

课程目录



● 绪 论

● 第一章 高聚物的燃烧

● 第二章 阻燃机理及阻燃模式

● 第三章 阻燃剂

● 第四章 膨胀型阻燃剂及阻燃机理

● 第五章 阻燃性能测试方法及标准

第三章 阻燃机理及阻燃技术

阻燃机理按化学模式和物理模式分类：

化学模式

- **气相阻燃机理**：即抑制在燃烧反应中起链增长作用的自由基，使自由基浓度降至燃烧临界值以下；
- **凝聚相阻燃机理**：即在固相中阻止聚合物的热分解和阻止聚合物释放出可燃气体，或改变聚合物的热裂解途径，使热裂解有利于形成炭和水，大大降低可燃态产物的生成量。

物理模式

(1) 吸热效应：

其作用是使高聚物材料的温度上升发生困难，例如，硼砂具有10个分子的结晶水，由于释放出结晶水要夺取141.8kJ/mol热量，因其吸热而使材料的温度上升受到了抑制，从而产生阻燃效果。水合氧化铝的阻燃作用也是因其受热脱水产生吸热效应的缘故。另外，一些热塑性聚合物裂解时常产生的熔滴，因能离开燃烧区移走反应热，也能发挥一定的阻燃效果。

(2) 覆盖效应：

其作用是在较高温度下生成稳定的覆盖层，或分解生成泡沫状物质，覆盖于高聚物材料的表面，使燃烧产生的热量难以传入材料内部，使高聚物材料因热分解而生成的可燃性气体难于逸出，并对材料起隔绝空气的作用，从而抑制材料裂解，达到阻燃的效果。如磷酸酯类化合物和防火发泡涂料等可按此机理发挥作用。

(3) 稀释效应：

此类物质在受热分解时能够产生大量的不燃性气体，使高聚物材料所产生的可燃性气体和空气中氧气被稀释而达不到可燃的浓度范围，从而阻止高聚物材料的发火燃烧。能够作为稀释气体的有 CO_2 ， NH_3 ， HCl 和 H_2O 等。磷酸胺、氯化胺、碳酸胺等加热时就能产生这种不燃性气体。

第一节 气相阻燃机理

聚合物的燃烧是可燃物与氧化剂的一种快速氧化反应，通常伴随着放热、发光、火焰、发烟现象，并生成气态与凝聚态产物。聚合物热裂解产物的燃烧反应是按自由基反应进行的。

自由基：

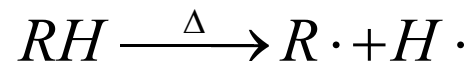
链反应过程中出现一些高活性的微粒，这些高活性的微粒具有不成对的价电子。如 $\text{H}\cdot$ （原子氢）、 $\text{HO}\cdot$ （氢氧基）、 $\text{CH}_3\cdot$ （甲基）等。

链反应：

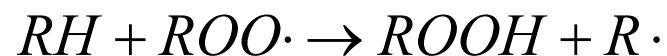
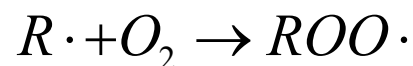
又称为连锁反应，它包含大量反复循环的连串反应的复合反应。这些自由基不稳定，一旦产生，它们往往能和其他分子作用生成产物和自由原子或自由基。这个过程一旦引发，便会自动地进行下去，如一条锁链，一环扣一环，直至反应停止。

聚合物的燃烧反应的自由基反应如下：

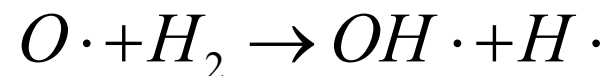
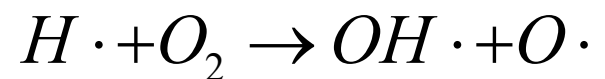
(1) 链引发反应：



