

 塑料助剂系列丛书

丛书主编 欧育湘

阻燃剂

Flame Retardant

欧育湘 主编



国防工业出版社

National Defense Industry Press

塑料助剂系列丛书

阻 燃 剂

欧育湘 主编

欧育湘 赵毅 李秉海 孟征 编著

国防工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

阻燃剂/欧育湘主编. —北京:国防工业出版社, 2009. 9

(塑料助剂系列丛书)

ISBN 978-7-118-06169-7

I. 阻... II. 欧... III. 阻燃剂 IV. TQ569

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 010834 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 100048)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 880×1230 1/32 印张 15 字数 440 千字

2009 年 9 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 38.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店: (010)68428422

发行邮购: (010)68414474

发行传真: (010)68411535

发行业务: (010)68472764

《塑料助剂系列丛书》 编委会

顾 主 副 编	问	毛炳权	廖正品	杨	明	
	编	欧育湘				
	主	编	李建军	郑 德	龚浏澄	陈 宇
	编	委	(按姓氏笔划排序)			
		于 建	王 玮	王朝晖	包永忠	
		刘延华	孙忠祥	李 杰	李玉清	
		李建军	李钟宝	杨明锦	杨惠娣	
		吴立峰	吴良义	沈 琦	陈 生	
		陈 宇	张 晔	欧育湘	金译平	
		周 澜	周永芳	郑 德	胡行俊	
		高献国	唐 煌	黄 锐	龚浏澄	
		蒋平平	腾谋勇	薛普峰		

序

我们谨以这套《塑料助剂系列丛书》献给中国塑料助剂及塑料行业的全体同仁,希望它能为提高中国塑料助剂及塑料行业的科学技术水平做出微薄的贡献。

塑料助剂是塑料工业不可或缺的主要原材料之一,它与树脂及塑料加工机械共同构成现代塑料工业的三大支柱。塑料工业的发展是与塑料助剂的发展密不可分的。可以说,没有丰富多样的塑料助剂,就不会有今天蓬勃发展的塑料工业,不会有具备各种优异性能的适用于常规和高新技术领域的工业塑料产品,也不会有为人民喜爱的绚丽多彩的日常塑料制品。

长期以来,塑料助剂一直为人重视,不仅因为它们能赋予塑料一系列能满足使用要求的可贵性能(如增塑性、耐热性、耐光性、阻燃性、耐冲击性、抗静电性、抗氧化性、防雾性、抗菌性等),而且能增宽塑料的应用领域,促进废旧塑料的循环利用(一些废旧塑料在重新机械加工时需要添加某些特殊的助剂)。

塑料助剂发展至今天,已形成了几大类数十个剂种,如保持塑料性能的助剂(热稳定剂、光稳定剂、抗氧剂、抗臭氧剂、生物抑制剂等),改善塑料加工性能的助剂(增塑剂、冲击改性剂、加工改性剂、润滑剂、滑爽剂、脱模剂、除酸剂、交联剂、相容剂等),扩展塑料性能的助剂(阻燃剂、发泡剂、抗静电剂、抗菌剂、防霉剂、成核剂、透明剂、着色剂、增白剂、填充剂、增强剂、防雾剂、偶联剂等)。

从事塑料配方研制和塑料加工的科学家及工程师,可根据产品的性能要求和加工工艺,在广阔的范围内精心选用合适的塑料助剂。但要掌握应用塑料助剂的真谛,不但需要相当的理论指导,更需要丰

富的实践经验,细致入微的观察和严谨科学的分析论断。在塑料助剂天地中,人们甚至有机会在细微末节的技艺中施展自己的无尽才华。

现在,全球塑料助剂的年用量估计约 1000 万 t,其中增塑剂约 60%。北美、欧洲及亚太地区是全球三大塑料助剂市场,北美和欧洲各占 25%左右,亚太地区占 35%~40%,其他地区占 10%~15%。2007 年,中国塑料助剂的产量估计达 220 万 t 左右,表观消费量估计达 260 万 t 左右。2001 年—2008 年期间,全球塑料助剂的平均年增长率为 3%~4%。目前,中国从事塑料助剂生产的企业已有约 1000 家,但正向规模化、集约化的方向进行结构调整。今天,塑料助剂正向高效、长效多官能和低(无)毒方向发展,单一分子结构对应单一性能的传统方法虽然仍是人们公认的塑料助剂分子设计的理论基础,但复合化、高分子量化及环保化已成为新型塑料助剂研发的主线,随着人们对环保的日益重视和环保法规的日益严格,有些现有的传统塑料助剂正面临困境和显得无能为力,而一些性能可满足使用要求、价格可以承受且与环境及人类健康相容的绿色塑料助剂,肯定会受到用户的青睐,将拥有未来的市场和旺盛的生命力。

