

聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料阻燃性能的全面评价

Comprehensive Evaluation of Flame Retardancy of Polymer/Layer Silicate Nanocomposites

欧育湘, 李向梅⁽¹⁾, 赵毅 Ou Yuxiang, Li Xiangmei, Zhao Yi

- 北京理工大学阻燃材料研究国家专业实验室, 北京 100081

- National Laboratory of Flame Retardant Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

● 摘要: 从热释放速率、质量损失速率、引燃时间、火灾性能指数、氧指数和 UL94 阻燃级别等方面, 对聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料 (PLN) 的阻燃性能进行了全面评价, 探讨了 PLN 的阻燃机理, 指出了未来 PLN 的研究方向。

● Abstract: The flame retardancy of polymer/layer silicate nanocomposites (PLS) was evaluated based on heat release rate, mass loss rate, time to ignition, fire property index, oxygen index, UL94 grade, and etc. The flame-retarding mechanism of PLN was discussed. The development direction of PLN in the future was presented.

● 关键词: 聚合物; 层状硅酸盐; 纳米复合材料; 阻燃性; 阻燃机理

● 中图分类号: TQ320.1 ● 文献标识码: A

● Key words: Polymer; Layer silicate; Nanocomposite; Flame retardancy; Flame-retarding mechanism

近年来, 含卤阻燃高分子材料对环境的负面影响引起了人们愈来愈密切的关注, 而无卤、可回收利用和环境友好型的阻燃材料成为业内的研发热点。现有的卤系阻燃剂的替代品主要是磷-氮系膨胀型阻燃剂及无机阻燃剂, 但它们只有当用量较高 (30%~65%) 时才能满足实用的阻燃要求, 这使材料的物理力学性能及其他性能严重恶化。上世纪七八十年代兴起的聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料 (PLN) 被很多专家认为是一类具有良好发展前景的新型阻燃材料。1986年, 日本丰田公司^[1]首次制得了PA6/层状硅酸盐纳米复合材料。但直到1997年, J W Gilman^[2]等才比较详细地研究了以PA6为基体的PLN的阻燃性能, 此后, 很多学者又系统地研究了多种其他PLN的阻燃性能及热稳定性。现在, 人们已制得了一系列聚合物的PLN, 其中包括热塑性聚合物和热固性聚合物, 如聚丙烯 (PP)^[3-7], 聚乙烯 (PE)^[8-11], 乙烯-乙

酸乙烯共聚物 (EVA)^[11-13], 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)^[14], 聚苯乙烯 (PS)^[15-16], 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS)^[17], 苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN)^[18], 聚酰胺6 (PA6)^[19-20], 聚酰胺66 (PA66)^[21-23], 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)^[24], 聚碳酸酯 (PC)^[25], 聚酰亚胺 (PI)^[26], 环氧树脂 (EP)^[27], 聚氨酯 (PU)^[28-29], 生物降解聚合物^[30]等, 它们不论是插层型、剥离型, 还是混合型, 都表现出了较好的阻燃性能。

1 PLN 的一般阻燃性能指标

1.1 概论

美国的一个工业协调组织对比研究了下述 PLN 的阻燃性: 插层型和剥离型; 含不同类型层状硅酸盐 (LS) 的 PLN; 交联度不同的 PLN; 不

同熔融黏度的PLN；LS含量不同的PLN；含成炭聚合物的PLN与不含成炭聚合物的PLN。以聚合物/蒙脱土（MMT）复合材料为例，初步试验结果见表1^[27,31]。

▲ 表 1 多种 PLN 的阻燃性能
Tab.1 Flame retardancy for a variety of PLN's

	PHRR 下 降比例 /%	引燃时间 是否缩短	是否 成炭	插层型与剥 离型对比	分子量 的影响	MMT 含量 /%
EVA/MMT	70	否	是	—	—	5
PA6/MMT	80	是	否	相当	—	10
PS/MMT	80	否	是	略有不同	略有影响	5
PP/MMT	70	否	否	—	—	5
EP/MMT	0~20	否	是	—	—	5

结果表明：（1）MMT降低热释放速率峰值（PHRR）的作用十分明显，即使对不成炭的聚合物也是如此，但对EP的影响较小；（2）PLN的引燃时间一般不比聚合物基体短；（3）成炭是PLN具有阻燃性的主要原因；（4）插层型PLN的阻燃性与剥离型相当；（5）一般而言，在聚合物中加入5%MMT，即可使PLN的阻燃性得到较大提高，再增加MMT的用量，对PLN的阻燃作用影响甚微；（6）尚未发现材料黏度对PLN阻燃性的影响。

