

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.10.024

纳米层状阻燃复合材料的制备及研究进展

陈月铃,勾星月,曹智文,吴婷,冉隆昌,彭娅,李正秋

(西华大学材料科学与工程学院,成都 610039)

摘要:介绍了三种利用纳米层状结构材料对聚合物进行阻燃改性的机理,包括阻挡层机理、炭层阻燃机理、层间活性位点自由基捕捉机理。比较了熔融插层法、溶液插层法、原位聚合插层法等常用的插层复合法的优劣,详细介绍了近年来研究较多的纳米层状阻燃添加剂如石墨烯、层状双金属氢氧化物、蒙脱土和 α -磷酸锆在聚合物中的机理和作用效果,旨在为层状阻燃复合材料的研究提供一些思路与启发。

关键词: 纳米层状材料; 插层复合; 阻燃

中图分类号: TB322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)10-0128-07

Preparation and Progress of Layered Flame Retardant Nanocomposites

Chen Yueling, Gou Xingyue, Cao Zhiwen, Wu Ting, Ran Longchang, Peng Ya, Li Zhengqiu

(School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract : Flame-retardant mechanism of the polymer / layered nanocomposites was reviewed, including the barrier mechanism, the flame-retardant mechanism of char layer, and free radical capture mechanism of interlayer active sites. The advantages and disadvantages of the common methods such as melt intercalation method, solution intercalation method and in-situ polymerization intercalation method were compared. The mechanism and effect of nanometer layered flame retardant additives such as graphene, layered bimetallic hydroxides, montmorillonite and alpha zirconium phosphate in polymer were introduced in detail, in order to provide some ideas and inspirations for the research of lamellar flame retarding composites.

Keywords : nanometer layered material ; intercalation compounding ; inflaming retarding

层状阻燃技术是将二维平面纳米尺度的层状粒子与聚合物进行插层复合,获得一种聚合物均匀分散在纳米层间的两相复合结构,以提高聚合物的阻燃性能的技术。当材料的尺寸达到纳米尺度时,其比表面积就会大幅增大,具有表面效应、体积效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应等特征,从而使纳米复合材料呈现出不同于一般宏观高分子材料的力学、热学、电、磁和光学性能,且特殊的层状片层上具有许多活性基团,对于抑制燃烧有显著效果^[1]。

1 层状阻燃机理

利用纳米层状结构材料对聚合物进行阻燃改性是阻燃复合材料研究的一个重要领域。纳米层状物与聚合物复合

不仅能提高聚合物基体材料的阻燃性能,同时还能改善材料的力学性能,还具备添加量少、无毒等优点。近年来大量学者已经对纳米层状材料改性聚合物材料的制备、阻燃效果及阻燃机理进行了众多研究。其中认可度较高的纳米层状物阻燃机理包括阻挡层机理、炭层阻燃机理、自由基捕捉机理。

1.1 阻挡层机理

阻挡层机理认为,当纳米层状物在聚合物基体中达到纳米级分散时,能对吸附在纳米片层表面的物质产生较强的屏蔽作用,降低它们与外界接触的同时还能屏蔽一部分热传递,同时分子链与纳米片层间的作用力,将会提高聚合物的热分解温度从而起到阻燃作用,机理如图 1 所示。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (51803169), 四川省科技厅应用基础面上项目 (2018 JY0171), 西华大学重点项目 (Z17105), 西华大学 "西华杯" 大学生创新创业项目以及西华大学国家级大学生创新创业训练计划项目

通讯作者: 李正秋, 讲师, 博士, 主要研究方向为医用高分子材料, 生物降解、智能响应、生态环境高分子材料的开发与应用, 高分子特种加工成型技术等 E-mail: 969460109@qq.com

收稿日期: 2019-07-21

引用格式: 陈月铃, 勾星月, 曹智文, 等. 纳米层状阻燃复合材料的制备及研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(10):128-134.

Chen Yueling, Gou Xingyue, Cao Zhiwen, et al. Preparation and progress of layered flame retardant nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(10):128-134.

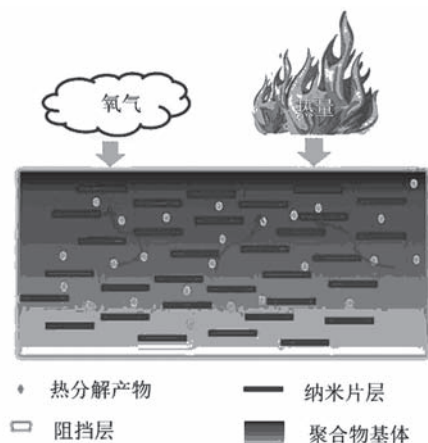


图1 阻挡层阻燃机理

纳米级层状填充物在聚合物中多以单层或多层的形态分散,大部分层离片层表面呈凹凸不平状。当聚合物基体材料在层间取得较好的分散性时,层离片层穿插在聚合物分子链之间。分子链与邻近的片层趋于平行,由于物理阻碍作用和分子链与纳米片层间的化学键作用,加之相邻片层间的距离小于等于聚合物分子链的均方回转半径,故在层离片层受到限制的同时聚合物分子链的活动性或松弛行为也会受到阻碍,进而对聚合物的力学性能和阻燃性能产生影响。此外,在聚合物受热分解时也伴随着纳米片层与聚合物化学结构的破坏,使得聚合物分子链在受热分解时比完全自由的分子链有更高的热分解温度,提高了纳米复合材料的热分解温度和热稳定性。而且纳米复合材料燃烧时,纳米片层能够阻挡材料内部热分解产生的可燃性小分子向燃烧界面迁移,同时能够延缓外界氧气向燃烧内部的扩散,从而降低传热速率延缓燃烧的进行,起到阻燃作用。

