

Handbook of Flame Retardant Plastics

阻燃塑料手册

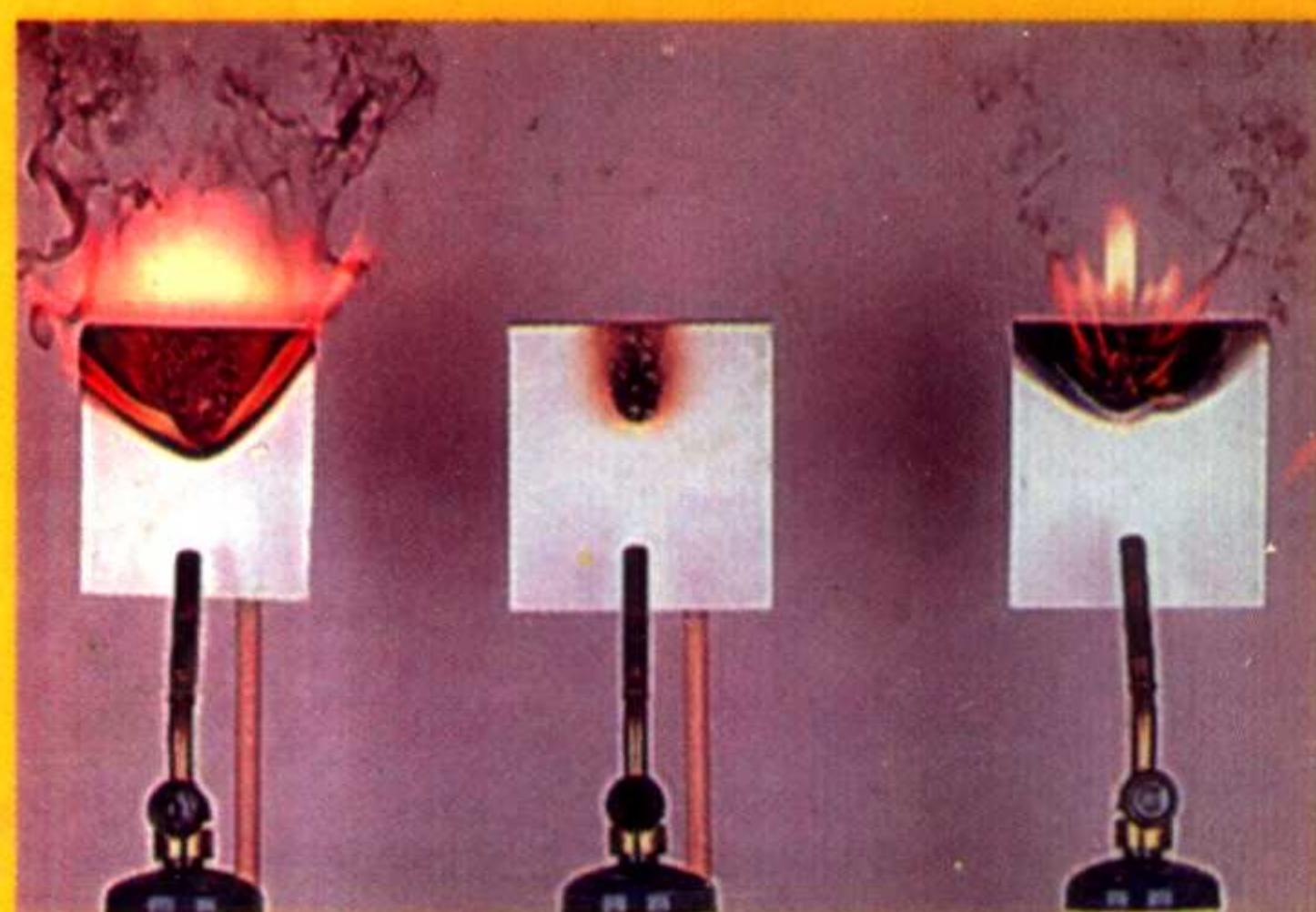
主 编 欧育湘
副主编 韩廷解 李建军



国防工业出版社
National Defense Industry Press



责任编辑: 胡翠敏 cmhu@ndip.cn
肖志力 zlxiao@ndip.cn
责任校对: 钱辉玲
封面设计: 李 珊 sli@ndip.cn



阻燃塑料手册

全面
系统
先进
实用

- 4000余种阻燃塑料的性能数据
- 1000余种有卤和无卤阻燃塑料的实用配方
- 300余种有卤和无卤阻燃剂的性能及应用
- 百余种国内外测定塑料阻燃性能的方法
- 阻燃塑料中各类阻燃元素的测定技术
- 阻燃剂与阻燃塑料的商品牌号及供应厂商名录
- 阻燃剂对环境及人类健康影响的最新信息

►上架建议: 材料 / 塑料工业◀

<http://www.ndip.cn>

ISBN 978-7-118-05080-6



9 787118 050806 >

定价: 158.00 元

阻燃塑料手册

主 编 欧育湘
副主编 韩廷解 李建军

国防工业出版社

• 北京 •

内 容 简 介

本手册主要包括阻燃剂、阻燃塑料的配方和性能、塑料阻燃性能测试方法、聚合物/无机物纳米复合材料的阻燃性及阻燃元素的定性鉴定和定量测定等。反映了近10年来国内外阻燃塑料领域的最新成就,同时结合了主编及其研究生多年的科研成果。具有实用性、可靠性、系统性及前瞻性,内容及数据浩繁。

可供从事阻燃塑料研究、生产、使用及管理人员使用,也可作为高等学校有关专业研究生和高年级本科生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

阻燃塑料手册/欧育湘主编. —北京:国防工业出版社,
2008.1

ISBN 978-7-118-05080-6

I. 阻… II. 欧… III. 塑料-防火材料-手册 IV.
TB35-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 035027 号

※

国防工业出版社出版发行
(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)
北京奥鑫印刷厂印刷
新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 53 插页 8 字数 1320 千字
2008 年 1 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 158.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422
发行传真:(010)68411535

