

出國報告（出國類別：考察）

「參加 2012 阻燃材料技術學術年會
與參訪天津消防研究所」報告

服務機關：內政部建築研究所

姓名職稱：陳瑞鈴副所長

陳玠佑副研究員

派赴國家：中國大陸（廈門、天津）

出國期間：101 年 5 月 6 日至 101 年 5 月 11 日

報告日期：101 年 5 月 31 日

摘要

關鍵詞：阻燃材料、消防研究

本次考察自 101 年 5 月 6 日至 5 月 11 日，共參訪廈門及天津二個城市，除參加「2012 阻燃材料技術學術年會」，並參訪天津消防研究所，瞭解有關大型火災實驗中心(如燃燒試驗館、建築構件耐火試驗等)研究應用及檢測營運管理情形。會議中共計有 82 篇論文提出書面發表(詳細論文集典藏於本所圖書室)，主要研討了無鹵阻燃體系阻燃技術及機理、納米粒子與阻燃性能、中國阻燃工業現況與發展、阻燃劑相關法規標準進展，以及阻燃新技術、新產品的信息發布等重點課題。同時瞭解到建築材料耐燃阻熱發展新趨勢，包括中國阻燃材料應用情形、阻燃劑材料的環保問題、外牆保溫材料的阻燃性能暨應用情形，以及國際間阻燃技術與驗證標準規範之發展，本所防火研究成果論文「室內裝修材料底材防火性能探討」亦獲選排入議程。此外，參訪天津消防研究所暨國家固定滅火系統和耐火構件質量監督檢驗中心，對加深瞭解大型火災實驗中心(包括綜合試驗館、建築構件耐火試驗館、燃燒試驗館等)研究、應用及檢測營運管理情形，頗有助益。

本次交流所提出之心得及建議，除可做為本所防火科技計畫應用參考，並可提升防火實驗中心對於材料阻燃實驗檢證技術應用廣度，以及建立未來研究交流與合作聯繫之管道。

目 次

目 次	-----	III
第一章 緣起與目的	-----	1
第二章 考察過程	-----	2
第三章 心得及建議	-----	34
附錄-1 2012 阻燃材料技術學術年會-本所發表論文	-----	36
附錄-2 2012 阻燃材料技術學術年會-重要論文	-----	37

第一章 緣起與目的

中國阻燃學會成立於 1987 年 8 月，原名為中國兵工學會阻燃專業委員會。在 1989 年召開第一屆北京國際阻燃學術研討會前夕，經中國全國科協批准，對外稱中國阻燃學會。學會目前有 500 多個團體會員，主要是由從事阻燃技術的科研、生產、銷售的工礦企業、商貿公司、大專院校、科研院所、外國公司等單位組成。該學會依附在北京理工大學，是一個學術交流、阻燃新技術、新工藝、交流信息的學術團體，並定期在每年 5 月底 6 月初召開全國性阻燃學術年會，是全國阻燃行業的學術交流信息發布的高峰年會。每年年會除了邀請會員參與外，亦會邀請國際上對於阻燃研究相關產、學、研等各界人士參加。

中國材料阻燃技術的研發與應用已累積相當多年的經驗，在多次與國際交流後，應用上已制訂出相當完整妥適之綜合性標準與規範，包括應用等級的使用與分類、材料的基本化學性質等等，具有國際水準。以台灣目前建築防火材料規範而言，對於材料本身的化學性質與防火效能的要求，是分開獨立的，基於台灣的防火建材來源與中國息息相關，且未來台灣在此類材料的應用管理要如何精進與強化，本所為國家級建築防火研究機構，實有必要藉由參與該年會會議，以瞭解中國在此方面的最新發展趨勢，俾供防火科技計畫的研究啟發，並進一步回饋國內法規標準的修訂參考與借鏡。

天津消防研究所係為中國公安部消防局指導部屬消防研究單位之一，也是國家級研究暨監督檢驗機構，與本所建築防火研究的業務相近，且該所於近年來修建多種檢測試驗設備及場館後，其研發能量與技術都已達國際級水準。為加強本所防火研究的廣度與視野，並跟隨國際防火研究潮流，期望能藉由考察交流，瞭解彼此防火研究技術。

爰本計畫即安排參加本次「2012 阻燃材料技術學術年會」，以及參訪天津消防研究所暨國家固定滅火系統和耐火構件質量監督檢驗中心，考察效益除可做為本所相關科技計畫內容與研究課題之研擬參考，更可供做本所建築防火工程技術、消防科學的研究領域之拓展與啟發，進一步提升我國於進行建築防火材料性能式應用之效益。

第二章 考察過程

本次考察計畫自 5 月 6 日至 5 月 11 日合計 6 天，共分為 2 大部分。首先是 5 月 6 日至 5 月 8 日參加「2012 阻燃材料技術學術年會」，而 5 月 9 日至 5 月 11 日前往參訪天津消防研究所暨國家固定滅火系統和耐火構件質量監督檢驗中心)，行程安排如下表所示：

本次參訪行程表

日期	活動內容	備註
5 月 6 日(日)	1、台北-廈門 2、2012 阻燃材料技術學術年會報到	路程
5 月 7(一)~ 5 月 8 日(二)	3、2012 阻燃材料技術學術年會 (1) 瞭解國際阻燃技術與檢證標準規範之發展，以及建築材料耐燃阻熱發展新趨勢 (2) 蒐集國際無鹵阻燃材料與研發技術	
5 月 9 日(三)	4、廈門-天津	路程
5 月 10 日(四)	5、參訪天津消防研究所暨國家固定滅火系統和耐火構件質量監督檢驗中心 —瞭解有關大型火災實驗中心(如燃燒試驗館、建築構件耐火試驗館等)研究應用及檢測營運管理情形。	
5 月 11 日(五)	6、天津-台北	路程

以下就各段行程之考察內容分別概述。

一、2012 阻燃材料技術學術年會情形

本次考察活動第一站是於廈門參加「2012阻燃材料技術學術年會」，該年會假廈門市和悅大酒店舉行，由中國阻燃學會、北京理工大學阻燃材料研究國家專業實驗室、火安全材料與技術教育部工程研究中心主辦，會議主辦人為中國阻燃學會秘書長暨北京理工大學材料學院周政懋教授。

今（2012）年是學會成立的第25週年，因此吸引了來自中國科技大學、浙江大學、四川大學、北京化工大學、東北林業大學、福建師範大學、河北大學、中國林科院、溴科學與環境論壇（BSEF）等中外專家、企業主，共計300餘位代表的參加，為歷屆以來參與人數最多的一次。開幕式由中國阻燃學會秘書長周政懋教授和阻燃材料研究國家專業實驗室主任楊榮杰教授主持，並邀請了過去為中國阻燃事業做出傑出貢獻的資深專家蒞臨，頒發榮譽證書、獎牌表彰他們過去的貢獻。而學會秘書長周政懋教授也藉此機會，介紹了2011年度學會的工作情況，並對各位代表的到會表示熱烈歡迎。



周政懋秘書長介紹會議主協辦單位



周政懋秘書長說明會議重點

在2天的會議中共收納了有82篇論文書面發表（詳細論文集典藏於本所圖書室），主要研討了無鹵阻燃體系阻燃技術及機理、納米粒子與阻燃性能、中國阻燃工業現況與發展、阻燃劑相關法規標準進展，以及阻燃新技術、新產品的信息發布等重點課題。20餘位來自學術界與企業界的教授、專家和學者，就「提高無鹵阻燃體系阻燃效率與材料性能的方法」、「聚合物阻燃技術與凝聚相阻燃機理」、「無鹵阻燃劑及阻燃聚合物最新研究」、「聚合物/黏土複合體系中黏土的選

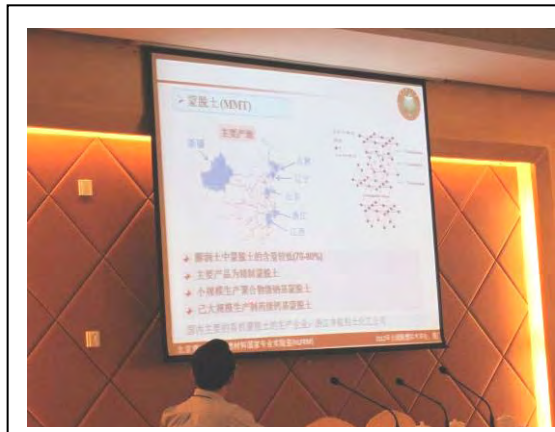
擇性分佈與阻燃性能的關係」、「阻燃材料結構設計與精細化研究」、「室內裝修材料底材防火性能探討」（由本所陳玠佑副研究員發表）、「羥甲基苯基次膦酸的合成研究」等課題提出精彩的專題學術口頭報告，獲得與會代表極高的迴響，整個會議期間，學術氣氛濃郁，參與代表提問踴躍，互動交流十分熱絡。



會議情形



會議情形

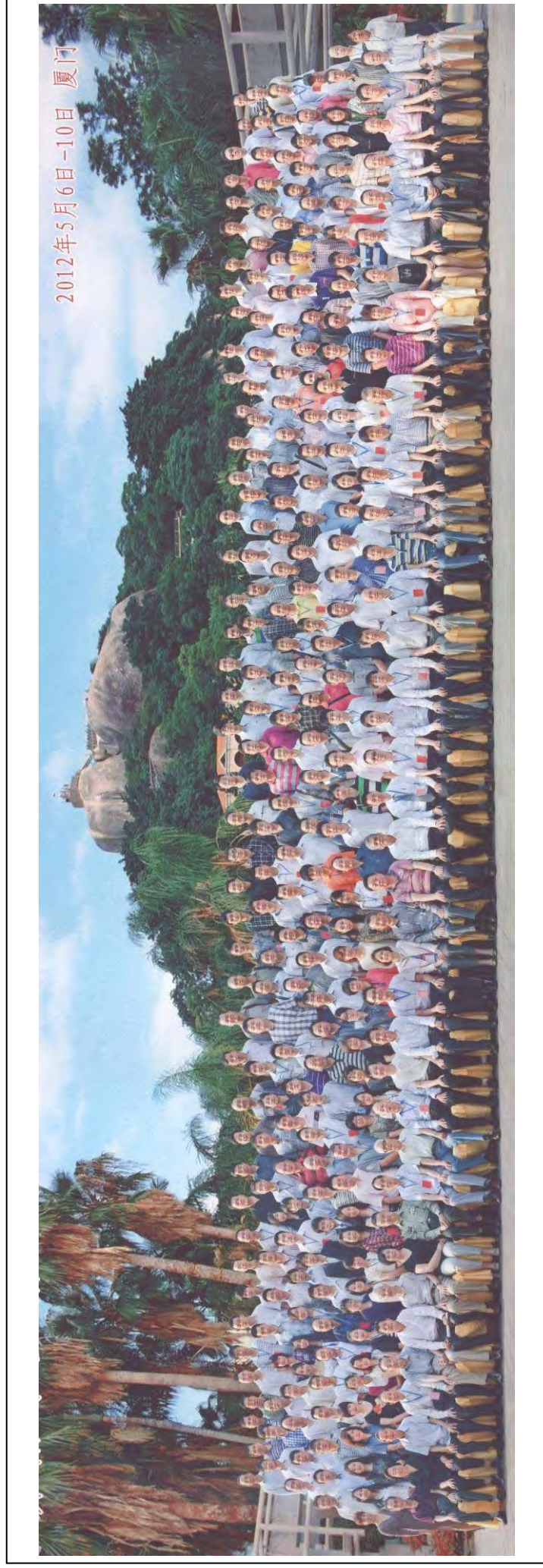


論文口頭發表情形



論文發表及交流情形

2012年阻燃學術年會的舉辦，對推動阻燃領域的研究與發展，促進有關阻燃學科最新技術和研究成果交流，以及加強該領域學術界與生產企業的緊密聯繫，都具有重要意義。



全體 300 餘位參與人員合影留念

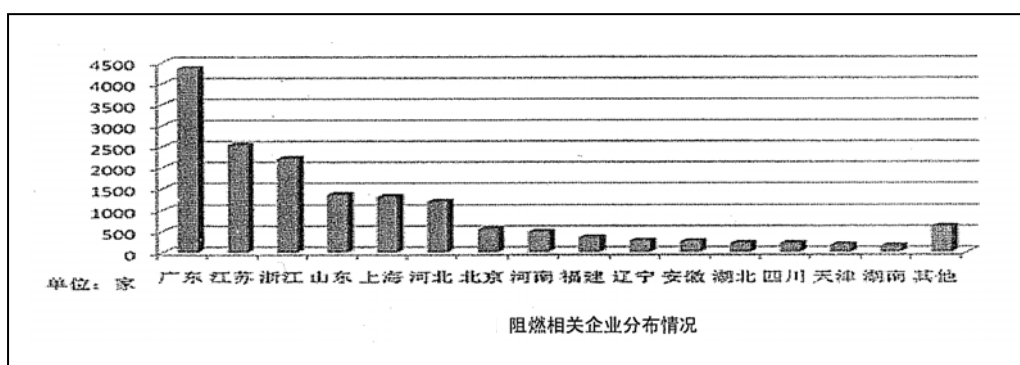
(一) 研討會重點

本次考察為瞭解建築材料阻熱耐燃發展趨勢，以及材料阻燃技術之檢驗標準與相關規範發展，重點分述如下。

1. 建築材料耐燃阻熱發展新趨勢：

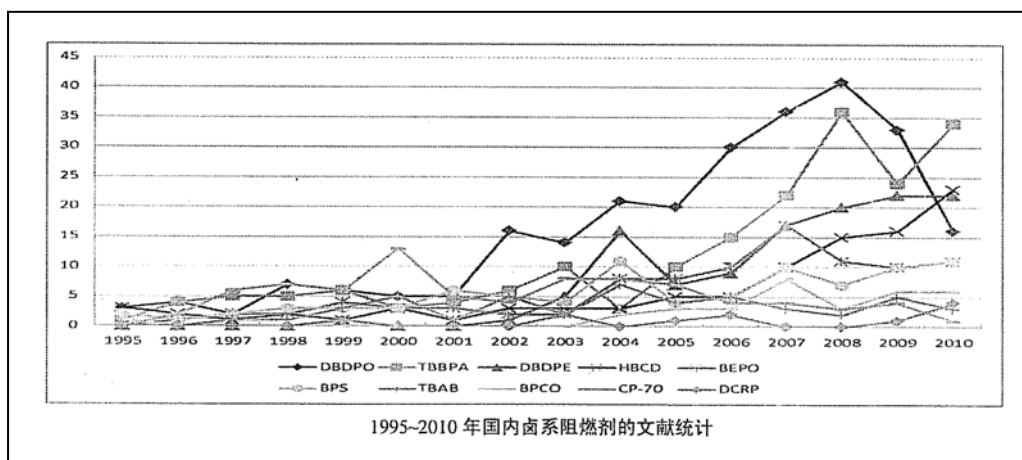
(1) 中國阻燃材料應用統計概述

從研討會文獻得知，阻燃材料工業由高分子材料工業和化學工業組成，在過去 50 年裡迅速發展，美國是從 20 世紀 60 年代開始研發應用阻燃塑料、橡膠、紡織品，而中國則源於 20 世紀 70 年代中期。截至 2011 年，中國從事阻燃劑、阻燃材料和製品生產的貿易企業，約有 16,300 家，其中生產企業約有 11,770 家，佔企業總數的 72%，且多分佈於沿海交通便利、經濟發達地區，內陸地區數量較少。而且根據統計，江浙一帶以磷系阻燃劑為主，山東以溴系阻燃劑居多，廣東則擁有較多的阻燃產品。同時，經過 30 餘年的發展，中國的高等院校、研究院所、企業集團都設立了阻燃劑和阻燃材料的科研實驗室，至 2011 年為止，這些科研機構至少有 220 個，其中高等院校 71 所、研究院所 62 所、公司企業 89 間，對於投入龐大的產學研數量，也證明中國的阻燃材料的需求量實在驚人。由於中國市場的供給能量高，台灣目前的對於阻燃材料的使用，或許也因此與其有著正比的關係。



目前中國主要的鹵系阻燃劑，包括有十溴二苯醚（DBDPO）、四溴雙酚 A（TBBPA）、十溴二苯乙烷（DBDPE）、六溴環十二烷（HBCD）、溴化環氧樹脂（BEPO）、溴化聚苯乙烯（BPS）、八溴醚（TBAB）、四溴雙

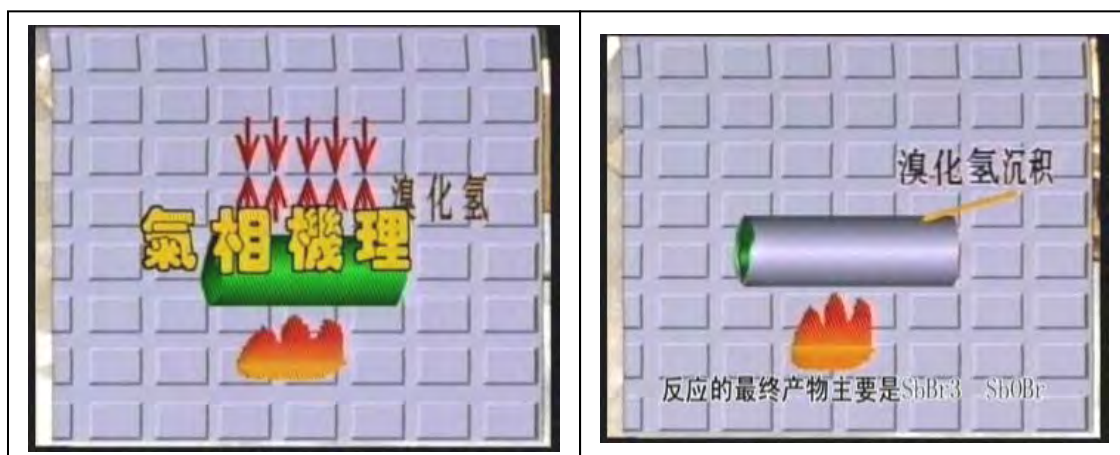
酚 A 聚碳酸脂齊聚物 (BPCO)、氯化石蠟 70 (CP-70) 及得克隆 (DCRP) 等等。



(2) 阻燃劑材料的環保問題

隨著近幾年經濟成長快速，建築物的高層化、大型化、複合化，致使建築物中形成豎井增加，當火災發生時所產生的煙氣和火焰，擴散迅速，一般而言，高層建築火災的煙氣和火焰水平流速為 $0.5 \sim 1\text{m/s}$ ，垂直接流速為 $3 \sim \text{m/s}$ ，因此在無阻擋的情形下，一棟百米高的大樓，在 $2 \sim 5$ 分鐘內，煙氣和火焰就可以從起火端迅速蔓延至另一端，甚至透過所謂煙囪效應，在一分鐘內迅速達到頂層。因此，電子電器材料、汽車、高層建築之室內裝修材料、生活家具、電器、擺飾品，甚至交通運輸（高速鐵路、飛機）等等，考慮防火安全的需要以及爭取避難時間，所使用的材料都強制要求須具備阻燃、耐燃能力，以確保人命及財產安全。這也是中國在近幾年一再地透過阻燃材料技術的研發與應用之原因，以致對於阻燃材料的需求量，逐年升高。

阻燃劑的分類，可以分為無機阻燃劑和有機阻燃劑 2 大類。其中無機阻燃劑包含有銻系、磷系、硼系、鉬系、含硅系、錫系、鋁系、鎂系阻燃劑。而有機阻燃劑，可細分為反應型與添加型阻燃劑，反應型阻燃劑以溴系、氯系及磷系為代表，至於添加型，則以溴系、氯系、磷系、溴磷系、氟系、硅系有機阻燃劑為代表。



阻燃劑原理（1）-溴系



阻燃劑原理與表現（2）

第1大類 無機阻燃劑	
銻系阻燃劑	三氧化二銻、五氧化二銻、膠體五氧化二銻、銻的鹵化物、銻酸鹽
磷系阻燃劑 磷、氮系阻燃劑	紅磷(赤磷)、微膠囊化紅磷、磷酸氫二銻、磷酸二氫銻、聚磷酸銻、磷酸密銻、三聚氰銻焦磷酸酯(鹽)
硼系阻燃劑	水合硼酸銻、硼砂、硼酸鹽類、偏硼酸銻等
鉬系阻燃劑	三氧化鉬、八鉬酸銻、鉬酸銻系列、鉬酸鈉
含矽阻燃劑	二氧化矽、玻璃纖維(成份 SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、CaO、MgO、Na ₂ O) 矽酸鹽、滑石粉等
錫系阻燃劑	銻酸鹽銻、SnO ₂ 、水合 SnO ₂
鋁系阻燃劑	氫氧化鋁(水合氧化鋁)、鋁酸銻
鎂系阻燃劑	氫氧化鎂

第 2 大類 有機阻燃劑(一)		
反應型	溴系	四溴雙酚 A 烴乙基醚 四溴鄰苯二甲酸酐 四溴雙酚 A 烯丙基醚 三溴苯酚 二溴苯基縮水甘油醚 四溴苯酐 四氯苯酐 四氯苯醚(氯丹)
	氯系	氯橋酸酐(海特酸酐)等
	磷系	DOPO(9,10-二氫-9-氧-10-磷雜菲)系列衍生物等

第 2 大類 有機阻燃劑(二)		
添加型	溴系	十溴二苯醚、十溴二苯乙烷、八溴醚、六溴環十二烷、三(2,3-二溴丙基)三異氰酸酯(TBC)、六溴苯、雙(2,3-二溴丙基)反丁烯二酸酯(FR-2)、二溴新戊二醇、溴化聚苯乙烯、聚三溴苯酚、四溴丁烷等
	氯系	六氯環戊二烯、氯化聚乙烯等
	磷系	甲基磷酸二甲酯(DMMP)、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯等
	溴磷系	三(2,4-二溴苯基)磷酸酯、脂肪族含溴磷酸酯(R-900)
	氰系阻燃劑	三聚氰胺(MEL)、三聚氰胺氰尿酸酸鹽(MCA)
	矽系有機阻燃劑	有機矽烷系列、二甲基矽烷等

鹵素是元素周期表上的第VIIA族元素（IUPAC新規定：17族），包括氟（F）、氯（Cl）、溴（Br）、碘（I）和砹（At），鹵素有著無機化學反應和有機化學反應。在無機化學反應中，氯的存在範圍最廣，常溫下，氟、氯是氣體、溴是液體，碘和砹是固體。根據學理文獻指出，鹵素的氧化物都是酸酐。像二氧化氯（ClO₂）這樣的偶氧化態氧化物是混酐。只由兩種不同的鹵素形成的化合物叫做互鹵化物，其中顯電正性的一種元素呈現正氧化態，氧化態為奇數。這是由於鹵素的價電子數是奇數，周圍以奇數個其它鹵原子與之成鍵比較穩定(如IF₇)，但重點是互鹵化物都能水解。

在有機化學中，鹵族元素經常作為決定有機化合物化學性質的官能團存在。鹵素的物理特性和化學特性明顯區分與於它對應的烴鏈的主要原因，在於鹵素原子（如 F、Cl、Br、I）與碳原子的連接，即 C-X 的連接，明顯不同於烴鏈 C-H 連接。有機鹵化物的製成，可通過加成反應，在一個未飽和烴鏈加入鹵素，此為最簡單的方式，如： $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{Br})\text{-CH}_3$ ，不需要催化劑的情況下，產率 90% 以上。

各种有毒气体的允许浓度					
气体名称	允许浓度		气体名称	允许浓度	
	ppm	mg/m ³		ppm	mg/m ³
一氧化碳	50	35	二氧化氮	5	9
一氧化氮	25	30	氟化氢	10	11
氯化氢	5	7	丙烷	1000	1800
二氧化碳	5000	9000	甲醛	5	6
氯气	1	3	二氧化硫	20	60
二氧化硫	5	13	苯	25	80
硫化氢	10	15	光气	0.1	0.4

一些聚合物燃烧性能数据							
物性	名称	低密度聚乙烯	聚丙烯	聚苯乙烯	聚酰胺 (尼龙-6)	聚氯乙烯	聚四氟乙烯
比热容 (kJ/kg·°C)		2.301	1.925	1.339	1.590	0.837~1.172	1.046
热导率/10 ⁻⁴ ·cm		0.0~10.0	2.8	1.4~3.3	5.9	3.7~7.0	6
熔点/°C		105	176	92 (软化点)	225	219 (软化点)	317
分解温度/°C		325~450	328~410	305~400	310~380	200~300	500~530
着火点/°C		350	570 (纤维)	495	424	>530	>530
引火点/°C		340	—	370	420	>530	—
密度/(kg/m ³)		46.410	43.957	2.927	30.040	18.054	4.205
表面燃烧速度/(m/min)		7.02~30.43	17.75~40.64	12.7~63.5	自灭	自灭	不燃
火焰传播速度	空气中	0.641	—	0.932	—	0.10	—
	氟气中	0.025	—	0.30	—	0.10	—

聚合物的毒害数值 (1)

常見的阻燃劑中存在著有鹵無鹵的環保問題，每種阻燃劑都有其獨特的毒理與環保屬性，不過，有鹵阻燃材料中因為水溶性的問題（容易水解）而成為最大弱點，亦即有了材料污染遷移的環保問題，這也是歐洲環保聯盟強烈禁用的原因。而且聚合物的毒化性質，目前在國際上深受討論與爭議，有一些國家的學派仍堅持認為是無害的，例如中國即是。在本次年會研討過程中，發現還是有相當多的學者提出的阻燃技術，與歐洲環保團體所倡導的無鹵觀念背道而馳，甚至表示欲爭取世界各國對於有鹵材料的支持。或許隨著人類永續發展的意識抬頭，未來勢必將迫使中國阻燃技術的研發，朝向無鹵阻燃體系的方向而行。

一些塑料基体聚合物的热分解产物和燃烧生成物		
聚合物名称	热分解生成物	燃烧生成物
聚烯烃	烯烃、链烷烃（如石蜡、石蜡油）	CO、CO ₂
聚苯乙烯	苯乙烯单体、二聚体、三聚体	CO、CO ₂
聚氯乙烯	氯化氢、芳香族化合物、多环碳氢化合物	HCl、CO、CO ₂
含氟树脂	氟乙烯、全氟异丁烯	
聚丙烯腈	丙烯腈单体、氰化氢（HCN）	CO、CO ₂ 、NO ₂
聚甲基丙烯酸	甲基丙烯酸甲酯（单体）	CO、CO ₂
聚乙烯醇	乙醇、乙酸	CO、CO ₂ 、乙酸
尼龙-6	ε-己内酰胺	CO、CO ₂ 、NH ₃
尼龙-66	胺、CO、CO ₂	CO、CO ₂ 、NH ₃
酚醛树脂	苯酚、甲醛	CO、CO ₂ 、甲酸
脲醛树脂	氨、甲胺、碳残焦	CO、CO ₂ 、NH ₃
环氧树脂	苯酚、甲醛	CO、CO ₂ 、甲胺
聚对苯二甲	链烷烃、安息香酸	CO、CO ₂
聚硅酮	二氧化硅、CO ₂ 、甲酸	SiO ₂ 、CO、CO ₂ 、甲酸

各种材料燃烧时所产生的毒气成分	
有毒气体或蒸气名称	材料名称
一氧化碳、二氧化碳	所有含碳的可燃材料
氯化氢	赛璐珞、聚氨酯
氰化氢	木材、丝绸、皮革、含氮塑料、纤维材料、纤维素塑料、人造丝
丙烯醛	木材、纸张
氯化硫	橡胶、聚硫橡胶
氯化氢、溴化氢、氟化氢、光气	聚氨酯、含卤阻燃塑料、含氟塑料
氨	三聚氰胺、尼龙、尿素、甲酰胺树脂
乙醇	酚醛、木材、尼龙、聚酯树脂
苯	聚苯乙烯
重氮精	泡沫塑料
异氰酸酯	聚氨酯甲酸泡沫

(3) 外牆保溫材料的廣泛應用

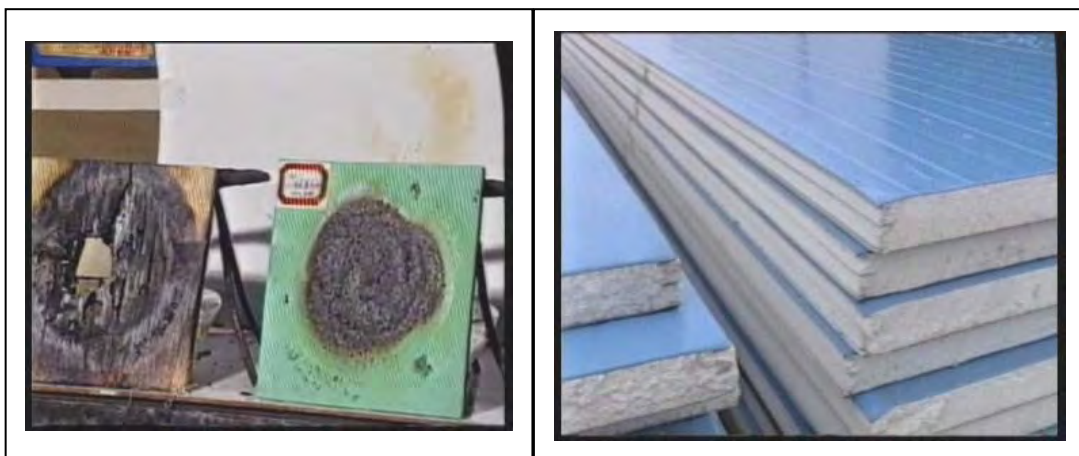
由於中國地域相當大，各地氣候變化明顯，對於所居住的建築物常採用外牆保溫材料。對於外牆保溫材料的燃燒熱值，常用氧彈量熱儀進行試驗測試。常見的外牆保溫材料主要有下列幾種：有機材料以聚氨酯、聚苯乙烯（EPS 和 XPS 均有）、酚醛為主；無機材料則由硅酸鈣版、水泥砂漿、岩棉、無機質防火纖維板、玻化微珠、膨脹珍珠岩、膠粉聚苯顆粒等組成，此外，還有做為材料夾層的玻纖網格布和粘結劑等。本次會議中有篇「幾類典型外牆保溫材料燃燒熱值探析」的論文發表，以 GB/T14402-2007《建築材料及製品的燃燒性能-燃燒熱值的測定》為依據，探討了上述常用的外牆保溫材料之防火性能，明顯比較出聚苯乙烯、聚氨酯、酚醛有機材料的燃燒熱值均達到 20MJ/kg 以上，具有很高的火災危險性。因此，在實際使用上應特別注意，尤其聚苯乙烯燃燒熱值高達 35MJ/kg，遠超過聚氨酯和酚醛的 25MJ/kg 左右。硅酸鈣版、水泥砂漿、岩棉等幾類無機材料燃燒熱值都很小，一般都在 1MJ/kg 左右，火災危險性較低。至於玻纖網格布也達到 4MJ/kg，但在使用上仍須注意。

對於複合性材料有了新的標準 GB 8624-2006，其中分為：

A1 級	均勻製品或	主要成分燃燒熱值 PCS	$\leq 2.0 \text{ MJ/kg}$
		外部次要成分燃燒熱值 PCS	$\leq 2.0 \text{ MJ/kg}$
		內部次要成分燃燒熱值 PCS	$\leq 1.4 \text{ MJ/kg}$
		整體製品的總熱值 PCS	$\leq 2.0 \text{ MJ/kg}$
A2 級	非均勻製品	主要成分燃燒熱值 PCS	$\leq 3.0 \text{ MJ/kg}$
		外部次要成分燃燒熱值 PCS	$\leq 4.0 \text{ MJ/kg}$
		內部次要成分燃燒熱值 PCS	$\leq 3.0 \text{ MJ/kg}$
		整體製品的總熱值 PCS	$\leq 4.0 \text{ MJ/kg}$

由該研究指出，只要有含有機材料的複合外牆包溫材料均無法符合新標準的要求，而舊標準 GB 8624-1997 中也指示規定了樣品的總燃燒熱值 $\text{PCS} \leq 4.2 \text{ MJ/kg}$ 。

另外，由這篇文章除了看出因為材料組成成分的不同，致使其碳氫比存在差異，造成最終的燃燒熱值不同，更顯示出外牆外保溫材料的選用將嚴重影響建築物的防火安全。中國 GB/T14402-2007 及 GB 8624-2006 的標準是測定材料的燃燒性能為主，但若要用於建築物時，則應該要回歸至 GB 20286「公共場所阻燃製品及組件燃燒性能」，並以分級方式進行使用。基於具有龐大外牆保溫材料市場的中國而言，如何有效的針對數以萬種的化學產品，均能有所管制使其達到標準，在本次會議中並無法得知，僅能推估中國對於外牆保溫材料使用有機材料的管制，的確是有進步的。



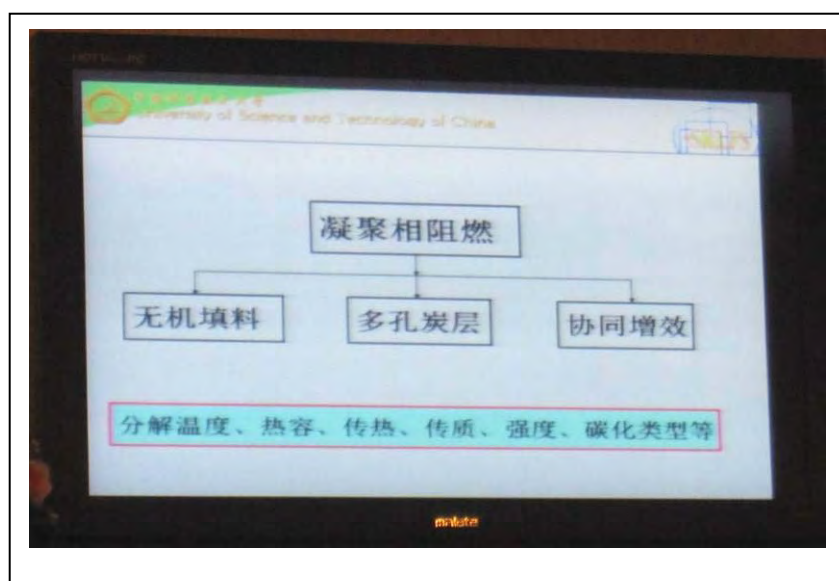
外牆保溫材料

2. 國際阻燃技術與檢證標準規範之發展

(1) 國際間阻燃技術發展趨勢

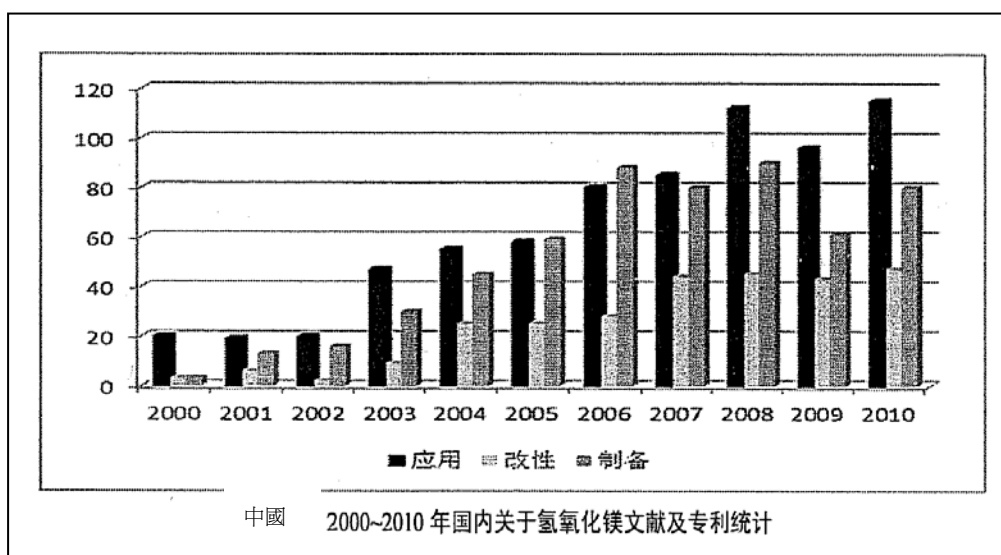
過去常用的一些含鹵素阻燃劑被世界上有些國家限制使用後，中國開始尋找這些阻燃劑的替代產品，其中不含鹵素的阻燃劑受到廣泛的關注。然而，對於某些高分子材料品種，由於其固有的燃燒特性和阻燃機理，無鹵阻燃劑的阻燃效率很難達到一些含鹵阻燃體系的阻燃程度，導致阻燃劑用量增加，結果反而惡化了材料的其他性能。因此，中國的檢驗標準與規範，也開始對於這些阻燃產品的特性，提出了相關的研究，並回饋到檢驗標準與規範中。

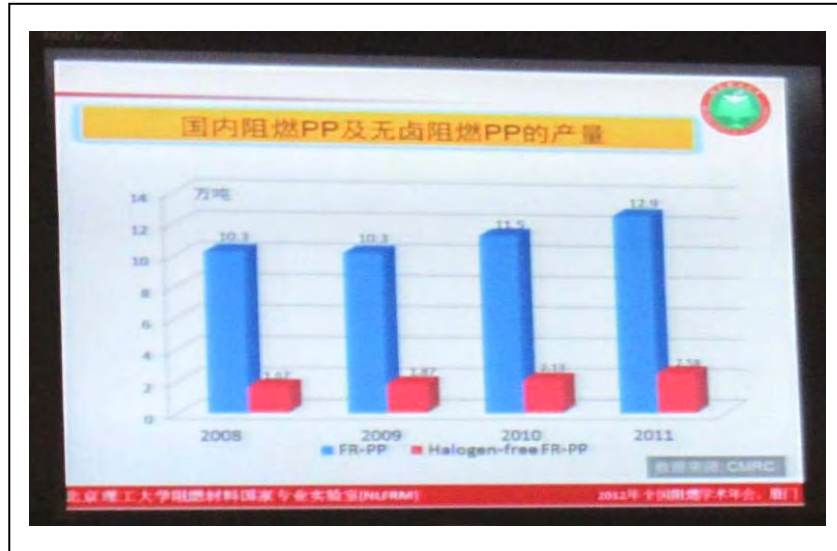
國際上有關磷系阻燃劑、氮系阻燃劑、矽系阻燃劑等無鹵阻燃劑的發展趨勢，無鹵和綠色環保型阻燃劑仍為主流。但為了改善無鹵阻燃劑的阻燃效果，還是以「粒度超細化」、「表面性質改良處理」和「協同複配處理」為主要方向。鹵系阻燃劑燃燒時會生成有毒的致癌物，因而無鹵阻燃劑及對環境無害的阻燃劑的需求將會成長。開發高效阻燃劑，不僅能減少阻燃劑對基材機械物理應用性能的影響，同時可以減少污染、降低成本。具有多種功能的阻燃劑的發展也特會受到重視，如增加韌性、抗靜電性、增塑性等。另外，如何以複配技術開發出性能優異的新型阻燃劑，是阻燃研發的重要研究課題，也是阻燃劑發展非常重要的方向。



凝聚相阻燃技術重點

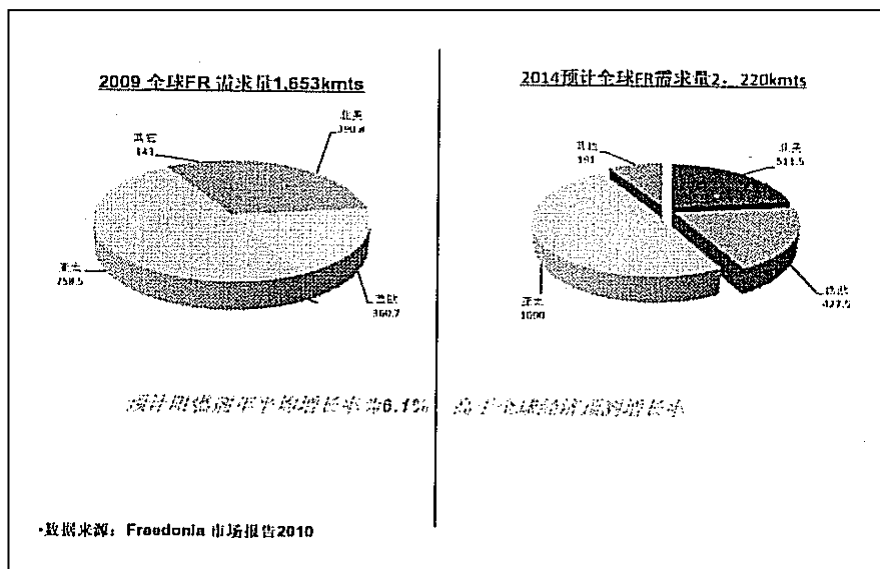
過去自 2010 年以來，大陸對溴係阻燃劑需求上升，溴素阻燃劑價格持續上漲，而溴系阻燃劑的生產原料三氧化二銻亦是快速飛漲，所以造成溴系阻燃劑的市場發展受到了一定程度的抑制。只不過如前開所述，國際綠色環保意識抬頭，中國仍不得不朝向無污染的技術研發，從研討會中得知，中國開始重視氫氧化鎂的表面改性與應用，其有著比氫氧化鋁更加優異的阻燃抑煙性能，因此氫氧化鎂在近年來得到高速的發展。另外對於紅磷的研究也積極展開，磷系阻燃劑的基礎原料即為「磷」，「磷」在大陸境內的儲存量極為豐富，且供應充足與價格穩定，使磷系阻燃劑的生產原料保持了穩定的供應，因此中國預估在未來 10 年內，磷系阻燃劑將會有快速發展的趨勢。紅磷為一種重要的無機阻燃劑，且紅磷母粒阻燃劑的專利多來自亞洲中國，近年更由天津阻燃技術研究所率先成功研發出白度化微膠囊紅磷阻燃劑，對於無鹵產品的應用也日漸成長。中國未來對於阻燃材料的性能要求與技術的發展，將朝向無鹵阻燃技術之環保化與低毒化發展。因此本次年會中也開始有學者提出「提高無鹵阻燃體系阻燃效率與材料性能的方法」、「無鹵阻燃劑及阻燃聚合物最新研究」、「一種新型的雙功能無鹵阻燃固化劑的制備及在普通環氧樹脂的應用」之研究論文。





中國阻燃 PP 及無鹵阻燃 PP 的產量

由溴科學與環境論壇 (BSEF) 學者韓頌青博士發表論文「阻燃劑相關法規標準進展及行業可持續發展有效措施 VECAP」中可知，全球對於阻燃劑的需求量將從 2009 年的 1,653kmts，預估提升至 2014 年的 2,220 kmts。而對於國際防火法規與標準趨勢，則趨於國際化與統一化，此一觀察論點確實無訛，綜觀防火技術發展，在目前的各國技術上，除了受到國情文化的影響外，為了人類永續生存發展的概念，的確會朝向國際調和的階段。



學者對全球阻燃需求量統計及預估

另外，從該論文發表中也得知，該學者認為阻燃劑是受法規驅動的產業，意味著是被動改變，加上國際間化學品監督監管法規的改革，如 REACH、ROHS、《歐盟物質和混合物的分類、標籤和包裝 CLP 法規》、美國的綠色化學行動、CEPA（加拿大環保部）、METI（日本經濟產業省）等相關法規、無鉛指令、UL（Underwriters 實驗室）標準、IEC（國際電工委員會）標準、中國 GB 標準等等，在產品的應用，就必須受到所屬研發及使用地區的管制。



防火法規與標準趨勢

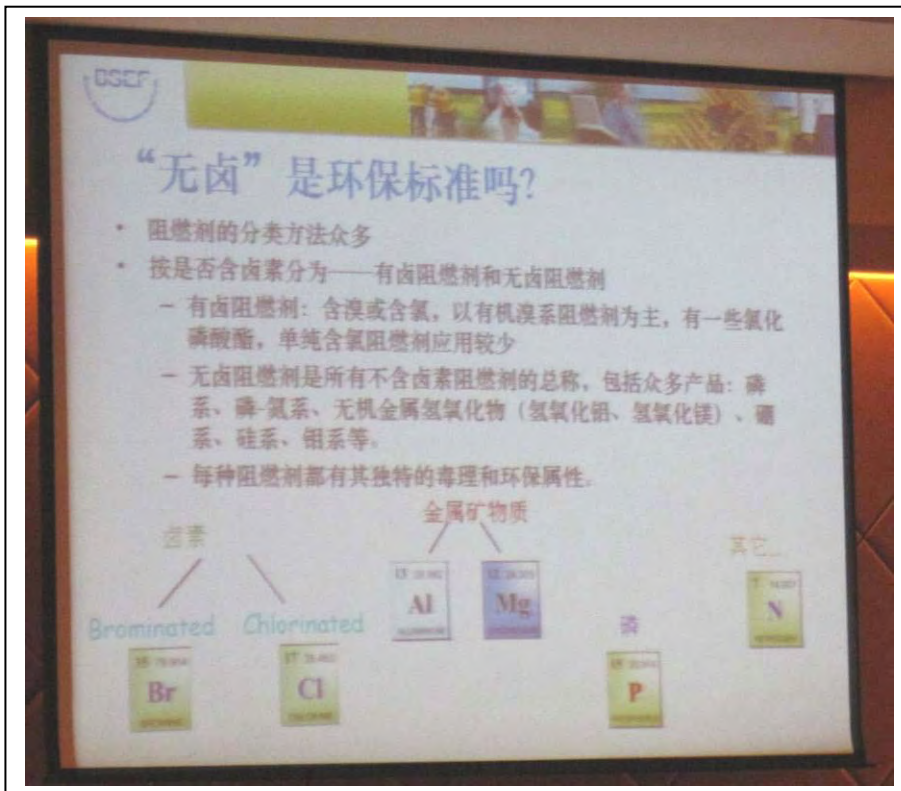
由於歐盟有著嚴格的化學品管理體系，通常為其他地區的典範，如 REACH 和 ROHS。REACH 化學品的管理基於風險（考慮到曝露）和危害： $風險 = 危害 \times 曝露$ ，另外也引入了逐步淘汰高度被關注的物質（如：CMR、PBT 和環境內分泌干擾物）的體系，同時對高度法規物質（在沒有可替代物的情況下）的關鍵性用途，給予有時間限制的授權。



REACH 最新情况 (2012年2月高度关注物质清单)


- SHC授权清单
 - 总计14种物质
 - 与阻燃剂相关的产品：
 - 三(2-氯乙基)磷酸酯 (TCEP)
 - 六溴环十二烷HBCD
- SHC待列入物质
 - 总计73种物质 (截止2011年11月19日)

<http://echa.europa.eu/web/guest/candidate-list-table>




學者提出無鹵是否環保的思考模式(1)

而 ROHS 法規的修訂，該學者認定沒有任何法規歧視整個溴系家族阻燃劑或者支持無鹵，並認為僅僅由於含有某種化學元素，就將某大類阻燃劑定為不可用，堅持認為沒有科學依據。此一論點，意味出中國某些學派，仍堅持使用有鹵阻燃劑，與國際間環保意識有著極大的衝突與落差。



环境友好阻燃剂应具备的条件

- 必要条件
 - 满足防火标准和法规要求
 - 满足其他相关法规如化学品监管法规要求
 - 满足或超过基本的物理机械性能
- 整个生命周期对环境的影响---努力达到环境零释放
 - 利用VOCs防止从制造到加工过程中的释放
 - 耐用, 可循环利用, 实现低风险的再加工和再利用
- 阻燃剂结构本身具有以下属性 (非PBT)
 - 不迁移
 - 不易进入生物组织
 - 没有毒性



“环境友好阻燃剂新概念”

- > 有科学证据 (不具备持久性、生物累积和毒性---非PBT物质)
- > 符合相关法律法规要求 (相关化学物质监管法规, REACH, TSCA 等)
- > 化学结构本身具备环境友好元素 (如: 高分子量 MW 低挥发性, 可循环回收再利用, 历史研究数据, Sound disposal, 节能 等.)

