



合成树脂阻燃
配方及阻燃方法

化学工业部科技情报研究所

合成树脂阻燃配方及阻燃方法



化学工业部科学技术情报研究所

内 容 简 介

《合成树脂阻燃配方及阻燃方法》是一本以介绍实用配方为主的专业性技术资料。本资料共分十章，约收入500多种阻燃配方，内容较充实。其主要使用对象是从事合成树脂科研、生产和应用的化工、石油化工、轻工、宇航、电子、机械和建材等行业的广大科技人员，高等院校师生，乡镇企业管理人员。也可供有关专业人员应用参考。

本资料由枫晋同志编写，后经中国金属粘接学会常务理事、天津市合成材料工业研究所高级工程师蔡永源同志和化学工业部科技情报研究所副总编徐维正同志审定。责任编辑为向多英和张维特同志。由于时间仓促，欠妥之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

前 言

随着国内外三大合成材料在各方面不断推广和采用，为了防止材料燃烧，确保国家和人民生命财产的安全，人们对解决合成树脂阻燃问题提出了越来越迫切的要求。为此，许多国家对各种合成树脂阻燃也相应制定了有关规定。

在国外，对阻燃剂的研究开发美国起步较早，而日本是个新秀。到七十年代，国外阻燃剂的研制和生产已进入一个高潮。1960年美国阻燃剂消耗量仅为2.6万吨，1976年即增加到16万吨，1981年达到高峰，总消耗量为23.2万吨，1984年下降到18.6万吨，1985年为21万吨。据国外预测，1990年美国阻燃剂消耗量可望达到28万吨，1995年和2000年将分别达到36万吨和46万吨。从阻燃剂消耗分配来看，美国无机阻燃剂占第一位，其次是磷酸酯类，第三是溴化物类。

我国在阻燃科学技术方面起步较晚，六十年代才开始研制四溴乙烷等少数几种阻燃剂。七十年代我国虽然加强了阻燃科学技术的研究开发，到八十年代也只有40多种阻燃剂产品投产，年产量也只有5千吨左右，仍远远落后于工业发达国家。

近几年，在改革开放的方针指引下，我国的阻燃科学技术研究和阻燃产品的开发利用进一步受到重视。例如1986年4月化工部组织了阻燃剂生产厂家，召开了塑料阻燃剂座谈会，同时成立了全国阻燃剂行业协作组。1987年9月在青岛召开了全国首届阻燃学术报告会，同时还成立了在中国兵工学会领导下的全国阻燃学会。1989年下半年又将在北京召开国际性阻燃学术年会。随着化学工业的发展，可以预料，我国阻燃科学技术必将迎来一个新的发展时期。

为了满足从事环氧树脂、不饱和聚酯树脂、酚醛树脂、氨基树脂、聚氯乙烯树脂、丙烯酸酯树脂和聚氨酯树脂等研制、生产和加工应用单位对阻燃材料的要求，特编写《合成树脂阻燃配方及阻燃方法》专题资料，以供有关单位使用时参考。

目 录

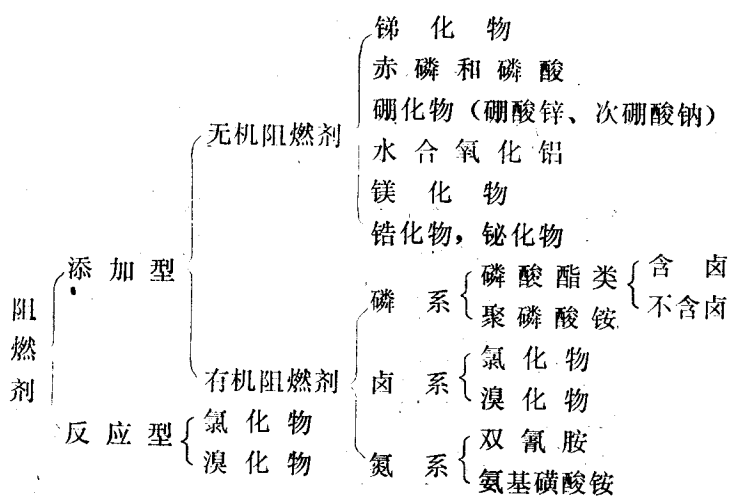
第一章	阻燃剂的分类	(1)
第二章	合成树脂燃烧机理和阻燃理论	(20)
第三章	阻燃性环氧树脂	(22)
第四章	不饱和聚酯树脂阻燃方法	(62)
第五章	聚氨酯树脂阻燃方法	(99)
第六章	酚醛树脂阻燃方法	(115)
第七章	阻燃性三聚氰胺甲醛树脂	(131)
第八章	阻燃性丙烯酸酯聚合物	(141)
第九章	阻燃性聚氯乙烯树脂	(173)
第十章	阻燃性聚烯烃树脂	(194)

