

无机纳米硼酸盐复合阻燃材料 制备技术

高平强◎著

WUJI NAMI PENGSUANYAN FUHE ZURAN CAILIAO
ZHIBEI JISHU

无机纳米硼酸盐复合阻燃材料 制备技术

高平强◎著



吉林出版集团 吉林人民出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机纳米硼酸盐复合阻燃材料制备技术/高平强著.

--长春:吉林大学出版社,2018.7

ISBN 978-7-5692-3039-0

I. ①无… II. ①高… III. ①无机材料—纳米材料—
硼酸盐—阻燃剂—材料制备—研究 IV. ①TB383
②TQ569

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 206282 号

书 名 无机纳米硼酸盐复合阻燃材料制备技术
WUJI NAMI PENG SUANYAN FUHE ZURAN CAILIAO ZHIBEI JISHU

作 者 高平强 著
策划编辑 孟亚黎
责任编辑 孟亚黎
责任校对 樊俊恒
装帧设计 马静静
出版发行 吉林大学出版社
社 址 长春市朝阳区明德路 501 号
邮政编码 130021
发行电话 0431—89580028/29/21
网 址 <http://www.jlup.com.cn>
电子邮箱 jlup@mail.jlu.edu.cn
印 刷 三河市铭浩彩色印装有限公司
开 本 787×1092 1/16
印 张 18.5
字 数 240 千字
版 次 2019 年 3 月 第 1 版
印 次 2019 年 3 月 第 1 次
书 号 ISBN 978-7-5692-3039-0
定 价 65.00 元

版权所有 翻印必究

前 言

硼酸锌具有抑烟、不挥发、无毒和热稳定性好等优点,是一类性能优良的绿色环保型无机阻燃剂。它能替代卤系阻燃剂用于聚酯、聚苯乙烯(PS)、酚醛树脂(PF)、纤维织物等材料,是近年来备受关注的阻燃剂之一。大量研究表明,颗粒越小,分散性越好的硼酸锌,与基体材料的相容性越好。因此,硼酸锌的超细化和分散均匀化已成为人们研究的重点。

本书采用均相沉淀法,制备了三种不同形貌的新型纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。并以十二醇和油酸作为改性剂,对自制的新型纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 进行表面改性研究,得到了分散性较好的亲油纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。采用原位聚合的方法,将自制的纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 阻燃剂分别添加到 PS 和 PF 聚合体系中,制备了新型纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{PS}$ 和纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{PF}$ 两种纳米复合材料。通过 XRD、SEM、TGA、FT-IR 等手段分析了改性前后纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的结构和形貌。并对这两种纳米复合材料的形貌、结构、力学性能、热稳定性和阻燃性能进行测试。结果表明:

1. 二烷基苯磺酸钠和十六烷基三甲基溴化铵分别作为表面活性剂,能合成须状新型纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和球状新型纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;在没有表面活性剂存在下,可制备片状纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

2. 油酸和十二醇作为改性剂均能减少纳米粒子间的团聚,提高分散性能,使产品由亲水性转变为亲油性。其中,十二醇的改性效果最好。

3. 聚合法制备的纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /PS 和纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /PF 材料中,由于纳米粒子与聚合物间存在一定的作用,纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的引入使 PS 和 PF 两种聚合物的表面更加光滑,平整。在适当添加量下,纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的加入不仅能提高 PS 和 PF 的热稳定性能、阻燃性能,还能提高它们的力学性能。研究还表明,须状纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 对 PS 和 PF 的改性效果最佳。

本书还将 La 引入纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中,制备掺杂 La 纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的纳米材料。并将其作为新型无机阻燃剂,以原位聚合的方法,制备了新型掺杂 La 纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /PS 复合材料,并对复合材料的力学性能和阻燃效果进行考察。结果表明掺杂 La 纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 能明显地改善 PS 的阻燃性能和提高 PS 的拉伸性能。