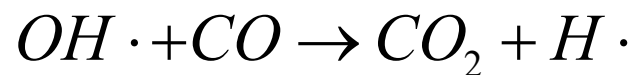
(2) 链增长反应：



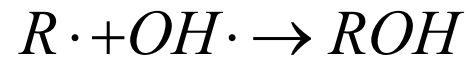
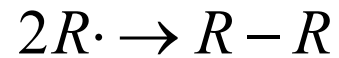
(3) 链支化反应：



但主要的放热反应如下：



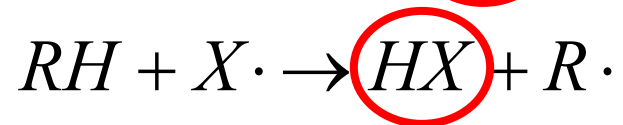
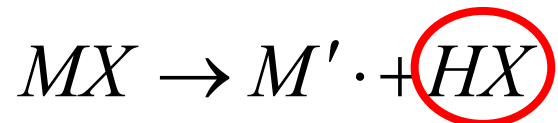
(4) 链终止反应:



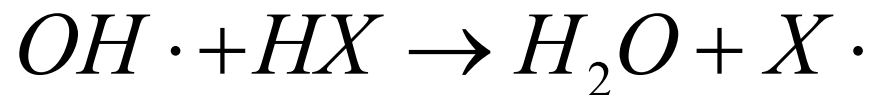
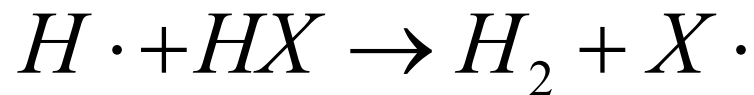
从聚合物燃烧反应可以看出，要抑制或减少其燃烧反应的发生，应阻止链支化反应，有效的办法是捕捉燃烧中产生是自由基 $H\cdot$ （原子氢）和 $HO\cdot$ （羟基）。

而气相阻燃剂的作用在于干扰聚合物的燃烧链

卤素化合物阻燃机理主要就是通过终止链支化反应的气相阻燃机理实现的



真正影响链支化的阻燃剂是卤化氢



卤化氢捕获传递燃烧链反应的活性自由基，生成活性较低的卤自由基，致使燃烧减缓或终止；以及，HX覆盖材料表面，稀释了空气中的氧而熄灭。

表3-1 碳-卤素键的键能

键	键 能 KJ·mol ⁻¹	开始降解温度 °C	键	键 能 KJ·mol ⁻¹	开始降解温度 °C
C _{脂肪族} -F	443~450	>500	C _{芳香族} -Br	335	360
C _{芳香族} -Cl	419	>500	C _{脂肪族} -I	222~235	180
C _{脂肪族} -Cl	339~352	370~380	C _{脂肪族} -C _{脂肪族}	330~370	400
C _{偶苯联} -Br	219	150	C _{脂肪族} -H	390~436	>500
C _{脂肪族} -Br	285~293	290	C _{芳香族} -H	469	>500

卤素的阻燃效率与它们的键能成反比，即阻燃效率：



第二节 凝聚相阻燃机理

凝聚相阻燃的基本点在于阻燃剂与被阻燃聚合物基质间存在**化学反应**，在被阻燃聚合物表面形成凝聚相（炭化层），隔绝了空气、阻止热传递、降低可燃气体释放量，从而达到阻燃的目的。且这种相互反应是在**低于聚合物的热裂解温度**下发生，并伴有**脱水**和**交联**两种主要的反应模式。

