

阻燃高分子材料

Flame-retarded
Polymeric Materials

欧育湘 陈宇 王筱梅 编著

国防工业出版社

阻燃高分子材料

Flame – retarded Polymeric Materials

欧育湘 陈宇 王筱梅 编著

国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

阻燃高分子材料/欧育湘等编著. —北京:国防工业出版社, 2001. 1

ISBN 7-118-02290-X

I. 阻… II. 欧… III. 防火材料: 高分子材料
IV. TB35

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 17254 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)

三河市腾飞胶印厂印刷

新华书店经售

*

开本 850 × 1168 1/32 印张 10 1/4 248 千字

2001 年 1 月第 1 版 2001 年 1 月北京第 1 次印刷

印数: 1—1500 册 定价: 21.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。

2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技发展具有较大推动作用的专著;密切结合科技现代化和国防现代化需要的高新技术内容的专著。

3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合科技现代化和国防现代化需要的新工艺、新材料内容的科技图书。

4. 填补目前我国科技领域空白的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

5. 特别有价值的科技论文集、译著等。

国防科技图书出版基金评审委员会在国防科工委的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承

IV

担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技工业战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金
评审委员会

国防科技图书出版基金

第三届评审委员会组成人员

名 誉 主 任 委 员	怀国模			
主 任 委 员	黄 宁			
副 主 任 委 员	殷鹤龄	高景德	陈芳允	曾 铎
秘 书 长	崔士义			
委 员	于景元	王小谟	尤子平	冯允成
(以姓氏笔划为序)	刘 仁	朱森元	朵英贤	宋家树
	杨星豪	吴有生	何庆芝	何国伟
	何新贵	张立同	张汝果	张均武
	张涵信	陈火旺	范学虹	柯有安
	侯正明	莫梧生	崔尔杰	

前 言

预防火灾,是人类社会安全的一个永恒主题。现在工农业和日常生活中广泛采用的高分子材料,绝大多数在空气中是可燃和易燃的,它们的极限氧指数多低于 21%。因此,近几十年来各国所发生的火灾,相当大一部分是由高分子材料被引燃所导致的。而且,近代的合成高分子材料与天然高分子材料的组成不同,前者在热裂及燃烧时可产生多量有毒且具腐蚀性的气态产物和烟尘,因而它们在火灾中造成的后果就更加严重。鉴于此,目前全球各发达国家都对高分子材料的阻燃处理给予极大的重视,并且日益认识到,采用阻燃材料是防止和减少火灾的战略措施之一,是关系到“环境和人类”的重大举措。尽管对高分子材料阻燃是要以适度提高材料成本和在一定程度上恶化材料某些其他性能为代价的,但人们仍然认为,如果权衡由于阻燃而减少的火灾损失与为阻燃而付出的代价,显然应当选择前者。

作为一种具有一定规模的工业,阻燃剂和阻燃材料的生产和应用,可以认为是始于本世纪 50~60 年代,并在 70 年代初至 80 年代中期得到蓬勃发展,现在则进入了一个比较稳定和日趋成熟的、与高新技术相结合的发展时期。国外已制订了很多阻燃法规和阻燃性能测试标准,出版了为数不少的有关阻燃高分子材料的系列专著,每年召开多次阻燃国际会议。采用阻燃技术以提高人类社会的安全水平,是这些国际会议的经常主题。

我国的阻燃技术虽起步较晚,且尚处于早期发展阶段,但也已得到有关部门和专家们的极度关注。业内人士多次呼吁,为了降低火灾危害,必须对易燃和可燃材料进行阻燃处理。特别是在电子、仪表、交通、建筑、纺织等行业,为了提高产品的安全指标和与

