

XIAOFANG YAOJI

消防药剂

效能评估与应用

XIAONENG PINGGU

灭火剂

卢林刚
邵高聿
孙楠楠

• 等编著

洗消剂

YU YINGYONG



化学工业出版社

XIAOFANG YAOJI
XIAONENG PINGGU YU YINGYONG

消防药剂

效能评估与应用

卢林刚
邵高聳 • 等编著
孙楠楠



化学工业出版社

· 北京 ·

阻燃剂、灭火剂和洗消剂是消防领域中重要的三类药剂，贯穿于防火、灭火和洗消处置全过程。《消防药剂效能评估与应用》主要介绍了阻燃剂、灭火剂和洗消剂的效能评估与应用，每一章中又重点介绍了药剂的效能评价方法和实际应用实例。通过对本书知识的学习，能增强对消防三类药剂的使用、分类、效能评价、应用及发展趋势的系统了解。

《消防药剂效能评估与应用》适合作为大中专院校的消防工程、安全工程、化学化工和材料等专业高年级的本科生和研究生教材和参考书，也可作为企业、科研院所科研人员、工程技术人员的参考读物。

图书在版编目 (CIP) 数据

消防药剂效能评估与应用/卢林刚，邵高耸，孙楠楠等编著. —北京：化学工业出版社，2017.6
ISBN 978-7-122-29270-4

I. ①消… II. ①卢…②邵…③孙… III. ①消防-药剂-研究 IV. ①TU998.13

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 048164 号

责任编辑：杜进祥
责任校对：宋 夏

文字编辑：孙凤英
装帧设计：韩 飞

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）
印 装：三河市延风印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张 11½ 字数 282 千字 2017 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899
网 址：<http://www.cip.com.cn>
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：69.00 元

版权所有 违者必究

前言

在现代消防技术中，阻燃剂、灭火剂和洗消剂等消防药剂在防火、灭火及洗消处置过程中发挥着重要作用。阻燃剂能够阻止材料燃烧和抑制火焰传播，降低材料的火灾危险性。灭火剂能够有效破坏燃烧条件，终止燃烧反应，快速高效灭火。洗消剂能够与毒物作用，降低或完全清除毒性，有效保护人员、设备及环境安全等。消防药剂效能的优劣直接关系到防火、灭火与应急救援的处置效率。本书系统介绍了阻燃剂、灭火剂和洗消剂的种类、作用机制以及效能评估方法等，同时，结合其技术发展前沿和实际案例进行系统总结和分析，旨在增强三类药剂在实际应用中的科学性、针对性和高效性。

本书由卢林刚主持编写，参加编写的人员有：王会娅、朱晓利（1.1节、1.2节、1.3节），钱小东、余厚珺（1.4节）；冯海生、薛奕（2.1节），卢林刚、孙楠楠（2.2节、2.3节），牛刚（2.4节）；邵高耸（3.1节、3.2节），李秀娟（3.3节、3.4节），赵艳华（3.5节）。编写人员中赵艳华工作单位为中国人民公安大学，余厚珺为合肥市消防支队，薛奕为天津市公安消防总队高新区支队，其他均为中国人民武装警察部队学院。

本书在编写过程中力求反映三大消防药剂在消防领域的效能评估和应用，但是由于编著者水平有限，书中可能会存在不足之处，敬请同行和读者指正。

编著者
2017年1月

目 录

第 1 章 阻燃剂效能评估与应用	1
1.1 阻燃剂的种类及改性方法	1
1.1.1 阻燃剂的阻燃机理及分类	1
1.1.2 阻燃剂的阻燃机理	3
1.1.3 阻燃剂的分类	4
1.2 阻燃剂的改性方法	28
1.2.1 阻燃剂的表面接枝改性	28
1.2.2 阻燃剂的微胶囊化改性	29
1.2.3 阻燃剂的超细化法改性	30
1.2.4 阻燃剂的插层法改性	30
1.3 阻燃剂的结构表征与性能要求	31
1.3.1 阻燃剂的表征技术	31
1.3.2 阻燃剂的性能要求	34
1.4 阻燃剂的效能评价方法与应用	35
1.4.1 阻燃剂的阻燃效能评价	35
1.4.2 阻燃剂与高聚物的相容性评价	44
1.4.3 阻燃剂的匹配性与协同性评价	48
1.4.4 阻燃剂与高聚物的烟气释放特性评价	52
第 2 章 灭火剂效能评估与应用	60
2.1 水系灭火剂及其效能评估	60
2.1.1 水及水系灭火剂	60
2.1.2 灭火机理	61
2.1.3 水的应用	63
2.1.4 性能指标及要求	64
2.1.5 评估方法	64
2.1.6 水系灭火剂及应用效果	67

2.2	泡沫灭火剂及其效能评估	72
2.2.1	定义与分类	72
2.2.2	灭火原理	72
2.2.3	常见类型	73
2.2.4	应用	74
2.2.5	性能指标及要求	75
2.2.6	评估方法	81
2.3	干粉灭火剂及其效能评估	96
2.3.1	定义及特点	96
2.3.2	灭火机理	97
2.3.3	常见类型	98
2.3.4	应用	99
2.3.5	性能指标及要求	99
2.3.6	评估方法	101
2.4	气体灭火剂及其效能评估	113
2.4.1	定义及分类	113
2.4.2	灭火机理	113
2.4.3	常用类型及特点	113
2.4.4	性能指标及要求	115
2.4.5	评估方法	116

第3章 洗消剂效能评估与应用 126

3.1	洗消剂概述	126
3.1.1	洗消的定义和作用	126
3.1.2	洗消原则	127
3.1.3	洗消方法	127
3.1.4	洗消剂的分类及洗消机理	130
3.1.5	洗消剂洗消评价主要要素	135
3.2	洗消剂的主要性能指标	136
3.2.1	酸碱中和性能	136
3.2.2	氧化还原性能	137
3.2.3	吸附性能	137
3.2.4	催化性能	137
3.2.5	溶解性能	138

3.2.6 络合性能	138
3.3 洗消剂洗消处置应用	138
3.3.1 氯的洗消	138
3.3.2 氨的洗消	144
3.3.3 水体中苯系物的洗消	145
3.3.4 有机液体危化品的洗消	151
3.3.5 油品的洗消	153
3.3.6 重金属离子的洗消	158
3.4 洗消剂的发展现状与趋势	162
3.4.1 碱性洗消剂	162
3.4.2 氧化氯化型洗消剂	162
3.4.3 吸附（降解）消毒剂	163
3.4.4 金属氧化物和氧酸盐	163
3.4.5 肟类洗消剂	164
3.4.6 生物（酶）洗消剂	165
3.4.7 混合型洗消剂	166
3.5 洗消装备的发展现状与趋势	167
3.5.1 便携式	167
3.5.2 集中型	167
3.5.3 多功能一体化大型洗消装备	170
3.5.4 高机动性洗消装备	171
3.5.5 快速、轻便的小型洗消装置	172
3.5.6 最小化后勤负担的洗消装备	172
参考文献	173