发行邮购:(010)68414474
发行业务:(010)68472764



欧育湘,男,1936年2月出生于江西吉安,1959年毕业于北京工业学院(现北京理工大学)化学工程系,1979年—1982年在英、美两国从事物理有机化学研究。现任北京理工大学材料学博士点首席教授,中国阻燃学会主任委员,我国著名含能材料及阻燃材料专家。他长期致力于含能材料和阻燃材料的研究,成果卓著,已出版著作20多部,发表论文300多篇,参与负责编写我国多部大型百科全书及词典中的含能材料和阻燃材料部分,七次主编有关国际会议论文集。代表作有《实用阻燃技术》、《阻燃高分子材料》、《材料阻燃性能测试方法》、《阻燃剂》等。作为第一获奖人或第一发明人,获国防科技进步一等奖,石油化工优秀图书一等奖及其他奖多项,国家发明专利七项。作为博士生导师,已培养博士生近30名。从1992年起享受政府特殊津贴,2003年及2005年两次被推荐为中国工程院院士有效候选人,2001年被英国剑桥国际传记中心收录入《世界杰出科学家名录》。2007年6月,中国化工报以“中国阻燃科学奠基人”为题,发表专文报道他对中国阻燃科学技术的杰出贡献。



韩廷解,男,1972年1月出生于山东胶州,1997年毕业于青岛化工学院(现青岛科技大学)橡胶工程学院,获工学学士学位;2004年毕业于北京理工大学化工与材料学院,获材料学工学硕士学位,同年师从我国著名阻燃材料及含能材料专家欧育湘先生,攻读材料学工学博士学位。现任职于中国人民武装警察部队后勤装备研究所。研究领域为阻燃材料、橡胶工程及军警用单兵装备。目前已负责完成了六种军警用单兵装备的研制并装备了部队,起草的15份武警部队单兵装备技术标准已在武警部队实施。已发表学术论文46篇,EI收录5篇。曾获中国人民武装警察部队科技进步二等奖一项及其他奖多项。



李建军,男,1963年4月生,四川蓬溪人。1995年毕业于北京理工大学,获工学博士学位,2003年获研究员职称。在国内外发表学术论文30余篇,出版专著与译著4本:《阻燃苯乙烯系塑料》、《阻燃剂—性能制造及应用》、《材料阻燃性能测试方法》和《塑料添加剂手册》(译作,原著第五版)。申请国家发明专利6项,先后获国家科学技术进步奖二等奖、中国石化协会科技进步奖一等奖、广州市科学技术进步奖(两项)。

现任广州金发科技股份有限公司总经理、中国塑料多功能母料专业委员会理事长、《中国工程科学》杂志第二届理事会理事、《塑料》杂志编委、北京理工大学与西南科技大学兼职教授、广州市第十三届人大代表。享受国务院政府特殊津贴专家,广州市劳动模范。

前 言

近 20 年来,全球阻燃塑料领域发生了很多重大的变化,特别是 2003 年欧盟 RoHS 和 WEEE 两个指令及 2006 年中国电子信息产品污染防治管理办法的颁布,中国将于 2007 年强制执行公安部关于公共场所阻燃制品及组件燃烧性能要求及标识,以及欧盟关于阻燃标准及阻燃性能测试方法的更新和统一化,更使全球阻燃塑料工业进入了一个新的发展时期。进入新世纪后,我国阻燃塑料工业面临蓬勃发展的形势,取得了举世瞩目的成绩。2001 年—2005 年间,中国阻燃剂及阻燃塑料产量的年平均增长率估计达 15% 左右,远高于全球同期平均水平。实际上,中国已成为世界上阻燃剂及阻燃塑料的生产大国,产品不仅满足了国内的需要,也在国际市场上占了重要的一席。

近 10 年来,中国出版了多部关于阻燃理论及阻燃实践方面的专著,使这一领域的学术空气也呈现空前繁荣的景象。为了促进中国阻燃塑料工业更好地可持续发展,逐步与国际全面接轨及适应中国加入 WTO 的形势,我们组织有关专家及富有实际经验的工程师编就此手册,其内容反映了国内外阻燃塑料领域的最新进展,也结合了主编及其研究生历年的直接科研成果。我们期望该手册能成为广大塑料专业人员的一本实用的参考书,同时也期望《阻燃塑料手册》在中国推广使用阻燃塑料、促进阻燃塑料工业的发展中发挥一定的作用。我们认为,该手册的编撰和出版也可算是中国阻燃塑料领域内的一项基本建设。

编写本手册的基本指导原则是实用性、可靠性、系统性及前瞻性。本手册对专业人士具有新意,可供借鉴和参考;对具有相当文化水平的非专业人士,阅读后也能掌握现代阻燃塑料的基本知识和重要性。

本手册共分为八章。第一章是阻燃塑料内涵的综论,阐述阻燃塑料的基本概念、它们在提高防火安全方面的贡献及发展概况。第二章是阻燃剂。因为国内已有阻燃剂的专著出版,所以本手册有关阻燃剂的论述,其框架和模式力图有别于以前的类似著作,除了科学分类及简述各阻燃剂的性能、制法及应用外,为便于厂家实用和查找,手册中全面而详尽地汇集几乎所有国内外工业生产的阻燃剂的英文名称、商品牌号、CAS 登录号、供应商详细地址(包括网址和电子邮箱)等。另外,一些近期研发成功而有应用前景的新阻燃剂和一些厂家推出的新混合型阻燃剂,也已尽可能收入。第三章是阻燃塑料的性能。从篇幅而言,该章是本书的一个重点,它汇集了国内外(中国、美国、日本、韩国、英国、德国、法国、意大利、荷兰等)39 类阻燃塑料(绝大部分为 UL94 V-0 级)4000 多种牌号的全面性能(物理、机械、热、电、阻燃)。还有很多研制成功、但未实现商品牌号的阻燃塑料,也收集于此章,以供参考。第四章是阻燃塑料配方。该章汇总了近 20 年发表于国内外期刊上的 17 类阻燃塑料的 1200 多种配方,并分列为含卤和无卤配方。所有配方的原始数据,都经仔细筛选、提炼和整理,并换算为配方的质量分数后再行收入本章中。第五章为聚合物/无机物纳米复合材料的阻燃性。该章所涉及的这类材料的纳米无机物,不仅包括 20 世纪即开始应用的蒙脱土,而且包括 21 世纪受人青睐的其他纳米无机物,如碳纳米管(CNT)、层状氧化石墨(LGO)、碳纳米纤维(CNF)等。因为这类材料有可能在阻燃塑料领域获得应用,而一些新的纳米无机物尚正兴起,以前的一些阻燃专著又甚少涉猎,故本手册将其单独列为一章。第六