国际接轨,已经和着手应用具有合理阻燃级别的高分子材料。但目前国内论述阻燃高分子材料的著述很少,有关的资料和数据比较匮乏,出版这方面的专著是很需要的。本书第一作者研究阻燃剂及阻燃材料已十多年,曾主持筹建我国第一个国家阻燃材料实验室,并任该室主任多年,且有机会于 1989~1999 年间六次赴国外考察阻燃材料和参加阻燃国际会议。根据作者在国外收集到的内容新颖、数据翔实、可靠的资料,参考了国内外最新的专著和期刊(皆为 90 年代的),加上本人及其指导的研究生多年所取得的科研成果,著成此书,希望能对推动我国阻燃高分子材料的科研、生产和应用做点微薄的贡献。

本书第十一及第十二章由陈宇编写,第七及第八章由王筱梅编写,其余各章皆由欧育湘编写,全书由欧育湘统稿。

在成书过程中,虽然作者作了很大的努力,但限于学识水平和时间,书中不妥和错误之处,势在难免,盼望读者斧正。

欧育湘

目 录

绪论	1
第一章 阻燃高分子材料进展	4
1.1 早期的阻燃高分子材料	4
1.2 高聚物阻燃技术进展	5
1.2.1 耐久性阻燃织物	6
1.2.2 氯化石蜡 - 氧化铈的应用(卤 - 铈协同)	6
1.2.3 反应型阻燃剂的应用	7
1.2.4 添加型和填料型阻燃剂的应用	7
1.2.5 膨胀型阻燃系统	8
1.2.6 无卤阻燃高分子材料	9
1.2.7 本质阻燃高聚物	10
第二章 阻燃技术和阻燃机理	12
2.1 高聚物燃烧理论概要	12
2.1.1 高聚物燃烧过程	12
2.1.2 高聚物燃烧反应	13
2.2 高聚物分子结构及组成与其阻燃性及生烟性的 关系	14
2.2.1 高聚物芳构化和成炭性对阻燃性的影响	14
2.2.2 高聚物氧指数与热化学性能的关系	22
2.2.3 高聚物氧指数与元素组成的关系	25
2.2.4 高聚物分子结构与生烟性的关系	26
2.3 阻燃高聚物的技术途径	27
2.3.1 接枝和交联改性技术	27
2.3.2 气相阻燃技术	32
2.3.3 凝聚相中的自由基抑制剂	32

2.3.4 催化成炭技术	32
2.3.5 耐燃涂层技术	33
2.3.6 冷却阻燃技术	34
2.4 一般阻燃机理	34
2.4.1 气相阻燃机理	34
2.4.2 凝聚相阻燃机理	35
2.4.3 中断热交换阻燃机理	35
2.5 卤系阻燃剂及卤-锑系统阻燃机理	35
2.5.1 溴系阻燃剂阻燃机理	35
2.5.2 卤-锑系统阻燃机理	36
2.5.3 卤-锑系统中适宜的 Sb/X 比	38
2.6 有机磷系阻燃剂阻燃机理	43
2.6.1 凝聚相阻燃机理	43
2.6.2 气相阻燃机理	44
2.6.3 磷-卤协同效应	45
2.7 红磷阻燃机理	45
2.8 膨胀型阻燃剂阻燃机理	47
2.9 抑烟机理	48
2.9.1 钼化合物抑烟机理	48
2.9.2 铁化合物抑烟机理	49
2.10 提高阻燃塑料性能的措施	51
2.10.1 适当降低加工温度	51
2.10.2 阻燃剂的热稳定处理	52
2.10.3 采用改性添加剂	52
2.10.4 正确选用树脂基材	53
2.10.5 充分分散阻燃剂	53
2.11 阻燃高分子材料设计与优化	56
第三章 阻燃剂	57
3.1 概 述	57
3.2 溴系阻燃剂	58
3.2.1 工业溴系阻燃剂	58
3.2.2 新型溴系阻燃剂	59

