中国科学: 化学 2011 年 第 41 卷 第 2 期: 314 ~ 327
SCIENTIA SINICA Chimica www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

评 述

纳米阻燃高分子材料: 现状、问题及展望

马海云[①③], 宋平安[①], 方征平[①②*]

① 高分子合成与功能构造教育部重点实验室; 浙江大学高分子复合材料研究所, 杭州 310027
② 浙江大学宁波理工学院高分子材料与工程研究所, 宁波 315100
③ Department of Biological and Materials Science, University of Michigan, Ann Arbor 48109, USA
*通讯作者, Email: zpfang@zju.edu.cn

收稿日期: 2010-07-20; 接受日期: 2010-08-30
doi: 10.1007/s11426-010-4196-4

摘要 纳米阻燃体系是一种新型的聚合物阻燃体系, 被誉为阻燃技术的革命. 极少量(≤ 5 wt%)纳米阻燃剂的加入即能显著降低高分子材料燃烧时的热释放速率(HRR)和烟密度(SEA), 延缓其燃烧过程, 还能不同程度地提高材料的力学性能. 本文总结了近年来国内外纳米阻燃领域的进展, 介绍了本课题组在纳米阻燃方面所做的工作, 探讨了纳米阻燃研究中存在的问题, 并对其未来的发展进行了展望.

关键词
纳米复合材料
层状硅酸盐
碳纳米管
富勒烯
阻燃

1 引言

纳米阻燃聚合物复合材料是纳米材料中的一个重要分支, 从 1976 年发表出第一篇有关纳米黏土阻燃尼龙的专利开始[1], 纳米阻燃技术就蓬勃发展, 特别是进入 20 世纪 90 年代以来, 纳米阻燃技术已成为阻燃领域的一个重要研究热点. 随着纳米技术的不断发展, 陆续有新的纳米阻燃体系出现并得到迅速发展. 相对于传统阻燃剂而言, 纳米阻燃体系最为显著的特点是只需添加极少量(≤ 5%)的纳米阻燃剂即可显著降低材料的燃烧性能, 并且纳米阻燃剂的加入还能使得材料的机械性能得到提高, 而普通阻燃剂的加入会大大影响材料的力学强度.

纳米阻燃剂按照维度可分为 3 种: (1) 一维纳米材料: 碳纳米管(carbon nanotubes)及各种晶须, 如镁盐和硫酸钙晶须等; (2) 二维纳米材料: 层状黏土, 如蒙脱土(montmorillonite, MMT)、高岭土(kaolite)、氧化石墨、层状双金属氢氧化物(Layered Doubled hydroxides, LDH)等; (3) 零维纳米材料: 纳米氢氧化铝、氢氧化镁、二氧化钛、二氧化硅、聚倍半硅氧烷(POSS)、富勒烯(C_{60})等.

本文总结了近年来国内外纳米阻燃领域的进展, 介绍了本课题组在纳米阻燃方面所做的工作, 探讨了纳米阻燃研究中存在的问题, 并对其未来的发展进行了展望.

2 纳米阻燃体系研究现状

2.1 层状硅酸盐纳米阻燃体系

20 世纪 80 年代, 日本的 Toyota 实验室首先合成了尼龙 6/层状黏土纳米复合材料, 发现很少量的黏土加入就能显着提高材料的热稳定性能和力学性能[2]. 此后聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料(PLSN)受到了工业界及学术界的极大关注. 20 世纪 90 年代, Giannelis 等[3~5]发现无需用有机溶剂, 直接采用熔融共混的方法也可制备 PLSN. 自此兴起了各种聚合物纳米复合材料的制备、表征、机理的探讨和模型的建立, 及其在汽车工业、阻燃材料等方面应用的研究. 从 20 世纪 90 年代开始至今, 关于 PLSN 的研究文献迅速膨胀, 几篇重要的综述及专著[4, 6~16]

系统总结了 PLSN 的分类、制备、表征及在各个领域内的研究应用.

1976 年日本学者 Fujiwara 和 Sakamoto[1]等在尼龙-6 的纳米复合材料的专利申请书上首次提到 PLSN 在阻燃性能方面存在应用潜力. 然而对 PLSN 的阻燃性能的系统研究直到 20 世纪 90 年代才开始. 以美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)为首率先对 PLSN 的燃烧行为开展了系统的研究[17]. 他们发现 PLSN 在降低聚合物燃烧性方面有独到之处. 由于黏土在高分子中的应用而发展起来的 PLSN 材料开辟了阻燃高分子材料的新途径, 有可能成为新一代高效阻燃高分子材料, Gilman 等誉之为阻燃技术的一次革命[18].

制备 PLSN 的方法很多, 目前通用的方法主要为插层复合法(intercalation compounding). 根据复合过程, 该法又可分为插层聚合法(intercalation polymerization)及聚合物插层法(polymer intercalation)两种[19]. 前者系将单体分散, 插层进入层状硅酸盐片层中进行原位聚合, 并使硅酸盐片层插层或剥离而实现片层与聚合物基体以纳米尺度复合. 后者是将聚合物熔体或溶液与层状硅酸盐混合, 再使硅酸盐剥离成纳米级片层并均匀分散于聚合物基体中. 所制得的 PLSN 有两种类型的结构, 一为插层型(intercalated), 一为剥离型(exfoliated). 插层型可作为各向异性材料, 而剥离型则通常有较明显的强韧化效果. 聚合物熔体插层是聚合物在高于其软化温度下在剪切力作用下直接插层进入硅酸盐片层中间, 工艺简单, 因此得到了广泛的应用. 图 1 为典型层状硅酸盐(蒙脱土)及 PLSN 制备过程示意图.

自从纳米阻燃技术在尼龙中取得成功后, PLSN 迅速扩展延伸至其他聚合物体系. 除尼龙[20~29]外, 聚丙烯(PP)[30~37]、聚苯乙烯(PS)[33, 38~45]、聚乙烯(PE)[46~52]、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)[31, 53~57]、橡胶类[58, 59]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)[60~64]、聚酯[65~68]、聚氨酯(PU)[69]、环氧树脂(EP)[70, 71]等聚合物及其合金/黏土纳米复合材料的阻燃性能均有大量涉及. 截至目前已有许多有关聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料阻燃性能方面的综述及专著[72~78]. 目前对 PLSN 的研究主要集中于纳米材料制备方法、微观结构、有机插层剂的处理、残炭结构分析等对材料阻燃性能的影响方面. 世界范围内也涌现出很多此领域内颇具影响力的研究组, 包括美国国家标准与技术研究院(NIST)的 Gilman 和 Kashiwagi, Marquette 大学的 Wilkie, 纽约理工大学的 Lewin, 法国的 Bourbigot, 比利时的 Bayer, 意大利的 Camino 和 Zanetti, 加拿大的 Utracki, 中国科学技术大学胡源教授、北京理工大学

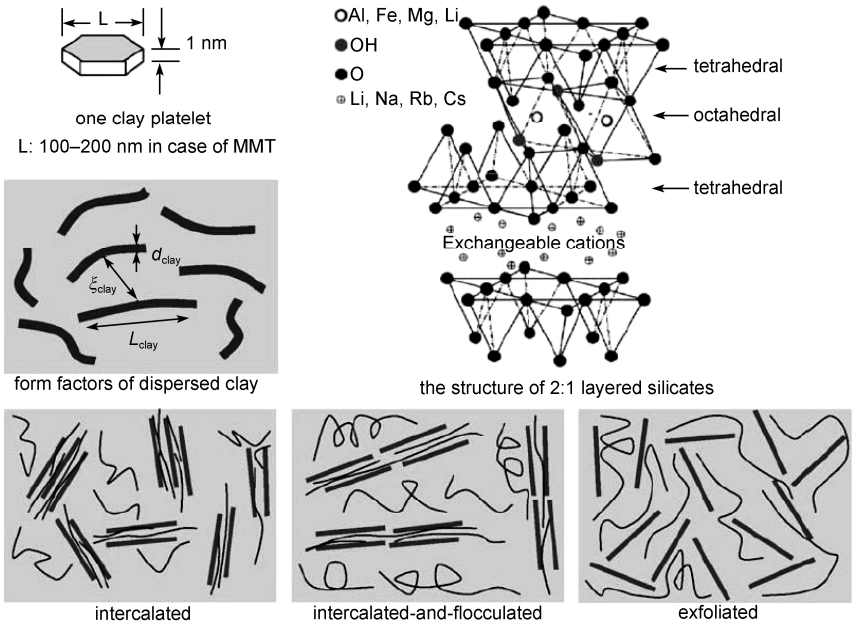


图 1　蒙脱土及聚合物/黏土纳米复合材料的结构[6]

王建祺教授等所领导的课题组.

