



装备科技译著出版基金

Thermally Stable and Flame
Retardant Polymer Nanocomposites

耐热阻燃聚合物 纳米复合材料

[阿联酋] Vikas Mittal 主编
欧育湘 赵毅 张群 译

CAMBRIDGE



国防工业出版社
National Defense Industry Press



装备科技译著出版基金

耐热阻燃聚合物 纳米复合材料

Thermally Stable and Flame Retardant Polymer Nanocomposites

[阿联酋] Vikas Mittal 主编

欧育湘 赵毅 张群 译

国防工业出版社

· 北京 ·

著作权合同登记 图字:军-2015-110号

图书在版编目(CIP)数据

耐热阻燃聚合物纳米复合材料/(阿联酋)米特(Mittal,V.)主编;欧育湘,赵毅,张群译—北京:国防工业出版社,2015.5

书名原文:Thermally stable and flame retardant polymer nanocomposites

ISBN 978-7-118-10194-2

I. ①耐... II. ①米... ②欧... ③赵... ④张... III. ①聚合物—
纳米材料—复合材料 IV. ①TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第097828号

This is a simplified Chinese of the following title published by Cambridge University Press:

Thermally Stable and Flame Retardant Polymer Nanocomposites by Vikas Mittal.

ISBN 978-0-521-19075-6

© Cambridge University Press 2011

This simplified Chinese for the People's Republic of China (excluding Hong Kong, Macau and Taiwan) is published by arrangement with the Press Syndicate of the University of Cambridge, Cambridge, United Kingdom.

© Cambridge University Press and National Defense Industry Press, 2015

This simplified Chinese is authorized for sale in the People's Republic of China (excluding Hong Kong, Macau and Taiwan) only. Unauthorised export of this simplified Chinese is a violation of the Copyright Act. No part of this publication may be reproduced or distributed by any means, or stored in a database or retrieval system, without the prior written permission of Cambridge University Press and National Defense Industry Press.

本书简体中文版由 Cambridge University Press 授权国防工业出版社独家出版发行。

版权所有,侵权必究。

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100048)

北京嘉恒彩色印刷有限责任公司

新华书店经售

*

开本710×1000 1/16 印张22 字数415千字

2015年5月第1版第1次印刷 印数1—2000册 定价88.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

译者序

聚合物纳米复合材料具有一些全新而独特的性能,特别是在塑料、汽车及宇航领域中极富价值。不过,很多这类材料要想在工业应用上获得持续发展的生命力,它们必须能耐高温,且阻燃。而目前工业上这类材料广泛采用的供纳米填料表面改性的季铵盐,其耐热性不足以承受一般工程塑料的加工温度,它在塑料混炼过程中即发生分解。而且,很多聚合物纳米复合材料经常在高温和应阻燃的领域内应用。所以,耐热性及阻燃性,是这类新型材料应同时具备的两大特性(当然还有其他多方面的要求)。

由 V. Mittal 主编的《耐热阻燃聚合物纳米复合材料》专著,共有 14 章,其中前 6 章讨论材料的耐热性,后 8 章讨论材料的阻燃性。在耐热性部分,综论了纳米填料用有机改性剂的耐热性及其热降解机理,着重论述了多种耐热盐(改性铵盐、咪唑鎓盐、吡啶鎓盐、磷盐等),特别是耐热离子液体改性的纳米填料及其在 PET、PI 和 PS 复合材料中的应用。在阻燃性部分,叙述了含耐热改性纳米填料(蒙脱土及其他黏土、富勒烯、碳纳米管、层状双羟基化合物、氧化铝)的 PA、EVA、PMMA、PP、PE、PS、SBS 及聚合物共混体的阻燃机理、阻燃性能及其影响因素和阻燃协效系统等,还有一章专门讨论自熄性聚合物纳米复合材料。书中涉及很多耐热阻燃聚合物纳米复合材料的实际系统及其工业应用领域。

