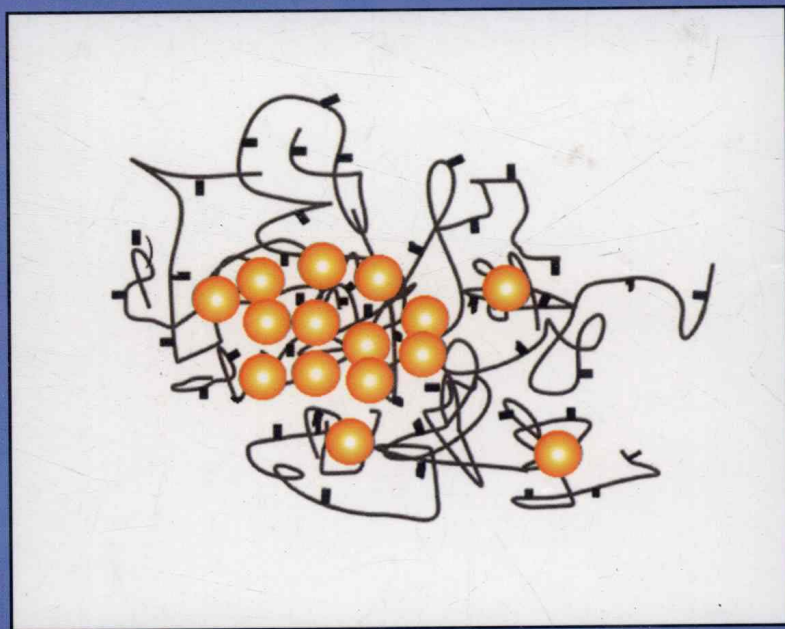


聚合物纳米复合物加工、 热行为与阻燃性能

杨荣杰 王建祺 主编

CH



科学出版社

聚合物纳米复合物加工、 热行为与阻燃性能

杨荣杰 王建祺 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

现代纳米技术几乎已经渗透到各学科每个角落,聚合物阻燃领域也不例外。无卤阻燃聚合物材料顺应全球绿色环保的潮流,正以快速强劲的步伐发展着。本书力求以此为重点,介绍近年来国内外本领域的新进展。全书共计 11 章,对各种纳米阻燃技术及基础、纳米阻燃材料的表征与加工等给予了扼要介绍。内容涉及热塑性、热固性、弹性体聚合物等以及纳米材料、纳米技术的运用。此外,本书特辟专章,邀请国外业界专家对纳米技术在线缆工业中的应用情况进行了概括性介绍。

本书可供与聚合物阻燃有关专业的本科生、研究生、教师以及科研人员、技术人员阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

聚合物纳米复合物加工、热行为与阻燃性能 / 杨荣杰,王建祺主编. —北京:科学出版社,2010

ISBN 978-7-03-028851-6

I. 聚… II. ①杨…②王… III. 高分子材料:纳米材料-研究 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 170657 号

责任编辑:周巧龙 张淑晓 王国华 / 责任校对:李 影

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 9 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2010 年 9 月第一次印刷 印张:43 1/4

印数:1—2 000 字数:857 000

定价:128.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

本书参加编写人员

第 1 章	王建祺	(北京理工大学)
第 2 章	王建祺	(北京理工大学)
第 3 章	何吉宇	(北京理工大学)
第 4 章	王建祺	(北京理工大学)
第 5 章	郝建薇	(北京理工大学)
第 6 章	阮文红 章明秋 容敏智	(中山大学)
第 7 章	李向梅 杨荣杰	(北京理工大学)
第 8 章	唐秀之 于中振	(北京化工大学)
第 9 章	李定华 杨荣杰	(北京理工大学)
第 10 章	张立群 马 勇 李红霞 梁文利	(北京化工大学)
第 11 章	Günter Beyer	(Kabelwerk Eupen AG)
	Tie Lan	(Nanocor Inc.)
	李定华(译)	(北京理工大学)