其中 Wilkie 课题组[29, 44, 45, 52, 57, 68, 79, 80] 合成了多种含苯乙烯的聚合物型或齐聚物型插层剂, 用于制备剥离型的 PS、PE 和 PP 纳米复合材料. 研究表明除 PS 可以制备剥离型复合材料之外, PE 和 PP 基本上只能得到插层型复合材料, 而蒙脱土含量为 5 wt%时可使 PS 的热释放速率峰值(PHRR)降低 40%左右; 同时还发现不同插层剂处理的蒙脱土对 PP 的阻燃性能有很大影响, 例如添加 20 wt%的 MAPS-clay 可使 PHRR 减少 60 %左右, 而相同含量的 Lauryl-蒙脱土只能使其降低 40 %左右. 但是随着黏土含量的增加, 复合材料的力学性能如拉伸强度出现逐渐降低的趋势.

北京理工大学的王建琪等 [62, 81~83] 采用 X-射线光电子能谱研究聚合物黏土复合材料的热处理及燃烧行为的结果表明, 纳米复合材料中的黏土在高温下分解形成的类氧化硅组分向表面迁移, 使得表面硅、氧原子富集, 碳原子相对浓度降低, 形成了阻挡层, 后者隔断了聚合物表面与外界热源间的热传导, 从而延缓了材料的燃烧过程, 提高了材料的阻燃性能.

与此同时, 中科院长春应化所的唐涛等[84~91] 对 PLSN 催化阻燃体系开展了系统研究. 发现, 在 PP/clay 纳米复合材料中加入少量的镍催化剂不但大大提高了复合材料的阻燃性能, 而且实现了 PP 向高性价比碳纳米管的转变, 从而开辟出纳米催化阻燃的新思路. 进一步分析表明蒙脱土在其中主要起两种作用, 一是受热分解产生固体酸(质子酸), 二是阻止 PP 降解产物的扩散, 从而有助于镍催化剂催化 PP 基体降解产物转变成碳纳米管. 在此基础上, 以分子筛(如 HZSM-5 和 H-beta 等)取代蒙脱土与镍催化剂复配制备聚丙烯复合材料, 发现分子筛的存在不仅为镍催化剂催化 PP 降解产生碳纳米管提供了必要的固体酸, 而且少量的分子筛和镍催化剂大幅度降低了 PP 的 PHRR(60%~70%), 显著提高了聚合物的阻燃性能.

PLSN 拥有阻燃性能主要表现在 PHRR 大幅度降低、炭层结构致密坚硬、成炭量提高、质量损失率减小等. 典型聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的燃烧参数如表 1 所示.

本课题组近年也在聚合物/层状黏土纳米阻燃材料的燃烧行为及阻燃机理开展了一些探索[93~98]. 其中, 对于多相多组分聚合物 ABS 树脂/纳米黏土阻燃材料的研究中发现, 通过接枝马来酸酐改善丁二烯相的极性以达到蒙脱土对 ABS 树脂的均相插层, 如图 2 所示. 蒙脱土在 ABS/OMT 中呈插层型结构, 在 ABS-*g*-MAH/OMT 体系中呈插层/剥离型结构. 这种网络结构能显著增大体系的熔融黏度, 限制分子链

表 1 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的燃烧参数[92]

Sample	PHRR (kW/m^2)	AHRR (kW/m^2)	THR (MJ/kg)	ASEA (m^2/kg^2)	Residue yield (%)
PA6	1010	603	27	197	1
PA6/2% clay (delaminated)	686	390	27	271	3
PA6/5% clay (delaminated)	378	304	27	296	6
PA12	1710	846	40	–	0
PA12/2% clay (delaminated)	1060	719	40	–	2
PS	1120	703	29	1460	0
PS/3% clay (immiscible)	1080	715	29	–	3
PS/3% clay (intercalated)	567	444	27	1730	4
PP	1525	–	–	704	0
PP/2% clay (intercalated)	450	–	–	1028	5
PP-g-MA	2030	861	38	704	0
PP-*g*-MA/5% clay (intercalated)	922	651	37	–	8
PP-*g*-MA/2% clay (intercalated/delaminated)	450	–	44	1028	6
PP-*g*-MA/4% clay (intercalated/delaminated)	381	–	44	968	12
PMMA	935	–	–	141	0
PMMA/3%clay (intercalated)	676	–	–	206	6
PMMA/3% clay (intercalated/delaminated)	706	–	–	225	6

PHRR: peak heat release rate; AHRR: average heat release rate

的热运动, 且由于其阻隔效应能更为有效地提高材料的热稳定性、玻璃化转变温度、阻燃性能及成炭能力. 此外, 本课题组还对纳米黏土与传统阻燃剂间的协同阻燃做了大量工作. 研究发现在熔融共混过程中, 纳米黏土与基体聚合物及大分子阻燃剂(溴化环氧树脂 BER 及合成的新型膨胀型大分子阻燃剂 PDSPB)之间存在优先插层的行为, 在 ABS 树脂与此种大分子阻燃剂共存的情况下, 蒙脱土会优先与大分子阻燃剂进行插层, 且相对于蒙脱土在 ABS 树脂中形成的插层结构, 在 ABS、大分子阻燃剂、蒙脱土三元阻燃体系中形成剥离型结构. 此种行为对体系的阻燃效果有着显著的影响. PDSPB 与有机蒙脱土对 ABS 树脂的协同阻燃效果显著. 在提高体系热稳定性的同时使其残炭量显著增加; 两者的协同不仅使体系在燃烧过程中的热释放速率进一步降低, 而且对材料燃烧过程中的总放热量、平均质量损失速率、平均烟密度等阻燃参数有着显著改善. ABS/PDSPB/OMT 阻燃体系在热降解过程中, 蒙脱土分解产生的 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 能与 PDSPB 产生的磷酸共同作用生成磷硅铝酸盐(SAPO), 从而进一步提高体系的抗氧化性, 如图 3 所示. 蒙脱土层间的有机插层剂的热分解还能产生质子酸, 进一步促进体系的催化交联成炭过程, 如图 4 所示. 由此可见, 纳米黏土与阻燃剂之间的协同作用是个极其复杂的物理、化学过程. 纳米黏土通常会优先插层于高极性的阻燃剂并形成剥离的片层结构, 此研究结果为弱极性聚合物(如 PP 和 PE 等)/纳米黏土阻燃体系的构建提供了崭新的思路.

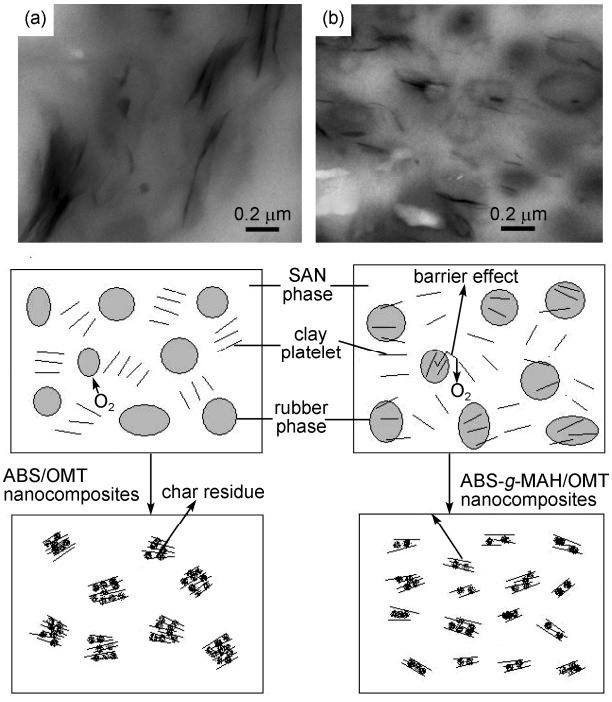


图 2　纳米蒙脱土在 ABS 基体中的分散((a)蒙脱土在未改性蒙脱土中为插层结构, 只分散于丙烯腈-苯乙烯相; (b)蒙脱土在改性后 ABS 中分散均匀, 为插层/剥离型结构)以及 ABS/蒙脱土纳米复合材料的降解示意图[94]

2.2　碳纳米管阻燃体系

1991 年碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)被 Iijima 发现以来[99], CNTs 独特的力学、电学、磁学、光学和热学性质, 使其在物理、化学、功能材料、纳米电子器件、生物等方面有着广阔的应用前景. CNTs 具有一层或多层石墨卷绕而成的中空筒形结构, 其结构中大部分碳原子采用 sp^2 杂化, 混合有少量的 sp^3 杂化. 由于碳纳米管基本上不具有极性, 因此与热塑性聚合物尤其是 PP、PE 等具有较好的相容性, 这就为开发新一代清洁型无卤、低烟、高效聚合物阻燃材料提供了新途径.

