

建筑防火材料 手册

朱春玲 季广其 编著

JIANZHU
FANGHUO
CAILIAO
SHOUCE



化学工业出版社

建筑防火材料 手册

朱春玲 季广其 编著

JIANZHU
FANGHUO
CAILIAO
SHOUCE



化学工业出版社

· 北京 ·

本书力图从我国建筑防火工程应用的实际出发,注重了适用性和实用性,在内容上力求全面、系统、体系完整。首先详细阐述了燃烧与阻燃的基本理论知识和阻燃剂的应用情况;然后用很大的篇幅分别对热塑性塑料材料、热固性塑料材料、橡胶材料、纤维及织物材料、防火板材和防火涂料及防火封堵材料的实际应用情况进行了介绍;最后介绍了我国建筑材料燃烧性能的分级标准以及相应的材料测试方法。

本书适应了我国建筑防火材料发展的需要,可供广大建筑工程设计人员、施工安装技术人员、建筑工程监理人员、消防专业相关人员以及高分子材料和建筑材料专业的学生参考使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

建筑防火材料手册/朱春玲,季广其编著. —北京:化学工业出版社, 2009. 7

ISBN 978-7-122-05404-3

I. 建… II. ①朱…②季… III. 建筑材料:防火材料-技术手册
IV. TU545-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 062701 号

责任编辑:仇志刚
责任校对:战河红

文字编辑:冯国庆
装帧设计:王晓宇

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:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张42¼ 字数1347千字 2009年7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: 120.00 元

版权所有 违者必究

前 言

火的使用是人类的伟大创举之一，它在人类文明和社会进步中起着无法估量的重要作用。然而，火若失去控制，便会危及人类的生命财产安全，破坏自然资源，酿成灾害。通常认为，火灾是火失去控制后蔓延的一种灾害性的燃烧现象，它是各种灾害中发生最频繁且极具毁灭性的灾害之一，其灾害性和毁灭性令人触目惊心。火灾的直接损失约为地震的五倍，仅次于干旱和洪涝，而且发生的频率居于各灾种之首。在各类火灾中，建筑物火灾占有很高的比例，并且对人类的生命安全和财产损失的威胁最大。

人类在同火灾的斗争中发现，火灾的终止通常有以下三种方式：①火灾在某一局部区域生成，但整个环境不具备可充分燃烧的条件，于是火灾自动终止；②火灾出现并可继续蔓延，此时由人使用一定的消防设施使燃烧终止；③火灾由于天气的变化（如雨、雪等因素）被终止。因此可以得知，对于建筑物火灾的抑制首先就是要创造一个使火不容易充分燃烧的空间，继而就是使用一些高效的防火、灭火设施以使火灾被控制。

由于建筑物火灾的发生通常都是从某些可燃性物质受热被点燃进而发生急剧的燃烧所引起的，因此各类建筑防火材料的使用就具有减小火灾隐患，将火灾控制在一定范围内，防止建筑物结构体提前倒塌，从而减少生命和财产损失的积极作用。

近几十年来，全球各发达国家都对防火材料（尤其是阻燃高分子材料）的研究给予了极大的重视。人们日益认识到：采用防火材料能够有效地降低火灾的危害和损失，是预防火灾的根本措施。我国的阻燃技术起步较晚，但已得到了有关部门及专家学者的高度关注。国内的许多专家学者都进行了广泛的、卓有成效的研究，为我国防火材料的开发应用做出了积极的贡献。

为了进一步推动我国防火材料事业的发展，编者在参考国内外众多技术资料的基础上，根据自己多年的专业工作实践和体会，编著了本书。

本书系统地论述了建筑防火材料的各方面内容，全书共分九章。第一章介绍了燃烧与阻燃的基本理论；第二章介绍了目前常用的阻燃剂及其制备方法；第三章～第五章分别介绍了热塑性塑料材料、热固性塑料材料以及橡胶材料的阻燃技术；第六章介绍了常用纤维及织物的阻燃处理技术；第七章介绍了防火板材的应用情况；第八章介绍了防火涂料及防火封堵材料的应用情况；第九章介绍了建筑材料燃烧性能的分级以及相应的材料测试方法。

由于编者的水平有限，书中难免会有一些疏漏和不尽如人意的地方，恳请专家和读者予以批评、指正。

编 者
2009年2月

目 录

第一章 燃烧与阻燃的基本理论	1
第一节 物质的燃烧现象	1
一、概述	1
二、燃烧的基本理论	1
第二节 高聚物材料的燃烧	3
一、高聚物的燃烧过程	3
二、影响高聚物材料燃烧的因素	5
三、高聚物的燃烧特性	9
第三节 高聚物材料燃烧的发烟性	10
一、概述	10
二、烟气对人的危害	11
三、烟气毒性的研究方法	17
第四节 高聚物材料的阻燃	22
一、阻燃高聚物的技术途径	22
二、一般阻燃机理	26
三、阻燃剂的基本要求	26
第五节 常用阻燃剂的阻燃机理	27
一、阻燃剂分类	27
二、卤系阻燃剂的阻燃机理	27
三、有机磷系阻燃剂的阻燃机理	31
四、红磷的阻燃机理	32
五、氮系阻燃机理	33
六、其他无机阻燃剂的阻燃机理	34
七、膨胀阻燃机理	34
第六节 建筑火灾的预防与烟气控制	35
一、现代建筑火灾的特点	35
二、建筑的防火安全系统	36
三、火灾烟气的特性	38
四、烟气的控制	41
第二章 阻燃剂	43
第一节 卤系阻燃剂	43
一、常用卤系阻燃剂的制备方法	43
二、卤系阻燃剂的品种	44
三、溴系阻燃剂	48
四、氯系阻燃剂	60
第二节 有机磷系阻燃剂	63
一、常用有机磷系阻燃剂的品种和 制备方法	63
二、磷酸酯和卤代磷酸酯	68
三、膦酸酯	68
四、亚磷酸酯	68
五、有机磷盐	78
六、氧化膦	78
七、含磷多元醇	81
八、磷-氮化合物	83
九、新型有机磷系阻燃剂	83
第三节 无机阻燃剂	86
一、概述	86
二、氢氧化铝	86
三、氢氧化镁	91
四、红磷	96
五、聚磷酸铵	105
六、硼系阻燃剂	109
七、锑系阻燃剂	116
八、氮系阻燃剂	124
第四节 抑烟剂	129
一、概述	129
二、无机化合物抑烟剂	130
三、钼系抑烟阻燃剂	132
四、铁系抑烟剂	137
五、锡系抑烟剂	138
六、镁-锌复合物抑烟剂	139
七、其他抑烟剂	140
第三章 阻燃热塑性塑料	142
第一节 阻燃聚乙烯	142
一、概述	142
二、阻燃系统	143
三、配方示例	147