第 1 章

阻燃剂效能评估与应用

阻燃剂又称为难燃剂或防火剂，可用来提高材料的抗燃性，是阻止材料燃烧和抑制火焰传播的助剂。阻燃剂目前主要用于阻燃高聚物材料（主要包括塑料、纤维、橡胶、木材、涂料和纸张等）。与非阻燃高聚物材料相比，含有阻燃剂的高聚物材料不易被点燃，能够抑制材料的火焰传播，防止小火发展成为大火，从而降低材料的火灾危险性。

对于阻燃技术历史记载，最早可追溯到公元前 83 年，古希腊人为了提升木质材料的难燃性对其进行矾溶液处理；1735 年英国人采用硼砂、明矾和硫酸铁的水溶液作为阻燃剂来提高纺织品的阻燃性能；1820 年，Gay-Lussac 研究了铵盐化合物（如硫酸铵、磷酸铵和氯化铵等）与硼砂混合可以对纤维织物阻燃；1913 年，W. H. Perkin 用锡酸盐与磷酸铵的混合液处理织物而使织物获得较好的耐久阻燃性；1930 年，研究人员发现卤素与氧化锑存在协同阻燃作用。以上这三项阻燃领域的研究是阻燃技术领域三个划时代的里程碑，为现代阻燃科学的发展奠定了坚实的基础。从 1986 年起，卤系阻燃剂遇到了 Dioxin 问题困扰，基于保护生态和人类健康出发，阻燃剂的无卤化标准逐渐提高。最近几十年阻燃剂领域的最新成就是新型本质阻燃高聚物和高聚物/无机纳米复合材料。本质阻燃高聚物是指那些由于特有化学结构而本身具有较好阻燃效果的高聚物。高聚物/无机物纳米复合材料是 20 世纪 80 年代后期才出现的材料，这种材料最大的优势是热释放速率和质量损失速度都可大幅降低，但这种复合材料对极限氧指数和垂直燃烧的效果较小。当代社会阻燃剂在减少火灾发生和减少生命财产损失方面发挥了极其重要的作用，欧盟国家因使用阻燃材料而使得近十年火灾致死人数降低了近 20%；美国因在电视机外壳上使用阻燃材料而使 1983~1991 年的电视机引发火灾数量减少约 73%。由此可见阻燃剂对于火灾预防具有重要的意义。

通常情况下为了赋予高聚物材料一定的阻燃性能会向材料中加入一定量的阻燃剂，然而这些阻燃剂往往会降低高聚物材料的某些性能，如拉伸强度和韧性等。因此阻燃剂的应用过程中要根据高聚物材料的使用环境和需求，对高聚物材料实行适当程度的阻燃，不能因为只追求阻燃级别而使高聚物材料其他方面的性能过渡损耗。因此阻燃剂通常情况下需要在提升高聚物阻燃性能的同时尽量减少高聚物材料热分解有毒有害气体、腐蚀性气体和黑烟的释放，因为这些气体和黑烟是火灾中对人生命最具威胁的因素。所以抑烟、减毒和阻燃效率是评价阻燃剂优劣的重要标准。

1.1 阻燃剂的种类及改性方法

1.1.1 阻燃剂的阻燃机理及分类

随着高聚物制品的广泛应用，我国已成为阻燃剂的需求大国。阻燃剂有不同的分类方



法，按阻燃剂与高聚物材料的关系，阻燃剂分为添加型阻燃剂和反应型阻燃剂两大类。添加型阻燃剂以物理方式分散于高聚物基体中而赋予高聚物阻燃性能，且在加工过程中与高聚物基体不发生化学反应。添加型阻燃剂主要包括矿物填料、混合物或大分子有机化合物，多应用于热塑性高聚物。反应型阻燃剂或者作为制备高聚物的单体，或者作为辅助试剂而与高聚物基体发生化学反应并通过化学键连接，从而起到高效阻燃目的。反应型阻燃剂多应用于热固性高聚物。添加型阻燃剂阻燃高聚物的加工工艺简单，能够满足高聚物的日常使用要求，但添加型阻燃剂在使用过程中需要解决阻燃剂的分散性、界面性和相容性等一系列的问题；反应型阻燃剂阻燃高聚物具有耐久性高、毒性较低和对高聚物性能影响较小等优点，但其阻燃材料加工工艺复杂，在工业生产中不及添加型阻燃的方法普遍。按阻燃剂的属性分类，可将阻燃剂分为无机阻燃剂和有机阻燃剂两大类；按阻燃剂的元素种类分类，阻燃剂可分为卤系阻燃剂、磷系阻燃剂、氮系阻燃剂、膨胀型阻燃剂（酸源、气源和氮源）、卤-磷系阻燃剂、硅系阻燃剂、硼系阻燃剂、钼系阻燃剂、铝-镁系阻燃剂和硼系阻燃剂等。理想的阻燃剂应该具有下列特性：①阻燃效率高，获得高阻燃效率所需的阻燃剂用量少；②阻燃剂无毒或低毒，燃烧分解时无有害性气体产生和少量粉尘；③热稳定性高，能够与高聚物加工温度相匹配；④使用过程中不易析出、迁移且使用寿命长；⑤与高聚物基体具有良好的相容性；⑥使用后对高聚物材料的物理机械性能和电气性能降低少；⑦在加工温度范围内，阻燃剂不裂解、挥发性小、不腐蚀设备；⑧价格低廉。但是能够同时满足上述条件的阻燃剂现实中并不存在，因此选择阻燃剂时应该在保证高聚物基本性能的基础上尽可能考虑阻燃剂的综合性能。下文将分别介绍阻燃剂及其阻燃机理。

高聚物在空气中的燃烧过程是一个复杂的物理化学变化过程，为了有效指导高聚物的阻燃改性，需对高聚物的阻燃机理进行深入系统的研究，高聚物阻燃机理是基于高聚物燃烧过程的认识。1988年意大利的 Camino 提出了自维持燃烧的循环过程，如图 1-1 所示。基于自维持燃烧循环过程理论，材料燃烧过程的本质是一个材料热氧化降解的过程，环境中的热导致高聚物直接热降解为可挥发性气体，可挥发性气体在氧气条件下点燃。在凝聚相热氧化降解过程中，发生自由基链反应（包括氢转移、脱氢等），在氧气中使高聚物的降解变得更加容易。高聚物的热氧化降解反应按自由基链式反应原理进行，反应过程包括链引发、链增长和链终止三种基元反应，其中歧化终止和耦合终止是链终止的主要方式。

