



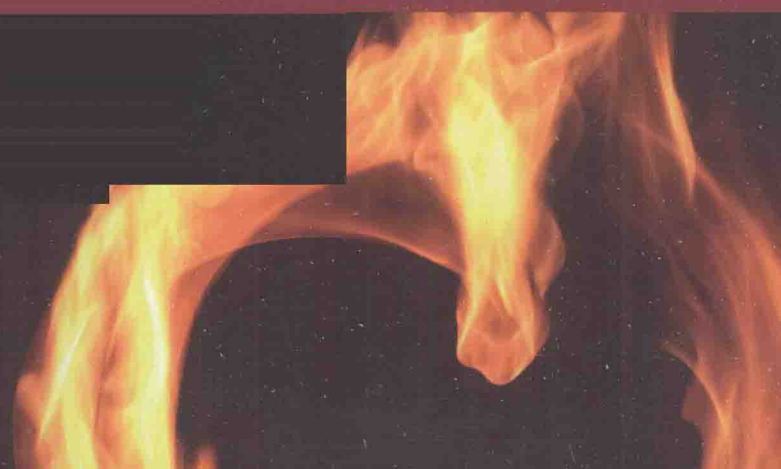
ZURAN KUANGWU CAILIAO
JIAGONG YU YINGYONG

杜高翔 张泽朋 梅乐夫 编著

阻燃矿物材料 加工与应用



化学工业出版社



杜高翔 张泽朋 梅乐夫 编著

阻燃矿物材料 加工与应用



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是目前国内唯一一本全面介绍阻燃矿物材料的技术专著。全书全面综述了阻燃矿物材料的种类与特点、加工技术、应用现状及其发展趋势。本书系统介绍了氢氧化镁阻燃材料、氢氧化铝阻燃材料、有机膨润土阻燃材料、复合无机矿物阻燃材料的原料结构与特性、加工技术(超细粉碎与精细分级、表面有机改性及无机复合)及应用性能;具体介绍了无机阻燃矿物材料在聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、电缆与光缆材料、纤维与纺织品以及橡胶材料中的应用实例及其发展趋势;最后列出了建筑材料燃烧性能分级及塑料、橡胶、纺织品、木材的阻燃标准。

全书注重理论与实践相结合,结构清晰,层次分明,通俗易懂。本书可供从事矿物加工、矿物材料、粉体材料、材料加工与表面改性、高分子材料、复合材料等相关领域的工程技术人员参考,也可作为相关专业大专院校师生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

阻燃矿物材料加工与应用/杜高翔,张泽朋,梅乐夫编著. —北京:化学工业出版社,2015.1
ISBN 978-7-122-22227-5

I. ①阻… II. ①杜…②张…③梅… III. ①防火材料-加工-研究 IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 253563 号

责任编辑:朱 彤
责任校对:蒋 宇

文字编辑:王 琪
装帧设计:关 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 刷:北京市振南印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张15½ 字数392千字 2015年3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:68.00 元

版权所有 违者必究

序

阻燃矿物材料是最重要的功能矿物材料之一。在塑料、橡胶、纤维等高分子材料、高聚合物基复合材料以及电缆、光缆等行业有广泛的应用。阻燃矿物材料对确保社会生产和人民生命财产安全至关重要。但是，迄今未见专门介绍阻燃矿物材料的技术著作。本书的出版是十分必要和及时的。

作者在攻读硕士和博士学位期间就开始从事阻燃矿物材料加工与应用技术研究，先后进行过水镁石（氢氧化镁）的超细粉碎与表面改性及其阻燃性能、用石棉尾矿制备阻燃级超细和纳米氢氧化镁及其应用性能等研究，毕业后又一直从事相关功能矿物材料，如膨润土复合材料、复合矿物材料的研究，在阻燃矿物材料领域有坚实的理论基础和系统深入的专门知识。本书是作者结合同行和自己十余年来从事该领域研究的成果的系统总结。

本书全面论述了阻燃矿物材料的种类与特点、加工技术、应用现状及其发展趋势；系统介绍了氢氧化镁阻燃材料、氢氧化铝阻燃材料、有机膨润土阻燃材料、复合无机矿物阻燃材料的原料结构与特性、加工技术（超细粉碎与精细分级、表面有机改性及无机复合）及应用性能；具体介绍了无机阻燃矿物材料在聚丙烯（PP）、聚乙烯（PE）、聚氯乙烯（PVC）、电缆与光缆材料、纤维与纺织品以及橡胶材料的应用实例及其发展趋势；最后列出了部分阻燃产品的质量标准。全书注重理论与实践相结合，结构清晰，层次分明，通俗易懂，对于从事矿物加工、矿物材料、粉体材料、材料加工与表面改性、高分子材料、复合材料等相关领域工程技术人员和大专院校师生有较好的参考价值。

欣喜该书经过多年的努力即将付印，特作此序。相信该书的出版将对我国阻燃矿物材料的科技进步和产业发展起到良好的促进作用。

中国非金属矿工业协会加工技术专委会主任

郑水林

2014年10月于北京

前言

随着有机聚合物材料的大规模应用,材料的阻燃和抑烟问题成为关系人民群众生命财产安全的重大问题。在环保和安全的双重要求下,无机矿物阻燃填料的技术研究和材料的应用受到相关业内广泛的重视。