为提高中国塑料助剂工业的科学技术水平,提高和增加塑料助剂的门类、生产能力和质量,特别是为提高环保型新功能助剂的研发能力,以使中国的塑料助剂行业能拥有可持续发展的前景,我们撰写了这套《塑料助剂系列丛书》。丛书内容涉及塑料助剂的基础理论、合成、生产工艺、应用、性能测试、分析及技术安全等诸多方面。丛书的编者均系国内塑料助剂行业的知名学者和专家,书中不仅有他们对学科基础理论精湛而严谨的论述,还有他们从事塑料助剂生产和研发的实践成果,并从工业和研发的观点,对塑料助剂有一个全新的综述和总结。所以该丛书既具有较高的学术和理论水平,又有很强的实用性,理论与实践相得益彰。与国内以前出版的同类专著或教材相比,本套丛书在新颖性、系统性及全面性上,无疑远胜一筹。

我们相信,不仅对于塑料助剂行业,而且对于整个塑料行业从事

研发、生产及应用的工程技术人员,本丛书无疑是一套能提供理论指导和非常实用的工具书,对有关专业的大专院校师生,本丛书也可作为教学参考。我们希望读者能以愉快的心情阅读这套丛书,并从中发现塑料助剂的精彩世界,领略塑料助剂的精髓。

丛书编委会感谢为丛书撰编和出版进行了卓有成效工作和不懈努力的所有人员。尽管他们日常工作繁重,但仍于百忙之中为丛书尽职尽责。正是他们的贡献,才使丛书得以问世。

撰编塑料助剂丛书在国内尚属首次,且限于水平,丛书中的缺点、错误或不尽人意之处在所难免,我们热切期待来自读者的批评、建议和指正。

《塑料助剂丛书》编委会

欧育湘执笔

2008年12月

前 言

阻燃剂是塑料助剂中重要的一种。它加入至塑料中,可赋予塑料阻燃性,使塑料难于被引燃,即使被引燃后其火焰传播速度也较慢,或者能自熄。很多国家多年的实践证明,采用阻燃塑料是防止和减少火灾的战略措施之一。近年来,我国很多专家也多次呼吁,为了降低火灾危害,必须对易燃和可燃材料进行阻燃处理。可以认为,阻燃剂及阻燃塑料的应用,是有关“环境和人类”的重大举措。

近 30 年来,在全球范围内,特别是在中国,阻燃剂的研发、生产和应用得到了快速的发展,阻燃剂的品种及产量逐年增多和上升。据粗略估计,2003 年—2008 这五年间,中国阻燃剂用量的年均增长率可达 13%~15%。当前,国际市场上销售的阻燃剂约有 300 种以上,只是溴系阻燃剂即达 75 种~80 种。2007 年,全球阻燃剂的总用量达到约 1500kt。与此同时,阻燃剂的基础理论研究也十分为人重视,阻燃的论著逐年增多(2007 年及 2008 年,中国就有 5 本专著问世),国内外的阻燃学术会议更是应接不暇(2008 年,中国即举办过 3 次,其中一次为国际会议),使阻燃领域的学术空气十分活跃。

另一方面,阻燃剂正承受来自严格的环保要求和苛刻的阻燃标准两方面的压力和挑战,致使一些传统的阻燃剂(特别是卤系)显得无能为力和面临困境,但也使一些新型的环保型阻燃剂存在良好的发展机遇。

本书系作为《塑料助剂系列丛书》中的一本编写的,期望它可供塑料行业及相关行业的所有从业人员,而不是仅供阻燃塑料行业的专业人员使用。限于篇幅,全书在取材上力求精简、新颖、实用、可靠,但又注重系统性、科学性、前瞻性及理论性,以使全书具有较高的学术水平。具体而言,本书对阻燃基本理论及各类阻燃剂的阻燃机理进行了扼要及深入浅出的阐明,对阻燃领域一些有争论的问题(着重于环保方面)进行了客观、

公正的评价。对一些无发展前途、已经或行将禁用或淘汰的产品则尽量删除,而对一些有望扩大应用,在价格、性能及环保均较满意的新阻燃剂则务求详细,即不仅对它们的应用,而且对它们的合成方法和制造工艺也尽量介绍。还有一些国外的新产品,包括复合型阻燃剂,本书也比以前出版的同类著作多有补充和更新,以适应改革、开放及与国际接轨的形势,满足塑料行业用户的需求。