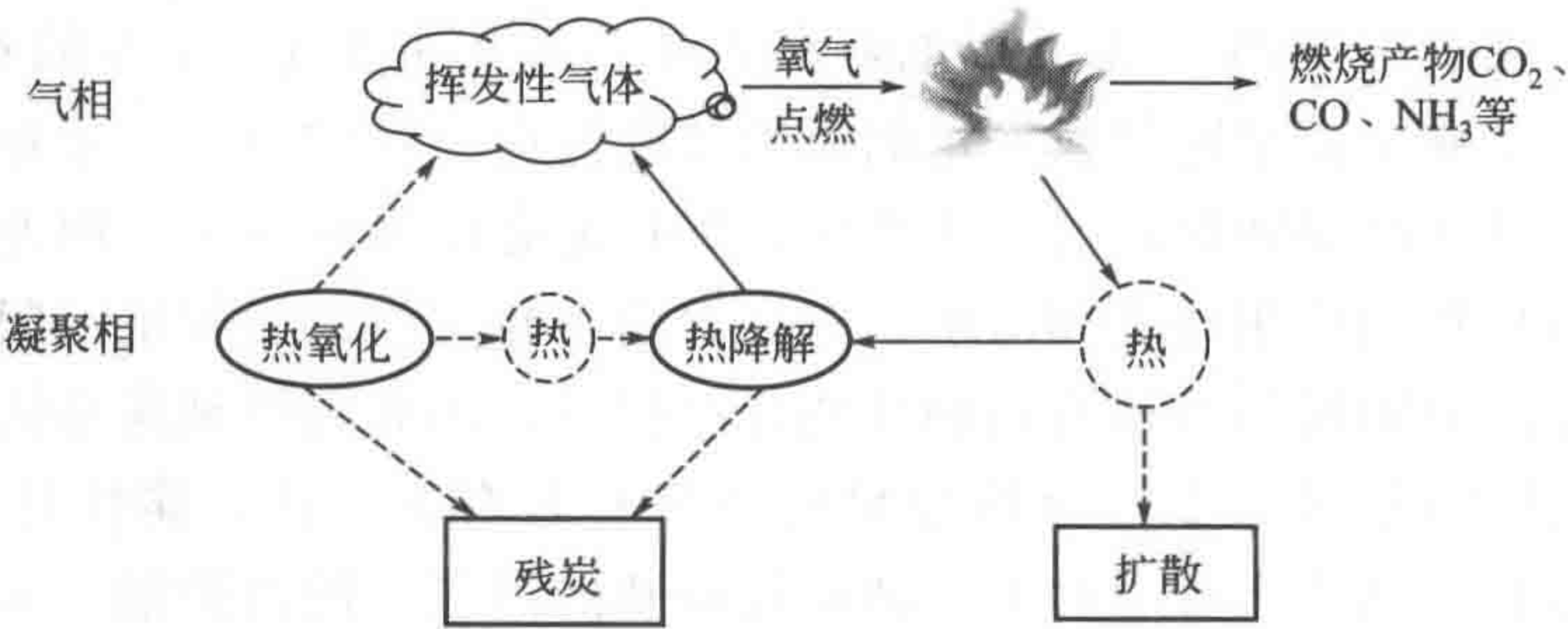


图 1-1 高聚物燃烧模型

基于自维持燃烧循环过程，高聚物材料的燃烧需要三要素：氧气、可燃性气体和达到着火点。基于此高聚物材料的燃烧分为三个阶段：①高聚物受热分解产生可燃性挥发物；②可燃性挥发物在空气中燃烧；③燃烧所产生的热量使高聚物基质继续热降解，从而使燃烧持续。基于此高聚物在空气中燃烧三个阶段中的一个中止就可使高聚物获得阻燃性，这些终止



常通过气相阻燃、凝聚相阻燃或中断热交换机理实现。在高聚物中添加阻燃剂的作用是使高聚物在燃烧时抑制一种或一种以上要素的产生,从而达到阻止或减缓燃烧的目的。高聚物的阻燃过程的实质是阻燃剂能以物理或化学方式影响物质燃烧过程中的一个或者数个阶段,在这个过程中阻燃剂能够延缓物质燃烧并最终使燃烧熄灭。对于燃烧过程中的不同阶段,阻燃剂的作用不同。总体来说高聚物的阻燃过程分为三个阶段:①在燃烧过程的加热阶段,被阻燃高聚物材料周围形成不燃气态包覆层的阻燃剂是有效的,遇到能形成膨胀型包覆层的阻燃剂,适用于此阶段;②在第二阶段,可燃物开始降解,阻燃剂宜通过化学途径改变可燃物的热氧化降解模式,降低可燃气体的浓度,或者促进成炭、脱氢和脱水;③在第三阶段,可燃物分解产生的气体被点燃的阶段,任何增加的不燃气态分解产物浓度和降低可燃气体分解产物浓度的因素都可以在此阶段产生阻燃效果,此外阻燃剂自身分解或阻燃剂与被阻燃基体的相互作用,可对生成的气态自由基起到捕获作用,从而降低燃烧速度。当可燃物引燃后,能降低向可燃物表面的热传递速度,对降低燃烧过程生成自由基的速度起到减缓作用。总体来说每一种阻燃剂的阻燃机理分为物理效应和化学效应。高聚物的阻燃过程主要通过冷却、稀释、形成隔热层和终止自由基链反应实现,其中冷却、稀释、形成隔热层为物理作用过程,碳化作用、消除自由基作用和磷酸化作用为化学过程,因此将一种阻燃体系的阻燃机理严格归结为某一种机理是很难的。高聚物的阻燃机理是一个复杂的物理和化学过程,从阻燃方式来说高聚物的阻燃机理不仅包括凝聚相阻燃机理和气相阻燃机理,还包括中断热交换阻燃机理和吸热阻燃机理等。下面将对几种机理分别进行介绍。

1.1.2 阻燃剂的阻燃机理

1.1.2.1 凝聚相阻燃机理

凝聚相阻燃机理指在凝聚相中延缓或中断高聚物产生可燃气体的分解反应而阻止燃烧的继续进行。如在高聚物燃烧过程中产生的致密炭层覆盖于可燃物表面,此炭层具有难燃、隔氧、隔热、阻止可燃气体进入燃烧气相和阻断燃烧继续的作用,这些作用可实现高聚物阻燃的目的。通常情况下阻燃剂在燃烧过程中形成炭层的途径是利用阻燃剂的热降解产物促使高聚物表面迅速脱水碳化形成碳化层,由于单质碳不进行产生火焰的蒸发分解的燃烧反应,因而阻燃剂能很好地发挥阻燃作用。此外阻燃过程中无机填料不挥发且填充量大,在一定程度上可起到稀释凝聚相中可燃性物质的浓度和升高高聚物难燃性的作用。总体来说凝聚相阻燃作用主要包括以下几方面:①阻燃剂在固相中延缓或阻止高聚物的热分解,这种热分解可产生可燃性气体和维持链式反应的自由基;②比热容较大的无机填料可通过蓄热和导热使高聚物不易达到热分解温度,因此在高聚物中加入的某些填充剂可抑制高聚物基体燃烧,但过多的填充剂会损害高分子其他方面的使用性能;③当高聚物燃烧时阻燃剂能够促进高聚物表面形成一层保护膜,这种保护膜可隔绝可燃性气体与氧气的扩散,同时也可以阻止火焰对固相的热辐射作用而抑制燃烧,膨胀型阻燃剂就是按此机理阻燃;④阻燃剂受热分解吸热,在凝聚相中延缓或阻止可燃气体的产生和自由基的热分解,从而达到凝聚相阻燃的目的,如工业上大量使用的氢氧化铝和氢氧化镁均属于此类阻燃剂。