章是塑料阻燃性能测试方法。由于目前国内对塑料阻燃性能的测试方法及标准与国外尚存在一定差距,且方法种类不甚齐全;同时鉴于欧盟将在某些领域很快实行统一化的新的阻燃性能测试方法和分类标准,我国也拟在这方面有所革新,以适应出口贸易的需求,所以本手册以较大篇幅较全面地论述了国内外各类标准所采用的塑料阻燃性能测试方法,包括中国的 GB、国际的 ISO、美国的 ASTM、加拿大的 CAN、德国的 DIN、法国的 NF、英国的 BS、北欧的 NT·火、日本的 JIS 等),它们囊括了塑料的引燃性、火焰传播速度、释热性、生烟性、燃烧产物腐蚀性及毒性等多项阻燃及抑烟指标的测定。第七章为阻燃元素的定性鉴定及定量测定。这部分内容仅很零散地见诸于有关工业分析专著,查找很不方便,有时甚至难于找到,本章将其汇总,并加以整理、分类和系统化后汇编为此章,对分析未知阻燃塑料及其他有关应用很有价值。最后一章为阻燃塑料与环境保护。本章根据近 20 年阻燃塑料领域内所争论的环保问题,进行了客观、公正而系统的论述和讨论,期望能回答和澄清有关问题,从而对中国阻燃塑料工业的可持续发展有所裨益。本手册的附录汇集了有关塑料基本性能,特别是热性能和燃烧性能的大量数据,便于读者查阅。

对本手册的内容应作的一点说明是,由于近年全球(特别是中国)阻燃塑料发展极快,一些生产厂家和供应厂商常通过重组或者并购而名称有些改变,一些阻燃剂及阻燃塑料的商品牌号也常有更新,尽管编著者已尽量从有关网站、最新手册、甚至通过与厂商直接联系而将手册的内容尽量刷新,但限于时间、精力及一些其他原因,来不及更新的内容肯定难免,祈望读者见谅。不过,对手册中的阻燃塑料的配方及性能指标,仍然是有效的。

在《阻燃塑料手册》出版之际,我谨向几年来为手册的诞生进行过辛勤努力和卓有成效贡献的编写人员、提供资料的厂商、出版社的领导和编辑表示衷心的感谢。

本手册涉及内容面广,引用的数据浩繁,参考文献量大(最新至 2006 年),而编著者的学术及专业水平有限、经验不多,虽对手册反复核对,但其中的不妥之处,势难避免,我们诚恳欢迎来自读者的批评和指正。



2007 年 1 月 28 日

目 录

第一章 绪论	1	第三节 氯系阻燃剂	42
第一节 阻燃塑料	1	一、六氯环戊二烯类	42
一、发展阻燃塑料的必要性	1	二、氯化石蜡类	44
二、阻燃塑料工业面临的挑战	2	三、芳香族氯系阻燃剂	46
三、中国的阻燃塑料工业	3	四、含氯高聚物类	47
第二节 塑料的燃烧	5	五、其他	49
一、加热	5	第四节 有机磷系及磷—卤系阻燃剂	50
二、热分解	5	一、芳香族磷酸酯类	50
三、引燃	6	二、脂肪族磷酸酯类	53
四、燃烧	6	三、卤代磷酸酯类	55
第三节 阻燃机理	6	四、卤代双磷酸酯类	59
一、气相阻燃机理	6	五、麟酸酯类	63
二、凝聚相阻燃机理	9	六、氧化麟类	66
三、抑烟机理	11	七、其他	67
四、阻燃机理研究进展	13	第五节 氮系及磷—氮系阻燃剂	68
第四节 国际阻燃剂市场及其发展		一、三聚氰胺及其盐类	68
动向	16	二、胍、脲及其盐类	72
一、美国	16	三、麟(磷)腈类	75
二、西欧	18	四、含磷氮混合膨胀型阻燃剂	76
三、日本	19	第六节 无机阻燃剂	77
第二章 阻燃剂	21	一、磷系	78
第一节 概论	21	二、锑系	81
一、分类	21	三、铝、镁系	83
二、基本要求	21	四、硼、锌系	84
三、选择阻燃剂的原则	21	五、钼、锡系	87
四、具有阻燃功能的化合物	22	六、其他无机物	89
第二节 溴系阻燃剂	23	七、天然无机填料	95
一、多溴二苯醚类	24	第七节 其他	103
二、溴代苯酚类	25	第八节 重要工业阻燃剂的商品牌号、	
三、四溴邻苯二甲酸酐类	27	主要生产厂家及主要用途	104
四、四溴双酚 A 类	29	第三章 阻燃塑料性能	146
五、溴代苯乙烯及其聚合物类	30	第一节 常用树脂与塑料的一般性能	146
六、含溴高聚物及低聚物类	33	一、聚丙烯	146
七、含溴醇类	35	二、聚乙烯	147
八、其他溴系阻燃剂	37	三、乙烯—乙酸乙烯共聚物	148

