

材料阻燃实用技术丛书

纤维素基质材料 阻燃技术

—— 织物、木材、涂料及
纸制品的阻燃处理

骆介禹 骆希明 编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

材料阻燃实用技术丛书

纤维素基质材料阻燃技术

——织物、木材、涂料及 纸制品的阻燃处理

骆介禹 骆希明 编著

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

纤维素基质材料阻燃技术/骆介禹, 骆希明编著.
北京: 化学工业出版社, 2003.4
(材料阻燃实用技术丛书)
ISBN 7-5025-3120-3

I. 纤… II. ①骆…②骆… III. 纤维素-防火
材料-基本知识 IV. TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 014609 号

材料阻燃实用技术丛书
纤维素基质材料阻燃技术
——织物、木材、涂料及
纸制品的阻燃处理
骆介禹 骆希明 编著
责任编辑: 丁尚林
文字编辑: 何芳 张彦
责任校对: 顾淑云
封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64982530
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市昌平振南印刷厂印刷
三河市宇新装订厂装订
开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 9 $\frac{3}{4}$ 字数 258 千字
2003 年 4 月第 1 版 2003 年 4 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-3120-3/TQ·1349
定价: 26.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换
京工商广临字 2003-003 号

出版者的话

材料是现代科学和社会发展的支柱，高分子材料具有许多其他材料不可比拟的性能，在尖端技术、国防建设和国民经济各个领域已成为不可缺少的材料。然而，大多数高分子化合物属易燃、可燃材料，一旦着火，燃烧速度快，不易熄灭，有些还会产生浓烟和有毒气体，污染环境，危及人民的生命安全，造成财产损失。近十几年来世界上发生的火灾，相当大的一部分与高分子材料的燃烧有关。因此，如何提高材料的阻燃性能已成为全世界十分关注的问题。

通过使用阻燃材料预防火灾和减缓火势的蔓延扩大，已成为人们的共识。随着国民经济的快速发展，人们对阻燃产品的要求越来越严格，阻燃的标准和法规也越来越完善，同时，人们对环保问题的关注，对阻燃剂高效低毒、少烟的追求，使得采用交联、接枝、催化、膨胀、成炭等一些阻燃新技术的研究得到了长足的发展，阻燃技术和阻燃材料也受到各科研及生产企业的高度重视并取得了许多可喜的成果。

为了适应高分子材料发展的需要，推动阻燃材料的广泛应用，我社组织行业内知名专家，从各种材料阻燃实用技术的角度共同编写了本丛书。本丛书包括如下几本：

《纤维素基质材料阻燃技术》

《材料表面涂层的阻燃技术》

《塑料阻燃技术》

《阻燃新技术与新品种》

本丛书力求反映当前各种材料阻燃的最新技术与发展趋势，内容上突出材料阻燃的实用技术与配方实例。我们期望本丛书的出版

1074-21-1

能对从事材料阻燃及阻燃剂开发与生产的科研技术人员及管理人员有一定的参考和借鉴，以促进行业的发展，提高我国材料阻燃的整体水平。

化学工业出版社

2003 年 4 月

前 言

纤维素基质材料指的是天然有机高分子材料及其制品，这类材料是通过植物的光合作用而形成的，人们称之为“绿色材料”。这类可再生的生物资源可以说是取之不尽，用之不竭。它适用于各种各样的实际应用场合，大大地减缓了人类对矿物资源的索取和由此引起的环境污染。尤其是在当今环境污染已成为人类关注焦点的大氛围中，纤维素基质材料更加引起人们的关注，在国民经济和人们的日常生活中具有不可替代的重要地位。

纤维素基质材料包括：棉、人造棉、麻类等织物，木材及木质人造板，纸及纸制品。但是，这类材料的最大缺憾是具有易燃性，一旦出现事故，就会给人类带来巨大的灾难，纤维素基质材料的阻燃处理就是应运而生的课题。

自 1970 年美国学者 J. W. Lyons 的 “The Chemistry and Uses of Fire Retardants” 一书出版以来，不少阻燃方面的书刊以专题方式或综合叙述方式对纤维素基质材料阻燃进行过讨论，但这些材料间的共性没有引起人们的足够重视。

作者认为，从这些材料共同的组成出发来讨论其阻燃处理是十分方便和有效的。作者从 1985 年开始招收阻燃材料方面的研究生，收集了大量国内外有关书刊资料，开设了这一门课程，经八届研究生教学实践，最终完成了《纤维素基质材料阻燃技术》一书的编写工作。

