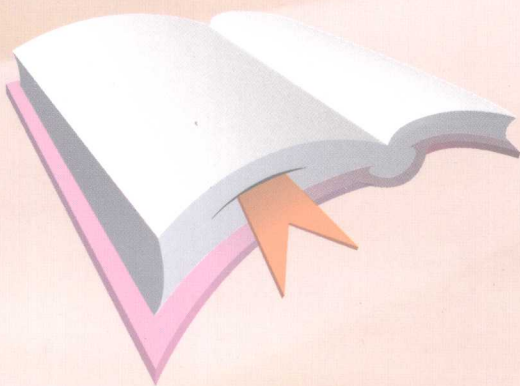


贵州师范大学 / 编

学苑新叶

贵州师范大学2007届本科毕业生 优秀毕业论文选集

(下 册)



贵州人民出版社

**学苑新叶——贵州师范大学 2007 届
本科毕业生优秀毕业论文选集**

(下)

贵州人民出版社



目 录

(上册)

余华交响曲——《活着》《许三观卖血记》的叙事艺术	梁成平(1)
彝族古戏剧“撮泰吉”探源	陆 刚(7)
贵州省××县××镇××小学语文教师专业化发展现状调查报告	姚发欧(13)
格式合同制度研究——电子商务时代的一般交易条款	张 兰(21)
浅论社会时尚与社会分层	杨棉月(28)
中国之哲学的历时性与共时性命运	杨俊英(34)
日俄战争对中国政局的影响	郭双艳(41)
试论抗战时期贵阳城市民众思想意识的变迁	梅青蓝(46)
贵州师大勤工助学服务中心信息管理系统设计报告	聂富强(52)
贵州蔬菜产业化发展的思路与对策	李被娟(70)
贵州农村剩余劳动力转移存在的问题及对策	史光芬(76)
公务员考试热原因探析	徐延娇(85)
贵州城乡经济社会统筹发展思考	李应碧(90)
股权分置改革对大盘的影响	曾 薇(96)
建设服务型政府问题的思考	班竞萍(101)
贵州生态旅游可持续发展对策研究	徐小虎(109)
贵州民俗文化旅游研究	徐美芬(118)
马岭河峡谷风景名胜旅游区旅游竞争力分析	赵 敏(126)
大学生合作学习心理障碍状况调查研究——以贵州师范大学教育科学学院学生为例	王开会(134)
浅谈言语型、表象型认知风格与生物教学	郭 菊(143)
构建和谐的基础教育教学评价体系	李春蓓(149)
如何在语文阅读教学中渗透生命教育	袁 莉(156)
大学生自卑心理与心理适应能力的现状及关系的研究	黄雅静(164)
分析网络恶搞流行成因及其影响	张 怡(172)
论贵阳市高中信息技术教育被边缘化的问题	陈晓婷(179)
对当代大学生博客现象的探索	徐建平(188)
贵阳市教育技术专业人才培养现状调查与思考	杨 辉(205)
从多米诺骨牌效应到数学归纳法——从生活中的现象多米诺骨牌原理谈起	朱克超(211)
MATLAB 在中学数学中的应用——以三角函数为例	陶 芳(221)
凸函数与不等式	李思锐(235)
贵阳市九年级学生数学概括水平的调查研究	王 玥(242)



生物-生态法对含苯酚废水的处理研究	袁仕林(249)
W/O 型微乳液的结构参数、自由能和导电活化能	付 婧(256)
初探中学环境教育课程设计——人类与环境的关系及其演变	舒发令(264)
中药材头花蓼中砷的测定——微波消解-原子荧光法	严远志(270)
NH 和 OH 分子结构和光谱常数的理论计算	唐亮靓(283)

(下册)

氢氧化镁-包覆红磷复合体系对环氧树脂阻燃性能影响的研究	庄晓熙(291)
基态 BeH^+ (BeD^+ 、 BeT^+) 离子结构及光谱常数的理论计算	杨 静(301)
物理学科信息化课程资源集群建设模式的思考与实践	吴冬晨(306)
电磁学实验的不确定度研究	谭 玲(312)
对伏安法测低电阻的实验研究	张军权(320)
大蒜根尖离体培养及不定芽的诱导	王 珂(325)
GC-MS 法建立金钗石斛精油指纹图谱初步研究	吴贵庆(331)
贵州万山汞矿废渣堆重金属含量及植物富集研究	鲁凤霞(337)
马蹄菌菌丝生长条件探讨	马思秀(342)
南蝠的食性分析	黄 洋(349)
遵义县辣椒资源及产业的发展探讨	冯光美(355)
贵阳市绿地现状分析及其改善对策	邹文静(363)
贵阳市白云区白云岩地区灌丛分析	陆敏超(372)
天柱县人口增长对社会经济发展的影响	代 稳(380)
贵阳市区竹类主要害虫及虫口基本动态的初步调查	任 琳(388)
浅谈藤蔓植物在城市立体绿化中的应用——以铜仁市棚架、墙面绿化用藤蔓植物为例	龙梅珍(393)
独山县生态环境承载力分析	姚 玲(402)
基于 GIS 的贵州喀斯特坡立谷空间格局分析	潘祖燕(410)
八年级上册人教版和北师大版生物教材分析比较	张文丽(423)
贵州贞丰县北盘江镇土地利用及其结构转换分析	段成柱(430)
浅谈耕地数量变化与经济发展的相关性——以贵阳市为例	黄 敏(443)
现代贵阳基督教音乐在传统宗教音乐上的继承和发展	吴 艳(451)
视唱练耳教学中对听觉训练的一些想法	王 莉(457)
浅谈苗族、土家族吊角楼建筑艺术	杨胜武(461)
品·评——浅谈书法作品的格调	刘 鸿(467)
浅谈和谐体育的发展——我国体育发展的最终归宿	张 宏(471)
论贵州省绥阳县推广少数民族传统体育项目与提高老年人生活质量的可行性研究	杜治芬(480)
新《课程标准》下少数民族地区农村中小学体育课开展情况的现状调查——以天柱县为例	龙瑞海(485)
浅谈电子竞技体育及其对大学生的积极影响	龙 泉(490)
对赫章县农村体育活动开展现状的调查及思考	万兴帅(496)