第二节 阻燃聚丙烯	155	二、ABS的阻燃系统	198
一、概述	155	三、配方示例	204
二、聚丙烯的阻燃系统	155	第六节 阻燃聚酰胺	208
三、配方示例	160	一、概述	208
第三节 阻燃聚氯乙烯	170	二、聚酰胺的阻燃系统	209
一、概述	170	三、配方示例	219
二、PVC的阻燃、抑烟系统	171	第七节 阻燃线型聚酯	229
三、配方示例	177	一、概述	229
第四节 阻燃聚苯乙烯	185	二、线型聚酯的阻燃系统	229
一、概述	185	三、配方示例	233
二、聚苯乙烯的阻燃系统	186	第八节 阻燃聚碳酸酯	237
三、配方示例	194	一、概述	237
第五节 阻燃丙烯腈-丁二烯-苯乙烯		二、聚碳酸酯的阻燃系统	237
共聚物	197	三、配方示例	246
一、概述	197		

第四章 阻燃热固性塑料 248

第一节 阻燃聚氨酯	248	第三节 阻燃酚醛树脂	299
一、概述	248	一、概述	299
二、聚氨酯的阻燃系统	249	二、酚醛树脂的阻燃系统	300
三、配方示例	258	三、配方示例	308
第二节 阻燃环氧树脂	267	第四节 阻燃不饱和聚酯	312
一、概述	267	一、概述	312
二、环氧树脂的阻燃系统	268	二、不饱和聚酯的阻燃系统	313
三、配方示例	289	三、配方示例	325

第五章 阻燃橡胶配方及制品 339

第一节 概述	339	三、配方示例	375
第二节 橡胶的燃烧和阻燃	341	第五节 主链含杂原子橡胶的阻燃	386
一、橡胶的燃烧机理	341	一、主链含杂原子橡胶的热分解	386
二、橡胶的阻燃途径	342	行为	386
三、阻燃橡胶的制造工艺	343	二、主链含杂原子橡胶的阻燃方法	386
第三节 烃类橡胶的阻燃	345	三、配方示例	387
一、烃类橡胶的热分解行为	345	第六节 其他阻燃橡胶及橡塑制品	
二、烃类橡胶的阻燃方法	346	配方	393
三、配方示例	348	一、阻燃热塑性弹性体及其他阻燃	
第四节 含卤橡胶的阻燃	373	橡胶配方	394
一、含卤橡胶的热分解行为	373	二、阻燃橡塑制品配方	395
二、含卤橡胶的阻燃方法	373		

第六章 阻燃纤维及织物 400

第一节 概述	400	四、纤维及织物的阻燃机理	407
一、纤维的热性能	400	第二节 纤维素织物的阻燃整理	408
二、纤维及织物的燃烧性能	401	一、概述	408
三、纤维及织物的阻燃方法	403	二、棉织物的阻燃整理	409

三、麻织物的阻燃整理	416	四、阻燃后整理	453
四、黏胶纤维的阻燃整理	418	五、阻燃尼龙新方法	457
第三节 阻燃羊毛织物	421	六、耐高温尼龙纤维	459
一、概述	421	第六节 阻燃腈纶纤维及织物	459
二、非耐久性和半耐久性阻燃整理	422	一、概述	459
三、耐久性阻燃整理	424	二、共聚阻燃改性	461
四、羊毛织物的阻燃整理工艺	429	三、共混阻燃改性	464
第四节 阻燃涤纶纤维及织物	431	四、阻燃后整理	469
一、概述	431	五、表面处理法	469
二、共聚法阻燃改性	433	六、冻胶丝处理法	471
三、共混法阻燃改性	439	七、预氧化法	471
四、涤纶织物的阻燃整理	442	第七节 阻燃丙纶纤维及织物	473
五、接枝阻燃涤纶	446	一、概述	473
六、涤纶阻燃的工业进展	448	二、丙纶纤维的阻燃改性	474
第五节 阻燃尼龙纤维及织物	448	三、共混法阻燃改性丙纶	474
一、概述	448	四、丙纶的阻燃整理	482
二、共聚阻燃改性	449	五、丙纶/涤纶共混纤维	482
三、共混阻燃改性	450		

第七章 防火板材 484

第一节 石膏板材	484	一、玻璃棉	513
一、石膏	484	二、玻璃棉板	515
二、纸面石膏板	485	三、玻璃棉装饰吸声板	517
三、纤维石膏板	490	第六节 岩棉板	520
四、装饰石膏板	491	一、岩棉	520
五、石膏空心条板	493	二、岩棉板	520
六、石膏板复合墙板	494	三、岩棉装饰吸声板	523
七、加网石膏屋面板	494	第七节 矿棉板	524
八、石膏砌块	494	一、矿棉	524
第二节 硅酸钙板	495	二、矿棉板	524
一、微孔硅酸钙	495	三、矿棉装饰吸声板	527
二、硅酸钙板	496	四、贴塑矿棉吸声板	529
三、轻质硅酸钙板	498	第八节 膨胀珍珠岩板	529
四、SC板制品	499	一、珍珠岩及膨胀珍珠岩	529
第三节 纤维增强水泥板材	500	二、膨胀珍珠岩制品	531
一、TK板	500	三、膨胀珍珠岩板	532
二、GRC板	501	四、膨胀珍珠岩装饰吸声板	533
三、石棉水泥平板	503	第九节 膨胀蛭石防火板	534
四、穿孔吸声石棉水泥板	506	一、蛭石及膨胀蛭石	534
五、水泥木屑板	508	二、膨胀蛭石制品	535
六、水泥刨花板	509	三、膨胀蛭石防火板	536
第四节 钢丝网架水泥夹心复合板	510	第十节 金属复合板材	537
一、泰柏板	510	一、金属复合板材	537
二、GY板	512	二、金属面岩棉夹心板	537
三、应用技术	513	三、金属面聚苯乙烯夹心板	541
第五节 玻璃棉板	513	四、金属面硬质聚氨酯夹心板	543