1.2 炭层阻燃机理

燃烧时聚合物先因受热降解,产生可燃气体,聚合物质量逐渐损失并释放出热,进而加剧燃烧的进行。想要减缓或抑制燃烧,可从切断可燃性气体、抑制聚合物升温、阻碍聚合物受热分解产生可燃气体三个方面进行。促进聚合物燃烧时成炭是减缓和抑制燃烧的有效途径。炭的极限氧指数(LOI)为65.0%, LOI越高,材料自熄性越好。将聚合物与层状材料进行插层复合有助于聚合物在燃烧过程中形成致密的炭化层,此炭化层可抑制聚合物燃烧,减少熔滴滴落,甚至使聚合物自熄。机理如图2所示。

一方面,聚合物在受热熔融后对外来异质材料会产生强烈的排斥作用,当温度达到玻璃化转变温度以上时,原有的纳米复合结构被破坏并逐渐改变在聚合物中的位置,迁移片层有可能迁移到试样的表面,使得纳米层状物的浓度随聚合物基体温度升高而升高,并在燃烧区域形成的炭层中自动排列,形成炭保护层的中心骨架^[2]。这种迁移富集行为可以

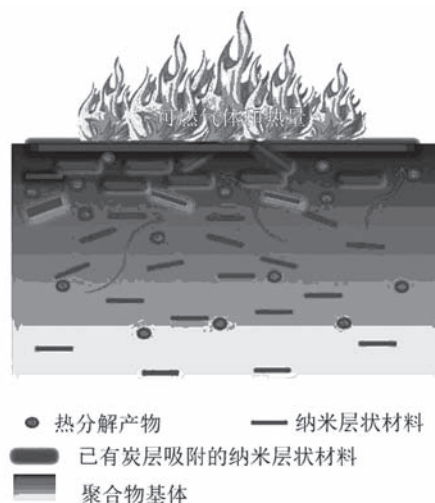


图2 炭层阻燃机理

通过对材料进行淬火处理后得以证实^[3]。有相关研究人员表示,层离片层向外迁移可能是由于聚合物分子链受热分解为气体挥发时推动了层离片层向外迁移。但是现有研究还不能确切地证明这一迁移行为具体过程的热力学与动力学机理。另一方面,层状物质在聚合物基体中分散性良好,材料开始受热燃烧时由于纳米层状物的存在聚合物分子链交联程度升高,交联后具有三维网状结构的聚合物在燃烧时更容易成炭。当两方面相互协同作用,即能增加形成炭层的可能性,层离片层从基体中向外迁并在表面富集为炭层的附着提供有利条件,故能在表面形成致密的炭层,起到阻燃作用。

1.3 层间活性位点的自由基捕捉机理

聚合物的燃烧是一个热氧化降解过程,一般按自由基链式反应进行,其中 $\text{HO}\cdot$ 等活泼自由基是反应的关键。层状材料层间的丰富活性位点和特殊的元素组成,能够为阻燃提供更多的可能性。将这类纳米层状材料添加到聚合物中后,能消除聚合物受热燃烧时产生活泼自由基或是破坏聚合物燃烧的条件,从而起到延缓聚合物降解和降低聚合物燃烧蔓延的作用,阻燃机理如图3所示。

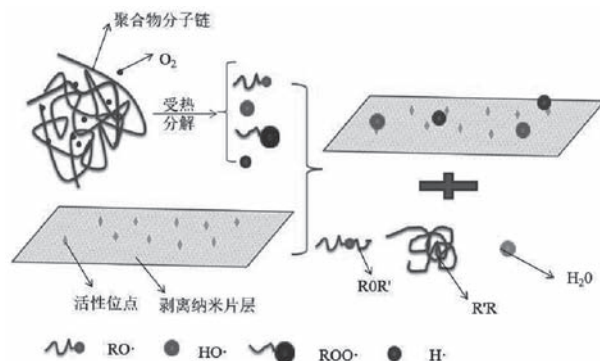


图3 自由基捕捉阻燃机理

层间的顺磁性位点和路易斯酸点能够捕捉聚合物受热分解产生的活性自由基,当与聚合物燃烧密切相关的自由基如 $\text{HO}\cdot$ 被层间活性离子捕捉,会生成具有较低活性的不燃气体,从而减缓燃烧蔓延。且生成的不燃气体在向外扩散时,还能起到阻碍可燃气体进入燃烧系统中的作用,进一步限制了燃烧条件。层状材料片层上原子还发挥着另一种特殊的阻燃作用,即:由于层状材料层间特殊的元素组成,在受到热作用时层间某些结构会分解并释放出小分子物质例如水。水的产生能够减缓体系温度的升高速度,从而降低燃烧的蔓延速度,为实现自熄提供了更多可能。

