

# 阻燃理论

◎ 李建军 欧育湘 编著



科学出版社

# 阻燃理论

李建军 欧育湘 编著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

阻燃理论是阻燃科学的重要组成部分,也是其核心和难点,近年来正快速发展和深化,但目前远未成熟。本书是作者结合多年的实践经验,根据十余年来作者发表的及国内外有代表性论著中的阻燃机理部分编著而成。全书共8章,第1章为高聚物燃烧的基本理论,第2~6章分别论述了卤系、磷系、膨胀系、其他系(主要是无机系)及高聚物纳米复合材料的阻燃机理,第7章为抑烟机理,第8章汇总了14种测定高聚物性能的技术手段,且与阻燃实例相结合。全书反映了近年国内外阻燃理论方面的进展及概貌。

本书可供大专院校高聚物阻燃相关专业的师生及科研、生产单位的研发人员使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

阻燃理论 / 李建军, 欧育湘编著. —北京: 科学出版社, 2013. 1

ISBN 978-7-03-036406-7

I. ①阻… II. ①李… ②欧… III. ①阻燃剂-复合材料 IV. ①TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 319064 号

责任编辑: 张海娜 杨向萍 / 责任校对: 桂伟利  
责任印制: 张 倩 / 封面设计: 陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2013年1月第一版 开本: B5(720×1000)

2013年1月第一次印刷 印张: 15

字数: 297 000

定价: 75.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

## 作者简介



李建军,1963年4月出生于四川蓬溪,1995年毕业于北京理工大学,获工学博士学位,研究员,享受国务院特殊津贴专家,广州市第十三届人大代表。曾任金发科技股份有限公司副董事长、总经理,先后获“广东省劳动模范”、“广东省五一劳动奖章”和“广州市劳动模范”等称号,获国家科学技术进步奖二等奖两项,广东省、广州市科技进步奖多项及发明专利多项;曾任《中国工程科学》第二届理事会理事,《塑料》杂志编委,中国民营科技促进会副理事长;现任中国塑料加工工业协会副理事长,多功能母料专业委员会理事长,全国塑料标准化技术委员会委员,全国塑料标准化技术改性塑料分技术委员会常务副主任委员,北京理工大学、中山大学、西南科技大学兼职教授。编著及翻译专著《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》、《阻燃塑料手册》、《阻燃聚合物纳米复合材料》、《塑料添加剂手册》等6部,发表学术论文28篇。



欧育湘,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,1979~1982年在英、美两国从事物理有机化学研究。曾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,是我国著名含能材料及阻燃材料专家。长期致力于含能材料和阻燃材料的研究,已出版著作20多部,发表论文300多篇,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,发表专文报道其对中国阻燃科学技术的杰出贡献。

## 前 言

阻燃是减灾防灾的基本策略之一,也是有关环保和提高人民生活质量的重大举措,近半个世纪的科学实验和实际经验证明,阻燃给社会带来的效益(特别是保证人身安全)是不容低估的。不断提高消费品的安全性能,是生产商对消费者应有的承诺,也是社会文明进步的标志。例如,欧盟已将“对火安全”作为商品在市场流通的六个必备条件之一。近年来我国也十分重视应用和发展阻燃技术,并颁布了多项由国家强制执行的阻燃法规,如《公共场所阻燃制品及其组件燃烧性能要求和标志》(GB 20286—2006)等。当前,严峻的火灾形势和严格的阻燃及环保法规,更是促进了阻燃科学的持续发展。

近十五年来,我国阻燃材料的研发、生产和应用,受到国际同行的关注。就产量的年平均增长率而言,在全球四大阻燃材料市场中一直遥遥领先;就阻燃剂总产量而言,2008年已占全球的10%。但我国阻燃行业在转变经济发展方式及更新产品结构方面面临十分紧迫而艰巨的任务。在环保化要求日益高涨的今天,阻燃剂及阻燃材料应由以卤系为主向无(低)毒、低烟、低聚或高聚化的方向发展,因而需要设计新的绿色分子结构和新的材料配方,生产中需要调整工艺,更需要研究深层次的阻燃机理。而这些方面,都需要一定的理论借鉴和参考。这是作者编著本书的第一个出发点。