第一章 阻燃剂的分类

第一节 概述

大多数高分子材料都是可以燃烧的。比如棉、麻、天然橡胶、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、ABS树脂、丙烯酸树脂、聚丙烯腈、不饱和聚酯树脂、环氧树脂、聚氨酯、酚醛和氨基树脂、氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶、聚硫橡胶和丁基橡胶等，在一般情况下都容易发生燃烧。燃烧可分为蒸发燃烧（如酒精、汽油、石蜡等）、分解燃烧（如煤、木材等）和表面燃烧（如木炭、焦炭等）三种。天然材料和高分子材料由于不会挥发，基本上以分解燃烧居多。为了防止燃烧，确保国家财产和人民人身安全，根据国内外有关安全防护和阻燃法规规定，必须对建材、纺织、电子电器、化工、石油、采矿和所有引进家电产品材料进行阻燃处理，使之达到一定的阻燃等级。在所有化学物质中，能够使高分子材料起到阻燃作用的物质，主要是元素周期表中的第V族N、P、As、Sb、Bi和第VII族的F、Cl、Br、I，另外还有B、Al、Mg、Ca、Zr、Sn、Mo和Ti等。但目前常见的只有N、P、Sb、Cl、Br、B和Al这些元素的无机化合物和有机化合物。

按参与高分子材料化学反应来分，常用阻燃剂可分为反应型阻燃剂、添加型阻燃剂和膨胀阻火涂层三大类，而添加型阻燃剂又有无机阻燃剂和有机阻燃剂之分。按元素来分，有机阻燃剂一般可分为磷系阻燃剂、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）；而无机阻燃剂又可分为锑化物，赤磷和磷酸类，硼化物类，水合氧化铝类，镁化物类〔如 $Mg(OH)_2$ 、 $MgSiO_3$ 〕和锆化物类、铋化物类等。



添加型阻燃剂是以物理分散状态，与高分子材料进行共混发挥阻燃作用的，而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。其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六倍。

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, 所以近年来它在国内外发展很快。1984年, 美国无机阻燃剂消费量占总消费量的54%以上, 而日本占64%。

表 1.1 列出一些无机阻燃剂主要品种, 但是, 目前国内外广泛被采用的只有红磷、氢氧化铝、三氧化二锑、硼化物和镁化物等。无机阻燃剂缺点是大量添加, 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 无机阻燃剂主要品种

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

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,

表 1.2 国外市场销售的氢氧化铝新品种

商品名称	特 性	用 途	生 产 厂 家
Hyflex 311	ϕ 11 μ 硅烷处理, 高填充	PP、PE	Salem Ind.
MICRAL 916	价格低廉, 游离水少	各种塑料	同上
MICRAL 932	ϕ 1 μ , 有机硅酮包复	各种塑料	同上
PGA-B	710- β 的喷雾干燥品	PP	Alcor chem.
Hydral 710-B	价格低廉, 可抑制烟	PP	Alcor chem.
Nycoat ATH	外观好, 分散性好	PPO	Nyco. Dir.
H-34HL	经疏水剂处理, 可增加流动性	不饱和聚酯	昭和轻金属
H-32I	偶联剂处理, 电器特性好	塑料	同上
H-320	适用于透明制品	塑料	同上
B-103, B-105			日本轻商公司
C-31, CM-45			住友铝精炼公司
Alcoca-c-30, 31, 331			美国Alcoca公司

原料易得，因此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整个无机阻燃剂的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。表1.2是近年来国外市场上新出现的氢氧化铝新品种。

二、氧化锑

氧化锑本身不能单独起很大阻燃作用，但是，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，因此是一种有效的助阻燃剂。它的主要品种是三氧化二锑。由于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。近年来国外出现的氧化锑主要品种见表1.3。

