

## 关于纳米阻燃的一些思考

郭正虹<sup>1</sup>, 陈雅君<sup>2</sup>, 赵丽萍<sup>2</sup>, 方征平<sup>1,2\*</sup>

(<sup>1</sup>浙江大学宁波理工学院高分子材料与工程研究所, 浙江 宁波 315100; <sup>2</sup>浙江大学高分子复合材料研究所/高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 浙江 杭州 310027)

**中文摘要:** 纳米阻燃高分子材料最为显著的特点是相对于传统普通阻燃剂, 只需添加极少量即可显著提高材料的阻燃性能, 并且纳米填料的加入还有助于提高材料的力学性能。本文简要回顾了纳米阻燃的历史, 着重就纳米阻燃填料在传统阻燃测试中的表现、纳米填料在聚合物中的分散性对阻燃效果的影响、纳米阻燃剂与传统阻燃剂的协同作用等问题展开探讨。指出, 纳米阻燃要走向工业化应用还有许多问题需要解决, 包括能否通过传统的阻燃标准(或阻燃标准的调整)、探寻高效的协同阻燃体系、纳米填料的毒性、纳米填料的规模化生产技术、降低纳米填料的价格等。

**关键词:** 纳米 阻燃 黏土 碳纳米管 富勒烯

1976年, 日本 Toyota 实验室的 Fujiwara 和 Sakamoto 申请了关于纳米黏土阻燃尼龙的专利<sup>[1]</sup>, 开启了纳米材料应用于聚合物阻燃领域的序幕。二十世纪九十年代, 美国国家标准与技术研究所的 Gilman<sup>[2]</sup>对聚合物/黏土纳米复合材料的燃烧行为进行了系统的探索, 发现含 5wt% 的 PA6/Clay 纳米复合材料, 热释放速率峰值 (PHRR) 比纯聚合物降低 63%。因此, PLSN 被 Gilman 等誉为塑料阻燃技术的革命。

2002年, Kashiwagi<sup>[3]</sup>采用碳纳米管 (CNTs) 阻燃 PP, 发现添加 1.0vol% 的碳纳米管就可以明显提高 PP 的热稳定性, 大大提高 PP 的热氧化降解温度, 燃烧实验表明碳纳米管阻燃 PP 比纯 PP 的热释放速率峰值减少了大约 73%。

基于富勒烯 (C60) 能有效捕捉自由基的原理, 本课题组<sup>[4]</sup>将 C60 应用于聚合物阻燃领域, 发现添加 0.5wt% 的 C60 阻燃 PP 比纯 PP 的热释放速率峰值减少了大约 33%, 而且点燃时间从 28s 延长到 37s。

传统阻燃剂的纳米化也有助于阻燃性能的提高。2003年, 瞿保钧等<sup>[5]</sup>制备了针状纳米氢氧化镁, 发现 1:1 的 EVA/nano-Mg(OH)<sub>2</sub> 的 LOI 达 38.4%, 而相应的微米级 EVA/Mg(OH)<sub>2</sub> 的 LOI 只有 24%。

2000年以来, 纳米阻燃研究得到了越来越多的关注, SCI 论文数量和授权专利数量均呈指数增长 (见图 1)。其中, 以黏土 (层状硅酸盐) 的研究报道最多, 占 1/3 强; 其次为纳米级的氢氧化镁和氢氧化铝; 有关碳纳米管 (CNTs) 阻燃的报道占了 10% (见图 2)。

虽然纳米阻燃近年来取得了巨大的进展, 但也遇到了一些障碍, 在工业化应用方面还没有突破。本课题组近年来在纳米阻燃的基础理论研究方面开展了一些工作, 也在纳米阻燃技术的应用方面进行了一些尝试。但遇到不少问题, 在此做一归纳, 向同行们讨教。

