3-亚苯基酯)	3.2	23.5	VO	165
DOPO-HQ	1.4	17.0	VO	161
DOPO	1.60	11.2	VO	155
DOPO+30%—水软铝石	1.00	6.9+30	VO	168

表 5-2

使用双聚氰胺/Fenunron固化的DOW DEN 438 树脂 (不含玻璃纤维) 达到UL94 VO阻燃等级必须添加的阻燃剂量

使用酚醛树脂/N-甲基咪唑固化的树脂

阻燃剂	磷含量 (%)	阻燃剂含量 (%)	UL 94 阻燃等级 (4 毫米)	玻璃化转变温度 (差示扫描量热法) (%)
金属次磷酸盐	0.6	3.0	VO	Ca. 172
聚(甲基磷酸1,3-亚苯基酯)	0.7	4.9	VO	174
DOPO-HQ	0.7	7.4	VO	169
DOPO	0.8	5.6	VO	164

表 5-3

使用酚醛树脂/N-甲基咪唑固化的DOW DEN 438树脂 (不含玻璃纤维) 达到UL94 VO阻燃等级必须添加的阻燃剂量

6

未来趋势与创新

近年来,在电气电子行业使用的塑料中,新型阻燃剂正在日益取代传统的卤化阻燃剂。导致这一趋势的原因是,人们在防止环境污染方面的意识越来越强,法律监管更加严苛,以及无卤阻燃剂在成本和技术性能上可以与卤化阻燃剂媲美。

在电气电子产品应用中,已经开发和使用多种新型阻燃剂,其中以含磷有机阻燃剂为主。如前面几章所述,已经为印制电路板环氧树脂开发了四类含磷有机阻燃剂。另外,也研发了在电气电子工业中应用的浇铸树脂和涂料,用于在现有技术应用中取代传统的四溴双酚A。在市场上的玻璃纤维增强型聚酰胺和聚酯类电气元件中,次磷酸铝、三聚氰胺盐和磷酸酯低聚物的应用已经得到了广泛的认可。新型低聚磷酸酯类阻燃剂已经开发成功,目前,正在应用于电气产品的外壳,包括市场需求快速增长的锂离子电池的外壳。

另一项值得注意的新应用是,在锂离子电池的电解质中,添加了含磷有机阻燃剂。锂离子电池中的标准碳酸盐类电解质具有高度易燃性,而含磷阻燃剂能提供独特的阻燃效果,对防止这些电解质燃烧发挥重要作用。随着对这些凝聚相和气相含磷有机衍生物的作用机理的认识越来越清楚,含磷有机阻燃剂得到了推广应用。这些无卤阻燃剂既可以作为反应型阻燃剂与聚合物结合从而成为聚合物网络的组成部分,也可以作为添加型阻燃剂以盐类或聚合物的形式存在。与聚合物反应或作为低挥发性添加剂防止了阻燃剂的迁移,因此,也避免了阻燃效率的损失。另外,这些添加剂具有足够高的热稳定性,非常适用于上面所述的聚合物中。

基于上述认识,研究者正在开展进一步的研发工作,其目的是开发由这些阻燃剂与氢氧化铝、氢氧化镁以及氮、硅或硫的化合物等其它添加剂相结合的协同阻燃体系。除了通过改变形态或处理表面进一步提高无机阻燃剂的加工性能,也研究和推广了亚微米级或纳米级经典无机阻燃剂的协同应用。这些协同阻燃体系应能减少阻燃剂的用量,同时,被阻燃材料的其它性能几乎不受影响。另外,在聚苯乙烯基塑料的无卤阻燃剂研发方面进行了大量工作。这些塑料的例子包括高抗冲击聚苯乙烯(HIPS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)以及其它聚合物。在本册(第3章)中,介绍了高抗冲击聚苯乙烯方面的早期研究工作