C. A. Wilkie 等^[4]认为,在聚合物/层状硅酸盐(PLS)纳米复合材料的粘土结构中存在铁或其它顺磁性位点,这些顺磁性位点发挥着自由基捕捉剂的作用,从而抑制聚合物基体材料发生热降解,改善聚合物的阻燃性能。采用离子交换法将含铁和不含铁的粘土用相同的季铵盐进行改性处理,并将改性后的粘土与聚苯乙烯(PS)复合。结果显示,含铁改性粘土纳米复合材料降解50%时的温度明显比不含铁改性粘土纳米复合材料的高,热失重分析试验结束后残留物数量没有差别,说明铁的存在并没有促进聚合物成炭,而是影响了复合材料的降解温度。因此认为铁离子的存在确实起到了捕捉自由基的作用,增加了纳米复合材料的热稳定性能。

层状聚合物复合材料燃烧是一个复杂的过程,往往是多种机理共存的,只有抓住各种机理的核心,并有目的地对聚合物进行阻燃改性,再找寻多种添加物的比例平衡点,才能使聚合物材料拥有最佳的阻燃效果。由于不同添加剂在基体中分散程度不同,尤其是层状材料不易在聚合物基体中完全层离,导致这类物质不能发挥最佳的阻燃作用。故层状材料与聚合物的插层复合就显得尤为重要,采用便捷高效的插层方法是解决聚合和分散性不佳等问题的有效方式。

2 聚合物插层复合方法

大量研究证实,虽然纳米片层状物质添加到聚合物中确实能起到一定的阻燃作用,但其阻燃效果与纳米层状物质在基体中的分散情况有关,若能使剥离的纳米片层均匀分布在聚合物中,便有望发挥更优越的阻燃效果。插层复合法是在制备纳米复合聚合材料时,通过物理或化学方法减小纳米层状材料层间的结合力,使剥离的层离片层均匀分散在聚合物基体中的重要方法。下面将介绍几种常用插层复合方法。

2.1 熔融插层法

在聚合物的熔点或玻璃化转变温度以上,将聚合物与待插层的纳米材料一同加入到挤出机、开炼机或密炼机中进行熔融共混,从而使得剥离片层在基体材料中均匀分散。黄卫明等^[5]通过熔融共混制备了增韧的聚碳酸酯(PC)/石墨烯-炭黑纳米复合材料。Chen Lei 等^[6]采用二甘醇胺对 α -

磷酸锆(ZrP)进行插层处理,随后采用熔融共混法将改性 ZrP 与马来酸酐接枝聚烯烃(POE-g-MAH)制备了 POE-g-MAH/ZrP 纳米复合材料。表征结果发现,ZrP 片层在 POE-g-MAH 中以剥离形态分散。祝宝东等^[7]将用十八烷基溴化铵有机改性后的蒙脱土(OMMT)与聚丙烯(PP)、接枝苯乙烯(St)和马来酸酐(MAH)的共聚物(PPSM)混合均匀后,采用双螺杆挤出机熔融插层处理,制得了 PP/PPSM/OMMT 复合材料。研究结果表明,OMMT 在聚合物中分散性良好,且在熔融插层过程中 PPSM 与 OMMT 之间具有协同作用,能促进 OMMT 进入聚合物基体中。同时 OMMT 的加入也提高了 PP 的阻燃性能。熔融插层法工艺简单,易于实现,且插层共混时不需要溶剂,节约成本,是工业生产中实现聚合物插层复合的重要方法。但这种方法的插层效果受聚合物的黏流特性制约,对于有些高分子质量的聚合物来说,插层效果会因为聚合物熔体的黏性过大,而不能得到良好的插层剥离效果,从而导致阻燃效果和力学性能较差^[8]。

2.2 溶液插层法

溶液插层法是指将聚合物与具有纳米层状结构的材料分别溶解,再分别均匀分散在特定溶剂中,最后通过机械搅拌使聚合物大分子链自发地进入纳米片层间,从而使层状材料在聚合物基体中均匀分散。可直接插层的聚合物有:①烯类均聚物或共聚物;②聚酰胺类;③聚醚类;④聚酯类;⑤弹性体类。邵建果等^[9]用盐酸三乙醇胺对 α -ZrP 进行改性处理制得 ZrP-OH,再通过溶液插层法制得聚乙烯醇(PVAL)/ α -ZrP 复合膜。此方法操作简单,且插层效果显著。但并不是所有的材料都能找到既不影响聚合反应又具有良好分散效果的溶剂,有时会用到有毒溶剂,会对环境产生不良影响,且基体对溶剂的吸附力强,不易完全分离,会对材料各方面性能产生影响。

