

材料科学与工程系列教材 研究生用书

膨胀阻燃技术及应用

Research and Application Intumescent Flame Retardant

鲍治宇 董延茂 编著

哈尔滨工业大学出版社

内 容 提 要

本书全面系统地讨论了膨胀型阻燃剂的阻燃机理、发展现状和展望;全面综述了膨胀型阻燃剂的合成技术及其在塑料、纤维、涂料、橡胶、木材和纸张等领域中的应用,并提供了相关的分析方法和测试标准。全书内容丰富,具有实用性。

本书可供从事阻燃材料研究、生产及应用的工程技术人员使用,也可作为高等学校、科研院所相关研究人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

膨胀阻燃技术及应用/鲍治宇,董延茂编著. —哈尔滨:
哈尔滨工业大学出版社,2005.2

(材料科学与工程系列教材研究生用书)

ISBN 7-5603-2119-4

I.膨… II.①鲍…②董… III.膨胀剂:阻燃剂-基本知识 IV.TQ569

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 003088 号

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

印 刷 哈尔滨市龙华印刷厂

开 本 787×960 1/16 印张 18.5 字数 360 千字

版 次 2005 年 2 月第 1 版 2005 年 2 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 7-5603-2119-4/TB·53

印 数 1~3 000

定 价 25.00 元

前 言

世界上每年由于人工合成高分子和天然高分子材料引起的火灾,造成大量的人员伤亡和巨大的经济损失。为了减少火灾,世界一些发达国家从 20 世纪初开始积极组织力量,致力于阻燃剂和阻燃材料的研究和开发,并取得了一些成果。为了减少火灾发生的几率和危险程度,很多发达国家还颁布了相关法律,要求某些场合必须使用阻燃材料,并制定了相应的阻燃标准、测试方法和规范。我国从 20 世纪 80 年代开始对很多应用易燃材料的领域也做出了阻燃性的要求,因此,我国阻燃材料的应用范围及使用量不断增加。

上世纪发展起来的卤素阻燃剂,由于阻燃效果好、用量少及对材料物理机械性能损害小等优点,曾一度受到消费者的青睐。但卤素阻燃剂也有其致命的缺点,在燃烧时放出有毒气体和腐蚀性气体。随着社会的发展和人民生活水平的提高,人们对环境保护的要求与日俱增,原有的卤素阻燃剂已不符合当今的环保要求,许多专家预言卤素阻燃剂有面临淘汰的危险。20 世纪 80 年代迅速发展起来的膨胀型阻燃剂已被更多的人所认识,并且得到了应用。美国等一些发达国家已有工业化产品问世,而我国正处于研究和开发阶段,并有少量产品销售。为了总结膨胀型阻燃技术,进一步推动针对这一领域的研究,我们参考了国内外有关文献,结合多年的研究工作,编写了《膨胀阻燃技术及应用》一书,以供从事阻燃材料与技术的科研人员参考。

全书共分 11 章,第 1 章为膨胀阻燃技术概况,第 2 章为高聚物的燃烧及膨胀型阻燃剂基本知识,第 3 章为膨胀型阻燃剂的合成,第 4、5 章为膨胀阻燃技术在塑料中的应用,第 6 章为膨胀阻燃技术在纺织品领域中的应用,第 7 章为膨胀阻燃技术在涂料领域中的应用,第 8 章为膨胀阻燃技术在橡胶领域中的应用,第 9 章为膨胀阻燃技术在木材中的应用,第 10 章为膨胀阻燃技术在纸张中的应用,第 11 章为膨胀型阻燃剂的研究进展与展望。参考文献列于每章之后。