第二,十余年来,作者及团队已在阻燃方面出版了12部译著,发表论文逾300篇。另外,作者的很多学术同仁,也时有极富价值和前瞻性的著作问世。而国内期刊上能见到的有关阻燃的论文,更是汗牛充栋。上述论著中常涉及阻燃机理,但都分散于各资料中。进入21世纪以来,国际阻燃领域的学术专著及专论可谓应接不暇。2003年至2011年间,美国New York Polytechnic University的Weil博士及美国Supresta LLC-IP公司的Levchik博士,共同署名撰写了至少12篇全面、系统、深入且具前瞻性的综述,内容涵盖了阻燃聚烯烃、阻燃PS和HIPS、阻燃PA、阻燃热塑性聚酯、阻燃PC、阻燃PU、阻燃不饱和聚酯、阻燃环氧树脂、PVC的抑烟、阻燃纺织品及阻燃涂料等重要方面。至于阻燃方面的专著,仅2009年至2011年这三年国外出版的,作者手头即有5部,即Hall和Kandola主编的*Retardancy of Polymeric Materials*(2010)、Wilkie和Morgan主编的*Fire Retardancy of Polymeric Materials*(2010)、Weil和Levchik主编的*Flame Retardants for Plastics and Textiles*(2009)、Merlani主编的*Flame Retardants: Functions, Properties and Safety*(2010)以及Mittal主编的*Thermally Stable and Flame Retard-*

*ant Polymer Nanocomposites* (2011)。这些论著不仅为阻燃界同仁了解全球阻燃剂及阻燃材料的生产和研发现状及未来前景提供了翔实的资料,而且包含了很多全球知名学者对阻燃理论的诸多最新贡献,但也是分散于各书中。国内外大量的文献资料为作者提供了新颖而丰富的信息,这使作者有可能、也很有趣将这些资料和作者在科研、教学、研发、生产及应用中积累的点滴经验,系统整理并深化成书,以与同仁共享,并使更多的读者受益。

第三,迄今为止,不仅在中国,甚至在国际上,作者还未曾读到全面、系统论述阻燃理论的专著,而作者在与工厂研发人员、生产工艺人员、高校博士生交流科研、生产及撰写学术论文的经验时,他们都认为,阻燃理论知识对开启他们的研发思路、改进生产工艺和提高论文质量是大有裨益的。所以作者多年有志于编著本书,可能有助于上述诸多方面,也有可能为国内外众多阻燃出版物补缺。

本书取材较新,内容全面,理论有一定深度,起点也较高,但简明、扼要,希望能雅俗共赏,并能为读者在研究阻燃反应历程、设计阻燃分子结构和阻燃材料配方中提供参考和借鉴。

值本书出版之际,首先感谢全书参考文献的所有作者,没有他们提供的翔实资料,本书不可能完成;其次,感谢欧育湘老师的多位博士生,他们的科研成果为本书增色;再次,感谢科学出版社的厚爱和帮助,尤其是责编和有关人员与作者和谐而无间的合作使本书得以顺利出版。

撰写本书,历经寒暑,数度易稿,反复审核,特别是不断补充新材料,旨在丰富和更新全书内容,尽量减少谬误和不妥,但限于作者水平和精力,书中瑕疵和疏漏之处在所难免,恳请读者批评指正。

