

阻燃材料及应用技术

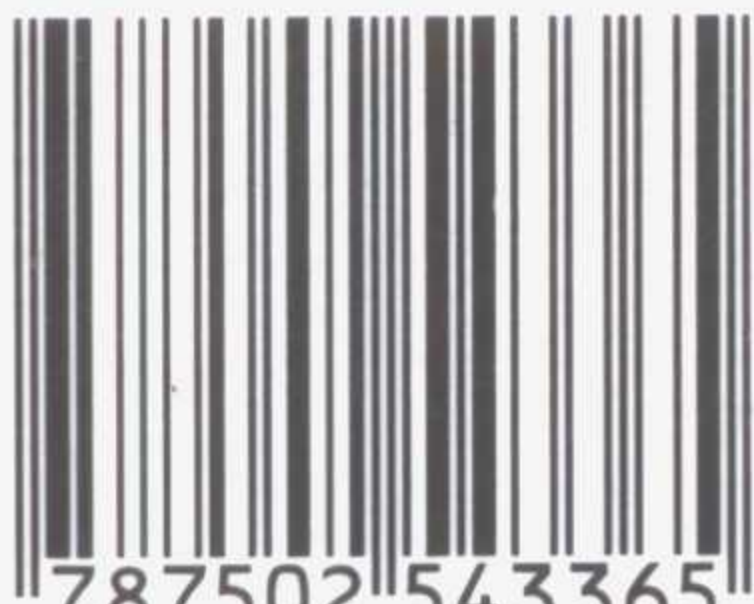
王永强 主编



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

ISBN 7-5025-4336-8



9 787502 543365 >

ISBN 7-5025-4336-8/TQ · 1669 定价：88.00元

阻燃材料及应用技术

王永强 主编

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

阻燃材料及应用技术 / 王永强主编. —北京:
化学工业出版社, 2003. 1
ISBN 7-5025-4336-8

I. 阻… II. 王… III. 防火材料-基本知识
IV. TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 000945 号

阻燃材料及应用技术

王永强 主编

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 赵媛媛 徐雪华

责任校对: 顾淑云

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社
材料科学与工程出版中心 出版发行

(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

三河市延风装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 43½ 字数 1088 千字

2003 年 4 月第 1 版 2003 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4336-8/TQ · 1669

定 价: 88.00 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

编 委 会

主 编 王永强

副 主 编 夏延致 覃文清 徐建中

编写人员 (按章节顺序)

王永强 南京市化工研究院

牛正发 南京市化工研究院

欧育湘 北京理工大学

吴良义 天津市合成材料工业研究所

徐建中 河北大学

夏延致 青岛大学

孔庆方 青岛大学

骆介禹 东北林业大学

覃文清 公安部四川消防研究所

李 风 公安部四川消防研究所

内 容 提 要

本书较为全面、系统地介绍了阻燃材料各方面的内容,包括阻燃材料基础、热塑性塑料、纤维与纺织品阻燃、阻燃橡胶、热固性树脂阻燃材料、木质材料阻燃处理、防火涂料、防封堵材料、阻燃材料与环境问题。对阻燃材料的阻燃机理及各种不同阻燃材料的阻燃作用进行了比较分析、并结合阻燃材料在现实中的发展需求,讨论了阻燃纸制品,阻燃木材等的应用与发展。本书最后对阻燃材料的发展趋势进行了展望。

全书主题突出,有覆盖面,叙述较实用,并辅以适量图形分析、直观数据以帮助读者理解,对开发研究阻燃材料颇具参考价值。

本书适用于从事阻燃材料研究、生产及应用单位的技术人员、管理人员及高等院校相关专业师生使用。

序

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，一旦燃烧，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燃烧有关。因此，如何提高高分子材料的抗燃性已成为全世界关注的问题。

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。阻燃技术和阻燃材料发展迅速。随国民经济快速发展，我国在阻燃技术和阻燃材料制备方面亦取得了前所未有的大发展。《阻燃材料与应用技术》一书各章执笔人皆是在阻燃材料科学领域有多年工作经验的专家学者，对阻燃基本理论、基本技术和阻燃剂在热塑性塑料、热固性塑性、纤维、橡胶、木质素材料、涂料以及研究方向等方面的应用进行了较详细论述。这一专著对从事阻燃研究、生产和应用人员皆有参考价值，对促进我国阻燃材料的发展将会起到一定积极作用。