本书的撰写凝聚了作者的智慧、经验和心血,在撰写过程中参考并引用了大量的书籍、专著和文献,在此向这些专家、编辑及文献原作者表示衷心的感谢。

由于作者水平所限以及时间仓促,书中难免存在一些不足和疏漏之处,敬请广大读者和专家给予批评指正。

作 者

2018 年 4 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 阻燃剂概述	1
1.2 聚合物的燃烧	2
1.3 聚合物的阻燃机理	25
1.4 阻燃剂的发展趋势	34
第 2 章 阻燃剂的性能与应用	41
2.1 溴系阻燃剂	41
2.2 磷系阻燃剂	58
2.3 硅系和硼系阻燃剂	78
2.4 金属化合物阻燃剂	91
2.5 无机纳米阻燃助剂	98
第 3 章 聚合物/无机纳米复合阻燃材料的制备与性能	108
3.1 聚合物纳米复合材料概述	108
3.2 聚合物/无机纳米复合材料的制备技术	129
3.3 聚合物/无机纳米复合材料的性能	131
3.4 聚合物/无机纳米复合阻燃材料发展趋势	149
第 4 章 硼酸锌与硼酸锌阻燃剂	151
4.1 硼酸锌性能和用途	151
4.2 纳米硼酸锌的研究	153

4.3	纳米硼酸锌制备与改性	155
4.4	纳米硼酸锌阻燃剂阻燃机理	162
4.5	本书研究目的、研究思路和实验方案	163
第5章	不同形貌纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 制备及性能表征	167
5.1	实验部分	168
5.2	结果与讨论	172
5.3	不同形貌硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米结构形成机理探讨	184
5.4	本章小结	186
第6章	纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 改性研究	188
6.1	实验部分	189
6.2	结果与讨论	192
6.3	纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 改性机理探讨	200
6.4	本章小结	202
第7章	纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{PS}$ 复合材料制备及阻燃性能研究	204
7.1	实验部分	205
7.2	结果与讨论	209
7.3	纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{PS}$ 复合材料阻燃机理探讨	225
7.4	本章小结	226
第8章	纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{PF}$ 复合材料制备及阻燃性能研究	228
8.1	实验部分	229
8.2	结果与讨论	232

8.3	纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /PF 复合材料 阻燃机理探讨	245
8.4	本章小结	247
第9章	掺杂 La 纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 制备及 阻燃性能研究	249
9.1	实验部分	250
9.2	结果与讨论	254
9.3	掺杂 La 纳米硼酸锌 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /PS 机理探讨	266
9.4	本章小结	266
第10章	总结与展望	268
10.1	主要结论	268
10.2	展望	271
附录		272
参考文献		273

第1章 绪 论

阻燃材料是指与普通材料相比,在着火条件下具有难以点燃、点燃后易于熄灭或不易蔓延,具有低热量释放、低烟气释放量等性能的材料。阻燃剂是用于阻燃易燃材料,使易燃材料具有阻燃性能特征的助剂。

1.1 阻燃剂概述

从广义上讲,能够提高可燃材料的难燃性的化学品都可以称为阻燃剂。阻燃剂主要作为化学助剂用于高分子聚合物(如塑料、人造纤维、木料、合成橡胶等)中,可提高材料的阻燃性能。

早在18世纪,人们就已经开始了对阻燃剂的研究。1786年Arfied率先使用磷酰胺作为阻燃剂。1820年,Gay-Lussac深入系统地研究了一系列阻燃化合物,发现磷酰胺具有良好的阻燃性能,并为含氮阻燃剂的研究打下理论基础。1913年,著名化学家W. Perkin发现经钨酸盐处理后的织物具有较持久的阻燃性能。1930年,人们发现了卤系阻燃剂与 Sb_2O_3 的协同阻燃效应,为现代阻燃科学的发展提供了理论依据^[1]。

高分子聚合物是由一种或多种结构通过共价键连接而形成相对分子质量大的化合物。随着高分子的技术不断发展,越来越多的高分子聚合物材料被广泛应用到人类的生产和生活当中。如聚苯乙烯(PS)、酚醛树脂(PF)、聚碳酸酯(PC)等被广泛应用在建筑、电线、交通等各个生产领域^[2-5]。但是,大多数聚合物及终端产品都有