聚合型或反应型阻燃剂是环境友好阻燃剂的发展方向之一

學者提出無鹵是否環保的思考模式 (2)

(2) 檢證標準規範

對於阻燃產品的標準與規範而言，目前中國仍以 GB 20286「公共場所阻燃製品及組件燃燒性能」為主，該標準適用的範圍與對象是人員密集場所及公共娛樂場所使用的可移動或可更換的阻燃製品，該標準亦為根據 GB 8624「建築材料及製品燃燒性能分級」與 GB 50222「建築內部裝修設計防火規範」，並結合相關產品的實際狀況而制訂的。

GB 20286 標準規定了公共場所用阻燃製品的定義及分類、燃燒性能要求和標識、標識管理等內容。過去中國實施 GB20286 過程中，由於涉及管制的阻燃產品種類過多，消防部門監督管理難以確實，加上部分阻燃產品在仍未成熟，因此該標準在修訂時，如何根據實際情況條件來制訂需要強制實施阻燃標識管理的阻燃製項目，實在存疑。不過以 GB 20286 而言，在因應國際環保潮流之考量下，修改後的規定在若更接近於世界其他多數國家的做法時，並先從防止火災發生或火勢迅速蔓延擴大之技術條件較成熟的阻燃製品的產品開始，在一定的範圍內進行推廣應用，的確能收到一定的管制效果。惟在本次的會議中，研討方向均以化學材料之化合性能為主，所以對於標準與規範的並無在會議中有過多的法規上討論。經過回國後網路資訊的搜尋及瞭解，GB 20286 仍維持原本的適用範圍、標識管理內容及燃燒性能和標識。當然本所也將持續掌握國際動態，以及中國對於阻燃材料的管理變化，以做為我國防火研究與相關法規標準修訂之參考。

3. 本所防火研究成果論文發表「室內裝修材料底材防火性能探討」

本所防火研究成果論文「室內裝修材料底材防火性能探討」在本次「2012 阻燃材料技術學術年會」會議中，獲選排入議程，並由陳玠佑副研究員進行口頭發表，論文簡要摘要如下所示：

2012 年中國阻燃學術年會論文 福建 廈門

室內裝修材料底材防火性能探討

陳瑞鈴*，蔡銘儒**，陳玠佑***

*內政部建築研究所副所長
**內政部建築研究所防火實驗中心主任
***內政部建築研究所副研究員

摘要 台灣現行建築技術規則對室內裝修板材規範其耐燃性能區分為耐燃一級、二級、三級或級外。當實際進行裝修時，常將通過檢測之裝修板材黏附於另一底材上，並以木角材固定於牆壁，或以木角材或天花板吊筋固定天花板，此底材及角材、吊筋並未加以規範。固定材與底材對於防火性能之影響，依據實驗結果顯示固定材部份：在面板材被燒穿之前，即使發生閃燃，固定材仍具有固定面板材之作用。底材部份：將已具耐燃性能之板材貼附於級外，若面板材產生龜裂或裂隙，將使底材被引燃而產生燃燒與發煙。

關鍵詞 室內裝修，防火，底材，

1 前言

台灣現行建築技術規則對室內裝修板材規範其耐燃性能，以CNS 14705【1】標準作為耐燃性試驗標準，其耐燃性能區分為耐燃一級、二級、三級或級外。然而建築技術規則僅規定板材部分，實際進行裝修時，常將通過檢測之板材黏附於另一底材上，並以木角材固定於牆壁，或以木角材或天花板吊筋固定天花板，此底材及角材、吊筋並未加以規範。此底材對於裝修材料之耐燃性能，建築主管機關在執行上產生疑義，故本研究針對用以固定板材之底材、木角材或天花板吊筋等之材質，應否列入管理進行研究。

2 研究內容

2.1 固定材料對防火性能之影響

本文欲評估火災發生時吊筋及木角材對於火災成長之影響性進行探討，檢討以分析吊筋及木角材在火災起火期、成長期、閃燃時所扮演之角色，以及其對避難逃生之影響。並以CNS 15408「建築材料耐燃性試驗法—全尺度燃燒試驗法」【2】及CNS 12514「建築物構造部分耐火試驗法」



本所陳玠佑副研究員論文發表情形

裝修材料之使用及施工(1/2)

- 典型天花板固定方式主要以吊筋或木角材。



發表簡報摘要內容(1)

面板9mm耐燃二級石膏板試驗結果

- 面板9mm耐燃二級石膏板試驗結果



(a)第1分鐘 (b)第10分鐘 (c)第15分20秒崩壞 (d)第20分鐘

發表簡報摘要內容(2)

面板12mm耐燃三級耐燃合板試驗結果



(a)第1分鐘 (b)第10分鐘 (c)第10分37秒閃燃

發表簡報摘要內容(3)

二、天津消防研究所暨國家固定滅火系統和耐火構件質量監督檢驗中心

本次考察第 2 站行程係前往天津（5 月 9 日至 5 月 11 日）參訪天津消防研究所（國家固定滅火系統和耐火構件質量監督檢驗中心），由該所書記宋波率領檢驗中心副主任張少禹、辦公室主任暨助理研究員李曉焰及相關研究人員，介紹該檢驗中心人力及檢測營運情形，並全程陪同逐一解說燃燒試驗館、綜合試驗館、建築構件耐火試驗館、氣體滅火試驗館等各項試驗設施（備）。



陳瑞鈴副所長會晤宋波書記



質檢中心辦公室外觀

（一）天津消防研究所簡介

論及天津消防研究所之前，首先應先提及公安部消防局，該局為正軍級單位，列公安部第七局。主要職責為組織擬定消防法規和技術標準並監督實施，並指導消防監督、火災預防、火災撲救、消防應急搶險救援、消防安全宣傳、培訓工作，以及指導公安消防部隊的業務和隊伍建設，同時主管指導部屬消防研究所與中國消防協會，並掌理消防產品合格評定中心及消防產品質量監督檢驗機構的工作。

前述所稱消防研究所，計有天津、瀋陽、上海、四川等四個消防研究所，各個研究所負責的重點業不同。例如瀋陽消防研究所著重於警報系統；上海消防研究所以消防設備為主；四川消防研究所重點業務則為阻燃技術，而有關天津消防研究所如下詳細說明介紹。

1965 年 2 月，公安部天津消防研究所成立，由中國政府籌建並直接管理，專職從事消防科學和應用技術研究的消防研究機構之一，擁有自主創新能力的高水平研究團隊和國際一流水平的試驗基地。該所本部位於天津市南開區衛津南路 110 號，佔地面積 16,000 m²，建築面積 15,000 m²，而其消防試驗基地座落在西青區南河工業園區，佔地 110,000 m²，建築面積 50,000 m²，西青區是歷史人物霍元甲的出生地，爲了紀念他並宣揚精武精神，未來將改爲精武區。而該所業務範圍涵蓋消防科學研究、火災物證鑑定、消防產品質量監督檢驗、工程應用技術及產業開發，是中國「八五」、「九五」、「十五」、「十一五」、「十二五」、科技支撐計畫項目的負責單位。負責承擔的具體專題研究包括有：《城市消防給水系統設置方法研究》、《建築物性能化防火設計規範研究》、《高淨空場所及高架倉庫自動噴水滅火系統應用研究》、《典型引火源引燃特徵規律研究》、《典型建築構件熱煙氣沉積和侵蝕痕跡多維數值模擬研究》、《節水高效滅火救援裝備與應用技戰術研究》、《新型阻燃劑的應用研究》、《承重樑板、柱耐火性能試驗裝置升級改造》等重要研究。



天津消防研究所



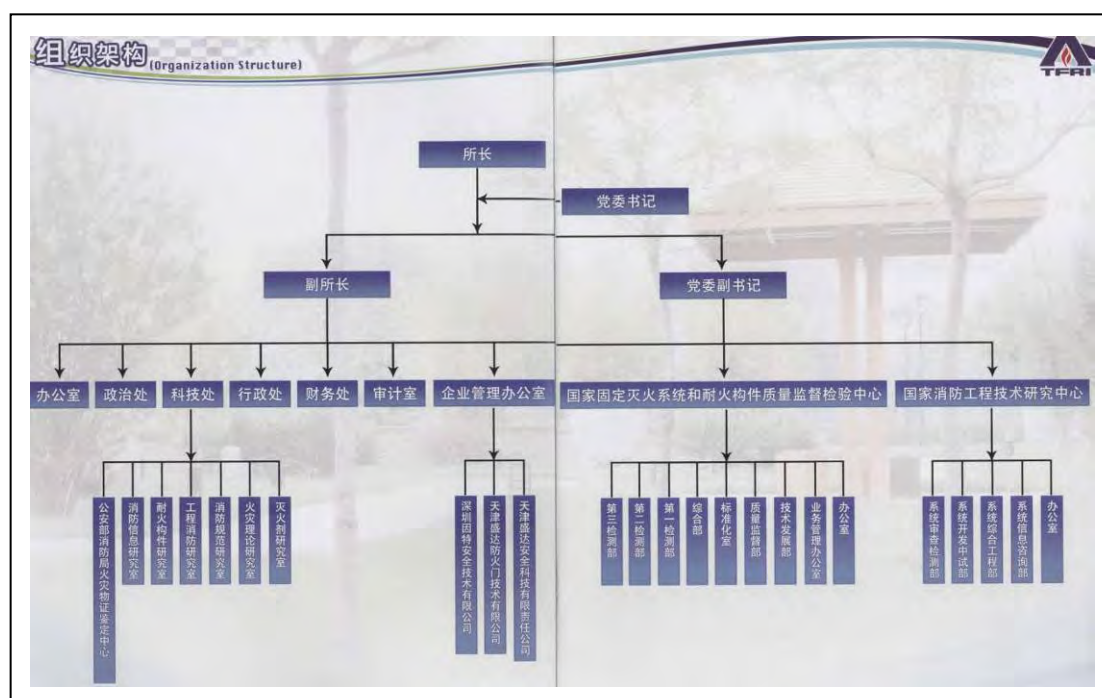
天津消防研究所位置圖

該所建有「國家固定滅火系統和耐火構件質量監督檢驗中心」、「國家消防工程技術研究中心」和「天津市質量監督第 62 站」等機構。全國消防標準化技術委員會的四個分技術委員會，即 SAC/TC113/SC1、SC2、SC3、SC8 和 SC11 秘書處，負責國家標準和行業標準的制修訂與管理工作，國際化組織 ISO/TC21/SC6 秘書處也設在該所，其分技術委員會主席和秘書均由該所委派專

員擔任。同時，該所是「中國工程建設標準化協會消防系統專業委員會」、「中國消防協會耐火構件配件分會」、「中國消防協會固定滅火系統分會」、「中國消防協會火災原因調查專業委員會」和「中國消防協會學術刊物」《消防科學與技術》編輯部的掛靠單位。

經由宋書記說明，該研究所有大批從事消防事業的高中級專業技術人員，目前正職研究人員分別設有中心主管人員、研究員、副研究員、助理研究員，而為了進行各項研究及檢測服務，另聘有近 140 名委外人員協助，共計有 288 名研究人員，技術人員佔總人數的 96% 以上。而科技人才中，現擁有 80 餘名具有高級專業技術職務研究人員，100 餘名中級專業技術職務研究人員，其中博士 16 名，碩士 84 名，全所具有碩士及以上學位的科研人員比例已達 41%。

研究領域涵蓋「建築防火技術研究」、「工程消防應用技術研究」、「工業及特殊建築消防技術研究」、「火災科學研究」、「火災原因分析鑑定與相關技術研究」、「消防標準化技術研究」、「消防檢測技術研究和消防軟科學技術研究」等重點。



天津消防研究所組織架構圖

至今負責研究項目有 2100 餘項，其中 220 項科技成果獲得了不同級別的成果獎勵，包括 15 項國家級獎、131 項省部級獎。對於技術與理論兼備之條件下，更在中國現行 214 項消防國家標準、規範中，由所主編的有 99 項，佔 46%，現行 139 項消防行業標準中，該所主編的有 51 項，佔 37%。包括有：《火災安全工程》、《建築構件耐火試驗方法》、《細水霧滅火系統及零部件通用技術條件》系列國家標準。

而也設有公安部消防局天津火災物證鑑定中心，始建於 1994 年，是公安部授權的綜合性火災物證科研鑑定機構。依公安部指派和各地消防機構委託，負責「放（縱）火、電氣、自燃、化工、燃氣、機動車火災」等各種類火災的物證鑑定現場調查任務，並從事火災物證鑑定相關的標準制修訂，相關科研項目研究、技術培訓、勘查裝備的研製推廣等工作。物證中心除了擁有調查專家之外，設備齊全，具有差熱-熱重聯用儀、氣相色譜-質譜聯用儀、液相色譜-質譜聯用儀、紅外熱像儀、金相顯微鏡、掃描電子顯微鏡、能譜儀等儀器設備。先後曾完成「大連 5·7」空難、北京縱火案等多起重大和疑難火災的火場勘查，以及火災物證鑑定任務，鑑定火災 3000 餘起。

該所另於 1996 年成立國家消防工程技術研究中心，其為國家科技部批准設立的事業法人單位。工程中心成立以來，著眼於消防高新技術成果的系統化、工程化、產業化發展，研發了如七氟丙烷潔淨氣體滅火系統、二氧化碳氣體滅火系統等具有自主知識產品的消防工程系統產品。該中心充分利用公安部直屬消防研究所技術平台，在消防工程施工、產品開發、消防系統檢測和建築物性能化技術諮詢服務等領域，形成了良好的發展態勢，有力地推動國家消防科技現代化、系統化與產業化發展。

天津消防研究所以「開放、平等、合作、共贏」為國際交流宗旨，密切關注國際消防動態，與國際先進消防機構、學術組織和社會團體之間，建立良好的關係，加深合作層次，並成功舉辦了如 FORUM 國際會議暨主題為「消防安全工程學」的學術研討會等一系列國際消防學術活動，展開了多種形式的交流與合作。



雙方致贈紀念品

合影留念

(二) 國家固定滅火系統和耐火構件質量監督檢驗中心

國家固定滅火系統和耐火構件質量監督檢驗中心（公安部天津消防研究所檢測中心，以下簡稱質檢中心）是經國家質量技術監督檢驗檢疫總局、中國實驗室國家認可委員會（CNCA）、中國合格評定國家認可委員會（CNAS）驗收批准並依法授權的，並具有第三方公正地位的國家及消防產品質量監督檢驗機構。是第一批 113 個國家級產品質量監督檢驗中心之一。質檢中心是非營利性的技術服務事業單位，在行政上受公安部消防局領導，檢驗業務受國家質量技術監督檢驗檢疫總局和中國國家認證認可監督管理委員會領導。

該質檢中心座落於消防試驗基地，係於 2006 年興建，2008 年完成啓用。質檢中心依託該所消防試驗基地雄厚的軟硬體設施，建有完善的質量管理體系，具有依現行國家標準、行業標準、企業標準和國外先進標準對百餘種類別的消防產品進行全項檢驗的能力，同時可提供相關國家級產品檢測業務，和檢驗設備的技術諮詢與服務。主要承檢範圍包括固定滅火系統及其零件、耐火構配件、防火建築材料和消防藥劑等消防產品的形式檢驗、監督檢驗、仲裁檢驗、新產品鑑定檢驗、產品質量認證檢驗和各類委託檢驗等。

質檢中心下設有 8 個部(室)，分別為：辦公室、業務管理部、質量監督部、技術發展部、綜合部及第一、二、三檢測部。在佔地 110,000 m²中，建有「綜合試驗館」、「建築構件耐火試驗館」、「氣體滅火試驗館」、「燃燒試驗館」及其他附屬建築，共約 50,000 m²。檢測能力涵蓋百餘種類別的消防產品，可以滿足檢驗業務的需要。



質檢中心組織架構圖

質檢中心主要的任務，受到國家質量技術監督檢驗檢疫總局和公安部的領導，從事固定滅火系統及零部件、耐火構(配)件、防火建築材料和消防藥劑等消防產品的監督抽查檢驗、仲裁檢驗、新產品鑑定檢驗、產品質量認證(發證)檢驗和委託檢驗等，並從事檢驗技術和檢驗設備的研究開發。

承檢範圍共可分為 5 大類，如下所述：

- A 自动喷水灭火系统、气体灭火系统、泡沫灭火系统、干粉灭火系统、细水雾灭火系统等；自动寻的灭火装置、干粉灭火装置、气溶胶灭火装置、悬挂式灭火装置、柜式气体装置、排油注氮灭火装置、泡沫喷雾灭火装置、固定式非电自启动灭火装置、注氮控氧防火装置等；消防给水设备、消防泵组等；室内消火栓、消火栓箱、消防用阀门类、阻火器等。
- B 建筑耐火墙、梁、楼板、柱、屋面、吊顶等构件；防火门、电梯层门、金库门、防火卷帘、防火窗、防火玻璃；闭门器、防火锁等五金件；各种防、排烟阀、消防排烟风机、保险柜等。

- C 干粉灭火剂、泡沫灭火剂、气体灭火剂、水系灭火剂、气溶胶灭火剂等。
- D 防火涂料、防火封堵材料；阻燃剂及制品，公共场所阻燃制品及组件、纺织物制品、家具及组件、铺地材料、不燃无机复合板、电线电缆或光缆等。
- E 固定灭火系统驱动、控制装置、消防安全标志、消防应急灯具、消防按钮、火灾显示盘、防火卷帘控制器等。

承檢產品一覽表如下所述：

 承检产品一览表 <i>List of products for testing</i>		
一、固定灭火系统 <ul style="list-style-type: none"> ◆ 洒水喷头 ◆ 湿式报警阀(延迟器,水力警铃) ◆ 水雾喷头 ◆ 干式报警阀 ◆ 雨淋报警阀 ◆ 通用阀门 ◆ 水流指示器 ◆ 加速器 ◆ 早期抑制快速响应(ESFR)喷头 ◆ 压力开关 ◆ 沟槽式管接件 ◆ 扩大覆盖面积洒水喷头 ◆ 水幕喷头 ◆ 玻璃球 ◆ 家用喷头 ◆ 预作用装置 ◆ 消防洒水软管 ◆ 减压阀 ◆ 消防管道支吊架 ◆ 塑料管道及管件 ◆ 涂覆钢管 ◆ 末端试水装置 ◆ 雨淋喷头等 ◆ 细水雾灭火系统及部件 ◆ 细水雾灭火装置 ◆ 高压二氧化碳灭火系统 ◆ 低压二氧化碳灭火系统 ◆ 卤代烷灭火系统 ◆ 惰性洁净气体灭火系统 ◆ 卤代烃洁净灭火剂灭火系统 ◆ 柜式气体灭火装置 ◆ 悬挂式气体灭火装置 ◆ 干粉灭火系统及部件 ◆ 干粉灭火装置 ◆ 泡沫灭火系统及部件 ◆ 远控消防炮 ◆ 消防炮 ◆ 泡沫喷雾灭火装置 ◆ 热气溶胶灭火装置 ◆ 厨房设备灭火装置 ◆ 油浸变压器排油注氮灭火装置 ◆ 自动寻的灭火装置 ◆ 固定式非电自启动灭火装置 (探火管灭火装置等) 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 注氮控氧防火装置 ◆ 阻火器、救生缓降器 ◆ 消防气压给水设备 ◆ 消防自动恒压给水设备 ◆ 消防增压稳压给水设备 ◆ 气体顶压消防给水设备 ◆ 双动力消防给水设备 ◆ 消防水鹤 ◆ 固定式消防泵 / 消防泵组 ◆ 消防球阀 ◆ 室内消火栓 ◆ 消防软管卷盘 ◆ 室外消火栓 ◆ 消火栓箱 ◆ 轻便消防水龙 ◆ 消防水泵接合器 ◆ 消防接口 ◆ 有衬里消防水带 ◆ 消防水枪 ◆ 固定灭火系统驱动控制装置 ◆ 消防安全标志 ◆ 消防应急灯具 ◆ 消防按钮 ◆ 火灾显示盘 ◆ 防火卷帘控制器 ◆ 火灾报警控制器 ◆ 消防联动控制设备等 二、灭火器 <ul style="list-style-type: none"> ◆ 手提式灭火器 ◆ 推车式灭火器 ◆ 简易式灭火器 ◆ 灭火器箱 三、灭火剂 <ul style="list-style-type: none"> ◆ 泡沫 ◆ 超细干粉 ◆ ABC干粉 ◆ BC干粉 ◆ 氯化钠干粉 ◆ 二氧化碳 ◆ 二氟一氯一溴甲烷 ◆ 三氟一溴甲烷 ◆ 七氟丙烷 ◆ 惰性气体 ◆ 水系 ◆ 气溶胶等 	四、防火阻燃材料 <ul style="list-style-type: none"> ◆ 防火涂料(钢结构、混凝土结构、饰面型,电缆) ◆ 防火堵料 ◆ 阻火包 ◆ 阻火圈 ◆ 防火膨胀密封件 ◆ 电线电缆或光缆 ◆ 阻燃剂及制品 ◆ 泡沫塑料 ◆ 纺织物制品 ◆ 家具及组件 ◆ 铺地材料 ◆ 阻燃玻璃纤维增强塑料 ◆ 不燃无机复合板 ◆ 防火建筑材料 ◆ 塑料 ◆ 公共场所阻燃制品及组件 ◆ 防火服 五、建筑防火构配件 <ul style="list-style-type: none"> ◆ 建筑耐火墙、梁、楼板、柱、屋面、吊顶等构件 ◆ 防火门 ◆ 电梯层门 ◆ 金库门 ◆ 防火卷帘 ◆ 防火窗 ◆ 防火玻璃 ◆ 镶玻璃构件 ◆ 闭门器 ◆ 防火锁 ◆ 合页 ◆ 顺序器 ◆ 插销 ◆ 门镜 ◆ 建筑防火产品用磁铁等五金件 ◆ 各种防、排烟阀 ◆ 消防排烟风机 ◆ 通风管道 ◆ 挡烟垂壁 ◆ 保险柜 ◆ 防火卷帘用卷门机 ◆ 排油烟气防火止回阀 ◆ 构件用防火保护材料 ◆ 母线干线系统(母线槽) ◆ 耐火电缆槽盒

在簡要的會晤交流後，即由宋書記引領研究人員羅博士等人，逐一參觀各試驗場館的實驗設施與設備，分別概述如下：

1. 綜合試驗館

在綜合試驗館中，主要參觀試驗裝置有：

(1) RIT 風洞試驗裝置：針對撒水頭作動受風力影響測試。



綜合試驗館外觀



宋書記向陳副所長解說設備



宋書記解說灑水頭風洞試驗設備



研究員解說灑水頭風洞試驗設備



研究員向陳副所長解說情形



小型燃燒試驗設備

- (2) 靜態溫度試驗室：瞭解在不同溫度下、紫外線強度材料之變化。
- (3) 材料強度試驗室：材料抗拉抗壓萬能試驗。
- (4) 灑水分佈試驗室：由該所自行研發，可以觀察灑水頭在不同設置高度、分佈位置之實際滅火行爲，高度可設定於 3m~7m，自動控制灑水強度等參數，同時可檢核灑水分佈密度。



材料抗拉抗壓萬能試驗設備

灑水分佈試驗室

- (5) 工作可靠性試驗室：即消防泵性能測試裝置，主要測試消防水泵的閥門可靠性，以確保其正常使用的穩定性。
- (6) 另外尚有環境試驗室（高低溫劣化、鹽化、耐久性及耐候性試驗）、三維激光（雷射）霧滴直徑量測裝置（針對細水霧、灑水頭）、激光（雷射）粒度儀（針對細水霧、灑水頭）、水力綜合試驗系統（針對全尺寸消防管路、管徑、水壓測試）、EMC 測試系統（消防設備受電磁波影響測試）、色譜分析儀（材料化合物分離分析技術）、微量水分測試儀（對液體、氣體、固體樣品進行微量水分的測定）、表面張力儀（材料抗張性測試）、不燃性測試裝置（阻燃產品測試）等設備，基於該所表示某些產品正於測試中，因此部分設備無法進行現場拍照。不過仍可於該所給予的宣傳文件中，掃描相關照片略知一二。



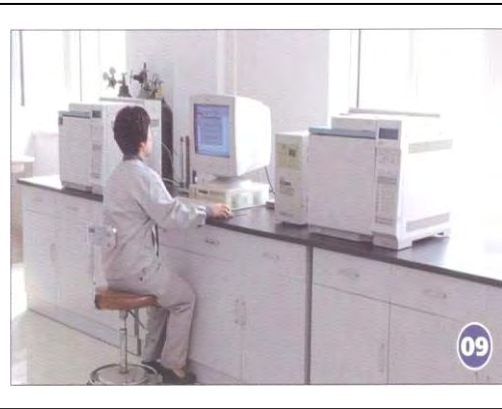
工作可靠性試驗室



材料環境試驗設備



霧滴直徑量測裝置



色譜儀



水力綜合試驗系統



水力綜合試驗系統



EMC 試驗設備

氣相色譜儀

2. 建築構件耐火試驗館

本場館也正處於委託檢測作業中，因此本場館試驗設備的照片均由宣傳文件掃描而得。該場館配置有：

- (1) 柱爐：可進行 4m 受熱長度與 1500t 承載力的耐火試驗，與本所台南防火實驗中心相比，本所的是「梁柱樓板複合耐火爐」，柱受熱長度 4 公尺可加載 2000 噸，梁受熱長度 8 公尺集中加載 100 噸均佈加載 200 噸，另外樓板 4*8 公尺加載 65~1000 公斤/平方公尺。
- (2) 門牆爐：可進行承重牆、防火門、防火捲門試驗。此設備與本所雷同。
- (3) 梁板爐：可進行梁板複合構件之試驗。
- (4) 防火閥爐：可進行防火閥作動試驗。



梁板爐

門牆爐



建築構件耐火試驗館外觀

3. 燃燒試驗館

- (1) 1000 m²垂直升降平台：面積約為 33m×33m，可進行大型場館、倉儲火災及滅火設備模擬，上方為可活動吊頂設備（天花板），可依需求調整高度，最高可升至 24m，對於實際火災之模擬試驗成果想必很有可信度，惟在現場交流時，該所並未將人流模擬實驗納入，僅重視在滅火行為，宋書記認為對於本所提出納入人流模擬實驗的想法相當正面，強調將考量於未來研究中呈現。
- (2) 500W~10MW 量熱器
- (3) 牆角火災模擬
- (4) 外牆保溫測試平台：可進行全尺寸外牆保溫材料燃燒測試，以及簡易逃生模擬。



燃燒試驗館外觀

垂直升降平台



倉儲火災及灑水頭設備滅火模擬



大型量熱儀



牆角火災模擬



大型量熱儀及外牆保溫材試驗

4. 氣體滅火試驗館

- (1) 氣體滅火試驗裝置：部份物業或高精密廠需要氣體滅火之試驗設備。
- (2) 風電消防試驗設備：針對飛機等航空場所之消防設備。



風電消防試驗設備



氣體滅火試驗館

第三章 心得及建議

本次 6 天考察行程相當緊湊，但也獲得許多寶貴的經驗，此行可以瞭解到中國目前對於阻燃材料的市場需求相當龐大，或許就商業機會而言，是一種利多，以致於對於阻燃材料技術的研究機構竟有 220 家之多。不過，有鹵阻燃材料中因為有著材料污染遷移的環保問題，遭到歐洲環保聯盟強烈禁用，而且化合物的毒化性質，目前在國際上深受討論與爭議，中國某些學者仍堅持使用有鹵阻燃劑，甚至主張無鹵不代表就是環保的概念，或許是因為對於人類永續生活的觀念尚無法接受，與國際間環保意識有著極大的衝突與落差。

由於本次年會重點在於化學有機與無機的討論，但對於材料在應用端方面的情形，卻僅能從既有的標準或規範中推估，只不過中國在標準上，有著 GB 20286「公共場所阻燃製品及組件燃燒性能」、GB 8624-2006「建築材料及製品燃燒性能分級」、GB/T14402-2007「建築材料及製品的燃燒性能-燃燒熱值的測定」及 GB 50222「建築內部裝修設計防火規範」，可以間接管制有機材料的應用，也就是說可以間接管制材料毒化對人類的影響。相較於台灣目前對於建築材料耐燃等級的應用與管理除了在建築技術規則定義不燃材料、耐火板、耐燃材料，以及適用情形規定外，就以 CNS 14705 建築材料熱釋放率試驗法-圓錐量熱儀法為主（耐燃 1 級之複合材料並需通過 CNS 6532 或 ISO 1182 所規定的基材試驗），但卻無法對於材料本身是否因為有機或無機的部分去管制，而且目前對於煙毒試驗，也都仰賴國外標準，例如 NIBS 煙毒性實驗（ASTM E1678）、NES 煙毒性實驗（NES 713）、建材煙濃度實驗（ISO 5659）、建材煙濃度實驗（ASTM E662）、富利葉轉換紅外線氣體分析（FT-IR）ASTM、NES 713 等等，對於化學品的毒性要求就不在建築防火這個領域而獨自成立。因此與中國相比，台灣對於建築材料的管理，實在有必要將台灣相關化學品的 CNS 標準，整合在一起。

本次考察天津消防研究所，該所質檢中心除了展現硬體設施設備外，更讓人覺得佩服的是對於研究人力的配置（高達 288 人），足夠應付中國北方消防及重點產品的檢測，對於標準與規範的制訂，想必也有一定的水準，值得本所學習。而對於燃燒試驗館的設施，可以活動式的吊頂設備，模擬全尺寸的火災實況，對於本所一直積極投入的防火避難研究，值得納為未來實驗室設備擴充

之參考，以提升本所在進行人流實驗的結果可信度。而透過交流，該所也覺得人流實驗的建議著實可行，將予納入未來研究，此也達成本次考察交流之目的。

本次考察提出以下建議：

1. **阻燃材料的應用影響應考慮永續影響：**由於阻燃材料的應用層面多，對於複合材料技術日新月異的進步速度，以及國際上環保意識趨勢，對於國內相關法規，如建築技術規則所訂定的耐燃一、二、三級規定中，建議應研議納入綠色環保材料的條文，以符合人類永續之概念。而本所「建築防火科技發展計畫（3/4）－防火安全設計及工程技術精進研發」也有提到導入「可靠性（Reliability）」及「人本（Human-based）」理念之防火安全設計及工程技術，俾能達成人與建築物俱能永續安全之目標。因此，期望藉由本此考察之成果，可以擴展在未來規劃課題及相關研究中。
2. **本所實驗中心人力配置應予擴充：**天津消防研究所也是國家級研究機構，所負責的檢測或相關技術業務多，而其設置方式與角色和本所雷同，除了對於法規制訂與標準編撰外，也進行委託檢測業務，因此在投入人力上亦相當多。相較於本所防火實驗中心，雖然也擁有國際級一流設備，甚至部分設備設施比該所的設備等級更高，但在人力上卻遠遠不及於該所的配置人力。以防火安全而言，本所人力配置應當予以擴充，並積極培養高階研究人員，提升研究能量，方能與國際接軌。

附錄-1 2012 阻燃材料技術學術年會-本所發表論文

室內裝修材料底材防火性能探討

陳瑞鈴*, 蔡銘儒**, 陳玠佑***

*內政部建築研究所副所長

**內政部建築研究所防火實驗中心主任

***內政部建築研究所副研究員

摘要 台灣現行建築技術規則對室內裝修板材規範其耐燃性能區分為耐燃一級、二級、三級或級外。當實際進行裝修時，常將通過檢測之裝修板材黏附於另一底材上，並以木角材固定於牆壁，或以木角材或天花板吊筋固定天花板，此底材及角材、吊筋並未加以規範。固定材與底材對於防火性能之影響，依據實驗結果顯示固定材部份：在面板材被燒穿之前，即使發生閃燃，固定材仍具有固定面板材之作用。底材部份：將已具耐燃性能之板材貼附於級外，若面板材產生龜裂或裂隙，將使底材被引燃而產生燃燒與發煙。

關鍵詞 室內裝修，防火，底材，

1 前言

台灣現行建築技術規則對室內裝修板材規範其耐燃性能，以CNS 14705【1】標準作為耐燃性試驗標準，其耐燃性能區分為耐燃一級、二級、三級或級外。然而建築技術規則僅規定板材部分，實際進行裝修時，常將通過檢測之板材黏附於另一底材上，並以木角材固定於牆壁，或以木角材或天花板吊筋固定天花板，此底材及角材、吊筋並未加以規範。此底材對於裝修材料之耐燃性能，建築主管機關在執行上產生疑義，故本研究針對用以固定板材之底材、木角材或天花板吊筋等之材質，應否列入管理進行研究。

2 研究內容

2.1 固定材料對防火性能之影響

本文欲評估火災發生時吊筋及木角材對於火災成長之影響性進行探討，檢討以分析吊筋及木角材在火災起火期、成長期、閃燃時所扮演之角色，以及其對避難逃生之影響。並以CNS 15408「建築材料耐燃性試驗法—全尺度燃燒試驗法」【2】及CNS 12514「建築物構造部分耐火試驗法」【3】二項全尺寸試驗實際評估角材、吊筋在火場下之性能。

CNS 15408為模擬火災成長期測市評估裝修材料防火性能之「最終使用試驗法」，而CNS 12514為一以標準升溫曲線加熱方式，模擬測試火災全盛期建築構件之遮焰性、阻熱性及承重能力試驗法，二者雖有不同用途，但均能用來模擬角材及吊筋之在實際火災發生時之真實情形。本研究依常見之裝修方式共進行兩次CNS 15408及CNS 12514實驗兩次，觀察木角材及吊筋是否會於火災發生時，因受熱而造成結構軟化、崩塌，甚至起火燃燒，擴大火場規模。

2.2 底材對防火性能之影響

將由實驗量測面材本身及貼附於另一底材時之防火性能差異，評估底材對防火性能之影響。

3 裝修方式與材料特性

現代建築物的要求不只是遮風避雨，必須要同時滿足人們對居住環境美觀舒適的要求，裝修材料也因此被大量使用，若其不具防火性能，將直接威脅防火安全。

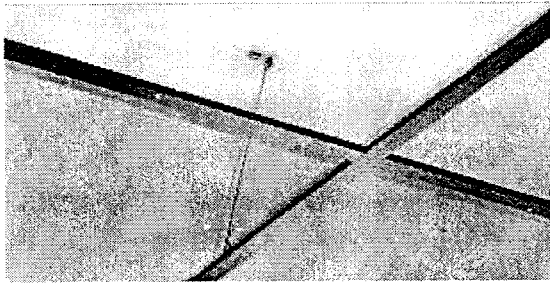
3.1 裝修材料之使用及施工

裝修材料主要將板材以固定材（如角材、吊筋）固定於建築物牆面及樓板下方，形成壁面及

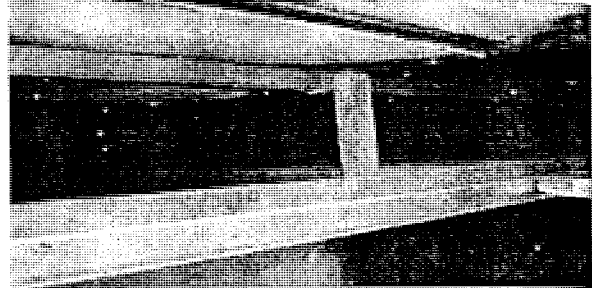
天花板裝修。施工方式有以下幾種類型：

(1) 天花板

典型天花板固定方式主要以吊筋或木角材，如圖1所示。



(a)吊筋



(b)木角材

圖1天花板固定方式【4】

(2) 牆面

壁面裝修亦為將板材藉由固定材固定於建築物牆面上，以木角材或輕鋼架施工為主(如圖2)，跨距大多為60cm。

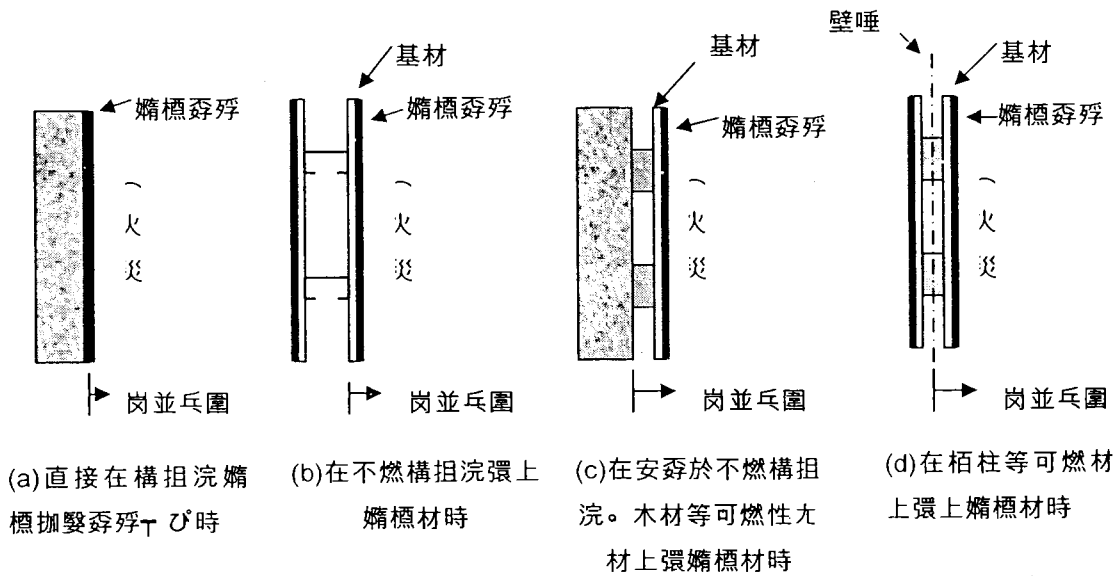


圖 2 典型的牆壁裝飾加工方法【5】

3.2 室內裝修材料之火災危害

(1) 火與熱對材料之效應

火災發生、成長及衰滅是一個隨時間變化的複雜的物理化學過程，其中包括多種可燃物的燃燒、氣體的複雜流動以及各種形式的熱傳過程。建築物火災依CNS 3658【6】火災分類為A類：指建築物、家具等的木材、紙張、棉織物、纖維物、裝飾物品、塑膠、橡膠等之固體可燃物質火災。

依據火災可燃物的熱解著火行為之不同，一般來說可以將固體可燃物分成碳化型(charring)及非碳化型(non-charring)兩大類，碳化型材料受熱後在加熱方向上存在由外到內的溫梯度，並由表面開始產生熱解，且其熱解是分層進行的，當其熱解揮發分達到一定量值時，若有氧化劑的存在，

足夠高的溫度下將產生著火，隨著熱解與燃燒的進行，此類材料之表面會有大量的焦碳覆蓋，焦碳層的形成會使表面熱阻增大，使得材料表面溫度上升，並在材料內部形成更大的溫度梯度，進而影響材料之熱解與燃燒速率，此類材料大都是天然的，其中木材就是這類材料的典型代表。

非碳化型材料受熱後短時間內即軟化流動，其熱解和著火類似於液態燃料，能完全熱解燃燒，一般不會有殘留物存在，這類材料大都是人工合成的塑料製品，其中以PMMA為典型代表。

依據文獻【7】引述據火災資料統計，世界各國火災事故中建築物火災造成的損失占首要位置，而其中約21%與木材、織物等固體可燃物有關，損失巨大的住宅建築火災中，約有70%與建築物室內裝修用的木質材料有直接關係。由此建築火災之主要可燃物種類及燃燒特性，本研究將以木材進行探討，再由主要影響燃燒過程之材料性質加以界定，並研擬所須之試驗標準，以供性能設計與模擬之須。

碳化型材料(如木材)之熱解與著火過程是一個及其複雜的物理與化學變化的過程，在外界熱輻射作用下，構成木材之纖維素等天然有機高分子在熱解反應作用下發生了一系列複雜的斷鍵、解聚、分解與重組的過程，生成了固態的焦碳、焦油及液態水，同時析出大量的揮發分氣體，一旦到達著火極限，在試體的表面產生明火。另一類在低輻射加熱下或是氧氣含量不足的情況下可燃物發生了一種自加熱式的著火(燃燒)方式被稱為熾熱化著火(陰燃)這類燃燒方式只可能發生在多孔的可燃物(如香煙等)【8】。

文獻【9】，據Gohlieb之分析結果，不論什麼樹種的木材，其元素組成分為：C：50%、H：6%，由此推定木材之分析實驗式為 $C_{1.5}H_{2.1}O_{1.0}$ ，木材之含氮量在0.5%以下，灰分之含量依樹種而異，溫帶樹種之灰分含量約為1%以下，因邊材含有蛋白質，所以邊材之含氮量較心材高。木材之元素組成雖不論何種樹種皆類同，但是其木材之化學組成分，不但在樹種之間有差異，同時在同一樹幹上因部位不同亦生差異。木材之化學組成分呈不均一分佈於各部位，且組成分為相當複雜之物質。

木材之主成分為纖維素、半纖維素、木質素，副成分為油脂、樹脂、萜類、單寧、色素以及氮化合物。文獻【8】整理出木材三種主成分之熱解溫度區間，半纖維素在200~260°C，纖維素在240~350°C之間，而木質素在280~500°C之間。木材之熱解歷程如下，當溫度到達100°C之後，其內部的水分就開始發生蒸發，隨著溫度的進一步升高，緩慢的熱解反應釋放出少量的揮發份，材料的重量開始發生變化，當溫度處在200°C到280°C之間時，熱解反應較為緩慢且被認為是吸熱的(主要是半纖維素的熱解過程)，此時反應主要產生了二氧化碳、乙酸以及水蒸氣，熱解反應的加速階段時在溫度達到280°C到500°C之間，如果此時的環境氣氛是惰性的，當溫度高過500°C材料的重量變化不大，但是如果環境中有氧氣存在，溫度達到280°C到500°C之間時的熱解反應是強烈的放熱反應(主要是纖維素及木質素的熱解過程)，而且高過500°C後由於碳化部分之緩慢燃燒，使得材料的重量逐漸減少。根據空氣氣氛下木材熱解(燃燒)失重過程的兩個階段特性，利用“雙組分兩階段”反應表現動力學模型來描述該過程如圖3。

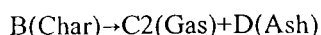
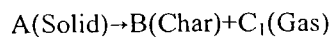
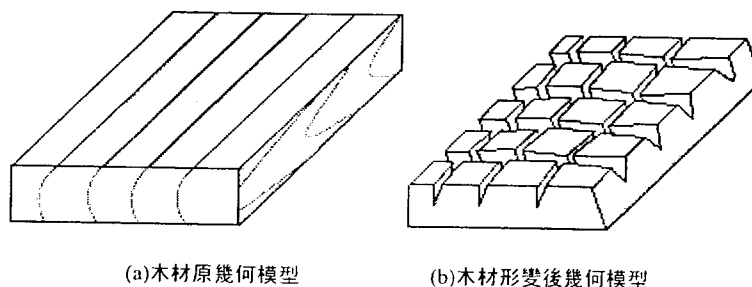


圖3 雙組分兩階段反應表現動力學模型

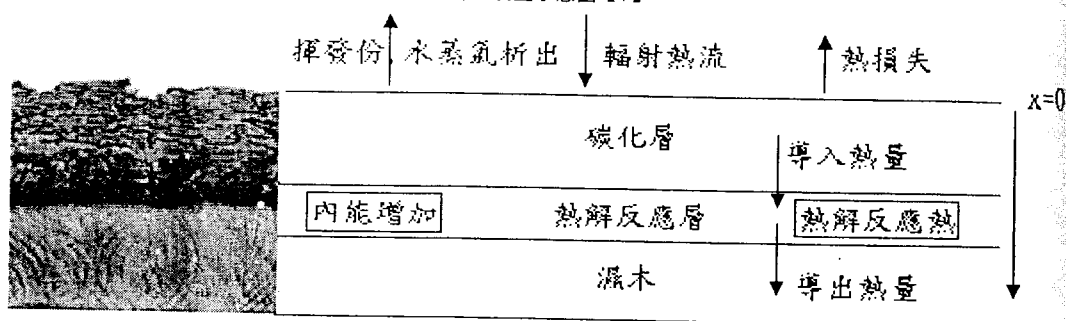
在木材熱解與著火過程中幾何結構的變化方面，當表面溫度達到300°C以上時，其碳化層就

要發生收縮並在表面出現裂紋，這些裂紋的出現會使得熱解產生的揮發份更加容易析出，且隨著碳化層的變厚，裂紋的深度及寬度變大，這樣表面碳化層出現體積收縮及開裂的主要原因，由於水分蒸發，揮發份的析出，以及木材內部大分子機構重整使得其表層發生了收縮，又由於碳分子的重新結合以及空隙之間的引力作用使得碳化層開始發生開裂，並隨著碳化層的加深裂紋也越來越大、越深，如圖4所示的木材熱解與著火過程中形變幾何模型示意圖，及圖5木材熱解與著火綜合模型示意圖。



(a)木材原幾何模型 (b)木材形變後幾何模型

圖4 木材熱解與著火過程中形變幾何模型示意圖【7】



ASTM E1591-07【10】為促使與模擬輸入數據的品質高度相關的火災模式計算的準確度增加，重點是房間火災的區域模式，但其他類型的數學火災模式也需許多相同的輸入變數，提供數學火災模式需作為輸入值的材料性質，提供各項輸入變數如下所列：空氣/燃料比、燃燒效率、對流熱傳遞係數、密度、放射率、逸入係數、火焰撲滅係數、火焰散佈參數、燃燒熱、氣化熱、裂解熱、熱釋放率、引燃溫度、質量損失率、物種產生速度、裂解溫度、比熱、熱傳導、及熱慣性。

綜上所述，材料在受熱或處於高溫環境下時會有不同反應特性，這些特性在火災進展過程中會遞次出現，對於火災危害因子效應或助長或消滅。

(2)居室火災

若建築物或居室發生火災，依室內火災溫度的變化大致可分成4階段如圖6。

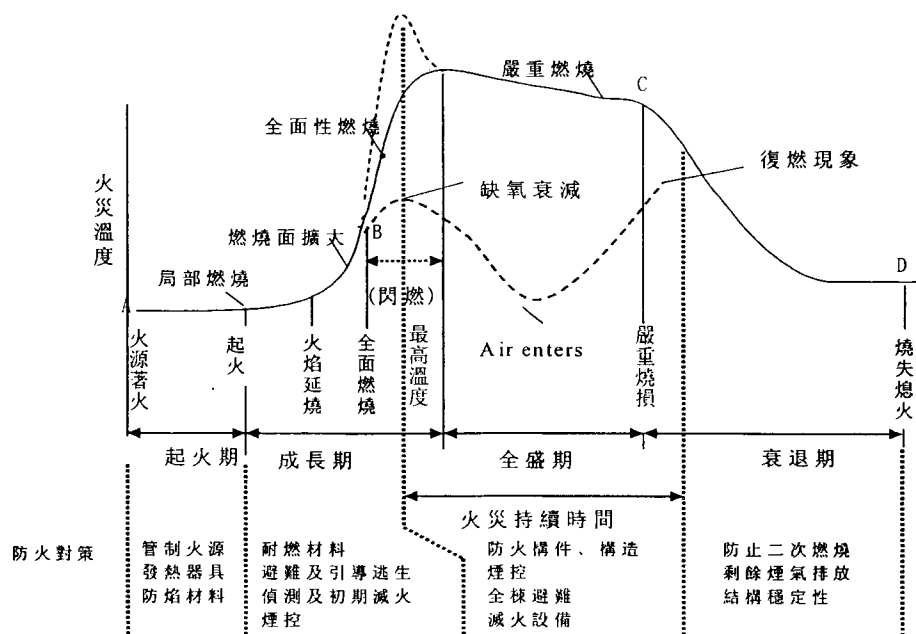


圖6 建築火災歷程與對策關係

- 「起火期」：造成起火的原因一般有香煙引燃沙發或引燃垃圾桶紙張進而引燃其週邊傢俱或窗簾等的燃燒，或因電氣器具過熱引燃衣物或床墊，或來自鄰房的延燒…等火源，此階段時間可能很短暫，也可能非常長的引火時間，皆稱為「起火期」。
- 「成長期」：一旦起火期引燃更多材料或壁裝材料著火，使得燃燒加劇，室內火災溫度快速升高，此時即進入「成長期」，燃燒火焰從燃燒點（區）擴展至鄰近材料或傳遞至火焰所及稍遠處，形成延燒（fire spread）現象，假如有過量熱能產生，且有熱能回饋的話，延燒將加劇加速。影響此過程若干物理性、幾何因子、包括可燃物之形狀及配置方向，有無邊緣、角落，鄰近有無反射熱能之表面等。
- 「全盛期」「閃燃」：在火災持續成長的過程當中，熱裂解產生的可燃性氣體會在室內高處蓄積，當該氣體與空氣之混合氣體濃度達到燃燒界限，且溫度已達到多數材料之著火點或以上，將使室內全體陷於火焰之中，由局部燃燒瞬間擴大到全體燃燒，「閃燃」可能產生，或火勢旺盛、溫度持續在高溫領域的時期，稱為全盛期。由於此階段會發生溫度急遽上升、煙及燃燒氣體量激增、氧氣濃度急速減少、壓力變化等現象，人在室內已難以存活，所以所有人員應在此之前逃避至安全之處，此階段之持續時間依可燃物量與空氣之供給量而定。
- 「衰退期」：為居室火災最盛期後火勢趨小之階段，室內溫度開始下降，地板上呈現殘物燃燒狀態，一直至熄滅為止。

由火災歷程之中，火災擴大受材料特性影響之關鍵時期是從起火至全盛期(或閃燃)階段為止，在此期間內，其延燒現象係由室內可動火載量配置與內裝材料特性所決定。因此裝修材料在預防火災發生及阻止延燒擴大功能方面所扮演角色十分重要。

4 裝修底材熱/煙特性探討

建築物防火對策的第一要務即是預防起火，而建築技術規則嚴格來說僅對於裝修材料的表面材有耐燃性規範，至於裝修時所使用的底材，並未明確規範，所以可能導致火災之火熱藉由試體的傳熱性而加熱固定之底材、木角材或吊筋，使其燃燒或變形，進而導致火由表面材之底材或固定材燃燒或造成耐燃裝修面之破壞而延燒。

本章節節錄文獻【4】，針對一般常見的內裝固定材料（木角材及吊筋輕鋼架）進行實驗評估成果加以說明，該研究所採用較接近火災實況之大尺度實驗CNS 15408(實驗法同ISO 9705)房間試驗，與CNS 12514建築物構造樓板含天花板之耐火試驗，進行模擬裝修底材在真實火災歷程之成長期與全盛期下燃燒現象探討。

4.1 CNS 15408房間試驗

為瞭解不同耐燃級數、不同厚度板材於CNS 15408房間試驗之火場行為，分別以9mm耐燃二級石膏板及12mm耐燃三級耐燃合板為面材。天花板之支撐材分為兩個部份，一半以木角材來固定面材，另一半吊筋輕鋼架來固定面材，牆面則都以木角材來固定，木角材跨距皆選用在一般裝修最常使用的60cm，裝修後CNS 15408房間內長3.3m、寬2.2m、高2.3m。量測項目包括房間天花板、天花板木角材、天花板吊筋及牆面木角材溫度，溫度測點分佈如圖7。

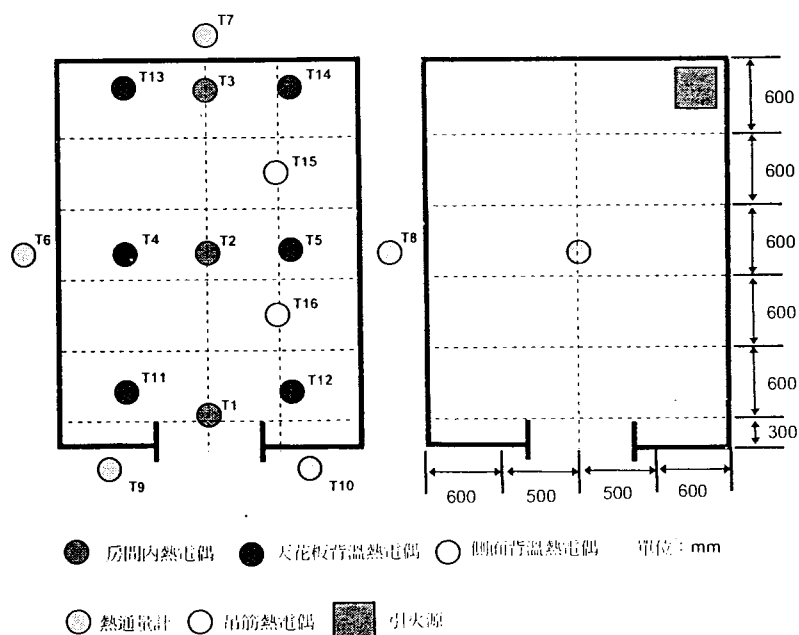
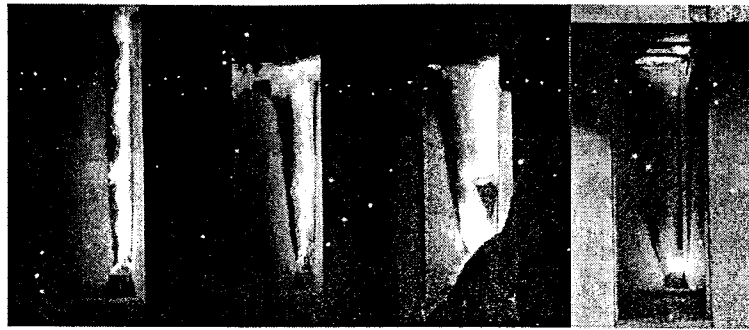


圖7 CNS 15408熱電偶測點分佈圖

(1) 面板9mm耐燃二級石膏板試驗結果

實驗開始先以燃燒器供應熱釋放率100kW燃燒火源，於實驗開始第13秒牆面石膏板即有明顯焦黑情況，第22秒時天花板有明顯變焦黑情況，且焦化面積持續擴大。10分鐘時，燃燒器由100kW增加至300kW，牆面和天花板焦化面積也隨燃燒火源加大而擴大。15分20秒時，天花板被燒穿掉落。15分20秒天花板崩塌後，火焰穿過石膏板，直接燃燒底材之木角材及吊筋，使裝修的結構受到破壞，之後陸續有小片的天花板掉落，當19分23秒天花板整個崩塌下來，20分鐘時，燃燒器熄火後，可清楚的看到木角材固定的天花板已全部崩塌，木角材還有餘焰燃燒，且牆面的焦化面積也清晰可見(如圖8)。



(a)第1分鐘 (b)第10分鐘 (c)第15分20秒崩塌 (d)第20分鐘

圖8 面板9mm耐燃二級石膏板燃燒試驗過程

實驗各熱電偶測點溫度，熱釋放率、總熱釋放方面，天花板下方之溫度(T1、T2、T3)在燃燒器供應熱釋放率100kW燃燒火源時，約維持在200°C~300°C，十分鐘後燃燒器供應供應熱釋放率增加至300kW燃燒火源時，室內溫度也隨之增加至400°C~600°C，至15分20秒石膏板崩塌，火災熱氣穿透面材進入天花板後方，使天花板下方之溫度反而下降。此外天花板後方溫度(T4、T5)自崩塌後快速上升，另牆面後方溫度(T6、T7、T8)緩慢上升，且均不超過100°C。

熱釋放率部分，因石膏板為不燃材料，燃燒器引火源為唯一熱釋放來源，前十分鐘維持在100kW，隨後十分鐘增加至300kW，當面材崩塌後，木角材被引燃，熱釋放率才又有明顯的增加(如圖10)。

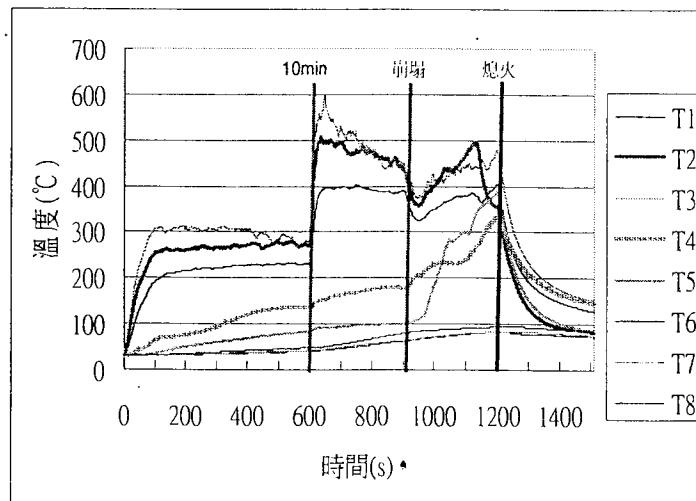


圖9 面板9mm耐燃二級石膏板燃燒試驗熱電偶升溫圖

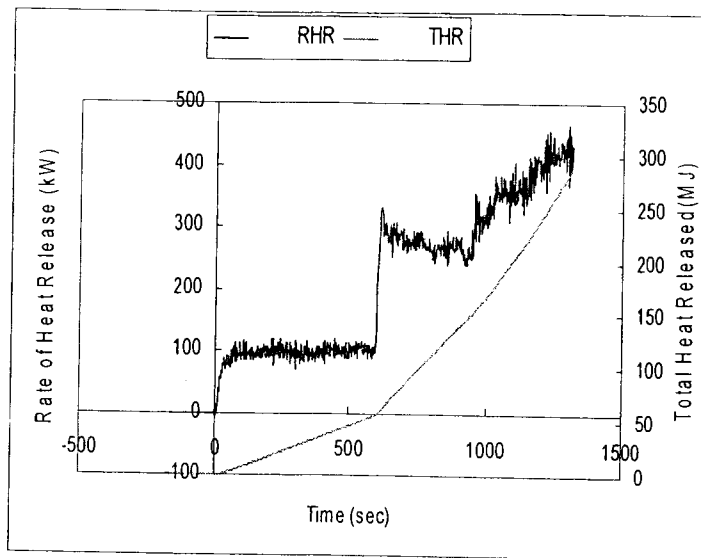


圖10 面板9mm耐燃二級石膏板燃燒試驗熱釋放率、總熱釋放率圖

(2) 面板12mm耐燃三級耐燃合板試驗結果

實驗開始後第16秒牆面的耐燃合板有明顯的變焦黑情況，當到達第34秒時天花板有明顯變焦黑的情況，且焦化面積持續擴大。當到達10分鐘時，熱釋放率由100kW增加至300kW後，在10分37秒發生閃燃，火焰竄出，10分57秒進行滅火(如圖11)。

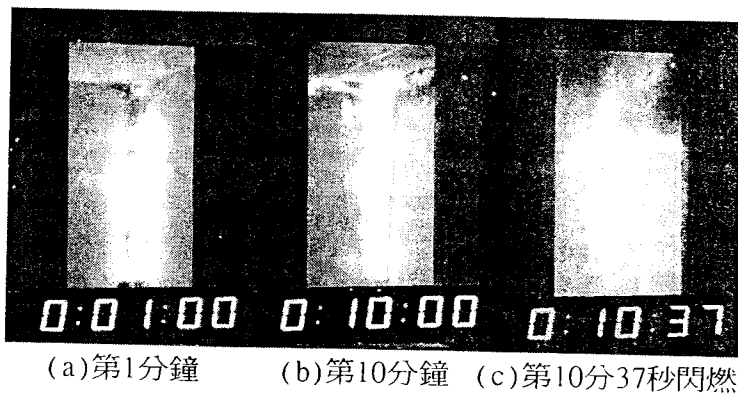


圖11 12mm耐燃三級耐燃合板燃燒試驗過程

實驗各熱電偶測點溫度，熱釋放率、總熱釋放方面，在天花板下方之溫度(T1、T2、T3)於燃燒器供應熱釋放率100kW期間，除T3因位於燃燒器附近，溫度達約500°C外，其餘各點維持在300°C左右，十分鐘後燃燒器供應熱釋放率增加至300kW後，於10分37秒發生閃燃，溫度快速升高至600°C~900°C，為避免實驗設備受損，實驗隨即停止及滅火。在天花板後方溫度(T4、T5、T11、T12、T13、T14)與牆面後方溫度(T6、T7、T8、T9、T10)方面皆緩慢上升，且皆未超過100°C。吊筋(T15、T16)之溫度介於150°C~200°C，未達吊筋性質變化之溫度。在熱釋放率、總熱釋放，耐燃合板雖可燃，但前十分鐘供應引火之熱尚未能造成耐燃合板之引燃，當燃燒器熱釋放增加至300kW後，短時間內即達閃燃，熱釋放率也隨之瞬間增加。

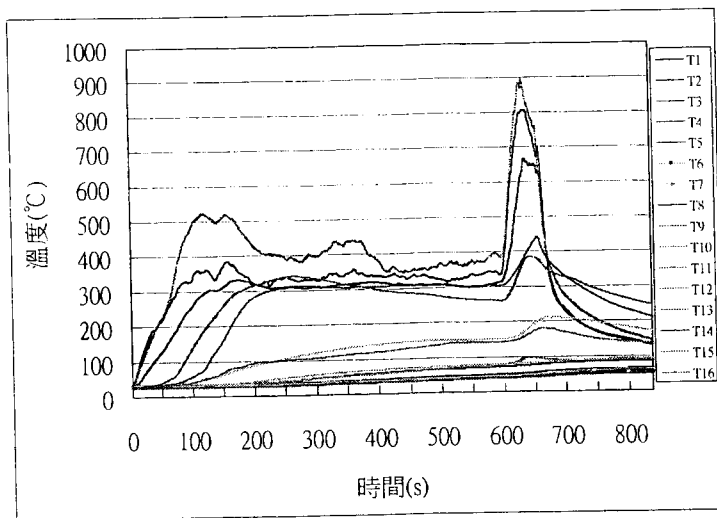


圖12 12mm耐燃三級耐燃合板燃燒試驗熱電偶升溫圖

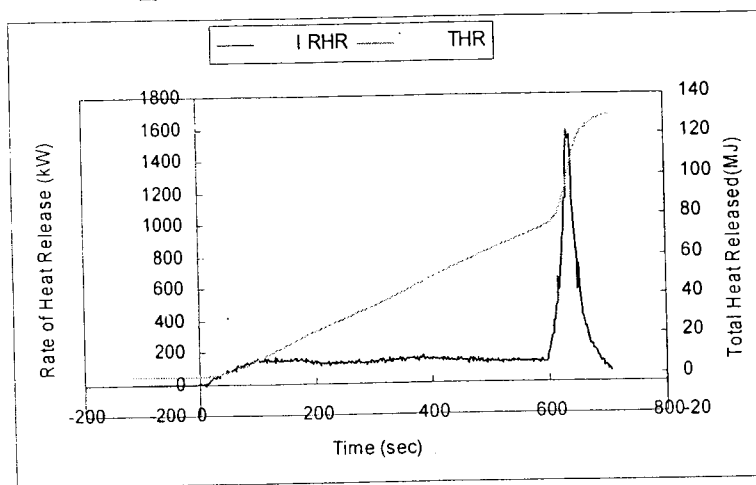


圖13 12mm耐燃三級耐燃合板燃燒試驗熱釋放率圖

(3) 面材耐燃性

將上述兩種面材(9mm石膏板、12mm耐燃合板)進行CNS 6532耐燃性試驗,試驗結果,9mm石膏板在測試結果因龜裂超過厚度1/10未達耐燃二級,12mm耐燃合板因溫度時間面積與餘焰皆超過判定標準,故屬於級外(如表1)。

另石膏板部分發生貫穿之裂縫,可對應上述CNS 15408房間試驗於燃燒器上貫穿之現象。

表1 表面試驗結果

試體名稱	加熱時間 (min)	判定項目				
		排氣溫度曲限 t_c (min)	溫度時間面積 $td\theta$ ($^{\circ}C \cdot min$)	發煙係數 CA	餘焰 t_l	龜裂 C_k
石膏板	10	試驗開始後3分鐘內未超越標準溫度曲限 ($t_c \geq 3$)	$td\theta < 100$	$CA < 30$	餘焰時間未滿30秒 ($t_l < 30s$)	貫穿至試體背面之裂縫寬度超過板厚之1/10
耐燃合板	6	試驗開始後3分鐘內未超越標準溫度曲限 ($t_c \geq 3$)	$td\theta > 350$ $td\theta = 413.48$	$CA < 120$	餘焰時間超過30秒 ($t_l < 30s$) $t_l = 57.6$	貫穿至試體背面之裂縫寬度未超過板厚之1/10