1.2 热释放速率

热释放速率（HRR）影响材料的点燃时间、火灾环境温度和火灾传播速率，HRR越低，材料阻燃性越好。在表征材料阻燃性能的多项指标中，HRR，特别是PHRR，是评估材料防火安全性的重要指标之一，因为PHRR与材料是否易于闪燃有关。锥形量热仪测试结果表明：无论插层型、剥离型，还是插层/剥离混合型，也无论是热塑性塑料还是热固性塑料，PLN的PHRR与基体相比都能大幅度下降。当MMT含量为2%~5%时，PLN的PHRR的最大降低幅度与基体相比可达30%~40%，甚至达到70%~80%。用锥形量热仪测得的多种PLN的PHRR及其比聚合物基体的降低值见表2。

▲ 表 2 热流量为 35 kW/m² 时多种 PLN 的 PHRR 及其下降比例
Tab.2 PHRR and its decrease percent for a variety of PLN's at 35 kW/m²

聚合物基体	MMT 用量 /%	改性剂	形态	PHRR/ (kW·m ⁻²)	PHRR 下 降比例 /%
PP ^[3,15]	3	VB16	不溶 / 插层	1246	24
	2	2M2C18	不溶 / 插层	870	23
	5			459	60
PP-g-MAH ^[5,32]	2	M2HT	插层	450	70
	5	MOHT	剥离 / 插层	382	48
PE ^[8,9]	3	M2HT	不溶 / 插层	1340	35
	2	JSAC	剥离	670	54
	5			620	58
PE-g-MAH ^[8]	3	VB16	不溶 / 插层	1380	34
	3	MOHT	不溶 / 插层	1450	31
PE/PE-g-MAH ^[13]	5	M2HT	插层	620	70
EVA ^[33-34]	5	3MC16	插层	640	40 ^①
EVA(VA 含量 19%) ^[35]	5	MOHT	插层	584	78 ^①
EVA(VA 含量 18%) ^[13]	5	M2HT	插层	574	63
EVA(VA 含量 28%) ^[13]	5	M2HT	插层	493	78
PMMA ^[14]	3	Bz16	插层	676	28 ^①
	3	VB16	剥离 / 插层	584	43
	3	OH16	剥离 / 插层	502	51
	3	P16	插层	586	43
	3	M2HTB	插层	449	56
	3	P18	插层	556	46
	3	Sb18	不溶 / 插层	1111	20
	3	StyTro	剥离 / 插层	960	32
	3	M2HT	插层	567	48
SAN ^[18]	3	MOHT	剥离 / 插层	450	10
PU ^[29]	5	3MC16	插层	472	50
ABS ^[17]	2	3MC16	剥离 / 插层	832	23 ^①
	5			772	28 ^①
PA6 ^[38]	2	-	剥离	686	32
	5	-		378	63
PA66 ^[21]	2	-	剥离	496	38
	5	-		335	58
PA12 ^[38]	2	-	剥离	1060	38
EP (酸酐固化) ^[27]	5	M2HT	剥离 / 插层	984	19 ^①
	5	MOHT	剥离 / 插层	1063	13 ^①
EP (芳香胺固化) ^[27]	5	M2HT	剥离 / 插层	1283	0 ^①

注：①热流量为 50kW/m²。
Bz16：十六烷基苯乙基二甲基铵；MHTB：氢化牛脂基二甲基苯基铵；M2TH：二甲基脱氢牛脂基铵；MOHT：甲基牛脂基双2-羟乙基铵；3MC16：十六烷基三甲基铵；2M2C18：双十八烷基

二甲基铵；JSAc：N-g-三甲氧基硅丙基十八烷基甲基铵；OH16：N,N-二甲基-正十六烷基-(4-羟甲基苯基)铵；P16：正-十六烷基三苯基磷；P18：硬脂酰基三丁基磷；StyTro：苯乙烯卓磷(苯乙烯基环庚三烯)；Sb18：三苯基(十六烷基锑)；VB-16：N,N-二甲基-正-十六烷基-(4-乙基苄基)铵

1.3 质量损失速率

质量损失速率(MLR)与HRR相似,也与火灾环境温度及火灾传播速率关系密切,是表征材料阻燃性的重要参数之一。与HRR相似,PLN的MLR也比聚合物基体明显降低,且其下降幅度也与HRR相对应。以含2%及4%LS的PP-g-MAH/LS为例,其PHRR值分别下降70%及75%,质量损失速率峰值(PMLR)也分别下降约70%及80%。又如含2%及5%LS的PA/LS,其PHRR值分别下降了32%和63%,PMLR值分别下降约40%及60%。再如,含5%MMT的TPU/MMT的PMLR值下降了60%。

