

徐应麟 王元宏 夏国梁 编

化学工业出版社

实用阻燃技术 高聚物材料的

高聚物材料的实用阻燃技术

徐应麟 王元宏 夏国梁 编

化学工业出版社

内 容 提 要

本书主要介绍高聚物材料的燃烧和阻燃机理,高聚物材料用的各种阻燃剂,阻燃性高聚物材料及其制品的生产技术,以及评定高聚物材料及其制品阻燃特性的试验方法等。全书内容深入浅出,实用性强。可供生产和使用各型特别是阻燃型高聚物材料及其制品的石油、化工、轻工、机械、电器、电子、建筑、纺织、交通、军工和计量检测等部门的有关技术人员和工人阅读,也可供消防、外贸和大专院校有关专业的人员参考。

高聚物材料的实用阻燃技术

徐应麟 王元宏 夏国梁 编

责任编辑:刘师学

封面设计:任 辉

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

北京市华昌印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $16^{1/2}$ 字数454千字印数1—2,370

1987年10月北京第1版1987年10月北京第1次印刷

统一书号15063·3935定价4.25元

前 言

塑料、橡胶、合成纤维等高聚物材料及制品，不仅在工业、农业、军工等产业部门得到广泛应用，而且已经成为人们日常生活中衣、食、住、行所必需。但是，目前大量生产和使用的高聚物，都容易燃烧，并且具有在燃烧时发热量大、火焰传播速度快以及释出大量的烟尘或刺激性、腐蚀性、毒害性气体等特点。这些都将给救生和消防工作带来特殊困难。因此，如何使易燃的高聚物变得阻燃，以及低烟、低毒等问题，也就成为近年来国内外研究者所着力开发的课题。

实施高聚物材料阻燃化的方法很多，就目前的研究成果及今后的发展趋势来看，简便、经济而又具有实效的方法是在高聚物材料中加入阻燃剂。本书从实用的角度出发，除重点详细介绍使用阻燃剂的方法外，其它方法也以适当篇幅述及。第一章和第二章分别介绍高聚物材料的燃烧和阻燃机理。这是从事高聚物阻燃技术工作必须具备的基础知识。第三章介绍高聚物用的各种阻燃剂。第四章介绍阻燃性高聚物材料的生产技术及各种高聚物材料的典型阻燃配方。而欲知高聚物之是否阻燃及其阻燃的程度，即有关高聚物的阻燃法规和标准评价方法，在第五章中有比较详细的介绍，可供实际应用。

本书由机械部上海电缆研究所徐应麟主编。其中，第三章由公安部上海消防科学研究所王元宏执笔，第四章由上海电缆研究所夏国梁执笔。书末附录由上海电缆研究所林静文編集。同济大学化学系顾志澄教授对全书作了审阅，复旦大学材料科学研究所王立惠教授又审阅了本书绪论和第一至第三章。

编写本书时，承蒙上海电缆研究所、上海消防研究所、复旦大学和同济大学等有关同志的鼓励和帮助，在此一并致以衷心感谢。

限于编者水平及仓促成书，对于本书中的谬误之处，祈望读者批评指正。

编 者

目 录

绪论	1
第一章 高聚物材料的燃烧	13
第一节 燃烧的基本知识	13
一、燃烧的初期特性	13
二、燃烧热的产生	14
三、燃烧热的散失	16
四、燃烧的分类	16
五、可燃范围	17
第二节 高聚物材料的燃烧机理和燃烧特性	18
一、高聚物的燃烧过程	19
二、合成高聚物燃烧与其他可燃物燃烧的区别	22
三、高聚物的燃烧特性	23
第三节 高聚物材料燃烧的发烟性	29
一、高聚物燃烧时的发烟机理	29
二、高聚物燃烧的发烟性与分子结构的关系	30
三、高聚物材料燃烧的发烟程度	31
四、高聚物的发烟起始温度和速度	39
五、影响高聚物发烟性的因素	40
第四节 高聚物材料燃烧的释气性	42
一、高聚物的热分解产物和燃烧产物	43
二、高聚物燃烧产生的有害气体的数量	43
三、高聚物材料的最高允许使用温度	53
第五节 高聚物材料燃烧产生的烟和气对人体的危害	54
一、高温和烟尘对人体的危害	54
二、各种有害气体对人体的毒性	55
三、各种因素对人体的综合作用	60
四、实际火灾产生的有害气体	60
第六节 用燃烧鉴别高聚物材料的方法	63