一个致命的弱点,在外部加热或有火源时,它们具有高的可燃性^[6],在燃烧过程中释放大量浓烟、热量甚至毒气,对人类生产活动和健康造成很大的危害。据统计,在中国、美国、俄罗斯和欧洲每年都有超过 1200 万起火灾发生,使得数十万人失去生命并造成巨大的财产损失。虽然全球由于火灾造成的经济损失难以直接计算,但通过一些国家的统计数据可知,该数额至少在 5 亿美元左右^[7]。在国内,如 2009 年,在建的央视大楼的文化中心引发特大火灾事故。在 2010 年,上海一幢高层住宅发生火灾。虽然这些引起火灾的原因比较复杂,但是直接导致火灾的是建筑物使用了易燃的聚合物材料,使火势迅速蔓延,造成巨大的生命财产损失。因此,提高聚合物的阻燃性能是开发新型高聚物产品首先要考虑的问题。21 世纪以来,对高聚物材料阻燃机理的研究和对新型高聚物材料的开发已经得到广大学者和政府的广泛关注。

1.2 聚合物的燃烧

高分子聚合物的燃烧是指热源引燃高聚物热分解产生可燃物的过程。这样一系列热分解的可燃物先后被引燃,分解出的可燃物与空气中的氧气结合,发生氧化反应,产生大量的热,其中部分热量传递到可燃物表面,维持着可燃性分解物的生成量^[8],以此作为基础,高聚物得以持续燃烧。高聚物持续燃烧的原理如图 1-1 所示。

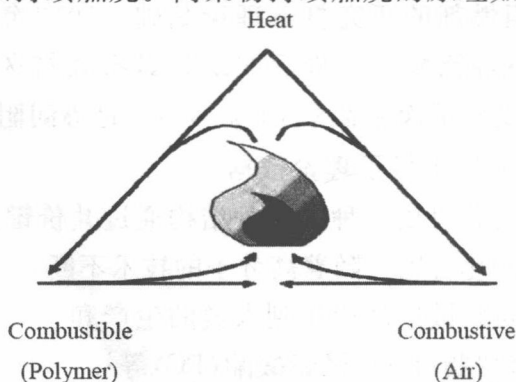
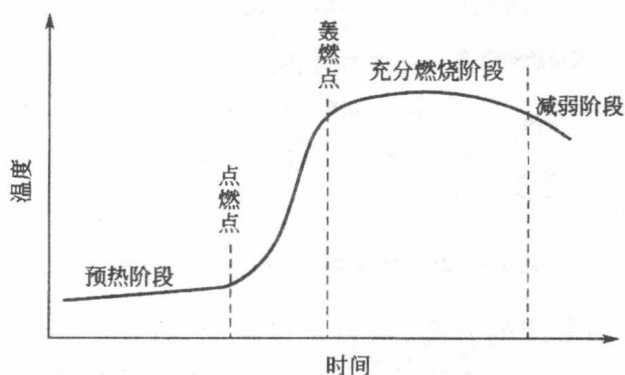


图 1-1 高聚物持续燃烧原理

聚合物的燃烧过程是一个非常复杂的物理化学过程。它不仅具有一般可燃固体材料燃烧的基本特征,还有一些鲜明的特性反映在聚合物点燃之前的加热过程以及点燃和燃烧过程中。软化、熔融、膨胀、发泡、收缩等现象就是许多聚合物在加热、燃烧过程中表现出来的特殊热行为,而分解过程中,不同的聚合物也经历着机理各异的反应历程,涉及随机分解、解聚、环化、交联反应等,并产生各种各样的分解产物。这些过程及其最终分解产物都对燃烧过程有着重要影响。更为复杂的是这些化学反应的机理和动力学过程还可能受到外部加热环境变化和内部材料热行为变化的影响。

在实际火灾中,聚合物的燃烧过程大致经历受热升温、点燃起火、火焰传播、燃烧充分发展以及火焰熄灭等几个阶段,如图 1-2 所示为典型的受限空间(如室内)火灾燃烧过程各阶段的特点及相应的防治策略。