阻燃矿物材料主要有氢氧化铝、氢氧化镁、有机膨润土、膨胀石墨以及它们的复合材料等。阻燃材料的加工和应用技术的研究在近些年受到高度重视,门类众多的阻燃材料也已经广泛地应用于各种塑料、橡胶、电子元器件等方面。作者结合近年在相关领域的研究工作和成果,参考国内外相关文献资料,编著了本书。

本书较为系统地介绍了有关阻燃矿物的特点、资源分布、加工工艺技术及在各领域中的应用技术。着重介绍了矿物的特性、加工技术的基本路线和参数、应用技术的实际配方,并且较为系统地介绍了阻燃矿物材料在各方面的研究发展状况和趋势。在撰写过程中,着力考虑系统性、科学性、先进性及在研究开发或生产中的实用性。本书共分6章:第1章简要介绍了阻燃剂概述、矿物材料的特点、分类及应用、阻燃矿物材料的特点和分类、阻燃矿物材料的加工技术与应用技术特点与状况;第2~5章分别对氢氧化镁阻燃剂、氢氧化铝阻燃剂、有机膨润土阻燃剂及复合无机阻燃剂的生产技术和应用技术进行了较为系统的介绍和论述;第6章对各种阻燃剂在相关领域的应用技术进行了论述;附录则整理了部分阻燃矿物填料和阻燃产品的技术标准,以方便读者使用和参考。

参加本书编写的有中国地质大学(北京)杜高翔副教授(负责第1章、第2章、第3章、第5章的编著)、张泽朋教授(负责第4章的编著)、梅乐夫博士(负责第6章的编著)及北京依依星科技有限公司的薛强硕士(负责附录的整理)。全书由杜高翔副教授负责修改和定稿。在本书编写过程中得到中国矿业大学(北京)的郑水林教授的大力支持,中国地质大学(北京)王柏昆硕士、梁宁硕士、左然芳博士、刘连花硕士、张卫卫硕士等参与了本书图表的整理和文字的校对。本书的内容参考了中国矿业大学(北京)郑水林教授课题组的张清辉博士、舒峰硕士及杜高翔副教授多年的科研成果,参考了张泽朋教授博士学位论文的科研成果。在本书编写过程中得到化学工业出版社的大力支持和帮助。在此深表谢意!

由于时间仓促,编者水平有限,本书疏漏之处在所难免,恳请各位读者不吝斧正。

编著者
2014年10月

目 录

第1章 绪 论 /1

1.1 阻燃剂概述	1
1.1.1 聚合物材料的应用与发展	1
1.1.2 聚合物材料在火灾中的危害	3
1.1.3 聚合物材料的阻燃处理与阻燃剂	7
1.2 矿物材料的特点、分类与应用	10
1.2.1 矿物材料的概念	10
1.2.2 矿物材料的特点	10
1.2.3 矿物材料的分类	11
1.2.4 矿物材料的应用	14
1.3 阻燃矿物材料的特点与分类	15
1.3.1 阻燃矿物材料概述	15
1.3.2 阻燃矿物材料的分类	15
1.3.3 阻燃矿物材料的特点	16
1.4 阻燃矿物材料的加工技术与路线	17
1.4.1 阻燃矿物材料的性能要求	17
1.4.2 阻燃矿物材料的加工技术	18
1.4.3 阻燃矿物材料的制备路线与设备	20
1.5 阻燃矿物材料的发展趋势	22
1.5.1 阻燃矿物材料的技术发展趋势	22
1.5.2 阻燃矿物材料的应用发展趋势	23
参考文献	23

第2章 氢氧化镁阻燃剂 /25

2.1 氢氧化镁矿物的储量、性质与应用	25
2.1.1 氢氧化镁矿物的存在种类与储量	26
2.1.2 氢氧化镁矿物的性质与应用	27
2.2 氢氧化镁阻燃剂的加工技术	30

2.2.1 水镁石制备阻燃剂	30
2.2.2 化学沉淀法制备氢氧化镁阻燃剂	52
2.2.3 制备氢氧化镁阻燃剂的其他方法	56
2.3 氢氧化镁阻燃剂加工技术的研究进展	60
2.3.1 国外氢氧化镁阻燃剂的发展	60
2.3.2 我国氢氧化镁阻燃剂的发展	61
2.3.3 氢氧化镁阻燃剂的研究趋势	64
2.3.4 展望	64
参考文献	64

第3章 氢氧化铝阻燃剂 / 68

3.1 氢氧化铝的储量、性质与应用	68
3.1.1 氢氧化铝矿物的储量与分布	70
3.1.2 氢氧化铝矿物的性质与应用	71
3.2 氢氧化铝阻燃剂的加工技术	73
3.2.1 氢氧化铝阻燃剂的制备技术	73
3.2.2 超细化氢氧化铝阻燃剂的加工技术	76
3.2.3 氢氧化铝阻燃剂的表面处理加工技术	78
3.2.4 氢氧化铝与其他阻燃剂的协同复配技术	79
3.3 氢氧化铝阻燃剂的加工技术研究进展	80
3.3.1 国外氢氧化铝阻燃剂的发展	80
3.3.2 我国氢氧化铝阻燃剂的发展	82
3.3.3 氢氧化铝阻燃剂的研究趋势	84
参考文献	86

