

聚合物

阻燃新技术

● 彭治汉 编著



化学工业出版社

聚合物

阻燃新技术

● 彭治汉 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书在对卤素阻燃剂、磷系阻燃剂、氮系阻燃剂的合成、性能、应用、危害性评估等进行介绍的基础上,对无卤素阻燃技术、催化阻燃技术、协同阻燃技术、抑烟阻燃技术、纳米阻燃技术以及一些新型阻燃技术的原理和应用进行了论述。

本书可供从事聚合物阻燃剂开发和阻燃技术应用的相关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

聚合物阻燃新技术/彭治汉编著. —北京:化学工业出版社, 2015. 3
ISBN 978-7-122-22979-3

I. ①聚… II. ①彭… III. ①高聚物-人工合成-阻燃剂 IV. ①TQ314.24

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 026382 号

责任编辑: 赵卫娟

责任校对: 边 涛

装帧设计: 刘剑宁

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: 三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 20½ 字数 421 千字 2015 年 4 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: 78.00 元

版权所有 违者必究

前 言

赋予可燃材料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。大量的实验和应用证明，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，但阻燃材料还是得到了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。

2004 年，笔者有幸参加了化学工业出版社组织的阻燃技术系列丛书的编著工作，编写了《材料阻燃新技术新品种》。如今，全球的阻燃剂及其相关产业发生了巨大变化，我国已经成为最大的阻燃剂生产、消费和出口国。同时，国内的阻燃剂及其应用评价技术也有了很大发展，我国的阻燃剂生产、应用和研究呈现出蓬勃生机，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，有力地推动了我国阻燃技术的发展。

本书是在《材料阻燃新技术新品种》的基础上，补充了笔者近 10 年的一些研究成果完成的，其中还纳入了国内外近年来公开发表的学术论文和专著的部分内容，在此对相关作者一并表示感谢，对没能逐一致谢深表歉意。近年来国内外阻燃领域研究十分活跃，资料很多，其中不乏一些有理论深度和重要应用价值的学术研究成果，但由于篇幅有限，没有收集，实为遗憾。本书侧重介绍近年来人们所关注的阻燃热点问题，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与应用等，希望从事阻燃剂和阻燃材料研究开发的工作者能从中有所受益。

本书共分 10 章，周易、赵海珠、唐海珊、王宁萍、夏浪平、芦宇骁、孙政等参与了编写工作，书中笔者的很多研究成果是笔者历届研究生辛勤劳动和付出智慧的结果，感谢朱新军、曲媛、丁文科、史湘宁、杨翼、付金鹏、谭逸伦、邵偲淳、游丽华、惠银银、孙柳、陈晓锋等。笔者曾有幸在北京理工大学研修三年，得到众多老师的指导，特别是得到导师欧育湘老师的亲自栽培和悉心指导，笔者终生受益。书中的很多内容来源于笔者在欧育湘老师指导下完成的博士论文，在此向欧育

湘老师表示感谢。在成书过程中，笔者力求理论与实用结合，深度与广度并重，但因水平有限，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

2015年3月于东华大学

目 录

第 1 章 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	1
1.3 阻燃材料与环境问题	4
1.4 阻燃材料评价与法规	6
1.5 阻燃技术与材料发展动向和展望	9
第 2 章 卤素阻燃剂	11
2.1 概述	11
2.2 四溴双酚 A	13
2.2.1 概述	13
2.2.2 主要性能	13
2.2.3 四溴双酚 A 的毒性	13
2.2.4 生物代谢与环境分析	14
2.2.5 降解	14
2.2.6 四溴双酚 A 合成工艺新进展	15
2.3 十溴二苯乙烷	20
2.3.1 概述	20
2.3.2 合成方法	21
2.3.3 应用与国内发展动向	23
2.4 溴代二苯醚类阻燃剂	27
2.4.1 五溴二苯醚	27
2.4.2 八溴二苯醚	28
2.4.3 十溴二苯醚	29
2.4.4 八溴二苯醚的替代品	29
2.5 溴化环氧树脂	33
2.5.1 合成方法	33
2.5.2 溴化环氧树脂的性能与应用	35
2.5.3 市场预测	39
2.6 溴代苯基三甲基氢化茛	39
2.6.1 基本性能	39