四、聚氯乙烯	148	四、无牌号或非商品化的阻燃 PVC 配方 及性能	194
五、通用聚苯乙烯	149	第五节 阻燃高冲击聚苯乙烯塑料	198
六、高冲击聚苯乙烯	149	一、中国产品	198
七、ABS	150	二、美国产品	201
八、聚甲基丙烯酸甲酯	151	三、德国产品	203
九、聚酰胺	151	四、日本产品	204
十、聚碳酸酯	152	五、韩国产品	204
十一、饱和聚酯	153	六、意大利产品	207
十二、聚甲醛	153	七、无牌号及非商品化阻燃 HIPS 的配方 及性能	207
十三、聚苯醚	154	八、无牌号及非商品化阻燃 GPS 的配方 及性能	208
十四、聚氨酯	155	第六节 阻燃丙烯腈—丁二烯—苯乙烯 塑料	209
十五、通用不饱和聚酯	156	一、中国产品	209
十六、通用酚醛树脂	157	二、美国产品	216
十七、双酚 A 型环氧树脂	157	三、德国产品	223
十八、聚苯酯	158	四、日本产品	223
十九、聚芳酯	158	五、韩国产品	230
二十、聚酰亚胺	159	六、英国产品	235
二十一、聚酰胺酰亚胺	160	七、荷兰产品	235
二十二、聚醚酰亚胺	161	八、法国产品	235
二十三、聚砒类树脂	162	九、加拿大产品	235
二十四、聚苯硫醚	164	十、无牌号及非商品化阻燃 ABS 的配方 及性能	235
二十五、聚醚醚酮	164	第七节 阻燃聚酰胺 6 塑料	240
二十六、液晶聚合物	165	一、中国产品	240
第二节 阻燃聚丙烯塑料	166	二、美国产品	247
一、中国产品	166	三、德国产品	252
二、美国产品	171	四、日本产品	252
三、韩国产品	174	五、荷兰产品	256
四、比利时产品	174	六、无牌号或非商品化阻燃 PA6 的配方 及性能	257
五、荷兰产品	174	第八节 阻燃聚酰胺 66 塑料	261
六、无牌号或非商品化阻燃 PP 的配方及 性能	175	一、中国产品	261
第三节 阻燃聚乙烯及其他聚烯烃 塑料	183	二、美国产品	271
一、中国产品	183	三、德国产品	279
二、德国产品	184	四、日本产品	280
三、韩国产品	185	五、荷兰产品	285
四、无牌号或非商品化阻燃 PE 及聚烯烃 的配方及性能	185	六、法国产品	286
第四节 阻燃聚氯乙烯塑料	189	七、英国产品	287
一、中国产品	189		
二、美国产品	190		
三、日本产品	194		

八、无牌号或非商品化阻燃 PA66 的配方 及性能	287
第九节 阻燃聚酰胺 46 塑料及其他聚 酰胺塑料	295
一、中国产品	295
二、美国产品	297
三、日本产品	298
四、荷兰产品	299
五、法国产品	302
第十节 阻燃聚碳酸酯塑料	303
一、中国产品	303
二、美国产品	310
三、德国产品	336
四、日本产品	340
五、韩国产品	358
六、英国产品	360
七、荷兰产品	361
八、无牌号或非商品化阻燃 PC 的配方 及性能	362
第十一节 阻燃聚对苯二甲酸丁二醇 酯塑料	363
一、中国产品	363
二、美国产品	376
三、德国产品	383
四、日本产品	386
五、韩国产品	397
六、瑞士产品	402
七、荷兰产品	403
八、无牌号及非商品化阻燃 PBT 的配方 及性能	403
第十二节 阻燃聚对苯二甲酸乙二醇 酯塑料	406
一、中国产品	406
二、美国产品	408
三、日本产品	409
四、无牌号或非商品化阻燃 PET 的配方 及性能	415
第十三节 阻燃改性聚苯醚塑料	415
一、中国产品	415
二、美国产品	417
三、德国产品	422
四、日本产品	422

第十四节 阻燃聚苯硫醚类塑料	426
一、中国产品	426
二、美国产品	429
三、德国产品	439
四、日本产品	440
五、英国产品	447
六、荷兰产品	448
第十五节 阻燃聚砒塑料	448
一、中国产品	448
二、美国产品	449
三、德国产品	460
四、日本产品	462
五、荷兰产品	463
六、英国产品	464
七、瑞士产品	465
第十六节 阻燃聚醚醚酮塑料	465
一、美国产品	465
二、德国产品	471
三、日本产品	471
四、英国产品	471
第十七节 阻燃氟塑料	472
一、美国产品	472
第十八节 阻燃聚酰亚胺类塑料	481
一、中国产品	481
二、美国产品	482
三、日本产品	488
四、荷兰产品	489
五、法国产品	490
六、无牌号及非商品化阻燃聚酰亚胺 塑料	490
第十九节 阻燃液晶塑料	492
一、美国产品	492
二、德国产品	494
三、日本产品	497
四、英国产品	499
第二十节 阻燃酚醛塑料	500
一、美国产品	500
二、无牌号及非商品化阻燃酚醛塑料	505
第二十一节 阻燃环氧塑料	508
一、美国产品	508
二、日本产品	512
三、无牌号及非商品化阻燃环氧塑料	512

第二十二节 阻燃不饱和聚酯塑料	513
一、中国产品	513
二、美国产品	514
三、无牌号及非商品化阻燃不饱和聚酯塑料	522
第二十三节 阻燃聚氨酯塑料	524
一、无牌号或非商化阻燃聚氨酯泡沫塑料	524
第二十四节 其他阻燃塑料	529
一、阻燃聚芳酯	529
二、阻燃聚硅氧烷	531
三、阻燃烯丙塑料	532
四、阻燃聚苯酯	532
五、阻燃 ACS	535
六、阻燃 SAN	535
七、阻燃 ASA/PVC 合金	536
八、阻燃脲醛塑料	536
九、阻燃三聚氰胺塑料	536
十、阻燃聚对苯二甲酸环己二甲酯	537
十一、阻燃聚苯二甲酸丁二醇酯(PBN)	538
十二、阻燃聚间苯撑联苯并咪唑(PBI) ...	538
十三、阻燃聚间苯二甲酰间苯二胺(Nomex)	538
十四、无牌号及非商品化阻燃三聚氰胺塑料	539
十五、无牌号及非商品化的阻燃脲一甲醛塑料粉	540
十六、无牌号及非商品化阻燃泡沫体	540
第四章 阻燃塑料配方	542
第一节 阻燃聚丙烯塑料及聚乙烯塑料	542
一、含卤阻燃聚丙烯塑料	543
二、无卤阻燃聚丙烯塑料	546
三、含卤阻燃聚乙烯塑料	547
四、无卤阻燃聚乙烯塑料	549
第二节 阻燃乙烯—醋酸乙烯共聚塑料	554
一、含卤阻燃乙烯—醋酸乙烯共聚塑料	554
二、无卤阻燃乙烯—醋酸乙烯共聚塑料	556