2.3 原位聚合插层法

原位聚合法是将纳米层状材料与聚合物单体先混合均匀,再经过聚合反应,得到含有纳米层状结构的聚合物复合材料,利用原位聚合法制备的聚合物复合材料具有稳定的性能。袁新华等^[10]采用原位聚合法制备了甲基苯基硅树脂/OMMT 纳米复合材料,X射线衍射和透射电子显微镜分析结果表明,纳米复合材料中 OMMT 片层呈完全剥离态,且在树脂基体中有良好的分散性。通过进一步研究发现,仅采用机械搅拌即可得到剥离型纳米复合材料,超声波辅助可进一步促进 MMT 片层的分散,使片层剥离程度增加,且超声波辅助还可提高纳米复合材料的耐热性能。董军等^[11]通过逐步聚合反应,将氧化石墨烯(GO)接枝到聚氨酯(PUR)链段上。测试结果表明,GO 在基体内能够均匀分散,没有明显的团聚现象;在 GO 添加量为 7% 时,制得的 PUR/GO 复

合材料的断裂伸长率、拉伸强度、储能模量、交联密度都明显提高。300℃时失重率达到60%,48 h吸水率仅为0.3%,具有较好的力学性能、热稳定性和耐水性能。

与前两种方法相比,原位聚合法能够保证聚合物分子链充分连接到片层表面,且使用的辅助试剂较少。得到的复合材料不仅具有良好插层效果,且材料阻隔性能、力学性能也较好。采用这种方法从单体原料的聚合到复合材料的制备,有较长的制备周期,更易于在工业中形成更完整的产业链。但对于某些聚合条件较高的单体或预聚物,采用原位聚合对设备环境要求较高,不易得到聚合度高的聚合物。

3 原位层状阻燃添加剂

纳米层状物质在聚合物燃烧时能够在气相和凝聚相中发挥较好的阻燃作用,研究中常用石墨烯,MMT,层状双金属氢氧化物(LDHs), α -ZrP等对聚合物进行阻燃改性。现将对以上4种纳米层状材料在近年来的国内外阻燃研究进行详述,并针对其各自阻燃作用的特点介绍一些改性方案。

3.1 石墨烯

石墨烯是由单层碳原子紧密堆积而成的二维蜂窝状平面结构,厚度仅为0.34 nm,是目前世界上已知的最薄材料。这种特殊的结构特征使得石墨烯成为构建其它维度碳材料的基础单元。在外力作用下,它可以发生翘曲变形,包裹成零维的富勒烯;可以卷成管状,形成一维圆筒状,也可以层层平行堆积,构成三维状石墨,如图4所示。石墨烯具有较高比表面积和优异的化学稳定性和热稳定性,能在聚合物中起到较好的阻燃作用^[12]。但由于石墨烯片层间存在着较大的 π - π 作用力导致其与聚合物复合时仍存在分散性差的问题。在阻燃研究中,常从GO着手解决分散性差的问题。由于强氧化作用,使得GO表面含有丰富的含氧官能团,包括羧基、羟基、羰基和环氧基,扩大了层间距,减小了 π - π 作用力,使石墨烯能在聚合物中发挥更为优异的阻燃作用^[13]。

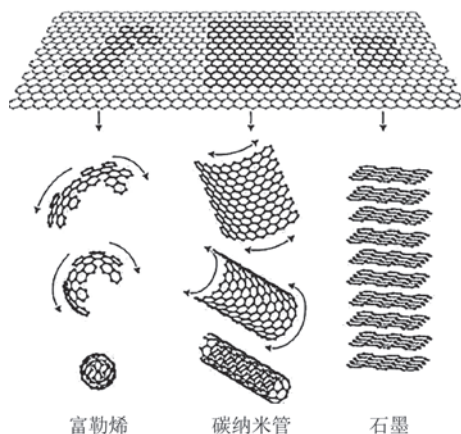


图4 由石墨烯所构成的不同碳材料

为进一步扩大层间距,增加石墨烯在聚合物基体中的分散性,常对GO进行表面处理。Hu Wei等^[14]将GO与一种具有超支化结构的氮磷阻燃剂进行功能化复合,形成官能化的氧化石墨烯(FGO),再将FGO引入到交联聚乙烯(XLPE)中。研究表明,FGO在XLPE基体中均匀分散,并与基体交联牢固,提高了XLPE/FGO纳米复合材料的阻燃性能和力学性能。Yu Bin等^[15]利用具有螺环结构的聚合物FRs对GO片层进行接枝改性处理制备了纳米复合阻燃剂FRs-FGO,并与聚丙烯(PP)复合,发现FRs-FGO在PP中无明显团聚现象,且热释放速率峰值、总热释放及火灾增长指数分别降低了66.9%,22.4%和73.0%。