2.6.2	合成方法	41
2.7	季戊四醇溴化物及衍生物	42
2.7.1	二溴新戊二醇及其衍生物	42
2.7.2	三溴季戊醇及其衍生物	44
2.8	溴化聚苯乙烯和聚溴化苯乙烯	44
2.8.1	溴化聚苯乙烯	44
2.8.2	聚溴化苯乙烯	48
2.9	2,4,6-三(三溴苯氧基)-1,3,5-三嗪	49
2.9.1	合成工艺	49
2.9.2	开发与应用	50
2.10	四溴双酚 S 二(2,3-二溴丙基)醚	50
2.10.1	合成方法	50
2.10.2	八溴 S 醚的应用	51
2.11	新型卤素阻燃剂的开发与应用	51
2.11.1	新型含溴高分子阻燃剂	51
2.11.2	新型卤素阻燃剂的发展方向	53
第 3 章	磷系阻燃剂	54
3.1	概述	54
3.2	脂肪族磷酸酯	54
3.2.1	无卤脂肪族磷酸酯	54
3.2.2	卤代脂肪族磷酸酯	55
3.3	芳香族磷酸酯	59
3.3.1	三苯基磷酸酯	59
3.3.2	间苯二酚双磷酸酯	60
3.3.3	双酚 A 二磷酸酯 (BDP, BBC)	61
3.3.4	多聚芳基磷酸酯	61
3.3.5	含氮多芳烃磷酸酯	62
3.3.6	含直链脂肪烃的芳香族磷酸酯	63
3.3.7	卤代芳香基磷酸酯	64
3.4	环状磷酸酯	65
3.4.1	新戊二醇基环状磷酸酯	66
3.4.2	季戊四醇基环状磷酸酯	67
3.5	笼状磷酸酯	71
3.5.1	概述	71
3.5.2	无卤素笼状磷酸酯	72
3.5.3	含溴双环磷酸酯	87

3.5.4 含溴笼状磷酸酯	89
3.6 有机磷化合物	94
3.6.1 有机磷化合物概述	94
3.6.2 膦酸盐	97
3.7 磷杂菲类阻燃剂	99
3.7.1 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物	99
3.7.2 DOPO 衍生物阻燃聚乳酸	101
3.7.3 DOPO 阻燃环氧树脂	103
3.7.4 DOPO 衍生物作为阻燃固化剂	103
3.8 磷腈类阻燃剂	104
3.8.1 羟基环三磷腈阻燃剂	104
3.8.2 含氨基环三磷腈阻燃剂	105
3.8.3 含双键环三磷腈阻燃剂	106
3.8.4 含硝基环三磷腈阻燃剂	107
3.8.5 含醛基环三磷腈阻燃剂	108
3.8.6 含氟环三磷腈衍生物	109
3.8.7 其他环三磷腈阻燃剂	109
3.9 无机次磷酸盐及其改性技术	110
3.9.1 微胶囊化次磷酸盐的制备	111
3.9.2 微胶囊化次磷酸盐的表征及热性能	111
3.9.3 微胶囊化次磷酸盐在阻燃玻纤增强 PA6 中的应用	119
3.9.4 次磷酸盐在阻燃聚乳酸中的应用	123
3.9.5 次磷酸铝与 Trimer 协效阻燃 PBT	124
3.10 聚磷酸铵合成与改性新技术	125
3.10.1 聚磷酸铵合成新技术	125
3.10.2 聚磷酸铵改性技术	126
3.11 磷酸胍	127
3.12 磷系阻燃剂发展动向	127
第 4 章 氮系阻燃剂	129
4.1 概述	129
4.2 三聚氰胺	130
4.2.1 概述	130
4.2.2 三聚氰胺的生产方法	131
4.2.3 三聚氰胺的阻燃作用机制	132
4.2.4 三聚氰胺在阻燃塑料中的应用	132
4.3 三聚氰胺氰尿酸盐	133