第4章 有机膨润土阻燃剂 / 87

4.1 概述	87
4.1.1 膨润土的储量与分布	87
4.1.2 膨润土的结构、性能与用途	87
4.1.3 膨润土的开采与加工	89
4.2 有机蒙脱石	94
4.2.1 有机蒙脱石的制备机理	95
4.2.2 有机蒙脱石的制备工艺	96
4.2.3 有机蒙脱石的加工设备	98
4.2.4 有机蒙脱石的研究进展	99
4.3 有机蒙脱石阻燃剂机理与应用	101
4.3.1 有机蒙脱石的阻燃机理	101
4.3.2 有机蒙脱石的阻燃应用进展	103

4.3.3 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的制备方法	103
4.3.4 聚合物/蒙脱石纳米复合材料的阻燃应用	107
参考文献	118

第5章 复合无机阻燃矿物材料 / 122

5.1 无机矿物阻燃剂的复合及协同效应	122
5.1.1 阻燃剂的协同效应	122
5.1.2 矿物阻燃材料之间的复合方法与机理	123
5.2 新型核壳型矿物阻燃材料	125
5.2.1 核壳型复合粉体及其制备技术进展	126
5.2.2 化学沉淀法制备核壳型矿物阻燃材料	127
5.2.3 机械力化学法制备复合矿物阻燃材料	162
5.3 复合矿物阻燃材料的研究进展	168
5.3.1 复合矿物阻燃材料的加工技术研究进展	168
5.3.2 复合矿物阻燃材料的应用进展	169
参考文献	170

第6章 阻燃矿物材料应用技术与配方示例 / 172

6.1 阻燃矿物材料在聚丙烯中的应用	172
6.1.1 聚丙烯材料及其性质	172
6.1.2 阻燃矿物材料在聚丙烯中的应用	173
6.1.3 阻燃矿物材料在聚丙烯中的应用进展	180
6.2 阻燃矿物材料在聚乙烯中的应用	181
6.2.1 聚乙烯材料及其性质	181
6.2.2 阻燃矿物材料在聚乙烯中的应用	183
6.2.3 阻燃矿物材料在聚乙烯中的应用进展	185
6.3 阻燃矿物材料在聚氯乙烯中的应用	187
6.3.1 聚氯乙烯材料及其性质	187
6.3.2 阻燃矿物材料在聚氯乙烯中的应用	189
6.3.3 阻燃矿物材料在聚氯乙烯中的应用进展	192
6.4 阻燃矿物材料在电缆和光缆中的应用	192
6.4.1 电缆和光缆材料及其性质	192
6.4.2 阻燃矿物材料在新型电线电缆中的应用	196
6.4.3 阻燃矿物材料在新型电线电缆中的应用进展	200
6.5 阻燃矿物材料在其他材料中的应用	201
6.5.1 阻燃矿物材料在橡胶中的应用	201
6.5.2 阻燃矿物材料在纤维与纺织品中的应用	206
参考文献	211

附录 1	水镁石（氢氧化镁）阻燃剂标准	213
附录 2	三水铝石（氢氧化铝）阻燃剂标准	219
附录 3	建筑材料及制品燃烧性能分级	232
附录 4	纺织品阻燃标准	235
附录 5	橡塑材料阻燃性能分级及阻燃标准	236
附录 6	木材阻燃性能分级及阻燃标准	238

第 1 章

绪 论

1.1 阻燃剂概述

1.1.1 聚合物材料的应用与发展

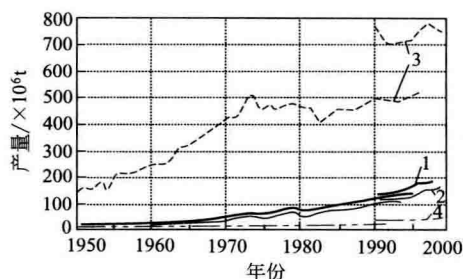
聚合物 (polymer) 一词在希腊语中是多单元物质的意思, 也称高分子 (macromolecule), 是由众多相同单体 (monomer) 或重复结构单元通过共价键连接组成的线型或网状大分子物质, 其分子量从数千到上百万不等。而由若干聚合物分子链通过某种方式结合或引入填充物而形成的具有一定用途的集合体则称为聚合物材料 (polymeric materials), 如塑料、橡胶、织物、木材等。由聚合物材料经过设计和加工并能够满足一些应用需要的物品称为聚合物终端制品 (polymer based end product)。

聚合物材料于 21 世纪发展成为一类重要的工程材料, 而在 20 世纪 20 年代中期就已奠定了开发这类材料的科学基础。自 20 世纪 50 年代中期开始, 随着世界能源需求从煤炭转向石油化工, 聚合物材料领域取得了另一次重大技术进展。当时石油作为一种初级能源被使用, 其副产物则是轻质烷烃, 其中主要是乙烯类组分, 由此即可以用较低的成本制造以乙烯为基础的热塑性聚合物, 例如聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚苯乙烯 (PS) 和聚氯乙烯 (PVC) 等。

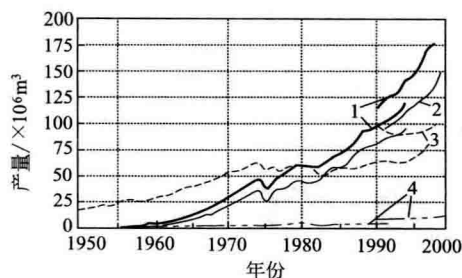
自 1950 年以来, 聚合物的产量与钢铁和铝材相比发生了大幅度的攀升, 如图 1-1 所示。图中用体积产量来描述增长趋势具有现实意义, 因为材料性能, 例如拉伸应力和弹性模量等重要工程计算大都是以几何尺寸为基础进行的。

