



XINXING ZURANJI
ZHIZAO YU YINGYONG



新型阻燃剂 制造与应用

◎ 钱立军 等编著



化学工业出版社

XINXING ZURANJI
ZHIZAO YU YINGYONG

新型阻燃剂 制造与应用

◎ 钱立军 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书涉及了目前应用的阻燃材料以及正在研究的阻燃材料和阻燃材料的发展趋势与方向,具体包括近十年来研究成功并在市场上广泛应用的新型溴、磷、氮、碳、硅、金属盐类化合物、膨胀型阻燃助剂产品,系统介绍了相关的制造技术、性能参数、应用领域和范围,特别是这些阻燃剂的应用实例、配方及形成制品后的性能。从阻燃助剂的品种上来看,涵盖了溴系阻燃剂特别是高分子溴系阻燃剂,磷系阻燃剂中的磷腈、磷杂菲、磷酸酯以及烷基次膦酸盐四大类阻燃剂,氮系及磷氮系阻燃剂中的各类铵盐化合物,硅系阻燃剂和硼系阻燃剂,金属阻燃剂包括金属氧化物和氢氧化物阻燃剂,膨胀型阻燃剂的复配体系、种类以及应用效果,纳米阻燃剂近年来的发展情况、主要品种及应用效果。

本书适用于从事阻燃方面学习、研究以及生产和管理的人员使用,将为读者提供一个系统了解阻燃材料领域当前状况的渠道。

图书在版编目(CIP)数据

新型阻燃剂制造与应用/钱立军等编著. —北京:
化学工业出版社, 2013. 2
ISBN 978-7-122-16153-6

I. ①新… II. ①钱… III. ①阻燃剂-化工生产
IV. ①TQ569

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 317490 号

责任编辑:王苏平
责任校对:宋 夏

文字编辑:向 东
装帧设计:孙 进

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:大厂聚鑫印刷有限责任公司
850mm×1168mm 1/32 印张10¼ 字数274千字
2013年3月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

前言

从 20 世纪 80 年代，中国阻燃行业开始起步，到现在为止已经发展了 30 多年。在此期间，社会在不断进步，对于阻燃材料的要求也在不断提高，从单一注重阻燃效率，转向获得环境友好、综合性能优异的阻燃材料，推动着阻燃材料的研究工作不断向前发展，新型阻燃助剂结构被研究，新型阻燃体系被发现，新的阻燃方法被探索。

本书按照阻燃元素对章节进行了划分，其中第 1 章对阻燃剂与阻燃材料的定义、分类、起源、阻燃作用机理、市场发展状况以及国内知识产权发展概况进行了介绍；第 2 章介绍了卤系阻燃剂的现状、品种，目前法规和公约关注或禁用的品种，重点介绍了溴系阻燃剂阻燃原理，并将目前广泛应用的溴系阻燃剂品种制备技术、应用方法和效果进行了论述，对近期研究的新型溴系阻燃剂进行了总结；第 3 章首先介绍了磷系阻燃剂概况、种类、特点以及阻燃原理，并分别讲述了磷酸酯化合物、磷杂非化合物、磷腈化合物、次磷酸盐化合物的制备方法及其应用技术及效果，也总结了含磷环氧树脂的研究进展；第 4 章是无机铵盐类阻燃剂，包括三聚氰胺氰尿酸盐、聚磷酸铵、三聚氰胺磷酸盐（MP）和三聚氰胺聚磷酸盐，对这一类化合物的制备技术以及应用方案和效果进行了总结；第 5 章对硅系和硼系阻燃剂品种及其应用效果进行了概述；第 6 章金属化合物阻燃剂对氢氧化镁、氢氧化铝、三氧化二锑、钼化合物等进行了介绍；第 7 章是近年来发展十分迅速的膨胀型阻燃剂，其中介绍了经典的 APP/PER/MEL 体系和可膨胀石墨体系以及近年来发展起来的重要的膨胀型阻燃助剂新技术，并对这些体系的应用效果进行了总结；第 8 章介绍的是无机纳米阻燃助剂，将阻燃助剂在形