徐 伟

2002年12月于成都

前 言

随着国民经济的发展,人民生活水平的大幅度提高,建筑的高层化、装修的豪华化、家用电器的普遍化等,使得高分子材料被大量采用,随之火灾的危险性也大大增加。依靠科技水平预防火灾,减少火灾的损失,重要的措施之一就是采用阻燃材料。阻燃材料的使用为有效扑灭初期火灾及减少火灾损失创造了有利条件。

进入 21 世纪,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和丰富。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、膨胀、成炭等一些阻燃新技术的研究得到了长足的发展。

为了适应高分子材料发展的需要,为了给读者提供一些实用性强、内容新颖的参考资料,我们组织编著了此书。本书第一章由王永强、牛正发编写;第二章由欧育湘编写;第三章由吴良义编写;第四章由徐建中编写;第五章由夏延致、孔庆方编写;第六章、第八章由骆介禹编写;第七章由覃文清、李风编写。

由于作者水平有限,书中难免有不当之处,恳请广大读者批语指正。

编著者

2003. 2. 22

目 录

第一章 阻燃材料基础	1
第一节 阻燃的必要性和重要性.....	1
第二节 阻燃技术发展简介.....	3
第三节 高聚物的热降解及燃烧.....	4
一、高聚物受热后的物理变化.....	4
二、高聚物受热后的热分解.....	6
三、着火.....	8
四、燃烧.....	8
五、火的传播.....	9
六、高聚物的生烟性和分解产物的毒性.....	9
第四节 阻燃机理及阻燃技术	14
一、卤系阻燃剂的阻燃机理	15
二、含磷阻燃剂阻燃机理	18
三、成炭对阻燃的作用	21
四、膨胀型阻燃剂的阻燃作用	34
五、协同与对抗效应	39
第五节 阻燃剂	44
一、概述	44
二、卤系阻燃剂	45
三、含磷阻燃剂	50
四、无机氢氧化物	66
五、含硅阻燃剂	81
六、氮系阻燃剂	87
七、其他一些无机阻燃剂或消烟剂	89
参考文献	91
第二章 阻燃热塑性塑料	92
第一节 阻燃聚丙烯	92
一、概述	92
二、聚丙烯（均聚物及共聚物）的阻燃系统	92
三、含卤 UL94V-2 级阻燃聚丙烯	95
四、TTBNP 阻燃的 V-2 级聚丙烯	96
五、八溴醚阻燃的 V-2 级聚丙烯及通过灼热丝试验（850~960℃）的聚丙烯	97
六、含卤 UL94V-0 级阻燃聚丙烯	100
七、聚丙烯酸五溴苄酯（PPBBA）阻燃的 V-0 级聚丙烯	102
八、丙烯酸五溴苄酯与三元乙丙橡胶的接枝共聚物阻燃的 V-0 级 PP	102