本书将各种纤维素基质材料组成了一个相对独立的体系。内容上以纤维素基质材料阻燃处理为主线，辅以这类材料阻燃处理发展历史、主要阻燃剂的制造工艺、阻燃材料的阻燃性能表征、阻燃材料与环境问题等，对阻燃理论和技术进行了系统而全面的阐述。书中在知识性、科学性方面做了客观阐述，而且注意到前沿性和实用

性，揉进了作者数年来有建树性的工作。作为一项严谨的科研工作，可谓竭尽了应有的努力。

本书可供从事纤维素基质材料方面的研究人员、高等院校师生、各类专业技术人员和管理人员阅读和参考。读者如果在使用本书时发现错误或不足之处，祈望指正。

骆介禹

2003 年 1 月

目 录

1 绪论	1
1.1 纤维素基质材料阻燃处理的紧迫性	1
1.2 纤维素基质材料阻燃处理的发展史	4
1.2.1 国外纤维素基质材料阻燃处理的发展史	4
1.2.2 我国纤维素基质材料阻燃处理的发展史	6
参考文献	8
2 纤维素基质材料的组成与性质	10
2.1 纤维素的组成、结构和性质	10
2.1.1 纤维素的组成	10
2.1.2 纤维素的物理结构	11
2.1.3 纤维素的性质	13
2.2 半纤维素的组成、结构和性质	23
2.2.1 半纤维素的组成和结构	23
2.2.2 半纤维素的性质	24
2.3 木素的组成、结构和性质	26
2.3.1 木素的组成和结构	26
2.3.2 木素的性质	28
2.4 木材的组成及性质	31
2.4.1 木材的组成	31
2.4.2 木材的特征	32
2.4.3 木材的化学反应	33
参考文献	35
3 纤维素基质材料阻燃剂	37
3.1 引言	37
3.1.1 纤维素基质材料阻燃剂的分类	37
3.1.2 对纤维素基质材料阻燃剂的一般要求	38
3.2 聚磷酸铵阻燃剂 (APP)	40

3.2.1 APP 的制备方法	41
3.2.2 APP 的改性处理	47
3.2.3 APP 的用途	49
3.3 氰胺类阻燃剂	49
3.3.1 蜜胺磷酸盐	51
3.3.2 蜜胺焦磷酸盐	52
3.4 胍类阻燃剂	54
3.4.1 胍	55
3.4.2 碳酸胍	56
3.4.3 硫酸胍	56
3.4.4 磷酸胍	57
3.4.5 缩合磷酸胍	63
3.4.6 磷酸双胍	65
3.4.7 胍盐的用途	66
3.5 氨基磺酸及其盐类阻燃剂	66
3.5.1 氨基磺酸	66
3.5.2 氨基磺酸铵	68
3.5.3 氨基磺酸胍	68
3.5.4 氨基磺酸、铵盐及胍盐的用途	70
3.6 有机磷化物阻燃剂	70
3.6.1 Pyrovatex CP	70
3.6.2 THP 盐（四羟甲磷盐）	73
3.7 树脂型纤维素基质材料阻燃剂	74
3.7.1 磷酸化羟甲基双氰胺	75
3.7.2 MDFP（蜜胺-双氰胺-甲醛-磷酸）	76
3.7.3 UDFP（尿素-双氰胺-甲醛-磷酸）	77
3.8 多功能木质材料阻燃剂	80
3.8.1 Dricon®	80
3.8.2 其它	82
参考文献	83

4 纤维素织物阻燃整理	89
4.1 引言	89
4.1.1 纤维素织物阻燃整理的紧迫性	89

4.1.2	纤维素织物阻燃整理的发展史	90
4.1.3	纤维素织物阻燃整理的基本要求	91
4.1.4	纤维素织物阻燃整理的一般方法	94
4.1.5	纤维素织物阻燃整理研究的发展趋势	95
4.2	棉织物阻燃整理	99
4.2.1	暂时性阻燃整理	99
4.2.2	半耐久性阻燃整理	102
4.2.3	耐久性阻燃整理	111
4.3	再生纤维素织物阻燃整理	121
4.3.1	黏胶纤维的制造过程	121
4.3.2	黏胶纤维的阻燃整理	122
4.4	麻类织物阻燃整理	124
4.4.1	麻类纤维的简介	125
4.4.2	麻类织物阻燃整理	126
4.5	纤维素织物阻燃性能的表征	128
4.5.1	引燃参数的测定	128
4.5.2	燃烧性能的测定	130
4.5.3	热释放性能的测定	135
4.5.4	热分析技术	138