早期防治		火灾控制		} 火灾防治措施
加热阶段	燃烧加速阶段	燃烧充分发展阶段	减弱阶段	
点燃特性	火焰传播特性	稳态燃烧特性	熄灭特性	} 燃烧特性与 对火反应
	热释放			
	烟、毒性、腐蚀性			

图 1-2 典型的受限空间(如室内)火灾燃烧过程
各阶段的特点及相应的防治策略

1.2.1 聚合物热分解过程

如图 1-3 所示,聚合物在外部热源作用下被加热时,外部热源的热流经过聚合物外部环境和介质的作用(如辐射吸收)后,以一定的热通量到达聚合物表面,再经过聚合物表面的反辐射等作用后,以最终的净热通量作用到聚合物表面,这部分热能就是实际作用到聚合物表面上的热能量。

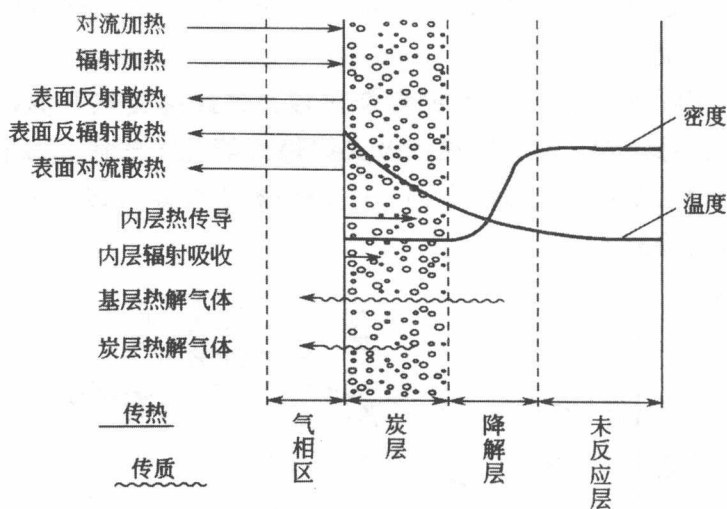


图 1-3 聚合物燃烧过程中热作用示意图

随着表面温度的升高,由表及里在固体内部形成温度梯度,温度的分布随时间也在变化。受热后固体内部各部分分子运动被不同程度地加速,高于玻璃化温度时聚合物开始软化,继续加热聚合物结晶区会发生熔融产生相变,聚合物的物理形态、性质会发生一定程度的变化。在这个阶段,一般会出现软化、熔融行为,有些还会出现膨胀或收缩现象,这些变化由外部加热引起而且反过来影响内部传热过程,进而影响随后的分解、点燃和燃烧过程。可能导致密度的变化、体积的变化以及晶区的相变化,这些都会影响热传递过程,影响内部温度场。在这一阶段聚合物的物理变化也有可能直接影响实际的火灾过程,如影响聚合物的熔融行为。

当聚合物的熔融温度远低于分解温度时,可能发生熔流或熔滴。虽然这种行为非常复杂,但在某些构形条件下,熔融使材料流向远离火源的方向,避免被点燃或扩大火灾发展;在另外一些情况下,熔融流体也可能流向火源而引发更大的火灾。

在实际应用中,使用聚合物涂料保护钢结构时,如果聚合物易于熔融有可能使保护层流失,失去保护作用。这些实际情况也说明在使用标准实验方法评价材料燃烧性能时必须注意这些方法是否存在熔融引起的差别,如果存在,则需谨慎解释实验结果。

在加热的早期阶段,对聚合物而言还是物理变化过程,如软化、熔融现象,有些化学反应引起的膨胀行为是由于小分子配合剂的分解造成的。也就是说,这一阶段进行的快慢,发展的程度主要取决于传热的过程。