氢氧化镁-包覆红磷复合体系对 环氧树脂阻燃性能影响的研究

化学专业 庄晓熙

摘要:综述了氢氧化镁及包覆红磷两个阻燃剂的阻燃机理、应用现状、改性技术和发展趋势,指出阻燃剂发展方向。通过试验进行配方优化,考察氢氧化镁-包覆红磷复合体系对环氧树脂的阻燃性,分析氢氧化镁-包覆红磷的用量对环氧树脂阻燃性的影响。同时,初步评价了氢氧化镁-包覆红磷复配具有良好的阻燃协效作用。实验结果表明:氢氧化镁-包覆红磷复配,添加量为22%时,就达到了UL-94 V-0级标准的要求,氧指数也达到了28.3%。

关键词:环氧树脂;氢氧化镁;包覆红磷;阻燃性

Abstract: The mechanism of the flame retardation, current situation of application technology of magnesium hydroxide flame are reviewed and its development tendency is posed, the developing trend in future is pointed out. The influence of magnesium hydroxide-coated red phosphorus on the flame retardancy of epoxy resin was studied with orthogonal experiments. Simultaneously, coated red phosphorus/magnesium hydroxide were estimated primarily had the excellent synergic effects. The experiment expresses as a result: By adding 22% of coated red phosphorus/magnesium hydroxide composite, the fire-proofing effect reached UL-94 V-0 Value, and oxygen index was 28.3%.

Key word: epoxy resin; magnesium hydroxide; coated red phosphorus; flame retardance

引言

环氧树脂是一类具有良好性能的热固性高分子合成材料,广泛用于金属与非金属材料的黏结,耐腐蚀涂料,电气绝缘材料及玻璃钢复合材料的生产中。环氧树脂的黏合性好,固化过程中收缩性低,挥发性也低^[1]。已渗入到国民经济和日常生活的各个领域,但是通常用的环氧树脂的氧指数仅为19.8,这些高分子材料制品绝大多数具有易燃或可燃等特点,特别是当与电器组合在一起时更易诱发火灾,燃烧的同时产生浓烟和大量致命的有毒气体,属于易燃材料。这些问题直接促进了世界各国阻燃化学品的研究开发和生产应用,同时,随着环保意识的增强,阻燃化学品对环境的影响已经成为选择阻燃剂的因素之一。为了适应环境要求,同时保证阻燃效果,世界各国正不断研制开发新型阻燃剂品种。

传统的含卤阻燃剂虽然有用量少、阻燃效率高且适应性广等优点,但卤素阻燃剂的严重缺点是燃烧时会放出有毒的卤化氢气体和烟雾,对人体呼吸道及其他器官的危害甚至因窒息而威胁生命安全。因此,开发具有不含卤素的阻燃剂已经成为世界阻燃领域的趋势。

据统计,火灾中发生的死亡事故80%是由于燃烧所释放的烟和有毒气体的窒息造成的。所以无卤、高效、低烟、低毒新型阻燃剂是当今阻燃剂的发展方向。研究发现,氢氧化镁和包覆红磷同时具有阻燃和



抑烟的功效^[2-4]。

其中,氢氧化镁是研究最多且发展较快的一种无机阻燃剂。氢氧化镁可广泛用于塑料、橡胶、涂料等高分子材料的阻燃,对环氧树脂具有阻燃、抗冲等作用,具有可观的市场潜力。

包覆红磷阻燃效率高,用量少,适用范围较广,同时包覆红磷具有难吸湿、在空气中不易被氧化、不易引起粉尘爆炸、抗冲击强度高、加工中不产生有毒气体等特点。包覆红磷是近 10 年来发展起来的一种新型高效、无毒、添加型阻燃剂。

于是,氢氧化镁和包覆红磷作为理想的阻燃剂,有利于开发为传统阻燃剂的代替品。

1 理论部分

1.1 聚合物的燃烧与阻燃

聚合物的燃烧是一个剧烈的热氧化过程,有机材料急剧降解,并伴有浓烟和火焰。它不仅受材料本身的性质的制约,还受诸如通风效果、材料的形状、引燃源的强度和类型等外界因素的影响。通常固态物质(如高聚物)在空气中的燃烧一般可分为三个阶段:①物质受热分解产生可燃性气体产物;②此可燃物在空气中燃烧;③燃烧产生的部分热量使固态物质或熔融态物质继续分解,提供燃料使燃烧继续。针对燃烧过程的以上特点,如使上述三个阶段中的一个或几个终止,即可使材料获得阻燃性。阻燃就是降低材料在火焰中的可燃性,减慢火焰蔓延速度,当火焰移去后能很快自熄,所谓阻燃性的真实内涵是在一定条件下,延缓材料的燃烧过程,为人们进行扑救和逃生赢得时间^[5]。

在高温下,阻燃剂可以在聚合物表面形成一层隔离膜,隔绝了空气,从而起到阻止热传递、降低可燃性气体释放量和隔绝氧的作用,从而达到阻燃的目的。

应当指出的是,燃烧和阻燃都是十分复杂的过程,涉及很多影响和制约因素。

对环氧树脂材料阻燃处理的要求,其最重要原则是根据不同的聚合物、不同的用途,选择合适的阻燃体系,以便得到既符合要求又价格低廉具有一定经济效益的阻燃材料。

首先确定采用有机阻燃体系还是无机阻燃体系;其次阻燃剂应具备用量少、效果大、价格便宜的优点;最后阻燃剂应该毒性小、腐蚀性小甚至无毒^[6]。

为了制备满足上述要求性能优良的阻燃剂,从使用效果看,将现有的良好阻燃剂进行复配,使各种作用机理共同发挥作用,达到降低阻燃剂用量并产生协同效应为主流。

环氧树脂的阻燃配方设计方案:

- (1) 填料采用无机阻燃剂。
- (2) 为达到优良的阻燃效果,采用多种阻燃剂相互搭配,达到协同效应。

选用氢氧化镁和包覆红磷作为阻燃剂。首先对单一阻燃剂对环氧树脂的阻燃影响进行考察,然后选择两种阻燃剂进行复合,希望发挥阻燃剂之间的协同和交互作用,提高利用率,降低添加量,减少对材料其他性能的影响。