为了在高聚物材料表面形成炭层,在材料燃烧过程中炭层前体如硅化合物必须要到达材料的表面,即需从材料的内部迁移到材料的表面。因此为了达到高效阻燃的目的,就要求材料前体必须是易迁移的,这个迁移难易程度与两个因素有关:①熔融态塑料与其表面的自由能之差必须大于富炭前体与塑料表面的自由能之差;②必须有推动力施加于炭层前体,这种

推动力可以是温度梯度以及阻燃剂中发泡剂分解所产生的气体提供。上述阻燃剂还未有人研究。已有人研究硅阻燃剂在受热过程中向高聚物表面迁移而形成致密保护膜阻燃作用机制。

1.1.2.2 气相阻燃机理

阻燃作用主要在气相中中断或延缓链式燃烧反应。大多数基于气相阻燃机理的阻燃剂在燃烧过程中都能释放出大量难燃性气体和高密度的难燃性蒸气，阻燃过程中所产生的难燃性气体和高密度的难燃性蒸气可稀释空气中的氧和高聚物分解生成的气态可燃性产物，并降低此可燃气体的温度，从而致使燃烧的中止；高密度的蒸气通常情况下覆盖于可燃气体上方，能够隔绝它与空气中氧气的接触而实现燃烧的窒息作用。如今为人们普遍接受的气相阻燃机理是燃烧链式反应的中断机理。一般认为卤系阻燃剂的阻燃作用主要在于它所释放出的卤化氢与燃烧中形成的自由基反应，从而中止燃烧。但这个结论并未得到实验的证实。高聚物燃烧过程中在气相中的反应大多是复杂的链式自由基反应，阻燃剂受热产生能够捕捉促进燃烧反应链增长的自由基和能促使自由基结合以终止链或燃烧反应的细微粒子，从而起到阻燃的作用。如含卤化物的高聚物燃烧过程降解产生卤化氢而参与气相自由基反应，产生不具燃烧活性的卤素自由基。

1.1.2.3 中断热交换阻燃机理

中断热交换机理是指高聚物燃烧过程中产生的部分热量被带走而降低高聚物的吸热量，致使高聚物基体的温度维持热分解温度以下而不能持续产生可燃气体，实现高聚物材料的燃烧自熄。液态氯化石蜡或氯化石蜡与氧化锑组成的协同体系来阻燃高聚物时，由于这类阻燃剂能促进高聚物解聚或分解，促进高聚物的熔融滴落，高聚物的熔融滴落过程导致大部分热量被熔滴带走，从而减少了反馈至本体高聚物的热量，最后可起到中止高聚物燃烧的目的。因此易于熔融的材料一般情况下可燃性都较低，但是滴落的灼热液滴可引燃其他物质，这存在着更大的火灾危险性。

1.1.2.4 吸热阻燃机理

一些无机阻燃剂如 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和硼酸类物质的阻燃作用多因释水吸热而引起阻燃的作用。如 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 利用其热分解时的吸热反应和热分解生成的不燃性物质的气化来冷却高聚物基料。这些水蒸气可起到两个方面的阻燃作用：一方面气化过程中吸收了体系的大量热量，从而降低体系温度，防止体系的热分解，减少可燃性气体的挥发量；另一方面挥发性气体可稀释可燃物的浓度，这类阻燃剂本身的高热容和碳化作用都会导致高聚物持续燃烧的中断。

1.1.2.5 终止连锁反应机理

阻燃剂的热解产物能够捕获促进燃烧连锁氧化反应的活性自由基 $\text{HO}\cdot$ ，这些热解产物可实现抑制燃烧，终止连锁反应的机理被认为是高聚物阻燃中最重要的机理。卤系阻燃剂在燃烧温度下可分解成卤化氢，捕捉 $\text{HO}\cdot$ 自由基并使之转化成为低能量的 $\text{X}\cdot$ 自由基和水， $\text{X}\cdot$ 自由基可与高聚物反应生成 HX ，如此循环而实现终止连锁反应的作用。

1.1.3 阻燃剂的分类

阻燃机理使人们对高聚物材料的燃烧和阻燃有了深入的了解，但高聚物燃烧与阻燃都是十分复杂的物理化学过程，实际燃烧和阻燃过程发生的理化反应是十分复杂的，涉及很多因素的影响制约，因此将一种阻燃体系的阻燃机理严格界定为某一种机理是很困难的，总是很



多阻燃体系以几种阻燃机理同时发挥阻燃作用。下面介绍几种典型的阻燃剂。

1.1.3.1 卤系阻燃剂

卤素阻燃剂因阻燃效率高、性价比高、价格适中、品种多和适用范围广等优点一直占据着高聚物阻燃剂的主导地位，并在某些产品中具有不可替代性。卤素阻燃剂是目前世界上产量最大的阻燃剂之一。目前应用范围较广的卤系阻燃体系是 20 世纪 70 年代发展起来的卤素-氧化锑阻燃体系。理论上随着原子量的增加 ($F < Cl < Br < I$) 卤系阻燃剂的阻燃效率越高，但实际应用中只有氯系和溴系阻燃剂具有较好的应用价值。在氯系阻燃剂的应用中，因为碳-氯键作用力较弱，氯系阻燃剂存在高温情况下热稳定性差的问题；而含氟化合物因热稳定性太高而在一般阻燃高聚物热降解温度下不会释放出氟自由基；碘类化合物在多数高聚物的加工温度下结构不稳定。因此溴系和氯系两大类阻燃剂为卤素阻燃剂的代表。溴系阻燃剂和氯系阻燃剂的阻燃机理基本相同，但溴系阻燃剂的阻燃效率比氯系阻燃剂的阻燃效率高，然而氯系阻燃剂的耐热性和耐光性都要优于溴系阻燃剂。

