

纳米硼酸镧/聚苯乙烯复合材料的制备及阻燃性能研究

高平强^{1,2*}, 张岩², 赵林¹

(1.天津大学环境科学与工程学院,天津300072; 2.榆林学院化学与化工学院,陕西榆林719000)

摘要:采用原位聚合的方法将纳米硼酸镧与聚苯乙烯进行复合制备纳米硼酸镧/聚苯乙烯复合材料。采用X射线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)、热重分析(TG)和氧指数分析仪(LOI)等分析手段对产品的结构、形貌、热稳定性和阻燃性能进行表征,研究表明:所制备的样品是表面均一、致密的纳米硼酸镧/聚苯乙烯复合材料,热稳定性明显提高,当纳米硼酸镧质量分数为7%时,复合材料氧指数达到最大值32.5,聚苯乙烯阻燃性能显著增强。

关键词:聚苯乙烯;纳米硼酸镧;原位合成法;阻燃性能

中图分类号:TQ175

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)06-0129-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.06.030

Preparation and flame-retardant properties of nano lanthanum borate polystyrene composite

GAO Ping-qiang^{1,2*}, ZHANG Yan², ZHAO Lin¹

(1.School of Environment Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2.School of Chemistry and Chemical Engineering, Yulin University, Yulin 719000, China)

Abstract: Nano lanthanum borate/polystyrene composites are prepared by the in situ polymerization method with nano lanthanum borate and polystyrene as raw materials. The obtained samples are then characterized by X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), field-emission scanning electronic microscope (FESEM), thermo gravimetric analysis (TGA) and limited oxygen index (LOI). The results indicate that the prepared sample is a compact nano lanthanum borate/polystyrene composite with uniform surface. The thermal stability of the composite is significantly improved. When the mass fraction of nano lanthanum borate is 7%, then the oxygen index of the composite reaches up to 32.5 and the flame retardant performance is greatly enhanced.

Key words: polystyrene; nano lanthanum borate; in situ polymerization; flame retardation performance

聚苯乙烯是由苯乙烯单体经自由基加聚反应合成的聚合物,具有透明性高,电绝缘性好,加工流动性强,易着色等优点,常作为制备泡沫塑料制品的原料,广泛应用于人们日常生活中,其中在建筑墙体保温材料领域的应用最为广泛^[1-4]。然而,聚苯乙烯在空气中燃烧时会分解产生可燃性气体,同时产生大量黑烟,使得其作为建筑材料时存在较大的安全隐患,极大地限制了其作为工程材料的应用范围。因此,如何提高聚苯乙烯的阻燃性能成为广大科研人员研究的重点。虽然通过添加卤系阻燃剂可实现对聚苯乙烯改性,有效提高其阻燃性能,但由于卤系阻燃剂燃烧时会产生大量有毒气体,因此,有必要寻求一种绿色环保,阻燃性能好,安全性能高的阻燃剂替代卤系阻燃剂,以提高聚苯乙烯的阻燃性能^[5-7]。

硼酸盐因具有良好的阻燃、抑烟和无二次污染等优点,已被广泛用作无机阻燃剂。但此类硼系阻燃剂存在颗粒大,添加量大和阻燃性能不高等缺点,严重限制硼酸盐无机阻燃剂在阻燃领域的应用^[6-10]。纳

米硼酸镧是一种重要的无机功能材料,具有优良的光学特性、高耐磨性能和良好的热稳定性。在非线性光学器件、荧光软件、高温润滑等领域应用广泛^[11-12],但是在阻燃领域的研究还鲜有报道。

笔者采用原位聚合的方法将纳米硼酸镧与聚苯乙烯进行复合,制备纳米硼酸镧/聚苯乙烯复合材料。采用X射线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)、热重分析(TG)和氧指数测定仪(LOI)分析手段对产品的结构、形貌和阻燃性能进行表征。

