

# 聚合物阻燃新途径

## — 聚合物/粘土纳米复合材料的特殊阻燃性

舒中俊<sup>1</sup>, 漆宗能<sup>2</sup>, 王佛松<sup>2</sup>

(1. 中国人民武装警察部队学院消防工程系, 廊坊 065000;

2. 中国科学院化学所工程塑料国家重点实验室, 北京 100080)

**摘要:**介绍了聚合物/粘土纳米复合材料的特殊阻燃性, 提出了需要进一步研究的问题, 并展望了这类新材料在阻燃领域的应用前景。

**关键词:**聚合物; 粘土; 纳米复合; 阻燃

随着高分子材料科学与工程的发展, 各种新型的聚合物及其复合材料以其优异的综合性能正在逐步取代传统材料, 而广泛应用于社会生产与生活的许多领域。由于这类材料中的有机树脂具有可燃性, 在它们给人们的生产与生活带来巨大便利的同时, 也带来了潜在的火灾安全问题。火灾是威胁人类安全的主要灾害之一。每年世界范围的火灾给人类的生命和财产造成巨大损失。仅就我国而言, 1997年, 全国因火灾死亡的人数为 2722 人, 受伤 4930 人, 总经济损失(直接和间接的)在 60 亿元以上(不包括森林、草原等特殊领域火灾造成的损失)。从火灾类型来看, 建筑火灾和交通工具火灾约占 80%<sup>[1]</sup>。这些火灾几乎都涉及到聚合物材料的燃烧, 它们的燃烧特性直接影响火灾的进程与危害程度, 因此, 研究聚合物及其复合材料的燃烧特性和阻燃防火技术对预防火灾减少损失保护人民生命财产安全具有重要意义。

### 1 聚合物及其复合材料的火灾安全

对聚合物及其复合材料而言, 只要其有机树脂的含量(重量)超过 50%, 一旦暴露于着火环境, 就不可避免的产生火灾安全问题<sup>[2]</sup>。就典型的受限空间的火灾来说, 聚合物及其复合材料引起的火灾安全问题主要包括如下几个方面:

(1) 助火成灾。聚合物受热熔融、分解放出可燃蒸气及其燃烧放出的热量, 将促进室内火灾的发展, 缩短轰燃(flashover)出现的时间。轰燃的过早出现, 将给人员疏散和灭火救援造成巨大的威胁。

(2) 聚合物的燃烧产物(如 CO, HCl, HBr, HCN 等)大部分具有很高的毒性。资料表明<sup>[3]</sup>, 近些年来, 吸入有毒烟气已经成为人员在火灾中死亡的主要原因。

(3) 作为结构材料的聚合物及其复合材料, 在火灾中受到强烈辐射时, 有机树脂会熔融、分解, 致使材料的结构强度急剧下降, 进而导致构件垮塌。

(4) 不少复合材料具有很高的热容, 在火灾中会贮存大量热能, 当火灾以常规方法扑灭之后, 这些热量可能会使熄灭的火灾复燃。

**作者简介:**舒中俊 男, 35 岁, 副教授。1996 年毕业于北京理工大学材料科学研究中心, 获硕士学位。工作单位是中国人民武装部队学院消防工程系。目前正与中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室进行科研合作, 在漆宗能研究员和王佛松院士的指导下, 从事可用于消防安全工程的高性能有机-无机纳米杂化材料的专题研究。已发表学术论文 10 余篇。

阻止有机高分子的降解燃烧是提高聚合物及其复合材料火灾安全性的根本途径。材料的阻燃研究由来已久,各种阻燃剂的开发应用及其阻燃机理的研究,已经形成了“阻燃科学与技术”这样一门新的边缘学科。在聚合物阻燃领域,每年都有大量的新型阻燃剂和阻燃体系的报道。但是,绝大部分添加型阻燃剂对聚合物的机械、物理、力学和加工等性能或多或少存在负面影响,有些影响甚至很严重;反应型阻燃剂也存在稳定性不好、成本高以及环保等方面的问题。所有这些缺点极大地限制了聚合物阻燃材料的推广应用。因此,开发不影响聚合物材料其它使用性能且符合环保要求的阻燃材料,是聚合物材料科学研究的重要任务之一。