1.2 氢氧化镁的阻燃机理

氢氧化镁属于添加型无机阻燃剂,与同类无机阻燃剂相比,在使高分子材料获得优良的阻燃效果之外,还能够抑制烟雾和卤化氢等毒性气体的生成,具有良好的抑烟效果,即氢氧化镁除具有阻燃、消烟和填充三重功能,同时赋予材料无毒性,无腐蚀性等特点^[7-8]。

氢氧化镁受热分解时释放出水分,同时吸收大量的潜热,降低了材料表面的火焰实际温度,使聚合物降解为低分子的速度减慢,减少了可燃物质的产生;释放出的水汽冲淡了表面氧气的温度,使表面燃烧较难进行;氢氧化镁有利于形成表面炭化层,阻止热量和氧气的进入;同时分解生成的氧化镁是良好的耐火材料,所以一旦火源消灭,燃烧即可自行停止,起到了阻燃效果。



因氢氧化镁的阻燃作用主要发生在固体降解区,即减少可燃物的产生,但对预热区和固体降解区的作用很小。因此可燃物质的燃烧不受影响,产生的烟雾就小了。另外,在最外层的燃烧产物区冲淡和吸收一部分烟雾,所以氢氧化镁具有消烟作用^[9]。

经 Larryk, Hornsby P R 研究^[10-12],认为氢氧化镁的阻燃和抑烟机理主要是由以下几方面组成。

(1) 受热分解释放出结晶水,同时吸收大量的热量。从而抑制阻燃聚合物材料温度的上升,延缓其热分解并降低燃烧速度。

(2) 分解产物在凝聚相中生成的稳定的氧化镁保护模,覆盖在阻燃材料表面,起着传热传质障层的作用。

(3) 产生的大量水蒸气降低了气相燃烧区中可燃烧物的浓度。

(4) 水蒸气不参与增强一氧化碳释放的水气反应

氢氧化镁在生产、使用和废弃物产生的过程中均无有害物质排放,对环境不造成污染。

1.3 包覆红磷的阻燃机理

包覆红磷是 10 年来发展起来的一种新型高效、无毒、添加型阻燃剂。包覆红磷在环氧树脂中燃烧时,囊材破裂,红磷在一定温度下解聚成白磷,白磷在水汽存在下被氧化为黏性的磷的含氧酸,这类磷酸既覆盖在材料的表面,又在材料表面加速脱水炭化,形成的炭层可将外部的氧、挥发可燃物和热与内部的聚合物隔开,使燃烧中断^[13]。

1.4 氢氧化镁和包覆红磷的协同效应

大量的研究实验表明,氢氧化镁具有显著的阻燃和抑烟性能。但是,氢氧化镁作为阻燃剂,它的阻燃效率低,因而要求的添加量高,对材料的性能及加工性能影响较大。现阶段,大量增加氢氧化镁阻燃剂所产生的提高阻燃性的作用并不太理想。因此,单靠填充量不是解决应用性材料阻燃的办法,必须寻找具有协同作用的增加剂^[14]。

包覆红磷对氢氧化镁有协效作用^[15]。包覆红磷单独使用时其阻燃效果不理想,限制了其在聚合物中的大量添加。然而它却是很好的阻燃增效剂。研究发现,当它与氢氧化镁阻燃剂并用时具有显著的阻燃增效作用,添加少量红磷即可使氧指数大幅度提高,可以显著增强聚合物的热稳定性,提高阻燃性能,产生协同效应。这是因为燃烧时,红磷具有强烈的脱水作用,促使氢氧化镁脱水结晶吸热,使阻燃体系的阻燃效果增大^[16-17]。

郭锡坤^[18]等认为,产生协同效应的机理是由于氢氧化镁在高温下脱水,有利于促进红磷充分转化为磷酸和聚偏磷酸,而聚偏磷酸的强烈脱水作用又促进氢氧化镁的脱水反应进行得更彻底。通过相互促进,使二者自身的作用能更充分发挥,从而增强了脱水吸热、成炭结焦隔氧隔热等阻燃作用,体现出协同效应。

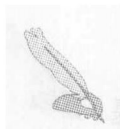
目前,研究的焦点是如何减少添加量而又能提高阻燃效果。所以,对复合阻燃剂的研究,利用阻燃增效作用,有效提高阻燃性能。因此,提出研究氢氧化镁-包覆红磷复合体系对环氧树脂阻燃性能的影响。

2 实验部分

2.1 主要原料(表 2-1)

表 2-1 主要原料

原料名称	型号	生产厂家
环氧树脂(E-44)	8916	中国石油化工股份有限公司茂名分公司
氢氧化镁	060112	上海远帆助剂厂
包覆红磷		
环氧树脂固化剂(JA-1)	-----	天津市津宁三和化学有限公司



2.2 主要仪器和设备(表 2-2)

表 2-2 主要仪器和设备

设备名称	型号	生产厂家
氧指数测定仪	JF-3	南京市江宁区分析仪器厂
水平-垂直燃烧测定仪	SH5300	广州信禾电子设备有限公司

2.3 工艺流程(图 2-1)

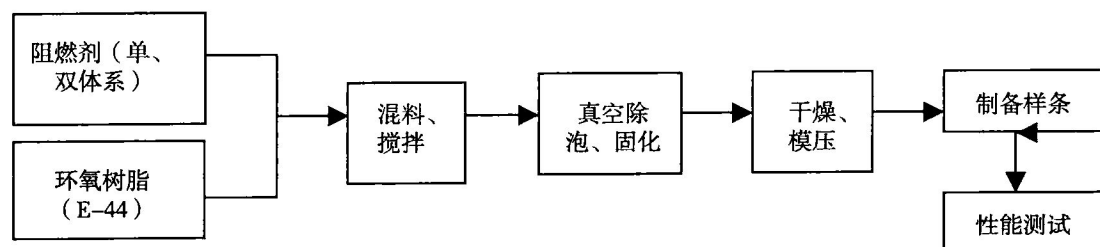


图 2-1 工艺流程示意图

2.4 环氧树脂的阻燃测试方法

- 1) GB/T 2406-93 塑料燃烧性能试验方法氧指数法
- 2) GB/T 2408-1996 塑料燃烧性能试验方法水平法和垂直法

2.5 试样的制备

2.5.1 纯环氧树脂(E-44)的制备

在 250ml 的烧杯中加入一定量的 E-44 并用水浴加热使之熔化,再加入环氧树脂固化剂(JA-1)迅速搅拌均匀。(固化反应时间为 280~380s),待其稍冷后倒入模具中,再放入烘箱中进行固化;固化条件为 80℃2h;120℃3.5h。制得待测样品备用。