李建军,欧育湘

于 2012 年 10 月

# 目 录

## 前言

第 1 章 高聚物的燃烧	1
1.1 热分解	2
1.1.1 概述	2
1.1.2 热分解温度及热分解速率	3
1.1.3 热分解模式	5
1.1.4 热分解的复杂性	9
1.1.5 热分解模型	10
1.1.6 热分解产物	11
1.2 点燃	13
1.2.1 点燃条件	13
1.2.2 引燃及自燃	13
1.2.3 引燃性	15
1.2.4 影响引燃性的因素	16
1.2.5 引燃模型	17
1.3 燃烧传播及燃烧发展	18
1.3.1 概述	18
1.3.2 燃烧传播方向	18
1.3.3 燃烧传播的热量转换模型	19
1.3.4 影响燃烧传播的因素	19
1.3.5 材料的燃烧传播系数	21
1.3.6 燃烧传播模型	22
1.4 充分及稳定燃烧	22
1.4.1 概述	22
1.4.2 燃烧要点	22
1.4.3 阴燃	24
1.4.4 闪燃	25
1.4.5 燃烧模型	26
1.5 燃烧衰减	27
1.6 燃烧时的生烟性	29

1.7	燃烧时生成的有毒产物	31
1.8	燃烧时生成的腐蚀性产物	33
1.9	阻燃模式	33
	参考文献	34
<b>第2章</b>	<b>卤系阻燃剂的阻燃机理</b>	<b>37</b>
2.1	单一卤系阻燃剂的阻燃机理	37
2.1.1	气相阻燃机理	37
2.1.2	气相阻燃机理的发展	40
2.1.3	凝聚相阻燃机理	41
2.2	卤/锑协效系统阻燃机理	43
2.2.1	概述	43
2.2.2	X/Sb 协同系统气相阻燃的化学机理	43
2.2.3	X/M 协同系统的凝聚相阻燃机理	47
2.3	卤/锑系统中适宜的 Sb/X	48
2.3.1	氧指数与 Sb/X 的关系	48
2.3.2	引燃时间与 Sb/X 的关系	50
2.3.3	释热速率与溴阻燃剂化学结构的关系	51
2.4	卤系阻燃剂与纳米复合材料的协同	51
2.4.1	与 PP 纳米复合材料的协同	51
2.4.2	与 ABS 纳米复合材料的协同	52
2.4.3	与 PBT 纳米复合材料的协同	53
2.4.4	纳米复合材料与卤系阻燃剂复配的反应机理	53
	参考文献	54
<b>第3章</b>	<b>有机磷系阻燃剂的阻燃机理</b>	<b>58</b>
3.1	凝聚相阻燃模式	58
3.1.1	成炭作用模式	59
3.1.2	涂层作用模式	62
3.1.3	凝聚相抑制自由基作用模式	62
3.1.4	基于填料表面效应的凝聚相作用模式	62
3.2	气相阻燃模式	62
3.2.1	化学作用模式	62
3.2.2	物理作用模式	63
3.3	影响磷阻燃剂效率的高聚物结构参数	63
3.4	磷阻燃剂与其他阻燃剂的相互作用	64
3.4.1	磷-氮协同	64



3.4.2 磷-卤协同 .....	68
3.4.3 磷系阻燃系统与无机填料间的相互作用 .....	69
3.4.4 磷阻燃剂间的相互作用 .....	69
3.5 芳香族磷酸酯阻燃 PC/ABS 的机理 .....	70
3.5.1 PC 的热分解机理 .....	70
3.5.2 阻燃 PC/ABS 的机理 .....	74
参考文献 .....	75
<b>第 4 章 膨胀型阻燃剂的阻燃机理</b> .....	<b>80</b>
4.1 IFR 的组成 .....	80
4.1.1 IFR 的三组分 .....	80
4.1.2 IFR 三组分应满足的条件 .....	81
4.1.3 典型的 IFR .....	81
4.1.4 单体 IFR .....	82
4.1.5 IFR 中三源的比例 .....	83
4.1.6 无机 IFR .....	84
4.2 IFR 组分的热分解 .....	84
4.2.1 APP 的热分解 .....	84
4.2.2 APP/PER 的热分解 .....	85
4.2.3 季戊四醇二磷酸酯的热分解 .....	87
4.2.4 IFR 多组分间及其与高聚物的反应 .....	87
4.3 IFR 的膨胀成炭 .....	90
4.3.1 成炭过程及化学反应 .....	90
4.3.2 PEDP 的成炭化学反应 .....	91
4.3.3 炭层组成及性能 .....	92
4.3.4 炭化时物料的动力学黏度 .....	94
4.3.5 IFR 的 HRR 曲线及 TGA 曲线(成炭量) .....	95
4.3.6 炭层结构 .....	96
4.3.7 炭层的阻燃作用 .....	97
4.4 IFR 的协效剂 .....	99
4.4.1 概述 .....	99
4.4.2 分子筛 .....	99
4.4.3 纳米填料 .....	100
4.5 IFR 的改进 .....	102
4.5.1 高聚物成炭剂 .....	102
4.5.2 纳米填料作为 IFR 组分 .....	102