\* 通讯作者: E-mail: zpfang@zju.edu.cn

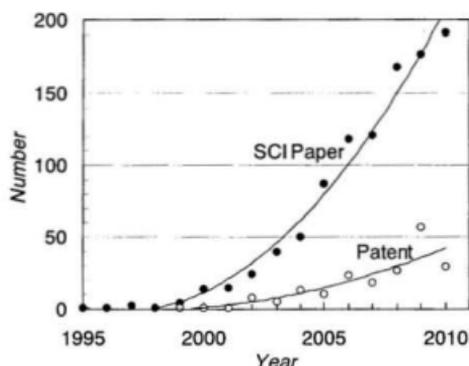


图1 纳米阻燃领域 SCI 论文和专利数量的增长

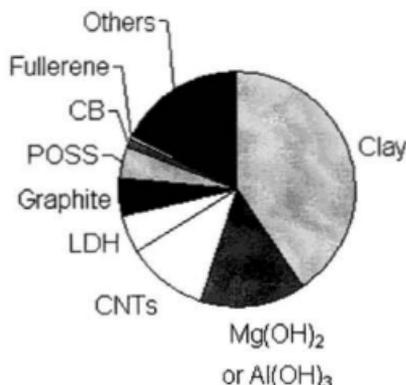


图2 SCI 论文涉及不同纳米阻燃剂的比例

## 1 关于纳米阻燃填料在传统阻燃测试中的表现

纳米阻燃体系最为显著的特点是相对于传统普通阻燃剂,只需添加极少量(小于5%)即可显著降低材料的燃烧性能,并且纳米阻燃剂的加入还能使得材料的机械性能提高,而普通阻燃剂由于添加量大,因而会大大影响材料的力学强度。但目前文献报道中所提到的纳米阻燃(主要是 Clay 和 CNTs)作用主要集中在提高锥形量热测试数据上,而在传统阻燃测试(UL94, LOI)问题上,纳米阻燃还尚未有良好的表现。比如,对于 PA6 体系<sup>[6]</sup>,通过锥形量热实验研究发现分散于聚合物中的 Clay 即使很少量(2wt%)就能极大地降低材料的热释放速率(HRR)尤其是热释放速率的峰值(PHRR),相比纯样而言 PHRR 降低了 40%。但 UL-94 测试没有通过, LOI 只有 23%。

同样, CNTs 对聚合物的阻燃性能在锥形量热测试中有良好的表现,但是对于传统的阻燃测试如 UL94、LOI 则效果不明显。如 T. Kashiwagi<sup>[3]</sup>采用多臂碳纳米管(MWCNTs)阻燃 PP 的研究,燃烧实验表明 MWCNT 阻燃 PP 比纯 PP 的热释放速率峰值减少了大约 73%,但点燃时间基本不变。当 MWCNT 的添加量增加到 2.0 vol.%, PHRR 出现了反弹现象。

通过大量的研究发现单纯的纳米阻燃剂在阻燃聚合物时很难满足传统的阻燃测试标准。其原因如下:(1)纳米阻燃体系的阻燃机理是由于形成阻隔层或者是网络结构等隔断了聚合物表面与外界热源间的热传导使得 PHRR 降低,但是总的热释放量变化不大。

(2)在 UL94、LOI 测试中出现了熔滴,由于熔滴可以带走部分热量使得试样表面温度降低,但同时也使得阻隔层或网络结构不完善,因而不能隔断了聚合物表面与外界热源间的热传导<sup>[7]</sup>。(3) UL94、LOI 测试中虽然采用小热源,但试样与空气的接触面积相对较大,氧浓度相对较高,在燃烧过程中很容易破坏阻隔层等,使纳米阻燃剂不能完全发挥阻燃作用。

C60 具有超高的捕捉自由基的能力,我们希望其能够像卤系阻燃剂一样通过捕捉自由基,干扰链式降解反应而起阻燃作用。但在对 PP/C60 纳米复合材料进行 N<sub>2</sub> 和空气两种不同气氛的热降解实验中发现, C60 的加入可明显改善 PP 在空气中的热降解,但却不能改善在 N<sub>2</sub> 中的。可见, C60 可以捕获氧自由基,但对碳自由基的捕获能力非常有限。因此, C60 无法像卤系阻燃剂一样捕获大分子碳自由基,在传统阻燃测试中也无建树。在 C60 添加量为 1.5% 时, PP/C60 纳米复合材料的极限氧指数仅为 17%,仍然属于易燃

材料。

## 2 关于纳米填料在聚合物中的分散性对阻燃效果的影响

由于巨大的比表面积, 纳米填料在聚合物基体中极易团聚。对于增强增韧等改性应用而言, 纳米填料改性聚合物的前提是良好的分散性和强的界面结合力。但是, 对于阻燃改性, 良好的分散性和强的界面结合力似乎并不是非常关键的因素。