3.3 氯系阻燃剂	71
3.4 有机磷系阻燃剂	71
3.4.1 含卤磷酸酯及含卤膦酸酯	74
3.4.2 工业环状磷酸酯	78
3.4.3 氧化膦	80
3.4.4 含磷二元醇及多元醇	81
3.4.5 新型工业含磷阻燃剂	82
3.5 氮系阻燃剂	83
3.6 膨胀型阻燃剂	84
3.6.1 混合膨胀型阻燃剂	84
3.6.2 单组分膨胀型阻燃剂	86
3.7 无机磷系阻燃剂	87
3.7.1 微胶囊化红磷	87
3.7.2 聚磷酸铵	88
3.8 铝—镁系阻燃剂	89
3.8.1 氢氧化铝	89
3.8.2 氢氧化镁	90
3.8.3 细粒氢氧化镁	92
3.9 铋系阻燃剂	92
3.9.1 三氧化二铋	93
3.9.2 胶体五氧化二铋	94
3.9.3 铋酸钠	94
3.9.4 三氧化二铋阻燃母粒	95
3.9.5 铋系阻燃剂代用品	96
3.10 硼系阻燃剂	98
3.10.1 硼酸锌	98
3.10.2 硼酸锌新产品	99
3.11 锡系阻燃剂	101
3.12 抑烟剂	101
3.12.1 钼系抑烟剂	101
3.12.2 铁化合物抑烟剂	103
3.13 未来的高效阻燃系统	104

3.13.1 催化阻燃系统	104
3.13.2 凝聚相中的自由基抑制剂(抗氧化剂)	105
3.13.3 高效气相阻燃剂	105
第四章 含卤阻燃聚丙烯及聚乙烯	107
4.1 用于聚丙烯和聚乙烯的卤系阻燃剂和协效剂	107
4.2 含卤阻燃聚丙烯	110
4.2.1 溴化合物阻燃的聚丙烯	110
4.2.2 卤-磷化合物阻燃的聚丙烯	114
4.2.3 可作为工程塑料的含卤阻燃聚丙烯	116
4.3 含卤阻燃聚乙烯	118
4.4 多芳基磷酸酯齐聚物阻燃的聚乙烯	123
第五章 无卤阻燃聚丙烯	128
5.1 概述	128
5.2 聚磷酸铵为基的膨胀型阻燃剂阻燃的聚丙烯	129
5.2.1 阻燃聚丙烯的性能	129
5.2.2 阻燃效率与协同效率	132
5.2.3 阻燃聚丙烯的热参数	133
5.2.4 阻燃聚丙烯形成的炭层结构	136
5.3 膨胀型阻燃系统与其他阻燃系统阻燃聚丙烯性能 比较	137
5.3.1 阻燃性及生烟性	137
5.3.2 释热速度	139
5.3.3 总释热量和质量损失	139
5.3.4 引燃性	139
5.3.5 火灾性能指数(FP 指数)	140
5.4 膨胀型石墨及协效剂阻燃的聚丙烯	140
5.4.1 膨胀型石墨性能及其阻燃协效剂	140
5.4.2 膨胀型石墨及其协效剂阻燃聚丙烯的配方及性能	141
5.4.3 影响阻燃聚丙烯性能的因素	142
5.5 氢氧化铝及氢氧化镁阻燃的聚丙烯	143
5.5.1 氢氧化铝阻燃的聚丙烯	143
5.5.2 氢氧化镁阻燃的聚丙烯	145