1 实验部分

1.1 样品的合成

1.1.1 纳米硼酸镧/聚苯乙烯复合材料制备

量取50 mL精制苯乙烯置于烧杯中,加入一定量纳米硼酸镧。纳米硼酸镧的质量为苯乙烯质量的1%~11%。向混合体系中添加0.5~2.5 g精制的过氧化苯甲酰引发剂,室温下电动搅拌30 min,得到均

匀的悬浮液体系。将悬浮溶液转移至盛有 300 mL 蒸馏水的三口烧瓶中,采用油浴加热,将反应温度升至 60℃并反应 2 h 后,以 5℃/min 升温速率加热至 80℃后反应 6 h。当三口烧瓶中有白色黏稠状液体出现时,以同样的升温速率使反应体系温度升至 100℃,继续反应 2 h。反应结束后,将白色黏稠物在 100℃的去离子水中煮 30 min,去除未反应的苯乙烯。将固体复合物放入恒温干燥箱中烘干后在 120℃下再次聚合 9~12 h,得到纳米硼酸镧/聚苯乙烯复合材料。

1.1.2 纯聚苯乙烯制备

聚苯乙烯的制备方法同 1.1.1,只是不需要加入纳米硼酸镧。

1.2 表征及测试

利用 D/MAX-2500 型 X-射线衍射仪对制备样品的结构进行表征。工作电压为 40 kV,工作电流为 150 mA,样品测试条件为: 2θ 范围是 5~80°,步长是 0.02°;利用 IRTracer-100 型红外光谱仪对样品结构进行分析和鉴定;利用 JSM-6010PLUS/LA 型场发射电子显微镜对样品表面分布和形貌进行分析,测试时要对样品进行喷金处理;利用 NETZSCH STA 409 型热重分析仪对样品进行热重分析,仪器参数:以 10℃/min 的速度升温,氮气保护。极限氧指数用 HC-2 型氧指数测定仪进行测定。

2 结果与讨论

2.1 样品 XRD 分析

纳米硼酸镧质量分数为 7%的纳米硼酸镧/聚苯乙烯复合材料的 XRD 谱图如图 1 所示。

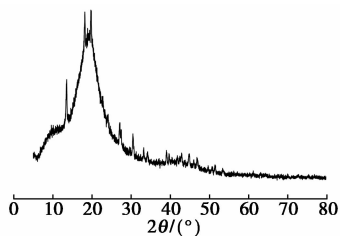


图 1 纳米硼酸镧/聚苯乙烯复合材料的 XRD 谱图

由图 1 可以看出,样品在 2θ 为 20.1°附近出现馒头状的特征衍射峰,衍射强度高且谱线不光滑,说明复合材料中的基体材料聚苯乙烯是非晶相无定形态。此外,在 2θ 为 27.1、27.7、30.6、46.0°处出现的特征衍射峰与纳米硼酸镧特征衍射峰的出峰位置一致,只是特征衍射峰强度明显减弱。这是由于采用

原位聚合法合成复合材料过程中硼酸镧晶体被无定型的 PS 包裹,使得其特征衍射峰不明显。因此,纳米硼酸镧添加到聚苯乙烯过程中晶体结构没有被破坏。

2.2 样品 FT-IR 分析

纳米硼酸镧质量分数为 7%的纳米硼酸镧/聚苯乙烯复合材料的红外光谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出,波数在 3 500 cm^{-1} 处是样品测试过程中残留无水乙醇的—OH 伸缩振动峰;波数为 3 026 cm^{-1} 处的吸收峰是苯环上饱和 C—H 键的伸缩振动引起的;2 910 cm^{-1} 和 2 841 cm^{-1} 的吸收峰分别归属于聚苯乙烯主链上亚甲基的 C—H 伸缩振动;波数为 2 060 cm^{-1} 是 C=C 键的伸缩振动峰;1 638 cm^{-1} 和 1 620 cm^{-1} 处吸收峰归属于苯环上 C=C 键的伸缩振动峰;波数为 1 452 cm^{-1} 和 1 400 cm^{-1} 处的吸收振动峰是 C—H 键面内弯曲振动引起的,这些吸收峰均是聚苯乙烯的特征吸收峰。波数为 1 110 cm^{-1} 则归属于 B(3)—O 键的伸缩振动,879 cm^{-1} 处吸收峰是由于 La—O 键的伸缩振动引起的^[13],波数为 750、694 cm^{-1} 和 613 cm^{-1} 处的吸收峰是由苯环上 C—H 键面外弯曲振动引起的。结果表明,通过原位聚合方法已将硼酸镧引入到聚苯乙烯材料中,纳米硼酸镧和聚苯乙烯确实形成结构稳定的复合材料。