原则上,所有新开发的阻燃剂必须具有足够高的热稳定性,并且呈化学中性,以便于在聚合物中应用。同时,这些阻燃剂不存在从聚合物中析出的倾向。另外,添加少量阻燃剂应能达到高的阻燃效果,而且被阻燃材料的其它性能应不受影响。新型含磷阻燃剂的研发呈现两种趋势。第一种趋势是,主要在磷酸芳基酯中引入空间结构更复杂的基团,以提高阻燃剂的水解稳定性。第一种趋势是,重点开发含氮的磷系阻燃剂,例如,磷酰胺和磷腈,由于氮和磷的潜在协同效应,这类阻燃剂的用量更少。在聚合物外壳材料和玻璃纤维增强型材料中,已经体现了这一趋势。目前,研究者正在为纯聚碳酸酯和磷酸酯-碳酸酯共聚物开发碱金属磺酸盐和硅氧烷阻燃剂。应用表明,添加少量上述阻燃剂已经取得了很好的阻燃效果。在环氧树脂领域,正在为交通运输部门开发基于无卤阻燃剂的解决方案,以应用于上面所述的印制电路板。研究的目的是,为环氧树脂寻找效率高效的阻燃剂。这些阻燃剂必须操作使用方便,并且适用于碳纤维复合材料。

为了达到这些要求,首选的阻燃剂为主要通过气相进行作用的磷系阻燃剂。在一些专业国际会议上,例如,在以下会议上,定期讨论了阻燃剂领域的创新工作:

- 国际消防科学与工程会议(两年一次)
www.intersciencecomms.co.uk
- 欧洲阻燃聚合物会议(FRPM)
www.frpm17.com/
- 美国消防与材料会议(两年一次)
www.intersciencecomms.co.uk
- 年度BCC阻燃会议,斯坦福德市,康涅狄格州,美国
www.bccresearch.com/conferences.html

磷氮无机阻燃剂的进一步文献资料和最新动态详见最近的出版物,例如:

《无卤阻燃剂手册》,编纂:Alexander B. Morgan和Charles A. Wilie, ISBN 9781118686249

《聚合物绿色阻燃剂》,编纂:Constantine D. Papaspyrides和Pantelis Kiliaris,爱思唯尔出版社出版-2014年, ISBN 9780444538086

- 电动汽车要求使用高电流和高电压,这在汽车市场史无前例,从而导致了特定材料的需求,要求这些材料具有高的漏电起痕指数,在高温下具有高介电强度,而且不会产生严重的接触腐蚀。
- 由于担心在制造过程中释放有毒气体以及考虑到产品的可循环利用能力,(采用酚醛树脂、片状模塑料、团状模塑料、环氧树脂)替代聚苯乙烯的研究越来越受到关注。
- 电器市场正在推动无卤材料的应用,IEC 60695213标准要求这些材料通过775°C的灼热丝起燃温度测试。
- 在上述两种情况下,市场首选无卤阻燃解决方案。

多个讨论磷氮无机阻燃及其使用和环境归宿的会议正在定期举行。如需了解相关信息,请访问磷氮无机阻燃剂协会的网站。

www.pinfa.org

7

无卤阻燃剂的环境特性和毒理特性

前面几章重点讨论了各个应用领域的磷氮无机阻燃剂的技术特性,本章将讨论这些阻燃剂的环境特性和毒理特性。从分子的视角来看,在添加型阻燃剂与反应型阻燃剂之间,存在很大的差异。顾名思义,反应型阻燃剂在聚合物内部或材料表面发生反应,与被保护的材料(基质)形成牢固的化学键。因此,处于原始形态的反应型阻燃剂必定具备某些反应活性,这些活性也与其毒性作用 and 环境影响相关。然而,经过反应后处于最终形态时,这些阻燃剂为惰性,其优点是,阻燃剂不会从成品材料中迁移或沥滤出来。然而,为了回收利用聚合物材料,必须断开阻燃剂与聚合物之间的化学键,以便于再次将阻燃剂与基质分开,除非被阻燃的基质或聚合物在不与阻燃剂分开的情况下也可以被回收利用。

添加型阻燃剂只是与被保护的材料物理混合,或与某种载体一起或作为涂料的组成部分被施涂在被保护材料的表面。这些阻燃剂分子必须具备一定的化学稳定性。目标材料热塑性塑料的加工可能在不低于300°C的温度条件下进行,阻燃剂分子必须能耐受加工条件。另外,在成品产品使用期间,也不希望阻燃剂发生降解。建筑材料或电气设备的使用寿命长达许多年甚至几十年,

阻燃剂分子的化学稳定性与这些材料在环境中的持久性相关。因此,在期望的功能特性与理想的环境特性之间,存在某种程度的冲突。另外,还必须注意的是,降解和持久性的概念仅适用于合成有机材料。这些材料最理想的环境归宿是,降解成为二氧化碳和水(以及进一步的氧化产物,具体取决于材料的化学组成)。降解和持久性的概念对氢氧化铝或硼酸锌等无机阻燃剂没有意义。使用无机阻燃剂时,必须了解清楚的是,这些阻燃剂在环境中是否呈中性以及是否随着时间的推移发生反应而生成毒性更高的物质。

