

普通高等院校系列规划教材  
——材料类

# 结构阻燃 与新技术教程

主 编 / 陈宝书  
副主编 / 左 龙 廖 力

JIEGOU ZURAN YU XINJISHU JIAOCHENG



西南交通大学出版社

普通高等院校系列规划教材——材料类

西华大学材料科学与工程四川省卓越工程师教育培养计划项目

西华大学材料科学与工程四川省专业综合改革项目

# 结构阻燃与新技术教程

主 编 ◎ 陈宝书

副主编 ◎ 左 龙      廖 力

西南交通大学出版社

· 成都 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

结构阻燃与新技术教程 / 陈宝书主编. —成都:

西南交通大学出版社, 2017.8

普通高等院校系列规划教材. 材料类

ISBN 978-7-5643-5081-9

I. ①结… II. ①陈… III. ①阻燃剂—高等学校—教材 IV. ①TQ569

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 222178 号

普通高等院校系列规划教材——材料类  
结构阻燃与新技术教程

主 编 / 陈宝书

责任编辑 / 李伟

特邀编辑 / 傅莉萍

封面设计 / 墨创文化

西南交通大学出版社出版发行

(四川省成都市二环路北一段 111 号西南交通大学创新大厦 21 楼 610031)

发行部电话: 028-87600564 028-87600533

网址: <http://www.xnjdcbs.com>

印刷: 成都中铁二局永经堂印务有限责任公司

成品尺寸 185 mm × 260 mm

印张 6 字数 154 千

版次 2017 年 8 月第 1 版 印次 2017 年 8 月第 1 次

书号 ISBN 978-7-5643-5081-9

定价 25.00 元



课件咨询电话: 028-87600533

图书如有印装质量问题 本社负责退换

版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562

## 前 言

本书通过双螺杆挤出和层压热复合技术,介绍了具有浓度梯度的层状 PBT (Polybutylene Terephthalate, 聚对苯二甲酸丁二醇酯) 阻燃复合材料的制备方法,阐述了层与层之间阻燃剂浓度差以及层厚对 PBT 阻燃复合体系阻燃性能的影响。通过双螺杆挤出机和平板硫化机,制备均匀分散形态和海岛形态的 PBT 阻燃复合材料,介绍了均匀分散形态和海岛形态对 PBT 阻燃复合体系阻燃性能及力学性能的影响。采用 UL-94 垂直燃烧、极限氧指数 (LOI)、热失重 (TGA) 及拉伸等方法,分别测试了均匀分散、层状浓度梯度、海岛形态三种形态的 PBT/IFR (膨胀型阻燃剂) 阻燃复合材料的阻燃性能、热稳定性能及力学性能。通过差示扫描量热法 (DSC)、扫描电子显微镜 (SEM) 以及偏光显微镜 (PLM) 表征了 PBT/IFR 复合材料结晶情况以及不同形态下的阻燃剂与 PBT 基体的相容性。

(1) 使用不同比例的 IFR 对 PBT 进行阻燃改性,通过均匀分散的方法,制备均匀分散形态 PBT/IFR 复合材料。随着阻燃剂质量分数的增加,阻燃性能逐渐提高,但其力学性能相应下降。当 PBT 复合材料中含 40% IFR 时,LOI 由 21.5% 增加到 27.1%, UL-94 等级达到 V0 级。添加 IFR 有利于使纯 PBT 复合材料形成炭层,当阻燃剂含量为 22.5% 时,达到 V0 级, PBT 综合性能最佳。

(2) 通过多层热复合方法,制备一系列浓度梯度的层状 PBT/IFR 复合材料。浓度梯度 IFR 分布在层状 PBT/IFR 复合材料中,层与层之间界面相容性好。与相同质量分数 IFR 的均匀分散 PBT/IFR 复合材料相比,层状之间浓度差越小和浓度梯度多级化,有助于提高层状 PBT/IFR 复合材料的阻燃性能,能延缓复合体系的燃烧,而且还能抑制银纹在整个体系中的扩展,减缓其力学性能的下降幅度。IFR 浓度梯度分布对层状 PBT/IFR 复合材料的热稳定性有一定影响。

(3) 通过单层热复合方法,制备一系列海岛形态的 PBT/IFR 复合材料。IFR 呈海岛形态,分布在 PBT/IFR 复合材料中,且海岛之间界面相容性较好。与同等质量分数 IFR

均匀分散 PBT/IFR 复合材料相比,合理调控后的 IFR 海岛分布,有助于提高 PBT/IFR 复合材料阻燃性能及减缓力学性能的下降幅度。调控及优化 IFR 海岛分布,有助于调控 PBT/IFR 复合材料的热稳定性。

