

材料阻燃实用技术丛书

材料阻燃 新技术新品种

彭治汉 编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

材料阻燃实用技术丛书

材料阻燃新技术新品种

彭治汉 编著

化学工业出版社
材料科学与工程出版中心
·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

材料阻燃新技术新品种 / 彭治汉编著 . —北京：化学工业出版社，2004.3
(材料阻燃实用技术丛书)
ISBN 7-5025-5336-3

I. 材… II. 彭… III. 阻燃剂-基本知识 IV. TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 024215 号

材料阻燃实用技术丛书

材料阻燃新技术新品种

彭治汉 编著

责任编辑：丁尚林

文字编辑：颜克俭

责任校对：凌亚男

封面设计：蒋艳君

*

化 学 工 业 出 版 社 出 版 发 行

材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话：(010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京兴顺印刷厂印刷

北京兴顺印刷厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 8 3/4 字数 226 千字

2004 年 4 月第 1 版 2004 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5336-3/TQ·1955

定 价：28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

出版者的话

材料是现代科学和社会发展的支柱，高分子材料具有许多其他材料不可比拟的性能，在尖端技术、国防建设和国民经济各个领域中已成为不可缺少的材料。然而，大多数高分子化合物属易燃、可燃材料，一旦着火，燃烧速度快，不易熄灭，有些还会产生浓烟和有毒气体，污染环境，危及人民的生命安全，造成财产损失。近十几年来世界上发生的火灾，相当大的一部分与高分子材料的燃烧有关。因此，如何提高材料的阻燃性能已成为全世界十分关注的问题。

通过使用阻燃材料预防火灾和减缓火势的蔓延扩大，已成为人们的共识。随着国民经济的快速发展，人们对阻燃产品的要求越来越严格，阻燃的标准和法规也越来越完善，同时，人们对环保问题的关注，对阻燃剂高效低毒、少烟的追求，使得采用交联、接枝、催化、膨胀、成炭等一些阻燃新技术的研究得到了长足的发展，阻燃技术和阻燃材料也受到各科研及生产企业的高度重视并取得了许多可喜的成果。

为了适应高分子材料发展的需要，推动阻燃材料的广泛应用，我社组织行业内知名专家，从各种材料阻燃实用技术的角度共同编写了本丛书。本丛书包括如下几本：

- 《纤维素基质材料阻燃技术》
- 《饰面材料防火涂料》
- 《塑料阻燃实用技术》
- 《材料阻燃新技术新品种》

本丛书力求反映当前各种材料阻燃的最新技术与发展趋势，内容上突出材料阻燃的实用技术与配方实例。我们期望本丛书的出版能对从事材料阻燃及阻燃剂开发与生产的科研技术人员及管理人员

有一定的参考和借鉴，以促进行业的发展，提高我国材料阻燃的整体水平。

化学工业出版社
2004年1月

前　　言

赋予可燃材料以阻燃性是人类征服自然、保护自身和财产安全的需要。早在原始社会初期，人类就学会了“在编制的或木制的容器上涂上黏土使之耐火”。人类进入20世纪后，科学与技术迅速发展，三大合成材料得到广泛应用，合成材料的阻燃显得尤为重要。大量的试验和应用证明，科学合理地使用阻燃材料可以有效防止和减少火灾。近年来，尽管有人从生态环境等角度，对一些阻燃材料的使用提出质疑，但阻燃材料还是受到全球的普遍重视和应用，因为与火灾造成的损失相比，阻燃材料可能带来的负面影响还是要小得多。

我国的阻燃技术与应用起步较晚，但发展十分迅速，近年来，从阻燃材料研究到应用都取得了很大进展，受到全球业内人士的广泛关注。阻燃剂和阻燃材料正逐渐成为我国精细化工和新材料发展的热点，相关的研究日益活跃，出版和发表了不少专著和论文，有力推动了我国阻燃技术的发展。