表 1.3 国外市场销售的氧化锑阻燃剂新品种

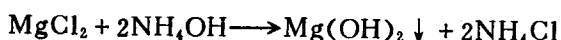
商品名	特 性	用 途	生 产 厂 家
ONCAR 23A	$Sb_2O_3/SiO_2 = 50/50$	PVC、PP、ABS	NL Industries
ONCAR 75R	$Sb_2O_3/SiO_2 = 25/75$	涂 料	同 上
CLA-1576	改善透明性和着色性	PVC	claremont polychemical
CLA-1700Firl Shield	改善透明性和着色性 改善耐冲击性	热塑性树脂 ABS、PP	同 上 PPG
HFR 201	Sb_2O_5 胶体水溶液、透明	纤 维	Nyacal
ZTA	喷雾干燥的 Sb_2O_3 粉末	PVC、PO、PS	同 上
AFR-100	抑烟、用量少	PVC	Arapahoe
Hyacal HA-9	五溴二苯醚和 Sb_2O_3 混合物	RIM	Nyacal
FCP100 300	以锑为主体的复合物	橡胶、塑料	铃裕化学
2476—Anti-mony oxide	—	—	whittaker, clark & Daniels (美)

三氧化二锑主要用于聚氯乙烯、聚烯烃、环氧树脂和不饱和聚酯等。例如70份聚丙烯，20份全氯环戊癸烷和10份三氧化二锑配合。平均自熄时间可达6秒；60份低压聚乙烯，30份全氯环戊癸烷和10份三氧化二锑配合平均自熄时间为4秒。

三、氢氧化镁

氢氧化镁是一种白色三方晶形结晶体，它不溶于水，但可溶于酸和铵盐溶液中，密度为2.36。氢氧化镁分解时生成氧化镁和水，它在塑料中主要起阻燃和消烟作用。

作为阻燃剂用的氢氧化镁可从氯化镁制取。其制备方法是將氯化镁溶于水里。加入氢氧化钠或氢氧化铵水溶液进行沉淀，然后把沉淀物进行过滤、水洗和干燥，即制得氢氧化镁。反应式如下：



氢氧化镁主要用于聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和ABS树脂，其添加量一般为40~200份。氢氧化镁对树脂具有良好阻燃作用。

四、硼系阻燃剂

(一) 无机硼化物

硼系阻燃剂包含无机硼化物和有机硼化物两种。硼在地球表面一般以硼氧化物、 H_3BO_3 和各种硼酸盐存在，如硼砂 $Na_2B_2O_7 \cdot 10H_2O$ 、方硼石 ($2Mg_3B_2O_7 \cdot MgCl_2$)、白硼钙石 ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 3H_2O$)、硬硼钙石 ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$)、斜方硼砂 ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$)、硅硼钙石 [$CaBSiO_4(OH)$] 和硼酸锌 $ZnO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$ 等。我国制备的硼酸锌阻燃剂为 $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ 。它是一种无毒、无味、无臭的白色粉末。ZnO含量为37~40%， B_2O_3 为45~49%， $H_2O \leq 1\%$ ，粒度(320目筛余物) $\leq 1\%$ 。

硼酸锌用作橡胶和塑料阻燃剂，阻燃效果良好。

另外还有一种 H_3BO_3 也是目前已采用的重要无机硼化物阻燃剂，它是用强酸和硼砂制备的。表1.4是部份添加型无机硼化物阻燃剂。

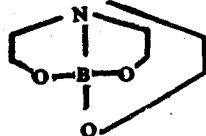
表 1.4 部份添加型无机硼化物阻燃剂

硼 化 物 名 称	用 途
$ZnO \cdot 2B_2O_3$ 或 $ZnO \cdot B_2O_3$	油 漆
$PbO \cdot 2B_2O_3$	
$2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$	扑 救 森 林 火 灾
$Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 12H_2O$	
各种硼酸盐	木 材
$4NaF \cdot 5B_2O_3 \cdot 5H_2O$	木 材
NH_4BF_4	聚 烯 烃
$Zn \cdot$ 四胺 $\cdot BF_4$ 复合物	聚 烯 烃