目前, 具有重要工业应用价值的聚合物材料约有 13000 多种, 并且被冠以 25000 多个商品名, 但实际上这些聚合物材料都是以 30~40 种不同类型的聚合物为基础衍生出来的 (埃伦斯坦 G W, 2007)。

现实生活中存在大量有机聚合物产品, 人类实际上正生活在一个充满各式各样聚合物的时代, 生活中随处可见聚合物, 如装饰织物、汽车轮胎、电子元器件等。与普通的钢铁材料



(a) 1950~2000年西方国家



(b) 1990~2000年全世界

图 1-1 1950~2000 年西方国家和 1990~2000 年全世界各种材料的产量走势

1—聚合物（密度 1.1g/cm^3 ）；2—除去合成橡胶和纤维的聚合物；

3—钢（密度 7.8g/cm^3 ）；4—铝（密度 2.7g/cm^3 ）

相比，聚合物材料在工程应用中具有一系列突出特点，如相对密度较小，强度比钢铁低 1 个数量级，刚性比钢铁低 2 个数量级等。由于聚合物具有良好的加工性能、多样的性能，聚合物材料在生活中有广泛的应用。

按照聚合物材料基体来说，其典型应用见表 1-1。

表 1-1 聚合物材料典型应用

聚合物		典型应用
塑料	高密度聚乙烯(HDPE)	瓶子、桶、输送管、水管、薄板、电源线绝缘层
	超高分子量聚乙烯(UHMWPE)	外科假肢、机械零件、重型生产线
	聚丙烯(PP)	汽车和器具零件、绳索、带子、地毯、薄膜
	聚 1-丁烯	薄膜、输送管
	聚 4-甲基-1-戊烯	包装、医疗用品、照明设备
	聚苯乙烯(PS)	专用塑胶
	1,4-聚丁二烯	金属被覆、变压器的灌注混合物
	1,4-聚异戊二烯	高尔夫球表层、整形仪器
	线型低密度聚乙烯(LLDPE)	与 LDPE 混掺、包装膜、瓶子
	乙烯-丙烯嵌段共聚物	食品包装、汽车装饰、玩具、瓶子、薄膜、热杀菌用容器
弹性体	1,4-聚丁二烯	轮胎、搬运带、电线电缆绝缘层、鞋类
	1,4-聚异戊二烯	轮胎、鞋类、黏结剂、防水布
	聚 1-辛烯(聚辛烯链)	与其他黏弹体混掺
	聚 1,3-环戊烯亚乙烯(降冰片烯聚合物)	铸造物、汽车保险杠
	聚丙烯(无定形)	柏油混掺、填缝剂、黏结剂、电缆被覆
	乙烯-丙烯共聚物(EPM,EPR)	聚丙烯抗冲改性剂、汽车保险杠
	乙烯-丙烯-二烯共聚物	电线电缆绝缘层、防风雨布、轮胎内壁、软管、密封垫

聚合物材料主要应用领域和全球市场份额见表 1-2。

聚合物材料科学的迅速发展，使其与其他许多学科相互交叉渗透，交叉渗透的结果又大大加快了聚合物材料的发展。在与化学工程的交叉渗透中，使用膜分离技术可制取用传统方

法无法得到的超纯物质；在与现代物理的交叉渗透中，聚合物材料的结构、成分分析依赖于现代物理的许多研究方法和仪器设备的改进，而采用现代物理技术对高分子材料进行特殊加工，将会解决许多传统技术难以解决的问题。

表 1-2 聚合物材料主要应用领域和全球市场份额

全球聚合物市场	份额/%	举例
包装材料	38	聚丙烯包装片材、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、环状烯烃共聚物包装材料、可发性聚苯乙烯(EPS)
建筑工程材料	18	金属面 EPS 夹芯板、聚合物水泥基材料(PCM)
车用材料	7	车内地毯、门衬、后搁物架衬、车顶呢等(针刺非织造织物,如丙纶);人造革座椅面料和聚氨酯泡沫塑料;防撞杆、仪表板、车厢零件(PP、PVC、ABS 等)
电子电气材料	7	电线电缆(HDPE、LLDPE 等)、电气部件(PE、PA、ABS 等)
工业材料	5	工程塑料(聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺等)、橡胶轮胎
运动休闲类材料	5	纺织材料(锦纶、涤纶等)、人造草坪
家具类材料	4	人造革、坐垫(PU 泡沫塑料)、床上用品(涤棉等)
其他家用器具类材料	5	纺织用品、塑料制品
农用材料	3	塑料农用作(农网、薄膜、塑料板片、泡沫塑料粒片、软硬管等)
医用材料	1	药物载体[淀粉、甲壳酯、聚乳酸(PLA)等]、植入材料(聚氨酯嵌段共聚物、聚乙二醇等)、导管(PC 等)
其他	3	塑料、纤维、橡胶等制品

高分子光导体、高分子液晶的发现也极大地丰富了物理学的理论，美国科学家 DeGennes 正是由于在液晶及其他高分子物理领域的突出贡献而获得了 1991 年的诺贝尔物理学奖。在与生物工程、医学的交叉渗透中，聚合物材料也是最有希望解决与活体之间的生物相容性、组织相容性以及免疫反应的有效材料，并且缓释材料也为药物科学开辟了新的天地。而仿生材料的出现使合成高分子与生物高分子之间的界限变得更为模糊。在与微电子工程的交叉渗透中，高分子抗蚀剂是制造超大规模集成电路的关键材料（凌绳，2007）。