凝聚相阻燃机理的**两种**作用模式：

- (1) 脱水成炭
- (2) 交联成炭

炭的生成对抑制基体聚合物热降解和提高阻燃性能有着重要的作用

炭的生成会影响体系下一步的热降解：它在聚合物表面形成粘附的绝缘炭层，此炭层就会使聚合物与火焰隔绝，从而使进一步的热降解变得困难。

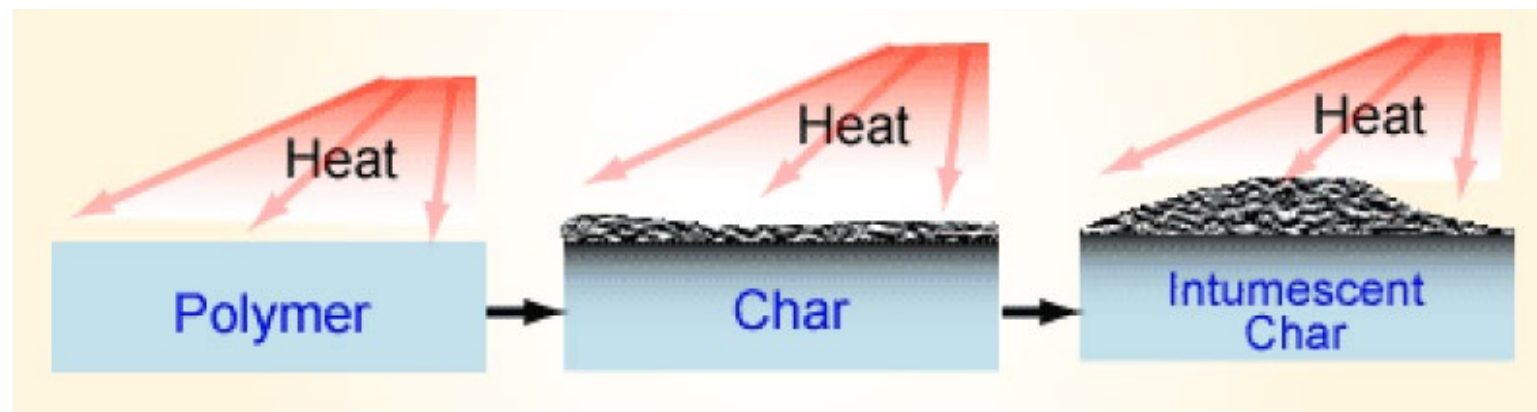
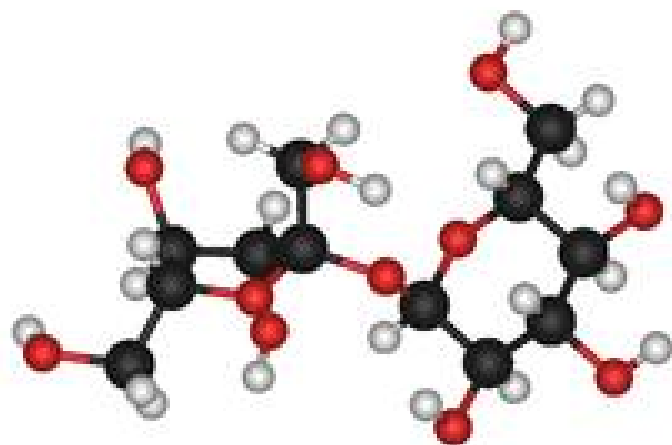
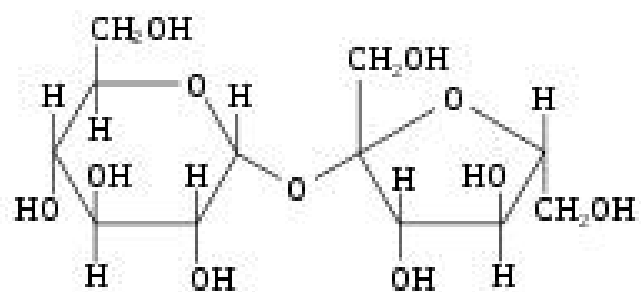