参考文献	141
------------	-----

5 木材和木质人造板阻燃处理..... 145

5.1	建筑结构材料及构件的燃烧性能试验	145
5.1.1	不燃类材料 (A 级)	145
5.1.2	可燃类材料 (B 级)	146
5.2	对阻燃木材和木质人造板的一般要求	147
5.2.1	对阻燃木材和木质人造板的阻燃性能要求	147
5.2.2	对阻燃木材和木质人造板的使用性能要求	147
5.2.3	对阻燃木材和木质人造板的使用寿命要求	148
5.3	木材阻燃处理	148
5.3.1	木材阻燃处理工艺	148
5.3.2	木材阻燃处理方法	152
5.3.3	木材阻燃处理实例	155
5.4	木质人造板阻燃处理	167

5.4.1	阻燃胶合板	168
5.4.2	阻燃刨花板	171
5.4.3	阻燃纤维板	173
5.5	阻燃木材和木质人造板的应用	176
5.6	阻燃处理对木材和木质人造板材性能的影响	177
5.6.1	对强度的影响	177
5.6.2	对吸湿性的影响	181
5.6.3	对胶合性能的影响	182
5.6.4	对腐蚀性的影响	183
5.6.5	对装饰性能的影响	183
5.7	木材和木质人造板阻燃性能表征	184
5.7.1	引燃难易程度测定	184
5.7.2	火焰在表面上传播	186
5.7.3	热值的测定	191
5.7.4	热释放速度的测定	194
5.7.5	发烟情况的测定	198
5.7.6	热分析技术	199
	参考文献	203
6	饰面型防火涂料	207
6.1	引言	207
6.1.1	防火涂料分类	207
6.1.2	防火涂料的发展史	208
6.1.3	防火涂料的应用	210
6.2	非膨胀型防火涂料	212
6.2.1	醇酸树脂防火涂料	213
6.2.2	聚氨酯防火涂料	214
6.2.3	环氧防火涂料	216
6.2.4	聚氯乙烯防火涂料	216
6.3	膨胀型防火涂料	217
6.3.1	涂料膨胀作用机理	217
6.3.2	膨胀型防火涂料的组成	219
6.3.3	膨胀型防火涂料实例	223
6.3.4	膨胀型防火涂料的发展方向	229

6.4	饰面型防火涂料阻燃性能测试方法及其分级	231
6.4.1	饰面型防火涂料阻燃性能的测试方法	231
6.4.2	我国防火涂料阻燃性能分级	236
	参考文献	237
7	纸及纸制品阻燃处理	239
7.1	引言	239
7.1.1	纸的概念及重要性	239
7.1.2	纸及纸制品阻燃处理的紧迫性	239
7.1.3	阻燃纸及纸制品的用途	241
7.1.4	制浆造纸工业原料及纸浆造纸过程简介	243
7.2	纸及纸制品阻燃处理方法	244
7.2.1	向纸浆内添加阻燃剂	245
7.2.2	浸渍法	245
7.2.3	涂覆法	246
7.2.4	施胶压榨法	246
7.2.5	壁纸阻燃处理	247
7.3	纸及纸制品阻燃处理实例	247
7.3.1	纸的阻燃	248
7.3.2	壁纸的阻燃	252
7.3.3	纸板的阻燃	254
7.4	纸及纸制品阻燃性能的表征	255
7.4.1	垂直燃烧试验	255
7.4.2	斜面燃烧试验	258
7.4.3	氧指数的测定	260
7.4.4	热分析技术	260
	参考文献	261
8	阻燃材料与环境问题	264
8.1	概述	264
8.1.1	室内火灾的发展过程	264
8.1.2	阻燃剂在火灾引燃期间内的作用	265
8.1.3	阻燃剂在火灾增长期间内的作用	265
8.1.4	阻燃材料对火灾进展的影响	268
8.2	环境问题	269