总之，随着科学技术的不断发展，聚合物材料科学也将得到更长远的发展，并且将在新技术革命中更广泛地与相关学科相互交叉融合，推动社会生产力的快速发展。

1.1.2 聚合物材料在火灾中的危害

火灾是火失去控制并蔓延的一种灾害性燃烧现象，通常包括森林、建筑、油类等火灾以及可燃性气体和粉尘爆炸。产生火灾的因素很多，其中最基本的要素是可燃物、助燃物和点火源，这也就是所谓的“燃烧三角”。聚合物材料被广泛使用后，人类开始面临聚合物材料带来的新的火灾威胁。

在现代，聚合物材料给人类的日常生活带来了诸多方便。但是，由于有机聚合物材料含有 C、H、O 等助燃性元素，大部分聚合物材料都具有高可燃性的特点，其火灾安全问题不容忽视。目前，聚合物材料不仅被用于制成较大的零部件，还可用于制作薄膜、纤维、涂料、泡沫体等材料，这些薄壁材料比体积较大的模塑零件更加易燃。在聚合物材料的主要应用领域，如包装材料（如 EPS 泡沫塑料）、建筑材料（如金属面 EPS 夹芯板）、车用材料（如 PP 门板和 PU 泡沫坐垫）、电工电子材料（如 PC/ABS 和 HIPS 电器外壳）、家具材料（如包装织物）等均已发生过较为严重的火灾事故。

1.1.2.1 火灾统计

全世界火灾带来的危害十分严重。以居室火灾为例，室内火灾最初只局限于起火部位周围可燃物的燃烧，随后是衣物、电器、家具、墙壁饰面及顶棚起火，最后整个房间起火。与此同时，热气流从内墙门及外墙窗口喷出，向起火楼层及整个建筑物蔓延，导致整个建筑物全部起火。在火灾过程中也将释放大量烟尘和毒性气体，形成窒息性气氛，对人员和室内物品造成巨大的威胁。《European Congress of Firemen》在 2005 年发表的一篇报告中指出，在私人住宅中引起火灾频率最高的是家用电器，占由电引发火灾的 40%（电视机 12%，洗衣机和洗碗机 10%，冰箱和冷柜 3%）（胡源，2007）。

据统计，美国每年火灾约致 4000 人死亡，2000 人受伤，直接经济损失约 100 亿美元。在欧洲，每年火灾致死超过 5000 人，直接火灾损失为全欧 GDP 的 0.2%。我国每年平均要发生火灾达 2 万次左右，直接经济损失每年至少 2 亿元以上，而人员的伤亡比财产损失更为严重。例如，2012 年 6 月 30 日，天津蓟县莱德商厦发生重大火灾事故，致 10 人死亡、16 人受伤，直接经济损失 4926 万元。经调查，其中大多数是因为高分子可燃物燃烧引起大量烟雾导致窒息而死亡。据粗略估计，目前工业发达国家的火灾，直接经济损失为 GDP 的 0.1%~0.2%，间接经济损失有时可达 GDP 的约 1%。

根据美国消费产品安全委员会（CPSC）提供的统计数据，1999 年住所结构火灾中由特定设备引发的案例和首燃物品的情况见表 1-3（胡源，2007）。

表 1-3 美国 1999 年选定产品引发住所结构火灾的预测值

首燃物品	火灾/次	居民死亡/人	居民损伤/人	财产损失/万美元
家具	9300	440	1070	232.2
床垫、被褥	17900	330	2070	300.7
烹饪材料	81500	170	3450	289.5
电缆绝缘层	27600	100	590	310.3
内部墙体壁纸	13100	90	410	288.2
衣物(破旧)	500	140	150	6.0
衣服(不破旧)	12600	50	670	133.6
地板覆盖层	6900	110	310	122.4
窗帘、垂幔	3400	20	310	45.0
杂志、报纸	3400	30	210	44.2
橱柜、桌子	6800	30	400	96.6
垃圾	20000	30	350	105.5
玩具、游戏器具	600	—	90	7.7
箱子、纸盒、篮子	4600	40	180	58.4

注：来源：美国消费产品安全委员会/EPHA，数据来自美国火灾行政部和 NFPA。数据均有 10 轮或 100 轮估测。

可见，在火灾中首先被引燃的物品基本上均为聚合物产品，如床上用品（织物）、电缆（塑料）、墙纸（纸张）、衣物（织物）、地毯（织物或塑胶）、窗饰（织物）、家具（木材或塑料）、玩具（塑料）等，其中，床垫、电缆绝缘层、衣物、内壁墙纸、家具均占有较大比例。聚合物材料的可燃性和易燃性可见一斑，火灾频频发生不可避免。

1.1.2.2 聚合物材料在火灾中的危害

聚合物燃烧的过程是一个非常复杂的物理化学过程。在氧气存在条件下，当聚合物材料过热时，首先表面熔化并发生热分解，放出可燃性气体。该气体与氧气发生强烈反应，产生活性非常大的自由基 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{H}\cdot$ 。这些自由基能立即与其他分子反应生成新的自由基。如此连锁反应就是燃烧。燃烧所放出的热量使正在分解的聚合物材料进一步分解，产生更多的

