

# 我国阻燃剂生产现状与发展趋势

梁诚 (中石化南京化工厂, 南京 210038)

**摘要** 本文介绍了国内阻燃剂生产现状, 目前无论是品种和产品质量等与国外先进水平相比仍有较大差距, 因此就我国阻燃剂发展方向作了论述。

**关键词** 阻燃剂, 生产, 发展

## Development trend and production situation of fire retardant in China

Liang Cheng

(Nanjing Chemical Plant, SINOPEC, Nanjing 210038)

**Abstract** The production situation of fire retardant at home are introduced, and now there is a large gap in variety and quality as compared with advanced foreign standards. The prospect of development of fire retardant are also described.

**Key words** fire retardant, production, development

阻燃剂是合成高分子材料加工的重要助剂之一, 其功能使合成材料具有难燃性、自熄性和消烟性。随着合成材料的迅猛发展, 刺激和推动了阻燃技术快速发展。

### 1 生产现状

1999 年我国阻燃剂总产能约为 13 万 t/a, 其中氯系阻燃剂约为 10 万 t/a, 占 77%; 磷系(含卤化)约 0.7 万 t/a, 占 5.4%; 溴系约 0.8 万 t/a, 占 6.2%; 无机阻燃剂 1.5 万 t/a, 占 11.5%。生产厂家达 50 余家, 品种近 50 种, 但专用阻燃剂品种不多, 常用的品种有 20~30 种。1999 年国内阻燃剂产量约 5.98 万 t, 其中氯系产量约 5 万 t, 占总产量的 83%, 主要品种有 42 型、52 型氯化石蜡, 还有少量的 70 型氯化石蜡。溴系阻燃剂产量约 0.25 万 t, 占 4.2%, 主要品种是多溴二苯醚、六溴醚、八溴醚、聚 2, 6 - 二溴苯醚、四溴双酚 A 及其齐聚物等。磷及卤化磷系阻燃剂产量约

0.24 万 t, 约占 4%, 主要品种为磷酸烷(芳)基酯及氯(溴)化磷酸酯。无机类产量为 0.5 万 t, 占 8.3%, 主要品种为氢氧化铝(镁)、三氧化二锑、红磷等。

近年来, 我国阻燃剂有一定量进出口, 出口品种主要为 42 型、52 型及少量 70 型氯化石蜡, 年出口量约为 5000t, 进口主要是溴系阻燃剂, 进口量约为 3000t。

目前我国阻燃剂仍以有机卤素类为主, 其中氯系所占比例过大, 而氯系中氯化石蜡 70 型产量太少, 与国外相比有很大差距, 我国阻燃剂结构与国外比较见表 1。

表 1 我国阻燃剂结构与国外的比较 %

阻燃剂类别	美国	日本	欧洲	中国
氯系	8	5.4	11	83
溴系	10	21	20	4.2
磷及卤化磷系	16	9	16	4
无机系	60	64	50	8.3

作者简介: 梁诚, 男, 工学学士, 工程师, 现主要从事精细化工开发、咨询与信息工作, 曾公开发表论文 60 余篇。

从表 1 可以看出, 我国的阻燃剂结构不尽合理, 我们应参考国外阻燃剂产品结构, 结合国情重点发展含氯量高的氯系、溴系、磷及卤化磷系和无机系阻燃剂。

## 2 研究开发方向

在 2000~2010 年间, 我国阻燃剂行业将保持较高的发展速度, 估计将略高于 1990~2000 年, 将以 6%~7% 速度增长。阻燃剂的主要发展趋势是, 卤系阻燃剂(包括含卤磷酸酯)将会继续使用, 且用量将会有所增加, 但产品结构将进行较大的调整, 对多溴二苯醚将审慎对待; 磷氮系膨胀型阻燃剂、氮系阻燃剂及含氟类阻燃剂将进一步发展并为人们所青睐; 复合阻燃体系兼具多种阻燃剂的特性, 不同阻燃剂的复合协调作用为高分子材料阻燃开辟了广阔的前景; 无毒、抑烟的无卤无机阻燃剂将进一步开发并得到了广泛的应用; 随着法规不断完善、健全, 为阻燃剂发展提供了广阔的空间。