(4) 結果討論

固定材在火場中之危害為面板材燒穿，才會造成固定材曝露於火場，造成裝修材料突然大量暴露於火災高熱中以致釋放大量熱、煙，在2次試驗中，以9mm二級石膏板為面材燃燒試驗，在約於15分鐘天花板受火源直接加熱部分發生燒穿與崩塌，約於19分天花板面材整個崩塌，使得天花板部分固定材曝露於火場中，但由於火勢並未成長因而在模擬火源燒盡後，在無熱源下火勢快速衰退，以12mm三級耐燃合板為面材燃燒試驗，在模擬引火期引燃室內材料而進入成長期階段約50秒鐘時間，加熱源附近之面材迅速燃燒成長及延燒，並非常快地發生閃燃，但此時所有面材並未發生崩塌現象，且固定材仍受面材被覆下尚未受到火熱之侵襲與燃燒。因此，在面材燒穿破裂前，即使發生閃燃，固定材在面材仍有效被覆下並不會加劇與擴大火勢。

此外，面材燒穿與否是固定材是否會影響防火性能之關鍵，經分析發現是否燒穿與板材之耐燃性無直接關係，其厚度扮演重要角色，此點在文獻【11】已有證明。而裝修材料在表面試驗中已有檢測其龜裂及裂隙寬度，在2011年轉換測試標準CNS 14705亦有龜裂及裂隙寬度之判定項目，已足以在火災初期防護固定材，但由文獻【5】固定材於性能設計時須計入火載量內，但在吾人多年防火實驗經驗發現，面板材料即時通過耐燃性之測試，在使用時由於材料構成成份、比例不同，在受到火災成長期之火勢下，有產生裂縫或爆裂(如圖14)現象，而失去其耐火性能，如用於構件(如防火牆)則可能降低其防火時效。

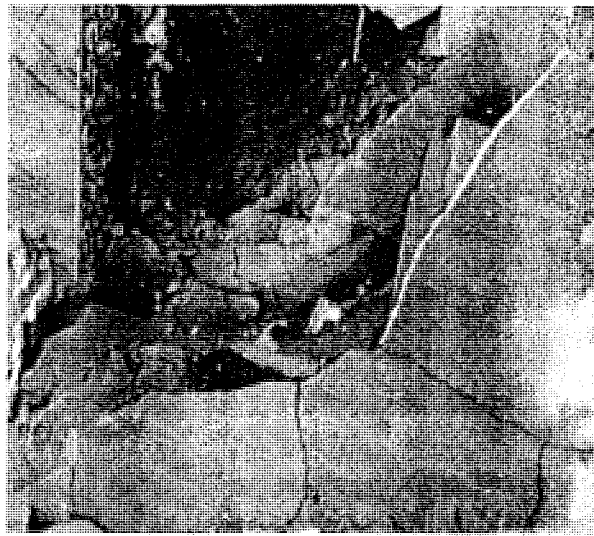


圖14 面板材料於CNS 12514牆耐火試驗中產生分層爆裂

4.2 建築物樓板構造含天花板耐火試驗

以CNS 12514試驗主要探討面材的厚度對崩塌的影響，故在CNS 12514實驗中，將天花板分成四等份如圖15，面板分別以9mm石膏板、12mm石膏板、7mm耐燃合板、及12mm耐燃合板，板與板間皆以9mm石膏板分隔，固定材皆以木角材，固定材跨距選用在一般裝修常使用的90cm。裝修後的試體長480cm、寬480cm、天花板與樓板間距30cm。量測天花板及木角材溫度(如圖16)。

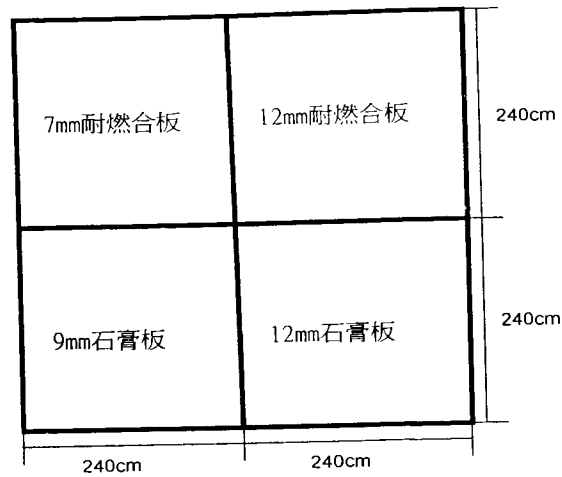


圖15 CNS 12514面材佈置圖

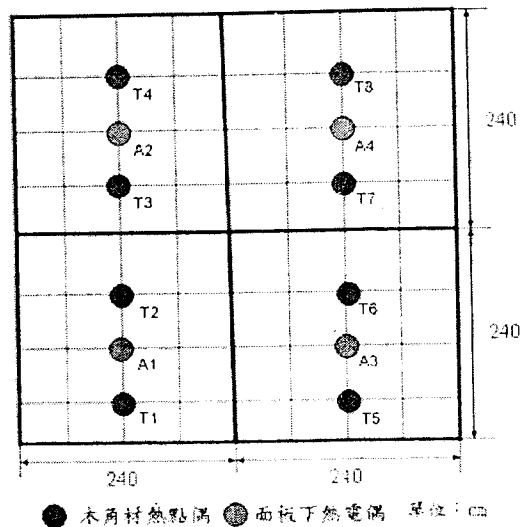


圖16 CNS 12514熱電偶測點分布圖

試驗過程中當面板材崩塌，即會造成木角材受熱溫度急劇上升，觀察四種面材固定木角材溫度，得知四種面材崩塌的順序依序是9mm耐燃石膏板、7mm耐燃耐燃合板、12mm耐燃石膏板、12mm耐燃耐燃合板(如圖17)。由此可知，崩塌的發生與面板材之耐燃性無直接關係，而與面板材厚度有較顯著的關係。耐燃合板之崩塌主要在於耐燃合板被引燃燒穿後，使固定木角材受熱引燃及碳化而失去固定面板強度，以致無法承受面板材重量而造成崩塌。在石膏板方面因受熱後，面材龜裂、脫水粉化，使固定木角材因而受熱引燃，進而造成大規模的崩塌。

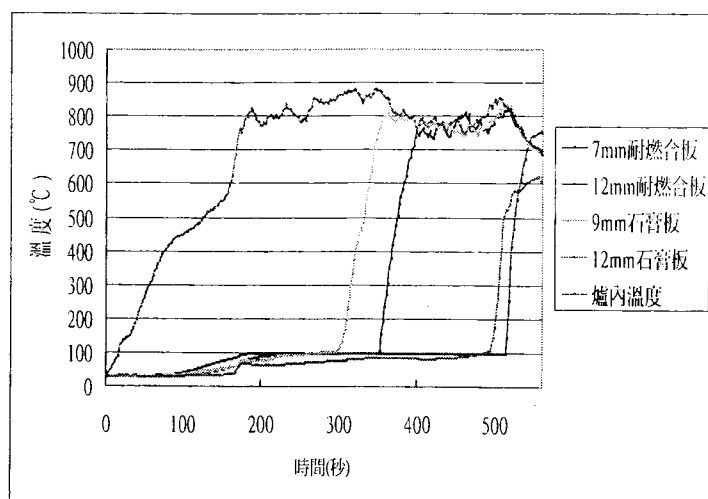


圖17 CNS 12514試驗結果圖

4.3 底材熱/煙特性實驗與討論

一般在進行室內裝修時，常將通過檢測產品作為面材貼附於另一底材上，此底材常不具耐燃性能，且未加以規範。

為探討單純貼附，是否會影響面材耐燃性能，由四種不同的面材（4mm耐燃一級木絲水泥、6mm耐燃一級矽酸鈣板、9mm耐燃一級石膏板、12mm級外耐燃合板），貼附在底板（10mm級外三夾板）上，再以CNS 6532耐燃試驗法之表面試驗，試驗結果可發現當面材貼在底材上，並未明顯影響材料在表面燃燒發熱性(如圖18至圖21)，但發煙性與餘焰則因面材特性而異，特別是矽酸鈣板，在加了底材之後，因為矽酸鈣板產生裂縫而使底材受熱引燃，發煙，使其耐燃性由耐燃一級降為級外。

由其結果可知，面板材貼附於級外之底材上，對於一些材料可能在受熱時因熱膨脹行為在底材拘束下，因而由受熱面產生裂縫而使熱貫穿至底材，進而促使底材燃燒或發煙。所以在CNS 6532試驗法標準中對於底材或中間材非無機材料之複合材料，在耐燃二級以上要求時，須加作附加試驗(貫穿試驗)，以防止當使用時有穿孔須要但未妥善防護處理，將使底材受熱燃燒；在2011年轉換以CNS 14705為耐燃材料試驗法後，由於此試驗法並無貫穿試驗要求，對此一特性有必要在二試驗法並行使用期間有必要進一步探討。

多數的標準大致上皆明訂「試體之材料及組成，須與實際所使用者相同」，依照經濟部標準檢驗局公告應施檢驗品目，主要為單一材料，但實際使用於室內裝修牆面系統常將耐燃板材貼附在不同板材上；因此，使用於室內裝修上有此貼附施工，應循建築新技術新工法新設備及新材料審核認可規定，取得認可後始得使用。

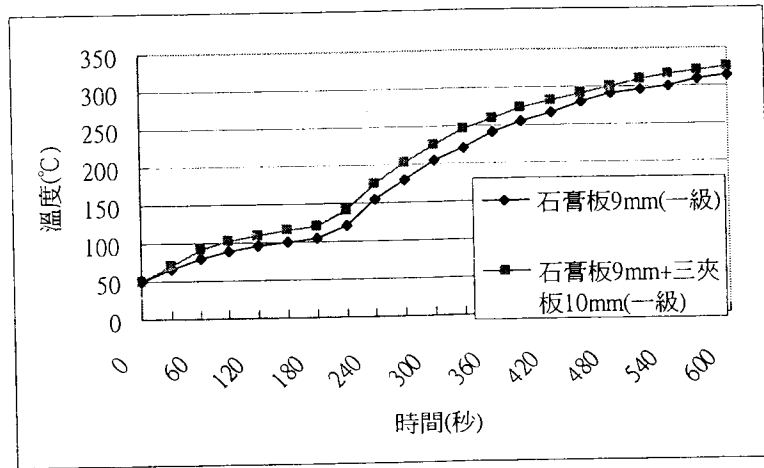


圖18 石膏板與石膏板+三夾板表面試驗溫度圖

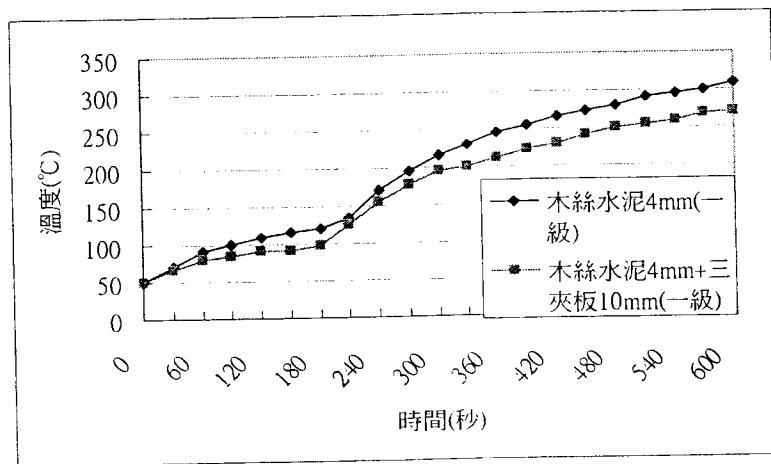


圖19 木絲水泥板與木絲水泥板+三夾板表面試驗溫度圖

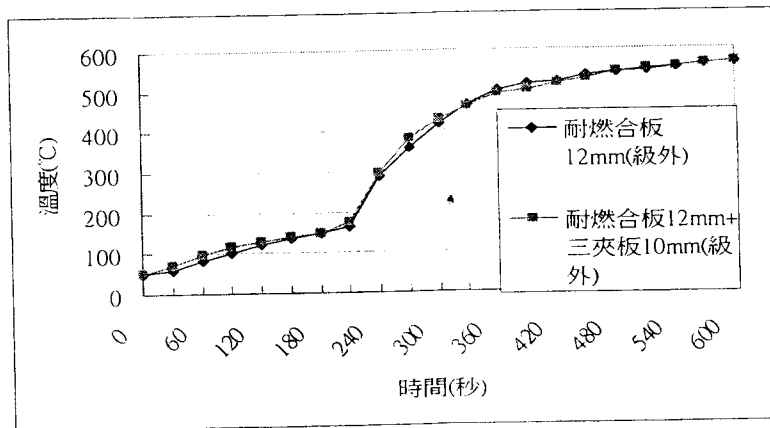


圖20 耐燃合板板與耐燃合板板+三夾板表面試驗溫度圖

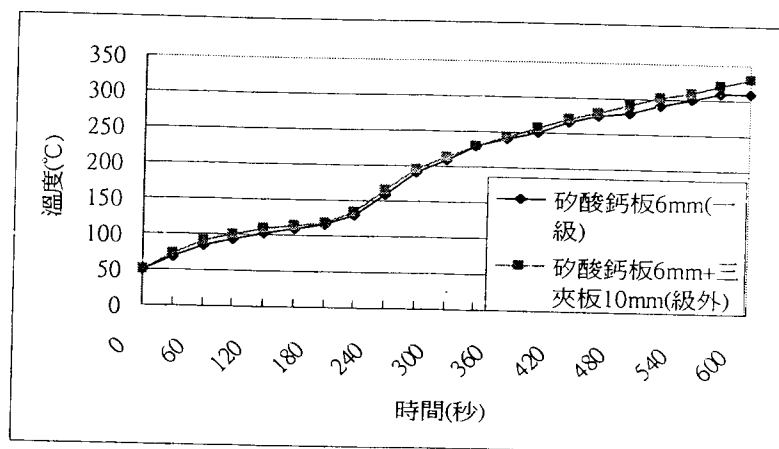


圖21 矽酸鈣板與矽酸鈣板與石膏板+三夾板表面試驗溫度圖

5 結論

本研究欲評估室內裝修之固定材料及底材對防火性能影響，結果分三部分：

5.1 固定材

- (1) 實驗結果顯示，在面板材被燒穿之前，即使發生閃燃，固定材仍具有固定面板材之作用。
- (2) 面板材被燒穿與板材之耐燃性無直接關係，板材厚度影響性最大。
- (3) 裝修材料在CNS 6532及CNS 14705中皆有檢測其龜裂及裂隙寬度，已足以在火災初期防護固定材免受火熱之侵襲，但對於在成長期階段之火勢下部分材料會產生爆裂，此類材料在此二試驗法並無法測出；因此，在使用上尤其使用於耐火構件面板，有必要以更接近火災成長期之試驗法(如CNS 15408)加以檢驗與規範使用。

5.2 底材

- (1) 將已具耐燃性能之板材貼附於級外，若面板材產生龜裂或裂隙，將使底材被引燃而產生燃燒與發煙。
- (2) 此類實際使用型態之板材在CNS 6532中有附加試驗(貫穿試驗)加以測試，但CNS 14705並無此測試，其耐燃級數之判定將有所差異，標準完全轉換前應加以進一步探討。
- (3) 此類實際使用型態使用規範應循建築新技術新工法新設備及新材料審核認可規定，取得認可後始得使用。

REFERENCE

1. CNS 14705, 建築材料燃燒熱釋放率試驗法—圓錐量熱儀法, 2008
2. CNS 15408, 建築材料耐燃性試驗法—全尺度燃燒試驗法, 2007
3. CNS 12514, 建築物構造部分耐火試驗法, 2002
4. 蔡國忠, 建築物初期滅火新技術之研究 (I) 裝修材料底材熱/煙特性及檢測規範研究, 內政部建築研究所委託研究報告, 2007
5. 謝焯東、蔡銘儒, 建築物構造防火性能驗證技術之火災持續時間研究, 建築學報64期增刊(技術專刊), P39-58, 2008
6. CNS 3658 火災分類, 1990
7. 俞白濤, “著火前木材傳熱傳質過程的試驗和理論研究”, 2005, 浙江大學機械與能源學院工程熱物理博士論文
8. 沈德魁, “熱輻射下積碳類可燃物熱解與著火特性的機理研究”, 2007, 浙江大學機械與能源學院工程熱物理博

士論文

9. 丁昭義, "木材化學", 1990, 華香園出版社
10. ASTM E1591-07, Standard Guide for Obtaining Data for Deterministic Fire Models
11. 何明錦、蔡銘儒, "建築物固定式防火分間牆防火性能與材料工法之研究", 1998, 內政部建築研究所專題研究計畫成果報告
12. ISO 9705, Fire test - Fire-scale room test for surface products, International Organisation for Standardisation, Geneva, 1993

附錄-2 2012 阻燃材料技術學術年會-重要論文

中国阻燃工业进展的统计分析*

杨荣杰, 梁嘉香, 谢松明, 李向梅, 杜建新

(北京理工大学材料学院, 阻燃材料研究国家专业实验室, 火安全材料与技术教育部工程研究中心, 北京, 100081)

摘要 介绍了我国阻燃工业的进展情况。重点介绍了国内阻燃企业的分布情况, 并对在过去十几年里国内关于卤系阻燃剂、有机磷酸酯类阻燃剂、磷-氮阻燃剂、无机阻燃剂的文献及专利进行了统计分析。

关键词 阻燃剂, 工业进展, 卤系阻燃剂, 有机磷酸酯类阻燃剂, 磷-氮阻燃剂, 无机阻燃剂

阻燃材料工业作为高分子材料工业和化学工业的组成部分, 在过去五十年里得到迅速发展。20 世纪 60 年代, 以美国为首的一些西方工业发达国家开始生产和应用阻燃塑料、阻燃橡胶和阻燃纺织品。中国阻燃工业的发展起源于 20 世纪 70 年代中期, 国外新阻燃技术、新阻燃剂和许多新阻燃材料的出现对我国化工行业产生了重要影响。在经历了 20 世纪 80 年代的成长期、90 年代的发展期及 21 世纪第一个十年的高速发展期之后, 中国阻燃工业已较为成熟, 步入了稳定发展阶段。目前, 中国阻燃工业在世界上已处于不可忽视、有影响力的地位。

1 国内阻燃工业概况

为了直观的反映目前我国阻燃工业的概况, 阻燃材料国家专业实验室通过对电子商务网站阿里巴巴 (<http://www.alibaba.com/>) 上的相关注册用户进行了分类调查统计, 见图 1-1、图 1-2。图 1-1 列出了国内阻燃相关企业的分布情况。截止至 2011 年, 国内从事阻燃剂、阻燃材料及制品生产、贸易的企业约为 16,300 家。其中生产类企业约为 11,770 家, 约占企业总数量的 72%。其它类型的企业为经销批发、招商代理、商业服务等经营模式的企业, 约占企业总数量的 28%。这些企业多分布在沿海交通便利、经济发达地区, 而内陆地区的相关企业数量较少。

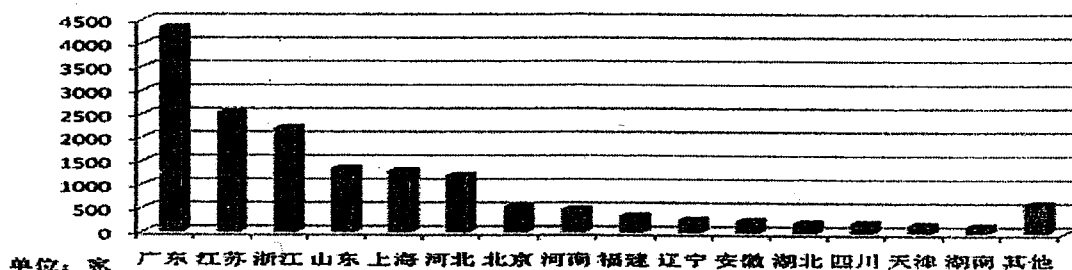


图 1-1 阻燃相关企业分布情况

图 1-2 列出了国内从事阻燃剂生产的企业分布情况。国内这类企业数量超过 1850 家, 其中包含着规模较大的国内知名企业, 也有产品种类单一的小型企业, 所生产的阻燃剂涵盖面广, 分布情况与国内阻燃相关企业的类似。值得一提的是, 江浙一带以磷系阻燃剂企业为主, 山东则以溴系阻燃剂为主, 广东阻燃剂的品种较多。另外, 由于一些企业没有在该网站进行商业注册, 因此实际的企业数量要更多。

* 杨荣杰, E-mail: yzj@bit.edu.cn

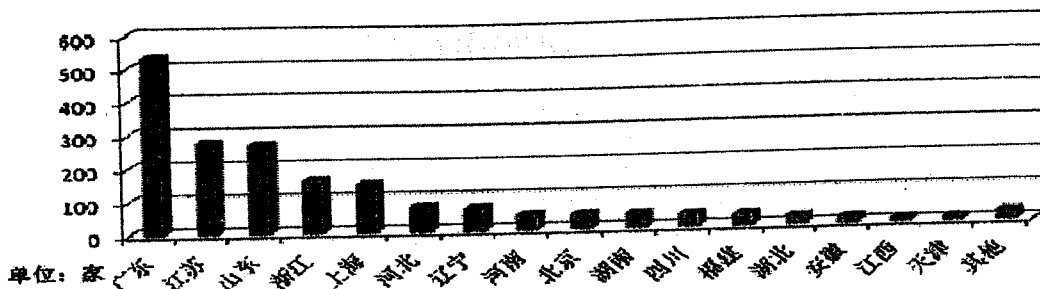


图 1-2 阻燃剂生产企业分布情况

阻燃材料国家专业实验室对中国阻燃产品网 (<http://www.china-fr.com>) 公布的 2362 家合格阻燃制品生产企业名录进行了统计分析, 见图 1-3。这些企业仅是指获得合格阻燃性能产品标示的生产企业, 未申请该合格标识的企业还有很多, 但不在统计之中。从图 3 可以看出, 这些企业主要分布在江苏、广东、上海、北京、四川等省市。这些企业生产各种类型的阻燃制品, 在国内市场及国际市场均占有较高份额。生产的阻燃制品有: 阻燃聚氯乙烯管材, 聚乙烯阻燃管, 阻燃地毯, 阻燃铝塑复合板, 阻燃胶合板, 阻燃型地板, 阻燃型墙纸, 阻燃型中密度纤维板, 交联聚乙烯绝缘低烟无卤阻燃护套电力电缆, 聚氯乙烯绝缘阻燃电线电缆等。

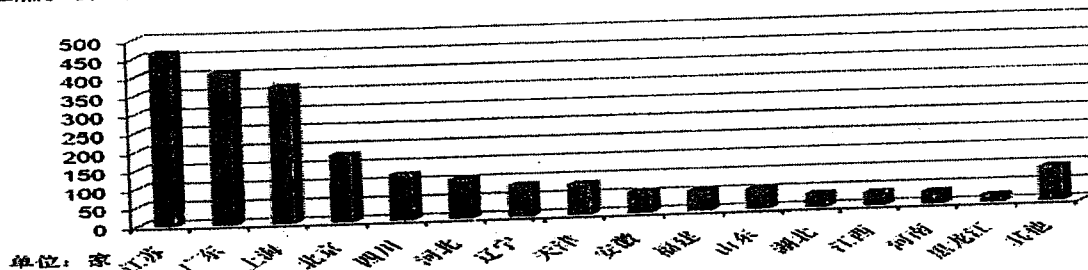


图 1-3 生产合格阻燃制品企业分布情况

经过三十余年的发展, 国内很多高等院校、科研院所、企业集团都设立了阻燃剂和阻燃材料的科研实验室, 中国阻燃领域的科研能力日渐增强, 在某些领域已走在世界前列。如图 1-4 所示, 据截止至 2012 年初的不完全统计, 国内阻燃领域学术研究和科技开发比较活跃的科研机构超过 220 个, 其中高等院校 71 所 (占 32%)、科研院所 62 个 (占 28%)、公司企业 89 个 (占 40%)。这些科研机构为我国阻燃工业做出了积极的贡献。

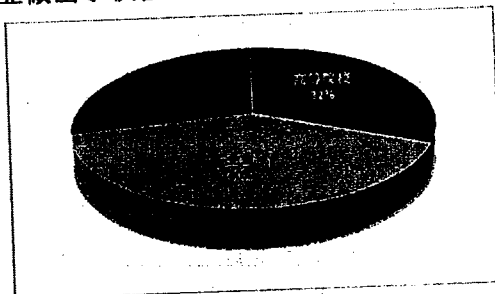


图 1-4 阻燃类科研机构的分布比例

作者对国内各类阻燃材料的专利进行了分类统计, 见图 1-5、1-6、1-7。从图 1-5 可以看出, 国内各类阻燃通用塑料的专利数量都在逐年增加, 其中阻燃 PP 的专利数最多, 这与通用塑料制品的产量一致。从图 1-6 可以看出, 国内阻燃工程塑料中, 阻燃聚酯的专利数较多且随年份波动较大, 而阻燃尼龙的相关专利则较少。从图 1-7 可以看出, 国内阻燃环氧树脂的专利数量也是在逐年增长的。从图 1-5、1-6、1-7 可以看出, 进入 21 世纪后, 国内阻燃制品的相关专利数量明显增加。这些现象说明国内自主研发阻燃制品的能力正在不断壮大, 利于我国阻燃工业的健康、高

速发展。

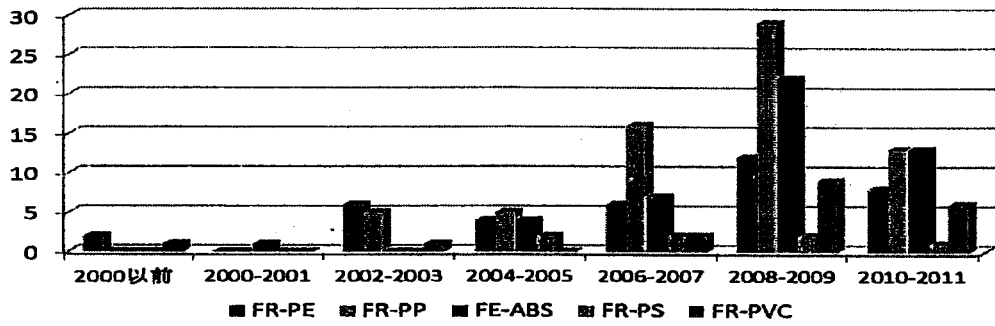


图 1-5 国内阻燃通用塑料专利统计

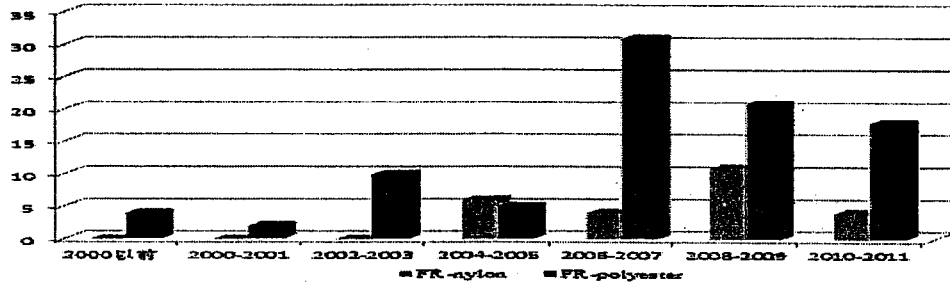


图 1-6 国内阻燃工程塑料专利统计

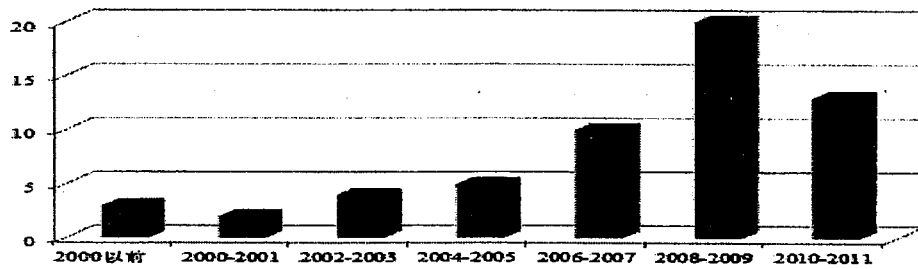


图 1-7 国内阻燃环氧树脂专利统计

2 卤系阻燃剂工业进展

作者对 1995~2010 年期间中国知网 (<http://www.cnki.net/>) 上十种主要的卤系阻燃剂：十溴二苯醚 (DBDPO)、四溴双酚 A (TBBPA)、十溴二苯乙烷 (DBDPE)、六溴环十二烷 (HBCD)、溴化环氧树脂 (BEPO)、溴化聚苯乙烯 (BPS)、八溴醚 (TBAB)、四溴双酚 A 聚碳酸酯齐聚物 (BPCO)、氯化石蜡-70 (CP-70) 及得克隆 (DCRP) 的文献进行了分类统计, 见图 2-1。

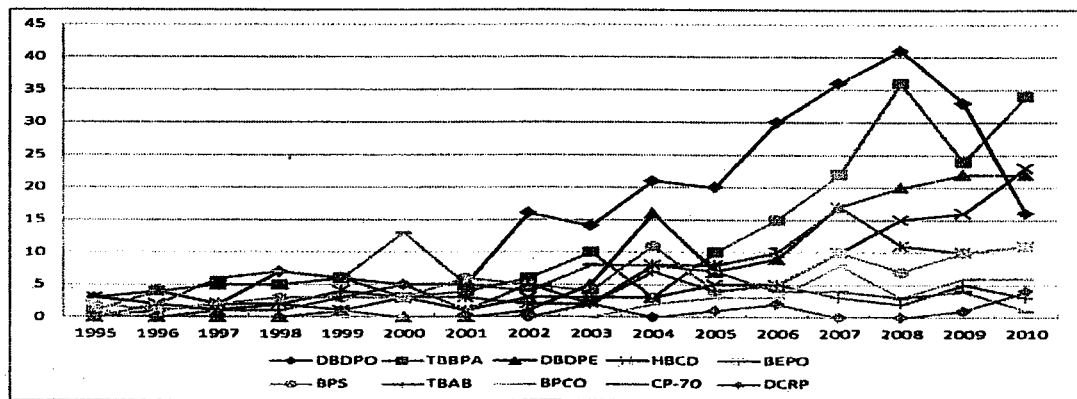


图 2-1 1995-2010 年国内卤系阻燃剂的文献统计

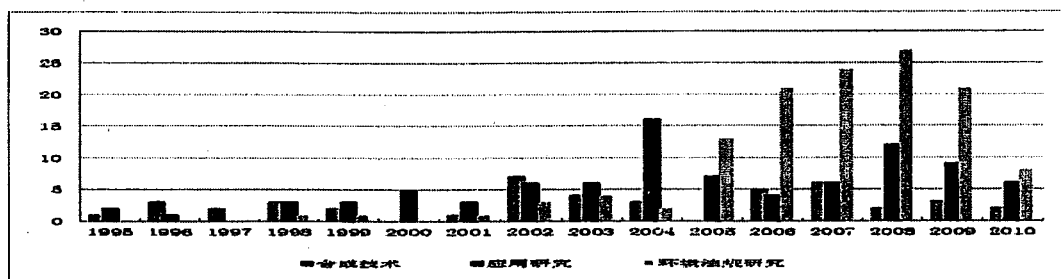


图 2-2 1995~2010 年国内 DBDPO 的文献统计

从图 2-1 中各卤系阻燃剂不同年份的文献数量及变化趋势可以看出，国内最受关注的卤系阻燃剂品种是十溴二苯醚和四溴双酚 A。图 2-1 中最高的曲线是十溴二苯醚文献的曲线，然而从 2008 年欧盟取消对十溴二苯醚的豁免时起，关于它的文献数量迅速减少，表明人们对十溴二苯醚的研究开始减少。图中第二高的曲线是四溴双酚 A 文献的曲线。可以看到关于四溴双酚 A 的文献数量在 2008 年后出现先减少后回升的波动。从图 2-1 还可观察到，十溴二苯乙烷和六溴环十二烷的文献数是在逐年上升的，说明这两种阻燃剂在国内受到人们越来越多的关注。而图 2-1 中其它六种阻燃剂的文献数较少且变化幅度不大，这与它们在国内的工业生产规模一致。

为了更全面的了解国内关于十溴二苯醚的研究的发展趋势，作者对 1995~2010 年期间中国知网上十溴二苯醚的文献进行了分类统计，见图 2-2。从图 2-2 可以看出，十六年间国内关于十溴二苯醚生产及应用技术的文献都较少，这从一方面说明这些领域已研究得较为充分。从 2004 年起，关于十溴二苯醚环境、法规的文献数增幅明显，这说明当时人们对十溴二苯醚的环境问题更为关注。2008 年之后，关于十溴二苯醚各项研究的文献都出现大幅度的减少。此后，国内科研机构开始调整方向，减少对十溴二苯醚的研究，转向其替代品的研制、开发及推广。

作者对 1995~2010 年在中国知网上四溴双酚 A 的相关文献进行了统计，见图 2-3。从图 2-1 及图 2-3 可以看出，国内对四溴双酚 A 一直较为关注。值得注意的是 2004 年之后关于它对环境的影响及相关政策的文献数量呈现出明显的上升趋势；而相同时期内关于四溴双酚 A 制备或应用的文献数目并没有太大的变化，这都说明四溴双酚 A 在一定程度上受到了去溴化的影响。在 2008 年后四溴双酚 A 的文献数量出现先减少后回升的波动。这可能是由于欧盟取消对十溴二苯醚的豁免等去溴化呼声的影响及 2010 年原本对十溴二苯醚的关注被部分转移到还未被禁的四溴双酚 A。

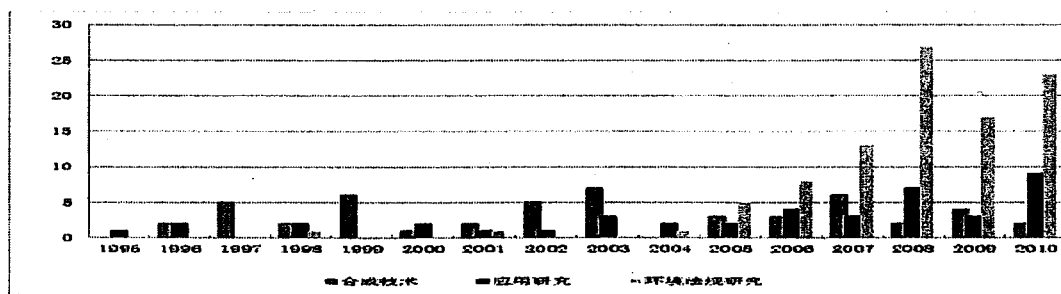


图 2-3 1995~2010 年国内 TBBPA 的文献统计

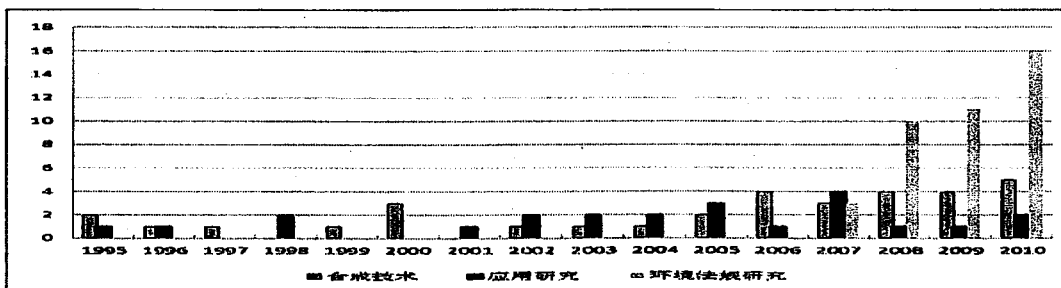


图 2-4 1995~2010 年国内 HBCD 的文献统计

作者对 1995~2010 年期间中国知网上关于六溴环十二烷的文献进行了分类统计, 见图 2-4。从图 2-4 可以看出, 2006 年以前国内对六溴环十二烷的各项研究都较少, 这可能是由于六溴环十二烷的价格较高(2011 年 8 月其价格为 65000~70000 元/吨, 而同一时期其它溴系阻燃剂的价格仅为 30000~40000 元/吨^[1])而在国内的发展较为缓慢。图 2-5 中, 2006 年后它的文献数出现了明显的增加, 这一现象的出现主要是由于国内相关政策的发布促使了六溴环十二烷的推广, 进而促进了相关的研究。

3 有机磷酸酯类阻燃剂工业进展

通过调研, 可以发现我国磷酸酯阻燃剂企业主要集中分布在南部沿海地区, 如中南地区的广东省, 华东地区的山东省、江苏省、浙江省以及上海市等地区。从全国区域市场结构来看, 华东地区的企业数量占比约为全国总量的 38.2%; 其次是中南及华北地区, 所占比约为 29.5% 和 18.3%。与生产区域相吻合, 我国磷酸酯阻燃剂市场主要集中在以珠三角和长三角为中心的华东和中南地区^[2]。

截止至 2011 年, 江苏雅克科技股份有限公司, 浙江浙江万盛股份有限公司, 江苏常余化工有限公司和天津联瑞化工有限公司是国内生产卤代磷酸酯规模最大的四家企业。上述四家阻燃剂生产企业 2009 年磷酸三(二氯异丙基)酯(TCPP)的总产量明显高于磷酸三(二氯乙基)酯(TCEP)及磷酸三(二氯异丙基)酯(TDCP)的总产量, 约为 40,000 吨^[3]。

作者对国内 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)的专利及全球次磷酸盐专利进行了分类统计, 见图 3-1、3-2。从图 3-1 可以看出国内对 DOPO 的关注度较高, 其专利数在逐年上升, 有利于其工业化的进一步推广。从图 3-2 可以看出, 国内次磷酸盐的研究起步较晚, 且目前拥有的专利与国外专利相比数量仍然较少。

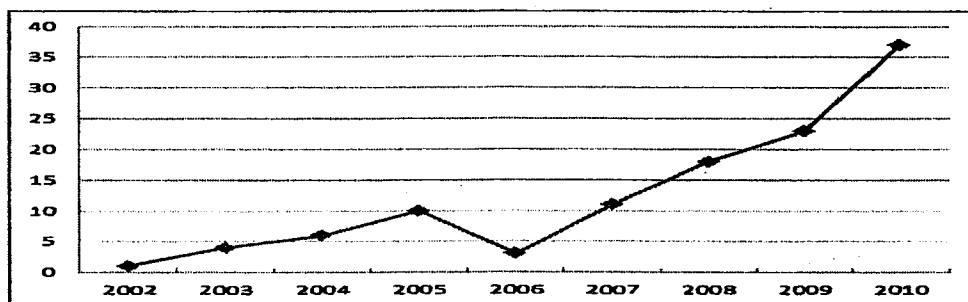


图 3-1 2002~2010 年国内 DOPO 专利统计

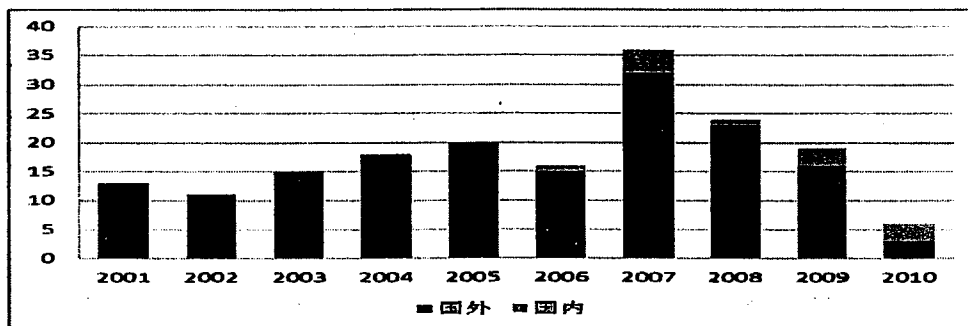


图 3-2 2001~2010 年全球次磷酸盐专利统计

4 磷-氮阻燃剂工业进展

经过过去二十年的探索,我国三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)产业得到了长足的发展,随着投入的增长和工艺的改进,国内其生产规模在不断扩大。图 4-1 列出了我国 2009~2011 年 8 月期间, MCA 产能、产量的变化。从图 4-1 可以看出,连续 3 年我国的 MCA 产量增幅均在 20%以上,保持着很快的发展速度,预示 MCA 产业仍存在较大的发展空间。调查结果表明,我国在国际 MCA 产业中扮演着日益重要的地位。这种现象一方面是由于国产 MCA 性能不断提升,已渐渐得到了市场的认可;另一方面则是由于同进口产品相比,国产 MCA 具有明显的价格优势(2011 年国产 MCA 产品均价约为 16500 元/吨,而进口产品均价则高达 42000 元/吨左右)^[4,5]。

三聚氰胺是一种重要的氮系阻燃剂,也是磷-氮阻燃剂的主要原料。目前我国已成为全球最大的三聚氰胺生产基地,生产三聚氰胺的化工企业超过 120 家,例如 2009 年我国三聚氰胺总产能达到 105 万吨;且每年我国有 20%~40%的三聚氰胺出口,主要出口到欧洲、美洲、亚洲和澳大利亚等地区,其出口量已占世界三聚氰胺需求总量 10%左右,在国际市场上具有举足轻重的地位。

20 世纪 80 年代末期,国内开始对磷腈化合物的研究进行报道。经过将近 20 年的发展,我国在磷腈化合物的合成、改性以及阻燃等方面的应用取得了一定进展。作者对 2000-2010 年 CNKI、SDOL、John Wiley、Springlink 及欧洲专利局上磷腈类阻燃剂的专利进行了分类统计,见图 4-2。从图 4-2 可以看出,近几年来,国内拥有磷腈类阻燃剂的专利数已与国外专利相当,即我国已拥有较多自主研发技术。其中,66%的专利是关于磷腈类阻燃剂的制备,34%是关于应用。这些专利多属于实验室探索阶段。目前,国内仅有部分厂家提供商品化产品,但生产规模小且产品价格昂贵^[6]。

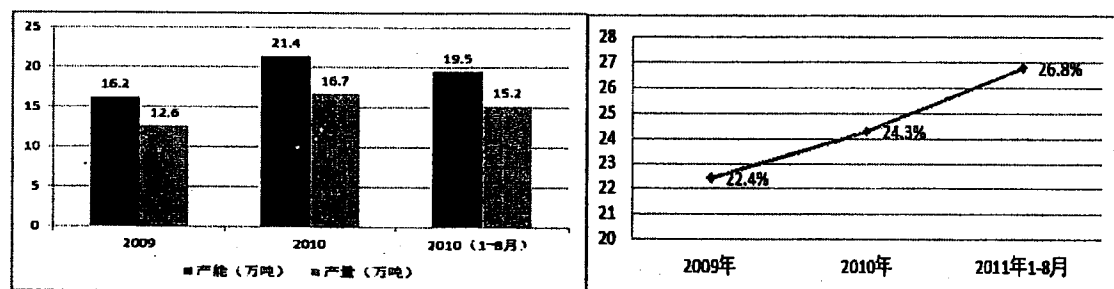


图 4-1 2009~2011 年 8 月国内 MCA 产能、产值及产量增长速率^[4]

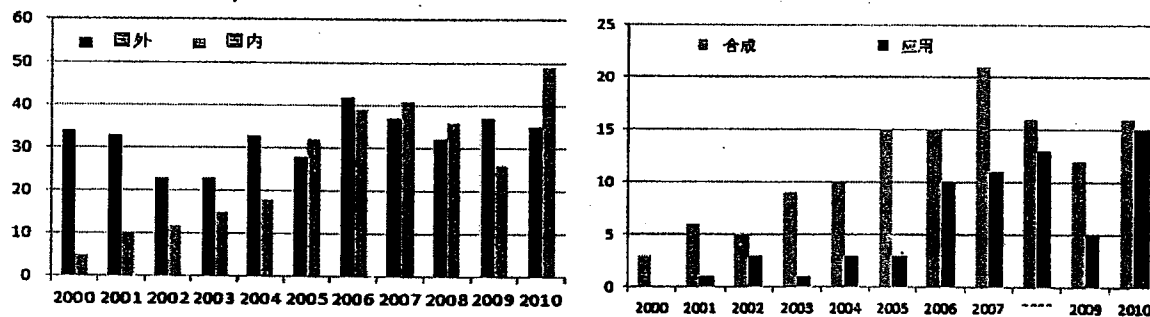


图 4-2 2000~2010 年磷腈类阻燃剂文献及专利统计

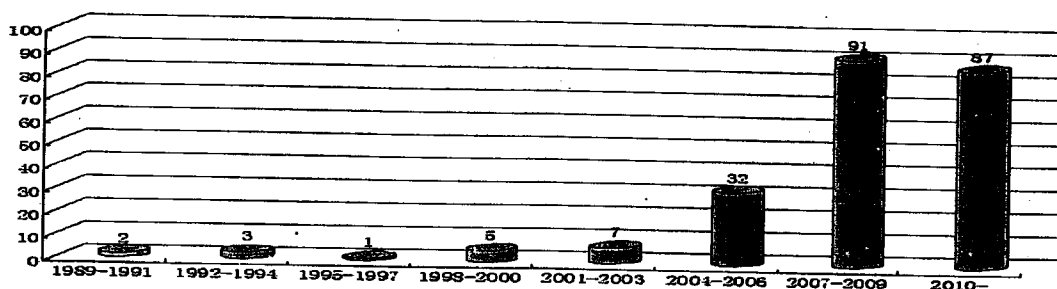


图 4-3 1989 年至今国内聚磷酸铵合成及应用专利统计

作者对 1989 年至今国内聚磷酸铵 (APP) 合成及应用的专利进行了统计, 见图 4-3。国内对聚磷酸铵的研究起步较早, 20 世纪 80 年代就已开始研究农用聚磷酸铵的合成与应用^[7]; 然而, 从图 4-3 中可以看出, 直至 21 世纪初国内相关专利才出现大幅增长。随着国内聚磷酸铵相关技术的不断发展, 国内一些大型聚磷酸铵生产企业生产技术日趋成熟、产品性能进一步提高、开发的聚磷酸铵种类增加、生产规模相应扩大。另外, 在江苏、浙江、广州、山东等地区出现了新的民营聚磷酸铵生产企业, 这使国内的聚磷酸铵生产呈现更加繁荣的态势。

5 无机阻燃剂工业进展

作者对近年来我国关于氢氧化镁的论文与专利数据进行了分类统计, 见图 5-1。从图 5-1 可以发现近年来国内对于氢氧化镁制备工艺的研究热度有所下降; 相比之下, 氢氧化镁的表面改性与应用越来越被重视。由于其有着比氢氧化铝更加优异的阻燃抑烟性能, 氢氧化镁在近年来得到了高速的发展, 今后仍将是研发的热点。研发的趋势体现为对氢氧化镁阻燃剂粉体进行表面改性的研究, 如超细化、微胶囊化等; 制备特殊形貌与高分子基材相容性好的片状或纤维状产品; 研制复合型氢氧化镁阻燃剂等等^[8]。

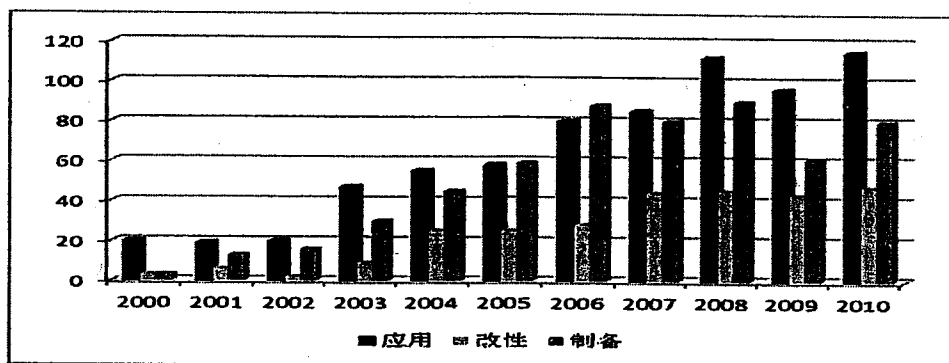


图 5-1 2000-2010 年国内关于氢氧化镁文献及专利统计

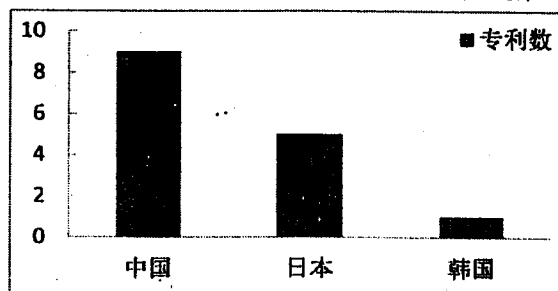


图 5-2 关于红磷母粒阻燃剂的专利分布

红磷是一种重要的无机阻燃剂。欧洲专利局中检索到的关于红磷母粒阻燃剂的专利均来自亚洲国家, 而我国占大多数, 见图 5-2。国际市场中的红磷母粒产品, 也以中国产品为主。1993 年,

天津阻燃技术研究所率先研制成功了白度化微胶囊红磷阻燃剂,将红磷的白度由37%提高到60%(专利:CN1480492, CN1940014, CN101191057)。中蓝晨光化工研究设计院有限公司生产的RPM系列高效赤磷母料自2004年起开始向德国、土耳其、捷克、以色列、韩国、印度以及中国台湾等地稳定批量出口^[9]。

6 结 语

(1) 我国阻燃工业经过三四十年的发展已形成了较大的规模,国内已有超过16,000家阻燃相关企业及超过220个阻燃科研实验室。其中,这些阻燃相关企业主要分布在沿海交通便利、经济发达地区,内陆地区企业数量相对较少。

(2) 截止至2011年,在国内,有卤系阻燃剂、有机磷酸酯类阻燃剂、磷-氮阻燃剂、无机阻燃剂的相关研究发展迅速,且已大规模生产。

(3) 截止至2011年,DOPO、次磷酸盐、磷腈类阻燃剂等新型阻燃剂在国内已受到广泛的关注,其相关研究已取得了一定的进展,但其生产规模还较小,仍有很大的发展空间。

7 致 谢

阻燃材料研究国家专业实验室的多位老师和研究生参加本次调研工作,他们是:李定华副教授,博士研究生宋廷鲁、张文超、冯捷、秦兆鲁,硕士研究生张志远、刘建志、叶春雪、黄兴宇、司明明。

REFERENCES

- [1] 中国化工网. <http://china.chemnet.com/>
- [2] 2009-2010年中国磷酸酯阻燃剂市场发展研究报告. 中国市场研究调查中心(www.cmrc.cn), 2011-6-9.
- [3] 长江证券研究报告, 化工行业: 行业性机会研究报告, 2010-11-28.
- [4] 亚洲产业资讯网. 2011-2015年中国三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)市场深度调研及未来发展前景报告.
- [5] 阿里巴巴. <http://www.alibaba.com/>
- [6] 宝冬梅, 刘吉平. 磷腈类化合物在阻燃材料中的应用研究进展. 2011年中国阻燃学术年会论文集, 2011.
- [7] 陈南勋, 邢希增, 秦盼, 宋希功, 宋明韬. 聚磷酸铵为基材的超细干粉灭火剂及其制法[P]:CN, 1824344A, 2006-08-30.
- [8] 闫回征. 国内氢氧化镁的应用研究现状及前景. 化工时刊, 2011, 25(1): 39-41.
- [9] <http://www.chengrand.net/>

THE STATISTICAL ANALYSIS ON DEVELOPMENTS OF FLAME RETARDANT INDUSTRY IN CHINA

YANG Rongjie, LIANG Jiaxiang, XIE Songming, LI Xiangmei, DU Jianxin

National Laboratory of Flame Retardant Materials, Engineering Research Center of Fire-Safe Materials and Technology, Ministry of Education, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081

Abstract The developments of flame retardant industry in China are introduced in this paper. It focused on the distribution of flame retardant enterprises in China, and the statistical analysis on the articles and patents of halogen-containing flame retardant, organic phosphate flame retardant, phosphorus-nitrogen flame retardant, inorganic flame retardant in China.