## 2 聚合物/粘土纳米复合材料的阻燃性

### 2.1 聚合物/粘土纳米复合材料的制备方法

自从丰田公司的研究开发中心首次报道尼龙-6/粘土纳米复合材料的制备之后,10多年来,聚合物/粘土纳米复合材料作为一种有机-无机杂化材料已成为各国竞相研究开发的热点。除尼龙外,聚合物/粘土纳米复合材料已发展到聚酯(PET、PBT等),聚烯烃(PP、PE等),环氧和聚苯胺等多种复合体系。粘土是一类具有2:1型的层状硅酸盐矿石,在自然界中有丰富储量,常用的粘土为蒙脱土。聚合物/粘土纳米复合材料的制备方法主要包括插层聚合和聚合物熔融插层。图1是尼龙-6/粘土纳米复合材料插层聚合的制备过程及结构示意图。对于插层型杂化体,粘土的含量可超过20%;对于剥离型杂化体,粘土的含量一般不超过20%<sup>[4]</sup>。

### 2.2 聚合物/粘土纳米复合材料的阻燃特性

聚合物/粘土纳米复合材料与常规聚合物基复合材料相比,在力学、热学和机械加工等方面具有显著的特点<sup>[5]</sup>。

(1) 只需要很少的填料(<5%,质量分数)即可使复合材料具有相当高的强度、弹性模量、韧性和阻隔性能。而常规纤维、矿物填充的复合材料则需要比聚合物/粘土纳米复合材料多3~5倍的填充量,并且各项性能指标还不能兼顾。所以,聚合物/粘土纳米复合材料比传统的聚合物填充体系质量轻、成本也有所下降。

(2) 具有优良的热稳定性和尺寸稳定性。

(3) 其力学性能有望优于纤维增强的聚合物体系。因为层状硅酸盐可在二维方向上起增强作用。

(4) 由于硅酸盐呈片层的平面取向,因此,膜材具有很高的气体阻隔性。

例如,粘土含量为5%的尼龙-6/粘土纳米复合材料,与尼龙-6相比,其强度提高40%,拉伸模量提高68%,弯曲强度提高60%,弯曲模量提高126%,抗冲击强度也显著提高,热变形温度从65℃(尼龙-6)提高到152℃<sup>[6]</sup>。

