

纳米技术在材料阻燃改性中的应用*

纪 全, 张 静, 夏延致, 孔庆山

(青岛大学阻燃纤维研究所, 青岛市纤维新材料与现代纺织重点实验室, 山东 青岛 266071)

摘 要:介绍了纳米技术在阻燃材料中的应用进展。层状硅酸盐、层状双氢氧化物、碳纳米管等制备的聚合物/纳米复合材料,其热稳定性有所提高,但要和阻燃剂协同使用才能达到最佳的阻燃效果。常规阻燃剂的纳米化不仅可以提高阻燃效率,还可降低阻燃剂的添加量,改善阻燃材料的物理机械性能。

关键词: 纳米技术, 阻燃, 纳米复合材料

Application of Nano-technology in Flame Retardant Materials

Ji Quan, ZHANG Jing, XIA Yan-zhi, KONG Qing-shan

(Institute of Flame Retardant Fibers, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: The application of nano-technology in flame-retardant materials are reviewed. The incorporation of nano materials, such as layered silicate, layered double hydroxide and nanotubes, into polymers, can enhance thermal stability of material. Polymer/nanocomposite can reach excellent flame retardancy when cooperated with flame retardants. The nano-modification of ordinary flame retardant can reduce the additive content of the flame retardant, improve the flame retardant efficiency, and reinforce the mechanical properties of materials.

Keywords: nano-technology; flame retardant; nanocomposite

中图分类号:TB33 文献标识码:A 文章编号:1812-1918(2006)01-0051-05

0 引言

纳米科技是在纳米尺度(1nm 到 100nm 之间)上,研究物质(包括原子、分子)的特性和相互作用,以及利用这些特性的多学科的科学与技术^[1]。纳米科技领域主要探索物质在纳米尺度的合成、结构、性能及其应用,研制出人们所希望的、具有特定功能特性的材料。

阻燃技术是针对高分子材料而采用的一种防护措施,即阻止材料的燃烧及延缓火焰的蔓延,从而减少火灾的发生,或将火灾控制在一定的范围,为火灾的扑救赢得宝贵的时间。阻燃技术包括阻燃剂及阻燃材料的制备及工艺、阻燃机理的研究等方面。

随着高分子材料科学的发展,越来越多的高分子材料被广泛应用于交通、建筑、家具、电器等诸多领域。但是大多数高分子材料容易燃烧,并具有释热大、产烟量大以及释放毒性气体等燃烧特点,因此研究材料的阻燃改性非常重要。但是传统阻燃剂的加入有时会恶化材料的基质甚至危害人体和环境。所以无毒、高效、低成本的环境友好型的聚合物阻燃体系备受关注。纳米科技的发展为阻燃技术的绿色发展提供了一条新途径,本文介绍了纳米技术和纳米材料在材料阻燃改性中的应用进展。

1 阻燃聚合物/层状化合物纳米复合材料

1.1 阻燃聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料

最近几年层状硅酸盐纳米复合材料在聚合物材料阻燃方面的研究已广泛展开,主要利用自然界存在的一类层状硅酸盐,如蒙脱土、高岭土、硅

收稿日期 2005-12-08

* 国家 863 计划(2003AA333050);
山东省基金(02BS058)

藻土等粘土矿物,制备聚合物/层状无机硅酸盐纳米复合材料。聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的阻燃性能优于通常采用的卤系、磷系以及无机氢氧化物、重金属氧化物等阻燃剂^{[2][3]},它不但提高了材料的物理机械性能,而且具有较高的热稳定性和阻燃性能,价格低廉,对环境污染少。

在聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的研究历史中,Blumstein在1965年首先报道了PMMA和蒙脱土复合的纳米材料的热稳定性改善情况^[4]。Blumstein认为PMMA/层状硅酸盐纳米复合材料特殊的微观结构和硅酸盐层状结构对基体分子链的限制作用提高了复合材料的热稳定性。Fujiwara和Sakamoto在1976年提到尼龙6粘土NC的可能的阻燃性能^[5]。1987年,日本首先利用原位插层复合方法制备尼龙6/粘土纳米复合材料(NCH),使材料性能得到明显提高,材料的热变形温度较纯尼龙有较大幅度提高,同时力学性能与阻隔性能均有不同程度的提高^[6]。Gilman已经对聚合物/粘土的阻燃性有了比较详细的综述^[7]。Giannelis等人^[8]研究了聚酰亚胺/层状硅酸盐纳米复合材料的燃烧性能,并初步研究提出纳米复合材料有自熄灭性能。NIST已经多年从事研究聚合物/粘土的阻燃性,近年来取得了比较大的进展,并提出燃烧形成的焦炭层起到了阻燃的作用^[9-11]。

Alexander^[12]等人用双螺旋挤出法制备了聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料,并通过改变蒙脱土的含量以及纳米复合材料的熔融粘度研究了其阻燃性能。热重分析显示聚苯乙烯的热分解温度提高了19℃,锥形量热法得到随着蒙脱土含量的增加热释放速率峰降低,而聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料的粘度对热释放速率也有影响,分子量高的热释放速率比分子量低的低30%。

Jin-Hae Chang^[13]等人用原位插层法制备了聚对苯二甲酸乙二酯/蒙脱土纳米复合材料,热失重分析显示随着有机处理的蒙脱土含量的增加初始热降解温度增加。在蒙脱土含量为3%时,其热降解温度增加了16℃,在600℃时的燃烧残余量也从纯PET的1%增加到了21%,是碳焦层阻碍了燃烧过程中形成的挥发物质的传播,并且材料的机械性能也有所提高。

聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的阻燃性能主要表现在:应用锥形量热计测试时,其释热率

峰,尤其是释热率峰值(PHRR)有大幅度降低,燃烧残留炭层的结构有较大的改进,燃烧过程中质量损失率的降低程度也相当可观。但是如果运用垂直燃烧实验等标准测试时,纳米复合材料并不比聚合物(无论是纯聚合物或者添加物及填料或者常规稀释剂)表现出更好的阻燃性能,有时纳米复合材料表现得还比较差。基于此,有人就考虑到同时加入阻燃剂和有机化处理的粘土,研究它们的阻燃性能。利用阻燃剂和有机粘土协同阻燃的研究体系有PET、PS、PP、PE、热固性塑料、ABS树脂、EVA等。

王玉忠等^[14]用磷系阻燃剂羟基苯氧膦丙酸和经过有机改性的蒙脱土制备了聚对苯二甲酸乙二醇酯纳米复合材料,结果显示当阻燃剂和蒙脱土的含量均达到3%时,复合材料的限氧指数可达32以上,阻燃剂和蒙脱土表现出良好的协同阻燃作用,同时复合材料在热稳定以及结晶性能等方面也有所改善。

G. Beyer^{[15][16]}用有机化蒙脱土和Al(OH)₃制备了两种复合材料,一种含35%的EVA和65%的Al(OH)₃(EVA/ATH),另一种含35%的EVA 60%的Al(OH)₃和5%的有机化蒙脱土(EVA/ATH/OMMT)并用锥形量热计和热重分析对这两种物质进行了表征。热重分析显示由于少量有机化蒙脱土的存在延缓了共聚物的降解。锥形量热计显示EVA/ATH/OMMT与EVA/ATH相比,焦炭硬、且裂痕比较少,热释放值峰也从200kW/m²降低到100kW/m²。如果EVA/ATH要达到100kW/m²的峰值,ATH的添加量就要达到78%。

1.2 阻燃聚合物/层状双氢氧化物纳米复合材料

层状双氢氧化物LDH(layered double hydroxide)也称为阴离子粘土,其本身的阴离子含量可以调节,而且可以与各种无机阴离子、有机阴离子、同多或杂多阴离子以及配合物阴离子进行交换,所以成为具备制备聚合物纳米复合材料的理想填料。瞿保钧^[17]关于聚合物/层状双氢氧化物纳米复合材料已经做了详细的报道。