### 2.1 氯系阻燃剂

氯系阻燃剂以含氯量较高的氯化石蜡为主。我国目前阻燃剂产品中氯系占 83%, 其中主要是氯蜡-52 和氯蜡-40, 而性能优异的氯蜡-70 仅占氯系阻燃剂产能的 10% 左右。目前氯系阻燃剂正朝着无污染、高纯度、高热稳定性、高含氯量方向发展, 其代表产品便是氯蜡-70, 而我国氯蜡-70 生产规模偏小、布局分散、多采用污染严重的四氯化碳溶剂法工艺合成, 产品质量达不到合成材料应用的要求。建议我国应淘汰规模小、水平低、竞争能力差的低含氯量的氯化石蜡装置, 加快氯蜡-70 的发展, 采用不破坏环境的水相法工艺生产氯蜡-70, 国内应重点解决和突破水相法技术中工程化的问题。

含氯量为 30%~40% 的氯化聚乙烯常作为阻燃剂应用于塑料工业, 但因其热稳定性差, 要加大复配稳定剂的研究开发力度。

国外已经使用的全氯环戊癸烷和反应型氯系阻燃剂氯菌酸, 国内应加强进行研究和开发。

### 2.2 溴系阻燃剂

尽管溴系阻燃剂, 尤其是主要产品多溴二苯醚, 被认为在热分解后会产生有剧毒的溴化二苯并二噁英和溴化二苯并呋喃, 为此, 世界卫生组织多次召开专门会议讨论多溴二苯醚阻燃剂的安全性问

题, 希望通过限制或不使用溴系阻燃剂, 力图加快阻燃剂的无卤化过程。但由于溴系阻燃剂的阻燃性、加工性、物性等综合性能优良, 价格适中, 且由于寻找溴系阻燃剂代用品困难, 故迄今为止尚无任何国家明文禁用溴系阻燃剂。日本、美国多家权威性机构发布报告认为, 多溴二苯醚安全性值得信赖。世界卫生组织下属的国际化学品安全计划委员会也认为, 溴系阻燃剂对人类与环境危害尚属有限, 应加强有效管理, 而毋庸禁用。

综上所述, 在溴系阻燃剂缺乏合适替代品的前提下, 溴系阻燃剂在世界范围内, 尤其是发展中国家不仅会使用相当长时间, 而且还将保持相当的增长速度。目前多溴二苯醚的需求量在东南亚、日本、美国仍高居首位。国内外最新开发的有机阻燃剂仍大多以溴系为主。

溴系阻燃剂研究方向为, 开发挥发性低、热稳定性好的阻燃增效剂; 开发能与热塑性塑料反应形成交联结构的阻燃剂, 使其在发挥阻燃作用的同时, 还能改善塑料的机械性能; 开发性能独特、毒性低、挥发性低的高溴含量的阻燃剂; 一些脂肪族和脂环族溴系阻燃剂、具有溴-磷协同和溴-氮协同作用的阻燃剂; 适应于工程塑料和能满足其他特殊要求的(如耐高温、抗紫外线、难迁移等)的溴系阻燃剂会得到重视和发展。

目前已经广泛使用的四溴双酚 A、溴化聚苯乙烯、聚丙烯五溴苄酯、1,2-双(五溴苯基)乙烷、四溴双酚 A 碳酸酯低聚物、溴代环氧树脂、聚二溴苯醚、六溴环十二烷、三溴苯基烯丙基醚、聚二溴苯乙烯、八溴醚、TBC、HBCD 等将会有进一步发展。

应加大四溴双酚 A 环氧低聚物, 溴化芳香族三嗪、乙撑[双(四溴邻苯二甲酰亚胺)]、三(二溴苯基)磷酸酯、溴代三甲基苯基氢化茛、丙烯酸五溴苄酯与三元乙丙橡胶接枝共聚的阻燃母粒的开发力度。

### 2.3 磷系阻燃剂

磷系阻燃剂也是一种阻燃性能良好的阻燃剂, 在全球阻燃剂非卤化动向的驱使下, 国外对此进行了大量的研究, 应用很广。如美国磷系阻燃剂消费量已经超过溴系阻燃剂。近 10 年磷系阻燃剂成为国内阻燃剂研究与开发的热点, 已开发 30 个品种, 但还远远不能满足合成材料工业发展的需求。

稳定性、多功能及低毒是磷系阻燃剂的发展方向。磷系阻燃剂大多是液体,因而,挥发性低、耐热性差是小分子磷系阻燃剂的主要缺点。为了克服这些缺点,今后应重视发展大分子量的化合物和齐聚物。磷系阻燃剂按用途可分为添加型和反应型阻燃剂,目前国内主要是添加型。反应型阻燃剂与聚合物发生反应而成为聚合物结构的一部分,具有不挥发、阻燃性持久等特点,今后应重点发展。