氯系阻燃剂主要包括氯化石蜡、氯化聚乙烯、四氯双酚 A 和全氯戊环癸烷等。相比氯系阻燃剂的种类，溴系阻燃剂种类繁多，常用的溴系阻燃剂包括多溴二苯醚类（十溴二苯醚、十四溴二苯氧基苯和八溴二苯醚等）、溴代双酚 A 类（包括四溴双酚 A 和四溴双酚 A-双烯丙基醚等）和溴代高聚物类（聚 2,6-二溴苯醚）、溴化聚苯乙烯、聚丙烯酸五溴苄酯和溴代邻苯二甲酸酐等）。在工业化的溴系阻燃剂中，四溴双酚 A（TBBPA）、五溴二苯醚（penta-BDE）、八溴二苯醚（octa-BDE）、六溴环十二烷（HBCD）和十溴二苯醚（deca-BDE）（如图 1-2 所示）因其性能出色的综合性能而被广泛应用于高聚物阻燃中。通常情况下任何一个多溴二苯醚品种都由几个多溴二苯醚混合组成，以一个多溴二苯醚为主要含量，并含有少量的其他多溴二苯醚化合物，例如十溴二苯醚阻燃剂中大约含 97% 的十溴二苯醚；八溴二苯醚阻燃剂中含 10%~12% 的六溴二苯醚、43%~44% 的七溴二苯醚和 31%~35% 的八溴二苯醚；五溴二苯醚阻燃剂含 50%~62% 五溴二苯醚和 24%~38% 的四溴二苯醚。

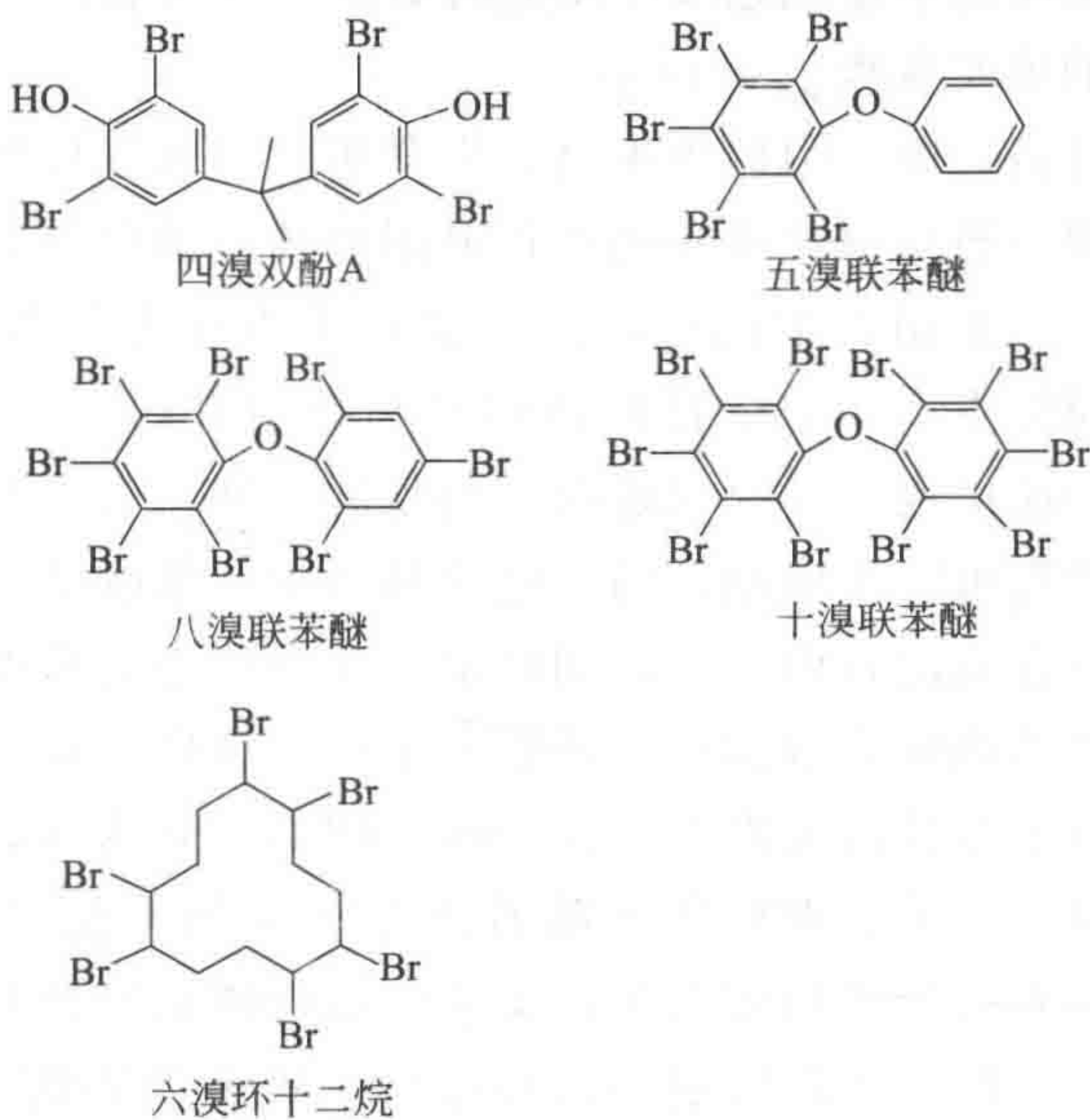


图 1-2 五种典型溴系阻燃剂的结构示意

溴系阻燃剂的 C—Br 键因键能较低而在较低温度分解 (200~300℃)。该温度范围与大多数高聚物热分解温度相重叠, 因此在高聚物发生燃烧时, 溴系阻燃剂热分解产生的 Br· 可以捕提高聚物裂解释放出的自由基, 生成难燃的 HBr 气体, 进而起到延缓或中断高聚物燃烧中的链反应的作用。同时由于 HBr 的密度较大而覆盖在高聚物基体表面, 并起到隔绝可燃气体的作用, 因此 HBr 可进一步抑制燃烧反应的进行。卤素阻燃剂通常通过捕捉自由基来实现高效阻燃目的。高聚物在空气中的高温热降解一般是生成大分子自由基 (R·) 和活泼的氢氧自由基 (OH·), 这两种自由基决定着燃烧的速度。即:



这些大分子自由基 R· 和 RO₂· 将引发高聚物的自动催化氧化链反应, 但当卤系阻燃剂加入高聚物基体中时, 含卤阻燃剂受热分解产生卤素自由基 X·, 自由基 X· 与高聚物分子发生反应生成 R· 和 XH, XH 和活泼的 OH· 反应, 从而消耗掉 OH· 活性自由基。与此同时, 也会发生反应 R· + X· → RX, 使燃烧的链反应终止, 从而使燃烧火焰熄灭。