一、热塑性塑料的燃烧鉴别法	63
二、热固性塑料的燃烧鉴别法	63
三、橡胶的燃烧鉴别法	63
四、纤维素和织物的燃烧鉴别法	63
参考文献	66
第二章 高聚物材料的阻燃机理及阻燃方法	68
第一节 高聚物的阻燃特性及阻燃机理	68
第二节 高聚物的阻燃性与分子结构的关系	70
第三节 自熄性高聚物的合成	73
第四节 阻燃剂的利用及其选择原则	78
一、基础聚合物的选择	78
二、阻燃剂的阻燃效应	79
三、阻燃剂的种类	80
四、阻燃剂的阻燃机理	88
参考文献	93
第三章 高聚物用的阻燃剂各论	94
第一节 磷系阻燃剂	94
一、典型的磷化物阻燃剂	94
二、红磷	94
三、磷酸铵和聚磷酸铵	103
四、含有 P—N 键的化合物	104
五、磷酸酯	106
六、亚磷酸酯和麟酸酯	113
七、麟、麟盐和氧化麟	126
第二节 卤素阻燃剂	134
一、含氯有机阻燃剂	134
二、含溴有机阻燃剂	138
三、氯和溴的阻燃性的比较	142
第三节 ^等 硼系阻燃剂	144
一、无机硼化合物	144
二、有机硼化合物	151
第四节 锑系阻燃剂	166
第五节 氢氧化铝阻燃剂	167

一、氢氧化铝的制备	157
二、氢氧化铝的组成、结构和热性质	158
三、氢氧化铝的阻燃效果	159
四、氢氧化铝的阻燃抑烟机理	163
第六节 其他阻燃剂	165
参考文献	167
第四章 常用阻燃性高聚物材料的生产技术	169
第一节 概述	169
一、高聚物材料阻燃技术的现状	169
二、高聚物材料阻燃技术的动向	172
第二节 热固性阻燃塑料的生产	174
一、酚醛塑料	174
二、环氧树脂	182
三、聚酰亚胺	191
四、呋喃树脂	194
五、不饱和聚酯树脂	194
第三节 热塑性阻燃塑料的生产	197
一、聚烯烃	197
1. 聚乙烯	199
2. 聚丙烯	202
二、聚氯乙烯	206
三、聚苯乙烯	211
四、丙烯腈—丁二烯—苯乙烯共聚物	219
五、聚氨酯	221
六、聚碳酸酯	227
第四节 阻燃性橡胶及橡胶制品	228
一、烃类橡胶	232
二、含卤素橡胶	238
三、主链含杂元素的橡胶	243
第五节 羊毛和纤维素类材料的阻燃	247
一、羊毛	247
二、纤维素	253
三、棉纤维及棉织物	257

四、木材及木制品	261
五、纸及纸制品	268
第六节 合成纤维的阻燃	273
第七节 阻燃涂料、阻燃堵料及阻燃密封料	296
一、阻燃涂料	297
二、阻燃堵料	303
三、阻燃密封料	308
第八节 高聚物的抑烟技术	314
第九节 电线电缆的阻燃	323
参考文献	340
第五章 高聚物材料的燃烧性试验	343
第一节 高聚物材料燃烧性试验标准的动向	344
第二节 高聚物材料的燃烧性试验方法	356
一、分解温度的测定方法	357
二、内燃温度和自燃温度的测定方法	359
三、燃烧热的测定方法	363
四、氧指数的测定方法	366
五、阻燃性的试验方法	386
六、发烟性的试验方法	405
七、燃烧释出气体定量分析方法	416
八、燃烧释出气体的毒性试验方法	426
第三节 电工电子产品的起火危险试验方法	427
一、灼热丝试验方法	428
二、针焰试验方法	432
三、不良接触试验方法	434
第四节 电线电缆的燃烧试验方法	439
一、单根电线电缆的燃烧试验方法	440
二、多根电缆的垂直燃烧试验方法	452
三、耐火电线和耐热电线的试验方法	466
四、电线电缆燃烧烟浓度的测定方法	468
第五节 其他制品的燃烧试验方法	476
一、建筑用材料及其制品的燃烧试验方法	476
二、纤维及纺织品的燃烧试验方法	495