大多数阻燃剂属于环境友好型,也就是说,这些阻燃剂不会污染环境,不会在动植物区系内形成生物累积。一般来说,磷氮无机阻燃剂具有低(生态)毒性特征,最终将降解成为矿物质,或者,这些阻燃剂本身就是惰性物质。由于具备这些特性,在商用磷氮无机阻燃剂中,没有一种阻燃剂被视为具有持久性、生物累积性和毒性(PBT),也没有一种阻燃剂被认为具有高持久性和高生物累积性(vPvB)。关于磷氮无机阻燃剂的法律监管现状概述,请参见《磷氮无机阻燃剂协会产品选择指南》。

www.pinfa.org/index.php/en/product-selector

7.1 REACH法规

在欧洲, 化学品受欧盟《关于化学品注册、评估、授权和限制的法规》(REACH法规) (1907/2006/EC) 管制。与以前相比, 化学品的法律监管发生了很大变化, 现在实施“无数据, 无市场”的监管准则以及“举证责任倒置”的监管原则。“无数据, 无市场”是指, 化学品生产商或进口商必须提供该产品的充分信息和测试数据, 从而能对其安全性进行适当评价。必须对市场上的所有化学品进行注册, 并将信息提交一个集中管理机构, 即欧洲化学品管理局 (ECHA)。REACH法规不但要求收集化学品的危害性数据, 也要求收集其有害气体排放、产品用途和生命周期结束处理数据。现在, 生产商必须承担举证责任, 证明一种化学品是安全的。然而, 过去, 在采取任何法律行动之前, 管理当局必须证明, 某种化学物质存在安全问题。REACH法规于2006年生效。在2008年中期, 开始了第一批化学品的注册, 首先注册的是大批量生产的或具有确定危害性的产品。至2018年年中期, 产量或进口量至少1吨的所有化学品都需要注册。这意味着, 包括阻燃剂在内, 所有化学品都有丰富的信息可供利用。

大部分数据可以从以下网站公开获得:



www.echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/registered-substances

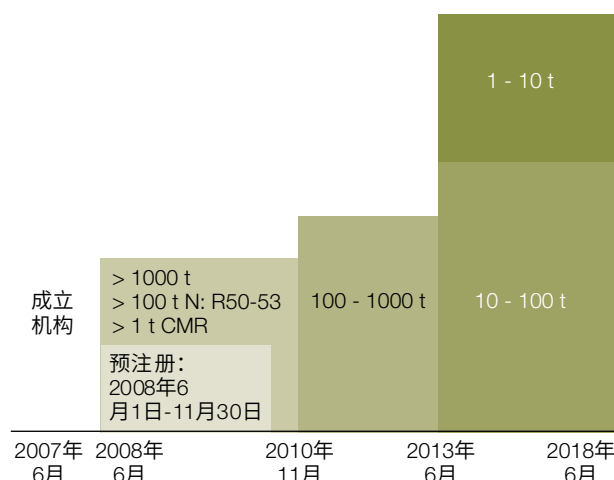


表 7-1

REACH法规实施进度计划, 图中指出了高危害性物质和各个产量范围的产品必须注册的时间
www.echa.europa.eu

REACH法规通过不同的方式限制化学品的销售和使用。传统有毒有害化学品的某些限制通过附件17接受REACH法规的监管。根据REACH档案被评估后加入“高度关注物质”候选清单的化学品按照附件14进行监管。表7-1列出了目前被涵盖的阻燃剂。在附件14中, 主要列出了已争论多年的传统产品, 但是, 也新增了一些不太著名的产品, 例如, 硼酸和磷酸三(二甲苯)酯(TXP)。

附件17: 限制清单

- 五溴联苯醚* (PentaBDE, 0.1%重量百分含量) - 《联合国斯德哥尔摩公约》(2011年)
- 八溴联苯醚* (OctaBDE, 0.1%重量百分含量)
- 十溴联苯醚: 建议将含十溴联苯醚的商用混合物 (c-decaBDE) 加入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》限制清单; 欧洲化学品管理局将编制关于纤维素绝缘材料中无机铵盐限制使用的附件XV档案**
- 不允许在与皮肤接触的物品 (例如, 纺织品) 中使用的化学品:
 - 三-(1-吡啶基) 氧化膦
 - 磷酸三(2,3-二溴丙基) 酯 (TRIS)
 - 多溴联苯 (PBB)