前 言

人们普遍认为 1990 年日本丰田汽车公司宣布使用黏土/尼龙 6 纳米复合材料标志着纳米聚合物工业化的正式起步。统计资料表明,全世界已有 50 多个国家相继加大了纳米技术研发计划的投入,其中美国、日本、欧盟等国家和地区的纳米材料科技研发以及产业化格局正在逐渐形成。我国制定了《国家纳米科技发展纲要(2001-2010)》,于 2002 年启动了国家自然科学基金纳米科技基础研究重大研究计划,2003 年成立了国家纳米科学中心。经过近十年的累积,本领域的研发取得了可喜的成绩。

常用的聚合物材料大多是易燃的。聚合物纳米复合物(polymer nanocomposites, PNC)是由多种不同组分组成的聚合物多相体系,涵盖的纳米粒子种类繁多,如蒙脱土(MMT)、层状双羟基化物(LDH)、碳纳米管(CNT)、多面体低聚硅倍半氧烷(POSS)、二氧化硅、二氧化钛等无机物或有机化的无机物等。这些纳米粒子的介入赋予了聚合物材料以新的生机和希望,为探索、提高聚合物材料抵抗热与火的能力,弥补聚合物材料先天易燃的缺陷等提供了有益的思路。

绿色环保与人类健康是现代化社会关注的首要课题,全世界都在为之努力。例如,欧洲地区规定 2000 年后禁止含卤阻燃剂的生产与应用,欧盟《危险物指令》(Restriction of the Use of Hazardous Substances, RoHS)和《化学品注册、评估、许可和限制》(Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals, REACH)相继出台。在全球范围内,无卤阻燃聚合物的呼声日益高涨。

廉价的有机改性的纳米黏土首当其冲,CNT 紧随其后也有不凡的表现,PDSS 的应用前景亦不容低估。少于 5%(质量分数)的纳米粒子用量即可取得纳米效应,可明显提高材料的多种物理化学性质,确实是诱人的前景。有理由相信,在此基础上纳米技术的研究与应用必将为无卤阻燃聚合物的商业化运作另辟蹊径。

2008 年 10 月 16~17 日在北京召开的纳米填充阻燃聚合物及复合材料国际学术研讨会(MoDeSt-Workshop'08: Nano-filled Polymers and Composites)进一步推动了我国在这一领域的发展。目前,聚合物纳米复合材料的热行为和阻燃性能的研究与开发正在全球范围内蓬勃开展。促进国内同行对纳米学科、技术与材料的深化认识,推动商业化运作,加快我国在该领域的研发脚步,已是刻不容缓。

我们冀望与国内广大的科研院所、高等院校、公司厂家的专家教授,特别是年轻的研究生、工程师们共同担此重任。

回顾过去特别是近十多年的发展历史,本领域中以下几个问题值得关注:

(1) 改善纳米粒子在聚合物中的分散性是提高纳米效应的前提。开发新的表征技术,包括表面/界面在内的分析技术等,已迫在眉睫。

(2) 作为阻燃性能的研究与表征参数,当前热释放速率(HRR)等备受研究者的青睐。大量实践表明,为达到工业化的要求标准(例如,LOI, UL94 等),少量阻燃剂的介入是必要的。因此加强纳米粒子与阻燃剂颗粒间的协同作用已成为阻燃业界关注的焦点之一。

(3) 随着纳米技术的研究与开发,聚合物纳米复合物的加工方法和生产设备的重要性已经逐渐突显出来,并成为研发物美价廉的阻燃纳米复合材料产品的关键因素。

(4) 对纳米粒子对健康、环保等形成的负面影响应给予足够的重视,加强防护措施已经被提到工作日程上来。

本书命名为“聚合物纳米复合物加工、热行为与阻燃性能”,在编写过程中力求遵循以下几点:

(1) 选材原则 力求提供本领域内具有代表性的、具有新意的研发信息。取材侧重于 2005~2009 年的文献与报告。限于篇幅,本书将以重要的聚合物为重点讨论对象。

(2) 加工问题 为配合生产方面的需求,本书选择熔态螺杆挤出技术为重点。

(3) 文献提供 引用文献力求紧贴文内的叙述,突出重要信息来源,剔除无关紧要的文献资料,以便于阅读。

我们荣幸地邀请到北京化工大学的张立群、唐秀之、于中振等,中山大学的阮文红、章明秋、容敏智等国内本领域的著名专家参与本书的撰写。此外还特邀了比利时 Eupen 电缆公司的 Günter Beyer 博士、美国 Nanocor 公司的 Tie Lan 博士参与本书的撰写,希望能有助于国内有关领域的商业化运作。我们愿借此机会向参加本书编写的全体作者以及参与全书辅助工作的同学们表示由衷的谢意,感谢他们的支持和参与!

