



重新 审视 阻燃剂

没有谁愿意让他的床、睡椅、椅子、电脑或电视着火。美国国立标准与技术研究院 (U.S. National Institute of Standards and Technology, NIST) 建筑与火灾研究室的资深研究员Richard Gann说：“如果房间内一个普通的带软垫的椅子被引燃，那将基本上毁掉你的整栋房子。”他解释到，床垫或睡椅最易燃的部分是聚氨酯泡沫塑料。一旦火焰穿透椅子或床垫的纤维覆盖物到达此缓冲材料，会迅速引发“爆燃”——房间内几乎所有易燃物同时被引燃——的灾难性后果。

直到最近，溴化阻燃剂，特别是多溴联苯醚 (PBDEs)，被用做降低燃烧速率的一种主要材料，以减缓床、睡椅、椅子和电器等消费品的塑料成分被烧光的速度。但是，越来越多的证据显示，PBDE类化合物可从这些产品中释放出来并进入到产品使用者的体内，它们会干扰人体的甲状腺素功能，引起不良健康效应。因此，许多国家禁止或暂停该类化合物应用于新的消费品中。[有关PBDEs的健康效应的详细内容，请参见本期12页“不速之客：室内灰尘中的PBDEs”]

尽管溴代和卤代阻燃剂仍被用于一些产品，但是，政策、标准和来自于环保团体的压力共同驱动了对新替代物的需要。欧洲已在2004年禁用了五溴代联苯醚和八溴代联苯醚两种PBDE配方，同年，这两种化合物也被撤出了北美市场。2008年4月，欧洲法院禁用了第三种PBDE类化合物——十溴代联苯醚。在美国本土，缅因州已在本州生产和售卖的床垫和家用软垫家

具中禁止使用十溴代联苯醚（目前北美市场唯一允许使用的PBDE类化合物），并将在2010年禁止该化合物用于电器业。如果能找到符合消防安全标准的更安全可行的替代物，华盛顿州会禁止在床垫中使用十溴代联苯醚，并将以后禁止在家具和电器业中使用十溴代联苯醚列入议事日程。亚洲国家和美国其他州在禁用PBDEs方面都有相似的立法。

生物物理化学家、加州大学伯克利分校的访问学者Arlene Blum对此有争议：“新的阻燃化学物也可能引起健康问题，与其增加新化学物，我们还不如思考到底要不要用这些化学物，或有没有其他也可达到消防安全目的的方法。”她指出：“我们过去禁用的许多化学物都是阻燃剂——例如石棉、多氯联苯、多溴联苯、三（2,3-二溴丙基）磷酸酯、多溴联苯醚——所有这些化学物都存在于环境中人体内。在得到足够的健康数据之前，我们需要仔细考虑是否要把这些化学物添加到消费品当中。”

政策推手

美国消费产品安全委员会（CPSC）日前公布的两项新标准，鼓励革新以保护含聚氨酯泡沫的消费品免受火灾。关于床垫的第一项标准于去年生效。Gann说，该项标准的创新之处在于在美国第一次重视了热释放率这一指标，在消防安全专家看来，热释放率是决定火焰蔓延失控至爆燃点到底有多快的一个主要指标。

CPSC规定，在用煤气火焰模拟燃烧床垫的时候，要求床垫所产生的热释放率峰值不能超过200千瓦。床垫工业与NIST合作以建立符合这一规定的新的标准测试方法。CPSC估计，新标准的执行每年将减少火灾相关的270例死亡和1330例伤害的发生。Gann说，由于这是一项执行标准，而不是床垫设计，因此允许制造商在床垫制作上有所选择，以遵守CPSC的规定。

NIST床垫测试方法研发组的项目负责人Tom Ohlemiller说，床垫制造商用于迎合标准的一种方法就是可以使用行业中公认的隔离防护材料。隔离材料本身是不易燃的，例如聚酰胺材料凯夫拉尔。可燃性的隔离层可以用专有的阻燃措施来保护，如十溴代联苯醚。但是，Ohlemiller说，对于隔离材料下面的聚氨酯泡沫垫，标准中没有要求上述的阻燃措施，因为一些学者认为其中的一些PBDE阻燃剂会释放到人们的家里。过去，科学家们曾经报道在屋尘中检测到聚氨酯泡沫中使用的其他阻燃剂的存在。

影响到软垫家具的第二项新标准仍在制定中。根据CPSC执行主席Nancy Nord的说法，新规定将不允许阻燃剂用于软垫家具中。根据这一新提议，为符合这一执行标准的要求，家具制造商可使用耐阻燃覆盖纤维或本身耐燃的隔离材料以保护家具内部的填充物。该标准已于2008年3月4日在联邦注册（*Federal Register*）上公示以征求公众建议，公示截止期为5月19日。

