

实用阻燃技术

欧育湘 编著

化学工业出版社
·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

实用阻燃技术/欧育湘编著. —北京:化学工业出版社,
2002.2

ISBN 7-5025-3526-8

I. 实… II. 欧… III. 阻燃剂 IV. TQ569

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 081961 号

实用阻燃技术

欧育湘 编著

责任编辑:路金辉

责任校对:马燕珠

封面设计:蒋艳君

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010)64918013

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

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 17 字数 455 千字

2002 年 1 月第 1 版 2002 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3526-8/TQ·1454

定 价:38.00 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

前 言

多次科学试验结果及多年的实践经验已经证明，合理地采用阻燃材料是防止和减少火灾的战略措施之一，也是关系“环境和人类”的重大举措。因此，目前全球各发达国家都对材料（特别是高分子材料）的阻燃给予极大的重视。而且人们日益认识到，采用先进的阻燃技术来提高材料的阻燃性，不仅能降低火灾危害，而且也不会增加对环境的污染。尽管对材料进行阻燃处理是要付出一定代价的，但如果权衡由于阻燃而减少的火灾损失，“阻燃”显然是必需的选择。

在过去的 30 年中，人们发表了难以数计的关于阻燃科学、阻燃工程和阻燃材料方面的论文，国外还出版了不少有关的专著，每年举行多次这一领域的国际学术会议，且越来越多的行业 and 部门要求采用阻燃材料，这充分反映了阻燃技术日益为人们所重视并进入持续发展阶段。

我国阻燃技术起步较晚，尚处于早期发展阶段，但也已得到有关部门和专家的极度关注。业内人士多次呼吁，对易燃和可燃材料进行阻燃处理。在我国电子、电气、仪表、航空、航天、交通、建筑、矿山等行业，为了提高产品的安全指标和与国际接轨，已在相当程度上采用了具有适当阻燃级别的材料。为了推动我国阻燃技术和阻燃材料的发展，促进我国的阻燃立法，作者编著了《实用阻燃技术》一书，此书的资料来源于下述三个方面：（1）作者历年在国外考察和进行学术交流获得的信息；（2）作者及其研究生们近十年来的科研成果；（3）国外 20 世纪 90 年代，特别是近 2~3 年发表的论文和专著。经作者精心编撰，汇成此书，期望能与国内阻燃界同仁共享，并使广大读者受益。

阻燃是一门科学，也是一门艺术。尽管本书名为《实用阻燃技

术》，但书本上的任何阻燃理论和信息，并不包含全部实际工作的“诀窍”，它们只能阐述有关阻燃的、具有实用价值的基本概念、基本理论、基本原理和基本技术，读者只有通过实践才能获得深入的真知。“纸上得来终觉浅，绝知此事要躬行”。当然，理论对实际的指导作用也是不可忽视的。另外，书中汇集的众多阻燃高分子材料的配方实例和它们的性能指标可供借鉴和参考。

本书共分十八章，第一章为阻燃技术与阻燃材料，第二章至第五章为阻燃机理、阻燃模式及阻燃技术，第六章至第八章为阻燃剂，第九章为阻燃性能测试方法及标准，第十章至第十二章为阻燃塑料，第十三章至第十六章为阻燃纤维及其织物，第十七章为阻燃复合材料，第十八章为本质阻燃高聚物。全书内容反映了阻燃材料及阻燃技术在 20 世纪 90 年代的最新进展和展望了二者在新世纪的发展前景。

值得简单说明的一点是，书中涉及很多高聚物及阻燃剂，它们的全名和代号在书中是通用的，但为了读者的方便，在每一章首次提及它们时，都同时给出了全名及代号。同时，书末还附有对照表。