在石墨烯与聚合物的阻燃研究中除了需要解决分散不佳的问题外,如何增加聚合物基体的抑烟性和形成牢固且致密的炭层也是一大研究重点。改善石墨烯抑烟性的常用方法是在石墨烯片层上引入具有抑烟效果的基团。在Yuan Bihe等^[16]将还原氧化石墨烯(RGO)用固体磷钼酸(PMoA)通过静电相互作用进行功能化复合,再与熔融状态的PP和PP-g-MAH共混。经过功能化复合的材料表现出比未处理材料更为优异的阻燃性能,且PMoA还弥补了RGO增加聚合物燃烧时烟释放量大的问题。Hu Weizhao等^[17]利用二环己基碳二亚胺为偶联剂将N-氨基基哌嗪与季戊四醇双磷酸酯二酰氯聚合合成多支状的聚合物,与GO反应制得FGO,并与聚苯乙烯(PS)原位聚合得到PS/FGO纳米复合阻燃材料。研究表明,FGO在PS中有良好的分散性,并在燃烧过程中加强了炭层的屏障作用,抑制PS的自由基降解反应并减少可燃挥发物释放,还能降低聚合物燃烧时的发烟量。

可见将具有特殊结构聚合物与GO进行功能化复合能够增大纳米片层间的间距,使得片层趋于完全层离状态且增强聚合物与石墨烯间界面作用^[18],从而有效减少GO片层在聚合物中的团聚现象,而固体磷钼酸对于提高聚合物/石墨烯纳米复合材料的抑烟性有较好效果,几者综合能增强纳米层状复合材料的阻燃性能。

3.2 MMT

MMT是一种具有片层状结构的天然无机硅酸盐,又称粘土。由于MMT具有纳米级层状结构,当其在聚合物分子链周围均匀排布时,能够起到显著的物理阻隔作用进而使得聚合物的物理力学性能及耐热性能均有显著提高^[19]。MMT的结构如图5所示,MMT片层间 Al^{3+} 可以被 Co^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} 同晶置换,使层间电子不平衡,从而使其带负电。故MMT层间以吸附阳离子来达到电荷平衡,而阴离子则会被层间阳离子中和,从而可以实现层间阳离子的交换。基于以上特性,MMT广泛应用于阻燃研究。可通过层间有机改性处理而使其具有表面疏水性,常利用阳离子有机改性剂置

换其层间的无机阳离子,降低层间表面能,提高聚合物基体材料的阻燃性能。

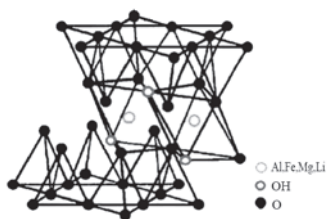


图5 MMT的结构示意图

张林等^[20]采用插层剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对钠基MMT进行有机改性,经离子交换反应,成功制得有较大的层间距的OMMT。白静静等^[21]用插层剂CTAB改性钠基MMT,以聚碳酸酯二醇(PCDL)为软段,4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯/1,4-丁二醇为硬段,采用两步原位聚合法制备了OMMT改性PCDL型热塑性聚氨酯弹性体(PCU)复合材料。研究表明,所制得的PCU/OMMT复合材料的层间距相比OMMT提高了近两倍,且PCU/OMMT复合材料的耐热性能较纯PCU有较大提升。由于OMMT具有异相成核作用,使得PCU/OMMT复合材料的结晶性能显著提升,且在OMMT添加量为3.0%时有最佳效果。

Xu Wei等^[22]采用ZnO、沸石、含磷阻燃剂与MMT进行复配并研究了该阻燃剂对PUR的阻燃效果。结果表明,ZnO/MMT可使复合材料的热释放峰变窄,阻燃改性后PUR的放热速率与未改性相比降低了56%。且协同阻燃剂对材料的力学性能影响较小。陈宝书等^[23]将膨胀型阻燃剂作为主阻燃剂,OMMT为协效剂,对PP进行了阻燃改性。实验结果表明,有机改性使得MMT片层在PP基体中取得了较好的插层效果,OMMT添加量仅为2.0%时,改性PP的LOI由18.0%提高到23.0%,且UL-94垂直燃烧等级由NR提高到V-0级,同时PP的力学性能也得到了较好保持,拉伸强度可达34.46 MPa,断裂伸长率能达到107.2%。

采用MMT对聚合物进行阻燃时,若希望进一步优化阻燃改性效果,可采取OMMT与其它阻燃剂复配,协同作用实现获得经济、高效的层状复合阻燃材料。

3.3 LDHs

LDHs又称水滑石,是一种具有典型层状结构的新型无机功能材料。天然水滑石主要由带正电荷的主体层板、层间阴离子以及层间水分子组成,主要为铝镁水滑石,其典型结构是铝镁碳酸根型水滑石(MgAl-LDHs),如图6所示^[24]。MgAl-LDHs由 MgO_6 八面体共用棱形成单元层,层板上的 Mg^{2+} 可被 Al^{3+} 同晶取代,使得层板带有正电荷而层间 CO_3^{2-} 可以平衡层板上的正电荷,使其呈电中性。由于层板和层间阴离子通过氢键连接,使得LDHs可以采用离子交换法改变

层间的阴离子组成^[24]。此外,LDHs有独特的结构记忆效应,即在500℃以内焙烧后,将焙烧产物(LDO)放入特定的阴离子溶液中,LDO又能自发地形成具有层状结构的LDHs,但需要注意的是,焙烧温度如果超过600℃,LDO中将会形成尖晶石结构,结构还原程度会大大降低^[25]。

