

新一代潜在阻燃高分子材料—— 聚合物/无机物纳米复合材料

欧育湘, 吴俊浩, 王建荣

(北京理工大学国家阻燃材料实验室, 北京 100081)

[摘要] 文章综述了一类新型潜在阻燃高分子材料——聚合物/无机物纳米复合材料。简述了这类材料的特征及制备方法, 详述了 PPgMA (顺丁烯二酸酐接枝聚丙烯) /LS (层状硅酸盐) 及 PS/LS 两种纳米复合材料的阻燃性能, 并讨论了材料结构与阻燃性的关系。

[关键词] 高聚物; 纳米复合材料; 阻燃

1 前言

目前阻燃高分子材料主要是采用添加型或反应型阻燃剂, 但这经常导致: (1) 提高材料成本; (2) 恶化材料某些性能 (例如降低抗冲强度); (3) 增加材料的加工困难; (4) 引起一些环境问题。这就是说, 以这种传统方法来赋予材料阻燃性是以牺牲或降低材料的一些宝贵属性为代价的。而人们在设计 and 研制这类常规阻燃高分子材料时, 往往是接受折衷的方案, 即在材料各项性能间寻求最佳的综合平衡^[1]。20 世纪 80 年代末及 90 年代初兴起的聚合物/无机物纳米复合材料开辟了阻燃高分子材料的新途径, 被国外有的文献誉为塑料阻燃技术的革命^[2]。所谓聚合物/无机物纳米复合材料是以特殊技术制得的纳米级 (至少有一维尺寸小于 100 nm) 无机物分散于聚合物基体 (连续相) 中形成的复合材料。当其中无机物组分为 5%~10% 时, 由于纳米材料极大的比表面积而产生的一系列效应, 使它们具有较常规聚合物/填料复合材料无法比拟的优点, 如密度小, 机械强度高, 透气性和透水性低等, 特别是这类材料的耐热性和阻燃性也大为提高^[3]。因此, 以聚合物/无机物纳米复合材料作为阻燃材料, 不仅有可能达到很多使用场所要求的阻燃等级, 而且能够保持甚至改善聚合物基材

的原有优异性能。目前研究得最多且最有希望工业化生产的这类纳米复合材料是聚合物/LS 复合材料^[4]。文章介绍 PPgMA/LS 纳米复合材料及 PS/LS 纳米复合材料的阻燃性能, 同时简述它们的制备方法及其结构特征。

2 聚合物/LS 纳米复合材料 (PSN) 的制备方法

2.1 一般制备方法简述^[5~8]

制备 PSN 的方法很多, 但目前采用最多的是插层复合法 (intercalation compounding)。根据复合过程, 该法又可分为插层聚合法 (intercalation polymerization) 及聚合插层法 (polymer intercalation) 两种。前者系将单体分散, 插层进入层状硅酸盐片层中进行原位 (in-situ) 聚合, 并使硅酸盐片层剥离 (delaminate 或 exfoliate) 而实现片层与聚合物基体以纳米尺度复合。后者是将聚合物熔体或溶液与层状硅酸盐混合, 再使硅酸盐剥离成纳米级片层并均匀分散于聚合物基体中。所制得的 PSN 有两种类型的结构, 一为插层型 (intercalated), 一为剥离型 (delaminated 或 exfoliated)。插层型可作为多向异性材料, 而剥离型则为强韧型材料。图 1 为 PSN 制备过程示意图, 有关制备细节可见参考

文献^[2]。

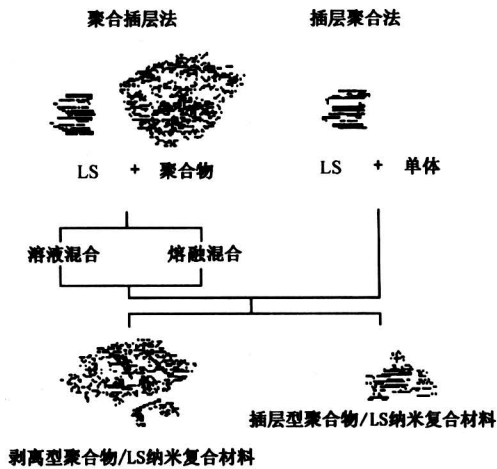


图 1 PSN 制备过程

Fig. 1 diagram of preparation of PSN

2.2 PPgMA/LS 和 PS/LS 的制备方法^[9]

2.2.1 原材料 PPgMA 使用前在烘箱中于 65 °C 下干燥 2 h，然后贮存于 P₂O₅ 保干器中备用。层状硅酸盐为经过有机处理的十四烷基铵锂蒙脱土 (C₁₄-FH)，十八烷基铵蒙脱土 (C₁₈-MMT) 及二(十八烷基) 二甲基蒙脱土 (2C₁₈-MMT)。