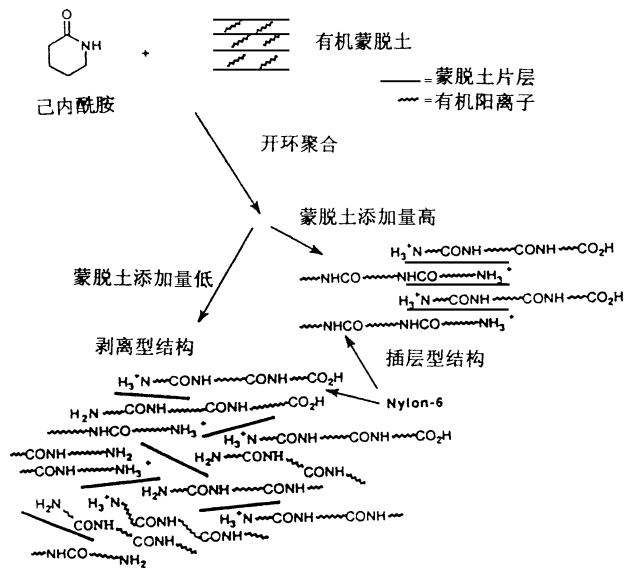


图1 尼龙-6/粘土纳米复合材料的制备过程及结构示意图

1997年,Jeffery等人利用锥形量热计(Cone Calorimeter, ASTM E1354, ISO 5660以及BS 476 15的标准方法)对尼龙-6/粘土纳米复合材料的阻燃性能进行了对比研究,研究表明,尼龙-6/粘土纳米复合材料具有优异的阻燃性能,以致研究者称这种有机-无机纳米复合方法对于聚合物的阻燃而言具有“革命性”的意义。表1<sup>[7]</sup>列出了尼龙及其复合材料阻燃性对比研究的锥形量热计实验数据。

表1 尼龙及其复合材料的锥形量热计实验数据

样品	残余物的百分数 (%) ±0.3	热释放速率峰值 (kW/m <sup>2</sup> ) ±15%	平均燃烧热 (MJ/Kg) ±10%	平均比消光面积 (m <sup>2</sup> /Kg) ±10%	CO的平均产率 (Kg/Kg) ±10%
尼龙-6	0.3	1011	27	197	0.01
尼龙-6/粘土纳米复合材料(2%)	3.4	686(32%)	27	271	0.01
尼龙-6/粘土纳米复合材料(5%)	5.5	378(63%)	27	296	0.02
尼龙-6,6	0	1190	30	200	0.01
尼龙-6,6-PO(含磷4%)	8.5	490(58%)	18	1400	0.16

注:实验时,锥形量热计的热流强度选定35kW/m<sup>2</sup>(典型小型火灾的热流强度);样品质量为55g,热压成尺寸为75mm×50mm×15mm的矩形片;每种样品的测试重复四次,表中数据为平均值;性能指标后面的百分数为最大重复误差。

2.2.1 热释放速率 按 ASTM E1354 或 ISO 5660 标准,热释放速率峰值(PHRR)是评价材料火灾危险性最重要的参数。根据 PHRR 可以预测材料潜在火灾危险性的大小。PHRR 越大,材料的火灾危险性越大;反之,火灾危险性越小。从表 1 可以看出,粘土含量仅为 2% 和 5%,尼龙-6/粘土纳米复合材料的 PHRR 就分别下降 32% 和 63%,三种样品热释速率的对比见图 2。

2.2.2 烟尘和 CO 的生成速率 材料燃烧时的发烟速率和 CO 等毒性气体的生成速率,也是评价材料火灾安全性的一个很重要的方面。正如前述,目前,吸入有毒烟气已经成为人员在火灾中伤亡的主要原因。从表 1 列出的数据看,尽管尼龙-6/粘土纳米复合材料(粘土 5%)的 CO 产率比尼龙-6 高出一倍,但考虑实际的火灾过程,评价指标并不直接采用烟气的总产率,而是烟气的生成速率。将 CO 的产率与材料的质量损失速率相乘,即可得到 CO 的生成速率。三种尼龙样品的质量损失速率见图 3。从图 3 可以看到,三种样品的质量损失速率的变化曲线与图 2 中热释速率的变化曲线基本相同。正是由于尼龙-6/粘土纳米复合材料的质量损失速率较小,结果使得其 CO 的生成速率并不比尼龙-6 高。也就是说,尼龙-6/粘土纳米复合材料并未提高其燃烧产物的危害性。

