

聚合物材料 火灾危险性 分析与评估

JUHEWU CAILIAO
HUOZAI WEIXIANXING
FENXI YU PINGGU

胡源 尤飞 宋磊 等编著



化学工业出版社

聚合物材料火灾危险性 分析与评估

胡源 尤飞 宋磊 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

封面设计 李朝明

56.00元/册 16开

聚合物材料火灾危险性分析与评估

胡源, 尤飞, 宋磊等编著

著者 宋磊 尤飞 胡源

图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物材料火灾危险性分析与评估/胡源, 尤飞, 宋磊等编著. —北京: 化学工业出版社, 2007.7
ISBN 978-7-122-00627-1

I. 聚… II. ①胡…②尤…③宋… III. 高分子材料: 危险材料-火灾-研究 IV. X928.7 TQ86.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 084806 号

责任编辑: 侯玉周

文字编辑: 李 玥

责任校对: 蒋 宇

装帧设计: 蔡 擎

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: 化学工业出版社印刷厂

720mm×1000mm 1/16 印张 15½ 字数 308 千字 2007 年 10 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: 38.00 元

版权所有 违者必究

前言

聚合物材料由于具有独特的物理化学性能、易于合成、加工和设计而得以广泛应用于各种行业中，如建筑、家具、电子电器产品、交通工具等。然而，无论是天然（如木材）或合成（PE/PS/PP 等树脂）聚合物，其化学结构都包含由 C、H、O 等元素组成的有机长链，因此，其本质具有可燃性，容易在受热后热解和燃烧，失去控制时则发展成为火灾。由可燃聚合物材料火灾的危险性造成的人员伤亡和财产损失令人震惊。据统计，聚合物材料燃烧产物中的 CO 是火灾中 90% 左右伤亡事故的直接原因。另外，每年欧洲有约 5000 人、美国约有 4000 多人在火灾中丧生，直接财产损失约占国内生产总值的 0.2%，火灾总耗费则占国内生产总值 1% 左右。

在一定条件下，聚合物材料引发或卷入火灾后，通常会造成一系列危害，主要可分为热危害和非热危害两类。前者源于燃烧过程中热量的释放，后者源于烟、毒性和腐蚀性燃烧产物的生成。因此，火灾危险性分为热危险性、烟危险性、毒危险性、腐蚀危险性，每种危险性均具有尺度效应和规模效应。目前，人们对这些危害表现形式和造成事故的趋势还不够了解，对危害的防范还缺乏主动意识和针对性措施；相关研究活动仅仅限于小尺度实验条件下对可燃材料热解或燃烧产物的测试或着重于热解和燃烧过程本身；工业界还处于从单纯预防火灾角度进行安全生产，尚不具有充分的意识将火灾危险性评估作为优先环节纳入实现安全系统；材料制造业也很少将火灾危险性作为安全型材料的开发原则。本书从聚合物材料在火灾中的作用、聚合物材料热解和燃烧的基本机理、火灾危险性的基本概念与评估体系、热解和燃烧与火灾危险性的内在联系等多个角度全面论述聚合物材料的火灾危险性问题，并列举几个典型火灾危险性评估实例，以期对前述的各种认识不足、意识缺乏、评估体制欠缺等问题的解决有所帮助。

目前国内外尚无关于“基于材料的火灾危险性分析和评估”的专门著作，有关内容多出现在消防类书籍的部分章节中，且多限于定性描述。本书从聚合物材料角度出发，涉及内容从聚合物材料热解和燃烧机理到火灾场景危险性评估，更有助于从本质上理解和控制火灾危险性。希望本书能对材料开发商、材料学和灾害学研究者、规章制定者有参考意义。

本书适合作为大专院校的火灾和材料科学研究人员、燃烧或热能源学科的高年级本科生、硕士生、博士生以及材料开发商、消防人员、安全技术人员、安全评价员、安全工程师、灾害预防专家的参考读物。

本书由胡源主持编写大纲和修改定稿。编写人员分工如下：第一章，胡源、尤飞；第二章，胡源、杨丹丹、宋磊；第三章，尤飞、何淑琴；第四章，宋磊、聂士斌、何淑琴；第五章，胡源、陈昊、宋磊；第六章，胡源、陈希磊、尤飞；第七章，胡源、尤飞、丁严艳；第八章，胡源、尤飞。