5.6 包覆红磷阻燃的聚丙烯	148
5.7 硅阻燃剂阻燃的聚丙烯	150
第六章 阻燃聚氯乙烯	152
6.1 概 述	152
6.2 软聚氯乙烯阻燃和抑烟方法	153
6.2.1 采用阻燃增塑剂代替常规增塑剂	153
6.2.2 采用无机添加剂	154
6.2.3 交联技术	154
6.3 软聚氯乙烯用阻燃增塑剂及抑烟剂	154
6.3.1 阻燃增塑剂	154
6.3.2 其他阻燃剂	158
6.3.3 抑烟剂	159
6.4 阻燃软聚氯乙烯配方及性能	160
6.4.1 设计配方原则	160
6.4.2 阻燃软聚氯乙烯的配方及性能	161
6.4.3 阻燃软聚氯乙烯的阻燃参数	163
第七章 阻燃聚苯乙烯及高抗冲聚苯乙烯	165
7.1 阻燃聚苯乙烯	165
7.2 阻燃高抗冲聚苯乙烯	168
7.2.1 概述	168
7.2.2 卤系阻燃剂阻燃的高抗冲聚苯乙烯	169
7.2.3 提高阻燃高抗冲聚苯乙烯的抗冲强度	172
7.2.4 提高阻燃高抗冲聚苯乙烯的光稳定性	175
7.3 阻燃改性聚苯醚	177
第八章 阻燃丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物	180
8.1 溴系阻燃剂阻燃的 ABS	181
8.2 新型含溴环氧齐聚物阻燃的 ABS	184
8.2.1 含溴环氧齐聚物的性能	184
8.2.2 含溴环氧齐聚物阻燃的 ABS 的加工及性能	186
8.3 以胶体五氧化二锑为协效剂阻燃的 ABS	188
8.3.1 四溴双酚 A-五氧化二锑阻燃的 ABS	188

8.3.2	四溴双酚 A-五氧化二锑-氯化聚乙烯阻燃的 ABS	189
8.3.3	1,2-双(2,4,6-三溴苯氧基)乙烷- 五氧化二锑阻燃的 ABS	190
8.3.4	八溴二苯醚-五氧化二锑阻燃的 ABS	191
8.3.5	以五氧化二锑为协效剂阻燃的 ABS 的色泽及透明性	192
8.4	氯系阻燃剂与溴系阻燃剂混合物阻燃的 ABS	196
第九章	阻燃聚酰胺	196
9.1	溴系阻燃剂阻燃的聚酰胺	196
9.2	新型溴系阻燃剂和氢氧化镁阻燃的聚酰胺	202
9.3	氯系阻燃剂阻燃的聚酰胺	202
9.3.1	配方及性能	202
9.3.2	协效剂对聚酰胺阻燃性及电气性能的影响	203
9.4	氮系及磷系阻燃剂阻燃的聚酰胺	206
9.4.1	氮系阻燃剂阻燃的聚酰胺	206
9.4.2	磷系阻燃剂阻燃的聚酰胺	207
9.5	阻燃抗冲尼龙 6	208
9.5.1	材料加工工艺	209
9.5.2	材料配方及性能	209
9.6	磷系反应型阻燃剂阻燃的聚酰胺	212
第十章	阻燃聚碳酸酯	216
10.1	溴系阻燃剂阻燃的聚碳酸酯	216
10.2	芳香族磺酸盐阻燃的聚碳酸酯	218
10.3	硼-锌化合物阻燃的聚碳酸酯	219
10.3.1	阻燃剂-聚碳酸酯共混体的制备	219
10.3.2	阻燃剂-聚碳酸酯共混体的氧指数及生烟量	220
10.3.3	阻燃剂-聚碳酸酯共混体的释热速度	221
10.3.4	阻燃剂-聚碳酸酯共混体的热分解性能	221
10.4	磷系反应型阻燃剂阻燃的聚碳酸酯	222
10.4.1	取代三芳基氧化膦单体的合成	223
10.4.2	含磷阻燃共聚碳酸酯的制备	225
10.4.3	含磷阻燃共聚碳酸酯的性能	226
10.5	阻燃 PC-ABS 共混体	227