全书编写分工如下:第 1~5 章、第 11 章由鲍治宇编写;第 6~10 章由董延

茂编写。全书由鲍治宇最后修改定稿。

本书编写过程中曾得到王彦林教授、魏杰教授、王冬田副教授的支持和帮助,在此谨致谢意。

膨胀阻燃技术是一门新兴学科,正在迅速发展之中,许多术语尚未规范统一,阻燃机理有待深入研究,加之作者学识所限,书中疏漏和不当之处在所难免,恳请读者斧正。

作 者

2004年9月

目 录

第 1 章 膨胀阻燃技术概况	(1)
1.1 膨胀阻燃技术的重要意义	(1)
1.2 材料阻燃的必要性	(4)
1.3 膨胀阻燃技术的发展过程	(4)
1.4 膨胀阻燃技术的要求	(6)
1.5 膨胀型阻燃剂的发展趋势	(6)
第 2 章 高聚物的燃烧及膨胀型阻燃剂的基本知识	(8)
2.1 高聚物的燃烧过程	(8)
2.2 高聚物在火灾中的行为	(12)
2.3 膨胀型阻燃剂的基本知识	(14)
第 3 章 膨胀型阻燃剂的合成	(18)
3.1 新方法合成膨胀型阻燃剂季戊四醇二磷酸酯蜜胺盐	(18)
3.2 膨胀型阻燃剂笼状磷酸酯蜜胺盐的合成	(21)
3.3 膨胀型阻燃剂 1,2-二(2-氧代-5,5-二甲基-1,3-二氧-2-磷杂环己基-2-亚氨基)乙烷及其同系物的合成	(22)
3.4 膨胀型阻燃剂 <i>N,N</i> -对苯二胺基-二苄基- α -氨基-1,3,2-二氧磷杂环磷酸酯的合成	(23)
3.5 膨胀型阻燃剂三(1-氧代-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷-4-亚甲基)磷酸酯的合成	(27)
3.6 膨胀型阻燃剂淀粉磷酸酯蜜胺盐的合成	(30)
3.7 膨胀型阻燃剂山梨醇磷酸酯蜜胺盐的合成	(34)
3.8 膨胀型阻燃剂季戊四醇磷酸酯二乙胺盐的合成	(37)
3.9 磷酸二-(2,3-二氯丙基)六次甲基四胺盐阻燃剂的合成	(40)
3.10 一种含磷-溴-氮的新型阻燃剂的合成	(43)
3.11 阻燃剂磷酸二(2,3-二氯丙基)酯三聚氰胺盐的合成	(46)
3.12 阻燃剂 5,5-二甲基-4-对氯苯基-(1,3,2)-二氧磷杂环己烷磷酸三聚氰胺盐的合成	(48)

第 4 章	膨胀型阻燃剂在热塑性塑料中的应用	(52)
4.1	膨胀型阻燃剂在 PP 中的应用	(55)
4.2	膨胀型阻燃剂在 PE 中的应用	(79)
4.3	膨胀型阻燃剂在 AS、ABS、PS、EVA 和 TPU 中的应用	(89)
4.4	膨胀型阻燃剂对聚酰胺树脂的阻燃作用	(102)
第 5 章	膨胀型阻燃剂在热固性塑料中的应用	(110)
5.1	膨胀型阻燃剂对环氧树脂的阻燃作用	(110)
5.2	膨胀型阻燃技术在饱和聚酯中的应用	(116)
5.3	膨胀型石墨阻燃剂在热固性树脂中的应用	(119)
第 6 章	膨胀阻燃技术在纺织品领域中的应用	(122)
6.1	概 论	(122)
6.2	膨胀阻燃技术在纯棉纺织品中的应用	(128)
6.3	膨胀型阻燃剂在涤棉混纺织物中的应用	(129)
6.4	膨胀阻燃技术在 PET 织物中的应用	(139)
6.5	膨胀阻燃技术在聚丙烯纤维中的应用	(143)
6.6	膨胀阻燃技术在聚丙烯腈纤维中的应用	(146)
6.7	膨胀阻燃技术在多功能(阻燃、防静电、防水)迷彩织物中的应用	(148)
第 7 章	膨胀阻燃技术在涂料领域中的应用	(151)
7.1	防火涂料产品分类与技术标准	(152)
7.2	膨胀型防火涂料的防火机理	(156)
7.3	膨胀型防火涂料研究与应用	(158)
7.4	电缆防火涂料	(181)
7.5	其他涂料	(185)
第 8 章	膨胀阻燃技术在橡胶领域中的应用	(190)
8.1	橡胶的燃烧和阻燃机理	(190)
8.2	膨胀型阻燃剂在橡胶中的应用	(193)
第 9 章	膨胀阻燃技术在木材中的应用	(199)
9.1	木材的阻燃机理	(200)
9.2	木材阻燃处理	(201)
9.3	木材阻燃剂及阻燃处理技术	(202)
9.4	阻燃效果测试方法	(205)