三、汽车车辆内装材料的燃烧试验方法	494
四、防火施工材料的燃烧试验方法	501
参考文献	508
附录	511
一、塑料（或树脂）和橡胶的缩写代号	511
二、各种标准代号	517

绪 论

火之降福于人类，具有划时代的意义。这其中，从自然火的利用到人工取火的成功，是人类文明的一大飞跃。

今天，作为一种“无生命的自然力”的火，已成随手可得之物，并为人们所广泛利用。但是，一分为二的看问题，火有时也会给人类带来巨大的灾难，一旦对它失去了控制就会酿成火灾。

一、火灾及其严重性

所谓火灾，是指违背人们的意志而发生的非正常性的着火事故。火灾的大小取决于经济损失的大小和人员的伤亡情况。根据我国现行规定，一般分为火警、火灾、重大火灾和特大火灾四级，如表1^[1]。

表 1 火灾与火警

级 别	损 失 情 况
火 警	不足火灾标准的着火事故
火 灾	烧毁个人财物损失折款在50元以上；烧毁国家、集体财物损失折款在100元以上；因着火造成死亡或重伤1人
重大火灾	一次火灾损失在1万元以上或死亡5人、伤10人以上；农村受灾30户以上的火灾事故
特大火灾	一次火灾损失30万元；死亡10人；烧毁粮食5万千克（10万斤）；棉花2.5万千克（5万斤）或烧毁50户以上的大火

据统计，在最近5年来，我国共发生火灾24万多起，直接经济损失达十多亿元。若以1983年为例，全国城乡共发生火灾36800多起，直接经济损失2亿200多万元。同1982年相比，火灾的次数和伤亡人数虽有所减少，但直接经济损失却上升了6.9%^[2~4]。这种火灾次数和伤亡人数减少而损失增加的现象，不能不说是当代火灾

的一大特点。

从世界范围来看,由于火灾而造成的损失,更是难以估量。特别是那些经济发达的国家,由于城市人口的密集化、住宅建筑的高层化、社会财富的集中化和物质生活的现代化,其发生的火灾往往都造成更加惨重的损失。如据美国统计,1973年因火灾而死亡12000人,受伤30万人,经济损失达114亿美元^[5]。这一年,日本共发生火灾72461起,死亡1858人,负伤9516人,经济损失达929亿日

表 2 国外高层建筑火灾实例

名 称	失火时间	地面建筑层数	死	伤	火灾及损失情况
美国亚特兰大“文考夫”饭店	1946,12,7	15	119	100多	建筑物内部几乎完全烧毁,死、伤人数占在楼人数的80%
美国纽约“罗斯福”饭店	1963,12,29	14	22	77	客厅烧毁
美国“纽约”宾馆	1970,8,5	50	2	50	损失1000多万美元
南朝鲜汉城“大然阁”饭店	1971,12,25	21	164	60	从起火层燃烧到顶层,建筑物内装修和陈设全部烧毁
巴西圣保罗“安得拉斯”大厦	1972,2,24	31	16	329	损失200多万美元
日本大阪“千日”百货大楼	1972,5,13	7	118	81	损失36亿日元
哥伦比亚波哥大“航空大楼”	1973,7,24	40	4	100多	损失折合人民币4000多万元
日本熊本“头洋”百货大楼	1973,11,22	8	100		损失严重
巴西圣保罗“焦马”大楼	1974,2,1	25	227	300多	从12层起火直至顶层,内部全烧毁
美国纽约“世界贸易中心大厦”	1975,2,13	110	—	—	大火所及从9楼至19楼,损失严重
西班牙萨拉戈萨市“罗那阿罗肯”旅馆	1979,7,12	11	85		损失严重
肯尼亚内罗毕办公大楼	1979,7,29	17	2	2	大火持续3小时,6~7楼大部烧毁
加拿大蒙特利尔“诺托达姆”医院	1980,5,30	12	—	—	损失300万美元
美国纽约“韦斯特威克”大厦	1980,6,23	42		137	损失150万美元
美国拉斯维加斯市“米高梅”饭店	1980,11,21	26	84	300	是美国最大饭店之一,损失惨重
美国拉斯维加斯市“希尔顿”饭店	1981,2,10	30	8	300多	世界第二大饭店(仅次于苏联“俄罗斯”饭店),242人住院,2008人急救站治疗

