

# 聚合物助剂科技及信息通览

塑料、橡胶及纤维

用阻燃技术分册（一）

化工部化学助剂科技情报中心站

热烈庆祝

\*\*\*\*\*

《中国聚合物助剂协会》

筹备工作首次讨论会的

胜利召开！！

江苏工业学院图书馆  
藏书章

# 塑料、橡胶用阻燃剂的生产、 应用及配方专辑

## 目 录

### 前 言

|                                    |      |
|------------------------------------|------|
| 一、阻燃剂的分类·····                      | 1页   |
| 二、国外阻燃剂市场与趋势·····                  | 4页   |
| 三、我国阻燃剂现状·····                     | 13页  |
| 四、溴系阻燃剂的应用及发展·····                 | 19页  |
| 1. 溴系阻燃剂的阻燃机理·····                 | 20页  |
| 2. 溴系阻燃剂的应用·····                   | 22页  |
| 3. 溴系阻燃剂的发展·····                   | 26页  |
| 4. 热塑性工程塑料新型阻燃剂<br>——聚五溴苯二甲酸酯····· | 31页  |
| 5. 近年来国外溴系阻燃剂商业新产品·····            | 47页  |
| 五、无机系阻燃剂的应用及发展·····                | 54页  |
| A. 锑系阻燃剂·····                      | 54页  |
| 1. 美国和日本锑系阻燃剂市场·····               | 54页  |
| 1. 三氧化二锑在塑料中的应用·····               | 57页  |
| 2. 近年来国外锑系阻燃剂新产品·····              | 58页  |
| B. 硼系阻燃剂·····                      | 61页  |
| C. 氢氧化铝、氢氧化镁及其它阻燃剂新产品·····         | 84页  |
| 六、磷系阻燃剂的应用及发展·····                 | 87页  |
| 1. 具有阻燃性能的齐聚含磷酯类·····              | 87页  |
| 2. 近年来国外磷系阻燃剂新产品·····              | 97页  |
| 七、近年来国内阻燃剂新产品·····                 | 101页 |

|                      |      |
|----------------------|------|
| 八、日本最新发表的长篇专论页       |      |
| 阻燃高分子材料的热分解状态 .....  | 105页 |
| 九、各国近年有关阻燃剂的制备、应用及性能 |      |
| 的专利文摘100余篇 .....     | 128页 |
| A、含卤阻燃剂的制备及应用 .....  | 128页 |
| (1) 溴系阻燃剂的制备 .....   | 130页 |
| (2) 溴系阻燃剂的应用 .....   | 133页 |
| (3) 氯系阻燃剂的制备 .....   | 142页 |
| (4) 氯系阻燃剂的应用 .....   | 143页 |
| B、磷系阻燃剂的制备及应用 .....  | 144页 |
| (1) 磷系阻燃剂的制备 .....   | 144页 |
| (2) 磷系阻燃剂的应用 .....   | 148页 |
| C、无机系阻燃剂的制备及应用 ..... | 151页 |
| (1) 无机系阻燃剂的制备 .....  | 151页 |
| (2) 无机系阻燃剂的应用 .....  | 152页 |
| (3) 含铝阻燃剂的制备 .....   | 153页 |
| (4) 含铝阻燃剂的应用 .....   | 154页 |
| (5) 含氮阻燃剂的制备 .....   | 157页 |
| (6) 含氮阻燃剂的应用 .....   | 157页 |
| (7) 锑系阻燃剂的应用 .....   | 160页 |
| (8) 硼系阻燃剂的应用 .....   | 164页 |
| (9) 含硫阻燃剂的制备 .....   | 165页 |
| (10) 硅基阻燃剂的应用 .....  | 165页 |
| (11) 其它阻燃剂的制备 .....  | 167页 |
| (12) 其它阻燃剂的应用 .....  | 169页 |
| D、有关阻燃剂的性能研究 .....   | 172页 |
| E、有关阻燃剂的进展评述 .....   | 174页 |
| F、有关阻燃剂的测试性能研究 ..... | 175页 |
| 十、参考文献 .....         | 176页 |

编写：徐淑英

校对：陈瑞南

## 前言

阻燃剂是塑料加工的主要助剂之一，加入后能使塑料具有难燃性和自熄性。自六十年代后期人们开始注意并强调天然及合成材料耐燃性以来，阻燃剂便作为一类重要的助剂而首先在化纤、塑料工业中崛起。