本书可作为材料科学与工程学科的本科生教材,也可作为从事材料科学研究的工程技术人员参考书。

由于编者水平有限,书中疏漏和不足之处在所难免,恳请广大读者批评指正。

编者

2017 年 6 月

# 目 录

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 1 绪 论                            | 1  |
| 1.1 聚合物阻燃的重要性和意义                 | 1  |
| 1.2 常见阻燃方法                       | 4  |
| 1.3 聚合物无卤阻燃的发展                   | 7  |
| 1.4 PBT 材料                       | 10 |
| 1.5 PBT 阻燃性                      | 12 |
| 1.6 常见阻燃剂分布形式                    | 13 |
| 1.7 添加物形态对聚合物性能的影响               | 13 |
| 1.8 课程意义和内容                      | 14 |
| 1.9 课程知识点                        | 17 |
| 2 阻燃材料制备和表征                      | 18 |
| 2.1 原材料和主要仪器设备                   | 18 |
| 2.2 IFR 不同形态分布的 PBT/IFR 阻燃复合材料制备 | 19 |
| 2.3 表征及测试                        | 20 |
| 3 均匀分散 PBT/IFR 阻燃复合材料            | 24 |
| 3.1 均匀分散结构概述                     | 24 |
| 3.2 均匀分散结构调控                     | 24 |
| 3.3 结束语                          | 32 |
| 4 层状受限结构 PBT/IFR 阻燃复合材料          | 34 |
| 4.1 层状受限结构概述                     | 34 |
| 4.2 层状结构调控                       | 35 |
| 4.3 单一浓度梯度                       | 41 |
| 4.4 多级浓度梯度                       | 47 |
| 4.5 结束语                          | 54 |
| 5 海岛状结构 PBT/IFR 阻燃复合材料           | 56 |
| 5.1 颗粒质量分数比例                     | 56 |
| 5.2 颗粒浓度梯度（同等比例）                 | 61 |
| 5.3 颗粒浓度梯度（不同比例）                 | 67 |

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 5.4 结束语 .....                 | 72 |
| 6 多层排布结构 PBT/IFR 阻燃复合材料 ..... | 73 |
| 6.1 多层排布结构概述 .....            | 73 |
| 6.2 多层排布结构调控 .....            | 74 |
| 7 课程结束语 .....                 | 82 |
| 参考文献 .....                    | 83 |

# 1 绪 论

## 1.1 聚合物阻燃的重要性的意义

火是人类文明发展的重要标志。然而火是一把双刃剑，一方面火的使用可以改善人类饮食和取暖条件，不断促进社会生产力的发展，也使人类创造出大量的社会财富；另一方面如果失去对火的控制，火又具有很大的破坏作用，在人类社会发展中产生多发性的灾害。火灾是各种灾害中发生频率最高且极具毁灭性的灾害之一，其直接损失大约为地震的五倍，仅次于干旱和洪涝。火灾每年会夺走成千上万人的生命，造成数以亿计的经济损失。据统计，全球每年火灾造成的经济损失可达整个社会国民生产总值的 0.2%，我国火灾的次数和损失虽比发达国家要少，但损失也非常严重。统计表明，我国火灾每年的直接经济损失：20 世纪 50 年代为 0.5 亿元，60 年代为 1.5 亿元，70 年代为 2.5 亿元，80 年代为 3.2 亿元；进入 90 年代后，火灾损失更为严重，前 5 年损失平均每年已达 8.2 亿元。根据国外的统计，火灾的间接损失是直接损失的 3 倍左右，由此可见火灾造成的损失是非常震惊的。

20 世纪 50 年代，随着科学技术和工业方面的快速发展，塑料、橡胶、纤维等高分子材料在生产和生活中的地位越来越重要，它们能够替代越来越多的普通材料，使用也日趋广泛。高分子材料与钢材、水泥、木材共同构成现代产业的四大基础材料，如今高分子产业已经遍布世界的各个角落，高分子材料已普遍应用于国民经济的各个领域，包括农业、汽车、建筑、包装、电子电器、航空航天以及国防军工等，成为了人们物质生活中必不可少的材料之一。然而由于它们主要是由碳、氢元素组成，极易燃烧，在给人民生活带来方便的同时，却也隐藏着巨大的火灾隐患。

高分子材料由于具有质轻、节能、加工性能好等优点，已广泛应用于生产和日常生活中，但绝大多数高分子材料都易燃，一旦燃烧，燃烧速度快，不易熄灭。近几十年来世界上发生的火灾，很大一部分与聚合物材料的燃烧有关，因此掌握火灾中高分子材料燃烧的危害因素，对火灾进行有效防护非常重要。