聚合物/碳纳米管纳米复合体系具有阻燃性能于

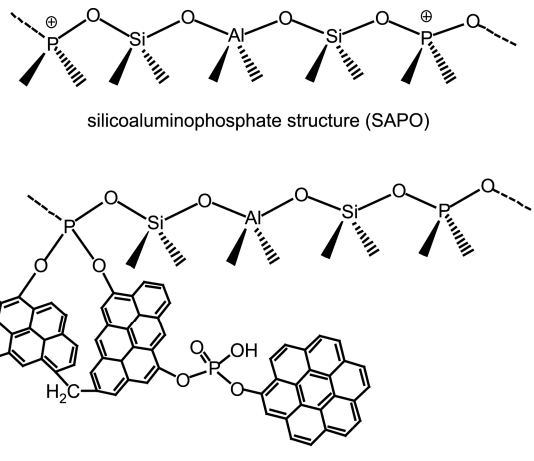


图 3　磷硅铝酸盐(SAPO)的结构以及 ABS/PDSPB/clay 纳米阻燃体系的残炭示意图[98]

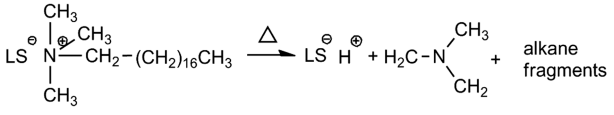


图 4　有机插层剂的分解及质子酸(LS^-H^+)的产生

2002 年首次报道, Kashiwagi 等[100]研究了 PP/CNT 纳米复合材料的阻燃性能, 发现用碳纳米管取代有机改性层状硅酸盐后有两个明显优点: (1) 容易分散, 无须对其进行有机化处理; (2) 无须使用 PP-*g*-MAH 等增容剂. 而且碳纳米管仅仅加入 0.5%时即能使材料的热释放速率及质量损失速率大大降低, 相对有机黏土的加入使体系的点燃时间降低, 聚合物/碳纳米管复合体系的点燃时间可以基本保持不变. 我们在 ABS/MWNT 体系中也发现类似现象[101], 因此碳纳米管比 PP/黏土复合体系在阻燃方面更为有效. 此后有关聚合物(PA[102], PMMA[61]等)/碳纳米管阻燃体系的报道陆续出现, 结果表明单壁碳纳米管比多壁碳纳米管在阻燃方面更为有效[103, 104]. 碳纳米管的平均尺寸同样影响 EVA 的阻燃性能, 研究发现球磨后的 CNTs 使材料的引燃时间延长了一倍左右[105, 106]. Dubois 认为球磨在剪短 CNTs 长度的同时, 使 CNTs 表面产生了自由基, 从而延长了点燃时间[107].

几乎与其同时, Bayer 等[108, 109]制备了 EVA/CNT/clay 三元阻燃体系, 发现碳纳米管与层状硅酸盐之间存在着协同阻燃效应[110], 当碳纳米管与有机化黏土同时存在时, 炭层表面裂缝密度最小, 且热释放速率峰值更低.

本课题组[111]对碳纳米管与有机化蒙脱土复配阻燃 ABS 树脂中阻燃剂间存在的协同效应进行了探索. 与二者单独存在的阻燃体系相比, 碳纳米管与黏土的同时存在, 不仅赋予聚合物更为优异的热稳定性能, 燃烧形成炭层致密化程度的提高使阻燃性能更为卓越. 研究发现, 有机蒙脱土(OMT)与多壁碳纳米管的共同存在能够改善蒙脱土在 ABS 基体中的分散, MWNTs 能进入 OMT 层间, 使层间距变大, 变为插层/剥离型结构. 且 OMT 与 MWNTs 的共存能促进体系残炭的石墨化程度, 从而进一步增强体系的抗氧化能力及阻燃能力.

本课题组[112~114]还将合成的膨胀型阻燃剂 PDSPB 及 PDMBPS 通过化学方法接枝到碳纳米管表面得到 MWNT-PDSPB(图 5)及 MWNT-PDMBPS(图 6). MWNT-PDSPB 是一种典型的以 PDSPB 为壳、碳纳米管为芯的核壳结构. 接枝后的 MWNT-PDSPB 在 DMF 等溶剂中具有良好的溶解能力及分散性, 且受热时具有优良的热稳定性及成炭能力. 在其 ABS 纳米阻燃体系中, 碳纳米管的分散得到明显改善, MWNT-PDSPB 在含量为 0.2%时即能在体系内形成

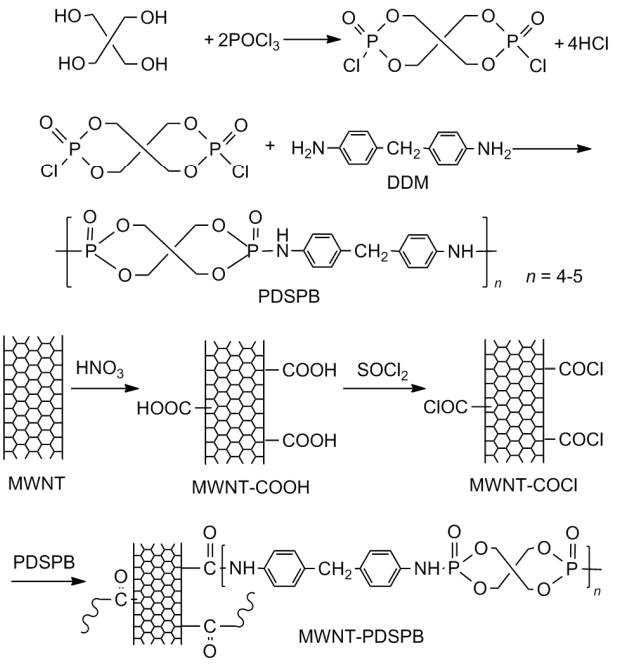


图 5 PDSPB 化学接枝多壁碳纳米管的合成路线

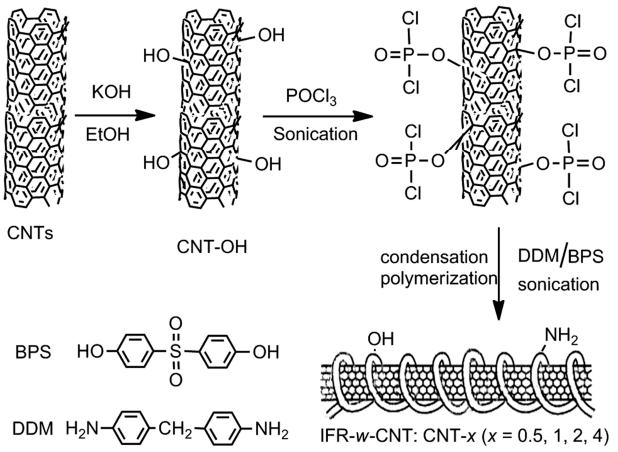


图 6 PDMBPS 化学接枝多壁碳纳米管的合成路线[114]

有效的网络结构, 并取得原始 MWNT 含量为 1%时才能达到的阻燃效果. 而且, 由于改性后的碳纳米管在聚合物中分散良好并与聚合物有强的界面作用, 体系的力学性能也同时得到提高[114]. 膨胀型阻燃剂 PDMBPS 在 PP 基体中起到同样的阻燃效果.

2.3 富勒烯阻燃体系

Krusic[115]于 1991 年首先报道了富勒烯(C_{60})超高的捕捉自由基的能力, 一个 C_{60} 分子可以捕捉至少 34

个自由基, 因此被其称为“自由基海绵”. 聚烯烃的降解和燃烧一般是通过自由基链的 β-scission 方式进行的, 考虑到 C_{60} 分子对自由基的高度亲和性及聚烯烃的降解燃烧特性, 可以想象 C_{60} 必然会对 PP 的热性能和燃烧性能产生很大的影响.

本课题组[116~118]率先研究了 C_{60} 在 PP 中的分散以及 C_{60} 对 PP 的热性能和阻燃性能的影响. 并对 C_{60} 提高 PP 的热性能和阻燃性能的作用机理做了深入的探讨. 结果表明, C_{60} 在很低的添加量时即可以大幅度提高 PP 的热稳定性, 并极大推迟 PP 的热氧化降解温度, 其在提高 PP 的热性能方面甚至优于碳纳米管和纳米黏土. C_{60} 在很低的添加量下就可以延长 PP 的点燃时间, 同时大大降低 PP 燃烧的热释放速率峰值(PHRR), 在 1.0 wt%的添加量下, PHRR 值可减少 42 %. 研究表明 C_{60} 提高 PP 的热性能和阻燃性能的机制主要归因于 C_{60} 对自由基高活性即捕捉自由基机理以及高温下可形成交联网状结构(图 7). 进一步将合成的膨胀型阻燃剂(PDBPP)化学修饰 C_{60} 得到 C_{60}-*d*-PDBPP(图 8), 接枝率达 70%, 结果表明 C_{60} 与 PDBPP 之间存在显著的协同阻燃效果, PDBPP 对 C_{60} 的化学改性不仅增加了 C_{60} 在 PP 基体中的分散, 提高了体系的热稳定性, 并且显著地降低了体系的燃烧速率和热释放速率. 由于碳纳米管与 C_{60} 在聚合物阻燃方面各有优势, 本课题组通过三步化学接枝法将 C_{60} 修饰于碳纳米管的表面(如图 9), 这不仅增加了碳纳米管在有机溶剂中的溶解性, 且能进一步降低其纳米复合材料的热释放速率. 这归功于碳纳米管的网络结构阻挡效应与 C_{60} 对自由基捕捉之间的协同作用.