由于本书首次尝试对聚合物材料的潜在火灾危险性进行系统总结，时间紧张再加上笔者水平有限，不当之处在所难免，敬请读者批评指正。

编 者 胡 源 尤 飞
2007年4月于中国科学技术大学

目 录

第一章 概论	1
第一节 聚合物和聚合物材料的分类	1
第二节 聚合物材料的应用	8
第三节 聚合物材料与火灾	10
参考文献	14
第二章 聚合物材料的热解和燃烧	16
第一节 聚合物材料的热解	16
一、热解形式	16
二、热解历程	17
三、热解特性	18
四、热解与燃烧	21
第二节 聚合物材料的燃烧	21
一、燃烧形式	21
二、燃烧历程	26
三、燃烧行为	28
四、燃烧特性	31
五、燃烧与火灾	40
六、材料在火灾中的行为	42
参考文献	43
第三章 聚合物材料的火灾危险性	45
第一节 聚合物材料与火灾危险性概述	45
第二节 聚合物材料火灾危险性分析的意义	47
一、为性能化防火分析提供依据	47
二、危险性控制	48
第三节 聚合物材料的火灾危险性	49
一、聚合物材料的燃烧危险性	50
二、聚合物燃烧产生的烟气的危害	66
第四节 聚合物材料火灾危险性的尺度效应	76

参考文献	80
第四章 聚合物材料的阻燃与防护技术	83
第一节 前言	83
一、卤系技术	84
二、磷系阻燃技术	88
三、氮系阻燃技术	93
四、无机填料阻燃技术	95
五、膨胀阻燃技术	99
六、聚合物/无机纳米复合技术	101
七、硅系阻燃技术	102
第二节 聚合物材料的表面涂层防火阻燃技术	103
一、防火涂料概述	103
二、防火涂料的组成、分类及防火原理	104
三、不同聚合物材料的表面涂层防火阻燃技术	114
四、聚合物表面防火阻燃技术的适用性和有效度	123
参考文献	127
第五章 火灾毒性评估	131
第一节 聚合物燃烧产物毒性概述	131
一、常见燃烧产物毒性介绍	132
二、常见有毒气体 (CO、HCN、NO、NO ₂) 的生物致毒机理	134
第二节 常见聚合物燃烧产生的污染物简介	138
一、塑料燃烧生成的多环芳烃 (PAHs)	138
二、塑料燃烧生成的氯代有机化合物	140
三、燃烧过程塑料阻燃剂与多溴代二苯并二噁英 (PBDDs) 和多溴代二苯并呋喃 (PBDFs) 等的生成	141
四、塑料燃烧过程中硝基多环芳烃的生成	142
第三节 火灾毒性评估	142
一、火灾烟气毒性评估与预测的试验方法	142
二、火灾烟气毒性评测的数学模型	146
三、模型讨论	151
参考文献	153
第六章 火灾危险性评估	155
第一节 引言	155

第二节 聚合物材料火灾危险性评估	158
一、聚合物材料燃烧性能的几个方面	159
二、聚合物材料火灾危险性评估的方法	166
第三节 聚合物材料燃烧性能测试的尺度效应	191
参考文献	195
 第七章 火灾风险性评估	200
第一节 风险评估基本概念	200
第二节 火灾风险评估方法概述	204
一、定性分析方法	204
二、半定量分析方法	206
三、定量分析方法	209
第三节 材料火灾风险性评估	213
一、聚合物材料与火灾	213
二、聚合物材料火灾毒性风险评估	215
参考文献	217
 第八章 火灾危险性评估案例编选	220
第一节 金属面 EPS 夹芯板的火灾危险性评估	220
一、夹芯板基本特性	220
二、EPS 芯材的燃烧和火灾行为	221
第二节 汽车内典型可燃物潜在火灾危险性评估	229
一、车用材料和汽车火灾	229
二、汽车坐垫和门板的潜在火灾危险性评估	231
参考文献	237
 附录 阻燃性能测试标准	238