4.3.1	概述	133
4.3.2	三聚氰胺氰尿酸盐的合成方法	134
4.3.3	MCA 的分子结构、晶体形态与性能	139
4.3.4	MCA 在阻燃材料中的应用	151
4.3.5	MCA 阻燃性能的综合评价	159
4.4	三聚氰胺(聚)磷酸盐	163
4.5	三聚氰胺多磷酸盐	165
4.5.1	合成路线	166
4.5.2	合成操作及步骤	167
4.5.3	表征及性能测试	167
4.5.4	EAPM 及复配阻燃体系在 PP 中的应用	168
4.6	三聚氰胺次磷酸盐	170
4.6.1	MHP 合成反应原理和方法	170
4.6.2	MHP 的红外光谱	171
4.6.3	MHP 的热失重分析	171
4.6.4	MHP 在阻燃 EVA 中的应用	171
4.7	三聚氰胺膦酸盐	172
4.7.1	合成路线及合成方法	172
4.7.2	红外和热失重分析	173
4.7.3	MCEP 在阻燃 PBT 树脂中的应用	174
4.8	三聚氰胺硼酸盐	175
4.9	三聚氰胺磺酸盐	175
4.9.1	MSAS 的合成路线及反应式	176
4.9.2	MSAS 的表征及热失重分析	176
4.9.3	三聚氰胺磺酸盐阻燃剂在尼龙 6 中的应用	177
4.10	三聚氰胺硫酸盐(MSA)	178
4.10.1	合成路线及方法	179
4.10.2	MSA 的表征及热性能	179
4.10.3	MSA 在阻燃 PA6 中的应用	180
4.11	三聚氰胺氢溴酸盐	181
4.11.1	合成原理和工艺	181
4.11.2	MHB 的红外光谱与热失重分析	181
4.11.3	MHB 阻燃聚丙烯	182
4.12	含氮阻燃环氧树脂及固化剂	183
4.12.1	海因环氧树脂	183
4.12.2	含氮固化剂	184
4.13	氮系阻燃剂发展动向及展望	184

第 5 章 无卤素阻燃技术	186
5.1 概述	186
5.2 膨胀阻燃技术	187
5.2.1 简述	187
5.2.2 新型聚磷酸铵基膨胀阻燃体系	188
5.2.3 非聚磷酸铵基膨胀阻燃体系	200
5.2.4 膨胀阻燃材料的燃烧性能评价	202
5.3 无机阻燃剂	205
5.3.1 无机阻燃剂在阻燃材料中的应用	205
5.3.2 多种无机阻燃剂协同复配	209
5.3.3 超细化、纳米化及纳米形貌调控阻燃技术	210
5.3.4 表面改性及微胶囊包覆技术	211
5.4 接枝与交联阻燃技术	212
5.4.1 接枝阻燃	212
5.4.2 交联阻燃	214
第 6 章 催化阻燃技术	216
6.1 概述	216
6.2 催化成炭阻燃技术	216
6.2.1 无机盐的催化成炭作用	218
6.2.2 金属氧化物的催化成炭作用	219
6.2.3 硅-金属氯化物的催化成炭作用	220
6.3 自由基催化淬灭阻燃技术	222
6.3.1 受阻酚类物质的催化自由基淬灭阻燃技术	222
6.3.2 受阻胺类物质的催化自由基淬灭阻燃技术	223
6.3.3 有机磺酸(盐)淬灭燃烧链反应的阻燃技术	226
6.4 催化阻燃与抑烟技术	228
6.5 催化阻燃技术在阻燃聚合物中的应用	228
6.5.1 催化阻燃技术在阻燃 PLA 中的应用	228
6.5.2 催化阻燃技术在阻燃 PP 中的应用	229
6.5.3 催化阻燃技术在阻燃 PC 中的应用	230
第 7 章 协同阻燃技术	232
7.1 概述	232
7.2 卤素-锑协同阻燃	232
7.3 卤素-无机化合物协同阻燃	233