九、无卤膨胀型阻燃剂阻燃的聚丙烯·····	103
十、以无卤阻燃剂三缩水甘油基异氰尿酸酯 (TGI) 和木质素 (LIP) 及其 协效剂阻燃的聚丙烯·····	116
十一、氢氧化铝及氢氧化镁阻燃的聚丙烯·····	119
十二、以锡酸锌包覆的氢氧化镁阻燃的聚丙烯·····	121
十三、各国生产的阻燃 PP 的性能·····	122
第二节 阻燃聚乙烯·····	123
一、含卤阻燃聚乙烯·····	123
二、多芳基磷酸酯齐聚物阻燃的聚乙烯·····	125
三、硅酸盐阻燃的聚乙烯·····	127
第三节 阻燃丙烯/乙烯共聚物·····	128
一、概述·····	128
二、含无机填料的丙烯/乙烯共聚物的性能·····	129
三、含无机填料及溴/锑阻燃系统的丙烯/乙烯共聚物·····	130
第四节 含卤阻燃聚丙烯中卤素-金属化合物协效系统的凝聚相阻燃机理·····	133
一、PP/CP/MC 三元混合物的氧指数 (OI) 及氮氧化物指数 (NOI)·····	133
二、聚丙烯与金属化合物间的相互作用·····	134
三、氯化石蜡 (CP) 与金属 (M) 间的相互作用·····	136
四、聚丙烯在 PP/CP/MC 混合物中的热挥发性·····	137
五、结论·····	137
第五节 无卤阻燃乙烯-酯酸乙烯共聚物 (EVA)·····	138
一、氢氧化铝、三聚氰胺及聚磷酸铵阻燃的 EVA·····	138
二、氢氧化镁/硼酸锌阻燃的 EVA·····	143
三、三聚氰胺磷酸盐 (MP) 与 5,5,5',5',5'',5''-六甲基三(1,3,2-二氧杂磷杂环己 烷)胺-2,2',2''-三氧化物 (XPM) 阻燃的 EVA·····	147
四、膨胀型双环磷酸酯阻燃的 EVA·····	149
第六节 阻燃聚氯乙烯·····	153
一、磷酸酯阻燃的软聚氯乙烯·····	154
二、锡酸锌或羟基锡酸锌包覆的氢氧化铝和氢氧化镁阻燃的软聚氯乙烯·····	156
三、硅酸盐阻燃的软聚氯乙烯·····	158
四、聚氯乙烯的抑烟·····	162
第七节 阻燃聚苯乙烯·····	172
一、阻燃聚苯乙烯泡沫型料·····	172
二、阻燃通用聚苯乙烯·····	172
第八节 阻燃高抗冲聚苯乙烯·····	173
一、概述·····	173
二、溴系阻燃剂阻燃的高抗冲聚苯乙烯·····	174
三、卤化石蜡阻燃的高抗冲聚苯乙烯·····	174
四、阻燃剂及增塑阻燃剂混合物阻燃的高抗冲聚苯乙烯·····	175
五、各国工业生产的阻燃高抗冲聚苯乙烯的性能·····	175

第九节 阻燃改性聚苯醚	177
一、概述	177
二、磷酸酯阻燃的改性聚苯醚	177
三、氧化膦阻燃的改性聚苯醚	178
四、各国工业生产的阻燃改性聚苯醚的性能	178
第十节 阻燃丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物	179
一、溴系阻燃剂阻燃的 ABS	180
二、溴化合物/胶体五氧化二锑阻燃的 ABS	181
三、氯系阻燃剂与溴系阻燃剂混合物阻燃的 ABS	182
四、影响溴/锑系统阻燃 ABS 性能的因素	183
五、含氟添加剂对溴/锑系统阻燃 ABS 的作用	187
六、各国工业生产的阻燃 ABS 的性能	188
第十一节 阻燃聚酰胺	190
一、一般溴系阻燃剂阻燃的聚酰胺	190
二、反应型二溴苯乙烯共聚物阻燃的聚酰胺	194
三、溴代三甲基苯基氢化茛阻燃的聚酰胺	196
四、聚丙烯酸五溴苄酯阻燃的高抗冲聚酰胺	196
五、反应型磷系阻燃剂阻燃的聚酰胺	197
第十二节 阻燃聚碳酸酯及其共混体	200
一、溴系阻燃剂阻燃的聚碳酸酯	200
二、芳香族磺酸盐阻燃的聚碳酸酯	201
三、新型线性聚硅氧烷阻燃的聚碳酸酯	201
四、反应型磷系阻燃剂阻燃的聚碳酸酯	206
五、阻燃聚碳酸酯/聚对苯二甲酸丁二酯共混体	207
六、阻燃聚碳酸酯/聚对苯二甲酸乙二酯共混体	208
七、阻燃聚碳酸酯/ABS 共混体	208
八、各国工业生产的阻燃聚碳酸酯及其共混体的性能	211
第十三节 阻燃线型聚酯	213
一、溴系阻燃剂阻燃的 PBT 及 PET	213
二、含溴磷酸酯阻燃的 PBT 及 PET	214
三、反应型二溴苯乙烯共聚物阻燃的 PBT	215
四、磷系阻燃剂阻燃的聚对苯二甲酸丁二酯	216
五、玻璃纤维和阻燃剂对聚对苯二甲酸丁二酯/玻璃纤维复合材料的作用	220
六、各国工业生产的阻燃 PBT 的性能	224
第十四节 本质阻燃高聚物	227
一、芳香族聚砜类	227
二、芳香族聚酰亚胺	228
三、聚苯硫醚	229
四、聚芳酯	229
五、聚苯酯	229