2.5.2 样条的制备

在 250mL 的烧杯中加入一定量的 E-44 并用水浴加热使之熔化,再按一定量加入氢氧化镁混合、搅拌,待混合均匀后再放入真空干燥器中进行真空除泡,再加入环氧树脂固化剂(JA-1)迅速搅拌均匀(固化反应时间为 280~380s)。待其稍冷后倒入模具中,再放入烘箱中进行固化;固化条件为 100℃2h;150℃5h。制得氢氧化镁待测样品。

在 250mL 的烧杯中加入一定量的 E-44 并用水浴加热使之熔化,再按一定量加入包覆红磷混合、搅拌,待混合均匀后再放入真空干燥器中进行真空除泡,再加入环氧树脂固化剂(JA-1)迅速搅拌均匀(固化反应时间为 280~380s)。待其稍冷后倒入模具中,再放入烘箱中进行固化;固化条件为 100℃2h;130℃3h。制得包覆红磷待测样品。

在 250mL 的烧杯中加入一定量的 E-44 并用水浴加热使之熔化,再按一定量加入氢氧化镁和包覆红磷混合、搅拌,待混合均匀后再放入真空干燥器中进行真空除泡,再加入环氧树脂固化剂(JA-1)迅速搅拌均匀(固化反应时间为 280~380s)。待其稍冷后倒入模具中,再放入烘箱中进行固化;固化条件为 90℃2h;125℃4h。制得氢氧化镁-包覆红磷复合体系的待测样品。



3 测定部分

3.1 氧指数(LOI)的测定

3.1.1 方法提要:将试样垂直固定在燃烧筒中,使氧、氮混合气流由下向上流过,点燃试样顶端,同时计时和观察试样燃烧长度,与规定的判据相比较。在不同的氧浓度中测试一组试样,测定塑料刚好维持平稳燃烧时的最低氧浓度,用混合气中氧含量的体积百分数表示。

3.1.2 尺寸:基本尺寸,长80~150mm,宽100.5mm,厚30.25mm

3.1.3 试样数量:每组试样至少15条

3.1.4 外观要求:试样表面清洁,无影响燃烧行为的缺陷,如:气泡,裂纹,溶胀,飞边,毛刺等。标线划在距点燃端50mm处

3.1.5 实验程序:

3.1.5.1 开始实验时氧浓度的确定

根据经验或试样在空气中点燃的情况,估计开始实验时的氧浓度。如在空气中迅速燃烧,则开始实验时的氧浓度为18%左右,在空气中缓慢燃烧或时断时续,则为21%左右,在空气中离开点火源即灭。则至少为25%。

3.1.5.2 调整仪器和点燃试样

(1)安装试样:将试样夹在夹具上,垂直安装在燃烧筒的中心位置上,保证试样顶端低于燃烧筒顶端至少100mm。其暴露部分最低处应高于燃烧筒底部配气装置顶端至少100mm。

(2)调节气体控制装置:调节气体混合及流量控制装置,使混合气体中的氧浓度为6.1所确定的氧浓度,以4010mm/s的速度流经燃烧筒,洗涤燃烧筒至少30s。

(3)点燃试样

①方法A 顶端点燃法:

使火焰的最低可见部分接触试样并覆盖整个顶表面,勿使火焰碰到试样的棱边和侧表面。在确认试样顶端全部着火后,立即移去点火器,开始计时或观察试样烧掉的长度。

点燃试样时,火焰作用的时间最长为30s,若在30s内不能点燃,则应增大氧浓度,继续点燃,直至30s内点燃为止。

②方法B 扩散点燃法:

充分降低和移动点火器,使火焰可见部分施加于试样顶表面,同时施加于垂直侧表面约6mm长。点燃试样时,火焰作用时间最长为30s,每隔5s左右稍移开点火器观察试样,直至垂直侧表面稳定燃烧或可见燃烧部分的前锋到达上标线处,立即移去点火器,开始计时或观察试样燃烧长度。

若30秒内不能点燃试样则增大氧浓度,再次点燃,直至30秒内点燃为止。标线应画在距点燃端10mm和60mm处。

3.1.5.3 燃烧行为的评价

(1)评价标准:燃烧行为的评价标准,见表3-1。

表3-1 氧指数评价标准

点燃方式	评价标准(两者取一)	
	燃烧时间	燃烧长度
A 法	180s	燃烧前锋超过上标线
B 法		燃烧前锋超过下标线

(3)“O”与“x”反应的确定



点燃试样后,立即开始计时,观察燃烧长度及燃烧行为。若燃烧终止,但在一秒内有自发再燃,则继续观察和计时。如果试样的燃烧时间或燃烧长度均不超过表(2),则这次实验记录为“○”反应,并记下燃烧长度或时间。

如果 2 者之一超过表 2 的规定,扑灭火焰,记录这次实验为“×”反应。

还要记下燃烧材料燃烧特性,例如:熔滴、烟灰、结炭、浮游性燃烧、灼烧、余辉或其他需要记录的特性。

如果有无焰燃烧,应根据需要,报告无焰燃烧的情况或包括无焰燃烧时的氧指数。

3.2 水平燃烧法和垂直燃烧法

3.2.1 原理

水平或垂直地夹住试样的一端,对试样自由端施加规定的气体火焰,通过测量线形燃烧速度(水平法)或有焰燃烧及无焰燃烧时间(垂直法)等来评价试样的燃烧性能。

3.2.2 试样

3.2.2.1 试样尺寸:试样尺寸长(1235)mm,宽(13.00)mm,厚(3.00)mm

3.2.2.2 试样数量:水平法每组三根试样,垂直法每组五根试样。

3.2.2.3 试样外观要求:试样表面应清洁、平整、光滑,没有影响燃烧行为的缺陷,如气泡、裂纹、飞边和毛刺等。

3.2.3 水平法:

3.2.3.1 实验步骤:

(1)试样安装

①在距试样点燃端 25mm 和 100mm 处,与试样长轴垂直,各画一条标线。

②用夹具夹紧试样远离 25mm 标线的端,使其长轴呈水平,横截面轴线与水平方向成 45°。

③将金属网水平地固定在试样下面,与试样最低棱边相距 10mm,并使金属网的前缘与试样自由端对齐。

④安装试样时,如果其自由端下垂,将支承架支撑在试样下面,试样自由端应伸出支承架 20mm。支承架的夹持端应有足够间隙,使支承架能沿试样的长轴方向朝两边自由移动,随着火焰沿试样向夹持端方向蔓延,支承架应以同样速度后撤。

(2)点燃本生灯

①将工业级甲烷或其他燃料气体的气源与本生灯接通。

②在离试样 150mm 的地方点燃本生灯,调节燃气流量,使灯管在竖直位置时产生(202)mm 高的黄色火焰,然后打开空气进口阀,经调节本生灯的位置(202)mm 高的蓝色火焰。

(3)点燃试样

①将火焰移到试样自由端较低的边上,使灯管中心轴线与试样长轴方向底边处于同一铅直平面内,并向试样端不倾斜,与水平方向约成 45°角。调整本生灯位置,使试样自由端(61)mm 长度承受火焰,并开始记录施焰时间。

②在保持本生灯的位置不变的情况下,对试样施加火焰 30s,撤去本生灯。如果施焰时间不足 30s 火焰前沿已达到 25mm 标线时,应立即移开本生灯,停止施焰。

③停止施焰后,若试样继续燃烧(包括有焰燃烧和无焰燃烧),则记录燃烧前沿从 25mm 标线处到燃烧时间 t (单位 s),并记录从 25mm 标线到燃烧终止端的烧损长度 L (单位毫米)。

重复 1 所述步骤,测试三根试样。

3.2.3.2 结果评价

(1)结果计算:每根试样的线形燃烧速度 v (mm/min)按式(1)计算:

$$v = 60L/t \dots\dots\dots (1)$$



式中: L ——由 1.3.3 确定的烧损长度, mm;

T ——由 1.3.3 确定的燃烧时间, s

(2) 计算三根试样线形燃烧速度的算术平均值。

(3) 分级标志: 材料的燃烧性能, 按照点燃后的燃烧行为, 可分为下列四级 (符号 FH 表示燃烧等级)

FH-1: 移开点火源后, 火焰即灭或燃烧前沿未达到 25mm 标线;

FH-2: 移动点火源后, 燃烧前沿越过 25mm 标线, 但未达到 100mm 标线。在 FH-2 级中, 烧损长度应写进分级标志, 如 FH-2-70mm。

FH-3: 移开点火源后, 燃烧前沿越过 100mm 标线, 对于厚度在 3~13mm 的试样, 其燃烧速度不大于 40mm/min; 对于厚度小于 3mm 的试样, 燃烧速度不大于 75mm/min。在 FH-3 级中, 线形燃烧速度应写进分级标志, 如 FH-3-30mm/min。

FH-4: 除线形燃烧速度大于规定值外, 其余与 FH-3 相同, 其燃烧速度与应写进分级标志, 如 FH-4-60mm/min。

如果被试材料的三根试样分级标志数据不完全一致, 则应报告其中数字最高的类别, 作为该材料的分级标志。

3.2.4 垂直法

3.2.4.1 实验步骤:

(1) 试样安装: 用环形支架上的夹具夹住试样上端 6mm, 使试样长轴保持铅直, 并使试样下端距水平铺设的干燥医用脱脂棉层距离为 300mm。撕薄的脱脂棉层尺寸为 50mm × 50mm, 其最大未压缩厚度为 6mm。

(2) 点燃本生灯 (方法与水平法相同)。

(3) 点燃试样。

① 将本生灯火焰对准试样下端面中心。并使本生灯管顶面中心与试样下端面距离 H 保持为 10mm, 点燃试样 10s。必要时, 可随试样长度或位置的变化来移动本生灯, 以使 H 保持为 10mm。

② 如果在施加火焰过程中, 试样有熔融物或燃烧物滴落, 则本生灯在试样宽度方向一侧面倾斜 45°, 并从试样下方后退足够距离, 以防止滴落物进入灯管中, 同时保持试样残留部分与本生灯管顶面中心距离仍为 10mm, 呈线状的熔融物可忽略不计。

③ 对试样施加火焰 10s 后, 立即把本生灯撤到离试样至少 150mm 处, 同时用计时装置定试样的有焰燃烧时间。

④ 试样有焰燃烧时间停止后, 立即按上述方法再次施焰 10s 并需保持试样余下部分与本生灯口相距 10mm。施焰完毕, 立即撤离本生灯, 同时启动计时装置测定试样的有焰燃烧时间和无焰燃烧时间。此外还要记录是否有滴落物及滴落物是否引燃了脱脂棉。

重复 1 所述步骤, 测试五根试样。

3.2.4.2 结果评价

(1) 计算结果: 每组五根试样有焰燃烧时间总和按式 (2) 计算:

$$t_i = \sum_{i=1}^5 (t_{1i} + t_{2i}) \dots \dots \dots (2)$$

式中: t_i ——第 i 根试样第一次施焰后的有焰燃烧时间, s;

t_{1i} ——第 i 根试样第二次施焰后的有焰燃烧时间, s。

(2) 分级标志: 材料的燃烧性能, 按点燃后的燃烧行为, 分为 FV-0, FV-1, FV-2 等三级 (符号 FV 表示垂直燃烧), 详见表 3-2。



表 3-2 FV 分级标准(s)

判据	级别			
	FV-0	FV-1	FV-2	FV-3
每根试样有焰燃烧时间是($t_1 + t_2$)	≤ 10	≤ 30	≤ 30	> 30
对于任何状态调节条件,每组五根试样有焰燃烧时间总和 T_1	≤ 50	≤ 250	≤ 250	> 250
每根试样第二次施焰后有焰加上无焰时间($t_2 + t_3$)	≤ 30	≤ 60	≤ 60	> 60
每根试样有焰或无焰燃烧蔓延到夹具现象	无	无	无	有
滴落物引燃脱脂棉现象	无	无	有	有或无