加入LDH可以提高聚合物的热稳性,Wei chen等^[18]称加入少量的LDH可以使PE-g-MA在低温下提高生成炭焦层的速率,在高温下可以增强热稳定性从而达到阻燃的目的。华幼卿^[19]等

研究了 LHD 对 PVC 的热稳定作用, 结果表明, LHD 作为助稳定剂与有机锡复配, 产生协同稳定作用, 能显著提高 PVC 的热稳定性, 红外跟踪谱图表明水滑石对 PVC 的热稳定机理, 可能是 HCl 与 LHD 层间的 CO_3^{2-} 进行交换反应, 吸收 HCl, 控制 HCl 对 PVC 进一步降解的催化机理。

2 阻燃聚合物/碳纳米管复合材料

碳纳米管是一种主要由碳六边形(弯曲处为碳五边形和碳七边形)组成的单层或者多层的纳米级无缝管状材料, 可以看成由六边形的石墨网面以某一方向为轴, 卷曲 360°C 而成的两端封闭具有独特结构的一维量子材料, 碳纳米管的直径从几纳米到几十个纳米不等, 而通常其长度是微米^[20]。由于碳纳米管有特殊的非对称的管状结构和极高的长径比(大于 1000), 所以它也可能是一种能够降低聚合物可燃性的可选阻燃添加剂。目前研究碳纳米管阻燃性的聚合物有 PVOH、PM-MA、PP、EVA、PE 和 PA6 等^[21-24]。

Shaffer^[21] 在 2001 年报道了用热失重分析可得在聚合物中加入碳纳米管可以延缓聚合物的降解。在 PVOH 中加入 20% 的多层壁碳纳米管可以提高它的初始热降解温度和热降解峰值的温度。

G. Beyer^{[22] [24]} 合成了 EVA/多层碳纳米管复合材料, 并第一次运用锥形量热计对碳纳米管复合材料进行阻燃性研究。他分别用纯化的多层碳纳米管、未纯化的多层碳纳米管和有机粘土制备了不同填料的 EVA 纳米复合材料, 锥形量热法显示所有添加填料的聚合物的阻燃性能都有所提高。对 EVA 和含有 2.5% 填料的 EVA 纳米复合材料而言, 热释放值的下降趋势为: EVA > EVA/有机粘土 \approx EVA 纯碳纳米管。纯碳纳米管与有机粘土对降低复合材料的热释放值的影响作用相当。对 EVA 和填料含量为 5.0% 的 EVA/纳米复合材料来说, 热释放值的下降趋势为: EVA > EVA/有机粘土 > EVA/纯碳纳米管 \approx EVA/未提纯碳纳米管。未提纯碳纳米管与纯碳纳米管对 EVA 的热释放峰值的影响相同。当同时添加 2.5% 的纯多层壁碳纳米管和 2.5% 的有机粘土的 EVA 复合材料, 其热释放值最低, 阻燃性最好, 说明多层壁碳纳米管和有机粘土有阻燃协同效应。

Kashiwagi^[25] 用多层壁碳纳米管(MWNTs)填

充 PP 体系并对其阻燃性进行了研究。锥形量热计显示, 当含量为 0.5% 时燃烧时间最短, 当含量为 1% 时有最小的热释放速率峰, 并且随着含量的增加热释放速率峰有所增加, 作者认为这是由于碳纳米管的热传导和屏蔽之间的平衡所致。碳纳米管在燃烧时形成了网状层并且覆盖在整个样品的表面, 多层碳纳米管中的缺陷和残留的离子颗粒也是阻燃性不可忽略的因素。

3 纳米级无机阻燃剂

目前, 无机阻燃剂已经得到了广泛的应用, 但是无机阻燃剂也存在添加量大、恶化基材、物理机械性能等不足。国内外正致力于无机阻燃剂的超细化和微胶囊化等技术的开发, 以便在改善阻燃性能时还有可能改善体系的物理性能。目前, 国内外研究最多的无机阻燃剂是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 Sb_2O_3 等。

