

· 知识介绍 ·

doi: 10.3866/pku.DXHX20160133

www.dxhx.pku.edu.cn

消防阻燃中的化学知识与应用

高洪泽*

(中国人民武装警察部队学院基础部, 河北 廊坊 065000)

摘要: 本文结合阻燃科学技术, 对阻燃剂及其应用、阻燃剂处理方法及加工技术、防火涂料、防火板和防火液的基本原理与加工技术中所蕴含和运用的化学知识和原理进行系统归纳和整理, 以期加强消防专业化学教学的针对性和实用性, 激发消防专业学生学习化学的兴趣, 同时为其他化学教学提供实践教学案例。

关键词: 消防; 阻燃; 化学; 教学改革

中图分类号: O6-05; G64

The Application of Chemistry in Flame Retardancy of Fire-Protection

GAO Hong-Ze*

(Fundamental Department, Chinese People's Armed Police Force Academy, Langfang 065000, Hebei Province, P. R. China)

Abstract: In order to strengthen fire chemistry teaching pertinence and practicability, stimulate students' interest in learning chemistry, and provide a practical teaching case for other chemical teaching, the chemical knowledge and principle used in flame retardant agent, fireproof coating, fireproof board and fire protection solution are summarized systematically combined with the flame retardant science and technology.

Key Words: Fire protection; Flame retardant; Chemistry; Education reform

目前, 我国化学教育改革正处于“加强基础、因材施教、分流培养”, 由专业教育向通识教育和宽口径专业教育相结合转变, 由单纯强调知识传授向注重知识、能力、素质并重转变的阶段^[1]。按照这一方针和专业教育所力求达到的目标, 化学课程的教学内容和方法势必需要作出相应的调整和改革。另外化学学科虽发展迅速, 对其他学科和社会的支撑和推动作用日益凸显, 但却处于被冷落、被边缘化的境地^[2]。因此诸如以下系列问题都是我们在化学教学中经常面对, 需要不断思考和解决的: 如何提高学生的学习兴趣, 如何变“教”为“学”, 如何使化学基础知识更具针对性, 如何使学生把学到的化学知识进行有效转化等等。

阻燃, 实质上是延缓、抑制燃烧的传播, 减少热引燃出现的概率, 是一种从根本上抑制、消除失控燃烧的技术。换句话说, 就是采用合适的化学物质(阻燃剂、改性剂)或合成技术(引入阻燃结构单元)从本质上改变聚合物材料的热物理和化学性质而使其成为火灾惰性材料, 或者为材料本身提供

*通讯作者, Email: hzgao_lf@163.com

基金资助: 中国人民武装警察部队学院教改项目

外在隔热隔氧保护层而使其免于发生燃烧的一系列科学方法与手段^[3]。

1 概 述

1.1 阻燃元素在周期表中的分布

阻燃剂大多是由周期表中第ⅤA的N、P、As、Sb、Bi和第ⅦA的F、Cl、Br、I以及B、Al、Mg、Ca、Zr、Sn、Mo、Ti等元素组成的无机化合物和有机物。分为反应型阻燃剂(元素以化学键的形式结合到聚合物链上)和添加型阻燃剂(阻燃剂掺混在聚合物中)。其应用类型如图1所示^[4]。