六、聚醚醚酮·····	229
七、聚四氟乙烯·····	229
第十五节 新一代潜在阻燃高分子材料——聚合物/无机物纳米复合材料 ·····	230
一、概述·····	230
二、聚合物/LS 纳米复合材料 (PSN) 的制备方法 ·····	230
三、PSN 阻燃性能测定 ·····	231
四、结论·····	233
第十六节 纳米无机物与常规阻燃剂复合的新型阻燃系统·····	234
一、阻燃 EVA24/PA6 ·····	234
二、阻燃 PBT ·····	234
三、阻燃 PE ·····	235
四、阻燃 PA ·····	236
参考文献·····	236
第三章 阻燃热固性塑料 ·····	238
第一节 热固性树脂阻燃理论·····	238
一、热固性阻燃材料的定义·····	238
二、热固性树脂阻燃方法与阻燃机理·····	238
三、阻燃剂·····	241
第二节 热固性阻燃树脂·····	242
一、环氧树脂的阻燃·····	242
二、酚醛树脂的阻燃·····	269
三、不饱和聚酯树脂的阻燃·····	287
四、其他热固性树脂的阻燃·····	304
五、高性能树脂基体的阻燃·····	309
六、阻燃超支化聚氨酯丙烯酸酯制备及其性能·····	326
第三节 热固性阻燃材料·····	328
一、阻燃胶黏剂·····	328
二、电子灌封料、包封料、塑封料·····	331
三、热固性阻燃泡沫塑料·····	340
四、透光阻燃不饱和聚酯板·····	350
五、不饱和聚酯型阻燃 SMC 玻璃钢 ·····	350
六、酚醛型阻燃玻璃钢·····	354
七、CFRP 结构复合材料 ·····	357
八、覆铜板·····	359
参考文献·····	370
第四章 阻燃橡胶 ·····	374
第一节 橡胶的燃烧特性及阻燃途径·····	374
一、橡胶的热分解行为特征·····	374
二、橡胶的燃烧特征和阻燃途径·····	376
第二节 橡胶的阻燃工艺与技术·····	377

一、烃类橡胶·····	378
二、含卤素橡胶·····	379
三、主链上含杂元素的橡胶·····	379
第三节 阻燃橡胶制品的配方、工艺、性能及用途·····	380
一、阻燃橡胶劳动保护制品(阻燃胶布制品)·····	380
二、阻燃橡胶输送带及阻燃 V 带·····	384
三、阻燃橡胶胶板·····	392
四、电线、电缆护套层和绝缘层用阻燃橡胶·····	395
五、电器及电子零件用阻燃橡塑制品·····	402
六、其他阻燃橡胶工业制品·····	408
七、阻燃硅橡胶制品·····	412
八、无卤阻燃橡胶制品·····	418
参考文献·····	424
第五章 纤维与纺织品阻燃 ·····	425
第一节 概述·····	425
一、纤维与纺织品生产概况及阻燃改性的意义·····	425
二、纤维的热性能·····	427
三、纤维及织物的燃烧性能·····	427
四、纤维及织物的阻燃改性方法·····	429
五、纤维与纺织品阻燃性能表征·····	432
六、阻燃纤维与纺织品的用途·····	434
第二节 聚酯纤维阻燃改性·····	435
一、概述·····	435
二、聚酯纤维的热性能·····	435
三、聚酯纤维的燃烧性能及热降解行为·····	436
四、聚酯纤维的阻燃改性方法·····	438
五、聚酯纤维阻燃改性最新进展·····	452
六、阻燃聚酯纤维的用途·····	452
第三节 聚丙烯腈纤维阻燃改性·····	453
一、概述·····	453
二、腈纶的热性能·····	454
三、腈纶阻燃改性方法·····	454
四、阻燃腈纶的用途·····	468
第四节 阻燃聚酰胺纤维·····	468
一、概述·····	468
二、聚酰胺纤维的热性能和热降解行为·····	469
三、聚酰胺纤维阻燃改性方法·····	470
四、聚酰胺纤维阻燃改性新方法·····	476
五、阻燃聚酰胺纤维的用途·····	478
第五节 阻燃聚烯烃纤维·····	479