3.1 超细化氢氧化镁

超细氢氧化镁的制备方法主要有粉碎法、化学共沉淀法、超重力法和热水法。目前使用较多的是化学沉淀法。

宋云华等人^[26]用超重力技术制备了纳米氢氧化镁并对其表面改性, 并将改性前后的纳米复合材料应用到软质 PVC 中。当加入的纳米氢氧化镁添加量为 100 份时, 其氧指数由纯基体树脂的 25.1 上升到 30.1, 但是机械力学性能逐渐下降。纳米氢氧化镁阻燃剂在软质 PVC 体系中的添加量为 40 份(以 PVC 树脂 100 份为基准)时可以获得较好的应用效果。

邱龙臻等人^[27]制备了氢氧化镁/EVA(1:1)纳米复合材料。而且, EVA/氢氧化镁纳米复合材料也表现出了良好的阻燃性能, 该材料的极限氧指数(LOI)为 38.3。而相同填充量的微米级 EVA/氢氧化镁材料的 LOI 仅为 24。垂直燃烧实验表明, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /EVA(1:1)纳米复合材料可达 UL 94V-0 级。而相同阻燃等级的微米级氢氧化镁填充量需在 60% 以上。并且在测极限氧指数时有陶瓷状坚硬的炭层, 可能是复合材料具有优异阻燃性能的原因。

3.2 超细化氢氧化铝

超细化氢氧化铝的制备主要有机械粉碎法、

化学分解法、超重力法、固相法、水热法和纳米复合材料法。

张鹏远等人^[28]成功地用超重力碳分法制备了平均粒径小于 50nm 的超细氢氧化铝。日本 Nishizawa 技术研究院 (Nishizawa Technical Institute, NTI) 和 Kyoto 科技研究院 (Kyoto Institute of Technology, KIT) 共同开发制备纳米 ATH 颗粒的新方法, 纳米复合材料法, 即杂化聚合^[20]。所得 ATH 纳米颗粒平均粒径为 10nm, 纳米颗粒包含一个壳-核结构, 核是氢氧化铝纳米颗粒, 壳是链烃类碳氢化合物分子链包覆层, 结晶水也包埋在碳氢化合物分子链内, 用于控制脱水温度。据称该纳米复合材料采用一特殊的反应途径进行制备。应用实验(填充 EVA) 标明, 与常规氢氧化铝相比, 该法制备的氢氧化铝纳米颗粒不但能够更大幅度地降低阻燃材料的释放率, 而且可以更好地改善阻燃体系的物理力学性能。

3.3 超细化三氧化二锑

超细化三氧化二锑的制备方法有液相法和气相法, 液相法有溶胶-凝胶法和水解法两种, 气相法有高温氧化法、气体蒸发法, 其中气体蒸发法又分为低压蒸发法和等离子体蒸发法。

李宾杰等^[29]用水解法制备了纳米 Sb_2O_3 , 然后把微米级 Sb_2O_3 、纳米级 Sb_2O_3 分别加入到 ABS 树脂中, 进行力学性能测试和限氧指数测试, 试验表明相同量纳米级的 Sb_2O_3 比微米级的 Sb_2O_3 的力学性能和阻燃性能都有所提高。

纳米无机阻燃剂复合材料具有一般工程材料所不具备的优异性能, 因此是一种全新的高技术材料, 具有广阔的商业开发前景。

4 聚合物/二氧化硅纳米复合材料

无机硅化合物无论作为聚合物的添加剂, 还是与聚合物组成共混体系, 均具有较好的阻燃性能。 SiO_2 与基材的相容性差, 为了解决无机有机物的界面问题, 人们开始考虑制备聚合物/二氧化硅纳米复合材料。目前, 把纳米 SiO_2 作为无机阻燃添加剂的复合体系有 PMMA、EVA、PI、PET 和 UP 橡胶等^{[30][31]}。本研究组^{[32][33]}采用溶胶-凝胶法和共混法分别制备了再生纤维素/ SiO_2 纳米复合材料及纤维, 其极限氧指数 LOI 可以达到 30 以上。