第八章 防火涂料及防火封堵材料 546

第一节 概述.....	546	二、混凝土结构防火涂料的防火机理及组成.....	582
一、防火涂料.....	546	三、混凝土结构防火涂料的技术指标.....	583
二、防火封堵材料.....	547	四、混凝土结构防火涂料的生产、施工与验收.....	583
第二节 饰面型防火涂料.....	547	五、混凝土结构防火涂料的主要产品.....	584
一、概述.....	547	第五节 电缆防火涂料.....	588
二、饰面型防火涂料的防火机理及组成.....	548	一、概述.....	588
三、饰面型防火涂料的技术指标.....	552	二、电缆防火涂料的防火机理及组成.....	590
四、饰面型防火涂料的生产、施工与验收.....	552	三、电缆防火涂料的技术指标.....	592
五、饰面型防火涂料配方实例.....	553	四、电缆防火涂料的生产与施工.....	592
六、饰面型防火涂料的发展方向.....	561	五、电缆防火涂料的配方实例.....	593
第三节 钢结构防火涂料.....	563	六、电缆防火保护的发展方向.....	596
一、概述.....	563	第六节 防火封堵材料.....	597
二、钢结构防火涂料的防火机理及组成.....	564	一、概述.....	597
三、钢结构防火涂料的技术指标.....	568	二、无机防火堵料.....	598
四、钢结构防火涂料的生产、施工、验收与选用.....	569	三、有机防火堵料.....	600
五、钢结构防火涂料的配方实例.....	573	四、阻火包.....	601
六、钢结构防火涂料的发展方向.....	578	五、阻火圈.....	603
第四节 混凝土结构防火涂料.....	582	六、防火封堵方案的探讨.....	606
一、概述.....	582		

第九章 建筑材料燃烧性能试验方法 609

第一节 我国建筑材料燃烧性能的分级体系及判定依据.....	609	三、试验样品.....	628
一、建筑材料燃烧性能的分级方法.....	609	四、试验步骤.....	628
二、建筑材料及制品燃烧性能分级.....	611	五、试验结果的描述.....	630
第二节 建筑材料不燃性试验方法.....	618	第五节 建筑材料的烟密度试验方法.....	630
一、概述.....	618	一、概述.....	630
二、试验装置.....	618	二、试验装置.....	630
三、试验样品.....	620	三、试验样品.....	632
四、试验步骤.....	621	四、试验步骤.....	632
五、结果评价.....	621	第六节 建筑材料或制品的单体燃烧试验方法.....	632
第三节 建筑材料难燃性试验方法.....	622	一、概述.....	632
一、概述.....	622	二、试验装置.....	633
二、试验装置.....	622	三、试验样品.....	635
三、试验样品.....	624	四、试验步骤.....	636
四、试验步骤.....	624	五、试验结果的描述.....	637
五、结果评价.....	624	第七节 铺地材料的燃烧性能测定.....	637
第四节 建筑材料可燃性试验方法.....	625	一、概述.....	637
一、概述.....	625	二、试验装置.....	638
二、试验装置.....	625	三、试验样品.....	639

四、试验步骤.....	640	第十节 纺织品燃烧性能试验方法.....	651
五、试验结果的描述.....	641	一、氧指数法.....	651
第八节 塑料燃烧性能试验方法.....	641	二、垂直法.....	652
一、氧指数法.....	641	第十一节 各类防火涂料的试验方法.....	654
二、水平法和垂直法.....	645	一、饰面型防火涂料.....	654
第九节 泡沫塑料燃烧性能试验方法.....	647	二、钢结构防火涂料.....	659
一、水平燃烧法.....	647	三、混凝土结构防火涂料.....	662
二、垂直燃烧法.....	649	四、电缆防火涂料.....	664

参考文献.....	666
-----------	-----

第一章

燃烧与阻燃的基本理论

第一节 物质的燃烧现象

一、概述

火造福人类，带来文明，推动社会的进步和发展。但是当火在时间和空间上失去控制时，将发展成为火灾。火灾作为一种常发性的灾害，将会造成社会财富的巨大损失乃至引起人员伤亡，甚至会酿成群死群伤的悲剧。

据统计，在世界各国的火灾事故中，建筑物火灾居于首位，并且最常见、最危险、对人类生命和财产危害最大的火灾也是发生在建筑物内的火灾。特别是近年来，随着我国经济建设的飞速发展，城市化进程的不断加快，高层建筑的日益增多，火灾所造成的损失也越来越大。同时，人们在建筑物内为了创造一个美观、舒适且具备多种功能的室内空间时，常常应用各种各样的合成的塑料、橡胶和纤维等高分子材料制品以及天然的木材、纸张、织物等家具和用具，这些建筑和装修材料大多属于可燃和易燃性的材料。它们的使用虽然满足了人们生活和工作的需要，却因此在建筑室内空间中引入了大量的可燃和易燃性材料。这无疑大大地增加了建筑物内发生火灾的频率。

因此，建筑物中一旦起火，火就极有可能沿着室内家具、装饰装修材料以及生活用品和室内布置物而发展蔓延，最终火势失去控制时，将导致建筑结构的破坏和房屋的倒塌，造成巨大的经济损失和人员伤亡。