(二) 有机硼化合物

在硼系阻燃剂中，除了占主导地位的无机硼化物硼酸和硼酸盐之外，还有三(2,3-二溴丙基)硼酸酯等有机硼化合物。表1.5是部份有机硼化合物阻燃剂制备及用途。

表 1.5 部份有机硼化合物反应条件及用途

反 应 物	反 应 条 件	产 物	用 途
BCl_3, ROH	室 温	$(CH_3O)_3B$ 沸点: 68.5°C	木 材
$H_3BO_3, 甘油$	(1) 二噁烷, 回流 (2) 120°C 共沸蒸 馏 4 小时, 低真空	$CH_2-CH_2-CH_2$ O O O B	聚 氨 酯
$H_3BO_3,$ $N(CH_2CHOH)_3$			织 物

续表

反应物	反应条件	产物	用途
$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O})_3\text{B}$ Br_2	CCl_4 , $<18^\circ\text{C}$, 2小时, $2 \sim 4 \text{ mmHg}$	$(\text{BrCH}_2\text{CHBrCH}_2\text{-O})_3\text{B}$ 液体, $n_D^{25} = 1.5666$	聚氨酯
	$\text{R}'\text{-NH}_2$, 100°C 时混合, 200°C 熟化	含硼环氧化物 320°C 软化	环氧树脂
H_3BO_3 $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-N(CH}_3)_2$ $\text{CH}_3\text{CH(OH)-CH(OH)CH}_3$	苯, 回流	 沸点: 132°C $(8.5 \sim 33 \text{ mmHg})$	环氧树脂
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ HOOC-CH=CHCOOH H_3BO_3	150°C	硼酸化醇酸树脂	玻璃纤维 胶粘剂
H_3BO_3 , $\text{CH}_3\text{-ph(NCO)}_2$	干燥 N_2 , 110°C 0.5小时	硼酸化异氰酸酯聚合物	多种材料

下面介绍我国生产并已广泛应用的三(2,3-二溴丙基)硼酸酯阻燃剂。

本品是由2,3-二溴丙醇和三氧化二硼进行酯化脱水反应制得的,收率90%以上。这种化合物不仅阻燃效果好,而且具有消烟作用,易于加工,对制品性能影响小。主要用于不饱和聚酯、酚醛树脂和聚氨酯中。其反应方程式和物理性能如下:

反应式:

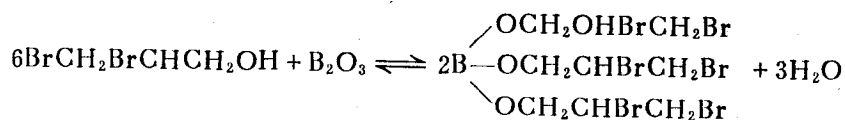


表 1.6 三(2,3-二溴丙基)磷酸酯阻燃剂的物理性能

项 目	性 能
分 子 式	$C_9H_{15}B Br_6O_3$
分 子 量	661.8
外 观	浅黄色—琥珀色油状液体
n_D^{25}	1.5666
含 溴 量	72.4%
溶 解 性	溶于苯、甲苯、丙酮、三氯乙烯、有机溶剂，不溶于水

五、红磷

红磷是一种用途很广的新型阻燃剂。它与白磷不同，在空气中相当稳定。红磷是由白磷在 400℃ 下经加热数小时后制得的，通常是无定形态。红磷可用作环氧树脂等许多树脂的阻燃剂。由于红磷添加量少，溶解性差和熔点高 (>500℃)，因此红磷阻燃聚合物，比其它阻燃剂有更好的阻燃物理性能。

第三节 磷系阻燃剂

磷系阻燃剂包含含卤磷酸酯和非含卤磷酸酯两种。另外还有磷酸铵、聚磷酸铵、磷、氧化磷和磷盐等。含卤磷酸酯挥发性低、无色、无嗅、耐水解，但耐热性较差；而非含卤磷酸酯耐热性较好，具有增塑性，主要用于聚氯乙烯树脂。