2.2.2 PS/LS 纳米复合材料的制备^[9] 可采用下述三种方法中的任何一种制备。(1) 溶液插层法：将 PS 的甲苯溶液 (PS 的数均摩尔质量为 10⁵ g/mol，溶液中 PS 的质量浓度为 3%—10%) 与经表面处理的 LS (其量为 PS 的 3%) 混合物超声处理 5 min 以形成良好的悬浮液，然后在室温下蒸发几小时以得到一粘稠的凝胶，再将凝胶在烘箱中于 70 °C 下放置 2~5 h，以除去凝胶中剩余的溶剂。(2) 静态熔融插层法：将经干燥的 PS 粉末和经表面处理及干燥的 LS 混合，再将混合物在研钵中研磨，然后置于 170 °C 的真空烘箱中加热 2~6 h 以进行插层复合，复合过程中应适当搅拌物料。(3) 挤出熔融插层法：将经干燥的 PS 粉末和经表面处理的 LS 先预混，然后在小型挤出机上于 150~170 °C 共混一挤出 2~4 min。

2.2.3 PPgMA/LS 纳米复合材料的制备

将 PPgMA 与 LS (二甲基二氢化牛脂铵 MMT) 预先在混合头中混合，再在 200 °C 下共混 10 min。将熔融共混体移出并冷却，然后在 180 °C 下塑压为用于阻燃性能测试的直径 7.35 cm、厚 0.37 cm 的圆片。

3 PSN 阻燃性能测定^[10,11]

采用锥形量热计评价 PSN 的阻燃性能。这是因为此量热计现在已被公认为研究材料阻燃性能最有效的方法之一，它所测定的材料的一些阻燃性能与材料的火灾安全性直接有关。所用量热计的实验热流量为 35 kW/m²，所测定的放热速率 (HRR) 峰值、质量损失速率 (MLR) 及比消光面积 (SEA) (表征生烟量) 三者的重现性误差为 ±10%，比燃烧热 (Hc) 及 CO 生成量两者的重现性误差为 ±15%。文章得出的实验结果均系 2 个或 3 个试样重复测定的平均值。

3.1 PPgMA/LS 纳米复合材料^[9]

图 2 所示是纯 PPgMA 及两种 PPgMA/LS 纳米复合材料的 HRR 随时间的变化情况，图 3 为上述三种材料质量损失速率与时间的关系。对 PPgMA 形成的 PSN，LS 的含量为 2%~4% 时，其 HRR 峰值即可比纯 PPgMA 降低 70%~75%，HRR 平均值可降低 40%—50% (见图 2 及表 1)。与此相应的是，PPgMA/LS 的 MLR 也可较纯 PPgMA 降低 70%~80% (见图 3)。业已公认，材料 HRR 峰值、HRR 平均值及 MLR 值的下降是与材料阻燃性的提高息息相关的，而 PPgMA/LS 上述三值的降低幅度是十分可观的。根据统计分析，常用塑料 (PS、PPO、PE、PVC、UPE (不饱和聚酯)) 在

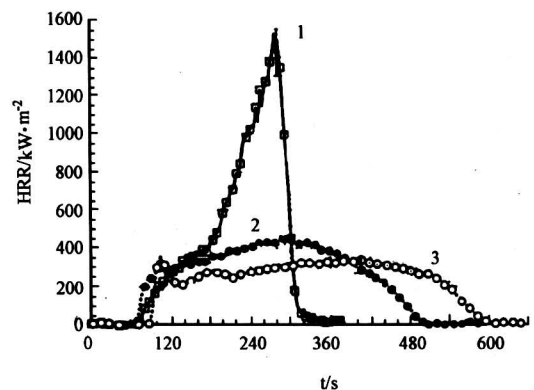


图 2 纯 PPgMA 及两种 PPgMA/LS (插层型) 的 HRR 图

Fig. 2 The Heat Release Rate (HRR) plots for pure PPgMA and two PPgMA /LS (Intercalated)