2.2.3 与常规阻燃方法的比较 将聚合物/粘土纳米复合材料与其它常规阻燃尼龙相比,更能体现出其优异的阻燃性能。在表 1 列出的数据中,尼龙-6,6 与氧化三苯

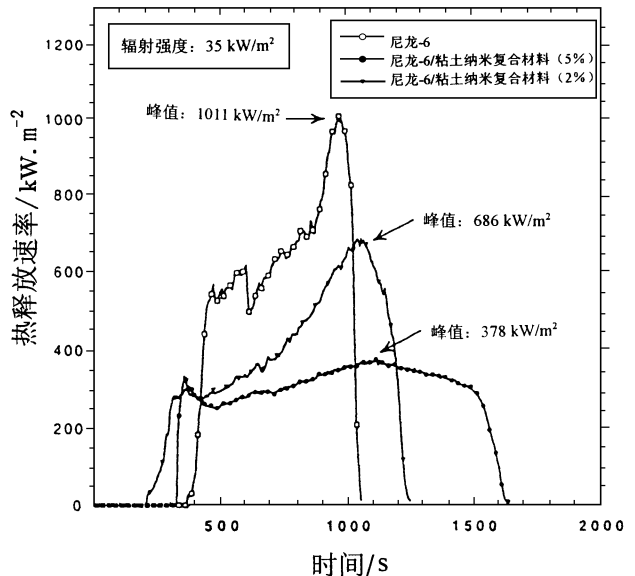


图2 尼龙-6 及其粘土纳米复合材料热释放速率的曲线图

腈的阻燃共聚物(尼龙-6,6-PO),在P含量(4%)与粘土含量(5%)相当条件下,二者热释速率峰值的下降幅度相差不大,前者58%,后者63%。但是,尼龙-6,6-PO比尼龙-6,6的平均比消光面积(SEA,衡量发烟量的指标)增大7倍;CO的产率增大16倍。即使尼龙-6,6-PO的质量损失速率比尼龙-6,6低50%,其消光速率(比消光面积×质量损失速率)和CO的生成速率仍将比尼龙-6,6分别高出4倍和10倍。

此外,若以聚磷酸胺(APP,添加型)作为尼龙的阻燃剂,其用量一般要超过35%(质量分数),这样高的添加量不仅提高了产品成本,更严重的是使尼龙的主要力学性能大幅下降(超过20%)。

由此可见,聚合物/粘土纳米复合材料不仅具有高效阻燃性,而且没有其它阻燃剂固有的缺点。粘土通过纳米复合分散到聚合物中,不但没有影响材料的物理、力学等方面的性能,反而使之有大幅提高。粘土作为无机矿藏,来源丰富,价格低廉,无毒无污染,这也是聚合物/粘土纳米复合材料的竞争优势之一。

值得一提的是,纳米分散的粘土复合材料与宏观或微米分散的粘土复合材料对聚合物阻燃性的影响也是大不相同的。Bourbigot等人<sup>[8]</sup>将改性粘土直接掺入发泡聚丙烯体系中进行阻燃研究,结果发现粘土的加入反而降低了体系的氧指数,也就是说,提高了发泡聚丙烯的可燃性。这说明粘土在聚合物中的分散状态不同,对聚合物分解燃烧的作用完全不同,甚至相反。

### 3 聚合物/粘土纳米复合材料的阻燃机理

对无机添加型阻燃剂(如 $Al(OH)_3$ 和 $Mg(OH)_2$ )而言,其阻燃作用主要表现在对燃烧的隔绝、冷却和稀释效应。粘土作为一种耐火的层状硅酸盐,通过插层剥离以纳米尺度均匀分散在聚合物中,不论是插层型还是剥离型,具有高热稳定性的粘土纳米片层在二维方向的阻隔作用将对聚合物凝聚相的降解燃烧产生重大影响。

燃烧过程中,尼龙-6/粘土纳米复合材料(5%)的质量损失速率比尼龙-6降低了一倍多(见图3)。这说明复合材料中粘土纳米片层对聚合物降解产生的蒸气向气相的传质过程起到了有效的阻隔作用。同样可以推测,粘土片层在二维方向也能阻碍气相燃烧产生的热量向凝聚相的反馈。