9.5	用于木材的膨胀型阻燃剂	(208)
第 10 章	膨胀阻燃技术在纸张中的应用	(218)
10.1	纸张用阻燃剂的作用机理	(218)
10.2	阻燃纸的评价方法	(221)
10.3	用于纸及其制品的阻燃剂	(223)
10.4	阻燃纸的生产方法	(224)
10.5	纸用阻燃剂、阻燃技术的发展趋势	(226)
第 11 章	膨胀型阻燃剂的研究进展与展望	(230)
11.1	膨胀型阻燃剂的新进展	(230)
11.2	膨胀型阻燃剂存在的问题和改进	(234)
11.3	膨胀阻燃技术的展望	(236)
附录 I	塑料燃烧性能试验方法 氧指数法	(240)
附录 II	塑料燃烧性能试验方法 垂直燃烧法	(244)
附录 III	塑料燃烧性能试验方法 烟密度法	(247)
附录 IV	纺织织物燃烧性能测定 氧指数法	(253)
附录 V	纺织织物燃烧性能 垂直向试样火焰蔓延性能的测定	(257)
附录 VI	电线电缆燃烧试验方法	(262)
附录 VII	建筑材料难燃性试验方法	(264)
附录 VIII	防火涂料防火性能试验方法 大板燃烧法	(268)
附录 IX	防火涂料防火性能试验方法 隧道燃烧法	(271)
附录 X	一些高聚物的物理常数	(275)
附录 XI	聚合物英文名称缩写列表	(283)

第 1 章 膨胀阻燃技术概况

1.1 膨胀阻燃技术的重要意义

火给人类带来了光明和温暖,使人类摆脱了落后和愚昧,推动了社会进步和发展,造福于人类;但火一旦在时间和空间上失去控制,也会给人类造成灾难。

火可以使人们辛勤劳动创造的物质财富在顷刻之间化为乌有,城镇或村庄被吞噬,成千上万间房屋建筑被毁掉,使人们流离失所,造成肉体伤亡;火灾会使交通中断、生产停顿,导致社会秩序混乱;火灾也会使珍贵的历史文物和稀世珍宝化为灰烬。

随着社会的不断发展,人们的生活水平不断提高,物质财富不断增加,人口越来越密集,高楼成群,居室装修豪华,因而火灾发生的频率也随之增加,同时火灾造成的损失也越来越大。世界各国对 20 世纪 50~80 年代的火灾统计表明,火灾发生的频率和造成的损失呈上升趋势。美国自 1973 年至 1979 年的 7 年间火灾造成的损失翻了一番多,1980 年 6 月 23 日,美国纽约市韦斯特威克办公大楼发生火灾,大火吞噬了 17 层至 22 层的房间,经济损失高达 1 500 万美元;同年 11 月 21 日,美国内华达州拉斯韦加斯的米高梅饭店发生重大火灾,大部分建筑被烧毁,死亡 84 人,受伤 679 人。1952 年至 1984 年的 33 年中日本火灾损失翻了两番,仅就 1980 年 11 月 20 日,日本栃木县藤原町川王子饭店着火,造成经济损失折合人民币达 413 万元,死亡 45 人,伤 22 人。我国自 1950 年至 1985 年的 36 年间火灾损失翻了近三番,1977 年 2 月 18 日新疆伊犁地区农垦某团俱乐部发生火灾,死亡 694 人,伤 161 人,为我国解放以来历次火灾中死亡和烧伤人数最多的一次。1987 年 5 月最突出的大兴安岭火灾,1 万余户受灾,死亡 193 人,伤 170 人,经济损失约 5.26 亿人民币。1985 年 4 月 19 日哈尔滨天鹅饭店火灾造成经济损失 25 万余元,死亡 10 人,伤 7 人,并造成了很大的政治影响。1985 年 5 月 23 日黑龙江省伊春市的一场大火烧毁居民住房 1 700 多户,损失高达 2 000 多万元。