高分子材料燃烧时对人和物品产生的直接危害如下：

- (1) 人体直接接触燃烧的火焰造成的人员伤亡；
- (2) 火灾中产生炙热气体及辐射引起的烧伤、热窒息、脱水等伤亡；
- (3) 燃烧过程中会消耗大量空气中的氧，特别是在密闭空间里会造成不同程度的缺氧，对人的生命构成严重危害，这是火灾中最常见的致死、致残原因之一；

(4) 高分子材料燃烧大都会产生较多的烟, 这同材料本身的结构和成分以及一般火灾燃烧的不完全燃烧反应有关, 统计分析显示, 火灾中死亡人数约 80% 是由于烟雾的原因而造成的, 在对材料的阻燃研究和应用过程中, 人们也逐渐认识到抑烟与阻燃同等重要; 对某些材料而言, 抑烟甚至比阻燃还重要, 如广泛应用的聚氯乙烯 (PVC) 等材料;

(5) 一般火灾中产生的毒性气体 (如 CO) 可以导致人中毒致死。

### 1.1.1 燃烧机理

物质燃烧需要满足 3 个条件: (1) 可燃物; (2) 助燃气体, 最常见就是氧气; (3) 温度达到可燃物体的着火点, 这三个条件缺一不可。聚合物的燃烧反应是自由基连锁反应。聚合物阻燃所采取的方法就是基于上述原理。选择阻燃剂类型也正是基于以上这些方面来考虑的。

在火灾过程中, 聚合物材料在空气中被外界热源不断供给热量, 聚合物表面温度不断地升高, 达到一定温度时就会使聚合物的化学键断裂, 以至发生分解, 产生挥发性的热分解产物, 这些热分解气体根据其燃烧性能以及产生的速度, 在外界热源的继续加热下, 达到一定温度就会着火, 以一定的速度燃烧起来。燃烧所释放的一部分热量将返回供给正在分解的聚合物, 从而产生更多的可燃物。如果燃烧的热能够充足地返回供给聚合物, 那么即使去除初始热源, 燃烧循环也能够自己进行下去。

从化学反应的原理来说, 燃烧反应属于支链反应。所有的支链反应都由以下 3 个过程组成:

(1) 链引发: 由反应物生成最初自由基过程 (即活化中心, 如自由原子 H、O 或者自由基 OH 等)。

(2) 链增长: 活性中心 (自由原子或自由基) 与大分子相互作用的交替过程。这一过程的特点是每作用一次, 活性中心的数量都要增加, 这是支链反应的重要特征。

(3) 链终止: 活性中心 (自由原子或自由基) 与单体或是其他惰性分子结合而形成稳定的分子。

### 1.1.2 高聚物的燃烧反应

高聚物热分解产物的燃烧按自由基链式反应进行, 包括下述 4 步:

(1) 链引发:



(2) 链增长:

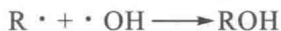




(3) 链支化:



(4) 链终止:



在受热过程中,产生的活性非常大的  $\text{H} \cdot$ 、 $\text{H} \cdot$  和  $\text{O} \cdot$  自由基有促进燃烧的作用。只要控制燃烧过程中产生或终止的自由基,就可以达到有效阻燃的目的。

### 1.1.3 阻燃等级

可燃性 UL-94 等级是塑料材料中应用最广泛的标准。它是用来评价塑料被点燃后熄灭的能力。根据燃烧速度、燃烧时间、抗熔滴能力以及滴落物是否可燃等多种评价方法,每种被测材料根据厚度都可以得到不同值。当选定某个材料时,其 UL-94 等级应满足塑料的厚度要求。UL-94 等级应与厚度值一起报告,只报告 UL-94 等级而没有厚度是不够的。

在塑料阻燃等级中,UL-94 等级共有 12 种: HB、V2、V1、V0、5VB、5VA 等,且塑料阻燃等级由 HB、V2、V1、V0、5VB、5VA 逐级递增。

HB: UL-94 标准中最低的阻燃等级。要求对于厚度为 3~13 mm 的试样,燃烧速度小于 40 mm/min;厚度小于 3 mm 的试样,燃烧速度小于 70 mm/min;或者在 100 mm 的标识前熄灭。