全书共有 8 章及 1 个附录。第 1 章为阻燃剂综论,重点是叙述有关阻燃、阻燃剂及阻燃材料的基本原理及基础知识。第 2 章为阻燃理论,重点阐述各类阻燃剂的阻燃机理。第 3 章~7 章为有机阻燃剂(分别为溴系、氯系、磷系、磷—卤系、氮系及氮—磷系)。对其中每个阻燃剂,都包括性能、制备及应用三部分,其中重要的阻燃剂均汇集了若干应用配方实例。第 8 章为无机阻燃剂。鉴于很多无机阻燃剂并不是专用为阻燃剂的,它们在其他领域的应用也十分广泛,所以将全部无机阻燃剂编撰成一章,且着重结合阻燃对其进行讨论。本书附录详尽地汇集了几乎所有国内外工业生产的阻燃剂的常用缩写、CAS 登录号、商品牌号、适用的塑料及生产厂家,还提供了国外著名阻燃剂生产商和供应商的通讯地址及电子邮箱。

在编写过程中,得到博士生韩廷解的鼎力协助,在此表示衷心的感谢。

尽管编者作了很大的努力,力图使本书尽量令人满意,但限于编者的水平和能力,书中不妥和错误之处,势在难免,盼望读者斧正。

欧育湘

2008 年 12 月

目 录

第一章 阻燃剂综论	1
第一节 采用阻燃剂的必要性	1
一、严峻的火灾形势	1
二、阻燃剂对防火的贡献	2
三、应用阻燃剂的效益	3
第二节 阻燃剂发展简况	3
第三节 阻燃剂分类及基本要求	5
一、分类	5
二、基本要求	6
第四节 选择阻燃剂的原则	6
一、一般原则	6
二、具体考虑	7
第五节 具有阻燃功能的化合物	8
一、含ⅦA族元素的化合物	8
二、含ⅥA族元素的化合物	8
三、含ⅤA族元素的化合物	9
四、含ⅣA族元素的化合物	9
五、含ⅢA族和ⅡA族元素的化合物	9
六、含ⅥB族元素的化合物	9
七、还原偶联抑烟剂	9
八、协效阻燃系统	10
第六节 国内外阻燃剂市场及其特点和发展方向	11
一、总述	11
二、中国	13

三、美国	14
四、欧洲	16
五、日本	19
第七节 阻燃剂工业面临的挑战	20
一、RoHS 指令与阻燃的无卤化	21
二、WEEE 指令	22
三、新的阻燃法规	22
第八节 中国的阻燃剂工业	23
一、调整产品结构,提升产品档次	23
二、推进阻燃法规建设,加速内销产品阻燃化	24
三、开展应用研究,为用户全方位服务	24
四、加强行业协作,发挥规模效益	24
第二章 阻燃理论	25
第一节 高聚物的燃烧	25
一、加热	25
二、热分解	26
三、引燃	26
四、燃烧	26
五、燃烧的中断(阻燃)	27
第二节 卤系阻燃剂的阻燃机理	28
一、卤系阻燃剂的气相阻燃机理	28
二、卤系阻燃剂的其他阻燃作用	30
第三节 卤—锑系统协同阻燃机理	30
一、化学作用模式	30
二、物理作用模式	32
第四节 有机磷系阻燃剂阻燃机理	32
一、凝聚相阻燃模式	33
二、气相阻燃模式	34
三、含磷阻燃剂与其他阻燃剂的相互作用	35
四、芳香族磷酸酯阻燃 PC/ABS 的机理	37
第五节 聚合物/蒙脱土纳米复合材料的阻燃机理	39
一、PMN 的成炭性及炭层结构	40