二、燃烧的基本理论

由于建筑物火灾通常都是由某些可燃和易燃性物质受热被点燃进而发生急剧的燃烧所引起的，因此极有必要研究物质的燃烧现象。

一般认为，燃烧是一种发光发热的极其复杂的物理化学现象。它的形成必须具备三个基本条件，即可燃物质、助燃剂（一般是氧气）和火源（如火焰或高温作用）。这三个条件必须同时存在并且相互接触才能发生燃烧现象，三者缺一不可。近年来的研究又表明，燃烧除了上述三个要素之外，还有第四个要素——燃烧链式反应。燃烧链式反应存在于某些燃烧过程之中，尤其是在火焰前端的自由基连锁反应中，它极大地加快了火的增长速度。

从燃烧发展的微观角度看，可将其分为以下几个阶段（图 1-1）。

第一阶段，吸热阶段。当材料周围有热源或火源存在时，接近热源或火源的材料表面的结构分子吸收外界的能量，分子运动加剧，分子间的间距加大。表现出来的宏观现象是材料的表面温度升高。这一过程中在周围热源或火源的作用下，材料表面结构分子的热物理运动不断加剧。当这种热物理运动达到一定程度时，燃烧转入第二阶段。

第二阶段，热解阶段。材料表面结构分子运动的加剧导致了其表面温度的升高。当材料表面温度上升到一定程度时，被加剧运动的表面分子如继续吸收能量时，将导致组成分子的各原子之间的引力平衡被破坏，各原子之间开始重新组合，形成更小的分子，材料表面开始经历热解过程，伴随产生的是材料自身开始放热，并引发材料自表及里、自近及远的吸热和热解过程。

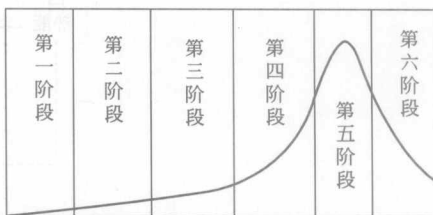


图 1-1 材料对火反应过程示意

材料热解时将产生 CO 、 CO_2 、 HCl 、 H_2O 、 HCN 等多种热解产物，对于含有有机物的材料来说，还将释放出甲醛、丙烯酸、醇类及醚类等有机易挥发的可燃性物质。

第三阶段，发烟阶段。随着材料热解运动的加剧，其热解范围逐渐扩大，材料本身将分解出更多的气体，所分解出的气体分子聚合成大直径的芳香烃或多环高分子化合物，并进而形成炭颗粒。由于气体分子的热对流作用，使得有机物气化后残留的炭颗粒也随之挥发。这种大直径的气化产物和炭颗粒开始产生时，人可以观察到有色烟雾。烟雾的颜色变化根据材料所含物质分子结构的不同而由白至黄直至变黑。这一过程中材料表面的温度继续升高。

第四阶段，火焰扩散阶段。随着材料热解运动的加剧、热解范围的扩大以及其表面温度的升高，气化产物越来越多，烟雾越来越浓。伴随这一过程产生的是气化产物的二次分解过程，形成包括 CO 在内的可燃性气体。当可燃性气体的浓度达到一定的程度并且材料表面达到一定的温度时，可燃性气体与环境中的氧气发生剧烈的反应，开始形成火焰，引发材料发生轰燃。由此火焰开始扩散，材料表面温度急剧升高。

第五阶段，全燃阶段。当扩散的火焰引燃周围所有的可燃物质时，材料的燃烧将达到平衡状态。这时材料的热释放以及燃烧产生的烟雾和气体将维持在一定的速度水平。此时材料的燃烧温度达到极限，燃烧产物中 CO 的含量相对降低， CO_2 的含量相对增加。

第六阶段，火灾衰减阶段。随着燃烧区域内可燃物燃烧的不断发展，其总量将逐步减少。当材料气化所产生的可燃性气体总量开始减少时，标志着可燃物质即将耗尽，火焰强度开始衰减，直至形成阴燃或熄灭。这一过程中由于火焰的衰减或材料阴燃的发生，燃烧产物中 CO 的含量相对增加， CO_2 的含量相对降低。

上述六个阶段过程是典型的可燃性材料的对火反应过程。

材料对火反应过程的每一过程的进程都将取决于材料本身的防火性能。其中，第一阶段、第二阶段、第三阶段属于材料对火反应的初起阶段，此时尚未形成火灾，一般来讲对生命财产不构成危害，但对火灾报警却至关重要。而第四阶段、第五阶段、第六阶段，材料的燃烧毁灭了物质，产生的大量烟雾和有毒气体将危及人身安全和造成财产损失。

就燃烧的初期特性而言，可燃性气体可以在空气中直接燃烧并发出火焰。可燃性液体或固体则通

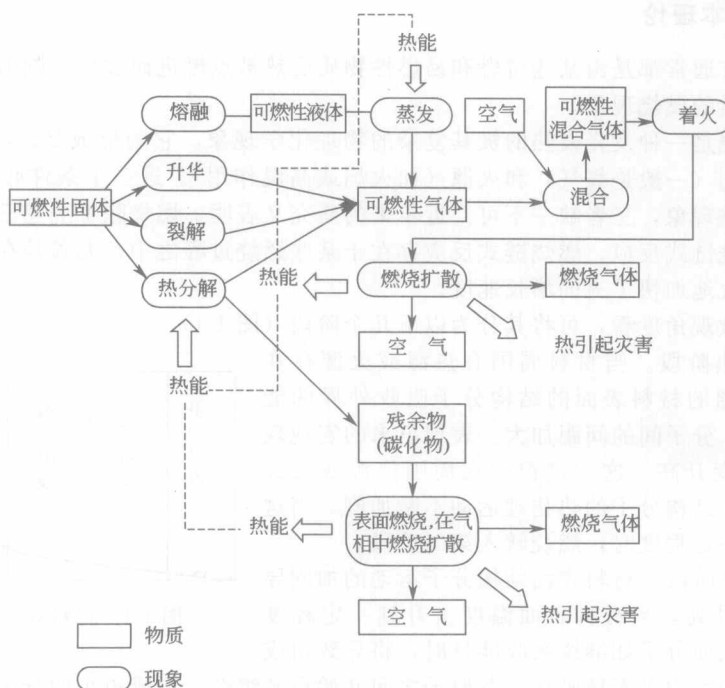


图 1-2 典型可燃性固体的燃烧过程

常需要先加热到使其中一部分物质发生蒸发或热分解而形成可燃性气体后,才有可能发生燃烧。在常见的建筑物火灾中,可燃性物质多为固体,如木材和塑料。这些可燃性固体的燃烧行为大都一样,燃烧过程中分解出 CO 、 H_2O 和小分子的烃类物质,在完全燃烧时主要的燃烧产物是二氧化碳和水。图 1-2 表明了典型可燃性固体的燃烧过程。