第三节 阻燃聚氯乙烯塑料及其共混体	562
一、阻燃软质聚氯乙烯塑料	562
二、阻燃硬质聚氯乙烯塑料	566
三、阻燃聚氯乙烯共混体	567
第四节 阻燃聚苯乙烯塑料及高冲击聚苯乙烯塑料	568
一、含卤阻燃聚苯乙烯塑料及高冲击聚苯乙烯塑料	570
二、无卤阻燃聚苯乙烯塑料及高冲击聚苯乙烯塑料	573
第五节 阻燃丙烯腈—丁二烯—苯乙烯共聚塑料及其共混体	574
一、含卤阻燃丙烯腈—丁二烯—苯乙烯共聚塑料及其共混体	575
二、无卤阻燃丙烯腈—丁二烯—苯乙烯共聚塑料及其共混体	581
第六节 阻燃聚甲基丙烯酸甲酯塑料 ...	582
一、含卤阻燃聚甲基丙烯酸甲酯塑料	582
二、无卤阻燃聚甲基丙烯酸甲酯塑料	583
第七节 阻燃聚酰胺塑料及其共混体 ...	583
一、含卤阻燃聚酰胺塑料及其共混体	584
二、无卤阻燃聚酰胺塑料及其共混体	588
第八节 阻燃聚碳酸酯塑料及其共混体	591
一、含卤阻燃聚碳酸酯塑料及其共混体	592
二、无卤阻燃聚碳酸酯塑料及其共混体	593
第九节 阻燃聚对苯二甲酸丁二酯和聚对苯二甲酸乙二酯塑料及其共混体	594
一、含卤阻燃聚对苯二甲酸丁二酯塑料及其共混体	595
二、无卤阻燃聚对苯二甲酸丁二酯塑料及其共混体	600
三、含卤阻燃聚对苯二甲酸乙二酯塑料及其共混体	600
四、无卤阻燃聚对苯二甲酸乙二酯塑料及其共混体	602
第十节 阻燃聚甲醛塑料	603
一、含卤阻燃聚甲醛塑料	603
二、无卤阻燃聚甲醛塑料	603
第十一节 阻燃改性聚苯醚塑料	605

一、含卤阻燃改性聚苯醚塑料	605	四、乙烯—乙酸乙烯共聚物/无机物纳米 复合材料	642
二、无卤阻燃改性聚苯醚塑料	606	五、乙烯—乙酸乙烯共聚物/聚丙烯/ 无机物纳米复合材料	642
第十二节 阻燃酚醛塑料	606	第六节 苯乙烯系聚合物/蒙脱土纳米 复合材料	643
一、含卤阻燃酚醛塑料	606	一、聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料	643
二、无卤阻燃酚醛塑料	607	二、丙烯腈—丁二烯—苯乙烯共聚物/ 蒙脱土纳米复合材料	645
第十三节 阻燃环氧塑料	608	第七节 软聚氯乙烯/蒙脱土纳米复合 材料	646
一、含卤阻燃环氧塑料	608	一、热稳定性	646
二、无卤阻燃环氧塑料	612	二、阻燃性	647
第十四节 阻燃不饱和聚酯塑料	615	第八节 环氧树脂/蒙脱土纳米复合 材料	647
一、含卤阻燃不饱和聚酯塑料	617	第九节 聚氨酯/蒙脱土纳米复合 材料	648
二、无卤阻燃不饱和聚酯塑料	622	一、PU/MMT 的制备	648
第十五节 阻燃聚氨酯塑料	624	二、PU/MMT 的热稳定性	649
一、含卤阻燃聚氨酯塑料	625	三、PU/MMT 的阻燃性	650
二、无卤阻燃聚氨酯塑料	627	第十节 聚合物/碳纳米管纳米复合 材料	651
第五章 聚合物/无机物纳米复合材料的 阻燃性	630	一、碳纳米管及其作为 PIN 阻燃剂的特点	651
第一节 蒙脱土的结构和改性	630	二、聚合物/CNT 纳米复合材料的制备	652
一、蒙脱土的结构	630	三、聚合物/MWCNT 纳米复合材料的 热稳定性	652
二、蒙脱土的改性	631	四、聚合物/MWCNT 纳米复合材料的 阻燃性	652
第二节 聚合物/无机物纳米复合材料 的制备方法	632	五、聚合物/MWCNT 纳米复合材料的 成炭性及炭层结构	655
一、插层复合法	632	第十一节 聚合物/其他无机物纳米 复合材料	656
二、溶胶—凝胶法	632	一、聚合物/层状氧化石墨(LGO)纳米 复合材料	656
三、原位聚合法	633	二、聚合物/层状双羟基化合物(LDH) 纳米复合材料	658
四、转移分散(聚合)法	633	三、聚合物/多种无机物纳米复合材料	659
五、层离—吸附法	633	第六章 塑料阻燃性能测试方法	660
六、模板合成法	633	第一节 综论	660
第三节 聚合物/无机物纳米复合材料 的结构及阻燃性	634	一、阻燃性能测试方法分类	660
一、结构	634	二、阻燃性能测试方法概述	660
二、阻燃性	634	三、大型阻燃性能测试试验	662
三、结构对阻燃性的影响	635		
第四节 聚酰胺/无机物纳米复合材料	636		
一、聚酰胺/蒙脱土纳米复合材料	636		
二、聚酰胺/膨胀石墨纳米复合材料	637		
第五节 聚烯烃/蒙脱土纳米复合 材料	639		
一、聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料	639		
二、聚丙烯/阻燃剂/光稳定剂/蒙脱土 纳米复合材料	640		
三、聚乙烯/蒙脱土纳米复合材料	641		