Kashiwagi^{[34][35]}等研究了 PMMA/ SiO_2 纳米复合材料的阻燃性能, 添加纳米级 SiO_2 后, PMMA 释热放速率的降低是由固相中发生的物理过程和化学过程引起的, 而不是气相中的过程造成的。但是在燃烧过程中, 加入的纳米级 SiO_2 有在试样表面凝结积累的趋势, 形成形状规则的固体小颗粒组成的疏松层状物, 而不是生成致密坚硬的结构连续的氧化硅网络。所以, 试样的部分表面仍然通过规则形状的小颗粒的缝隙暴露于外部热气流之中, 这个保护层对 PMMA 热降解产物逸出的屏障作用也就不能完全发挥出来, 所以其阻燃效率不是最好。可能对 SiO_2 进行微胶囊化处理后再加入到聚合物基体中, 燃烧时更能促进原位生成连续结构的氧化硅网络, 更能有效地增加其阻燃效率。

5 结论

由于其良好的阻燃性能和机械性能, 纳米技术在阻燃方面的应用已经引起了人们的广泛关注。当然, 还有许多需要解决的问题, 比如: 当无机粘土与常规阻燃剂配合使用时复合体系的力学性能只有部分改善, 如何准确控制聚合物/粘土各个制备阶段的工艺物化参数。由于碳纳米管的价格比较昂贵, 国内进行这方面研究的还比较少见。无机阻燃剂之间及无机与有机阻燃剂的复配研究, 也将成为非常关键的工作。总之, 纳米技术为阻燃材料的研究开辟了一条新的途径, 该领域的研究将具有广阔的前景和深远的意义。

参考文献

- [1] 白春礼. 纳米科技现在与未来[M]. 成都: 四川教育出版社, 2001.
- [2] 欧育湘. 阻燃高分子材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001.
- [3] A R Horrocks, D Price. Fire Retardancy Materials (eds), Woodhead publishing limited, 2001.
- [4] Blumstein A. J. [J]. Poly. Sci., 1965, A3: 266.
- [5] Fujiwara Giannelis S, Sakamoto Kokai T., Pat. SHO 51 (1976) - 109998.
- [6] Okada A, Kawasumium, Kurauchi T, et al. [J]. Polym Prepr, 1987, 28: 447.
- [7] Jeffrey W. Gilman. Flammability and Thermal Stability Studies of Polymer Layered-silicate Nanocomposites[J].