态等方面进行精细化发展是近年来阻燃剂发展的一个重要方向，本章对无机纳米粉体阻燃剂、无机纳米层状阻燃剂、纳米纤维、纳米金属催化等方面的研究进行了总结。

本书第1章（除1.7外）、第2章（除2.4外）、第3章（除3.6外）、第4章、第5章5.2、第7章7.1、7.2、7.3由钱立军撰写，第1章1.7由熊燕斌和钱立军共同撰写，第2章2.4由孙凌刚和钱立军共同撰写，第7章7.4、7.5、7.6、7.7由汤朔和钱立军共同撰写，第8章由冯发飞和钱立军共同撰写，第6章由冯发飞撰写，第3章3.5.1.4由毕燕撰写，第3章3.6和第5章5.1由叶龙健撰写。全书由邱勇和孙楠进行了校对。

本书得到了国家高技术研究发展计划863计划（2010AA065103）和国家自然科学基金（51103002）的支持，同时其中部分的研究工作得到了山东兄弟科技股份有限公司、山东天一化学有限公司、济南泰星精细化工有限公司、广东聚石化学有限公司、上海涵丰实业有限公司的支持，在此表示感谢。

目前，阻燃剂的研究、开发和应用推广工作不断向前发展，有关新型阻燃剂、阻燃剂复合应用体系层出不穷，很多观点都没有定论，随着科学的发展，书中的内容需要不断充实，一些观点和提法需要不断更新。由于编者水平有限，书中不足之处在所难免，恳请读者提出宝贵意见。

编者
2012年10月

目 录

第 1 章 阻燃剂与阻燃材料简介	1
1.1 阻燃剂与阻燃材料的定义	1
1.2 阻燃材料的分类	1
1.3 阻燃材料的制备	2
1.4 阻燃作用机理	3
1.5 阻燃材料的起源	5
1.6 阻燃材料市场发展状况	6
1.7 国内知识产权发展概况	8
1.7.1 阻燃技术专利申请现状与分析	8
1.7.2 发明专利和实用新型专利申请情况对照	9
1.7.3 各阻燃元素对专利申请的贡献现状与分析	11
1.8 阻燃剂与阻燃材料的发展展望	12
参考文献	12
第 2 章 溴系阻燃剂	13
2.1 卤系阻燃剂的现状与发展	13
2.1.1 卤系阻燃剂的市场现状	13
2.1.2 现有卤系阻燃剂品种	13
2.1.3 被公约禁用和法规关注的阻燃剂品种	14
2.1.4 溴系阻燃剂的优点及溴系阻燃剂的阻燃原理	16
2.2 溴化聚苯乙烯和聚溴化苯乙烯	17
2.2.1 国内外研究现状	17
2.2.2 聚溴化苯乙烯和溴化聚苯乙烯的制备与表征	19

2.2.3	国外相关制备技术专利	31
2.2.4	溴化聚苯乙烯的应用	34
2.3	溴化环氧树脂	35
2.3.1	溴化环氧树脂的历史、现状和发展	35
2.3.2	溴化环氧树脂的分类	36
2.3.3	溴化环氧树脂的合成	38
2.3.4	阻燃添加剂用溴化环氧树脂在 PBT 中的应用	43
2.4	十溴二苯乙烷	49
2.4.1	十溴二苯乙烷的基本情况	49
2.4.2	十溴二苯乙烷的合成方法	49
2.4.3	十溴二苯乙烷的结构与性能	52
2.4.4	十溴二苯乙烷在 ABS 中的应用	52
2.5	2,4,6-三(2,4,6-三溴苯氧基)-1,3,5-三嗪	54
2.5.1	FR245 简介	54
2.5.2	合成方法	55
2.5.3	制备工艺讨论	56
2.5.4	FR245 的结构表征	59
2.5.5	FR245 在 ABS 中的应用	61
2.6	四溴双酚 A 聚碳酸酯低聚物	63
2.6.1	简介	63
2.6.2	主要制备方法	64
2.7	三聚氰胺氢溴酸盐	64
2.7.1	简介	64
2.7.2	合成工艺	64
2.7.3	应用 UL94 V-2 级阻燃聚丙烯的制备	65
2.7.4	三聚氰胺氢溴酸盐-自由基引发剂-金属化合物 阻燃体系及阻燃机理	66
2.8	二溴新戊二醇及其衍生物	67
2.8.1	二溴新戊二醇	67
2.8.2	二溴新戊二醇磷酸酯三聚氰胺盐	68