第二节 阻燃性能测试方法和标准的	
国际化	663
第三节 塑料点燃性和可燃性的测定	664
一、塑料极限氧指数的测定	664
二、塑料水平及垂直燃烧试验	667
三、泡沫塑料水平及垂直燃烧试验	672
四、塑料点燃温度的测定	674
第四节 建筑材料燃烧性试验	677
一、建筑材料不燃性试验	677
二、建筑材料难燃性试验	678
三、建筑材料可燃性试验	680
四、建筑材料着火性试验	682
五、建材闪燃性试验(NEN 3883)	684
六、其他试验	686
第五节 电子电气产品燃烧试验	687
一、炽热棒试验(GB/T 2407, ISO 181, ASTM D 757)	687
二、灼热丝试验(GB/T 5169. 4, IEC 60695-2-1, DIN VDE 0471, 2-1)	688
三、针焰试验(GB/T 5169. 5, IEC 60695-2-2, DIN VDE 0471, 2-2)	689
四、不良接触试验(GB/T 5169. 6, IEC 60695-2-3, DIN VDE 0471, 3)	690
五、本生灯火焰试验(GB/T 5169. 7)	691
六、漏电做为点燃源的试验 (VDE 0471, 6)	692
七、漏电起痕指数(CTD)试验 (DIN IEC 112, VDE 0303, 1)	692
第六节 电线电缆燃烧试验	693
一、单根电线电缆垂直燃烧试验 (GB/T 12666. 2)	693
二、单根线缆及绝缘芯线燃烧性试验 (DIN VDE 0472, 804)	695
三、单根电线电缆水平燃烧试验 (GB/T 12666. 3)	696
四、单根电线电缆倾斜燃烧试验 (GB/T 12666. 4)	696
五、成束电线电缆燃烧试验 (GB/T 12666. 5)	696
六、电线电缆耐火特性试验 (GB/T 12666. 6)	698
七、电缆燃烧试验(NF C 32-070)	699

第六节 飞机及机车用材料的燃烧

试验	699
一、飞机用材料	699
二、机车用材料	702
第八节 家具(包括部件)及其材料的	
燃烧试验	705
一、床垫的可燃性试验(16 CFR 1632)	705
二、美国加利福尼亚州可燃性试验	705
三、英国 BS 5852. 1 法	710
第九节 大型燃烧试验	711
一、室角燃烧试验(ISO 9705)	711
二、单项燃烧试验(EN 13823)	711
三、家具量热仪试验	712
四、不熔建材燃烧特性试验 (ULC-S 127)	713
第十节 塑料火焰传播性能的测定	713
一、隧道法 (ASTM E 84, CAN ULC-S 102)	713
二、辐射板法(ASTM E 162)	715
三、铺地材料临界辐射通量法 (GB/T 11785, ISO 9239, ASTM E 970)	715
四、ISO 5658-2 法	718
五、英国 BS 476. 6 法	719
六、英国 BS 476. 7 法	720
七、北欧 NT 火 006 及 NT 火 007 法	722
八、澳大利亚 AS/NZS 1530. 3 法	723
九、一些材料的火焰传播特性	724
第十一节 塑料释热性的测定	725
一、锥形量热仪	725
二、美国俄亥俄州立大学(OSU) 量热仪法	727
三、中国 GB/T 14403 法	728
四、一些材料的释热性	729
第十二节 塑料生烟性的测定	732
一、NBS 烟箱法(GB/T 8323, ASTM E 662, UTC 20-452)	733
二、GB/T 8627 法	735
三、GB/T 12666. 7 法	736
四、XP 2 烟箱法	737
五、ISO 烟箱法(ISO 5924)	738
六、ISO 5659-2 法	738
七、日本 JIS A 1321 法	738

八、Arapahoe 法 (ASTM D 4100)	740	五、锡的鉴定	766
九、一些材料的生烟性	740	六、 NH_4^+ (NH_3) 的鉴定	766
第十三节 塑料燃烧产物腐蚀性的测定	743	第三节 卤素的定量测定	766
一、ISO 11907-2 法	743	一、氧瓶燃烧法 (汞量法)	766
二、IEC 754-1 法	744	二、熔融法	768
三、德国 DIN VDE 0472 法	744	三、Carius 法	769
四、法国 CNET 法	744	第四节 磷的定量测定	769
五、法国 UTE C 20-453 法	744	一、消解法	769
六、一些材料燃烧产物的腐蚀性	745	二、氧瓶燃烧法	769
第十四节 塑料燃烧产物毒性的测定	747	三、磷钼酸喹啉质量法	770
一、美国匹兹堡大学生物试验法	747	四、过氧化钠熔融法	771
二、德国 DIN 53436 生物试验法	748	第五节 氮、硼、硅及硫的定量测定	772
三、日本建筑工业部的生物试验法	748	一、氮	772
四、一些材料燃烧产物的毒性	749	二、硼	772
五、生物体对有毒物质的反应	750	三、硅	773
第十五节 世界主要阻燃性能测试标准	753	四、硫	773
一、ISO 标准	753	第六节 锑的定量测定	775
二、欧盟 EN 标准	754	一、几种锑定量测定方法简介	775
三、国际电工委员会 IEC 标准	754	二、碘液滴定法	775
四、中国 GB 标准	755	三、溴酸钾电位滴定法	776
五、美国 ASTM 标准	756	四、火焰原子吸收法	777
六、美国 UL 标准	757	第七节 锌的定量测定	778
七、加拿大 ULC 标准	757	一、几种定量测定锌的方法简介	778
八、德国 DIN 标准	758	二、原子吸收光谱法	778
九、英国 BS 标准	758	三、双硫脲分光光度法	779
十、法国 NF 标准	759	四、示波极谱法	780
十一、北欧 NT 标准	760	第八节 锡、镁、铝及钼的定量测定	780
十二、俄罗斯 GOST 标准	760	一、锡	780
十三、日本 JIS 标准	761	二、镁	781
十四、澳大利亚 AS 标准	761	三、铝	782
第七章 阻燃元素的定性鉴定及定量测定	762	四、钼	783
第一节 非金属阻燃元素的定性鉴定	762	第八章 阻燃塑料与生态环境	784
一、氧瓶燃烧法分解阻燃剂	762	第一节 二噁英问题	784
二、钠熔法分解阻燃剂	764	一、哪些溴系阻燃塑料可生成二噁英	784
第二节 金属阻燃元素的定性鉴定	765	二、由 PBDPO 生成 PBDD 的机理	786
一、锑的鉴定	765	三、二噁英的化学结构及毒性	786
二、钼的鉴定	765	四、二噁英的来源及在环境中的迁移和滞留	787
三、镁的鉴定	766	第二节 阻燃剂危害性评估	788
四、锌的鉴定	766	一、正在被评估的阻燃剂	788
		二、已有的评估结果	789