第二节 高聚物材料的燃烧

高分子化合物(简称高聚物)有天然和人工合成两种。天然的高分子化合物有天然沥青、天然橡胶、纤维素、淀粉、蛋白质等。人工合成的高分子化合物主要有塑料、橡胶、化学纤维三种应用形式。目前建筑材料中使用的高分子化合物大多数是由人工合成方法制得的,故又称为高分子合成材料。这些材料虽然具有诸多优良的物理力学性能,但由于其分子结构中含有大量的碳、氢元素,因此普遍属于可燃或易燃性材料,一旦发生火灾便很难扑灭,极易造成重大的经济损失和人员伤亡。因此探讨高聚物材料燃烧的过程及其特点就显得极为迫切,这对于改进高聚物材料的燃烧性能是至关重要的。

一、高聚物的燃烧过程

一般认为,高聚物的燃烧是从其受到外来热源的作用后发生分解产生挥发性可燃物质开始的。当可燃物的浓度和体系的温度足够高时,可燃物与空气中的氧气混合后将发生着火燃烧。高聚物的燃烧可分为热氧降解和正常燃烧两个阶段,是在固相、液相和气相中综合发生的一种极其复杂的物理和化学变化。其正常燃烧阶段的要素状态模型如图 1-3 所示,其燃烧的主要过程如图 1-4 所示。

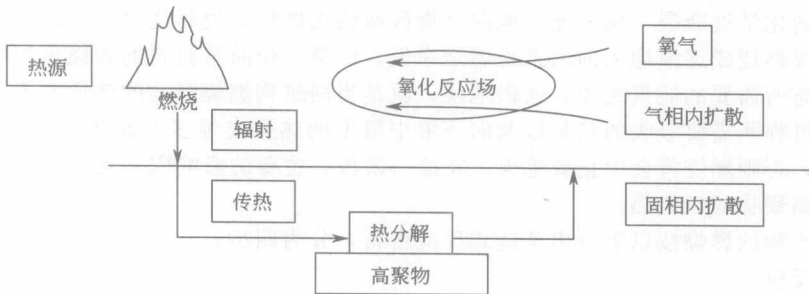


图 1-3 高聚物正常燃烧阶段的要素状态模型

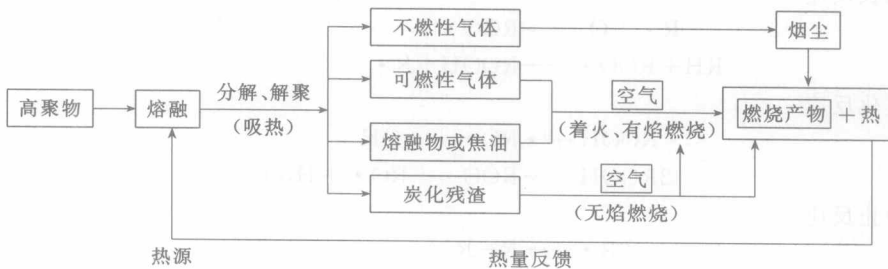


图 1-4 高聚物燃烧的主要过程

1. 加热

高聚物在外部热源的作用下,表面到达一定温度时,热塑性的高聚物(如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯等)便开始软化并进而溶解,具有一定的流动性。由于受热而使温度上升,机械强度降低。无定形和结晶性的线型高聚物分别在其玻璃化温度和熔点时,开始失去硬度并发生软化或熔融现象,变成黏稠的橡胶状物质。这种熔融物的黏度随温度的升高而不断下降,直至达到其热分解点。此时,高聚物分子间的化学键断裂而发生解聚反应,包括在缺氧状况下的热解聚和在热、氧同时作用

下的热氧解聚两种情况。若解聚反应是吸热反应则体系的温度将降低；若解聚反应是放热反应则体系的温度将上升。应当指出，高聚物的熔融性质对其燃烧过程有很大的影响。例如，当点燃某些易熔的高聚物时，由于它很快产生熔融滴落将热量从燃烧区域带走，以致在初期以小火焰难以将其点燃。与之不同的是，热固性或交联型的高聚物（如酚醛树脂、环氧树脂的制品）在分解点温度以下不产生熔融现象，但会将热量积蓄起来。在高聚物受热阶段，外部热源除了供给高聚物热能外，还可以诱发高聚物发生断链反应形成自由基以及加速高聚物分解的自身催化作用，这种情况会进一步加剧随后的热分解反应的速率。

2. 分解

高聚物吸收了足够多的能量后便会分解。分解过程与高聚物的分解温度、分解潜热和分解产物有关。一般而言，几乎所有的高聚物在分解阶段都会发生以下变化：①生成分子量比较小的不燃性气体（如卤化氢、 N_2 、 CO_2 、 H_2O 、 NH_3 等）和可燃性气体（如较低分子量的烃类化合物甲烷、乙烷、丙烷、乙烯、甲醛、丙酮等，以及一氧化碳）；②生成炭化物残渣；③产生微炭粒烟尘。不同的高聚物材料，由于其组成和化学结构的不同，发生化学键断裂时所需的能量也各不相同。因此，不同的高聚物具有不同的分解温度。

3. 着火

当高聚物材料分解放出的可燃性气体遇到充分的氧气时，就有可能发生着火燃烧。这和有无可燃性组分的浓度有关，并受材料如下性质的影响：如闪燃温度、着火温度或自燃温度以及氧指数。