在成书过程中，得到我的研究生彭治汉、陈宇、李昕、吴俊浩、王建荣、王筱梅等的诸多帮助，且书中的一些科研成果也是我与他们共同劳动的结晶，在此谨对他们表示衷心的感谢。

尽管作者已做了很大的努力，力图使本书尽量完美，以不负同仁厚望和错爱，但限于作者的水平和精力，书中不妥甚至错误之处，在所难免，期望专家和读者斧正。

欧育湘

2001 年 8 月于北京理工大学国家阻燃材料实验室

目 录

第一章 阻燃技术与阻燃材料	1
第一节 阻燃技术发展简史	1
第二节 材料的阻燃性	4
第三节 材料阻燃的必要性	6
第四节 阻燃高聚物	8
一、阻燃高聚物的含义	8
二、阻燃高聚物的局限性	9
三、新一代阻燃高聚物	10
第五节 要求提高材料阻燃性的应用领域	10
一、电视机制造业	10
二、家具制造业	11
三、家用电器制造业	12
第六节 改变阻燃材料类型的推动力	12
一、阻燃标准国际化和统一化	12
二、环境对阻燃材料的要求	14
三、阻燃塑料的多功能化	15
第七节 是否可以少用或不用阻燃材料	16
第八节 新世纪的阻燃塑料	17
第二章 高聚物的分解及燃烧	19
第一节 微量高聚物的分解及燃烧过程	19
一、加热	19
二、玻璃化转变	19
三、降解	20
四、分解	20
五、氧化	22
第二节 常量高聚物的分解及燃烧过程	22
一、加热	22

二、分解	24
三、引燃	25
四、燃烧	26
五、燃烧的传播	27
第三节 大量物质的燃烧过程	28
一、火灾的起始阶段	29
二、火灾的形成	29
三、闪燃	29
四、火灾的最后形成	30
五、火灾的传播	30
第三章 材料在火灾中的行为	31
第一节 材料的阴燃性	31
一、阴燃性	31
二、阴燃敏感性	31
第二节 材料的引燃性	33
第三节 材料的闪燃性	34
第四节 火焰传播性能	35
第五节 材料的释热性	36
第六节 材料的耐燃性及自熄性	38
一、耐燃性	38
二、自熄性	38
第七节 材料的生烟性	39
第八节 材料生成的有毒气态产物	41
第九节 材料生成的腐蚀性气态产物	44
第十节 火灾与人类	45
一、氧耗	45
二、火焰	46
三、热	46
四、有毒气体	46
五、烟	47
六、结构强度降低	47
第四章 高聚物阻燃机理及作用模式	48
第一节 概述	48

第二节 气相阻燃机理	49
一、卤素衍生物的阻燃作用	50
二、卤-锑协同	51
第三节 凝聚相阻燃机理	59
一、凝聚相阻燃机理主要作用模式之一——脱水和成炭	59
二、凝聚相阻燃机理主要作用模式之二——交联和成炭	60
三、高聚物分子结构及组成与其阻燃性的关系	61
第四节 磷系阻燃剂的阻燃机理及作用模式	67
一、概述	67
二、凝聚相阻燃模式	68
三、气相阻燃模式	73
四、含磷阻燃剂与其他阻燃剂的相互作用	75
第五节 精细结构参数和聚合物共混体的热裂解	78
第六节 其他阻燃机理及作用模式	79
一、溴化物和氯化物混合物的协效作用模式	79
二、溴化铵的作用模式	80
三、红磷的阻燃机理	80
四、膨胀型阻燃剂的阻燃机理	81
五、硼酸盐的阻燃机理	82
六、金属氢氧化物及其他无机水合物的阻燃机理	83
七、聚硅氧烷的阻燃机理	84
八、抑烟机理	84
第五章 成炭阻燃技术	88
第一节 概述	88
第二节 成炭与阻燃	89
一、成炭与阻燃性	89
二、高聚物热裂解成炭步骤	89
三、成炭率的测定	90
四、炭层的阻燃作用	90
第三节 硅胶与碳酸钾的成炭作用	91
一、成炭原理	91
二、硅胶-碳酸钾系统的成炭性及阻燃性	91
三、硅胶孔隙率对材料阻燃性的影响	94