2.8.3	1,3,5-三(5,5-二溴甲基-1,3-二氧杂己内磷酰氧基)苯	69
2.8.4	1,3-二(5,5-二溴甲基-1,3-二氧杂己内磷酰氧基)苯	71
2.8.5	三(5,5'-二溴甲基-1,3-二氧-2-氧代-2-磷杂环己烷-2-氧乙基)胺	72
2.8.6	二(5,5-二溴甲基-1,3,2-二氧六环磷酰)双酚 A	73
2.9	三溴苯酚衍生物	74
2.9.1	丙烯酸 2,4,6-三溴苯酯	74
2.9.2	三溴苯氧乙酸	75
2.9.3	聚二溴苯醚	75
2.9.4	磷酸三(2,4,6-三溴苯基)酯	76
2.9.5	磷酸三(2,4-二溴苯基)酯	76
2.10	三溴苯胺衍生物	77
2.10.1	<i>N</i> -(2,4,6-三溴苯基)马来酰亚胺	77
2.10.2	<i>N,N</i> -二(2-羟乙基)-2,4,6-三溴苯胺的合成	78
2.11	溴代烷基苯	79
2.11.1	五溴甲苯	79
2.11.2	$\alpha, \alpha', 2, 3, 5, 6$ -六溴对二甲苯	79
2.11.3	丙烯酸五溴苄酯及其聚合物	81
2.12	溴代酰亚胺	83
2.12.1	<i>N,N'</i> -1,2-乙烷-双[5,6-二溴降冰片烷-2,3-二酰亚胺]	83
2.12.2	<i>N,N'</i> -亚乙基双四溴邻苯二甲酰亚胺	84
2.13	溴代磷酸酯	85
2.13.1	2,2-二(溴甲基)-1,3-二[(2-溴丙基-2-氯丙基)磷酸酯]丙烷	85
2.13.2	<i>O</i> -(2,4,6-三氧杂-1-氧基磷杂双环[2,2,2]辛烷-4-亚甲基)- <i>O</i> -2,3-(二溴丙基)磷酸三聚氰胺盐	86

2.13.3	磷酸双(2,3-二溴丙基)二氯丙酯	88
2.14	其他	88
2.14.1	2,3-二溴丁二酸二(2,3-二溴丙)酯	88
2.14.2	四溴双酚S双烯丙基醚	89
2.14.3	2,3-二溴丁二酸酐	90
	参考文献	91

第3章 磷系阻燃剂

3.1	磷系阻燃剂概况	94
3.1.1	磷系阻燃剂的现状与前景	94
3.1.2	磷系阻燃剂的种类与特点	95
3.1.3	磷系阻燃剂的阻燃原理	96
3.2	磷酸酯	96
3.2.1	简介	96
3.2.2	阻燃原理	97
3.2.3	双酚A双(二苯基)磷酸酯	97
3.2.4	间苯二酚双(二苯基)磷酸酯	102
3.2.5	双环笼状磷酸酯及其衍生物	105
3.2.6	磷酸三苯酯	108
3.2.7	甲基膦酸二甲酯	109
3.2.8	其他磷酸酯类	112
3.3	磷杂菲化合物	114
3.3.1	9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物	114
3.3.2	10-(2,5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷酰 杂菲-10-氧化物	117
3.3.3	DOPO与羰基加成产物	122
3.3.4	与双键发生的加成反应	125
3.3.5	DOPO与含碳氮叁键的氰酸酯的加成产物	129
3.3.6	DOPO的其他反应	130
3.3.7	DOPO制备与应用技术进展	131