* 作为商用混合物使用, 即还包括其它同类物质

** 在2018年7月14日之后, 只要释放的NH₃超过3 ppm限值, 则实施限制使用

附件14: 授权使用的高度关注物质 (候选) 清单

- 六溴环十二烷 (HBCD) - 持久性、生物累积性和毒性物质
- 磷酸三(2-氯乙基) 酯 (TCEP) - 生殖毒性1b类
- 含1013个碳原子的氯代烷烃 (短链氯化石蜡) - 持久性、生物累积性和毒性物质, 以及高持久性和高生物累积性物质
- 硼酸 - 生殖毒性
- 磷酸三(二甲苯) 酯 (TXP) - 生殖毒性1b类

表 7-1

根据REACH法规限制使用的阻燃剂以及被列为关注物质的理由 (更新至2017年3月)

在REACH法规的附件14和附件17中,列出了第一批磷氮无机阻燃剂,其中包括无机铵盐和磷酸三(二甲苯)酯。过去,在纤维素类绝缘材料中,令人遗憾地使用了不适当的材料,造成氨气被释放至环境中,在法国尤其严重。这导致了无机铵盐被限制使用。因此,这项限制非常具有针对性。磷酸三(二甲苯)酯是一种可以在电气电子元件中应用的磷酸芳基酯。然而,如果这种物质成为高度关注物质,至少现在已经有了可以替代的磷氮无机阻燃剂。

为了评价其它物质,欧洲化学品管理局(ECHA)执行了一项名为《欧共体滚动行动计划》(CoRAP),编制了CoRAP的工作清单,其中包含被怀疑对人类健康或环境构成风险的物质。2017-2019年的更新清单包含117种化学品(新增22种),其中8种为阻燃剂或协同阻燃剂(2种)。在提交上述化学品的档案时,如果一个成员国在某一种物质的档案中表示对该化学品高度担忧,则可以启动审查程序,审查是否将其列入高度关注物质候选清单。

虽然阻燃剂受REACH法规监管,但是,我们也许会说,即使在该法规实施10年之后,只有某些已广为知晓的“高危害性”阻燃剂被禁止了使用。然而,这一监管推动了阻燃剂行业评价其所有产品组合。某些量产较小的产品甚至可能在注册的最后截止日之前停产。量产小,则收入也少,高昂的测试和数据收集成本使其生产没有必要继续(当然,环保型阻燃剂的生产也会受到影响)。另外,REACH不可能成为监管化学品的唯一法规,例如,《关于在电气电子设备中限制使用某些有害物质的指令》(RoHS指令)限制了某些溴化阻燃剂和重金属在电子元器件中的使用。

7.2 ROHS指令和WEEE指令

The increasing amount of waste electronics over 过去几十年来,废弃电子产品的数量越来越多,在环境中发现了重金属和有害溴化阻燃剂的广泛存在,从而导致了欧洲的两项立法行动。首先,颁布了《关于废弃电气电子设备的指令》(WEEE指令,2002/96/EC),旨在适当回收和循环利用电子产品废弃物。其次,颁布了《关于在电气电子设备中限制使用某些有害物质的指令》(RoHS指令,2002/95/EC)。

RoHS指令自2006年7月起禁止在电气电子设备中使用多溴联苯(PBB)和多溴联苯醚(PBDE)。某些情况可以被豁免,从而不受此指令约束。为了防止溴化阻燃剂在材料再生流程中污染再生的产品,WEEE指令也要求在进一步循环利用废弃物之前先将含污染性溴化阻燃剂的材料与其它材料分开。这两部指令经过了重新审定,欧盟已经发布了“新版指令”(WEEE 2012/19/EU;RoHS 2011/65/EU)。新版WEEE指令要求提高废弃物的循环利用比例。新版RoHS指令扩大了产品覆盖范围,建立了一个定期更新受限制物质清单的新系统。在第一次实施RoHS指令时,奥地利环境保护部(Umweltbundesamt)制定了一种独特的实施方法,并列出了一个优先物质清单。

www.umweltbundesamt.at/rohs2

同时,其它国家也通过了在电气电子设备中限制使用高度有害物质的法令,中国在这方面尤为突出(颁布了SJ/T 11363-2006标准,即“中国版RoHS 1”)。中国工业和信息化部(“MIIT”)发布了经过修订的《电器电子产品有害物质限制使用管理办法》,该管理办法自2016年7月1日起施行。在欧洲,关于RoHS指令和WEEE指令的辩论为无卤阻燃剂创造了强劲的需求,因为原始设备制造商(OEM)正在寻找环保型阻燃剂,用以替代传统的溴化阻燃剂。电气电子产品参与全球市场的竞争,因此,这种取代溴化阻燃剂的趋势不仅限于欧洲,也在世界各地得到了国际原始设备制造商的支持。