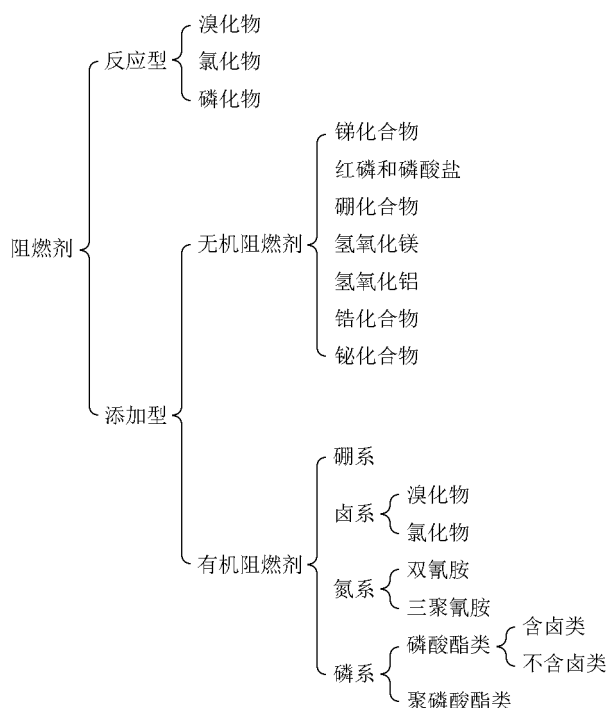


图1 阻燃剂应用类型

1.2 阻燃剂的特点和选择

1.2.1 特 点

无机阻燃剂大多不挥发,受热时分解,且分解时一般是吸热的,并生成不可燃气体 CO_2 、 H_2O 、 SO_2 、 SO_3 、 HCl 、 HBr 、 SbCl_3 、 SbBr_3 和 NH_3 等,多为添加型阻燃剂;有机阻燃剂主要分为添加型和反应型,克服了无机阻燃剂诸如添加量大等缺点。

1.2.2 选 择

选择可分解无机盐作为阻燃剂时,主要根据其中所含阳离子的性质,其最后的分解产物常常是一种气体和一种氧化物。若形成的挥发性金属氧化物能在火焰区凝缩为液滴或固体颗粒,就可通过表面或“壁效应”消耗火焰区产生的辐射能,有助于提高材料的阻燃性。

有效的阻燃剂必须在与被阻燃物质相匹配的温度下分解为气体和固态残留物。对于通常的塑料或聚合材料,一般分解温度为 $150\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$,因此像碳酸钙就不宜作为阻燃剂,它需要在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 左右才能分解放出 CO_2 ;碱金属和碱土金属的盐一般是离子型,它们的热稳定性过高而不宜作为阻燃剂,其硫酸盐在高温下既不挥发也难分解,碳酸盐中除 Li_2CO_3 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 部分分解为 Li_2O 和 CO_2 外,其余的在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以下均不分解。

铵盐的残留物是酸或酸酐，它们能促进可燃基质脱水，并导致基质热裂解时生成的炭量增加，可作为阻燃剂应用；过渡金属氧化物具有催化性能，含有过渡金属含氧阴离子的盐作为添加型阻燃剂可通过改变可燃物质的降解模式和降解速度发挥阻燃作用。

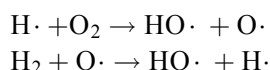
有机阻燃剂要根据具体情况进行选择。一是阻燃剂能使相应的聚合物燃烧和分解时生成不燃或密度足够高的气态产物，阻碍可燃气体与空气的交流，干扰聚合物燃烧过程的分解和引燃，并影响聚合物燃烧及其传播，如用磷酸酯、含磷多元醇作为聚氨酯的阻燃剂，以含卤酸酐(如四溴邻苯二甲酸酐，海特酸酐)作为不饱和聚酯的阻燃剂，以四溴双酚A作为环氧树脂的阻燃剂，以氯烯烃作为聚烯烃的阻燃剂等；二是通过降低高聚物燃烧和分解反应的热效应来干扰燃烧过程的燃烧阶段并影响燃烧的传播，如有机磷系阻燃剂；三是通过增加聚合物燃烧的残余物量(成炭量)以保持聚合物的整体结构，从而阻碍氧和热的通路，如以多芳香族异氰酸酯代替甲苯二异氰酸酯，采用蔗糖为基的聚醚作为阻燃剂；此外还可通过提高聚合物的最低分解温度和最低引燃温度，或增高聚合物分解或引燃所需能量，以使聚合物较难引燃等选择有机阻燃剂。