主 编

2010 年于北京

目 录

前言

第 1 章 聚合物纳米复合物	1
1.1 聚合物纳米复合物概述	1
1.1.1 概况	1
1.1.2 世界聚合物纳米复合材料市场	7
1.1.3 PNC 制备方法比较	9
1.1.4 PNC 的检测技术	10
1.1.5 纳米复合物与常规阻燃剂间的协同作用	11
1.2 几种重要的纳米填料.....	13
1.2.1 蒙脱土	13
1.2.2 层状双羟基化物	14
1.2.3 海泡石	17
1.2.4 CNT	19
1.3 聚合物阻燃纳米复合物与网络结构.....	20
1.3.1 形成纳米复合物的驱动力.....	21
1.3.2 纳米填料对材料热稳定性与结晶度的影响.....	23
1.3.3 纳米复合物的逾渗网络与阻燃	31
1.4 环保问题.....	37
1.4.1 关于纳米材料的毒性	37
1.4.2 CNT 的“毒性”问题	38
参考文献	39
第 2 章 聚合物纳米复合材料的形貌与界面表征	44
2.1 纳米粒子的分散性与形貌控制.....	44
2.1.1 TEM	46
2.1.2 XRD 分析及 SAXS	49
2.1.3 XRD-TEM 联用	56
2.1.4 熔体的流变分析	58
2.1.5 固态 NMR	61
2.1.6 自由程间隔测定法	64
2.2 聚合物阻燃纳米复合物研究示例.....	66

2.2.1 PA6、PBT 与 PP 的阻燃纳米复合物	67
2.2.2 膨胀型阻燃纳米复合物	71
2.2.3 网络结构的生成	75
2.3 多相纳米体系的表面/界面表征:XPS/AFM	79
2.3.1 取样深度	79
2.3.2 表面阻挡层	80
2.3.3 表面(界面)富集	83
2.3.4 纳米效应的显示	87
2.3.5 AFM 实例分析	89
2.3.6 有关 XPS 的几点注释	92
2.4 本章小结	93
参考文献	94
第3章 聚合物纳米复合物的流变行为	98
3.1 聚合物流体流变特性	98
3.1.1 概况	98
3.1.2 非牛顿流动	98
3.1.3 聚合物流体的动态黏弹性	104
3.2 聚合物/MMT 纳米复合物的流变行为与热稳定/阻燃性能	107
3.2.1 黏土及其含量、长径比的影响	108
3.2.2 相容剂的作用	114
3.2.3 基体聚合物及其他组分的影响	118
3.3 聚合物/CNT 纳米复合物的流变行为与热稳定/阻燃性能	123
3.3.1 CNT 类型的比较	123
3.3.2 CNT 含量、长径比的影响	126
3.3.3 CNT 表面处理及官能化的作用	135
3.4 聚合物/SiO ₂ 纳米粒子复合物的流变与热稳定性	139
3.5 本章小结	143
参考文献	145
第4章 聚合物纳米复合物的加工技术	149
4.1 概述	149
4.2 PNC 的几种制备加工技术	151
4.3 熔态挤出法	153
4.3.1 螺杆设计的基本参数	153
4.3.2 挤出机类型	154
4.3.3 拉伸流混合装置 EFM 的使用	161

