

玻璃钢锚杆阻燃机理及其配方研究

马念杰 教授 李英明

朱春华

[中国矿业大学(北京校区)资源与安全工程学院] (北京理正软件有限公司)

学科分类与代码:620.3010

基金项目:教育部“跨世纪优秀人才培养计划”项目资助(200248)。

【摘要】 笔者指出了玻璃钢锚杆阻燃特性对煤矿生产安全具有十分重要的意义,分析一般复合材料的阻燃机理即隔离膜机理、自由基捕获机理、冷却机理、协同作用机理,重点研究了锑-卤协效体系的阻燃特性。并根据玻璃钢锚杆的原料的特性,选择了适当的阻燃剂进行了试验。发现氯化石蜡和三氧化二锑的添加比例为1:3的玻璃钢锚杆具有理想的阻燃特性,从而得出了具有良好阻燃性能玻璃钢锚杆试验室配方。

【关键词】 玻璃钢;锚杆;阻燃机理;配方

Study on Flame-retardant Mechanism and Flame-retardant Recipe of FRP Bolt

MA Nian-jie, Prof. LI Ying-ming

(School of Resource & Safety Engineering, Beijing Campus, China University of Mining & Technology)

ZHU Chun-hua

(LIZHENG Software Co., Ltd.)

Abstract: The important significance in production safety in coal mine of the flame-retardant property of FRP bolt is described. The flame-retardant mechanism of general composite, especially that of stibium-halogen system is introduced. According to the properties of the raw material of FRP bolt, appropriate fire retardant agents are tested and a rational experimental recipe of FRP bolt having flame-retardant characteristics is found.

Key words: FRP Bolt Flame-retardant mechanism Recipe

1 引言

玻璃钢锚杆作为一种矿用产品,其主要成分是不饱和聚酯树脂,一种重要的热固性树脂。不饱和聚酯树脂具有优良的综合性能,但易燃,且燃烧时产生大量有害浓烟,同时影响锚杆的支护强度。煤矿生产是一种特殊的行业,特别是在煤巷中,由于煤本身是可燃物质,引起火灾的可能性更大,易引起瓦斯、煤尘爆炸。另外,由于井下空间有限,燃烧造成的高温缺氧及产生的烟和毒气,极亦造成工作人员窒息死亡,因此,必须从安全的角度考虑矿用产品玻璃钢锚杆的使用。

世界各主要国家都制定了严格的阻燃剂标准和法规。我国也制定了相应的国家标准和行业标准。根据煤矿行业标准MT113—1995,阻燃性(fire-resistant properties)指聚合物制品具有通过下述试验的能力:

经酒精喷灯燃烧试验,试件应是完全不可燃的或是

能自行熄灭的;

经酒精灯燃烧试验,试件应是完全不可燃的或是能自行熄灭的。

由于玻璃钢锚杆材料固有的易燃性,由此而带来的火灾隐患已成为全球关注的社会问题。现阶段主要是通过降低其易燃性,减缓其燃烧速度的方法来解决火灾隐患问题,即改进阻燃剂的功能。最近十几年来,阻燃剂技术取得了长足的进展。各种研究单位根据阻燃机理的不同,通过实验室试验,结合经济效益等方面,选择不同的阻燃方法,采用具体不同的阻燃试剂的配比。

2 阻燃剂的作用机理

燃烧是一种常见现象,是一种快速进行的物理、化学过程,出现燃烧时,通常伴有放热、发光等特征。凡是存在燃烧现象的地方,总会有某种燃料、空气中的氧(在大部分场合)

参加。燃烧是一种有氧参加的化学反应。燃烧反应的首要条件是应该同时存在燃料和氧(或氧化剂)。燃料和空气可构成可燃体系,其他氧化剂(如硝酸盐、氯酸盐、过氧化物、氮氧化物)和燃料也可构成可燃体系。发生燃烧的另一个重要条件是可燃体系的温度,当温度足够高时,才能出现燃烧。温度低时,如在室温时,可燃体系只能进行缓慢的氧化反应。

燃烧反应的三要素(燃料、氧、足够高的温度),缺一燃烧便不能发生。阻燃剂的作用机理就是在发生燃烧时抑制一种或几种燃烧要素的发生,达到阻止或减缓燃烧的目的。阻燃剂对燃烧反应的影响表现在下列几个方面:

在燃烧反应的热作用下,位于凝聚相内的阻燃剂热分解,而这个分解过程是吸热的,这样可使凝聚相内温度上升减慢,延缓了材料的热分解速度;

阻燃剂受热分解后,释放出所谓的链锁反应自由基阻断剂,使火焰反应链锁反应的分枝过程中断,减缓了气相反应速度;

催化凝聚相热分解固相产物焦化层或泡沫层的形成,加强了这些层状硬壳阻碍热传递的作用,从而使凝聚相温度保持在较低的水平,使作为气相反应原料(可燃性气体热分解产物)的形成速度降低,起了类似于“釜底抽薪”的作用;

在热作用下,阻燃剂出现吸热性相变,物理性地阻止凝聚相内温度的升高。^[1]总之,阻燃剂作用表现在许多方面,下面是几种主要的作用机理。

2.1 隔离膜机理

在高温下,有的阻燃剂可以在聚合物表面形成一层隔离膜,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,从而达到阻燃目的。阻燃剂形成隔离膜的方式有两种:

一是利用阻燃剂热降解产物促进聚合物表面迅速脱水碳化,进而形成碳化层。由于单质炭不产生火焰的蒸发燃烧和分解燃烧,因此,具有阻燃保护效果。含磷阻燃剂对含氧聚合物的阻燃作用就是通过这种方式实现的。

二是某些阻燃剂在燃烧温度下分解成不挥发的玻璃状物质,包覆在聚合物表面,这种致密的保护层起到了隔离膜的作用。硼系和卤化磷类阻燃剂具有类似特征。

2.2 自由基捕获机理

在聚合物燃烧过程中,大量生成的游离基促进气相燃烧反应,如能设法捕获并消灭这些游离基,切断自由基链锁反应,就可以控制燃烧,进而达到阻燃的目的。卤系阻燃剂的阻燃机理就属于此类。

2.3 冷却机理

阻燃剂发生吸热脱水、相变、分解或其他吸热反应,降低聚合物表面和燃烧区域的温度,防止热降解,进而减少了可燃性气体的挥发量,最终破坏维持聚合物持续燃烧的条件,

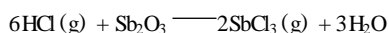
达到阻燃目的。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及硼无机阻燃剂颇具代表性。

2.4 协同作用机理

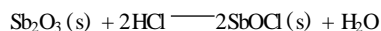
将现有的好的阻燃剂进行复配,使各种作用机理共同发生作用,达到降低阻燃剂的用量并起到更好的阻燃效果。

3 锑-卤协效体系的阻燃机理

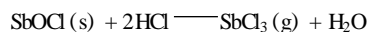
当 Sb_2O_3 与含卤化合物配合使用时,表现出强烈的协效作用。 Sb_2O_3 -卤素阻燃协效体系在燃烧过程中将生成 SbOCl 和/或 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, Sb_2O_3 -Cl 阻燃协效体系的阻燃机理是由于在燃烧过程中生成了气相的 SbCl_3 稀释了可燃气体。 SbCl_3 蒸气的密度较大,在高聚物表面起到了隔热、隔氧的作用。 SbCl_3 能结合自由基,阻断了燃烧过程中的链反应;同时 SbCl_3 还能促使成炭反应;而且,过程中生成的氯化锑 SbOCl , $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ 等的分解反应均为吸热反应,能吸收燃烧过程中的部分热量,降低燃烧的速率。所有这些因素的协同作用,使 Sb_2O_3 -Cl 体系达到了理想的阻燃效果。可见, SbCl_3 的生成是阻燃体系起作用的关键。对于 SbCl_3 的生成历程,至今还存在争议。RMLum^[3]用“激光热解质量分析”技术研究了 Sb_2O_3 -PVC 体系后认为,含 Cl 化合物分解放出 HCl 气体与固相的 Sb_2O_3 化合,生成了 $\text{SbCl}_3(\text{g})$ 是主要反应,其反应方程式如下:



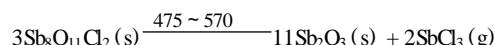
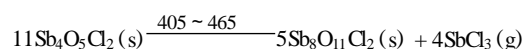
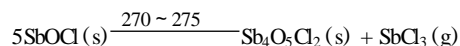
L. Costa^[3]在用 XRD, IR, SEM, EDS 等仪器分析手段研究了聚丙烯含卤化合物-三氧化二锑体系的热解固相成分,检测气相成分后认为, $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 是该体系在燃烧过程中产生 SbCl_3 的关键性中间产物,过程中即使生成了 SbOCl ,也快速分解为 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 和 SbCl_3 。同时,他认为在实际燃烧过程中并不存在 HCl 气体与三氧化二锑反应生成 SbCl_3 的反应。RMLum, Hastie 等人在有关文献中认为存在有关反应:



而 SbOCl 又可进一步与 HCl 反应:



且 SbOCl 又可按如下步骤分解:



XifangHu 等用 APCI/MS/MS 质谱法研究了 Sb_2O_3 -Cl 系统的气相成分及碎片,也认为主要存在 HCl 气体与三氧化二锑反应生成 SbCl_3 的反应。JianqiWang 等用 XPS (ESCA) X 射线光电能谱法研究了 Sb_2O_3 -Cl 体系在 PP 中的阻燃,认为反应过程与 L. Costa 得出的一致。同时他还估计出了过程的中间产物氯化锑的 Cl/Sb 原子比为 0.7~1.2。认为是组成介于 SbOCl 和 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 之间的化合物。

4 阻燃配方研究

4.1 配方设计

通过玻璃钢锚杆阻燃机理的研究,以及按照添加阻燃剂后不影响制品的其他性能的配方设计原则,发现锑-卤协效体系的阻燃效果最佳,设计出了以氯化石蜡和三氧化二锑为主要阻燃剂的阻燃配方。

4.2 配方试验

(1) 试验用原料:191树脂、三氧化二锑、过氧化苯甲酰、氯化石蜡、硬脂酸锌、三氯甲烷等。

191树脂是一种液体,外观呈淡黄色,粘度0.250 0~0.452 5 cpa. s,固体含量60%~67%,吸水率约0.17%,比重约1.23,工业级。三氧化二锑,固体,外观呈淡黄白色结晶粉末,化学纯,含三氧化二锑99%以上,含少许三氧化二砷,氧化铅,三氧化二铁,硒等。氯化石蜡,工业级,固体粉末,含氯化石蜡45%。

(2) 试验结果: 本试验采用有机阻燃剂为阻燃剂,阻燃树脂的原料配比方案及阻燃效果如表1所示; 按表1五种阻燃配比方案,发现阻燃效果比较好的为方案四与方案五,为确定最优方案制备玻璃钢杆体进行拉拔力试验^[2],试验结果如下图所示; 取氯化石蜡和三氧化二锑配比为1 3的配方制备试件,进行试验,试验结果如表2所示。

表1 阻燃树脂的原料配比方案及阻燃效果

191树脂	过氧化苯甲酰	三氧化二锑	氯化石蜡	有焰燃烧时间(s)
100	1	1.0	1.0	9.2
100	1	2.5	1.0	7.1
100	1	2.5	2.5	6.0
100	1	3.0	1.0	4.0
100	1	5.0	5.0	2.3

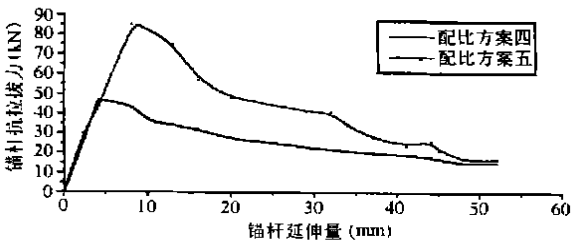


图1 锚杆延伸量与抗拉拔力关系曲线图

表2 实验结果

试件号				
有焰燃烧时间(s)	3.0	4.0	2.5	3.5
无焰燃烧时间(s)	10.0	12.0	8.0	9.0

表3 阻燃玻璃钢锚杆配方

增强材料	基体材料	阻燃剂	备注
玻璃纤维无捻粗纱	191树脂	氯化石蜡 三氧化二锑	其他功能材料

4.3 试验结论

通过试验室试验可知,氯化石蜡和三氧化二锑的添加比例为1 3时,能起比较好的效果,达到阻燃目的,同时它们的添加量也相对较少,节约成本。

5 主要结论

玻璃钢锚杆阻燃特性对煤矿生产安全有着至关重要的影响,一般复合材料的阻燃机理就是利用阻燃剂在发生燃烧时抑制一种或几种燃烧要素的发生,达到阻止或减缓燃烧的目的。锑-卤协效体系具有较好的阻燃特性。通过试验,证明氯化石蜡和三氧化二锑的添加比例为1 3的玻璃钢锚杆配方(见表3),能达到理想的阻燃性。