以上知识的讲解可激发学生主动根据化合物相关性质去探索其在消防中的应用，从而将化学知识的学习延伸到课外。

2 阻燃过程中的化学反应及原理

2.1 自由基反应

材料燃烧时热裂解产生的可燃物与大气中的氧反应，形成 H_2-O_2 系统，并通过支链化(自由基)反应使燃烧传递：



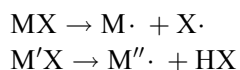
主要放热反应为：



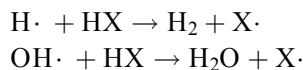
为减弱或终止燃烧，应终止支链化反应。

2.1.1 卤系阻燃

气相中若含卤阻燃剂不含氢，受热分解时放出卤原子自由基；若含氢，通常分解出卤化氢：

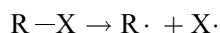


生成的卤原子自由基可与聚合物热分解产物反应，生成卤化氢。起阻燃作用的正是卤化氢：

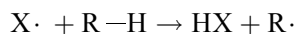


卤化氢捕获传递燃烧链或反应的活性自由基，生成活性较低的卤自由基，致使燃烧减缓或终止。

凝聚相中的含卤阻燃剂的C—X键首先断裂，生成一个卤素自由基和一个有机自由基：



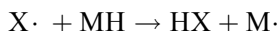
卤素自由基能从任一分子中夺取一个氢原子生成卤化氢：



若氢毗邻一个C—X键，就会在卤素阻燃剂中形成一个双键：



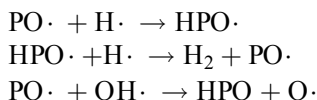
卤素阻燃剂热分解产生的自由基和熔融的聚合物反应生成HX：



从而达到阻燃目的。

2.1.2 含磷化合物气相阻燃

含磷阻燃剂是一种自由基捕获剂,任何含磷化合物在聚合物燃烧时都有 $PO\cdot$ 形成,它可以与火焰区的 $H\cdot$ 结合,起到抑制火焰的作用,化学机理如下:



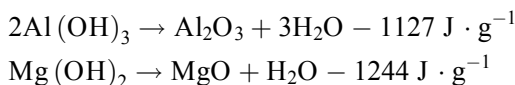
除以上两种典型的自由基阻燃机理外,还有卤锑协同阻燃剂等^[5]。

2.2 分解反应

2.2.1 无机金属氢氧化物阻燃剂

无机氢氧化物易处理,相对无毒,不产生有毒、有腐蚀性的气体,而且抑烟,成本低,最为常用的是氢氧化铝(ATH)和氢氧化镁(MH)。因此,无机氢氧化物在某些领域是无卤阻燃的第一选择。

一是通过自身分解,产生的大量水蒸气吸收了大量的热,降低了聚合物燃烧表面的温度,阻止了聚合物的进一步降解反应;生成的金属氧化物为耐火材料,覆盖于材料表面提高材料抵抗火焰的能力,起到隔绝空气阻止燃烧反应的目的^[6]。



二是通过分解反应释放出键合的结晶水发挥阻燃作用。ATH和MH分别以化学键方式与34.6%和31.0%的结晶水结合,受热时结晶水分别在约200℃和330℃开始释放。随温度升高,大量水蒸气的掺入和稀释改变了有机可燃物质与氧气混合气体的燃烧极限,降低了燃烧反应发生的可能。

2.2.2 含磷阻燃剂

红磷阻燃首先是通过分解反应: $P_n \rightarrow P_4 \rightarrow P_2$,然后夺取聚合物中的氧,交联生成炭化层,也可与环境氧生成含氧磷酸(主要是 HPO_3),这种含氧酸具有很强的吸水性,使燃烧聚合物表面炭化。炭化层的存在,一方面可以隔离聚合物,减少可燃性挥发组分的释放;另一方面,还具有吸热作用,降低聚合物表面的氧化热,起到凝聚相阻燃的目的。