4.5.3 IFR 的微胶囊化·····	103
4.6 膨胀阻燃机理的深化·····	104
参考文献·····	105
<b>第5章 其他阻燃剂的阻燃机理</b> ·····	109
5.1 金属氢氧化物的阻燃机理·····	109
5.2 填料的阻燃机理·····	110
5.3 硼酸盐的阻燃机理·····	111
5.4 红磷的阻燃机理·····	113
5.5 聚硅氧烷的阻燃机理·····	114
5.5.1 硅化合物阻燃 PC 的特点·····	114
5.5.2 硅化合物阻燃 PC 的机理·····	115
5.6 含硫化合物阻燃 PC 的机理·····	117
5.7 氮化合物的阻燃机理·····	118
5.8 无机阻燃剂的表面性质及表面状况对阻燃效率的影响·····	119
5.8.1 表面性质·····	120
5.8.2 表面状况对阻燃效率的影响·····	121
5.9 添加剂在聚合物中的溶解性及迁移性·····	123
5.9.1 溶解性·····	123
5.9.2 扩散迁移·····	125
5.9.3 添加剂的损失·····	127
参考文献·····	128
<b>第6章 聚合物/无机物纳米复合材料的阻燃机理</b> ·····	131
6.1 导言·····	131
6.2 聚合物/蒙脱土(层状硅酸盐)纳米复合材料的阻燃机理·····	132
6.2.1 PMN 的成炭性及炭层结构·····	132
6.2.2 基于化学反应的成炭机理·····	133
6.2.3 PMN 中 MMT 的迁移富集机理·····	134
6.2.4 MMT 改性用季铵盐的影响·····	135
6.3 PP/MMT 纳米复合材料的成炭性·····	136
6.4 PS/MMT 纳米复合材料的成炭性·····	139
6.5 PU/MMT 纳米复合材料的热稳定性及阻燃性·····	141
6.5.1 热稳定性·····	141
6.5.2 阻燃性·····	143
6.6 聚合物/碳纳米管纳米复合材料·····	145
6.6.1 碳纳米管及其特点·····	145