第四节 氧化锆-硼酸盐系统的成炭作用	95
第五节 高聚物共混体的成炭	97
一、PVC-ABS 共混体	97
二、陶瓷前体聚合物共混体的成炭	101
第六节 接枝共聚成炭	105
一、概述	105
二、ABS 的接枝共聚	107
三、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的接枝共聚	111
第七节 交联成炭	113
一、聚苯乙烯的交联	113
二、交联与热稳定性的关系	115
第八节 聚氯乙烯的交联抑烟	120
一、过渡金属还原偶联剂	120
二、聚氯乙烯的裂解机理	120
三、聚氯乙烯常用抑烟剂	120
四、过渡金属还原偶联机理	122
五、对还原偶联剂的要求	124
六、过渡金属还原偶联剂对聚氯乙烯的交联作用	124
七、聚氯乙烯交联产物的分析结果	127
八、结论	131
第六章 阻燃剂综论	133
第一节 概述	133
一、分类及基本要求	133
二、添加型阻燃剂	134
三、反应型阻燃剂	135
第二节 选择阻燃剂的原则	135
一、一般原则	135
二、具体考虑	137
第三节 具有阻燃功能的化合物	138
一、含ⅦA族元素的化合物	139
二、含ⅥA族元素的化合物	140
三、含ⅤA族元素的化合物	140
四、含ⅣA族元素的化合物	142

五、含ⅢA族元素的化合物	143
六、含ⅥB族元素的化合物	143
第四节 阻燃剂的毒性及工业卫生	143
第五节 经济概况	144
第七章 无机阻燃剂	148
第一节 综述	148
第二节 氢氧化铝	149
一、性能	149
二、阻燃机理	150
三、新型号氢氧化铝	150
四、用途	152
第三节 氢氧化镁	152
一、性能	152
二、新型号氢氧化镁	153
第四节 锑系阻燃剂	155
一、三氧化二锑	155
二、胶体五氧化二锑	157
三、锑酸钠	158
四、含锑复合阻燃协效剂	159
五、三氧化二锑的代用品	159
第五节 红磷	162
一、性能	162
二、微胶囊化红磷	163
第六节 聚磷酸铵	164
一、性能	164
二、应用	165
第七节 硼系阻燃剂	165
一、硼砂及硼酸	165
二、硼酸锌	165
三、新型号硼酸锌	167
第八节 其他无机阻燃剂	168
一、草酸铝阻燃剂	168
二、硫化锌为基的阻燃剂	168

第九节 抑烟剂	168
一、概述	168
二、抑烟剂种类	170
三、钼化合物	170
四、新型钼化合物抑烟剂	172
五、Ongard II	172
六、铁化合物	172
第八章 有机阻燃剂	175
第一节 溴系阻燃剂	175
一、概述	175
二、阻燃剂的无卤化	176
三、重要的工业溴系阻燃剂	177
四、其他溴系阻燃剂	188
第二节 氯系阻燃剂	192
第三节 有机磷系阻燃剂	195
一、概述	195
二、含卤磷酸酯及含卤膦酸酯	197
三、环状磷酸酯	197
四、氧化膦	200
五、含磷二元醇及多元醇	201
六、新型有机磷系阻燃剂	202
第四节 氮系阻燃剂	203
一、三聚氰胺	204
二、三聚氰胺氰尿酸盐	204
三、三聚氰胺膦酸盐	205
四、三聚氰胺焦磷酸盐	205
第五节 膨胀型阻燃剂	205
一、概述	205
二、Exolit IFR-10 和 IFR-11	206
三、Exolit AP	207
四、Spinflam MF82/PE 和 MF82/PP	207
第六节 硅阻燃剂	208
第七节 成炭阻燃剂	209