V2: 对试样进行两次 10 s 的燃烧测试后,余焰或者余燃在 60 s 以内熄灭;滴落的微粒可点燃棉花。

V1: 对试样进行两次 10 s 的燃烧测试后,余焰或者余燃在 60 s 以内熄灭;滴落的微粒不可点燃棉花。

V0: 对试样进行两次 10 s 的燃烧测试后,余焰或者余燃在 30 s 以内熄灭;滴落的微粒不可点燃棉花。

5VB: 对试样进行五次 5 s 的燃烧测试后,余焰或者余燃在 60 s 以内熄灭;滴落物不可点燃棉花,对于块状试样允许被烧穿。

5VA: 对试样进行五次 5 s 的燃烧测试后,余焰或者余燃在 30 s 以内熄灭;滴落物不可点燃棉花,对于块状试样不允许被烧穿。

## 1.2 常见阻燃方法

鉴于火灾的严重性,适当的阻燃方法也越来越受到人们的重视,常规阻燃方法有:

- (1) 添加阻燃剂阻燃;
- (2) 化学反应阻燃;
- (3) 采用一些阻燃技术,如表面改性技术;阻燃剂协同作用,氢氧化铝(ATH)中加入硼化物;微胶囊化技术;复配技术;
- (4) 催化阻燃,利用催化成炭剂阻燃;
- (5) 合金化阻燃。

常规阻燃方法阻燃剂用量大,效果差,严重影响其力学性能,应寻找新型阻燃方法和阻燃工艺。

### 1.2.1 添加阻燃剂阻燃

添加阻燃剂的方法是在高分子材料基体中添加适当种类和用量小分子化合物的阻燃剂,利用阻燃剂和高分子材料复合体系在燃烧时的气相或凝聚相阻燃作用来提高高分子材料的阻燃性能。其优点是方法简单、成本较低,能够较灵活地调节高分子材料的阻燃性能,满足生产生活实际应用的需要,目前在阻燃方面应用很广泛。但其在实际应用中也存在一定的问题,限制了它的应用范围。比如加入的小分子化合物大多数阻燃效率较低,需要添加的量就比较多,这样会严重影响加工性能和力学性能,给实际操作带来诸多不便。此外,这些阻燃剂与高分子材料的化学组成差别较大,以致相容性较差,在加工和使用过程中会从高分子材料基体中不断析出,影响到产品的外观品质和阻燃效果的持久性。

### 1.2.2 化学反应阻燃

化学反应阻燃是通过共聚、交联、接枝等化学反应把阻燃元素或基团引入到高分子材料分子主链或侧链,将易燃、可燃高分子材料转化为具有阻燃性能的高分子材料。接枝和交联是使高分子材料功能化的一种行之有效的方法,近年来这一技术已应用于高分子材料阻燃化。

接枝包括化学接枝和光敏接枝,通过接枝共聚来提高聚合物的热稳定性及阻燃性的凝聚相阻燃模式,即借助于成炭来实现。因为接枝单体能够在聚合物的表面形成黏附的绝缘层,特别是无机绝缘层,对改善聚合物的阻燃性能非常有效。使高分子材料本身交联,或者使高分子材料的热裂解产物在凝聚相中发生交联(多以辐射交联为主),也可以减少可燃产物的产生量,从而改善材料的阻燃性能。

### 1.2.3 表面改性阻燃

表面改性技术是通过在基体材料的表面采用化学或物理方法, 改变材料或工件表面的组织结构或化学成分以提高机器零件或材料的性能。这种方法的优点是只对材料的表面进行改性, 在不影响材料本身性能(如力学性能、热稳定性等)的情况下提高材料的阻燃性能, 以避免添加大量阻燃剂对材料性能带来的负面影响, 为高分子材料的无卤阻燃开辟了一个新的途径。存在的问题是工艺过程比较复杂, 设备投资大, 目前尚没有进行大规模生产。有关人员就在这方面进行了一定研究, 其采用硅烷偶联剂 KH-550 表面改性聚磷酸铵 (APP), 作为单一组分阻燃剂被加入到聚丙烯基体中, APP 被硅烷偶联剂表面改性后, 可以提高 APP 在聚丙烯 (PP) 基体中的分散性和相容性, 并具有良好的机械性能, 从而改善了阻燃性能和热稳定性。

### 1.2.4 微胶囊化阻燃

微胶囊化的实质是把阻燃剂有机物或无机物进行包裹, 制成微胶囊阻燃剂; 或用比表面积很大的无机物为载体, 将阻燃剂吸附在这些无机物载体孔隙中, 形成蜂窝状微胶囊阻燃剂。微胶囊化具有以下特点:

- (1) 大大改善了阻燃剂与高聚物的相容性, 提高其分散性, 且一定程度上能改善其物理力学性能降低的现象;
- (2) 改善了阻燃剂的热稳定性;
- (3) 改善了阻燃剂的其他性能, 扩大了它的应用。

例如, 微胶囊化红磷是在红磷表面包覆一层或几层保护膜而形成的, 此包覆层不仅可阻止红磷粒子与氧及水接触而产生磷化氢, 又可避免红磷由于冲击、加热而引燃。微胶囊化红磷与普通红磷相比, 阻燃效率高, 对制品物理机械性能影响较小, 又能改善阻燃剂与基体的相容性, 且低毒、低烟, 与树脂混合时不放出  $\text{PH}_3$ , 同时也不易被冲击、加热而引燃, 耐气候性及稳定性也较好。

### 1.2.5 复配协同阻燃

在实际应用中, 单一的阻燃剂总会存在这样或那样的不足, 使用单一的阻燃剂很难满足越来越高的使用需求。阻燃剂的复配技术就是为了适应这种需求而出现并得以快速发展的。阻燃剂的复配技术就是在磷系、卤系和无机阻燃剂三大类阻燃剂之间进行复合优化, 寻求最佳性能和社会经济效益。

阻燃剂的复配可以综合两种或两种以上阻燃剂的优点, 使其性能互补, 达到降低

阻燃剂的用量,提高材料的阻燃性能、加工性能及机械性能等目的。

如无机物与有机物复配混合,此复合体系兼有有机阻燃剂的高效和无机阻燃剂的无毒、低烟功能,能够减少无机阻燃剂用量和降低成本,并可以改善高分子材料的其他性能。

又如,叶红卫等人采用在 ATH 中加入适量的硼化物,会起协同阻燃作用的硼酸锌与 ATH 复配的阻燃剂对乙烯-醋酸乙烯共聚物进行阻燃,在 500 °C 以上能够形成类似陶瓷的残渣,而仅用 ATH 时燃烧产物为脆性易落的灰烬,不能很好地阻止其燃烧。

进行阻燃剂复配,就是要充分考虑高聚物的力学性能和阻燃性能后选择最适宜的阻燃剂品种,最大限度地发挥阻燃剂的协同性能,同时还要考虑与各种助剂,如增塑剂、分散剂、热稳定剂、增韧剂、偶联剂之间的相互作用,以达到减少用量、提高阻燃性能的目的。

### 1.2.6 催化阻燃

提高燃烧过程中聚合物的成炭率可以提高聚合物的阻燃性,抑制聚合物的燃烧。由于炭层能够阻止聚合物在气相中进一步燃烧分解,从而减少返回至聚合物表面的热量,抑制了聚合物的热分解或燃烧,对于成炭率较低的聚合物,如聚烯烃,采用外加成炭剂以提高聚合物的阻燃性能。如加入易成炭剂或膨胀型阻燃剂,在燃烧过程中,可促进炭化,在燃烧表面形成保护层,达到阻燃的作用。

如在聚丙烯/改性蒙脱土纳米复合材料中加入成炭剂(如负载镍催化剂等),可提高其阻燃性能。

### 1.2.7 合金化阻燃

把某些本身具有良好阻燃性能的高分子材料与常规易燃的高分子通过适当方法制备成高分子合金后,不但可赋予易燃高分子材料适当的阻燃性能,而且由于加入的阻燃高分子材料相对分子质量大、热稳定性好、与高分子基体相容性较好、不容易从高分子基体中迁移和析出,阻燃效果持久,因而有良好的应用前景。

崔红卫等人在合金化阻燃镁合金方面取得了一定的成果,是在镁合金熔炼过程中添加了特定的合金元素(如 Be、Re、Ca、Zn 等)来影响合金氧化过程中的热力学反应,形成具有保护作用的致密氧化膜,以达到阻止合金剧烈氧化的目的,并且镁合金在后续加工过程中的氧化燃烧倾向大大降低,从而提高了镁合金的加工安全性。但到目前为止,阻燃镁合金并没有在生产生活中获得广泛的应用。