七十年代以来，由于化纤、塑料、橡胶、涂料等高分子有机材料在高层建筑、交通运输、电气电子、日用家俱等方面的应用日益广泛，因此，合成材料的耐燃、防火等问题成为迫切需要解决的重要课题。由于塑料燃料而导致的火灾事故时有发生，这在那些塑料制品产量大的国家已成为严重的社会问题。因此，许多国家对某些部门使用的塑料制品，提出了明确的阻燃要求，并制定了试验标准和相应的规范。如国际规范有IEC规格，美国关于飞机有FAA规格、汽车有MVSS-302N规格、电器有NEMA和UL规格、日本有“电器用品取缔法”、“消防法”

“建筑标准法”等。我国于1980年也开始建立了四项塑料燃烧性试验方法的国家标准，即氧指数法(GB 2406-80)、炽热棒法(GB 2407-80)、水平燃烧法(GB 2408-80)和垂直燃烧法(GB 2409-80)。此外，我国一些部门也制定了相当的阻燃规范，如建材、航空、电视机等。人们对阻燃剂研究和开发的极大重视，使得阻燃剂这一新兴助剂成为塑料助剂中发展最快的品种。

### 一. 阻燃剂的分类

根据其使用方法，阻燃剂又分为添加型和反应型两类。

添加型阻燃剂是目前世界各国产量最大的阻燃剂，占阻燃剂总产量90%左右，它是在塑料的加工过程中掺入塑料中，多用于热塑型塑料。反应型阻燃剂是在聚合物反应过程中作为单体化学键合到聚合物

的分子链上，多用于热固型塑料。有些反应型阻燃剂也可在塑料的加工过程中添加。

按照化学结构，阻燃剂又分为无机阻燃剂和有机阻燃剂两类。

无机阻燃剂铝、锑、锌、钼等金属氧化物、磷酸盐、钨酸盐、硫酸盐等，有机阻燃剂有含卤脂肪烃和芳香烃、有机磷化合物、卤化有机磷化合物等。

反应型阻燃剂与树脂起一定的化学反应，即阻燃剂与树脂之间有键的结合，因此反应型阻燃剂在树脂中比较稳定，它对火焰的抑制作用通常比添加型持久，一般地用作有机反应中间体。而添加型阻燃剂只是与树脂物理混合，没有化学反应，因此添加型阻燃剂特别是有机添加型阻燃剂就存在着一个逸散问题，例如，聚丙烯中使用不同阻燃剂的逸失率如表-1所示。

表-1 聚丙烯中阻燃剂的逸失率\*

| 阻燃剂     | 1日逸失率% | 7日逸失率% | 阻燃剂        | 7日逸失率% |
|---------|--------|--------|------------|--------|
| 六溴苯     | 5      | 31     | 氯化石蜡       | 10     |
| 无水四溴苯四醚 | 5      | 21     | 四溴联苯A诱导体   | 12.7   |
| 三溴四苯    | 29     | 82     | 二溴甲基丙烯腈聚合体 | 8.2    |
| 八溴联苯    | 31     | 99     | 四溴联苯诱导体    | 8.0    |
|         |        |        |            |        |

\*说明：1). 阻燃剂使用：阻燃剂5% + Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5%

2). 测定条件：120℃，烘箱。

环境温度对阻燃剂逸散有较大影响，而分子量大的逸散量就相对少一些。

表-2 软质氨基甲酸酯中阻燃剂流失率

| 阻燃剂       | 150℃ 5小时失重% | 200℃ 2小时失重% |
|-----------|-------------|-------------|
| 磷酸氯乙酯     | 94.0        | 94.0        |
| 磷酸二氯丙酯    | 6.5         | 36.7        |
| 卤烷聚磷酸酯    | 4.3         | 10.5        |
| 反应型卤烷基磷酸型 | 1.2         | 3.0         |

阻燃剂通常还可以按其起阻燃作用的主要元素分为含磷阻燃剂、卤素阻燃剂及铝、锑、硼、钼等金属氧化物阻燃剂；也可以按大的类别分为磷系、氯系、溴系和锑基、铝基、硼基阻燃剂等。磷系又可分为不含卤磷酸酯、含卤磷酸酯及含磷多元醇类等等。其它如镁、锌、钡、锡、铁、锆、钼等元素的某些化合物也具有阻燃作用。