Keywords flame retardant, developments of industry, halogen-containing flame retardant, organic phosphate flame retardant, phosphorus-nitrogen flame retardant, inorganic flame retardant

一种新型的双功能无卤阻燃固化剂的制备及在普通环氧树脂的应用

韦平*, 赵小敏, 钱勇, 郭琪

(上海交通大学化学化工学院, 上海市东川路 800 号, 200240)

摘要 环氧树脂固化物由于其良好的机械强度、电气绝缘、耐化学腐蚀等性能, 已经成为支撑电子电气产业的重要支柱。然而与大多数高分子材料一样, 环氧固化物极易燃, 工业上最常见的是含卤素的阻燃环氧固化物。但由于其对环境 and 健康的危害, 逐渐地禁止使用。无卤阻燃环保化的环氧固化物已成为环氧树脂领域的研究热点。如何在工业上实现环氧固化物的无卤阻燃和耐热性能具有很大的挑战性。

本文以三氯氧磷等低成本化学物质为原料, 合成了一种新型双功能固化剂。该固化剂直接固化环氧树脂后可以使得环氧聚合物具有优良的阻燃性能。同时解决了环氧树脂与阻燃剂之间的相容性问题。固化剂的结构利用红外和元素分析进行了表征。固化剂的起始分解温度为 270℃, 最大热分解温度为 380℃。600℃的残留物产率为 36.2%。该固化剂与普通环氧树脂作用得到的固化物, 可通过 1.6mm UL 94 V0 级, 同时玻璃化转变温度可达 130℃。

关键词 环氧树脂; 固化剂; 无卤阻燃; 玻璃化转变温度

原料及仪器

傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR Spectrometer, FTIR), 型号 Paragon 1000, Perkin Elmer 公司。以 KBr 晶体为压片基体;

核磁共振仪 (1H NMR, 31P NMR) 型号 Mercuryplus 400 设备。质子共振频率: 400 MHz, 溶剂选用氘代 DMSO;

热重分析 (TGA) 仪, 型号 TA Q5000IR thermo gravimetric analyzer。氮气气氛下, 升温速率为 10℃/min, 气体流速为 40 mL/min, 测试温度范围为室温到 700℃。

马弗炉, SX-2.5-10, 绍兴市越城区海特仪器设备公司。

拉曼光谱仪, 型号 Thermo Fisher Scientific DXR laser Raman spectrometer。氩激光器波长设为 633nm, 室温下载激光压为 4mW 以及光谱分辨率为 2 cm⁻¹。收集时间范围为 64s。

氧指数 (LOI), 型号 FTA II。测试标准: ASTM D 2863-77。样条尺寸: 100 × 6.5 × 3 mm³。

垂直燃烧 (UL-94) 测试, 型号 ZCF-3。样条标准: ASTM D 635-77。样条尺寸: 127 × 127 × 1.6 mm³

结果与表征

表 1 列出了用自制的固化剂 (BPAN) 及商用的固化剂 (DDS) 作用于环氧树脂的阻燃性能的测试结果。实验表明, 当固化剂仅为 DDS 时, 环氧树脂聚合物的氧指数只有 20%, 燃烧时有熔滴坠落且不能通过 UL94 测试。固化剂 BPAN 逐步取代 DDS 与环氧树脂进行固化时, 环氧树脂聚合物的阻燃性能逐步提高。当 BPAN 取代两份的 DDS 时, 固化物的氧指数达到 25, 且可以通过 UL 94V1 (1.6mm) 级。取代 6 份的 DDS 时, 固化物可以通过 UL 94 V0(1.6mm)。完全用 BPAN 进行固化时, 其氧指数可以达到 30。这些结果说明固化剂 BPAN 对环氧树脂具有良好的阻

* 韦平, pingwei@sjtu.edu.cn

燃性能。

表 1 环氧树脂固化物的氧指数和 UL 94 测试结果

Sample	LOI	UL 94 (1.6mm)
DGEBA/BPAN	30	V0
DGEBA/ BPAN /DDS(1)	28	V0
DGEBA/ BPAN /DDS(3)	27	VI
DGEBA/ BPAN /DDS(5)	25	VI
DGEBA/ DDS(7)	20	-

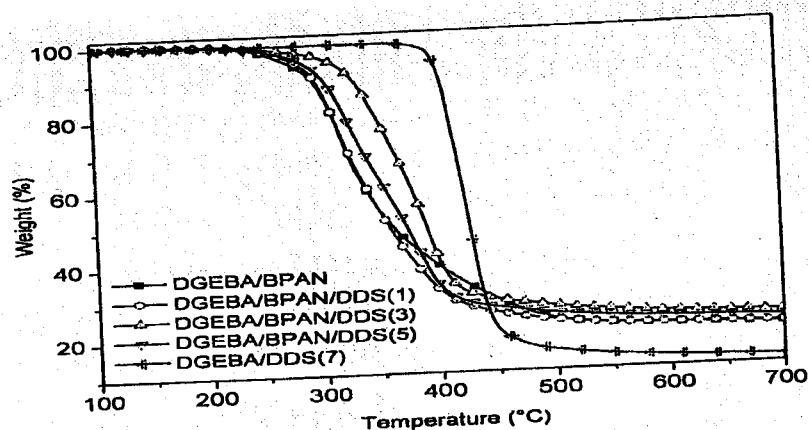


图 1 DGEBA/BPAN、DGEBA/BPAN/DDS 以及 DGEBA/DDS 体系的 TGA 曲线

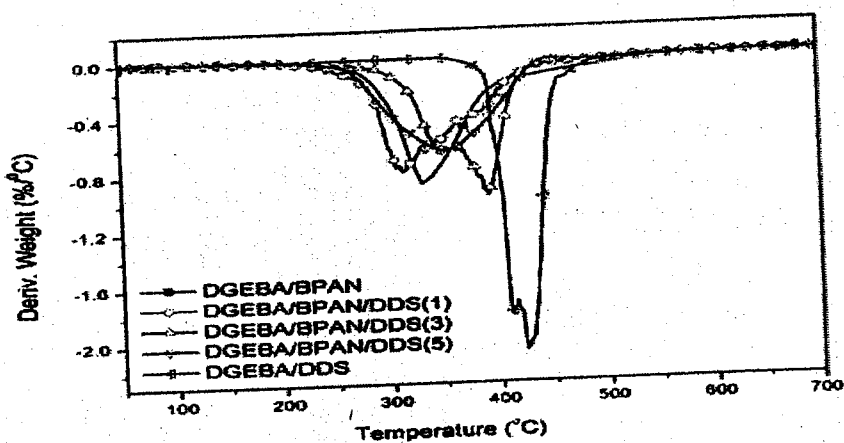


图 2 DGEBA/BPAN、DGEBA/BPAN/DDS 以及 DGEBA/DDS 体系的 DTG 曲线

表 2 DGEBA/BPAN、DGEBA/BPAN/DDS 和 DGEBA/DDS 体系的 TGA 和 DTG 数据

Sample	Td5%	Tmax	C.Y. (500°C)	C.Y. (600°C)
DGEBA/BPAN	282	331	23.7	21.6
DGEBA/BPAN/DDS(1)	286	314	23.8	21.5
DGEBA/BPAN/DDS(3)	309	388	26.9	24.7
DGEBA/BPAN/DDS(5)	289	350	25.2	23.2

DGEBA/DDS	400	423	14.3	12.8
-----------	-----	-----	------	------

将 BPAN 和 DDS 作为共固化剂对环氧树脂进行固化后得到的环氧聚合物的热稳定性变化随着 DDS 的用量而产生明显的变化 (见图 1 及表 2)。当 DDS 用量为 3 份时 (10 份环氧) 时, $T_{d5\%}$ 和 T_{max} 值达到最大值, 分别为 309 和 388 $^{\circ}\text{C}$ 。这可能是由于此时 BPAN 和 DDS 在这个比例时协同固化作用最好。此外协同固化体系的残炭率要比单一固化体系 DGEBA/BPAN 要高, 这可能是由于热降解过程中产生含磷结构可以更好的促进炭化的形成有关。

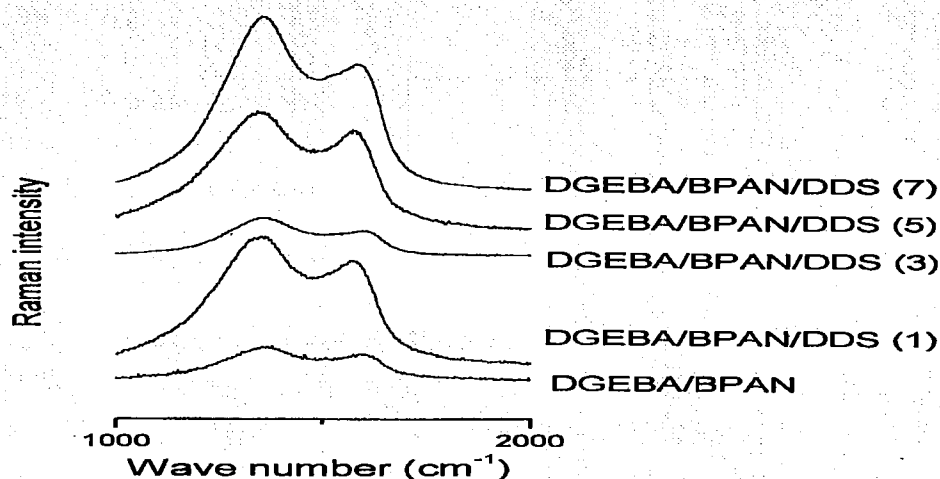


图 0 DGEBA/BPAN、DGEBA/BPAN/DDS 和 DGEBA/DDS 体系残炭拉曼谱图

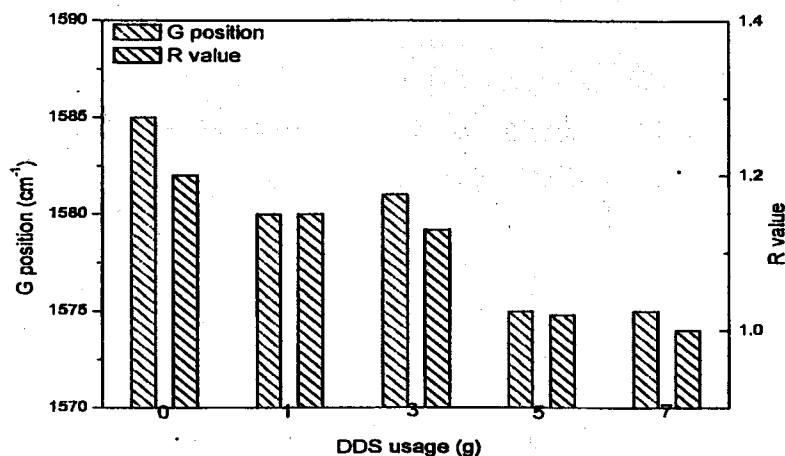


图 4 DDS 不同固化用量时环氧树脂聚合物残炭的 R 值和 G 峰位移的变化柱状图

拉曼光谱测试结果表明固化剂 BPAN 固化环氧树脂后, 可为聚合物提供高温热稳定性 (图 3 和图 4)。微型锥形量热仪测试表明 DGEBA/BPAN 体系的热释放速率的峰值减少了 42%。同时其热释放量值也比 DGEBA/DDS 体系降低了 42%左右 (图 5), 这说明 DGEBA/BPAN 体系在燃烧过程中在聚合物表面形成了一层保护性炭层, 可以延缓里面的材料进一步燃烧。这种结果与 LOI 和 UL 94 测试的结果是吻合的。

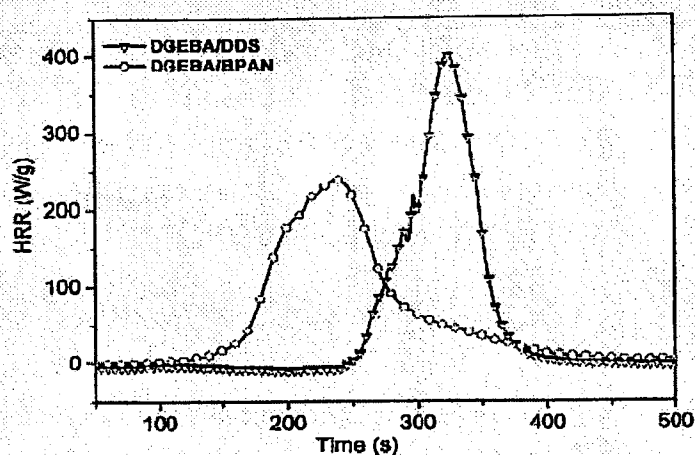


图 5 DGEBA/DDS 和 DGEBA/BPAN 体系的热释放速率曲线

结 论

自合成的双功能无卤阻燃固化剂 BPAN 应用于普通双酚 A 环氧树脂 (DGEBA) 进行固化制备得到性能良好的无卤阻燃环氧复合物, 该复合物可通过 1.6mm UL 94 V0 级, 同时玻璃化转变温度可达 130°C。DGEBA/BPAN 体系的热释放速率的峰值和热释放量值比 DGEBA/DDS 体系降低了 42% 左右, 这说明 DGEBA/BPAN 体系在燃烧过程中在聚合物表面形成了一层保护性炭层, 可以延缓里面的材料进一步燃烧。当单独用 BPAN 作为固化剂时, 环氧树脂聚合物的炭层内部呈现出大小一致分布均匀的蜂窝状结构而外部为致密连续的结构。

致 谢

感谢国家自然科学基金的资助 (项目编号: 51173106 和 51133003), 感谢中国科技大学火灾实验室及武汉科技学院在测试方面的热情积极的帮助。

一种新型无卤阻燃剂在聚丙烯材料中的应用*

许召赞, 陈明军, 颜渊巍, 陈力, 王玉忠**

(四川大学化学学院降解与阻燃高分子材料研究中心、环境友好高分子材料教育部工程研究中心、环保型高分子材料国家地方联合工程实验室, 成都 610064)

摘要 本文研究了新合成的一种磷氮低聚物无卤阻燃成炭剂PTPE的热稳定性及其与聚磷酸铵(APP)复配构成的膨胀阻燃剂体系对聚丙烯的阻燃效果。尽管该阻燃剂对PP的阻燃效率没有我们以前已工业化的XR-60型无卤膨胀阻燃剂高, 但是仍然是一种较好的聚烯烃无卤阻燃剂。例如, 当PTPE与APP按照1:3的比例复配、添加量为18.5 wt%、4A分子筛添加量为1.5 wt%时, PP的极限氧指数LOI达到32.0%, 垂直燃烧UV-94达到V-0级。

关键词 无卤阻燃剂, 聚丙烯

1 引言

聚丙烯(PP)是在聚乙烯、聚氯乙烯之后问世的第三大塑料产品, 具有比重小、无毒、易加工、抗冲击强度、抗挠曲性及电绝缘性好等优点, 是全球产量最大的通用树脂之一, 被广泛用于包装、纺织品、建材、电子电器等很多行业。聚丙烯材料的极限氧指数(LOI)仅为17.4, 属易燃材料, 且燃烧时产生大量熔滴, 不易熄灭, 使得在一些重要领域(如电子电器、电线电缆、日用消费用品、装饰及服装等)的应用受到了限制, 特别是近年来由高分子材料着火引发的重特大火灾所造成的损失剧增, 更使人们渴求使用具有优异阻燃性能的聚丙烯材料。研究和探讨高分子聚合物的燃烧特性, 设计开发绿色环保的新型阻燃剂, 对于预防和减少高分子聚合物火灾, 保护人们生命财产安全具有重要的意义, 同时具有广阔的市场空间。我们实验室过去已研究开发出多种聚烯烃用无卤阻燃剂, 部分阻燃剂已实现了工业化, 供应市场。例如, 我们开发成功的XR-60型无卤膨胀阻燃剂, 在聚丙烯中只需添加17.5wt%即可使聚丙烯的LOI达到30以上、垂直燃烧V-0级别, 并且在长玻纤增强的聚丙烯体系具有同样高的阻燃效率[1,2]。本研究探索了另一种膨胀阻燃剂体系, 尽管阻燃效率没有以前开发的XR-60阻燃剂的高, 但成本有了较大的降低。

2 实验部分

2.1 主要原料与设备

磷氮低聚物无卤阻燃成炭剂PTPE, 自制; 聚磷酸铵(APP), 四川什邡市太丰新型阻燃剂有限公司, 工业级; 4A分子筛, 成都科龙化工试剂厂; XLB-型平板硫化机, 青岛亚东橡胶机有限公司青岛第三橡胶机械厂; HC-2C型极限氧指数仪, 南京江宁分析仪器设备有限公司; CZF-2型垂直燃烧试验仪, 南京江宁分析仪器设备有限公司; 热分析仪, NETZSCH TG 209 F1, 德国。

a) 阻燃成炭剂PTPE的热性能测试

热性能测试: 采用NETZSCH TG 209 F1型热重分析仪进行测试。升温速率为10 °C/min, 加热范围为40-700 °C, 氮气气氛和空气气氛。

b) 阻燃聚丙烯样品的制备

将APP、PTPE、4A分子筛在真空烘箱中于80 °C下干燥8 h, 然后与PP一起按配方设计进行称

*国家自然科学基金重点项目资助(50933005); 通讯作者: 王玉忠. E-mail: polymers@126.com, Tel. & Fax: 028-85410259或85410755 <http://chem.scu.edu.cn/polymer/yzwang/>

量,在双螺杆挤出机上共混挤出,冷却,造粒。温度设置为一区180℃,二区190℃,三区200℃,四区200℃,五区190℃,机头180℃。将共混样品用XLB-型平板硫化机于200℃下压片,预热6 min,表压10 MPa下热压6 min。自然冷却,裁剪成130 mm × 6.5 mm × 3 mm的标准氧指数测试样条以及130 mm × 12.5 mm × 3 mm的标准垂直燃烧测试样条。

c) 表征测试

LOI测试,用HC-2C型氧指数测定仪根据标准ASTMD2863测定对阻燃样品进行测试。垂直燃烧测试,用CZF-2型垂直燃烧仪根据标准ASTMD635测定程序对阻燃样品进行测试。

3 结果与讨论

图1和图2分别为PTPE在空气氛和氮气氛中的热重曲线和微分热重曲线,表1为PTPE在空气氛和氮气氛的TG及DTG曲线分析数据。阻燃剂PTPE在空气氛和氮气氛中的初始分解温度相差不大,在空气氛中比氮气氛中分解速率快,残炭量低。600℃至700℃区间,空气氛中氧气的存在使得炭层被进一步氧化分解,残炭量进一步减少。

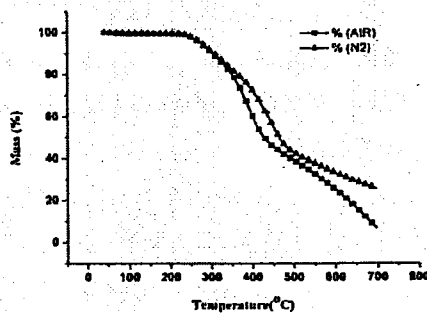


图1. PTPE在空气氛和氮气氛中的热重曲线

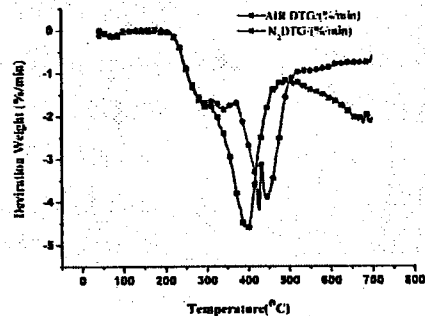


图2. PTPE在空气氛和氮气氛中的微分热重曲线

表1 PTPE在空气氛和氮气氛的TG及DTG曲线数据

Samples	T_{onset} (°C)	T_{max1} (°C)	T_{max2} (°C)	T_{max3} (°C)	The rate of T_{max} (%/min)	The char residues (%)		
						500°C	600°C	700°C
In air	272	292	398	665	4.64	38.77	24.94	6.05
In N ₂	274	296	424	443	4.21	42.41	32.85	25.20

表2和表3为PTPE用于聚丙烯的阻燃性能数据。从表中可以看出,当PTPE与聚磷酸铵(APP)按照1:3的比例复配、添加量为25.0 wt%时,极限氧指数LOI达到33.5%,垂直燃烧UV-94达到V-0级。而当PTPE与聚磷酸铵(APP)按照1:3的比例复配、添加量为20.0 wt%时,极限氧指数LOI无大的变化,而垂直燃烧UV-94无级。用4A分子筛做协效剂,当PTPE与APP按照1:3的比例复配、添加量为18.5 wt%、4A分子筛添加量为1.5 wt%时,极限氧指数LOI达到32.0%,垂直燃烧UV-94达到V-0级。可以看出,4A分子筛与该阻燃剂有协同阻燃作用。

表2 PTPE用于阻燃聚丙烯材料的阻燃性能

PP/%	Samples		LOI/%	UV-94
	PTPE/%	APP/%		
100	0	0	17.6	NR
75	15.0	10.0	28.5	NR
75	12.5	12.5	28.0	NR
75	10.0	15.0	31.0	V-0

75	8.3	16.7	31.5	V-0
75	6.25	18.75	33.5	V-0
80	5.0	15.0	32.5	NR
80	4.0	16.0	31.5	NR
80	3.3	16.7	30.0	NR

表 3 以 4A 分子筛作协效剂 PTPE 用于阻燃聚丙烯材料的阻燃性能

PP/%	IFR(PTPE: APP=1: 3)/%	4A分子筛/%	LOI/%	UV-94
80.0	19.5	0.5	29.6	NR
80.0	19.0	1.0	31.0	V-0
80.0	18.5	1.5	32.0	V-0
80.0	18.0	2.0	32.4	NR
82.5	17.5	0	30.5	NR
82.5	16.5	1.0	31.5	NR
82.5	16.0	1.5	31.5	NR
82.5	15.5	2.0	31.5	NR

4 结 论

本文介绍了一种无卤的磷氮系阻燃剂, 该阻燃剂有较好的热稳定性, 在高温下有一定的残炭量, 有利于阻燃材料在燃烧过程中炭层的形成, 并起到降低材料燃烧性能的作用。以 4A 分子筛作协效剂与聚磷酸铵复配用于聚丙烯材料得到了较好的阻燃效果。

APPLICATION OF A NOVEL HALOGEN-FREE RETARDANT IN POLYPROPYLENE

XU Zhao-zan, YAN Yuan-wei, CHEN Li, WANG Yu-zhong²

Center for Degradable and Flame-Retardant Polymeric Materials, College of Chemistry, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, National Engineering Laboratory of Eco-Friendly Polymeric Materials (Sichuan), Sichuan University, Chengdu 610064, China

聚苯乙烯的无卤阻燃研究*

颜渊巍, 简荣坤, 陈力, 王玉忠**

(四川大学化学学院降解与阻燃高分子材料研究中心、环境友好高分子材料教育部工程研究中心、环保型高分子材料国家地方联合工程实验室, 成都 610064)

摘要 通过采用一种无卤含磷阻燃剂AP11对聚苯乙烯(PS)进行阻燃。通过垂直燃烧和氧指数测试了其燃烧性能,通过热重分析了其热性能。垂直燃烧和氧指数测试结果表明当PS中阻燃剂AP11的含量达到25%时,材料UL-94等级能达到V-0级,氧指数达到25.6。热重结果表明AP11的加入降低了材料的初始分解温度以及最大热分解速率,提高了材料的最大热分解温度和残炭率。

关键词 无卤阻燃剂, 聚苯乙烯, 燃烧性能

1 引言

作为五大合成树脂之一的聚苯乙烯(PS)是一种性能优异的热塑性聚合物,具有良好的尺寸稳定性、电气性能和化学稳定性,在建筑行业 and 电子电器等行业中有广泛的应用。据预测,2010年世界聚苯乙烯的需求量约为1804万吨,而我国的聚苯乙烯消费量将达到450万吨,其中50%以上用于电子电器行业中。然而,PS同大多数聚合物一样,一旦与火焰接触即被点燃,移开火源后仍能燃烧,且放热量大、发烟量大,并释放有毒气体^[1]。因此,将PS用于制造要求防火安全的产品时,必须进行阻燃处理^[2]。本文使用了一种自己合成的无卤含磷阻燃剂对聚苯乙烯进行阻燃。

2 实验部分

2.1 主要原料与设备

聚苯乙烯(PS),通用级,台湾化学纤维股份有限公司;无卤阻燃剂AP11,实验室合成;双螺杆挤出机,SLJ230型,四川隆昌化工机械设备有限公司;LQ-60型冷切粒机,泰州市祥兴橡塑机械有限公司;XLB-型平板硫化机,青岛亚东橡胶机械有限公司青岛第三橡胶机械厂;HC-2型极限氧指数仪和CZF-2型垂直燃烧试验仪,江宁分析仪器设备有限公司;热分析仪,NETZSCH, TG 209 F1,德国。

2.2 阻燃PS的制备

将干燥好的阻燃剂AP11和PS按照一定比例混合均匀后在双螺杆挤出机中熔融挤出、切粒,然后在平板硫化机上压板制得测试所用标准样条。

2.3 阻燃PS材料的性能测试

极限氧指数测试: LOI用HC-2型极限氧指数仪根据标准ASTMD2863测定。LOI试验样条的尺寸是120.0×6.5×3.0cm³。

垂直燃烧测试: UL-94等级采用CZF-2型垂直燃烧试验仪根据标准ASTMD635测定。试验样条的尺寸为120.0×12.7×3.0cm³。

TGA测试: 在60ml/min的氮气气氛下,采用热分析仪,以10℃/min的升温速率对纯PS及阻燃改性PS的热降解行为进行研究。样品的质量为4-5mg,坩埚为三氧化二铝材质。

*国家自然科学基金重点项目资助(50933005); 通讯作者: 王玉忠. E-mail: polymers@126.com, Tel. & Fax: 028-85410259或85410755 <http://chem.scu.edu.cn/polymer/yzwang/>

3 结果与讨论

表 1 为不同阻燃剂含量的 PS 的垂直燃烧氧指数结果, 从表中我们可以看到, 纯的 PS 氧指数很低, 只有 17.0, 而且垂直燃烧无等级, 当阻燃剂 AP11 的含量分别为 20%, 25%, 30% 时, PS 的氧指数分别可达到 24.5, 25.6 以及 26.0; UL-94 等级分别为 V-2, V-0 以及 V-0。由此可以看出, AP11 的加入能够极大改善 PS 的阻燃性能, 而且随着 AP11 含量的增加, PS 阻燃性能越好。

表 1 不同 AP11 含量的 PS 垂直燃烧氧指数测试结果

Sample	PS (wt %)	AP11 (wt %)	LOI	UL-94
PS	100	0	17.0	NR
PS/20AP11	80	20	24.5	V-2
PS/25AP11	75	25	25.6	V-0
PS/30AP11	70	30	26.0	V-0

为了研究体系的热稳定性以及降解行为, 我们对材料进行了热重分析。图 1 为纯 PS 以及 AP11 含量不同的 PS 体系在氮气氛围下的 TG 曲线, 而各体系的 TGA 数据列于表 2。由图 1 可以看出, 纯 PS 初始分解温度为 365.5°C, 在 500 时已经基本上分解完全; 而添加 AP11 后, 材料的初始分解温度有所降低, 这是由于阻燃剂的提前分解造成的; 此外阻燃剂的添加也使得阻燃体系的 T_{max2} 比 PS 的 T_{max} 有所提高, 且最大热分解温度有所降低。PS/AP11 体系有一定的残余物, 且残余物的量随着阻燃剂的增加而增多。

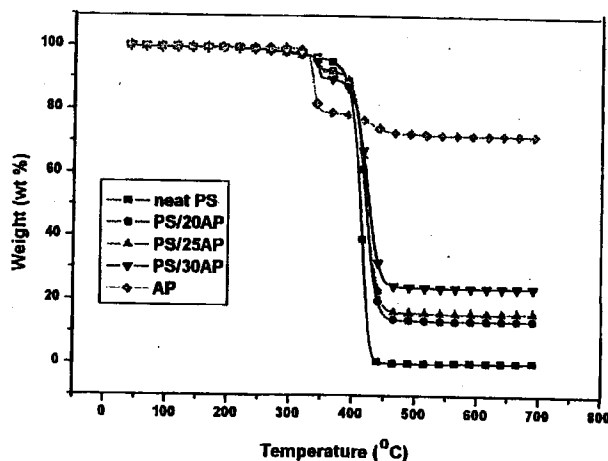


图 1 不同 AP11 含量的 PS 体系的热失重曲线

表 2 不同 AP11 含量的 PS 体系的 TGA 数据

Sample	T_{max1} (°C)	Residue at 700 °C (wt%)	T_{max1} (°C)	T_{max2} (°C)	Mass loss rate at T_{max2} (%/min)
PS	365.5	0.3	-	415.6	-30.4
AP11	329.2	71.9	334.2	432.6	-12.5
PS/20AP11	342.3	13.7	343.1	420.1	-21.5
PS/25AP11	342.0	16.1	343.4	421.9	-21.2

PS/30AP11	340.2	24.0	342.4	422.2	-16.6
-----------	-------	------	-------	-------	-------

4 结 论

本研究证明了无卤含磷阻燃剂 AP11 对聚苯乙烯具有较好的阻燃性, 当阻燃剂 AP11 的含量达到 25% 时, PS 的 UL-94 等级能达到 V-0 级, 氧指数达到 25.6。TGA 结果显示 AP11 的加入提高了最大热分解温度和残余物的量, 降低最大热分解速率。

REFERENCES

- [1] Levchik, S. V.; Weil, E. D. *Polym. Inter.* 2008, 57:431-448.
[2] Tai, Q.L.; Chen, L.J.; Song, L.; Nie, S.B.; Hu, Y. *Polym. Degrad. Stab.* 2010, 95:830-836.

HALOGEN-FREE FLAME-RETARDANT MODIFICATION OF POLYSTYRENE

YAN Yuan-wei, JIAN Rong-kun, CHEN Li, WANG Yu-zhong³

Center for Degradable and Flame-Retardant Polymeric Materials, College of Chemistry, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, National Engineering Laboratory of Eco-Friendly Polymeric Materials (Sichuan), Sichuan University, Chengdu 610064, China

Abstract A kind of halogen-free phosphorus-containing flame retardant, AP11 was used to improve the flame retardance of polystyrene. The results of LOI test and UL-94 test showed that when the content of AP11 was 25%, the LOI value of PS/AP11 composite was 25.6, and a UL-94 V-0 rating could be achieved. The TGA data indicated that AP11 could improve the thermal stability of PS composites in the high temperature zone.

Keywords halogen-free flame retardant, polystyrene, thermal stability, flame retardance

³ E-mail: polymers@126.com, Tel. & Fax: 028-85410259 <http://chem.scu.edu.cn/polymer/yzwang/>

一种具有改善抗熔滴效果的阻燃共聚酯*

郭德明, 敬新柯, 吴嘉宁, 欧影轻, 翟飞玉, 陈力, 王玉忠**

(四川大学化学学院降解与阻燃高分子材料研究中心、环境友好高分子材料教育部工程研究中心、环保型高分子材料国家地方联合工程实验室, 成都 610064)

摘要 双酚A与碳酸乙烯酯反应得到改性单体双(羟乙基)双酚A (BHEEB), BHEEB与对苯二甲酸、乙二醇及阻燃剂[(6-氧代-6H-二苯并[c, e][1,2]氧磷杂己环-6-基)甲基]丁二酸 (DDP) 通过无规共聚合成了一种新型阻燃共聚酯PBPET。用 $^1\text{H NMR}$ 、ICP-AES对共聚酯的结构进行了表征, 用TGA、LOI、UL-94对其热稳定性、阻燃性和熔滴行为进行了研究。结果表明, BHEEB可以提高共聚酯的热稳定性, 含5mol%BHEEB与4.8mol%DDP的 $\text{P}_{4.8}\text{B}_5\text{PET}$, 其TGA测试中600 $^\circ\text{C}$ 下氮气氛围残炭(wt_R^{600})可达18.0%。燃烧测试表明, $\text{P}_{4.8}\text{B}_5\text{PET}$ 的氧指数(LOI)可达37.0, 垂直燃烧达V-0级, 并且改性单体BHEEB的引入还能有效的改善聚酯燃烧时的熔滴行为。

关键词 共聚酯, 阻燃, 抗熔滴, 双(羟乙基)双酚A

1 前言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)作为产量最大的热塑性聚酯, 被广泛应用于不同领域^[1]。然而, 由于PET固有的易燃性, 使得其在一些重要领域, 如电子器件、阻燃防护服与军服、交通工具内的纺织品、宾馆装饰织物等的应用受到了限制。近年来, 由高分子材料着火引发的重特大火灾所造成的损失剧增, 阻燃性聚酯材料的需求日益增加。目前用于PET聚酯的无卤阻燃剂主要是磷系阻燃剂^[2-6], 而这类阻燃剂实现阻燃作用的一个重要途径是靠促进PET熔滴, 使着火部分离开火源、增加燃烧的PET表面的质量损耗和热损耗达到阻燃的目的^[6]。可是, 在很多应用领域(如军服和防护服等), 必须避免熔滴的产生, 因此采用传统的含磷阻燃剂对聚酯进行阻燃就不可避免地遇到抗熔滴难于解决的问题^[7-12]。本文采用双酚A与碳酸乙烯酯直接反应得到改性单体双(羟乙基)双酚A (BHEEB), 通过无规共聚的方法将其与阻燃单体[(6-氧代-6H-二苯并[c, e][1,2]氧磷杂己环-6-基)甲基]丁二酸 (DDP) 引入到PET主链当中, 合成了一种具有一定抗熔滴性的新型阻燃共聚酯PBPET, 并对PBPET的热稳定性、阻燃性和抗熔滴性进行了研究^[13-15]。

2 实验部分

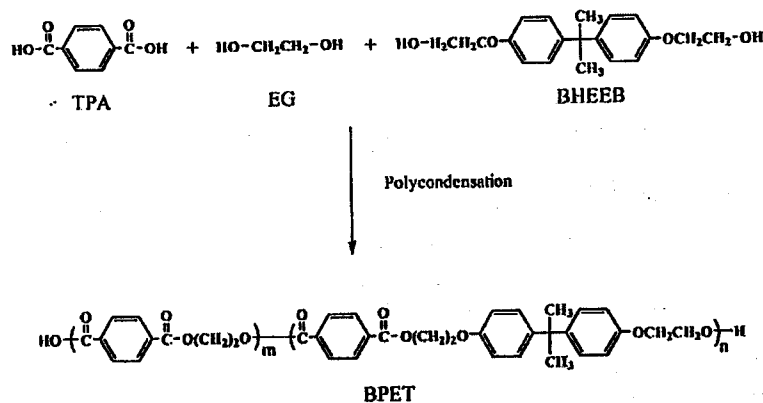
2.1 改性单体BHEEB的合成

BHEEB的合成反应参照文献16。将214.0 g双酚A (1 mol), 90.0 g碳酸乙烯酯 (2 mol, 略微过量) 和2.0 g催化剂碘化钾加入到三口瓶中, 油浴加热到160 $^\circ\text{C}$, 待瓶中固体完全熔融后开启磁力搅拌; 当反应进行到三口瓶内熔融物中基本没有气泡冒出后停止, 全程约10 h。反应全程通氮气进行保护。产物用500 mL氢氧化钠溶液 (1 mol/L) 洗两次, 用蒸馏水洗两次, 抽滤, 烘干后得白色颗粒状固体, 产率85%。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7.15 (4H, d), 6.80 (4H, d), 4.10 (4H, t), 3.90 (4H, t), 1.65 (6H, s)。

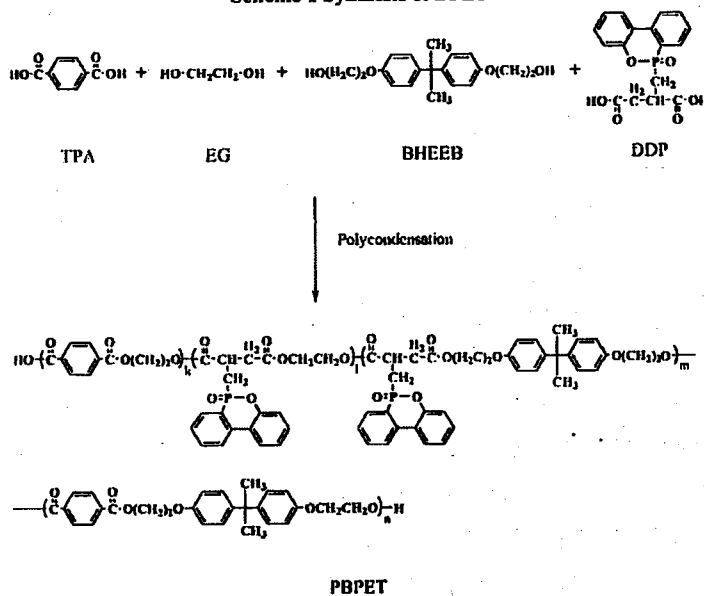
2.2 共聚酯的合成

PET和 $\text{P}_{4.8}\text{PET}$ 的制备方式按我们过去报到的进行^[7,11]。反应式如Scheme 1和Scheme 2所示。

*国家自然科学基金(基金号50933005、20824024)资助; 通讯联系人, E-mail: yzwang@scu.edu.cn



Scheme 1 Synthesis of BPET

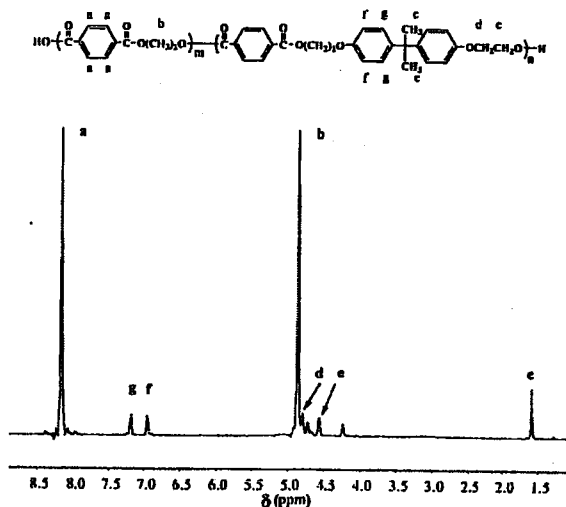
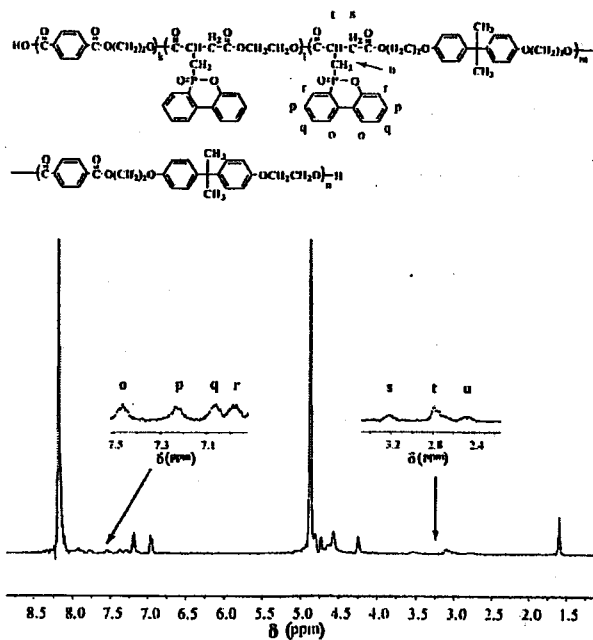


Scheme 2 Synthesis of PBPET

3 结果与讨论

3.1 氢核磁共振表征

利用氢核磁共振对共聚酯的结构进行了表征，采用的是Advance Bruker-II型400MHz核磁共振仪。取约1g共聚酯样品先用50mL的苯酚-四氯乙烷混合溶剂(体积比为1:1)溶解，再用250mL甲醇进行沉淀，抽滤；所得粉末状固体经CF₃COOD溶解后，进行氢核磁测试。共聚酯B₃PET和P_{4.8}B₃PET的主要氢核磁峰归属分别如图1、图2所示，放大的部分为含磷单体DDP的主要氢核磁峰的归属。氢核磁共振表明，改性单体BHEEB及阻燃单体DDP已成功接入到PET分子链当中，通过核磁峰面积比计算得到的改性单体BHEEB接入量如表1所示。

Fig. 1 ^1H NMR spectrum of copolymer B₃PETFig. 2 ^1H NMR spectrum of copolymer P₄B₃PET

3.2 磷含量测定

用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 对共聚酯的磷含量进行了测定, 采用IRIS Adv. 全谱直读型电感耦合等离子体发射光谱仪。取约0.03 g共聚酯样品先用10 mL苯酚-四氯乙烷混合溶剂 (体积比为1:1) 溶解, 再用50 mL甲醇进行沉淀, 抽滤; 所得粉末状固体经氧气煅烧氧化后, 溶解于25 mL高锰酸钾溶液 (0.01 mol/L), 再进行电感耦合等离子体发射光谱测试。测试结果如表 1所示。从表中可以看到共聚酯理论磷含量与测试值接近, 表明大部分阻燃单体DDP都已成功引入共聚酯分子链。

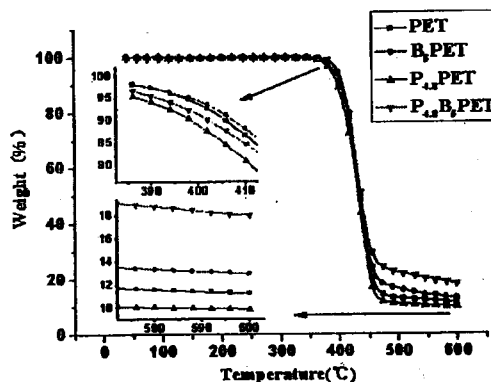
Table 1 Basic characteristics of Samples

Samples	BHEEB (mol%)		DDP (mol%)	P(wt%)		$[\eta]$ (dl/g)
	Theoretical	Experimental ^a		Theoretical	Experimental ^b	
PET	0	-	0	0	-	0.80
B ₅ PET	5	4.8	0	0	-	1.13
P _{4.8} PET	0	-	4.8	0.73	0.63	0.83
P _{4.8} B ₅ PET	5	4.8	4.8	0.69	0.60	0.84

^a: Calculated from NMR; ^b: Calculated from ICP-AES

3.3 热稳定性分析

利用热重分析仪对纯PET和共聚酯的热稳定性进行了研究。热重分析(TGA)采用的是NETZSCH TG209F1型热重分析仪,升温速率为10 °C/min,测试环境为氮气氛围,气体流速50 mL/min,样品量5 mg左右。图3为样品氮气氛下的热重曲线,测试结果列于表2中。从表2中可以看到,BHEEB的引入,使得共聚酯的初始分解温度($T_{5\%}$)略有升高,从396.9 °C提高到了398.2 °C;而阻燃剂DDP的加入却使得样品的初始分解温度有所降低(9.8 °C)。这是由于阻燃剂DDP中含有P-C键,其键能(264 kJ/mol)比C-O键(343 kJ/mol)、C-C键(344 kJ/mol)、C-H键(415 kJ/mol)、C=O键(708 kJ/mol)及P-O键(352 kJ/mol)等化学键的键能要低^[8],因此P-C键会在热降解时最先断链,DOPO大侧基从共聚酯分子主链脱离,从而导致含磷共聚酯的热失重提前^[8,17]。而将含有双酚A结构的BHEEB引入到含DDP的阻燃共聚酯主链当中,可以有效弥补含磷单体DDP引入所造成的热分解提前,使得P_{4.8}B₅PET较之P_{4.8}PET初始分解温度提升4.3 °C。

Fig. 3 TGA thermograms of Samples in N₂

通过比较表2中样品在600 °C下的残炭(w_{R}^{600})可以看到,共聚酯的残炭量在5 mol%BHEEB的引入之后有所升高,达到了13.0 wt%;4.8 mol% DDP的加入却使得PET的残炭量由11.3 wt%降低至9.8 wt%。但是,当DDP与BHEEB共同存在于共聚酯主链之中时,共聚酯的残炭量有了非常明显的提高,达到了18.0%,说明BHEEB不仅能促进聚酯燃烧时成炭,还能与阻燃单体DDP产生一定的协同成炭作用,大幅提高共聚酯的成炭率。

Table 2 TGA Datas of Samples in N₂

Samples	$T_{5\%}$ (°C) ^a	T_{max} (°C) ^b	w_{R}^{600} (wt%) ^c
PET	396.9	436.8	11.3
B ₅ PET	398.2	434.8	13.0
P _{4.8} PET	387.1	437.0	9.8
P _{4.8} B ₅ PET	391.4	435.2	18.0

^a: Temperature of 5 wt% weight loss; ^b: Temperature at the max rate of weight loss; ^c: Weight residue at 600 °C

3.4 阻燃性

共聚酯的燃烧性能测试采用的是极限氧指数测试 (Limiting Oxygen Index, LOI) 及垂直燃烧测试 (UL-94), 测试结果列于表 3 中。燃烧测试样条由烘干后样品经 XK12-024-0036 型平板硫化机压板之后剪裁成标准测试样条。LOI 测试是用 HC-2C 型氧指数测定仪 (参照标准: GB/T2406-1993) 进行测试。由表 3 中可以看到, 纯 PET 的 LOI 只有 22.0, 单纯引入 BHEEB 后 LOI 达到 24.0。当 BHEEB 与阻燃单体 DDP 共同引入 PET 分子链时, LOI 比只含 4.8 mol% DDP 的阻燃共聚酯 P_{4.8}PET 提高了 4.5 个单位, 结合前述 TG 测试残炭数据, 说明 BHEEB 能够与阻燃剂 DDP 共同作用, 达到增强阻燃共聚酯阻燃性的目的。

UL-94 测试是用 CZF-2 垂直燃烧仪 (参照标准: GB/T2408-1996) 进行测试。由表 3 中可以看到, 纯 PET 的垂直燃烧等级只有 V-2 级, 第一次点燃后熔滴带火, 引燃脱脂棉, 样条随之熄灭; 第二次点燃后纯 PET 融滴严重, 难以计数, 但样条能自熄^[8]。引入 5 mol% 的 BHEEB 之后, 第一次点燃后熔滴数降至 1-2 滴, 但由于体系中没有阻燃元素存在, 熔滴依旧带火并引燃脱脂棉, 故垂直燃烧仍为 V-2 级; 第二次点燃后共聚酯融滴现象大为改善, 滴数为 7-10 滴。而只加入 4.8 mol% 阻燃剂 DDP 的 P_{4.8}PET, 其一次点燃后熔滴数为 5-8 滴, 略多于纯 PET, 二次点燃熔滴数为 8-15 滴, 但熔滴不引燃脱脂棉, 样条 10 s 内能自熄, 为 V-0 级。当 BHEEB 与阻燃单体 DDP 共同引入 PET 分子链时, 一次点燃的熔滴数只有 3 滴, 二次点燃的熔滴数仅有 5-7 滴, 远低于只加 DDP 的阻燃共聚酯 P_{4.8}PET, 而且样条离火自熄, 熔滴不引燃脱脂棉, 垂直燃烧等级为 V-0 级。可见, 改性单体 BHEEB 与 DDP 配合使用既可以增强阻燃效果又可以在一定程度上改善聚酯的熔滴现象。

Table 3. LOI and UL-94 Test Results of Samples

Samples	LOI (%)	UL-94 (3.2mm)	Dripping	
			After First ignition	After second ignition
PET	22.0	V-2	5	—
B ₅ PET	24.0	V-2	1~2	7~10
P _{4.8} PET	33.5	V-0	5~8	8~15
P _{4.8} B ₅ PET	37.0	V-0	3	5~7

4 结 论

将通过双酚 A 改性后得到的产物双(羟乙基)双酚 A (BHEEB) 引入到聚酯主链中, 可以起到提高共聚酯热稳定性的作用。在分别加入 5 mol% 和 4.8 mol% 的情况下, BHEEB 与阻燃单体 DDP 共同使用可使共聚酯氮气氛围下 600 °C 残炭达到 18.0%, 氧指数 LOI 达到 37.0, 并通过 UL-94 垂直燃烧 V-0 级, 有效地提高了含磷阻燃共聚酯的阻燃性, 同时还改善了聚酯燃烧时的熔滴行为。

REFERENCES

- 1 Scheirs J, Long T E. Modern Polyesters(现代聚酯). 1st ed (第一版). Beijing(北京):, 2007
- 2 王玉忠. 聚酯纤维阻燃化设计. 成都: 四川科技出版社, 1994
- 3 Weil E D, Levchik S V. Journal of Fire Sciences, 2004, 22: 339
- 4 Yang S C, Kim J P. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106: 2870
- 5 Yang S C, Kim J P. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106: 1274
- 6 王玉忠, 郑长义, 吴大诚. 高分子学报, 1996, 4: 439
- 7 王俊胜. 阻燃耐熔滴聚酯的制备与性能研究. 四川大学博士学位论文, 2010
- 8 Horrocks A R, Price D. Advances in fire retardant materials. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2008
- 9 Wang D Y, Wang Y Z, Wang J S, Chen D Q, Zhou Q, Yang B, Li W Y. Polymer Degradation and Stability, 2005, 87:

171

10 Ge X G, Wang D Y, Wang C, Qu M H, Wang J S, Zhao C S, Jing X K, Wang Y Z. *European Polymer Journal*, 2007, 43: 2882

11 Wang D Y, Ge X G, Wang Y Z, Wang C, Qu M H, Zhou Q. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2006, 291: 638

12 Chen D Q, Wang Y Z, Hu X P, Wang D Y, Qu M H and Yang B. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88: 349

13 Lotti N, Colonna M, Fiorini M, Finelli L, Berti C. *Polymer*, 2011, 52: 904

14 Tsai Y N, Fan C H, Hung C Y, Tsai F J. *European Polymer Journal*, 2009, 45:115

15 Berti C, Colonna M, Fiorini M, Lorenzetti C, Marchese P. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2004, 289: 49

16 Chen L, Wang Y Z. *Materials*, 2010, 3: 4746

A NOVEL FLAME-RETARDANT AND ANTI-DRIPPING COPOLYESTER

GUO Deming, JING Xinke, WU Jianing, OU Yingqing, ZHAI Feiyu, CHEN Li, WANG Yuzhong*
(Center for Degradable and Flame-Retardant Polymeric Materials, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, National Engineering Laboratory of Eco-Friendly Polymeric Materials (Sichuan), Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract Poly(ethylene terephthalate) (PET) is a common thermoplastic polymer and widely used in daily life. However, the combustibility and serious dripping during combustion hugely limit the applications of PET. Dripping in combustion exhibits potential hazards in fires, especially for the secondary ignition and scald resulted from the extremely hot melting drips. Flame retardation of traditional phosphorus-containing PET could be mostly achieved through dripping, which removed the fire from flaming part. Thus, the flame retardancy and anti-dripping of traditional phosphorus-containing PET during combustion hardly coexist. In this paper, a novel flame-retardant and anti-dripping copolyester (PBPET) was synthesized by polycondensation with terephthalic acid (TPA), ethylene glycol (EG), bis(hydroxyethylether) of bisphenol A (BHEEB) and [(6-Oxido-6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin-6-yl)methyl]butanedioic acid (DDP). The chemical structure of the PBPET was characterized with ^1H NMR spectroscopy and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES), and the thermal stability was investigated by thermogravimetric analysis (TGA). The flammability of the copolyesters was characterized by the limiting oxygen index (LOI) and UL-94 vertical test. TGA results suggested that BHEEB could effectively improve the thermal stability of the copolyesters, and the residues at 600 °C in N_2 (wt_R^{600}) of PBPET reached 18.0 wt%. The flame-retardant tests proved that by incorporating BHEEB and DDP together, the resulting copolyester exhibited expected flame retardance with an LOI value of 37.0 and a UL-94 V-0 rating. Moreover, the anti-dripping ability of copolyesters was enhanced by the incorporation of BHEEB.

Keywords copolyester, flame retardance, anti-dripping

阻燃耐低温高抗冲聚苯乙烯材料的制备

陈留群*, 李春林, 韩琛, 金江彬

台州市黄岩明江塑胶有限公司, 浙江 台州, 318026

摘要 以高抗冲聚苯乙烯(HIPS)为基体树脂,分别以SBS、K胶、高胶粉为增韧剂对HIPS进行增韧改性,研究了增韧剂种类及用量对HIPS复合材料力学性能和耐低温性能的影响;以十溴二苯乙烷(DBDPE)、三氧化二锑(Sd_2O_3)及自制协效剂为阻燃剂,通过熔融共混挤出制备阻燃耐低温高抗冲HIPS复合材料。结果表明,SBS增韧效果最好,当SBS的含量为30%时,复配以合适的增塑剂,制得的复合材料能够很好地满足耐低温要求,并且具有较好的力学性能、加工性能及阻燃效果。

关键词 高抗冲聚苯乙烯, 阻燃, 耐低温, 增韧

高抗冲聚苯乙烯(HIPS)材料具有优良的力学性能及加工性能,目前被广泛应用于家用电器、办公设备、汽车零部件及包装材料等。但由于HIPS属于易燃塑料,氧指数仅为18%,限制了其在要求阻燃的塑料制品中的应用^[1,2]。为了进一步拓宽其应用范围,需要对HIPS进行阻燃改性。目前对HIPS进行阻燃改性常用的有卤锑体系和无机阻燃体系,其中无机阻燃体系因添加量较大,会大幅度影响复合材料的力学性能和加工性能,卤锑体系中十溴二苯醚、十溴二苯乙烷、八溴联苯醚、四溴双酚A等与三氧化二锑复配则最为常用^[3-5]。在此文中笔者采用十溴二苯乙烷、三氧化二锑及自制的阻燃协效剂对HIPS进行阻燃改性,采用卤锑体系对HIPS改性的过程中仍旧会降低复合材料的韧性,影响其在一些要求耐低温场所的应用^[6,7]。因此,在阻燃HIPS的制备过程中加入适当的增韧剂则十分必要。笔者在HIPS阻燃改性的基础上,选择不同种类的增韧剂对HIPS进行增韧,研究了增韧剂种类和含量对HIPS阻燃性能、力学性能和加工性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

HIPS: 850, 台湾高福化学;

SBS: 4452, 燕山石化;

K胶: 684D, 德国巴斯夫;

高胶粉: 338, 沙伯基础创新塑料;

DBDPE: 潍坊玉成化工有限公司;

Sd_2O_3 : 湖南益阳市长塘锑铅冶炼厂;

阻燃协效剂: 自制;

增塑剂: 齐鲁石化公司;

抗氧剂: 1010, 168, 瑞士汽巴公司;

1.2 主要设备仪器

双螺杆挤出机: CTE35, 科倍隆机械有限公司;

微机控制万能电子拉力机: CMT4204型, 深圳市新三思材料有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJU-5.5型, 承德市考思科学检测有限公司;

注塑机: HT900-F3型, 海通注塑机械有限公司;

*陈留群, 主要从事改性工程塑料的研究, E-mail:chenliuqun1016@sina.com.cn

水平垂直燃烧仪: CZF-3型, 南京市江宁区分析仪器厂
 电热恒温鼓风干燥箱: SC101-A型, 浙江省慈溪市烘箱厂;
 RoHS有害元素测试仪: EDX2800型, 天瑞仪器有限公司。

1.3 制备工艺

先将HIPS树脂、增韧剂、阻燃剂、协效剂及其他助剂按配方比例称量后经高速混合机搅拌均匀, 然后将混合料经双螺杆挤出机在180-200℃下进行熔融共混挤出造粒, 最后将所得粒料在80℃鼓风干燥箱中干燥4h后, 在190-220℃下经注塑机制成样条以备检测。

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T1040测试; 弯曲性能按GB/T9341测试; 悬臂梁缺口冲击强度按GB/T1843测试; 垂直燃烧按GB/T2408测试; 熔体质量流动速率按GB/T3682测试。

2 结果与讨论

2.1 增韧剂种类对HIPS复合材料力学性能的影响

分别以SBS、K胶、高胶粉为增韧剂对HIPS进行增韧改性, 固定增韧剂添加比例为15%, 保持其它工艺条件不变, 考察了三种增韧体系对HIPS复合材料力学性能的影响, 结果如图1所示。

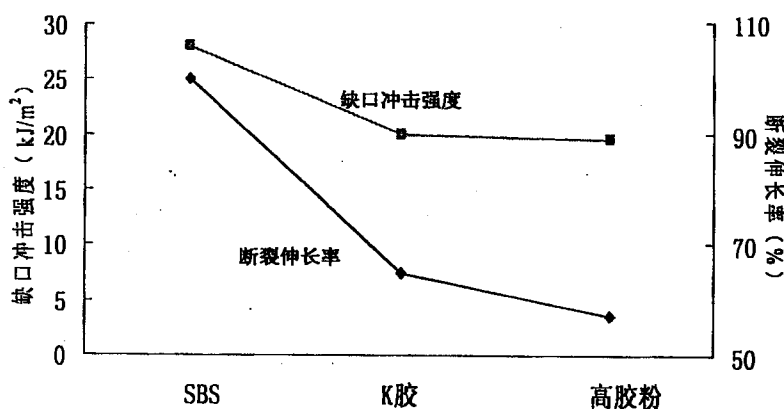


图1 增韧剂种类对HIPS复合材料力学性能的影响

Fig 1. The effect of category of toughening agent on the mechanical property of composite materials

从图1中可以看出, SBS对HIPS的增韧效果较好, 当SBS添加比例为15%时, 复合材料的缺口冲击强度可达28kJ/m², 断裂伸长率可达100%。这可能因为SBS两端的苯乙烯链段与HIPS相容性较好, 而中间的丁二烯链段能产生弹性变形, 当受到外力作用时能够很好地传递和分散外力, 同时也会吸收一定的能量有引发和终止银纹的作用, 因此以SBS作为增韧剂时, 复合材料有较高的冲击强度。K胶和高胶粉分子结构上都是一端带有苯乙烯链段, 与HIPS界面粘结性较SBS差, 所以用K胶、高胶粉增韧所得复合材料冲击强度相对较差。

2.2 SBS含量对HIPS复合材料力学性能的影响

以SBS作为增韧剂, 分别添加5%、10%、15%、20%、25%、30%的比例对HIPS进行增韧改性, 保持其它工艺条件不变, 研究了不同含量的SBS对HIPS复合材料性能的影响。结果如图2所示。

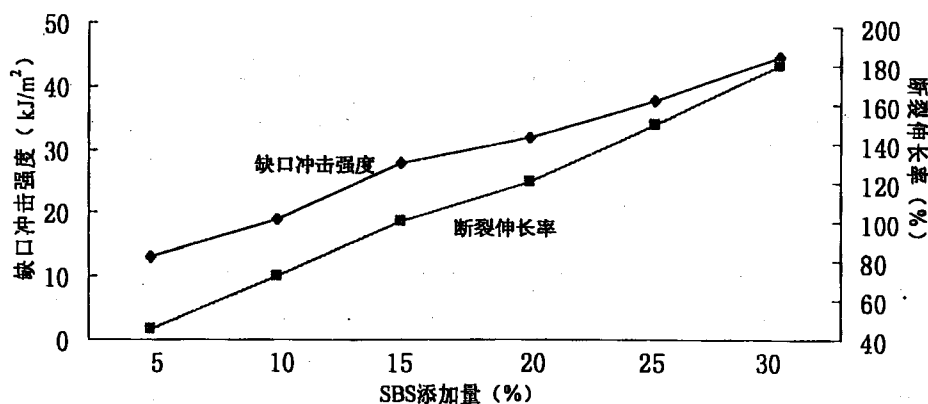


图2 SBS含量对HIPS复合材料力学性能的影响

Fig 2. The effect of content of SBS on the mechanical property of composite materials

从图2可以看出,随着SBS添加比例的增加,HIPS复合材料在常温下的缺口冲击强度和断裂伸长率一直呈上升趋势,尤其是当SBS含量超过25%后,复合材料在低温下的冲击强度大大提高。但因为SBS本身流动性较差,随着SBS用量的增加,复合体系的熔体流动速率下降,当SBS含量超过30%后,加工性能受到大大影响,使得挤出困难,容易断条。因此,考虑到复合体系加工性能和力学性能的平衡,添加30%的SBS作为增韧剂,复配合适的增塑剂,制备的HIPS复合材料具有优异的综合性能。

2.3 HIPS复合材料阻燃性能的研究

HIPS与SBS配比为70:30,以DBDPE、 Sd_2O_3 及自制协效剂作为阻燃剂,添加适量的增塑剂及抗氧剂,通过熔融共混挤出制备阻燃高抗冲HIPS复合材料,研究了不同阻燃剂对比对复合材料阻燃性能和力学性能的影响,结果如表1所示。

表1 不同阻燃剂体系对复合材料力学性能和阻燃性能的影响

Tab 1. The effect of different flame retardant agents on the mechanical property and flame retardation of composite materials

DBDPE: Sd_2O_3 :自制协效剂	缺口冲击强度 (kJ/m ²)	断裂伸长率 (%)	氧指数
12:4:0	19	43	28
12:2:2.5	22	55	27
12:0:5	26	68	27

从表1可以看出,以 Sd_2O_3 作为协效剂与DBDPE复配制备的阻燃HIPS复合材料,氧指数可达到28,阻燃效果较好,但是对复合材料的力学性能影响较大,其原因是阻燃体系的加入在一定程度上破坏了复合材料分子间的作用力,从而降低了复合材料的强度和韧性。而自制的阻燃协效剂代替 Sd_2O_3 添加入复合体系中,虽然氧指数稍低,但对复合材料的力学性能影响较小,这是因为自制的协效剂加入复合体系后在一定程度上能够形成互穿网络结构,当受到外力时能够吸收部分冲击能力,因此对体系强度影响较小。综合考虑复合材料阻燃性能和力学性能,以DBDPE为主阻燃剂,复配自制的协效剂制得的阻燃HIPS复合材料综合性能较佳。

3 结论

1) 以SBS、K胶、高胶粉作为增韧剂对HIPS树脂进行增韧改性,其中SBS因两端均带有苯乙烯链段,与HIPS树脂相容性较好,增韧效果最好。

- 2) 以SBS作为增韧剂对HIPS树脂进行增韧改性,随着SBS添加量的增多,HIPS复合材料冲击强度和断裂伸长率一直呈上升趋势,但加工流动性慢慢变差,当SBS含量超过30%后,复合体系挤出困难,需添加适量的增塑剂以提高体系流动性。
- 3) 固定SBS添加比例为30%,通过添加DBDPE、 Sd_2O_3 及自制的阻燃协效剂制备阻燃HIPS复合材料。力学性能测试结果表明,采用自制的阻燃协效剂对复合材料缺口冲击强度和断裂伸长率影响较小,并且具有较好的阻燃效果。
- 4) HIPS树脂与SBS配比为70:30,添加12%DBDPE、5%阻燃协效剂、适量的增塑剂及其它小分子助剂制得的阻燃HIPS复合材料冲击强度可达 $26kJ/m^2$,断裂伸长率为68%,氧指数为27,能够很好地满足阻燃耐低温要求。

REFERENCE

- [1]杨明山,何杰.超韧聚苯乙烯的制备工艺研究[J].塑料工业,2007,35(1)
- [2]雷祖碧,马玫,陈金爱等.高抗冲聚苯乙烯熔体加工稳定化的研究[J].合成材料老化与应用,2011,40(1)
- [3]次立杰,时伟,高岩磊等.阻燃高抗冲聚苯乙烯的增韧研究[J].化工新型材料,2010,38(6)
- [4]欧育湘,陈宇.阻燃高分子材料[M].北京:国防工业出版社,2001
- [5]郑宝明,杨荣杰,何吉宇等.低烟阻燃高抗冲聚苯乙烯的研究[J].中国塑料,2002,16(11)
- [6]王丽君,吴英绵.SBS和POE增韧阻燃HIPS的研究[J].河北师范大学学报,2006,4(30)
- [7]张卫勤,杨其,郑保平等.高抗冲聚苯乙烯的阻燃及增韧研究[J].塑料工业,2009,37(11)

THE PREPARATION OF FLAME RETARDANT,LOW TEMPERATURE RESISTANT AND HIGH IMPACT HIPS

CHEN Liuqun, LI Chunlin, HAN Chen, JIN Jiangbin

TaiZhou City HuangYan MingJing Plastic CO.,LTD. ZheJiang TaiZhou,318026

Abstract With HIPS as matrix resin, the toughening modification of flexibilizer SBS,K rubber or PC powder on HIPS was studied,and the effect of category and quantity of toughening agent on mechanical and cold weather curability properties of HIPS composite materials was also studied.With decarbromodiphenyl ether, Sd_2O_3 and assistant agent as flame-retardant system,the flame retardant composite material was prepared by melt extrusion.The results showed SBS had excellent toughening effect on HIPS.The composite material had good mechanical property, processability and flame retardancy,good to meet the requirements of low temperature resistant,when the content of SBS in HIPS up to 30%, by using appropriate plasticizer.