自 20 世纪 90 年代以来,由于阻燃技术的迅速发展,有效控制了火灾,使火灾损失趋于平缓或略有下降趋势。表 1.1 是世界 18 个国家火灾直接经济损失统计。

表 1.1 核准过的直接经济损失

国 家	货 币	1991 年 直接损失	1992 年 直接损失	1993 年 直接损失	三年直接损失占 国民生产总值百分比
日 本	日 元	310	440	390	8.08 (1989 ~ 1991)
匈 牙 利	福 林				0.12 (1986 ~ 1988)
西 班 牙	比 赛 塔				0.12 (1984)
美 国	美 元	10 000	8 700	9 000	
芬 兰	芬 兰 马 克				0.17 (1988 ~ 1989)
澳 大 利 亚	澳 元	830	690		0.18 (1991 ~ 1992)
荷 兰	荷 兰 盾	800	1 000	1 459	0.19 (1989 ~ 1991)
英 国	英 镑	1 300	1 200	900	0.19 (1989 ~ 1991)
德 国	马 克	6 100	5 850	5 900	0.21 (1979 ~ 1980)
新 西 兰	新 西 兰 元	155	163	135	
奥 地 利	先 令				0.20 (1989 ~ 1991)
法 国	法 国 法 郎	16 150	16 350	14 750	0.25 (1989 ~ 1991)
瑞 士	瑞 士 法 郎				0.23 (1989)
加 拿 大	加 元	1 700	1 700	1 500	0.24 (1989 ~ 1991)
挪 威	挪 威 克 朗	1 750	2 000	2 050	0.24 (1989 ~ 1991)
瑞 典	瑞 典 克 朗	3 650	3 650	3 500	0.25 (1989 ~ 1991)
丹 麦	丹 麦 克 朗	2 350	2 350	2 000	0.26 (1989 ~ 1991)
比 利 时	比 利 时 法 郎				0.40 (1988 ~ 1989)

注:除日本以 10 亿计算,其余国家以百万计算;NFPA(美国全国防火协会)提供数字。

从上表可以看出,火灾给人类造成的损失是巨大的。据统计,在世界各国发生的火灾事故中,建筑火灾居于榜首。从日本 1983 ~ 1985 年的三年火灾资料中可以看出这一情况^[1](表 1.2)。其中建筑火灾起数所占比例 1983 年为 66.6%,1984 年为 60.0%,1985 年为 61.6%。20 世纪 90 年代以来美国建筑火灾情况见表 1.3。

表 1.2 1983 ~ 1985 年日本的火灾

次	年		
	1983	1984	1985
火灾总数	59 740	63 789	59 862
建筑火灾起数	37 395	38 254	36 886
山林火灾起数	3 918	4 786	4 166
车辆火灾起数	4 638	4 758	4 975
船舶火灾起数	179	147	163
飞机火灾起数	4	2	8
其他火灾起数	13 606	15 842	13 664
直接经济损失折款/百万日元	150 579	146 210	153 769

表 1.3 美国 20 世纪 90 年代以来建筑火灾 (NFPA 数字)

年份	火灾起数/次	死亡/人	受伤/人	财产损失/百万美元
1990	467 000	4 115	20 650	4 959
1991	478 000	3 575	21 850	6 212
1992	472 000	3 765	21 600	4 215
1993	470 000	3 825	22 600	5 108
1994	451 000	3 465	20 025	4 439
1995	425 500	3 695	19 125	4 317
1996	428 000	4 080	19 300	4 962
1997	406 500	3 390	17 775	4 585

综上所述,建筑火灾不容忽视。提高建筑用可燃材料的阻燃性,对确保国家和人民生命财产安全,减少火灾事故的发生起着重大作用。许多工业发达国家把阻燃技术广泛用于工业,政府和有关机构及某些组织制订了各种防火法规和评价阻燃性能的标准,规定有些商品不达阻燃标准不能生产。

阻燃剂的研究经历了一个漫长的历史,从公元前 83 年的克劳迪亚斯 (Claudius) 年鉴记载的用矾溶液处理的木质碉堡到现在长达 2 000 多年,20 世纪 80 年代卤化物阻燃剂得到迅速发展,在美国仅用于塑料的阻燃剂年消耗量:1984 年为 20.6 万 t;1985 年为 20.9 万 t。其生产和消费数量仅次于塑料,居第二位。由于卤素阻燃剂阻燃效果好,曾一度受到使用者的青睐,但这一类阻燃剂也存在着致命的缺点,采用卤素阻燃剂阻燃的聚合物在燃烧过程中产生大量的有毒气体、腐蚀性气体和烟雾,使在火灾现场的人未及火源而先被毒气窒息而死,其危害比大火本身更为严重。因此,人们不得不寻找一种在燃烧过程中不产生有毒气体、腐蚀性气体和产生烟雾少的阻燃剂,非卤阻燃系统的研究和开发备受人们的重视,20 世纪 70 年代发展起来的膨胀型阻燃剂就克服了上述缺点。

膨胀型阻燃剂是不采用氧化锑为协效剂,以磷、氮为主要成分的阻燃系统。这类阻燃剂集炭源、酸源和气源于一身,用它阻燃的聚合物受热时,表面生成一层起到隔热、隔氧、抑烟,并能防止产生熔滴,具有一定厚度的均匀炭质泡沫层,该层具有良好的阻燃性能。膨胀型阻燃剂已经被用于一些受热不成炭的聚合物,如聚苯乙烯 (PS)、聚乙烯 (PE) 和聚丙烯 (PP) 等易燃高聚物,收到了良好的阻燃效果。