拟循环利用的电子产品废弃物



7.3 ENFIRO 研究项目

在RoHS指令修订期间，欧盟委员会发现，传统溴化阻燃剂的使用被认为会受到进一步限制，因此，必须收集这些阻燃剂的替代产品的更详细信息。为此，欧盟资助了一个名为ENFIRO的国际研究项目，该项目旨在全面研究这些替代阻燃剂的环境特性和对人类健康的影响，不但研究这些阻燃剂的化学危害性，也研究人类与其可能的接触，还研究这些产品在使用阶段的应用特性以及在生命周期结束之后的相关问题。该项目已经找到了多种适用的替代阻燃剂，大量的实验数据和理化数据为这些选择提供了支持。

该项目的成果不但在以下报告中进行了概述：

www.cordis.europa.eu/publication/rcn/15697_en.html

也在以下网站的视频中进行了总结：

www.enfiro.eu



表 7-2
ENFIRO项目替代阻燃剂全面评估策略

类别	阻燃剂	评论
总体安全，关注度低，危害性极小	二乙基次膦酸铝 (Alpi)	- 急性（生态）毒性低和无生物累积潜力的无机和有机物质 - 要求在应用过程中具有高化学稳定性，因此，降解能力有限（持久存在） - 锡酸盐：体外（神经）毒性作用未在体内得到确认，可能的原因是生物可利用率低
	氢氧化铝 (ATH)	
	聚磷酸铵 (APP)	
	聚磷酸三聚氰胺 (MPP)	
	9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO)	
	锡酸锌 (ZS)	
	羟基锡酸锌 (ZHS)	

表 7-2
ENFIRO项目识别的安全环保型阻燃剂

7.4 美国环保署DFE计划

2006年，根据“为环境而设计 (DFE)”的计划，美国环保署开始了一个为四溴双酚A (TBBPA) 阻燃剂寻找替代产品的研究项目，对可以在印制电路板的FR4层压板中使用的替代阻燃剂进行了比较和评价。该项目仔细研究了反应型磷系阻燃剂和由不同无卤化学成分构成的添加型阻燃剂。在深入分析了现有毒性数据和环境影响数据后，结合专家判断和计算机模拟，发现这些替代阻燃剂不存在“隐蔽的危害性”。虽然已经识别了某些化学危害，但是，考虑到消费者对这些危害因素的潜在暴露有限，这些危害不会构成风险。在工作场所生产、加工或循环利用层压板的期间，必须遵循适当的工业卫生规程。另外，该项目也研究了含溴层压板和无卤层压板的燃烧产物。四溴双酚A在不受控燃烧时生成的溴化二噁英是一个重要的考虑因素，这与在中国或印度等国家目前仍在采用的低水平的循环利用实践相关。

从美国环保署网站可以下载该项目的研究报告。

www.epa.gov/saferchoice/design-environment-alternatives-assessments

另外，也发布了关于其它主要溴化阻燃剂的报告，在这些报告中，包含了以下阻燃剂的替代产品的大量数据：

- 六溴环十二烷 (HBCD)
- 十溴联苯醚 (DecaBDE)
- 五溴联苯醚 (PentaBDE) 以及在家具用聚氨酯泡沫塑料中使用的其它阻燃剂

7.5 绿色筛选

虽然REACH法规和RoHS指令为在欧洲生产和销售化学品制定了法律依据,但是,在使用更好和更安全的替代产品取代环境和健康特性较差的产品方面,这两个标准没有产生强大的推动力。因此,生态宣言、生态标签和替代产品评估等其它计划和行动发挥了作用。