作者曾有幸在北京理工大学国家阻燃材料专业实验室研修三年，得到众多老师和专家，特别是作者的导师欧育湘教授的亲自栽培和指导，对阻燃科学与技术有了较深认识，现冒昧成书，还请老师和国内专家们多加指点。本书的内容主要来源于：①作者近十年来的一些研究成果；②作者在欧育湘老师指导下完成的博士论文研究工作；③作者历年在国内外考察学习获得的资料信息；④近年来国内外公开的学术论文和专著。本书侧重介绍近年来人们所关注的阻燃热点内容，如溴系阻燃剂的危害性评估、氮系阻燃剂的开发与应用、膨胀和催化阻燃技术以及新型阻燃剂的合成等，希望阻燃剂和阻燃材料研究开发的工作者能从中有所收益。

本书共分9章，第8章由杜建新博士编写，彭治汉审稿。韦平

博士参与了本书第9章的编写工作，其余各章由彭治汉编写。

在成书过程中，得到了东华大学恒逸研究院崔艳霞、朱明娟、刘丽雅等同事的热心帮助，在此表示衷心感谢。同时，感谢东华大学恒逸研究院的领导对作者完成这项工作的鼓励和支持。

在成书过程中，作者力求理论与实用结合，深度与广度并重，但因作者水平有限，书中内容肯定还有很多不尽如人意的地方，衷心期望得到专家同仁们的批评指正。

彭治汉

2004年2月于东华大学

内 容 提 要

本书立足当代科学水平，全面、综合介绍了阻燃材料的新技术与新品种，内容包括：卤素阻燃剂、磷系阻燃剂、氮系阻燃剂、无卤阻燃新技术、催化阻燃技术、协同阻燃技术、纳米阻燃技术和新型阻燃技术展望。

本书信息丰富、来源可靠，反映了国内外该领域的前沿科学及实用技术，并引用了部分国内外标准。可供阻燃材料专业研究人员和生产人员参阅，也可作为大专院校相关专业师生的参考书。

目 录

1 绪论	1
1.1 材料的阻燃、消烟与防火	1
1.2 阻燃材料市场现状和品种变化趋势	2
1.3 阻燃材料与环境问题	5
1.4 阻燃技术与材料发展动向和展望	9
2 卤素阻燃剂	12
2.1 概述	12
2.2 四溴双酚 A	14
2.2.1 概述	14
2.2.2 主要性能	14
2.2.3 TBBPA 的毒性	15
2.2.4 生物代谢与环境分析	15
2.2.5 降解	16
2.2.6 TBBPA 合成工艺新进展	16
2.3 十溴二苯乙烷	21
2.3.1 概述	21
2.3.2 合成方法	22
2.3.3 应用与国内发展动向	26
2.4 溴代二苯醚类阻燃剂	31
2.4.1 五溴二苯醚	31
2.4.2 八溴二苯醚 (octaBDE), CAS No 32536-52-0	32
2.4.3 十溴二苯醚 (decaBDE), CAS No 1163-19-5	34
2.4.4 octaBDE 阻燃剂的替代品	34
2.5 溴化环氧树脂	38
2.5.1 合成方法	38
2.5.2 溴化环氧树脂的性能与应用	41
2.5.3 市场预测	45

2.6 溴代苯基三甲基氯化茚	46
2.6.1 基本性能	46
2.6.2 合成方法	47
2.7 季戊四醇溴化物及其衍生物	49
2.7.1 二溴新戊二醇及其衍生物	49
2.7.2 三溴季戊醇及其衍生物	51
2.8 其他含溴高分子阻燃剂	51
3 磷系阻燃剂	55
3.1 概述	55
3.2 脂肪族膦酸酯	56
3.2.1 无卤脂肪族膦酸酯	56
3.2.2 卤代脂肪族膦酸酯	56
3.3 芳香族膦酸酯	62
3.3.1 三苯基膦酸酯	62
3.3.2 间苯二酚双膦酸酯	63
3.3.3 双酚 A 二膦酸酯 (BPADP, BBC)	64
3.3.4 含氮多芳烃膦酸酯	65
3.3.5 含直链脂肪烃的芳香族膦酸酯	66
3.3.6 卤代芳香基膦酸酯	67
3.4 环状膦酸酯	69
3.5 笼状膦酸酯	71
3.5.1 概述	71
3.5.2 无卤素笼状膦酸酯	71
3.5.3 含溴笼状膦酸酯	84
3.5.4 PEPA 在阻燃材料中的应用	90
3.6 有机磷化合物	94
3.6.1 有机磷化合物	94
3.6.2 有机磷酸盐	97
3.6.3 磷系阻燃剂发展动向	98
4 氮系阻燃剂	100
4.1 概述	100
4.2 三聚氰胺	102
4.2.1 概述	102