膨胀型阻燃剂产品的问世,对降低火灾,减少火灾毒气中毒死亡事故,最大限度地火灾消灭在萌芽状态之中,确保国家和人民的生民财产安全,具有重

大的现实意义。

1.2 材料阻燃的必要性

现在人们已逐渐认识到材料的合理阻燃,对于减少火灾降低生命财产损失是有效的战略措施之一,尤其是作为当今研究热点的膨胀阻燃技术具有阻燃、抑烟和减毒多项功能。在1987年,美国国家标准局(NBS)进行了对比试验,比较了下述5种典型的阻燃和非阻燃的塑料制品的火灾危险性试验:①聚苯乙烯电视机外壳;②聚苯醚电子计算机外壳;③聚氨酯泡沫塑料软椅;④带聚乙烯绝缘层和橡胶护套的电缆;⑤饱和和聚酯玻璃钢电路板。阻燃试样和未阻燃试样对比试验结果表明:①发生火灾后可供疏散人口和抢救财产的时间比为15:1;②材料燃烧时的质量损失速度比为1:2;③材料燃烧时的隔热速度比为1:4;④材料燃烧时产生的有毒气体量(换算成CO计)比为1:3;⑤两者燃烧时产生的烟量相差无几。通过对上述试验数据的分析不难看出,只要制备阻燃材料的配方和工艺合理,可以大大提高安全性,燃烧时阻燃材料有毒气体的生成量也可以比未阻燃材料低。

目前,随着塑料工业的发展,塑料应用领域已遍及工农业生产和人们生活的诸多方面。1999年,全世界5种主要热塑型塑料(LDPE、HDPE、PP、PVC和PS)的总产量近1.1亿t,这5种塑料产量每年约以5%的速度增长。现在美国有约5%的塑料被阻燃,电子-电器行业所用塑料约有15%被阻燃。实践证明,阻燃塑料大大降低了家用电器的火灾危险程度。因此,材料的阻燃对于减少火灾给人民生命财产造成损失是非常必要的。

1.3 膨胀阻燃技术的发展过程

用膨胀型阻燃剂对聚合物材料进行处理的技术可追溯到19世纪初期,1821年Gar Lussac发表了用磷酸铵和其他助剂对纤维进行阻燃处理的研究报告;1938年,Tranmm等人发表了第一篇膨胀型阻燃涂料专利;直到1948年,Olsen和Bechle才用“膨胀(INTUMESCENT)”来描述材料受热燃烧时的发泡胀大行为^[2]。膨胀阻燃技术在20世纪70年代中期才得以迅速发展,膨胀型阻燃材料是用膨胀型阻燃剂(英文名Intumescent flame retardant简称IFR)处理的材料。起初最重要的用途是用做木材和金属构件的涂料,但现在已广泛用于合成树脂的防火阻燃。

20世纪80年代以来,人们对阻燃剂的研究主要集中在非卤阻燃剂方面,

研究表明,当在热塑性聚酰亚胺中添加含有磷、氮两种元素阻燃剂时,就会使其热分解在一个较宽的温度范围内进行,分解速度变慢,产生泡沫炭质层,含有不燃性气体,起到隔热阻燃的作用。进一步研究表明,无机玻璃系统,如溶解性较低的磷酸盐-硫酸盐玻璃系统、硼酸盐-碳酸盐玻璃系统,尤其是戊硼酸铵系统,将它们添加到可燃聚合物中,在燃烧过程中有较好的膨胀阻燃效果,与传统的含卤阻燃剂相比,具有产生烟雾少和改善材料的物理性能、有效阻止燃烧过程的滴落现象等显著优点。

20世纪90年代,对膨胀型阻燃剂阻燃机理的研究更加深入,Canino等人已经对APP/PER/Mel膨胀阻燃添加剂及其与PP阻燃系统的成炭、膨胀和阻燃作用机理进行了系统研究^[3-5],特别是在P-N协效阻燃机理以及构成阻燃系统的不同成分之间的协同效应的研究取得了进展。利用Shih等人开发的膨胀阻燃材料的理论模型可以预测膨胀阻燃型阻燃涂料的热化学行为,并可以对多个膨胀区域进行模拟。