此专著由来自 14 个国家的 39 名业内专家撰写,他们在书中汇总了本人及同行们的有关最新研究成果,给读者提供了耐热阻燃聚合物纳米复合材料(包括制造、性能、应用及有关理论)近期发展的全貌,是一本极有价值的专著。

本书所言材料中各组分含量,如未加说明,均为质量百分数。

本书的顺利出版得到了北京德美科创科技有限公司的大力支持。该公司主要从事环保无卤阻燃剂及阻燃聚醚(酯)多元醇的研制和生产,在高阻燃(B1 级)聚氨酯硬质泡沫塑料及环保型阻燃棉织物领域处于行业领先地位。公司积极投身科研,处于绿色环保阻燃领域前沿,力求阻燃高效和安全并举。

本书第 2~4 章由赵毅、张群翻译,其余各章由欧育湘翻译。限于译者水平有限,书中不妥甚至有误之处恐难避免,请广大读者指正。

译者

2015 年 1 月 25 日

原著前言

本书旨在为读者提供聚合物纳米复合材料耐热性及阻燃性这两个最重要性能全面而最新的研究成果。这两个性能使聚合物纳米复合材料获得了极其广泛的应用。本书主要内容涵盖耐热阻燃聚合物纳米复合材料的作用机理、最新制备工艺进展及应用实例。

聚合物纳米复合材料是复合材料领域内的全新研究课题,这类材料系将表面改性的无机填料(如黏土)以纳米尺度分散于聚合物基质中制得的。现已制得为数极多的聚合物纳米复合材料,其中很多都获得了成功。多种纳米复合材料的制备都需要高温混炼,以使有机相和无机相混合均匀。但填料采用的一般表面改性剂的热稳定性不足以承受混炼时的高温,致使改性剂甚至聚合物基质在混炼过程中发生降解。此外,聚合物纳米复合材料的很多应用领域,也要求材料能耐高温。因此,耐热就成了对聚合物纳米复合材料的第一要求。同样,材料的阻燃性也是十分重要的。近年来,在提高纳米复合材料的耐热性及阻燃性方面已取得了一系列进展,合成了许多耐热的填料表面改性剂,制备了大量具有优异耐热性的聚合物纳米复合材料。另外,采用黏土、碳纳米管、氧化物纳米粒子及其他新型填料,也使聚合物纳米复合材料的阻燃性大为提高。

本书第一部分的6章论述以层状硅酸盐为填料的聚合物纳米复合材料的耐热性。第1章综述层状硅酸盐填料及其采用的有机表面改性剂,特别是在填料表面进行离子交换的改性剂的耐热性;第2章深入讨论了用铵盐及其他耐热表面改性剂处理的层状硅酸盐的热降解机理;第3章叙述以耐热层状硅酸盐为填料制备耐热聚苯乙烯纳米复合材料;第4章则叙述耐热聚对苯二甲酸乙二醇酯纳米复合材料的制备;第5章讨论耐热聚酰亚胺纳米复合材料;第6章叙述以耐热离子液体改性的黏土制备聚烯烃及聚乳酸纳米复合材料。

本书第二部分的8章论述聚合物纳米复合材料的阻燃性。第7章为聚合物/黏土纳米复合材料阻燃性导论;第8章是聚合物共混体为基的阻燃纳米复合材料;第9章为阻燃聚酰胺/黏土纳米复合材料;第10章为自熄性聚合物/黏土纳米复合材料;第11章叙述以富勒烯为填料的阻燃聚合物纳米复合材料;第12

章讨论以氧化铝为填料的阻燃聚合物纳米复合材料;第 13 章论述以层状双羟基化合物为填料制备阻燃聚合物纳米复合材料;第 14 章是阻燃 SBS/黏土纳米复合材料。

编者怀着愉快的心情,感谢剑桥大学出版社出版此书。我谨以此书献给我的母亲,感谢她对我不渝的鼓励。我还要衷心感谢我的妻子 Preeti,是她在我编写本书的过程中,给予我坚持不懈的帮助,并对书稿提出很多改进的建议。