其它如磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸三铵等也是先通过分解发挥作用,生成磷酸的不燃性液态膜,接着磷酸进一步脱水生成偏磷酸,最后生成玻璃态的聚偏磷酸。这期间,不仅磷酸液态膜起覆盖作用,而且偏磷酸是强脱水剂,可使聚合物材料脱水而炭化,形成石墨状的炭的包覆膜。

2.2.3 硼酸锌^[7]

硼酸锌价格低廉、无毒、无刺激,在低于260℃时仍含有结晶水,以共价键与羟基结合,具有阻燃、抑烟、成炭、抑引燃和防熔滴等功能。硼酸锌分子式通常为 $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ 或 $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$,当其加热到300℃以上时发生分解释放结晶水,吸收热量和稀释空气中的氧,最终生成的 B_2O_3 形成玻璃态薄膜,覆盖于聚合物上,起到隔热和排氧作用。燃烧分解过程为:



2.3 Friedel-Crafts反应

含芳烃的聚合物与材料发生的Friedel-Crafts反应可提高材料的成炭率,从而降低材料的可燃性。典型的如4,4-双(氯甲基)二苯醚,2,4,6-三(氯甲基)三甲基苯,3,6-双(氯甲基)均四甲基和1,4-双(三氯甲基)苯,这些试剂能使聚合物生成的炭增加70%并使挥发损失降低24%^[8]。

2.4 酯化反应

这类反应相对较多，这里仅列举一二例。

聚磷酸铵(APP, $(\text{NH}_4)_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$)可作为酸源、碳源和气源并用，组成膨胀型阻燃剂或膨胀型涂料。膨胀的化学原理为：APP受热分解，生成具有强脱水作用的磷酸和焦磷酸，使季戊四醇酯化进而脱水炭化，如图2所示：

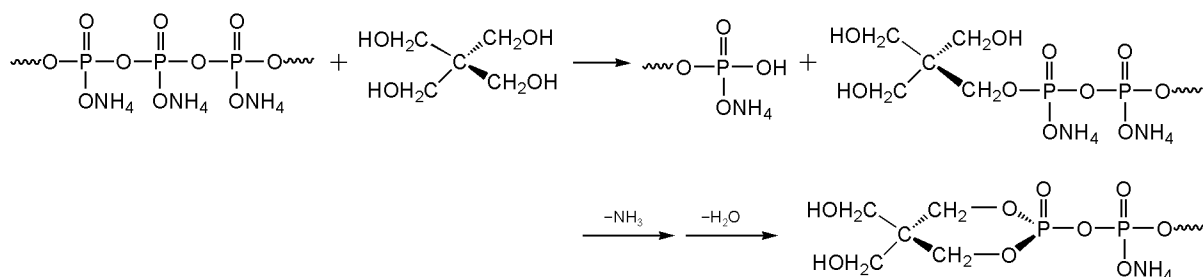


图2 季戊四醇酯化和脱水炭化

反应形成的水蒸气及氨气使炭层膨胀，最终形成一层多微孔的炭层，从而隔绝空气和减缓热传导，保护聚合物基体，达到阻燃的目的。

应用于聚丙烯/聚磷酸铵/季戊四醇体系的有机硼硅氧烷(OBS)能改善体系的阻燃性能，主要是由于OBS影响了体系热熔融状态下的流变行为。这一结果与体系组分间的化学作用(酯化)有关(图3)^[9]。

