

高分子材料 阻燃技术手册



• 蔡永源 编著
• 刘静娴

化学工业出版社

TQ318.007
C 03

369129

高分子材料阻燃技术手册

蔡永源 刘静娴 编著



化学工业出版社

(京)新登字039号

内 容 提 要

本书是一部介绍各种天然高分子材料和合成高分子材料阻燃配方和阻燃方法的实用性较强的手册和科技参考书。全书分18章,前两章叙述阻燃剂分类和阻燃机理,3~17章介绍各种热塑性树脂、热固性树脂、合成橡胶、工程塑料、合成纤维、天然纤维及各种涂料阻燃配方,最后1章介绍塑料燃烧性能测试方法。每章最后均列有较为详细的引证文献,书末有若干附录。

本书可供从事阻燃剂及阻燃材料科研、生产和应用单位的工程技术人员、管理干部及工人参考,也可供大专院校有关师生参阅。

高分子材料阻燃技术手册

蔡永源 刘静娴 编著

责任编辑:叶露 侯奎荣

封面设计:顾天晔

*

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

东升装订厂装订

新华书店北京发行所经销

*

开本787×1092^{1/32}印张12^{1/2}字数287千字

1993年2月第1版 1993年2月北京第1次印刷

印 数 1—3,000

ISBN 7-5025-1013-3/IQ·590

定 价9.10元

前 言

随着国内外三大合成材料在化工、轻工、纺织、建材、电子电器、采矿和人民生活各个领域的普遍推广和应用，对材料和纤维的阻燃化要求越来越高，近年来许多国家对各种材料及其制品都相应制定了阻燃规定，以确保国家和人民生命财产的安全。目前使用的阻燃剂一般有反应型阻燃剂和添加型阻燃剂两种，添加型阻燃剂的消耗量约占阻燃剂总消耗量的95%。为了满足各方面，特别是外贸和乡镇化工企业对材料阻燃的迫切要求，笔者在广泛收集国内外有关资料的基础上，整理、编写成《高分子材料阻燃技术手册》。本手册主要介绍阻燃剂分类，高分子材料阻燃机理，热塑性树脂、热固性树脂、合成橡胶、合成纤维和天然纤维阻燃配方及阻燃方法，材料燃烧性能试验方法。

本书深入浅出，实用性较强。它从实用性出发，共收集各类材料阻燃配方1000个左右，并对各种阻燃剂的组成、性质和用途，各种材料阻燃配方和阻燃方法等都作了较详细的介绍，可供有关阻燃剂研制、生产和使用单位广大科技人员及工人阅读，也可供高等院校有关师生参考。

本书承蒙化学教育家江宗朴先生等有关同志审阅，并得到中国金属学会金属粘接学会理事刘建华等有关同志技术上协助，在此一并表示衷心谢意。在编写过程中笔者参阅了国内外有关阻燃剂书刊、专利和资料，在此特向有关作者和编辑出版单位深表谢忱。由于笔者水平有限，经验不足，书中缺点错误在所难免，希望有关专家、学者和广大读者批评指正。

目 录

结 论	1
第一章 阻燃剂的分类	5
第一节 概述	5
第二节 无机阻燃剂	6
一、氢氧化铝	7
二、氧化锑	7
三、氢氧化镁	9
四、硼系阻燃剂	9
五、红磷	12
第三节 磷系阻燃剂	12
一、三(β -氯乙基)磷酸酯	22
二、三(2,3-二氯丙基)磷酸酯	22
三、三(2,3-二溴丙基)磷酸酯	22
四、四羟甲基氯化磷 (THPC)	23
五、磷酸三(2-乙基己基)酯	23
六、三芳基磷酸酯	23
七、四羟甲基氢氧化磷 (THPOH)	23
八、丙烯酰胺磷酸酯	24
第四节 溴系阻燃剂	24
一、四溴双酚A	30
二、十溴联苯醚	30
三、四溴双酚A双(2,3-二溴丙基)醚	30
四、双(2,3-二溴丙基)反丁烯二酸酯 (FR-2)	31

五、三(2,3-二溴丙基)异氰酸酯	31
六、六溴苯	31
七、六溴环十二烷(HBCD)	31
八、一氯五溴环己烷	31
九、四溴双酚 S	32
十、四溴苯二甲酸酐	32
十一、四溴双酚 A 双(羟乙氧基)醚	32
十二、二溴新戊二醇	33
第五节 氯系阻燃剂	33
一、氯化石蜡	33
二、全氯环戊癸烷	35
三、四氯苯二甲酸酐	35
四、氯桥酸酐	36
五、四氯双酚 A	36
六、1,5-双(氯桥)环辛烷	36
参考文献	37
第二章 高分子材料阻燃机理	38
第一节 高聚物阻燃特性	38
第二节 高分子材料阻燃性与分子结构的关系	40
第三节 纤维素纤维阻燃机理	42
一、纤维素的燃烧过程	42
二、纤维素的阻燃机理	44
第四节 卤化物阻燃机理	45
第五节 磷系阻燃剂阻燃机理	46
第六节 无机阻燃剂阻燃机理	46
参考文献	48
第三章 阻燃性聚烯烃树脂	49
第一节 阻燃聚乙烯	49
第二节 阻燃性乙烯-醋酸乙烯酯共聚物	56

第三节 阻燃聚丙烯	61
参考文献	70
第四章 阻燃性聚氯乙烯树脂	72
第一节 阻燃性软聚氯乙烯树脂	72
第二节 阻燃消烟聚氯乙烯树脂	82
第三节 阻燃性电缆专用聚氯乙烯树脂	85
参考文献	89
第五章 阻燃性苯乙烯系树脂	91
第一节 阻燃性聚苯乙烯树脂	91
第二节 阻燃ABS树脂	107
第三节 其它阻燃性苯乙烯系共聚物	120
参考文献	123
第六章 阻燃性热塑性聚酯树脂	125
第一节 阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯	125
第二节 阻燃性聚对苯二甲酸丁二醇酯	130
参考文献	133
第七章 阻燃性聚甲基丙烯酸甲酯及其共聚物	134
第一节 阻燃性丙烯酸树脂	134
第二节 阻燃性丙烯酸乳液	138
参考文献	140
第八章 阻燃性环氧树脂	141
第一节 添加型阻燃环氧树脂	141
一、卤化磷酸酯固化剂	142
二、活性阻燃稀释剂	143
三、含磷含卤及其它无机阻燃剂	143
第二节 反应型阻燃环氧树脂	158
参考文献	167
第九章 阻燃性不饱和聚酯树脂	169
第一节 添加型阻燃不饱和聚酯树脂	170

第二节	反应型阻燃不饱和聚酯树脂	188
参考文献		201
第十章	阻燃性聚氨酯树脂	203
第一节	阻燃性聚氨酯泡沫塑料	203
第二节	阻燃性聚氨酯橡胶和人造革	212
第三节	其它阻燃性聚氨酯材料	215
参考文献		216
第十一章	阻燃性酚醛树脂和氨基树脂	217
第一节	阻燃性酚醛树脂	217
第二节	阻燃性密胺甲醛树脂	225
参考文献		228
第十二章	阻燃性工程塑料	230
第一节	阻燃性聚苯醚树脂	230
第二节	阻燃聚砒树脂	232
第三节	阻燃性聚酰亚胺树脂	233
第四节	阻燃性聚邻苯二甲酸二烯丙酯	235
第五节	阻燃性聚碳酸酯	235
第六节	阻燃性聚酰胺树脂	240
参考文献		246
第十三章	阻燃性橡胶及弹性体	247
第一节	阻燃性丁苯橡胶	248
第二节	阻燃性氯丁橡胶	253
第三节	阻燃性氯磺化聚乙烯橡胶	255
第四节	阻燃性天然橡胶	255
第五节	阻燃有机硅氧烷弹性体	256
第六节	其它阻燃性橡胶	258
参考文献		260
第十四章	阻燃性天然纤维	262
第一节	阻燃羊毛	262

第二节	棉麻纤维素的阻燃整理	264
第三节	木材和木制品的阻燃处理	281
第四节	纸张阻燃处理	289
第五节	丝织物的阻燃整理	296
参考文献		297
第十五章	阻燃性合成纤维	299
第一节	聚丙烯腈织物的阻燃整理	299
第二节	聚酯纤维和涤-棉混纺织物的阻燃整理	301
第三节	聚酰胺纤维的阻燃整理	307
第四节	纺织品其它阻燃涂料	310
参考文献		312
第十六章	阻燃涂料	313
第一节	膨胀阻燃涂料	313
第二节	阻燃纤维板涂料	329
第三节	其它阻燃涂料	334
参考文献		340
第十七章	其它阻燃材料	342
第一节	阻燃沥青	342
第二节	阻燃性水泥涂料	344
第三节	阻燃性无机盐化合物	345
第四节	其它阻燃材料	347
参考文献		350
第十八章	塑料燃烧性能测试方法	351
第一节	氧指数测定法	351
第二节	炽热棒测定法	354
第三节	水平燃烧测定法	356
第四节	垂直燃烧测定法	358
第五节	点着温度测定法	361
第六节	烟密度试验方法	362

第七节 建筑物内装饰材料阻燃测试方法	369
参考文献	375
附录	376
一、国内阻燃剂研制单位和生产单位	376
二、合成树脂及常用阻燃剂名称缩写	389

绪 论

我国合成树脂和塑料工业是从50年代开始起步的。随着我国三大合成材料在电子、化工、机械、建材、轻工、纺织、采矿和交通各个领域的普遍推广和采用，材料的阻燃和消烟已成为人们普遍关注的重要问题。50年代，我国阻燃剂的主要品种是42型氯化石蜡和52型氯化石蜡，其次是磷酸酯类，它们都是阻燃增塑剂。70年代中期，人民生活中普遍使用塑料制品和化纤织品，家用电器逐步普及，使人们对材料阻燃的要求越来越高。80年代初，随着我国合成材料的发展，阻燃剂工业也迅速发展，研制和生产厂家越来越多。1987年我国阻燃剂生产能力大约为5000 t，产量在3000 t左右。主要品种除了氯化石蜡之外，还有非卤代磷酸酯类、卤代磷酸酯类、锑类阻燃剂、硼系阻燃剂、水合氧化铝、卤系阻燃剂、钼系阻燃剂和氢氧化镁等近百个品种，小批量生产的有40~50种，生产厂20多家。1980年我国正式等效采用和逐步建立了我国合成材料的阻燃性试验方法国家标准，如氧指数法（GB2406-80）、炽热棒法（GB2407-80）、水平燃烧法（GB2408-80）、垂直燃烧法（GB2409-84）和烟密度试验方法（GB8323-87）等，初步形成了我国阻燃剂工业的科研、生产、测试和应用的阻燃剂行业组织协作体系。

美国阻燃剂的研制和生产起步较早，1960年其阻燃剂消耗量仅为2.6万 t，1976年即增加到16万 t，1989年达到23.2万 t。80年代初，由于电子和电器行业不景气，再加上美国政府制定

相应的阻燃法规，使阻燃剂用量曾一度下降，1984年消耗量为18.6万 t，1985年上升到21万 t 左右。1990年美国阻燃剂总消费量达到28万 t。据有关资料预测，1995年和2000年其产量将分别达到36万 t 和46万 t 规模。鉴于阻燃工作的无比重要性，近年来美国对汽车、车辆、建筑和电机电器等方面使用的材料相继作了有关阻燃规定，如汽车制定有MVSS-302N 规格，飞机有FAA规定，电器有NEMA和UL 规格，布面家具类制定有CAL-117阻燃规定。另外，日本和英国等国家也制定了“建筑标准法”、“消防法”和有关床上用品、小孩睡衣等阻燃规定。1984年9月日本建设省宣布的高分子复合材料附加试验法已于1985年正式实行。表1、表2是美国和西欧的阻燃剂消费量及预测。

表1 西欧各国阻燃剂消费量及预测

(单位: kt)

品 种	1986年	1992年(预测)
聚苯乙烯	4.0~4.5	4.5~5.0
ABS树脂	1.0~1.5	1.2~1.8
聚酯类	7.5~8.0	8.5~9.0
环氧树脂	3.5~4.0	4.0~4.5
聚烯烃	10.0~12.0	11.0~13.0
聚氯乙烯	25.0~27.0	27.0~29.0
聚氨酯	12.0~13.0	13.5~15.0
工程塑料	1.50~1.80	1.70~2.00
纸张和纺织品	9.0~10.0	10.0~11.0
橡胶及弹性体	5.0~6.0	6.0~7.0
其 它	11.5~11.7	12.6~12.7
合 计	90.0~100.6	100.0~110.0

表 2 美国阻燃剂消费量

阻燃剂种类		阻燃剂消费量, 万t					
		1981年	1983年	1984年	1985年	1990年	2000年
添加型阻燃剂	无机系	氢氧化铝	8.5	8.4	9.19	9.4	
		三氧化二锑	1.8	1.4	1.5	1.6	
		硼化物	0.5	0.5	0.5	0.5	
		小 计	10.8	10.3	—	11.5	
	有机系	溴化物	1.9	1.2	1.5	1.7	
		氯化物	2.1	1.4	1.5	1.3	
		非卤代磷酸酯	2.1	1.7	1.7	1.7	
		含卤磷酸酯	1.4	1.0	1.1	1.1	
		其 它	1.0	0.7	0.8	0.81	
		小 计	8.5	6.0	17.79	6.61	
		合 计	19.3	16.3	—	18.11	
反应型阻燃剂		环氧树脂中间体	0.5	0.9	—	1.0	
		聚碳酸酯中间体	0.2	0.3	—	0.3	
		聚酯中间体	1.7	0.7	—	0.5	
		其 它	0.4	0.4	—	0.4	
		小 计	3.9	2.9	0.9	2.79	
总 计		23.2	19.2	18.69	20.9	27.6	46

从表 2 可以看出, 目前美国阻燃剂市场中添加型阻燃剂消耗量约占 95%, 反应型阻燃剂仅占 5%。阻燃剂市场中水合氧化铝约占一半左右, 其次是磷酸酯类, 溴化物排行第三位, 氯化石蜡和脂环族位居第四位。

西欧阻燃剂的研制和开发基本上和美国同步, 而日本近 10 年发展较快。1986 年日本阻燃剂总消耗量为 13.7 万 t, 1995 年预计可达到 30 万 t, 2000 年将达到 43.6 万 t。从国外总的发展

趋势看，今后阻燃剂发展重点仍然是开发高效、价廉、低发烟量和对制品性能影响小的品种。

我国虽然起步较晚、发展较慢，但是鉴于我国今后十多年塑料工业将从现在的生产规模发展到600万 t 左右，所以 90 年代将是我国阻燃剂工业腾飞时期，预计2000年可达到12~14万 t 水平。今后几十年我国阻燃剂的研制和生产必将从过去长期停滞、发展缓慢而进入到与阻燃化塑料同步发展的光辉时代。

第一章 阻燃剂的分类

第一节 概 述

大多数天然高分子材料和合成高分子材料都可以燃烧。燃烧可分为蒸发燃烧、分解燃烧和表面燃烧 3 种。天然材料和高分子材料由于不会挥发,因而以分解燃烧居多。为了防止燃烧,确保国家和人民生命财产的安全,根据国内外有关安全防护和阻燃法规规定,必须对建材、织物、电子电器、化工、石油、采矿和所有引进家电产品材料进行相应的阻燃处理。

在所有化学物质中,能够使高分子材料起到阻燃作用的主要是元素周期表中第 V 族的 N、P、As、Sb、Bi 和第 VII 族的 F、Cl、Br、I 及 B、Al、Mg、Ca、Zr、Sn、Mo、Ti 等的化合物。目前常见的有 N、P、Sb、Cl、Br、B 和 Al 这些元素的无机化合物和有机化合物。

按是否参与高分子材料化学反应分类,常用的阻燃剂有反应型阻燃剂、添加型阻燃剂和膨胀防火涂层 3 大类,其中添加型阻燃剂又有无机阻燃剂和有机阻燃剂之分。按阻燃剂所含元素分类,有机阻燃剂一般分为磷系阻燃剂、卤系阻燃剂(包含氯系、溴系两种)和氮系阻燃剂(包含双氰胺、氨基磺酸铵等);无机阻燃剂分为锑化物、赤磷和磷酸类、硼化合物类、水合氧化铝类、镁化合物类、锆化合物类和铋化物类等。阻燃剂分类示于图 1.1。

添加型阻燃剂是以物理分散状态与高分子材料进行共混而

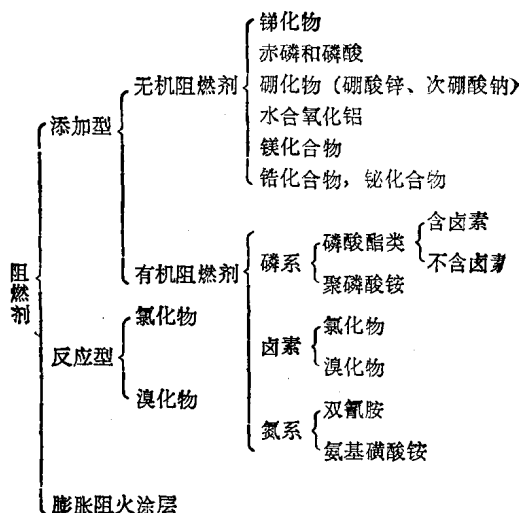


图 1.1 阻燃剂分类

发挥阻燃作用的。反应型阻燃剂主要是先使参加反应的原料带上阻燃元素，然后在聚合或缩聚反应过程中参加反应，从而结合到高聚物的主链或侧链中去，起到阻燃作用。反应型阻燃剂一般以热固性树脂使用较多。反应型阻燃剂的特点是阻燃稳定性好，不易消失，对材料性能影响较小，但操作和加工工艺较为复杂。添加型阻燃剂使用量较大，操作比较方便，其用量约为反应型阻燃剂的 6 倍，是一种被广泛采用的阻燃剂系列。

第二节 无机阻燃剂

无机阻燃剂具有热稳定性好、不析出、不挥发、无毒和不产生腐蚀性气体、价格低廉，安全性比较高等特点，近年来国内外发展很快。1984年，美国无机阻燃剂消费量占总消费量的

54%以上，日本占64%。

表1.1列出了无机阻燃剂的主要品种。目前国内外广泛采用的只有红磷、氢氧化铝、三氧化二锑、硼化物和镁化物等。无机阻燃剂的缺点是大量添加时会使材料加工性和物理性能下降，因此使用时必须控制加入量。

表 1.1

元素名称	主要化合物	元素名称	主要化合物
磷(P)	红 磷	锆(Zr)	氧化锆、氢氧化锆
锡(Sn)	氧化锡、氢氧化锡	铝(Al)	氢氧化铝、碱式碳酸铝 钠
锑(Sb)	三氧化二锑	镁(Mg)	氢氧化镁
钼(Mo)	氧化钼、钼酸铵	钙(Ca)	铝酸钙
硼(B)	硼酸锌、偏硼酸钡、氧化硼		

一、氢氧化铝

氢氧化铝是无机阻燃剂的代表品种。它不仅可以阻燃，而且可以降低发烟量，价格低廉，原料易得，受到世界各国普遍重视。美国和日本每年氢氧化铝消费量约占无机阻燃剂的80%，主要用于环氧树脂、不饱和聚酯树脂、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯等的阻燃。表 1.2是近 来国外市场上出现的氢氧化铝新品种。

二、氧化锑

氧化锑不能单独起很大阻燃作用，当它与含卤阻燃剂并用时，即可产生很大的阻燃协效作用，从而可以大大减少含卤阻燃剂用量，因此它是一种有效的助阻燃剂，它的主要品种是三氧化二锑。三氧化二锑燃烧时会产生大量黑烟，为了改善透明性，目前国外相继开发了有机锑、五氧化二锑以及氧化锑和氟硼酸盐的混合物。国外氧化锑的主要新品种见表1.3。