第一章 概 论

聚合物 (polymer) 也可称为高分子 (macromolecule), 是由众多相同单体 (monomer) 或重复结构单元通过共价键链接组成的线型或网状大分子物质, 其分子量从数千到百万不等。人类目前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、电子电器等。由于聚合物具有良好的加工性、多样的性能、合理的成本, 到目前为止, 聚合物一直取代其它材质用作各种材料。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)。

第一节 聚合物和聚合物材料的分类

基于聚合物的不同聚合度、结构、特性、制备方法、来源和功能趋向, 聚合物和聚合物基材料有不同的分类方法。

1. 按聚合度分类

由少数单体通过聚合反应而连接在一起形成的低分子量聚合物为低聚物或齐聚物 (oligomer); 由成千上万的单体通过共价键连接在一起的大分子量聚合物为高聚物 (polymer)。

2. 按主链组成原子分类

若聚合物主链主体由碳原子通过共价键结合形成, 则称其为有机聚合物, 如天然的纤维素纤维等, 人工合成的聚烯烃、聚酯、聚苯乙烯、聚酰胺等; 若聚合物主链主体由非碳原子 (N、P、O、S 等, 少数含有碳) 通过共价键结合形成, 则称其为无机聚合物, 如天然的石棉、云母等, 人工合成的聚氯化磷氮、聚二苯基锡、聚硫氮等。其中, 聚氯代磷氮化合物仅由无机元素构成, 称为无机橡胶, 是典型的无机聚合物^[1], 其耐水性差, 无实用价值。把氯换成烷基氟, 就成了磷氮橡胶, 已得到实际应用。构成无机聚合物的元素, 一般以 Si、Ge、Sn 等第 IV 族元素为中心, 配合 Be、B、N、O、Al、P、S、Cr、Fe 等。构成无机聚合物骨架的键, 最普遍的是在天然硅酸盐或合成聚硅氧烷中所见到的硅氧键。有很多是有机基团以框架形式参加进来的所谓“半”无机聚合物, 其代表物是聚硅氧烷, 现已大量生产。纯粹无机聚合物不燃烧这一特点是其获得大量研究的主要原

因。例如，近年来发展起来的地质聚合物（geopolymer，最早由 Joseph Davidovits^[2]提出，原意指由地球化学作用形成的铝硅酸盐无机聚合物）是一类新型的高性能无机聚合物材料，是碱激活胶凝材料中最具前途的一类^[3]，属于含有多种无定形（amorphous）和半晶质（semi-crystalline）的三维铝硅酸盐无机聚合物。由于其特殊的无机缩聚三维氧化物网络结构，使得地聚合物材料一方面在众多方面具有比高分子材料、水泥、陶瓷和金属更高的高温性能（可作防火涂料）和机械性能，另一方面在其制造过程中的能耗和三废排放量都非常低，材料对环境友好并且可以很好地被回收再利用，是一种可持续发展的“绿色环保材料”。

按照主链组成元素的种类，可将无机或有机聚合物分为均链（homochain）聚合物（表 1-1）和杂链（heterochain）聚合物（表 1-2）。

对于有机聚合物，均链聚合物主链全部由碳原子连接组成，然后再由其它原子或官能团连接到主链上，如聚乙烯（polyethylene），可由烯烃类单体经过加成反应聚合（addition reaction polymerization）或连锁反应聚合（chain-reaction or chain-growth polymerization）形成，反应单体连续连接在聚合物长链末端^[4]；杂链聚合物主链中除碳原子外，还有其它“搭桥”原子（如 O、S、N 等，来源于官能团单体），如聚酯（polyester）和聚醚（polyether）等，通常由缩合反应

表 1-1 均链（homochain）聚合物分类^[5]

主要类别	最小基本结构单元	α 位取代基本单元	基本单元衍生物	α 位取代基本单元衍生物
聚烯烃	聚乙烯 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	聚丙烯 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{R}' \end{array}$
聚苯乙烯	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{R}' \end{array}$
乙烯聚合物 (polyvinyl)	聚乙烯醇 $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{OH} \end{array}$		聚乙烯醚 $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R}' \end{array}$	
			聚乙烯酯 $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{R}' \end{array}$	