4.2.2 三聚氰胺生产方法	103
4.2.3 三聚氰胺的阻燃作用机制	104
4.2.4 三聚氰胺在阻燃塑料中的应用	104
4.3 三聚氰胺氰尿酸盐	105
4.3.1 概述	105
4.3.2 三聚氰胺氰尿酸盐的合成方法	106
4.3.3 MCA 的分子结构、晶体形态与性能	110
4.3.4 MCA 在阻燃材料中的应用	123
4.3.5 MCA 阻燃性能的综合评价	128
4.4 三聚氰胺(聚)磷酸盐	134
4.5 氮系阻燃剂发展动向及展望	137
4.6 磷酸胍	138
4.7 含氮阻燃环氧树脂及固化剂	139
4.7.1 海因环氧树脂	139
4.7.2 含氮固化剂——2,4,6-三[N-(氮杂环庚烷-2-酮基)]-1,3,5-三嗪	140
5 无卤素阻燃技术	141
5.1 概述	141
5.2 膨胀阻燃技术	142
5.2.1 简述	142
5.2.2 新型聚磷酸铵基膨胀阻燃体系	144
5.2.3 非聚磷酸铵基膨胀阻燃体系	155
5.2.4 膨胀阻燃材料的燃烧性能评价	158
5.3 无机阻燃剂	161
5.3.1 无机单质阻燃剂	162
5.3.2 金属氧化物	163
5.3.3 金属氢氧化物	164
5.3.4 无机盐或络合物	165
5.4 接枝与交联阻燃技术	165
5.4.1 接枝阻燃	165
5.4.2 交联阻燃	167
6 催化阻燃技术	171
6.1 概述	171

6.2 催化成炭阻燃技术	172
6.2.1 无机盐的催化成炭作用	173
6.2.2 金属氧化物的催化成炭阻燃	175
6.2.3 硅-金属氯化物的催化成炭阻燃	176
6.3 自由基催化淬灭阻燃技术	178
6.3.1 受阻酚类物质的催化自由基淬灭阻燃技术	179
6.3.2 受阻胺类物质的催化自由基淬灭阻燃技术	179
6.3.3 有机磷酸（盐）淬灭燃烧链反应的阻燃技术	184
6.4 催化阻燃与抑烟技术	186
6.4.1 Lewis 酸催化交联成炭	187
6.4.2 还原偶联成炭	188
6.4.3 PVC 常用阻燃抑烟剂及应用	189
7 协同阻燃技术	192
7.1 概述	192
7.2 卤素-锑协同阻燃	192
7.3 卤素-无机化合物的协同阻燃	194
7.4 磷-卤素协同阻燃效应	196
7.5 磷-磷协同阻燃技术	208
7.6 磷-氮协同阻燃体系	210
7.7 硅-卤素协同阻燃	211
7.8 高聚物复配协同阻燃	212
8 纳米阻燃技术	216
8.1 概述	216
8.2 纳米阻燃机理	221
8.3 纳米阻燃材料制备方法	223
8.3.1 聚合物基有机/无机纳米复合材料制备方法	223
8.3.2 PLS 纳米复合材料结构及阻燃性能的表征	229
8.4 纳米阻燃技术的应用	232
8.4.1 在通用塑料中的应用	233
8.4.2 纳米阻燃工程塑料	236
8.4.3 纳米阻燃纤维	239
9 新型阻燃技术展望	240
9.1 概述	240

9.2 绿色阻燃材料	242
9.2.1 绿色无机阻燃剂的阻燃材料	242
9.2.2 有机硅阻燃材料	247
9.3 实用本质阻燃高聚物	250
9.3.1 本质阻燃聚合物	250
9.3.2 改性的本质阻燃聚合物	252
9.4 绿色阻燃技术展望	257
9.4.1 开发新型生态与环境友好的绿色阻燃产品	257
9.4.2 阻燃材料的使用及后处理	258
9.4.3 建立科学的阻燃材料综合评价体系，引导阻燃材料向环境 友好的绿色技术方向发展	260
参考文献	261