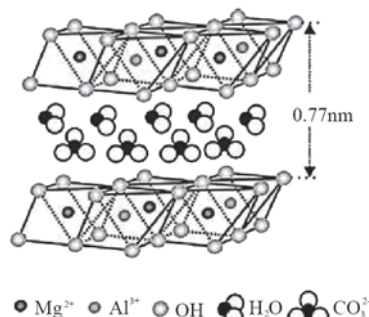


图6 MgAl-LDHs结构示意图

LDHs层间大量氢键的作用力较强,层间距较小使其在聚合物中易团聚、分散性差较差。针对这一问题可利用LDHs层间离子的可交换性在层间引入离子半径较大的基团来解决。涂永鑫^[27]通过阴离子交换法将对氨基苯磺酸根离子(AB)插层入MgAl-LDHs层间制备了AB-LDHs。经测试其层间距由0.76 nm扩大至1.52 nm。将AB-LDHs与PP复合,研究表明AB-LDHs在体系中有良好的分散性,且AB-LDHs的加入使得体系的成炭率提高且能够有效延长产生熔滴的时间,提高了体系的阻燃性能。在AB-LDHs添加量为2.0%时,复合材料的力学性能最佳。

综合一些采用离子交换法对LDHs进行有机改性的研究发现,溶液中不同种类的阴离子对于层间阴离子的置换能力是不同的,离子的价态越高、半径越小,越容易进入层间置换出层间离子。常见阴离子的置换能力由强到弱为 $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^-$ ^[28-29]。由此可知层间的 Cl^- 、 NO_3^- 容易被置换出来,故在制备LDH时尽量采用 Cl-LDH 和 $\text{NO}_3\text{-LDH}$ 作为前驱体。当LDHs前驱体中阴离子交换难度较大时,可通过适当提高温度和降低pH的方式。当LDHs要与半径较大的物质插层复合时,往往需要二次插层,进一步扩大层间距才能形成以聚合物基材为连续相、LDHs为分散相的两相体系。

王松林等^[30]以硝酸镁和硝酸铝为原料,采用共沉淀法制备了Mg/Al- CO_3 -LDHs前体,然后通过阴离子交换法制备了衣康酸插层、钛酸酯偶联剂NDZ-201附着的复合改性水滑石(ITA-LDHs),并通过熔融共混法制备了PP复合材料。测试结果表明,衣康酸顺利插入到水滑石层间,钛酸酯偶联剂在水滑石表面附着情况良好。PP/ITA-LDHs复合材料的LOI达到了27.5%,UL-94阻燃等级达到了V0级。

抗熔滴时间、热稳定性、成炭率均显著提高,力学性能也有所提高。E. N. Kalali 等^[31]利用羟丙基磺基丁基-丙基环糊精、十二烷基苯磺酸钠和牛磺酸对 LDHs 体系进行了多组分功能化改性,制备出了层间距较未改性 LDHs 更大的功能化层状双氢氧化物,且功能化改性后的 LDHs 在环氧树脂 (EP) 中有良好的分散性。测试结果表明,EP/LDHs 复合材料的 LOI、成炭率提高,UL-94 垂直燃烧测试达到 V-0 级,峰值放热率、总放热均显著降低且有良好的抑烟效果。

此外 LDO 的比表面积是 LDHs 的上百倍,但复原后形成的产物仅能还原出部分层状结构,故如何充分利用 LDHs 的记忆效应,制备高效的 LDHs 阻燃添加剂是纳米层状阻燃研究的一个重要的研究方向。

3.4 ZrP

ZrP 是近年来发展起来的一类多功能纳米层状材料。层状纳米 ZrP 可分为 α 型和 γ 型。其中 α -ZrP 的片层由几乎处于同一平面的 Zr 原子和 HPO_4^{2-} 桥联而成。 α -ZrP 层间以较弱的范德华力连接,层与层间是以 ABAB 的形式堆积的,其结构如图 7 所示^[32]。 γ -ZrP 中 2 个 Zr 原子处于互相平行的 2 个平面,中间以 PO_4 和 HPO_4 桥联。 γ -ZrP 层与层之间主要以氢键相连。

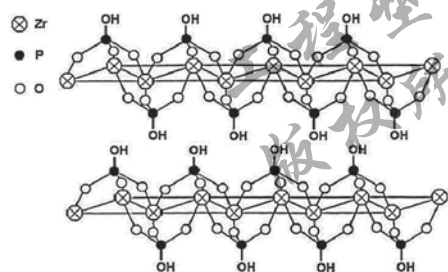


图 7 ZrP 的结构示意图

由于两种结构的层间结构不同,其层间结合力存在差异, α -ZrP 具有更小的层间距,且 α -ZrP 片层移动性优于 γ -ZrP 片层,使得用胺类等物质插层改性时, α -ZrP 能获得更大的层间距,从而更易于与聚合物形成层状片层分散性好的纳米复合材料。 α -ZrP 层间拥有大量的 Brønsted 酸点 (H^+) 和 Lewis 酸点 (Zr^{4+}),在高温过程中能促进聚合物交联成炭,形成致密的炭保护层,阻隔氧气和热量的传递,从而发挥阻燃作用^[33]。在阻燃研究中常用有机改性的 α -ZrP。