Vikas Mittal

全书作者

Günter Beyer

Kabelwerk Eupen AG, Malmedyer Strasse 9
B - 4700 Eupen, Belgium

S. Bourbigot

ISP - LMET
UMR - CNRS 8207
ENSCL, BP 90108
59650 Villeneuve d'Ascq, France

G. Camino

Politecnico di Torino
Sede di Alessandria - Viale Teresa Michel 5
15121 Alessandria, Italy

Mauro Comes - Franchini

Dipartimento di Chimica Organica
"A. Mangini," Facoltà di Chimica Industriale
Viale Risorgimento 4
40136 Bologna, Italy

Marius C. Costache

Department of Chemistry and Chemical Biology
Rutgers University, 101 Life Sciences Center
Piscataway, NJ 08854
USA

José - Marie Lopez Cuesta

CMGD

Ecole des Mines d'Alès
6 avenue de Clavières
30319 Alès, France

M. A. Delichatsios

School of Built Environment
University of Ulster
BT37 0QB, UK

Zhengping Fang

Laboratory of Polymer Materials and Engineering
Ningbo Institute of Technology
Zhejiang University
Ningbo 315100, P. R. China
and
Institute of Polymer Composites
Zhejiang University
Hangzhou 310027, P. R. China

A. Fina

Politecnico di Torino,
Sede di Alessandria – Viale Teresa Michel 5
15121 Alessandria, Italy

Jin Uk Ha

Otto H. York Department of Chemical, Biological, and Pharmaceutical
Engineering
New Jersey Institute of Technology
Newark, NJ 07102 – 1982
USA

Matthew J. Heidecker

Emerson Climate Technologies
1675 W. Campbell Road
Sidney, OH 45365
USA

Yuan Hu

State Key Laboratory of Fire Science
University of Science and Technology of China
96 Jinzhai Road, Hefei
Anhui 230026, P. R. China.

Musa R. Kamal

Department of Chemical Engineering
McGill University
Montreal, Quebec, Canada H3A 3R1

Abdelghani Laachachi

AMS
Centre de Recherche Public Henri Tudor
66 Rue de Luxembourg, BP 144
L - 4002 Esch - sur - Alzette, Luxembourg

Tie Lan

Nanocor, Inc.
2870 Forbs Ave.
Hoffman Estates, IL 60192
USA

A. Leszczyńska

Department of Chemistry and Technology of Polymers
Cracow University of Technology
ul. Warszawska 24
31 - 155 Kraków, Poland

Evangelos Manias

Polymer Nanostructures Lab - Center for the Study of Polymer Systems (CSPS)
and Department of Materials Science and Engineering
The Pennsylvania State University
325D Steidle Bldg.
University Park, PA 16802

USA

Massimo Messori

University of Modena and Reggio Emilia Department of Materials and
Environmental Engineering (DIMA)

Faculty of Engineering

Via Vignolese 905

41100 Modena, Bologna

Vikas Mittal

The Petroleum Institute

Chemical Engineering Department

Abu Dhabi, UAE

Hiroyoshi Nakajima

Sumitomo Chemical CO. ,Ltd.

Petrochemicals Research Laboratory

2 – 1 Kitasode, Sodegaura

Chiba 299 – 0295, JAPAN

S. Nazaré

Centre for Materials Research and Innovation

University of Bolton

Bolton BL3 5AB, UK

J. Njuguna

Department of Sustainable Systems

Cranfield University

Bedfordshire MK43 0AL, UK

Guido Ori

University of Modena and Reggio Emilia Department of Materials and
Environmental Engineering(DIMA)

Faculty of Engineering

Via Vignolese 905

41100 Modena, Bologna

Italy

Joshua U. Otaigbe

School of Polymers and High Performance Materials
The University of Southern Mississippi
118 College Drive#10076
Hattiesburg, MS 39406
USA