Keywords HIPS, Antiflaming, Cold Weather Curability,Toughening

不同克分子比混杂插层 Zn-Mg-Al 阻燃类水滑石的制备及其阻燃性能测试

周秀华

(福建省产品质量检验研究院; 350002)

摘要 采用在微波辐射条件下共沉淀法合成得到一类 XO_n^{m-} 与 CO_3^{2-} 以不同克分子比混合插层 Zn-Mg-Al 阻燃类水滑石, 并将获得的四种阻燃类水滑石与 LDPE 制成复合材料。用 XRD 和热分析对样品进行表征。热分析结果表明: X 酸根与碳酸根以 1:0 的克分子比混杂插层 Zn-Mg-Al 阻燃类水滑石 (ZR-1-A) 对 LDPE 的热氧分解有最好阻缓效果; 热分解温度宽度达 365.36 度。将 ZR-1 与 ZR-1-A 进行阻燃性能、力学性能及烟密度等测试的对比; 发现 ZR-1-A/LDPE 比为 40/60 时, ZR-1-A/LDPE 复合材料的氧指数 (29%) 比 ZR-1/LDPE 复合材料的氧指数 (28%) 略高; 而 ZR-1-A/LDPE 复合材料的消烟效果 (最大烟密度为 16.44) 却远不如 ZR-1/LDPE 复合材料 (最大烟密度为 0.24), 水平燃烧试验均通过 FH-1 级。发现 ZR-1-A/LDPE 复合材料的拉伸强度断裂伸长率和冲击强度均有所提高; 从 SEM 图像上可以看出, ZR-1-A/LDPE 燃烧后可观察到更为致密而结实的覆盖物, 这与阻燃性能的结果是一致的, 从而使该类水滑石单独作为一类高效阻燃消烟新型阻燃剂使用成为可能。

关键词 水滑石, 阻燃, 微波辐射, 共沉淀法, 氧指数, 烟密度, 力学性能

1 前言

从已有人工合成水滑石阻燃剂的研究报道看, 大部分研究局限于单一的层间插层^[1-3]。以致获得的阻燃水滑石单独作为阻燃剂应用均嫌阻燃、消烟效果不够, 而必与其他阻燃剂混合使用, 才能满足实际使用要求。鉴此, 将各种不同酸根插入其层间以寻找具有更好协同阻燃、消烟效应的新型高效阻燃水滑石使其能单独作为阻燃剂应用, 无疑具有重要意义和使用价值。

对于水滑石阻燃剂的合成过程不仅与合成过程溶液的温度、PH 值、合成方法有很大的关系外, 还受到层间不同阴离子的克分子比的影响。在作者的硕士论文^[4]中得出在微波辐射下 X 酸根与碳酸根以 1:1 的克分子比混杂插层 Zn-Mg-Al 阻燃类水滑石 (ZR-1) 的阻燃性能最好。本文我们在微波辐射作用下, X 酸根与碳酸根以不同的克分子比混合插层到水滑石层间以获得阻燃类水滑石, 研究 X 酸根与碳酸根以不同的克分子比混合插层对阻燃类水滑石的阻燃性能及力学性能的影响。

2 实验部分

2.1 仪器与原料

2.1.1 仪器

采用常州国华电器有限公司产的 79-1 型磁力加热搅拌器; 昆山市超声仪器有限公司产的 KQ5200DE 型数控超声波清洗器; 佛山市顺德区格兰仕微波炉电器有限公司产的 Galanz P7021TP-6 型微波炉; 张家港市日新机电有限公司产的高速捏合机; 南京智诚塑料机械有限公司产的 ZC-20 型双螺杆挤出机; 浙江震达机械有限公司产的 2T-1250 型注塑机; 深圳市新三思材料检测有限公司产的 CMT4104 型电子万能试验机; 深圳市新三思材料检测有限公司产的 ZBC1400-2 型摆锤冲击试验机; 南京市江宁区分析仪器厂产的 HC-2 型氧指数仪; 南京市江宁区分析仪器厂产的 CZF-3 型水平垂直燃烧测定仪; 上海康路仪器设备有限公司产的 25-10 电阻炉温度控制器; 上海康路仪器设备有限公司产的 25-10 箱式电阻炉。

2.1.2 原料

MgCl₂·6H₂O、NaOH、ZnCl₂、Na₂SnO₃·4H₂O, 均为分析纯; NaAlO₂: 化学纯, 均为国药集团化学试剂有限公司产; 基体树脂: LDPE (2426H), 中国石油天然气股份有限公司大庆石化分公司产; 合成中配制溶液及洗涤所用水均为去离子水。

2.2.1 Mg₄Al₂Zn₂.X (ZR-1) 的制备

称取偏铝酸钠 (NaAlO₂, M=81.97g/mol) 2.0493 克 (0.025mol), 氢氧化钠 (NaOH, M=40.0g/mol) 1.0246 克 (0.0256 mol) 溶于 7.2ml 的去离子水中配成含 10% 氢氧化钠、20% 偏铝酸钠水溶液 (A); 称取氯化镁 (MgCl₂·6H₂O, M= 203.30 g/mol) 10.165 克 (0.05mol)、氯化锌 (ZnCl₂, M=136.3 g/mol) 3.4075 克 (0.025mol), 溶于 100ml 的去离子水中配成氯化镁与氯化锌水溶液 (B); 称取碳酸钠 (Na₂CO₃, M=105.99 g/mol) 1.3249g (0.00625mol) X 酸钠 (NaD₂, Na_nXO_m) (0.00625mol) 溶于 100ml 的去离子水中配成钠盐水溶液 (C)。

同时把 (A) 和 (B) 溶液缓慢滴入 (C) 溶液中, 微波处理 15 分钟 (低火档), 冷却到室温, 用氢氧化钠水溶液调节反应液 PH 值为 11-14, 于 80℃ 下陈化 6 小时, 过滤、水洗涤至 PH=7~8, 抽滤后, 用少量无水乙醇浸泡、洗涤沉淀物, 于 80℃ 下烘干, X 酸根与碳酸根以 1:0 的克分子比混杂插层 Zn-Mg-Al 阻燃类水滑石 (ZR-1)。

2.2.2 阻燃水滑石 (Mg₄Al₂Zn₂.X) 的制备

按同 2.2.1 方法, 微波辐射条件下经共沉淀方法, 将 XOn^m 酸根分别以不同的克分子比插层到类水滑石层间获得到一类不同酸根混合插层的 Zn-Mg-Al 阻燃类水滑石。制备获得 4 个样品 (表 1-1), (分别编号为: ZR-1-A~D) 如表 1-1 所示。

表 1-1 微波辐射下得到的四个阻燃类水滑石

样品号	层间阴离子的克分子比
ZR-1-A	XOn ^m /CO ₃ ²⁻ =1: 0
ZR-1-B	XOn ^m /CO ₃ ²⁻ =1: 1
ZR-1-C	XOn ^m /CO ₃ ²⁻ =1: 2
ZR-1-D	XOn ^m /CO ₃ ²⁻ =1: 3

2.3 分析与表征

XRD: 采用荷兰 Panalytical 公司的 X'LDPErt Pro MPD 型 X 射线粉末衍射仪 (Cu 靶, K α 射线, 40Kv, 40mA, 扫描速度 1° /min, 角度范围 3° ~70°) 测定:

根据 X 射线衍射学, 晶粒大小由式 (1) 与层间距由式 (2) 确定:

$$L = \lambda / B \cos \theta \text{-----(1)}$$

$$d = \lambda / 2 \sin \theta \text{-----(2)}$$

式中, L 为垂直于 (hkl) 晶面的平均粒径大小 (nm); d 为晶粒的层间距 (nm); λ 为入射线波长 (nm); 这里 $\lambda = 1.540598$ (Å); θ 为衍射峰位的布拉格角 (θ); B 为衍射峰的半高峰宽 (弧度)。

2.4 复合材料的制备

开炼制样: 将制得的四种新型阻燃类水滑石, 用阻燃类水滑石重量的 2.5% 油酸干法改性, 按阻燃类水滑石/LDPE=40/60 比例在 (S) XK 开放式炼塑机上于 132℃ 炼塑制样。

高搅混合: 分别将阻燃类水滑石 (ZR-1)、阻燃类水滑石 (ZR-1-A) 置于 105℃ 烘箱中干燥 2h, 按样品/LDPE=40: 60 称取一定量已烘干的样品和 LDPE, 置于高速捏合机中待温度升到 100℃

时,在 100-110℃下低速搅拌 4-5min,再高速搅拌 10min,然后均匀出料。

挤出造粒:高搅混合均匀后的样品/LDPE 混合物加入双螺杆挤出机中挤出造粒。

注射成型:用注塑机注塑成 LDPE 复合材料。

2.5 性能测试

2.5.1 热分析

采用德国NETZSCH公司产的STA 449C型热分析仪对样品的热性能进行表征,在空气氛围下,样品以5K/min的升温速率从50℃加热到800℃。

2.5.2 燃烧性能测定

(1) 氧指数(OI)测定

采用南京市江宁区分析仪器厂产的HC-2型氧指数仪,按照GB/T2406-93塑料燃烧性能测试方法氧指数法测试样品的氧指数,注塑的样条尺寸为125.0×10.0×4.0mm;

(2) 水平燃烧性能测试

采用南京市江宁区分析仪器厂产的CZF-3型水平垂直燃烧测定仪,按照GB/T2408-96塑料燃烧性能测试方法水平法测试样品的水平燃烧性能,注塑的样条尺寸为130.0×13.0×3.0mm;

(3) 剩炭率的测定

称取5g的复合材料于马福炉中500℃加热20min后计算。

2.5.3 力学性能测定

采用深圳市新三思材料检查有限公司产的CMT4104型电子万能实验机,按照GB/T1040-92塑料拉伸性能试验方法,将哑铃型号标准试样沿纵向施加拉伸荷载使其破坏,得到材料的拉伸强度,断裂伸长率等力学性能。

采用深圳市新三思材料检查有限公司产的ZBC1400-2型摆锤冲击实验机,按照GB/T1043-93硬质塑料简支梁冲击试验方法测定试样的缺口冲击强度。

2.5.4 扫描电镜

将水平燃烧后的LDPE试样表面经喷金处理后用SEM观察其燃烧后炭层表面形貌。

3 结果与讨论

3.1 阻燃类水滑石的XRD表征

按2.2.2阻燃类水滑石的制备方法,制得的4个样品(ZR-1-A~D),这些样品的XRD谱图如图1-1所示:

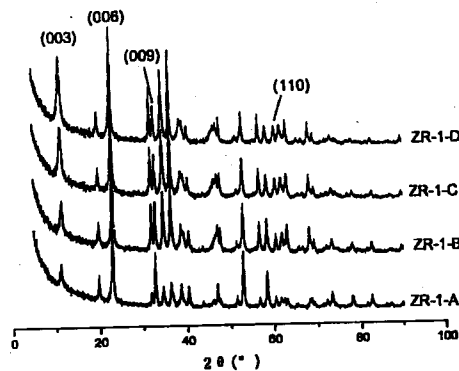


图 1-1 新型阻燃类水滑石的 XRD 谱图

表 1-2 新型阻燃类水滑石的平均晶粒粒径及晶粒的层间距

样品	ZR-1-A	ZR-1-B	ZR-1-C	ZR-1-D
平均粒径(L)/nm	31.93	40.83	36.23	40.91
层间距(d)/nm	0.7904	0.7741	0.7792	0.7891

由测定结果可以看出样品均出现了反映 LDHs 的层状结构的(003)、(006)和(009)晶面的特征衍射峰和反映层板结构的(110)晶面的特征衍射峰,基线低平,峰形窄且尖锐无其他杂质峰,说明其结晶性好,晶相单一。由此可知合成的阻燃类水滑石样品仍具有 LDHs 层状结构。依据公式

(1) 计算各 ZR 样品的平均晶粒粒径如表 1-2 所示。由 XRD 分析可知,在微波辐射条件下合成的 4 个阻燃类水滑石 (ZR) 样品中 (ZR-1-A、ZR-1-B、ZR-1-C、ZR-1-D) 的平均晶粒粒度较小,在 31.93-40.91nm 之间;用直接沉淀法制备纳米级新型阻燃类水滑石过程中容易产生团聚,所制的纳米颗粒粒径较大且分散性不好。由于微波场对离子和极性分子的洛伦兹力作用^[5],使得合成过程中的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 OH^- 、 CO_3^{2-} 等离子以及 H_2O 等极性分子之间的相对运动剧烈,使得颗粒内部热运动和分子内部运动加剧,颗粒悬浮于溶液中,可阻止硬团聚的生成,从而得到较小的纳米颗粒。而依据公式 (2) 计算各样品的 (003) 晶面层间距如表 1-2 所示。层间距为 $d_{ZR-1-A} > d_{ZR-1-D} > d_{ZR-1-C} > d_{ZR-1-B}$ 。从表 1-2 可以看出 ZR-1-A 平均粒径最小,层间距最大。在微波辐射下随着 X 酸根与碳酸根的克分子比从 1:3 增大到 1:1,层间距从 0.7891nm 降低到 0.7741nm。样品在 $2\theta = 60.6^\circ$ (110) 附近的衍射峰的位置没有发生变化,说明 X 酸根和碳酸根插层进入层间后,仅使层间距发生变化,并没有影响类水滑石层板结构。

3.2 阻燃类水滑石 (ZR) 的热分析

表 1-3 X 酸根与碳酸根以不同克分子比混杂插层 Zn-Mg-Al 阻燃类水滑石 (ZR) 的热分析

试样序号 (样品+LDPE)	ZR-1-A	ZR-1-B	ZR-1-C	ZR-1-D
TG 第一次失重/%	16.01	10.28	13.82	19.35
TG 第二次失重/%	55.32	57.28	61.12	59.82
TG 第三次失重/%	1.86	2.28	4.39	7.34
成炭率 C%	26.81	30.16	20.67	13.49
DSC 第一次热分解温度范围 $\Delta 1$ (°C)	194.09-236.72	181.00-225.51	196.34-235.63	197.51-234.46
DSC 第二次热分解温度范围 $\Delta 2$ (°C)	402.55-442.42	378.14-404.78	391.50-424.35	396.36-422.44
DSC 第三次热分解温度范围 $\Delta 3$ (°C)	488.48-559.45	454.30-518.24	451.65-531.87	450.11-511.46
分解温度宽度 (终止温度-起始温度) (°C)	365.36 (559.45-194.09)	337.24 (518.24-181.00)	335.53 (531.87-196.34)	313.95 (511.46-197.51)
最大分解速率对应的温度 (°C)	495.52	468.12	466.32	437.22

从表 1-3 为 X 酸根与碳酸根以不同克分子比混杂插层 Zn-Mg-Al 阻燃类水滑石 (ZR) 的热分析。可以看出 Zn-Mg-Al 阻燃类水滑石的热分解可以分为三个阶段。一般来说分解温度宽度 (即终止温度-起始温度之温度范围或宽度) 越大, 越接近聚合物热分解温度, 其阻燃性就越好^[6]。而且热分解的残余物越多, 其凝聚相阻燃作用越好。从另一方面而言, 最大分解速率对应的温度越高, 其热性能越好, 从而其阻燃性就越好。从表 1-3 可以看出由微波辐射条件下合成得到的 ZR-1-A 的热分解温度宽度达到 365.36 度, 四种样品的热分解温度宽度随着 X 酸根与碳酸根的克分子比的降低而减少。ZR-1-B 的热分解温度宽度与 ZR-1-C 的接近。热分解的残余物所占比率 ZR-1-B 较大, 其他的随着 X 酸根与碳酸根的克分子比的减少而降低, $W_{ZR-1-B} > W_{ZR-1-A} > W_{ZR-1-C} > W_{ZR-1-D}$ 从表中还可以看出, 最大分解速率对应的温度大小顺序为 $T_{ZR-1-A} > T_{ZR-1-B} \approx T_{ZR-1-C} > T_{ZR-1-D}$ 。由此表明: 在所试的样品中 X 酸根与碳酸根以 1:0 的克分子比混杂插层 Zn-Mg-Al 阻燃类水滑石 (ZR-1-A) 对 LDPE 的热氧分解有最好阻缓效果, 因而初步判断其阻燃消烟性能最好。而 ZR-1-B 和 ZR-1-C 对 LDPE 的热氧分解阻缓效果次之。ZR-1-D 对 LDPE 的热氧分解阻缓效果在四种样品中最差。接下来, 我们从阻燃性能的角度比较 ZR-1 与 ZR-1-A 对 LDPE 的阻燃效果。

3.2 样品/LDPE 复合材料的阻燃性能

表 1-4 详细列出 ZR-1 和 ZR-1-A 的阻燃性能测试结果:

表 1-4、ZR-1 和 ZR-1-A 的阻燃性能

样品	阻燃剂添加量%	氧指数(OI)%	阻燃级别	成炭率/%	最大烟密度 (Dm)
ZR-1/LDPE	40	28	FH-1 (22mm)	30.16	0.24
ZR-1-A/LDPE	40	29	FH-1 (16mm)	26.81	16.44

从表 1-4 可以看出在 LDPE 中添加 40% 的不同阻燃剂, ZR-1-A/LDPE 的复合材料的氧指数比 ZR-1/LDPE 大 1%, 起到更好的阻燃的作用。添加阻燃剂后, 水平燃烧阻燃级别达到 FH-1 级别 (即未燃烧到 25mm 标线就已熄灭) 达到难燃级别, 从水平燃烧过程中观察到的现象也证实了这一点, ZR-1-A/LDPE 的复合材料燃烧到 16mm 就熄灭了, 而 ZR-1/LDPE 的复合材料燃烧到 22mm 才熄灭; 其炭层较为结实且硬, 仅有少量滴落现象。但是 ZR-1-A 的最大烟密度比 ZR-1 高达 16.20, 其抑烟效果差。而成炭率 ZR-1 比 ZR-1-A 大一些, ZR-1/LDPE 复合材料燃烧后形成的炭层更致密, 综合阻燃性能及热分析可知 ZR-1-A 的对 LDPE 的阻燃性比 ZR-1 略好, 而 ZR-1 的抑烟效果比 ZR-1-A 好。

3.3 样品/LDPE 力学性能

表 1-5 详细列出 ZR-1 和 ZR-1-A 的力学性能测试结果:

表 1-5、ZR-1 和 ZR-1-A 的力学性能

样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	冲击强度/KJ.m ⁻²
ZR-1/LDPE	13.45	31.87	10.47
ZR-1-A/LDPE	13.65	39.28	12.22

从表 1-5 中可以看出: (1) 在阻燃剂添加量为 40% 时, ZR-1-A/LDPE 复合材料的力学性能与 ZR-1/LDPE 复合材料的力学性能相比均有不同程度的提高。(2) 添加不同的阻燃剂后, ZR-1-A/LDPE 的拉伸强度比 ZR-1/LDPE 有所提高是因为 ZR-1-A 的粒径比 ZR-1 小, 而晶粒越小, 水滑石晶粒与聚合物结合度越高^[7], 在拉伸应力作用下填料颗粒与基体树脂一起移动变形, 承受外界负荷的有效界面增加, 提高了填充体系的拉伸强度。因此 ZR-1-A 的拉伸强度比 ZR-1 有所增强, (3) 添加了两种阻燃剂后, ZR-1-A/LDPE 复合材料的断裂伸长率和冲击强度有所增强。说明了阻燃剂 ZR-1-A 的添加更有利于阻燃剂/LDPE 复合材料的韧性, 但是由于添加 40% 阻燃剂的刚性较

大, 不易变形, 在应力作用下阻燃剂/LDPE复合材料的伸长主要由PE承受, 高分子的实际伸长于表观伸长。所以, 两种阻燃剂/LDPE复合材料的断裂伸长率均要低于纯LDPE。

3.4 水平燃烧后样品/LDPE 的 SEM 分析

下图为纯 LDPE, ZR-1/LDPE, ZR-1-A/LDPE 燃烧后残余物的 SEM 图:

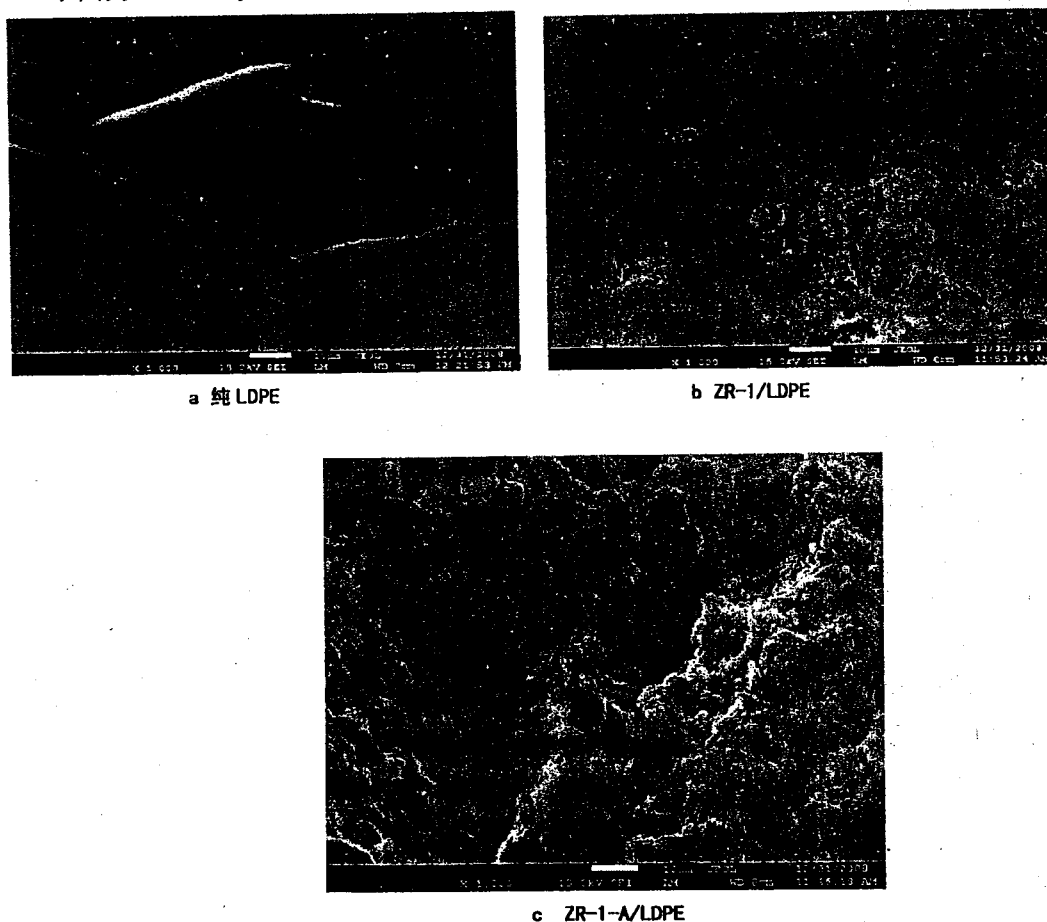


图 1-2 为 纯 LDPE、ZR-1/LDPE、ZR-1-A/LDPE 的水平燃烧后残留 SEM 图

从图 1-2 可以看出: (1)纯 LDPE 燃烧后肉眼观察不到黑色的残炭, 表面较为平整; 与纯 LDPE 相比, 添加阻燃剂的 LDPE 都不同程度地增加了燃烧表面覆盖层的致密度和粘结度, 与表 1-4 中的阻燃性能测试结果一致, 阻燃剂对 LDPE 起到一定程度的阻燃作用。(2) ZR-1/LDPE 复合材料, 燃烧后其表面形成了一层较致密的覆盖层, 而且有大量的残积物, 可减小烧蚀速率, 降低了解产物质量损失速率, 防止火焰蔓延。另一方面, 隔热层隔绝了空气, 从而起到阻止热传递、降低可燃性气体释放量和隔绝氧的作用, 从而起到凝聚相阻燃作用。但仍可以看出存在一些小的空洞, 这种结构可阻挡住热量和氧气的进一步进入和小分子易燃气体的释放, 但由于形成的覆盖层不够致密, 燃烧的分解产物可以从覆盖层比较薄弱的地方跑出, 影响其阻燃性能, (3) ZR-1-A/LDPE 复合材料燃烧后其表面形成了一层更为致密结实的覆盖层, 更有效得阻止了燃烧的分解产物逸出。这与这两者复合材料的氧指数大小 (28% 29%) 是相一致的。

4 结 论

- (1) 在微波辐射条件下, X酸根与碳酸根以1:0的克分子比混杂插层Zn-Mg-Al阻燃类水滑石 (ZR-1-A) 受热出现三个吸热峰, 其受热分解温度宽度达到365.36度与ZR-1-B、

ZR-1-C、ZR-1-D进行对比,分别高28.12度至51.41度,可判断其阻燃性能最好。

- (2) 通过阻燃性能测试,将阻燃类水滑石ZR-1-A与ZR-1进行对比,发现ZR-1-A/LDPE复合材料的氧指数高达29%;水平燃烧试验通过FH-1级;成炭率高达26.81%,形成结实的炭层。
- (3) 通过力学性能测试,将阻燃类水滑石ZR-1-A与ZR-1进行对比,发现ZR-1-A/LDPE复合材料的拉伸强度断裂伸长率和冲击强度均有所提高。
- (4) 从SEM图像上可以看出,ZR-1-A/LDPE燃烧后可观察到更为致密而结实的覆盖物,这与阻燃性能的结果是一致的。

鉴于以上研究可知,X酸根与碳酸根以1:0的克分子比混杂插层Zn-Mg-Al阻燃类水滑石(ZR-1-A)的阻燃性能比X酸根与碳酸根以1:1的克分子比混杂插层Zn-Mg-Al阻燃类水滑石(ZR-1)好,但是ZR-1-A的抑烟效果远远不如ZR-1。

REFERENCES

- [1] 林宁,赵谨,秦丽娟. 磷酸根插层水滑石阻燃剂的研制[J].无机盐工业,2005,37(9):35-37
- [2] 李素峰,李殿卿,史翎,等. 硼酸根插层锌镁铝水滑石的制备及其阻燃剂抑烟性能研究[J].阻燃材料与技术,2005(4):11-15
- [3] 任庆利,陈寿田. 液相法合成镁铝水滑石阻燃剂研究. 西安:西安交通大学博士学位论文,2003
- [4] 周秀华,章文贡. 高效阻燃类水滑石的研究;福州:福建师范大学硕士学位论文;2009
- [5] 梅秀娟,张泽江,覃文清,等. 微波辐射下纳米水滑石的合成[J].合成化学,2006,14(1):23-27
- [6] 任庆利,罗强,吴洪才,等. 镁铝摩尔比对水滑石电缆阻燃剂热性能的影响[J].绝缘材料,2001,(6):22-25
- [7] Jorgen Rosenqvist, Per Persson, Staffan Sjöberg. Protonation and Charging of Nanosized Gibbsite (α -Al(OH)₃) Particles in Aqueous Suspension[J].Langmuir,2002,18(12):4598-4604

RESEACH ON FLAME-RETARDANT PROPERTY OF DIFFERENT ANIONS INTERCALATION HYDROCTALCITE BY MICROWAVE RADIATE

ZHOU Xiuhua

(FuJian Inspection and Research Institute for Product Quality FuZhou 350002)

Abstract A kind of acid radical XO_n^{m-} and carbonate which difference gram-molecular intercalation Zn-Mg-Al Hydrotalcites are prepared by coprecipitation under the microwave radiation this research, then accede the 4genus received hydrotalcites to LDPE, the compound materials are prepared. The samples are analysed by XRD and thermal decomposition. The results of thermal decomposition show that acid radical XO_n^{m-} and carbonate which gram-molecular is 1:0 intermix intercalation Zn-Mg-Al Hydrotalcite(ZR-1-A) has excellent effect on the thermal decomposition of LDPE, and the temperature breadth of thermal decomposition come to 365.36°C. Contrast to the ZR-1 and ZR-1-A, we discover that the OI of ZR-1-A/PE (ZR-1-A/PE=40/60) is the best, which up to 29; but the OI of ZR-1/PE (ZR-1/PE=40/60) only 28; The effect of ZR-1-A/LDPE composite material smoke elimination (maximum smoke density, $D_m=16.44$) less than ZR-1/LDPE (maximum smoke density, $D_m=0.24$); Both flame retardant test passes FH-1 level; the tensile strength, elongation at break and impact strength of ZR-1-A has advanced than ZR-1; from the image of SEM, we find that burnt ZR-1-A/LDPE has a compact and solid covering which consistent with the effect of flame retardant property.

Accordingly, this kind of hydrotalcite has the functions of flame-retardation, smoke elimination, which use as a new kind of high-efficiency flame-retardant agent is probably.

Keywords hydrotalcite, flame retardant, microwave, coprecipitation, oxygen index, smoke density, mechanical property

国内外木材阻燃研究现状、处理技术及发展趋势

何明明*, 于广和, 孙玉泉

山东省产品质量监督检验研究院, 济南, 山东, 250103

摘要 从木材阻燃剂、阻燃处理工艺及环境特性等几个方面对国外的木材阻燃研究现状及处理技术进行较为系统、全面的介绍, 并在此基础上指出木材阻燃剂的发展趋势是研制高效膨胀型木材阻燃剂, 木材阻燃处理工艺的重点在于增强阻燃剂在木材中的渗透性, 加速阻燃剂与木材之间的固着反应以及开发新型的阻燃处理工艺。适应新的阻燃剂的需要, 木材阻燃处理的环境特性主要针对生产阻燃木材过程中废弃物处理问题。另外, 还对木材阻燃标准方面进行简单的介绍, 旨在使国内的木材研究者对当前木材阻燃技术和研究有一个总体的认识, 并在此基础上结合国内的实际情况, 发展适于处理中国国内树种及适合市场需求的木材阻燃技术, 为更科学、更充分地利用国内木材资源提供新途径。

关键词 木材阻燃、研究现状、处理技术、发展趋势

木材是一种生物材料, 除了可再生性以外, 以其质量轻、强重比高、弹性好、耐冲击、纹理色调丰富美观、加工容易等独特的材料性能和优良的环境学特性被广泛用于装饰装修等领域; 但是木材因其易燃特性而在使用时有一定的局限性, 因此对木材进行阻燃处理有着现实且重要的意义。木材燃烧分水分蒸发、达到一定稳定可燃气体产生并接触氧气燃烧、焦炭燃烧三个阶段, 抑制木材燃烧时所需要的一种或一种以上要素产生, 达到阻止或减缓燃烧的目的¹。木材阻燃的要求是降低木材燃烧速率, 减少或阻滞火焰传播速度和加速燃烧表面的炭化过程, 这对建筑及装饰装修等行业至关重要。为了减少火灾, 全世界范围内正在蓬勃开展各种材料的阻燃研究, 许多国家都以法律的形式要求使用阻燃材料, 在我国也推行强制性文件, 如 GB50222-95《建筑内部装修设计防火规范》、GB/T14656-2009《阻燃纸和纸板燃烧试验方法》、GB/T17658-1999《阻燃木材燃烧性能试验—火传播试验方法》、GB/T24267-2009《阻燃木质复合地板》、GB20286-2006《公共场所阻燃制品及组件燃烧性能要求和标识》等一系列标准。按照强制性国家标准 GB20286-2006 的划定, 公共场所使用的木材制品必需符合相应的阻燃等级, 对木材阻燃性能又提出更高的要求。本文将从木材阻燃剂、木材阻燃处理工艺和木材阻燃研究几个方面介绍国内外的木材阻燃现状。

1 木材阻燃发展简史

木材阻燃技术已经有很长的发展历史, 公元前 4 世纪, 古罗马人已用醋液, 以后又用明矾溶液浸泡木材以增强其抗燃性。在古希腊、埃及和中国, 也有用海水、明矾和盐水浸渍, 以提高木材阻燃性能的, 但直到 15~16 世纪阻燃处理的方法都比较简单。到 17~18 世纪才开始有获得专利的阻燃剂和处理方法。但木材阻燃作为工业技术则迟至 19 世纪末 20 世纪初才首先在欧美一些工业先进的国家得到发展, 并形成了阻燃处理工业。20 世纪 40 年代战争的需要加速了这一工业的发展; 50~60 年代的阻燃剂仍以无机盐类为主, 但采用了更多的新的复合型阻燃剂, 增强了阻燃效果。60 年代以后有机型阻燃剂、特别是树脂型阻燃剂得到发展, 为克服无机盐类易流失、易吸湿等缺点提供了可能。在国内, 80 年代后木材阻燃进入蓬勃发展时期, 中国林业科学院木材工业研究所组建了木材防火研究室, 并开展了木材和木质人造板处理研究工作; 1984 年东北林业大学开展了木质材料阻燃处理研究工作, 王清文开发了 FRW 木材阻燃剂, 该木材阻燃剂在阻燃和综合性能方面与外国同类产品相比均具有明显的优势²; 之后东北林业大学木材保护课题组在不断深入开展木材阻燃剂 FRW 系列产品的开发, 适当调节磷-氮-硼元素的配比和组合, 获得了多个性能优良的产品, 如 FRW-1、FRW-C1 和 FRW-C2 等³; 之后北京林业大学开发出了 BL 环保阻燃剂⁴; 南京林业大学开发出了 TGP 木材阻燃剂。同时对木材阻燃的相关工艺进行很多研究。

2 木材阻燃剂的种类及应用

木材阻燃剂是一类能够赋予木材难燃性质的化学物质,理想的木材阻燃剂应具备下列条件:阻燃性能好,无毒无污染,燃烧产物烟雾少,低毒无刺激性,吸湿性低,不腐蚀金属,不使材质劣化,不加快腐朽和虫害,不影响后加工性能,处理容易,经济来源广泛等。根据目前阻燃剂的研究和发展,现将木材阻燃剂分无机阻燃剂、有机阻燃剂、树脂型阻燃剂、反应型阻燃剂及其他类型阻燃剂五类。

2.1 无机阻燃剂

无机木材阻燃剂是最早使用的阻燃剂,虽然有吸湿性等缺点,但由于其成本低、生产方法简单而易于被木材处理行业掌握,至今被部分木材阻燃企业采用。阻燃发展初期,无机木材阻燃剂主要是各种铵盐、硫酸盐、磷酸盐等盐类或复盐的化合物,而后随着技术发展和人们对阻燃机理的认识,磷-氮复合、磷-卤复合、磷-氮-硼复合等高校阻燃体系为特征的无机阻燃剂相继产生,因阻燃剂内部相互协同作用使得添加量降低反而处理才的性能有明显改善。2004年美国木材防腐者协会的产品标准中包括两个木材阻燃剂配方,即FR-1和FR-2,FR-2主要是硫酸盐或者卤化物、磷酸盐、硼酸、氮配比制取的水基型阻燃剂⁵。发展到现在无机木材阻燃剂主要有氢氧化铝和氢氧化镁、卤素系列阻燃剂、P-N系列阻燃剂、B系列阻燃剂。南京林业大学汪皓明等人利用含不同元素的无机阻燃剂对MDF的处理,通过热分析法,红外光谱等方法对MDF的阻燃效果进行表征,研究表明,含磷化合物主要催化热解反应,含卤化合物受热时产生自由基抑制剂,使燃烧链式反应中断,含氮化合物可使MDF第二放热峰几乎消失,含硼化合物主要是通过受热失去结晶水,降低反应温度⁶。胡楚云研究得出硼酸锌不具有非常强的抑制烟雾和毒气的作用,聚磷酸铵催化木材成炭阻燃的作用非常强,使木材的极限氧指数大幅度增加,但同时也催化产生大量烟雾和毒气,硼酸锌与聚磷酸铵形成的复合阻燃剂,既能阻燃,也能抑烟⁷。北京林业大学李广沛研发的BL环保阻燃剂就属于N-P系列,制备简单,低能耗,可用于生产阻燃实木、阻燃人造板和阻燃纺织品,并在森林草原防火上得到了创新应用⁴。

2.2 有机阻燃剂

有机木材阻燃剂的主流仍然是含磷、硼和氮元素的多元复合体,磷或卤素在聚合或缩聚过程中参加反应,结合到高聚物的主链或侧链中。早在60年代,I.S.Galdste和W.A.Dreher发现用磷酸氰胺-甲醛树脂处理的木材不仅具有很好的阻燃性,且抗潮,耐浸出,同时此阻燃剂改善木材稳定性,使木材溶胀性减小达40%,而对木材本身不上色,属当时木材阻燃处理中最有效的阻燃剂之列⁸。1996年,S.Saka和E.Tarnopsl研制了一种SiO₂的溶胶-凝胶体系阻燃剂,具有很好的耐水性⁹。后来T.Inoue指出SiO₂胶体中加入少量聚氨基葡萄糖制成的阻燃剂粘度小,易被木材吸收,改善木材结构中的缺憾,增加木材强度,而不对木材性能产生负面影响。将低分子可溶无机化合物转化为难溶有机高分子化合物,使阻燃木材的耐水性、耐候性、持久性得到改善,而且阻燃性并不降低,这就出现了磷酸酯树脂类阻燃剂,一般采用磷酸、双氰胺(尿素或三聚氰胺)、甲醛在一定条件下反应制得¹⁰。阻燃剂FRW是王清文在借鉴美国国家防腐协会标准和20世纪90年代后期国际木材阻燃剂先进技术的基础上发明的一种新型磷-氮-硼复合体系阻燃剂,由高纯度脒记脒磷酸盐,硼酸和少量助剂组成,适用于木材及其他纤维类材料的阻燃处理。FRW是一种新型的木材材料用阻燃剂,它不仅具有优异的阻燃、防腐作用,而且具有吸湿性弱、处理后的木材不变色、基本不影响木材的力学性能、无毒、在生产和使用过程中不污染环境等优点,综合技术经济指标优于国内外同类技术¹¹。

2.3 树脂型阻燃剂

树脂型木材阻燃剂是指在配方中加入低聚合度合成树脂,浸渍木材后,干燥过程中树脂固化成抗流失的阻燃剂,如UDFP树脂(尿素-双氰胺-甲醛-磷酸),MDFP树脂(三聚氰胺-双氰胺-甲醛-磷酸)等。邓邵平研究了氢氧化铝作为树脂型阻燃剂的阻燃协效作用,树脂型阻燃剂对配方中易流失的阻燃成分产生固着作用,改善阻燃剂的抗流失、迁移和吸湿性¹²。树脂型阻燃剂处于发展阶段,三聚氰胺具有可以提高产品的物理力学性能、吸湿性低,阻燃剂不会析出、可以替代部分树脂,减少胶粘剂用量等特点,与其它类型木质材料阻燃剂相比,有着明显的优势。

2.4 反应型阻燃剂

反应型木材阻燃剂利用化学反应,将阻燃元素或含阻燃元素的基团通过形成稳定的化学键载到木材分子上所得的阻燃木材不仅具有抗流失、耐久的优点,而且由于阻燃元素实际上是以单分子状态分布在木材上因而单位物质量阻燃剂的阻燃效率很高木材上适合于阻燃处理的常用官能团有羟基和苯环。可通过酯化、酯交换、醚化、酰化和卤代等反应与阻燃元素或含阻燃元素有活性基团的化合物反应实现阻燃。例如,通过磷酸酯化(磷酸化)可将磷元素以化学键方式载于木材上;通过硼酸酯与木材羟基的酯交换反应,可将硼元素以形成硼酸酯的方式载于木材上;将氟元素载于木材上的最简单化学方法,就是通过氨基化合物与木材的酸性磷酸酯成盐,日本专利JP05069415用含有磷酸和脲、或胺类、或酰胺类的磷酸酯化试剂浸渍木材。然后在高于100℃但低于木材降解温度下加热,生成稳定的酸性磷酸酯盐,所得材料具有很高的阻燃性。反应型木材阻燃剂目前处于研究阶段。

2.5 其他类型阻燃剂

材料、化工等领域的高新技术(超细粉体、微胶囊、纳米技术等)在木材阻燃研究技术中得到一定的应用。如JP62039201采用0.1 μm 的五氧化二锑微粉水基分散液或胶体处理木材单板等。另一篇文献(JP01198685,1988)报导了一种用于木材表面涂饰的阻燃剂,主要成分有3-(二烷基膦酰基)丙酰胺或三聚氰胺树脂、环氧树脂微胶囊化的聚磷酸铵。纳米阻燃剂通过量子效应、增大表面积等提高阻燃剂效果¹³。

3 木材阻燃处理工艺

3.1 深层处理

通过一定手段使阻燃剂或具有阻燃作用的物质,浸注到整个木材中或达到一定深度。一般采用浸渍法和浸注法,浸渍法适合于渗透性好的树种,而且要求木材应保持足够的含水率,无机质复合化木材就是利用这种方法,使具有阻燃作用的物质渗入到木材内,浸渍法的浸透深度一般可达几毫米;浸注法是用来处理渗透性差的木材,常用真空加压法注入,工艺过程:首先将木材放进处理罐中,然后抽真空,保持1.3kPa的压力20min左右,注入阻燃剂药液,升压至1.5MPa并保持1~2h,浸注法的注入深度因木材渗透性而异。深层处理中改善木材的渗透性是解决木材阻燃处理技术的关键问题。

3.2 表面处理

表面处理即在木材表面涂刷或喷淋阻燃物质。这种处理方法不宜用阻燃剂处理成材。常用的木材表面处理方法是涂阻燃涂料。阻燃涂料有两类:一种是密封性油漆。另一种是膨胀性涂料。王奉强以聚乙酸乙烯酯树脂(PVAc)与脲醛树脂(UF)共混物为成膜物质,磷酸胍基脲(GUP)-聚磷酸铵(APP)-季戊四醇(PER)-三聚氰胺(MEL)为膨胀阻燃体系,制得膨胀型水性氨基树脂阻燃涂料,

具备良好的阻燃性能同时对于抑烟有较好的显著效果¹⁴。

3.3 贴面处理

贴面处理即在木材表面贴具有阻燃作用的材料。如将石膏板、硅酸钙板、铁皮及金属箔等不同材料覆贴在木材或木质材料表面起阻燃作用,该法仅限于表面处理,而且覆盖木材原有纹理,失去木材质感。如无机物或金属薄板等非燃性材料,或者经阻燃处理的单板,或者在木材表面注入一层熔化了金属液体的“金属化木材”。无机材料贴面板用得较多的是石膏镶板。一根 $15\text{cm}\times 15\text{cm}\times 230\text{cm}$ 的木柱,在10t载荷下包贴1cm厚石膏板,木材耐燃时间可增加0.5h,包贴2cm厚的石膏板可增加1h。

3.4 其他处理

近年来出现了一些新的木材阻燃处理方法,李晓东等人选择微波处理后常压浸渍木材阻燃处理,微波处理使木材浸提物挥发,增加木材细胞内的蒸汽压,提高木材的渗透性,使得阻燃剂更好的渗透到木材深层¹⁵。Nair H.U等实用花旗松试材在加压处理的同时附加超声波的作用,实验结果与常规加压处理作比较,当练习加压处理1.5-2h,花旗松超声波处理的药剂吸收量优于常规处理¹⁶。2000年在“桉树木制品的未来”研讨会上,墨尔本大学林学院的两位教授介绍了微波改性技术,微波可使木材细胞内的蒸汽压增高,这些变化可是木材径向和轴向的渗透性上千倍地提高;王喜明等以加拿大杨和水曲柳为试样进行研究,木材经微波处理后渗透性得到不同程度的改善,特别是硬阔叶树材改性效果明显¹⁷。

4 木材阻燃处理的环境特性

由于木材阻燃剂多是化学制剂,对人身健康及环境可能会有不同程度的影响。实际上,对环境的影响是多方面的,其他不含化学制剂的材料可能在其他方面给环境造成更大的负担。目前普遍采用LCA技术(生命循环分析技术)来考察某一种材料从原材料获取到废弃处理整个过程的环境特性,从而确定其对环境的影响大小。王爱华LCA方法引入林业产业,建立了一套比较完整的我国竹/木质产品LCA评价指标体系,将对我国林业产业相关法规和规划的制定提供支持,对于清洁生产和循环经济在我国林业产业和企业的具体实施具有现实意义¹⁸。研究者利用LCA对防腐处理木材的环境影响进行过评估,但是阻燃木材尚无。对于阻燃废液的处理国内外出现了相应的技术,采用液膜萃取-酸析沉降-络合萃取组合工艺对有机磷阻燃剂生产废水进行预处理¹⁹。针对木材燃烧毒性研究较少,木材有焰燃烧的毒性远低于无焰燃烧,木材燃烧烟气毒性属麻醉性毒害,CO是木材燃烧产生毒性的主要原因²⁰。加强对阻燃处理废液、燃烧产烟毒性及阻燃木材LCA的相关分析和研究,有利于阻燃木材的更好更健康的发展。

5 木材阻燃研究的主要方向

跟着房地工业快速发展、公共场所不断增多,90%以上的木材制品被用于室内装修和家具制造。我国木材阻燃剂的发展潜力巨大。目前仍以FRW阻燃剂、BL-环保阻燃剂为代表的磷-氮-硼系阻燃剂是木材阻燃剂的主流,今后将进一步朝着超细化、纳米化、有机-无机复合、低毒、抑烟性发展,研制高效膨胀型木材阻燃剂和将纳米技术应用于木材阻燃剂制造,开发阻燃效率高、低烟、低毒、环境友好等多功能复合阻燃剂将是今后阻燃剂研究领域的发展方向木材阻燃处理技术:开发适合新型阻燃剂的阻燃处理工艺,增强现有阻燃剂在难处理木材树种中的渗透性及增强阻燃剂的抗流失性,拓展阻燃处理的应用范围以及阻燃处理材的应用范围,开展阻燃处理在胶合板、定向刨花板、或木塑复合材料等材料中的应用研究。

6 总 结

综合整个木材阻燃的技术的研究现状及发展趋势,始终围绕着环境保护这个核心,进行阻燃处理的目的是减少火灾事故发生同时延长木制品的寿命,从而节约森林资源,在阻燃处理的过程中,要增强阻燃剂中有效成分与木材主成分之间的相互结合,一方面加强阻燃剂的有效性,另一方面减少阻燃剂对外界环境有可能造成的污染。理想的木材阻燃处理需要满足以下几点:阻燃性能好,无毒无污染,燃烧产物烟雾少,低毒、无刺激性,吸湿性低,不腐蚀金属,不使材质劣化,不促进腐朽和虫害,不影响后加工性能,处理容易,经济,来源广泛等,这也是木材阻燃的技术和研究今后发展的目标。

REFERENCES

1. 杨丽,周逸潇,韩新宇,毕成良,张宝贵.阻燃剂阻燃机理的探讨.天津化工.2010,24(1):1-4.
2. 王清文,李坚,张世润,钱学仁.中国.CN97118353.8.木材阻燃剂的合成方法.1997.10.08.
3. 王奉强,王清文,张志军,邵博.CONE法研究木材阻燃剂的阻燃性能,消费科学与技术.2010,29(11):990-992.
4. 李广沛,余丽萍,刘毅.BL环保阻燃剂.精细与专用化学品.2006,14(18):9-10.
5. 方桂珍.木材功能性改良.化学工业出版社.2008:117.
6. 汪皓明.MDF阻燃处理及热解研究.南京林业大学.2007:35.
7. 胡楚云.硼酸锌和聚磷酸铵在木材阻燃中的成炭作用和抑烟作用.中南林业科技大学.2006:3.
8. I.S.Galdstein and W.A.Dreher.Nonhygroscopic Fire-Retardant Treatment for Wood.Forest Prod.1961,11(5):235-237.
9. S.Saka and E.Tanno.Wood-inorganic Composites Prepared by the Sol-gel Process.Mokuzai Gakkaishi. 1996,42(1):81-86.
10. T. Inoue.Functionally Graded Wood in Fire Endurance with Basic Nitrogen Compounds and Phosphoric Acid.Fire Mater.1998,22(3):77-83.
11. 王清文.新型木材阻燃剂FRW.精细与专用化学品.2003(2):12-13.
12. 邓邵平. $Al(OH)_3$ 对树脂型阻燃剂的阻燃增效作用.福建林学院学报.2003,23(1):75-78.
13. 李兴艳.木塑复合的纳米阻燃研究.西北林学院.2009:2.
14. 王奉强,张志军,王清文,唐家银.膨胀型水性改性氨基树脂木材阻燃涂料的阻燃和抑烟性能.林业科学.2007,43(12):117-121.
15. 李晓东,齐向阳,郝万新.超声波技术在木材阻燃浸渍处理过程中的应用.连云港职业技术学院学报.2005,18(4):66-68.
16. Nair.H.U. Simonsen.J.The pressure treatment of wood with sonic waves.Forest Products Journal.1995,45(9):55-64.
17. 杨敏,王喜明.微波加热在木材干燥中的应用进展.木材加工机械.2005,2:17-19.
18. 王爱华.竹/木质产品生命周期评价及其应用研究.中国林业科学院.2007:2.
19. 欧云川,程迪,马文静,宋红,孙宇明.有机磷阻燃剂生产废水预处理工艺研究.化工环保.2012,32(1):44.
20. 刘建军,李邦昌,何瑾,甘子琼,阳世群,彭波.木材燃烧产烟毒性的综合评价研究.2006中国科协年会论文集.

THE RESEARCH STATUS, TREATMENT TECHNOLOGY AND DEVELOPMENT TENDENCY ABOUT DOMESTIC AND INTERNATIONAL WOOD FIRE-RETARDANT

HE Ming-ming, YU Guang-he, SUN Yu-quan

Shandong Supervision and Inspection for Product Quality, Jinan, Shandong, 250103

Abstract This paper introduced the foreign wood fire-retardant research status and its treatment technology systematically and comprehensively from the aspect of wood fire retardant, fire-retardant treatment technology and environment characteristics. And on this base, this article point out that the development of highly efficient intumescent wood flame is the future development trend, the enhancement of the

permeability of the flame retardants in wood, the acceleration of fixing reaction between wood and fire retardants and the development of new type of flame-retardant treatment process being adapted to the needs of a new flame retardant. And environmental characteristics of timber fire-retardant treatment is focused on the problem of waste disposal in production of fire-retardant wood. In addition, to make the researchers have a whole knowledge on the current domestic timber wood fire-retardant technology and research, and to develop wood fire retardant technology for domestic wood species and market, the article also gave a simple illustration to wood fire retardant standard. which can provide new ways for more scientific and more efficient use of domestic wood resources.

Keywords wood fire-retardant, research status, treatment technology, development tendency.

