

◎ 纳米技术应用丛书

纳米阻燃材料

● 贾修伟 编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

纳米技术应用丛书

纳米阻燃材料

贾修伟 编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米阻燃材料/贾修伟编著. —北京: 化学工业出版社, 2004. 8
(纳米技术应用丛书)
ISBN 7-5025-6121-8

I. 纳… II. 贾… III. 纳米材料: 防火材料
IV. TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 091179 号

纳米技术应用丛书

纳米阻燃材料

贾修伟 编著

责任编辑: 黄丽娟

文字编辑: 冯国庆

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社 出版发行

材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 19 1/4 字数 496 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6121-8/TB·81

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

纳米技术是在 20 世纪 80 年代末、90 年代初才逐步发展起来的前沿、交叉性新兴学科，它具有创造新生产工艺、新物质和新产品的巨大潜能，它将在 21 世纪掀起一场新的产业革命。

当前，国际纳米技术的发展进入了一个新的阶段，纳米技术提升了现有产业和产品的水平，纳米技术与传统技术的结合也构成了纳米技术发展的新局面。世界发达国家和地区十分重视发展纳米技术，大幅度增加了对发展纳米技术的投入，重点发展实用技术，加快了纳米技术实用化的进程。我国也非常重视纳米技术研究，建成了一些纳米技术研究基地，国内有一半的省市将发展纳米技术列为“十五”规划。国内一些著名高校及科研院所已形成了一支支从事纳米技术研究的队伍，并在国际上取得了一系列令人瞩目的成果。

为了促进我国纳米材料和技术的快速发展，推进纳米技术的实用化进程，化学工业出版社组织了相关专家编写了《纳米技术应用丛书》。本套丛书的特点是：较全面地介绍纳米技术在传统领域中的应用研究以及对传统产业改造的现状与前景；突出实用性，介绍的相关纳米技术不仅经实践证明是可靠的，而且是有应用前景的实用技术。

《纳米技术应用丛书》共 9 本，包括《纳米半导体技术》、《纳米空气净化技术》、《纳米抗菌技术》、《纳米润滑技术》、《纳米复相陶瓷》、《纳米功能涂料》、《纳米阻燃材料》、《纳米材料与生物技术》以及《纳米技术与太阳能利用》。相信本套丛书对推动我国纳米技术健康有序的发展将起到积极作用。

2004 年 5 月

前 言

随着科学技术的发展和进步，人们对阻燃剂和阻燃材料提出了越来越高的要求，不但要求阻燃效率高、低毒或者无毒、抑烟，而且要求环境友好、循环使用性能较好。人们从最初只是考虑赋予可燃材料以优异的阻燃性能，到意识到阻燃材料也应当具有较好的其他性能，比如外观、物化性能等，再到注重解决阻燃材料加工、使用以及废弃后对生态环境和人类健康的不良影响。目前，人们提出理想阻燃剂的基本概念并进行初步实施，不但能使被阻燃材料获得极强的阻燃性能，也能够改善基材的物理力学性能和加工性能等，而且可使被阻燃材料拥有功能性，环境友好，即具有“绿色阻燃技术”的特征。另外，还提出应用特殊技术不使用阻燃剂就能够降低可燃材料的燃烧性能和减少火灾发生的危险性的新思路。

目前，阻燃科学技术的现状呈现出两种发展势头：一是对传统阻燃剂进行深层次地探索和研究，改进不足，发扬优点，以满足目前人们对可燃性材料的阻燃处理要求，包括对现有传统阻燃体系阻燃潜力深层次地挖掘和基于传统阻燃体系的性能优良的新型阻燃剂的开发，其中包括无机阻燃体系的超细化（纳米化）、表面改性处理和不同阻燃剂的协同使用；二是开发研制具有特殊性能的新型阻燃体系，主要包括磷-氮阻燃剂、膨胀型阻燃剂、硅系阻燃剂、有机聚合物/层状硅酸盐纳米复合阻燃材料（PL-Sn）等。