8.2.1	“二大环境问题事件”	270
8.2.2	二噁英类化合物	271
8.2.3	二噁英类化合物的毒性、来源和进入人体内的途径	273
8.2.4	阻燃材料对环境的影响	275
8.3	绿色化学是化学工业发展的惟一道路	280
8.3.1	当代的环境危机	280
8.3.2	21 世纪对工业发展的要求	281
8.4	绿色化工产品对阻燃材料的挑战	284
8.4.1	开发新型的“环境上友好”的阻燃剂及材料	284
8.4.2	改进现有的阻燃剂和阻燃材料生产工艺	285
8.5	阻燃材料值得注意的几个动向	292
8.5.1	少用有毒有害的阻燃剂	292
8.5.2	填料型阻燃剂引起人们更大注意	292
8.5.3	天然矿物或合成的无机化合物用作阻燃剂的辅助剂	293
8.5.4	硅化合物既是阻燃助剂，又是热释放的抑制剂	293
8.5.5	含氮化合物阻燃剂发展迅速	293
8.5.6	走绿色道路，发展膨胀型阻燃体系	294
参考文献		294

1 绪 论

纤维素基质材料,也称木质材料。它包括:木材(木质人造板)、棉(人造棉)、麻类、纸及纸制品等。材料的原料取自于自然界广泛存在的植物。所以,人们称它为不污染环境的绿色材料。在近来“绿色”浪潮中,它更受人们的青睐。

作为纤维素基质材料中最重要成员之一的木材,在近几年内的消耗量持续呈上升趋势。据资料^[1]报道,每年木材的总需求量达2.6亿~2.8亿立方米。但是,我们的森林蓄积量仅为124.9亿立方米,相当于全球的21.3%,人均蓄积量占有率仅为世界的12.5%,森林覆盖率只相当于世界的61.3%。所以,1998年国家实施了天然林保护工程,每年大约以500万立方米的速度递减产量:1998年为5966万立方米,2000年减至4200万立方米。因而只能依靠进口木材来维持市场需求。

纤维素基质材料固有的易燃性给人类带来了巨大灾难。为了降低纤维素基质材料所造成的火灾威胁,必须对其进行阻燃处理。

1.1 纤维素基质材料阻燃处理的紧迫性

火是人类文明的象征,它在人类生活中的应用曾推动了历史的进步,但同时它又能在顷刻间吞噬大量社会财富,危及人们的生命。全世界每年发生火灾的次数约为500余万起,近10万人丧生于火海之中,数以亿计的财产遭到毁坏。据德国消防专家估计,每年平均火灾中死亡人数最多的国家排列顺序为:印度(2万人)、俄罗斯(1.4万人)、美国(0.5万人)、中国(0.2万人)和日本(0.2万人)、乌克兰(0.15万人)、德国(0.07万人)^[2]。

我国近10年来火灾情况见表1.1。^[3]

近期我国火灾有如下特点^[2]。

表 1.1 近 10 年来中国的火灾情况统计^①

年 份	发生火灾次数/人	死亡人数/人	受伤人数/人	直接经济损失/亿元
1992	39 381	1937	3388	6.9
1993	38 049	2467	10 000	11.2
1994	40 000	3831	4236	12.4
1995	38 000	2232	3770	10.8
1996	36 358	2225	3428	10.3
1997	140 000	2722	4930	15.3
1998	143 000	2380	4894	14.4
1999	180 000	2744	4572	14.4
2000	188 586	3021	4404	15.2
2001	215 863	2314	3752	13.9

① 不包括森林和草原火灾。

第一，人员集中的公共场所，特别是商场、娱乐场所等，火灾一直较为突出，致使人员伤亡较大。

第二，城乡居民住宅的火灾明显增多。因为这些住宅内易燃性建筑材料和装修装饰材料甚多，一旦着火，火势迅猛发展。

纤维素基质材料大多为火灾的引燃物。它们大体上是由碳、氢、氧三种主要元素组成。

例如，纸及纸制品是极易燃的。它的燃点低（约 $130 \sim 230^{\circ}\text{C}$ ^[4]），一旦与余辉接触，立即起火。

棉花及其制品也是极易燃的（棉花自燃点为 150°C ^[4]）。2001 年 6 月 5 日，发生于南昌市某一艺术幼儿园的特大火灾，致使当晚住宿的 16 名幼儿中 13 名烧死。火灾的起因是点着的蚊香与棉被接触，引燃棉被所致^[5]。

又如，木材受热后逐渐释放出水分，在 260°C 下剧烈地发生热分解反应，释出可燃性挥发物（ CO 、 H_2 、 CH_4 及其它碳氢化合物），当它们与空气接触时，在引燃火源存在的情况下即发生燃烧。所以，文献上把 260°C 作为木材热学上的不稳定温度。不同品种的木材，其燃点是不同的（见表 1.2）。