“清洁生产行动”环境组织提出了根据危害特性评价化学品的办法,为化学品设计了四个基准,按照这些基准对化学品进行分类。基准1中的化学品属于“避免使用-高度关注的化学品”,基准4中化学品属于“首选使用-更安全的化学品”。这种分类方法与美国环保署在“为环境而设计”项目中采用的现有评估方法相关,也与欧盟的REACH法规相关。REACH法规使用的评判准则将化学品按PBT(持久性、生物累积性和毒性)和CMR(致癌、突变、有生殖毒性)进行分类。这些准则根据化学品的固有危害性程度对化学品进行评级,但是,没有进行风险评估,即没有对是否实际或可能存在任何相关暴露进行评估。磷氮无机阻燃剂协会很早就参与了清洁生产方面的相关工作,2010年开始了一个对某些磷氮无机阻燃剂进行评价的试点项目。同时,在某些在线平台,例如,在绿色筛选组织的网店、科莱恩(Clariant)公司的网站以及美国州际化学品信息交流中心的在线数据库,可以公开获得更多的评估报告。许多磷氮无机阻燃剂属于基准2类和基准3类,这两类阻燃剂一般被认为具有良好的环境和健康特性。也有少数磷氮无机阻燃剂被分类为基准1类,需要进一步关注和适当评价这些产品的风险。磷氮无机阻燃剂协会的成员公司也在考虑其它的替代阻燃剂和化学危害评估方法。

www.cleanproduction.org

生态标签和其它评估认证标志示例



德国蓝色天使标志



EPEAT认证标志



欧盟生态标签



日本生态标志



瑞典TCO Development
认证标志



绿色筛选组织
认证标志

7.6 生态标签

在世界各地,存在多种生态标签认证体系。如同德国的“蓝色天使”认证一样,许多认证标准对阻燃剂提出了要求。一般来说,不允许使用卤化阻燃剂,或者,限制使用特定的污染性物质,例如,多溴联苯醚。然而,化学品的生态标签认证标准常常多变,也没有综合考虑各种因素。瑞典劳工联盟(TCO)采用了一种全新的策略,不再使用“化学品黑名单”,而是建立了“化学品正面清单”。在经过TCO认证的产品中,使用的阻燃剂不但必须是无卤型,而且必须被列入了基于绿色筛选(GreenScreen)策略的正面清单(最低要求必须达到基准2级)。

www.tcodevelopment.com/news/flame-retardants-accepted-under-tco-certified-is-growing/

关于通过TCO认证被允许使用的化学品清单,请访问上面的网址

上述所有行动计划和研究项目的结果表明,磷氮无机阻燃剂的优势更加显著,例如,这些阻燃剂具有更好的环境特性,其可加工性也与卤化阻燃剂相似或相同,可以获得更广泛的认可和更普遍的应用。

参考文献

1. 欧洲议会和欧盟理事会第1907/2006号法规《关于化学品注册、评估、授权和限制的法规》(REACH法规)
2. 欧洲化学品管理局(ECHA)《欧共体滚动行动计划》(CoRAP)2017-2019年更新草案,2016年10月27日<https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/evaluation/community-rolling-action-plan/draft-corap>
3. 2011年6月8日第2011/65/EU号欧盟指令《关于在电气电子设备中限制使用某些有害物质的指令》(第2002/95/EC号指令的更新版本)

8

电气电子材料常用 燃烧试验

极限氧指数 (LOI) 试验

在LOI垂直燃烧试验中, 将试样装入一个圆柱筒内, 从底部往筒内供应氧气与氮气的混合物。极限氧指数值是指维持试样燃烧的最低氧气浓度。使用顶部的一个引燃火焰点燃试样。与其它垂直燃烧试验不同的是, 此试验的试样从上往下燃烧。从LOI值可以大致判断一种材料的易燃性, 例如, 如果LOI值为20 (空气中氧气的自然浓度为21%) 左右或更低, 说明材料容易燃烧。

以下标准定义了LOI测试方法: ASTM D 2863、BS ISO 45892、NES 714。



极限氧指数 (LOI) 试验

在电气电子行业, UL 94试验是最常被参考的试验。此试验可以很好地评测材料的可燃性, 在试验中使用一个小的点火源, 例如, 火柴、蜡烛或类似点火源。引燃火焰的能量输出功率为50瓦。试样可以水平或垂直放置, 但垂直试验的难度更大。可燃性的分级结果取决于在移开引燃火焰后试样继续燃烧的时间长度以及熔滴是否引燃下面的脱脂棉。

以下标准定义了试验方法: 美国保险商试验所 (UL) 94 标准, ASTM D 3801, IEC 606951110, IEC 60707, ISO 1210。



灼热丝试验

在灼热丝试验 (GWT) 中, 将一根已发热的电阻丝压紧在试样上持续30秒, 然后, 将电阻丝移开。当灼热丝的温度一定时, 测试的准则是, 当试样与灼热丝接触时 (或在灼热丝被移开后30秒内), 试样是否会被点燃, 以及熔滴是否引燃试样下面的滤纸。灼热丝起燃温度 (GWIT) 与试样的火焰引燃相关, 仅允许很短的火焰持续时间 (<5秒)。灼热丝可燃性指数 (GWFI) 是指火焰持续时间少于30秒时的温度。

以下标准规范了试验方法:

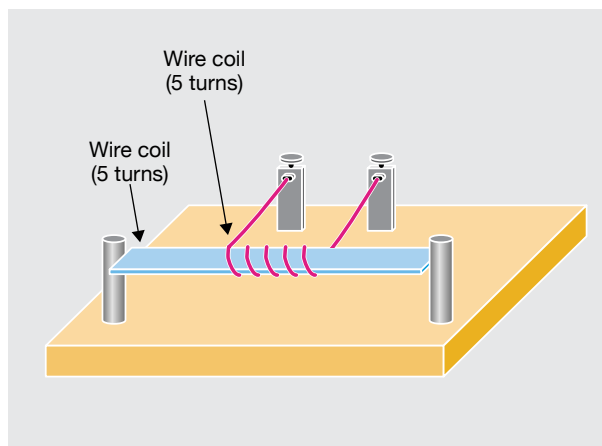
IEC 60695210 to 13。



灼热丝指数试验 (UL 746C)

灼热丝引燃性能被表示为引燃标准试样或在没有引燃的情况下烧穿试样需要的平均秒数。采用电阻丝包裹试样, 让指定大小的电流通过电阻丝。根据被引燃时间的长短 (从>120秒至<7秒), 将引燃性能等级 (PLC) 分为0-5六个等级。

www.ul.com/plastics/746C.html



结论

在电气电子产品中,磷氮无机(无卤)阻燃剂的应用持续增长。这些阻燃剂具有良好的技术特性和环境特性,正在成为大部分消费电子应用中的首选技术。

根据三项核心使命和对社会作出的可持续消防安全承诺,磷氮无机阻燃剂协会为创新型和环境友好型阻燃剂以及协同阻燃剂的开发提供了一个协作和信息交流平台。

如果您有任何疑问、要求或改进建议,请随时通过我们的网站与我们联系: www.pinfa.org

磷氮无机阻燃剂协会承诺,通过在以下领域推广使用环境友好型阻燃剂,促进可持续消防安全

电气电子设备



建筑和施工



运输



家具和床上用品



磷氮无机阻燃剂协会衷心感谢本手册的所有撰稿人。本手册中包含的信息仅供参考。欧洲化学工业理事会/磷氮无机阻燃剂协会非常仔细地汇编了本册中的每一页资料,并且真诚地提供了这些信息。我们相信,这些信息准确无误。

欧洲化学工业理事会/磷氮无机阻燃剂协会没有承诺或保证这些信息的完整性或精确性。对使用或依赖本册中所含的信息造成的任何性质的损害,欧洲化学工业理事会/磷氮无机阻燃剂协会在任何情况下都不承担责任。

缩略语表

阻燃剂行业使用许多缩略语。对新进入该行业的人来说, 这些缩略语常常造成困惑。我们在下面汇总了一个常用缩略语清单。对部分化学物质给出了美国化学文摘服务社的登记号。

关于阻燃剂缩略语的更完整清单, 参见“有机溴、有机氯和有机磷阻燃剂以及这些化学品某些特征的新缩略语标准”, A. Bergman等著, 国际环境杂志, 第49卷, 2012年