继续加热达到一定温度时,聚合物链的弱键断裂导致固相化学分解反应的发生。一般地,当聚合物大分子链发生断链会导致聚合物的迅速分解,该温度就是聚合物的分解温度。

由于聚合物分子的多分散性、热传导的不均匀性,聚合物的分解温度是一个温度范围,但一般情况下将其看作临界温度。分解出的可燃性气体就是火灾燃烧的燃料来源。

聚合物的热分解分为热氧分解和热分解(无氧)两种主要形式,在燃烧过程中都可能发生。一般地,点燃之前为热氧分解,表面点燃后,由于表面火焰能阻隔或隔绝氧对内层聚合物的渗透,下层的热分解对大多数聚合物是缺氧或无氧分解。

聚合物的主要分解反应包括随机分解反应、解聚反应、交联反应、环化反应以及分解反应等,有些聚合物的分解结果还能导致部分炭质残渣的形成。

1.2.1.1 随机分解

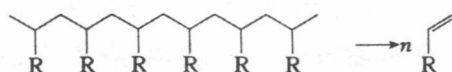
大多数聚合物在热分解时都会发生随机断链反应,弱键的存在更能加剧随机断裂的发生。这类降解的主要特点是相对分子质量迅速下降,初期聚合物质量基本不变;当反应到一定程度时,

主链断裂,产生大量的低分子挥发物,聚合物质量则迅速降低。最具代表性的即聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。随机分解的反应通式为



1.2.1.2 解聚反应

解聚反应又称拉链降解。该过程开始于分子链的端部或分子中的薄弱点,相连的单体链节依次逐个从聚合物链上消除,形成唯一的单体产物。发生解聚反应时,单体迅速挥发,聚合物的相对分子质量变化较小,而质量损失则较大。当分解到一定程度时,聚合物的质量和相对分子质量急剧降低。能够发生解聚的聚合物很多,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚甲醛(POM)、聚 α -甲基苯乙烯(PMS)都极易解聚,几乎完全生成单体,聚四氟乙烯(PTFE)也很易解聚。对其他聚合物如聚苯乙烯(PS)、聚异丁烯(PIB)、聚丁二烯(PB),解聚也是一个很重要的过程。聚酰胺类PA66和PA6是发生解聚反应的较为典型的杂链聚合物。解聚反应的通式为



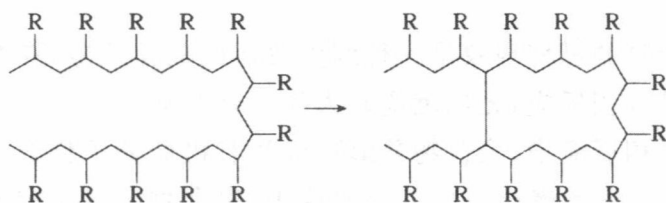
1.2.1.3 交联反应

交联反应即大分子链之间相连,产生网状结构或体型结构。很多聚合物的降解反应往往伴随着大分子的交联反应,两者同时发生,相互竞争,只是以其中一类为主。如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚甲醛、聚酰胺、丁基橡胶、天然橡胶、聚砜、聚苯醚、丁苯橡胶、顺丁橡胶,都能同时发生不同程度的降解与交联。

1.2.1.4 环化反应

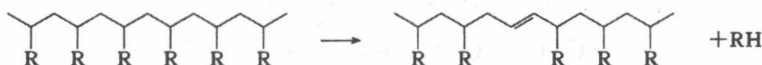
环化过程一般是线形聚合物经热解环化形成梯形聚合物。

1,2-聚丁二烯、纤维素、聚丙烯腈等经热解都能形成梯形结构聚合物。例如聚丙烯腈聚合物及其纤维在低的升温速率下,腈基发生低聚反应形成梯形结构。这种环状结构在惰性气体中能够形成不易燃的炭结构,产生碳纤维。环化结构有利于提高聚合物热稳定性,有利于阻燃。反应通式为