- Applied Clay Science, 1999, 15: 31 – 49.
- [8] Giannelis E. Polymer Layered Silicate Nanocomposites[J]. Adv. Mater., 1996, 8: 29.
- [9] Jeffrey W. Gilman. Flammability of Polymer Clay Nanocomposites Consortium: Year one Annual Report, 2000.
- [10] Alexander B. Morgan, Jeffery W. Gilman, *et al.* Flammability of Polymer-clay Nanocomposites. 2000.
- [11] Takashi Kashiwagi, Richard H. Harris Jr, *et al.* Flame Retardant Mechanism of Polyamide 6-clay Nanocomposites[J]. Polymer, 2004: 881 – 891.
- [12] Alexander B. Morgan, *et al.* Flammability of Polystyrene Layered Silicate (clay) Nanocomposites: Carbonaceous Char Formation[J]. Fire and Materials, 2002, 26: 247 – 253.
- [13] Jin-Hae Chang, Sung Jong kim, *et al.* Poly (Ethylene Terephthalate) Nanocomposites by in Situ Interlayer Polymerization: the Thermo-mechanical Properties and Morphology of the Hybrid Fibers[J]. Polymer, 2004, 45: 919 – 926.
- [14] 彭登轩, 王玉忠. 主链含磷阻燃共聚酯/蒙脱土纳米复合材料的研究[D]. 成都: 四川大学, 2003.
- [15] G. Beyer. Nanocomposites: a New Class of Flame Retardant for Polymers[J]. Plastics Additives and Compounding, 2002, 23 – 28.
- [16] G. Beyer. Flame Retardant Properties of EVA-Nanocomposites and Improvements by Combination of Nanofillers with Aluminium Trihydrate[J]. Fire Mater., 2001, 25: 193 – 197.
- [17] 瞿保钧, 陈伟, 邱龙臻, 等. 聚合物/层状双氢氧化物纳米复合材料的研究与展望 [J]. 自然科学通报, 2005, 3: 272 – 281.
- [18] Wei Chen, Baojun Qu. Structural Characteristics and Thermal Properties of *pe-g-ma/mgal-ldh* Exfoliation Nanocomposites Synthesized by Solution Intercalation [J]. Chem. Mater., 2003, 15: 3208 – 3213.
- [19] 华幼卿, 秦倩. 层状双羟基氢氧化物的结构表征及对 PVC 的热稳定作用 [J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19: 172 – 178.
- [20] 贾修伟. 纳米阻燃材料[M]. UXYI: 化学工业出版社, 2005.
- [21] M Shaffer. Presentation Carbon Nanotube Modified Polymer at the Conference Nanostructure in Polymer Matrices[J]. Risley Hall, Derbyshire, UK, 2001, 9: 11 – 13.
- [22] Gunter Beyer. Short Communication: Carbon Nanotubes as Flame Retardants for Polymer [J]. Fire Mater., 2002, 26: 291 – 293.
- [23] Takashi Kashiwagi, Eric Grulke, Jenny Hilding, *et al.* [J]. Macromol Rapid Commun., 2002, 23(13): 761 – 765.
- [24] G. Beyer. Filler Blend of Carbon Nanotubes and Organoclays with Improved Char as a New Flame Retardant System for Polymers and Cable Applications [J]. Fire and Materials, 2005, 29: 61 – 69.
- [25] Takashi Kashiwagi, Eric Grulke, Jenny Hilding, *et al.* Thermal and Flammability Properties of Polypropylene/carbon Nanotube Nanocomposites[J]. Polymer, 2004, 45: 4227 – 4239.
- [26] 宋云华, 陈建铭. 超重力技术制备氢氧化镁的阻燃剂的研究进展 [J]. 化工矿物与加工, 2004, 5: 19 – 23.
- [27] 邱龙臻, 吕建平, 等. 纳米氢氧化镁的结构表征和阻燃特性[J]. 半导体学报, 2003, 24: 81 – 84.
- [28] 鹏远, 公延明. 超重力碳分制备纳米氢氧化铝[J]. 华北工学院学报, 2002, 23(4): 235 – 239.
- [29] 李宾杰, 周静芳, 等. 纳米 Sb_2O_3 的制备与性能研究 [J]. 无机化学学报, 2004, 20(4): 407 – 411.
- [30] 王锐. PET/纳米 SiO_2 复合材料制备及其结构性能研究[D]. 成都: 四川大学, 2003.
- [31] 顾元松, 陈莉, 等. 纳米二氧化硅复合材料的研究进展[J]. 南京工业大学学报, 2003, 25(4): 107 – 110.
- [32] 夏延致, 逢奉建, 纪全, 等. 一种再生纤维素/ SiO_2 纳米复合材料的制备方法[P]. 中国专利: 200310117767. 4.
- [33] 纪全, 逢奉建, 夏延致, 等. 再生纤维素/纳米 SiO_2 阻燃复合材料的制备方法[P]. 中国专利: 200510042314. 9.
- [34] Kashiwagi T, Shields J R, Harris R H, Davis R D. J. Flame-retardant Mechanism of Silica: Effects of Resin Molecular Weight[J]. Applied Polymer Science, 2003, 87: 1541.
- [35] Kashiwagi T, Shields J R, *et al.* Thermal and Flammability Properties of a Silica-poly (Methylmethacrylate) Nanocomposite[J]. Applied Polymer Science, 2003, 89: 2072.

作者简介

纪全,男,副研究员,主要从事阻燃材料及聚合物基复合材料方面的研究。