可燃性气体,在有充足的空气供给下,燃烧继续维持并传播,火势在很短的时间内就会蔓延成大火。

(1) 聚合物材料的燃烧机理 关于聚合物材料的燃烧机理,目前有多种假说。从分解机理出发,胡源(2007)提出了如图1-2所示的聚合物材料燃烧过程模式,即聚合物材料的燃烧过程包括加热、熔融、解聚、分解、氧化和着火等步骤。

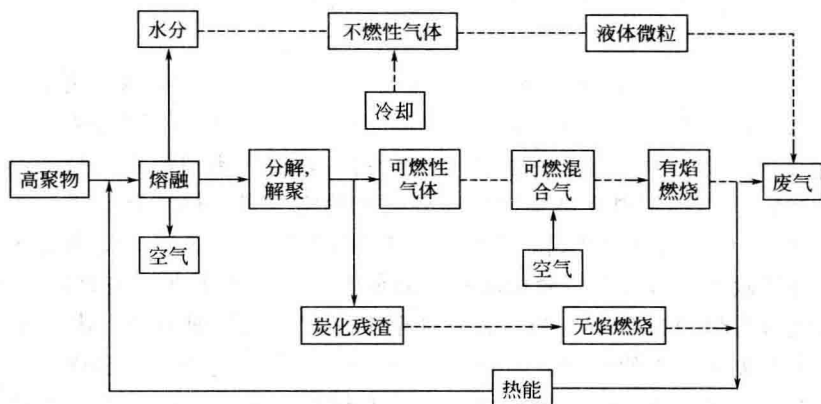


图 1-2 聚合物材料燃烧过程模式

胡源(2007)将聚合物材料的燃烧过程分为5个阶段:加热熔融、热降解和热分解、引燃着火、燃烧和火焰传播。每个阶段的燃烧特征分别如下。

① 加热熔融阶段 聚合物材料受热后升温、软化和熔融,升温速度取决于比热容、热导率和受热过程中材料发生物理变化时吸收或放出的热量大小。

② 热降解和热分解阶段 聚合物不断受热达到热分解温度时,先后产生少数和多数化学键的断裂,产生挥发性产物,分别为热降解和热分解。

③ 引燃着火阶段 热分解产生的可燃挥发物和充足的氧气混合时,就有可能受热着火,这和点火源、可燃挥发物浓度、材料闪点温度、自燃温度和极限氧指数等性质有关。

④ 燃烧阶段 聚合物材料能否持续燃烧取决于燃烧净值,即材料单位质量的燃烧热和加热单位临界材料到燃烧状态所需要的热量之差。当净值是正值时,则燃烧继续;当净值是负值时,则离开火源后燃烧就会停止。

⑤ 火焰传播阶段 材料持续燃烧时,首先发生燃烧的表层材料燃烧火焰会向周围扩散。

(2) 聚合物燃烧的危害 聚合物材料燃烧过程的分析表明,大部分聚合物在空气或氧气环境中都会燃烧,而燃烧能造成直接的人员伤亡和财物损失。聚合物材料燃烧时对人 and 物形成的直接的危害可以归结为以下几个主要方面。

① 燃烧火焰危害 直接接触火焰而导致人体皮肤烧伤是火灾中常见的人员伤亡原因之一。有研究表明,人体皮肤在 65°C 以上维持1s就能导致轻微的烧伤,而高温火焰及其热辐射则可在极短时间内置人于死地。通常,聚烯烃高聚物的燃烧火焰温度可达 1227°C ,此外,许多聚合物材料在燃烧时熔融滴落,与熔体的接触也会造成烧伤。而且,聚合物材料燃烧火焰还是火灾蔓延的直接原因,它使燃烧从一个物体扩散到另一个物体,从一个空间扩散到另一个空间,导致更大的火灾,造成更大的伤亡和损失。

② 热危害 火灾中产生的热气体及热辐射是引起烧伤、热窒息、脱水等伤亡的重要原因。气体温度超过 67°C ,人体就难以承受,气体温度升至约 147°C 时,人能存活的时间已极短。聚合物材料燃烧时一般都是放热反应,故发热量都较高,如PVC的燃烧热为 $18.05\sim$

28.03kJ/g, PE 要达到 45.88~46.61kJ/g。而人体在热辐射强度 $10\text{kW}/\text{m}^2$ 下约 10s 就能造成严重烧伤。

除此之外,火灾中产生的热气体和热辐射对现场的建筑物、其他物体的损坏也是显而易见的。例如在美国的“9·11”事件中,世贸大厦虽然是全钢结构,但是在大火中依然坍塌,这是典型的热破坏作用造成的。更为严重的是,热气体及热辐射往往是使火灾不断发展扩大的主要原因。高温气体和辐射能促进聚合物材料的分解,为火灾发展提供燃料,造成更大的火灾。而且,一般在封闭的空间内,如室内火灾中,当上层热气体温度达到 600°C ,或者地面辐射强度达到 $20\text{kW}/\text{m}^2$,就可以引发“轰燃”,在火灾工程学中,该临界点表示此时室内所有可燃材料都将着火燃烧,这是建筑火灾发展过程中的一个重要判断依据。