表中磷酸辛基二苯酯已被美国食品医药局 (FDA) 批准为无毒增塑剂，把它加入聚氯乙

表 1.7 常用的含卤和非含卤磷酸酯及磷化物

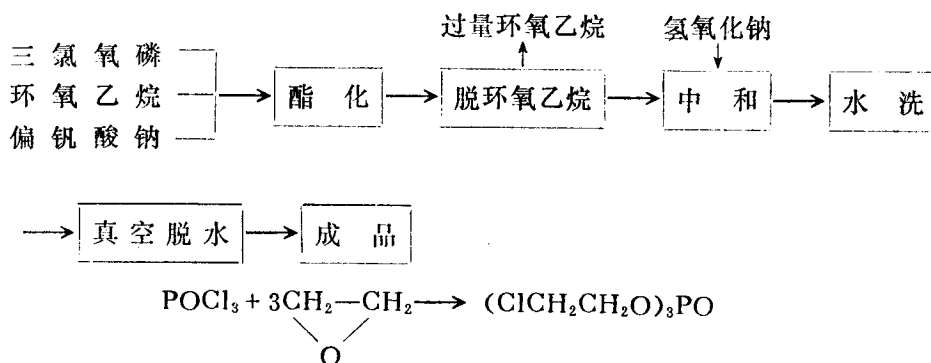
种 类	名 称	分 子 量	磷 (%)	卤 素 (%)
含 卤 磷 酸 酯	三(β-氯乙基)磷酸酯	286	10.8	37 (Cl)
	三(2,3-二溴丙基)磷酸酯	698	4.4	68.8 (Br)
	三(2,3-二氯丙基)磷酸酯	431	7.2	49.4 (Cl)
	三(2,3-氯溴丙基)磷酸酯			
	四羟甲基氯化磷(THPC)			
非 含 卤 磷 酸 酯	磷酸三辛酯	434	7.1	
	磷酸丁乙醚酯	398	7.8	
	磷酸辛基二苯酯	362	8.6	
	三(甲苯基)磷酸酯			
	三(二甲苯基)磷酸酯			
	三(异丙苯基)磷酸酯			
	三(苯基)磷酸酯			
	磷酸三丁酯			

烯树脂中，可用于食品和医药包装。另外还有用于纺织品处理的N-羟甲基二甲基磷酸基丙酰胺和三（氮丙啶）氧化磷等。

下面重点介绍几种含卤磷酸酯

一、三（β-氯乙基）磷酸酯

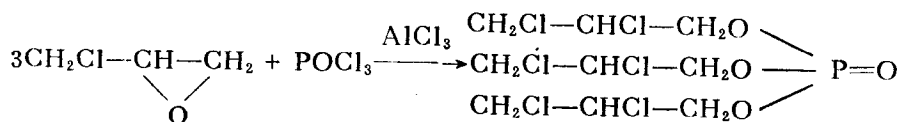
三（β-氯乙基）磷酸酯是一种浅黄色油状液体，可溶于醇、酮、氯仿、四氯化碳和芳烃中，不溶于一般脂肪烃，水中溶解度为4.64%（20℃）。它是由三氯氧磷和环氧乙烷在催化剂偏钒酸钠催化和45~50℃温度下，通过保温反应2小时后制得的。其工艺流程如下：



由于分子中同时含有磷和氯，所以它的阻燃效果较为显著，可用作聚氨酯、酚醛树脂、聚酯酸乙烯、醋酸纤维素和聚氯乙烯等阻燃剂。国外主要牌号有美国Union Carbide公司的Flexol 3CF、美国Celanese公司的Celluflex CEF和西德Bayer公司的Disflamoll TCA。

二、三（2,3-二氯丙基）磷酸酯

三（2,3-二氯丙基）磷酸酯是一种浅黄色粘稠液体，比重(25℃)1.5129，闪点251.7℃，折光率(n_D^{25})1.5019，皂化值为790.6，可溶于氯代溶剂，具有中等毒性。本阻燃剂不易挥发和水解，对紫外线稳定性良好。它是由环氧氯丙烷和三氯氧磷在二氯乙烷溶剂中，在85~88℃温度和无水三氯化铝催化下制得的。



它主要用作不饱和聚酯、环氧树脂、聚氨酯和酚醛树脂等阻燃剂，国外主要商品名称牌号有美国斯托福公司的Fyrol FR-2、Celanese公司的Celluflex FR-2，日本大八化学公司的CRP和日本油脂公司的ニツサンアンフラム3PC。