注:1)从按规定的判据得出的五个独立要素中选择数字最高的类别。

2)如果一组五根试样中,只有一根不符合某级的要求,则可采用另外一组经过同样处理的试样进行实验,第二组所有五根试样,都应满足该级要求。

3)如果达到此级则应在分级标志中写进试样的最小厚度,精确至 0.1mm。

4)该材料不能用垂直法分级,而应采用水平法对其燃烧性能分级。

4 结果与讨论

4.1 数据处理

4.1.1 实验配方(表 4-1)

表 4-1 单体体系和复合体系实验配方(g)

名 称	1#	2#	3#	4#
环氧树脂	100	100	100	
包覆红磷	4.0	6.0	8.0	10
环氧树脂	100	100	100	100
氢氧化镁	20	30	40	50
环氧树脂	100	100	100	100
氢氧化镁	10	15	20	25
包覆红磷	2.0	4.0	6.0	8.0

4.1.2 结果(表 4-2)

表 4-2 单体体系和复合体系阻燃性能测试结果

名 称	序 号	垂直燃烧	水平燃烧	氧指数
纯环氧树脂	-	-	FH-3-30mm/min	19.5
氢氧化镁	1#	-	FH-1 级	23.1
氢氧化镁	2#	-	FH-1 级	24.1
氢氧化镁	3#	-	FH-1 级	27.1
氢氧化镁	4#	-	FH-1 级	27.6
包覆红磷	1#	FV-0 级	-	24.2
包覆红磷	2#	FV-0 级	-	25.7
包覆红磷	3#	FV-0 级	-	24.0
包覆红磷	4#	FV-0 级	-	23.1
复合体系	1#	FV-1 级	-	26.7
复合体系	2#	FV-0 级	-	27.5
复合体系	3#	FV-0 级	-	27.2
复合体系	4#	FV-0 级	-	28.3



4.2 结 论

氢氧化镁-包覆红磷复合材料是通过简单的共混法制备。系统地研究了其阻燃性能。通过对氢氧化镁和包覆红磷两个单体体系及二者复合体系的水平燃烧、垂直燃烧和氧指数等的性能测试、对比,得到了以下的结论。

(1)加入氢氧化镁阻燃剂后,环氧树脂材料的氧指数增加很多,且随氢氧化镁用量的增加,氧指数迅速增加,可见氢氧化镁的阻燃效果是极其明显的。

(2)加入的包覆红磷对环氧树脂具有较好的阻燃作用,它在材料中的添加量为6phr时,可使材料的阻燃级别达UL94 V-0级,氧指数上升到25.7%。材料阻燃性逐渐增强。但添加量逐渐增加到8phr后,氧指数又逐渐减小。其原因在于包覆红磷虽可促使环氧树脂炭化,表面覆盖的聚偏磷酸隔离层起到阻燃的目的。但另一方面添加量过多时又将因包覆红磷自身的热能释放导致燃烧时间的延长。

(3)结果表明,加入单组分阻燃剂的用量,可以大幅度提高环氧树脂材料的燃烧性能;但随着用量的增加,成本也大大的提高,同时较大的影响了环氧树脂体系的性质。采用二者复合后,在低用量的条件下能得到理想的效果,同时较小地影响了环氧树脂体系的性质。

(4)氢氧化镁-包覆红磷复合体系对环氧树脂具有较好的阻燃协效作用,阻燃效果良好。阻燃级别达UL94 V-0,氧指数也上升到28.2%。这表明氢氧化镁-包覆红磷复合体系有良好的协同作用。

综上所述,所制备的氢氧化镁-包覆红磷复合体系对环氧树脂的阻燃效果比较理想,是一种性能优良,符合无卤化填充要求,极具发展前景的环境友好无机阻燃剂。在成本上复合体系的阻燃材料明显也要低于单体体系的阻燃材料。但在我国对无卤阻燃剂的研究和应用才刚刚起步,必须加快无卤阻燃剂的开发和研究,以适应当前和未来聚合物材料阻燃剂环境友好的需求。

参考文献

- [1] 郝建薇,熊燕兵,张涛.含磷环氧树脂的合成及研究.北京理工大学,2006,03-0279-04
- [2] 付步芳.新型阻燃剂发展情况[J].广西化工,1999(3):29~31
- [3] 陈耀庭.阻燃剂发展前景及无机阻燃母粒的研制[J].塑料改性通讯,2000(2):72~76
- [4] 白景瑞,腾进.阻燃剂的应用与研究进展[J].宇航材料工艺,2001(2):10~12
- [5] 汪根林,江平开,朱子康.聚乙烯的阻燃研究.中国塑料,2000(10):22
- [6] 宗成中.塑料配方设计及应用.北京:中国石化出版社,2000
- [7] 贾修伟.纳米阻燃材料.北京:化学工业出版社,2005
- [8] Rothern R N, Hornsby P R. Polym Degrad Stab, 1996(54):383
- [9] 王丽秋,李青山,刘丽丽等.功能高分子学报,1998(9):351~353
- [10] Larry K. Plast Comp, 1985(4):40
- [11] Hornsby P R, Watson C L. Plast Rubber Processing Application, 1989(1):45
- [12] Hornsby P R, Watson C L. Degrad Stability, 1990(1):73
- [13] 于永忠等.阻燃材料手册.北京:群众出版社,1990
- [14] 王珂,李春红等.塑料工业,1995(6):2022
- [15] 刘玲.新型阻燃剂的进展[J].辽宁化工,2003(1):26~29
- [16] 王志成,陈海群,汪晓红,汪信.超细红磷阻燃剂的表面包覆研究[J].塑料工业,2004(4):34~37
- [17] 刘芳,黄伟,吴小华,林小丹.原位反应增容法制备非卤阻燃剂ABS[J].塑料工业,2004(3):28~30
- [18] 郭锡坤,杨建英.红磷增效氢氧化镁阻燃聚丙烯的研究[J].中国塑料,1993(4):47~50
- [19] Sergei V. Levchik and Edward D. Weil. A Review of Recent Progress in Phosphorus-based Flame Retardants. *Journal of Fire Sciences* 2006;24:345



指导教师评语

(参照《贵州师范大学本科毕业论文(设计)成绩评定参考标准》):

本课题结合当前阻燃剂研究热点选题。具有一定实践应用价值。研究方案科学。论据有力充分。本文格式符合本科论文规范,参考文献丰富,是一篇优秀的本科毕业论文。

指导教师:班大明(副教授)