美国的一个工业团体、家具联盟的行政事务副主席Russell Batson说，家具标准关注香烟，因为作为火源，家具着火有90%是由香烟引起的。他说：“不依靠化学物，家具也能耐阴燃。”Gann指出，过去4年通过的法令规定，加拿大和美国的24个州只能卖“防火”香烟（忘掉熄灭烟头的时候会自动熄灭的香烟），因而“无论如何，香烟的阻燃性会有很大的改进。”据非营利的防火香烟联盟统计，这些法令影响了近60%的北美人群。

此外，戴顿大学（University of Dayton）研究所的小组负责人Alexander Morgan说，据世界卫生组织的资料，许多发达国家的吸烟率在降低，需要注意的是，比香烟更强的着火源，隔离材料起不到应有的作用。他说，蜡烛、热电设备和短路的笔记本

电脑能轻易地穿透这些保护性的隔离层。

英国几十年的家具消防数据，Morgan称之为世界上最严格的聚氨酯泡沫可燃性标准，表明这是隔离材料的最大弱点。他说：“他们确实使用阻燃剂，但是英国产品的消防安全性非常好，而且英国因家具引起的火灾损失非常低或者根本没有。当/即使家具着火引起爆燃，燃烧所释放的污染和致癌物的量远远超过阻燃泡沫产生出的可能危险物质。”Morgan认为，解决这一问题的办法是可以开发不易从材料中释放的阻燃剂，结合更好的回收和再循环措施，使阻燃剂不会在环境中持续存在。

除了这些问题，Batson认为，被提议的标准鼓励家具制造商研究在软垫家具中的隔离层如何隔断中间的垫料。他说：“材料科学的最新发明以及对阻燃剂毒性及生态毒性的关注，说服了工业界为市场设计更有效的隔离材料。”家具工业正在密切关注床垫制造商是如何用纤维或“高蓬松度”材料（例如棉絮），而不是用化学方法喷涂织物表面来制造防火隔层。他说：“这种方法及其派生出的一些技术在家具行业将同样有用。”

纳米材料

将阻燃剂与材料混合是一种有应用前景的方法。一家叫G3技术创新（G3i）的新公司正基于这一想法，采用GreenShield FR™处理聚酯织物。G3i的共同创始人和总裁Alex Qiao介绍说，在合作的生产商业大楼和建筑物中的所有家具、地板用织物、墙壁织物和窗饰的纺织工厂中，有90%的产品是用聚酯织物做底料的。

G3i的共同创始人和首席运营官Suresh Sunderrajan早在伊斯曼—柯达公司供职期间，就与其商业合伙人针对不同的用途开发了这项技术，其不同功能基因与纳米颗粒的结合能力也不同。他解释说：“我们

能将多套功能分子结合在纳米颗粒上。”例如，一套分子可以包住能让分子粘附于织物纤维的颗粒，第二套分子能发挥拒水拒油的功能，第三套分子能有阻燃的特性。Sunderrajan解释道：“所有这些都是建立在本身不易燃的、以石英系为主要成分的基础上。”Qiao说，“GreenShield FR™处理进入聚酯纤维内成为其永久组成成分。”

该公司也与一家叫Preferred Finishing的织物整理公司合作开发新的隔离防护材料。Qiao说，由于都是由聚酯树脂制成，因此新的隔层材料能成为它所保护的织物的组成部分。Sunderrajan指出，该方法的另一好处是避免使用密胺-甲醛树脂，后者常用于将其他的隔离材料粘贴到装饰性织物上。他解释到，一旦树脂降解，就会释放出甲醛，国际癌症研究署（IARC）已将其归为人类致癌物。该公司声称，其所有技术采用的都是在市场上易得到的、已单独测试过毒性的材料。一些家具制造商目前正在给G3r的产品进行测试。

纳米蒙脱土是可能改变消费品阻燃途径的另一种材料。Gann说，用自然界的粘土（蒙脱土）制成的阻燃剂将对未来的消防安全产生巨大的影响。NIST的化学研究员Jeffrey Gilman说，在过去十余年中，NIST和康奈尔大学的科学家们已研究这种粘土是如何能帮助降低火灾中释放的能量。

Gann解释说：“当物体燃烧时，与看起来的恰恰相反，它不再是一个固体，而是崩解成小碎片和分子，汽化并与空气混合后，就在空气中燃烧起来。”他说，“纳米蒙脱土形成的‘纳米网络’阻止了这个过程的发生。如果（纳米蒙脱土）颗粒适度展开并扩散至宿主（材料），就会在材料内部形成细网。这就明显减缓甚至阻止了材料的崩解和气相燃烧分子的释放。”