③ 氧窒息危害 聚合物材料大多属于易燃材料,燃烧时不但产生大量的热,而且还需要更多的氧,例如,PVC塑料在燃烧时所需要的理论空气量(标准状态下)为 $4.3\text{m}^3/\text{kg}$,PE为 $11.4\text{m}^3/\text{kg}$,而在实际燃烧时,则需要理论量的 2.5~2.8 倍。特别是在封闭空间中会造成不同程度的缺氧,对人的生命构成极大的危害,是火灾中常见的致死致残原因之一。人体正常需要的氧含量约为 21%,当氧含量降至 15%时,人体肌肉由于缺氧就会失去功能,在火灾中就意味着失去逃生的能力。氧含量降至 10%~15%之间,人还能有知觉,但判断能力已经非常差。氧含量在 6%~10%之间时,人将失去知觉,通过人工急救还有可能救活,但氧含量在 6%以下时,人能存活的可能性已极小。一般把氧含量 10%确定为能够存活的最低值。

④ 烟危害 聚合物材料在燃烧时会释放出大量烟尘和有害气体,即所谓的发烟性和释气性。这同聚合物本身的结构和成分以及火灾燃烧一般为不完全燃烧反应有关。统计分析表明,火灾中 80%的死亡是由于烟的原因而造成的。因此烟在火灾中的危害极大,因为它们扩散速度比火焰要快得多,而且这些气体(如 CO、HCl 和 HCN 等)能起窒息或毒害的作用,轻则刺激人的眼睛、肺部,给人造成痛苦,重则通过吸入的悬浮燃烧产物影响人的反应能力,降低人的逃生能力,也会导致人体功能严重损坏,吸入过量烟尘还会导致死亡。此外,烟雾会强烈地妨碍视觉,这势必会影响受灾人员寻找逃生路线,也妨碍救灾人员辨明火情,无法有效救人救灾,增加火灾损失。此外,烟对建筑物、电器等也都会有不同程度的损害。

⑤ 毒性气体的危害 有的聚合物材料在燃烧时会放出有刺激性、腐蚀性和毒性的气体,其燃烧过程的分解、燃烧、释气过程是聚合物材料的解聚和分解的过程。据相关报道,火灾所导致的伤亡主要是因其所产生的有毒气体。通常,真实火灾的大气中实测的 CO 浓度可达 $7500\mu\text{L}/\text{L}$,这完全可以在 4min 内使停留其中的人丧失知觉。火灾中的其他有毒气体还有氰化氢(浓度 $5\sim75\mu\text{L}/\text{L}$)、氯化氢(浓度 $1\sim280\mu\text{L}/\text{L}$)和丙烯醛(浓度 $0.3\sim15\mu\text{L}/\text{L}$),这些气体在致人死亡方面居于次要的地位。

一项涉及约 5000 名火灾伤亡人员的统计表明,一氧化碳是火灾中致死的最主要元凶,火灾大气中一氧化碳的致死浓度比人们预测的要低很多。而且,该研究还指出,火灾伤亡人员血液中的一氧化碳载量,并未因新型合成高聚物的使用而有明显改变。大火中一氧化碳的产量(并非浓度)与燃烧材料的化学组成基本无关。有证据表明,火灾大气对人体的健康可能在较长时间内仍有影响,而对此人们却尚未充分了解。

由于不同的聚合物材料的组成各不相同,所以燃烧时解聚和分解所产生的有害气体也不同,数量也不同。根据建筑工程和日常生活中主要使用的材料,其热分解的主要产物有氯化氢、CO、 CO_2 、 NO_2 、 NH_3 、 SO_2 、苯、醛、甲酸等。这些气体轻则让人难受,重则致命。

⑥ 腐蚀性危害 火灾中形成的腐蚀性气体和物质主要对金属、电器、电子线路、集成电路等有严重的损坏作用。这在现代社会中已变得越来越重要。在有大量计算机控制的通信中心、指挥中心，特别是像航天飞行、机场控制台等极重要的控制中心，常常一个小小的火灾就可以使整个中心瘫痪，造成巨大的损失，其原因并不是设备被烧毁，而是因为电子线路遭到火灾中腐蚀性气体的侵蚀而被破坏。聚合物燃烧过程中形成的腐蚀性气体与其化学成分密切相关（张军，2005）。

1.1.3 聚合物材料的阻燃处理与阻燃剂

1.1.3.1 阻燃剂概述

为了减少火灾损失，提高人类环境安全水平，现在人们选择不同用途的聚合物材料时，阻燃已经成为经常考虑的重要因素之一。人们日益认识到采用阻燃材料是防止和减少火灾的战略措施之一，对材料的阻燃性和其他性能的要求越来越高。因此，阻燃剂及阻燃材料的研究、生产和应用是关系到环境和人类的重大举措。乃至在全球，阻燃剂和阻燃材料有十分广阔的发展前景，被越来越多的人所接受。

阻燃剂是指用以阻止材料被引燃及抑制火焰传播的助剂。因此，阻燃剂又称防火剂、耐火剂，它包括含卤素、磷、硼、锑、铝、镁等元素的有机或无机物质。通常，阻燃剂主要用于聚合物如塑料、橡胶、纤维、木材、纸张、涂料等材料中，如在聚合物基体中添加阻燃剂、涂覆阻燃涂料或涂层、在主链上引入阻燃元素、采用纳米复合技术、阻燃剂和聚合物表面改性等手段改变聚合物材料燃烧性和对火反应特性。所以，含有阻燃剂的聚合物材料较难引燃，能抑制火焰传播，可以防止小火发展成大火，减少烟雾产生，减小毒性物质释放，降低火灾危险，有助于各种制品安全地使用。根据阻燃剂与被阻燃基材两者之间的关系，阻燃剂通常可分为添加型阻燃剂和反应型阻燃剂两大类（韩跃新，2006）。