6.6.2 聚合物/MWCNT 纳米复合材料的热稳定性 .....	146
6.6.3 聚合物/MWCNT 纳米复合材料的阻燃性 .....	146
6.6.4 聚合物/MWCNT 纳米复合材料的成炭性及炭层结构 .....	150
6.7 聚合物/层状双羟基化合物纳米复合材料 .....	154
6.7.1 LDH 的特征 .....	154
6.7.2 EP/LDH 的热分解 .....	155
6.7.3 EP/LDH 的阻燃性 .....	156
参考文献 .....	158
<b>第 7 章 抑烟机理</b> .....	<b>162</b>
7.1 高聚物分子结构与成烟性的关系 .....	162
7.2 铜化合物的抑烟机理 .....	164
7.3 铁化合物的抑烟机理 .....	166
7.4 还原偶联抑烟机理 .....	167
7.5 镁-锌复合物的抑烟机理 .....	170
7.6 其他抑烟剂的抑烟机理 .....	170
参考文献 .....	172
<b>第 8 章 研究阻燃机理的技术手段</b> .....	<b>174</b>
8.1 锥形量热法 .....	174
8.1.1 原理及可测定参数 .....	174
8.1.2 操作 .....	175
8.1.3 特点 .....	175
8.2 辐射气化装置 .....	176
8.3 激光裂解装置 .....	177
8.4 差热分析及差示扫描量热法 .....	178
8.4.1 基本原理 .....	178
8.4.2 操作 .....	179
8.4.3 应用 .....	180
8.5 热重分析 .....	181
8.6 动态热力学分析 .....	184
8.7 电子显微镜法 .....	185
8.7.1 透射电镜 .....	185
8.7.2 扫描电镜 .....	186
8.7.3 在高聚物研究中的应用 .....	186
8.8 大角 X 射线衍射法 .....	188
8.8.1 原理及设备构造 .....	188

8.8.2 在阻燃机理研究中的作用	189
8.9 X射线光电子能谱	190
8.9.1 一般原理及设备构造	190
8.9.2 在阻燃机理研究中的应用	191
8.10 红外光谱及激光拉曼光谱	192
8.10.1 红外光谱	192
8.10.2 激光拉曼光谱	195
8.11 核磁共振光谱	198
8.11.1 核磁共振仪	199
8.11.2 质子核磁谱	199
8.11.3 碳-13核磁谱	201
8.11.4 测定核磁图谱的操作	201
8.11.5 固体核磁	202
8.12 质谱	204
8.13 色谱	205
8.13.1 原理	205
8.13.2 薄层色谱	207
8.13.3 高效液相色谱	207
8.13.4 普通气相色谱	209
8.13.5 其他气相色谱	210
8.13.6 凝胶渗透色谱	212
8.14 测定炭层膨胀度及炭层强度的方法	213
8.14.1 膨胀度	213
8.14.2 强度	215
参考文献	215
附录	218
附录一 常见高聚物的中英文名称及缩写	218
附录二 与阻燃及防火有关的重要名词(中英文)	223

# 第 1 章 高聚物的燃烧

广义而言,高聚物燃烧的全过程,在时间上可分为受热分解、点燃、燃烧传播及发展(燃烧加速)、充分及稳定燃烧、燃烧衰减等五个阶段(图 1.1)<sup>[1]</sup>。这五个阶段在空间上也是可以分开的,如表面加热区、凝聚相转换区(分解、交联、成炭)、气相可燃产物燃烧区等。图 1.2 所示为高聚物燃烧单元模型<sup>[2]</sup>。