Chiu等人通过在阻燃聚丙烯中添加 $Mg(OH)_2$ 研制开发了一个“潜在可燃性估算系统”,采用氧指数、发烟量、抗张强度等指标来评价材料的阻燃性和毒性。结果表明,膨胀阻燃系统和 $Mg(OH)_2$ 对改善聚丙烯的燃烧特性比较有效。IFR系统的阻燃机理主要与膨胀炭层的绝热效应有关,其绝热效应是由于束缚在凝聚相膨胀炭质层上气体的导热性比固体差一个数量级以及热辐射的反射作用所致,同时膨胀炭质层限制氧气扩散到聚合物表面,有效减缓聚合物的热降解,阻止可燃性气体放出,中断聚合物的继续燃烧。减少了可燃性气体和烟雾的释放,阻止了聚合物燃烧的熔融滴落行为。

目前国外已经有商品化的膨胀阻燃型阻燃添加剂,如美国Great Lakes公司开发的Char-Guard CN-329是一种以季戊四醇为基的磷酸酯三聚氰胺盐^[2],但这种膨胀型阻燃剂的成炭性不够理想,并有较明显的吸潮性。再如,商品名为Exolit IFR-10、Spinflam MF82/pp等膨胀型阻燃剂,由于季戊四醇(PER)原料的价格昂贵,导致价格偏高。美国Borg-Warner化学品公司研制成笼状结构的磷酸三聚氰胺盐(Melabis)膨胀型阻燃剂^[6]。这种膨胀型阻燃剂具有较丰富的酸源和炭源,改善了酸源、炭源和气源的比例,同时由于其笼状结构的空腔效应作用,明显减少了吸潮性。但由于这种阻燃剂的合成收率甚低,制造成本高,至今未见到工业应用的报道。国内曾见到用淀粉作为炭源的膨胀型阻燃剂的研究^[7],用廉价的淀粉代替PER,可使膨胀型阻燃剂成本大大降低。但达到工业化生产使其大批产品面市还有待时日。

膨胀阻燃系统主要应用于塑料、合成纤维、橡胶、纸张和木材领域。随着社会的发展,一些公共场所,如学校、商场、医院、体育馆、饭店、剧院等的装修大量

采用易燃的聚合物材料,增加了火灾的潜在危险。因此,膨胀型阻燃剂的研究已经成为阻燃材料科学的重要发展方向。

1.4 膨胀阻燃技术的要求

膨胀型阻燃剂是阻止材料被引燃及抑制火焰传播的助剂,用以提高材料的阻燃性。阻燃材料可防止引发和抑制小火发展成灾难性大火,可以减少火灾,但不能消除火灾危害。理想的膨胀型阻燃剂应满足如下要求^[8](但事实上只能满足基本要求):

- (1) 阻燃效率高,用量少,造价低;
- (2) 既能阻止有焰燃烧又能抑制无焰燃烧;
- (3) 本身低毒或无毒,燃烧时产生的有毒和腐蚀性气体及烟量应尽可能地少,环境污染少;
- (4) 聚合物的热降解不对发泡膨胀过程产生不良影响;
- (5) 材料燃烧时能形成一层完全覆盖于材料表面的膨胀炭层;
- (6) 有适当的热分解温度(250 ~ 400℃),具有足够的热稳定性;
- (7) 与被阻燃基材有良好的相容性,不被迁移和渗出,被阻燃基材能回收或重复使用;
- (8) 不致过多地损害被阻燃基材的加工性能和产品的物理机械性能;
- (9) 不影响着色,不损害电绝缘性,不影响透明度;
- (10) 具有足够的对光的稳定性、耐候性和阻燃长效性;
- (11) 生产阻燃剂的原料来源充足,价格低廉;
- (12) 生产工艺简单,不造成环境污染;
- (13) 在加工过程中阻燃剂对成型设备和模具不产生腐蚀作用。

遗憾的是,目前还没有这样十全十美的膨胀型阻燃剂,虽然有很多专家致力于这方面的研究,但距离上述要求还有一定的差距。单独使用一种阻燃剂是很难满足多方面要求的,因此有待继续研究和开发。我们也应该注意到,适当选用几种阻燃剂组合成合理配方,常会收到意想不到的结果。

1.5 膨胀型阻燃剂的发展趋势

随着社会的进步,人们对环保意识不断加强,不仅要求阻燃剂具有良好的阻燃性能,而且要求其能抑烟和减少被阻燃材料在燃烧时释放有毒气体的量,尽可能地减少对基材的各种使用性能的影响;因而传统阻燃剂,尤其是含卤阻