在 α -ZrP 的复合阻燃材料研究中,可通过离子交换法和引入有机官能团的方式增大层间距,减小层板间的作用力,从而提高在聚合物基体中的分散性。

戴先芝等^[34]采用氯化锆与磷酸溶液通过溶液回流法制备了多层重叠的 α -ZrP,并用四丁基氢氧化铵 (TBA),在丙酮中对 α -ZrP 进行剥离处理,增大层间距。并将其与苯并恶嗪单体通过原位聚合法制得制得了苯并恶嗪树脂 (PBa)

/ α -ZrP (TBA) 纳米复合材料。剥离态 α -ZrP 片层在 PBa 基体中均匀分散, PBa 的高温炭残留率也显著提高,且在 α -ZrP (TBA) 添加量为 5% 时炭存留率最高。Yang Dandan 等^[35]用十六烷基三甲基溴化铵对 α -ZrP 进行插层改性制备了 OZrP,有效扩大了 α -ZrP 层间距。并采用熔融共混法制得 OZrP 改性丙烯酸-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 插层复合材料。分析结果表明, OZrP 的加入能显著提高 ABS 的热稳定性,且在 ABS/OZrP 残炭中发现了稳定致密的石墨炭层和碳纳米管,这是 ABS 阻燃性能提高的重要原因。

值得注意的是由于 α -ZrP 层间具有大量的 $-\text{OH}$,使得各层板间结合力较大,插层改性时不容易将大分子功能基团均匀分布在板层间,故在对 α -ZrP 做表面有机改性时往往需要使用小分子对板层进行预支撑处理再通过离子交换获得有机分子修饰的 α -ZrP^[36]。

曾金华^[37]利用甲胺对 α -ZrP 进行了预撑,后与由十八烷基二甲基叔胺与对氯甲基化苯乙烯反应合成的长链季铵盐通过离子交换反应制得有机修饰磷酸锆 (ZrP-DMA-CMS),再与 PS 熔融共混制得复合材料。经结构表征和性能测试发现,有机修饰后 α -ZrP 层间距由 0.8 nm 提高到了 4.0 nm。PS/ZrP-DMA-CMS 复合材料的层间距为 4.3 nm。力学性能方面, ZrP 含量为 1% 时,复合材料表现出较好的力学性能,拉伸强度、弹性模量、断裂伸长率及冲击强度较纯 PS 分别提高了 4.0%, 21.0%, 8.0%, 43.0%。其未进一步对 PS/ZrP-DMA-CMS 复合材料进行阻燃研究,但根据 ZrP 在聚合物中的阻燃规律及 ZrP-DMA-CMS 在 PS 中较好的分散性,推测 α -ZrP 能在 PS 中发挥良好的阻燃效果。

谢华理^[38]通过分子设计将聚三氯氰和乙二胺在 45℃ 丙酮催化下聚合成中间体,再将层状 α -ZrP 经过处理使层板完全剥离,并在片层上引入由二恶烷和氨基官能团硅烷 (KH-550) 构成的爪型结构,再将其与中间体在 95℃ 下合成 MMT 型膨胀阻燃体系。研究发现,当阻燃剂总添加量为 20%,且 ZrP-MCA 与 APP 质量比为 1:3 时,PP/ZrP-MCA/APP 的 LOI 从纯 PP 的 18.0% 提高到了 32.5%,火焰仅持续 32 s 就发生自熄,并且通过了 UL-94V-0 级。

4 结语与展望

聚合物复合材料纳米层状阻燃改性是一个复杂的作用过程,不单单是某一种机理的作用。虽然聚合物插层复合方法均较简单,但在使用时所需要的设备以及溶液处理问题,以及能否在工业化改性加工中得以顺利实施,是现代科研工作者需要不断探寻的,也是实现科技造福人类的重要途径。层状材料的层间距决定了聚合物能否顺利进入剥离片层间,但未经改性的层状材料的层间距都较小,需要根据层状材料的组成相应调整扩大层间距的方案。在提高纳米层状物质

在聚合物中分散性研究时不应该拘泥于某一种物质的固有改性方式,应当善于从同类物质改性研究中找到新的改性方法,并加以验证。只使用一种纳米层状材料改性聚合物不容易提升聚合物综合性能,故多种阻燃剂复配、找寻合适比例、使各种阻燃剂能起到协同效果以及有针对性地添加某一方面的添加剂是未来阻燃研究的一个重要方向。