为了提升卤系阻燃剂的阻燃效率, 卤素阻燃剂通常与氧化锑并用而形成卤-锑协同阻燃体系。卤-锑协同阻燃作用最早应用在纤维素的阻燃中, 是采用氯化石蜡和 Sb₂O₃ 的配方。该体系已广泛应用于聚酯、聚酰胺、聚烯烃、聚氨酯、聚丙烯腈和聚苯乙烯等高聚物的阻燃过程。卤-锑协同阻燃体系的作用涉及固相阻燃机理和气相阻燃机理。当卤-锑阻燃剂阻燃高聚物热裂解时, 首先是由于含卤阻燃剂自身分解或卤阻燃剂与 Sb₂O₃ 或高聚物作用释出卤化氢 (HX), 卤化氢又可与 Sb₂O₃ 反应生成 SbOX。虽然在卤系阻燃剂阻燃过程热裂解的第一阶段生成部分 SbX₃, 但阻燃高聚物的质量损失情况说明阻燃高聚物在燃烧过程中形成挥发性较低的含锑化合物, 它可能是因 Sb₂O₃ 的卤化得到的。生成的 SbOX 又可在高聚物降解过程中很宽的温度范围内吸热分解, 如在 245~280℃ 温度范围时, SbOX 分解为 Sb₄O₅X₂; 在 410~475℃ 温度范围时, Sb₄O₅X₂ 分解为 Sb₃O₄X; 当温度进一步升温到 685℃ 时, 固体 Sb₂O₃ 被气化。在此过程中, 气态 SbX₃ 逸至气相中, 而 SbOX 作为 Lewis 酸则保留在凝聚相中, 从而进一步促进 C—X 链的断裂。在用氯化物处理的纤维素织物中加入 Sb₂O₃, 可降低材料的成炭温度。

含卤素阻燃剂虽然价格适中、阻燃效率高, 但其阻燃过程生成较多的有毒气体、黑烟和腐蚀性气体。卤素阻燃剂一般与氧化锑并用可提升阻燃体系的阻燃效率, 然而这种阻燃方式使高聚物的生烟量更高。卤素阻燃剂的应用过程会产生毒性更持久或腐蚀性的有机污染物 (三环芳香族衍生物), 同时生产污水的排放使得自然界中有约 20% 的有机氯来源于阻燃剂工业; 一些溴系阻燃剂的使用也因环保问题而受到限制, 如八溴二苯醚和五溴二苯醚, 这些溴系阻燃剂在使用过程中有可能生成剧毒的二噁英和多溴二苯呋喃。而此类毒性物质会干扰人体的内分泌系统, 具有很强的致癌作用; 同时由于在环境中的滞留时间长, 对生态环境的危害也极大; 同时溴系阻燃剂燃烧过程中会释放大量的腐蚀性气体, 这些腐蚀性气体能够腐蚀金属部件且对敏感的电子器件造成损害, 在一些密闭的空间内 (如飞机机身或船体舱室), 腐蚀性气体将会带来灾难性后果。近些年来随着卤系阻燃剂十溴二苯醚在《斯德哥尔摩公约》中被列入具有持久性有机污染物质名单, 关于卤系阻燃剂导致的环境问题引起了工业界和研究人员的广泛关注, 然而卤系阻燃剂的市场受到了极大的影响。在全球阻燃剂市场中, 溴系阻燃剂目前仍旧是世界上产量最大的有机阻燃剂, 是全球销售额最高的阻燃剂种类之一, 但寻找溴系阻燃剂的替代品以逐步实现阻燃剂的无卤化不仅在工业界被谨慎认真对待,



而且在学术界也正引起研究人员的浓厚兴趣，因此发展无卤低烟低毒的阻燃高聚物成为业内同行的共识。

1.1.3.2 磷系阻燃剂

磷系阻燃剂已经使用了 150 多年，被认为是卤系阻燃剂的合适替代品。磷系阻燃剂有诸多优点，如原材料资源丰富、成本低廉、阻燃和增塑等优点。随着卤系在日常应用上受到限制，磷系阻燃剂在阻燃剂领域中的重要地位日益显露，磷系阻燃剂已成为市场销售最广、实用性最好的非卤系阻燃剂。通常情况下磷系阻燃剂可以同时凝聚相和气相发挥阻燃作用。在凝聚相中含磷阻燃剂通常情况下在材料燃烧过程中生成具有强脱水性的聚磷酸，从而使含氧有机物脱水碳化，进一步生成致密不易燃烧的碳化结构；聚磷酸本身又是一种不易挥发的稳定黏稠化合物，在燃烧过程中聚磷酸覆盖于高聚物表面并形成一层良好的薄膜状物质，从而起到了隔绝效应。在气相中，含磷阻燃剂热降解过程中释放出难燃气体，这些难燃性气体可稀释燃气体的浓度。此外含磷阻燃剂燃烧时释放的 $P\cdot$ 和 $PO\cdot$ 自由基可以捕捉高聚物热分解产生的高活性链式自由基，从而使燃烧的连锁反应中断而实现阻燃的目的。

根据磷系阻燃剂的结构可将磷系阻燃剂分为三大类。第一类是无机磷系阻燃剂，主要包括常用的红磷和多磷酸铵；第二类是由有机磷系阻燃剂组成，包括以下三种不同的常见结构的磷系阻燃剂：有机磷酸酯、膦酸酯和亚磷酸酯（如图 1-3 所示），其中磷酸酯类品种包括三烷基衍生物（如磷酸三乙酯和磷酸三辛酯）、三芳基衍生物（如磷酸三苯酯）和芳基烷基衍生物（如 2-乙基己基二苯基磷酸酯）等；第三类就是含卤磷系阻燃剂，结合了卤系阻燃剂和磷系阻燃剂的阻燃特性。含卤磷系阻燃剂中比较有代表性的就是磷酸三（氯丙基）酯（TCPP）和磷酸三（2-氯乙基）酯（TCEP）（如图 1-4 所示）。在无机磷系阻燃剂、有机磷系阻燃剂和含卤磷系阻燃剂中，根据在制备阻燃高聚物过程中使用方法的的不同，可将阻燃剂再分为两种基本类型。一类是反应型阻燃剂，通过化学反应将阻燃剂整合到高聚物分子结构中。由于是通过化学反应整合到高聚物分子结构中，因而此种阻燃剂在使用过程中损失很少。另一类为通过添加方式进入高聚物基体中的添加型阻燃剂。添加型阻燃剂在阻燃材料的使用过程中可能会出现流失现象，因而阻燃高聚物的阻燃性能会随着使用时间而逐渐下降。



图 1-3 有机磷系阻燃剂的一般结构

(1) 无机磷系阻燃剂

无机磷系阻燃剂主要有红磷、聚磷酸盐、磷腈和磷酸盐等。这些无机阻燃剂被广泛应用于工业化产品中。下面将分别介绍红磷、聚磷酸盐、磷腈和磷酸盐。

① 红磷 红磷位于元素周期表第 15 位，是一种阻燃性能优良的阻燃剂。红磷具有抑烟、高效和低毒等特点。但普通红磷易吸潮，与高聚物基体相容性差，特别容易引起自燃，且因能够与空气中的水分反应生成有毒性产物磷化氢，因此工业化产品中经常对红磷做稳定