7.4 磷-卤素协同阻燃	235
7.5 磷-磷协同阻燃	245
7.6 磷-氮协同阻燃	247
7.7 硅-卤素协同阻燃	247
7.8 高聚物复配协同阻燃	248
7.9 引发剂协同阻燃	250
7.9.1 溴-引发剂协同阻燃	250
7.9.2 溴-磷-引发剂协同阻燃	253
第8章 抑烟阻燃技术	254
8.1 概述	254
8.2 抑烟阻燃机理	256
8.2.1 PVC 的抑烟机理	256
8.2.2 不饱和聚酯的抑烟机理	260
8.2.3 聚氨酯泡沫塑料的抑烟	261
8.3 抑烟阻燃材料制备方法	261
8.3.1 超精细纳米颗粒	261
8.3.2 抑烟金属配合物	262
8.3.3 表面改性	262
8.4 抑烟阻燃技术的应用	262
8.4.1 PVC 常用阻燃抑烟剂及应用	263
8.4.2 苯乙烯系塑料的抑烟	265
8.4.3 其他	266
第9章 纳米阻燃技术	268
9.1 概述	268
9.2 纳米阻燃机理	272
9.3 纳米阻燃材料制备方法	274
9.3.1 聚合物基有机/无机纳米复合材料制备方法	274
9.3.2 PLS 纳米复合材料结构及阻燃性能表征	279
9.4 纳米阻燃技术的应用	281
9.4.1 在通用塑料中的应用	281
9.4.2 纳米阻燃工程塑料	284
9.4.3 纳米阻燃纤维	286
9.4.4 纳米阻燃天然高分子材料	286
9.4.5 碳纳米管阻燃技术	287
9.4.6 纳米阻燃技术在阻燃化学纤维领域的应用	287

9.4.7 纳米阻燃技术在橡胶领域的应用	287
第 10 章 新型阻燃技术展望	289
10.1 概述	289
10.2 绿色阻燃材料	290
10.2.1 绿色无机阻燃剂	290
10.2.2 有机硅阻燃剂	295
10.3 实用本质阻燃高聚物	301
10.3.1 本质阻燃聚合物	301
10.3.2 改性的本质阻燃聚合物	302
10.4 三嗪基化合物及其在无卤素膨胀阻燃体系中的应用	306
10.5 绿色阻燃技术展望	313
10.5.1 开发新型生态与环境友好的绿色阻燃产品	313
10.5.2 阻燃材料的使用及后处理	314
10.5.3 建立科学的阻燃材料综合评价体系	315
参考文献	316

第 1 章 绪 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；二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，通常在建筑等领域中结构材料的阻燃称为防火，如防火涂料，在航空航天领域称为烧蚀材料。阻燃科学研究领域主要涵盖了高分子阻燃和建筑等结构材料的防火，而烧蚀材料一般属于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，在此也将作简要介绍。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 等。近年来，在纤维阻燃领域，有一种抗燃纤维，一般认为阻燃纤维和抗燃纤维是有区别的。阻燃纤维是指纤维遇火焰时还会燃烧，但移开或离开火焰时具有自熄性；抗燃纤维是指纤维分子结构本身具有抗燃性，在遇火时不会产生可燃挥发物，如梯形结构、分子高度交联、金属螯合或芳杂环类纤维等。