二、基于化学反应的成炭机理·····	40
三、PMN 中 MMT 的迁移富集机理 ·····	41
四、MMT 改性用季铵盐的影响 ·····	43
第六节 硅化合物阻燃 PC 的机理 ·····	44
一、成炭及成炭反应 ·····	44
二、阻燃组分的表面富集 ·····	46
三、线型聚硅氧烷与支链型聚硅氧烷的比较 ·····	47
第七节 膨胀型阻燃剂阻燃机理 ·····	47
一、膨胀炭层的形成 ·····	48
二、膨胀型阻燃剂中各组分间的协同作用 ·····	49
三、炭层的阻燃作用 ·····	51
四、炭层的渗透性 ·····	52
五、成炭促进作用 ·····	52
第八节 其他阻燃机理 ·····	53
一、红磷阻燃机理 ·····	53
二、硼酸盐的阻燃机理 ·····	54
三、硫化物阻燃 PC 机理 ·····	55
四、吸热阻燃机理(金属氢氧化物阻燃机理) ·····	56
五、稀释及热效应阻燃机理(填料阻燃机理) ·····	57
第九节 抑烟机理 ·····	58
一、钼化合物的抑烟机理 ·····	58
二、有机铁化合物及某些金属氧化物的抑烟机理 ·····	59
三、还原偶联抑烟机理 ·····	60
四、其他抑烟剂的抑烟机理 ·····	62
第十节 阻燃机理研究进展 ·····	63
一、关于凝聚相阻燃机理 ·····	63
二、关于气相阻燃机理 ·····	65
三、关于阻燃催化剂 ·····	66
第十一节 阻燃剂在聚合物中的溶解性及迁移性 ·····	67
一、添加剂在聚合物中的溶解性 ·····	68
二、添加剂在聚合物中的扩散迁移 ·····	69
三、聚合物中添加剂的物理状态 ·····	71

四、聚合物中添加剂的损失	72
五、结论	74
第十二节 阻燃剂的表面性质及表面状况对阻燃效率的影响 ..	75
一、无机阻燃剂表面的性质	75
二、无机阻燃剂表面状况对阻燃效率的影响	77
第三章 溴系阻燃剂	81
第一节 四溴双酚 A 类	82
一、四溴双酚 A	82
二、四溴双酚 A 醚	84
三、四溴双酚 S 双(2,3-二溴丙基)醚	88
第二节 溴代苯酚类	89
一、2,4,6-三溴苯酚	89
二、1,2-双(三溴苯氧基)乙烷	90
三、三(三溴苯氧基)三聚氰酸酯	91
四、2,4,6-三溴苯基烯丙基醚	93
五、2,4,6-三溴苯基甲基丙烯酸酯	94
六、2,4,6-三溴苯基缩水甘油醚	95
七、二溴苯酚	96
八、二溴苯基缩水甘油醚	97
第三节 四溴邻苯二甲酸酐类	98
一、四溴邻苯二甲酸酐	98
二、1,2-双(四溴邻苯二甲酰亚胺)乙烷	99
三、四溴邻苯二甲酸二乙二醇丙二醇二酯/二醇	102
四、四溴邻苯二甲酸二异辛酯	103
五、四溴邻苯二甲酸二甲酯	105
六、四溴苯甲酸异辛酯	106
七、四溴邻苯二甲酸二钠	107
第四节 多溴二苯醚类	108
一、十溴二苯醚	108
二、十四溴二(苯氧基)苯	113
第五节 其他芳香族溴系阻燃剂	114
一、1,2-双(五溴苯基)乙烷	114

二、溴代三甲基苯基氢化茛	118
三、丙烯酸五溴苄酯	120
四、五溴苄基溴	122
五、六溴苯	123
六、五溴甲苯	124
七、二溴苯乙烯	124
八、三溴苯乙烯	126
九、2,4,6-三溴苯基顺丁烯二酰亚胺	127
第六节 脂肪族及脂环族溴系阻燃剂	128
一、六溴环十二烷	128
二、 N,N' -1,2-双(二溴降冰片基二碳酰亚胺)乙烷	130
三、1,2-二溴-4-(1,2-二溴乙基)环己烷	132
四、五溴氯环己烷	133
五、溴代醇类	134
六、双(2,3-二溴丙基)反丁烯二酸酯	138
七、三(2,3-二溴丙基)硼酸酯	139
八、1,2,3,4-四溴丁烷	139
九、四溴乙烷	140
十、溴化石蜡	141
十一、三(2,3-二溴丙基)异三聚氰酸酯	141
第七节 含溴低聚物及高聚物	142
一、聚二溴苯乙烯	142
二、聚溴代苯乙烯	144
三、溴代聚苯乙烯	145
四、溴代苯乙烯共聚物	148
五、四溴双酚 A 环氧低聚物	150
六、四溴双酚 A 碳酸酯低聚物	155
七、聚丙烯酸五溴苄酯	158
八、聚二溴亚苯基醚	159
第四章 氟系阻燃剂	161
第一节 六氟环戊二烯类	161
一、得克隆	161