第三节 多溴二苯醚等的毒性	790
一、十溴二苯醚	790
二、十溴二苯醚与多溴联苯及多氯联苯 的比较	791
三、八溴二苯醚	791
四、五溴二苯醚	791
五、六溴环十二烷	792
六、与溴系阻燃塑料有关的若干环保 问题	792
第四节 RoHS 指令及 WEEE 指令 与阻燃塑料	794
一、RoHS 指令的主要内容	794
二、RoHS 指令中的多溴二苯醚	795
三、RoHS 指令对阻燃塑料的影响	796
四、WEEE 指令对阻燃塑料的影响	796
五、中国电子电气产业用阻燃塑料面临 的挑战及对策	797
第五节 与阻燃塑料环保有关的法规 和提议	797
一、欧盟	798
二、北欧	798
三、美国	799
四、日本	799
第六节 溴系阻燃塑料的回收利用 ...	799
一、机械回收	799
二、焚烧以回收能量	801
三、焚烧或热裂以回收溴或氢溴酸	802
第七节 热裂解回收再利用废弃塑料 ...	803
一、热裂解回收聚氯乙烯及其共混 塑料	803
二、热裂解回收聚烯烃	806
三、热裂解回收聚苯乙烯	806
四、热裂解回收聚酰胺	807
附录	808
一、常见高聚物的中、英文名称及缩写 符号(以英文名称首字母为序)	808

二、常见高聚物元素组成(理论值,质量%)	810
三、部分含卤(硫)高聚物元素组成 (理论值,质量%)	811
四、常见高聚物及塑料的密度 (以密度值为序)	811
五、常见高聚物的溶解性	813
六、常见高聚物的溶剂/沉淀剂对	814
七、常见高聚物的折射率 (以 n_D^{20} 值为序)	815
八、常见高聚物的软化点和熔点(按软化点 和熔点值为序)	816
九、一些高聚物的玻璃化温度(T_g)/ $^{\circ}\text{C}$...	816
十、各种塑料的热变形温度	817
十一、各种塑料的使用温度	817
十二、一些热固性树脂的最高使用 温度	817
十三、各种塑料的脆化温度	818
十四、一些高聚物的热稳定性 (以温度值为序)	818
十五、一些高聚物的分解温度 范围(T_c)/ $^{\circ}\text{C}$	818
十六、一些高聚物和塑料的比热容	819
十七、一些高聚物和塑料的热导率	819
十八、一些高聚物的燃烧热、热值及理 论火焰温度	820
十九、常见高聚物燃烧特性	820
二十、常见高聚物在火焰中的行为	821
二十一、一些高聚物的热裂或燃烧 产物	823
二十二、高聚物粉尘爆炸性	825
二十三、与阻燃及防火有关的重要名词 中英对照表	830
参考文献	832
附录 部分厂商及产品介绍	

第一章 绪 论

第一节 阻 燃 塑 料

阻燃塑料是难于被引燃、能抑制火焰传播、且能自熄和具自熄性的材料。目前工业生产的阻燃材料有 80% 左右为阻燃塑料。采用阻燃材料可以防止火灾的发生和不致使小火发展成灾难性的大火, 大大降低火灾危险, 有助于各种制品安全使用。

一、发展阻燃塑料的必要性

1. 严峻的火灾形势

自 20 世纪 30 年代, 有机合成高分子材料进入国民经济各个领域及人民生活的各个方面后, 人类即开始面临新的火灾威胁, 原因是这类材料绝大部分是易燃或可燃的。当前, 全球火灾形势仍很严峻。在美国, 每年火灾死亡约 4000 人, 伤约 20000 人, 直接经济损失约 100 亿美元。在欧洲, 每年火灾致死超过 5000 人, 直接火灾损失为全欧 GDP 的 0.2%。中国近年也火灾频繁, 1997 年为 14 万起 (致死 2722 人, 伤 4930 人, 直接经济损失 15.4 亿元), 2002 年上升至 18 万起, 且特大火灾事故亦常有发生。据粗略估计, 目前工业发达国家的火灾直接经济损失约为 GDP 的 0.1%~0.2%, 间接经济损失有时可达 GDP 的 1% 左右。

据 European Congress of Firemen 在 2005 年发表的一篇报告指出, 在私人住宅中火灾频率最高的是家用电器, 占由电引发火灾的 40% (电视机 12%, 洗衣机和洗碗机 10%, 冰箱和冷柜 3%)。