图 炭化层的形成过程



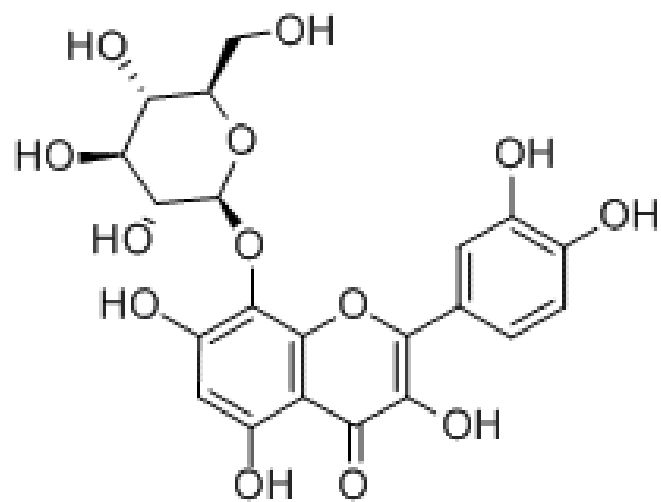
蔗糖



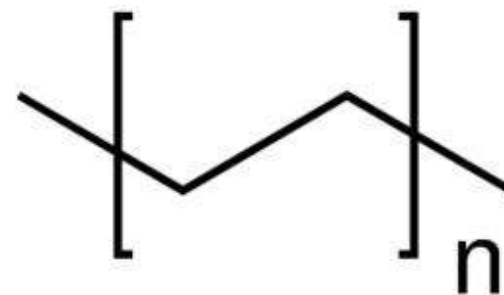
脱水成炭

对于一般高聚物而言，炭的燃烧是一个困难的过程，其本身LOI高达65%。一般来说，成炭率高的高分子聚合物，其极限氧指数（LOI）较高，成炭率达40%~50%的高聚物，其LOI值可高于30%。如纤维素，它可在一连串的脱水反应中产生 H_2O 、 CO_2 和炭。

例如，含磷化合物对不同聚合物的阻燃效率不同，这便是与被阻燃系统的脱水成炭情况有关。一般来说，对含氧高的聚合物，含磷化合物的阻燃作用较佳。如，约2%的磷即可赋予纤维素相当的阻燃性；而对聚烯烃（不含氧的高聚物），为获得相应的阻燃性，则需5%~15%的磷。



棉纤维素



聚乙烯

交联成炭

交联是线性高分子链间以共价键连接成网状或体状高分子的过程。如图所示，横线A、B、C、D、E、F分别代表线型高分子，竖线代表化学交联键。若这些交联键长度比交联点之间的长度小得多，则可近似地看做点，称之为交联点。

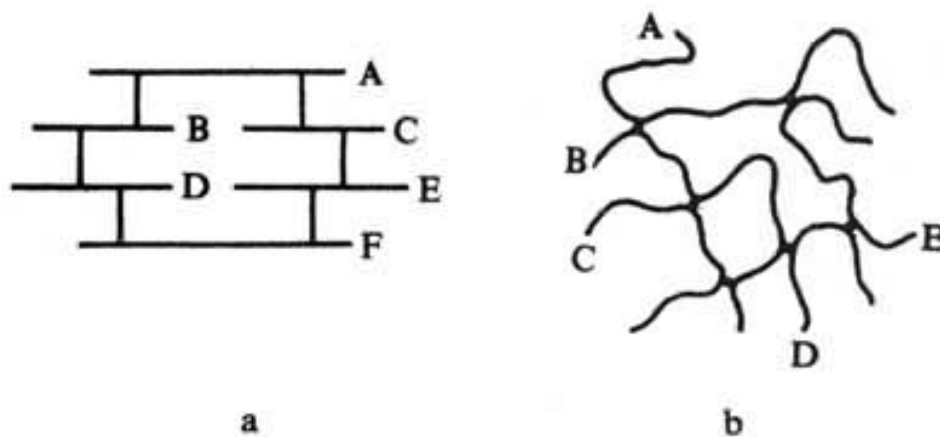


图3-3 线型分子交联 (a) 和网状结构 (b) 示意图

例如：聚苯乙烯（Polystyrene PS）热裂解时，主要形成单体和二聚物，几乎不生成炭，但将苯乙烯与乙烯基苄基氯共聚而成的交联PS与未交联的PS相比，前者的成炭性比后者高得多，交联的PS的成炭率高达47%。