3.4	聚磷腈阻燃材料	145
3.4.1	引言	145
3.4.2	聚磷腈化合物的结构与性能特点	146
3.4.3	磷腈类化合物的阻燃机理	147
3.4.4	六氯环三磷腈	147
3.4.5	线型氯代磷腈	148
3.4.6	六苯氧基环三磷腈	149
3.4.7	六醛基苯氧基环三磷腈	152
3.4.8	六对羧基苯氧基-环三磷腈	155
3.4.9	六苯氨基环三磷腈	155
3.4.10	六氨基环三磷腈	156
3.4.11	六(4-氨基苯氧)环三磷腈	157
3.4.12	六(DOPO 羟甲基苯氧基)-环三磷腈	158
3.4.13	其他磷腈化合物	160
3.5	次磷酸及其盐化合物	164
3.5.1	烷基次膦酸盐	164
3.5.2	2-羧乙基苯基次膦酸	173
3.5.3	无机次膦酸盐	175
3.6	含磷阻燃环氧树脂	176
3.6.1	DOPO 与六苯氧基环三磷腈阻燃环氧树脂的 复合应用	177
3.6.2	HAP-DOPO 含磷环氧树脂	181
3.6.3	含磷阻燃环氧树脂概述	188
	参考文献	202

第4章 铵盐型无机阻燃剂

4.1	铵盐型无机阻燃剂阻燃原理	216
4.2	三聚氰胺氰尿酸盐	217
4.2.1	MCA 简介	217
4.2.2	MCA 的合成方法	218

4.2.3 MCA 的物性参数表征	218
4.2.4 MCA 的应用技术	219
4.3 聚磷酸铵	222
4.3.1 基本性能	222
4.3.2 合成与制造	225
4.3.3 APP 的改性	226
4.3.4 应用	227
4.4 三聚氰胺磷酸盐和三聚氰胺聚磷酸盐	228
4.4.1 简介	228
4.4.2 制备	229
4.4.3 MP 和 MPP 的应用	230
参考文献	232

第 5 章 硅系和硼系阻燃剂

5.1 硅系阻燃剂	235
5.1.1 硅系阻燃剂及其阻燃原理	235
5.1.2 无机硅系阻燃剂	235
5.1.3 有机硅化物阻燃剂	237
5.1.4 有机硅环氧树脂	239
5.1.5 硅橡胶	241
5.1.6 笼状倍半硅氧烷 (POSS) 改性聚合物	242
5.1.7 小结	245
5.2 硼系阻燃剂	245
5.2.1 发展概况	245
5.2.2 阻燃机理	246
5.2.3 硼酸锌化合物	246
5.2.4 有机硼化物阻燃剂	251
5.2.5 小结	251
参考文献	252

第 6 章 金属化合物阻燃剂 256

6.1 简述	256
6.2 金属氢氧化物	256
6.2.1 金属氢氧化物阻燃原理	256
6.2.2 氢氧化镁	257
6.2.3 氢氧化铝	259
6.3 铈系阻燃剂	261
6.3.1 简介	261
6.3.2 三氧化二铈的基本性能	261
6.3.3 制造方法	261
6.3.4 应用	262
6.4 铝系阻燃剂	262
6.4.1 基本性能	262
6.4.2 制造及应用	264
参考文献.....	264

第 7 章 膨胀型阻燃剂 266

7.1 膨胀型阻燃剂简介	266
7.2 化学膨胀型阻燃剂的组成以及阻燃机理	266
7.3 典型化学膨胀型阻燃体系	267
7.3.1 APP/PER/MEL 体系	267
7.3.2 C100 膨胀型无卤阻燃剂	273
7.3.3 其他化学膨胀阻燃体系	278
7.4 膨胀阻燃体系阻燃聚合物的研究	278
7.4.1 阻燃 PP 的研究	278
7.4.2 阻燃 PE 的研究	281
7.4.3 阻燃 ABS	282
7.4.4 阻燃 EVA	283
7.4.5 阻燃尼龙	283

7.4.6 阻燃橡胶	283
7.4.7 阻燃 PLA	285
7.5 膨胀型石墨阻燃剂	286
7.5.1 可膨胀石墨简介	286
7.5.2 可膨胀石墨的制备	287
7.5.3 可膨胀石墨应用	287
7.6 膨胀型阻燃剂的新技术	289
7.6.1 协同阻燃技术	289
7.6.2 表面改性	291
7.6.3 微胶囊技术	291
7.7 小结	291
参考文献.....	292

第 8 章 无机纳米阻燃助剂

8.1 概述	298
8.2 无机纳米阻燃助剂	299
8.2.1 无机纳米粉体阻燃剂	299
8.2.2 无机纳米层状阻燃剂	303
8.2.3 无机纳米纤维状阻燃剂	308
8.2.4 纳米金属催化阻燃剂	309
8.3 展望	310
参考文献.....	310