电子线用无卤阻燃热塑性弹性体的研制

吴伟俊, 王益锦

(杭州捷尔思阻燃化工有限公司)

摘要 选用新型耐水无卤阻燃剂JLS-PNP, 研究了PP/SEBS的热塑性弹性体(TPE)的阻燃性能和耐迁移性能。结果表明, 当添加55phr的PNP, 选用分子量22W以上的SEBS和闪点230℃以上的白油时, 可以制得满足UL62、UL758, 阻燃性能稳定、耐环境迁移、手感好的电子线、USB线等产品用无卤阻燃绝缘护套弹性体材料。

关键词 电子线, 无卤阻燃, TPE, 膨胀型阻燃剂

引言^{[1][2][3][4]}

目前, 国内电子电器行业广泛应用的电子线护套料、绝缘料以及电子插头料 90%以上采用PVC。但是从2006年7月1日起, 欧盟就已经颁布法令禁止含卤素阻燃剂, 重金属等某些有害物质的电子电器产品进入欧洲市场, 此举对我国电子电器产品的出口产生了严重影响。欧盟在发布其禁令的同时, 国外一些公司已开始大力向我国电器工业行业推销其产品, 试图抢占我国市场, 在这种形式下开发无卤阻燃环保型电子线无疑具有重要意义。

苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)是一种用途广泛的热塑性弹性体, 将其用聚丙烯(PP)进行改性, 可以制的一种兼具塑料和橡胶的特性的热塑性弹性体TPE, 由于TPE具有高弹性、高强度、低密度、易加工等特点, 同时拥有良好的绝缘性、耐高低温性、抗疲劳性, 手感好, 无异味, 成为了电子线领域替代PVC的首选材料, 但是TPE的无卤阻燃是一个难题。目前, 市场上的无卤阻燃TPE产品多采用 $Mg(OH)_2$ 和 $Al(OH)_3$ 、磷酸酯复合阻燃剂和多聚磷酸铵体系的P-N膨胀型阻燃剂(以下简称IFR)等, 前者由于添加量大, 使得TPE失去原有的柔韧性, 力学性能大幅下降, 硬度增加; 磷酸酯复合阻燃剂制备的阻燃TPE, 存在阻燃性差, 长时间放置磷酸酯易迁移到材料表面的问题; 而用多聚磷酸铵(APP)体系的P-N膨胀型阻燃剂虽然阻燃效率高, 但多聚磷酸铵的耐水性差, 其制备的阻燃TPE制品电性能差, 高温高湿下使用时阻燃剂易迁移到材料表面而影响使用性能。

针对这一难题, 杭州捷尔思利用多年来在无卤阻燃剂领域的技术经验, 采用自制的非多聚磷酸铵(APP)体系的P-N膨胀型阻燃剂PNP, 成功研发出了电子线用无卤阻燃热塑性弹性体FR33XW, 该产品在长期使用过程中不会出现迁移和析出现象, 同时具有良好的阻燃性能、电性能和耐热性能, 易加工、手触感佳, 可广泛应用于电源线、电脑周边线、耳机线及其他软线等, 产品性能满足UL62和UL758等要求, 市场前景广阔。本文主要研究了阻燃剂PNP在以PP和充油SEBS为基体树脂的TPE中的性能和应用。

1. 实验部分

1.1 实验用原材料

无卤阻燃TPE材料制备中使用的阻燃剂和原材料见表1

表 1 阻燃 TPE 材料制备中使用的阻燃剂和原材料

名称	级别	产地
新型阻燃剂 JLS-PNP	工业品	自制
普通 IFR 阻燃剂 JLS-PNP1D	工业品	自制
聚丙烯 F401	工业品	扬子石油化工有限公司
SEBS YH-501	工业品	中石化巴陵石化公司
SEBS YH-502	工业品	中石化巴陵石化公司
SEBS YH-503	工业品	中石化巴陵石化公司
32#环烷油	工业品	市售
68#环烷油	工业品	市售
100#环烷油	工业品	市售
抗氧剂 1010	工业品	市售
抗氧剂 168	工业品	市售

1.2 实验中主要仪器和设备

无卤阻燃 TPE 材料加工、测试所用的主要仪器设备见表 2

表 2 TPE 材料加工、测试所用的主要仪器设备

设备名称	型号	生产厂家
双螺杆挤出机	Prism 16mm Eurolab	美国热电公司
电线押出机	TMS50+35	汤普森机械
电热恒温鼓风干燥箱	DGG9104B	上海森信实验仪器有限公司
氧指数仪	AST 1004050	意大利 ATS FAAR
微机电子万能试验机	WDW3020	长春新科试验仪器有限公司
VW-1 燃烧测试机	YCCT6012	深圳市沃特邦检测仪器设备有限公司
全自动开口闪点测定仪	DSL-001CZ	大连世隆电子设备有限公司
恒温恒湿试验箱	LHS-100CL	上海一恒科学仪器有限公司

1.3 无卤阻燃 TPE 材料配方设计

表 3 无卤阻燃 TPE 材料配方设计表 单位 phr

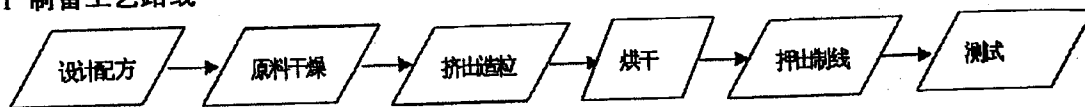
编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
F401	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
YH-501									45	
YH-502								45		
YH-503	45	45	45	45	45	45	45			45
32#							25			
68#						25				
100#	25	25	25	25	25			25	25	25
JLS-PNP	35	45	55	65	75	55	55	55	55	

JLS-PNPID*	55									
1010	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
168	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

*注: JLS-PNPID为PP专用阻燃剂, 在PP中具有极好的阻燃性、加工性和耐析出性。

1.4 样品制备

1.4.1 制备工艺路线



1.4.2 制样工艺条件

(1) 挤出造粒

阻燃剂在 90℃ 烘箱中干燥 3 小时。按表 3, 将各个物料混合均匀后加入双螺杆挤出机喂料口挤出造粒, 料条通过水槽冷却, 切粒机切粒后收集备用, 螺杆转速为 100rpm, 加工温度为 160℃-190℃。

(2) 挤出制线

挤出造粒时收集的粒子在 100℃ 的烘箱中干燥 4h, 加入电线押出机中挤出制线, 制得用于测试用的标准样线。单螺杆挤出机设置参数为: 挤出温度 170℃-200℃, 螺杆转速 60rpm。

2 结果与讨论

2.1 阻燃机理

JLS-PNP 作为 IFR 阻燃剂, 由酸源、气源和碳源三个部分组成, 针对充油 SEBS 存在软化油易挥发促进燃烧的特点, 我们通过阻燃剂结构上的调整, 提高了其在气相阻燃方面的能力。在点火初期, 酸源逐步释放出无机酸作为脱水剂; 在温度稍高时 (约 230℃-290℃), 碳源在脱水剂作用下发生酯化催化成碳反应, 气源释放出大量不燃性气体稀释挥发出来的矿物油, 并最终形成致密坚硬的多孔泡沫炭层, 阻止火焰向内部蔓延。这个过程可以用图 1 表示。

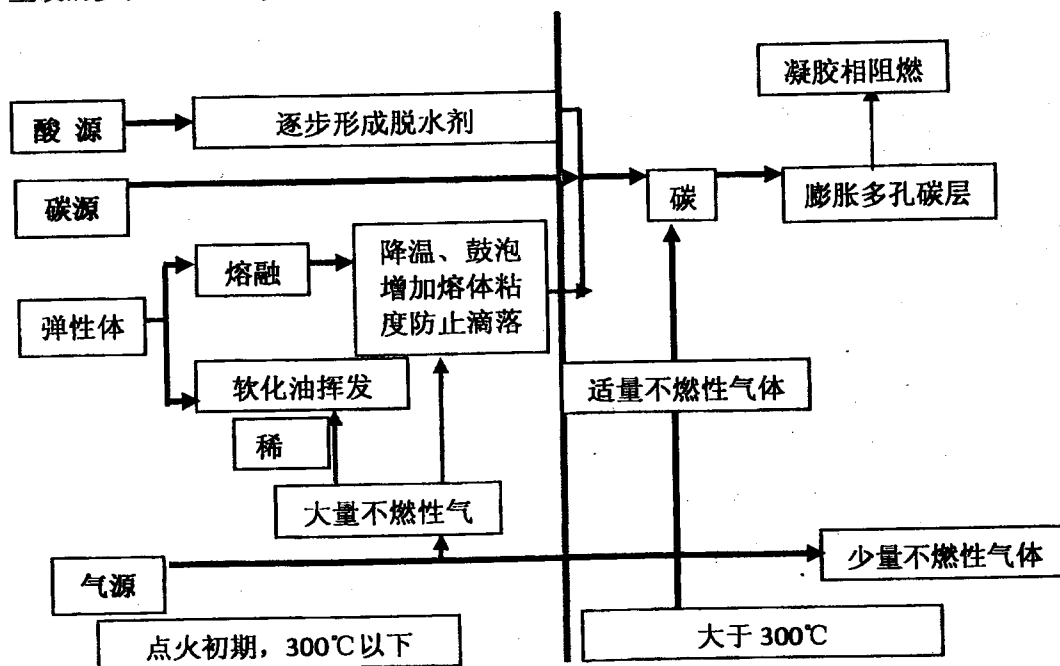


图 1 JLS-PNP 在 TPE 中阻燃机理

图2和图3为普通阻燃TPE材料和采用JLS-PNP阻燃剂的TPE进行UL1581的VW-1阻燃测试对比过程, 线缆的外皮为阻燃性弹性体材料。普通阻燃TPE材料点火3次后失败(图2), 而采用JLS-PNP阻燃剂的TPE的离火自熄性良好(图3), 顺利通过了VW-1测试。



图2

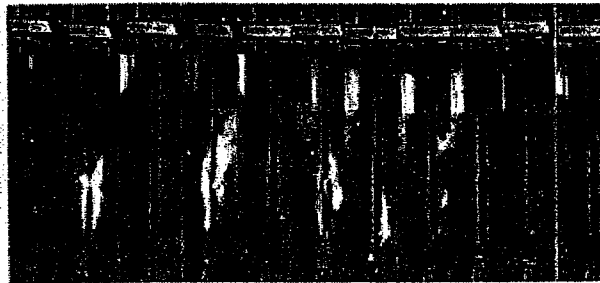


图3

2.2 FRTPE 阻燃性能的影响因素

众所周知, 在 PP/充油 SEBS 的制备过程中需要添加大量的软化油, 一方面用以降低 SEBS 的加工温度, 另一方面则需要将硬度调整到不同的手感和柔软度, 但是软化油的存在导致 TPE 更加容易燃烧。下面笔者就针对阻燃剂、软化油、弹性体等因素对阻燃性能的影响进行了研究。

2.2.1 阻燃剂含量对 TPE 阻燃性能和机械性能的影响

表4 不同阻燃剂含量阻燃性能和机械性能对比

编号	PNP(phr)	断裂伸长率 (%)	拉伸强度 (MPa)	LOI(%)	VW-1
1#	35	601	16.3	22.7	NG
2#	45	535	15.2	24.9	NG
3#	55	425	14.3	26.1	PASS
4#	65	355	11.8	27.6	PASS
5#	75	311	8.4	28.1	PASS

表4的对比试验可以看出, TPE 的 LOI 随着 PNP 含量增加而上升, 当 PNP 添加量为 55phr 时, 材料的 LOI 达到 26, 能通过 UL1581 的 VW-1 测试。同时, 随着 PNP 含量增加, TPE 的拉伸强度和断裂伸长率均呈现下降的趋势。UL62 中 105° 等级护套材料要求, 拉伸强度需要大于 13.8MPa, 断裂伸长率大于 200%。可见, PNP 添加量 55phr 可满足其阻燃性能和机械性能的要求。

2.2.2 软化油对TPE阻燃性能的影响

表5 软化油的品种对 TPE 阻燃性能的影响

编号	软化油油号	软化油开口闪点 (°C)	LOI(%)	VW-1
3#	100#	230	26.1	PASS
6#	68#	200	24.9	NG
7#	32#	180	24.1	NG

从表5中可以看出, 软化油闪点对 TPE 的阻燃性能影响较大, 闪点越高, LOI 越高, 其中选用闪点为 230°C 的 100#油的制品能通过 VW-1 测试。这是由于阻燃剂 PNP 在 230°C 时开始释放不

燃性气体,当软化油的闪点低于 230℃时,软化油会在阻燃剂开始发挥气相阻燃作用之前挥发并燃烧,从而降低阻燃效率。就本体系而言,优选闪点大于 230℃的软化油。

2.2.3 SEBS对阻燃性能和机械性能的影响

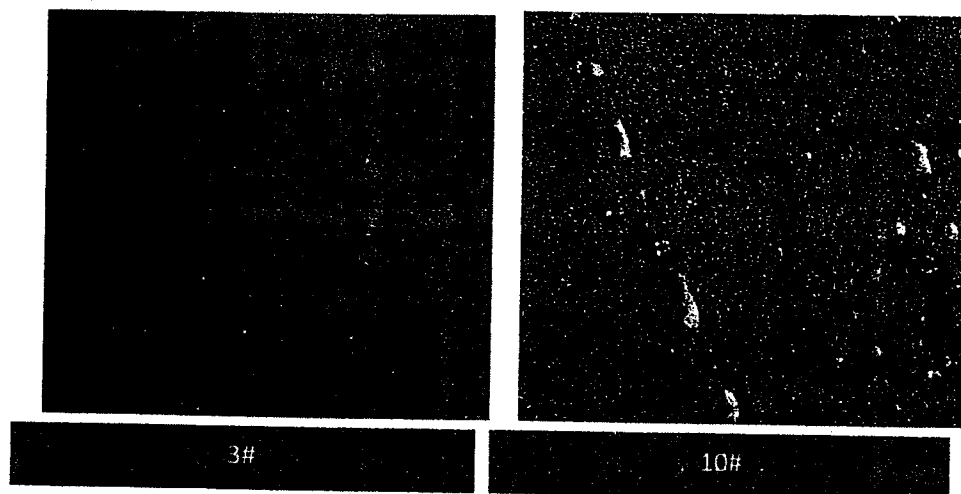
表 6 不同分子量的 SEBS 对 TPE 阻燃性能的影响

编号	SEBS 牌号	SEBS 分子量 (w)	断裂伸长率 (%)	拉伸强度 (MPa)	LOI(%)	VW-1
3#	YH-503	22	425	14.3	26.1	PASS
8#	YH-502	10	511	12.4	24.3	NG
9#	YH-501	7	596	9.7	23.1	NG

观察表 6 得,使用分子量高的 SEBS 制备的无卤阻燃 TPE 具有更高的阻燃性能和拉伸强度。这是由于随着 SEBS 分子量增大,其分子间作用力增加,因而拉伸强度随之上升,断裂伸长率下降;同时,SEBS 分子量越大,分子间排列越紧密,材料在燃烧时形成的炭层越致密,从而起到了更好的隔热隔氧作用。因此,SEBS 选用分子量 $\geq 22w$ 的 YH-503 综合性能最佳。

2.3 FRTPE的耐迁移性能

由于线材的使用环境离不开一定的温度和湿度,因此,高温高湿加速析出试验是评价材料是否存在潜在析出风险的有效手段之一。我们对 3#和 10#试验进行加速析出的对比实验,试验条件为:在 85℃的温度下和 85%RH 的恒温恒湿箱中放置 168h。



结果如图 1 所示,10#制品表面出现许多白色析出物,而 3#样品表面光洁,没有发现析出物。10#选用的阻燃剂 JLS-PNP1D 的是 APP 基的阻燃剂,虽然其在 PP 中具有极好的阻燃性和耐析出性,但由于与 TPE 相容性较差,本身又微溶于水,且 TPE 的表面致密度远不如 PP,导致了 PNP1D 在高温高湿的条件下迁移至制品表面而出现白色物质析出的现象;而 3#所用的 PNP 阻燃剂由于化学结构的原因,与 TPE 具有极好的相容性,且本身几乎不溶于水,因此制品在高温高湿下并无析出。

3 结 论

1. PP/SEBS 为基体的无卤阻燃 TPE 的阻燃性不仅受阻燃剂添加量的影响,还与 SEBS 的分子量和软化油的闪点有关,实验结果表明,当 JLS-PNP 添加 55phr, SEBS 选用分子量 22W 以上的品种,白油选用闪点 230℃ 以上的品种时,可制的阻燃性良好,综合性能优异的无卤阻燃 TPE。

2. 采用阻燃剂 PNP 制的无卤阻燃 TPE 具有优异的耐迁移性。

REFERENCE

- [1] 刘丛丛,伍社毛,张立群.热塑性弹性体的研究进展[J].化工新型材料,2008,36(8):17-21.
- [2] 吴涛,张建耀,张维龙,等.电线电缆用阻燃热塑性弹性体的研究应用进展[J].弹性体,2008,18(5):66-69.
- [3] 吴涛,张建耀,张维龙,等.电线电缆用阻燃热塑性弹性体的研究应用进展[J].弹性体,2008,18(5):66-69.
- [4] 赵丽芬,陈占勤,陈林书.阻燃聚烯烃类热塑性弹性体研究进展[J].弹性体,2003,13(5):56-61

无卤高效阻燃剂 HAPCP 的合成与表征

宝冬梅^{1,2}, 刘吉平¹

1、北京理工大学材料学院 北京 100081

2、贵州民族大学化学与环境科学学院 贵阳 550025

摘要 以六氯环三磷腈(HCCP)和对羟基苯甲醛为原料,通过亲核取代反应合成六(对醛基苯氧基)环三磷腈(HAPCP),重点讨论了所合成的无卤高效阻燃剂 HAPCP 的结构特征谱图 IR、¹H-NMR、¹³C-NMR、³¹P-NMR 等,用 TGA 和 DSC 测试技术对其热性能进行了分析。

关键词 六(对醛基苯氧基)环三磷腈,合成,表征

引言

芳氧基取代环三磷腈化合物是一类骨架由磷、氮原子交替排列的无机-有机杂环化合物,具有耐热阻燃性好,氧指数高,燃烧时排烟量小,放出的气体无腐蚀、低毒,耐烧蚀性能好等优点^[1]。其中, HAPCP 是重要的无卤高效阻燃剂和精细化工中间体,可将其直接添加到聚合物基体中制备阻燃材料,或与其它反应型阻燃剂(如 DOPO 等)反应制备新型阻燃剂,然后作为添加型阻燃剂用于制备无卤阻燃环氧树脂等。

HAPCP 的合成通常采用 HCCP、对羟基苯甲醛、缚酸剂(氢化钠、无水磷酸钾、无水碳酸钾、三乙胺等)在丙酮、乙酸乙酯或四氢呋喃溶剂中反应,经过过滤、浓缩、沉淀、重结晶几个后处理步骤才能得到产品,收率约 70%~95%,反应时间长达 20~50 小时^[2-5]。本文以 HCCP、对羟基苯甲醛为原料,以三乙胺为缚酸剂,在四氢呋喃溶液中进行亲核取代反应,反应条件温和,产物收率高,纯度高,反应可操作性好。

1 实验部分

1.1 主要原料

六氯环三磷腈(HCCP),自制,熔点 112-114℃;对羟基苯甲醛,工业级,99%,昆山科益达化学有限公司;其它所用试剂均为国产分析纯,所用原料使用前均需进行干燥处理。

1.2 六(对醛基苯氧基)环三磷腈的合成

在装有磁子、温度计、恒压滴液漏斗和冷凝回流装置的 250ml 干燥三口烧瓶中,加入对羟基苯甲醛 16g 和四氢呋喃 60 ml,溶液呈黄色,再加入三乙胺(TEA) 20 ml 后溶液立刻变成鲜红色。将体系温度逐渐升至 60℃,同时把 7g 六氯环三磷腈溶于 50ml THF 中,待固体完全溶解后,逐滴加入到反应体系中,滴加过程中溶液颜色逐渐变浅,并有白色絮状颗粒产生,滴加完毕后溶液变为白色悬浊液,回流反应 15h。

白色悬浊液经抽滤后得到粉末状盐酸三乙胺白色固体和浅黄色滤液,滤液旋蒸后得到白色粉末,用冷乙醇洗涤后过滤得白色粉末和黄色滤液,最后将白色粉末用乙酸乙酯重结晶 2 次,50℃ 下真空干燥 12h,得目标产物 HAPCP。

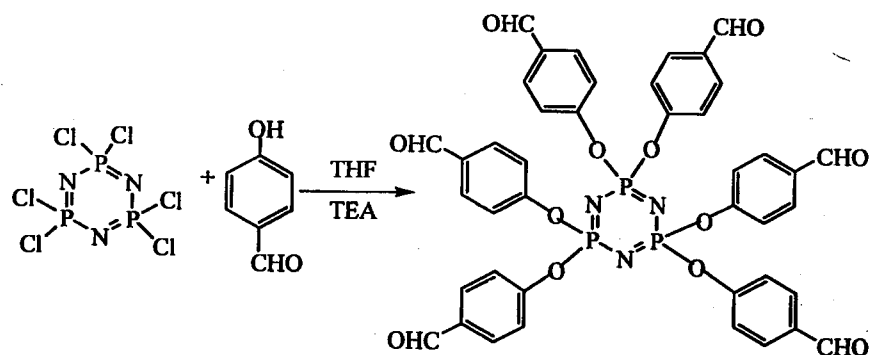


图1 HAPCP的合成

1.3 测试与表征

XT5B 显微熔点测定仪,北京市科仪电光仪器厂;元素分析仪, Vario El, 德国 Elementar 公司;傅立叶变换红外光谱仪(FTIR), Paragon 1000 型, KBr 压片, 美国 PE 公司;核磁共振波谱仪, BRUKER AV400, 瑞士 BRUKER 公司, 以 DMSO 为溶剂; DSC-TGA: Mettler Toledo 公司, 在氮气气氛下, 从室温以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 800°C 。

2 结果与讨论

2.1 熔点测试与元素分析

经 XT5B 显微熔点测定仪测试, 样品的熔点为: $158.5\text{--}160^{\circ}\text{C}$, 与文献值吻合, 说明合成了六(对醛基苯氧基)环三磷腈, 且纯度很好。

元素分析(质量分数/%) 理论值: C: 58.55, H: 3.50, N: 4.88; 实测值: C: 58.63, H: 3.65, N: 4.67, 两者基本相符。

2.2 红外光谱分析

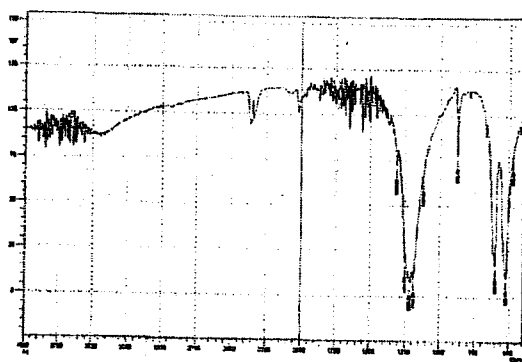


图2 HCCP的红外谱图

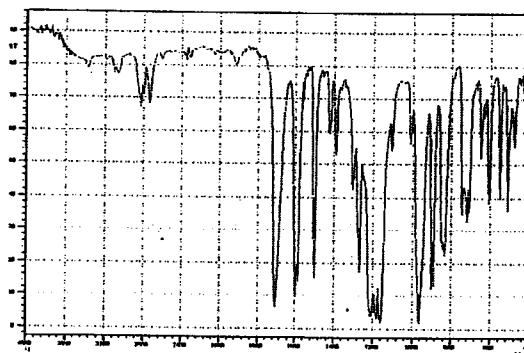


图3 HAPCP的红外谱图

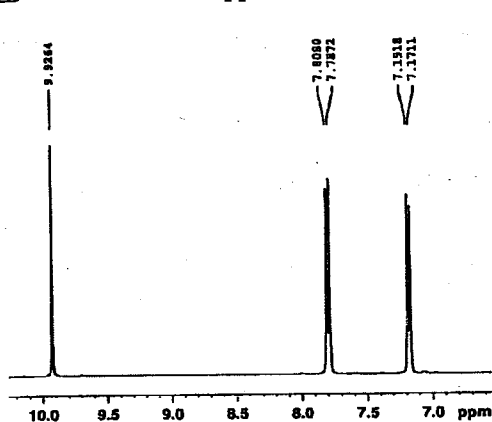
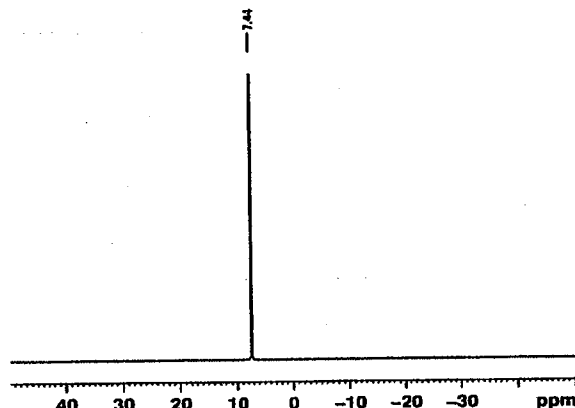
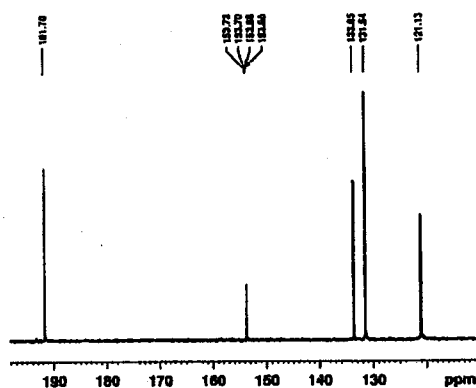
HAPCP 的红外光谱如图 3 所示, $\nu=3030\text{ cm}^{-1}$ 为苯环 C-H 伸缩振动吸收峰; $\nu=2810\text{ cm}^{-1}$, 2760 cm^{-1} 为 -CHO 上 C-H 键伸缩振动的特征吸收峰, 是醛的特征谱带; $\nu=1705\text{ cm}^{-1}$ 为醛基 C=O 伸缩振动吸收峰; $\nu=1600\text{ cm}^{-1}$, 1505 cm^{-1} 为苯环的骨架变形振动吸收峰; $\nu=830\text{ cm}^{-1}$ 为对位取代苯的特征吸收峰; $\nu=1210\text{ cm}^{-1}$, 1150 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} 为 P=N 的伸缩振动吸收; $\nu=887\text{ cm}^{-1}$ 为 P—N 的吸收峰; $\nu=960\text{ cm}^{-1}$ P—O—C 的吸收峰, 表明对醛基苯氧基基团已经被引入到磷腈分子中。此外, 产物谱图与反应物六氯环三磷腈的红外光谱(图 2)相比, 在 $\nu=601\text{ cm}^{-1}$ 处的 P-Cl 键的特征吸收峰完全消失, 说明原料六氯环三磷腈上的氯原子均被取代, 合成出目标化合物 HAPCP。 $\nu=1210\text{ cm}^{-1}$ 附近 P=N 的吸收峰变窄表明, HCCP 的六个 P-Cl 键被六个大空间体积醛基苯氧基所取代后, 空间位阻增大, 分子内 P=N 键的振动受到了抑制, 这进一步证明了取代反应已进行。

2.3 核磁共振分析

HAPCP 的核磁共振氢谱 $^1\text{H-NMR}$ 如图 4 所示。HAPCP 有 3 种 H 原子, 分别为醛基氢和苯环两个位置的氢。其中 $\delta=9.9264\text{ppm}$ (6H, $-\text{CHO}$), $\delta=7.7872$ 、 7.8080ppm (12H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), $\delta=7.1711$ 、 7.1918ppm (12H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 不同质子的峰面积与质子数之比基本一致 (约为 1:2:2), 说明氢核的化学位移符合分子结构特征。

HAPCP 的核磁共振磷谱 $^{31}\text{P-NMR}$ 如图 5 所示。 $\delta=7.44\text{ppm}$ 的单峰为磷腈环上 P 质子峰, 说明三个磷所处的化学环境相同, 即六氯环三磷腈上的氯原子已经被完全取代。

HAPCP 的核磁共振碳谱 $^{13}\text{C-NMR}$ 如图 6 所示。 $\delta=191.70\text{ppm}$ 的峰为醛基 $-\text{CHO}$ 特征峰, 在 $\delta=121.13\sim 153.73\text{ppm}$ 的 4 个峰分别为苯环 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 上的 C 质子峰。

图4 HAPCP的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图图5 HAPCP的 $^{31}\text{P-NMR}$ 谱图图6 HAPCP的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图

2.4 TG/DSC分析

从 TG/DSC 测试结果可知, 升温过程中 HAPCP 于 158.43°C 开始熔融, 最大熔融温度在 162.33°C , 熔融峰值在 160.43°C 时, 即产物的熔点在 160°C 左右, 这与熔点测试结果基本一致。HAPCP 的熔融焓值为 59.12J/g 。

HAPCP 在氮气中的起始分解温度为 308°C , 当失重达到 5% 时, 温度为 423.4°C , 失重 10% 时温度为 492.8°C , 失重 15% 时温度为 540.4°C , 600°C 时残碳率为 86.2%, 700°C 时残碳率为 84.2%, 800°C 时残碳率为 81.7%, 该产物在高温条件下残碳率很高, 表明其为一种热稳定性非常好的无机-有机杂化化合物。

3 结论

(1) 熔点测试、元素分析、FTIR、NMR 和 TG/DSC 等分析结果表明, 本实验所采用的合成方法, 可以有效地合成 HAPCP。

(2) HAPCP 是一种热稳定性非常好的无机-有机杂化化合物。

REFERENCE

- [1] 肖啸, 甘孝贤, 刘庆等. 六(4-醛基苯氧基)环三磷腈的合成、表征及其热性能研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9 (5): 72-75
- [2] 钱立军, 叶龙健, 许国志等. 具有磷杂菲和磷腈双效官能团的新型阻燃助剂的合成及表征[J]. 化工新型材料, 2010, 38 (8): 38-50
- [3] Tang X Z, Yuan W Z, Zhu L, Huang X B, Zheng SX. Synthesis, characterization and degradation of hexarmed star-shaped poly (L-lactide) s and poly (D, L-lactide) s initiated with Hydroxyl-terminated cyclotriphosphazene [J]. Polym Degrad Stab, 2005, 87 (3): 5032509.
- [4] Cui Y J, Ma X M, Tang X Z, Luo Y P. Synthesis, characterization, and thermal stability of star-shaped poly (ϵ -caprolactone) with phosphazene core [J]. Eur Polym J, 2004, 40 (2): 299-305.
- [5] 邢柏春, 李斌, 贾贺. 六对羧基苯氧基环三磷腈的合成及其热性能[J]. 应用化学, 2009, 26 (7): 753-756

RESEARCH ON SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HAPCP

BAO Dongmei^{1,2}, LIU Jiping¹*1: School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China**2: College of Chemistry and Environmental Science, Guizhou University for Nationalities, Guiyang 550025, China*

Abstract Hexakis(4-formacylphenoxy)cyclotriphosphazene (HAPCP) was obtained via a nucleophilic substitution of hexachlorocyclotriphosphazene (HCCP) with 4-hydroxybenzaldehyde. The structures of HAPCP were characterized by IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ³¹P-NMR. Thermal properties of HAPCP were investigated by TGA/DSC.

Key words Hexakis(4-formacylphenoxy) cyclotriphosphazene, Synthesis, Characterization

建筑材料用聚苯乙烯泡沫塑料燃烧性能分级方法新旧标准比较

汪晓鹏^{1,2*}

(1.甘肃省皮革塑料研究所; 2.甘肃省皮革塑料质量监督检验站,甘肃 兰州 730046)

摘要 文章对聚苯乙烯泡沫塑料的燃烧性能分级测试标准进行了对比分析,指出了不足之处,提出了改进建议。

关键词 聚苯乙烯泡沫塑料, 燃烧性能分级比较分析, 建议

因建筑材料引发的特大火灾事故不断发生,使安全防火形势骤然严峻。国家消防部门不得不提高建筑材料的阻燃等级至 A 级(不燃),以期达到消除隐患、杜绝火灾,保证社会的安定。建筑材料燃烧分级方法标准 GB8624—1997 显得成就过时,难以满足当前对建筑材料燃烧性能技术判定的要求,影响了在市场中的推广使用,对继续在建筑领域的使用提出了严峻的挑战。为此,修订为 GB8624—2006,该标准严格了分级制度,技术指标更为全面、详细和充分,而且取消了原标准中的 B₁、B₂ 阻燃等级。但是 GB/T10801.1—2002:绝热用模塑聚苯乙烯泡沫塑料和 GB/T10801.2—2002:挤塑用聚苯乙烯泡沫塑料标准的燃烧性按 GB8626 进行测试,依然沿用分级等 GB8624—1997,测定燃烧性能,达到 B₂ 级则合格。明显与当前的发展形势不一致。聚苯乙烯泡沫塑料(EPS、XPS)的阻燃等级低于新标准,如何调整和统一现行 XPS 的标准成为制约 XPS 行业发展的关键。

1 现将建筑材料燃烧性能新旧标准测试依据、判定做一对比^[1]

表 1. GB8624—1997 燃烧性能的级别和分级判据

等级	试验标准、判据
	①均质材料: 按 GB/T5464 测试,其燃烧性能应达到: a)炉内平均温升不超过 50℃; b)试验平均持续燃烧时间不超过 20s; c)试样平均质量损失率不超过 50%
A 级不燃材料	②复合材料:达到下述各项要求,其燃烧性能定 A 级。 a)按 GB/T8625 进行测试,每组件的平均剩余长度 35 cm (其中任一试件的剩余长度 > 20 cm),且每次测试的平均烟气温度峰值 ≤ 125℃,试件背面无任何燃烧现象; b)按 GB/T8627 进行测试,其烟密度等级 (SDR) ≤ 15; (详见符号说明) c)按 GB/T14402 和 GB/T14403 进行测试,其材料热值 4.2MJ/kg,且试件单位面积的热释放量 16.8MJ/m ² ;材料燃烧烟气毒性的全部致死浓度 LC ₅₀ ≤ 25mg/L。 达到下述要求的材料,其燃烧性能定为 B ₁ 级。
B ₁ 级难燃材料	a)按 GB/T8626 进行测试,其燃烧性能应达到 GB/T8626 所规定的指标,且不允许有燃烧滴落物引燃滤纸的现象; b)按 GB/T8625 进行测试,每组件的平均剩余长度 ≥ 15 cm (其中任一试件的剩余长度 > 0 cm),且每次测试的平均烟气温度峰值 ≤ 200℃; c)按 GB/T8627 进行测试,其烟密度等级 (SDR) ≤ 75。
B ₂ 级可燃材料	按 GB/T8626 进行测试,其燃烧性能应达到 GB/T8626 所规定的指标,且不允许有燃烧滴落物引燃滤纸的现象;其烟密度等级 (SDR) ≤ 75;
B ₃ 级易燃材料	不属于 B ₁ 和 B ₂ 级的可燃类建筑材料,其燃烧性能定位 B ₃ 。

*作者简介:汪晓鹏,男,高级工程师,注册质量工程师,长期从事塑料制品的生产加工、质检、科研、翻译文献资料的等工作,已发表论文 20 篇。Email: Wxp6551@126.com,电话:13919196904,通讯地址:兰州市北滨河中路 438 号,邮编:730046

表.2 GB8624—2006 燃烧性能的级别和分级判据

等级	试验标准	分级判据	附加分级
A ₁	GB/T5464 ^a 且 GB/T14402	$\Delta T \leq 30^\circ\text{C}$, 且 $m \leq 50\%$, 且 $t_1 = 0$ (无持续燃烧) $\text{PCS} \leq 2.0\text{MJ/kg}^a$ 且 $\text{PCS} \leq 2.0\text{MJ/kg}^b$ 且 $\text{PCS} \leq 1.4\text{MJ/kg}^c$ 且 $\text{PCS} \leq 2.0\text{MJ/kg}^d$ 且	
	GB/T5464 ^a 或 GB/T14402 且	$\Delta T \leq 50^\circ\text{C}$, 且 $\Delta m \leq 50\%$, 且 $t_1 = 20\text{s}$ $\text{PCS} \leq 3.0\text{MJ/kg}^a$ 且 $\text{PCS} \leq 4.0\text{MJ/kg}^b$ 且 $\text{PCS} \leq 4.0\text{MJ/kg}^c$ 且 $\text{PCS} \leq 3.0\text{MJ/kg}^d$ 且	产烟量 ^e 且 燃烧滴落物/微粒 ^f
A ₂	GB/T20284 且 GB/T20285	FIGRA (燃烧增长速率指数) $\leq 120\text{W/s}$ 且 LFS (火焰横向蔓延程度) $<$ 试样边缘 且 THR $\leq 7.5\text{MJ}$	产烟毒性 ^g
	GB/T20284	FIGRA $\leq 120\text{W/s}$ 且 LFS $<$ 试样边缘 且 THR $\leq 7.5\text{MJ}$	产烟量 ^e 且 燃烧滴落物/微粒 ^f
B 级	GB/T8626 ^b 点火时间 30s 且 GB/T20285	60s 内 $F_p \leq 150\text{mm}$	产烟毒性 ^g
C	GB/T20284 且 GB/T8626 ^b 点火时间 30s 且 GB/T20285	FIGRA $\leq 250\text{W/s}$ 且 LFS $<$ 试样边缘 且 THR $\leq 15\text{MJ}$ 60s 内 $F_p \leq 150\text{mm}$	产烟量 ^e 且 燃烧滴落物/微粒 ^f
	GB/T20284 且 GB/T8626 ^b 点火时间 30s 且	且 FIGRA $\leq 750\text{W/s}$ 60s 内 $F_p \leq 150\text{mm}$	产烟毒性 ^g 产烟量 ^e 且 燃烧滴落物/微粒 ^f
E	GB/T8626 ^b 点火时间 15s 且	20s 内 $F_p \leq 150\text{mm}$	燃烧滴落物/微粒 ^f
F	无性能要求		

2 新旧标准比较的不同之处分析^[2]

表.3 GB8624—1997 版与 2006 年修订版比较分析

项目	1997	2006
原理	只从火焰的传播和蔓延考虑	扩展到燃烧热释放速率、热释放量、烟密度、燃烧产物毒性。
设备、仪器	氧指数仪、可燃性试验炉、难燃炉、烟气毒性试验、烟密度测定仪等。	燃烧炉、烟毒性仪、试件单体燃烧试验 (SBI)。
级别	A、B ₁ 、B ₂ 、B ₃ 四个等级	A ₁ 、A ₂ 、B、C、D、E、F 七个等级

判 据

B₁ 达到下述要求的材料:

a) 按 GB/T8626 进行测试, 其燃烧性能应达到 GB/T8626 所规定的指标, 且不允许有燃烧滴落物引燃滤纸的现象;

b) 按 GB/T8625 进行测试, 每组件的平均剩余长度 ≥ 15 cm (其中任一试件的剩余长度 > 0 cm), 且每次测试的平均烟气温度峰值 $\leq 200^{\circ}\text{C}$;

c) 按 GB/T8627 进行测试, 其烟密度等级 (SDR) ≤ 75 。B₂: 火焰尖头不超过标线且无滴落物引燃滤纸现象。

B 级: 按 GB/T20284 进行

FIGRA $\leq 120\text{W/s}$ 且LFS $<$ 试样边缘 且THR $\leq 7.5\text{MJ}$ 60s 内 $F_d \leq 150\text{mm}$ C 级: FIGRA $\leq 50\text{W/s}$ 且LFS $<$ 试样边缘 且THR $\leq 15\text{MJ}$ 60s 内 $F_d \leq 150\text{mm}$ D 级: FIGRA $\leq 75\text{W/s}$ 且60s 内 $F_d \leq 150\text{mm}$

E 级:

火焰轰击试样表面 15s, 在 20s 内火焰传播与点火的垂直距离不超过 150mm。

3 结 论

(一)、由于建筑材料引发的火灾造成的灾难和损失触目惊心, 特别是聚苯乙烯 (XPS、EPS) 泡沫塑料在建筑外墙外保温材料的使用已成为全社会关注的火灾隐患, XPS 是该类建材中使用最为广泛的一种, 因此能否判定 XPS 是否阻燃, 成为消除保温建材火灾隐患的前提。而准确判定则依据相关标准, 在检测中严格执行和充分理解标准至关重要。我国对建筑材料燃烧性能的评级参照标准 GB8624《建筑材料及制品燃烧性能分级》进行。由于标准使用的连续性的影响, 为杜绝火灾提高防火性能, 早已颁布 GB8624—2006, 但在现行的聚苯乙烯泡沫塑料 GB/T10801.1—2002 和 GB/T10801.2—2002 中依然使用 GB8624—1997 的分级标准, 燃烧性能达到 B₂ 即可, 此规定尚不能满足国家消防法规、条例的 A 级的要求。

(二)、依笔者所见, 若要求达到 B₁ 级: (1) 应按 GB/T8625《建筑材料难燃性试验方法》、GB/T8626《可燃性试验方法》、GB/T8627《燃烧或分解的烟密度试验方法》和 GB2406.2—2009《塑料用氧指数试验法测定行为第 2 部分: 室温试验》的氧指数试验。B₁ 的 LOI (极限氧浓度) $\geq 32\%$, B₂ 的 LOI $\geq 26\%$; (2) 科学评估 XPS 建筑外墙外保温材料的燃烧性能, 着重分析两方面因素: 其一材料是否已被点燃, 即在一定氧气浓度中, 也就是极限氧浓度 (LOI), 材料燃烧的临界值。材料能否被点燃及维持燃烧的特性, 通常使用 GB2406 氧指数试验判定为佳; (3) 材料被点燃后能否持续燃烧的能力, 即燃烧力 (笔者使用该词) 一般以时间度量, 即材料的燃烧行为的表征和对周围环境污染的特性。通常要使用 GB8625—2006 难燃性试验来印证。

(三)、该标准的制定参照了欧盟 (EN)、美国 (ASTM)、德国 (DIN)、日本 (JIS) 等国家标准和国际标准, 修改采用欧盟 EN13501—1:2002《建筑制品和构件的火灾分级 第 1 部分: 用对火灾反应实验数据的分级》, 对部分级别还规定了附加生成物的毒性试验要求。因此, 具有国际先进性和较高水准。在今后标准的修订中, 建议要参考国家相关法律法规、部门规章、条例和有关标准, 考虑行业发展趋势和制品的推广使用领域, 以免落伍过时; 应将生产厂商、塑料行业协会和工程建设使用部门及公安消防部门联合起来制、修定 XPS 标准, 并且参考国际、先进国家的标准结合我国的实际状况。实现联动机制, 确保相关标准的统一、充分、完善; 建筑、公安消防等部门制定的标准材料燃烧性能多为 B₁ 级, 而塑料标准则为 B₂ 级。缩短修订时间弥补新旧标准不一致造成的缺陷, 与时俱进。使标准成为统一的标杆, 真正起到应有的作用。

REFERENCE

- [1] 《实用塑料制品标准手册》(上册) 中国标准出版社, [北京], 2003.8.
- [2] 赵成刚、曾续斌、邓小兵等著《建筑材料及制品燃烧性能分析评价》, 中国标准出版社, [北京], 2006.

几类典型外墙保温材料燃烧热值探析*

杨光辉, 杨森, 孙玉泉, 于广和

(山东省产品质量监督检验院, 山东, 济南, 250103)

摘要: 本文采用氧弹量热仪对几类典型的外墙保温材料的燃烧热值进行了试验测定, 并对试验结果进行比较分析, 分析表明不同材料的燃烧热值相差较大, 有机材料如聚苯乙烯、酚醛、聚氨酯等的燃烧热值极大, 而无机材料如岩棉板、硅钙板、水泥砂浆等的燃烧热值则较小, 常被用作复合材料夹层的网格布燃烧热值较大, 因此在防火阻燃设计时应引起一定的注意; 不同的有机材料由于其组成元素的百分比不同, 其燃烧热值也存在一定的差异。本文旨在为外墙保温材料在工程应用中提供参考。

关键词: 燃烧热值, 总燃烧热值, 氧弹量热仪, 外墙保温材料

一、引言

当前, 世界各国对建筑安全性的要求越来越严格, 而防火性能是安全性的一项最重要指标。我国公安部消防局、国家经贸委等高度重视公共场所阻燃装饰材料的应用和标识管理, 制定了一系列的国家强制标准, 明确地规定了建筑外墙保温材料的具体工程防火要求和设计规范。

随着科学技术的发展, 建筑材料燃烧性能检测方法也不断发展变化, 从最初测试材料的燃烧性能如可燃性、着火性、火焰的传播性能等, 到现行的燃烧热值、火灾发展速率、烟气生成速率、燃烧热释放速率等, 人们对建筑材料燃烧性能的认识也更加深入, 并确立了与建筑实体火灾发生相关的性能参数。建筑材料的燃烧热值是表征建筑材料潜在火灾危险性的重要参数, 是计算建筑材料燃烧释放热量和火灾荷载必不可少的基础数据。热值是材料的自然属性, 与材料的外形尺寸和使用状态等不相关, 它是材料在有氧条件下充分燃烧时所释放的热量, 与材料在实际火灾中的燃烧释放热量不同, 但是其可用于评价建材制品潜在的火灾荷载, 是评价材料燃烧性能分级的重要试验方法之一。¹

二、所用实验方法及设备

目前检测常见外墙外保温材料主要有以下几种: 有机材料主要以聚氨酯、聚苯乙烯 (EPS 和 XPS 均有)、酚醛为主, 无机材料主要由硅酸钙板、水泥砂浆、岩棉、无机质防火纤维板、玻化微珠、膨胀珍珠岩、胶粉聚苯颗粒等组成, 此外还有作为材料夹层的玻纤网格布和粘结剂等。本文主要以 GB/T14402—2007《建筑材料及制品的燃烧性能 燃烧热值的测定》的热值测定方法为依据, 采用德国 IKA 公司生产的 C200 型氧弹量热仪对聚氨酯、聚苯乙烯、酚醛、岩棉、硅酸钙板、水泥砂浆及加固玻纤网格布的燃烧热值进行了测定, 并对测定结果进行比较分析, 进而评价这几类常见外墙外保温材料的防火性能, 为其在工程应用中提供参考。实验设备及内部构造如下图 1、2 所示。³

* 作者简介: 杨光辉 (1988-), 男, 毕业于青岛科技大学安全工程专业, 现就职于山东省质量监督检验研究院消防检测中心, 从事外墙保温材料防火性能方向的质量检测与研究。联系电话: 0531-83273119, Email: 15854182080@139.com

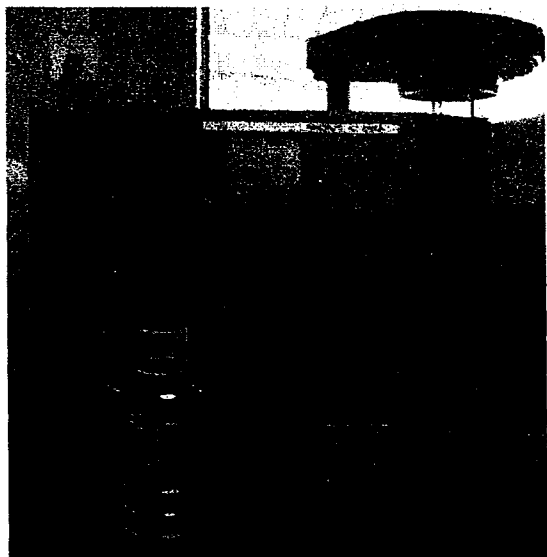
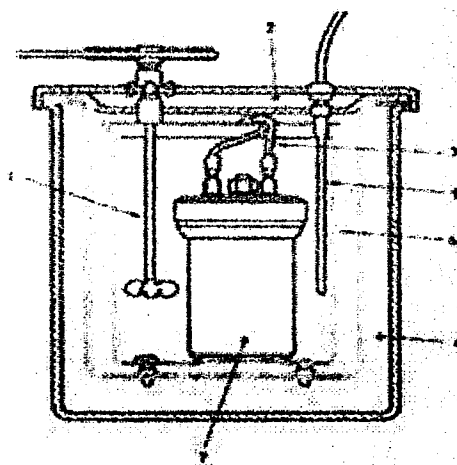


图 1. C200 氧弹量热仪



1 搅拌器 2 内筒盖 3 点火丝 4 温度计

5 内筒 6 外筒 7 氧弹

图 2. 氧弹筒内部构造

为保证试验数据的准确性, 本文试验材料采用手锯垂直取样法来选取, 以保证材料具有代表性和均匀性。这种取样法是用普通手锯在试件的不同位置沿着与试件表面垂直的方向锯开长短不一的小口, 收集锯下的粉末, 将其充分和匀, 再经 2—3 次缩样后留取 10g 左右的试样。用这种方法制得的建材粉末状试样在组成上与原材料基本一致, 具有代表性而且均匀, 细度也符合热值试验要求, 且具有良好的重复性。²

按照 GB/T14402—2007 中要求燃烧热值热值测试至少对同一样品的 3 个试样进行试验, 如果试验结果满足有效性的要求, 则该制品的热值为这 3 次测试结果的平均值; 如果试验结果不能满足有效性的要求, 则需再对其另外 2 个试样进行试验, 在这 5 个试验结果中, 去除最大值和最小值, 剩余 3 个值的平均值为该样品的燃烧热值。

针对复合型外墙保温材料, 目前最新的 GB/T8624—2006 分别对每种材料的燃烧热值及复合材料的总燃烧热值分别进行了规定, 所谓总燃烧热值 (简称总热值) 是指单位质量的材料完全燃烧, 并当其燃烧产物中的水蒸汽 (包括材料中所含水分生成的水蒸汽和材料组成中所含的氢燃烧时生成的水蒸汽) 均凝结为液态时放出的热量, 单位为 MJ/kg。其计算公式如下:

$$PCS = (PCS_A + PCS_B + PCS_C + \dots + PCS_n) / (M_A + M_B + M_C + \dots + M_n)$$

其中, PCS_n 代表复合材料中第 n 种组分的燃烧热值, 单位为 MJ/kg; M_n 代表复合材料中第 n 种组分的面密度, 单位为 kg/m^2 。

三、试验结果分析

按照上述试验方法与要求, 针对不同生产厂家不同批次的材料分别抽取了 7 个批次的样品进行试验, 试验所得数据如下表 1 所示。表中各数据分别为各批次样品试验所得有效数据的平均结果。

表1、几种典型的A级复合材料各单组分的燃烧热值(单位: MJ/kg)

试样名称	聚氨酯	聚苯乙烯	酚醛	岩棉	硅酸钙板	水泥砂浆	网格布
1	23.47	35.74	22.85	0.55	0.71	0.11	2.72
2	24.23	36.65	23.12	0.62	0.83	0.16	3.02
3	25.16	37.61	23.60	0.72	0.89	0.19	3.49
4	25.50	38.51	24.12	0.80	0.97	0.20	3.83
5	25.95	39.68	24.47	0.83	1.09	0.31	4.49
6	26.09	40.64	25.54	0.96	1.18	0.39	5.02
7	26.52	41.54	26.28	1.07	1.24	0.43	5.66
平均值	25.27	38.62	24.28	0.79	0.99	0.26	4.03
数值区间	23.5~26.5	36.0~41.5	23.0~26.5	0.5~1.1	0.7~1.2	0.1~0.5	2.5~5.5

表1及图3、图4、图5可以看出:聚苯乙烯、酚醛、聚氨酯类有机材料的燃烧热值均达到了20MJ/kg以上,具有很高的火灾危险性,因此在实际工程使用过程中应引起高度重视。即使是有机材料,其燃烧热值的差距也是比较明显,酚醛与聚氨酯的燃烧热值一般都在25MJ/kg左右,而聚苯乙烯的却高达35MJ/kg以上。这主要是由于材料的组成成分不同,从而使得其碳氢比存在差异,造成最终的燃烧热值不同。

各材料分析比较情况如下图3、4、5所示。

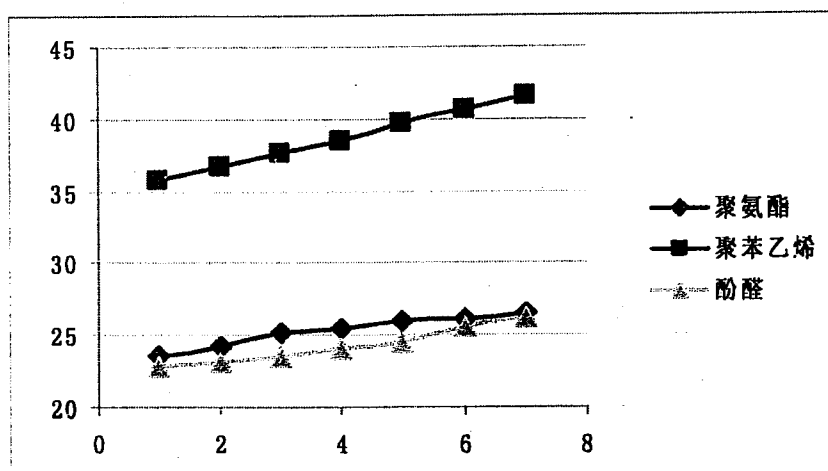


图3.有机材料燃烧热值比较图

有机固态阻燃剂研究进展

翟博, 王书海, 叶广, 王建朝*, 胡博, 刘颖, 云美峰

(青海师范大学化学系 青海西宁 810008)

摘要 本文主要综述了近年来有机固态阻燃剂的发展概况、研究现状以及发展趋势,介绍了常用的有机固态阻燃剂的分类,合成方法、应用领域以及在实际应用中存在的问题,提出了应用研究过程中应重点解决有机固态阻燃剂与材料的复合性、提高阻燃效率和降低成本等问题,并对其发展前景进行了展望。

关键词 有机固体,阻燃剂,研究进展

1 前言

随着科学技术的不断进步,各种合成高分子材料也越来越多的被应用到我们生活的各个领域,人们在享受科学进步带来方便的同时也越来越清晰的认识到这些材料的种种缺陷^[1]。现在我们所用的多数材料几乎都是可燃的,特别是用量越来越大的高分子合成材料,其不仅易燃放出大量的热,而且在燃烧过程中会放出大量有毒有害气体,给人们的生命财产带来了很大的安全隐患,为此各国对于高分子材料的不同应用领域也制定了相应的强制性标准,并致力于高效、环保、新型阻燃剂的开发研究。阻燃剂的添加不仅可以有效降低材料的可燃性而且能在燃烧的过程中有效的防止火势的快速蔓延,降低其燃烧速度。据 Washington DC 的国家标准技术协会(NIST)的研究表明可以有效增加火灾逃亡时间15倍,降低燃烧的热释放75%,阻止火势蔓延和减少毒害气体的释放65%。可见阻燃剂的合理使用可以有效的减少火灾的发生,降低对人们生命财产的威胁^[2]。

在早期几乎所有的固态阻燃剂都是无机的,由于其自身的各种优异性能(无毒、分解温度高、分解吸热等优点)而被大量广泛应用,但近年来随着对材料阻燃性能要求的不断提高,各种材料加工工艺的不断发展,材料阻燃类型的不断争夺,过去的固态阻燃剂已经很难满足现在材料添加的要求^[3-4],主要表现在:(1)阻燃效果低,不能满足高性能阻燃材料的添加应用;(2)复配性差,这类阻燃剂的添加不仅会对材料的性能产生很大的影响,而且添加工艺也比较复杂;(3)成本高,这一直是阻碍阻燃剂产品快速广泛应用的关键因素;(4)产品单一、可设计性差。面对种类繁多的材料,对阻燃剂也提出了更高的要求。也正是由于这些原因致使固态阻燃剂的应用发展缓慢,阻燃剂产业止步不前。

本文主要综述了有机固态阻燃剂的合成方法、研究现状和阻燃机理,通过对常见有机固态阻燃剂在实际应用中性能的比较,提出了有机固态阻燃剂的发展趋势和应该重点解决的问题,并对其发展前景进行了展望。

2 有机固态阻燃剂的阻燃机理

不同性质的阻燃剂其阻燃机理相差非常大,特别是随着有机阻燃剂的快速发展其阻燃性能和阻燃机理也变得更加复杂^[5],阻燃过程也早已脱出了那些常规的隔绝空气、绝热等单一过程。有机固态阻燃剂的发展也恰恰验证了这一机理,将固态阻燃剂添加到材料中,由于有机固态阻燃剂与高分子材料有较好的融合性,阻燃剂会均匀分散在材料中。在发生火灾的时候,由于高分子材料遇

*基金项目:青海省科技厅资助项目(2010-Z-740);青海省重点企业技术创新项目(2010-JC-52)

作者简介:翟博(1989-),女,山西人,研究生在读,主要从事高效有机阻燃剂的开发应用

通讯联系人:王建朝(1956-),男,河南人,教授,研究方向:材料化学,Email:wangjc@qhnu.edu.cn

热首先会融化,阻燃剂就会从高分子材料中析出,继续吸收热量,分解,在材料的表面形成一个膨胀的焦炭致密层,从而阻止可燃物继续吸热有效的提高了可燃物的着火点,在火灾发生的早期可有效的减少火灾的发生^[6]。在大火燃烧的过程中,有机固态阻燃剂会吸热融化、膨胀,并覆盖在燃烧物的表面,随着阻燃剂的不断富集,在燃烧物的表面就会逐渐形成一个隔火层,这样既可隔绝氧气,阻止可燃性气体的扩散,又可阻挡热传导和热辐射,从而抑制热裂解和燃烧反应。另外,阻燃剂吸热后,分解出氮、二氧化碳、二氧化硫和氨等不燃性气体,稀释着火过程中产生的热量,降低可燃性氧气的浓度等。因此该阻燃剂具有阻燃、隔热、隔氧,且发烟量少,也不易产生有毒气体和腐蚀性气体的优良性能。