燃剂面临着严峻的挑战,同时也为膨胀型阻燃剂提供了良好的发展机遇。单体型膨胀型阻燃剂受到广大消费者的青睐,但该种阻燃剂研制技术还不十分成熟,有待进一步发展和完善。未来的膨胀型阻燃剂(IFR)应该是^[9]:热稳定性高,满足高聚物高温加工成型的需要;遵照相似者相容的原则,应对阻燃剂进行表面处理,使其易分散,在燃烧时可形成覆盖于基材表面上的均匀致密的膨胀炭层;集酸源、炭源和发泡源于一身的“三位一体”IFR。

参考文献

- 1 于永忠,吴启鸿,葛世成等.阻燃材料手册.北京:群众出版社,1990
- 2 欧育湘.阻燃剂——制造、性能及应用.北京:兵器工业出版社,1997
- 3 Camino G, Casia L, Martinasso G. Polymer Degradation and Stability, 1985 (23): 213 ~ 228
- 4 Camino G, Casia L, Martinasso G. Polymer Degradation and Stability, 1989 (23): 359 ~ 376
- 5 Camino G, Casia L, Martinasso G. Polymer Degradation and Stability, 1990 (28): 17 ~ 38
- 6 Allen D W, Anderton E C. Poly Degrad & Stabil, 1994 (45): 399 ~ 408
- 7 李斌,张秀成,孙才英等.淀粉对聚乙烯膨胀阻燃体系热降解和阻燃的影响.高分子材料科学与工程, 2000, 16 (2): 155 ~ 157
- 8 欧育湘.实用阻燃技术.北京:化学工业出版社,2002
- 9 肖新颜等.膨胀型阻燃剂(膨胀阻燃体系)研究进展.化学工业与工程, 2000, 17 (6): 369 ~ 371

第2章 高聚物的燃烧及膨胀型 阻燃剂的基本知识

2.1 高聚物的燃烧过程

为了更好地使用膨胀型阻燃剂,有必要了解高聚物的燃烧过程。燃烧是人类生活和工业技术中常见的一种现象;燃烧是一种氧化过程,同时伴有发光放热等物理现象。高聚物的燃烧过程是一个剧烈的热氧化过程,高聚物急剧降解,并伴有浓烟和火焰。

高聚物分解及燃烧的全过程按其所涉及的物质量可分为微观、宏观和大规模三种。微观是指高聚物分子;宏观是指由高聚物和添加剂组成的塑料,且其量可达克量级;大规模是指高聚物构成的一个系统。

2.1.1 微观的燃烧过程

随着温度的升高,微量高聚物发生的变化分为加热、玻璃化转变、降解、分解和氧化五个阶段。

加热阶段,由外部的热源向高聚物供热,温度升高,但高聚物的物理性能变化甚微。

玻璃化转变阶段,玻璃化转变温度时高聚物由较硬、较脆的玻璃态变为粘弹态物质;温度高于玻璃化阶段时高聚物的某些热力学性能和机械性能很快发生变化,其荷载承受能力常常下降。

降解阶段,高聚物热稳定性最差的键开始断裂,其色泽发生变化,但高聚物整体仍是稳定的。降解有两种形式,一种是非氧化降解,没有氧参与;另一种是氧化降解,同时受热和氧的作用。对降解产生重大影响的高聚物特性分别是对热最不稳定的键的分解温度、最不稳定键在高聚物中所占的比例和这种不稳定键的分解潜热。有机高聚物热降解可用图 2.1 表示。

分解阶段,在热的作用下,高聚物分子发生破裂,形成相对分子质量比原来小的其他物质的过程叫做热分解。此时高聚物中的大多数键发生断裂,使高聚物本身可以完全丧失其物理整体性的变化,或使其生成具有不同性质的新物质

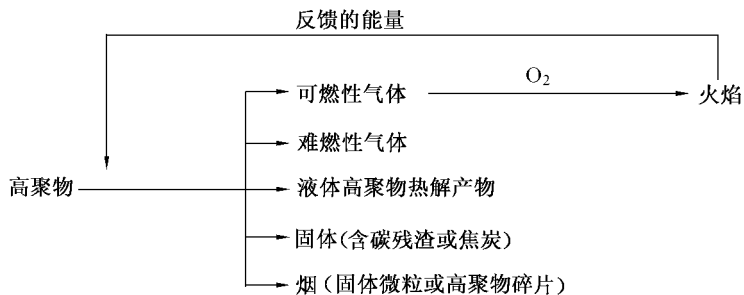


图 2.1 高聚物降解图

(但质量变化很小)的变化。高聚物中最弱键的断裂温度远远低于大多数键的断裂的温度时,降解和分解过程才可以分开。高聚物受热分解后,根据聚合物的性质不同,可出现聚合物的解聚、聚合物的主链断裂和侧链断裂等过程^[1]。图 2.2 示意地表示了上述几种现象。高聚物的分解可能生成两类物质,一类是具有一定结构整体性的高聚物链残渣;另一类是极易被氧化的高聚物的碎片。高聚物的分解显著地受下述高聚物特性的影响:①高聚物中各种化学键的分解温度;②各种键的分解潜热;③高聚物的分解特性、可燃性与不可燃性气体量的比例关系。