（1）添加型阻燃剂 是指在被阻燃基材的加工过程中加入的，与基材及基材中的其他组分不发生化学反应，只是以物理方式分散于基材中而赋予基材以阻燃性，多用于热塑性聚合物，其阻燃性相对来说较为持久。添加型阻燃剂又可分为无机和有机两类。其中无机阻燃剂的安全性较高，既能作阻燃剂，又可作填料，同时具有低烟、无毒、热稳定性好、不产生腐蚀性气体、价格低廉等优点。其主要品种有氢氧化铝、氢氧化镁、红磷、氧化锑、氧化钼、氧化锆、硼酸锌等，其中以氢氧化铝、氢氧化镁、红磷、氧化锑的使用量最高。有机阻燃剂分为磷系和卤系两个系列。磷系阻燃剂主要为烯酸酯类，它们在室温下多为液态，发烟量大，有毒性。卤系阻燃剂包括氯系和溴系两种，溴系阻燃剂在经过热分解后毒性和腐蚀性相对较小，因此使用较普遍。

（2）反应型阻燃剂 是指在被阻燃基材的制造过程中加入的，它们或者作为聚合物的单体，或者作为交联剂而参与化学反应，最后成为聚合物的结构单元而赋予聚合物材料阻燃性，多用于热固性聚合物。它主要是在聚合和缩聚过程中在聚合物的主链或侧链上引入具有阻燃作用的基团以达到阻燃目的。其优点是稳定性好、不易散失、毒性小、对聚合物性能影响小等，但合成和加工工艺复杂。

综上所述，以添加型阻燃剂阻燃聚合物的工艺简单，能满足使用要求的阻燃剂品种多，但需要解决阻燃剂的分散性、相容性、界面性等一系列问题；而采用反应型阻燃剂所获得的阻燃性则具有相对的永久性，毒性较低，对被阻燃聚合物的性能影响也较小，但工艺复杂。此外，反应型和添加型阻燃剂可以单独使用，也可混合使用，因混合使用具有协同效应，阻

燃效果往往更佳。

1.1.3.2 阻燃剂的基本要求

为了使聚合物达到一定的阻燃要求，一般需要加入相当量的阻燃剂，但这往往会影响材料的物理机械性能、电气性能和光热稳定性，同时还会引起材料加工工艺及再生利用等方面的问题，因而，对材料进行阻燃处理，要根据材料的使用环境及使用需求，不能强求材料具有过高的阻燃级别，阻燃材料更不能成为不燃材料。

聚合物材料在燃烧时不但放出大量的热，而且常常伴随有大量的烟和有毒气体产生。现有的很多阻燃体系，往往也会增加有毒气体和烟的生成量。据不少国家火灾伤亡统计，由于吸入有毒烟气致死占火灾死亡人数的70%以上。据美国资料报道，1979~1992年，火灾死亡人员中因烧伤及窒息致死比例见表1-4。

表 1-4 火灾死亡人员中因烧伤及窒息致死比例 (1979~1992 年)

年份	总人数	窒息死亡		烧伤死亡		其他原因死亡	
		人数/人	比例/%	人数/人	比例/%	人数/人	比例/%
1979	5822	3515	58.6	2262	37.7	221	3.7
1980	5998	3510	60.4	2079	35.7	228	3.9
1981	5697	3501	61.4	2048	35.9	148	2.6
1982	5210	3396	65.2	1683	32.3	130	2.5
1983	5039	3245	64.4	1654	32.8	140	2.8
1984	5022	3277	65.2	1625	32.4	121	2.4
1985	4952	3311	66.9	1498	30.3	143	2.9
1986	4835	3328	68.8	1415	29.3	92	1.9
1987	4710	3307	70.2	1301	27.6	102	2.2
1988	4965	3480	70.1	1378	27.8	106	2.1
1989	4723	3308	70.0	1311	27.8	103	2.2
1990	4181	2986	71.4	1138	27.2	57	1.4
1991	4126	2977	72.2	1078	26.1	70	1.7
1992	3966	2866	72.3	995	25.1	105	2.6

由表1-4可知，1979年吸入烟雾窒息死亡的比例是58.6%，1992年则高达72.3%，相当于每年增长1%。吸入毒烟而窒息是大多数火灾死亡人员的致死原因。因此，在提高聚合物材料阻燃性的同时，应尽量减少材料热分解或燃烧时生成的有毒气体量及烟量，力求使阻燃材料在这方面优于或相当于未阻燃材料。

综上所述，一个理想的阻燃剂应该同时满足以下条件。

- ① 阻燃效率高，也就是说性价比高。获得单位阻燃效能所需的用量少。
- ② 应具备一定的生态及环保特点，如对人、动物及植物无害；本身低毒或无毒，热裂解或燃烧时释放出的有毒或腐蚀性气体（包括烟尘）量少；易回收，不恶化或较少恶化机械回收产品的性能；与环境相容等。
- ③ 与被阻燃基材的相容性好，不易迁移和渗出。
- ④ 具有足够高的热稳定性，在被阻燃基材加工温度下不分解，但分解温度也不宜过高，以250~400℃为宜。
- ⑤ 不致大幅度降低被阻燃基材的加工性能和产品的物理机械性能及其他使用性能。