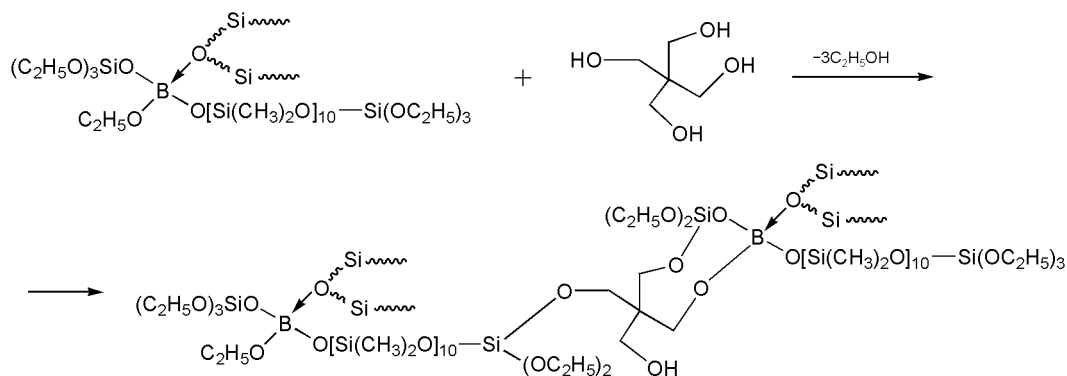


图3 有机硼硅氧烷与季戊四醇的酯化

3 阻燃剂处理过程中的化学反应

3.1 水解和缩合反应

为解决由于大量使用添加型阻燃剂带来的聚合物材料的加工性能和机械性能的下降，必须处理好有机/无机组分相界面的相容性，可以通过同时与无机阻燃剂表面和聚合物基体发生化学键合的双官能团分子形成的“分子桥”来改善。

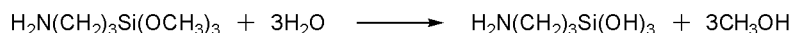
如全球每年用于处理填料已达1.28万吨的有机硅烷类偶联剂，是由有机硅烷中的烷氧基首先经过水解反应生成硅三醇，然后硅醇基与填料表面的氧化物或羟基产生缩合反应得到(图4)^[10]。

3.2 亲核取代反应

为促进与其他极性聚合物之间或聚合物填料之间的相容性，必须对聚合物进行改性处理，聚合物的马来酸酐功能化就是典型应用。接枝后的酸酐基团可以与氨基、环氧基、醇基发生反应。如接枝聚丙烯与尼龙66相容(酸酐胺解，图5)可以用来提高塑料与金属间的黏附性、改善聚合物与填料(阻

燃剂)和玻璃纤维间的相容性、改善树脂的抗冲性能。

水解反应:



基材上的成键反应:

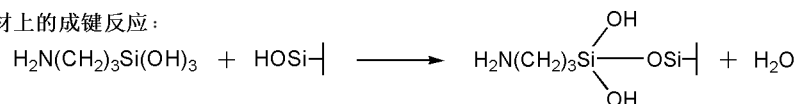


图4 有机硅烷类偶联剂的生成

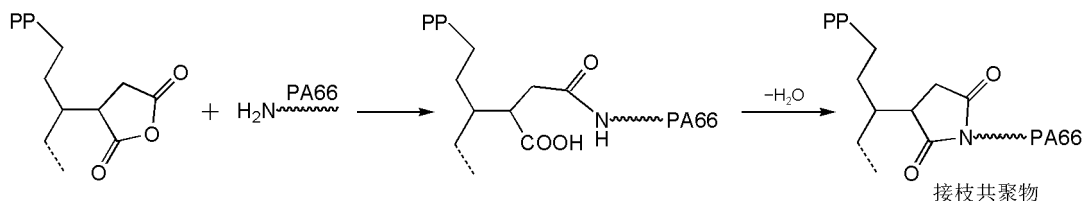


图5 接枝聚丙烯与尼龙66相容过程

4 阻燃剂制备过程中的化学反应

在阻燃剂制备过程中涉及到大量的化学反应,限于篇幅不能一一列举,本文主要择取其中具有代表性的基础有机化学反应进行介绍。

4.1 加成反应

刚性结构的芳香席夫碱 $\text{Ar}-\text{CH}=\text{N}-\text{Ar}$,可作为液晶基元来制备液晶环氧树脂热固化物,提高固化物的热稳定性和在高温分解时的成炭率。席夫碱结构除了其自身优良的性能外,其碳氮双键还能通过与硅氢或磷氢发生加成反应将阻燃元素硅或磷引入分子结构中^[11],实现利用硅氮或磷氮的协同阻燃效应来进一步提高阻燃效果。最近报道的一种含DOPO和三嗪环的酚醛型固化剂是由三聚氰胺先与对羟基苯甲醛在水中通过亲核加成反应生成席夫碱结构化合物,再与DOPO加成得到^[12](图6)。