4.3.4 特殊螺杆设计	166
4.3.5 有机黏土的降解	168
4.3.6 相容剂与流变行为	172
4.3.7 螺杆组合与分散性	175
4.3.8 结晶与分散	182
4.4 黏土浆液法	186
4.5 逾渗网络与流变行为	192
4.5.1 纳米黏土网络与流变行为	192
4.5.2 CNT 加工与网络结构	195
参考文献	196
第 5 章 膨胀阻燃与纳米技术	199
5.1 概述	199
5.1.1 膨胀阻燃发展概述	199
5.1.2 膨胀阻燃的概念及作用机理	200
5.1.3 协同膨胀阻燃研究进展	201
5.2 MMT 与膨胀阻燃	203
5.2.1 聚烯烃	203
5.2.2 聚酯类	212
5.3 LDH 与膨胀阻燃	218
5.3.1 LDH 与 APP 膨胀阻燃 PS	218
5.3.2 LDH 与 APP 膨胀阻燃 PA6/PP	221
5.3.3 LDH 与 APP 膨胀阻燃 PVA	222
5.3.4 LDH 与 APP 膨胀阻燃 PP	224
5.4 碳纳米填料与膨胀阻燃	227
5.4.1 CNT 表面接枝膨胀型阻燃剂	228
5.4.2 CNT 表面缠绕膨胀型阻燃剂	232
5.4.3 C ₆₀ 表面接枝膨胀型阻燃剂	236
5.4.4 CNF 协效膨胀阻燃 PA11 与 PA12	240
5.5 其他纳米填料与膨胀阻燃体系的结合	244
5.5.1 层状纳米磷酸锆与膨胀阻燃	244
5.5.2 纳米多孔镍磷酸盐与膨胀阻燃	246
5.5.3 POSS 与膨胀阻燃	250
5.6 膨胀型纳米阻燃聚合物材料展望	255
参考文献	256

第 6 章 非层状无机纳米粒子/聚合物复合物的加工与性能	261
6.1 非层状无机纳米粒子的特性	261
6.1.1 纳米 SiO_2	261
6.1.2 纳米 CaCO_3	265
6.1.3 其他非层状无机纳米粒子	269
6.2 非层状无机纳米粒子/聚合物复合材料的加工分散技术	274
6.2.1 非层状无机纳米粒子的表面改性	274
6.2.2 接枝改性-熔融共混加工分散技术	279
6.2.3 预牵伸加工分散技术	290
6.2.4 原位反应性增容加工分散技术	298
6.3 非层状无机纳米粒子/聚合物复合材料的性能	302
6.3.1 力学性能	302
6.3.2 热性能	313
6.3.3 阻燃性能	323
6.3.4 抗磨损性能	335
参考文献	345
第 7 章 聚合物/笼形低聚硅倍半氧烷纳米复合物的热行为与阻燃性能	356
7.1 POSS 化合物概述	356
7.1.1 POSS 笼的结构性质与合成方法	356
7.1.2 POSS 基聚合物与分子链运动	361
7.1.3 POSS/聚合物复合材料的优点	373
7.2 POSS 与聚合物的相容性	375
7.2.1 POSS 接枝聚合物相容性	375
7.2.2 POSS 与聚合物共混相容性	383
7.2.3 POSS 交联聚合物相容性	397
7.3 聚合物/POSS 复合物的热降解与阻燃性质	407
7.3.1 聚合物/POSS 复合物的热降解	407
7.3.2 聚合物/POSS 复合物的阻燃性能	424
7.3.3 POSS 对聚合物涂层性能的影响	442
7.4 POSS 应用展望	445
参考文献	445
第 8 章 聚合物/碳纳米管复合材料的热性能和阻燃行为	451
8.1 碳纳米管概述	451
8.1.1 CNT 的结构与制备	451
8.1.2 CNT 的性能	452