## 1.3 聚合物无卤阻燃的发展

为了防止火灾的产生,阻燃剂在生产生活中占有重要地位,已成为当今热点之一。聚合物阻燃剂分为有卤和无卤两大类。目前,卤素阻燃剂仍占据主导地位,由于它阻燃效果好,可以满足很多塑料制品的阻燃要求。但它在燃烧过程中会产生很多烟和有毒腐蚀性气体。有毒气体扩散速度极快,在火灾中严重妨碍了消防人员的疏散,危险极大,会严重破坏人们的生命财产安全,同时在火灾中,造成人员伤亡的主要原因是火灾中的烟气,被动吸进烟气致死的人员比直接烧死的人员要多得多。鉴于卤素阻燃剂的严重弊端,寻找卤素阻燃剂的替代品——无卤阻燃剂就提上日程。另外,选用无卤阻燃剂还符合环保的要求。不管从生命财产安全,或者环保要求,还是从经济角度出发,无卤阻燃剂都是今后的发展方向。同时,现在膨胀型阻燃剂由于其阻燃效果好、无污染等优点而得到越来越广泛的应用。下面将对无卤阻燃剂在高分子材料中的应用作一些介绍。

### 1.3.1 磷系阻燃剂

聚磷酸铵(APP)是近年来迅速发展起来的一种相当重要的无卤阻燃剂。其分子通式为 $(\text{NH}_4)_n+2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ,短链APP( $n=10\sim 20$ )为水溶性,长链APP( $n>20$ )为难溶性。APP的合成方法有很多,主要是聚磷酸氨化方法、磷酸和氨气缩合方法、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 化合方法、磷酸和尿素缩合方法、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ 缩合方法等。由于APP的含磷量高、含氮量大、分散性好、热稳定性好、毒性低等优点,除了被用于木材、纸张和涂料等阻燃外,还可应用于塑料制品的阻燃。但是APP也有一些缺点,如在潮湿的环境中容易吸湿,用它来处理纸张时会使纸张变黄、变脆等,不过可以通过微胶囊化法处理以达到减少或克服自身的不足。APP可用蜜胺-甲醛树脂、聚脲、环氧树脂、氨基树脂等进行包覆,使其微胶囊化。据报道,将APP用蜜胺-甲醛树脂包覆,所得到的微胶囊化APP在 $25^\circ\text{C}$ 和 $60^\circ\text{C}$ 水中的溶解度分别为0.2%和0.8%,而未微胶囊化APP分别为2%和62%。用于阻燃APP的聚合度通常大于20,有些产品高达2000,APP常和其他阻燃剂合用,如氢氧化镁、氢氧化铝和红磷等。法国的Bourbigot等人研究了在PP/APP季戊四醇中加入0.5%~1%的沸石,复合材料的极限氧指数(LOI)可提高5~7个单位,沸石可以帮助形成更好的炭层。Bourbigot和Bras等人在乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)/APP体系中,使用尼龙6/黏土复合材料作为成炭剂,可同时提高EVA的阻燃性能和力学性能。以纳米尺寸分散的黏土片层能稳定膨胀炭层的磷碳结构,增加保护效率,形成陶瓷状保护层,限制氧气的扩散,阻隔热量通过炭层的传播。同样在一些其他体系中适量地加入APP,也可以提高聚合物的阻燃性能。如Zilbermanl和Hull等人发现,在乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)中加入APP代替一定量的氢氧化铝

(ATH), 形成了膨胀的炭层, 热失重速率和热释放速率大大减慢, 抑烟性能提高, 但是加入 APP 之后, 阻燃体系 CO 的释放量稍有增加。

1.3.2 膨胀型阻燃剂

膨胀型阻燃剂 (Intumescent Flame Retardant, IFR) 是以磷和氮为主要成分的无卤阻燃剂, 它是于 20 世纪 70 年代发展起来的, 用于涂料为基础的新型阻燃技术。含 IFR 的聚合物材料暴露在一定的热辐射下 (如火中), 材料内部的温度上升, 导致热塑性黏合剂熔化, 在某一临界温度下, 吸热通过化学反应释放气体, 形成大量的气泡, 导致膨胀层膨胀到最初厚度的好多倍。通过交联固化形成有孔封闭结构炭层, 该炭层一旦形成, 其本身不燃, 可削弱聚合物与热源间的热传递, 降低聚合物热分解速度并阻止气体扩散 (不仅要阻止热分解产生的可燃气体向外部扩散, 而且还要阻止外部氧气扩散到聚合物表面)。一旦燃烧得不到充足的燃料和氧气, 燃烧的聚合物便会发生自熄, 可见膨胀型阻燃剂主要是通过热化学分解、热化学膨胀并形成多孔泡沫炭层, 而在凝聚相起阻燃作用。

膨胀体系成炭结构复杂, 影响因素很多。聚合物主体的化学结构和物理性能、膨胀阻燃剂组分、交联反应速率、燃烧和分解时的条件 (如温度和氧含量) 等诸多因素都会对膨胀成炭的结构产生作用。而膨胀炭层的保护效应不仅取决于焦炭产量、炭层结构、炭层高度、保护炭层的热稳定性, 也取决于炭层的化学结构, 尤其是环状结构的出现, 增加了热稳定性, 另外还有化学键的强度以及交联键的数量。