4. 燃烧

高聚物燃烧时放出燃烧热，火焰产生的热量通过辐射、对流和传导的方式使高聚物表面的温度升高，加速高聚物的化学键断裂，从而连续地向燃烧区域输送燃料，使燃烧得以继续。在燃烧阶段，决定高聚物是否继续燃烧或逐渐熄灭的因素是燃烧净值，即是单位质量材料的燃烧热和加热单位质量邻近材料到燃烧状态所需要的能量之差。通俗地说，就是当高聚物燃烧释放的热量大于单位时间内高聚物裂解、升温等过程所需要吸收的热量以及向环境中散发的热损失等多方面所需消耗的能量之和时，燃烧将继续进行，否则燃烧将会中止或熄灭。在这一阶段，主要的影响因素是可燃性气体与空气中氧气的扩散速率和高聚物的燃烧热。

高聚物热解产物的燃烧按以下自由基链式反应进行，分为四步。

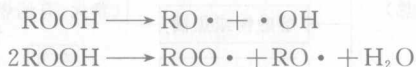
(1) 链引发反应



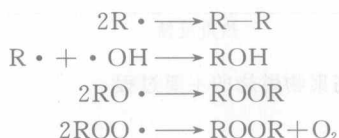
(2) 链增长反应



(3) 链支化反应



(4) 链中止反应



5. 燃烧扩散

燃烧区域附近的材料，在热的作用下，首先是表层材料被引发燃烧，火焰向周围扩散，而处于材料内部的物质难以被引燃。所以燃烧的传播是一种表面燃烧现象。火焰的传播速率取决于燃烧的物质以及周围可燃物的性质，还与材料的表面状况以及暴露的程度有关。

显然，在高聚物的燃烧过程中分解是一个至关重要的步骤。

二、影响高聚物材料燃烧的因素

可燃物质、助燃剂和火源是燃烧的三要素，三者缺一不可。具体到高聚物的燃烧，有内因也有外因。外因如温度、氧气；内因如高聚物的比热容、热导率、分解温度、燃烧热、闪点、自燃点等。

1. 温度的影响

实验证明，温度越高，物质燃烧的速度越快，所释放的热量就越多。如图 1-5 中 ROR' 曲线所示，物质的燃烧速度 k 可用阿累尼乌斯方程表示：

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

式中 A ——频率因子；

T ——绝对温度；

R ——气体常数；

E ——活化能。

但是，实际上物质的燃烧速率还受氧气的扩散速率所控制。图 1-5 中 DOD' 曲线表示氧气的扩散速度与温度的关系。从图 1-5 中可以看出：燃烧速率随温度的增高而急剧上升，但氧气扩散速率的变化则比较平缓，两条曲线相交于 O 点表明，温度到达转折点 O 以上时，因受氧气扩散速率的影响，燃烧速率只能按 ROD' 曲线那样进行。对许多碳化物的实验结果表明，转折点的温度约为 600°C 。也就是说，当火场温度达到 600°C 以上时，燃烧速度将主要由供氧速率来控制。

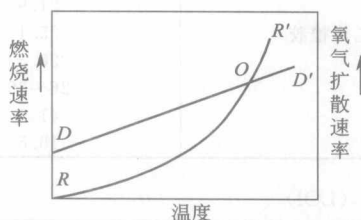


图 1-5 燃烧速率与温度的关系

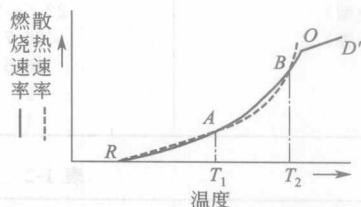


图 1-6 燃烧速率、散热速率与温度的关系

此外，物质的稳定燃烧主要是靠物质燃烧时放出的热量（燃烧热）来维持的。若燃烧热向周围散失很快，一旦撤去热源，燃烧就难以维持下去。图 1-6 给出了燃烧速率（即放热速率）、散热速率与温度的关系曲线。从图中可以看出，放热曲线和散热曲线都是随温度的提高而急剧上升的，但在前期温度 T_1 以下散热曲线上升得较快，中期 T_1 和 T_2 之间放热曲线上升得也较快，出现了两个相交点 A 和 B 。这种情况表明，当温度在 T_1 以下时，因燃烧热散失大，燃烧困难，需要有热源不断供给热能才能维持缓慢燃烧。温度在 T_1 和 T_2 之间时，燃烧进行得较快，燃烧热散失也少，即使撤去热源，也能维持稳定燃烧。因此， T_1 称为着火温度； T_2 是散热速率与发热速度相平衡时的温度，称为燃烧温度。

从以上讨论可知：温度对燃烧的影响不仅和热源有关，也和氧气的扩散速率、热量的散失速率密切相关。因而改变供氧速率和热量散失速率就能达到改变燃烧状态的目的。

2. 氧气浓度的影响

一般说来，物质燃烧需要有充足的氧气供应，否则燃烧就不能发生或难于维持稳定的燃烧并且还会产生大量未充分燃烧的烟尘。如大部分材料在完全燃烧时的主要产物为 CO_2 ，未完全燃烧时的燃烧产物为 CO 。空气中的氧含量为 21%，通常足以使许多材料（如棉、麻、木材及大部分高聚物等）维持稳定的燃烧。材料的组成是决定其燃烧性能的主要因素，不同分子组成的材料，燃烧时所需要的氧气氛围各不相同。棉花和一般的人造和合成纤维都极易燃烧。如棉花只需 16%~17% 的氧含量就可以维持其燃烧，因此，空气中的氧足以支持其燃烧，这就是为什么它一经点燃就很难熄灭，直至其全部燃尽为止的原因。而羊毛需要在氧含量 25% 以上的气氛中才能维持稳定地燃烧，因此，它在空气中具有一定的自熄性。

由于氧指数法有很好的精确性和重复性，目前它已被广泛接受并在实际的生产 and 科研中得到了普

遍应用。聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的氧指数测定误差一般不超过 1%，因此，它一般被用作氧指数测定法的标准参照样。即使对于燃烧时成炭、滴落甚至卷曲的高聚物样品，氧指数的测量误差也只有约 4%。除了用于对热塑性高聚物制品进行测试外，现在氧指数法也已广泛应用于对织物、泡沫塑料和塑料薄膜等制品及材料的燃烧性能进行评价。