1.2.1.5 消除反应

消除反应是一种侧基断裂反应。聚合物的分解始于侧基的消除,但形成的小分子不是单体。待小分子消除至一定程度,主链薄弱点增多,最后发生主链断裂,全面降解。最典型的例子是聚氯乙烯的热降解,它降解时沿聚合物链相继脱出氯化氢。此外,还有如聚乙烯醇热降解初期发生脱水的消除反应、聚甲基丙烯酸叔丁酯在热降解时发生脱异丁烯的消除反应等。不过,这种小分子的消除反应并不一定从端部开始,可以是无规消除反应。反应通式为



分解反应遵从一定的化学反应动力学,动力学过程决定着反应的速率和程度,因此研究热解的动力学过程,获取相关的动力学参数对研究分解速率,计算、模拟预测反应过程至关重要,也是火灾模拟预测研究必需的重要基础。

在热分解阶段,影响聚合物燃烧难易程度的主要内在因素为聚合物中具有最低热稳定性的化学键的分解温度,这些键所占的比例以及它们的分解热值。此外,分解反应热的性质对热解和燃烧过程也有影响,吸热效应可以抑制分解和燃烧过程,而放热效

应则促进分解和燃烧过程。影响聚合物热解过程的外部因素也很多,主要的因素有加热气氛环境、加热速率。固相化学分解反应阶段的控制过程既有化学反应过程,也有热传输过程。

1.2.2 聚合物燃烧的化学反应

聚合物的燃烧现象是一种剧烈放热的氧化反应,在有焰燃烧情况下是气相反应,无焰燃烧时为气固界面反应。

在气相反应中,聚合物分解形成的有机低分子化合物在热和氧的作用下发生燃烧反应。一般认为,聚合物的气相燃烧反应历程是自由基连锁反应,以简单化合物甲烷的燃烧过程为例,其完全燃烧的反应式为

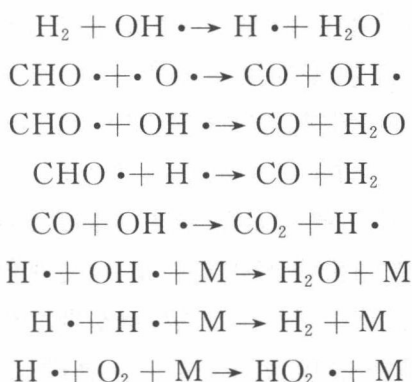


该反应式是最终反应式,在反应过程中有一系列的基元反应,其中含有反应活性很高的自由基中间体,如 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{CH}_3\cdot$ 等。这些自由基在火焰中瞬时存在,迅速消耗着燃料物质,它们的浓度由一系列生成反应维持。



甲烷氧化过程中主要的基元反应为





其中, M 为任意第三反应物, 主要参加自由基的重新组合反应和离解反应。

甲烷氧化的速率可由消耗反应表示, 即

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} &= k_a[\text{CH}_4](\text{M}) + k_b[\text{CH}_4][\text{OH} \cdot] + k_c[\text{CH}_4][\text{H} \cdot] \\
 &\quad + k_d[\text{CH}_4][\cdot \text{O} \cdot] \\
 &= \{k_a[\text{M}] + k_b[\text{OH} \cdot] + k_c[\text{H} \cdot] + k_d[\cdot \text{O} \cdot]\}[\text{CH}_4]
 \end{aligned}$$

式中, 方括号表示浓度, k 为反应系数。因此, 甲烷的消耗速率直接与反应体系中的自由基浓度有关。而自由基浓度取决于自由基的引发反应和终止反应。此外, 支链反应活跃可产生活性极大的氧自由基, 从而导致自由基的浓度大大地增加, 即



综上, 一个氧自由基可产生两个其他自由基, 增加体系中自由基的浓度。根据支链反应, 在燃烧火焰中, $\text{H} \cdot$ 自由基的作用非常关键。如果其他分子能与氧竞争氢自由基, 则导致自由基成倍增长的支链反应即可被阻止或减弱, 有利于阻燃。如卤素阻燃剂的阻燃作用就被认为是通过这种途径在气相阻燃的, 即



1.2.3 聚合物点燃过程及控制机理

当聚合物分解产物在其表面形成可燃性混合气体时, 在一定条件下会被点燃, 点燃分自燃和强制点燃两种模式。