膨胀型无卤阻燃剂主要由炭化剂 (碳源)、炭化催化剂 (酸源) 和膨胀剂 (气源) 三部分组成。如图 1.1 为多孔炭层形成过程的示意图。高温下膨胀型无卤阻燃剂迅速分解成聚磷酸和氨气, 氨气可以稀释气相中的氧气浓度, 从而起到阻止燃烧的目的。聚磷酸是强脱水剂, 可使聚合物脱水炭化成一层致密的泡沫炭层, 隔绝了聚合物和氧气的接触, 又能防止熔滴的产生, 具有良好的阻燃作用。聚合物燃烧时形成的膨胀性多孔炭层, 覆盖在聚合物熔体的表面, 引起凝聚相的阻燃作用, 阻止火焰的传播, 材料可避免进一步分解、燃烧, 从而获得良好的阻燃性能, 如图 1.2 所示。膨胀型无卤阻燃剂有利于复合材料生成膨胀炭层, 不仅提高了阻燃剂的利用率, 而且也增强了经济效益, 实现了过程控制的优化。

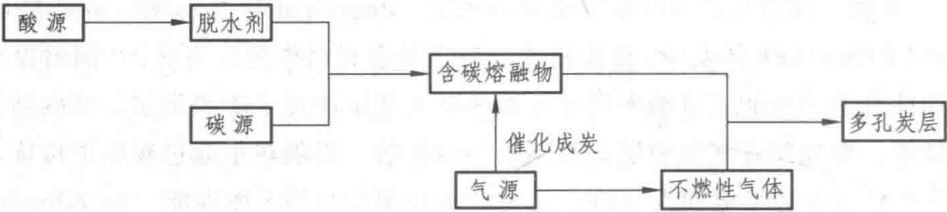


图 1.1 多孔炭层形成过程示意图

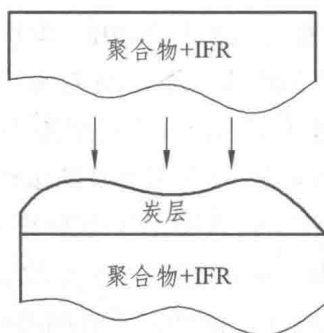


图 1.2 炭层阻燃过程示意图

### 1.3.3 无机粒子阻燃剂

从 1960 年, Toyota 研发实验室的研究人员报道了尼龙 (PA)/蒙脱土 (MMT) 纳米材料的阻燃性能和力学性能以来, 人们对聚合物/蒙脱土纳米材料越来越关注。在许多情况下, 这种纳米插层杂化材料显著地提高了聚合物的力学性能和热性能。美国标准和国家技术研究所建筑和火灾实验室的 Gilman 等人系统地研究了尼龙 6/聚苯乙烯和聚丙烯/黏土纳米复合材料。如聚丙烯接枝马来酸酐 (PP-g-MA) 与改性黏土插层材料, 其锥形量热仪燃烧现象表明, 与纯 PP 相比, PP-g-MA/黏土纳米材料的最大热释放速率 (HRR) 降低了 70%, HRR 平均下降 40%, 质量损失也大幅降低。透射电镜 (TEM) 的结果显示, 炭层中存在纳米层状阻隔层, 此阻隔层能有效地阻止聚合物材料中可燃性小分子气体的挥发, 降低火焰传递到本体材料的热量。龙飞等制备了高抗冲聚苯乙烯 (HIPS)/蒙脱土 (MMT) 纳米复合材料, 与只含单独阻燃体系的复合材料相比, 其 HRR 峰值 (PHRR) 进一步降低, 燃烧级别达到 V0 级, 燃烧后残炭量明显增加。

Zhu 和 Wilkie 通过原位聚合方法合成了聚苯乙烯/蒙脱土复合材料, 热失重分析 (TGA) 显示含有 0.1% 的改性蒙脱土试样, 失重 10% 时的温度比纯聚苯乙烯高出 44 °C, 最大失重温度高出 12 °C, 成炭率约为 1%。Gilman 等用熔融共混法制备的聚苯乙烯/蒙脱土复合材料的 HRR 峰值比 Zhu 和 Wilkie 的样品稍高, 这是由于 Gilman 制备的复合材料中含有层离蒙脱土的原因。