8.2 CNT 表面修饰及其在聚合物基体中的分散和取向	453
8.2.1 CNT 表面修饰方法	454
8.2.2 CNT 在聚合物基体中的分散	465
8.2.3 CNT 在聚合物基体中的取向	472
8.3 聚合物/CNT 复合材料的热性能	478
8.3.1 聚合物/CNT 复合材料导热性能	478
8.3.2 聚合物/CNT 复合材料的热稳定性	481
8.4 聚合物/CNT 复合材料的阻燃行为	487
8.4.1 CNT 对聚合物阻燃的影响	488
8.4.2 CNT 与其他物质的协同阻燃作用	495
8.5 聚合物/CNT 复合材料的发展方向和前景	502
参考文献	503
第 9 章 热固性聚合物纳米复合物	512
9.1 概述	512
9.2 热固性聚合物纳米复合物的制备方法 with 结构形成机理	514
9.2.1 层状无机物插层聚合法	515
9.2.2 溶胶-凝胶原位生成法	519
9.2.3 原位分散聚合法	520
9.2.4 影响热固性聚合物纳米复合物结构形成的主要因素	523
9.3 热固性聚合物纳米复合物的化学流变、微观结构形态与力学行为	533
9.3.1 概况	533
9.3.2 热固性聚合物纳米复合物固化过程中的化学流变行为	535
9.3.3 热固性聚合物纳米复合物的微观结构形态、界面行为与材料的增韧增强	544
9.3.4 热固性聚合物纳米复合物加工条件的设计	552
9.4 热固性聚合物纳米复合物的热降解与阻燃	563
9.4.1 热固性聚合物纳米复合物的热行为	564
9.4.2 热固性聚合物纳米复合物的燃烧行为和阻燃机理	578
9.4.3 热固性聚合物纳米复合物的阻燃综合改性技术	583
9.5 热固性聚合物纳米复合材料的发展前景	591
9.6 本章小结	593
参考文献	593
第 10 章 弹性体纳米复合材料的热性能及阻燃性能	605
10.1 概述	605

10.2 弹性体纳米复合材料的基本结构与基本性能·····	606
10.2.1 纳米粉体/橡胶纳米复合材料 ·····	606
10.2.2 层状硅酸盐/橡胶纳米复合材料 ·····	610
10.2.3 纳米颗粒原位生成的复合材料 ·····	618
10.2.4 丙烯酸金属盐/橡胶纳米复合材料·····	619
10.2.5 纳米纤维/橡胶复合材料及其纳米复合技术 ·····	622
10.2.6 木质素/橡胶复合材料 ·····	624
10.2.7 纳米微区自增强的嵌段型弹性体 ·····	624
10.3 弹性体纳米复合材料的热性能与阻燃性能·····	625
10.3.1 弹性体纳米复合材料的热性能 ·····	627
10.3.2 弹性体纳米复合材料的阻燃性能 ·····	629
10.4 生物弹性体纳米复合材料的生物降解性能·····	646
参考文献·····	648
第 11 章 纳米阻燃添加剂的工业应用 ·····	654
11.1 纳米填充复合物简介·····	654
11.1.1 概况 ·····	654
11.1.2 高耐热有机黏土的新进展 ·····	658
11.2 纳米填充复合物的工业应用实例及纳米复合物的现状与讨论·····	660
11.2.1 工业应用实例 ·····	660
11.2.2 有机黏土纳米复合物的现状与讨论 ·····	661
11.2.3 CNT 复合物的现状与讨论 ·····	668
11.3 本章小结·····	676
参考文献·····	677

第 1 章 聚合物纳米复合物

1.1 聚合物纳米复合物概述

科学技术的长足进步使得沉寂于自然界已经很久的“纳米”材料终于以新的面貌再次出现在材料科学领域,并展现出美好的发展前景。人们既熟悉又陌生的“纳米材料”如今已成为常见的词汇。另一词汇“杂化体”(hybrid)^①也常用来描述由聚合物与高长径比的无机纳米填料组成并集多种功能于一体的纳米复合物。纳米复合物(nanocomposite)泛指至少有一种组分处于亚微米尺度的复合物,它能显示出普通微混的宏观混合物或纯组分所不具备的多种性能,如力学、电学、热学方面的性能,以及阻隔性、阻燃性等。自然界存在的纳米现象涉及化学、物理、生物、材料、工程等多个学科,是备受业界关注的议题。本书的主题将集中讨论聚合物纳米复合物(polymer nanocomposite, PNC)在受热和燃烧条件下的热行为及其阻燃性能。

1.1.1 概况

早在 1950 年 Carter 等即申请了以改性黏土增强弹性体的专利^[1],此后系列的工作相继展开。当时 PNC 中黏土的用量一般高达 50%(质量分数),如今黏土的含量已下降至 5%(质量分数)左右。因具体情况而有所不同,一般控制在 1%~10%(质量分数)。这些数字表明,加入极少量的纳米粒子不仅可以改善聚合物的力学性能,还能提高其阻燃性能。