3 有机固态阻燃剂的分类和生产现状

有机固态阻燃剂的分类方法有很多种,根据其不同的标准其分类也各不相同。常见的分类方法有两种:根据阻燃剂生产工艺的不同将阻燃剂分为两种:一种是将阻燃性能较好的有机液态阻燃剂通过交联剂固定在固体上,再将阻燃剂粉碎添加,另一种则是直接合成固态阻燃剂,直接粉碎添加;第二种分类方法是根据阻燃剂中主要阻燃元素的不同将阻燃剂分为硅系阻燃剂、氮系阻燃剂、磷系阻燃剂、卤系阻燃剂和多元素协同阻燃剂等。我们主要依据第二种分类方法将各种阻燃剂分类,并逐一介绍他们的合成方法、应用领域以及在使用过程中存在的问题。

3.1 有机 Si 系固态阻燃剂

有机硅系阻燃剂是近年来开发和研究的一类新型无卤阻燃剂,它不仅具有较好的阻燃效果,较高的分解温度,而且它在燃烧时会形成耐火的隔绝层,能有效的隔绝氧气,减少毒烟的排放,减少高分子聚合物的熔点等性质。有机硅系固态阻燃剂正是由于其高效、低毒等优点备受众人的关注^[7]。从20世纪80年代开始得到迅速发展。经历了从硅树脂、聚硅硼烷到硅烷偶联剂改性阻燃剂的发展。周文君等^[8]人以苯基甲氧基硅烷和甲基甲氧基硅烷为原料,经水解缩合制备了硅树脂阻燃剂,并添加5%到PC中就能使其燃烧氧指数从26.0%提高到34.0%,拉开了硅系阻燃剂开发应用的序幕。日本的松本一昭等^[9]人合成了一种三维交联结构的聚硅硼烷阻燃剂,添加0.5%~20%到材料中,就可使其阻燃等级达到UL94V-0级。其后人们又将硅系阻燃剂的开发研究转向含有可以与材料进行反应的基团的有机硅烷偶联剂分子,实现能同时与无机和有机材料以化学键连接的硅系阻燃剂^[10]。陈建等^[11]人发明了一种由水、硅烷偶联剂和四硼酸钠合成的含硅阻燃剂,该阻燃剂合成成本较低、阻燃效果好、适用范围广,像木材、纸板等材料通过在该阻燃剂中浸渍,干燥,就可以表现出良好的阻燃效果。

有机固态硅阻燃剂的发现给阻燃剂的发展带来了新的生机,虽然硅系阻燃剂价格较高,但作为阻燃剂的新秀,表现了巨大的发展潜力和广阔的应用前景^[12]。在今后的发展中要寻找性能优异、价格低廉、绿色环保的硅基阻燃体系;针对不同的应用领域,对有机硅化合物进行分子设计和合成,进行协同阻燃体系的优化组合,以达到最佳的阻燃效果;加强对阻燃机理及添加阻燃剂后对基材各方面性能影响的原因的研究将成为有机硅系固态阻燃剂的重要发展方向^[13]。

3.2 有机 N 系固态阻燃剂

相对于其他阻燃剂,N系阻燃剂是发展最晚的阻燃剂,其产品现在大都还在研究阶段,由于这类阻燃剂原料来源广泛,生产成本低,低毒、阻燃效率高等优点显现了其无可替代的发展优势,其产品主要包括:双氰胺、密胺及其盐,胍盐等。该类化合物受热易分解生成CO₂、NH₃、N₂等不燃性气

这些气体不仅能够稀释可燃物,而且有的气体如 N_2 还可捕捉自由基,从而达到阻燃的目的^[14]。

洪喜军等^[15]人合成了聚氰胺氰尿酸盐阻燃剂,并将其添加到 PC 中起到了良好的阻燃效果,但其对基材材料的影响较大,其阻燃剂的水溶性较强降低了材料的耐燃时间。繆爱花^[16]等人以三聚氰胺,甲醛反应制的含氮阻燃剂,并利用阻燃剂与树脂加热共融的方式来解决阻燃剂与材料的复合性,获得了有较好相容性的含氮环氧树脂。降低了阻燃剂对材料性能的影响,起到了良好的阻燃效果。

氮系阻燃剂的优点是无毒、无卤、不产生腐蚀物,但同样也存在与基材相容性差的弊端,故阻燃效率不是很高,多与其他阻燃剂复合使用。开发耐高温,具有较好的匹配性和高含氮量的氮系阻燃剂是氮系阻燃剂的主要发展方向。

3.3 有机 P 系固态阻燃剂

磷系阻燃剂是所有阻燃剂中研究最多,应用也最为广泛的阻燃剂。这不仅仅是因为磷系阻燃剂其优异的性能、阻燃剂的高稳定性和环保性能,更因为其在制备过程中原料来源广泛和制备工艺简单而备受人们的关注。常见的有机磷系固态阻燃剂有:聚磷酸芳酯类阻燃剂、螺环磷酸芳酯类阻燃剂等。

3.3.1 聚磷酸芳酯类阻燃剂

磷酸酯同时兼有阻燃和增塑作用,这类阻燃剂是磷系阻燃剂中发展较早的,研究的也比较成熟的阻燃剂,现在已有很多品种在市面上销售,单独的聚磷酸芳酯的阻燃效果并不是太好,现在也逐渐被新型的磷酸酯类阻燃剂代替。赵毅^[17]等人以 DPCP 和 4,4'-二羟基联苯为原料合成了一种耐高温的固态磷酸酯阻燃剂 DBBDP,添加 4%到 PC 中就使其氧指数达到近 30%,阻燃等级达到 UL94V-0 级,与材料有良好的复合性,还能有效的改善材料的力学性能,是一种优良的阻燃剂。候旭峰^[18]合成了一系列高含磷量的固态磷酸酯类阻燃剂,热降解主要发生在 350-400℃,对环氧树脂有明显的阻燃效果,但是分散性比较差,这也是在阻燃领域中有待解决阻燃剂与材料复合性的一项重大课题。

3.3.2 螺环磷酸芳酯类阻燃剂

这类阻燃剂是在上面一类阻燃剂的基础上开发出来的新型阻燃剂,通过季戊四醇和三氯氧磷或其他含磷化合物形成稳定的交叉环状化合物,再与一些其他物质反应,生成了此类阻燃剂,在阻燃过程中阻燃剂很容易形成一层稳定的焦炭层,提高材料的阻燃性能。

孙才英等^[19]人主要研究了螺环磷酸芳酯类阻燃剂的合成方法,并将合成的阻燃剂添加到聚烯烃材料中起到了良好的阻燃效果。王新龙等^[20]人以氯化螺环磷酸酯(A)、双酚 A 为原料,合成了另外一种对聚丙烯有良好阻燃效果的阻燃剂氯化螺环磷酸酯-双酚 A 共聚物(SPD)。虽然这类阻燃剂在阻燃过程中都表现了较好的阻燃效果,但更多的时候人们很少直接以这类物质为阻燃剂,而只是通过在生产过程中或加工后期继续引入一些其他的阻燃元素进一步提高其阻燃性能,改善其阻燃结构。

3.4 有机 X 系固态阻燃剂

有机卤系固态阻燃剂是所有的有机固态阻燃剂中开发应用最早的一类阻燃剂,也是所有阻燃剂中应用最为广泛和成熟的一类阻燃剂。卤系阻燃剂的广泛应用不仅是因为他优异的阻燃效果、较好的材料复合性,更由于其价格低廉而备受青睐。卤系阻燃剂仍是我国阻燃剂市场中的主要阻燃产品。由于各类卤系化合物稳定性的不同,氟、氯、碘的有机物质一般都不用作阻燃剂,在所有的卤系有机固态阻燃剂中最为常见的是有机溴固态阻燃剂,其中六溴环十二烷和四溴双酚 A 最为常见,它们

是一种白色的添加型固态阻燃剂, 主要应用于 EPS、XPS、HIPS 及一些纺织品涂层阻燃材料中等。

在使用中由于卤系阻燃剂会放出大量的毒烟, 放出的毒烟会对人们造成二次伤害, 在生产过程中会腐蚀设备, 且研究发现很多有机溴在热裂解的时候会释放出致癌性物质, 卤系阻燃剂的有害问题逐渐成为了人们的共识。虽然人们也在想办法的改善这类阻燃剂对环境的危害但也很难从根本上消除。西方很多国家已经禁用或者开始逐步计划禁止使用卤系阻燃剂。虽然卤系阻燃剂的众多优点使其在阻燃领域表现出色, 但从阻燃剂的长远发展来看, 卤系阻燃剂必将逐步退出历史舞台, 发展环保型阻燃剂也将是整个阻燃领域的共同目标^[21]。

3.5 有机多元素协同固态阻燃剂

多元素协同阻燃剂的开发是现在有机固态阻燃剂开发中最有发展前景的一个方向, 多元素的共同添加不仅提高了阻燃剂分子的可设计性、降低了阻燃剂成本, 提高了阻燃效率, 更为有机固态阻燃剂的大量开发应用提供了理论基础和应用平台。现在对多元素协同阻燃剂的开发还比较少, 大多还处在理论研究阶段。但多元素协同阻燃剂也表现出新型阻燃剂独特的优势。现在开发的多元素协同有机固态阻燃剂的主要有: 双元素协同有机固态阻燃剂和多元素协同有机固态阻燃剂。

3.5.1 双元素协同有机固态阻燃剂

双元素协同有机固态阻燃剂是协同阻燃剂中研究最多也最为广泛的, 它几乎包括了任何两种阻燃元素的复合研究, 其中以 P-N 协同阻燃、Br-N 协同阻燃、Si-N 协同阻燃为主等。双元素的协同阻燃剂不仅有效避免了单一阻燃元素对材料性能的影响和阻燃效果差等不利影响, 更有效的增加了阻燃剂原料的选择性, 降低了阻燃剂的成本。在双元素协同有机固态阻燃剂中以 P-N 协同阻燃剂的效果最好, 应用也最为广泛。

罗志强等^[22]合成了 N,N'-乙撑双四溴邻苯二甲酰亚胺白色的固体 N-Br 协同有机固态阻燃剂, 并将其添加到材料中取得了较好的阻燃效果。仲含芳^[23]通过研究合成了一种新型的大分子 Si-P 双元素协同固态阻燃剂含磷聚硅氧烷, 探究了其阻燃性能, 添加到 PC/ABS 中表现出了良好的阻燃效果。P-N 阻燃剂是现在研究最多也最有潜力的阻燃剂, 早期人们从具有无毒、阻燃效果较好的磷酸铵不断改性, 通过有效地增加分子中磷, 氮的含量, 降低分子对材料机械性能的影响开发了一系列具有优良性能的阻燃剂。主要集中在一些聚磷酸胺类的阻燃材料。苗迎彬等^[24]人合成的一种新型 P-N 协同阻燃有机固态阻燃剂 PTPP, 这种方法制备的阻燃剂不仅收率高, 环保, 添加到材料中能有效的与材料复合到一起, 添加 8% 的 PTPP 和 11% 的 MC 到 PA6 中明显提高 PA6 的阻燃性能, 阻燃等级达到 UL94V-0 级。Gao^[25]等人以 PEPA 和 4,4-二氨基二苯基甲烷为原料, 合成了膨胀型磷氮阻燃剂, 该阻燃剂在 550℃ 时残炭量为 52%, 添加到 PBT 树脂中表现出良好的阻燃效果。

双元素协同有机固态阻燃剂有效的提高了阻燃剂在应用中的可设计性, 提高了单一阻燃元素带来的阻燃效能单一, 效果差的缺陷, 还能有效的避免各种元素在添加到不同材料中所带来的负面作用。为阻燃剂的快速发展提供了一个良好的发展平台。

3.5.2 多元素协同有机固态阻燃剂

多元素协同阻燃剂是近一段时间开发的新型的复合型阻燃剂, 它进一步提高了阻燃剂各种阻燃性能的复合性, 改善了单一阻燃方式, 提高了阻燃剂分子的可设计性和对基体材料的复合性, 同时通过改善和引入其他阻燃元素也赋予了阻燃剂新的功能。但多元素协同有机固态阻燃剂的研究还处

在初期阶段,特别是对阻燃剂阻燃机理的研究还很少。赵雅琴等^[26]人研究了微细化 P-N-S 复合阻燃剂,并将其添加到棉织物中提高了材料的阻燃性能,降低了对材料的影响,但添加到材料中阻燃的耐久性稍差了一点。刘治国等^[27]人研究合成了 P-Br-N 阻燃剂并添加到不饱和聚酯树脂中,不但降低了卤素阻燃剂毒烟的释放,同时增强了阻燃剂的发泡能力,提高了阻燃剂的阻燃性能。吴丹等^[28]人合成出一种集硅、磷、氮于一体的阻燃剂。将其添加到 PC/ABS 中,改变了 PC/ABS 的热降解行为,提高了 PC/ABS 在高温下的成炭率及炭层的稳定性。

多元素协同有机固态阻燃剂的开发和研究是所有阻燃剂开发和应用中最有发展前途的一类阻燃剂,但其开发的难度也是最大的,现在多元素协同阻燃剂的研究还仅仅局限在三元素的研究,开发具有更多元素的协同,更强复合效果的优秀阻燃剂也将逐渐成为有机固态阻燃剂的发展方向。

4 有机固态阻燃剂应用中存在的问题

有机固态阻燃剂的发展逐渐受到了人们的重视,应用于更多的领域,也逐渐成为各国科学家研究的重要课题。开发和研究新型的阻燃剂也逐渐成为各国科学研究的重要方向。在阻燃剂的应用也越来越广泛的今天人们也逐渐发现了在开发研究过程中的种种问题阻碍了阻燃剂的广泛应用。

- (1) 阻燃剂在应用过程中对环境保护的要求也越来越高,在很多国家和地区也逐渐取消和禁止那些在燃烧过程中会产生有毒和有害气体的阻燃剂的应用,开发和研究绿色、环保、环境友好型的阻燃剂将成为今后阻燃剂发展的重要方向。
- (2) 阻燃剂的复配性,在阻燃剂的应用过程中有效的解决阻燃剂复配性能带来的负面影响也为阻燃剂的发展带来了重大的影响。阻燃剂在使用过程中,较少的添加量很难起到较好的阻燃效果,大量的添加一般会影响到材料的性能。特别是对机械性能有较高要求的材料,如何较好的改善阻燃剂的复配性,改善与材料的复配性带来的影响也必将为阻燃材料的进一步广泛应用带来新的生机。
- (3) 不同材料对阻燃剂性能有不同的要求,设计具有广泛适应性的阻燃剂对阻燃剂的发展具有重要的应用价值,通过引入具有特殊性能的两亲性基团,改善阻燃剂在材料中的复合性,提高阻燃剂在材料中的广泛掺杂性。
- (4) 阻燃剂的成本高居不下也是阻燃技术发展受到限制的重要原因之一。由于现有的阻燃剂市场供不应求和生产阻燃剂的原料成本过高,生产过程比较复杂,严重限制了阻燃剂的大量应用,因此降低阻燃剂生产成本,提高阻燃剂阻燃效果必将为阻燃剂的广泛应用带来新的活力。
- (5) 传统的方法是将阻燃剂直接加入到材料中,有些阻燃剂由于具有和材料的复合性不好,容易析出等缺点很难使材料保持较为持久的阻燃效果,改善现在阻燃剂的加入方式,改变阻燃剂的加入形态,保持阻燃材料长久稳定性也将会大大的提高阻燃效率,降低阻燃剂成本。
- (6) 现在对阻燃剂的研究大都停留在对阻燃剂的开发和材料的应用上,很少有对阻燃机理和阻燃过程的研究,从理论和计算机模拟的方式设计固态阻燃剂,开发具有优异性能的阻燃产品,降低阻燃剂的开发成本,为阻燃剂的研究提供理论平台。

5 有机固态阻燃剂的发展趋势

面对这种状况各国的科学家纷纷投入到阻燃剂的开发和研究中,也逐渐达成共识:积极开发和

生产低烟、低毒、与环境兼容的无卤阻燃剂，特别是碳、氮、磷等元素的协同阻燃剂；加强开发兼有有机和无机性能的复合型阻燃剂，改善阻燃剂的性能以及与合作的协调性；开发具有可设计性的新型系列阻燃剂，针对不同的材料设计具有优异匹配性能的优良阻燃剂；最大限度的降低阻燃剂成本，使其成为可以广泛利用的高性能产品。

REFERENCES

- [1]陈建.阻燃剂应用研究综述[J].化工中间体, 2007,(10): 25-29
- [2]管兴华.有机磷酸酯阻燃剂的综述[J].粘接,2009 30(10): 62-66
- [3]李响,钱立军等.阻燃剂的发展及其在阻燃塑料中的应用.[J].塑料,2003,32(2)
- [4]王书海,温小明.纳米氢氧化镁阻燃剂的制备工艺[J].青海师范大学学报(自然科学版) 2009, 25 (1): 43-48
- [5]王雪松,李志娟,李青山.磷系阻燃剂的应用与展望[J].化工时刊,2001,15(6): 1-5
- [6]张小燕,卢其勇.阻燃剂的生产状况及发展前景[J].塑料工业, 2011,39(4): 1-5
- [7]周安安.有机硅阻燃剂协同阻燃作用的研究进展[J].有机硅材料 2005,19(6): 28-31
- [8]周文军,杨辉.甲基苯基硅树脂的制备工艺优化及阻燃性能[J].化工学报, 2006,57 (9)
- [9]松本一昭,大野良贵等.阻燃剂和含它的阻燃性树脂组合物: CN, 1321184A[P].2001-11-07
- [10]张敏,李如钢.有机硅阻燃剂的研究进展[J].有机硅材料,2009 23(01): 51 - 55
- [11]陈建,罗国忠.一种环保阻燃剂: CN,101240174A[P].2008-08-13
- [12]张顺,吴宁晶等.有机硅阻燃剂的研究进展[J].高分子通报2010, (12): 72-77
- [13]程买增,曾幸荣等.阻燃性有机硅高分子材料的研究进展[J].有机硅材料,2003,17(6): 21-25
- [14]王海军,陈立新等.氮系阻燃剂的研究及应用概况[J].热固性树脂, 2005,20 (4): 36-41
- [15]洪喜军,林志丹等.磷氮复配无卤阻燃聚苯醚合金的研究[J].工程塑料应用,2011,39(2): 5-9
- [16]缪爱花,袁才登等.双酚A型含氮酚醛树脂的合成及应用研究[J].热固性树脂, 2003, 18 (1) :18-21
- [17]赵毅,欧育湘等.DBBDP阻燃聚碳酸酯性能研究[J].塑料科技, 2008,36 (8) :78-82
- [18]侯旭峰.耐热高磷含量磷酸酯阻燃剂的合成与应用[J].硕士学位论文 200705
- [19]孙才英.螺环磷酸芳酯阻燃剂的合成、表征及其在聚烯烃中的应用[J].博士学位论文20070601
- [20]王新龙,刘霖等.氯化螺环磷酸酯-双酚A共聚物阻燃剂的研究[J].精细化工, 2003,20 (12)
- [21]陆云.卤系阻燃剂在防火材料中的应用前景[J].消防技术与产品信息, 2009, (10) :41-42
- [22]罗志强,刘键.白色阻燃剂N,N'-乙撑双四溴邻苯二甲酰亚胺合成新方法[J].塑料工业,2001,29(1):3-5
- [23]仲含芳.含磷聚硅氧烷的合成及其在PC/ABS中的应用[J].博士学位论文, 20081101
- [24]苗迎彬,李光等.新型磷-氮阻燃剂的合成及其与三聚氰胺脲酸盐在PA6中的协效应用[J].工程塑料应用,2006,34(11):9-13
- [25] Gao Feng,Tong Lifang,Fang Zhengping.Effect of a novel phosphorous-nitrogen containing intumescent flame retardant on the fire retardancy and the thermal behaviors of PRT resin [J].Polymer Degradation and Stability,2006,91(6):1295-1299.
- [26]赵雅琴,杜建功等.微细化P-N-S复合体阻燃剂的合成与应用[J].印染助剂, 2002 19 (3) :19-22
- [27]刘治国,丁涛等.含磷-溴-氮阻燃剂的合成及应用研究[J].现代化工, 2001,21(12): 38-41
- [28]吴丹,韦平等.一种新型含硅阻燃剂的合成及在PC/ABS中的应用[J].高分子材料科学与工程,2008,24(3) :125-128

RESEARCH STATUS OF ORGANIC SOLID FLAME RETARDANT ABROAD

ZHAI Bo ^{1,a}, WANG Shuhai ¹, YE Guang ¹, WANG Jianchao ^{1,b}, HU Bo ¹, LIU Ying ¹, YUN Meifeng ¹

^(1)Chemical Department of QingHai Normal University, XiNing, QingHai,810008)

Abstract This paper mainly reviewed the recent organic solid flame retardant aspects of the development, research status and development trend, introduced the commonly used organic solid flame retardant classification, synthetic methods, applications and problems in application, put forward the problems of the research process include the organic solid flame retardant composite, and how to improve the flame retardant efficiency and reduce the cost and so on, which should be solved and their development prospects were predicted.

Keywords Organic solid, Flame retardant, Research status

无卤阻燃聚乳酸近期研究进展*

车晶, 李定华, 杨荣杰

(北京理工大学材料学院, 阻燃材料研究国家专业实验室, 火安全材料与技术教育部工程研究中心, 北京, 100081)

摘要 综述了近几年聚乳酸无卤阻燃改性的研究热点方向及其进展。近年来, 基于环保的考虑, 新型无卤阻燃剂、新型膨胀阻燃体系、纳米添加剂/传统阻燃体系、阻燃母料、本质阻燃等多种无卤阻燃的方式被用于聚乳酸阻燃改性。新型无卤阻燃剂包括9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)、网络状环磷腈、三聚氰胺磷酸盐等磷/氮类阻燃剂。新型膨胀阻燃体系多为改变了传统膨胀阻燃体系的气源、酸源或碳源。聚乳酸阻燃改性涉及到的纳米添加剂包括蒙脱土、多面体低聚硅倍半氧烷(POSS)、碳纳米管、海泡石等, 多用于与传统阻燃剂或传统阻燃体系的协效。本质阻燃则通过在聚乳酸主链上引入阻燃基团, 赋予材料本身阻燃性能。

关键词 聚乳酸, 无卤, 膨胀阻燃, 纳米复合物, 本质阻燃

聚乳酸(PLA)作为一种非石油基环保型生物可降解塑料, 具有优越的物理性能, 透明度好, 强度高, 应用前景广阔。从目前聚乳酸的使用情况来看, 聚乳酸在汽车领域、电子电器领域的应用呈快速增长趋势。日本多家公司纷纷制造出了聚乳酸材料的汽车配件、手提电脑部件、手机壳等电子电器的部件。由中国塑料网(<http://www.esuliao.com>& <http://www.plastic.com.cn>)提供的数据可知, 目前中国市场可提供的聚乳酸产品包括以下几种: 聚乳酸膜材; U盘外壳、手机壳、电脑、收音机等电子电器的部件; 蜡烛烛台、花盆、高尔夫球钉、首饰盒、玩具等生活用品; 刀叉勺、吸管、餐盒、一次性水杯等餐饮具; 以及各类纤维、片材等。市场对聚乳酸生物可降解塑料的需求量将在2015年实现成倍增长。

聚乳酸目前可以制作的产品包括纤维、膜材、片材等, 具有易燃性。经过对聚乳酸的阻燃及其它方面的改性, 可扩大聚乳酸的应用范围, 尤其是在工程塑料领域的应用范围。二十世纪中后期随着聚乳酸合成技术的逐渐成熟, 应用范围的逐渐扩大, 有关阻燃聚乳酸的研究越来越受到关注。聚乳酸阻燃改性研究中大多采用在聚乳酸里直接添加阻燃剂共混的方法。添加型阻燃改性聚乳酸的方法使用方便、适应性强。而卤系阻燃剂因其阻燃性能优异、使用普遍, 最早被用作聚乳酸阻燃改性的添加剂。在聚乳酸纤维中分别添加四溴双酚A溶液^[1-2]、六溴环十二烷、四溴丁烷、四溴双酚A双羟基乙醚等几种溴系阻燃剂^[3], 可以使聚乳酸纤维残炭量增加, 极限氧指数数值增加到25.9%, 达到了阻燃改性的目的。卤系阻燃剂阻燃效果明显, 但发烟量大, 且分解产生大量具有腐蚀性和毒性的卤化氢气体, 因此目前很多国家已经禁止使用该类阻燃剂。聚乳酸作为一种环保型材料, 更应避免卤系阻燃剂的使用, 而无卤添加剂及其它阻燃改性方法才是以后研究的重点方向。本文主要综述了用于聚乳酸阻燃的新型无卤阻燃剂、新型膨胀阻燃体系等目前的研究热点。

1 新型无卤阻燃剂

无卤阻燃剂一般包括磷系、氮系、磷-氮系等。聚乳酸所用磷系阻燃添加剂主要包括磷酸酯、磷化合物等, 燃烧时分解为磷酸或多磷酸。用于聚乳酸的氮系阻燃剂包括三聚氰胺及其盐类等; 氮系阻燃剂很少单独使用, 一般与含磷阻燃剂并用, 起到磷-氮协同阻燃的作用。为了得到更好的阻燃效

*杨荣杰, E-mail: yryj@bit.edu.cn

果, 往往还对阻燃剂进行表面处理; 用三聚氰胺甲醛树脂预聚体溶液处理红磷^[4], 得到了微胶囊包覆的红磷, 研磨后与聚乳酸熔融共混, 燃烧性能达到UL94 V-0级, 极限氧指数在28.8%~29.3%。

聚磷酸铵 (APP) 和磷酸酯类阻燃剂由于阻燃效果明显而倍受青睐。将聚磷酸铵和磷酸三苯酯两种不同的阻燃剂与聚乳酸溶液共混制备阻燃聚乳酸复合材料, 对聚乳酸都有较好的阻燃效果^[5]。由于聚乳酸成炭性较差, 引入既能增加其机械性能, 又能作为高分子成炭剂的物质-聚碳酸酯 (PC)^[6], 结果表明, 添加PC后, 材料燃烧时带火滴落, 引燃脱脂棉, 不能达到垂直燃烧V-0级, 但是从垂直燃烧总时间和氧指数可看出, PC在聚磷酸铵/聚碳酸酯/聚乳酸体系中起到了高分子成炭剂的作用。磷酸三苯酯、磷酸三乙酯、间亚苯基四苯基双磷酸酯等磷系阻燃剂与聚乳酸、聚碳酸酯及助剂通过双螺杆挤出机共混挤出, 可得到阻燃聚乳酸/聚碳酸酯合金^[7]。将聚磷酸铵与膨胀石墨一起用于聚乳酸阻燃改性, 聚磷酸铵促进聚乳酸分解成炭, 形成的炭层与膨胀石墨炭层一起作用, 阻隔热与物质的交换, 协效阻燃效果良好^[8]。由于添加型阻燃剂在改善材料阻燃性能的同时往往造成力学性能尤其是韧性的损失, 因此在使用APP对聚乳酸进行阻燃改性的同时, 添加低聚物P-T^[9]或聚乙二醇^[10]为增韧剂, 对聚乳酸同时进行阻燃和增韧改性, 使得材料在具备优良阻燃性能的同时, 显著提高了聚乳酸的韧性, 同时解决了聚乳酸易燃烧和韧性差两大问题。

DOPO (9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物) 是一种新型的阻燃剂中间体。DOPO及其衍生物由于分子结构中含有联苯环和菲环结构, 特别是侧磷基团以环状O=P-O键的方式引入, 热稳定性和化学稳定性比一般的、未成环的有机磷酸酯高, 阻燃性能更好。将DOPO及其衍生物DOPO-HQ (10-(2, 5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物) 与聚乳酸在转矩流变仪中熔融混炼均匀, 结果表明少量DOPO对聚乳酸有良好的阻燃效果, 少量过氧化二异丙苯 (DCP) 与DOPO-HQ并用能有效改善聚乳酸的阻燃性能和热稳定性^[11]。5%DOPO-HQ/0.5%DCP阻燃聚乳酸的拉伸强度为49.37MPa, 断裂伸长率5.03%, 氧指数32%, 且试样热失重5%、50%时的温度分别提高38、36℃。

新型网络状环磷腈大分子PCPP作为一种高效绿色的单体型膨胀阻燃剂也被应用于聚乳酸阻燃改性^[12]。PCPP在阻燃聚乳酸热降解过程中形成含P-O-C结构的致密炭层, 改变了聚乳酸材料的热分解行为, 从而促进了阻燃性能的提高和残炭率的增加。仅仅添加5wt%的PCPP即可使材料达到UL-94的V-0级别, 添加10%以上则表现出明显的抗熔滴效应。

一种多苯环取代基的新型无卤阻燃剂FR (如图1所示) 被添加到聚乳酸中进行熔融纺丝^[13]。利用毛细管流变仪研究这种新型无卤阻燃剂对聚乳酸流变性能的影响, 发现无卤阻燃剂FR对聚乳酸起到了增塑作用, 使聚乳酸熔体的流动性能有所改善。另外, 以三聚氰氨、4,4-二氨基二苯醚 (ODA) 或4,4-二氨基二苯硫醚 (SDA) 为原料合成得到的聚合物型无卤阻燃剂亦可用于聚乳酸阻燃^[14]。

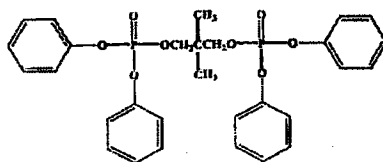


图1 新型无卤阻燃剂FR的结构式

三聚氰氨磷酸盐和三聚氰氨氰尿酸盐也能够有效地提高聚乳酸材料的阻燃性。以二甲基甲酰胺为溶剂, 采用季戊四醇二磷酸氯和三聚氰氨制备得到的新型膨胀阻燃剂季戊四醇二磷酸酯三聚氰氨

盐 (SPDPM), 通过双辊混炼与聚乳酸混合热压成型后, 热失重速率和热释放速率显著降低; 阻燃聚乳酸复合材料的热氧化降解过程中, 阻燃剂分解释放氨气, 同时生成的聚磷酸等物质促进了材料的成炭, 形成的膨胀、耐高温炭层覆盖在材料表面, 阻止了气-固相之间的热交换, 提高了复合材料的热稳定性和阻燃性能^[15]。

2、新型膨胀阻燃体系

膨胀阻燃体系一般包括酸源、碳源、气源三部分。酸源一般为无机酸或加热至100~250℃时生成无机酸的化合物, 如磷酸、硫酸、硼酸、各种磷酸铵盐、磷酸酯和硼酸盐等; 碳源(成炭剂)是形成泡沫炭化层的基础, 一般为富碳的多羟基化合物, 如淀粉、季戊四醇及其二聚物、三聚物等; 气源(发泡源)多为胺或酰胺类化合物, 如三聚氰胺、双氰胺、聚磷酸胺等。

改变传统膨胀阻燃体系的成分, 可得到适用于聚乳酸阻燃的新型膨胀阻燃体系。将聚磷酸铵与季戊四醇复配的膨胀型阻燃体系IFR应用于PLA中, 实验证明, IFR阻燃体系能更好地改善树脂基体的阻燃性能, 使膨胀炭层的阻隔性能得到增强, 有利于提高材料的阻燃性能。10%的IFR就能使材料的氧指数达到37.1%, 垂直燃烧达到V-2级(UL-94), 且拉伸强度保持在10MPa以上^[16]。

以结晶I型APP与自制成炭剂CA复配膨胀阻燃聚乳酸, 并采用PEG6000为增韧剂进行增韧改性^[17]; 结果表明增韧剂的加入提高了复合材料的热性能, 当PEAT含量少于30wt%时, 可以达到UL-94 V-0级; 力学性能测试表明PEAT的加入对阻燃聚乳酸的韧性也有一定的改善。

以三嗪类超支化聚酰胺大分子为新型气源, 与聚磷酸铵组成膨胀阻燃体系, 用于聚乳酸阻燃改性^[18]; 添加量30%时, 聚乳酸复合材料700℃成炭量19.6%; 添加量15%时, 复合材料即可通过UL94 V-0级测试, 极限氧指数26.2%。

采用聚氨酯微胶囊包覆聚磷酸铵(MCAPP), 与三聚氰胺、淀粉形成膨胀阻燃体系, 与聚乳酸共混制备得到的复合材料阻燃性能提高, 未产生熔滴现象^[19]。以聚氨酯微胶囊包裹聚磷酸铵为酸源, 三聚氰胺为气源, 淀粉为炭源的膨胀阻燃体系应用于聚乳酸阻燃, 可以增加不可燃挥发性气体的释放量, 并使得聚乳酸燃烧时表面形成致密炭层^[20]。

以10-(2,5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO-BQ)和聚磷酸铵为酸源, 以异氰尿酸三缩水甘油酯为气源, 以聚乳酸为炭源制备得到膨胀型阻燃聚乳酸复合材料; 其膨胀炭层较为致密, 热稳定性和热解后成炭量显著提高, 改善了材料的火灾安全性^[20]。

将两种成炭剂(季戊四醇磷酸酯和DOPO衍生物ODOPM)分别与三聚氰胺磷酸盐(MP)复配, 组成的膨胀阻燃体系亦可应用于聚乳酸的阻燃^[20]。通过 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸的催化作用与磷氮膨胀型阻燃剂的协效成炭阻燃作用, 可以改善聚乳酸复合材料的阻燃性能^[21]。新型膨胀阻燃体系还包括在传统的聚磷酸铵/三聚氰胺膨胀阻燃体系中加入纳米填料协效作用, 或将石油基的成炭剂换成绿色来源的淀粉等, 或是部分酸源由生物基的反丁烯二酸或植酸钠盐代替^[22]。

3、纳米添加剂/传统阻燃体系

20世纪80年代末及90年代初兴起的聚合物/纳米复合材料开辟了阻燃聚合物材料的新途径。在聚乳酸阻燃改性中常用到的纳米添加剂一般包括蒙脱土、多面体低聚硅倍半氧烷POSS、碳纳米管CNT、海泡石等等。

3.1 蒙脱土

添加了蒙脱土的聚合物在燃烧或受强热时,其中的蒙脱土颗粒发生热裂,可在聚合物表面形成多层的含碳硅酸盐层;含碳硅酸盐层可以作为优良的绝缘和传质屏障进而提高材料的阻燃性能,延缓材料热分解时产生的挥发性产物的逸出。此外,该耐热硅酸盐层的导热性低,可通过自我调节传热传质过程而对材料进行保护。

将有机改性黏土、膨胀石墨分别添加到聚乳酸中,可降低聚乳酸燃烧时的熔滴现象;一起加入后,燃烧时未出现熔滴现象^[23]。但无机纳米颗粒的单独加入并不能使聚乳酸通过V-0级测试。膨胀阻燃体系IFR(聚磷酸铵、季戊四醇和三聚氰胺)与经二甲基双氢化牛脂基氯化铵有机改性的蒙脱土复配,可以使聚乳酸复合材料通过UL94 V-0级燃烧测试^[24]。单独添加IFR或蒙脱土,极限氧指数提高,但燃烧时仍产生熔滴现象。当15%的IFR与5%的蒙脱土一起加入后,复合材料燃烧时不产生熔融滴落,且达到V-0级。

通过测试溶液浇铸法制备得到的聚乳酸/蒙脱土/亚磷酸三苯酯(TPPi)复合膜材料,得知蒙脱土与亚磷酸三苯酯的协同阻燃效果明显^[25]。总添加量1.5%时极限氧指数达33.2%,且蒙脱土与亚磷酸三苯酯的加入对材料的力学性能、热性能和降解性能的影响较小。磷系阻燃剂有效提高了PLA的阻燃性能,MMT的加入改善了PLA/TPPi树脂的力学性能;基于MMT的“丁字效应”,1%的MMT就能显著改善其力学性能,较高的添加量反而会降低树脂基体的力学强度。

聚磷酸铵/三聚氰胺阻燃体系与有机改性蒙脱土、多壁碳纳米管等第三种组分协效阻燃聚乳酸的效果亦明显^[26]。将高效膨胀型无卤阻燃剂季戊四醇二磷酸酯双磷酸酰胺(SPBDM)和有机改性蒙脱土添加到高分子量聚乳酸中,熔融共混制备纳米膨胀型阻燃聚乳酸复合材料;研究表明,蒙脱土在基体中分散性较好,材料高温热稳定性得到改善,SPBDM和蒙脱土质量分数分别为10.0%和1.0%时,纳米阻燃复合材料极限氧指数达32,通过UL94 V-0级测试^[27]。

3.2 POSS

多面体低聚硅倍半氧烷(POSS)是近年来发展起来的一种新型的有机-无机杂化材料。将这类化合物作为阻燃剂添加到聚合物中时,POSS本身有机部分的分解将消耗一部分热量,使得聚合物材料分解速度减缓;POSS燃烧过程中消耗氧气,产生一些不燃气体(如 N_2 、 NH_3 等),可以稀释可燃有机气体,降低材料燃烧的剧烈程度;POSS燃烧后形成的硅氧化合物(SiO_2)沉积在还未燃烧的聚合物表面,有一部分形成保护层,一定程度起到减缓热量传递、抑制可燃气体挥发、阻隔可燃气体和氧气混合的作用;POSS还能够向聚合物熔体表面逐步迁移,形成具有较高热稳定性的阻隔层,一定程度上对热质传递起到抑制作用。

将TPOSS(三硅醇异丁基-POSS, Trisilanolisobutyl-POSS)($C_{28}H_{66}O_{12}Si_7$)(如图2所示)作为阻燃协效剂引入微胶囊包覆聚磷酸铵/三聚氰胺膨胀阻燃体系,应用于聚乳酸阻燃^[20]。研究表明,TPOSS以纳米尺寸聚集于复合材料基体中。燃烧初期聚磷酸铵微胶囊囊材降解、破裂,释放出磷酸和大量不燃性气体,催化PLA降解,形成膨胀、多孔炭层;TPOSS受热氧化降解生成 SiO_2 类物质覆盖在炭层的表面,提高炭层热稳定性。炭层可以阻止气相和固相之间的热与质量交换,阻止内部材料的进一步燃烧,达到阻燃的目的。IFR与TPOSS在一定的比例下能够大幅度提高聚乳酸氧指数,并通过UL94 V-0测试。随着TPOSS添加量的增加,阻燃聚乳酸复合材料的成炭量增加明显,膨胀明显,且燃烧时不出现熔融滴落现象。

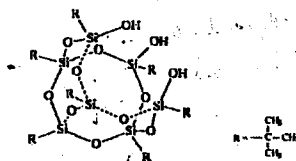


图2 TPOSS结构式

3.3 碳纳米管

碳纳米管作为一维纳米材料,重量轻,六边形结构连接完美,具有许多异常的力学、电学和化学性能。碳纳米管按照石墨烯片的层数分类可分为:单壁碳纳米管(Single-walled nanotubes, SWNTs)和多壁碳纳米管(Multi-walled nanotubes, MWNTs)。碳纳米管用于阻燃时主要作用是降低材料燃烧时的热释放速率。很多研究指出聚合物/碳纳米管复合材料具有更好的热稳定性。但将碳纳米管单独加入聚乳酸得到的复合材料并没有表现出明显的热阻变化^[28]。且碳纳米管的单独加入对热稳定性有不利的作用。原因可能有以下两点:(1)碳纳米管的存在可能减少聚合物的交联;(2)碳纳米管可能向材料引入了额外的杂质。

不过,将碳纳米管与海泡石协效阻燃聚乳酸,得到的三元复合材料的最大热释放速率下降58%,阻燃效果明显^[28]。将多壁碳纳米管(MWNTs)与POSS作为阻燃协效剂引入膨胀阻燃聚乳酸体系后,改善了阻燃性能^[20]。惰性气氛中和空气气氛中,MWNTs的引入可以提高复合材料在高温区的热稳定性和成炭量。MWNTs在复合材料基体中主要作用是形成了网状结构,阻止了热解气体的释放。空气气氛下,MWNTs的加入可提高复合材料的氧指数和成炭量,但是对热氧化降解机理没有明显的影响,而TPOSS改变了复合材料的热氧化降解机理,提高了复合材料的热稳定性和成炭量。惰性气氛下,TPOSS在较低的温度下升华和裂解,导致复合材料的起始热降解温度提前。

4 阻燃母料

阻燃母料也称阻燃母粒,是在阻燃剂的基础上经过多种阻燃成份的有机结合、改性处理与协效作用,并通过双螺杆或三螺杆挤出机经过混炼、挤出、造粒而制得的一种颗粒状产品。与阻燃剂不同,阻燃母料具有在树脂中易于添加、清洁卫生、阻燃效率高、添加量小、对树脂的力学性能影响小、添加后不易发生分层等不良现象、节省成本和时间等诸多优点。一般来说阻燃母料在树脂中的分散性、流动性、与树脂的相容性等都大大优于普通阻燃剂。阻燃母料产生已有几十年历史,经过特别的工艺和原料组合,阻燃效率要比使用阻燃剂粉料大大提高,添加量的减少使得其比直接使用粉料更能降低成本,制品机械性能也更好。

2008年金迪化工成功开发出阻燃聚乳酸母料^[29],这种阻燃母料采用经过特殊表面处理的超细无机粉体与硅系阻燃剂协效后共混,通过大长径比平行双螺杆挤出机挤出造粒,外观光滑,有着冰块一般的光泽度。添加这种阻燃母料后得到的聚乳酸塑料具有良好的耐热、难燃和低烟雾性能,提高了聚乳酸的使用性能。专利报道,通过双螺杆挤出机基于磷系阻燃剂、氮系阻燃剂和金属化合物等复配,可以制备得到一种工艺简单、适合工业化生产的阻燃聚乳酸母料^[30]。

5 本质阻燃

本质阻燃改性聚乳酸是指通过聚乳酸与分子内包含阻燃元素和反应性基团的单体之间的反应,将单体化学键合到聚乳酸的分子链上,成为其中的一部分,因此对塑料性能的影响较小。用于与聚

扩链反应以达到阻燃效果的化合物多为含反应性官能团的有机卤和有机磷的单体。但目前有关此方法的研究较少。含磷高分子量聚乳酸可以通过含磷扩链剂熔融扩链聚乳酸制备得到。以聚乳酸与亚磷酸三苯酯的扩链反应为例^[31], 由于亚磷酸三苯酯向聚乳酸分子链引入了微量磷元素, 扩链产物开始分解温度较扩链前提高了38℃, 且在400℃时还有9%的残余质量。

四川大学设计合成了一系列含磷聚乳酸, 这种含磷聚合物具有很高的阻燃性, 实现了聚乳酸的无卤阻燃^[32]。将乙醚溶剂中合成的苯氧基磷酰二氯与端羟基聚乳酸预聚物在氮气气氛中反应一定时间, 得到的聚乳酸的磷含量为0.1~5wt%, 特性粘数0.2~0.8dl/g, UL94垂直燃烧等级V-0^[33]。这一方法提高了聚乳酸的分子量, 还使得聚乳酸材料具备了良好的阻燃性能, 避免了使用添加型阻燃改性剂可能面临的相容性差、易析出等问题。使用二氯磷酸乙酯作为扩链剂^[34], 与羟基封端聚乳酸预聚物反应, 同样得到主链含磷的聚乳酸PPLA; PPLA具有良好的阻燃性, 热释放速率峰值仅为纯聚乳酸的57%, 峰形坡度变缓, 初始燃烧温度和热释放速率峰值温度均提高。以乙氧基磷酰二氯为扩链剂对端羟基聚乳酸扩链, 亦可得到无卤阻燃聚乳酸。将其作为阻燃添加剂(添加量10%)与纯聚乳酸进行熔融共混, 对该共混体系进行锥形量热和微型量热测试, 阻燃聚乳酸的极限氧指数可达到33.0, 垂直燃烧通过V-0级^[35]。

本质阻燃聚乳酸给研究者提供了更宽的思路: 一方面可以加入反应性单体与聚乳酸反应, 为聚乳酸分子链提供阻燃元素, 制备具有阻燃性能的聚乳酸塑料; 另一方面可通过加入含有阻燃元素的扩链剂, 在提高聚乳酸分子量的同时赋予材料阻燃性能。

结语

聚乳酸是来源于可再生资源的环保型材料, 良好的机械性能、可完全生物降解等优点使得其在纺织、包装、农业、医用、汽车、电子电器等领域的应用日益广泛, 对其进行阻燃改性的研究已成为聚乳酸研究的一个重要方向。考虑到对聚乳酸的阻燃效果和阻燃聚乳酸对环境、人体健康的影响, 今后有关聚乳酸的阻燃改性研究将朝向环保、无卤无毒、高效协同的方向发展。迄今为止在添加型阻燃改性方面已进行了很多研究, 新型的无卤阻燃剂、阻燃体系不断涌现; 随着聚乳酸合成技术的进一步发展和成熟, 反应型阻燃改性、本质阻燃研究也在逐渐发展中; CNT、蒙脱土、POSS等纳米添加剂作为有效的阻燃协效剂, 也正在得到进一步应用。

REFERENCES

- [1] Kubokawa H, Hatakeyama T. Thermal decomposition behavior of polylactide fabrics treated with flame retardants [J]. *Fiber*, 1999, 55(8): 349-355.
- [2] Kubokawa H, Takahashi K, Nagatani S, et al. Thermal decomposition behavior of cotton/polyester blended yarn fabrics treated with flame retardants [J]. *Netsu Sokutei Toronkai Koen Yoshishu*, 1998, 34: 266-267.
- [3] 李亚滨, 寇士军. 阻燃处理对聚乳酸纤维性能的影响[J]. *纺织学报*, 2006, 27(4): 28-30.
- [4] 任杰, 常少坤, 陈大凯等. 一种微胶囊红磷阻燃聚乳酸的制备方法[P]. CN,200910197864. 2009-10-29.
- [5] 古曲, 付永胜等. 不同磷含量无卤阻燃剂对聚乳酸火灾危险性的影响研究[J]. *消费导刊*, 2010, 2: 207.
- [6] 古曲. 无卤阻燃聚乳酸的制备及其火灾危险性分析[D]. 西南交通大学, 2010.
- [7] 黄勇, 杨扬, 王惠等. 阻燃型聚乳酸树脂及其制备方法[P]. CN,101463184. 2009-06-24.
- [8] Zhu HF, Zhu QL, Li J, et al. Synergistic effect between expandable graphite and ammonium polyphosphate on flame retarded polylactide [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96: 183-189.
- [9] 林玲, 宋艳朋, 王德义等. 聚乳酸的增韧阻燃改性研究[C]. 中国阻燃学术年会, 2010.

- [10] 王德义, 汪秀丽, 宋艳朋等. 一种增韧无卤阻燃聚乳酸共混材料[P]. CN,201010165649. 2010-05-07.
- [11] 邓晶晶, 黄宇, 羊森林等. 有机磷系化合物反应阻燃聚乳酸的机理与性能[J]. 工程塑料应用, 2009, 7(11):54-57.
- [12] Kang Tao, Juan Li, Liang Xu, et al. A novel phosphazene cyclomatrix network polymer: Design, synthesis and application in flame retardant polylactide[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011,96:1248-1254.
- [13] 崔莉, 赵乘寿, 叶正涛等. 阻燃PLA共混物的流变性能[J]. 塑料科技, 2010, 11: 46-48.
- [14] 魏连连, 王德义, 王玉忠. 无卤阻燃聚乳酸燃烧性能的研究[C]. 中国阻燃学术年会, 2010.
- [15] Zhan J, Song L, Nie S B, et al. Combustion properties and thermal degradation behavior of polylactide with an effective intumescent flame retardant [J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94 (3): 291-296.
- [16] 孙赞. 聚乳酸的阻燃研究[D]. 河北大学, 2010.
- [17] 魏连连, 莫尚春, 敬新柯等. 共混改性聚乳酸的无卤阻燃研究[C]. 中国阻燃学术年会, 2011.
- [18] Ke CH, Li J, et al. Synergistic effects between a novel hyperbranched charring agent and ammonium polyphosphate on the flame retardant and anti-dripping properties of polylactide [J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95: 763-770.
- [19] Wang X, Hu Y, Song L, et al. Flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant poly(lactic acid)/starch biocomposites [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2011, 50: 713-720.
- [20] 宣善勇. 膨胀阻燃聚乳酸复合材料的制备、性能和阻燃机理研究[D]. 中国科学技术大学, 2010.
- [21] 陶慷, 李娟, 薛立新等. 一种无卤阻燃聚乳酸复合材料[P]. CN,201010518811. 2010-10-21.
- [22] Bourbigot S, Fontaine G, Duquesne S. Intumescent for the flame retardancy of polylactide[C]. Proceeding of the Annual Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, 2010.
- [23] Fukushima K, Murariu M, et al. Effect of expanded graphite/layered-silicate clay on thermal, mechanical and fire retardant properties of poly(lactic acid) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95: 1063-1076.
- [24] Li SM, Yuan H, Yu T, et al. Flame-retardancy and anti-dripping effects of intumescent flame retardant incorporating montmorillonite on poly(lactic acid) [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2009,20(12): 1114-1120.
- [25] 徐建中, 孙赞等. 亚磷酸三苯酯/蒙脱土协效阻燃聚乳酸[J]. 塑料, 2010, 39(2): 120-123.
- [26] Fontaine G, Bourbigot S. Intumescent polylactide: A nonflammable material [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(6): 3860-3865.
- [27] 袁小亚. 纳米膨胀阻燃季戊四醇二磷酸酯双磷酸蜜胺-有机改性蒙脱土/聚乳酸复合材料的制备及阻燃性能[J]. 复合材料学报, 2012优先出版.
- [28] T. Dhanushka Hapuarachchi, Ton Peijs. Multiwalled carbon nanotubes and sepiolite nanoclays as flame retardants for polylactide and its natural fibre reinforced composites[J]. Composites: Part A, 2010,41:954-963.
- [29] 《塑料制造》采编组. 新科研成果全生物降解PLA阻燃技术[E]. 塑料制造, 2009,33.
- [30] 任杰, 李树茂, 袁华等. 一种无卤阻燃聚乳酸的制备方法[P]. CN,101260227. 2008-09-10.
- [31] 谢吉星. 熔融缩聚扩链法制备高分子量聚乳酸[D]. 北京理工大学, 2007.
- [32] 王玉忠. 生物基高分子材料的本质阻燃研究[C]. 全国高分子学术论文报告会, 2009.
- [33] 王德义, 宋艳朋, 汪秀丽等. 含磷无卤阻燃型聚乳酸及其制备方法和由其共混的阻燃材料[P]. CN,101440156. 2009-05-27.
- [34] Wang DY, Song YP, Lin L, et al. A novel phosphorus-containing poly(lactic acid) toward its flame retardation [J]. Polymer, 2011, 52: 233-238.
- [35] 宋艳朋, 王德义, 林玲等. 主链含磷阻燃聚乳酸的制备及其与聚乳酸共混材料的研究[C]. 中国阻燃学术年会, 2009.

RECENT RESEARCH PROGRESS OF HALOGEN-FREE FLAME RETARDED POLYLACTIC ACID

CHE Jing, LI Dinghua, YANG Rongjie

(National Laboratory of Flame Retardant Materials, Engineering Research Center of Fire-Safe Materials and Technology, Ministry of Education, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract The recent research of non-halogen flame retarded poly(lactic acid) (PLA) has been reviewed in this paper. The methods of flame retardancy for PLA include halogen-free flame retardant, nanocomposites, inherent flame retardant polymer, etc. The novel halogen-free flame retardants for PLA include DOPO, phosphazene cyclomatrix network polymer, melamine phosphate, etc. As for the new types of intumescent flame retardant (IFR) for PLA, usually gas source, acid source or carbon source has been changed. The nanoadditives for flame retarded PLA are focused on MMT, POSS, carbon nano tube and sepiolite, which are commonly used as synergists with traditional flame retardants. Inherent flame retardancy means to introduce some flame-retardant elements such as phosphorus, nitrogen, or flame retarded substitute to the chains of PLA by means of reaction.

Keywords Poly(lactic acid), Halogen-Free Flame retardancy, Intumescent Flame Retardant, Nanocomposite, Inherent Flame Retardant

聚合物阻燃技术与凝聚相阻燃机理的探讨

胡源

中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室

(安徽省合肥市黄山路443号, 电话: 0551-3601664, Email: yuanhu@ustc.edu.cn)

摘要 根据聚合物燃烧特性, 可以采取凝聚相阻燃和气相阻燃等途径赋予聚合物阻燃特性。凝聚相阻燃是指采用合适的方式阻止有机聚合物的热分解和可燃性气体的释放, 从而有效延缓或阻止聚合物的燃烧; 如添加受热后会分解吸热的阻燃剂和聚合物表面形成难燃性保护层等来实现。本文从凝聚相阻燃机理出发, 介绍了几种典型阻燃剂及其阻燃材料, 探讨目前相关聚合物阻燃技术与凝聚相阻燃机理。

关键词 阻燃, 凝聚相, 机理

1. 聚合物的燃烧及凝聚相阻燃机理

聚合物的燃烧过程比较复杂, 可以分为五个阶段: 从材料的吸热后分解, 释放出一种或数种分解产物, 分解产物中的可燃性气体遇氧发生燃烧, 燃烧放出的大量热量加剧了聚合物的降解, 促使燃烧更加剧烈, 且燃烧发生传播。研究者针对燃烧的不同阶段, 采取凝聚相阻燃、气相阻燃或中断热交换阻燃等途径赋予聚合物阻燃特性。凝聚相阻燃大体可通过以下方式实现:

- (a) 阻燃剂在固相中延缓或阻止聚合物的热分解;
- (b) 加入大量热容较大的无机填料, 限制聚合物的升温, 不易达到热分解温度;
- (c) 添加受热后会分解吸热的阻燃剂, 有效维持聚合物处于较低温度。
- (d) 在聚合物表面形成致密的保护层, 起到隔热、隔氧的作用。

2. 聚合物阻燃及其相关的阻燃机理

提高材料的阻燃性或降低材料的可燃性目前主要有两种方法。一种是合成耐热性的材料; 另一种是通过化学或物理手段, 在聚合物中加入添加型阻燃剂或引入反应型阻燃剂。以下列举几种典型阻燃剂及相关材料:

(1) 金属氢氧化物阻燃剂

无机金属氢氧化物阻燃剂主要指氢氧化镁(MH)和氢氧化铝(ATH)。它们作用的方式是通过分解吸收热量, 同时分解生成的水蒸汽对可燃性气体起到稀释作用。其优点在于燃烧时不产生有毒气体, 具有阻燃和抑烟的双重效果。但这类阻燃剂也存在阻燃效率低、添加量大(>50%)、与聚合物的相容性差等缺点。高填充量会严重影响复合材料的力学性能和加工性能。

(2) 磷系阻燃剂

磷系阻燃剂可分为无机磷系阻燃剂和有机磷系阻燃剂, 它们能使聚合物炭化形成炭化保护层, 或发生交联反应生成热稳定性好的多芳结构的网状化合物, 从而阻止可燃性气体逸出, 又能隔绝氧气, 从而抑制材料的进一步燃烧, 起到阻燃作用。

(3) 硅系阻燃剂

硅系阻燃剂按组成结构, 可分为无机硅系阻燃剂和有机硅系阻燃剂。无机硅系阻燃剂主要为SiO₂, 其阻燃复合材料燃烧时, 会在体系表面形成含硅保护层, 起到绝热和屏蔽双重作用。

有机硅阻燃剂可通过与互穿聚合物网络 (IPN) 部分交联类似的机理与聚合物基体结合, 在燃烧时, 有机硅分子中的-Si-O-键可以形成-Si-C-键, 生成的白色燃烧残渣与炭化物构成复合无机炭层, 该炭层起到了隔热、隔氧、阻止高聚物热降解挥发物的逸出和防止熔体滴落等作用。

(4) 阻燃聚合物/无机物纳米复合材料

近二十年来, 聚合物/无机物纳米复合技术是材料领域研究的一大热点。利用这种技术可将一种或多种无机材料添加剂至少在一维方向上以纳米级尺寸均匀地分散到聚合物基体中形成聚合物/无机物纳米复合材料。与相关阻燃剂复合使用, 能产生明显的协同阻燃效应, 提高阻燃效率, 同时还具有增强其它性能的作用。

REFERENCES

1. 胡源, 宋磊. 火灾化学导论. 化学工业出版社, 2007.
2. 欧育湘, 李建军. 阻燃剂: 性能、制造及应用. 化学工业出版社, 2006.
3. 胡源, 宋磊, 范维澄. 阻燃聚合物 / 无机物纳米复合材料的若干前沿问题探讨. 中国科学技术大学学报, 2006; 36: 1257.
4. Carpentier F, Bourbigot S, Delobel K Foulon M. Charring of fire retarded ethylene Vinyl acetate copolymer-magnesium hydroxide/zinc borate formulations. *Polym. Degrad. Stab.* 2000; 69: 83.
5. Bourbigot S, Duquesne S. Fire retardant polymers: Recent developments and opportunities. *J. Mater. Chem.*, 2007, 17: 2283.