氧指数在 21% 以下的高聚物，一般在空气中都很容易燃烧。而且不少氧指数大于 21% 的高聚物，在空气中也能持续燃烧而不自熄。因此，常说的阻燃而自熄的材料，其氧指数至少在 27% 以上。需要指出的是，氧指数的大小不能作为衡量材料可燃性的唯一标准。

常见高聚物材料和纤维材料的氧指数见表 1-1 和表 1-2。

表 1-1 各种高聚物材料的氧指数 (LOI)

材料名称	LOI/%	材料名称	LOI/%
聚乙烯	17.4	软质聚氯乙烯	23~40
聚丙烯	17.4	聚乙烯醇	22.5
氯化聚乙烯	21.1	聚苯乙烯	18.1
聚氯乙烯	45~49	聚甲基丙烯酸甲酯	17.3
聚氟乙烯	22.6	聚碳酸酯	26~28
聚偏二氯乙烯	60	聚苯醚	28~29
聚偏二氟乙烯	43.7	氯化聚醚	23.2
聚四氟乙烯	>95	环氧树脂(普通)	19.8
氟化乙烯-丙烯共聚物	>95	环氧树脂(脂环)	19.8
缩醛共聚物	14.8~14.9	乙丙橡胶	21.9
聚酰胺(线型)	22.5~23	氯磺化聚乙烯橡胶	25.1
聚酰胺(芳香)	26.7	氯丁橡胶	26.3
聚酰亚胺	36.5	硅橡胶	26~39
酚醛树脂	21	聚酯	41.5
醇酸树脂	41	聚氨酯	16.5

表 1-2 各种纤维材料的氧指数 (LOI)

材料名称	LOI/%	材料名称	LOI/%
棉	18.4	涤棉混纺(65/35)	21.9
麻	20.5	黏胶纤维	18.5
羊毛	25.2	尼龙-6	21.9
丙纶	20.2	醋酸纤维	18.6
腈纶	21.4	维纶	19.7
氯丙纶	28.9	维尼纶	21.0
涤纶(100%)	20.6	氯纶	37.1

3. 高聚物性质的影响

高聚物的组成、结构和聚集状态的不同导致了其表现出来的燃烧性能也存在着差异。在高聚物分子中，碳、氢元素的比例越高就越容易燃烧。如在高聚物大分子中引入卤素 (Cl、Br、F) 等杂原子后，其燃烧性能将随之降低。网状 (体型) 结构的高聚物 (如酚醛树脂) 比线型结构的高聚物 (如聚乙烯) 的耐热性能要好，结晶型高聚物比非结晶型高聚物的耐热性能要好。下面简要论述高聚物的性能对其燃烧性能的影响。

(1) 比热容 不同的物质对热的吸收能力各不相同。通常以在特定条件 (恒压或恒容) 下，使单位质量的物质温度升高 1℃ 时所需的热量 (称为比热容) 来表示物质对热的吸收性。不同结构的高聚物具有不同的比热容。在燃烧过程的加热阶段，要使体系达到相同的温度发生燃烧，比热容大的高聚物材料所需要的能量相对较多，因此其燃烧性能相对要好一些。常用高聚物材料的比热容见表 1-3。

(2) 热导率 物质不仅有吸热性能，而且还有导热性能。不同的物质，其导热性能也各不相同。通常以单位时间内使相邻 (边界) 的单位面积的物质温度提高 1℃ 时所需传递的热量来表示物质的传热性能，称为热导率 (又称导热系数)。热导率大，则表示材料散热快，在燃烧过程的加热阶段，高聚物表面的温度上升缓慢，需要较长的时间才能燃烧起来。常用高聚物材料的热导率见表 1-4。

表 1-3 常用高聚物材料的比热容

单位: J/(g·°C)

材 料 名 称	比热容	材 料 名 称	比热容
聚乙烯	2.3	苯乙烯-丙烯腈共聚物	1.3~1.4
乙烯-乙酸乙烯共聚物	2.3	丁苯热塑性弹性体	1.9~2.1
聚丙烯	1.9	聚砜	1.3
聚四氟乙烯	1.0	丙烯酸树脂	1.1~2.3
氟化乙烯-丙烯共聚物	1.2	聚甲基丙烯酸甲酯	1.5
聚三氟氯乙烯	0.9	聚氨酯	1.7~2.3
聚丁烯	1.9	环氧树脂	1.0
缩醛树脂	1.5	聚酰胺(11)	2.4
聚酰胺(6,66,610)	1.6~1.7	硝酸纤维素	1.3~1.7
聚氯乙烯	0.8~1.2	乙酸纤维素	1.3~2.1
聚偏二氯乙烯	1.3	乙基纤维素	1.3~3.1
聚偏二氟乙烯	1.4	聚碳酸酯	1.3
聚苯乙烯	1.3	酚醛树脂	1.6~1.8
ABS塑料	1.3~1.7	聚酰亚胺	1.1

表 1-4 常用高聚物材料的热导率

单位: W/(m·K)

材 料 名 称	热导率	材 料 名 称	热导率
聚乙烯(低密度)	33.5	聚苯醚	18.9
聚乙烯(中密度)	33.5~41.9	缩醛均聚物	6.7~23.0
聚乙烯(高密度)	33.5~52	氯化聚醚	13.0
聚丙烯	11.7	酚醛树脂	12.6~25.1
聚氯乙烯	12.6~29.3	环氧树脂	16.8~21.0
聚偏二氯乙烯	12.6	聚酯	16.8
聚四氟乙烯	25.1	聚氨酯	6.3~31.0
氟化乙烯-丙烯共聚物	24.7~25.1	有机硅树脂	14.7~31.4
聚三氟氯乙烯	19.7~25.1	硝酸纤维素	23.0
聚偏二氟乙烯	12.6	乙酸纤维素	16.8~33.5
聚苯乙烯	8.0~13.8	乙基纤维素	15.9~29.3
丁苯热塑性弹性体	15.1	聚酰胺-6	24.7
苯乙烯-丙烯腈共聚物	12.2~12.6	聚酰胺-66	24.7
ABS塑料	18.9~33.5	聚酰胺-610	21.8
聚甲基丙烯酸甲酯	16.8~25.1	聚酰胺-11	29.3
聚碳酸酯	19.3		