第八节 阻燃光稳定剂	210
第九节 未来的高效阻燃系统	211
一、新型催化阻燃系统	211
二、凝聚相中的自由基抑制剂（抗氧剂）	212
三、高效气相阻燃剂	212
第九章 塑料阻燃性能测试方法和标准	214
第一节 塑料点燃性和可燃性的测定	214
一、塑料点燃温度的测定	215
二、塑料极限氧指数的测定	216
三、塑料可燃性的测定（UL 94 可燃性试验）	217
四、中强火焰下塑料可燃性的测定	222
五、泡沫塑料可燃性的测定	223
六、塑料耐灼燃性的测定	223
七、道路车辆内部用泡沫塑料可燃性的测定	225
八、家具用泡沫塑料可燃性的测定	225
九、测定泡沫塑料可燃性的大型试验	227
十、测定塑料可燃性的其他方法	230
第二节 塑料火焰传播速度的测定	231
一、隧道法	231
二、辐射板法	231
第三节 塑料释热性的测定	233
一、锥形量热仪法	234
二、OSU 量热仪法	235
第四节 塑料生烟量的测定	235
一、烟密度法	236
二、烟尘质量法	238
三、其他方法	239
第五节 塑料热裂解及燃烧产物腐蚀性的测定	241
一、IEC 法	241
二、UTE 法	241
三、ISO 法	242
四、ASTM 法	242
第六节 塑料热裂解和燃烧产物毒性的测定	243

一、匹兹堡大学生物试验法	243
二、其他方法	245
第七节 大型燃烧试验	246
附录 9-1 中国阻燃性能测试标准	247
附录 9-2 国际及国外阻燃性能测试标准 (1990~1996 年)	249
第十章 阻燃热塑性通用塑料	251
第一节 阻燃聚丙烯	251
一、概述	251
二、溴系阻燃剂阻燃的聚丙烯	252
三、含溴磷酸酯阻燃的聚丙烯	252
四、丙烯酸五溴苄酯与三元乙丙橡胶的接枝共聚物阻燃的聚丙烯 ...	255
五、膨胀型阻燃剂阻燃的聚丙烯	257
六、氢氧化铝及氢氧化镁阻燃的聚丙烯	278
第二节 阻燃聚乙烯	282
第三节 阻燃聚氯乙烯	286
一、概述	286
二、软聚氯乙烯用阻燃增塑剂及抑烟剂	287
三、阻燃软聚氯乙烯配方及性能	289
四、阻燃软聚氯乙烯的阻燃参数	289
第四节 阻燃聚苯乙烯	291
一、阻燃聚苯乙烯泡沫塑料	291
二、阻燃通用聚苯乙烯	292
第五节 阻燃高抗冲聚苯乙烯	294
一、概述	294
二、溴系阻燃剂阻燃的高抗冲聚苯乙烯	295
三、卤化石蜡阻燃的高抗冲聚苯乙烯	295
四、阻燃剂及增塑阻燃剂混合物阻燃的高抗冲聚苯乙烯	297
第六节 阻燃丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物	298
一、溴系阻燃剂阻燃的 ABS	298
二、以胶体五氧化二锑为协效剂阻燃的 ABS	300
三、氯系阻燃剂与溴系阻燃剂混合物阻燃的 ABS	302
第十一章 阻燃热塑性工程塑料	304
第一节 阻燃聚酰胺	304