机理：

- （1）交联可以促进聚合物分子结构的稳定化，因为交联可在聚合物分子链间形成额外的共价键，这种键比氢键和分子间作用力强。
- （2）交联可提高燃烧区高聚物的粘度，从而会降低可燃裂解产物向火焰区的转移速度，有利于阻燃。

第三节 成炭与阻燃

20世纪70年代中期，P. W. Van Krevelen 即已明确指出：如高聚物燃烧时生成炭层，可明显改善材料的阻燃性。且高聚物燃烧时生成的炭量与其氢指数有很好的相关性。

S. K. Brauman 在研究了一系列聚合物的成炭倾向后，得出下述3个关联高聚物燃烧过程与成炭性的一般原则：

- 成炭量增加1/3，生烟量减少1/2；
- 欲使烟密度 D_{\max}/g 小于100，成炭量至少应达30%；
- 欲使材料的阻燃级别达UL 94 V-0，成炭量也至少达30%。

炭层的阻燃作用

现有的研究已经证明，在高聚物燃烧过程中能提高成炭率的添加剂是十分有效的阻燃剂，促进成炭是降低高聚物可燃性的常用措施。

- 成炭能减少可在气相中燃烧的高聚物裂解碎片（即燃料），从而减少反馈至高聚物表面的热量，抑制高聚物的热裂解或燃烧。
- 由于炭层的导热性低和可将入射能量从高聚物表面再反射出去，因而可保护下层高聚物。
- 炭是传质的屏障，因为它能延缓高聚物分解产物的挥发和分解产物的反应。

- 在燃烧过程早期聚合物的迅速成炭，对发挥阻燃作用尤为有效；
- 炭化温度应高于聚合物的加工温度，但应低于聚合物气化为燃烧燃料的温度。

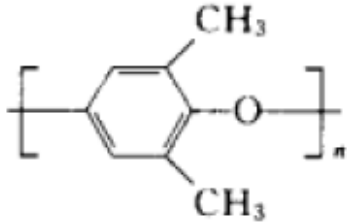
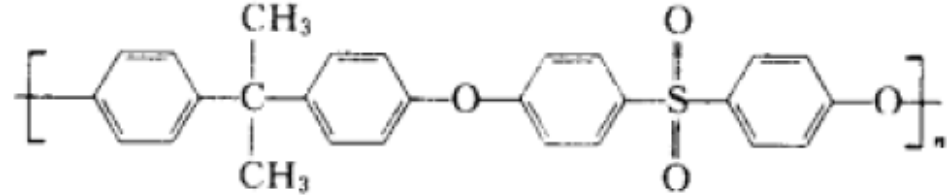
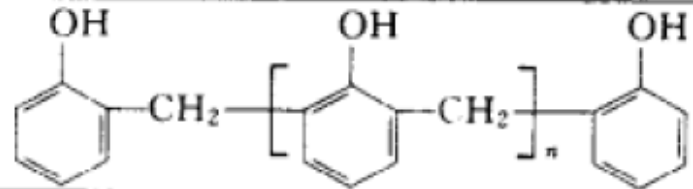
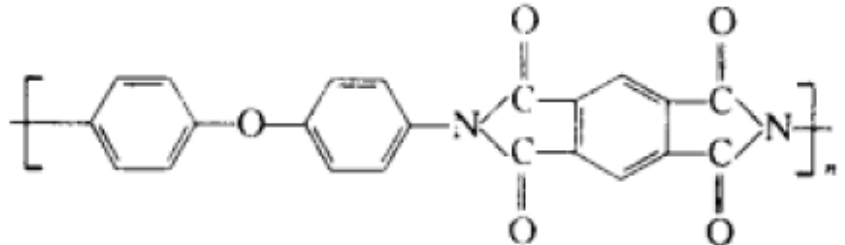