第二次世界大战以后,卤-锑协同作用开始应用于聚合物的阻燃目的。鉴于氧化锑的稀缺导致的对进口的依赖性,美国通用汽车公司(General Motors, GM)开始尝试以黏土或膨润土代替氧化锑制备阻燃丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)产品,并于 1978 年申请了首个专利^[2]。其后,ICI 公司(Imperial Chemical Industries)申请的“剥离态蛭石”专利宣称该技术可赋予膨胀聚苯乙烯(expanded polystyrene)以自熄和成炭的功能^[3]。1986 年,杜邦公司(Du Pont)在研发阻燃多嵌段共聚酯弹性体时提出了具有阻燃效果的黏土-聚合物纳米复合物(clay-polymer nanocomposite, CPN)的专利^[4]。此时,商业界已经开始逐渐意识到聚合物与纳米

① 此词译名尚未统一。“杂化体”一词易与分子结构中的 s、p、d 轨道杂化相混淆,暂且用之。

黏土的混合物有可能使材料通过工业上 UL94 自熄的标准要求。尽管如此,当时这种技术也只是作为防滴剂使用而已。直到 20 世纪 90 年代之前相关的研究报道还不多见。

20 世纪末,美国国家标准与技术研究院(NIST)的 Gilman 等利用锥形量热仪(cone calorimeter)和辐射气化(radiative gasification)等试验装置开展了 PNC 的系统研究,并发现在无阻燃剂参与的条件下,黏土的加入不但可以使系统的热释放速率(HRR)有明显的降低,还有促进成炭作用^[5]。毋庸置疑,纳米技术的应用确实为提升聚合物的阻燃性能提供了新的思路。值得称道的是,纳米粒子的制备并不需要特殊的设备条件和昂贵的原材料。纳米粒子可以是二维的 2 : 1 的铝硅酸盐,可以是一维的碳纳米管(carbon nanotubes, CNT),或是三维的 SiO₂ 纳米颗粒。问题的核心在于纳米复合物体系内具有大的比表面积(约为 750m²/g^①,相当于只需 2g 纳米填料即可铺满两个足球场大小的面积)。由此得到的界面作用(如吸附、插层、催化等)才是导致性能提升的根本原因。表 1-1 的数据来自 RTP 公司的报告。与纯尼龙 6(PA6)相比,仅加入约 5% 的填料即可使其热变形温度(heat distortion temperature, HDT)提升 37℃,韧性亦有所改善,而相对密度却变化不大。相比之下,如果使用普通填料,即使加入 30% 的量, HDT 也仅能上升 27℃,而相对密度却增大了 22%!

表 1-1 PA6 力学与热学性能比较(摘自 RTP 公司产品资料)

性 能	PA6	PA6/5% 黏土纳米复合物 ¹⁾	PA6/30% 常规填料 ¹⁾	PA6/10% 玻纤 ¹⁾
拉伸强度/MPa	69	92	65	96
弯曲模量/ MPa	2900	4300	4800	4100
HDT ²⁾ @1820kPa/℃	65	102	92	190
OTR/[cc/(m ² · 24hr)] ³⁾	1.5~6.5	0.5~1.0	—	—
密度/(kg/m ³)	1.13	1.14	1.38	1.21

1) 质量分数; 2) HDT 表示热变形温度; 3) OTR 表示氧传输速度(oxygen transmission rate), 1cc=1cm³。

上述事实确实令人振奋。人们发现这种现象有一定的普遍性,如表 1-2 所示的纳米聚丙烯即此一例。聚合物传统的阻燃方式有三种,但都有种种弊端:①自身阻燃的聚合物,如 PVC、含氟聚合物等,它们燃烧时释放的大量烟与毒气(CO)严重危害环境;②外加阻燃剂体系,如采用含卤化合物,仍逃脱不了对环境的污染危害,如用无卤阻燃剂[氢氧化铝(ATH)、氢氧化镁(MAH)]则加入量过大,导致力学性能变差,加工困难;③膨胀型阻燃体系,成本较高,吸潮性较大,电气性能较差,

① Compounding World, July/August, 2009。

故应用受到限制。因此,人们对新型阻燃体系的研发寄予厚望。

表 1-2 6%(质量分数)纳米黏土对聚丙烯(PP)均聚物性质的影响

PP 类型(MFR ¹⁾)	弯曲模量/MPa		热变形温度/℃	
	未改性-PP	纳米-PP	未改性-PP	纳米-PP
常规(4g/10min)	1145.4	2042.4	87.2	116
常规(14g/10min)	1193.7	1780.2	86	108.8
成核(35g/10min)	1593.9	2311.5	112.8	121