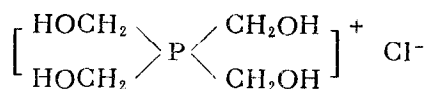
三、三（2,3-二溴丙基）磷酸酯

三（2,3-二溴丙基）磷酸酯是一种淡黄色粘稠清澈透明液体，不溶于水和烃类溶剂，可溶于卤代烃、醇、酮和芳香族溶剂，折光率(n_D^{25})为1.5730。本品毒性较大，目前国外已停止使用。它是由丙烯醇溴化生成二溴丙醇，然后与三氯氧磷以无水三氯化铝为催化剂反应制得的。

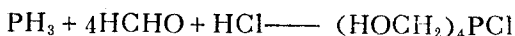
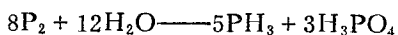
本品可用作聚苯乙烯泡沫塑料、聚乙烯、聚丙烯和聚氨酯树脂的阻燃剂。国外主要牌号有美国斯托福公司的Pyrol HB-32，Michigan公司的Firemaster T23P和日本大八化学公司的CR-10、日本油脂公司的ニツサンアンフラム等。

四、四羟甲基氯化磷 (THPC)

化学结构式:



四羟甲基氯化磷是由 PH_3 、 HCHO 和 HCl 等原料合成:



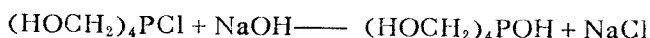
本品对棉纤维具有良好的阻燃效果,如与含氮化合物并用,可赋予棉织物以耐久性的阻燃性能。

本品商品牌号有英国的Albright和Wilson公司生产的Proban CC、210和Proban NX。

五、四羟甲基氢氧化磷

四羟甲基氢氧化磷是由1摩尔四羟甲基氯化磷和1摩尔氢氧化钠反应制得的。

反应式:



使用本品整理织物,其手感都比用THPC有所改进。本品除使轧一烘一焙工艺之外,也可用氨熏法,工艺如下:

1. 浸轧

可用普通的浸轧设备,采用一浸一轧或一浸二轧。配方浓度一般要和轧余率相配合,增重以15~20%为宜。

配方: (加工268克/米²纯棉布)