1—纯 PPgMA 2—含 2%LS 的 PPgMA/LS
3—含 4%LS 的 PPgMA/LS

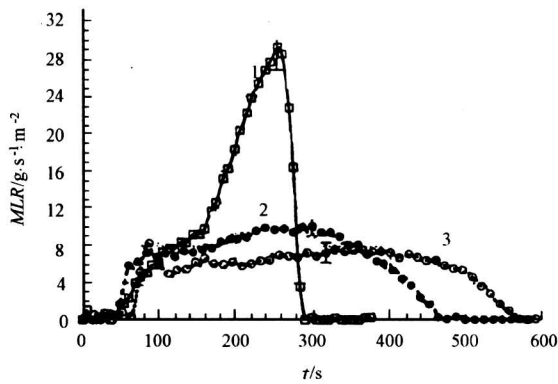


图3 纯PPgMA及两种PPgMA/LS
(插层型)的MLR图

Fig. 3 Mass Loss Rate (MLR) plots for
pure PPgMA and two PPgMA/LS
1—纯PPgMA 2—含2%LS的PPgMA/LS
3—含4%LS的PPgMA/LS

用传统的方法(采用添加型阻燃剂)阻燃后, HRR峰值至多能降至基材的1/4, MLR值一般是降至基材的1/2。这说明, 2%~4%的层状硅酸盐以纳米尺度分散于PPgMA中时, 对材料阻燃性的贡献非同小可。

表1比较了纯PPgMA及两种PPgMA/LS的锥形量热计测得的六个热参数。数据说明, 除了上文已经提到的纳米复合材料的HRR及MLR较聚合物基材有显著降低外, 材料的平均比燃烧热(H_c)、平均比消光面积(SEA)及平均CO生成量都不因层插入纳米级的层状硅酸盐而有大的改变。至于材料燃烧残余物量, 其值均较低(5%~12%), 纳米复合材料的此量虽有所增加, 这是因为材料中加入了硅酸盐所致。这说明, 这类纳米复合材料阻燃性的提高是由于凝聚相阻燃作用, 而非气相阻燃作用。同时说明, 这种纳米复合材料低的可燃性并不是由于一部分可燃物可保留于材料所形成的炭层所致。由电子显微镜照片可看出, 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料形成的炭层具有多层炭—硅酸盐结构, 且1nm厚的硅酸盐片在其中排列形成相当平整的一层(同时也存在分散结构的硅酸盐片)。炭层中这种新的纳米复合材料结构能使炭层结构增强, 而使之成为良好的绝缘体和传质屏障, 减缓聚合物分解所形成的挥发性产物的溢出。另外, 材料原始的插层型或剥离型结构在燃烧后似乎已不复存在。

表1 锥形量热计测定的PPgMA及PPgMA/LS的热参数^③

Table 1 Cone calorimeter data for PPgMA and two PPgMA/LS

试样	燃烧余量 ^① /%	HRR 峰值 ^② / $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$	HRR 平均值 ^② / $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$	平均 H_c / $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均 SEA $/\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$	平均 CO 生成量 $/\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$
PPgMA	5	1525	536	39	704	0.02
PPgMA/LS (2%) (插层/剥离型)	6	450 (70%)	322 (40%)	44	1028	0.02
PPgMA/LS (4%) (插层/剥离型)	12	381 (75%)	275 (49%)	44	968	0.02

① 测定误差 $\pm 0.5\%$ ② 括弧内的数字为较PPgMA降低百分数 ③其他测定条件见正文

3.2 PS/LS 纳米复合材料

含3%LS的PS/LS纳米复合材料(插层及剥离型)与PS相比, HRR峰值降低了48%, HRR平均值降低了38%(见表2)。但对3%硅酸盐与PS不溶混复合材料, 上述两值与纯PS相差无几。这说明HRR峰值及平均值的降低是由于LS的纳米特性及在基体中分散结构所致。为供比较, 表2还列出了以30%(十溴二苯醚+三氧化二锑)阻燃的PS的HRR峰值及平均值。与纯PS相比, 前者降低了56%, 后者降低了54%。这说明在降低

材料的释热方面, 在PS中分散3%纳米层状硅酸盐的作用可与30%的溴—锑阻燃体系相近。另一方面, 就平均 H_c 、平均SEA及平均CO生成量而言, 纯PS、PS/硅酸盐(3%)一般复合材料及PS/LS(3%)纳米复合材料三者基本上是相同的。这说明PS/LS的阻燃机理与PPgMA/LS相同, 即主要为凝聚相阻燃。但PS/溴—锑阻燃剂系统的平均 H_c 仅为PS的1/3左右, 而平均SEA及平均CO生成量则比PS分别提高了约80%和50%, 这与此类系统的燃烧不充分有关。