虽然无机阻燃剂的超细化发展时间较短，但是超细化无机阻

燃剂展现出优异的综合性能，已经受到人们极大的重视，也顺应了阻燃非卤、低毒、高效的发展趋势。经过超细化之后，尤其是超细化和表面处理结合的方法，可以大幅度改善无机阻燃剂与阻燃聚合物基质的相容性，能够改善无机阻燃剂阻燃材料力学性能和加工性能，有时无机阻燃剂还能够起到增强增韧功能。而无论从理论、制备工艺或者相关设备（包括分析测试仪器）等方面，纳米科学技术的快速发展都为无机阻燃剂的超细化产生了极大的推动作用。

有机聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料具有极佳阻燃性能的发现，开辟了阻燃高分子材料的新途径。随着研究的逐步深入，已经获得能够通过 UL 94、LOI 等标准测试的 PLSn。这种阻燃材料最大的优势在于：在无机填料含量较低的情况下，就能够使复合材料的释热率大幅度下降，不但不影响基材的力学性能，而且能够改善之。这在传统阻燃体系中是少见的，因为传统阻燃体系几乎都是牺牲基材的机械性能和加工性能等使基材获得阻燃性能的。不少 PLSn 与传统阻燃剂具有阻燃协同效应，可以在不降低阻燃级别的前提下，降低传统阻燃剂的添加量，因而阻燃体系的物理性能会得到部分改善，至少优于传统阻燃体系。如果采用具有阻燃功能的化合物对层状硅酸盐进行有机改性处理，不与传统阻燃剂复配使用就能使阻燃体系通过 UL 94 等标准的测试，获得实用的阻燃材料，即所谓“绿色阻燃材料”。所以，业内人士对 PLSn 给予极高的评价和期待。而熔融共混挤出法的出现，使 PLSn 阻燃材料的工业化生产明朗化。

结合新型阻燃材料的发展，本书重点对纳米阻燃材料和技术进行了论述和介绍。本书共分 8 章，其中前 7 章主要阐述纳米阻燃技术的现状和发展趋势，第 8 章初步阐述阻燃剂和阻燃材料对生态环境和人类身心健康的影响和解决方法。本书在编写过程中，注意吸收有关纳米阻燃技术的最新发展，力求反映纳米阻燃

技术的全貌。

由于作者水平所限，书中可能会存在不足和错误之处，恳请同行和读者斧正，不吝赐教，以臻完善。

贾修伟

2004 年 6 月 1 日

内 容 提 要

本书围绕纳米阻燃材料的特点和优势,结合国内外纳米阻燃材料的最新动态,详细介绍了纳米无机阻燃剂、有机高聚物/层状硅酸盐纳米复合阻燃剂、纳米碳管、纳米阻燃材料的表征以及纳米阻燃技术和纳米阻燃材料的发展等内容,并阐述了阻燃剂和阻燃材料对生态环境和人类身心健康的影响及解决方法。

本书力求结构清晰,内容翔实,理论与实践相结合,使之具有较强的参考价值。

本书适用于从事材料研究的科技人员。

目 录

第 1 章 纳米阻燃技术和纳米阻燃材料的发展	1
1.1 纳米技术及纳米材料	1
1.1.1 纳米技术及纳米材料的研究进展	1
1.1.2 纳米技术和纳米材料的相关概念	7
1.2 聚合物/层状硅酸盐纳米复合阻燃材料	9
1.2.1 表面吸附	11
1.2.2 界面聚合	13
1.2.3 聚合物/黏土纳米复合材料	14
1.2.4 黏土的结构	25
1.2.5 硅酸盐的表面改性	26
1.2.6 硅酸盐插层有机物的聚合特征	30
1.2.7 PLSn 结构及其表征技术	34
1.2.8 合成方法	37
1.2.9 PLSn 的形成机理	40
1.2.10 PLSn 的性能	41
1.3 纳米级无机阻燃剂	46
1.3.1 无机阻燃剂的超细化	47
1.3.2 超细无机阻燃剂的表面改性	49
参考文献	53
第 2 章 纳米阻燃材料的合成	57
2.1 常规无机阻燃剂的微颗粒化(纳米级)及其表面处理	57
2.2 纳米物质的制备方法	59
2.2.1 物理制备方法	59
2.2.2 化学制备方法	61
2.2.3 纳米粒子的表面处理	67