1.4 OI 及 UL94 阻燃级别

一般而言,在聚合物中加入2%~5%,甚至10%的纳米LS,对材料的OI及UL94阻燃级别都没有明显改善,因而难以满足很多阻燃材料的要求,这是PLN作为阻燃材料的严重局限性。因为纳米LS(也包括其他一些无机纳米填料,如碳纳米管等)主要是在凝聚相中发挥阻燃作用。并且由于含纳米LS的高分子材料阻燃时形成网状结构炭层,同时黏度增大,具有抗熔滴作用,阻碍材料从热裂解区以熔滴流失的方式带走热量,因而对一些依靠熔滴而维持较高OI及UL94阻燃级别的聚合物,纳米LS的加入有时反而降低了OI及UL94阻燃级别。例如,就OI而言,含5%LS的PA6/LS只比纯PA6提高2个单位^[40],含5%MMT的TPU/MMT只比纯TPU提高1.5个单位^[41]。就UL94阻燃级别而言,5%MMT(或其他无机纳米填料)对PBT影响甚微,其复合材料的阻燃级别仅能达到UL94 V—

2级。

1.5 引燃时间及火灾性能指数

在聚合物中分散纳米LS时,为了提高LS与聚合物基体的相容性,必须对LS进行表面改性。目前常用改性剂为含烷基的季铵盐,因其在较低温度下即可发生Hofmann消去反应,故而可使某些PLN的引燃时间(TTI)缩短(但不是普遍现象)。有的新型阻燃剂分解温度较高,这与阻燃相悖。常见的例子是以EVA为基体的PLN, EVA的TTI(锥形量热仪测定)为84s,而EVA/2.5%LS及EVA/5%LS的TTI则分别下降至70s及67s^[42]。

火灾性能指数(FPI)被认为是比PHRR更能反映材料阻燃性能的一个指标,其定义为 $FPI=TTI/PHRR$ (也有文献将FPI定义为 $PHRR/TTI$),因为其中既包括了PHRR,又包括了TTI,所以能比PHRR更好地与材料发生闪燃相关联。FPI值越大,材料的火灾危险性越低。聚合物与LS构成PLN后,通常FPI值增大。例如,从锥形量热仪测得的某TPU的FPI为0.073,而此TPU与5%MMT构成的PLN的FPI为0.130,提高了近90%;而磷酸酯阻燃TPU的FPI为0.071,表明磷酸酯对TPU的FPI几乎没有贡献;但在磷酸酯阻燃TPU中加入5%的纳米MMT,则复合材料的FPI可提高至0.199,是聚合物基体的2.8倍^[41]。

1.6 其他阻燃参数

如上所述,PLN的阻燃性主要表现在HRR及MLR与聚合物基体相比显著降低,而锥形量热仪所测定的其他参数,如材料的平均有效燃烧热(AEHC)、平均比消光面积(ASEA)、燃烧残炭率(RYc)及平均CO生成量(AYco)均不因插入纳米级的LS而有大的改变。例如,表3所列几类PLN的AEHC值有的没有变化,即使有变化,其幅度也很小。ASEA则均有较大幅度的提高(20%~40%);AYco几乎维持恒定;至于RYc,其值基本决定于LS的添加量。

▲ 表 3 锥形量热仪测定的多种 PLN 的阻燃性能参数

Tab.3 Parameters of flame retardancy for a variety of PLN's tested by cone calorimetry^[43]

试样	AEHC/ (MJ · kg ⁻¹)	ASEAI/ (m ² · kg ⁻¹)	AYco/ (kg · kg ⁻¹)	RYC/%
PP-g-MAH	39	704	0.02	5
PP-g-MAH/2%LS	44	1000	0.02	6
PP-g-MAH/4%LS	44	1000	0.02	12
PS	29	1450	0.09	0
PS/3%LS	27	1750	0.08	4
PA6	27	200	0.01	0.3
PA6/2%LS	27	270	0.01	3.5
PA6/5%LS	27	300	0.02	5.5

2 PLN 阻燃机理的探讨

对于PLN的阻燃机理,目前还有不同的观点,但它们并不矛盾,是可以互相补充的。普遍的观点认为:在受强热时,PLN中的LS和炭会形成耐高温屏障,以阻止热和物质的传递。在聚合物燃烧或气化时,由大量产物降解引起的气泡和从聚合物内部流向表面的熔体推动LS加速到PLN的表面^[19,32,35]。Qin H等的研究认为:PLN阻燃性能的改进是由于凝聚相的阻燃作用,HRR降低主要是由于热氧化分解的延迟造成的,在延迟热氧化降解和降低HRR上,剥离的LS对挥发物的屏蔽影响仅仅起了很小的作用^[44]。Wilkie等也提出了一个机理,认为在黏土内部的顺磁铁能起到捕捉自由基的作用而阻止聚合物的降解,他们的研究结果显示:当黏土的添加量为0.1%时,PHRR就可以降低40%^[37]。虽然各种阻燃机理不尽相同,但可以肯定的是,LS在基材中的分散性、分散状态及界面性能是影响PLN阻燃性的决定性因素^[43]。