添加型阻燃剂和反应型阻燃剂均可用于塑料。添加型阻燃剂广泛用于热塑型塑料，而反应型阻燃剂通常用于热固型塑料。能使用反应型阻燃剂的热塑型塑料主要是聚碳酸酯，它所使用的阻燃剂是四溴双酚A，对于其它热塑型塑料聚合物，反应型阻燃剂使用不广泛，这主要是由于制造共聚物（而不是均聚物）所产生的特性发生重大变化，而且在聚合过程中释放出具有腐蚀的溴化氢。

在塑料中使用添加型阻燃剂所得到的产品机械性能和其它性能比使用反应型阻燃剂受到的影响要小，而且当制造聚合物的工艺设备需要进行改变时，采用反应型阻燃剂是比较昂贵的。对于塑料与合成纤维，可将卤素与基本聚合物反应，或者作为添加剂与聚合材料混合。

## 二. 国外阻燃剂市场与趋势

早在五十年代后期, 国外阻燃剂就已应用到工业上了。随着塑料工业的发展, 阻燃剂很快就成为塑料加工助剂的主要门类, 仅次于增塑剂, 跃居第二位。

美国是世界上最早使用阻燃剂的国家, 也是世界上阻燃剂生产和消费量最大的国家。美国阻燃剂是五十年代后期才广泛应用到工业上的, 到六十年代末, 其需要量急剧增加, 七十年代一直保持高速发展。1970年美国阻燃剂消费量为 7 万吨, 到 1976 年已达 16.7 万吨, 1980 年增加到 21.6 万吨。十年增长两倍多。八十年代初期, 在世界经济危机中, 美国阻燃剂消耗量略有下降, 但到 1983 年又开始回升。1984 年美国阻燃剂消耗量又有新的增加, 约为 20.6 万吨。美国阻燃剂的用途及需用量见表-3:

表-3 美国阻燃剂的用途及需用量 (千吨)

| 类 别     | 1975年   | 1980年   | 年均增长率(%) |
|---------|---------|---------|----------|
| 地 毯 类   | 100~110 | 110~125 | 2.3      |
| 建筑材料    | 18~23   | 32~45   | 13.4     |
| 室内家具    | 4~5     | 9~18    | 24.6     |
| 电器、电子机器 | 3~4     | 11~14   | 28.9     |
| 衣 料     | 2~3     | 9~14    | 35.7     |
| 交通运输    | 6~7     | 7~9     | 4.2      |
| 其它消费材料  | 7~9     | 11~14   | 9.3      |
| 合 计     | 140~160 | 190~240 | 7.5      |

美国阻燃剂消耗量中以添加型阻燃剂为主，一般约占阻燃剂总消耗量的85%。在添加型阻燃剂中，又以氢氧化铝消费量为最大，其消耗量一般占添加型阻燃剂总消耗量的45~50%。在反应型阻燃剂中则以聚氨酯硬泡中间体、聚酯中间体及聚碳酸酯中间体为主。美国近几年阻燃剂消耗量如表-4、表-5。

表-4 美国阻燃剂消费量 (单位：千吨)

| 阻燃剂种类 |          | 1980 | 1981 | 1982 | 1983 | 1984 |
|-------|----------|------|------|------|------|------|
| 添     | 无 氢氧化铝   | 80   | 85   | 76   | 84   | 92   |
|       | 机 氧化锡    | 16   | 18   | 13   | 14   | 15   |
|       | 系 硼化合物   | 5    | 5    | 4    | 5    | 5    |
|       | 小 计      | 101  | 108  | 93   | 103  | 112  |
|       | 溴化合物     | 17   | 19   | 11   | 12   | 15   |
| 加     | 有 氟化合物   | 20   | 21   | 14   | 14   | 15   |
|       | 机 非卤磷酸酯  | 19   | 21   | 15   | 17   | 17   |
|       | 系 含卤磷酸酯  | 13   | 14   | 9    | 10   | 11   |
|       | 其 它      | 9    | 10   | 6    | 7    | 8    |
|       | 小 计      | 78   | 85   | 55   | 60   | 66   |
| 型     | 合 计      | 179  | 193  | 148  | 163  | 178  |
|       | 环氧中间体    | 5    | 5    | 8    | 9    | 11   |
|       | 反 聚碳中间体  | 2    | 2    | 2    | 3    | 3    |
|       | 应 聚酯中间体  | 8    | 9    | 5    | 6    | 5    |
|       | 型 聚氨酯中间体 | 18   | 17   | 6    | 7    | 5    |
| 其 它   | 其 它      | 4    | 4    | 3    | 4    | 4    |
|       | 小 计      | 37   | 39   | 24   | 29   | 28   |
|       | 总 计      | 216  | 232  | 172  | 192  | 206  |