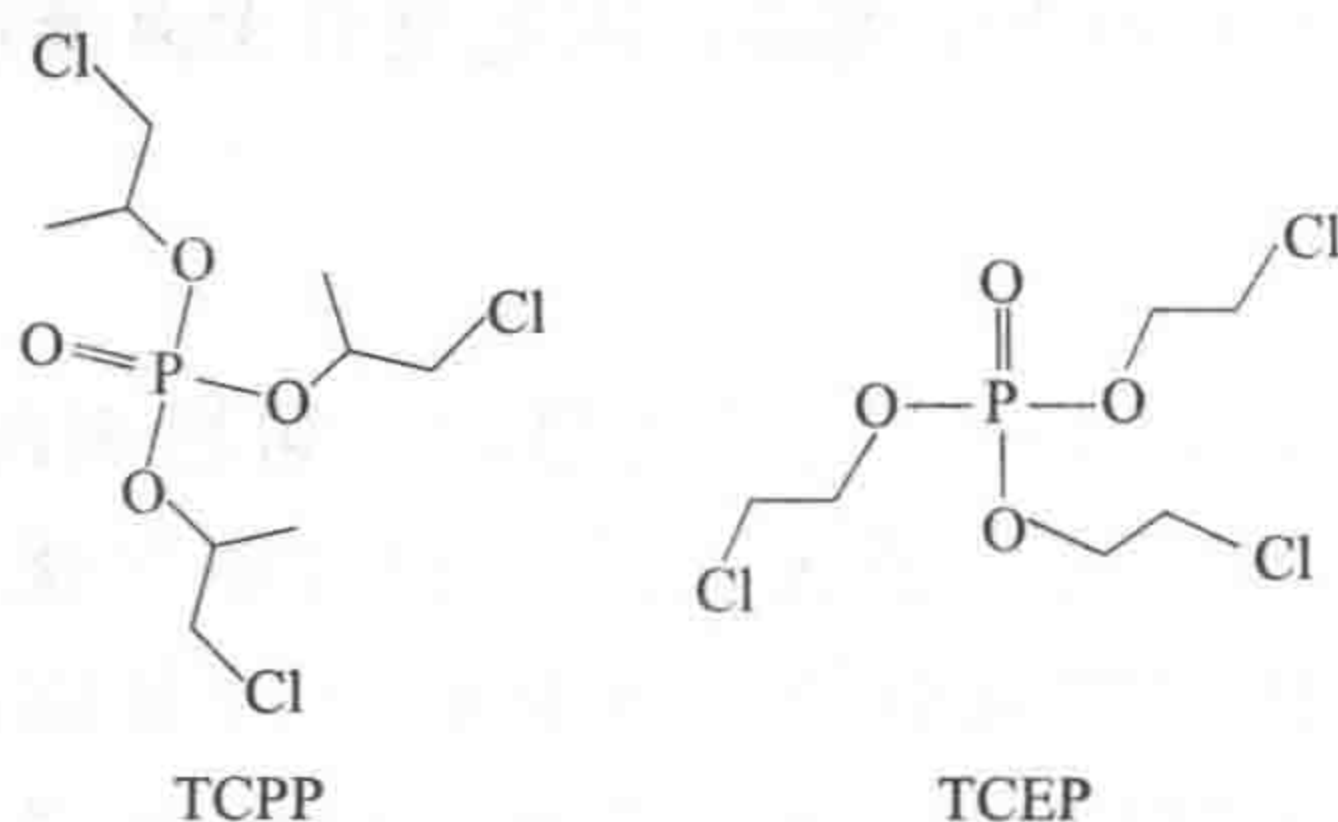


图 1-4 磷酸三(氯丙基)酯(TCPP)和磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)的结构

化处理和包覆。在红磷的表面包覆一层或几层保护膜,一方面可以防止红磷粒子与空气中氧及水接触而产生毒性物质磷化氢,另一方面避免红磷由于冲击和热而被引燃。微胶囊化红磷阻燃剂可降低红磷活性和解决红磷与高聚物基体的相容性问题。红磷及其微胶囊化阻燃剂因其高含磷量具有高阻燃效率,红磷可认为是一种无机高聚物,对含氧或氮的高聚物具有比较好的阻燃效果。红磷或微胶囊化红磷作为尼龙部件的阻燃剂在欧洲有较广泛的应用。微胶囊化红磷被认为是一种相当安全的阻燃剂且在许多国家都已商品化。

红磷的阻燃机理与有机磷系阻燃剂的阻燃机理相似:红磷在 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 下解聚形成白磷,白磷在水汽存在的情况下被氧化为具有高黏度磷的含氧酸,这些黏稠的磷酸覆盖在高聚物的表面并加速高聚物脱水碳化,形成的炭层可起到隔绝外部的氧、挥发可燃物、热与内部高聚物的作用,这些作用使高聚物燃烧中断。尽管单独使用红磷用于高聚物的阻燃效果不理想,但当红磷与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 并用时,两者在高聚物体系内可发挥显著的协同阻燃效应,红磷与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 作用机理如下:高聚物燃烧时,红磷具有强烈的脱水作用,促使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 脱水吸热,从而增大阻燃体系的阻燃效果。

② 磷酸盐类 在磷酸盐类阻燃剂中磷酸一铵(MAP)、磷酸二铵(DAP)是纤维与织物、纸张、无纺布和木材等多种纤维素材料的有效阻燃剂。磷酸一铵(MAP)和磷酸二铵(DAP)能形成磷酸,而纤维素羟基酯化进一步生成的纤维素酯,从而改变高聚物热降解过程而达到阻燃目的。但由于磷酸盐易溶于水,所以磷酸盐的阻燃效果不能持久。在磷酸盐类阻燃剂中聚磷酸铵通常简称为 APP(其结构如图 1-5 所示),聚磷酸铵是目前磷系阻燃剂最常用的一种,其磷、氮元素含量较高,具有热稳定性好、毒性低和阻燃性久等优点。目前聚磷酸铵分为 I 型和 II 型, I 型 APP 为线型分子链,晶体表面不平整,多孔,分解温度低,水溶性较大,仅适用于阻燃涂料、纸张和织物等; II 型 AAP 分子链间存在一定量的 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 交联结构,聚合度比 I 型 APP 大,属斜方对称晶系,表面规则,起始分解温度为 300°C ,室温下水溶性约 $0.5\text{g}/100\text{mL}$,该种阻燃剂适用于阻燃塑料、橡胶和纤维等高聚物。聚磷酸铵在阻燃过程中作为酸源,可与碳源及气源并用而组成膨胀型阻燃体系。聚磷酸铵及其相应的膨胀型阻燃剂是目前磷系阻燃剂比较活跃的研究领域,其前景十分广阔。但解决聚磷酸铵热稳定性、耐水性和加工性等不足问题仍是未来值得研究的课题。

③ 磷腈 磷腈是一类分子中含有一 $\text{P}=\text{N}$ —结构的化合物,骨架由磷原子和氮原子交替排列、由双键连接而成,分为环磷腈[图 1-6(a)、(b)]和线磷腈(聚磷腈)[图 1-6(c)]两大类。近年来,磷腈化合物由于其特殊的结构特性而得到人们广泛重视,一方面是由于磷腈化合物既可直接添加到高聚物基体中,又可以通过化学反应的方式连接到高聚物主链或侧链