(3) 分解温度 高聚物的燃烧通常为分解燃烧,即是分解产物挥发到气相而进行的燃烧。因此,只有材料受热升温到达分解温度以上时才有可能引起燃烧。不同的高聚物材料,其分解温度不同。一般来说,热分解温度越高,表示该高聚物材料的热稳定性越好,需要供给较多的热量才能使其分解,因此燃烧的可能性也就越小。常用高聚物材料的分解温度见表 1-5。

表 1-5 常用高聚物材料的分解温度

单位: °C

材 料 名 称	分解温度	材 料 名 称	分解温度
聚乙烯	335~450	天然橡胶	400~900
聚丙烯	328~410	顺丁橡胶	400~875
聚氯乙烯	200~300	异丁橡胶	400~1000
聚乙酸乙烯酯	213~325	氯磺化聚乙烯	400~875
聚苯乙烯	300~400	三元乙丙胶	507~900
聚氟乙烯	372~480	丁基橡胶	500~1050
聚偏二氯乙烯	225~275	丁苯橡胶	400~875
聚四氟乙烯	508~535	氯丁橡胶	400~875
聚三氟氯乙烯	347~418	聚醚型聚氨酯橡胶	400~900
聚偏二氟乙烯	400~475	聚丙烯腈	250~280
聚异丁烯	288~425	聚酯	283~306
聚甲基丙烯酸甲酯	177~300	聚乙烯醇	250
聚甲醛	222	聚酰胺(6,66)	310~380

(4) 燃烧热 高聚物材料的燃烧大多为放热反应,即是燃烧过程伴随着能量释放的发生,这种能量的具体量值是通过燃烧热来确定的。所谓燃烧热是指单位质量的材料完全燃烧后所释放出来的总能量,它是维持燃烧和燃烧扩散的重要因素。它可以升高高聚物分解生成的气态产物及固态产物的温度,使气体膨胀,从而增大通过对流、传导及辐射所传递的热量。高聚物的燃烧热越大,燃烧时所释放的热量越多,其燃烧的火焰温度就越高,燃烧扩展的速度也就越快,火灾的危险性和造成的损失也随之增大。表 1-6 列出了常用高聚物材料的燃烧热,并列出了常见天然材料的燃烧热以供对比。

表 1-6 常用高聚物材料的燃烧热

单位: MJ/kg

材 料 名 称	燃烧热	材 料 名 称	燃烧热
软质聚乙烯	46.61	聚四氟乙烯	4.20
硬质聚乙烯	45.88	聚异丁烯	16.04
聚丙烯	43.96	氯丁橡胶	23.43~32.64
聚苯乙烯	40.18	异戊二烯橡胶	44.71
ABS 塑料	35.25	丁腈橡胶	32.7
聚酰胺	30.84	丁苯橡胶	42.2
聚碳酸酯	30.52	乙丙橡胶	38.87
聚氨酯	23.04	硅橡胶	14.67
聚丙烯酸酯	29.01	硫化橡胶	32.14
聚甲基丙烯酸甲酯	26.21	人造革	24.17
乙酸丁酯纤维素	23.68	煤(一般)	23.01
聚乙酸乙烯酯	21	木材	14.64
环氧树脂	34.31	稻草	15.38
聚氯乙烯	18.05~28.03	棉花	16.46
赛璐珞	17.30	丝绸	19.97
缩醛树脂	16.93	羊毛	22.97
酚醛树脂	13.47		

(5) 闪点和自燃点 在一定的温度条件下,液态可燃物质表面会产生蒸气,有些固态可燃物质也因蒸发、升华或分解产生可燃气体或蒸气。这些可燃气体或蒸气与空气混合而形成混合可燃气体,当遇明火时会发生一闪即灭的火苗或闪光,这种燃烧现象称为闪燃。在规定的条件下,使易燃和可燃性物质蒸发出足够的蒸气,遇火源能发生闪燃的最低温度称为闪点。可燃物质在没有外界明火源的直接作用下,在空气中因受热或蓄热引起自发着火燃烧的最低温度,叫做该物质的自燃点。当高聚物受热达到闪点时,遇有明火便可引燃;当高聚物受热达到自燃点时,即使没有明火作用也能自发燃烧。高聚物的闪点和自燃点越低,其火灾的危险性也就越大。表 1-7 列出了常用高聚物的闪点和自燃点。

表 1-7 常用高聚物的闪点和自燃点

单位: °C

材 料 名 称	闪点	自燃点	材 料 名 称	闪点	自燃点
聚乙烯	349	341~357	聚四氟乙烯	—	530
聚丙烯(纤维)	570	—	硝酸纤维素	141	141
聚氯乙烯	391	454	乙酸纤维素	305	475
聚乙烯酸酯	320~340	435~557	聚碳酸酯	375~467	477~480
聚偏二氯乙烯	532	532	苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯	330	486
聚苯乙烯	345~360	488~496	发泡聚氨酯	310	415
苯乙烯-丙烯腈共聚物	366	454	新闻纸	230	230
ABS 塑料	—	466	木材	220~264	260~416
聚丙烯酸酯	421	424	羊毛	200	—
聚甲基丙烯酸甲酯	280~300	450~462	棉花	230~266	254

(6) 燃烧速度 为了使燃烧传播,必须供给邻近燃烧的物质以足够的热量,并使其达到燃烧阶段。当邻近物质处于最初燃烧物质的表面上时易于被引燃而实现燃烧;而当邻近物质处于最初燃烧物质的内部时则难于被引燃。所以,燃烧的传播经常被视为一种表面现象。对于高聚物而言,当其大部