元^[6]。而在各种各样的火灾中，从伤亡情况和经济损失来看，最引人注目的要算是高层建筑的火灾了。表 2 所示，就是国外高层建筑火灾的一些实例，从中可见火灾的严重性^[1]。

高层建筑火灾损失之严重，是由其火灾特点所决定的：其一，蔓延途径多，火势迅猛。据测试，火灾时烟气水平方向流动速度为 $0.3 \sim 0.8 \text{ m/s}$ ，垂直方向为 $2 \sim 4 \text{ m/s}$ 。因此，在无阻挡的情况下，对一座长 100 m 的建筑物，不消 $2 \sim 5.5$ 分钟的时间，烟气就可以从一端流到另一端，而在垂直方向，则不到 1 分钟就可蔓延几十层。不需很长时间，整座大楼就可能成为一片烟海和火海。其二，人员疏散困难。以 50 层的高楼为例，在一般情况下，通过楼梯疏散需要 2 小时 11 分钟，而国内外在设计高层建筑时的允许疏散时间仅定为 $3 \sim 8$ 分钟。其三，扑救困难，包括登高、供水、灭火、救生等。特别是在高层建筑中的现代化豪华的装修和陈设，使用了大量的高聚物材料及其他可燃材料，使火灾的损失越来越严重。

二、高聚物和火灾

根据日本塑料工联 (JPIF) 的统计和推算，1982 年全世界合成树脂的总产量达 6283 万吨^[7]。虽然西方主要树脂生产国在近十年来连遭两次“石油危机”的冲击，产量有所波动，但从总的趋势来看，其增长的势头仍是相当可观的。图 1 所示为从 1971 年至 1982 年世界塑料生产量的增长情况。可以看出，若与 1971 年的 3225 万吨比较，1982 年世界塑料的生产量约增加了 0.94 倍。图 2 所示为世界四大树脂生产国——美国、日本、联邦德国和苏联的塑料生产量进展情况^[7,8,9]。

高聚物材料的生产，在我国是一个新兴工业。单就塑料而言，1982 年树脂的产量为 99.8 万吨，比 1981 年增长了 9%，塑料制品的产量估计达到 150 万吨，比 1981 年增长了 20%^[10]。根据日本塑料工联 (J. P. I. F.) 的推算，1982 年我国台湾省的塑料产量约为 105 万吨。虽然从绝对产量来看，我国的塑料产量还不高，但从总的发展趋势来看，却保持着年年上升的势头，如图 3 所示。