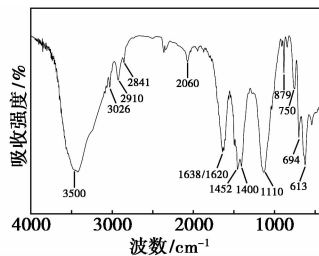
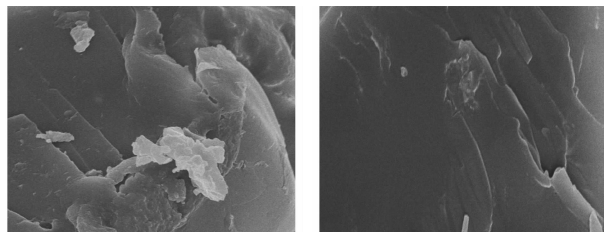


图 2 纳米硼酸镧/聚苯乙烯复合材料的红外光谱图

2.3 样品 SEM 分析

聚苯乙烯和添加质量分数为 7%纳米硼酸镧的聚苯乙烯复合材料扫描电镜图如图 3 所示。



(a) 纯聚苯乙烯

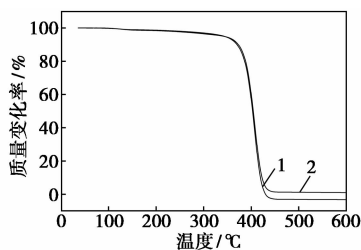
(b) 纳米硼酸镧/聚苯乙烯
复合材料

图 3 样品的 SEM 图

由图3可以看出,纯聚苯乙烯表面有大块褶皱存在,分散不连续,结构呈松散状;而添加质量分数为7%纳米硼酸镧的聚苯乙烯复合材料表面变得连续、均匀,缝隙和分界面明显减少,形成了连续、致密的表面结构。由此可见,纳米硼酸镧已经完全溶入到了聚苯乙烯基体材料中,表现出良好的相容性,形成了稳定、致密的复合材料结构。

2.4 样品 TGA 分析

纯聚苯乙烯和纳米硼酸镧/聚苯乙烯复合材料的热重曲线图如图4所示。



1—聚苯乙烯;2—添加7%纳米硼酸镧的聚苯乙烯复合材料

图4 样品的 TGA 曲线

由图4可以看出,第1个失重温度区间是115~330°C左右,该阶段中样品轻微失重,有少量水分变成气态挥发出来;第2个失重温度区间是330~445°C左右,该失重阶段中纯PS材料在445°C左右基本完全分解,而添加了硼酸镧(7%)的复合材料在该温度下并没有完全分解。在500°C时复合材料失重率是98.75%,说明添加适量纳米硼酸镧可有效改善聚苯乙烯的热稳定性。这是因为复合材料在高温分解过程中,纳米硼酸镧在复合材料表面产生玻璃态致密隔氧层,阻断了聚合物表面可燃性分解物与空气中氧气交换,降低材料的热分解速率^[14]。

2.5 纳米硼酸镧/纳米硼酸镧复合材料 LOI 测试

在聚苯乙烯基体材料中添加不同质量分数纳米硼酸镧后,形成的复合材料氧指数变化情况如图5所示。由氧指数测定结果表明:纯聚苯乙烯的氧指数是17,当聚苯乙烯中添加1%、3%、5%的纳米硼酸