Investigation on the flame retardant technology and condensed phase mechanism of polymer

Hu Yuan^a

^a *State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China,
443 Huangshan Road, Hefei, Anhui 230027, P.R. China.*

Abstract According to polymer combustion properties, the polymer can be given a flame-retardant properties through the condensed phase flame-retardant, etc.. The roles of condensed phase flame-retardant are preventing the thermal decomposition of the organic polymer and the release of flammable gases, for example, adding heat decomposition endothermic flame retardants, the formation of char layers. Based on the condensed-phase flame retardant mechanism, some different flame retardants and materials were introduced.

Keywords Flame retardant, the condensed phase, mechanism.

磷酸二氢根插层改性水滑石及对聚丙烯结构与性能的影响

谷晓昱, 刘喜山, 江玉, 张胜*

(北京化工大学碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

前言

聚丙烯(PP)是应用最广泛的塑料之一,具有易加工等优异的综合性能,广泛应用于生产生活的各个领域。然而,因PP的碳氢结构使PP极易燃烧(氧指数仅为17~18),燃烧速度快且伴随着滴落,从而限制了聚丙烯材料在对阻燃要求较高行业中的应用。因此,对PP的阻燃性能研究就显得非常重要。

水滑石(Layered Double Hydroxides, 简称LDHs)是一类阴离子型层状化合物,其化学组成通式为 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$,其中, M^{2+} 、 M^{3+} 分别代表二价和三价金属阳离子, A^{n-} 为层间阴离子。由于LDHs独特的层状结构和层板组成和层间阴离子的可调变性,本文将磷酸二氢根阴离子插层进入水滑石层板间替代碳酸根离子,研究了引入无机磷酸根基团插层改性后对聚丙烯结构与性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

PP: 牌号 t30s, 茂名石化; $Mg-Al-CO_3^{2-}$ LDH 及 $Mg-Al-H_2PO_4^-$ LDH: 实验室改性自制; 其他原料均为市售品。

1.2 主要设备及仪器

双辊塑化仪, SK-160B, 上海橡胶机械厂; 平板硫化机, QLB-D, 铁岭化工机械厂; 万能制样机, HY-W, 河北省承德试验机厂; 氧指数测定仪, JF-3, 南京市江宁分析仪器厂; 垂直燃烧仪, CFZ-3, 南京市江宁分析仪器厂; 热失重分析仪, TAQ-5000, 日本岛津公司; 全反射红外光谱仪, Nexus670, 美国 Nicolet 公司; X 射线衍射仪, D/max-2500, 日本理学公司

1.3 材料的制备

改性水滑石制备: 在三口烧瓶中将一定量的镁铝水滑石分散于脱 CO_2 的去离子水中制成浆液, 将磷酸二氢钠溶于水配成溶液。将溶液缓慢倒入浆液中, 加热搅拌, 用稀硝酸调节 PH 至 4.5 左右后至回流温度回流 1.5h 后用去离子水洗涤产物, 过滤干燥待用

基本配方: PP 100phr, 变化 $Mg-Al-CO_3^{2-}$ LDH 及 $Mg-Al-H_2PO_4^-$ LDH 用量。

在 $\phi 160 \times 320$ 型双辊开炼机上放入 PP, 使其包辊, 辊距调至最小, 加入 LDH, 在 $160^\circ C$ 下熔融共混 20min 后出料, 将混合后的样品在平板硫化机上压制成样片, 实验条件为 $200^\circ C * 10min$ 。

1.4 性能测试

极限氧指数 (LOI) 试验和垂直燃烧试验分别按 GB/T2406-93 和 GB/T2408-80 进行。

热分析实验 (TGA) 采用日本岛津公司生产的 TG 仪器上进行, 升温速率为 $10^\circ C/min$, 氮气气氛, 氮气流量为 50ml/min。

采用日本 D/max-2500 型 X 射线衍射仪进行 XRD 分析, 管电压 40KV, 管电流 50mA, Cu K α 辐射, $\lambda=0.154\text{nm}$, 扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $3\sim 70^\circ$ 。测试温度为室温。

拉伸力学特性按照 GB/T 1040-92 使用深圳新三思计量技术公司生产的 GMT4104 电子拉力机进行测试。

将待测样品放在培养皿中, 在 400°C 的马弗炉中加热 30min 后取出, 对其加热前后的样品用数码相机拍照。样品尺寸: $20\times 20\times 3\text{mm}^3$ 。

采用 KBr 压片法, 在美国 Nicolet 公司的 Nexus670 傅立叶红外光谱仪上对改性纤维前后的表面进行全反射红外分析, 表征接枝情况; 在该公司的 Z10 型红外光谱仪上对改性水滑石以及残炭进行透射红外分析。扫描范围: $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 磷酸二氢根插层改性水滑石的表征

2.1.1 FTIR 分析

由图 1 可知, LDH 的吸收峰为: 3440cm^{-1} 处的峰是物理吸附水或者结晶水的 -OH 振动峰和 M-OH (M 为镁和铝) 的伸缩振动峰; 1365cm^{-1} 处是层间吸附的阴离子 CO_3^{2-} 的对称伸缩振动吸收峰; 780cm^{-1} 处是 LDH 层板的 Mg-O-Al 伸缩振动峰; 680cm^{-1} 处是 Mg-OH-Al 的弯曲振动峰。当 H_2PO_4^- 插入到水滑石层间后, 图中出现了磷酸盐中 P-O、P=O 键的振动吸收峰, 1245cm^{-1} 处的峰是 PO_2 的反对称伸缩振动, 1080cm^{-1} 处的峰是 PO_2 的对称伸缩振动, 1010cm^{-1} 处的峰是 P-OH 的伸缩振动, 在 1365cm^{-1} 中出现 CO_3^{2-} 的基团特征吸收峰, 这说明插层后 CO_3^{2-} 已经被 H_2PO_4^- 完全取代。

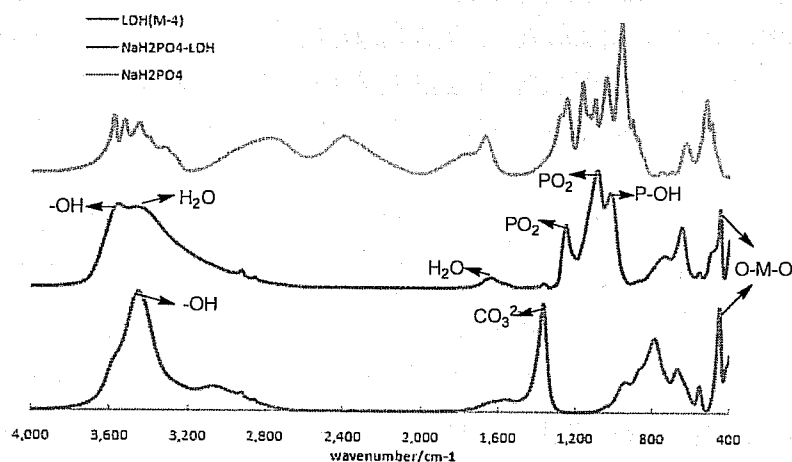


Figure1 FTIR spectra of NaH_2PO_4 、 MgAl-CO_3^{2-} -LDHs and $\text{MgAl-H}_2\text{PO}_4$ -LDHs

2.1.2 XRD 表征

对 LDH 及改性 LDH 做 XRD 分析, 谱图如图 2 所示。

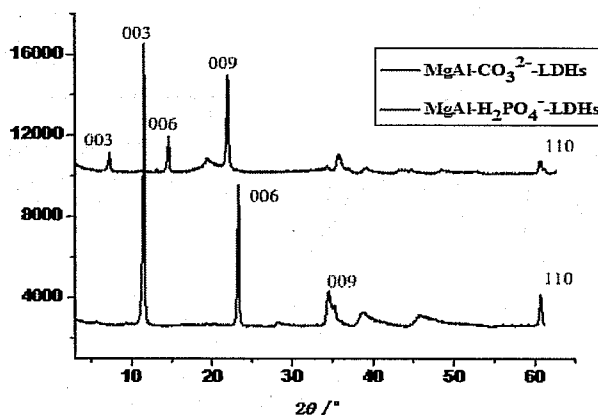


Figure2 XRD pattern of Mg-Al LDHs

从图 2 中可以看出, MgAl-CO_3^{2-} -LDHs 显示出典型的晶面衍射峰, (003)、(006)、(009) 晶面衍射峰的峰值分别出现在 11.58° 、 23.3° 和 34.58° , $d(003)$ 为 0.76nm , 与文献一致。 H_2PO_4^- 插层后, $\text{MgAl-H}_2\text{PO}_4^-$ -LDHs 的 (003)、(006)、(009) 晶面衍射峰与 MgAl-CO_3^{2-} -LDHs 相比向低角度移动, 2θ 角移动到 7.3° 、 14.6° 和 21.98° , 相应的 $d(003)$ 增大到 1.21nm , 说明尺寸较大的具有四面体结构的 H_2PO_4^- 插层进入到 LDH 层间, 形成 $\text{MgAl-H}_2\text{PO}_4^-$ -LDHs。(009) 峰的晶面衍射强度显著增强, 说明 H_2PO_4^- 的插入并在层间排列和取向, 改变了层间电子云的分布状况。另外, 60.8° 附近的 (110) 衍射峰的位置没有发生改变, 这说明在 H_2PO_4^- 插层进入层间后, 仅使层间距发生变化, 层板结构并没有受到影响。表 1 中给出了和 MgAl-CO_3^{2-} -LDHs 和 $\text{MgAl-H}_2\text{PO}_4^-$ -LDHs 的 XRD 谱图晶胞参数。

Table1 Corresponding crystal parameter of MgAl-LDHs

Crystal Parameter	$2\theta/^\circ$		d_{100}/nm	
003	11.58	7.3	0.76	1.21
006	23.3	14.6	0.38	0.6
009	34.58	21.98	0.26	0.4

2.1.3 热重分析

NaH_2PO_4 、 MgAl-CO_3^{2-} -LDHs 和 $\text{MgAl-H}_2\text{PO}_4^-$ -LDHs 的 TG 曲线如图 3 所示, 从图 3 中可以看出 NaH_2PO_4 在 155°C 之前先脱水成无水物, $210\text{--}230^\circ\text{C}$ 之间生成焦磷酸钠, $330\text{--}350^\circ\text{C}$ 分解为偏磷酸钠, 失重率为 30.3%。 MgAl-CO_3^{2-} -LDHs 的热失重主要为两个阶段, 第一个阶段在 $60\text{--}240^\circ\text{C}$ 之间, 主要为层间水的脱除和表层吸附水的脱除, 失重率约为 7%, 第二个阶段在 $240\text{--}520^\circ\text{C}$ 之间, 主要为层板羟基的脱除、层间碳酸根的分解以及层板结构的坍塌, 失重率约为 24%。 $\text{MgAl-H}_2\text{PO}_4^-$ -LDHs 的热失重主要也为两个阶段, 第一个阶段在 $210\text{--}520^\circ\text{C}$ 之间, 主要为层间水的脱除和表层吸附水的脱除, 失重率约为 6%, 第二个阶段在 $240\text{--}520^\circ\text{C}$ 之间, 主要为层板羟基的脱除、层间碳酸根的分解以及层板结构的坍塌, 失重率约为 16%。当 H_2PO_4^- 的插入层间后, 第一阶段的热分解温度提前, 第二阶段的热分解温度总体来说升高了, 提高了材料的稳定性。同时 H_2PO_4^- 分解产生偏磷酸等, 具有强烈的脱水性, 可以促使材料表面炭化, 能提高材料的成炭率, 具有阻燃的

作用。同时 H_2PO_4^- 受热分解可能会产生 PO 自由基，能吸收 H 、 HO 自由基。

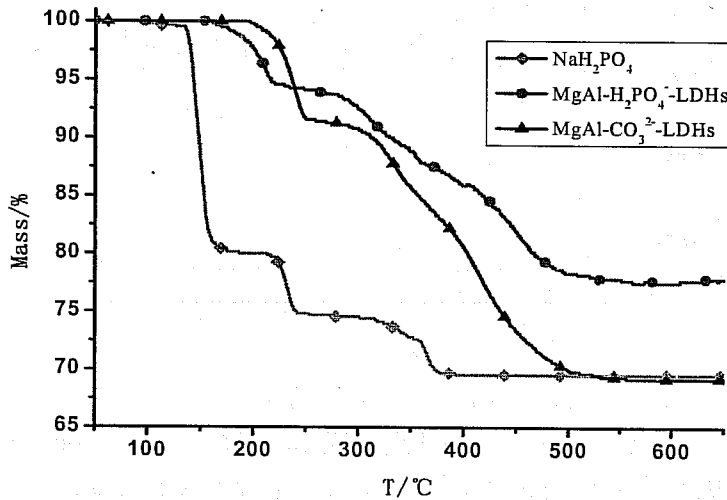


Figure 3 TG curve of NaH_2PO_4 , MgAl-CO_3^{2-} -LDHs and $\text{MgAl-H}_2\text{PO}_4^-$ -LDHs

2.2 镁铝水滑石及磷酸二氢根插层改性水滑石对 PP 结构与性能的影响

为方便表达以 LDH 代替层间阴离子为碳酸根的镁铝水滑石，以 LDH2 代替磷酸二氢根插层改性的水滑石。

2.2.1 对 PP 热稳定性的影响

图 4 和图 5 分别是 PP 和 PP/LDHs 纳米复合材料的 TG 和 DTG 曲线图，相应的分析数据在表 2 中。

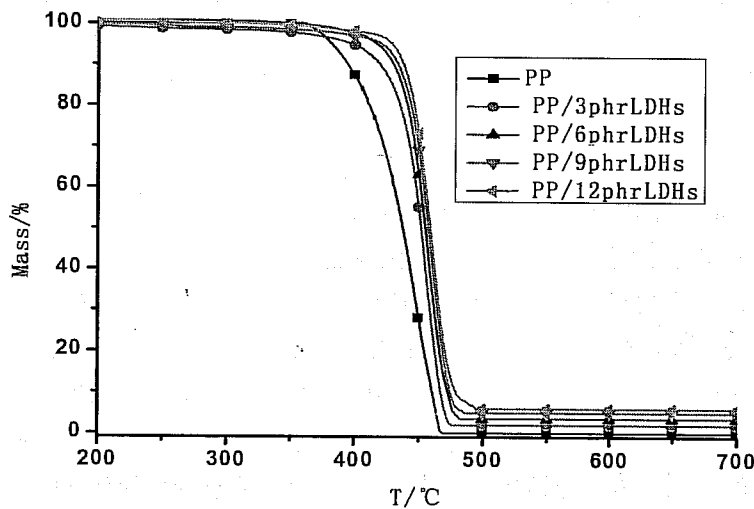


Figure 4 TG curves of PP and PP/LDHs composites

从图 4 中可以看出，PP/LDH 的初始分解温度低于纯 PP 的，这主要因为 LDH 中的结晶水和吸附水的脱除造成的，但是 PP/LDH 的终点分解温度均高于纯 PP，且随着 LDH 的含量增加

而逐渐提高,最大提高约 10℃。另外,PP/LDH 纳米复合材料的热降解 5%和 50%时的温度也随 LDH 的含量增加而增大,最高可分别提高 48.5℃和 21℃,这说明 LDH 的加入提高了 PP/LDH 纳米复合材料的热稳定性,延缓了热降解速率。

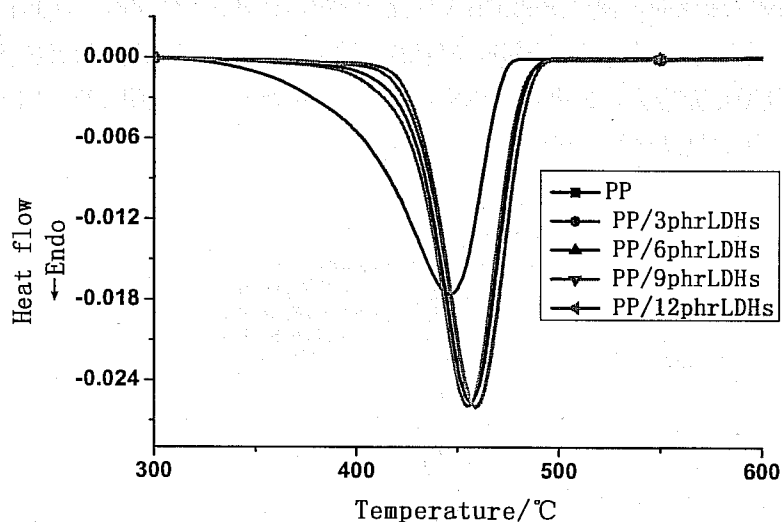


Figure5 DTG curves of PP and PP/LDHs composites

从图 5 中可以看出,PP/LDH 纳米复合材料的最大热释放值的温度也随着 LDH 的含量增加而升高,相比纯 PP 提高约 16℃。再次说明了 LDH 具有提高 PP/LDH 复合材料的热稳定性和延缓热降解的作用。

Table2 TG and DTG data of PP and PP/LDH nanocomposites

Samples	T-5%/°C	T-50%/°C	Practical Char/%	T _{endo}
PP	381.5	437	0	441
PP/3phrLDH	397.5	451.5	1.9	452.5
PP/6phrLDH	416.5	454.5	3.5	453.5
PP/9phrLDH	420.5	457	4.9	456
PP/12phrLDH	429	458	5.9	457

由表 2 中数据可以看出,随着 LDH 添加量的增大,PP/LDH 复合材料的残炭量逐渐升高,这表明 LDH 还具有提高残炭量的作用。这是因为,一方面 LDH 的长径比较大,大量的聚丙烯分子插层进入 LDH 层间,阻碍了 PP 分子链的运动,从而提高了材料的热稳定性;同时,LDH 受热时迁移并富集在材料表面,形成一层具有阻隔作用的保护层,同时受热时分解产生气体和结晶水,进一步隔绝了与氧气的接触,阻碍了热量交换,从而延缓了材料的降解,提高了材料

的热稳定性。

2.1.2 LDH2 对 PP 热稳定性的影响

图 6 和图 7 分别是 PP 和 PP/LDH2 纳米复合材料的 TG 和 DTG 曲线图, 相应的分析数据在表 3 中。从图 6 中可以看出, PP/LDH2 的初始分解温度低于纯 PP 的, 这主要因为 LDH 中的结晶水和吸附水的脱除造成的, 但是 PP/LDH 的终点分解温度均高于纯 PP, 且随着 LDH 的含量增加而逐渐提高, 最大提高约 12°C。另外, PP/LDH 纳米复合材料的热降解 5% 和 50% 时的温度也随 LDH 的含量增加而增大, 最高可分别提高 43.5°C 和 25°C, 这说明 LDH 的加入提高了 PP/LDH 纳米复合材料的热稳定性, 延缓了热降解速率。

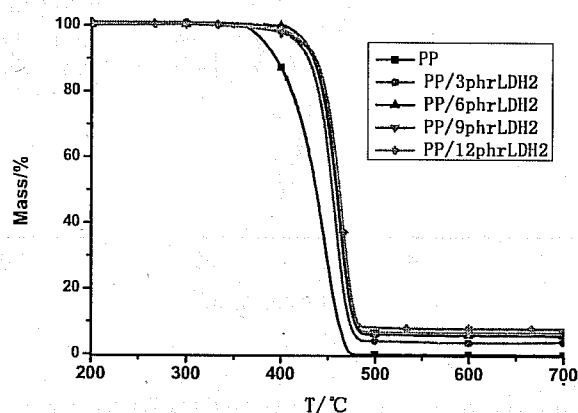


Figure6 TG curves of PP and PP/LDH2 nanocomposites

从图 7 中可以看出, PP/LDH 纳米复合材料的最大热释放值的温度也随着 LDH 的含量增加而升高, 相比纯 PP 提高约 20.5°C。相对于未插层改性水滑石材料的 50% 残炭温度和最大热释放温度均有一定程度的提升, 说明了磷酸二氢根插层 LDH 后具有提高 PP/LDH 复合材料的热稳定性和延缓热降解的作用。

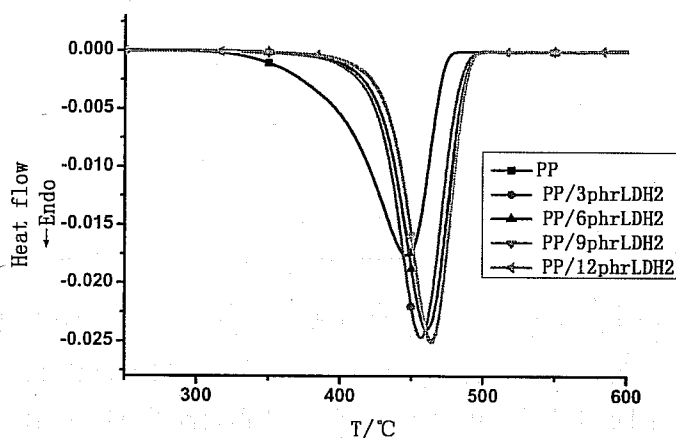


Figure7 DTG curves of PP and PP/LDH2 nanocomposites

由表 3 中数据可以看出,随着 LDH2 添加量的增大,PP/LDH2 复合材料的残炭量逐渐升高,这表明 LDH2 还具有提高残炭量的作用。这是因为,一方面 LDH 的长径比较大,大量的 PP 分子插层进入 LDH2 层间,阻碍了 PP 分子链的运动,从而提高了材料的热稳定性;同时,LDH2 受热时迁移并富集在材料表面,形成一层具有阻隔作用的保护层,同时受热时分解产生气体和结晶水,进一步隔绝了与氧气的接触,阻碍了热量交换,从而延缓了材料的降解,提高了材料的热稳定性。与未改性水滑石相比,材料的成炭率提高,这可能是由于磷酸二氢根插层改性以后,由于 H_2PO_4 分解产生偏磷酸等,具有强烈的脱水性,可以促使材料表面炭化,能提高材料的成炭率。

表 3 PP 和 PP/LDH2 纳米复合材料的 TG 及 DTG 数据
Table3 TG and DTG data of PP and PP/LDH2 nanocomposites

Samples	T-5%/°C	T-50%/°C	Practical Char/%	T _{endo}
PP	381.5	437	0	441
PP/3phrLDH	416.5	454	3.7	457
PP/6phrLDH	425	458.5	5.9	459
PP/9phrLDH	421	461.5	6.9	460
PP/12phrLDH	424.5	462	7.9	461.5

2.2.2 对 PP 阻燃性的影响

表 4 中给出了 PP/LDH 纳米复合材料的 LOI 和 UL-94 等级。随着 LDH 添加量的增加,复合材料的 LOI 呈现升高的趋势,最高为 18.9,由于 LDH 的添加量较少,所以未能达到 UL-94 等级,但出现熔滴的时间随着 LDH 的添加量的增加而逐渐加长。这是因为 LDH 具有提高复合材料热稳定性的作用。插入 LDH 间的 PP 在层间受到束缚,在燃烧过程中,层状的水滑石能在材料的表面形成炭层,这种结构能够隔热和阻隔气体,降低了材料内部与外界的物质交换和热量转移,外界的空气难以进入材料内部,而且 LDH 的分解过程是一个吸热过程,同时产生水蒸气和 CO_2 ,能够起到稀释作用,因此起到了阻燃作用。

Table4 Flame retardancy of PP and PP/LDH nanocomposites

Samples	LOI	UL-94	Driping	Driping Time/second
PP	17.8	△	Yes	5
PP/3phrLDH	18.2	△	Yes	6
PP/6phrLDH	18.5	△	Yes	11
PP/9phrLDH	18.7	△	Yes	23
PP/12phrLDH	18.9	△	Yes	30

表 5 中给出了 PP/LDH2 纳米复合材料的 LOI 和 UL-94 等级。随着 LDH2 添加量的增加, 复合材料的 LOI 呈现升高的趋势, 最高达到 21.2。由于 LDH2 的添加量较少, 所以未能达到 UL-94 等级, 但出现熔滴的时间随着 LDH2 的添加量的增加而逐渐加长。这是因为 LDH 具有提高复合材料热稳定性的作用。

Table 5 Flame retardancy of PP and PP/LDH2 nanocomposites

Samples	LOI	UL-94	Driping	Driping Time/second
PP	17.8	Δ	Yes	5
PP/3phrLDH2	18.4	Δ	Yes	9
PP/6phrLDH2	18.8	Δ	Yes	15
PP/9phrLDH2	19.3	Δ	Yes	30
PP/12phrLDH2	21.2	Δ	Yes	38

插入 LDH2 间的聚丙烯在层间受到束缚, 在燃烧过程中, 层状 LDH 能在材料的表明形成炭层, 这种结构能够隔热和阻隔气体, 降低了材料内部与外界的物质交换和热量转移, 外界的空气难以进入材料内部, 而且 LDH2 的分解过程是一个吸热过程, 同时产生水蒸气和 CO₂, 能够起到稀释作用, 因此起到了阻燃作用。与未改性水滑石相比, 添加相同份数的磷酸二氢根插层改性水滑石, LOI 有一定程度提高, 当添加 12 份时 LOI 提高 2.3%, 测试时可以发现, 相对于未改性水滑石, 由于插入了磷酸二氢根基团, 随着改性 LDH 添加量的增大, 成炭量越来越大; 材料的成炭性提高, 阻隔了材料内部与外界的热交换与气体交换, 起到了隔热阻燃的作用。

2.3 LDH 对 PP 炭层结构与形态分析的影响

选择复合材料 PP 与 PP/12phrLDH 为样品, 研究其燃烧后的残炭结构与形态, 并比较。图 8 为纯 PP 和 PP/12phrLDH 两种材料的燃烧前后的数码相片。可以看到, 纯 PP 加热后几乎完全降解, 几乎无残留物, 只有少量极薄黑色物质存积, 而 PP/12phrLDH 样品燃烧后, 表明形成了一层保护膜, 而且几乎能维持原有形态, 这是因为 LDH 提高了材料的热稳定性, 增加成炭, 与 TG 分析结果一致。



(a)PP

(b)PP/12phrLDH

Fig.8 Digital pictures of PP and PP/LDH2 composites before and after combustion

选择复合材料 PP 与 PP/12phr 改性 LDH 为样品, 研究其燃烧后的残炭结构与形态并比较。

图 为纯 PP 和 PP/12phr 改性 LDH 两种材料的燃烧前后的数码相片。可以看到, 纯 PP 加热后几乎完全降解, 几乎无残留物, 只有少量极薄黑色物质存积, 而 PP/12phr 改性 LDH 样品燃烧后, 表明形成了一层保护膜, 而且几乎能维持原有形态, 与未改性水滑石相比, 表明有气孔存在, 同时形成的炭层相对于未改性水滑石来说更加致密。这是因为改性 LDH 中的磷酸二氢根在受热分解时脱水成炭, 提高了材料的热稳定性, 增加成炭, 与 TG 分析结果以及 LOI 测试时材料的燃烧现象一致。

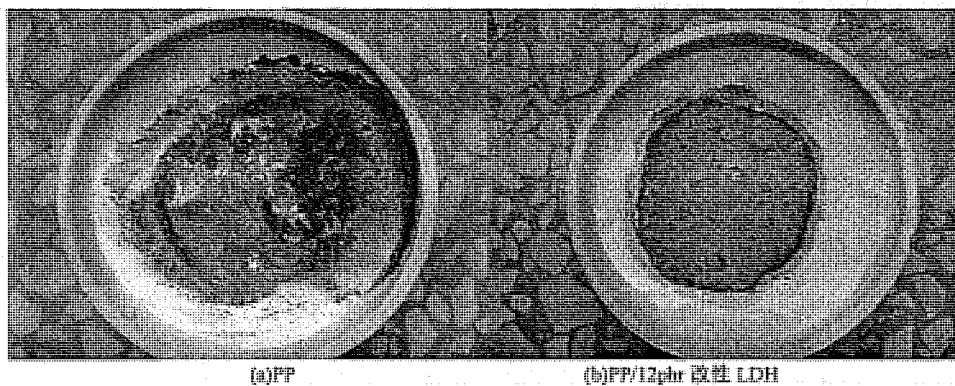


Fig.9 Digital pictures of PP and PP/LDH2 composites before and after combustion

REFERENCES

- [1] ZHAO B, ZHANG S, Wang J L, ZHANG R. Research Progress in Halogen-free Flame Retarded Polyolefin Cable Materials [J]. China Plastics, 2011, 25(09): 61-65
- [2] JIANG S L, SUN L, HUA Y Q. Effect of Mg-Al layered double hydroxides on the static and dynamic thermal stability of PVC [J]. New Chemical Materials, 2011, 39(2): 93-95.
- [3] WANG L J, XU X Y, David G. Evans, LI D Q. Dihydrogen Phosphate Anion-Intercalated Layered Double Hydroxides: Synthesis and Selective IR Absorption Effect [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 26(6) 970-976
- [4] SHI Y Q, ZHONG M Q, YANG J T, WU Y H. Preparation, Structure and Property of Polypropylene/Modified LDHs Nanocomposites [J]. Polymer Bulletin, 2010, 09: 76-80
- [5] HUANG C B, ZHOU R P, LI P Y, L. The Synthesis and Characterization of Mg/Al Layered Double Hydroxide (LDH) [J]. Anhui Chemical Industry, 2009, 35 (5): 21-24
- [6] WANG R T, LIANG X P, WANG X H. Investigation on preparation of nano Mg-Al hydrotalcite and its flame retardancy to polyurethane [J]. Journal of Functional Materials, 2009, 40(12): 2119-2122
- [7] CHEN X S, WU S L, YAO H, ZHANG S. A Review on the Development of Flame Retardant Polypropylene Containing Nano-materials. [J] China Plastics, 2008, 22(09): 1-7

纳米粒子表面改性及复合材料的制备

谷晓昱, 孙军, 张胜, 钱立军

摘要 聚酰胺功能纤维广泛应用于家具、装饰、汽车、地毯、纺织品和服装、以及极需耐用的保护装置、飞行员服装、工业磨具和电器绝缘层等方面。本课题的目的就是要开发新型阻燃聚酰胺纤维, 开发新型无卤阻燃复合材料, 首次将纳米粒子 (NP) 和阻燃剂组合一起使用, 并应用于聚酰胺纤维中。本研究尝试合成一种智能纳米粒子包含阻燃体系和增容体系, 在熔融纺丝过程中能够使纳米粒子 (尤其是具有高长径比的纳米粒子像碳纳米管、蒙脱土、埃洛石等) 有序排列, 然后用于制备力学性能和阻燃性能增强的尼龙纤维。

本阶段, 通过对碳纳米管进行表面改性, 制得两种不同结构的改性碳纳米管:

1. 通过对多壁碳纳米管分别进行酸化与酰氯化处理, 从而引入活性较强的酰氯基团; 再通过酰氯基与乙二胺中的氨基反应, 从而将乙二胺接枝到碳纳米管的表面。对改性前后的 MWNTs 进行红外光谱分析可以发现, 在 1640 和 1580 cm^{-1} 出现了酰胺的特征吸收峰(酰胺 I 和 II), 在 1100 cm^{-1} 出现 C—N 的吸收峰(酰胺 III), 从而表明乙二胺已经成功的接枝到碳纳米管表面。通过热重分析可以发现, 与纯的碳纳米管相比, 乙二胺改性后的碳纳米管的热降解过程分为两个阶段, 且初始降解温度高于 200°C , 这说明乙二胺并非单纯的吸附在碳纳米管表面, 否则吸附的乙二胺应该在其沸点温度 (196°C) 之前就发生降解。
2. 通过将酸化后的碳纳米管与六氯环三磷腈反应, 成功的将六氯环三磷腈引入碳纳米管表面。对改性前后的 MWNTs 进行红外光谱分析, 在 1236 cm^{-1} 、 1138 cm^{-1} 和 1090 cm^{-1} 处分别出现了 P-N 和 P=N 键的吸收峰, 在 980 cm^{-1} 处出现了 P-O-C 的吸收峰, 518 cm^{-1} 处出现 P-Cl 键的吸收峰, 这表明六氯环三磷腈成功的接枝到了碳纳米管表面。对接枝后产物进行 XPS 元素分析发现, 接枝后的碳纳米管含有 P、N、Cl 元素, 且其比例与六氯环三磷腈所含三种元素的比例大体相同, 同样说明六氯环三磷腈已成功接枝到碳纳米管表面。热重分析可以发现, 与纯的碳纳米管相比, 六氯环三磷腈改性后的碳纳米管的热降解过程同样分为两个阶段, 第一个阶段为接枝上的六氯环三磷腈的热降解, 第二个阶段为碳纳米管的热降解。其初始降解温度同样高于纯的六氯环三磷腈, 这说明六氯环三磷腈是通过化学键连接在碳纳米管表面, 而非物理吸附。

分别将上述两种改性的纳米粒子与尼龙 6 进行共混, 添加量为 1%, 使用两种螺杆进行加工: 标准螺杆和微型螺杆。标准螺杆加工温度 245°C , 转速 50 rpm, 共混时间 180s; 微型螺杆加工温度 275°C , 转速 100 rpm, 共混时间 540s。

分别对两种纳米粒子在两种加工条件下挤出、造粒、压片, 并进行锥形量热测试:

1. 在添加 1% 的乙二胺接枝碳纳米管后, 通过标准螺杆挤出后的尼龙 6 的热释放速率 (HRR) 降低了 6.3%, 总的热释放量降低了 5.3%; 通过微型螺杆挤出后的热释放速率较纯的尼龙 6 降低了 15.4%, 总的热释放量降低了 5.0%。
2. 在添加 1% 的六氯环三磷腈接枝碳纳米管后, 通过标准螺杆挤出后的尼龙 6 的热释放速率

(HRR) 降低了 3.2%，总的热释放量变化不大；通过微型螺杆挤出后的热释放速率较纯的尼龙 6 降低了 7.0%，总的热释放量降低了 10.2%。

这表明，两种改性后的纳米粒子对于尼龙 6 的阻燃性能均有所改善，而且通过微型螺杆挤出的效果要好于标准螺杆。

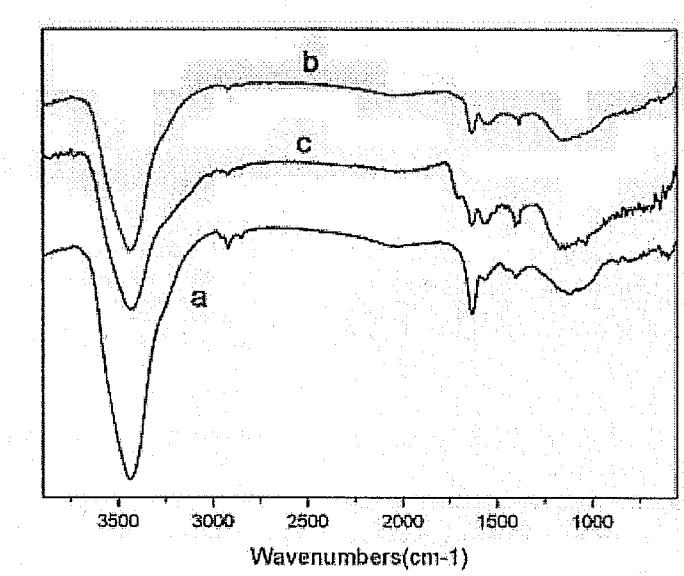
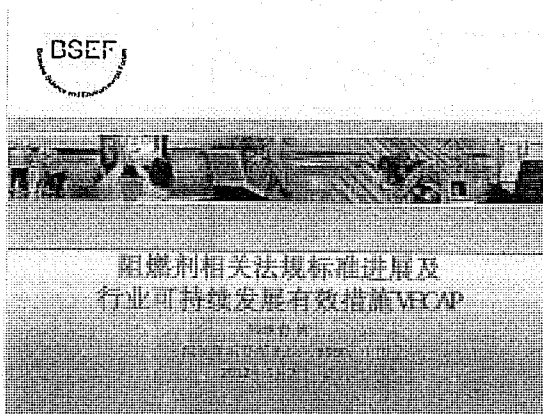


Figure 1. FTIR spectra of a) untreated MWNTs; b) MWNTs after purification; c) MWNTs after acidization

阻燃剂相关法规标准进展及行业可持续发展有效措施 VECAP

韩颂青

(溴科学与环境论坛 (BSEF) 中国)



主要内容

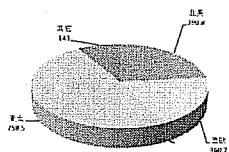
- 阻燃剂全球市场概况
- 与溴化阻燃剂相关的法规标准基本状况及进展
 - 防火安全法规及标准
 - 化学品监管法规
- 环境友好阻燃剂及其发展趋势
 - 无卤是环境友好吗?
 - 谁决定环境友好
 - 环境友好的科学评判标准
- 阻燃剂相关行业可持续发展有效措施
 - 阻燃剂释放控制行动计划VECAP
- 总结



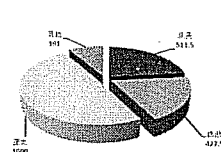
阻燃剂全球市场概况



2009 全球FR 需求量 1,653kmt/a



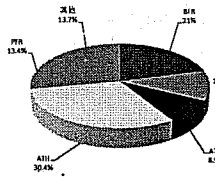
2014 预计全球FR 需求量 2,220kmt/a



预计阻燃剂平均增长率 0.1% 全球经济增长缓慢

数据来源: Freedonia 市场报告 2010

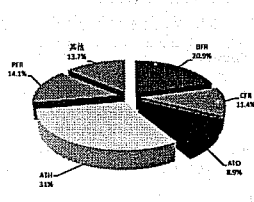
2009 全球FR 市场按产品销量份分
(1953kmt)



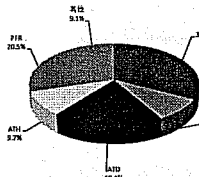
PFR, BFR和ATH所占份额无明显变化, CFR增长

数据来源: Freedonia 市场报告2010

2014年全球FR市场按产品销量份分
(2220kmt)



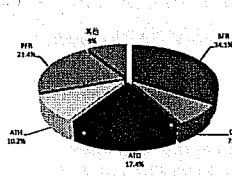
2009 全球FR 市场按产品销量份分
(总销量3245million USD)



BFR总销量全球销售第一, 在阻燃剂所占份额未来五年没有大的改变

数据来源: Freedonia 市场报告2010

2014 年全球FR市场按产品销量份分
(总销量4635million USD)



阻燃剂法律法规进展

- 防火法规及标准进展
- 相关化学品监管法规进展

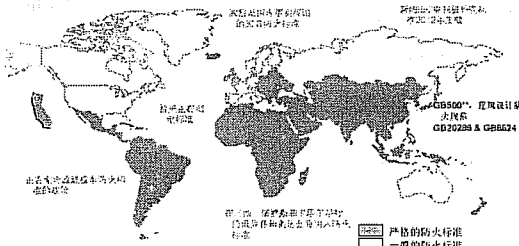


阻燃剂是受法规驱动的产业

- 防火法规与标准---趋势是越来越严格, 这是阻燃剂需不断增长最主要的原因
- 化学品监管法规
 - REACH ROHS, 《欧盟物质和混合物的分类, 标签和包装CLP法规》、美国的绿色化学行动, CEPA (加拿大环保部), MET (日本经济产业省) 相关法规
- 其他法规: 无铅指令



防火法规与标准趋势:
更多和更严格标准; 国际化和统一化



防火安全法规与标准日趋国际化、统一化

- 由于火灾的巨大危险和破坏,
- 全球各地都有各种法规规定
- 相关产品必须满足特定阻燃
- 安全标准
- 相关防火法规、产品防火等级分类及测试标准
- 日趋国际化





举例：国际国内E&E标准体系

- UL (Underwriters实验室) 标准：大都基于英国本土终端产品的测试和法规。有些内容不同于欧洲和其他地区的相对应的标准
 - UL94测试：电子电气行业塑料的阻燃能力方面最广泛引用的测试结果之一
- IEC标准：由各国国家标准机构代表组成的IEC（国际电工委员会）制订和维护的标准。主要是产品安全标准比如中国与电器相关的3C认证中有阻燃、燃烧部分测试大多采用等同IEC相关标准的国际
- 亚洲地区通常使用IEC或者英国标准
- 中国国标GB很多等同采用IEC标准，如IEC 60065/GB8898—音频视频及类似电子设备的安规要求，目前欧洲 EU60065 已增加电视机机壳外部着火引燃的防火标准并于2010年正式实施，IEC相关标准还在讨论中。其他如GB4706—家用和类似用途电器安全标准等同采用IEC 60335

化学品监管法规

- 同其他化学品一样，阻燃剂受全球各地的化学品监管法规的监督
- 欧盟化学品监管法规REACH (Registration注册, Evaluation评估 and Authorization授权 of Chemicals)
 - 阻燃剂是以个体而不是家族(如溴系, 磷系, 甚至无改)进行评估
 - 目前已有的阻燃剂的评估数据和结果使得用户可以综合考虑功效、经济、环保效益等而做出最佳选择
- 一些阻燃剂特别是常用的设化阻燃剂过去已进行过多种评估, 积累了大量数据。
- Industry has also taken voluntary environmental action to ensure appropriate use and control of emissions down the supply chain



化学品监管法规的趋势——向以科学为依据的法规方向发展

- 欧盟有严格的化学品管理体系，通常为其他地区设立榜样，如REACH和ROHS
- REACH化学品的管理基于风险（考虑到暴露）和危害：风险=危害×暴露
- 引入了逐步淘汰高度关注物质（如CMR, PBT和环境中内分泌干扰物）的体系
- 对高度关注物质（在没有可替代物的情况下）的“关键性用途”给予有时间限制的授权
- ROHS法规修订——尽管有非政府组织和绿党施加压力要禁止所有含卤阻燃剂，但是没有新物质被列入；对于新禁物质的考量，强调首先要与REACH法规保持一致
- 注意：没有任何法规或视整个溴系家族阻燃剂或者支持无卤：仅仅由于含有某种化学元素，就将某大类阻燃剂定为不可用，没有科学依据



REACH 最新情况 (2012年2月高度关注物质清单)

- SVHC授权清单
 - 总计14种物质
 - 与阻燃剂相关的产品：
 - 三(2-氯乙基)磷酸酯 (TCPE)
 - 六溴环十二烷PBDD
- SVHC特别物质
 - 总计73种物质 (截止2011年11月19日)

<http://echa.europa.eu/web/guest/candidate-list-table>



REACH 最新情况 (CORAP清单)

- CORAP (Draft Community Rolling Action Plan, 社区滚动计划) 待评估物质清单2011年11月公布
- 目前清单包括91种化学物质，要在2012-2014年进行评估
- CORAP与阻燃剂相关物质及建议评估时间
 - 2,4,6-Tribromophenol (2, 4, 6三溴苯酚) 2012
 - Tributyl phosphate (三丁基磷酸酯) 2012
 - 1,1'-(ethane-1,2-diyl)bis(pentabromobenzene) (十溴二苯乙烷) 2012
 - TPP三苯基磷酸酯 2014
 - TCP磷酸三甲苯酯 2014
- 最终评估结果应该要到2015年才能出来



ROHS修订 (2011/65/EU指令, ROHS 2.0版)

- 2011年7月1日正式宣布
 - 基于科学，与REACH保持一致
 - 与第一版相比，禁用物质清单（附件II）没有变化
 - 逐步适用于所有电子电气产品
- 路线图
 - 修订开始于2008年
 - 开始时，一些欧盟成员国和绿色非政府组织建议禁止所有当时被列入附件II（未来禁用的重点物质清单）的PVC和溴系阻燃剂
 - 2010年11月4日，欧盟议会以压倒性多数（640票赞成，3票反对，12票弃权）批准了新的欧盟ROHS指令，支持依据科学进行立法——取消了没有科学证据却歧视某些物质的附录II，同意不再禁用物质清单中增加新物质
 - 2011年5月7日，欧盟理事会正式批准新的ROHS指令
 - 2011年7月1日，欧盟官方公报正式公布2.0版的ROHS指令，与前一版本相比，禁用物质清单没有增加新物质



CLP 法规(EC No 1272/2008
《欧盟物质和混合物的分类、标签和包装法规》 /EU CLP 全球化学品
统一分类和标签制度

- CLP将取代危险物品的分类、包装和标记指令(DSD 67/548/EEC) 及混合物指令(DPM 1999/45/EC) ,
Under Annex VI
 - 绝大多数磷酸酯和部分磷酸盐、次磷酸盐带有H400 very toxic to aquatic life/H410 very toxic to aquatic life with long lasting effect (R50/53)
 - TEBA 带有R50/53, 但在印刷电路板中作为反应型阻燃剂在最终产品中不复存在
 - ATO 为H351 (R/40)



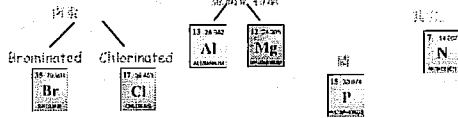
环境友好阻燃剂及发展趋势

- 无卤是环境友好吗?
- 谁决定环境友好?
- 环境友好阻燃剂的科学评判
- 环境友好阻燃剂新趋势



“无卤”是环保标准吗?

- 阻燃剂的分类方法众多
- 按是否含卤素分为——有卤阻燃剂和无卤阻燃剂
 - 有卤阻燃剂: 含溴或含氯, 以有机溴系阻燃剂为主, 有一些氯化磷酸酯, 单纯含氯阻燃剂应用较少
 - 无卤阻燃剂是所有不含卤素阻燃剂的总称, 包括众多产品: 磷系、磷-氮系、无机金属氢氧化物(氢氧化铝、氢氧化镁)、硼系、硅系、钾系等。
 - 每种阻燃剂都有其独特的毒理和环保属性。



“无卤”是环保标准吗?

- 决定化学品毒理性能的是其化学结构而不是元素
- 不同品种无卤阻燃剂具有完全不同的物理和化学性能, 不可能放在一起讨论其环保属性
 - 一些无卤阻燃剂本身就带有危险品标签, 如 H400, H410 等



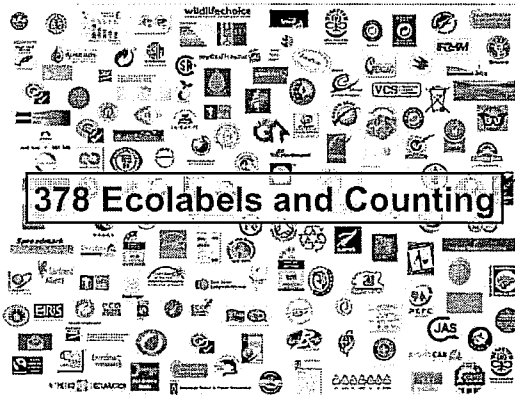
谁决定环境友好?

• 环保标签?



- 网上能查到的环保标签有378之多(几年前还只有272)
- 不同环保标签有不同的评判指标
- 有些甚至带有政治取向
- 一些环保标签并不遵循科学评判标准体系

答案: NO!



DSEF

欧盟环保标签 (有关电视机): 2009/300/EC.
New EU Ecolabel requirements for TVs


- 该环保标签非强制性, 是自愿体系.
- EC Decision Nr. 2009/300/EC, point 5 (a) & (b) 中有关阻燃剂的规定:

<p>RoHS</p> <p>不能含有 镉 (Cd), 铅 (Pb), 汞 (Hg), 铬 6+ (Cr).</p> <p>不能含有 按照 RoHS (2002/95/EC) 规定的重量百分比超过 0.1% 的 PBBs 或 PBDEs above 除非在 RoHS 框架下的特殊豁免</p>	<p>分类 & 标签</p> <p>Forbidden classifications:</p> <p>R40 (possible risk of cancer), R45 (may cause cancer), R46 (may cause heritable genetic damage), R50 (very toxic to aquatic organisms), R51 (toxic to aquatic organisms), R52 (harmful to aquatic organisms), R53 (may cause long term adverse effects in the aquatic environment), R60 (may impair fertility), R61 (may cause harm to the unborn child), R62 (possible risk of impaired fertility), R63 (possible risk of harm to the unborn child)</p>	<p>反应型阻燃剂被豁免</p> <p>分类及标签规定不适用于反应型阻燃剂 (在最终产品中浓度 < 0.1%)</p>
---	---	---

DSEF

环境友好阻燃剂应具备的条件


- 必要条件
 - 满足防火标准和法规要求
 - 满足其他相关法规如化学品监管法规要求
 - 满足或超过基本的物理机械性能
- 整个生命周期对环境的影响---努力达到环境零释放
 - 利用 VECAP 防止从制造到加工过程中的释放
 - 耐用, 可循环利用, 实现低风险的再加工和再利用
- 阻燃剂结构本身具有以下属性 (非 PBT)
 - 不迁移
 - 不易进入生物组织
 - 没有毒性



DSEF

环境友好

-并不意味着无毒
- 而是:
 - 毒性很低
 - 不易进入生物组织或产生生物累积
 - 向环境释放的可能性很小



“环境友好阻燃剂新概念”

- 有科学证据 (不具备持久性、生物累积和毒性---非 PBT 物质)
- 符合相关法律法规要求 (相关化学物质监管法规, REACH, TSCA 等)
- 化学结构本身具备环境友好元素 (如: 高分子量 MW 低挥发性, 可循环回收再利用, 历史研究数据, Sound disposal, 节能 等.)

聚合型或反应型阻燃剂是环境友好阻燃剂的发展方向之一

DSEF

毒理学与法规方面有关聚合物的陈述

- 在 REACH 及美国联邦注册条例 TSCA 中的聚合物豁免
- 在美国联邦注册条例 TSCA 中 40 CFR 723 条款 详细阐述了聚合物豁免及排除的理由:
 - 化合物只有被有机体首先吸收才会对人体健康及生态造成不利影响
 - 平均分子量大于 1000g/mol 的物质不易完整地通过消化道吸收
- Li p rski 的 5 规则
 - 是一项药理学相关法则
 - 它认为分子量超过 500 的物质不易渗透过细胞膜

DSEF

• VECAP™

• 释放控制自愿行动计划

L. Upton, C.A., L. Hernandez, F. Gumbay, E. D. and Feeney, P.J. Adv Drug Del Rev 25:3-25, 1997



阻燃剂相关行业可持续发展——阻燃剂释放控制自愿行动计划VECAP

- ※ 社会对化学品的关注
- ※ 化学品选择
- ※ VECAP的起源
- ※ VECAP机制
- ※ VECAP行动
- ※ 利益相关方支持



社会对化学品的关注

CMRs

- ※ 物质必须满足对致癌物、诱导机体突变或生殖毒性的已有的测试标准。

生物累积

- ※ 有机体吸收的某种物质的剂量高于该物质分解排出的浓度
- ※ 脂肪溶解性和低分子量通常会加快在生物体内的累积

毒性

- ※ 接触或吸收生物活性物质时能对有机体产生危害

持久性

- ※ 物质无法在环境中降解。

内分泌干扰

- ※ 化学品可能模拟人体荷尔蒙从而扰乱内分泌

化学品选择

需要一套系统来评估和选择已广为接受的化学品

- 有科学依据
- 考虑产品生命周期

使用基于风险的方法 (风险=危险X暴露程度)

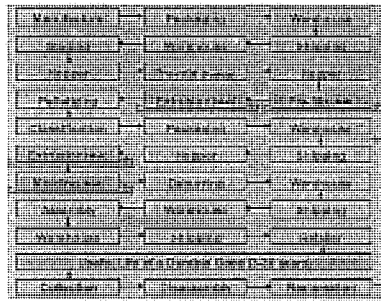
减少暴露, 降低风险

对特定产品或工艺制定环境档案

- 对产品生命周期每一阶段中对大气、水和土地的环境释放进行定量
- 分析不同替代产品或工艺带来的环境折衷效益
- 确定替代产品的影响

控制自愿行动计划 (VECAP™) 是一项能够应对风险并增强可持续性的项目

DSEF 阻燃剂的生命周期 稳定性是一切



高温、长时间处理, 故两者同时存在, 这些都需要稳定性。

4-12个加热周期
正常使用周期

VECAP™ 的愿景

为什么实施VECAP

我们认识并理解到, 化学残余物会带来社会、环境和经济上的问题

我们认为减少向环境排放是价值和有益的



我们相信该项目能使整个供应链的业绩迈上新台阶



释放控制自愿行动计划

- V**oluntary 自愿 - 由生产者和用户落实
- E**missions 释放 - 确定产品排放量
- C**ontrol 控制 - 制订程序, 以便更好地管理化学品, 控污减排
- A**ction 行动 - 动态、持续改进
- P**rogram 计划 - 注重优秀的实践方法

VECAP™

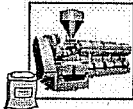
VECAP™ 是一项立足产品生命周期的计划

在...以下过程中关注原材料

生产制造



加工

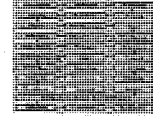


废弃

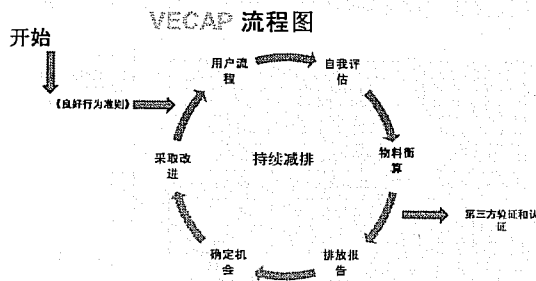


DSEF 化学品排放的来源

- 制造
 - 生产
 - 包装
 - 运输
- 加工
 - 卸货与给料操作时产生粉尘
 - 生产线给料设备泄漏
 - 溢出物清理不当
- 废物处理
 - 包装中有残留物
 - 系统冲洗用废水处置不当
 - 废物未经再处理



VECAP™ 的运作机制



DSEF VECAP™ 的运作机制

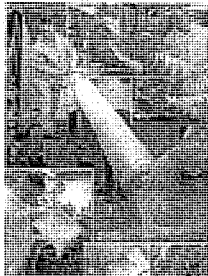
- 我们希望用户:
- ☒ 承诺履行VECAP的《良好行为准则》
 - ☒ 进行自我评估并收集物料衡算数据
 - ☒ 制定并实施减排计划
 - ☒ 必要时使用第三方审计和认证

VECAP™ 在行动

纺织行业背涂层操作实例

背涂层座椅面料使用滚动式筛网来黏贴阻燃胶乳配方

- 通常每周3天进行涂层操作，每天2次
 - 采用创新工艺，将用过的筛网送入自动清洗车间
 - 改进工艺对4个步骤进行调整，使得每次操作的损失减小95%以上
 - 每次可节省3.9千克并可以再利用，节省了成本
 - 另外两个步骤可以在未来落实改进
- 关键在于了解工艺流程，控制可能产生排放的环节



英国纺织加工行业协会报告说，通过使用VECAP™ 创新工艺，阻燃剂工艺的减排(向大气和水排放)已经从2004年的0.56%降到了2011年的0.05%。

DSEF VECAP™ 在行动- 包装袋



问题

- 废弃包装袋
- 一个完整的送料斗被用为垃圾桶
- 潜在的阻燃剂损失
 - 操作员过度暴露于粉尘中
 - 工厂周围和垃圾桶中充斥粉尘
 - 雨水将粉尘冲刷进入排水沟

解决方案

- VECAP 优秀案例文档

举例说明，焚烧一个含有阻燃剂残留物的包装袋，一年可减少150千克的阻燃剂排放。



结论

- 阻燃剂的全球市场增长
- 对于阻燃件的法规和环保要求越来越高，需要行业更多的关注与投入；
- 环境友好型的阻燃剂成为阻燃剂可持续发展的关键，但要均衡发展；
- VECAP为企业简单易行的最佳行动方案，实现社会与环境责任

谢谢！

luna