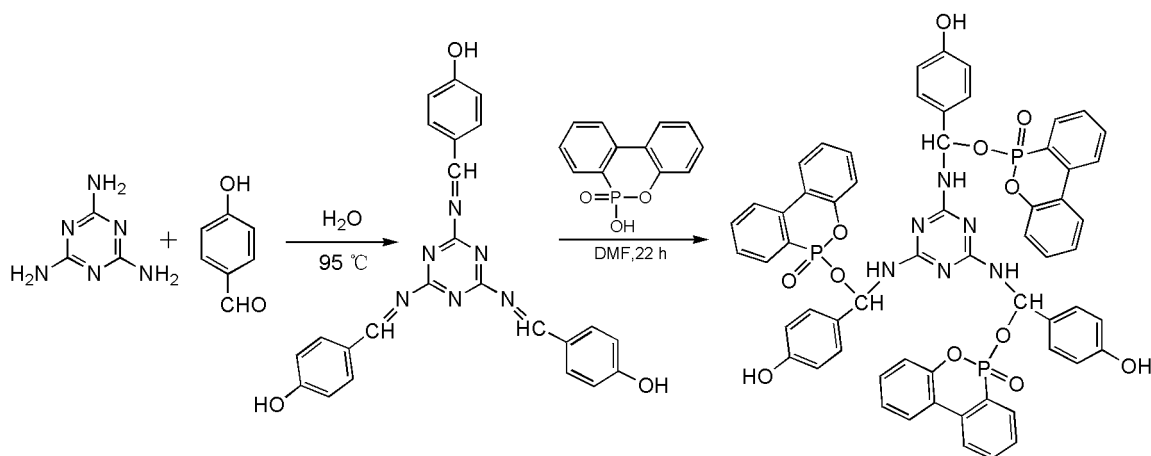


图6 含DOPO和三嗪环的酚醛型固化剂生成过程

更多通过加成反应制取阻燃剂的实例可见文献[13]。

4.2 酯化反应

1993年, Marosi^[14]将聚合物型陶瓷前体材料应用于化学膨胀型阻燃体系的研究表明:聚合物型陶

瓷前体参与了膨胀炭层的形成, 具有很有有效的隔热阻燃效果。该前体是由 α, ω -二羟基齐聚二甲基硅醇(聚合度10-12)与硼酸按质量比10:1混合, 加热到120 °C通过酯化反应制得(图7)。

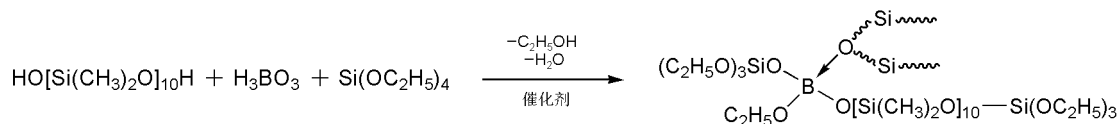


图7 聚合物型陶瓷前体的制备

4.3 酯交换反应

已有的研究表明9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)能够与原甲酸三乙酯反应, 制备图8a所示化合物, 该化合物可再与1,4-丁二醇发生酯交换反应, 合成出含磷杂菲基团的如图8b所示化合物^[15]。