一、概述	479
二、聚丙烯纤维的热性能与燃烧性能	480
三、阻燃改性方法	481
四、阻燃聚丙烯纤维的用途	487
第六节 纤维素纤维阻燃	487
一、概述	487
二、纤维素纤维的结构与燃烧性能	488
三、纤维素纤维阻燃改性方法	489
四、黏胶纤维的阻燃改性	495
五、其他纤维素纤维的阻燃改性	499
六、阻燃纤维素纤维的用途	500
第七节 涤/棉混纺织物的阻燃	501
一、概述	501
二、涤/棉混纺产品的燃烧性能	501
三、涤/棉混纺织物阻燃整理方法	504
四、涤/棉混纺织物的用途	514
第八节 蛋白质纤维阻燃改性	514
一、概述	514
二、羊毛纤维的燃烧性能	515
三、羊毛纤维织物的阻燃整理	516
四、阻燃羊毛纤维的用途	521
第九节 阻燃聚乙烯醇纤维	522
一、概述	522
二、聚乙烯醇纤维的热性能及燃烧性能	523
三、阻燃改性方法	523
四、我国阻燃维纶的生产	525
五、阻燃聚乙烯醇纤维的性质及用途	527
第十节 其他特种阻燃纤维	528
一、无机系特种耐热纤维	528
二、有机系特种耐热纤维	531
第六章 木质材料阻燃处理	538
第一节 引言	538
一、木质材料阻燃处理紧迫性	538
二、木质材料阻燃发展史	539
三、木质材料的性质	540
第二节 木材阻燃处理	544
一、对木材阻燃处理一般要求	544
二、木材阻燃剂	545
三、木材阻燃处理	550
四、木材阻燃处理的举例	552

五、阻燃木材的应用·····	558
六、阻燃处理对木材材性的影响·····	559
第三节 木质人造板阻燃处理·····	561
一、阻燃胶合板·····	561
二、阻燃刨光板·····	562
三、阻燃纤维板·····	564
第四节 木材和木质人造板阻燃性能表征·····	565
一、引燃的难易程度测定·····	565
二、火焰在表面上的传播·····	566
三、热值的测定·····	569
四、热释放速度的测定·····	571
五、发烟情况的测定·····	573
六、热分析技术·····	574
第五节 纸及纸制品的阻燃·····	576
一、阻燃纸及纸制品的一般要求·····	576
二、阻燃纸及纸制品的用途·····	577
三、制浆造纸过程简介·····	578
四、纸及纸制品阻燃处理方法·····	578
五、纸及纸制品阻燃处理举例·····	580
六、纸及纸制品阻燃性能的表征·····	583
参考文献·····	586
第七章 防火涂料、防火封堵材料·····	591
第一节 防火涂料·····	591
一、防火涂料的类型·····	591
二、膨胀型防火涂料的膨胀发泡原理·····	591
三、饰面性防火涂料·····	592
四、钢结构防火涂料·····	618
五、预应力混凝土楼板防火涂料·····	633
六、电缆防火涂料·····	637
七、隧道防火涂料·····	642
第二节 防火封堵材料·····	647
一、概述·····	647
二、防火封堵材料的类型·····	647
三、防火封堵材料的防火封堵原理·····	648
四、防火封堵材料的技术要求·····	648
五、防火封堵材料的研究和应用·····	650
参考文献·····	664
第八章 阻燃材料与环境问题·····	665
第一节 阻燃的作用·····	665
一、一个火的发展过程·····	665