会自然生成炭的聚合物

- (1) 芳香族聚合物；
- (2) 烃类聚合物在某些实验条件下能生成一定量的炭；
- (3) 含卤素聚合物。

芳香族聚合物

图3-11 聚合物芳构化与LOI的关系

高 聚 物	分 子 结 构	LOI/%
聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-}_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	17.3
聚乙烯(PE)	$\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-}_n$	17.4
聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)	$\left[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O-C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-C(=O)} \right]_n$	20.6
聚碳酸酯 (PC)	$\left[\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-C(=O)} \right]_n$	25
聚芳酰胺 (PAA)	$\left[\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-NH-C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-C(=O)-NH-C}_6\text{H}_4\text{-NH} \right]_n$	30

高 聚 物	分 子 结 构	LOI/%
聚苯醚 (PPO)		31
聚砜 (PSF)		32
酚醛树脂 (PF)		35
聚酰亚胺 (PI)		41
聚苯硫醚 (PPS)		46~53

芳香族聚合物

主链上含有大量的芳香基的聚合物，其LOI比脂肪烃类聚合物高，因为含芳香环的高聚物燃烧时可缩合成芳构型炭，产生的气态可燃物产物少，而炭不仅本身的LOI值高达65%，而且形成的炭层能覆盖于燃烧着的聚合物表面而使火焰窒息。

表 4-2 常见高聚物的成炭率^①与氧指数的关系

聚 合 物	成炭率/%	LOI/%	C/C ₀ ^② /%
聚甲醛(POM)	0.0	15.0	96.2
聚丙烯(PP)	0.0	17.0	
聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)	0.0	17.0	
聚苯乙烯(PS)	0.0	18.0	
聚乙烯醇(PVAL)	0.0	22.0	
聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)	3.0	23.0	
聚氯乙烯(PVC)(含卤)	23.9	45.0	
聚碳酸酯(PC)	24.0	27.0	
聚苯醚(PPO)	29.0	31.0	
聚砜(PSF)	48.0	32.0	
聚酰亚胺(PI)(含杂环)	49.2	41.0	90.5
聚糠醇(PFA)	54.4	31.0	
聚苯并咪唑(PBI)(含杂环)	57.7	41.0	
酚醛(PF)	60.4	35.0	76.4