四羟甲基氢氧化磷	30% (含磷5.4%)
三聚氰胺甲醛树脂	适量
柔软剂	适量
滴湿剂	适量

2. 预烘

可用普通的热风针板拉幅机,出布含湿率以10~20%为好。最好在出烘房处设有含湿检测器。

3. 氨熏

主要用于代替高温焙烘,通过氨的作用使在纤维内部形成更大的高分子齐聚物。氨熏要求用液氨蒸发后通入氨气,如果带入水汽将会影响固着效果。

4. 水洗氧化

水洗要避免用肥皂,以防生成钙皂影响阻燃性,双氧水氧化目的是使三价磷充分氧化为五价磷,以提高耐洗性。

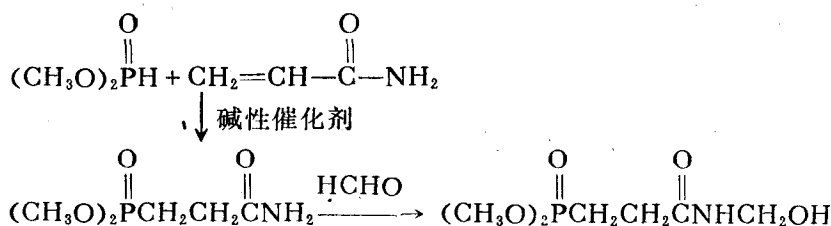
5. 防缩

对工作服等要求缩水率小的织物可进行机械防缩处理,这样既改善了缩水,又可改进手感。

六、丙烯酰胺磷酸酯

其代表性商品为瑞士Ciba-Geigy公司的Pyrovatex CP。主要组成为N-羟甲基二甲基磷酸基丙酰胺。

制法：由二甲基亚磷酸酯和丙烯酰胺作用，再用甲醛进行羟甲基化而制得。其反应方程式如下：

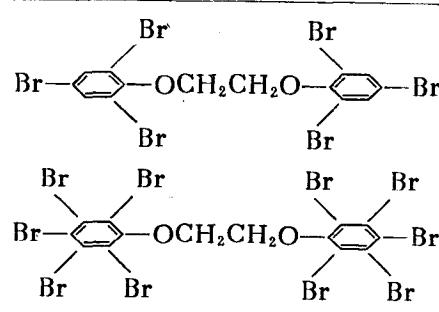
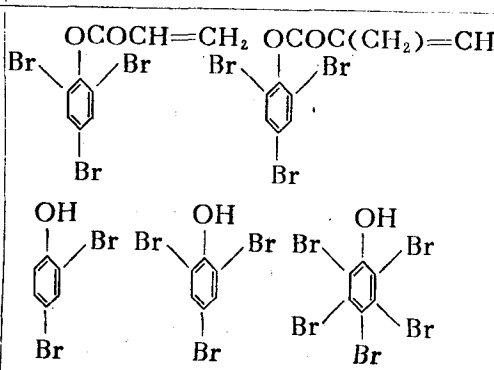


实际应用结果表明,Pyrovatex CP对人体安全可靠、无毒,是一种对棉织品阻燃持久性良好的阻燃剂。另外美国Mobil公司的环状磷酸酯齐聚物Antiblaze19也可用于处理涤纶纤维。

第四节 溴系阻燃剂

溴系阻燃剂的品种,目前国外已达到60种左右,国内已研制和生产的也有数十种。溴系阻燃剂一般阻燃效果是脂肪族>脂环族>芳香族,而热稳定性却恰好相反。表1.8中列出了目前使用的具有代表性的溴系阻燃剂。一般脂肪族和脂环族成型加工温度较低(低于200℃);而芳香族含溴阻燃剂却可高达315℃。目前国内外已被开发并逐步推广的有热稳定性较好的和毒性较低的四溴双酚A和十溴二苯醚。

表 1.8 溴系阻燃剂主要品种

类别	添加型溴系阻燃剂	反应型溴系阻燃剂
脂肪族类和脂环族类	四溴丁烷、四溴乙烷、 六溴环十二烷,双(三溴苯氧基)乙烷、 六溴三丙烯异氰酸酯	$\text{CH}_2=\text{CHBr}$, $\text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_2\text{OH}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Br} \\ \\ \text{HOCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$, 2,3-二溴正丙醇 $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OOCCH} \\ \quad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{Br} \quad \text{Br} \\ \text{Br} \quad \text{Br} \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{HCCOOCH}_2\text{CHCH}_2 \end{array}$
芳香族	五溴甲苯,五溴氯苯, 六溴苯,五溴乙苯	溴化苯乙烯
酚类		

类别	添加型溴系阻燃剂	反应型溴系阻燃剂
环氧类		
双酚类	 	
二苯醚类	 <p>五溴二苯醚混合物 八溴二苯醚</p>	<p>—</p>

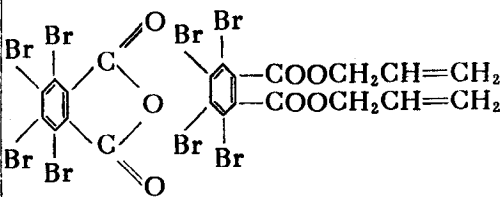
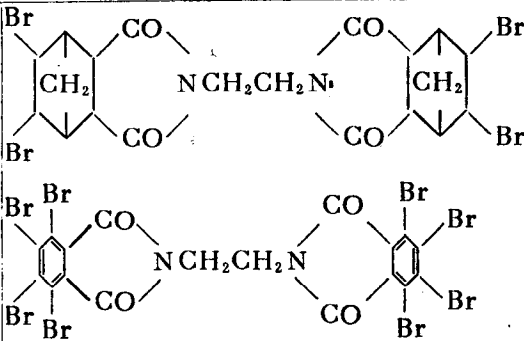
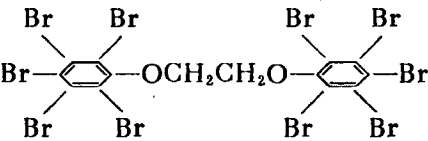
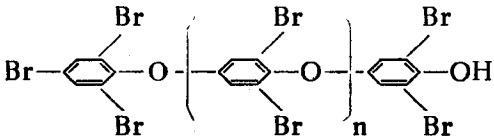
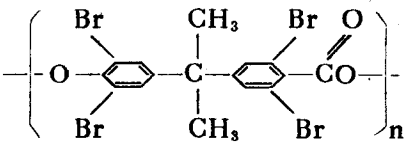
类别	添加型溴系阻燃剂	反应型溴系阻燃剂
羧酸类		
酰胺类		
齐聚物	阻燃聚碳酸酯 溴代环氧树脂 多溴酚类 (三溴苯酚)	