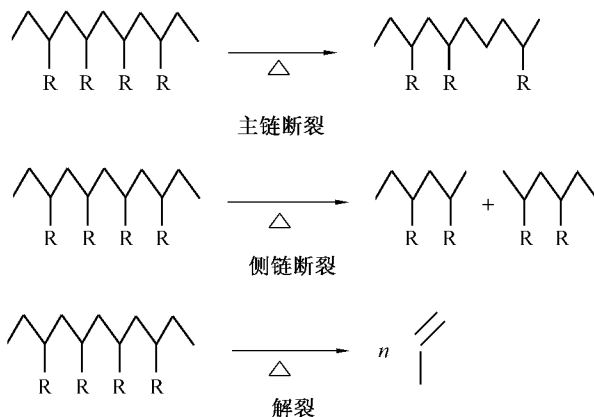


图 2.2 热分解过程示意图

氧化阶段,高聚物碎片在高温和氧充足的情况下,被氧化的速度极快,产生大量的热足以在气相中燃烧,可使含碳残渣灼热发光。

2.1.2 宏观的燃烧过程

宏观燃烧过程与微观不同,宏观燃烧过程必须考虑包括填料及发泡气体在

内的聚合物材料。宏观燃烧过程通常分为加热、分解、着火、燃烧和火焰传播五个阶段。

加热阶段,外部对材料加热,材料温度逐渐升高。加热方式可通过来自火焰的辐射及对流给热,也可以是来自灼热气体的传导和对流给热,还可以是固体热源的传导给热等。升温速度除取决于供热速度、温度差外,还与材料的比热容、热导率、热导及其他变化的潜热有关。

分解阶段,高聚物升温到分解温度,将释放出下述分解产物:①可燃性气体,如甲烷、乙烷、乙烯、甲醛、丙酮和一氧化碳等;②不燃性气体,如二氧化碳、卤化氢、水蒸气等;③液体,如部分分解高聚物和高相对分子质量的有机化合物;④固体,如碳化物等;⑤固体颗粒,如悬浮于空气中由高聚物的碎片形成的烟尘。

因为着火和火焰一般发生在气相里,所以,如果高聚物分解时,不产生可燃气体就会有效防止燃烧。但由于绝大多数高聚物都会产生可燃性气体,所以采用这种方法防止燃烧是不现实的,也是不可能的。从抑制燃烧角度看,生成不燃性气体是有利的,但无论放出任何气体,都会使系统发生膨胀,使表面积增加,从而使系统有更多的表面与高温空气接触。而且,不燃气体常常具有毒性和腐蚀性。

液体产物虽不像气体那样,但也对燃烧产生一定影响。因为液体蒸发为气体需要潜热使系统温度降低,导致液体的可燃性低于气体,但高聚物分解产生的高温液体有可能加热其他物质而发生状态改变,由固态变为液态或由液态变为气态,从而促进燃烧。高聚物分解形成的固体残余物(即碳化物)有利于保持高聚物结构的整体性,并可保护邻近的高分子不再分解,阻碍可燃性气体与空气的混合,在防止燃烧方面起到一定作用。高聚物分解形成的碎片可从高聚物中逸出,进入流动的气相中则成为烟尘,如进入火焰中则被灼烧。

影响宏观的燃烧过程的重要因素是:①高聚物的起始分解温度(即发生分解的最低温度)。当高聚物表面承受高热时,对比热容和热导率相同的两个高聚物,其分解程度与起始分解温度有关。②分解热(即分解时的热效应)。放热可加剧分解,吸热可抑制分解。③高聚物的分解模式,以及分解形成产物的物态、相态、性能和各种产物的相对含量。

着火阶段,可燃性气体在有足够氧或氧化剂及外部引燃源条件下,则有可能被引燃,也就是燃烧的开始。可燃气体的温度、组成和点火源是着火的必要条件。影响着火的高聚物特性是:①材料的闪点,即高聚物受热分解成的可燃性气体可被火焰或火花点燃的温度,通常它高于起始分解温度。②材料的自然