2.3 纳米碳管的制备	76
2.3.1 多层壁纳米碳管的合成	77
2.3.2 单层壁纳米碳管的合成	85
2.3.3 纳米碳管的提纯	89
2.4 有机高聚物/层状硅酸盐纳米复合阻燃材料的制备	92
2.4.1 溶胶-凝胶法	93
2.4.2 原位合成法	94
2.4.3 层间插入法	94
2.4.4 共混法	113
2.4.5 纳米粒子原位生成法	115
2.4.6 母料法	115
2.4.7 化学气相沉积法	115
2.4.8 模板合成法	115
参考文献	117
第3章 纳米阻燃材料的表征	123
3.1 纳米级无机阻燃剂的表征	123
3.1.1 超细粉体的检测技术与表征	124
3.1.2 粒度分析样品的制备	134
3.2 有机高聚物/层状硅酸盐纳米复合阻燃材料的表征	135
3.2.1 X射线衍射测试	136
3.2.2 透射电子显微镜 (TEM) 测试	141
3.3 燃烧性能的测试	144
3.3.1 塑料点燃温度的测定	145
3.3.2 有限氧指数	147
3.3.3 可燃性能测试	150
参考文献	182
第4章 纳米级无机阻燃剂	184
4.1 无机阻燃剂的超细化	184
4.1.1 无机阻燃剂的优势	184
4.1.2 无机阻燃剂的不足	185
4.1.3 无机阻燃剂的超细化	186
4.2 氧化锑	189

4.2.1	胶体五氧化二锑	191
4.2.2	三氧化二锑	198
4.3	氢氧化镁	206
4.3.1	氢氧化镁阻燃剂的特点和现状	207
4.3.2	氢氧化镁的超细化	210
4.3.3	常规氢氧化镁阻燃剂的制备方法	213
4.3.4	超细氢氧化镁的制备	215
4.3.5	表面改性	220
4.3.6	超细纤维化	231
4.3.7	氢氧化镁复合阻燃剂	240
4.3.8	Mg(OH) ₂ 阻燃剂的发展方向	249
4.4	氢氧化铝	250
4.4.1	ATH 的阻燃机理	250
4.4.2	ATH 的超细化	253
4.4.3	表面改性	263
4.4.4	ATH 与无机增效剂协同	267
4.4.5	超细纤维化	272
	参考文献	273
第 5 章	纳米碳管阻燃聚合物	282
5.1	纳米碳管的结构	282
5.2	纳米碳管的形貌	285
5.3	纳米碳管的性能	286
5.4	纳米碳管的应用	289
5.4.1	高强度增强纤维材料	290
5.4.2	纳米材料的模板	290
5.4.3	纳米电子器件	291
5.4.4	复合材料	291
5.4.5	阻燃添加剂	295
5.5	多层壁纳米碳管阻燃 EVA	298
5.5.1	EVA/纳米碳管纳米复合材料的合成	298
5.5.2	阻燃性能	299
5.5.3	炭层的稳定性	301

5.6 多层壁纳米碳管阻燃 PP	303
5.6.1 PP/MWNT 的制备与分析	303
5.6.2 PP/MWNT 的微结构	304
5.6.3 PP/MWNT 的阻燃性能	305
参考文献	312
第 6 章 有机高聚物/层状硅酸盐纳米复合阻燃材料	316
6.1 有机聚合物/层状硅酸盐纳米复合阻燃材料的特点	316
6.2 高聚物/层状硅酸盐纳米复合阻燃材料的阻燃机理	318
6.2.1 纳米复合材料结构对阻燃性能的影响	319
6.2.2 阻隔性能的影响	322
6.2.3 焦炭层的影响	329
6.2.4 有机改性剂的催化作用	334
6.2.5 硅酸盐的迁移作用机理	336
6.2.6 自由基捕捉机理	342
6.3 PP/层状硅酸盐纳米复合阻燃材料	344
6.3.1 PP 纳米复合材料的合成	344
6.3.2 PP 纳米复合材料的结构	346
6.3.3 热稳性	349
6.3.4 热氧化性	351
6.3.5 阻燃性能	355
6.3.6 与溴-锑阻燃体系的协同阻燃性	365
6.3.7 与膨胀型阻燃体系的协同使用	372
6.3.8 结束语	376
6.4 PS/层状硅酸盐纳米复合阻燃材料	377
6.4.1 加工过程对复合材料热性能的影响	379
6.4.2 PS 分子量(黏度)对纳米复合材料阻燃性能的影响	379
6.4.3 黏土添加量的影响	383
6.4.4 黏土改性剂的影响	390
6.4.5 UL94 燃烧实验	404
6.4.6 PS/层状硅酸盐纳米复合材料稳定性改善原因的理论 分析	404
6.4.7 结束语	406