表 1.9 其它芳香族溴系阻燃剂

商品名	结 构 式	含溴量	熔点 (°C)	分解温度 (°C)	生产厂家
Pyrochek77B		77	320	337	Flrro Corp.
935P (PO-649)		62	230	312	GLC
FG-7500		50.6	208~228	380	帝人化成
FR-1025	聚(五溴甲苯基)丙烯酸酯				Ameribrom
DDS433	溴氯化石蜡				Dow

从实用观点看，目前仍以有机含溴阻燃剂和无机阻燃剂红磷和锑化物等复合并用效果较好。

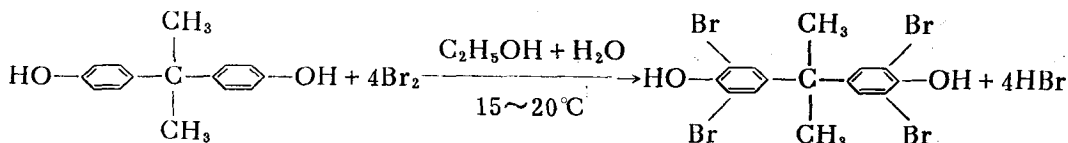
下面介绍几种主要的溴系阻燃剂。

一、四溴双酚A

四溴双酚A是一种白色粉末状的反应型阻燃剂，熔点为179~181℃，溴含量58.8%，开始分解温度240℃。天津有机化工二厂、浙江省瑞安化工厂和浙江化工所等单位均有批量生产。

其生产方法是：将双酚A溶于甲醇或乙醇水溶液中，在室温下进行溴化，溴化之后再通入氯气。

工艺路线：

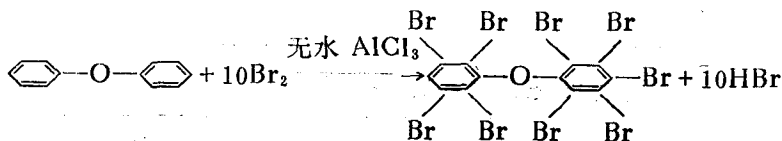


四溴双酚A主要用作环氧树脂和聚碳酸酯反应型阻燃剂，也可作ABS、抗冲击聚苯乙烯、AS树脂和酚醛树脂等的添加型阻燃剂。

二、十溴二苯醚

十溴二苯醚是一种白色或淡黄色粉末的添加型阻燃剂。熔点为304~309℃，溴含量83.3%。本品特点是热稳定性好、毒性小、应用范围广。目前天津汉沽盐场已投入批量生产。

工艺路线：



本品主要用作聚乙烯、聚丙烯、ABS树脂、聚苯乙烯、环氧树脂、PET、PBT和硅橡胶等材料的阻燃剂。它如与三氧化二锑并用，其阻燃效果会更好。

三、四溴双酚A双(2,3-二溴丙基)醚

本品是一种白色或淡黄色粉末的添加型阻燃剂，熔点为85~105℃，溴含量67.77%，分解温度为270℃。其制备方法是：

将四溴双酚A溶于氢氧化钠、乙醇或甲醇溶液中，与氯丙烯反应生成四溴双酚A双(丙烯基)醚，然后把此生成物溶于卤代烷(四氯化碳或三氯甲烷中)，加入溴进行溴化，溴化后加入适量的氢氧化钠水溶液除去未反应的溴，蒸出溶剂后即制得本品。

本品主要用于聚丙烯、聚苯乙烯、AS树脂，也可用于聚丙烯纤维和聚酯纤维。

四、双(2,3-二溴丙基)反丁烯二酸酯(FR-2)

本品是一种白色粉末状的反应型阻燃剂，溴含量62%以上，热分解温度为220℃，熔点63~68℃。它是由过量二溴丙醇和顺酐在硫酸催化下进行减压酯化制得的。其工艺路线是：