一、一般溴系阻燃剂阻燃的聚酰胺	304
二、反应型二溴苯乙烯共聚物阻燃的聚酰胺	306
三、溴代三甲基苯基氢化茛阻燃的聚酰胺	308
四、聚丙烯酸五溴苄酯阻燃的高抗冲聚酰胺	308
五、反应型磷系阻燃剂阻燃的聚酰胺	310
第二节 阻燃聚碳酸酯及其共混体	315
一、阻燃聚碳酸酯	315
二、阻燃聚碳酸酯共混体	319
第三节 阻燃线型聚酯	321
一、溴系阻燃剂阻燃的 PBT 及 PET	322
二、含溴磷酸酯阻燃的 PBT 及 PET	322
三、反应型二溴苯乙烯共聚物阻燃的 PBT	324
第十二章 阻燃热固性塑料	327
第一节 阻燃不饱和聚酯	327
一、不饱和聚酯适用的阻燃剂	327
二、反应型阻燃剂制得的阻燃不饱和聚酯	328
三、含添加型阻燃剂的不饱和聚酯	329
第二节 阻燃聚氨酯泡沫塑料	332
一、聚氨酯泡沫塑料用阻燃剂	332
二、含卤磷酸酯阻燃聚氨酯泡沫塑料的配方及性能	333
三、无卤磷系阻燃剂阻燃的聚氨酯泡沫塑料	335
第三节 新型阻燃环氧树脂	338
一、引言	338
二、阻燃环氧树脂的制备	339
三、阻燃环氧树脂的性能	341
第十三章 纤维及织物的阻燃机理和技术	348
第一节 引言	348
第二节 阻燃纤维及纺织品的种类	349
一、阻燃棉纤维及其织物	349
二、阻燃粘胶纤维及其织物	350
三、阻燃合成纤维	350
四、阻燃纤维素纤维的混纺纤维及其织物	351
第三节 纤维素的阻燃机理	351

一、纤维素的燃烧	352
二、磷-氮阻燃剂对纤维素的作用	352
三、阻燃纤维素的热裂解反应	354
四、纤维素阻燃性与阻燃元素(磷)含量的关系	354
第四节 纺织品的阻燃技术	356
一、覆盖作用	356
二、气体作用	356
三、散热作用	356
四、催化脱水	356
第五节 纺织品的阻燃处理	357
一、纺织品的耐久性阻燃处理	357
二、纺织品的非耐久性阻燃处理	357
三、纺织品的半耐久性阻燃处理	358
四、室外用纺织品的阻燃	359
第十四章 阻燃纤维素纤维及其织物	360
第一节 膦(磷)酰丙酰胺类阻燃系统	360
一、N-羟甲基-3-(二甲氧膦酰基)丙酰胺	360
二、二烷基磷酰丙酰胺	362
第二节 四羟甲基氯化磷(THPC)阻燃系统	362
一、制法	363
二、应用	363
第三节 六羟甲氨基环三磷杂三氮三烯阻燃系统	367
一、HHMAPT 的制备	367
二、HHMAPT 与棉纤维的反应机理	368
三、HHMAPT 的应用	368
四、影响阻燃棉织物阻燃性和机械性能的因素	369
五、阻燃棉织物的阻燃性	375
六、阻燃棉织物的机械性能	376
第四节 三嗪类阻燃系统	377
一、烷氧磷酰基三嗪	377
二、含溴取代三嗪 DABT 及 TM-DABT	377
三、含氯取代三嗪 DACT 及 TM-DACT	378
四、其他含溴取代三嗪	379

第五节 其他阻燃系统	380
一、尿素-磷酸盐阻燃系统	380
二、氨基氰阻燃系统	380
三、甲基膦酸-氨基氰阻燃系统	381
四、三(氮杂环丙烯基)氧化膦	381
五、膦酸酯齐聚物	382
六、纤维素的甲磺酰化与甲苯磺酰化	382
七、纤维素的膦酰甲基醚化	383
第十五章 阻燃合成纤维及其织物	384
第一节 概述	384
第二节 阻燃聚酯纤维及其织物	384
一、共缩聚阻燃改性	385
二、添加阻燃剂改性	385
三、普通聚酯与阻燃聚酯复合改性	385
四、接枝阻燃剂改性	385
五、阻燃后处理改性	386
六、环状膦酸酯阻燃的聚酯纤维及其织物	389
七、苯基膦酸二苯砜酯齐聚物 (PSPPP) 阻燃的聚酯纤维	390
八、工业阻燃聚酯纤维	396
第三节 阻燃耐光聚丙烯纤维	398
一、概述	398
二、用于评价纤维耐光性的试验方法	398
三、阻燃剂选择	399
四、阻燃剂对聚丙烯纤维物理性能的影响	400
五、耐光性	401
第四节 本质阻燃合成纤维	402
一、聚酰胺纤维	402
二、聚酰亚胺纤维	403
三、聚苯并咪唑纤维	405
四、聚氧杂咪唑纤维	407
五、阶梯聚合物纤维	407
六、Kynol 纤维	408
七、特氟纶 (聚四氟乙烯纤维)	409