二、海特酸酐	164
三、六氯环戊二烯	165
四、全氯五环癸烷	166
第二节 氯化石蜡类	167
一、氯蜡-70	167
二、氯蜡-60	169
三、氯蜡-50	170
四、氯蜡-42	170
五、氯蜡乳剂	171
六、环氧氯蜡	171
七、溴—氯化石蜡	171
第三节 芳香族氯系阻燃剂	173
一、四氯双酚 A	173
二、四氯邻苯二甲酸酐	174
三、四氯邻苯二甲酸二辛酯	175
四、六氯苯	176
五、四氯苯醌	176
六、四氯双酚 A 环氧树脂	177
第四节 含氯高聚物	178
一、氯化聚乙烯	178
二、氯化聚丙烯	179
三、氯化聚氯乙烯	179
四、氯乙烯—偏二氯乙烯共聚物	179
五、氯化橡胶	181
六、氯化聚醚	181
七、氯磺化聚乙烯	182
第五节 其他氯系阻燃剂	182
一、六氯乙烷	182
二、三氯乙醛	183
三、五氯硬脂酸甲酯	183
第五章 有机磷系阻燃剂	185
第一节 芳香族磷酸酯	185

一、间亚苯基四苯基双磷酸酯	185
二、双酚 A 双(二苯基磷酸酯)	187
三、间亚苯基四(二甲苯基)双磷酸酯	189
四、磷酸三苯酯	190
五、磷酸二苯甲苯酯	192
六、磷酸二苯(二甲苯)酯	193
七、磷酸二苯异丙苯酯	193
八、磷酸二苯异辛酯	195
九、磷酸二苯异癸酯	196
十、磷酸三(甲苯)酯	197
十一、磷酸三(二甲苯)酯	198
十二、磷酸苯基叔丁苯基酯	199
十三、新型芳香族磷酸酯	199
第二节 脂肪族磷酸酯及环状磷酸酯	204
一、磷酸三乙酯	204
二、磷酸三丁酯	205
三、磷酸三异辛酯	206
四、磷酸三(2-丁氧乙基)酯	207
五、1-氧代-4-羟甲基-2,6,7-三氧杂-1-磷杂双环 [2.2.2]辛烷	208
六、三(1-氧代-2,6,7-三氧杂-1-磷杂双环[2.2.2]辛 烷-亚甲基-4)磷酸酯	209
七、2,2-二甲基-1,3-丙二醇-二(新戊二醇)双磷酸酯	211
第三节 膦酸酯	211
一、N,N-双(2-羟乙基)氨甲基膦酸二乙酯	211
二、甲基膦酸二甲酯	213
三、乙基膦酸二乙酯	215
四、丙基膦酸二甲酯	216
五、N-羟甲基-3-(二甲氧膦酰基)丙酰胺	216
六、琥珀酸二乙酯基二乙基膦酸酯	217
七、环状膦酸酯	218
第四节 其他磷系阻燃剂	219

一、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物	219
二、次膦酸盐	222
三、四羟甲基氯化磷	224
四、双(4-羧苯基)苯基氧化膦	225
五、双(4-羟苯基)苯基氧化膦	227
六、4-羟苯基二苯基氧化膦	229
七、其他氧化膦	229
八、膦酸苯基二苯砷酯齐聚物	231
九、Exolit OP550 及 OP560	233
十、Fyrol 系磷酸酯	233
十一、三(一缩二-1,2-丙二醇)亚磷酸酯	234

第六章 磷-卤系阻燃剂

第一节 脂肪族卤代磷酸酯

一、磷酸三(β -氯乙基)酯	235
二、磷酸三(β -氯异丙基)酯	236
三、磷酸三(β, β' -二氯异丙基)酯	237
四、磷酸三(2,3-二溴丙基)酯	239
五、2,2-二(氯甲基)-1,3-亚丙基四(β -氯乙基)双磷酸酯	240
六、2,2-二(氯甲基)-1,3-亚丙基四(β, β' -二氯异丙基) 双磷酸酯	242
七、四(β -氯乙基)-1,2-亚乙基双磷酸酯	243
八、四(β, β' -二氯异丙基)-1,2-亚乙基双磷酸酯	244
九、四(β -氯异丙基)-1,2-亚乙基二磷酸酯	246
十、2,2-二甲基-3-氯丙基双(β, β' -二氯异丙基)磷酸酯	247
十一、2,2-二(溴甲基)-3-氯丙基双(β, β' -二氯异丙基) 磷酸酯	248
十二、2,2-二甲基-3-溴丙基双(β -卤乙基)磷酸酯	248
十三、2,2-二甲基-3-溴丙基双(β, β' -二氯异丙基)磷酸酯	250
十四、三(2,2-二(溴甲基)-3-溴丙基)磷酸酯	252
十五、二(2,3-二氯丙基)-2-乙基己基磷酸酯	253
十六、四(2,3-二溴丙基)-1,2-亚乙基双磷酸酯	254
十七、FR 780	255