参考文献

- [1] 李昕,等. 高分子材料科学与工程,2003,19(2):1-5.
Li Xin, et al. Polymer Materials Science & Engineering,2003,19(2):1-5.
- [2] 白卯娟,等. 现代塑料加工应用,2015,27(1):60-63.
Bai Maojuan, et al. Modern Plastics Processing and Applications,2015,27(1):60-63.
- [3] Tang Y, et al. Polymer Degradation and Stability,2008,93:1986-1995.
- [4] Wilkie C A, et al. Chemistry of Materials,2002,13(12):4649-4654.
- [5] 黄卫明. 碳纳米复合结构对聚合物的增强改性研究[D]. 泉州:华侨大学,2014:38-44.
Huang Weiming. Carbon nanostructures enhance or modify polymeric composites[D]. Quanzhou:Huaqiao University,2014:38-44.
- [6] Chen Lei, et al. Mater Des,2017,122:247-254.
- [7] 祝宝东,等. 高分子材料科学与工程,2014,30(10):58-61.
Zhu Baodong, et al. Polymer Materials Science & Engineering,2014,30(10):58-61.
- [8] Matsuyama H, et al. J.Mater Res,1999,14:3379-3388.
- [9] 邵建果,等. 塑料,2012,41(4):30-32.
Shao Jianguo, et al. Plastics,2012,41(4):30-32.
- [10] 袁新华,等. 扬州大学学报:自然科学版,2017,20(2):42-46.
Yuan Xinhua, et al. Journal of Yangzhou University:Natural Science Edition,2017,20(2):42-46.
- [11] 董军,等. 化工新型材料,2017,45(12):32-36.
Dong Jun et al. New Chemical Materials,2017,45(12):32-36.
- [12] Zhu Y, et al. Advanced Materials,2010,22(35):3906-3924.
- [13] Jalowiecki-Duhamel L, et al. Catal Today,2008,138:124-129.
- [14] Hu Wei, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research,2014,53(13):3073-3083.
- [15] Yu Bin, et al. Rsc Advances,2014,4(60):31782.
- [16] Bihe Yuan, et al. Chemical Engineering Journal,2014,237:411-420.
- [17] Hu Weizhao, et al. Journal of Hazardous Materials,2015,300:58-66.
- [18] Kim H, et al. Chemistry of Materials,2010,22(11):3441-3450.
- [19] 马志远,等. 化工新型材料,2012,40(4):23-25.
Ma Zhiyuan, et al. New Chemical Materials,2012,40(4):23-25.
- [20] 张林,等. 复合材料学报,2009,26(5):93-99.
Zhang lin, et al. Acta Materiae Compositae Sinica,2009,26(5):93-99.
- [21] 白静静,等. 合成橡胶工业,2017,40(3):173-178.
Bai Jingjing, et al. China Synthetic Rubber Industry,2017,40(3):173-178.
- [22] Xu Wei, et al. Polymer Degradation and Stability,2015,111:142-150.
- [23] 陈宝书,等. 化工新型材料,2018,46(11):181-184.
Chen Baoshu, et al. New Chemical Materials,2018,46(11):181-184.
- [24] Ruan X X, et al. Applied Clay Science,2013,72:96-103.
- [25] Khan A. Cheminform,2002,12(11):3191-3198.
- [26] 李宏林. 水滑石/PA6纳米复合材料的制备、结构与性能[D]. 合肥:合肥工业大学,2014.
Li Honglin. Preparation, structure and properties of hydrotalcite / PA6 nanocomposites[D]. HeFei:HeFei University of Technology,2014.
- [27] 涂永鑫. 插层水滑石对聚丙烯阻燃性能和力学性能的影响[D]. 北京:北京化工大学,2017.
Tu Yongxin. Effect of intercalated LDHs on flame retardancy and mechanical properties of polypropylene[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology,2017.
- [28] Liang J, et al. Chemistry of Materials,2009,22(2):371-378.
- [29] Ma L, et al. Journal of the American Chemical Society,2016,138(8):2858-2866.
- [30] 王松林,等. 精细化工,2019(5):813-819,827.
Wang songlin, et al. Fine Chemicals,2019(5):813-819,827.
- [31] Kalali E N. Journal of Materials Chemistry A,2015,3(13):6819-6826.
- [32] 耿丽娜,等. 化学进展,2004,16(5):717-727.
Geng Lina, et al. Progress in Chemistry,2004,16(5):717-727.
- [33] 曾仁权,等. 化学进展,2009,21(12):2536-2541.
Zeng Renquan, et al. Progress in Chemistry,2009,21(12):2536-2541.
- [34] 戴先芝,等. 塑料工业,2016,44(11):45-48,69.
Dai Xianzhi, et al. China Plastics Industry,2016,44(11):45-48,69.
- [35] Yang Dandan, et al. Journal of Applied Polymer Science,2014,130:3038-3042.
- [36] Wang X Z, et al. Chemical Communications,2016,52(26):4832-4835.
- [37] 曾金华. 聚合物/ α -磷酸锆纳米复合材料的制备结构及性能研究[D]. 长沙:湖南师范大学,2008.
Zeng Jinhua. Study on the preparation, morphology and properties of α -ZrP / polymer nanocomposites[D]. Changsha:Hunan Normal University,2008.
- [38] 谢华理. 纳米磷酸锆修饰大分子成炭剂的合成及其催化成炭阻燃聚丙烯的研究[D]. 广州:华南理工大学,2017.
Xie Huali. Preparation of zirconium phosphate-decorated macromolecular charring agent and its highly efficient catalyzing carbonization in flame retardant polypropylene[D]. Guangzhou:South China University of Technology,2017.