1 絮 论

1.1 材料的阻燃、消烟与防火

通常所说的材料阻燃有两重含义，一是指材料离火自熄或延缓燃烧速率及减少热释放量，这一范畴的阻燃主要是高分子的阻燃；另一含义是指材料遇火灾时由于材料表层的防护层的隔热使材料温升减少，从而达到阻止材料变形或燃烧的目的，这一范畴的阻燃主要是结构材料的阻燃，通常在建筑等领域的结构材料中的阻燃称为防火，如防火涂料，在航空航天领域称为烧蚀材料。阻燃科学的研究领域主要涵括了高分子阻燃和建筑等结构材料的防火，而烧蚀材料一般属隔热材料的研究范畴。本书只介绍高分子阻燃和金属结构材料的防火，同时根据阻燃技术发展的需要，消烟也成为阻燃技术领域的研究范畴，在此也将做简要介绍。可分为合成聚合物或称为高聚物及天然大分子如天然纤维、纸制品和木材。

在权威的美国化学文摘（Chemical Abstract）中，我们可以通过下列词汇查阅到与阻燃科学技术相关的内容：fire resistant, flame retardant, fire proofer, flame proofer, fire proofing agent, flame retardancy 等。

材料是人类一个时代文明的重要标志。阻燃科学发展的第一历程是以纤维素为成分的天然纤维和木器的阻燃；第二历程是合成树脂、合成橡胶和合成纤维材料的阻燃。当前，阻燃科学作为一门多学科交叉的边缘学科，在不断完善已有阻燃技术的同时，结合社会与环境对阻燃材料的新要求，融入纳米技术、高分子设计与合成技术，在满足应用商对价格、加工应用性能要求前提下，极大地运用化学、物理等学科最新研究成果和现代装备设施，研究开发无毒或低毒、低烟、能再生或反复使用、废弃处理不产生污染危害的环境

友好或绿色阻燃材料。

1.2 阻燃材料市场现状和品种变化趋势

自 20 世纪 80 年代以来，阻燃剂已成为仅次于增塑剂的合成材料用量最大的助剂。据日本 Shibaura Institute of Technology 对主要通用塑料和工程塑料统计，全球约有 16% 的塑料是阻燃化的，按近年塑料年消费 12000 万吨计算年阻燃塑料消费为 1900 万吨；根据作者的初步统计，近年全球每年纺织品消费量约为 6500 万吨，按 5% 的阻燃化比例计算，每年阻燃纺织品的消费量约为 330 万吨，加之阻燃橡胶和涂料等，现行全球的阻燃材料年消费量约为 2500 万吨。据统计，2002 年全球阻燃剂消费量达到 105 万吨，按区域和品种的消费比例结构见表 1-1、表 1-2 所列。按国家计算，以美国的阻燃剂消费量最大，2002 年阻燃剂销售额为 9.69 亿美元，年增长 5%。

表 1-1 2002 年全球各区域阻燃剂消费比例

区 域	消费比例/%	区 域	消费比例/%
欧洲	33	日本	18
美洲	30	亚洲(不包括日本)	19%

表 1-2 全球各区域阻燃剂品种消费结构比例/%

地 区	无机	溴系	氯系	有机磷	其他
欧洲	33	28	4	25	10
美洲	24	35	8	26	7
亚洲(不包括日本)	25	60	8	7	
日本	30	40	2	20	8

从表 1-1 和表 1-2 可以看出，越是经济发达的区域其阻燃剂消费量越大，亚洲（除日本以外）区域的人口占全球人口的一半，而阻燃剂的消费与日本相当，由此可见发展中国家的阻燃剂材料还有很大的发展空间。就阻燃剂应用品种可以看出，发达国家区域的非卤素阻燃剂用量大大超过了卤素阻燃剂，而亚洲的发展中国家区域