注：R' = (CH₂)_n-B，B = -CH₃/-CH(CH₃)₂/-C(CH₃)₃。

表 1-2 杂链 (heterochain) 聚合物分类^[5]

主要类别	最小基本结构单元 (一般通过开环聚合制备)	双组分基本结构单元 (通过缩合聚合制备)
多氧化物/醚/乙缩醛 (polyoxides/ethers/acetal)	—O—R''—	$\text{—O—R}'_1\text{—O—R}'_2\text{—}$
多硫化物/硫代酸酯 (polysulphides/thioesters)	—S—R''—	$\text{—S—R}'_1\text{—S—R}'_2\text{—}$
聚酯 (polyesters)	—O—C(=O)—R''—	$\text{—O—R}'_1\text{—O—C(=O)—R}'_2\text{—C(=O)—}$
聚内酯 (polylactones)	—O—C(=O)—R''—	$\text{—O—R}'_1\text{—O—C(=O)—R}'_2\text{—C(=O)—}$
聚酰胺 (polyamides)	—NH—C(=O)—R''—	$\text{—NH—R}'_1\text{—NH—C(=O)—R}'_2\text{—C(=O)—}$
聚内酯 (polylactones)	—NH—C(=O)—R''—	$\text{—NH—R}'_1\text{—NH—C(=O)—R}'_2\text{—C(=O)—}$
聚氨酯 (polyurethanes)	—NH—C(=O)—O—R''—	$\text{—O—R}'_1\text{—O—C(=O)—NH—R}'_2\text{—NH—C(=O)—}$
聚脲 (polyureas)	—NH—C(=O)—NH—R''—	$\text{—NH—R}'_1\text{—NH—C(=O)—NH—R}'_2\text{—NH—C(=O)—}$
聚酰亚胺 (polyimides)	$\text{—R'''—C(=O)—N—C(=O)—}$	$\text{—R}'_1\text{—N—C(=O)—R}'_2\text{—N—C(=O)—}$
聚酸酐 (polyanhydrides)	$\text{—C(=O)—O—C(=O)—R''—}$	$\text{—C(=O)—R}'_1\text{—C(=O)—O—C(=O)—R}'_2\text{—C(=O)—O—}$
聚碳酸酯 (polycarbonates)	—O—C(=O)—O—R''—	$\text{—O—R}'_1\text{—O—C(=O)—O—R}'_2\text{—O—C(=O)—}$
聚亚胺 (polyimines)	—N(R')—R''—	$\text{—N(R')—R}'_1\text{—N(R')—R}'_2\text{—}$
聚硅氧烷 (polysiloxanes)	—Si(R')—O—	$\text{—Si(R')—O—Si(R')—R''—}$

聚合 (condensation reaction polymerization) 或逐步反应聚合 (step-reaction or step-growth polymerization) 形成, 由单体逐步形成二聚体、三聚体直至生成更高聚合物^[4]。

对于无机聚合物，均链聚合物主链由同一种杂原子组成，如聚多硫化氢、聚硅烷等。能形成均链聚合物的元素一般位于元素周期表右方，如硼、硅、磷、硫、锗、砷、硒、锡、锑、碲、铋。若主链由不止一种元素组成，中心原子通过“搭桥”原子（如氧、硫、氮、氯、氟）连接而成，则为杂链聚合物，如天然的石棉和云母等，人工合成的聚磷腈（polyphosphazene）、聚硅氧烷等。

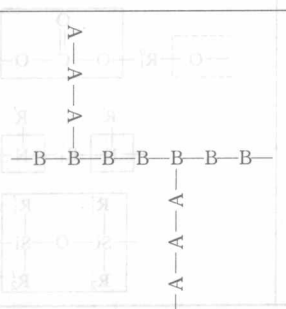
根据主链组成元素可知，有机聚合物一般具有易燃性和可燃性，无机聚合物一般具有不燃性。如无特别指出，本书所指聚合物均为有机聚合物。

3. 按分子链组成单体分类

若聚合物分子链基本组成单体（单元）相同，称其为均聚物（homo-polymer）；若分子链由两或三种基本结构单体（单元）组成，则称为共聚物（copolymer）。