无论是热塑性塑料或热固性塑料, 无论是纳米杂化材料还是层离结构或插层结构, 这种聚合物/蒙脱土纳米材料燃烧之后剩余的残渣都有着相同的结构, X 射线衍射 (XRD) 分析说明, 剩余炭层为插层结构, 层间距约为 1.3 nm。但是只用蒙脱土纳米材料还不能满足阻燃材料性能的要求, 必须与其他阻燃剂复配应用。如 Bourbigot 等人将少量尼龙 6/黏土纳米复合材料作为一个协效阻燃剂, 其具有促进成炭作用, 可用于 APP/EVA 体系, 同时提高了 EVA 的阻燃性能和机械力学性能, 以满足阻燃的要求。

20 世纪 90 年代, 碳纳米碳管 (CNTs) 问世以来, 其独特的结构和性能在科学领域掀起了一个又一个的研究热潮, 已被广泛应用于聚合物材料改性中。TGA 测试显示,

CNTs 可以阻止聚合物降解。在聚乙烯醇 (PVOH) 体系中, 添加 20% 的 CNTs 可以使聚合物的分解温度向更高温度方向转移。EVA/CNTs 复合材料具有很好的阻燃性能, 热释放速率显著降低, 且燃烧过程中形成焦化炭层结构, 这都有利于材料阻燃性能的提高。Kashiwagi 等人也对 CNTs 填充 PP 体系阻燃性能进行了系统研究。然而, 对于 CNTs 一个最为突出的问题在于其价格较高, 限制了在实际中的应用范围。目前, 多壁 CNTs 的价格在 5 000 元/kg 以上, 单壁 CNTs 则高达 15 万元/kg 以上。因此, 如何降低 CNTs 的使用成本, 将会是今后长时间内一个迫切需要解决的现实问题, 以拓展 CNTs 在聚合物中的应用领域。

## 1.4 PBT 材料

聚对苯二甲酸丁二醇酯 (Polybutylene Terephthalate, PBT) 是一种结晶、线型饱和和热塑性聚酯树脂, 具有耐化学腐蚀, 玻璃化温度低, 良好的电学性能、绝缘性能、低摩擦性等诸多优点, 且加工成型容易, 应用范围涉及纺织、电子通信、汽车配件、建筑材料、精密仪器, 以及电线电缆护套材料等领域。PBT 是由德国人 P. Schlack 在 1942 年首次研制出来的, 随后被美国 Celanese 公司、GE 公司、GAF 公司等实现工业化生产。在最初阶段, 制备 PBT 的原料之一——对苯二甲酸 (PTA) 的纯度不够高, 副反应多, 极大地提高了生产成本, 因此只能进行小规模生产。随着 PTA 生产技术的改进, 能够生产出高纯度的 PTA, 降低了生产成本, 大多数厂商愿意使用 PTA 方法来制备 PBT。当今生产 PBT 树脂主要有两种生产工艺方法, 包括酯交换法 (DMT 法) 与直接酯化法 (PTA 法), 现在主要使用 PTA 法。DMT 工艺可分为间歇法和连续法两种, 主要包括酯化和缩聚两种基本化学反应。首先 1, 4-丁二醇 (BD) 和对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 在 160 °C 至 230 °C 温度酯化反应生成对苯二甲酸双羟丁酯 (BHBT)、四氢呋喃 (THF)、甲醇 (MA), 酯化反应得到的 BHBT 在 230 °C 至 250 °C 温度经缩聚反应生成 PBT 和 BD, 其中, BD 脱水生成 THF。缩聚反应为可逆反应, 为了加快反应, 生成更多的 PBT, 就需要及时处理 BD。PTA 法也主要包括酯化和缩聚两种基本化学反应, 是由对苯二甲酸 (PTA) 和 BD 在 240 °C 温度酯化生成 BHBT 和水, 单体 BHBT 经聚合反应生成 PBT, 同时脱出 BD, 紧接着 BD 脱水环化而生成副产物 THF。在制备 PBT 的过程中, 主要用到的催化剂有铈系、钛系、锡系、铝系和锆系等, 其主要代表为三氧化二铈体系、二氧化钛、辛酸亚锡、三甲基铝、四丁氧基锆等。

PBT 自 1970 年投产以来, 成为继聚苯醚 (PPO)、聚甲醛 (POM)、聚酰胺 (PA) 和聚碳酸酯 (PC) 之后的通用工程塑料, 其工业化最晚, 然而发展最快。我国 PBT 产量也从 2006 年的 3 万吨快速增加到 2011 年的 19.8 万吨, 但仍不能满足国内消费量, 在 2011 年还需国外进口, 进口量达 15.4 万吨。随着我国 PBT 生产技术的改进, 截至