2.4　其他纳米阻燃体系

除上述纳米阻燃剂外, 其它可以用来阻燃聚合物的纳米颗粒还有聚倍半硅氧烷(POSS)、层状双氢氧化物(LDH)、α-磷酸锆等.

多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)作为一种新型阻燃剂在近年来也已有报道[119~122]. POSS 一般均具有优异的热稳定性, 其中八聚甲基硅倍半氧烷(T8)热分解后为二氧化硅, 因而具有良好的耐热性. Camino 等研究了 PP/POSS 纳米体系的阻燃性能, 发现只有 Al 基 POSS 对 PP 有良好的阻燃性能, 而纯 POSS 及 Zn 基 POSS 却没有阻燃效果. POSS 的阻燃机理一般认为是当 POSS 阻燃材料燃烧时, POSS 逐渐迁移到聚合物表面形成一种类陶瓷层, 该陶瓷层可以隔离外界氧

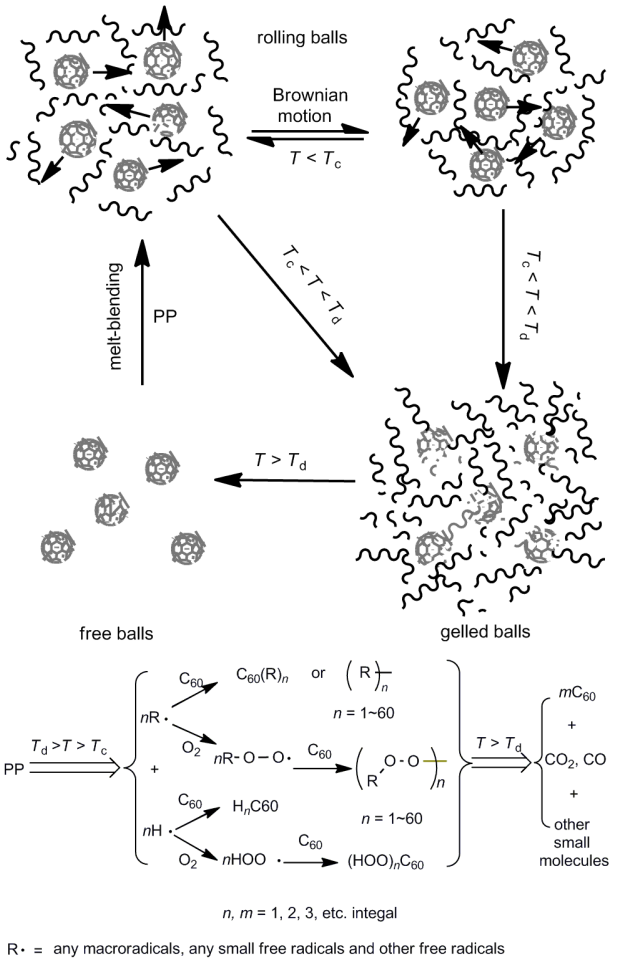


图 7　富勒烯(C_{60})在 PP/C_{60} 纳米复合材料的阻燃机理示意图[117]

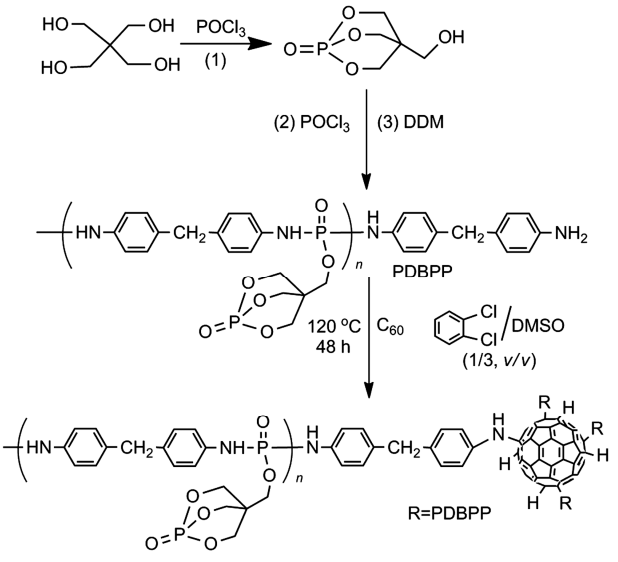


图 8　PDBPP 接枝包裹 C_{60} 的合成路线(C_{60}-*d*-PDBPP)[116]

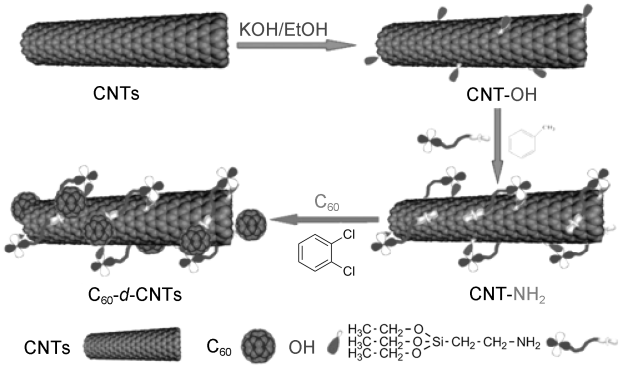


图 9 碳纳米管化学接枝 C_{60} (C_{60}-*d*-CNTs)的合成路线[118]

气和热量扩散到受热聚合物, 从而有效地保护下层聚合物基体. 由于 POSS 大分子单体可作为聚合物的预聚体, 固化后得到特定功能的高分子材料, 还能通过共聚、接枝等反应引入高分子侧链或主链, 得到硅倍半氧烷改性的高分子材料, 因此可以预见, POSS 与其他阻燃剂的结合在阻燃领域有着广泛的前景.

目前对聚合物/层状双氢氧化物[51, 123, 124]及聚合物/α-磷酸锆[125, 126]纳米阻燃体系的研究也开始涉及, 层状双氢氧化物(LDH)对聚合物的阻燃作用与黏土类似. 但与层状硅酸盐相比, LDH 与 α-ZrP 层间电荷密度高, 层与层之间相互作用强, 较难形成纳米复合材料, 因此还有待进一步深入研究.

3 阻燃机理及影响阻燃性的因素

3.1 阻燃机理

(1)阻挡层机理. 在聚合物/纳米黏土复合体系中, 纳米级层状硅酸盐以多片层或单片层结构的形态分散在聚合物基体中, 硅酸盐片层并不是完全刚性的, 所以大部分硅酸盐片层并不平整, 硅酸盐片层只与临近的聚合物层平行, 而且两者之间存在着化学键. 这种特殊的纳米结构导致小分子物质的扩散途径是迂回的, 扩散时间随之增加, 因此复合材料的阻隔性能增加, 材料的耐热性也随之提高. 由 X 射线光电子能谱(XPS)研究表明[62, 63, 82, 83, 127], 高温下, 纳米复合体系中的黏土分解形成的类氧化硅组分向表面迁移, 使得表面氧原子(黏土)表面富集, 碳原子相对浓度降低, 参与组成了阻挡层, 后者隔断了聚合物表面与外界环境间的热质传递, 从而起到阻燃作用. POSS 也是由于类似的表面聚集效应从而提高阻燃性能.

(2)网络结构及黏度增高效应. 在聚合物纳米复合材料中, 当纳米粒子(如纳米黏土及碳纳米管)达到一定含量时, 会在聚合物基体中形成“网络结构” [128], 而此种网络结构使材料在燃烧时呈现“类固体”行为. 在燃烧过程中, 这种网络结构能有效地抑制聚合物分子链的热运动, 提高复合体系黏度, 阻止聚合物降解形成的可燃性气体的逸出以及外界热量与氧气的进入, 从而有效地保护基体. 而有机化黏土与碳纳米管的同时加入使得黏土片层充当了碳纳米管间的“填充剂”, 使得这种网络结构更为完整, 从而更有效地阻隔热质传递作用. 在聚合物基体中以纳米尺寸分散的纳米粒子对聚合物分子链的活动性具有显着的限制作用, 从而使聚合物分子链在受热分解时比完全自由的分子链具有更高的分解温度. 此外由于纳米粒子的物理交联作用, 使得复合材料在燃烧时更容易保持初始的形状, 表现出好的阻燃性能. 网络结构对聚合物纳米复合材料的影响机理如图 10 所示.