随着高聚物材料生产的发展，各种塑料、合成橡胶、合成纤维

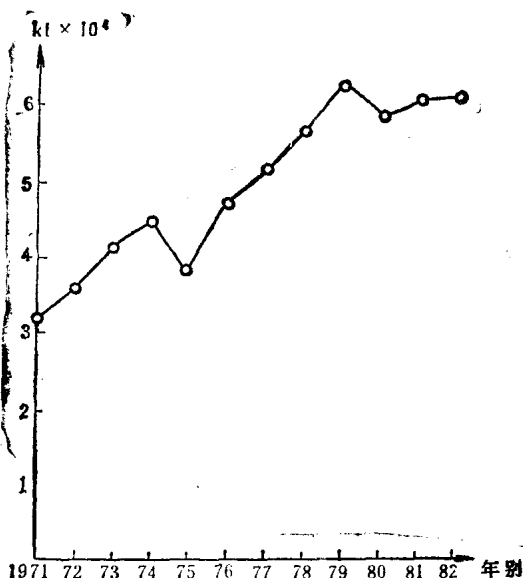


图 1 世界塑料生产量的进展

及其制品，不仅为建筑、交通、电子、电气、机械、纺织、化工、农业和军工等部门所广泛应用，而且已经深入到家家户户之中，为日常生活所不可缺少。因此，当代的火灾也就随着这种工作环境和生活环境的变化而与过去的火灾有着不同的特点。这就是，目前生产和使用的高聚物材料绝大多数都是可以燃烧的，并且燃烧时产生的热量大、温度高、容易造成不完全燃烧而冒黑烟、以及随燃烧而产生的诸如氯化氢、氰化氢、氟化氢、苯乙烯等有毒和腐蚀性气体。这些，都将给逃难、救生和消防等工作带来了各种新问题。

尽管人们使用高聚物已经有了几十年的历史，但毋庸讳言，人们对高聚物在火灾中的地位真正有所认识，却还是近十年来的事。在这里，仅以电缆火灾为例，看看这种认识是如何深化的。

1971年7月，瑞士的伯尔格核电站漏油起火，2000 L的透平润滑油把50km的聚氯乙烯护套电缆烧毁了。并且全厂为氯化氢气体所污染。本来，人们一直认为，聚氯乙烯是难燃材料，即使燃烧也

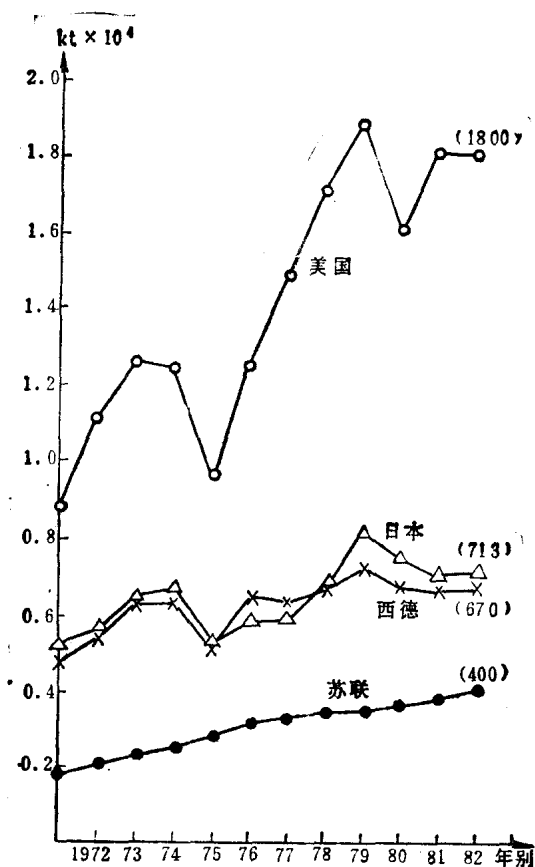


图 2 主要树脂生产国塑料产量的进展

是不会延燃的，但在这次火灾中却表明，成束（群）敷设的聚氯乙烯电缆，不仅能够延燃，而且灭火也非常困难。

1975年2月13日夜11时35分，纽约110层的世界贸易中心北大楼11楼突然起火，火焰从12楼和13楼电话间的通气孔冒出，烧着了各层楼的文件资料，并以电话电缆为“导火索”，一直蔓延到下至9楼上至19楼的全部电话间。火灾中心的11楼着火面积达836m²，交换台全部被烧毁，电话电缆也被严重烧坏。14天后，也就是2月27日，