纳米蒙脱土的这种潜力目前仅限于理论上。一家叫Nanocor的公司负责美国营运的总经理Tie Lan介绍说，该公司在出售用于电子业、电线、电缆和装饰性壁纸的纳米蒙脱土系阻燃剂。他说：“纳米蒙脱土的固有特性将会让材料燃烧得更慢一些，并降低火焰温度，”并补充说，这种粘土也用来制做不凝结猫砂。

不仅Nanocor，一家主要的阻燃剂生产商雅宝公司（Albemarle Corporation）也出售粘土和金属氢氧化物（另一类主要的阻燃剂）融合而成的阻燃剂。Gilman说，纳米蒙脱土可协同促进金属氢氧化物阻燃剂的作用。同其材料特性的协同作用一样，这两种阻燃剂的融合也能增强塑料的加工性能。塑料制造商之所以选择纳米蒙脱土，是因为它们在塑料中添加的量相对较少，是属于质量百分比比较少的一类添加成分。Gann说，这意味着纳米蒙脱土不可能显著影响其所添加进的塑料材料的性能，而且相对便宜。

Gilman说，NIST的研究人员最近也开始关注其他纳米材料，包括纳米碳管、层状氢氧化物和含硅的笼形低聚硅倍半氧烷纳米成分。NIST评估这些材料的意大利客座研究员Mauro Zammarano说，一些纳米材料，特别是纳米碳管，很有希望被用于聚氨酯泡沫。NIST的测试显示，当聚氨酯泡沫被点燃时，纳米碳管能降低热释放的速率。

但是，一个非营利组织，伍德罗——威尔逊国际学者中心（Woodrow Wilson International Center for Scholars）的“新兴纳米技术计划（Project on Emerging Nanotechnologies）”的科学顾问主席Andrew Maynard警告说，共同的特性可以在增强纳米颗粒的功效同时，也增强其毒性。他说：“无论哪种纳米技术，颗粒物的毒性总是取决于颗粒的大小、形状和成分，还取决于其用途，是用做遮光剂、浸胶

布还是阻燃剂。”他介绍说，科学家们必须密切关注，以确定纳米材料的阻燃剂是否能从使用它们的织物或材料中释放，以及人们能否接触到这些纳米颗粒物。

Gilman说，NIST已开始同CPSC和斯克里普斯海洋研究所（Scripps Institution of Oceanography）合作，评估这些以纳米材料为原料的阻燃剂是否有毒。斯克里普斯海洋生物部的海洋生物学家Dimitri Deheyn用与哺乳动物（包括人类）的神经系统功能极为相似的海蛇尾进行一部分测试。他说，目前的实验结果显示，用以确保纳米材料能均匀分散至被添加的材料内的表面活性剂的毒性要大于纳米材料本身。

无卤电器

电子业正面临来自环保团体的压力，环保人士要求他们从其产品中去除可能有毒的化学物，包括一度广泛用于电器外壳与框架以及仍普遍用于印制电路板的溴化阻燃剂。据环境工作组介绍，至少有9家主要的电器公司已同意在部分产品中不用溴化和/或卤代阻燃剂。

Morgan说，这些公司的具体做法就是，在外壳和电路板中使用磷代阻燃剂，在机械设备的电线电缆中用与铝和氢氧化镁融合的矿物（例如纳米蒙脱土）。然而，他指出，公司和环境监督机构正在审察这些磷代阻燃剂的潜在的健康问题，例如，推测一些磷代阻燃剂在环境中可降解为神经毒物。他说，对不同的无卤阻燃剂工作性能测试的经验表明，由于磷代阻燃剂的效能、长期耐久性、可持续性和环境影响，目前对于印制电路板来讲，活性磷代阻燃剂是最合适的无卤阻燃剂。

一个印制电路板和其他电子器件制造商的电子工业联盟，印制电路协会（IPC）的政府关系和环境政策主任Fern Abrams强调，公平交易在寻找电子电路板无卤替代

物的过程中十分重要。她说，找到的“圣杯”将为电器制造和保存发展出本身阻燃的材料。

Morgan同意这一观点。他说，目前航天工业使用一些本质上不易燃的塑料，但对于诸如电子住宅等商品来讲，这些材料太贵了，没有什么利润可言。最近，科学家

们已开始着手研发本质上无毒和不易燃的塑料聚合物。

马塞诸塞大学阿默斯特分校的一个小组正在进行这种尝试，研究人员用双羟基脱氧安息香(BHDB)制备一种新型的塑料聚合物，BHDB着火降解释放的是水蒸气，而不是毒性气体。新材料的共同发明