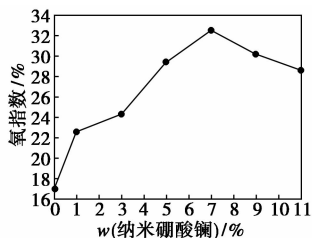


图5 纳米硼酸镧/聚苯乙烯复合材料氧指数测定曲线

镧时,复合材料的氧指数也随之不断提高,质量分数达到7%时,复合材料的氧指数达到最大值32.5,复合材料的阻燃性能明显提高。当纳米粒子的质量分数继续增大到9%、11%时,复合材料的氧指数出现下降趋势,这是由于纳米硼酸镧的质量分数达到一定临界值时,纳米粒子之间会发生团聚现象,使其在聚苯乙烯表面分散性变差阻碍成碳反应的进行,影响了材料阻燃效果。

3 结语

以苯乙烯、实验室自制纳米硼酸镧为原料,过氧化苯甲酰为引发剂,采用原位合成法制备纳米硼酸镧/聚苯乙烯复合材料。由XRD、FT-IR和FESEM分析结果可知,制备得到的纳米硼酸镧/聚苯乙烯复合材料具有稳定均一的结构,材料表面缝隙和分界面明显减少,已形成连续、致密的表面结构。TG和LOI测试结果表明,添加纳米硼酸镧/聚苯乙烯复合材料对聚苯乙烯的热稳定性和阻燃性能均有明显改善,当质量分数为7%时,复合材料的阻燃性能最佳。

参考文献

- [1] Yu Y H, He J P. Synthesis of regioregular polystyrene by a template monomer technique[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 86(1): 58-67.
- [2] 张道海, 何敏, 郭建兵, 等. 相容剂对长玻纤增强聚苯乙烯复合材料性能的影响[J]. *高分子学报*, 2014, 3: 378-384.
- [3] Babak A, Reza B. Deformation behavior and mechanical properties of polystyrene/organoclay/SEBS[J]. *Mechanics of Materials*, 2016, 103(10): 11-17.
- [4] Zhang M, Zhang C, Du Z J, et al. Preparation of antistatic polystyrene superfine powder with polystyrene modified carbon nanotubes as antistatic agent[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, (138): 1-7.
- [5] Zhang Z L, Han Y Q, Li T G, et al. Polyaniline/montmorillonite nanocomposites as an effective flame retardant and smoke suppressant for polystyrene[J]. *Synthetic Metals*, 2016, 221(10): 28-38.
- [6] Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, et al. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2009, 63(3): 100-125.
- [7] Feng C M, Zhang Y, Liang D, et al. Influence of zinc borate on the flame retardancy and thermal stability of intumescent flame retardant polypropylene composites[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, (115): 224-232.
- [8] Feng C M, Zhang Y, Liu S W, et al. Synthesis of novel triazinechar-forming agent and its effect in intumescent flame retardant polypropylene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123(6): 3208-3216.

的结构。将真空干燥后的 NaY 与 0.1 mol/L 硝酸铜溶液按一定的固液比混合后,置于微波、超声合成萃取反应仪中超声震荡 2 h,100℃ 常压回流 4 h,然后用大量去离子水冲洗,冲洗过滤后于 100℃ 烘干 12 h,再放入马弗炉内以 2℃/min 的速度程序升温至 500℃ 后恒温焙烧 4 h,得到 Cu(II)Y。将制得的 Cu(II)Y 在 N₂ 中以 2℃/min 的速度升温至 200℃,恒温 1 h 后以 2℃/min 的速度升温至 460℃,恒温 4 h,在 N₂ 中冷却至室温,得到苍白的浅蓝色固体,即 Cu(I)Y。用硝酸铈替代硝酸铜溶液与真空干燥后的 NaY 混合,重复 Cu(II)Y 制备过程,得到实验用 CeY 吸附剂。

双金属离子改性的交换顺序是根据分子筛对各种阳离子交换选择性的强弱依次交换,即先交换选择性高的阳离子,后交换选择性低的离子。而文献[12]中报道的 Ce 离子的离子交换选择性要高于 Cu 离子,故用已制好的 CeY 与 0.1 mol/L 硝酸铜溶液按上述方法制得 Cu(II)CeY,最后将 Cu(II)CeY 于 N₂ 氛围下 390℃ 还原 4 h 得到 Cu(I)CeY 吸附剂。