1) 熔体流动速率(melts flow rate), 或称熔融指数。

资料来源: Nanocor

美国 NIST 对火的危害性研究得出的重要结论是:热释放速率(HRR)是最为重要的单一变数,其数值意味着火焰点燃和传播的能力,常被看作是火灾的“推动力”^[6]。热释放速率峰值(PHRR)的大小则预示着火焰的进一步传播以及周围物体被点燃的危险性程度^[7]。锥形量热仪被证明是评价聚合物纳米复合物的各种热与火响应的性能,深入研究聚合物受热过程的有效工具,它工作的基础是氧消耗原理。表 1-3 给出一些聚合物的实验数据。图 1-1 给出锥形量热仪结构示意图(a)以及几种典型的 HRR 曲线(b)。锥形量热仪可以提供的参数有 HRR、PHRR、点燃时间(TTI)、总热量释放(THR)、质量损失速率(MLR)、平均 CO 产率,以及平均比消光面积(average specific extinction area, av-SEA)等^[8]。根据需要,实验的辐照密度可选 35kW/m² 或 50kW/m²。

表 1-3 加入纳米黏土对热降解途径及 HRR 减少量的影响

聚合物	原聚合物 降解机理	聚合物/黏土复合物 降解变化(增加)	HRR 减少量 /%
PA6	分子内氨解 / 酸解、随机断裂	分子间氨解/酸解、随机断裂	50~70
PS、HIPS	β 断裂(链端及中间)	复合、随机断裂	40~70
EVA 共聚物	链剥离、歧化	氢抽取、随机断裂	50~70
SAN、ABS 共聚物	β 断裂(链端及中间)	随机裂解、复合	20~50
PE	歧化	氢抽取	20~40
PP	β 断裂、歧化	随机断裂	20~50
PAN	环化、随机断裂	无变化	<10
PMMA	β 断裂	无变化	10~30

资料来源: Jang B N, Costache M, Wilkie C A. The relationship between thermal degradation behavior of polymer and the fire retardancy of polymer/clay nanocomposites. Polymer, 2005, 46(24): 10678

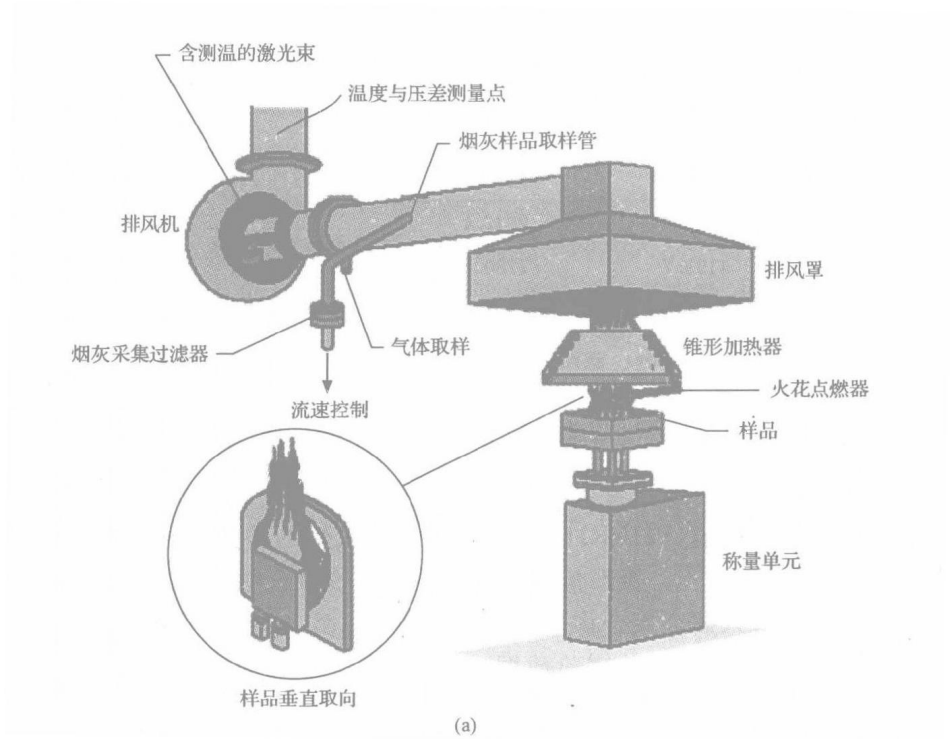


图 1-1 锥形量热仪示意图(a)^[8](ASTME 1354 及 ISO 5660 标准)和几种典型的 HRR 曲线(b)^[9]