基态 BeH^+ (BeD^+ 、 BeT^+) 离子结构 及光谱常数的理论计算

化学专业 杨 静

摘要:运用原子分子静力学方法,推导了 BeH^+ (BeD^+ 、 BeT^+) 分子离子基态的合理离解极限。采用从头算的二次组态相互作用(QCISD)方法,分别用 6-311++G(3df,3pd)和 aug-cc-pVTZ 基组优化计算了 BeH^+ (BeD^+ 、 BeT^+) 分子离子基态的平衡结构、振动频率和离解能并进行了单点能扫描计算。然后,用 Murrell-Sorbie 函数的两种形式对 BeH^+ (BeD^+ 、 BeT^+) 分子离子基态的单点能进行非线性最小二乘法拟合得到势能函数。进一步计算了 BeH^+ (BeD^+ 、 BeT^+) 分子离子基态的光谱常数(ω_e , $\omega_e X_e$, B_e , α_e)。结果表明,在 QCISD/6-311++G(3df,3pd)方法计算的结构参数及用 Murrell-Sorbie4 函数拟合计算所得光谱常数与实验结果符合很好。

关键词: BeH^+ (BeD^+ 、 BeT^+) 分子离子; QCISD; Murrell-Sorbie 函数; 势能函数

Abstract: The reasonable dissociation limit of the ground state of BeH^+ (BeD^+ 、 BeT^+) cations has been correctly determined based on atomic and molecular statics. The equilibrium geometries, harmonic frequencies and dissociation energies of the ground state of BeH^+ (BeD^+ 、 BeT^+) are calculated using the quadratic CI method including single and double substitutions (QCISD) method with 6-311++G(3df,3pd) and aug-cc-pVTZ basis sets, respectively. Further, The single point energies are calculated by energy scanning method. The potential energy functions and relevant spectroscopic constants (ω_e , $\omega_e X_e$, B_e and α_e) of this state are obtained by least square fitting to the Murrell-Sorbie function which potential parameters are 4 and 5, respectively. The results show that the spectroscopic constants obtained from 6-311++G(3df,3pd) basis set and the Murrell-Sorbie function with 4 parameters are in very good agreement with the experimental data.

Key words: BeH^+ (BeD^+ 、 BeT^+) cations; QCISD method; Murrell-Sorbie function; potential energy function

1 引 言

分子离子势能函数是分子离子几何和电子结构的完全描述,它能够同时确定分子离子的能量、几何特性、力学与光谱性质,即能完全描述分子离子的性质。由于 Born-Oppenheimer 近似和大多数化学反应是绝热的,因此,分子势能函数可用于定量地决定反应动力学过程,又可解释光谱数据^[1]。总之,分子势能函数是研究分子反应动力学、分子光谱和原子分子碰撞的基础。近年来,随着光化学、分子生物学、天体化学、天体物理、激光物理以及纳米技术的发展,分子势能函数尤其是基态双原子分子离子势能函数的精确求解已成为一个重要的研究课题。过去对 Be 的氢化物分子势能函数的理论研究的报道基本上都集中在 BeH 分子的基态或激发态上^[2,3],但关于 BeH^+ (BeD^+ 、 BeT^+) 分子离子基态势能函数的研究却很少



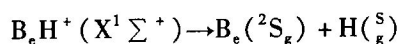
见文献报道。

目前,对双原子分子离子结构和势能函数的研究主要是采用高精度的量子力学从头算方法^[4-11],用不同形式的势能函数进行拟合,从而获得较为准确的势能解析表达式,例如:Morse 函数^{[1]101}、Hulbert - Hirschfelder 函数^{[1]101}、PG 函数^{[1]102}、Murrell - Sorbie (M - S) 函数^{[1]102}、Rydberg 函数^{[1]102}、Huxley 函数^{[1]103}等。其中,Murrell - Sorbie 函数被认为是目前最好的双原子分子势能函数之一^[12],它不仅广泛应用于电中性的双原子分子^[4-8],而且成功地应用于单价分子离子^[9-11]。但对于不同的双原子分子离子,Murrell - Sorbie 函数拟合的结果常常会有不同程度的误差。因此,对于一个特定的体系,如何选取或构造一个合理的势能函数,对于获得更为精确的双原子分子离子的解析势能函数是至关重要的。本文采用从头算方法对 BeH^+ (BeD^+ 、 BeT^+) 分子离子基态进行了优化和单点能扫描计算,并用 Murrell - Sorbie 函数拟合出了其相对应的势能函数解析表达式,然后计算出了结构参数与光谱数据,其计算结果与实验值符合得非常好。

2 理论计算

2.1 电子状态与离解极限

分子离子势能函数对应于一定的电子状态,为了准确表达体系的势能函数,必须确定可能的电子状态和正确的离解极限。根据原子分子反应静力学^[13]中的分离原子法,如果已知两个单原子的电子状态(即原子群的不可约表示),当两个相距较远的原子靠近时,原子的对称性降低,即原子群表示可分解为其子群 $C_{\infty v}$ 或 $D_{\infty h}$ 群表示,再由 $C_{\infty v}$ 或 $D_{\infty h}$ 群表示的直积与约化,从而可得到 $C_{\infty v}$ 或 $D_{\infty h}$ 可能的不可约表示,即双原子分子的可能电子状态。这里, $\text{H}(\text{D}、\text{T})$ 原子和 Be^+ 离子的基态电子状态均是 $^2\text{S}_g$, BeH^+ (BeD^+ 、 BeT^+) 分子离子为异核双原子分子离子,属于 $C_{\infty v}$ 群。当 $\text{H}(\text{D}、\text{T})$ 和 Be^+ 离子相靠近并形成 BeH^+ (BeD^+ 、 BeT^+) 分子离子时,其对称性降低,原子群的不可约表示分解为群的不可约表示^[1]: $^2\text{S}_g \rightarrow ^2\Sigma^+$, 对组合 $^2\text{S}_g + ^2\text{S}_g$ 进行直积和约化,得 $^2\Sigma^+ \otimes ^2\Sigma^+ \rightarrow ^1,3\Sigma^+$, 结果中含有 BeH^+ (BeD^+ 、 BeT^+) 分子离子的基态电子态 $\chi^1\Sigma^+$ ^[14], 根据微观过程的可逆性原理和能量最优原理,故确定 BeH^+ (BeD^+ 、 BeT^+) 分子离子基态的离解极限为:



2.2 BeH^+ (BeD^+ 、 BeT^+) 离子的结构参数

对 BeH^+ (BeD^+ 、 BeT^+) 分子离子,利用 Gaussian03 程序^[15]中的单、双取代的二次组态相互作用 QCISD 方法,分别使用 6-311++G(3df,3pd)、aug-cc-pVTZ 基组,优化计算得到的平衡结构、能量和离解能并列于表 1 中。由表 1 可以看出,用 QCISD 方法,6-311G++(3df,3pd) 和 aug-cc-pVTZ 基组计算的结构参数 Re 和离解能 De 比较接近,而 QCISD/6-311G++(3df,3pd) 方法计算的结构参数 Re 和离解能 De 更接近实验值。

表 1 BeH^+ 离子的结构参数

Method	Basis set	$R_e/\text{\AA}$	$E(\text{a. u.})$	$De(\text{eV})$
QCISD	6-311++G(3df,3pd)	1.3158	-14.8908929	3.1258
	aug-cc-pVTZ	1.3161	-14.8919376	3.1257
Expt. ^[14]		1.3122		3.2765

由此可知,对 BeH^+ (BeD^+ 、 BeT^+) 分子离子,选取的基组对平衡核间距、离解能的计算起着非常重要的影响。由于两种基组的计算值相当接近,还需要通过计算光谱常数和实验值比较来进一步分析两种基



组哪一种更适合用来描述 BeH^+ (BeD^+ 、 BeT^+) 离子的势能函数。

2.3 BeH^+ (BeD^+ 、 BeT^+) 离子的势能函数与光谱性质

使用上述方法分别对 BeH^+ (BeD^+ 、 BeT^+) 离子进行能量扫描计算,核间距从 $0.6 \sim 0.9 \text{ \AA}$ 的范围内间隔 $0.05 \text{ \AA}$ 进行了单点能扫描计算得到一系列势能点。然后,用两种 Murrell - Sorbie 函数分别进行非线性最小二乘法拟合,其拟合形式分别是四参数 Murrell - Sorbie 函数(标记为 M - S4)为:

$$V(R) = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3) \exp(-a_1\rho) \quad (1)$$

五参数 Murrell - Sorbie 函数式(标记为 M - S5)为:

$$V(R) = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3 + a_4\rho^4) \exp(-a_1\rho) \quad (2)$$

式中 $\rho = R - R_e$ 。这里, R 和 R_e 分别为双原子间核间距和平衡核间距, D_e 为离解能, a_1, a_2, a_3, a_4 为拟合参数。拟合结果列于表 2 中。

表 2 基态 BeH^+ (BeD^+ 、 BeT^+) 分子离子 ($X^1\Sigma^+$) 的 Murrell - Sorbie 势能函数参数

Basis set	potential function	$R_e/\text{\AA}$	D_e/eV	$a_1/\text{\AA}^{-1}$	$a_2/\text{\AA}^{-2}$	$a_3/\text{\AA}^{-3}$	$a_4/\text{\AA}^{-4}$
6-311 + + G(3df,3pd)	M - S4	1.3158	3.1258	3.26327	2.70748	1.19538	
	M - S5	1.3158	3.1258	3.02519	1.97014	0.66936	-0.21827
aug - cc - pVTZ	M - S4	1.3161	3.1257	3.25237	2.68861	1.19586	
	M - S5	1.3161	3.1257	3.05630	2.07799	0.74989	-0.18884

用四参数 M - S4 势能函数与五参数 M - S5 势能函数拟合在 QCISD/6 - 311 + + G(3df,3pd) 和 QCISD/aug - cc - pVTZ 方法下计算的势能点得到的势能曲线分别见图 1 和图 2。由图 1 和图 2 可以看出,用两种方法拟合的基态 BeH^+ (BeD^+ 、 BeT^+) 离子的势能曲线均与从头算结果符合很好。

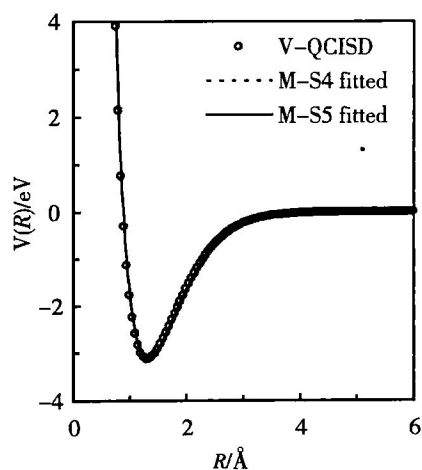


图 1 QCISD/6 - 311 + + G(3df,3pd) 方法势能曲线

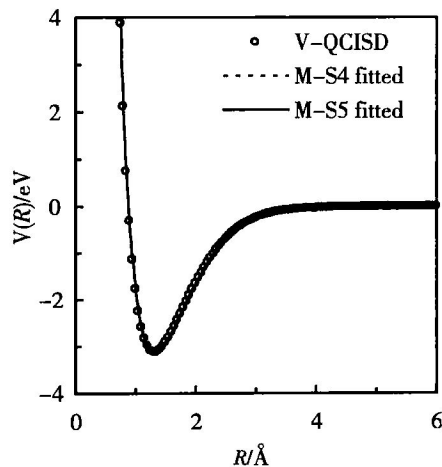


图 2 QCISD/aug - cc - pVTZ 方法势能曲线

势能函数各阶力常数的一般表示式为 $f_n = \left. \frac{d^n V(R)}{dR^n} \right|_{R=R_e}$ ($n = 2, 3, 4, \dots$), ^{[13]98} 则可得到用 M - S4 势能函数计算二阶、三阶和四阶力常数 f_2, f_3, f_4 的计算公式为:

$$f_2 = -D_e(-a_1^2 + 2a_2) \quad (3)$$

$$f_3 = -D_e(2a_1^3 - 6a_1a_2 + 6a_3) \quad (4)$$

$$f_4 = -D_e(-3a_1^4 + 12a_1^2a_2 - 24a_1a_3) \quad (5)$$

同理,可得到用 M - S5 势能函数计算二阶、三阶和四阶力常数的计算公式为: