# 无卤无机阻燃剂的制备与性能研究

宋　翊，马文龙，刘俊菱，袁志钟
（江苏大学 材料科学与工程学院，江苏 镇江 212013）

**摘　要**：采用3种无机无卤水溶液配制成阻燃剂，并研究其阻燃、酸碱稳定以及热稳定等性能。结果表明，经过7组样品对比燃烧实验，发现阻燃效果最优溶液的配比是 $Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$∶$Fe_2(SO_4)_3$∶$Na_2SiO_3\cdot 9H_2O$=10∶15∶5，浸泡过该阻燃剂的纸巾在190 s后仍未燃尽，其总热释放量和总产烟量分别为对比样品的不足1/4和1/46；该阻燃剂在少量碱性溶液和低于70 ℃环境中较为稳定；此外，阻燃剂经燃烧后剩余附着物易于降解和回收。该阻燃剂配制简单、成本低、阻燃效果好且环境友好。

**关键词**：阻燃剂；环境友好；燃烧；总热释放量；总产烟量
**中图分类号**：X932；TQ110.7　　**文献标志码**：A
**文章编号**：1009-0029(2022)01-0116-04

火灾的发生伴随着对火的发现和利用，与人类文明的发展有着密切关系[1]。消防安全与人们的生活密切相关，属于公共安全领域[2]。随着我国社会经济的发展，消防工作与经济和社会发展不相适应的矛盾将更加突出[3]。

阻燃剂是合成高分子材料的重要助剂，其功能是使合成材料具有难燃性、自熄性和消烟性[4]。采用阻燃材料可以防止火灾的发生和降低小火发展成灾难性大火的概率，对日常生活、工农业生产和国防建设有重大意义[5-7]。随着消防安全标准的日益提高和塑料产量的快速增长，全球阻燃剂的用量也在不断增长[8]。

目前国内市场上阻燃剂主要以有机类的卤系阻燃剂为主[9]。无机阻燃剂具有生产成本低、阻燃效率高、对环境污染小等优点[10]，因此，得到了广泛应用[11,12]。在无机阻燃剂的基础上，阻燃剂的发展趋势是开发无机无卤的绿色阻燃剂[12,13]。因其从设计思想、原料选择、配方设计、工艺流程到产品的保存应用及废品处理等都考虑了环境污染问题，实现了低毒/低烟和无环境污染，做到从源头上阻止阻燃材料产生的污染[14]。

铝盐在高温下水解产生氢氧化铝，氢氧化铝又在高温下分解产生具有阻燃效果的氧化铝[15]，硅酸盐高温分解产物包含具有阻燃性二氧化硅[16]。在此基础上，结合铁离子的抑烟效果[17]，采取优化溶液配比与对比实验的方法，制备得到了阻燃剂并测试其阻燃等性能。同时，制备的无卤无机阻燃材料以溶液形态存在，更易于浸入纸张等基材，或制成喷雾剂，对易燃材料进行喷涂处理。

## 1　实验方法

使用 $Na_2SiO_3\cdot 9H_2O$、$Fe_2(SO_4)_3$ 以及 $Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$ 分析纯化学品。称取2.84 g的 $Na_2SiO_3\cdot 9H_2O$、6.66 g的 $Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$ 以及稍过量 $Fe_2(SO_4)_3$，分别溶于100 mL水中，制得0.1 mol/L的 $Na_2SiO_3$ 水溶液、0.1 mol/L的 $Al_2(SO_4)_3$ 水溶液以及饱和 $Fe_2(SO_4)_3$ 水溶液。混合3种水溶液的实验在室温下进行，先混合含铝、含铁的水溶液，振荡均匀后，静置10 min，加入 $Na_2SiO_3$ 水溶液，再静置10 min，制成无机无卤混合溶液。

以固定总体积为30 mL的配置方法，配置了6种不同 $Al_2(SO_4)_3$、$Fe_2(SO_4)_3$ 和 $Na_2SiO_3$ 水溶液体积比的阻燃剂，见表1，其外观颜色如图1所示。除4#溶液略有沉淀物外，其余配方均为透明溶液，颜色从浓到淡依次为3#、6#、5#、1#、2#。

**表1　3种水溶液混合阻燃剂的配比**

**Table 1　Proportioning of three aqueous mixed flame retardants**

| 编　号 | $Al_2(SO_4)_3$ 水溶液体积/mL | $Fe_2(SO_4)_3$ 水溶液体积/mL | $Na_2SiO_3$ 水溶液体积/mL |
|---|---|---|---|
| 1# | 0 | 25 | 5 |
| 2# | 25 | 0 | 5 |
| 3# | 10 | 10 | 10 |
| 4# | 10 | 5 | 15 |
| 5# | 10 | 15 | 5 |
| 6# | 5 | 15 | 10 |

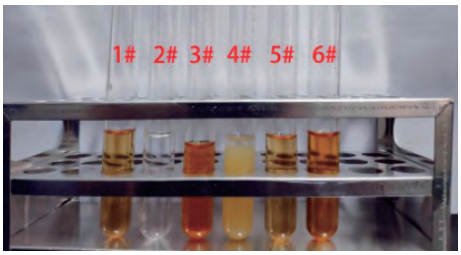



**图1　6种不同配比的阻燃剂外观图**

**Fig. 1　6 kinds of flame retardants with different proportions**

## 2　无机无卤阻燃剂性能研究

### 2.1　阻燃性能

将大小相同的单张纸巾分别完全浸入配置好的5组阻燃剂以及清水中，浸入3 s后，取出进行5 min酒精灯加热石棉网的烘干处理，点燃后，观察其燃烧的具体现象，评定阻燃效果，结果见表2。

清水浸泡过的纸巾燃烧最快，5#阻燃剂效果最好，表面的氧化膜可溶于硫酸形成黄色溶液，经高温条件煅烧后，得到黑色固体，确定该膜为氧化铁膜。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

**基金项目**：江苏省科技转化项目(BA2018030)；江苏省大学生创业计划训练计划项目(201910299188Y)

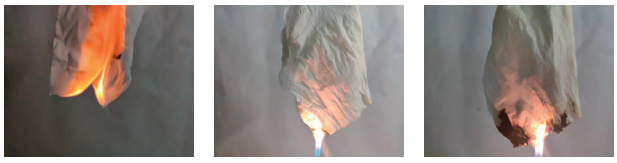
为了对阻燃效果有直观数据，对阻燃效果最佳以及最差的两组进行了对比燃烧实验，并对燃烧过程进行了拍摄。将纸巾分别在5#阻燃剂和清水中浸入3 s，浸入深度为1 cm，取出后进行5 min酒精灯加热石棉网的烘干处理，垂直点燃浸入一端，燃烧效果如图2所示。

**表2　阻燃效果对比**

**Table 2　Comparison of flame retardant effects**

| 阻燃剂 | 燃效效果 |
|---|---|
| 1# | 8 s 燃尽，有火苗，无明显阻燃效果 |
| 2# | 8 s 燃尽，有火苗，无明显阻燃效果 |
| 3# | 3 s 内开始成炭，70 s 全部燃尽成炭，阴燃 |
| 4# | 40 s 内燃尽，有火苗，几乎无烟 |
| 5# | 190 s 后成炭，阴燃，烟小，有红褐色氧化铁膜覆在表面 |
| 6# | 40 s 后成炭，阴燃，烟较小 |
| 清水 | 迅速起燃，很快燃尽 |

可以看出，对比纸巾在燃烧初期就已经剧烈燃烧起来，而阻燃剂纸巾在燃烧初期只有很小的火苗。燃烧60 s后，阻燃剂纸巾也没有剧烈燃烧，只是受热部分呈现出红褐色，火苗微小。可知5#阻燃剂的阻燃效果良好。



（a）清水喷涂纸巾的初始点燃图　（b）5#阻燃剂喷涂纸巾的初始点燃图　（c）喷涂5#阻燃剂纸巾在点燃60 s后的燃烧图

**图2　燃烧对比图**

**Fig. 2　Comparison of the burning effects**

5#阻燃剂在燃烧过程中，发生了式(1)～式(3)的化学反应。式(3)中的$(C_6H_{10}O_5)_n$代表可燃物中的纤维素。可以看出，3种反应生成了$SiO_2$、$Fe_2O_3$、$Al_2O_3$、SiC等常见的、对环境无危害、阻燃的无机化合物。反应过程均是吸热反应，可降低燃烧物的温度，起到阻燃作用。

$$Fe_2(SO_4)_3+3Na_2SiO_3 \xrightarrow{\text{高温}} 3Na_2SO_4+3SiO_2+Fe_2O_3 \quad (1)$$

$$Al_2(SiO_4)+3Na_2SiO_3 \xrightarrow{\text{高温}} 3Na_2SO_4+3SiO_2+Al_2O_3 \quad (2)$$

$$(C_6H_{10}O_5)_n+SiO_3^{2-} \xrightarrow{\text{高温}} CO_2\uparrow+H_2O\uparrow+SiC+SiO_2 \quad (3)$$

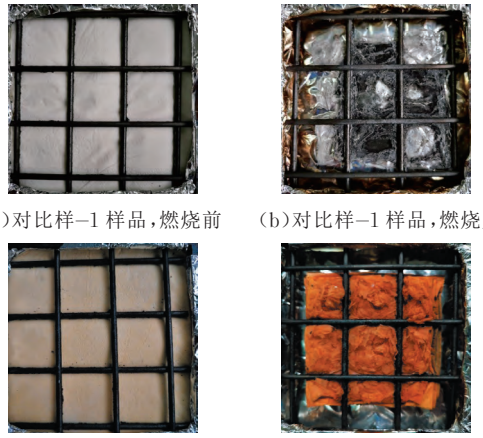
为了进一步优化配方，将5#阻燃剂里的铁、铝含量进行了微调，并对其阻燃效果进行了检测。结果见表3。可以看出，微调的效果不佳，5#阻燃剂的阻燃效果最佳。

**表3　5#及其两组成分微调阻燃剂的阻燃效果对比**

**Table 3　Comparison of flame retardant effects of 5# flame retardant and its two component being adjusted slightly**

| 阻燃剂 | $Al_2(SO_4)_3$、$Fe_2(SO_4)_3$和$Na_2SiO_3$水溶液的体积比 | 点燃效果 |
|---|---|---|
| 5# | 10:15:5 | 190 s 后成炭，阴燃，烟小，有氧化铁膜覆在表面 |
| 微调 1# | 12:13:5 | 137 s 后成炭，阴燃，烟较小 |
| 微调 2# | 11:14:5 | 148 s 后成炭，阴燃，烟较小 |

利用FTT型锥形量热仪研究了两组样品的燃烧行为，实验按ISO 5660–1进行，辐射强度为35 kW/m²，对比样为清水浸泡纸巾。烘干方法为纸巾平放在通风橱内、6 h通风干燥并敞开放置4 d，样品纸巾为同一品牌产品。燃烧前后的拍摄结果如图3所示。



（a）对比样–1样品，燃烧前　（b）对比样–1样品，燃烧后

（c）5#阻燃剂–1样品，燃烧前　（d）5#阻燃剂–1样品，燃烧后

**图3　燃烧前后的对比图**

**Fig. 3　Comparison experiments before and after combustion**

可以看出，对比样纸巾为纯白色，燃烧后为常见黑色灰烬；浸泡过5#阻燃剂的纸巾呈淡黄褐色，燃烧后保留较多剩余物，且呈较深的红褐色，这是由于阻燃剂发生反应之后生成了$Fe_2O_3$。

锥形量热实验结果见表4。可以看出，相比于对比样的明火剧烈燃烧，5#阻燃剂试样始终处于阴燃状态；在总热释放量方面，阻燃剂试样的数值小于对比样的1/4；在总产烟量方面，阻燃剂试样的平均值(0.05 g)仅为对比样平均值(2.3 g)的1/46。可以判定，5#阻燃剂的阻燃效果非常显著。

**表4　锥形量热对比实验数据**

**Table 4　Comparative experimental data of cone calorimetry**

| 样品名 | TTI/s | PkHRR/kW/m² | TTPHRR/s | AvHRR/kW/m² | THR/MJ/m² | TSP/m² | 初始质量 | 质量损失 | 质量损失率 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 对比样–1 | 27 | 120.8 | 135 | 46.4 | 16.7 | 3.8 | 11.9 | 11.2 | 94.4% |
| 对比样–2 | 26 | 108.5 | 155 | 46.8 | 16.9 | 0.8 | 11.9 | 11.5 | 97.0% |
| 5#阻燃剂–1 | – | 19.5 | 225 | 13.3 | 4.0 | 0.1 | 13.3 | 10.8 | 81.3% |
| 5#阻燃剂–2 | – | 20.9 | 225 | 13.8 | 4.1 | 0.0 | 13.6 | 10.8 | 79.5% |

注：阻燃剂试样始终处于阴燃状态，故TTI数据无标记。TTI为总点燃时间；PkHRR为热释放速率峰值；TTPkHRR为到达热释放速率峰值的时间；AvHRR为平均热释放速率；THR为总热释放量；TSP为总产烟量

## 2.2　渗透性

对阻燃剂的渗透性进行了研究，基材为纸巾、纸盒板及木材，浸入材料为5#阻燃剂及其余非最优制备方案所制得的样品。实验结果见表5。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 5　渗透性研究数据

Table 5　Permeability of study data

| 编 号 | 液体观测 |
|---|---|
| 1# | 深橙红色澄清溶液，浸入效果好 |
| 2# | 无色澄清溶液，浸入效果好 |
| 3# | 较浅橙红色澄清溶液，浸入效果好 |
| 4# | 橘黄色悬浊液，浸入效果极差 |
| 5# | 较深橙色澄清溶液，浸入效果好 |
| 6# | 较深橙红色澄清溶液，浸入效果好 |

根据表 5 可得：低的含硅量有利于形成溶液；液体较之于悬浊液有更强的浸入能力；加入的偏硅酸钠量不宜过多，否则会影响溶液稳定性，并降低其浸入效果；加入的铝硅溶液体积和等于加入的铁溶液体积和时拥有较强浸入效果。5#阻燃剂符合上述条件，并且具有良好的渗透性。

2.3　稳定性

2.3.1　酸碱稳定性

采用酸、碱液分别滴定的方法测试了阻燃剂的稳定性。选取 10 mL 的 5#阻燃剂为研究对象，滴加酸为 0.05 mol/L 的 $H_2SO_4$ 溶液，滴加碱为 0.05 mol/L 的 NaOH 溶液，结果见表 6、表 7。

5#阻燃剂明显对酸不稳定，即使 1 mL 的滴入量就会对阻燃剂产生影响；但是，该阻燃剂对少量（少于 30 mL）稀碱溶液可以保持表观稳定。滴加过量碱液的阻燃剂已经出现沉淀物，变得浑浊不清，而滴加少量酸液的阻燃剂保持透明并且颜色变淡。

表 6　加酸的反应

Table 6　The reaction to acid

| 编 号 | $H_2SO_4$ 溶液/mL | 方 式 | 观 测 |
|---|---|---|---|
| 1# | 1 | 滴加 | 液体颜色明显变浅，溶液呈淡黄色，无沉淀，无气泡 |
| 2# | 2 | 滴加 | 液体颜色与加入 1 mL 时相接近，溶液呈淡黄色，无沉淀，无气泡 |
| 3# | 3 | 滴加 | |
| 4# | 5 | 滴加 | |
| 5# | 15 | 倾倒 | |
| 6# | 30 | 倾倒 | |

表 7　加碱的反应

Table 7　The reaction to alkali

| 编 号 | NaOH 溶液/mL | 方 式 | 5#阻燃剂观测 |
|---|---|---|---|
| 1# | 1 | 滴加 | 溶液颜色无明显变化，溶液澄清 |
| 2# | 2 | 滴加 | |
| 3# | 3 | 滴加 | |
| 4# | 5 | 滴加 | |
| 5# | 15 | 倾倒 | |
| 6# | 30 | 倾倒 | 一瞬间溶液中出现黄色絮状沉淀，不久后沉淀溶解 |

2.3.2　受热稳定性

研究在静置状态下，5#阻燃剂在不同温度状态下，保持温度 5 min 后的情况，结果见表 8。可知 5#阻燃剂在 70 ℃以下是稳定的，温度超过 70 ℃时，阻燃剂生成沉淀。

表 8　受热条件下的变化情况

Table 8　Changes under heating

| 温度/℃ | 溶液状况 |
|---|---|
| 室温～65 | 无明显变化 |
| 71±2 | 开始出现浑浊 |
| 88±2 | 重新变澄清，形成沉淀 |
| 98 | 液体沸腾 |

2.3.3　静置稳定性

阻燃剂中，$Na_2SiO_3$ 水溶液的摩尔浓度过高会导致阻燃剂 pH 上升，使阻燃剂由透明液体向悬浊液方向发展；$Al_2(SO_4)_3$ 水溶液的加入则缓解了 $Na_2SiO_3$ 与 $FeSO_4$ 间的双水解作用，延长了阻燃剂的保质期；$Fe_2(SO_4)_3$ 饱和水溶液能够起到抑烟和维持阻燃剂 pH 稳定的作用。

虽然化学试剂配比保证了一定的阻燃剂稳定性，但实验发现 5#阻燃剂的主要失效形式为自分解，不宜长期保存。因此，将该阻燃剂在敞口条件与密封条件下进行静置，观察阻燃剂变化情况，得到其失效形式，见表 9、表 10。

表 9　敞口静置条件下的变化情况

Table 9　Changes under static condition and open to air

| 静置时间/h | 液体均匀度 | 液体色泽 | 容器内壁附着物 |
|---|---|---|---|
| 0、1、2 | 液体颜色均匀，透光性好 | 液体为橙红色澄清溶液 | 无附着物 |
| 8 | 液体颜色稍不均匀，透光性好 | 液体为橙红色澄清溶液 | 无附着物 |
| 16 | 液体颜色不均匀，摇匀后透光性差 | 上层清液保持橙红色澄清，液体摇匀后为棕黄色悬浊液 | 侧壁附着黄色颗粒状物，容器底部形成黄色固体环 |
| 24 | 液体颜色不均匀，摇匀后透光性差 | 上层清液呈橙色澄清，液体摇匀后为棕黄色悬浊液 | 侧壁附着黄色颗粒状物，容器底部固体环颜色加深，呈棕黄色 |
| 36、48、72 | 上层清液颜色均匀，透光性好，摇匀后透光性差 | 上层清液呈橙色澄清，液体摇匀后为棕黄色悬浊液 | 容器底部固体环颜色几乎不变，呈棕黄色 |

表 10　密封静置条件下的变化情况

Table 10　Changes under sealed static condition

| 静置时间/h | 液体均匀度 | 液体色泽 | 容器内壁附着物 |
|---|---|---|---|
| 0、1、2 | 液体颜色均匀，透光性好 | 液体为橙红色澄清溶液 | 无附着物 |
| 8 | 液体颜色稍不均匀，透光性好 | 液体为橙红色澄清溶液 | 无附着物 |
| 16 | 液体颜色不均匀，透光性好 | 液体为橙红色澄清溶液 | 无附着物 |
| 24 | 液体颜色不均匀，摇匀后透光性差 | 上层清液呈橙色澄清，液体摇匀后为棕黄色悬浊液 | 侧壁附着黄色颗粒状物，容器底部固体环颜色加深，呈棕黄色 |
| 36、48、72 | 上层清液颜色均匀，透光性好，摇匀后透光性差 | 上层清液呈橙色澄清，液体摇匀后为棕黄色悬浊液 | 容器底部固体环颜色几乎不变，呈棕黄色 |

由表 9、表 10 可知：5#阻燃剂约在 6～8 h 时开始变质，变质后溶液中铁含量降低，在容器内壁周围含铁的沉积膜；当沉积一定量的含铁颗粒后，上层清液渐趋稳定；密

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

封与敞开保存时间相近；由此可见，铁的含量影响溶液的稳定性，过多的铁含量导致溶液不易保存。并由此验证，自分解确实为该材料的主要失效形式。基于此特性，该阻燃剂可以采用3种水溶液分开储存、使用前进行混合的方法进行使用，从而避免静置失效。

2.4 回收利用

无卤无机阻燃材料阻燃后产生的附着物包括$Fe_2O_3$、$Al_2O_3$、$SiO_2$和SiC等，都是无毒副作用的常见无机物，对环境没有危害。回收处理时，可按以下步骤进行：将所述附着物与无机酸（HCl或$H_2SO_4$，0.05～0.2 mol/L）混合溶解后，经过第一次过滤，得到第一滤液和第一滤渣；第一滤渣与无机碱（NaOH或KOH，0.05～0.2 mol/L）混合加热，温度为50～85 ℃，进行第二次过滤，得到第二滤渣和第二滤液，第二滤渣为SiC；采用无机碱将第一滤液的pH调至10.0～11.0后，再经过第三次过滤，得到第三滤渣，第三滤渣包括$Al(OH)_3$和$Fe(OH)_3$；将第二滤液与无机酸混合溶解后，经过第四次过滤，得到第四滤渣为$SiO_2$。

## 3 结 论

无机无卤阻燃剂表现出了较好的阻燃性，但该阻燃剂在超过8 h后会发生自分解反应，导致阻燃剂变质，所以应该采用水溶液组元分开存储、使用时进行混合的方法。另外，该无机无卤阻燃剂的燃烧后产物无害且易于回收，对环境没有危害。在使用方面，该阻燃剂可以浸泡基材或对基材进行喷涂处理。

**参考文献**：


[1] 郭铁男.我国火灾形势与消防科学技术的发展[J].消防科学与技术，2005，24(11)：663－671.

[2] 苏畅，王新平，李政，等.我国消防安全管理研究的前沿热点和趋势[J].消防科学与技术，2020，39(7)：1026－1029.

[3] 王铁强，邢玉军.消防科技期刊的发展现状与展望[J].消防科学与技术，2005，24(7)：488－490.

[4] 梁诚.我国阻燃剂生产现状与发展趋势[J].化工新型材料，2001，(8)：5－6.

[5] 欧育湘，韩廷解.发展阻燃材料防火灾于未然[J].新材料产业，2006，(10)：32－36.

[6] 廖立敏，李建凤，黄茜.阻燃材料的研究及应用综述[J].山东化工，2019，(11)：87－88.

[7] 胡志鹏，杨燕.塑料添加剂市场惊现六大热门[J].精细化工原料及中间体，2004，(2)：18－21.

[8] 白木兰.阻燃机理的研究[J].北京工业学院学报，1988，(8)：44－52.

[9] 靳永利，张纵圆.阻燃材料的发展现状与趋势浅析[J].科学管理，2016，(11)：186－187.

[10] 覃善丽.阻燃剂的改性研究进展[J].大众科技，2020，(22)：47－49.

[11] 鞠洪波.阻燃材料发展现状与趋势分析[J].绿色科技，2011，(11)：136－138.

[12] 资讯部.化工大数据—图说阻燃材料产业链[J].广州化工，2019，(9)：13.

[13] 张拓.阻燃剂和阻燃材料应用中的环境问题探究[J].消防技术与产品信息，2011，(4)：38－40.

[14] 徐加艳，胡源，王清安，等.阻燃材料工业中的绿色化学与技术[J].高分子材料科学与工程，2002，(1)：17－21.

[15] 童孟良，周芝兰，许沅沅.无机阻燃剂的研究进展[J].化工文摘，2008，(2)：45－48.

[16] 朱丹尼，张微，张志刚.含硅阻燃剂的应用研究进展[J].广州化工，2016，44(5)：3－6.

[17] 贺春江，张国文，潘会鹏，等.无卤阻燃聚合物抑烟的研究进展[J].合成树脂及塑料，2016，33(4)：72－77.


## Fabrication and properties of halogen-free inorganic flame-retardant solvent


SONG Yi, MA Wen-long, LIU Jun-ling, YUAN Zhi-zhong

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Jiangsu Zhenjiang 212013, China)



**Abstract:** The flame-retardant effect, stability in acid or alkali- and thermostability of solutions prepared by three kinds of halogen-free inorganic water solutions were studied in this paper. Results show that through comparative combustion experiments of seven samples, the solution with the ratio of $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3$ and $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ as 10:15:5. The paper tissue soaked with this solution did not burn out after 190 s. Its total heat release (THR) and total smoke production (TSP) are only less than 1/4 and 1/46 of those of the comparative sample, respectively. This solution is stable in a small amount of alkali and with temperature under 70 ℃. Moreover, the residual after the combustion is degradable and easy to recycle. This flame-retardant solution is easy to fabricate, low cost, remarkable in flame retardancy and environmentally friendly.



**Key words:** flame-retardant; environmentally friendly; combustion; THR; TSP



作者简介：宋 翊（2000－），男，江苏盐城人，江苏大学材料科学与工程学院本科生，主要从事阻燃材料研究，江苏省镇江市京口区学府路301号，212013。

通信作者：袁志钟（1977－），男，江苏大学材料科学与工程学院副教授。



收稿日期：2020－07－22

（责任编辑：梁 兵）



(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net