黏土 (clay) 在聚合物中可能形成三种结构的复合材料, 团聚状、插层型、剥离型。学者们普遍认为<sup>[9]</sup>团聚的黏土在降低聚合物的热释放速率峰值 (PHRR) 方面不能很好地发挥作用, 而插层型或者剥离型的纳米复合材料都能使聚合物的热释放速率峰值 (PHRR) 明显下降。但是对于都呈纳米尺度分散的插层型纳米复合材料和剥离型纳米复合材料, 到底哪种结构更有利于阻燃性能的提高暂时还没有定论, 大多数研究结果支持剥离结构比插层结构对改善材料的阻燃性能更好。

当黏土与大分子阻燃剂 (聚合物型阻燃剂) 复配使用时, 大分子阻燃剂会在树脂基体中单独成相, 黏土在阻燃体系中的分布与阻燃性能之间有直接关系。我们在 PP/BER-AO/MMT 体系中构建出了两种具有不同黏土分布位置的结构, 一种是黏土分布在 BER 相中, 另一种是黏土分布在 PP 基体相。阻燃性能测试结果表明, 黏土分布在 PP 基体中能更大程度地发挥纳米黏土与溴化环氧树脂阻燃剂的协同阻燃作用。

对于 CNTs 阻燃体系, 虽然 CNTs 也极易形成团聚体, 但由于 CNTs 是石墨结构, 相对于 Clay 而言比较容易分散在聚合物基体中。我们<sup>[9]</sup>通过熔融共混制备了 ABS/CNTs 复合材料, 虽然没有得到纳米级的分散, 但从亚微观的角度讲分散的还是比较均匀的, 而且阻燃效果良好。采用表面有机化处理可以提高 CNTs 在聚合物基体中的分散性, 但由于接枝修饰上去的有机分子本身的热稳定性较低、易燃, 反而不利于阻燃性能的提高<sup>[10]</sup>。为此, 可以采用阻燃剂或阻燃剂的前驱体作为修饰剂, 从而在提高分散性的同时, 保证阻燃性能<sup>[11]</sup>。

虽然良好的分散性和强的界面结合力并不一定是阻燃的必要条件, 但对于力学性能的改性而言是至关重要的, 采用阻燃剂或阻燃剂的前驱体作为修饰剂可以使力学性能与阻燃性能同时提高<sup>[12]</sup>, 这是纳米阻燃体系比其他阻燃体系优越之处。

## 3 关于纳米阻燃剂与传统阻燃剂的协同作用

虽然目前市场上的阻燃剂品种很多, 对合成开发新型阻燃剂的研究也很热门, 但是, 鉴于合成新型阻燃剂技术难度高、应用范围窄、成品价格高等问题, 在实际阻燃材料的生产和应用中, 人们更加倾向于采用现有的阻燃剂进行复配, 以达到取长补短, 协同提高阻燃效果的目的。已知的最重要的协同阻燃体系是溴系阻燃剂与氧化锑的组合。纳米阻燃领域也有大量的研究工作在摸索纳米协同阻燃体系, 以期获得同样的效果。

如前所述, 纳米阻燃在阻燃聚合物时很难满足传统的阻燃测试标准。为了达到工业化的标准要求, 传统阻燃剂与纳米阻燃剂并用恐怕是必须的。近年膨胀阻燃体系与纳米填料的复配阻燃的报道较多。从研究结果看, 碳纳米管与膨胀阻燃体系并用的效果不佳, 而黏土与膨胀阻燃体系的协同相对较好<sup>[13]</sup>。从机理上分析, 虽然碳纳米管与纳米黏土一样属于凝聚相阻燃。但与纳米黏土相比, 长径比极大的碳纳米管相互间缠结得更紧密, 也更容易与高分子链缠结, 从而形成非常致密的网络结构, 燃烧过程中碳纳米管在表面形成的致密炭层就像一个大罩子, 阻止了膨胀型阻燃剂的膨胀过程。所以, 碳纳米管很难与膨胀型阻燃剂起到协同阻燃的作用。

膨胀型阻燃剂与纳米黏土复配有一定的协同效果, 锥形量热的表现优化了, 但在传统阻燃测试中表现较差, 甚至阻燃失效。原因可能是所用的膨胀阻燃剂与聚合物相容性

差, 不良的界面加重了纳米黏土的团聚。同时, 制备出的复配阻燃样品强度和韧性都很差, 远低于实际工程应用的基本力学要求, 这也是膨胀型阻燃剂和纳米阻燃剂长期以来难以应用推广的主要原因。