(3)自由基捕捉机理. 在聚合物/黏土纳米阻燃材料中, 黏土中含有的少量顺磁性杂质(如铁)可以在热降解过程中捕获自由基, 故而能抑制材料热降解的进行. 对于 C_{60}, 其提高聚合物热性能和阻燃性能的机制也主要归因于其对自由基高活性即捕捉自由基机理. C_{60} 通过捕捉 PP 分子链降解产生的各种自由基及其衍生的自由基, 一方面干扰了 PP 的正常燃烧; 另一方面, 由于每个 C_{60} 分子可以与几十个自由基反应, 从而使得熔体的黏度急剧升高, 随之将会使 PP 降解产生的小分子产物需要更多的能量和时间扩散到燃烧带, 因此延缓了聚合物的燃烧, 降低了燃烧时的峰值热释放速率. 与纳米黏土与碳纳米管阻燃全为固相阻燃不同, C_{60} 的自由基捕捉同时发生在气相阻燃中(图 7).

3.2 影响阻燃性的因素

聚合物纳米材料的燃烧是个复杂的物理、化学过程, 其阻燃的影响因素也牵涉很多方面. 首先, 聚合物纳米材料具有阻燃性与其特殊纳米结构以及无机物在聚合物基体中的分散程度有关. 例如, 对于 PA6/clay 体系[17], 通过锥形量热实验研究发现以纳米尺度分散于聚合物中的极少量的黏土(< 5 wt%)就能极大地降低材料的热释放速率(HRR)尤其是热释放速率峰值(PHRR). 插层型与剥离型的 PA6/clay 体系在 HRR 上差别不大, 但两者在点燃时间上剥离型

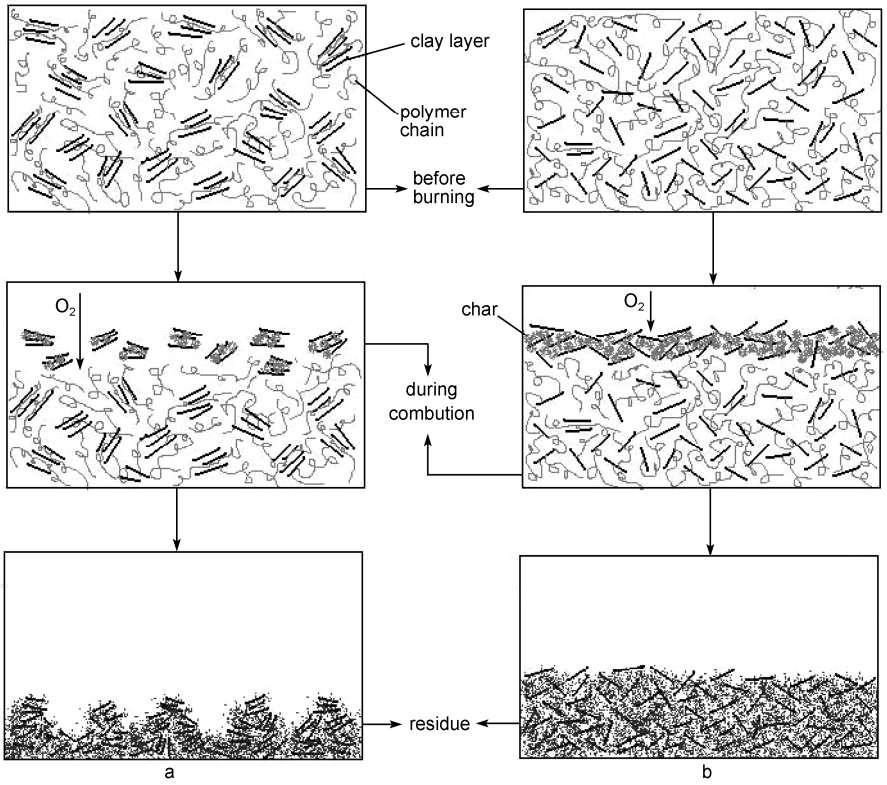


图 10　纳米黏土网络结构对 ABS 纳米复合材料阻燃性能的影响机理示意图[94]

却远远高于插层型. 对于 PP/clay 阻燃体系[17], 由于很难制备出完全剥离的 PP 纳米复合物, 因此两种形貌的 PP 纳米复合材料之间的燃烧性能并不像 PA6 那样明显, 但分散性好的插层/剥离型 PP 纳米复合材料仍然对 HRR 的降低比单纯插层型的显著; 此外, 有机处理剂对聚合物纳米材料的阻燃效果影响也很明显, 一般研究通用的长链烷基铵盐一方面能提高纳米黏土在聚合物基体中的插层效果, 从而提高其在基体中的纳米分散, 但由于本身的易燃性使得材料的热分解温度降低和点燃时间的缩短; 最后, 聚合物本身的极性及粘弹性也将影响材料最终的阻燃性能. 聚合物极性的提高能增强有机纳米黏土在基体中的分散, 而聚合物本身黏度的增大一方面对阻燃有积极作用, 例如对于 PS/clay 体系[17], 5%的黏土加入量对 HRR 的降低效果同样明显, 且发现高分子量的 PS 对降低 HRR 更有效, 说明熔体黏度对阻燃性能的影响是显著的, 高熔体黏度更不利于分解产物的逸出, 从而延长了分解产物的停留时间, 为后继成炭反应提供了机会. 而另一方面, 聚合物黏度的增加不利于纳米粒子在其基体中的分散, 反而不利于阻燃.

4　纳米阻燃体系存在的问题及展望

虽然纳米阻燃技术从 20 世纪 90 年代以来, 无论是基础研究还是产品开发均已经取得了可喜的进步, 但从纳米阻燃聚合物的研究到广泛应用仍是一个长期而复杂的过程. 目前有关纳米阻燃聚合物体系的研究依然存在很多问题需要解决或改进.

(1) 目前黏土的有机插层剂仍以易燃的长链烷基铵盐为主, 缺乏针对提高阻燃性能为目的的有机插层剂. 况且烷基铵盐不仅本身易燃, 而且其本身热稳定性低, 温度高时易降解, 造成燃烧时点燃时间的缩短, 不适用于在加工温度高的工程塑料的应用. 因此, 设计合成具有阻燃功能的有机插层剂来处理黏土应为阻燃 PLSN 的重要方向之一[80].

(2) 目前对于纳米阻燃的机理尚无系统的阐述. 除黏土体系阻挡层机理、自由基捕捉机理以及碳纳米管 体系网络结构笼统的解释之外, 有关高聚物的精细结构、燃烧过程中体系粘弹性的变化、燃烧后残炭的精细结构及其对体系阻燃性能的影响都需进一步研究[129].

(3) 纳米阻燃技术虽然在锥形量热实验中能显著降低材料的热释放速率及质量损失速率, 但在传统的阻燃实验如垂直燃烧实验(UL 94)及极限氧指数测试(LOI)中却不尽如人意. 因此有必要研究不同阻燃机理与各种燃烧试验方法之间的关联性, 在此基础上, 将纳米阻燃剂与传统阻燃剂的复配, 取长补短, 以达到协同阻燃的目的. 协同阻燃现在已经成为纳米阻燃体系发展的一个重要方向[130].

致谢 本工作得到国家自然科学基金(50873092, 51073140)资助, 特此致谢.