的阻燃剂消费仍以卤素阻燃剂为主，用量达 60%。从表 1-2 还可看出，由于欧洲的环境和绿色和平组织的推动，欧洲区域的卤素阻燃剂用量比例是全球最低的，只占总用量的 32%，而美国、日本分别为 43% 和 42%，亚洲的发展中国家区域占 68%。表 1-3 为日本 20 世纪 80 年代中期~90 年代中期主要阻燃剂品种消费量，1986~1998 年美国的主要阻燃剂消费趋势如图 1-1。

表 1-3 20 世纪 80 年代中期~90 年代中期日本主要阻燃剂品种消费量/t

类 型	1986 年	1990 年	1994 年
溴系阻燃剂			
四溴双酚 A(TBBPA)	12000	23000	24000
十溴二苯醚	3000	10000	5500
八溴二苯醚	600	1100	500
四溴二苯醚	1000	1000	0
六溴环十二烷	600	700	1600
双(四溴邻苯二甲酰亚氨基)乙烷	—	1000	2500
三溴苯酚	100	450	3500
双(三溴苯氧基)乙烷	400	400	900
TBBPA 碳酸酯低聚物	—	—	2500
溴化聚苯乙烯	—	—	1300
TBBPA 环氧低聚物	—	3000	7000
其他	2400	—	2150
小计	20000	40650	51450
氯系阻燃剂			
氯化石蜡	4000	4500	4300
其他	850	700	900
小计	4850	5200	5200
磷系阻燃剂			
卤代膦酸酯	3000	3000	3100
非卤代膦酸酯	4000	4400	4400
其他	1750	1750	3310
小计	8750	9150	10810
无机阻燃剂			
氧化锑	8300	16000	17000
氧化铝水合物	48000	37000	42000
其他	7200	8400	9000
小计	63500	61400	68000
总计	97100	116400	135460

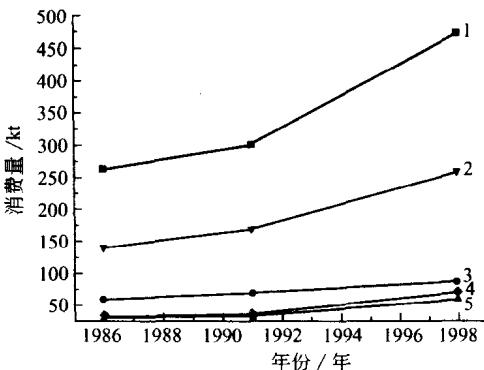


图 1-1 1986~1998 年美国主要阻燃剂的消费趋势

1—总消费量；2—ATH；3—卤素阻燃剂；4—其他；5—磷系阻燃剂

从表 1-3 和图 1-1 可以看出，美国、日本近十多年来各种阻燃剂用量变化，由此可以预测今后一段时期阻燃剂品种的发展趋势，无机阻燃剂由于价格和无毒及对环境亲和等优势将保持较高的增长，而卤素阻燃剂用量增长将有所减缓，磷系阻燃剂将保持稳定增长，而美国作为全球阻燃剂应用开发的引导市场，其应用趋势是阻燃剂整体市场增长，因此各个品种用量也随之增加。

2002 年全球磷系阻燃剂的主要制造商初步形成战略联盟共同协调磷系阻燃剂发展研究的策略和市场，我们可以预计，尽管新型化学结构和高分子型的卤素阻燃剂近年来取得进展，但卤素阻燃剂降解释放卤化氢的腐蚀性仍是人们所不能接受的，因此在未来的一定期限磷系阻燃剂将在越来越多的应用领域取代卤素阻燃剂，这从传统的卤素阻燃剂主要生产商都在介入其研制开发可见一斑。然而，磷系阻燃剂也会受到其他方面的质疑，随着用量的增大特别是有机磷阻燃剂或其降解产物的毒性和对环境的影响也将逐渐显现出来，也许正是出于这一考虑磷系阻燃剂的主要生产商形成战略联盟，他们要考虑的不仅是市场的问题而且是磷系阻燃剂的未来问题。在可以预见的 5~10 年内，高效阻燃体系仍然将以卤素阻燃剂为主，一些专用特效阻燃体系将迅速占领一些特殊应用市场，这可