3 结语

PLN的阻燃性是一个普遍现象,不管基体是热塑性聚合物,还是热固性聚合物,也无论PLN的结构形态是插层型、剥离型,还是混合型,它

们的PHRR及PMLR在LS含量很低时与聚合物基体相比均大幅度下降。与某些传统的阻燃高分子材料相比,PLN具有很多优势:(1)环境友好;(2)为了达到同样的阻燃性能,LS的用量一般较常规阻燃剂小得多;(3)PLN能用加工高分子材料的通用方法(如挤出、注塑、模塑、浇铸等)加工。尽管如此,PLN仍很难市场化,主要原因之一是前面提及的PLN的OI及UL94阻燃级别较聚合物基体提高不多,很难满足使用要求。不过,这个问题可通过在PLN中添加常规阻燃剂来解决。迄今为止,关于PLN中LS与常规阻燃剂的协效性的研究还很少,许多深层次的问题有待探索,这是将来PLN研究的一个主要方向。

参考文献:

- [1] Brata M, Lindsay C, Pans G, et al. Effect of chemical structure on combustion and thermal behaviour of polyurethane elastomer layered silicate nanocomposites [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(5): 1 179–1 191.
- [2] Gilman J W, Kashiwagi T, Lichtenhan, J D. Nanocomposites: a revolutionary new flame retardant approach [C]. 42nd International SAMPE Symposium, 1997, 33:40–46.
- [3] Qin H, Zhang S, Zhao C, et al. Thermal stability and flammability of polypropylene/montmorillonite composites [J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 85(2): 807–813.
- [4] 王东庆, 马敬红, 梁伯润. 聚丙烯/马来酸酐接枝聚丙烯/蒙脱土复合材料的结晶动力学和结晶形态 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3): 125–128.
- [5] Tidjani A. Polypropylene-graft-maleic anhydride-nanocomposites: II – fire behaviour of nanocomposites produced under nitrogen and in air Polymer [J]. Degradation and Stability, 2005, 87(1):43–49.
- [6] 邓畅, 赖礼汇, 徐静, 等. 聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料在低频振动场的性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(5): 178–181.
- [7] 刘长丰, 周正发, 邵华, 等. PP/PP-g-GMA-St/MMT 纳米复合材料的制备与表征 [J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(2): 211–213.
- [8] Zhang J, Wilkie C A. Preparation and flammability properties of polyethylene-clay nanocomposites [J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 80(1):163–169.
- [9] Zhao C, Qin H, Gong F, et al. Mechanical, thermal