Seongchan Pack

Samsung Cheil Industries, Inc.,
332 - 2, Gocheon - Dong
Uiwang - Si
Gyeonggi - Do 437 - 711, Korea

K. Pielichowski

Department of Chemistry and Technology of Polymers
Cracow University of Technology
ul. Warszawska 24
31 - 155 Kraków, Poland

Longzhen Qiu

Key Laboratory of Special Display Technology
Ministry of Education
Academe of Opto - Electronic Technology
Hefei University of Technology
Hefei, Anhui Province, P. R. China

Baojun Qu

Department of Polymer Science and Engineering
University of Science and Technology of China
Hefei, Anhui Province, P. R. China

Miriam H. Rafailovich

Department of Materials Science and Engineering
State University of New York at Stony Brook

X

Stony Brook, NY 11794 – 2275
USA

F. Samyn

ISP – UMET
UMR – CNRS 8207
ENSCL, BP 90108
59650 Villeneuve d'Ascq, France

Cristina Siligardi

University of Modena and Reggio Emilia Department of Materials and
Environmental Engineering (DIMA)
Faculty of Engineering
Via Vignolese 905
41100 Modena, Bologna
Italy

Lei Song

State Key Laboratory of Fire Science
University of Science and Technology of China
96 Jinzhai Road, Hefei
Anhui 230026, P. R. China

Pingan Song

Institute of Polymer Composites
Zhejiang University
Hangzhou, 310027, P. R. China.
and
College of Engineering
Zhejiang Forestry University
Lin'an, 311300, P. R. China

Qilong Tai

State Key Laboratory of Fire Science
University of Science and Technology of China
96 Jinzhai Road, Hefei

Anhui 230026, P. R. China

Jorge Uribe – Calderon

Department of Chemical Engineering

McGill University

Montreal, Quebec, Canada H3A 3R1

Charles A. Wilkie

Department of Chemistry and Fire Retardant Research Facility

Marquette University

535 N. 14th Street

Milwaukee, WI 53213

USA

Marino Xanthos

Otto H. York Department of Chemical, Biological, and Pharmaceutical

Engineering

New Jersey Institute of Technology

Newark, NJ 07102 – 1982

USA

Vladimir E. Yudin

Institute of Macromolecular Compounds

Russian Academy of Sciences

199004 Saint – Petersburg

Bolshoy pr. 31, Russia

J. Zhang

School of Built Environment

University of Ulster

BT37 0QB, UK

目 录

第一部分 耐热性

第1章 聚合物纳米复合材料:层状硅酸盐,表面改性和耐热性	1
1.1 导言	1
1.2 热性能评估	6
1.3 改性黏土及纳米复合材料的耐热性	9
参考文献	19
第2章 铵盐及其他耐热盐改性层状硅酸盐的热降解机理	22
2.1 简介	22
2.2 有机改性层状硅酸盐热降解所导致的变化	22
2.3 有机改性剂及有机改性层状硅酸盐的热降解机理	23
2.4 无机黏土催化活性对有机改性层状硅酸盐降解机理的影响	35
2.5 影响有机改性层状硅酸盐耐热性的因素	38
2.6 结论	43
参考文献	44
第3章 聚苯乙烯/耐热有机改性黏土纳米复合材料的耐热性	52
3.1 导言	52
3.2 耐热性	53
3.3 耐热有机改性黏土制备的聚苯乙烯/黏土纳米复合材料	56
3.4 选择黏土改性剂应考虑的因素	77
3.5 结论	80
参考文献	80
第4章 聚对苯二甲酸乙二醇酯/耐热改性剂改性黏土纳米复合材料	86
4.1 导言	86
4.2 熔融共混法制备的聚对苯二甲酸乙二醇酯/有机改性黏土纳米	