6.5	热固性塑料/层状硅酸盐纳米复合阻燃材料	407
6.5.1	阻燃环氧树脂的现状	408
6.5.2	环氧树脂阻燃技术的发展趋势	411
6.5.3	环氧树脂纳米阻燃复合材料	412
6.5.4	环氧树脂纳米复合材料与常规阻燃剂的并用	427
6.6	ABS 纳米复合阻燃体系	437
6.6.1	ABS/OMMT 纳米复合材料的结构	438
6.6.2	ABS/OMMT 纳米复合材料的热稳定性	439
6.6.3	阻燃性能	441
6.6.4	蒙脱土用量对纳米复合材料阻燃性能的影响	443
6.6.5	结构对复合材料阻燃性能的影响	444
6.6.6	非卤阻燃 ABS 纳米复合体系的研究	446
6.6.7	卤系阻燃 ABS 纳米复合材料	447
6.7	PA-6/层状硅酸盐纳米复合阻燃材料	451
6.7.1	阻燃尼龙的现状和趋势	452
6.7.2	PA-6/层状硅酸盐纳米阻燃复合材料	453
6.7.3	结束语	472
6.8	EVA 纳米复合材料	473
6.8.1	EVA/层状硅酸盐纳米复合材料的热稳定性	474
6.8.2	阻燃性能	476
6.8.3	MMT 用量对纳米复合材料阻燃性能的影响	487
6.8.4	纳米复合材料的机械性能	487
6.8.5	传统阻燃剂与纳米复合材料配合使用	489
6.8.6	结束语	491
6.9	丙烯酸/层状硅酸盐纳米复合材料的热性能和燃烧性能	492
6.9.1	PMMA 纳米复合材料的合成	493
6.9.2	PMMA 纳米复合材料的机械性能	495
6.9.3	阻燃性能	496
6.9.4	结束语	498
6.10	PVC/蒙脱土纳米复合材料	499
6.10.1	PVC/MMT 结构和物理性能	499
6.10.2	热稳定性	500

6.10.3 阻燃性能	502
6.10.4 结束语	503
6.11 聚醚酰亚胺/黏土纳米复合材料	504
6.11.1 纳米复合材料的结构	505
6.11.2 热稳定性	506
6.12 PE/层状硅酸盐纳米复合阻燃材料	508
6.12.1 HDPE 纳米复合材料的制备和结构	509
6.12.2 HDPE 复合材料阻燃性能	509
6.12.3 与传统阻燃剂的协同阻燃体系	510
6.13 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的阻燃用途	513
6.13.1 三苯基磷酸酯纳米复合材料阻燃剂	513
6.13.2 PA-6/黏土纳米复合材料作为膨胀阻燃体系的成炭剂	518
6.13.3 PU/黏土和 PU/POSS 纳米复合阻燃剂	524
参考文献	530
第 7 章 聚合物/二氧化硅纳米复合材料	541
7.1 聚合物/二氧化硅纳米复合材料	541
7.1.1 二氧化硅的阻燃性能	541
7.1.2 聚合物/SiO ₂ 纳米复合材料	543
7.2 PMMA/SiO ₂ 纳米复合材料	545
7.2.1 SiO ₂ 的表面改性	545
7.2.2 微结构	546
7.2.3 热稳定性	548
7.2.4 机械性能	551
7.2.5 气化性能	552
7.2.6 阻燃性能	554
7.3 环氧树脂/二氧化硅纳米复合体系	558
7.3.1 磷-硅分子内协同阻燃体系	558
7.3.2 磷-硅分子间协同阻燃体系	562
7.4 结束语	566
参考文献	567
第 8 章 阻燃材料环境友好初探	570
8.1 人们对阻燃剂的认识观	570