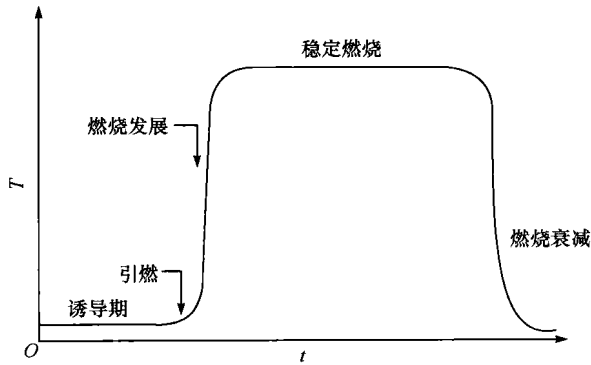


图 1.1 高聚物燃烧的五阶段<sup>[1]</sup>

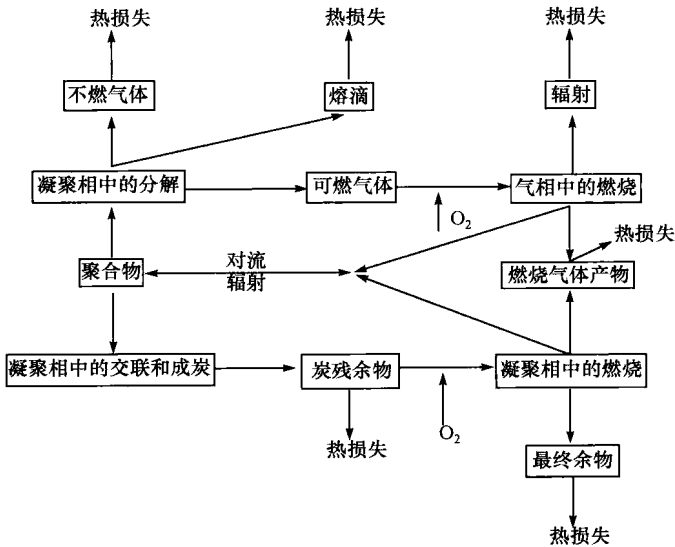


图 1.2 高聚物燃烧单元模型<sup>[2]</sup>

由于高聚物的特点,它们在受热燃烧过程中还会发生玻璃态转变、软化、熔融、膨胀、发泡、收缩等特殊热行为<sup>[3]</sup>。

本章将阐述高聚物燃烧的五阶段,还将分析高聚物燃烧时生成的烟及有毒物和腐蚀性产物,为讨论高聚物的阻燃机理提供一些理论基础。

## 1.1 热分解

### 1.1.1 概述<sup>[4,5]</sup>

对热塑性高聚物,其受热时固相的蒸发和裂解常认为系局限于一薄层内,即凝聚相/气相界面。高聚物受热时一般先热降解为较低相对分子质量的碎片或单体,而后者的逸出速率又与传质过程十分相关。

高聚物的热分解是引发燃烧的第一步,对于预估材料对火的反应及合成耐热高聚物及回收废弃高聚物都是十分重要的。

当外部热源施加于材料时,材料温度逐渐升高。外部热源可以直接来自火焰(通过辐射及对流传热),也可能来自灼热气体(通过传导和对流传热),还可能来自热的固态物质(通过传导传热)。材料受热时的升温速率除取决于外部热流速率及温差外,还与材料的比热容、导热性及炭化、蒸发和其他变化的潜热有关。

在邻近灼热物的强辐射下,高聚物表面被迅速加热,其温度随热辐射时间的平方根而升高。以聚乙烯为例,当承受的辐射强度为  $36\text{kW}/\text{m}^2$  (相当于黑体温度  $613^\circ\text{C}$ ) 时,其表面温度随时间上升的情况见图 1.3<sup>[6,7]</sup>。

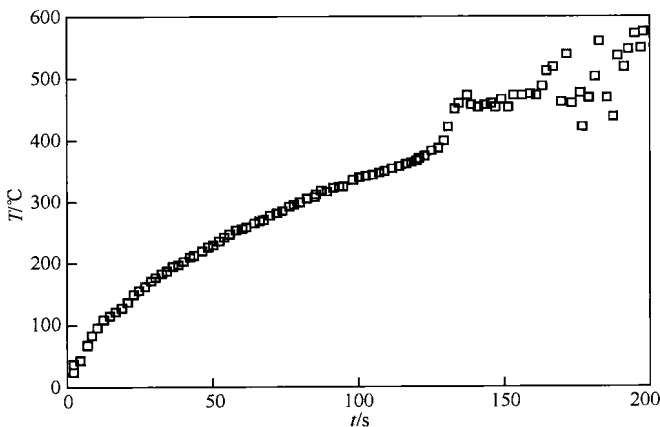


图 1.3 PE 在辐射强度为  $36\text{kW}/\text{m}^2$  时表面温度与时间的关系<sup>[6,7]</sup>

如辐射强度较低,则高聚物表面最后所能达到的最高温度也不足以引燃高聚物,且这时由于热扩散性较低,热层相对薄,高聚物引燃困难(PMMA的引燃温度为 $250\sim 350^{\circ}\text{C}$ ,而PE为 $330\sim 370^{\circ}\text{C}$ ),而只能发生热分解<sup>[7]</sup>。