1.3 模拟油的配置

模拟油 1:用噻吩与正壬烷配制硫质量分数为 300 μg/g 的模型溶液,用 MO-1 表示。

模拟油 2:用噻吩、苯及正壬烷配制硫质量分数为 300 μg/g,苯体积分数为 0.03% 的模拟溶液,用 MO-2 表示。

1.4 表征方法

利用日本理学生产的 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪对吸附剂样品进行晶体结构分析(XRD);利用美国 Micromeritics ASAP 2000 型吸附仪测定吸附剂的比表面积和孔体积;利用美国热电(Thermo Elemental)生产的 ICP-MS X7 型电感耦合等离子体发射光谱仪测定金属离子含量;利用 WQF-510A 傅里叶变换红外光谱仪进行 FT-IR 测定,测定范围 4 000~400 cm⁻¹,扫描次数 16 次,分辨率为 4 cm⁻¹,KBr 制样。

1.5 静态脱硫实验

利用间歇静态法考察吸附剂吸附脱硫条件,实验前将吸附剂于 200℃ 预先焙烧 12 h,除去分子筛上吸附的水份。吸附剂与模拟油 1 按一定固液比混合,室温下磁力搅拌 4 h,将混合溶液离心后得到上层澄清液,利用 WK-2D 型微库仑综合分析仪对其硫质量分数进行分析。

1.6 动态脱硫实验

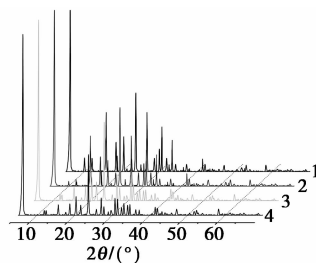
自制固定床反应装置主要由微量进样泵、管线、阀、流量计、反应器组成。吸附剂装填质量为 1 g,在实验前将吸附剂在线 200℃ 预先焙烧 2 h 以除去吸附剂上物理吸附的水。实验在常温、常压、空速为 5 h⁻¹ 的条件下进行,每 10 min 取 1 次样进行硫质量分数分析。流出液中硫质量分数大于 1 μg/g 时视为穿透。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征

2.1.1 XRD 表征

CeY、Cu(I)Y 和 Cu(I)CeY 吸附剂的 XRD 谱图如图 1 所示。



1—NaY;2—Cu(I)Y;3—CeY;4—Cu(I)CeY

图 1 不同吸附剂的 XRD 谱图

由图 1 可以看出,经液相离子交换法制得的吸附剂基本保留了原有的晶体结构,但发生了少许晶格塌陷而导致结晶度略有降低。Cu(I)CeY 的衍射峰强度较 Cu(I)Y 和 CeY 的弱,说明 Cu(I)CeY 的晶格塌陷较为明显。与 NaY 相比,CeY、Cu(I)Y 和 Cu(I)CeY 吸附剂的谱图上未观察到

(上接第 131 页)

- [9] Nour F A, Heshiam A A, Mohamed A H. Synergistic study of carbon nanotubes, rice husk ash and flame retardant materials on the flammability of polystyrene nanocomposites [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2015, 7(2): 3998-4005.
- [10] 薛林. 新型硼酸盐纳米材料的制备及表征[D]. 西安: 陕西师范大学, 2008.
- [11] Gu K C, Chen B S, Wang X M, et al. Preparation, friction and wear properties of hydrophobic lanthanum borate nanorods in rapeseed

oil[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, (24): 3578-3584.

- [12] 熊红红, 陈巧霞, 朱超, 等. 硼酸镧钙中三价铈离子的辐射跃迁参数[J]. *大连工业大学学报*, 2014, 33(5): 372-376.
- [13] Gao X Y, Guo Y P, Tian Y M, et al. Synthesis and characterization of polyurethane/zinc borate nanocomposites[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 384(1/2/3): 2-8.
- [14] 胡荣祖, 史君祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001. ■