- and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 87(1):183-189.
- [10] 解云川, 范晓东, 孔杰, 等. 聚乙烯/蒙脱土复合材料的结晶行为 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3): 117-120.
- [11] Zanetti M, Costa L. Preparation and combustion behaviour of polymer/layer silicate nanocomposites based upon PE and EVA [J]. Polymer, 2004, 45: 4 367-4 373.
- [12] Wang S, Hu Y, Zong R., et al. Preparation and characterization of flame retardant ABS/montmorillonite nanocomposite [J]. Applied Clay Science, 2004, 25:49-55.
- [13] Preston C M L, Amarasinghe G, Hopewell J L, et al. Evaluation of polar ethylene copolymers as fire retardant nanocomposite matrices [J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 84(3):533-544.
- [14] Zhu J, Start P, Mauritz K A. Thermal stability and flame retardancy of poly(methyl methacrylate)-clay nanocomposites [J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77(2):253-258.
- [15] Wang D, Wilkie C A. In-situ reactive blending to prepare polystyrene-clay and polypropylene-clay nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 80(1):171-182.
- [16] Morgan, A B, Harris R H, Kashiwagi T, et al. Flammability of polystyrene layered silicate (clay) nanocomposites: carbonaceous char formation [J]. Fire Materials, 2002, 26:247-253.
- [17] Wang S, Hu Y, Lin Z., et al. Flammability and thermal stability studies of ABS/montmorillonite nanocomposite [J]. Polymer International, 2003, 52: 1 045-1 049.
- [18] Bourbigot S, Vanderhart D L, Gilman J W, et al. Solid state NMR characterization and flammability of styrene-acrylonitrile copolymer montmorillonite nanocomposite[J]. Polymer, 2004, 45: 7 627-7 638.
- [19] Kashiwagi T, Jr R H H, Zhang X, et al. Flame retardant mechanism of polyimide 6-clay nanocomposites [J]. Polymer, 2004, 5: 881-891.
- [20] 李莹, 桂巍, 郭明霞, 等. 直接熔融复合制备聚酰胺 6/ 未改性蒙脱土纳米复合材料 [J]. 中国塑料, 2006, 20(8): 12-16.
- [21] Qin H, Su Q, Zhang S, et al. Thermal stability and flammability of polyamide 66/montmorillonite nanocomposites [J]. Polymer, 2003, 44: 7 533-7 538.
- [22] 吴俊浩. 聚磷酸蜜胺阻燃体系对聚丙烯和聚酰胺 6 的阻燃作用研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2002.
- [23] 赖仕全, 岳莉, 李国生. 聚酰胺 66/ 凹凸棒粘土纳米复合材料的制备及其性能研究 [J]. 工程塑料与应用, 2006, 34(4): 14-16.
- [24] Davis, C H, Mathias L J, Gilman J W, et al. Effects of melt-processing conditions on the quality of poly(ethylene terephthalate) montmorillonite clay nanocomposites [J]. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys, 2002, 40: 2 661-2 666.
- [25] 钟柳. 芳香族双磷酸酯阻燃高分子材料的研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2006.
- [26] 李福成. 聚酰亚胺/无机纳米复合材料的制备、结构与性能 [J]. 工程塑料应用, 2006, 34(4): 68-71.
- [27] Gilman J W, Kashiwagi T, Morgan A B, et al. Flammability of polymer clay nanocomposites consortium: year one annual report [R]. NIST(National Institute of Standards and Technology), 2000, Gaithersburg, MD, 1-55.
- [28] 唐红艳, 王继辉. 聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2006, 34(4): 72-75.
- [29] Song L, Hu Y, Tang Y, et al. Study on the properties of flame retardant polyurethane/organoclay nanocomposite [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 87(1):111-116.
- [30] 任杰, 廖文俊. 可生物降解性聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料的研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3): 40-44.
- [31] Utracki L A. Clay-containing Polymer Nanocomposites[M]. Shrewsbury: Rapra Technology Limited, 2004.
- [32] Gilman, J W, Jackson C L, Morgan A B, et al. Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites[J]. Chemistry of Materials, 2000, 12:1 866-1 873.
- [33] Tang Y, Hua Y, Wanga S F, et al. Preparation and flammability of ethylene-vinyl acetate copolymer/montmorillonite nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 78(3):555-559.
- [34] Duquesne S, Jama C, Bras M L, et al. Elaboration of EVA-nanoclay systems-characterization, thermal behaviour and fire performance[J]. Composites Science and Technology, 2003, 63:1 141-1 148.
- [35] Zanetti M, Kashiwagi T, Falqui L, et al. Cone calorimeter combustion and gasification studies of polymer layered silicate nanocomposites[J]. Chemistry of Materials, 2002, 14:881-887.
- [36] Zhu J, Morgan A B, Lamelas F J, et al. Fire properties of polystyrene-clay nanocomposites [J]. Chemistry of Materials, 2001, 13: 3 774-3 780.
- [37] Zhu J, Uhl F, Morgan A B, et al. Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability [J]. Chemistry of Materials, 2001, 13: 4 649-4 654.
- [38] Gilman J W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate clay nanocomposites [J]. Applied Clay Science, 1999, 15: 31-49.
- [39] Zhang J, Wilkie C A. A carbocation substituted clay and its styrene nanocomposite [J]. Polymer degradation and Stability, 2004, 83(2):301-307.
- [40] 欧育湘. 阻燃剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006:312.
- [41] 欧育湘, 李秉海, 赵毅, 等. 聚氨酯/改性蒙脱土纳米复合材料的热稳定性及阻燃性 [J]. 聚氨酯工业, 2006, 21(6): 6-9.
- [42] 欧育湘, 辛菲, 赵毅, 等. 聚合物/碳纳米管纳米复合材料的制备、热稳定性及阻燃性 [J]. 中国塑料, 2006, 20(8): 1-6.
- [43] 欧育湘. 实用阻燃技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 440-445.
- [44] Qin H, Zhang S, Zhao C, et al. Flame retardant mechanism of polymer/clay nanocomposites based on polypropylene [J]. Polymer, 2005, 46: 8 386-8 395.