二、阻燃剂在火的引燃期内的作用	665
三、阻燃剂在火的增长期内的作用	665
四、阻燃材料对火灾进程的影响	667
五、阻燃材料的选择	667
第二节 环境问题	667
一、“两大环境问题事件”	667
二、二噁英类化合物	668
三、阻燃材料在生产、处理和回收再生过程中对环境的影响	670
第三节 绿色产品	674
一、21 世纪对工业发展的要求	674
二、生态标志和 ISO 14000 认证	675
三、绿色产品是对阻燃材料的挑战	676
四、阻燃材料值得注意的几个动向	678
参考文献	679

第一章 阻燃材料基础

第一节 阻燃的必要性和重要性

近几十年来,塑料、橡胶、合成纤维等聚合物材料及其制品得到蓬勃发展,它们正迅速代替传统的钢材、金属、水泥及木材、棉等天然聚合物,广泛应用于工业、农业、军事等国民经济的各个部门。2000 年仅塑料的生产量即达 1.7 亿吨,其体积大大超过同年生产的钢材体积。但是大多数高聚物属于易燃、可燃材料,在燃烧时热释放速率大,热值高,火焰传播速度快,不易熄灭,有时还产生浓烟和有毒气体,造成对环境的危害,对人们的生命安全形成巨大的威胁。因此,如何提高合成高聚物及天然高聚物材料的阻燃性已成为一个急需解决的问题。除此之外,对建筑、钢结构、电缆等的防火处理也与阻燃有关。

近年来火灾频繁,特大火灾伤人事故常有发生,特别是公共场所几次火灾造成重大人员伤亡和财产损失,社会影响很大。我国 1997 年火灾达 14 万起,2000 年升至 18 万起。欧美工业发达国家年火灾损失有时能达到国民生产总值的 0.2%。预防火灾成为人们心中迫切的愿望。而对高聚物进行阻燃处理是减少火灾的重要措施之一。

在人们日常生活中总存在一些易发生火灾的隐患,如电视机、空调等家电,时间用久了,将会产生积尘、电器元件损坏、电线磨损等状况而引起短路和电故障,引发火灾。电视机的待机功能是火灾的潜在威胁。在饭店客房、电影院、飞机、火车等场合,香烟落到沙发、窗帘、垫子或地毯上可能引发火灾。商场、剧院由于超负荷用电或电线老化等原因也常引发重大火灾。因此,对一些易于引燃的材料进行阻燃处理就显得十分重要。

通过测试表明,经阻燃处理的电视机和未经阻燃处理的电视机暴露于同样的火源,当测试火源熄灭后,含阻燃成分的电视机自己熄灭了,而几乎不含任何阻燃剂的电视机导致房间在 8min 之内完全毁灭。对家具的燃烧研究表明:不含阻燃剂的扶手椅仅能提供 2min 的安全撤离时间,而含阻燃剂的扶手椅则提供了 22min 安全撤离时间。

20 世纪 70 年代早期,当时美国有 1200 万台电视机,每年由于电视引起的火灾约有 20000 起,1973 年美国制定了关于电视机的防火法案,电视机内部构件为 UL94 V-2 级,而机壳、天线架及调谐架则是未阻燃的,电视经常出现无规律的故障。以后美国用于制造电视机的材料逐渐改为 V-2 级、V-1 级,到 1979 年 7 月改为 UL94 V-0 级,由电视机导致的火灾次数大大减少。每年每百万台电视机造成火灾数量在 2.5~10 起。

1987 年美国国家标准局采用小型及大型试验比较了 5 种典型塑料制品的阻燃试样和未阻燃试样的火灾危险性,测定得到的结果如下:

发生火灾后,阻燃产品比未阻燃产品试样多赢得 15 倍的人员撤离和抢救财产的时间;

② 材料燃烧时的质量损失速率阻燃试样不到未阻燃试样的 1/2;

材料燃烧时,阻燃试样与未阻燃试样相比,放热速率仅为 1/4;

材料燃烧时生成的有毒气体量(换算成 CO 计),阻燃试样只为未阻燃试样的 1/3;

阻燃试样与未阻燃试样的两者燃烧时生成的烟量接近。