第 1 章 阻燃剂与阻燃材料简介

1.1 阻燃剂与阻燃材料的定义

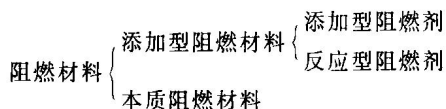
阻燃材料是指与普通材料相比，在着火条件下具有难于点燃、点燃后易于熄灭或不易蔓延，具有低热量释放、低烟气释放量等阻燃性能的材料。阻燃剂是用于阻燃易燃材料，使易燃材料具有阻燃性能特征的助剂。

阻燃材料是我们通常对这一类防火材料的总称，英语中将该材料称为 flame retardant materials，我国台湾地区和日本称为难燃材料，意思是这一类材料并不是不燃烧，而是难于燃烧。所以，我们可以明确，不要指望阻燃材料能够绝对防止火灾的发生，阻燃材料只是能够防止小型火源蔓延发展成为火灾，能够延缓已经发生大型燃烧的火灾的蔓延和发展，为消防赢得时间。从这个意义上讲，阻燃材料不是万能的，因为它不能绝对地防止火灾的发生；但是没有阻燃又是万万不能的，因为它又避免了 90% 的星星之火发展成为大型火灾，避免了无数的生命与财产损失，因此阻燃材料又是必不可少的。

1.2 阻燃材料的分类

阻燃材料分为本质阻燃和添加型阻燃两大类。其中本质阻燃是指材料本身直接具有阻燃功能，无需添加阻燃改性成分的一类材料。这类材料在整个材料领域较少，这些材料大体是由人们直接将阻燃元素和结构组织合成到分子中形成的一类材料。添加型阻燃材

料是整个阻燃材料领域的主要类别，将阻燃剂通过共混、涂覆等方式与被阻燃成分结合到一起，形成阻燃材料的方式。其中添加型阻燃材料在添加阻燃剂时，可以添加反应型阻燃剂，也可以添加纯粹添加型的阻燃剂。其中反应型阻燃剂能够与阻燃基体或其他添加成分发生化学反应，产生新的结构，从而将阻燃成分键接到材料中，在使用过程中不易迁移析出，但由于在加工过程中需要发生反应，因此，其性能稳定性和使用的便利性会受到影响。而添加型阻燃剂由于单纯通过物理方式与被阻燃基材结合，因此使用方便，但注意防止其在使用过程中，由于阻燃剂与基材间相互作用较弱，甚至发生相互排斥的现象，导致阻燃剂迁移析出的现象发生。



以阻燃元素分类：第Ⅶ主族的氟、氯、溴等为基础的化合物；第Ⅴ主族的氮、磷、锑等；第Ⅲ主族的硼和铝；第Ⅵ主族中的硫。此外，一些环境友好的金属化合物也可以作为阻燃剂使用，这些金属元素包括锌、钡、镁、钛、锡、铁、钴、钼。

1.3 阻燃材料的制备

由于本质阻燃材料不需要进一步进行阻燃处理，所以下内容均是针对于添加型阻燃材料。易燃材料大体可以包括热塑性树脂、热固性树脂、橡胶、涂料、纤维（天然纤维和人工纤维）、木材等。将上述易燃材料改性成为阻燃材料，可以通过以下方式。

（1）热塑性树脂 热塑性聚酯树脂包括常见的聚烯烃、聚酯、聚酰胺等，例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、ABS（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚碳酸酯（PC）、尼龙6和尼龙66等。对于上述材料将其与对应的阻燃助剂在螺杆挤出机中通过熔融共混挤出造粒，制成阻燃粒料，完成阻燃改性。但通常阻燃助剂具有针对性，即特定的阻燃剂作用于某一品种的树脂，能够广泛应用的阻燃

剂品种较少，所以，通常需要经过精心挑选、实验和复合应用。

(2) 热固性树脂 热固性树脂包括环氧树脂、酚醛树脂、聚氨酯、不饱和聚酯树脂等。这一类树脂在应用时需要多组分共混使用，因此，阻燃剂可以同时添加，并通过快速搅拌混合均匀。混合完成后，在一定温度下进行固化反应，固化完成后即可形成具有阻燃性能的热固性树脂材料。