烃类聚合物在某些实验条件下能生成一定量的炭

烃类炭化的模式



图3-4 烃类高温下脱氢与断链反应

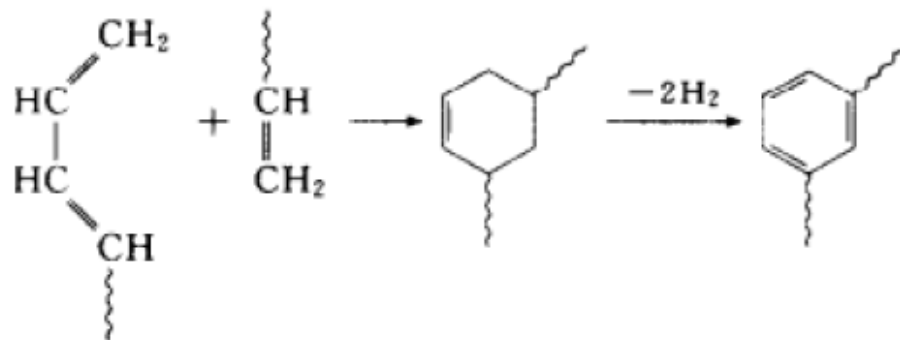


图3-5 二烯类与活化双键的反应

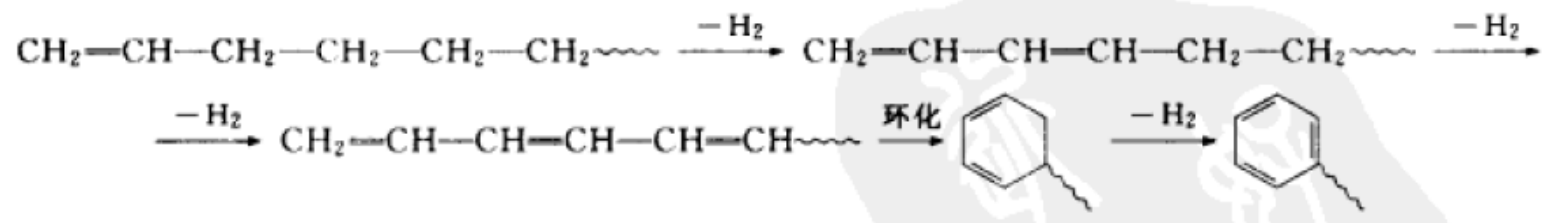


图3-6 二烯烃的脱氢反应

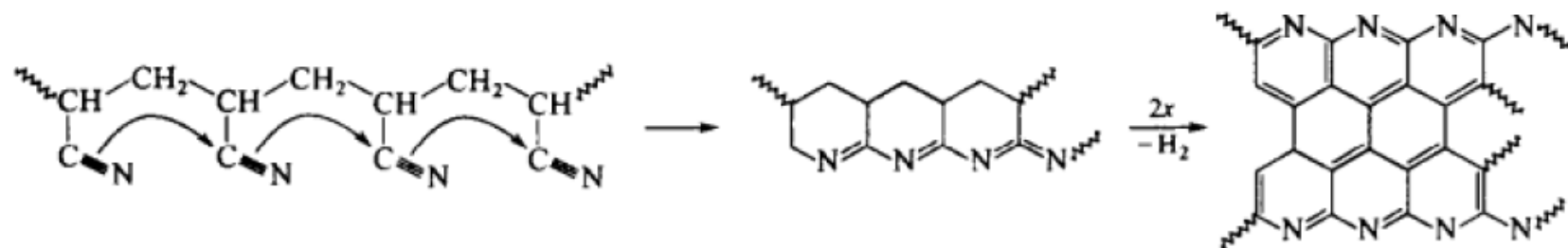


图3-7 聚丙烯腈加热成炭过程

阻燃科学的目的之一就是要促进这些炭的生成

含卤素聚合物

从烃键结构中除去氢和卤就会生成双键，这是芳化和交联可能发生的位置

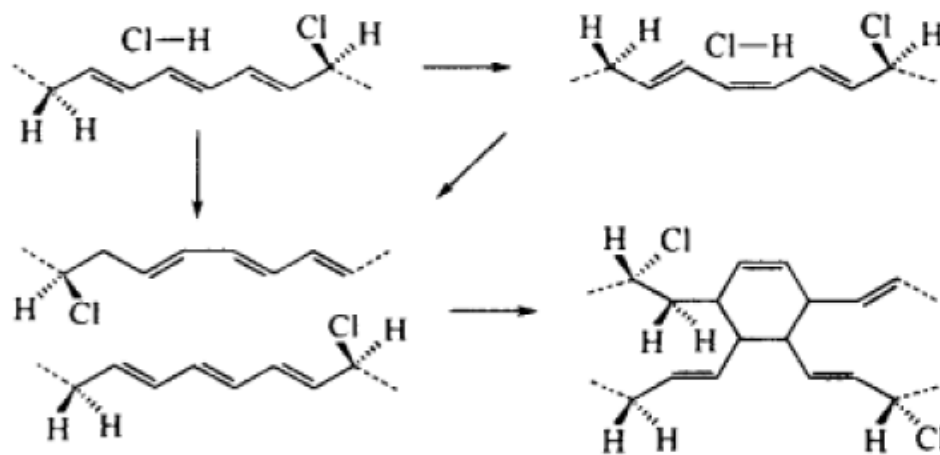


图3-10 PVC的成炭原理