参考文献

1 Fujiwara S, Sakamoto KT. Falmmability properties of Nylon-6/mica nanocomposites. *Japan Kokai Pat Appl*, 109998, 1976
2 Okada A, Kawasumi M, Kurauchi T. Synthesis and properties of Nylon-6/clay hybrids. *Polym Prep*, 1987, 28: 447–452
3 Giannelis EP. Polymer layered silicate nanocomposites. *Adv Mater*, 1996, 8: 29–35
4 Giannelis EP. Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, properties and applications. *Appl Organomet Chem*, 1998, 12 (10-11): 675–680
5 Giannelis EP, Krishnamoorti R, Manias E. Polymer-silicate nanocomposites: Model systems for confined polymers and polymer brushes. *Polym Confined Environ*, 1999, 138: 107–147
6 Ray SS, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Prog Polym Sci*, 2003, 28 (11): 1539–1641
7 Hussain F, Hojjati M, Okamoto M, Gorga RE. Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. *J Comp Mater*, 2006, 40 (17): 1511–1575
8 Manias E, Touny A, Wu L, Strawhecker K, Lu B, Chung TC. Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties. *Chem Mater*, 2001, 13 (10): 3516–3523
9 LeBaron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ. Polymer-layered silicate nanocomposites: An overview. *Appl Clay Scie*, 1999, 15 (1-2): 11–29
10 Ahmadi SJ, Huang YD, Li W. Synthetic routes, properties and future applications of polymer-layered silicate nanocomposites. *J Mater Sci*, 2004, 39 (6): 1919–1925
11 Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Maters Sci Eng R-Reports*, 2000, 28 (1-2): 1–63
12 Okamoto M. Recent advances in polymer/layered silicate nanocomposites: An overview from science to technology. *Mater Sci Technol*, 2006, 22 (7): 756–779
13 Zanetti M, Lomakin S, Camino G. Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromolecular Mater Eng*, 2000, 279(6): 1–9
14 Qi ZN, Shang WY. *Polymer/Phyllosilicates Nanocomposites–Thoery and Practice* (in Chinese). Beijing: Chemical Industrial Press, 2002
15 Pinnavaia TJ, Beall GW. *Polymer-Clay Nanocomposite*. Wiley, 2001
16 Ke YC, Stroeve P. *Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites*. Elsevier Science, 2005
17 Gilman JW, Kashiwagi T, Morgan AB. Flammability of Polymer Clay. *Nanocomposites Consortium: Year One Annual Report*, NISTIR 531, 2000
18 Gilman JW, Kashiwagi T, Lichtenhan J. *42nd International SAMPLE Symposium*, 1997
19 Wang YQ. *Flame Retarded Materials and its Application Technologies* (in Chinese). Beijing: Chemical Industrial Press, 2003
20 Yang F, Yngard R, Hernberg A, Nelson GL. Thermal stability and flammability of polymer-silica nanocomposites prepared via extrusion. *Fire Polym IV: Mater Concept Hazard Prevention*, 2006, 922: 144–154
21 Zong RW, Hu Y, Liu N, Li S, Liao GX. Investigation of thermal degradation and flammability of polyamide-6 and polyamide-6 nanocomposites. *J Appl Polym Sci*, 2007, 104(4): 2297–2303
22 Wang SF, Hu Y, Li ZL, Wang ZZ, Zhuang YL, Chen ZY, Fan WC. Flammability and phase-transition studies of Nylon 6/montmorillonite nanocomposites. *Colloid Polym Sci*, 2003, 281(10): 951–956
23 Kashiwagi T, Harris RH, Zhang X, Briber RM, Cipriano BH, Raghavan SR, Awad WH, Shields JR. Flame retardant mechanism of polyamide 6-clay nanocomposites. *Polymer*, 2004, 45(3): 881–891
24 Dong WF, Zhang XH, Liu YQ, Wang QG, Gui H, Gao HM, Song ZH, Lai JM, Huang F, Qiao JL. Flame retardant nanocomposites of polyamide 6/clay/silicone rubber with high toughness and good flowability. *Polymer*, 2006, 47(19): 6874–6879
25 Shanmuganathan K, Deodhar S, Dembsey N, Fan QG., Calvert PD, Warner SB, Patra PK. Flame retardancy and char microstructure of nylon-6/layered silicate nanocomposites. *J Appl Polym Sci*, 2007, 104(3): 1540–1550

26 Hao XY, Gai GS, Liu JP, Yang WF, Zhang YH, Nan CW. Flame retardancy and antidripping effect of OMT/PA nanocomposites. *Mater Chem Phys*, 2006, 96(1): 34–41

27 Bourbigot S, Devaux E, Flambard X. Flammability of polyamide-6/clay hybrid nanocomposite textiles. *Polym Degrad Stab*, 2002, 75(2): 397–402

28 Tang Y, Hu Y, Song L, Zong RW, Gui Z, Fan WC. Preparation and combustion properties polypropylene-polyamide-6 of flame retarded alloys. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91(2): 234–241

29 Jang BN, Wilkie CA. The effect of clay on the thermal degradation of polyamide 6 in polyamide 6/clay nanocomposites. *Polymer*, 2005, 46(10): 3264–3274

30 Morgan AB, Harris JD. Effects of organoclay soxhlet extraction on mechanical properties, flammability properties and organoclay dispersion of polypropylene nanocomposites. *Polymer*, 2003, 44(8): 2313–2320

31 Valera-Zaragoza A, Ramirez-Vargas E, Medellin-Rodriguez FJ, Huerta-Martinez BM. Thermal stability and flammability properties of heterophasic PP-EP/EVA/organoclay nanocomposites. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91(6): 1319–1325

32 Hong CH, Lee YB, Bae JW, Jho JY, Nam BU, Nam GJ, Lee KJ. Tensile and flammability properties of polypropylene based RTPO/clay nanocomposites for cable insulating material. *J Appl Polym Sci*, 2005**,** 97(6): 2375–2381

33 Gilman JW, Jackson CL, Morgan AB, Harris R, Manias E, Giannelis EP, Wuthenow M, Hilton D, Phillips SH. Flammability properties of polymer–layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites. *Chem Mater*, 2000, 12(7): 1866–1873

34 Lee SG, Won JC, Lee JH, Choi KY. Flame retardancy of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Polymer-Korea*, 2005, 29(3): 248–252

35 Qin HL, Zhang SM, Zhao CG, Hu GJ, Yang MS. Flame retardant mechanism of polymer/clay nanocomposites based on polypropylene. *Polymer*, 2005, 46(19): 8386–8395

36 Zanetti M, Camino G, Reichert P, Mulhaupt R. Thermal behaviour of poly(propylene) layered silicate nanocomposites. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22(3): 176–180

37 Su SP, Jiang DD, Wilkie CA. Poly(methyl methacrylate), polypropylene and polyethylene nanocomposite formation by melt blending using novel polymerically-modified clays. *Polym Degrad Stab*, 2004, 83(2): 321–331

38 Morgan AB, Chu LL, Harris JD. A flammability performance comparison between synthetic and natural clays in polystyrene nanocomposites. *Fire Mater*, 2005, 29(4): 213–229

39 Zhang J, Zhang HP. Study on the flammability of HIPS-montmorillonite nanocomposites prepared by static melt intercalation. *J Fire Sci*, 2005, 23(3): 193–208

40 Morgan AB, Harris RH, Kashiwagi T, Chyall LJ, Gilman JW. Flammability of polystyrene layered silicate (clay) nanocomposites: Carbonaceous char formation. *Fire Mater*, 2002, 26(6): 247–253

41 Bourbigot S, Gilman JW, Wilkie CA. Kinetic analysis of the thermal degradation of polystyrene-montmorillonite nanocomposite. *Polym Degrad Stab*, 2004, 84(3): 483–492

42 Chigwada G, Jiang DD, Wilkie CA. Fire retardancy of polystyrene nanocomposites using naphthenate-containing clays. *Fire Polym IV: Mater Concept Hazard Prevention*, 2006, 922: 103–116

43 Gilman JW, Harris RH, Shields JR, Kashiwagi T, Morgan AB. A study of the flammability reduction mechanism of polystyrene-layered silicate nanocomposite: Layered silicate reinforced carbonaceous char. *Polym Adv Technol*, 2006, 17(4): 263–271

44 Yao HY, Zhu J, Morgan AB, Wilkie CA. Crown ether-modified clays and their polystyrene nanocomposites. *Polym Eng Sci*, 2002, 42(9): 1808–1814

45 Chigwada G, Wang DY, Wilkie CA. Polystyrene nanocomposites based on quinolinium and pyridinium surfactants. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91(4): 848–855

46 Barbosa R, Araujo EM, Mejo TJA, Ito EN. Comparison of flammability behavior of polyethylene/brazilian clay nanocomposites and polyethylene/flame retardants. *Mater Lett*, 2007, 61(11–12): 2575–2578

47 Zhang JG, Wilkie CA. Preparation and flammability properties of polyethylene-clay nanocomposites. *Polym Degrad Stab*, 2003, 80(1): 163–169

48 Zhao CG, Qin HL, Gong FL, Feng M, Zhang SM, Yang MS. Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. *Polym Degrad Stab*, 2005, 87(1): 183–189

49 Peneva Y, Tashev E, Minkova L. Flammability, microhardness and transparency of nanocomposites based on functionalized polyethylenes. *Eur Polym J*, 2006, 42(10): 2228–2235

50 Wang SF, Hu Y, Qu ZK, Wang ZZ, Chen ZY, Fan WC. Preparation and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites by melt intercalation method from Na^+ montmorillonite. *Mater Lett*, 2003, 57(18): 2675–2678

51 Qiu LZ, Chen W, Qu BJ. Morphology and thermal stabilization mechanism of LLDPE/MMT and LLDPE/LDH nanocomposites. *Polymer*,