(收稿:2003年11月;作者地址:北京市海淀区学院路丁11号;中国矿业大学(北京校区)资源与安全工程学院;邮编:100083)

参考文献

1 秦华军,张立新.阻燃剂的现状与展望[J].华北工学院学报,2001,22(2):112~115
2 马念杰等.新型玻璃钢锚杆研究[J].煤矿开采,2001,12(4):45~47
3 唐漠堂,阳卫军.氯化锑阻燃剂研究进展[J].现代化工,2000,20(6):15~19



马念杰 教授,博士生导师。1959年2月生,1978年2月本科毕业于辽宁工程技术大学采矿系,1988年获中国矿业大学工学博士学位。1991年获“做出突出贡献的中国博士学位获得者”称号,1992年获国务院“政府特殊津贴”,1994年获“中国青年科学基金会孙越崎青年科技奖”,1998年被评为江苏省普通高校“青蓝工程”跨世纪学术培养人选,2002年列入教育部“跨世纪优秀人才培养计划”,2002年12月,获北京市“产、学、研”先进个人。现从事采矿工程专业的科研与教学工作,主攻方向为煤巷锚杆支护。负责完成国家、省部级和横向项目20多项,获奖10多项,其中包括国家发明奖 省部级科技进步特等奖一项,一等奖一项,二等奖两项,三等奖两项。发表专著5部,论文60多篇,取得专利6项。



胡明辉 广西壮族自治区特种监督检验所所长兼广西计量仪器厂厂长。1956年8月生,1978年8月毕业于河南焦作工学院机电专业,2002年10月完成东南大学广西在职科技经济与决策专业研究生班的学习。1985年7月获机电工程师资格。长期从事企事业单位的技术与安全管理工,曾任煤矿副矿长、矿长、机电处长、生产科长、副厂长、厂长及所长等职务。参加、主持过机电产品、仪器仪表产品设计制造,企事业单位机电项目的设计与安装,负责或组织了多起大型机电设备事故和各类型安全事故的技术分析。



丁勇 博士研究生,1974年出生。1995年毕业于长沙铁道学院铁道运输专业,1995~1998年在乌鲁木齐铁路局工作,1998年考入中南大学交通运输工程学院,攻读硕士学位,2001年6月获工学硕士学位,2001年9月至今,在北京交通大学交通运输学院交通运输规划与管理专业攻读博士学位,主要研究方向为交通运输系统模拟、仿真技术在安全管理中的应用。近几年来,参加了多项国家级、省部级科研项目,在全国性学术刊物上发表论文10余篇。



孙强 教授,博士。1963年生,1988年毕业于合肥工业大学建工系工业与民用建筑专业,获工学学士学位;1995年毕业于该校土木系结构力学专业,获工学硕士学位;2002年毕业于同济大学建工系结构工程专业,获工学博士学位;现在中国科技大学火灾科学国家重点实验室做博士后研究。自1995年以来,主要从事结构振动、桩基础动荷性能及钢结构防火方面的研究工作,承担了国家级、省部级科研项目多项,其中6项已通过省级鉴定,“高效预应力超静定结构若干性能的研究”获安徽省科技进步三等奖。在国内学术刊物上发表论文40余篇。安徽省中青年骨干教师。



冯震 讲师,北京交通大学博士研究生。1972年12月出生,1999年毕业于现东华理工学院,获工学硕士学位。同年在防灾技术高等专科学校任教。主要从事交通环境以及岩土工程方面的教学与研究。读博期间参与多项国家自然科学基金和部级科研课题的研究工作,在全国性学术刊物上发表多篇论文。



杨家忠 讲师,博士研究生。中国民航飞行学院航空心理学教研室教师,从事航空中人的因素教学及科研工作。1972年10月出生,1998年毕业于西南师范大学心理学系,获硕士学位。2002年9月,开始在中科院心理研究所工程心理学与人因实验室攻读博士学位,主要从事航空中的认知因素、人为差错方面的研究。



郑贤斌 博士研究生,四川遂宁人,1978年生,2001年本科毕业于中国矿业大学安全技术及工程专业,2001年考入石油大学(华东)储运学院,攻读硕士学位。2003年提前攻读机械设计及理论博士学位,师从陈国明教授,主要研究方向为油气管道安全运行技术保障。已在《中国安全科学学报》、《人类工效学》等期刊上发表论文数篇。