材料是人类文明的一个重要标志。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，在满足加工、应用性能要求的前提下，最大限度地运用化学、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。据统计，全球约有 18% 的塑料是阻燃化的，按近年塑料年消费 1.5 亿吨计算，年阻燃塑料消费为 2700 万吨；根据笔者的初步统计，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，目前全球的阻燃材料年消费量约为 3000 万吨。据 D. Eldridge 学者统计，2008 年全球阻燃剂消费量达到 195 万吨，2014 年消费量约



260 万吨。各区域和品种的消费比例结构见表 1-1、表 1-2。

表 1-1 2002 年、2008 年和 2011 年全球各区域阻燃剂消费比例

区 域	消费比例/%		
	2002 年	2008 年	2011 年
欧洲	33	29	26
北美洲	30	34	31
日本	18	10	8
亚洲地区(不包括日本)	19	27	35

表 1-2 2002 年和 2008 年全球各区域阻燃剂品种消费结构比例 单位:%

区 域	无机		溴系		氯系		有机磷		其他	
	2002 年	2008 年	2002 年	2008 年	2002 年	2008 年	2002 年	2008 年	2002 年	2008 年
欧洲	33	53	28	8.9	4	7.6	25	15.7	10	11.5
北美洲	24	55.5	35	10.3	8	5.3	26	11.6	7	12.1
日本	30	28.2	40	32.2	2	2.9	20	18.4	8	8.0
亚洲 (不包括日本)	25	12.3	60	49.6	8	10.7	7	4.4	—	8.9

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。在 2002 年亚洲(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。事实证明,在 2002 年后,随着经济的迅速发展,亚洲其他地区阻燃剂的消费量增长非常快,到 2011 年就占全球阻燃剂消费份额的 35%,成为全球阻燃剂消费量最大的地区,而同期日本消费份额仅占 8%,下降非常明显,但包括日本在内的亚洲地区阻燃剂消费总量占全球的份额在稳步增加。就阻燃剂应用品种来看,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的阻燃剂消费仍以卤素阻燃剂为主,2002 年溴系阻燃剂用量比例达 60%,到 2008 年仍然占 49.6%,也是全球使用比例最高的地区。从表 1-2 还可看出,由于环境和绿色和平组织的推动,欧洲、美洲区域的卤素阻燃剂用量(溴系阻燃剂和氯系阻燃剂总和)比例是全球最低的,2008 年分别只占总用量的 16.5%和 15.6%,而日本和亚洲其他地区分别为 35.1%和 60.3%,因此亚洲的发展中国家仍然是卤素阻燃剂的最大消费地区。表 1-3 为日本 20 世纪 90 年代到 2008 年的溴系阻燃剂品种消费量。

从表 1-3 可以看出,日本近二十年来溴系阻燃剂用量的变化。从表 1-1、表 1-2 和表 1-3 数据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优势、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。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。



表 1-3 日本 20 世纪 90 年代到 2008 年的溴系阻燃剂品种消费量 单位: t

类 型	1990 年	1994 年	2000 年	2004 年	2008 年
四溴双酚 A(TBBPA)	23000	24000	32300	35000	22500
十溴二苯乙烷	—	1600	5000	5000	5500
十溴二苯醚	10000	5500	2800	2000	1600
八溴二苯醚	1100	550	—	—	—
五溴二苯醚	1000	—	—	—	—
六溴环十二烷	700	1600	2000	2600	3000
四溴双酚 A 双(二溴丙基)醚	—	—	2000	1000	700
双(四溴邻苯二甲酰亚氨基)乙烷	1000	2500	2000	1500	1300
三溴苯酚	450	3500	4300	4150	3150
双(三溴苯氧基)乙烷	400	900	—	—	—
TBBPA 碳酸酯低聚物	—	2500	2900	3000	3000
溴化聚苯乙烯	—	1300	3300	5100	7000
TBBPA 环氧低聚物	3000	7000	8500	12000	9000
聚二溴苯醚	—	100	—	—	—
六溴苯	—	350	350	350	350
其他	—	2150	1800	2200	3400
合计	40650	53550	65450	73900	60500