表 2 锥形量热计测定的 PS、PS/LS 及 PS/溴—锑阻燃系统的热参数^③

Table 2 Cone calorimetry data for PS, PS/LS and PS/bromine - antimony flame retardant system

试样	燃烧余量 ^① /%	HRR 峰值 ^② /kW·m ⁻²	HRR 平均值 ^② /kW·m ⁻²	平均 H _c / MJ·kg ⁻¹	平均 SEA /m ² ·kg ⁻¹	平均 CO 生成量 /kg·kg ⁻¹
PS	0	1120	703	29	1460	0.09
PS/硅酸盐 (3%) 不容混复合材料	3	1080	715	29	1840	0.09
PS/LS (3%) 纳米复合材料	4	567 (48%)	444 (38%)	27	1730	0.08
PS/溴—锑系统 (30%) 阻燃材料	3	491 (56%)	318 (54%)	11	2580	0.14

① 测定误差 ±0.5% ② 括弧内的数字为较 PS 降低的百分数 ③ 其他测定条件见正文

为了解 PS/无机物纳米复合材料结构对材料阻燃性的影响,研究了两种含不同纳米无机物的 PS 复合材料的结构:一种含锂蒙脱土(含量为 3%),即 PS/C₁₄-FH 纳米复合材料;另一种含二(十八烷基)二甲基铵蒙脱土(含量为 3%),即 PS/2C₁₈-MMT 纳米复合材料。

材料的电子显微镜照片指出:这两种纳米无机物在 PS 中的分散情况是不同的。PS/C₁₄-FH 完全是插层型纳米复合材料,而 PS/2C₁₈-MMT 则为同时具插层型及剥离型的纳米复合材料,其中有约 25% 的 MMT 片(长宽比较小者)均匀分散于 PS 基质中,呈单层或 2~3 层的堆架,而其余的 75% (长宽比较大者)则为整齐、平行的插层结构。图 4 是纯 PS、PS 与钠蒙脱土的填料型不溶混复合材料、PS/C₁₄-FH 纳米复合材料及 PS/2C₁₈-MMT 纳米复合材料的 HRR 曲线。令人感兴趣的是,PS/C₁₄-FH 与 PS/2C₁₈-MMT 的 HRR 曲线大不相同。PS/C₁₄-FH 的 HRR 峰值与纯 PS 相近,而 PS/2C₁₈-MMT 则下降了约 60%;此外,PS/钠蒙脱土不溶混复合材料的 HRR 峰值也变化不大。但因 C₁₄-FH 与 2C₁₈-MMT 的化学组成不同,长宽比不同,纳米形态不同,在基材中的分散情况也不同,所以尚难以确定 PS/C₁₄-FH 与 PS/2C₁₈-MMT 两种纳米复合材料的 HRR 有如此显著差别的真正原因。不过,在某些聚酰亚胺纳米复合材料中分散的无机物,无论是 FH 还是 MMT,以热失重(TGA)测定的热稳定性都有同样程度的提高^[11]。也许对 PS/LS 纳米复合材料,只有剥离型才具阻燃效能,所以插层型的 PS/C₁₄-FH 纳米复合材料的 HRR 值不见下降。但是,已有研究结果指出:插层型的环氧树脂/MMT 及乙烯聚合物/MMT 纳米复合材料的阻燃性均有提高。插层型的 PS/C₁₄-FH 无阻燃性这一点与文献 [9] 所报道的下

述结果倒是是一致的:FSM(含氟合成云母)对 PS 也缺乏阻燃效果,而 FSM 也具有大的长宽比及与 FH 相似的化学组成。

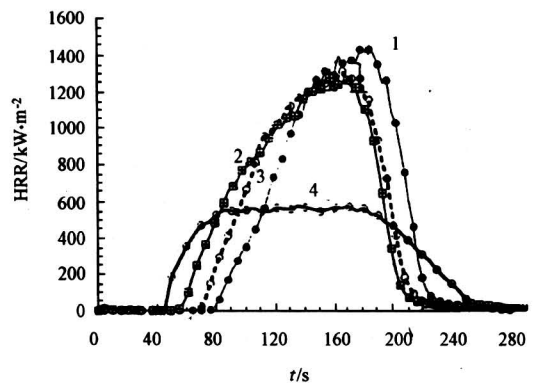


图 4 PS、不溶混 PS/无机物复合材料及 PS/LS 纳米复合材料的 HRR 曲线

Fig. 4 Heat Release Rate (HRR) plots for pure PS, PS/NaMMT immiscible-composite and two PS/LS