第十一章 阻燃聚对苯二甲酸丁二酯及乙二酯	231
11.1 溴系阻燃剂阻燃的 PBT 及 PET	231
11.2 含溴磷酸酯阻燃的 PBT 及 PET	234
11.3 阻燃 PC-PBT 共混体	237
11.4 阻燃 PC-PET 共混体	240
第十二章 阻燃不饱和聚酯	243
12.1 不饱和聚酯适用的阻燃剂	243
12.1.1 反应型阻燃剂	243
12.1.2 添加型阻燃剂	245
12.2 反应型阻燃剂制得的阻燃不饱和聚酯	245
12.3 含添加型阻燃剂的不饱和聚酯	248
12.3.1 氢氧化铝为填料的阻燃不饱和聚酯	248
12.3.2 氢氧化铝阻燃的丙烯酸酯-齐聚氨基甲酸酯树脂	248
12.3.3 红磷或微胶囊化红磷阻燃的不饱和聚酯	248
12.3.4 硼酸锌阻燃的不饱和聚酯	249
12.3.5 三聚氰胺阻燃的不饱和聚酯	250
12.3.6 含磷阻燃剂阻燃的不饱和聚酯	251
12.3.7 磷化合物-三聚氰胺阻燃的不饱和聚酯	251
第十三章 阻燃聚氨酯	254
13.1 阻燃聚氨酯泡沫塑料	254
13.1.1 聚氨酯泡沫塑料用阻燃剂	255
13.1.2 含卤磷酸酯阻燃聚氨酯泡沫塑料的配方及性能	255
13.1.3 磷系阻燃剂阻燃的聚氨酯泡沫塑料	258
13.1.4 测定聚氨酯泡沫塑料阻燃性的 CAL 法及 FMVSS 法	262
13.2 本质阻燃硅氧聚氨酯	270
13.2.1 概述	270
13.2.2 硅氧聚氨酯的合成	270
13.2.3 硅氧聚氨酯的阻燃性能	271
第十四章 本质阻燃高聚物	273
14.1 硅氧烷-乙炔聚合物及其固化产物	273
14.1.1 聚合物(14-I)及(14-II)的制备	274

14.1.2	聚合物(14-I)和(14-II)的热分解	275
14.1.3	热固性树脂的制备	277
14.1.4	热固性树脂(A)和(B)的热氧化稳定性	278
14.2	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	279
14.2.1	多(苯乙炔基)苯的聚合物	280
14.2.2	主链上含硅、硼的无机-有机杂化共聚物	282
14.3	含氟芳香族聚酰胺及含氟芳香族聚酰胺-酰亚胺 ...	287
14.3.1	聚(2,4-二氟-1,5-亚苯基偏苯三甲酰胺-酰亚胺) (2,4-DIF-PMTAI)	288
14.3.2	聚(2,4-二氟-1,5-亚苯基间苯二甲酰胺) (2,4-DIF-PMI)	289
14.3.3	聚(2,4-DIF-PMTAI)及聚(2,4-DIF-PMI) 的热分解性能	289
14.3.4	Lewis 酸对芳香族聚酰胺阻燃性的影响	290
	参考文献	292

Contents

Preface	1
Chapter 1 Development of Flame-retarded Polymeric Materials	4
1.1 Flame-retarded Polymeric Materials During the Early Period	4
1.2 Development of Flame Retardant Technology for Polymers	5
1.2.1 Durable Flame-retarded Textiles	6
1.2.2 Applications of Chlorinated Paraffin and Antimony Oxides (halo- gen-antimony synergism)	6
1.2.3 Applications of Reactive Flame Retardants	7
1.2.4 Applications of Additive and Filling Flame Retardants	7
1.2.5 Intumescent Flame Retardant Systems	8
1.2.6 Halogen-free Flame-retarded Polymeric Materials	9
1.2.7 Intrinsic Flame Retardant Polymers	10
Chapter 2 Flame Retardant Technology and Flame-retarding Mechanisms	12
2.1 Brief Description of Combustion Theory of Polymers	12
2.1.1 Combustion Process of Polymers	12
2.1.2 Combustion Reactions of Polymers	13
2.2 Independence of Flame Retardancy and Smoke Generation on the Molecular Structure and Composition of Polymers	14
2.2.1 Contribution of Aromatization and Char Formation to	