表-5 美国各类阻燃剂的消耗量<sup>a</sup> (千吨)

| 类型               | 1983  | 1984  | 1985  |
|------------------|-------|-------|-------|
| 添加型              |       |       |       |
| 铝三水合物            | 84.0  | 91.9  | 93.9  |
| 氧化铈              | 14.0  | 15.0  | 16.0  |
| 硼化合物             | 5.0   | 5.0   | 5.0   |
| 溴化合物             | 12.0  | 15.0  | 17.0  |
| 氯化石蜡和脂环族类        | 14.0  | 15.0  | 13.0  |
| 磷酸酯类             |       |       |       |
| 非卤化的             | 16.0  | 17.0  | 17.0  |
| 卤化的              | 10.0  | 11.0  | 11.0  |
| 其 它 <sup>b</sup> | 7.0   | 8.0   | 8.1   |
| 合 计              | 162.0 | 177.9 | 181.0 |
| 反应型              |       |       |       |
| 环氧树脂中间体          | 9.0   | 11.0  | 10.0  |
| 聚碳酸酯中间体          | 3.0   | 3.0   | 3.0   |
| 聚酯中间体            | 6.0   | 5.0   | 5.9   |
| 聚氨酯中间体           |       |       |       |
| 软质泡沫             | 1.0   | 1.0   | 1.0   |
| 硬质泡沫             | 5.0   | 4.0   | 4.0   |
| 其 它              | 4.0   | 4.0   | 3.9   |
| 合 计              | 28.0  | 9.0   | 8.9   |
| 总 计              | 190.0 | 186.9 | 189.9 |

a: 包括含阻燃功能的辅助增塑剂 b: 包括铝、磷和金属氧化物

本表数字由美国阻燃化学品协会提供

美国阻燃剂品种数，发展也相当迅速，1970年为54种，到1976年已增加到100种以上。经过更新换代，目前作为商品出售的仍有94种。其中添加型阻燃剂用量占90%。

美国阻燃剂主要用于聚氨酯、聚苯乙烯(PS)、聚烯烃等热塑性树脂和不饱和聚酯、环氧树脂等热塑和热固性树脂。美国1981年几种主要树脂使用阻燃剂情况如表-6。

表-6. 美国1981年各种塑料用阻燃剂量 (单位：千吨)

|                                | PVC  | 聚烯烃  | PS  | PU  | ABS | 不饱和  | 环氧   | 其他   | 合计    |
|--------------------------------|------|------|-----|-----|-----|------|------|------|-------|
| Al(OH) <sub>3</sub>            | 15.0 | 6.1  | —   | —   | —   | 31.0 | 5.0  | 24.0 | 81.6  |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7.2  | 1.5  | 2.0 | —   | 1.1 | 0.6  | 0.6  | 2.5  | 15.0  |
| 硼化物                            | 1.7  | —    | —   | —   | —   | 0.6  | —    | 0.9  | 3.2   |
| 溴化物                            | —    | 0.9  | 7.4 | 0.5 | 4.3 | 3.0  | 5.2  | 1.4  | 22.7  |
| 氮化物                            | 8.5  | 2.7  | —   | —   | —   | 3.1  | —    | 1.1  | 15.4  |
| 非卤磷酸酯                          | 11.1 | —    | —   | —   | —   | 1.8  | —    | 1.9  | 14.8  |
| 含卤磷酸酯                          | —    | —    | 0.5 | 8.1 | —   | 0.9  | —    | 0.9  | 10.4  |
| 合 计                            | 43.5 | 11.2 | 9.9 | 8.6 | 5.4 | 41.0 | 10.8 | 32.7 | 163.1 |

据美国弗里顿集团的资料统计，美国1985年阻燃剂消耗量恢复到21万吨(462百万磅)，今后每年将以5.7%的速度增加。据该集团的预测，美国1990年阻燃剂的消耗量为27.6万吨(610百万磅)，1995年将达到36万吨(800百万磅)，而三水合铝，仍然在阻燃剂的产量中占压倒的地位。