共聚物可分为^[5]：交替（alternating）、无规（random）、接枝（graft）和嵌段（block）等类型，分别是指大分子链中两种或两种以上结构单元严格相间；大分子链中结构单元随机排列，由两种或两种以上单体同时在一个聚合反应器中反应制得；主链由一种结构单元构成，其它结构单元连接在主链上构成支链（side branches），由两种或两种以上单体接枝到已形成的均聚物主链上制得；由其它结构单元与某结构单元已聚合的长链末端活性官能团（living ends）发生聚合，最终形成由不同结构单元链段组成的线型大分子链，每个链段由几百到几千个结构单元组成。每种类型链结构和商用体系见表 1-3。

表 1-3 共聚物类型

共聚物类型	链 结 构	商用聚合物体系举例
交替共聚物	—A—B—A—B—A—B—	乙烯基乙酸酯(vinylacetate)-马来酸酐(maleic anhydride)共聚物；二胺(diamine)和二酸(diacid)缩聚物
无规共聚物	—A—A—A—B—A—B—B—A—A—	苯乙烯-丁二烯橡胶；苯乙烯-丙烯腈橡胶；乙烯-乙基乙酸酯共聚物
接枝共聚物		橡胶-苯乙烯接枝共聚物(高抗冲聚苯乙烯, HIPS); 丙烯腈(acrylonitrile)-丁二烯(butadiene)-苯乙烯(styrene)接枝共聚物(ABS)
嵌段共聚物	—A—A—A—A—A—A—B—B—B—B—	苯乙烯-丁二烯双嵌段(diblock)共聚物；苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段(terblock)共聚物；聚氨酯多嵌段(multiblock)共聚物(elastomeric yarns,弹性体丝)

4. 按分子链结构分类

综合来说,聚合物的链结构模型有线型、支链型、片状、梯形、螺形、网状等,如图 1-1 所示^[6]。

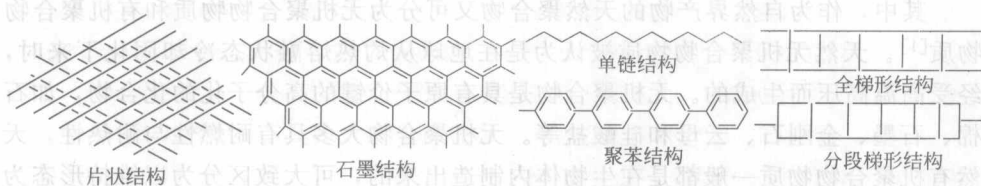


图 1-1 聚合物链结构模型示意图

其中,聚合物的分子结构中含有“梯形”、“螺形”和“片状”结构,将有好的热稳定性^[6]。这是由于上述结构的分子不容易被打断,因为在这类聚合物中,一个键断了并不会降低分子量。即使几个键同时断裂,只要不是断在同一个梯格或螺圈里,也不会降低分子量。此外,已断开的化学键还可能自己愈合。至于片状结构,相当于石墨结构,当然有很大的耐热性。从单链聚合物→分段梯形→梯形→片状聚合物,其耐热性依次增加。

由纯双官能基单体(bifunctional monomers)缩聚制得的聚合物是线型的。在加成聚合反应中,大量长短支链通常会随机接枝到主链上,形成支链结构,特别是在自由基聚合(radical polymerization)中,支链化很难控制。支链结构会影响聚合物熔融属性,如黏弹性等。利用黏度计、核磁共振、红外等手段可以测定支链化程度^[5]。若聚合反应中存在三官能基(trifunctional)甚至四官能基(tetrafunctional)单体,则易形成网状聚合物,如酚醛树脂、不饱和聚酯、环氧树脂、聚氨酯泡沫、硫化橡胶等^[5]。

5. 按热特性分类

热塑性聚合物^[6]是指具有线型或支链型结构的那一类有机高分子化合物,这类聚合物可以反复受热软化(或熔化),冷却后变硬。热塑性聚合物在软化或熔化状态下,可以进行模塑加工,当冷却至软化点以下能保持模塑成型的形状。属于这类聚合物的有:聚酰胺、聚丙烯、聚苯乙烯、热塑性聚酯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲醛、聚砜、聚苯硫等。热固性聚合物^[7]则与之相反,受热不软化,也不易被溶剂溶胀,一般是由大量线型或支链型大分子通过化学键连接而成的交联体型聚合物。属于这类聚合物的有:酚醛树脂、环氧树脂、不饱和聚酯、热固性聚酰亚胺树脂等。可见,热塑性聚合物具有可燃性或易燃性。