#### 4 总结

纳米阻燃高分子材料最为显著的特点是相对于传统普通阻燃剂, 只需添加极少量即可显著提高材料的阻燃性能, 并且纳米填料的加入还能使得材料的力学性能提高。然而, 纳米阻燃要走向工业化应用还有许多问题需要解决, 包括能否通过传统的阻燃标准(或阻燃标准的调整)、探寻高效的协同阻燃体系、纳米填料的毒性、纳米填料的规模化生产技术、降低纳米填料的价格等。

致谢:

国家自然科学基金资助项目(项目编号: 50873092; 51073140)

参考文献:

- [1] Fujiwara S, Sakamoto K T. Application on polyamide 6- montmorillonite[P]. Pat 109998, 1976.
- [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] Kashiwagi T, Grulke E, Hilding J, Harris R, Awad W, Douglas J. Thermal degradation and flammability properties of poly (propylene)/carbon nanotube composites[J]. *Macromol. Rapid Com.*, 2002, 23: 761-765.
- [4] Fang Z P, Song P A, Tong L F, Guo Z H. Thermal degradation and flame retardancy of polypropylene/C60 nanocomposites[J]. *Thermochimica Acta*, 2008, 473(1-2): 106-108.
- [5] Qiu L Z, Xie R C, Ding P, Qu B J. Preparation and characterization of Mg(OH)<sub>2</sub> nanoparticles and flame-retardant property of its nanocomposites with EVA[J]. *Composite Structures*, 2003, 62(3-4): 391-395.
- [6] Song L, Hu Y, Lin Z, Xuan S, Wang S, Chen Z, Fan W. Preparation and properties of halogen-free flame-retarded polyamide 6/organoclay nanocomposite[J]. *Polym. Degrad. Stab.* 2004, 86: 535-540.
- [7] Kiliaris P, Papaspyrides C D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy[J]. *Progress in Polymer Science* 2010, 35(7): 902-958.
- [8] Gilman J W, Kashiwagi T, Nyden M, Brown J E T, Jackson C L, Lomakin S, Giannelis E P, Manias E. in *Chemistry and Technology of Polymer Additives*[M], Al-Malaika S, Golovoy A, Wilkie C A (eds), Blackwell Scientific, Oxford, 1999, pp. 249-265.
- [9] Tong L F, Ma H Y, Fang Z P. Thermal decomposition and flammability properties of acrylonitrile-butadiene-styrene/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites[J]. *Chinese J. Polym. Sci.* 2008, 26(3): 331-339.
- [10] Li J, Tong L F, Fang Z P, Gu A J, Xu Z B. Thermal degradation behavior of multi-walled carbon nanotubes/polyamide 6 composites[J]. *Polym. Degrad. Stab.*, 2006, 91(9): 2046-2052.
- [11] Ma H Y, Tong L F, Xu Z B, Fang Z P. Functionalized carbon nanotubes by grafting intumescent flame retardant and its nanocomposites: synthesis, morphology, rheology and flammability[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, 18(3): 414-421.
- [12] Song P A, Xu L H, Guo Z H, Zhang Y, Fang Z P. Flame retardant wrapped carbon nanotubes for simultaneously improving the flame retardancy and mechanical properties of polypropylene[J]. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18: 5083-5091.

[13] Isitman N A, Kaynak C. Nanoclay and carbon nanotubes as potential synergists of an organophosphorus flame-retardant in poly(methyl methacrylate)[J], *Polym. Degrad. Stabil.* 95 (2010) 1523-1532.

### 专家简介:

方征平, 教授。曾任杭州大学高分子科学与材料研究所所长、化学系副主任, 浙江大学高分子复合材料研究所所长等职务。现任浙江大学宁波理工学院高分子材料与工程研究所所长。兼任中国塑料加工工业协会工程塑料专业委员会副理事长, 浙江省塑料工程学会副理事长。1998年入选浙江省跨世纪学术和技术带头人。

主要研究方向为高分子材料的共混、填充与复合改性。在学术刊物上发表论文近 200 篇(其中 SCI 收录 120 余篇), H 指数 15, 出版教材或专著 4 部, 获发明专利 10 项。