(3) 橡胶 橡胶可以用做电线电缆料、传送带原料等，阻燃要求很高。阻燃橡胶的制备是通过将生胶、阻燃剂及各种助剂共混，然后塑化、共混、硫化后制备阻燃橡胶材料。

(4) 涂料 涂料也是由多种组分共混而成，因此在使用时，通常阻燃剂及其复合成分与形成涂料的组分通过搅拌共混形成涂料，再涂覆于钢结构或木质结构等材料的表面，形成阻燃涂层。

(5) 纤维 包括化学制造的纤维如涤纶、丙纶、腈纶、氨纶等，也有天然纤维如棉织物和丝织物。化学纤维可以在制成纤维以前采用具有阻燃性能的阻燃粒料进行纺丝，所得纤维即具有阻燃功能。除此以外，还可以通过纤维和织物的后整理来完成阻燃功能化。将纤维织物在阻燃整理液中进行浸渍，其中的阻燃成分可以是反应型的，与纤维上的官能团进行反应，将阻燃结构键接到纤维上，阻燃成分也可以是物理黏附在纤维上。但物理黏附的阻燃成分由于阻燃成分与纤维的结合力较弱，所以耐水洗性较差，导致纤维经过多次洗涤后丧失阻燃功能。

(6) 木材 木材是易燃材料。但其作为天然产生的材料，又具有环保和可再生、可生物降解等特性。木材的阻燃通常采用浸渍法，即通过高负压，将木材中的缝隙以及纤维管道中的空气抽出，再将木材浸入阻燃液体中，加压使阻燃成分进入到木材内部，烘干后形成阻燃木质材料。

1.4 阻燃作用机理

(1) 燃烧四要素 燃烧过程如果发生，需要四个要素，这四个要素缺一不可，缺少任何一个要素，燃烧即可终止。通过图 1-1 我

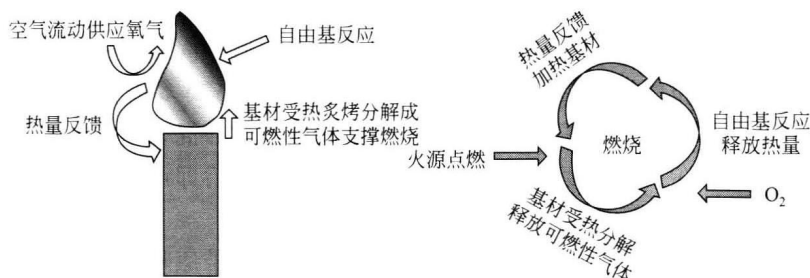


图 1-1 火焰燃烧示意图

们可以发现，燃烧过程如下，外来火源通过加热点燃基材，基材然后受热释放可燃性气体，气体与氧气混合发生自由基反应，自由基反应放出热量，热量通过辐射反馈给基材，基材继续受热分解释放出可燃性气体。如此燃烧的循环，形成可持续性的燃烧。因此，燃烧过程有四个要素：点燃火源（自燃条件暂不考虑）、可燃烧基材、氧气、自由基反应。

(2) 阻燃原理 了解了材料的燃烧原理，那么阻燃的原理（图 1-2）也就相应清晰了。即可以通过中断或者阻碍燃烧过程中的任何一个环节来终止燃烧过程。阻燃作用也可以通过以下五个途径：①消除点火源，这是最为直接的方式，这也是众多公共场所或者易燃易爆场所禁止点火或吸烟的主要原因；②隔绝氧气，没有氧气的支撑材料难以燃烧，例如采用沙土覆盖灭火，或者将燃烧的油锅盖上盖子等都是采用了隔绝氧气的原理，当然我们不考虑氢气在氯气

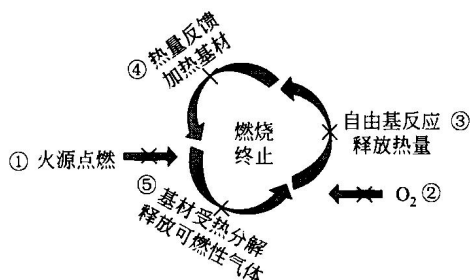


图 1-2 阻燃原理示意图