由于国际下游产业链的转移,我国的阻燃剂产业发展很快。目前,我国阻燃剂的用量达 60 万吨/年以上,产能大于 100 万吨/年,是全球最大的阻燃剂生产基地。2005~2012 年,我国阻燃剂使用量年均增长 15%左右,一些年份的增长率达到 30%以上。由于近十年来,溴系阻燃剂一直备受质疑,磷系阻燃剂替代溴系阻燃剂是未来的发展趋势之一,而我国的磷资源非常丰富,发展磷系阻燃剂更适合我国的实际情况,所以我国的磷系阻燃剂在近十年得到迅速发展,尤其是聚磷酸铵、有机磷酸酯和红磷等阻燃剂的产量和消费量增长非常快,成为全球最大的生产基地。

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,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,因此在未来的一定时期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磷系阻燃剂的研制开发可见一斑。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,更重要的是磷系阻燃



剂的未来问题。在可以预见的时期内, 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, 这可以从其他类阻燃剂用量的迅速增加得到验证。

1.3 阻燃材料与环境问题

人类有意识地提高材料防火性能的行为可以追溯到原始社会初期的“在编制的或木制的容器上涂上黏土使之耐火”, 到 20 世纪 50 年代, 合成树脂、合成橡胶和合成纤维三大合成材料的迅速发展, 不断丰富阻燃材料和技术, 可以说现有的高分子无论是天然大分子还是合成的高聚物都可以通过阻燃处理达到所需的防火性能要求。就现有高分子而言, 阻燃的有效办法是加阻燃剂, 但由于高分子自身元素组成和结构的特点, 阻燃剂的作用只是减少因人们不慎或电气等故障出现的火源或火花导致周边易燃物着火的机会, 以及减缓蔓延的速率, 从而达到预防火灾的目的, 而不能使高分子不燃。

随着阻燃材料用量的增长, 因阻燃材料在火灾事故中热降解产生的烟雾、毒性和腐蚀性气体造成的人员和财产损失和环境问题已引起广泛重视, 更有一些极端环境组织成员提出不用阻燃材料的看法, 但大量的事实和研究结果说明, 科学使用阻燃材料能减少火灾的发生, 同时通过优化阻燃配方和品种, 在阻燃材料制造和使用的全部过程中, 并不会增加材料的成本和恶化生产环境以及在火灾中加重危害, 而合理使用阻燃剂可有效阻止火灾的发生和蔓延, 减少因火灾造成的损失。事实上, 减少火灾不仅减少了人身财产损失, 而且也是对环境的有效保护。诚然, 使用阻燃材料可以有效防止火灾, 但大多数阻燃材料的制造都要增加生产工序和成本, 同时也加重了材料的回收利用工作和对环境的影响, 有时还会影响材料的使用性能和耐久性, 所以并不是所有易燃的材料都要阻燃化。尽管阻燃材料已形成较为完整的生产体系和一定的用量规模, 但在现实生活中它只是一种辅助材料, 因此, 随着现代消防技术的发展、消防预警系统和装备的完善以及电声电器元件和产品生产设计水平的不断提高, 社会文明的进步, 人们消防意识的提高, 特别是火源的变化, 阻燃材料的研究开发应有新思路, 阻燃只是提高消防能力的一个因素, 必须纳入消防的系统工程给予考虑。

传统的阻燃材料不仅面临来自社会发展和其他技术替代其功能的考验, 更重要的还有解决自身品种和技术缺陷问题的紧迫要求。

阻燃剂的安全卫生性是生产使用者以及整个社会都关心的问题。除了少数无机阻燃剂外, 几乎所有的阻燃剂都有一定的毒性。一些卤代联苯和卤代二苯醚阻燃剂毒性较高, 其中溴化物比氯化物的毒性低, 这是溴阻燃剂用量远远大于氯阻燃剂的一个原因 (当然还因为其阻燃效率比后者高), 且溴化物的毒性随被取代度的增大而下降。除了十溴联苯醚外, 其他多溴联苯醚因对家畜有毒性而被禁用, 而组成相近的多溴二苯醚得到广泛应用 (据最近报道, 五溴二苯醚和八溴二苯醚已被禁用), 这是因为后者的毒性要低得多。