Jeffery等人的研究还发现,尼龙-6/粘土纳米复合材料在引燃前就在样品的顶面形成了一层薄的连续炭化层,在随后的燃烧过程中,炭化层增强增厚,最后得到尺寸与原样品相近且具有多孔结构的坚硬炭化体。而同样情况下,尼龙-6样品的炭化层则破裂成细小的碎片,变为烟尘。从这一实验现象可以推测,复合材料中处于纳米分散的粘土片层对聚合物的降解炭化起到了催化的作用,同时对炭化层也起到固定和增强的作用。Giannelis等人<sup>[9]</sup>的研究也得出了类似的结论。

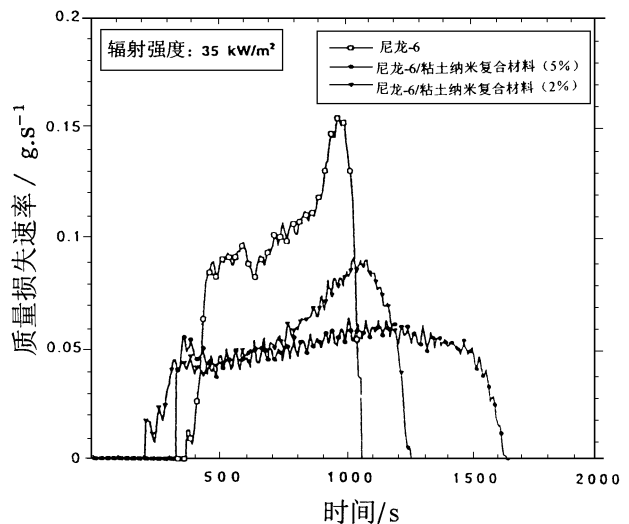


图3 尼龙-6及其粘土纳米复合材料的质量损失速率图

## 4 研究与应用展望

由于对聚合物/粘土纳米复合材料阻燃性的研究才刚刚开始,公开报道的文献不多,要比较全面地了解这类材料的阻燃特性,还有不少问题需要进一步研究。

(1) 除尼龙外,其它聚合物/粘土纳米复合体系(如 PET, PBT, PS, PP 以及环氧等)有必要逐一研究。因为不同的聚合物,它们与粘土之间的相互作用各不相同,因此材料的阻燃性也会存在差异。

(2) 同一种聚合物的粘土纳米复合材料,其阻燃性与粘土含量的关系也有必要进一步研究,找出最佳值对材料的阻燃设计具有重要意义。

(3) 粘土纳米复合结构的阻燃机理有待深入研究。尝试用分子动力学模型和平均场非键作用理论模拟聚合物在阻燃条件下的熔融降解的过程,对认识粘土纳米复合材料的阻燃作用具有重要的理论意义。

(4) 对于用作结构材料的聚合物/粘土纳米复合材料,研究其火灾条件下的结构强度和残余应力的变化,对评价构件在受热条件下的结构稳定性意义重大。

聚合物/粘土纳米复合材料具有高耐热性、高强度、高模量、高气体阻隔性和低的膨胀系数,而密度仅为一般复合材料的 65%~75%,因此可以广泛应用于航空、汽车、船舶、家电、电子等行业作为新型高性能工程塑料。其特殊的阻燃性,还可以满足建筑行业(包括内装修)、石油化工、天然气管道等领域对高性能阻燃材料的迫切需要。另外,用聚合物/粘土纳米复合材料制备同时具有防火、防腐、防渗漏、耐磨耐候的多功能环保涂料也具有诱人的前景。

中国科学院化学所工程塑料国家重点实验室 1995 年在国家自然科学基金委资助下开展了聚合物/粘土纳米复合材料的研究。目前已成功开发出尼龙-6、PET、PBT、PS、UHMWPE 以及硅橡胶等聚合物的粘土纳米复合材料<sup>[10~18]</sup>,其中某些材料的实际应用已取得重大进展。为拓展已开发材料的应用领域,本实验室对不同复合体系的阻燃性也在开展研究,以期对聚合物/粘土纳米复合材料作为高效阻燃材料投入实际应用奠定基础。