纳米复合物之所以受到重视在很大程度上是因为纳米化后 PHRR 的降低。但纳米填料的加入往往会导致 TTI 的缩短。TTI 的缩短并不是纳米复合物独有的缺点。其他添加剂(如十溴联苯醚)的加入也常会引起 TTI 的降低。PNC 燃烧过程的 THR 基本不变的事实反映了一个普遍的现象,即所有聚合物最终都是要烧尽的,只不过是燃烧速度减慢而已。聚合物燃烧的空间可能发生在气相或凝缩相之中,除了含卤或部分含磷体系外,大部分聚合物特别是含有无机纳米颗粒的体系多发生在凝缩相。为了解凝缩相燃烧时的热裂解过程,试验应该在 N_2 下进行以排除空气中氧的干扰。特殊设计的“辐射气化”(radiation gasification)装置(图 1-2)则可满足上述要求^[10]。该装置的结构与锥形量热仪基本相似,其优点有二:① 由于没有任何气相反应存在,该测试结果只能来自凝缩相;② 便于在无火焰情况下观察样品受热时的气化现象。图 1-3 显示了不同质量分数多壁碳纳米管(MWCNT-49,“49”为长度/外径比值)对 PS/MCWNT 纳米复合物 HRR 的影响^[11]。可见在 50kW/m^2 条件下加入 4%(质量分数)MWCNT 可使 HRR 下降约 50%。

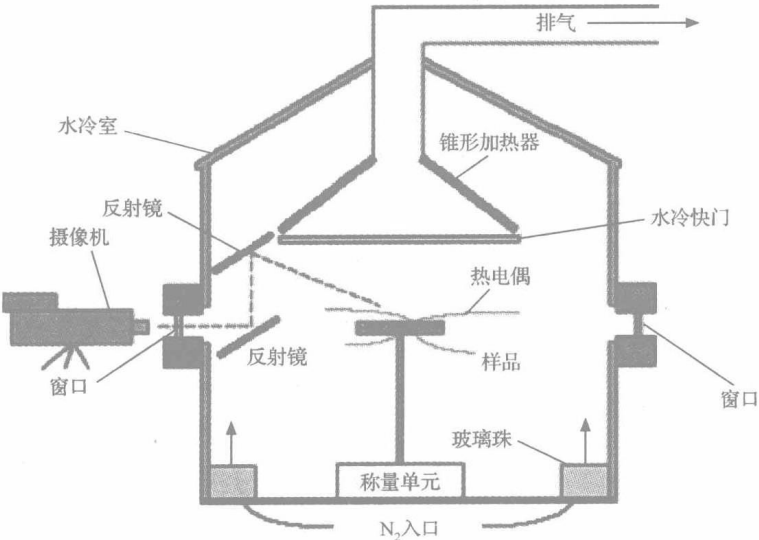


图 1-2 辐射气化仪的示意图^[8]

图 1-4 给出聚丙烯酸酯(PAE)与 5%(质量分数)氧化石墨(GO)体系的锥形量热仪试验结果。图中三条曲线由左至右分别为 PAE、PAE/GO(5%)微混体系、PAE/GO(5%)纳米复合物。可见纳米效应使得曲线右移,即 TTI 增大,HRR 减小,反映出高比表面的纳米填充物的影响^[12]。

笼形多面体低聚倍半硅氧烷(polyhedral oligomeric silsesquioxanes, POSS)属于纳米颗粒家族中的一员,功能化后受热过程的催化作用提高了纳米聚合物的热稳定性而获得阻燃效果。有关聚合物/POSS 纳米复合物的详情请见相应文献