第五节 阻燃聚酯-棉混纺织物	410
一、概述	410
二、THPOH-NH ₃ -TDBPP 阻燃的聚酯-棉混纺织物	411
三、THPC-酰胺-聚溴乙烯阻燃的聚酯-棉混纺织物	412
四、THPC-十溴二苯醚-三氧化二锑阻燃的聚酯-棉混纺织物	413
五、磷鎘盐-脲预缩体阻燃的聚酯-棉混纺织物	413
六、苈-皮型阻燃聚酯-棉混纺织物	413
七、PNE-溴仿加合物及 THPC-酰胺系统阻燃的聚酯-棉混纺织物 ...	414
八、不饱和磷酸酯后溴化阻燃的聚酯-棉混纺织物	414
九、LRC-100 阻燃的聚酯-棉混纺织物	415
十、LRC-15 (THPC 衍生物) 阻燃的聚酯-棉混纺织物	415
第六节 阻燃纤维与未阻燃纤维的混纺织物	416
一、阻燃棉 (或聚酯) 纤维与未阻燃棉 (或聚酯) 纤维的混纺织物	416
二、阻燃粘胶纤维 (PFRR) 与未阻燃棉纤维的混纺织物	417
三、阻燃棉纤维与 Verel 纤维的混纺织物	417
四、其他阻燃纤维与未阻燃纤维的混纺织物	418
第七节 阻燃免熨纺织品及抗阴燃纺织品	419
一、阻燃免熨纺织品	419
二、抗阴燃纺织品	419
第十六章 纺织品用膨胀型阻燃剂	421
第一节 膨胀型阻燃剂-阻燃纤维复合系统	421
一、织物用膨胀型阻燃剂	421
二、复合阻燃织物的成炭性	422
三、炭的耐高温氧化性能	425
第二节 用于纺织品的新型膨胀型阻燃剂	427
一、阻燃配方	427
二、阻燃涂层的性能	428
第十七章 阻燃复合材料	434
第一节 阻燃复合高分子材料	434
一、概述	434
二、阻燃复合高分子材料的方法	434
三、增强材料对复合高分子材料阻燃性的影响	435
四、阻燃剂对复合高分子材料阻燃性的影响	436

五、复合高分子材料用膨胀型阻燃涂层	437
六、高性能阻燃复合高分子材料	439
第二节 阻燃聚合物/无机物纳米复合材料	440
一、纳米技术和纳米材料	440
二、阻燃聚合物/无机物纳米复合材料概述	441
三、阻燃聚合物/LS纳米复合材料的制备方法	442
四、聚合物/LS纳米复合材料的阻燃性能	444
第三节 含常规阻燃剂及纳米无机物的阻燃复合高分子材料	451
一、阻燃乙烯-醋酸乙烯酯/聚酰胺	451
二、阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯	451
三、阻燃聚乙烯	453
四、阻燃聚酰胺	455
第十八章 本质阻燃高聚物	456
第一节 本质阻燃高聚物分子设计	456
一、引言	456
二、碳/氢比与阻燃性	457
三、氮含量与阻燃性	458
第二节 工业本质阻燃高聚物	463
一、芳香族聚砜	463
二、芳香族聚酰亚胺	465
三、聚苯硫醚	468
四、聚芳酯	468
五、聚苯酯	469
六、聚醚醚酮	469
七、聚四氟乙烯	470
第三节 新型本质阻燃高聚物	470
一、硅氧烷-乙炔聚合物及其固化产物	470
二、多(苯乙炔基)苯的聚合物及其含硅、硼的无机-有机杂化 共聚物	475
三、含氟芳香族聚酰胺及含氟芳香族聚酰胺-酰亚胺	480
四、硅氧聚氨酯	483
主要参考文献	486
附录一 本书所用高聚物的缩写代号	487