2006, 47(3): 922–930
52 Zhang JG, Wilkie CA. Polyethylene and polypropylene nanocomposites based on polymerically-modified clay containing alkylstyrene units. *Polymer*, 2006, 47(16): 5736–5743
53 Chuang TH, Guo WJ, Cheng KC, Chen SW, Wang HT, Yen YY. Thermal properties and flammability of ethylene-vinyl acetate copolymer/montmorillonite/polyethylene nanocomposites with flame retardants. *J Polym Research-Taiwan*, 2004, 11(3): 169–174
54 Tang Y, Hu YA, Wang SF, Gui Z, Chen ZY, Fan WC. Preparation and flammability of ethylene-vinyl acetate copolymer/montmorillonite nanocomposites. *Polym Degrad Stab*, 2002, 78(3): 555–559
55 Zanetti M, Kashiwagi T, Falqui L, Camino G. Cone calorimeter combustion and gasification studies of polymer layered silicate nanocomposites. *Chem Mater*, 2002, 14(2): 881–887
56 Gianelli W, Camino G, Dintcheva NT, Lo Verso S, La Mantia FP. EVA-montmorillonite nanocomposites: Effect of processing conditions. *Macromol Mater Eng*, 2004, 289(3): 238–244
57 Costache MC, Jiang DD, Wilkie CA. Thermal degradation of ethylene-vinyl acetate coplymer nanocomposites. *Polymer*, 2005, 46(18): 6947–6958
58 Zhang HF, Wang YQ, Wu YP, Zhang LQ, Yang J. Study on flammability of montmorillonite/styrene-butadiene rubber (SBR) nanocomposites. *J Appl Polym Sci*, 2005, 97(3): 844–849
59 Yang L, Hu Y, Lu HD, Song L. Morphology, thermal, and mechanical properties of flame-retardant silicone rubber/montmorillonite nanocomposites. *J Appl Polym Sci*, 2006, 99(6): 3275–3280
60 Zheng XX, Jiang DD, Wang DY, Wilkie CA. Flammability of styrenic polymer clay nanocomposites based on a methyl methacrylate oligomerically-modified clay. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91(2): 289–297
61 Costache MC, Wang DY, Heidecker MJ, Manias E, Wilkie CA. The thermal degradation of poly(methyl methacrylate) nanocomposites with montmorillonite, layered double hydroxides and carbon nanotubes. *Polym Adv Technol*, 2006, 17(4): 272–280
62 Du JX, Zhu J, Wilkie CA, Wang JQ. An XPS investigation of thermal degradation and charring on PMMA clay nanocomposites. *Polym Degrad Stab*, 2002, 77(3): 377–381
63 Du JX, Wang JQ, Su SP, Wilkie CA. Additional XPS studies on the degradation of poly(methyl methacrylate) and polystyrene nanocomposites. *Polym Degrad Stab*, 2004, 83(1): 29–34
64 Su SP, Jiang DD, Wilkie CA. Methacrylate modified clays and their polystyrene and poly(methyl methacrylate) nanocomposites. *Polym Adv Technol*, 2004, 15(5): 225–231
65 Kandola BK, Nazare S, Horrocks AR, Myler P. Effect of layered silicate nanocomposites on burning behavior of conventionally flame-retarded unsaturated polyesters. *Fire Polym IV: Mater Concept Hazard Prevention*, 2006, 922: 155–171
66 Gianelli W, Camino G, Tabuani D, Bortolon V, Savadori T, Monticelli O. Fire behaviour of polyester-clay nanocomposites. *Fire Mater*, 2006, 30(5): 333–341
67 Xiao JF, Hu Y, Kong QK, Song L, Wang ZZ, Chen ZY, Fan WC. Poly(butylene terephthalate)/clay nanocomposites directly prepared from pristine montmorillonite (MMT). *Polym Bull*, 2005, 54(4-5): 271–278
68 Costache MC, Heidecker MJ, Manias E, Wilkie CA. Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites by melt blending using thermally stable surfactants. *Polym Adv Technol*, 2006, 17(9-10): 764–771
69 Song L, Hu Y, Tang Y, Zhang R, Chen ZY, Fan WC. Study on the properties of flame retardant polyurethane/organoclay nanocomposite. *Polym Degrad Stab*, 2005, 87(1): 111–116
70 Hsiue GH, Liu YL, Liao HH. Flame-retardant epoxy resins: An approach from organic-inorganic hybrid nanocomposites. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2001, 39(7): 986–996
71 Zammarano M, Franceschi M, Bellayer S, Gilman JW, Meriani S. Preparation and flame resistance properties of revolutionary self-extinguishing epoxy nanocomposites based on layered double hydroxides. *Polymer*, 2005, 46(22): 9314–9328
72 Beyer G. Flame retardancy of nanocomposites – From research to reality – Review. *Polym Polym Comp*, 2005, 13(5): 529–537
73 Bourbigot S, Duquesne S, Jama C. Polymer nanocomposites: How to reach low flammability? *Macromol Symp*, 2006, 233: 180–190
74 Bourbigot S, Duquesne S. Fire retardant polymers: Recent developments and opportunities. *J Mater Chem*, 2007, 17(22): 2283–2300
75 Gilman JW, Kashiwagi T, Lichtenhan JD. Nanocomposites: A revolutionary new flame retardant approach. *SAMPE J*, 1997, 33(4): 40–46
76 Morgan AB. Flame retarded polymer layered silicate nanocomposites: A review of commercial and open literature systems. *Polym Adv Technol*, 2006, 17(4): 206–217
77 Hao JW, Lewin M, Wilkie CA, Wang JQ. Additional evidence for the migration of clay upon heating of clay-polypropylene nanocomposites from X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). *Polym Degrad Stab*, 2006, 91(10): 2482–2485
78 Jia XW. *Retardant Nanomaterials* (in Chinese). Chemical Industrial Press, 2005
79 Zhu J, Uhl FM, Morgan AB, Wilkie CA. Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. *Chem*

Mater, 2001, 13(12): 4649–4654
80 Zheng XX, Wilkie CA. Flame retardancy of polystyrene nanocomposites based on an oligomeric organically-modified clay containing phosphate. *Polym Degrad Stab*, 2003, 81(3): 539–550
81 Hao JW, Wilkie CA, Wang JQ. An XPS investigation of thermal degradation and charring of cross-linked polyisoprene and polychloroprene. *Polym Degrad Stab*, 2001, 71(2): 305–315
82 Wang JQ, Du JX, Zhu J, Wilkie CA. An XPS study of the thermal degradation and flame retardant mechanism of polystyrene-clay nanocomposites. *Polym Degrad Stab*, 2002, 77(2): 249–252
83 Du JX, Wang DY, Wilkie CA, Wang JQ. An XPS investigation of thermal degradation and charring on poly(vinyl chloride)-clay nanocomposites. *Polym Degrad Stab*, 2003, 79(2): 319–324
84 Tang T, Chen XC, Chen H, Meng XY, Jiang ZW, Bi WG. Catalyzing carbonization of polypropylene itself by supported nickel catalyst during combustion of polypropylene/clay nanocomposite for improving fire retardancy. *Chem Mater*, 2005, 17(11): 2799–2802
85 Meng XY, Wang Z, Zhao ZF, Du XH, Bi WG, Tang T. Morphology evolutions of organically modified montmorillonite/polyamide 12 nanocomposites. *Polymer*, 2007, 48(9): 2508–2519
86 Wang Z, Du XH, Song RJ, Meng XY, Jiang ZW, Tang T. Chemical effects of cationic surfactant and anionic surfactant used in organically modified montmorillonites on degradation and fire retardancy of polyamide 12 nanocomposites. *Polymer*, 2007, 48(25): 7301–7308
87 Meng XY, Du XH, Wang Z, Bi WG, Tang T. The investigation of exfoliation process of organic modified montmorillonite in thermoplastic polyurethane with different molecular weights. *Compos Sci Technol*, 2008, 68(7–8): 1815–1821
88 Tang T, Chen XC, Meng XY, Chen H, Ding YP. Synthesis of multiwalled carbon nanotubes by catalytic combustion of polypropylene. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(10): 1517–1520
89 Jiang ZW, Song RJ, Bi WG, Lu J, Tang T. Polypropylene as a carbon source for the synthesis of multi-walled carbon nanotubes via catalytic combustion. *Carbon*, 2007, 45(2): 449–458
90 Song RJ, Jiang ZW, Yu HO, Liu J, Zhang ZJ, Wang QW, Tang T. Strengthening carbon deposition of polyolefin using combined catalyst as a general method for improving fire retardancy. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29(10): 789–793
91 Chen XC, Ding YP, Tang T. Synergistic effect of nickel formate on the thermal and flame-retardant properties of polypropylene. *Polym Int*, 2005, 54(6): 904–908
92 Horrocks AR, Price D. *Fire Retardant Materials.* Woodhead Publishing CRC Press, 2001
93 Ma HY, Fang ZP, Tong LF. Preferential melt intercalation of clay in ABS/brominated epoxy resin-antimony oxide (BER-AO) nanocomposites and its synergistic effect on thermal degradation and combustion behavior. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91(9): 1972–1979
94 Ma HY, Xu ZB, Tong LF, Gu AG, Fang ZP. Studies of ABS-*graft*-maleic anhydride/clay nanocomposites: Morphologies, thermal stability and flammability properties. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91(12): 2951–2959
95 Ma HY, Tong LF, Xu ZB, Fang ZP. Clay network in ABS-*graft*-MAH nanocomposites: Rheology and flammability. *Polym Degrad Stab*, 2007, 92(8): 1439–1445
96 Chen YJ, Fang ZP, Yang CZ, Wang Y, Guo ZH, Zhang Y. Effect of clay dispersion on the synergism between clay and intumescent flame retardants in polystyrene. *J Appl Polym Sci*, 2010, 115(2): 777–783
97 Song PA, Tong LF, Fang ZP. Polypropylene/clay nanocomposites prepared by *in situ* grafting-melt intercalation with a novel cointercalating monomer. *J Appl Polym Sci*, 2008, 110(1): 616–623
98 Ma HY, Tong LF, Xu ZB, Fang ZP. Intumescent flame retardant-montmorillonite synergism in ABS nanocomposites. *Appl Clay Sci*, 2008, 42(1–2): 238–245
99 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354(6348): 56–58
100 Kashiwagi T, Grulke E, Hilding J, Harris R, Awad W, Douglas J. Thermal degradation and flammability properties of poly(propylene)/carbon nanotube composites. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23(13): 761–765
101 Tong LF, Ma HY, Fang ZP. Thermal decomposition and flammability properties of acrylonitrile-butadiene-styrene/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites, *Chinese J Polym Sci*. 2008, 26(3): 331–339
102 Schartel B, Potschke P, Knoll U, Abdel-Goad M. Fire behaviour of polyamide 6/multiwall carbon nanotube nanocomposites. *Eur Polym J*, 2005, 41(5): 1061–1070
103 Kashiwagi T, Du FM, Winey KI, Groth KA, Shields JR, Bellayer SP, Kim H, Douglas JF. Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: Effects of nanotube dispersion and concentration. *Polymer*, 2005, 46(2): 471–481
104 Kashiwagi T, Grulke E, Hilding J, Groth K, Harris R, Butler K, Shields J, Kharchenko S, Douglas J. Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites. *Polymer*, 2004, 45(12): 4227–4239
105 Beyer G. Short communication: Carbon nanotubes as flame retardants for polymers. *Fire Mater*, 2002, 26(6): 291–293