8.1.1 阻燃剂的发展历程	570
8.1.2 阻燃材料引发人们对环境问题的认识	574
8.2 阻燃剂的毒性和解决方法	576
8.3 阻燃剂的二噁英问题	578
8.3.1 二噁英问题	578
8.3.2 阻燃剂的二噁英问题	581
8.4 阻燃材料对环境的影响	584
8.4.1 合成和处理过程中对环境的影响	585
8.4.2 使用过程对环境的影响及解决办法	586
8.5 展望	601
参考文献	602
附录: 英文缩写与全称对照	606

第 1 章 纳米阻燃技术和纳米 阻燃材料的发展

1.1 纳米技术及纳米材料

1.1.1 纳米技术及纳米材料的研究进展^[1~16]

人工合成纳米材料的历史最早可以回溯到 1000 多年前的中国。当时，人们采用蜡烛燃烧时形成的烟炱（炭黑）用作制墨的原料或者某些染料的原材料。这可以说是最早的纳米材料的制备应用。而我国古代使用 SnO_2 超细颗粒在铜镜表面形成的薄膜来保护铜镜，以达到铜镜长期使用而不产生铜锈的目的，只是限于当时的科学技术水平，人们没有认识到这种超细小颗粒以及它们巨大的应用潜力。有关纳米材料的最早文献出现在 1856 年。当时，Michael Faraday 发现，通过表面电荷作用，不同纳米级大小的颗粒（简称“纳米颗粒”或者“纳米粒子”）能够使金属颗粒胶体体系产生不同的颜色变化。他发现，粒径呈 6nm 的金颗粒呈红色，而粒径达到 12nm 时，则变成蓝色。以后，随着胶体化学理论的发展和实验水平的不断完善，胶体化学定义胶体为颗粒在 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-9} \text{m}$ 尺寸水平的悬浮体。人们对 1~100nm 的超细颗粒体系进行系统的研究，研究的重点放在这种不同物种超细颗粒在催化剂领域以及玻璃染色领域的实际应用，但并没有进行深层次的研究和探索，主要是因为理论水平和物理检测技术的局限性。

1959 年，诺贝尔奖获得者 Richard P Feynman 在美国物理

学会年会的报告中首次提出纳米的概念。他指出,如果能够用宏观的机器制造出比其小的机器,再用该体积减小的机器制造更小的机器,依此类推逐步达到分子水平,以至人们最后能够直接自由排列原子;换句话说,若从原子或者分子水平上控制物质,将会出现新的作用力和效应。Feynman 在演讲中提到三个梦想:①整个《大不列颠百科全书》可以写在针尖大小的装置中;②制造出人们所需要的生物学水平的机器;③预测能够制造出的具有强大计算能力计算机,能够识别每一个人的面部特征。Feynman 的演讲过去四十多年,已经接近完成这三个梦想中的两个:《大不列颠百科全书》存储在单张 CD-ROM 光盘上;人类的面部特征可以通过计算机与现成的数据库进行对比分析。但是,尽管纳米材料制造取得很大的进步,但尚不能在生命分子长度尺寸上(biomolecular length scale)制造出经济实用的纳米机器。尽管如此,纳米技术和生物技术的结合代表着未来科技的发展趋势。

1962 年,日本学者 Kubo 对纳米粒子的量子尺寸效应进行了研究和探索。日本名古屋大学的 K Kimoto 教授提出“超微粒子结构”的新概念,并将能在透射电镜中观察到的超微颗粒定义为“纳米微粒”,即尺寸小于 100nm 的粒子。这些“纳米微粒”具有小尺寸、表面及界面和量子尺寸三大效应。20 世纪 70 年代, C Hayash 研究了纳米粉体的性质、制备方法及其在物理化学领域和生物领域中的应用;美国康乃尔大学的 C G Granqvist 和 R A Buhrman 及其合作者利用气相沉积手段制备纳米粉体,从理论和性能上全面研究相关材料,提出纳米晶体材料的概念;从而产生了“纳米技术”,即在 1~100nm 空间内,制备、研究和工业化生产纳米材料,并利用纳米尺度物质进行学科交叉研究和综合工业化技术。1974 年, Taniguchi 最早利用纳米技术(nanotechnology)进行精细机械制造和加工。

进入 20 世纪 80 年代。1984 年,原联邦德国萨尔根大学