日本阻燃剂的生产起步较晚，但70年代开始，发展异常迅速。但生产厂家多为中小企业，生产量不大，所用阻燃剂相当一部分靠进口，主要从美国进口。据CMC(欧洲共同体市场委员会)报导，1984年日本阻燃剂总消耗量接近9万吨，其中各类阻燃剂的消费量见表-6。在各

类阻燃剂中，增长速度最快的是溴系阻燃剂。1973年，日本溴系阻燃剂消费量仅有 2千吨，到1978年已达到 8.2千吨，1983年增加到19千吨，十年增长了近十倍。近几年日本阻燃剂总需量如表-7。在溴系阻燃剂中，需要量最大的是四溴双酚 A 系，1984年消费量为15.5千吨，占溴系阻燃剂的80%以上。在15.5千吨四溴双酚 A 中，约有90%从美国和以色列进口，日本国内生产只有一千多吨，主要生产家有帝人化成、旭硝子等。十溴二苯醚在溴系阻燃剂中占第二位。1984年消费量为 2.9千吨，其中50%从美国、以色列和西德进口，其余 1.5千吨是由松永化学、日宝化学和东洋曹达等厂家生产。除此之外，日本溴系阻燃剂还有六溴环十二烷、三溴苯酚等。日本阻燃剂市场如表-8。

表-6. 日本1984年阻燃剂消费量(单位：千吨)

| ..... |                                |      |       | ..... |        |       |       |
|-------|--------------------------------|------|-------|-------|--------|-------|-------|
| 种     | 类                              | 消费量  | 构成比   | 种     | 类      | 消费量   | 构成比   |
| ..... |                                |      |       | ..... |        |       |       |
| 氯     | 氯化烷烃                           | 4    |       | 溴     | 四溴双酚 A | 15.5  |       |
|       | 全氯环戊癸烷                         | 0.3  |       |       | 十溴二苯醚  | 2.9   |       |
|       | 氯桥酸酐                           | 0.3  |       | 系     | 其 他    | 0.8   |       |
| 系     | 其 他                            | 0.27 |       | 小     | 计      | 19.2  | 21.4% |
| 小     | 计                              | 4.87 | 5.4%  | 磷     | 非卤磷酸酯  | 4     |       |
| 无     | Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7.5  |       |       | 含卤磷酸酯  | 3.5   |       |
| 机     | Al(OH) <sub>3</sub>            | 50   |       | 系     | 其 他    | 0.5   |       |
| 系     | 小                              | 57.5 | 64.2% | 小     | 计      | 8     | 8.9%  |
| ..... |                                |      |       | ..... |        |       |       |
| 总 计   |                                |      |       |       |        | 89.57 | 100%  |
| ..... |                                |      |       | ..... |        |       |       |

表-7.日本阻燃剂总需量

| .....                         |        |         |          |        |          |                 |
|-------------------------------|--------|---------|----------|--------|----------|-----------------|
| 年份: 1979 : 1980 : 1981 : 1983 |        |         |          |        |          |                 |
| 类别                            | : 进口   | : 自产    | : 进口     | : 自产   | : 总需量    | : 总需量           |
| .....                         |        |         |          |        |          |                 |
| 溴系                            | 13,300 | : 5,600 | : 4,000  | 16,500 | : 7,690  | 15,000 / 16,000 |
| 氯系                            | : 500  | : 1,800 | : 600    | 2,000  | : 3,180  | : 2,500         |
| 磷系                            | : 800  | : 8,000 | : 11,000 | 9,500  | : 6,860  | : 9,000         |
| 无机类                           | :      | :       | :        | :      | : 10,060 | /               |
| .....                         |        |         |          |        |          |                 |

表-8 日本阻燃剂市场(吨)

| .....                              |         |        |         |         |          |         |
|------------------------------------|---------|--------|---------|---------|----------|---------|
| : 1974 : 1979*                     |         |        |         |         |          |         |
| : 数量 : 构成比 : 数量 : 构成比 : 平均单价 : 销售额 |         |        |         |         |          |         |
| 类别                                 | :       | %      | :       | %       | :(日元/公斤) | :(百万日元) |
| .....                              |         |        |         |         |          |         |
| 磷系                                 | : 8500  | : 47.2 | : 7200  | : 35.7  | : 600    | : 4320  |
| 氯系                                 | : 5000  | : 27.8 | : 3200  | : 15.8  | : 400    | : 1280  |
| 溴系                                 | : 2200  | : 12.2 | : 6000  | : 29.7  | : 1000   | : 6000  |
| 氧化锑                                | : 2300  | : 12.8 | : 3800  | : 18.8  | : 1200   | : 4560  |
| 合计                                 | : 18000 | : 100  | : 20200 | : 100.0 | : ----   | : 16160 |
| .....                              |         |        |         |         |          |         |

#### ★ C M C 估计

西欧阻燃剂生产也是70年代兴起的,但当时的产量还低于美国。西欧市场1978年阻燃剂需求量仅为36.3千吨(美国1976年为160千吨),英国1976年阻燃剂消耗量为4.2千吨(9.2百万磅)。但西欧阻燃剂生产在80年代初期没有因石油危机而徘徊,产量一直上升。据 Frost &

Sullivan公司(设在美国的一个市场预测公司)报导, 目前西欧阻燃剂的消耗量占各类添加剂总市场的 35%。1986年西欧阻燃剂消耗额为1.43亿美元, 1995年将达到1.93亿美元, 9年将增加34%。

现将美国生产阻燃剂的主要厂家介绍如下:

## 美国阻燃剂生产厂家

~~~~~

- 1 Alcoa公司位于宾夕法尼亚州的 Pittsburgh, 主要生产三水合铝阻燃剂系列产品。
- 2 Albright & Wilson公司位于弗吉尼亚州, 可提供的产品系列有用于硬质和软质聚氨酯泡沫的有机及无机磷化合物, 还有环氧化物。目前卤化和无卤化产品均可在市场上买到。
- 3 Ameribrom 公司位于纽约州, 这家公司专门出售热塑性树脂用的溴化阻燃剂和热固性树脂用的反应型溴化合物。
- 4 Americhem公司位于俄亥俄州的Cuyahoga Falls, 该公司主要以配制各种阻燃分散剂为主。
- 5 Ampacet公司位于纽约州的 Vernon山, 主要生产聚丙烯和聚乙烯用的卤化阻燃剂/氯化锑母料。
- 6 Asarco公司位于纽约州的纽约, 它可提供包括低铅、低磷等全部氯化锑系列产品。
- 7 Anzon America 公司位于新泽西州的Freehold, 提供的产品主要是氯化锑。
- 8 Climax Molybdenum公司位于密执安州的Ann Arbor, 它出售以钼为基础的阻燃剂。
- 9 Dover 化学公司位于纽约州的纽约, 它出售聚烯烃和弹性体用的溴化液体产品和氯化液体产品。
- 10 Dow化学公司位于密执安州的Midland, 它生产溴化阻燃剂大部分产品为内用。

- 1 1 Ethyl 公司位于路易斯安那州，该公司生产的溴化阻燃剂可用于热塑性树脂和热固性树脂。
- 1 2 FMC公司位于宾夕法尼亚州的弗城，这是一家提供聚氯乙烯用磷酸酯的厂家。
- 1 3 Ferro公司、Bedford 化学公司位于俄亥俄州的Bedford，它可提供各种高温及低温热塑性树脂用的溴化阻燃剂。
- 1 4 通用电气公司位于纽约州的 Waterford，它的技术已获得专利许可证，它制备的以硅为基础的阻燃剂能够改善合成聚丙烯和其它热塑性树脂的物理性能。
- 1 5 Great Lakes 化学公司生产的氯化、溴化及磷阻燃剂可用于热塑性树脂和热固性树脂。
- 1 6 Laurel工业公司位于俄亥俄州的 Clereland，它生产的氧化锡有各种超细品级。
- 1 7 M & T化学公司位于新泽西州的Rahway，它出售的产品有溴化阻燃剂和氧化锡分散体系。
- 1 8 Monmouth塑料公司位于新泽西州的Monmouth，它提供的阻燃剂母料是以卤化化合物为基础的。
- 1 9 Monsanto公司位于密苏里州的路易斯市，它的产品系列是用于软质PVC 的磷酸酯以及以PPO为基础的共混物。
- 2 0 Mc Gean Rohco公司位于俄亥俄州的Clereland。该公司是生产氧化锡的定点厂，它的产品有卤化和无卤化母料两种。
- 2 1 Nortech公司位于马萨诸塞州的Clinton，它的产品主要是卤化阻燃剂和氧化锡。
- 2 2 Occidental 化学公司位于纽约州的Niagara Falls，它主要出售以氯为基础的热塑性树脂阻燃剂。
- 2 3 Olin公司位于康涅狄格州的Stamford，它的产品有卤化磷阻燃剂。
- 2 4 PPG工业公司地处宾夕法尼亚州的 Pittsburgh，它提供的产品有溴化阻燃剂和氧化锡分散体系。

- 2 5 Wilco 化学公司 Pearsall化学分公司地处新泽西州的 Cedar Grove, 它的产品有溴化阻燃剂和氯化阻燃剂。
- 2 6 Sandoz化学品分公司地处北卡罗来纳州的Charlotte, 它所提供的溴化阻燃剂和磷阻燃剂主要用于丙烯酸和合成纤维。
- 2 7 Sherwin Williams化学品公司地处俄亥俄州的Cleveland, 它主要生产以矿物质为基础的阻燃剂, 其中有硼酸锌和铝。
- 2 8 Solam工业公司地处佐治亚州的Norcross, 它的产品有三水合铝和用于高温材料的矿物填充剂, 这一产品已获得专利权。
- 2 9 Stauffer化学公司地处康涅狄格州的 Westport, 它出售的有机磷阻燃剂可用于聚氯乙烯和聚氨酯。
- 3 0 美国Borax &化学公司位于加利福尼亚州的洛山矶, 它的产品为硼酸锌阻燃剂。
- 3 1 美国 Gypsum公司地处伊利诺斯州的芝加哥, 它能够提提供取代三水合铝的二水合硫酸钙。
- 3 2 Morton Thiokol公司 Ventron分公司地处马萨诸塞州的 Danvers, 它主要生产氢氧化镁阻燃剂。

(译自: Modern Plastics 1986, 10 P56)

### 三. 我国阻燃剂现状

我国阻燃剂的研制始于六十年代中期。最早的品种有四溴乙烷、三(β-氯乙基)磷酸酯、氯化石蜡(含氯50%)等,主要用于聚苯乙烯泡沫塑料,聚氨酯泡沫塑料等。随着我国国民经济的发展,塑料产量的增加和应用领域的扩大,各部门对阻燃塑料的要求日渐增多,从而促进了我国阻燃剂的迅速发展。

目前我国已有天津合成材料研究所、浙江省化工所、大连轻化所等十余个研究单位,开展了溴系、氯系、磷系和无机系阻燃剂的研究并且已有30多个品种,在40余家工厂投入小批量生产,目前,我国阻燃剂生产能力有5000吨左右(不含氯化石蜡)。我国生产的主要阻燃剂品种如表-9。

表-9 我国生产的主要阻燃剂品种

| 名 称                         | 结构式                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 熔点<br>(°C)  | 阻燃元素<br>含量(%) | 失重5%<br>温度(°C) | 主要用途            |
|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|---------------|----------------|-----------------|
| 四溴双酚A                       | $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Br} \\   \quad   \quad   \\ \text{HO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{OH} \\   \quad   \quad   \\ \text{Br} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Br} \end{array}$                                             | 178~<br>181 | Br<br>58      | 250            | 聚碳、环氧、<br>ABS等  |
| 四溴双酚A                       | $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \sim \\   \quad   \quad   \\ \text{Br} \quad \text{Br} \quad \text{Br} \quad \text{CH}_3 \end{array}$                                                                   | 95~<br>105  | Br<br>68      | 275            | 聚烯烃             |
| 十溴二苯醚<br>(FR-10)            | $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Br} \quad \text{Br} \quad \text{Br} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{Br} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{Br} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{Br} \quad \text{Br} \quad \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$ | 305~<br>310 | Br<br>83      | 345            | 各种塑料            |
| 双(二溴丙基)<br>反丁烯二酸酯<br>(FR-2) | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OOCH} \\   \quad   \quad    \\ \text{Br} \quad \text{Br} \quad \text{HC} \text{---} \sim \end{array}$                                                                                                                                                                                 | 65~<br>68   | Br<br>62      | 225            | ABS、聚丙烯、<br>不饱和 |