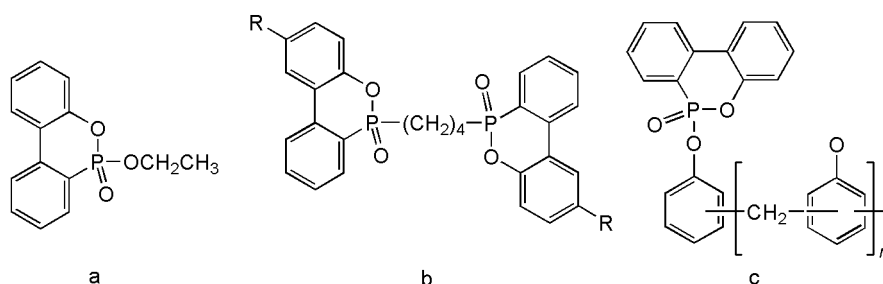


图8 阻燃树脂

4.4 硝化反应

胺类含磷固化剂可以使环氧树脂的阻燃性与热稳定性得到提高, 大都是由相应的化合物经硝化反应生成硝基化合物, 再通过氢化还原得到胺类化合物。如二氢苯基或二氢苯氧基氧化膦、含磷杂菲环的胺类固化剂和含磷类固化剂^[16]。

4.5 酰化反应

Shieh和Wang^[17]利用邻苯基苯酚和磷酰氯反应制得含磷化合物, 再用线型酚醛树脂与含磷化合物合成了新型含磷阻燃固化剂(图8c)。用该固化剂固化的环氧树脂体系比无含磷固化剂或含溴固化剂固化的环氧树脂具有更高的阻燃性能、更高的玻璃化转变温度及热稳定性。

总之, 在进行消防专业化学教学过程中, 将以上内容有机地融合进来, 可以提高学生的学习兴趣, 提高学生的学习能力、应用知识的能力和综合素质; 对教师而言, 需要投入足够多的时间和精力来准备更多教学内容, 这既是一个挑战, 也是教师提升自己能力的机会。

参 考 文 献

- [1] 教育部高等学校化学类专业教学指导分委员会. 高等学校化学类专业指导性专业规范. 北京: 高等教育出版社, 2011.
- [2] 裴 坚. 中国大学教学, **2014**, No. 9, 17.
- [3] 尤 飞. 阻燃高抗冲聚苯乙烯复合材料的制备及燃烧性能的表征. 合肥: 中国科学技术大学, 2004.
- [4] 胡 源, 宋 磊, 尤 飞, 钟茂华. 火灾化学导论. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [5] 欧育湘. 实用阻燃技术. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [6] 刘会媛. 河北化工, **2004**, No. 1, 18.
- [7] 何 琼, 温现明, 邓小川, 李法强, 马培华. 化工矿物与加工, **2006**, No. 1, 34.
- [8] 王永强. 阻燃材料及应用技术. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [9] Ravadits, I.; Tóth, A.; Marosi, G.; árton, A.; Szép, A. *Polym. Deg. Stab.* **2001**, 74, 419.

-
- [10] 王建祺. 无卤阻燃聚合物基础与应用. 北京: 科学出版社, 2005.
- [11] Xiong, Y.; Jiang, Z.; Xie, Y.; Zhang, X.; Xu, W. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127* (6), 4352.
- [12] 张兴宏, 闵玉勤, 华正江. 化学进展, **2014**, *26* (6), 1021.
- [13] 钱立军, 叶龙健, 韩鑫磊, 许国志, 孟 烨. 化学进展, **2010**, *22* (9), 1776.
- [14] Bras, M. L.; Bourigot, S.; Camino, G.; Delobel, R. *Fire Retardancy of Polymers: The Use of Intumescence*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1998.
- [15] Schartel, B.; Braun, U.; Balabanovich, A. I.; Artner, J.; Ciesielski, M.; Döring, M.; Perez, R. M.; Sandler, J. K. W.; Altstädt, V. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44* (3), 704.
- [16] 党 婧, 王汝敏, 程 雷, 韩小勇. 绝缘材料, **2009**, *42* (5), 17.
- [17] Shieh, J. Y.; Wang, C. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78* (9), 1636.