木材不仅易燃，而且燃烧时释出大量热能，平均热值为 18kJ/g ，大大地加速了火的蔓延和火灾强度。有人^[6]进行过实地调查：木质

结构房屋在着火后 5min 时，温度可达 500℃；在 10min 后，温度猛增到 700℃，正如“架起的干柴”。当火进入猛烈燃烧阶段时，这类火灾是难于扑救的。

表 1.2 木材的燃点^[4]

木 材	燃点/℃	木 材	燃点/℃
赤 栎	441	红 松	420
杨 木	447	枞 木	437
栗 木	460	白 腊	416
美国松	445	桦 木	426

我国有一大批老城区、老乡镇，大多采用砖木结构，西南地区有用竹子建造的房屋。室内的间壁墙、吊顶等也都是用木板构成，有的甚至是用纸板或纸糊的。这类建筑区分布十分混乱，建筑密集成群，互相毗连，道路弯曲狭窄，一旦着火，蔓延极其迅速。

例如，1977 年 2 月 28 日，发生于新疆维吾尔自治区霍城县境内农垦局 61 团部俱乐部内的特大火灾^[7]，俱乐部内在放映电影的过程中，儿童在场内玩鞭炮，烟火窜到后面摆放的 14 个花圈上而引起火灾。火势迅速蔓延冲上屋顶，屋顶由苇笆、油毛毡和沥青构成，顷刻间沥青夹带着火星似雨滴下落，最后圆形木屋顶塌落。加上内外拥挤和人员疏散困难，造成 694 人烧死，161 人烧伤，烧毁建筑面积 600m²，总计损失约 6 万余元。这是我国历史上一次伤亡人数最大的火灾。

又如，1985 年 5 月 23 日，发生于黑龙江省伊春市伊春区制材街道办事处的大火^[8]。一青年在自家院内抽烟不慎，烟头被风刮入柴火垛中的木屑内而起火。当时天正刮着 7 级西南风，在风的作用下大火迅速地向外蔓延。经 14h 的扑救，终于将火扑灭。大火烧掉了 7 条街和 6 个单位，火烧面积 28.6 万 m²，其中烧毁各类建筑物 88520m²，火灾涉及 1687 户居民，受灾人数达 6824 人，直接经济损失达 2097 万余元。

又如，1999 年 11 月 21 日零时 45 分，发生于福建省福州市仓山区临江街道的民宅大火^[9]。火灾发生在福州市的老城区内，那里

曾是元代古建筑群，木质结构房屋，且鳞次栉比，通道十分狭窄和弯曲。起火地点是一居民的柴房。由于扑救困难，造成 228 户居民遭灾， 1680m^2 的木结构房屋被烧毁。这是福州市乃至福建省罕见的一场特大火灾。

又如，2000 年 12 月 25 日晚 9 时 35 分，河南省洛阳市老城区的东都商厦地下室加工现场发生的火灾。火灾的浓烟涌入四楼个体老板开设的歌舞厅，导致正在舞厅内参加圣诞节活动的 309 人窒息死亡（其中男 135 人，女 174 人）^[10]。经公安部门专家现场勘察，起火原因是当晚 9 时，许玉成等 4 名无证上岗的电焊工，在东都商厦地下一层内焊接该屋与地下二层分隔铁板时，电焊火渣落到地下二层的金丝绒包布、软质聚氨酯泡沫包装物，以及木质家具上引发的火灾。26 日 1 时 50 分，经多方扑救才将火扑灭。

这一系列血的教训，使人们对纤维素基质材料阻燃处理的意识逐步建立了起来。

1.2 纤维素基质材料阻燃处理的发展史

1.2.1 国外纤维素基质材料阻燃处理的发展史

人类利用火的历史，也就是人类同火灾做斗争的历史。在大力探索纤维素基质材料用途的同时，寻求有效地预防和控制火灾的危害，纤维素基质材料阻燃处理技术也随之而产生。研究其发展过程，大致可以划分为两个阶段。

1.2.1.1 早期发展史^[11,12]

公元前 700 年，古希腊人采用海水浸泡木材达到阻燃的目的。

公元前 83 年，希腊的比雷埃夫斯（Piraeus）港的木质碉堡，采用矾（硫酸铁和硫酸铝的复合物）来处理，可以在火攻中不受到破坏。这是第一次将阻燃处理技术用于军事目的。

1638 年，意大利剧院采用黏土和熟石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）作为油漆的阻燃添加剂，对剧院幕布（大麻、亚麻制品）进行滞火处理。

1735 年，怀尔德（Wyld）在英国专利（专利号 551）中，提