2. 阻燃塑料对防火的贡献

阻燃塑料对降低火灾危害性的贡献, 最有说服力的证据是 1987 年美国国家标准局 (NBS, 现改为美国国家技术和标准研究院, NITS) 取得的下述试验结果。当时, NBS 比较了 5 种典型塑料制品的阻燃试样及未阻燃试样的火灾危险性: ①高冲击聚苯乙烯电视机外壳; ②改性聚苯醚电子计算机外壳; ③聚氨酯泡沫塑料软椅; ④带聚乙烯绝缘层和橡胶护套的电缆; ⑤不饱和聚酯玻璃钢电路板。试验的测定结果是: ①发生火灾后可供疏散人口和抢救财产的时间, 阻燃试样为未阻燃试样的 15 倍; ②塑料燃烧时的质量损失速率, 阻燃试样不到未阻燃试样的 1/2; ③塑料燃烧时的释热速率, 阻燃试样仅为未阻燃试样的 1/4; ④材料燃烧生成的有毒气体量 (换算成 CO 计), 阻燃试样仅为未阻燃试样的 1/3; ⑤阻燃试样与未阻燃试样两者燃烧时生成的烟量相差无几, 且阻燃塑料并不生成极其有毒的或不寻常的燃烧产物。试验结果说明, 只要制备阻燃塑料的配方和工艺合理, 阻燃塑料的火灾安全性在很多方面都比未阻燃的同类塑料要高, 前者燃烧时烟和有毒气体的生成量也可比后者低。

另外, 电视整机的燃烧试验结果表明, 如电视机外壳以 UL94 V-0 级阻燃的高冲击聚苯乙烯制造时, 则无论引火源为小粒状燃料 (质量 0.15g), 还是家用蜡烛 (质量 14g), 电视机外壳引燃片刻后, 火焰即自行熄灭, 外壳仅表面轻微受损 (对小粒状燃料) 或损伤厚度仅 20mm (对家用蜡烛)。但如电视机外壳以阻燃等级较低的高冲击聚苯乙烯制造, 则电视机即使接触到小粒状燃料引火源也会燃烧, 且火势很快蔓延。

3. 采用阻燃塑料取得的效益

为了防止和减少火灾的发生, 各国都在推广应用阻燃塑料, 且在 20 世纪下半叶的几十年间, 一些

国家因此而在提高防火安全性方面取得了明显的效果。以美国为例,由于家具阻燃及其他防火措施,1989年与1980年相比,火灾致死人数降低了39%,受伤人数降低了47%;加利福尼亚州这两个数字则分别降低了64%和72%。又如以美国住宅火灾致死人数而论,1993年仅为1978年的60%。再如,由于制造电视机外壳采用阻燃性为UL94 V-0级的塑料,美国1983年—1991年间,由电视机引发的火灾数降低了73%,即由1983年的4500起降低至1991年的1200起。再以英国为例,20世纪60年代—70年代,英国电视机火灾数一直上升,由1965年的819起上升至1974年的2356起。后来,电视机制造商自愿采用阻燃塑料制造电视机外壳及某些零部件,使电视机火灾数逐年下降,由1977年的2024起降至1993年的仅500起。又如英国由住宅火灾导致的死亡人数,1994年比1979年也降低了42%。相反的例子是,由于降低了电视机外壳及某些电视机部件塑料的阻燃级别,欧洲某些国家的电视机火灾数在1990年—1995年间增加了一倍以上。

当然,应当指出,上述国家在防火上取得的成绩,也包含了其他防火措施的贡献。

科学实验结果及实践经验证明,合理地采用阻燃塑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,有助于改善人民的生活质量和安全。尽管对塑料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及可降低火灾时排入大气的污染物,特别是为了保障人民生命的安全,“阻燃”显然是必需而明智的选择。

4. 蓬勃发展的阻燃塑料工业

就全球范围而言,阻燃高分子材料中塑料占约80%,纺织品占约5%,橡胶占约10%,涂料占约3%,纸张及木材占约2%。阻燃塑料的最大用户是电子电气、精密机械、建材、运输(飞机、高速机车、汽车等)、家具、纺织等行业。

目前全球塑料总产量为 $(2.1 \sim 2.2) \times 10^5$ kt/a,其中有6%~7%,即 $(1.26 \sim 1.54) \times 10^4$ kt/a为阻燃塑料,但电子电气工业用塑料有约12%被阻燃(欧洲2000年的此比例约为16%)。另外,工程塑料的阻燃比例要高。2005年,全世界的五大工程塑料(聚酰胺、聚碳酸酯、聚酯、聚甲醛及改性聚苯醚)总产量约为6000kt/a,其中有约30%为阻燃产品,但电子电气产品用工程塑料的阻燃比例更高。

2001年,欧洲电子电气产业的塑料总用量为1500kt,其中有30%,即450kt为阻燃产品。2003年,欧洲电子电气产业用阻燃聚酰胺达110kt,其中80kt为玻璃纤维增强产品,30kt为未增强产品。

目前,全球阻燃塑料产量的年增长率已达到或略高于塑料产量的年增长率。

二、阻燃塑料工业面临的挑战

今天的阻燃塑料,正面临着来自两个方面的挑战。一方面,是某些高新技术产品(甚至一些消费品和建筑产品)要求愈来愈严格的防火安全标准;另一方面,环保法规限制了某些卤系阻燃塑料的选用,同时对废弃阻燃塑料制品的回收再利用更是刻不容缓。安全防火标准给阻燃塑料提供了广阔的发展空间,推动着阻燃技术的不断发展,而环保法规则使很多产品设计者和制造者遇到了前所未有的困难,特别是对一些关键应用领域的塑料(如耐高温工程塑料,汽车用低雾软质泡沫塑料,印制电路板用无卤阻燃塑料),同时满足阻燃及环保两方面的要求势在必行。

与此同时,电子电气工业用材料的无铅化及电子复合元器件的小型化和薄壁化,更要求阻燃塑料具有良好的热稳定性、加工性及防气泡性能,这也使一些传统的阻燃塑料显得无能为力。

诚然,上述问题的解决是一个具有挑战性的技术难题,但也正在取得一些进展。

1. RoHS指令与阻燃塑料的无卤化

2003年初,欧盟颁布了两个对阻燃塑料具有深远影响的指令,一个是RoHS指令(Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipments),是关于限制和禁止使用有毒物质的;一个是WEEE指令(Waste Electrical and Electronic Equipments),是关于处理废弃电子电气设备的。根据RoHS指令,从2006年7月1日起,在欧盟国家销售的新电子电气设备,多溴联