复合材料	87
4.3 聚对苯二甲酸乙二醇酯/黏土纳米复合材料的性能与表征	91
4.4 结论	99
4.5 实验	99
参考文献	101
第5章 耐热聚酰亚胺(PI)/4,4'-双(4-氨基苯氧基)二苯砜(BAPS)改性黏土 纳米复合材料	104
5.1 PI/黏土纳米复合材料	104
5.2 耐热PI/BAPS改性黏土纳米复合材料的合成和表征	106
5.3 含不同形态硅酸盐纳米粒子的新型PI纳米复合材料	112
5.4 结论及展望	119
参考文献	120
第6章 耐热离子液体改性黏土及其在聚烯烃和聚乳酸纳米复合材料中的 应用	123
6.1 导言	123
6.2 黏土和黏土纳米复合材料	124
6.3 离子液体	127
6.4 耐热离子液体改性黏土	128
6.5 含耐热离子液体改性黏土的聚烯烃	130
6.6 聚乳酸纳米复合材料	133
6.7 结论	134
参考文献	134

第二部分 阻燃性

第7章 聚合物/黏土纳米复合材料阻燃性概论	137
7.1 导言	137
7.2 黏土化学	138
7.3 聚合物/黏土纳米复合材料	140
7.4 聚合物/黏土纳米复合材料的阻燃性	141
7.5 乙烯-乙酸乙烯共聚物及聚乙烯纳米复合材料在线缆上的 应用	144
7.6 结论	154
参考文献	155

第 8 章 阻燃聚合物共混体纳米复合材料	158
8.1 导言	158
8.2 结构特征	161
8.3 热重分析	164
8.4 锥形量热仪测定	166
8.5 含其他添加剂的聚合物共混体纳米复合材料	170
8.6 结论	175
参考文献	176
第 9 章 聚酰胺/黏土纳米复合材料的阻燃性	179
9.1 导言	179
9.2 制备方法	182
9.3 聚酰胺/黏土纳米复合材料的阻燃性	185
9.4 阻燃机理	194
9.5 总结和展望	196
参考文献	197
第 10 章 自熄性聚合物/黏土纳米复合材料	203
10.1 导言	203
10.2 阻燃配方与纳米粒子协同	204
10.3 含纳米粒子的阻燃聚合物共混体	207
10.4 总结	234
参考文献	235
第 11 章 以富勒烯为填料的阻燃聚合物纳米复合材料	238
11.1 背景	238
11.2 聚合物/ C_{60} 纳米复合材料的阻燃性	238
11.3 C_{60} 的阻燃机理	243
11.4 C_{60} 与膨胀型阻燃剂 (IFR) 之间的协同作用	251
11.5 C_{60} 与碳纳米管 (CNT) 之间的协同作用	263
11.6 结论与展望	268
参考文献	269
第 12 章 含氧化铝填料的阻燃聚合物纳米复合材料	273
12.1 导言	273

12.2	三水合氧化铝阻燃剂·····	274
12.3	一水合氧化铝阻燃剂·····	276
12.4	氧化铝阻燃剂·····	279
12.5	结论·····	285
	参考文献·····	286
第 13 章	聚合物/层状双羟基化合物阻燃纳米复合材料 ·····	289
13.1	导言·····	289
13.2	LDH 的结构及性能 ·····	290
13.3	聚合物/LDH 纳米复合材料 ·····	291
13.4	聚合物/LDH 纳米复合材料的耐热性 ·····	291
13.5	聚合物/LDH 纳米复合材料的阻燃性 ·····	295
13.6	协同 LDH 阻燃系统 ·····	302
13.7	可能的阻燃机理·····	305
13.8	结论和发展趋势·····	306
	参考文献·····	307
第 14 章	阻燃苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)/黏土纳米复合材料 ···	315
14.1	层状硅酸盐·····	315
14.2	有机改性·····	318
14.3	苯乙烯系嵌段共聚物·····	319
14.4	阻燃 SBS/黏土纳米复合材料 ·····	320
14.5	实例研究:有机改性膨润土作为 SBS 共聚物的新型阻燃剂 ·····	322
14.6	结论·····	329
	参考文献·····	329