## 参考文献:

- [1] 公安部消防局编,中国火灾年鉴,北京:群众出版社,1998,3.
- [2] Usman Sorathia, Richard Lyon, Richard G Gann. *Fire Technology*, Vol. 33, 1997, (3):260~273.
- [3] John R, Hall Jr. *Fire Technology*, 1996, (4):351~360.
- [4] Giannelis E. *Adv Mater*. 1996, (8):29~34.
- [5] 王新宇,漆宗能,王佛松. *工程塑料应用*, 1999(2):1~5.
- [6] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, et al. *J Mater Res*, 1993, (8):1185~1194.
- [7] Usman Sorathia, Takishi Kashiwagi, Joseph D. Lichtenhan. *SAMPE Journal*, Vol. 33, 1997, (4):40~46.
- [8] Bourbigot S, Le Bras M. *Fire and Materials*, 1996, (20):39~46.
- [9] Giannelis E, Messersmith P. *J Polym Sci. A: Polym Chem*, 1995, (33):1047~1056.
- [10] 乔放,漆宗能. *高分子通报*, 1997, (3):135~140.
- [11] 赵竹第,漆宗能,王佛松. *高分子学报*, 1997, (2):188~193.
- [12] 李强,漆宗能. *高分子学报*, 1997, (5):519~525.
- [13] 漆宗能,李强,赵竹第,等. 中国专利, CN1163288A.
- [14] 漆宗能,李强,赵竹第,等. 中国专利, CN1138593A.
- [15] 王胜杰,漆宗能. *高分子学报*, 1998, (2):149~153.
- [16] Liu J, M, Qi Z, N, Zhu X G. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71:1133~1138.

[17] Wang S J, Long C F, Wang X Y, Qi Z N. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69:1557~1161.

[18] Ke Y C, Long C F, Qi Z N. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71:1139~1145.

## Polymer/Clay Nanocomposites: A Revolutionary New Flame Retardant Approach

SHU Zhong-jun

(*Department of Fire Protection Engineering, Institute of China Fire Protection, Langfang 065000, China*)

QI Zong-neng, WANG Fo-song

(*State Key Lab of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100080, China*)

**Abstract:** In this paper, the unique fire retardant properties of the Polymer/Clay nanocomposites are introduced briefly. Some uncertain problems of this new class of fire retardant materials to be researched in advance are outlined and all varieties of potential applications of these materials are prospected.

**Key words:** Polymer; Clay; Nanocomposite; Fire retardant

(上接第 48 页)

[35] 丘坤元. 石油化工, 1993, 22(6):409.

[36] Niwa M, Sako Y, Shimizu M. *J Macromol Sci Chem*, 1984, A24:1315.

[37] Van Kerckhoven C, Van den Broeck H, Smets G, et al. *J Macromol Chem*, 1991, 192:101.

[38] Reghunadhan Nair C P, Clouet G. *Macromolecules*, 1990, 23:1361.

[39] Reghunadhan Nair C P, Clouet G. *Polymer*, 1988, 29:1909.

[40] Reghunadhan Nair C P, Richou M C, Clouet G. *Macromol Chem*, 1991, 192:579.

[41] Yang X M, Qui K Y. *J Appl Polym Sci*, 1996, 61:513.

## Living Free-radical Block Copolymerization Using Thio-iniferters

LUO Bing-hong, LIAO Kai-rong, LU Zhe-jian

(*Institute of Polymer Science, Zhongshang University, Guangzhou 510275, China*)

**Abstract:** On the basis of concerning with living radical polymerization and its latest development, This article reviewed the mechanism of free radical living polymerization with thio-iniferters, synthesis of macroinitiators using thio-iniferters and their applications in preparation of block copolymers, such as PMA-PS-PMMA、PMMA-PS、PMMA-PS-PMMA、PVAc-PS-PVAc and multiblock copolymers etc.

**Key words:** Living polymerization; Thio-iniferters macroinitiators; Free-radical block copolymerization