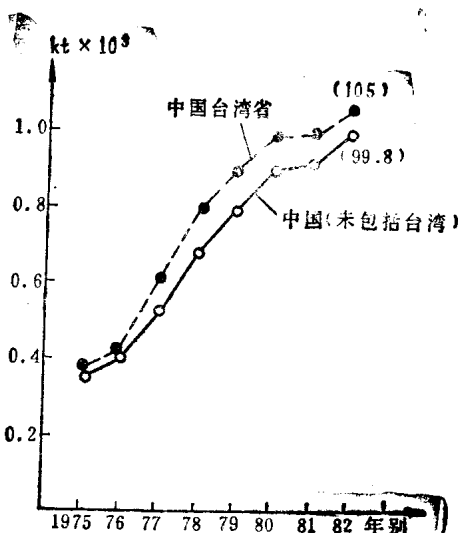


图 3 我国树脂产量的增长情况

纽约电话局发生火灾，烈火沿着电缆，烧毁交换机12台，损失达5900万美元。3月22日，布伦斯·佛利核电站又起火灾，大火持续燃烧7小时，烧毁电缆1700根，损失达1亿9千万美元。一系列的严重火灾，都与高聚物材料的燃烧和蔓延密切相关。它不仅冲击了美国，而且震惊了全世界。

1982年，英国最现代化的快速护卫舰“羚羊号”和“热心号”，驱逐舰“考文垂号”和“谢菲尔德号”在英、阿战争中都带着熊熊烈火葬身海底。当“谢菲尔德号”的舰长在谈到军舰被导弹击中后的情况时说：“说起来真令人难以置信，在15到20秒钟后，舰上的整个工作区充满了酸味和刺鼻的黑烟。”而导致这个恶果的也正是过去人们所认为具有阻燃效果的氯丁橡胶和聚氯乙烯电缆，这种电缆在舰上有几英里长。

在我国，电缆火灾也很严重。如1978年，某电厂电缆因煤粉积聚自燃而起火，火焰顺着电缆穿孔窜向操作盘，造成烧坏各型电缆约4km的事故。有时电缆隧道也因电缆故障而起火，除烧毁邻近的

电缆外，烟气还会顺着电缆穿孔涌向变电所的配电装置，造成严重事故^[11]。

电缆火灾之如此频繁和严重，与电线电缆越来越多的集中敷设和使用高聚物有关。但从数量来看，电线电缆所用的高聚物材料比例还不大。表3所示为1981年一些国家塑料使用部门的消费比率^[7]。从中不难看出，在那些大量使用高聚物的地方，从建筑到每个家庭，赋予高聚物以阻燃性和低烟低毒性，对于防止火灾的蔓延和扩大，以及减少人员的伤亡将具有何等重要的意义。

表3 1981年一些国家塑料使用部门的消费比率(%)

国别	建筑	包装	电子电气	交通	家具	农业	玩具及旅游用品	家庭用品	纺织品	机械零部件	胶粘剂涂料	其他
美国	19.6	28.3	7.2	4.3	4.5	—	—	9.9	—	1.1	7	18.1
日本	13.1	23.7	13.1	7.5	1.1	3	1.3	8.4	0.3	1.6	14.4	12.5
联邦德国	25	21	15	7	5	4	—	2.5	—	—	10	10.5
英国	20	34	10	5	7	2	4	2.5	1	2	—	12.5
法国	18.4	35.1	7.6	7.5	3.7	4.8	—	5	—	2.6	—	15.3
意大利	10.5	31	9.5	5.7	5	4	7.5	5.5	0.7	1	14.6	5
瑞典	18	26	13	5	4	1	—	3	—	16	—	14
加拿大	22	33.5	4.2	9.6	7.4	4.2	4.8	3.6	1.3	4.6	4.8	4.8

注：电线电缆包括在电子电气部门中。

三、火灾的原因和高聚物的阻燃

如果除去地震和战争所引起的大规模火灾，那么，火灾的发生多半是由于人们的疏忽所致。而高聚物的着火燃烧与否，除与高聚物材料本身的阻燃性能有关而外，也取决于火灾产生的起始原因。

根据国内外的调查表明，在各种各样的火灾起始原因中，吸烟所致的火灾居首位。表4所示为1971年对华盛顿、纽约、东京、多伦多、布鲁塞尔、伦敦、维也纳、鹿特丹、奥斯陆、哥本哈根、赫尔辛基和新加坡等22个主要城市的火灾原因的统计结果。其中，有17个城市的火灾，吸烟是最主要的原因^[6]。值得注意的是，近十年来，世界卷烟的消费量仍以每年3.6%的速度在增长着。