当高聚物升温至一定值时,开始降解,降解的起始温度通常是热稳定性最差的键断裂的温度。降解时,高聚物整体仍可能是完整的,但最薄弱键的断裂经常使高聚物的色泽发生变化。降解有两种形式,一种是非氧化降解,另一种是氧化降解。前一种降解没有氧的参与,后一种降解则同时受热和氧的作用。对热最不稳定的键的分解温度及这种不稳定键在高聚物中所占比例与高聚物的降解密切相关。

当高聚物分解而使其中的大多数键发生断裂时,能使含 $10^4\sim 10^5$ 个碳原子的长链分解为低分子产物,这时高聚物的相对分子质量大为下降,高聚物本身也开始变化。这种变化可以是完全丧失其物理整体性,或是生成具有不同性质的新物质。这种物质很多是低相对分子质量的化合物,且有不少是可燃物,它们可挥发至气相中,致使高聚物的总质量也不断减少。例如,聚甲醛或聚甲基丙烯酸甲酯热分解时可解聚为单体甲醛或甲基丙烯酸甲酯。

只有当最弱键的断裂温度大大低于高聚物中大多数键的分解温度时,降解和分解过程才可以分开。当高聚物含有的多种键的分解温度几乎是连续时,这两个过程就成为一个过程。

下述高聚物的特性对其分解有重要的影响:①各化学键的起始分解温度,即发生分解的最低温度。对比热容和导热系数相同的两个高聚物,当其表面承受高热时,其分解程度在很大程度上与起始分解温度有关。②各化学键的分解潜热(分解热),即分解时是吸热还是放热。显然,放热能加剧分解,而吸热则可抑制分解。③分解模式,包括分解形成产物的物态及性能、各种产物的相对含量以及产物的相态等。

### 1.1.2 热分解温度及热分解速率

在实验室条件下测定高聚物的分解温度时,常测定其分解温度范围,或测定一个特定的分解温度(如质量损失5%、10%、50%的温度)。一些高聚物的分解温度范围见表1.1<sup>[4,5]</sup>。除了耐高温聚合物(如PTFE)外,常见高聚物的分解温度在 $250\sim 400^{\circ}\text{C}$ 。

表 1.1 一些高聚物的分解温度范围( $T_d$ )<sup>[4,5]</sup>

高聚物	$T_d/^{\circ}\text{C}$	高聚物	$T_d/^{\circ}\text{C}$
PE	335~450	PVC	200~300
PP	328~410	PVDC	225~275
PIB	288~425	PVAL	213~325

续表

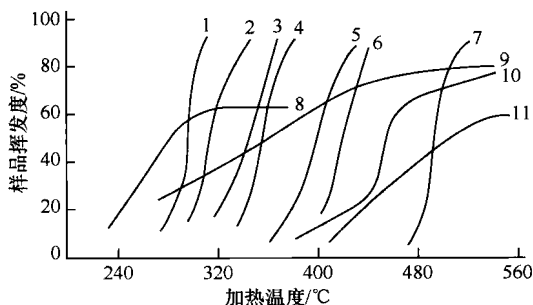
高聚物	$T_d/^\circ\text{C}$	高聚物	$T_d/^\circ\text{C}$
PVA	250	PA6 和 PA66	310~380
PVB	300~325	POM	222
PS	285~440	PTFE	508~538
SBP	327~430	PVF	372~480
PMMA	170~300	PVDF	400~475
SAR	250~280	CTFE	347~418
PET	283~306	CTA	250~310
PC	420~620	POE	324~363
PX(聚对二甲甲基苯)	420~465	POP	270~355
LCP(液晶聚合物)	560~567		