106 Beyer G. Filler blend of carbon nanotubes and organoclays with improved char as a new flame retardant system for polymers and cable applications. *Fire Mater*, 2005, 29(2): 61–69
107 Peeterbroeck S, Laoutid F, Swoboda B, Lopez-Cuesta JM, Moreau N, Nagy JB, Alexandre M, Dubois P. How carbon nanotube crushing can improve flame retardant behaviour in polymer nanocomposites? *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28(3): 260–264
108 Peeterbroeck S, Alexandre M, Nagy JB, Pirlot C, Fonseca A, Moreau N, Philippin G, Delhalle J, Mekhalif Z, Sporken R, Beyer G, Dubois P. Polymer-layered silicate-carbon nanotube nanocomposites: Unique nanofiller synergistic effect. *Compos Sci Technol*, 2004, 64(15): 2317–2323
109 Beyer G. Flame retardancy of nanocomposites based on organoclays and carbon nanotubes with aluminium trihydrate. *Polym Adv Technol*, 2006, 17(4): 218–225
110 Peeterbroeck S, Laoutid F, Taulemesse JM, Monteverde T, Lopez-Cuesta JM, Nagy JB, Alexandre M, Dubois P. Mechanical properties and flame-retardant behavior of ethylene vinyl acetate/high-density polyethylene coated carbon nanotube nanocomposites. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(15): 2787–2791
111 Ma HY, Tong LF, Xu ZB, Fang ZP. Synergistic effect of carbon nanotube and clay for improving the flame retardancy of ABS resin. *Nanotechnology*, 2007, 18(37), 375602
112 Ma HY, Tong LF, Xu ZB, Fang ZP, Jin YM, Lu FZ. A novel intumescent flame retardant: Synthesis and application in ABS copolymer. *Polym Degrad Stab*, 2007, 92(4): 720–726
113 Ma HY, Tong LF, Xu ZB, Fang ZP. Functionalizing carbon nanotubes by grafting on intumescent flame retardant: Nanocomposite synthesis, morphology, rheology, and flammability. *Adv Funct Mater*, 2008, 18(3): 414–421
114 Song PA, Xu LH, Guo ZH, Zhang Y, Fang ZP. Flame-retardant-wrapped carbon nanotubes for simultaneously improving the flame retardancy and mechanical properties of polypropylene. *J Mater Chem*, 2008, 18(42): 5083–5091
115 Krusic PJ, Wasserman E, Keizer PN, Morton JR, Preston KF. Radical reactions of C_{60}. *Science*, 1991, 254(5035): 1183–1185
116 Song PA, Liu H, Shen Y, Du BX, Fang ZP, Wu Y. Fabrication of dendrimer-like fullerene (C_{60})-decorated oligomeric intumescent flame retardant for reducing the thermal oxidation and flammability of polypropylene nanocomposites. *J Mater Chem*, 2009, 19(9): 1305–1313
117 Song PA, Zhu Y, Tong LF, Fang ZP. C-60 reduces the flammability of polypropylene nanocomposites by *in situ* forming a gelled-ball network. *Nanotechnology*, 2008, 19(22): 225707
118 Song PA, Shen Y, Du BX, Guo ZH, Fang ZP. Fabrication of fullerene- decorated carbon nanotubes and their application in flame-retarding polypropylene. *Nanoscale*, 2009, 1(1): 118–121
119 Devaux E, Rochery M, Bourbigot S. Polyurethane/clay and polyurethane/POSS nanocomposites as flame retarded coating for polyester and cotton fabrics. *Fire Mater*, 2002, 26(4–5): 149–154
120 Yei DR, Kuo SW, Su YC, Chang FC. Enhanced thermal properties of PS nanocomposites formed from inorganic POSS-treated montmorillonite. *Polymer*, 2004, 45(8): 2633–2640
121 Fina A, Tabuani D, Camino G, Abbenhuis HCL. Metal functionalized POSS as fire retardants in polypropylene. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91: 2275–2281
122 Fina A, Tabuani D, Frache A, Camino G. Polypropylene metal functionalised POSS nanocomposites: A study by thermogravimetric analysis. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91: 1064–1070
123 Wang ZY, Han EH, Ke W. Influence of nano-LDHs on char formation and fire-resistant properties of flame-retardant coating. *Prog Org Coat*, 2005, 53(1): 29–37
124 Du LC, Qu BJ, Zhang M. Thermal properties and combustion characterization of Nylon 6/MgAl-LDH nanocomposites via organic modification and melt intercalation. *Polym Degrad Stab*, 2007, 92(3): 497–502
125 Yang XB, Fu XK, Niu LM, Rao XP. Progress on intercalation of zirconium hydrogen phosphate and its derivatives (in Chinese). *Chemistry*, 2005, 68: 1–8
126 Zhang R, Hu Y, Wang SL. Synthesis of polyacrylamide/alpha- zirconium phosphate nanocomposites by *in situ* intercalative polymerization and the characterization of its structure (in Chinese). *Chem J Chinese Univ*, 2005, 26(11): 2173–2175
127 Lewin M, Pearce EM, Levon K, Mey-Marom A, Zammarano M, Wilkie CA, Jang BN. Nanocomposites at elevated temperatures: Migration and structural changes. *Polym Adv Technol*, 2006, 17(4): 226–234
128 Kashiwagi T, Du FM, Douglas JF, Winey KI, Harris RH, Shields JR. Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites. *Nat Mater*, 2005, 4(12): 928–933
129 Lewin M. Unsolved problems and unanswered questions in flame retardance of polymers. *Polym Degrad Stab*, 2005, 88: 13–19
130 Bourbigot S, Le Bras M, Duquesne S, Rochery M. Recent advances for intumescent polymers. *Macromol Mater Eng*, 2004, 289(6): 499–511

Flame retarded polymer nanocomposites: Development, trend and future perspective

MA HaiYun[1,3], SONG PingAn[1] & FANG ZhengPing[1,2]

1 MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization; Institute of Polymer Composites, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

2 Laboratory of Polymer Materials and Engineering, Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo 315100, China

3 Department of Biological and Materials Science, University of Michigan, Ann Arbor 48109, USA

Abstract: Polymer nanocomposites are a new class of flame retarded materials which have attracted much attention and considered as a revolutionary new flame retardant approach. A very small amount of nano flame retardants (normally < 5 wt%) can significantly reduce the heat release rate and smoke emission during the combustion of polymer materials. Moreover, the addition of nano flame retardants can also improve the mechanical properties of polymer materials compared with the deterioration of traditional flame retardants. This paper reviews the recent development in the flame retardant field of polymer nanocomposites and also introduces the related research in our lab. The challenges and problems are discussed and the future development of flame retarded polymer nanocomposites is prospected.

Keywords: nanocomposite, layered silicate, carbon nanotubes, fullerene, flame retardancy