6. 按来源分类

按照聚合物的来源,可分为天然、人造和合成三类。天然聚合物为自然界中存在的大分子物质,如淀粉(土豆、粮食等)、纤维素(棉、麻、木材等)、蛋白

质(毛、丝、角、革等)、天然橡胶等;人造聚合物为经人工改造的天然聚合物,如醋酸纤维(人造丝)、硝酸纤维;合成聚合物为完全由低分子物质合成的高聚合物,如聚苯乙烯、聚酰胺等。

其中,作为自然界产物的天然聚合物又可分为无机聚合物物质和有机聚合物物质^[1]。天然无机聚合物物质被认为是在地球从灼热熔融状态冷却固化下来时,经受高温高压而生成的。无机聚合物是具有原子价键的高分子化的化合物,如石棉、石墨、金刚石、云母和硅酸盐等。无机聚合物大多具有耐燃性与耐热性。天然有机聚合物物质一般都是在生物体内制造出来的,可大致区分为以维持形态为主、与构成生命体结构相关以及以生物体内化学反应的控制和遗传信息的记忆与传递等为主、与生命体功能相关的两大类。一般把前者称为天然聚合物,把后者称为生物聚合物。这一名称尚未正式确定。周围可见的天然聚合物有淀粉、纤维素等多糖类;丝、羊毛等硬蛋白质;橡胶等烃类物质,均在动物或植物体内生物合成。天然聚合物物质区别于合成聚合物的主要特征是:组成均一规整,具有高次结构,构成了生物体内聚合物发挥功能所不可缺少的条件。生物聚合物包括蛋白质、核酸以及与它们有相同骨架结构的合成多肽及合成聚核苷酸等物质。生物聚合物不仅被称为特殊高分子,且还是连接生物界与非生物界的一类重要分子。天然聚合物物质不仅与生活密切相关,还是重要的工业原料。例如,被 James G. Grotea 等^[8]称为一种新型生物聚合物类别——基于海洋生物的 DNA(marine-based deoxyribonucleic acid, 脱氧核糖核酸)——作为优异的电介质(dielectric)和光导(optical waveguide)材料,在电子和光子应用方面展现了美好的应用前景。

合成聚合物^[9]包括通用聚合物(如常用的塑料、合成纤维、合成橡胶、涂料涂层、黏合剂等)、特殊聚合物(具有耐高温、高强度、高模量等性能)、功能聚合物(具有光、电、磁等物理特性以及催化、螯合、离子交换等化学特性)、仿生聚合物(具有模拟生物生理特性)及各种无机聚合物、复合聚合物(或高分子合金, polymer alloy)和聚合物复合材料(polymer composite)等。

7. 按终端用途(功能趋向)分类

按照聚合物材料的终端用途,工业聚合物可以分为塑料或塑胶(plastics)、纤维(fibers 或 fabrics)、橡胶(rubber, 或弹性体 elastomers)、胶黏剂(adhesives)和涂料(或涂层 coating)五大类。前三种聚合物产品的差异和功能区别在于其间的机械性能不同,即模量(modulus)或刚性(stiffness)不同。纤维模量最高,橡胶最低。这些都属于通用聚合物,其中每类均具有可燃性产品。

8. 按体系组分分类

聚合物材料通常包含多种组分,构成复合材料。复合材料一词,国外于 20 世纪 50 年代开始使用,国内使用大约始于 20 世纪 60 年代。Richardson^[10]指

出：不同材料结合在一起形成一种结构较为复杂的材料，这种材料的组成成分应保持同一性，新形成的材料在性能必须有重要的改进或不同于原组成成分的性质。同时还指出：一个连续相与一个分散相的复合，或两个或多个连续相与一个或多个分散相在每个连续相中复合的材料。Hollidy^[11]也指出，相是指材料系统中的一个均匀结构部分。进而，Richardson 提出根据分散相粒子的尺寸，将材料分类如图 1-2^[6]所示。

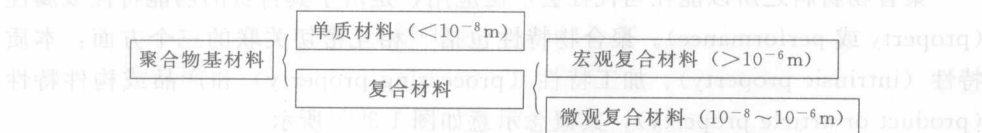


图 1-2 聚合物基材料分类

聚合物复合材料（或多组分聚合物体系，multiple component polymer systems）包含 A、B 两类^[5]，前者为实际（real）的多组分聚合体系，不包含聚合物材料外的其它组分；后者为聚合物基体系，其中各向同性聚合物材料（isotropic polymeric material）与非聚合物组分或已定向聚合物组分（already pre-formed oriented polymeric component）（纤维或细丝）共存。根据组分混合物的性质也可判定两类多组分体系的区分，A 类为分子或微观尺度上的均匀体系

表 1-4 多组分聚合物体系分类^[5]

类 别	子 类	子 群	
		均质(homogeneous) (分子/微尺度)	异质(heterogeneous) (微/宏尺度)
A 多组分聚合物材料(组分均为聚合物物质)	A1 分子内混合物(Intra-molecular blend)或共聚物(交替、无规、嵌段、接枝、网状或交联)	A11 带有硬链段(rigid segment)的(共)聚合物或液晶聚合物(自增强, self-reinforcing)	A12 嵌段共聚物(组分间 T_g 有很大差异)热塑性弹性体(thermoplastic elastomer)
	A2 分子间混合物(Inter-molecular blend)或聚合物合金(alloy)	A21 均质聚合物合金; 分子复合材料(molecular composite, 某一组分较硬)	A22 异质聚合物合金(如抗冲击材料、橡胶粒子)
B 聚合物基体系(常包括非聚合物物质组分)	B1 加有非聚合物物质材料的聚合物(功能复合材料)	B11 塑化聚合物(plasticised polymer)(包含相容溶剂, 如塑化 PVC)	B12 填充聚合物(filled polymer); 填料: 炭黑、硅石、钛酸酯、氧化锌
	B2 增强聚合物(结构复合材料)	B21 含相容抗塑剂(anti-plasticizer)的聚合物混合物	B22 纤维增强聚合物体系(纤维或细丝、碳、玻璃、钢、织物等)

(homogeneous on a molecular or a microscopic scale)，后者为宏观和/或微观尺度上的杂项体系 (heterogeneous on a macroscopic and/or microscopic scale)。表 1-4^[12] 给出了两类体系的详细区别。

第二节 聚合物材料的应用

聚合物材料之所以能在当代社会广泛应用，是由于其自身的功能特性或属性 (property 或 performance)。聚合物特性包括^[5] 相互密切关联的三个 方面：本质特性 (intrinsic property)、加工特性 (processing property) 和产品或构件特性 (product or article property)，其概念示意如图 1-3^[13] 所示。

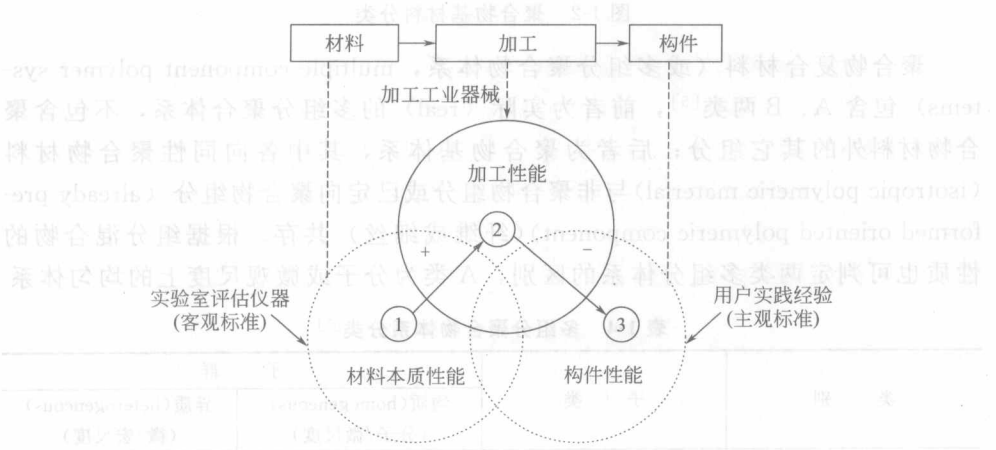


图 1-3 聚合物材料性能概念示意图

本质特性通常针对某种物质而言，产品特性则针对终端物品，它们均依赖于尺寸和形状，比如：铁的导热性（本质特性）和一定尺寸铁质导线的热传导性（产品特性）；加工特性对应的物品形态介于两者之间，样式是其性能的一个影响因素。本质特性基本上可以反复准确测试；加工特性中融入了一部分本质特性，决定着材料被加工的可能性和有效性，加工过程中引入了大量其它特性，如样式 (form) 和取向 (orientation)；本质特性和附加特性的结合演变构成了产品特性。聚合物材料的一个明显特征是其特性受制造方法和加工方式的决定性影响。聚合物对加工条件 (processing condition) 的敏感性远高于其它材料，这是由于化学组成一定的聚合物材料可能会在物理结构（如取向、聚合度、结晶性）方面有较大差异，这些物理结构特性对加工条件非常依赖。此外，聚合物的物化特性都会由于降解 (degradation) 或弛豫 (relaxation) 过程而随时间而演变。

对于聚合物来说，其基本特征实质上只有两个^[5]：化学结构 (chemical

structure, CS) 和分子量分布模式 (molecular mass distribution pattern, MMD)。CS 包括: 重复单元的性质、末端官能团的性质、支链和交联结构的组成、结构序列 (structural sequence) 中缺陷 (defect) 的性质。MMD 反映了分子平均尺寸及其出现频率等信息, 根据聚合物合成方法的不同, MMD 可能差别很大。CS 和 MMD 决定了聚合物的所有特性: 直接确定了内聚力 (cohesive force)、堆积密度 (packing density) 和潜在结晶性 (potential crystallinity)、分子运动性 (molecular mobility) 和相变性 (phase transition); 更为间接地控制了聚合物的相态 (morphology) 和弛豫现象, 即聚合物的总体行为。

追根溯源, 聚合物材料的本质特性由聚合物基体的 CS 和 MMD 控制, 产品特性则由本质特性和中期引入的加工特性决定。产品特性是聚合物材料能否获得应用的决定性功能属性, 如阻燃性、导电性、对火反应特性 (reaction-to-fire property) 等。一般所说的聚合物特性, 也是指其加工为材料后的产品特性。

从功能性来说, 聚合物材料性能包括力学性能、光学性能、电学性能、阻燃性、耐久性、耐候性、耐温性、耐磨性、成本性及其它特定性能。

聚合物材料在生活中有广泛的应用, 主要应用领域和全球市场份额如表 1-5^[14] 所示。

表 1-5 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; 防撞杆、仪表板、车厢零件(PP、PVC、ABS 等)
电器电子材料	7	电线电缆(HDPE、LLDPE 等)、电器部件(PE、PA、ABS 等)
工业材料	5	工程塑料(PE、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)、床上用品(涤棉等)
其它家用器具类材料	5	纺织用品、塑料制品
农用材料	3	塑料农件(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)
其它	3	塑料、纤维、橡胶等制品

其中, 在电子电工材料领域应用较多的聚合物依次有: PE、PVC、热固性树脂、EVA、PA、PP 及其它等。在电线电缆领域^[15], 聚乙烯是用量最大的聚合物 (接近 60%, 包括 LDPE、HDPE、LLDPE 等), 还有 2% 的泡沫聚乙烯; 聚氯乙烯次之 (大约 30%), 其它依次为橡胶、聚丙烯、热塑性弹性体、聚酰胺、聚氨酯、硅树脂、含氟聚合物等。在医用材料领域^[16], 聚氯乙烯 (PVC)