关于高聚物的热分解速率,可用其质量损失速率表示。表 1.2 列有一些高聚物在真空中加热 30min 使其质量损失 50% 的温度( $T_{50\%}$ )及 350°C 时的质量损失速率  $m_{350^\circ\text{C}}$ <sup>[8]</sup>。图 1.4 则是一些高聚物的热分解温度曲线<sup>[8]</sup>,即试样挥发度与温度的关系曲线<sup>[8]</sup>。这类曲线的斜率与高聚物热裂解反应方式有关,以随机(无规)链断裂及链解聚方式热分解的高聚物(见 1.1.3 节),热分解温度曲线斜率很大;若热分解过程中,发生环化、交联、成炭等情况,则曲线斜率较小,甚至热分解后期(高温时)出现水平部分。

表 1.2 一些高聚物的热质量损失数据<sup>[8]</sup>

高聚物	$T_{50\%}/^\circ\text{C}$	$m_{350^\circ\text{C}}/(%/min)$	高聚物	$T_{50\%}/^\circ\text{C}$	$m_{350^\circ\text{C}}/(%/min)$
PTFE	509	$2 \times 10^{-5}$	PS	320	0.24
PX(聚对二甲苯)	432	$2 \times 10^{-3}$	POP(聚氧丙烯,有规立构)	313	20
PCTFE(聚三氟乙烯)	412	$1.7 \times 10^{-2}$	POP(聚氧丙烯,无规立构)	295	5
PBD	407	$2.2 \times 10^{-2}$	PMS(聚甲基苯乙烯)	286	—
PE(支化)	404	$8 \times 10^{-3}$	PVAL(聚乙酸乙烯酯)	269	—
PP	387	$6.9 \times 10^{-2}$	PVA	268	—
PMA(聚丙烯酸甲酯)	328	10	PVC	260	—
PMMA	327	5.2			



图 1.4 一些高聚物的热分解温度曲线<sup>[8]</sup>

1-PMS;2-PMMA;3-PIB(聚异丁烯);4-PS;5-PB;6-PE;7-PTFE;8-PVF;  
9-PAN;10-PVDC;11-聚三乙烯苯

高聚物的降解可分为一级、二级及三级反应。一级反应指原始高聚物的初级分解,低分子挥发性产物及中间体的形成。一级反应只与传热有关,而二级及三级反应则指一级反应产物的交联及再聚合,同时受传热及传质的影响。

### 1.1.3 热分解模式<sup>[3,9,10]</sup>

高聚物的热分解模式可有几种分类方法,其具体模式与高聚物性质及受热条件有关。

按热分解模式,高聚物的热分解可分为动力学模式、表面降解模式及传热和(或)传质控制模式等。

对热塑性高聚物及可成炭高聚物,当试样量很小及加热条件适度(如较低的加热温度和速率),其分解常以动力学模式进行。对厚层的热塑性高聚物,如凝聚相/气相界面的传热条件不会改变,则高聚物的降解可在准恒定条件下进行。当外部加热条件逐渐强化时,固相反应区的厚度降低,分解以内部传热控制的机理进行。但可成炭高聚物不能在准恒定条件下进行,因为炭层严重干扰传质和传热。这时,随降解的进行,通过固体高聚物反应前沿的传播速率降低,而内部及外部的传热显得十分重要。

如按链裂解方式,高聚物的热分解可分为无规裂解、拉链裂解、端链裂解、链消除裂解等,还有环化、成炭等反应。

#### 1. 无规裂解<sup>[3,10]</sup>

无规(random)裂解断链常首先在较弱键处发生,也可在任意处发生,此时高聚物的相对分子质量下降,但高聚物的总质量基本恒定。当主链明显断裂时,生成大量低分子挥发可燃物(单体及低聚物),此时高聚物的总质量迅速降低。一些聚烯烃(如PP、PE)及聚酯(如PET)均可无规断链。