者、马塞诸塞大学聚合物科学和工程学系的Bryan Coughlin说：“BHDB最值得一提的是——它是绝对消防安全的，而且不含卤族活性成分。”

阿默斯特的研究人员相信，在一些消费品领域，包括家具和电器，已经证明应用BHDB是低成本高效的。另一共同发明者、马塞诸塞大学阿默斯特分校聚合物科学和工程学系的Todd Emrick说：“我们现在正试图确定，在众多塑料配方中，BHDB是如何发挥效能的——包括聚氨酯泡沫。”NIST的消防安全专家说，他们相信该材料大有前途。但正像Morgan指出的，最大的挑战可能是找出能将该创新技术带向市场的有投资意愿的公司。

—Kellyn S. Betts

译自 *EHP* 116:A210–A213 (2008)

参 考 读 物

- Kashiwagi T. 2007. Flame retardant mechanism of the nanotubes-based nanocomposites. Final report. NIST GCR 07-912. Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology.
- Morgan AB, Wilkie CA, eds. 2007. Flame retardant polymer nanocomposites. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.
- Nelson GL, Wilkie CA, eds. 2001. Fire and polymers: materials solutions for hazard prevention. ACS Symposium Series #797. Washington, DC: American Chemical Society.
- U.S. EPA. 2005. Environmental profiles of chemical flame-retardant alternatives for low-density polyurethane foam, volume 2: chemical hazard reviews. EPA 742-R-05-002B. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency.

PBDEs代谢活化的增高效应

多溴联苯醚(PBDEs)是人造的阻燃剂被广泛用于消费产品中，包括纤维、气垫泡沫、毛垫子、计算机和电子设备。由于PBDEs在环境中普遍存在，PBDEs和它的代谢物存在于野生动物和人体内，但是这些化学物对人体的健康效应我们知道得很少。最近，一项新的研究揭示广泛使用的BDE-47的一个羟基化代谢产物6-OH-BDE-47诱导的有效反应比母体化合物多，这些有效反应是以细胞内钙浓度(指示 $[Ca^{2+}]_i$)和儿茶酚胺神经递质的释放为方式诱导的[参见 *EHP* 116:637–643; Dingemans等人]。这个发现表示代谢活化可以增加PBDEs的神经毒性作用。

$[Ca^{2+}]_i$ 控制生物过程如在对化学物和电信号的应答中变动神经递质的释放。在细胞培养研究中，高浓度的PBDEs诱导细胞内 Ca^{2+} 的增加。体外内分泌研究进一步揭示6-OH-BDE-47比它的母体化合物干扰激素受体系统的作用强。初步的证据显示接触高浓度的PBDEs可以引起动物神经行为改变并影响免疫系统。新生小鼠接触高浓度的BDE-47可改变行为、学习和记忆以及脑蛋白密度和酶活性。

作者使用了培养的受刺激后可分泌儿茶酚胺的大鼠嗜铬细

胞瘤细胞(PC12)来比较6-OH-BDE-47和BDE-47的细胞内 Ca^{2+} 平衡和儿茶酚胺释放的作用。小组成员首先测量了6-OH-BDE-47暴露引起的单个细胞释放囊状儿茶酚胺的频率，并发现高浓度的BDE-47(20 μM)可触发PC12细胞内儿茶酚胺的释放。在近期的研究中，他们发现较低浓度的6-OH-BDE-47(5 μM)可以引起更强的反应。此外，1 μM 6-OH-BDE-47引起的 $[Ca^{2+}]_i$ 初期瞬间增高暂时与儿茶酚胺释放有关。当6-OH-BDE-47浓度大于等于1 μM 时，他们观察到 $[Ca^{2+}]_i$ 有一个延迟的剂量依赖性的增高。其他的实验揭示初期增高是由内质网排空作用产生的，而延迟增高最初是由线粒体产生的。

以这些发现为基础，作者作出结论，6-OH-BDE-47可以干扰细胞内 Ca^{2+} 的水平并在比它的母体化学物低的浓度时触发神经递质的释放。这个结论提示PBDEs的神经毒性作用通过氧化代谢可以增强，这与儿童特别有关系，当儿童的大脑仍在发育时比成人接触的PBDE水平可能更高。由于近期的发现显示PBDE的羟基化代谢物包括6-OH-BDE-47在儿童血清内有生物积累，因此对神经毒性作用的进一步调查是非常重要的。

—Julia R. Barrett

译自 *EHP* 116:A214 (2008)