- 1) 纯 PS 2) 不溶混 PS/NaMMT (3%) 复合材料
3) 插层/剥离型 PS/2C₁₈-MMT 纳米复合材料
4) 插层型 PS/C₁₄-FH (3%) 纳米复合材料

4 结论

对聚合物/LS 纳米复合材料,当 LS 添加量小于 5% 时即可明显改善材料的阻燃性。所有含蒙脱土(MMT)的纳米复合材料,其可燃性均可降低。此类材料阻燃机理的很多问题尚未为人所知,一旦阻燃机理被揭示,聚合物/LS 纳米复合材料不仅会具有含添加型阻燃剂高聚物的良好阻燃性能,而且会同时改善材料的物理—机械性能而成为新一代阻燃高分子材料。纳米级 LS(或其他无机物)既可单独作为添加型阻燃剂,也有可能与其它添加型阻燃剂并用。

参考文献

- [1] 欧育湘. 阻燃剂 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1997
- [2] Gilman J W, Kashiwagi T, Lichtenhan J D. Nanocomposites: A revolutionary new flame retardant approach [J]. SAMPE Journal, 1997, 33 (4): 40~46
- [3] 舒中俊, 刘晓辉, 漆宗能. 聚合物/粘土纳米复合材料研究 [J]. 中国塑料, 2000, 14 (3): 12~18
- [4] 李同年, 周持兴, 陈德铨. 聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料 [J]. 中国塑料, 1999, 13 (7): 25~31
- [5] Usuki A, Kato M, Okada A, et al. Synthesis of polypropylene-clay hybrid [J]. J. App. Poly. Sci., 1997, 63 (1): 137~139
- [6] Jeon H G, Jung H T, Lee S D, et al. Morphology of polymer/silicate nanocomposites: high density polyethylene and a nitrile copolymer [J]. Polymer Bulletin, 1998, 41 (1): 107~113
- [7] Fisher H, Gielgens L, Koster T. Nanocomposites from Polymers and layered minerals: TNO-TPd report [R], 1998
- [8] Carrado K A, Langui X. materials with controlled mesoporosity derived from synthetic polyvinylpyrrolidone-clay composites [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 27 (1): 87~94
- [9] Gilman J W, Ackson C L, Morgan A B, et al. Flammability properties of polymer-silicate (clay) nanocomposites polypropylene, polystyrene, and polyamide-6 clay nanocomposites [M]. Proc. of Flame Retardants 2000, 49-68
- [10] Babrauskas V. The generation of CO in bench-scale fire tests and the prediction for real-scale fires [J]. Fire and Materials, 1995, 19 (5): 205~213
- [11] Lee J, Takekoshi T, Giannelis E. Fire retardant polyetherimide nanocomposites [A]. Mat. Res. Soc. Symp. Proc [C]., 1997, 457: 513~518

A Novel Potential Flame-retarded Polymeric Material—— Polymer/Inorganics Nanocomposite

Ou Yuxiang, Wu Junhao, Wang Jianrong

(National Laboratory of Flame-retarded Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

[Abstract] A novel potential flame-retarded polymeric material——polymer/inorganics nanocomposite is reviewed. The characteristics and preparation methods of this kind of material are briefly described. The flame retardancies of both PPgMA (polypropylene graft maleic anhydride) /LS (layered silicate) and PS/LS nanocomposites are summarized in detail, and the effects of structures of PS/LS nanocomposites on material's flame retardancy are discussed.

[Key words] polymer; nanocomposite; flame retardancy

瑞士科学家研制出能拍摄到分子的照相机

瑞士电子和微生物技术中心的科学家们最近研制出一种小照相机, 这种照相机能够拍摄出有生命的动植物组织中的分子。

在此以前, 给分子这类的小微粒照相所采取的唯一的方法是先将它们破坏, 然后使用电子显微镜才能看到 DNA, 而且必须在真空状态下才能操作电子束。科学家们也曾经发明出一种扫描探测显微镜, 用来生成微小物体的图形。

现在这种新技术融合了普通的采光照相和扫描探测两种技术, 从而能够拍摄出蛋白质分子的逼真照片。