目前应重点发展的品种有非卤磷酸酯类,如异癸基二苯基磷酸酯、2-乙基己基二苯基磷酸酯、磷酸三异丙苯酯等;高分子量缩合磷酸酯,如美国孟山都公司开发的 Phosgard 2XC, Stauffer 公司开发的磷酸氯乙酯聚合物;膦酸酯类,如双(2-氰乙基)-乙烯基膦酸酯;磷腈衍生物类,如六胺基环己膦腈;磷盐类,如美国 Cyamide 公司开发的 Cyagard AF-1,乙撑双[三(2-氰乙基)溴化磷];含磷二元醇和多元醇类,如 N,N-双(2-羟乙基)氨基磷酸二乙酯, FMC 公司生产的主要产品 FR-D 和 FR-T 等。氧化膦类,如国内开发的适应于工程塑料的新型磷系阻燃剂双(4-羧苯基)苯基氧化膦,双(4-羟苯基)苯基氧化膦和 4-羟基二苯基氧化膦等。

尤其是磷-氮系列阻燃剂,该系列阻燃剂阻燃效果好、热稳定性高、无烟、低毒,是新型反应型阻燃剂,如 N-羟甲基丙酰胺类甲基膦酸酯系列。

磷-氮系膨胀阻燃剂具有一系列优点,可赋予阻燃材料在性能、环保及价格等方面的较佳综合平衡,所以今后 10 年将得到特别重视和发展。目前国内应用的多元醇磷酸酯三聚氰胺盐,国外使用的 Exolit 系列和 Spinflam 系列,都值得关注和发展。

## 2.4 氨基阻燃剂

氨基阻燃剂,主要指三聚氰胺及其衍生物。它们可以单独使用,有的是膨胀型阻燃剂的主要组分。该类阻燃剂无卤、低毒、无腐蚀、对热和紫外线稳定、阻燃效率高且价廉。除三聚氰胺外,还有三聚氰胺的氰脲酸盐、磷酸盐、硼酸盐、胍盐、双氰胺盐等。目前市场上销售的 Melapur 系列阻燃剂即是氨基阻燃剂。

## 2.5 无机阻燃剂

无机阻燃剂在合成材料中,除了有阻燃效果外,还有抑制发烟和氯化氢生成的作用,因而近年来得到广泛的应用。无机阻燃剂多以物理方法提高

合成材料的阻燃和消烟能力,赋予材料无毒性、无腐蚀性和价格低廉等优点。目前在一些工业发达国家,无机阻燃剂消费量远远高于有机阻燃剂,主要使用的品种有氢氧化铝、氢氧化镁、红磷、三氧化二锑等。

金属氢氧化物存在的主要问题是填充量大,否则就无良好的阻燃效果,但填充量大必然导致树脂混炼、成型时流动性差,使合成材料的加工和机械性下降。为了既满足阻燃效果,又不影响材料的性能,无机阻燃剂超细化、表面处理技术已成为当今阻燃技术开发的一个热点。主要使用的表面处理剂有硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、长链脂肪酸及其盐、疏水性润湿剂等。

红磷是一种有效的阻燃剂,但由于它在摩擦碰撞时易燃,因此红磷包覆技术是无机阻燃剂又一个研究重点,目前主要采用高碳聚合物或金属氢氧化物进行包覆。

三氧化二锑是传统的无机阻燃剂,它是卤素阻燃剂的重要协同剂。但由于其有毒,近年来国内外都在寻找替代品。因此阻燃技术近年来又出现了非锑化动向。目前能部分或全部取代三氧化二锑的助阻燃剂有硼酸锌、硫化锌、锡酸锌、锆化合物和钼化合物。

## 2.6 复合型阻燃剂

在现代阻燃技术中,阻燃剂的复合技术是极其重要的一个方面。复合阻燃体系兼有多种阻燃剂的特性,不同阻燃剂的复合协同作用为合成材料阻燃开辟了广阔的前景。阻燃剂的复合可以在有机类、无机类及它们相互之间进行。其中有机和无机类阻燃剂的复合使用更广泛,这类复合体系兼有有机阻燃剂的高效和无机阻燃剂的低烟、无毒功能,能有效降低成本和减少无机阻燃剂的用量,改善材料的功能。复合型阻燃剂成为阻燃剂发展方向之一。

## 2.7 抑烟剂

火灾时烟是最先产生且最易致命的因素,据资料统计,火灾中死亡人数有 80% 是烟窒息所致。当代阻燃剂技术中“阻燃”和“抑烟”相提并论,对某些高聚而言,“抑烟”比“阻燃”更为重要,尤其是含卤阻燃剂以及锑化合物是主要发烟源。因此今后相当长时间内抑烟剂将是阻燃剂中增长较快的品种之一。目前研究认为钼类化合物是迄今为止发现的最好的抑烟剂。