通常用的有机磷阻燃剂大多数为中低等毒性的黏稠液体，但因蒸气压较大而加剧了其致毒的可能性。对于笼状磷酸酯，分子中某些部位基团的不同导致其毒性相差很大，图 1-1 所示结构的化合物其 4 号位的取代基为烷基的化合物，对温血动物有很高的毒性，这是美国一些含有三羟甲基丙烷的聚氨酯制品不用磷酸酯作阻燃剂的原因，而同一位置上为羟甲基的化合物则毒性很小。

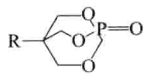


图 1-1 笼状磷酸酯分子结构

回顾阻燃剂的发展历程，我们还看到一些阻燃效率很高的含卤素和磷酸酯的阻燃剂被淘汰，如多氯代芳烃以及三（二溴丙基）磷酸酯因可导致生物体细胞变异而被禁用。目前在发展中国家广泛使用的十溴二苯醚由于降解产物毒性的质疑问题是否遭此命运现在还没有最后定论，但日本 2002 年的十溴二苯醚的消费量只有 500t，这应引起我国十溴二苯醚生产商的注意，可喜的是目前的一些主要生产商已在改造生产十溴二苯乙烷（即 8010 阻燃剂）。

与有机磷农药相比，有机磷阻燃剂由于不直接排向自然加之用量相对较小而对环境影响不显著，其应用也没有添加磷化合物的洗涤剂（这类洗涤剂已逐渐被禁用，在我国也如此）范围广，但随着磷系阻燃剂用量的增大，其对环境的影响应引起更多的关注，特别是对新用途或新品种的使用更应谨慎，阻燃剂的研究开发者可以借鉴有机磷农药开发的一些经验。据关于有机磷残留问题的研究报道，有机磷对水生动植物的残留毒性因品种而异，生物体内的磷脂酶对有机磷酸酯的转化并使其失效的最有利条件是 pH 为 7 和温度为 25℃，此时亚磷酸二甲酯的半衰期为 5.5 年，三苯基磷酸酯为 1.3 年，而在自然环境条件下的降解速率比在纯水中要快得多。

对于固体阻燃剂，为了提高分散性和阻燃效率，粉体的粒径越来越小，粉体的加工和使用都有可能引起粉尘中毒，目前正在兴起颗粒状阻燃剂、阻燃母料和微胶囊化。

地球及其资源问题自 20 世纪 80 年代开始引起人们的重视，这对传统阻燃剂及其使用评价方法提出了新挑战，另一方面为阻燃材料的发展提供了新的推动力。

阻燃材料产生的环境问题有如下三方面：

- ① 阻燃材料燃烧时的有毒物、腐蚀性、酸性等气体和烟雾释放问题；
- ② 阻燃剂和阻燃材料生产、加工、回收和废弃造成的环境污染问题；
- ③ 阻燃剂和阻燃材料的资源开采利用造成的环境破坏及资源枯竭问题。

作为一种功能性材料，阻燃材料的阻燃性能是通过共同认可且可靠的测试评价标准来认证的，随着相关科学技术的进步，阻燃材料的评价方法和性能要求也在不断更新。随着当今社会的发展和技术的进步，人们越来越感觉到地球环境和资源问题的紧迫性，20 世纪 90 年代开始，欧洲率先提出了“绿色”材料的概念，即要求材料对人类健康和繁衍及环境影响小，并制定了材料环保的 Eco 准入性安全使用规范性标志，如德国对复印机的蓝天使（blue angel）标志，北欧对计算机用部分塑