ABS	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物	E&E	Electric and electronic
AOH	羟基氧化铝(一水软铝石)	DSC	差示扫描量热法
AP	磷酸铵	E&E	电气电子
APP	聚磷酸铵68333-79-9	EFRA	欧洲阻燃剂协会
ATH	氢氧化铝21645-51-2	EPA	环境保护署
ATO	三氧化二锑1309-64-4	EPEAT	电子产品环境评估工具
BADP *(或BPA-DPP)	双酚A二苯基磷酸酯, 欧洲现有商业化学品目录编号425-220-8	EPS	发泡聚苯乙烯
BDP(或BPA-BDPP)	双酚A双(二苯基磷酸酯) 5945-33-5, 181028-79-5	EVA	乙烯-醋酸乙烯酯共聚物
BFR	溴化阻燃剂	FPC	柔性印制电路
CAF	导电阳极丝	FR	阻燃剂
CAS	化学文摘服务社(美国化学学会主办)	GWFI	灼热丝可燃性指数
CPSC	美国消费品安全委员	GWIT	灼热丝起燃温度
CTE	热胀系数	GWT	灼热丝试验
CTI	漏电起痕指数	HBCD	六溴环十二烷25637-99-4
Deca-DBDE	十溴联苯醚1163-19-5	HBCDD	六溴环十二烷
Df	介质损耗系数	HDT	热变形温度
DfE	为环境而设计计划(美国环保署)	HFFR	无卤阻燃剂
DGEBA	双酚A二缩水甘油醚	HIPS	高抗冲击聚苯乙烯
DICY	双聚氰胺	HTN	耐高温尼龙
Dk	介电常数	IEC	国际电工委员会
DOPO	9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物	IEEE	电气与电子工程师学会
DOPO-HQ	10-(2,5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物	LOI	极限氧指数
		LSFOH	低烟无卤阻燃剂
		MC	氰尿酸三聚氰胺
		MCPP	中链氯化石蜡85535-85-8
		MDH	氢氧化镁1309-42-8
		MPP	聚磷酸三聚氰胺
		NEMA	美国电气制造商协会

NGO	非政府组织	TBB (或EH-TBB)	2,3,4,5-四溴邻苯甲酸 (2-乙基己基) 酯
NMI	N-甲基咪唑	TBBPA	四溴双酚A 79-94-7
OBDE	八溴联苯醚32536-52-0	TBEP (或TBOEP)	磷酸三 (2-正丁氧乙基) 酯
OEM	原始设备制造商	TBP (或TNBP)	磷酸三正丁酯126-73-8
PA	聚酰胺	TBPH (或BEH-TEBP)	3,4,5,6-四溴苯甲酸 (1,2-乙基己基) 酯或3,4,5,6四溴邻苯二甲酸 (2-乙基己基) 酯
PBDE	一般指多溴联苯醚	TCEP	磷酸三 (2-氯乙基) 酯115-96-8
PBT	持久性、生物累积性和毒性或 (用于不同含义时指) 聚对苯二甲酸丁二醇酯	TCP (或TMPP)	磷酸三甲酚酯1330-78-5
PC	聚碳酸酯	TCPP (或TCIPP)	磷酸三 (氯异丙基) 酯13674-84-5
PCT	压力锅蒸煮试验	TDCP (或TDCIPP)	磷酸三 (1,3-二氯-2-丙基) 酯13674-87-8
PET	聚对苯二甲酸乙二醇酯	Tg	玻璃化转变温度
PIN	磷氮无机	TGA	热重分析
PINFA	磷氮无机阻燃剂协会	THPC	四羟甲基氯化磷[P (CH ₂ OH) ₄ Cl], 一种与无机 (非有机卤) 氯离子 (Cl ⁻) 结合的有机磷化合物, 在表面加工过程中, 氯离子被洗涤去除
PPO	聚苯醚	TPP (或TPHP)	磷酸三苯酯115-86-6
PWB	印制线路板 (印制电路板同义词)	TSCA	美国有毒物质控制法
RDP (或PBDPP)	间苯二酚双 (二苯基) 磷酸酯57583-54-7, 125997-21-9	UL	美国保险商试验所
RDX	间苯二酚双 (二甲苯基) 磷酸酯	vPvB	高持久性, 高生物累积性
REACH	化学品注册、评估、授权和限制	WEEE	电气电子设备废弃物
RoHS	在电气电子设备中限制使用某些有害物质	XPS	发泡聚苯乙烯
RP	红磷7723-14-0		
SAN	苯乙烯-丙烯腈共聚物		
SCPP	短链氯化石蜡85535-84-8		
SNUR	重要新使用规则		



磷氮无机阻燃剂协会秘书处

Avenue E. van Nieuwenhuyse, 4

B-1160布鲁塞尔-比利时

电话: +32 2 676 74 36

传真: +32 2 676 72 16

电子邮件地址: pinfa@cefic.be

www.pinfa.org

截至2017年10月磷氮无机阻燃剂协会会员



NON-HALOGEN
FIRE RETARDANT ADDITIVES