(下转第 11 页)

已实现共混型 TPE (NBR/PP) 工业化, 商品名为 Geolast, 其耐油、耐醇性能优于 NBR, 比氯醇橡胶廉价, 外观质量好, 广泛用于密封垫件、软管及液压胶管。AES 公司推出由 Exxon 公司开发的商品名为 Tresfisin (IIR/PP) 共混型 TPE, 是通过动态硫化制得的, 其特点是耐气密性极佳, 适用于制作药品瓶、药塞、针筒塞、球内胆等。后来孟山都公司又推出了商品名为 Vyram (NR/PP) 共混型 TPE, 其耐磨性极佳, 适用于制造实心轮胎和机器用胶辊。一般来说, TPE 的价格要高于通用型橡胶, 但由于 TPE 在经济上有如下优点, 所以有一定的竞争能力; 如采用热塑性加工工艺, 节省费用; 性能优异, 可改变制品结构, 降低能耗; 比重小, 填充量大, 能大幅降低制品成本。

以汽车为代表的众多产业, 正致力于向国际化发展, 如果考虑到环保、轻量化、节约能源和物资再循环等问题, TPE 的发现就显得越发重要。TPE 的未来将向以下几个方面发展:

- (1) 采用全新技术制造新型的 TPE;
- (2) TPE 复合技术;

- (3) 具有耐久性的交联型 TPE;
- (4) 与生态学、物资再循环相关的新需求的创立;
- (5) 开发 TPE 新市场。

### 参考文献

- 1 陈占勋, 孔祥民, 许淑贞. 共混型热塑性弹性体的研究. 高分子材料科学与工程, 1987, 1 (1): 49~53
- 2 邓本诚等. 橡胶并用与橡塑共混技术—性能、工艺配方, 北京: 化学工业出版社, 1998, 6
- 3 梁鸿辉. 橡塑共混型热塑性弹性体的新动向. 合成橡胶工业, 1990, 6: 421~425
- 4 孙文源, 刘彦驹. 动态硫化技术及其发展, 弹性体, 1991, 4: 56~60
- 5 竹村泰彦. 热塑性弹性体技术与市场开发的动向及未来. 橡胶工业, 1997, 12: 737~741
- 6 黄汉生. 国外热塑性弹性体的发展. 特种橡胶制品, 1990, (6): 1~4
- 7 朱玉俊, 王勋林. 共混型热塑性弹性体的形态结构研究. 高分子材料科学与工程, 1989, 1 (1): 81~84
- 8 邓本诚等. 橡胶塑料共混改性, 北京: 中国石化出版社, 1996

收稿日期: 2000 - 11 - 29

(上接第 7 页)

### 3 建议

阻燃剂与其它塑料助剂不同, 后者能提高塑料的性能, 改善加工工艺, 延长材料寿命, 而阻燃剂不仅会恶化塑料性能, 增加加工的困难, 缩短使用寿命, 并且会提高生产成本。其作用只有在火灾时才会体现, 因此制定相应的标准和法规非常重要。阻燃技术已经引起世界的重视, 现在需要按我国实际情况, 逐步制订阻燃产品和测试方法的标准, 健全和完善有关法规, 从而推动阻燃剂的发展。

目前国内对阻燃机理的研究还不够, 只有将机理研究透彻, 阻燃剂和阻燃材料的开发才有针对性和目的性, 达到“阻燃设计”的目标。

应大力开发阻燃母粒, 母粒具有添加量少、使用方便、成本低等特点, 还可以综合多种功能, 所

以开发多功能阻燃母粒是今后研究工作的主要内容之一。

### 主要参考文献

- 1 于永中. 阻燃剂手册. 北京: 群众出版社, 1999
- 2 薛恩钰, 曾敏修. 阻燃科学与应用. 北京: 国防工业出版社, 1988
- 3 Green J. Journal of Fire Sciences, 1994, (12): 551
- 4 Polymeric Material Encyclopedia. Boca Raton: CRC Press, 1996
- 5 张志新. 阻燃剂. 化工技术经济, 2000, 18 (3) 55
- 6 欧育湘, 李巧玲. 未来高效阻燃系统. 化工进展. 1999, 17 (4): 14~16
- 7 贡长生. 积极开发磷—氮系阻燃剂. 现代化工, 1996, 16 (2): 14
- 8 C & EN, 1997 - 02 - 24: 19~20
- 9 US, 3896187, 1975
- 10 US, 3997505, 1978
- 11 DE, 4026883, 1992

收稿日期: 2001 - 4 - 5