中，促进高聚物炭层结构的产生，炭层可以阻止氧气和热量的传递，赋予了高聚物良好的热稳定性和阻燃性；另一方面由于环三磷腈具有特殊的分子结构，六氯环三磷腈上的六个氯原子很容易被不同的官能团取代，可以很方便地对磷腈化合物进行分子设计，以便得到含有不同功能官能团的化合物。

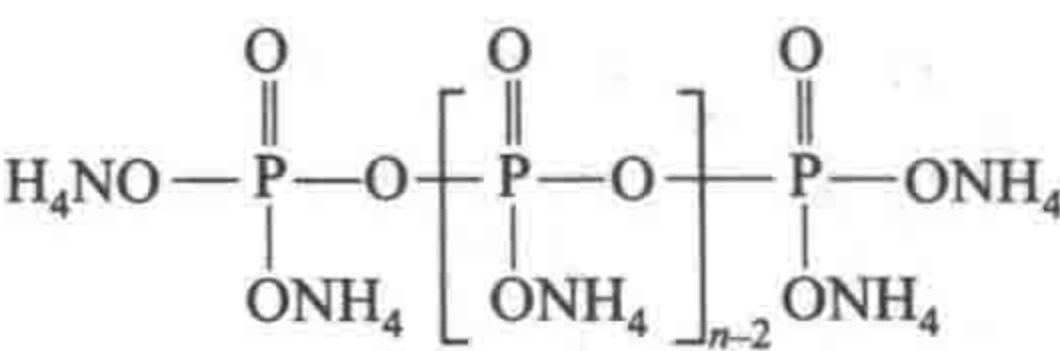


图 1-5 聚磷酸铵的分子结构

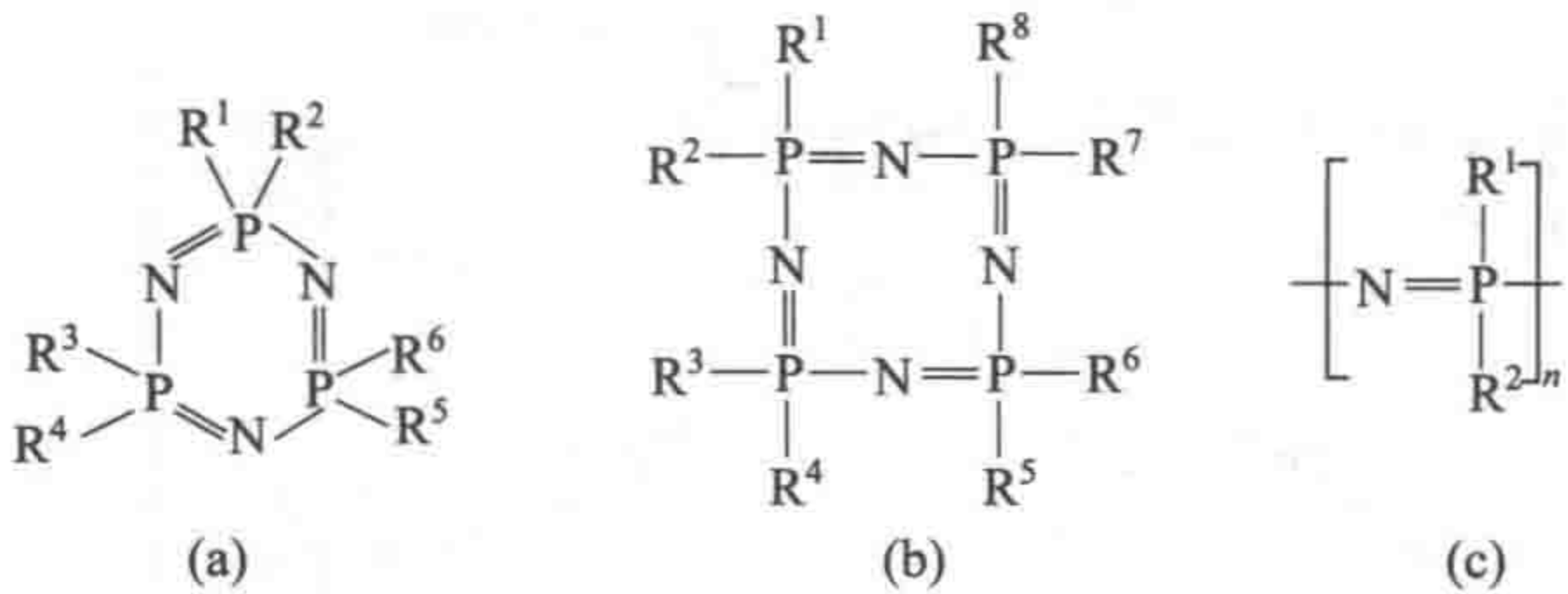


图 1-6 磷腈化合物的结构

人类早在两百年以前就开始对磷腈化合物进行研究，六氯环三磷腈是人类最早制得的磷腈化合物，同时也是其中最具代表性的磷腈化合物。1895 年，H. N. Stokes 首次报道了利用 PCl₅ 和 NH₄Cl 制备氯环磷腈的方法，磷腈主要是以环状三聚体形式存在。而后 H. N. Stokes 又在 1897 年首次通过磷腈的环状三聚体高温聚合制备聚二氯磷腈（俗称“无机橡胶”）。但这种聚磷腈在水中的化学性质不稳定且不易加工，因此在当时并未引起更多注意；1924 年 Schenk 和 Romer 以 PCl₅ 和 NH₄Cl 为原料，以四氯乙烷为溶剂反应制备出六氯环三磷腈和八氯环四磷腈，这种合成路线至今还被广泛应用；1968 年，Rose 在实验室合成了一种含氟聚磷腈，这种磷腈因具有良好的抗溶剂性和抗氧化性而在应用上优于烃类和硅橡胶。1970 年，Firestone 轮船公司首次合成聚磷腈弹性体；此后 1985 年该公司将聚磷腈树脂应用于工业生产；同时 1987 年与帝人公司合作，共同开发了聚磷腈纤维；1982 年美国 NASA 武器研究中心的研究人员制备含磷腈环的马来酰亚胺，并将磷腈环的马来酰亚胺与石墨结合压层成复合材料，此复合材料在高温绝氧条件下有很高的残炭量，其 LOI 值高达 100。我国对磷腈化合物的研究始于 20 世纪 90 年代，虽然取得一定成绩，但和国外工业化产品相比仍然有很大差距，我国目前针对磷腈化合物的阻燃研究与应用还处于实验室探索阶段，科学研究还仅限于对磷腈化合物进行简单的改性。如表 1-1 所示，为近期国内外合成的基于磷腈的阻燃剂或有可能应用于阻燃剂的新型基于磷腈的结构。

表 1-1 新型磷腈结构

--	--



续表
