

硼酸根插层水滑石对软质 PVC 性能的影响

范惠琳 何伟* 姜莹莹 保功辉 葛铁军

(沈阳化工大学材料科学与工程学院, 沈阳 110142)

摘要 以 Zn-Al 水滑石和 Zn-Mg-Al 水滑石为前体,在酸性条件下,以水为分散介质,由离子交换法分别制备相应的硼酸根插层水滑石,通过采用 X 射线衍射(XRD)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、热失重(TG)分析等测试方法进行测试和表征,确定了硼酸根取代水滑石前体层间结构中的 CO_3^{2-} 模型。此外,采用上述水滑石前体和硼酸根插层的水滑石添加到软质聚氯乙烯(PVC)中进行共混改性,测试改性的软质 PVC 的热性能和氧指数,研究水滑石和硼酸根插层的水滑石对软质 PVC 的热性能、阻燃性能及力学性能的影响。结果表明,在相同的添加量下,硼酸根插层水滑石可有效地发挥水滑石与硼系阻燃剂的协同效应,优于碳酸根水滑石前体的阻燃性能。

关键词 PVC 热分解 阻燃 硼酸 水滑石

聚氯乙烯(PVC)是五大通用塑料之一,在国民经济各行各业的发展和科学研究中扮演着不可或缺的角色。然而,其热稳定性差,因而提高其热稳定性和阻燃性是当今 PVC 行业的一大技术难题。在当今无卤阻燃领域, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 已经得到了广泛的应用,但是其在大量填充后,导致材料力学性能下降明显。寻找一种无毒、高效、性价比高的阻燃剂成为当今无卤阻燃领域的热点^[1]。水滑石的起始分解温度既有低温又有高温,兼具有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的优点,又克服了两者的缺点,是一种很有前途的高效、无卤、无毒的新型阻燃剂^[2-5]。水滑石具有可插层性,将某些无机或有机阴离子插入其层间可制备多种插层结构的功能材料,硼酸根插层水滑石可有效地发挥水滑石与硼系阻燃剂的协同效应,因此笔者采用两种碳酸根水滑石作为交换前体,插入硼酸根形成硼酸根插层的水滑石结构,重点研究其对软质 PVC 的热性能和阻燃性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVC:SG5 型,沈阳化工集团;

硬脂酸:化学纯,天津市泰兴试剂厂;

硝酸锌[$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]:分析纯,沈阳市试剂五厂;

硝酸铝[$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、硼酸、无水碳酸钠、氢氧化钠:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$:化学纯,天津市光复精细化工研究所。

1.2 主要设备、仪器

转矩流变仪:XSS-300 型,上海科创橡塑机械

设备有限公司;

炼胶机:XKR-160 型,广东湛江机械厂;

平板硫化机:XBL 型,青岛第三橡胶机械厂;

热失重(TG)分析仪:STA449C 型,德国耐驰公司;

氧指数(LOI)仪:JF-3 型,南京市江宁区分析仪器厂;

X 射线衍射(XRD)仪:D8 型,德国布鲁克公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:IR-435 型,岛津有限公司;

微机万能控制电子试验机:RGL-300A 型,深圳瑞格尔仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) 水滑石的制备

水滑石前体的合成 取一定量的硝酸锌和硝酸铝配制成溶液 A,另取一定量的氢氧化钠和碳酸钠配制成溶液 B。在快速搅拌下滴入三口烧瓶中,控制滴速 50 mL/h。保持 pH 值在 10 左右,滴加完毕后,继续剧烈搅拌,而后将沉淀物于恒温水浴锅中 65℃ 晶化 12 h,过滤洗涤至滤液为中性为止,90℃ 干燥 24 h 后得到 Zn-Al 水滑石。另外,在溶液 A 中再加入硝酸镁,其余步骤相同,可得到 Zn-Mg-Al 水滑石。

硼酸根插层水滑石的制备 称量一定的两种水滑石前体,将其在热水中搅拌均匀。将溶液倒入三口烧瓶中,加热、搅拌。称取一定的硼酸,用热水溶解完全,用滴定管向三口烧瓶中滴加,用 pH 计测试混合液的 pH 值,使其保持在 3.5~4.5。调节 pH 值

* 通讯作者

收稿日期:2011-01-24

至期望值后,开始升温搅拌,待溶液开始回流计时,回流 2 h。用热水抽滤至中性。干燥,研磨,可得硼酸根插层水滑石。

(2) PVC 试样的制备

将 PVC 树脂与增塑剂、稳定剂、润滑剂、阻燃剂混合均匀后,用转矩流变仪在 160 ~ 170℃ 下混炼 10 min,移入平板硫化机,在 180℃ 下,10 ~ 13 MPa 压力下热压 5 min,取出再冷压 5 min,制得 10 mm × 10 mm 的片材,然后根据需要加工成符合测试要求的试样。试样的基本配方为: PVC 100 g, 阻燃剂 20 g, DOP 40 g, 稳定剂 4 g, 硬脂酸 0.1 g, 石蜡 0.1 g。

1.4 性能测试

TG 分析: 升温速率 10℃/min, 升温范围为室温至 600℃, 空气气氛;

LOI 按 GB/T 2406 - 1993 测试;

XRD 分析: Cu 靶, K α 射线 $\lambda = 0.5418$, 扫描范围 3° ~ 70°, 扫描速度 5°/min;

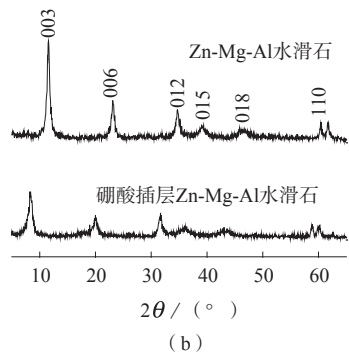
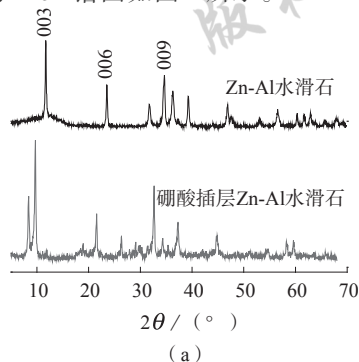
利用 FTIR 仪对试样进行 FTIR 测试;

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1979 测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

Zn - Al 水滑石和 Zn - Mg - Al 水滑石及硼酸根插层产物的 XRD 谱图如图 1 所示。



a—Zn - Al 水滑石及其硼酸根插层产物;
b—Zn - Mg - Al 水滑石及硼酸根插层产物

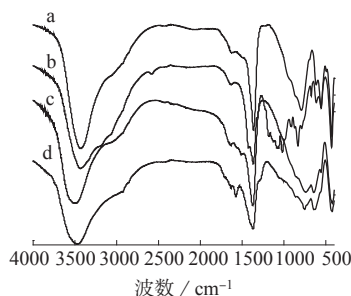
图1 两种水滑石及硼酸根插层产物的 XRD 谱图

由图 1 可见,插层后 Zn - Al 水滑石对应于 Zn - Al 水滑石前体的碳酸根晶相的衍射峰消失,说明层间碳酸根离子被硼酸根离子置换。图中 Zn - Al 水滑石前体中三个特征衍射峰(003), (006) 和(009) 规则性地向 2 θ 的低角度移动,分别移动至 10.2°、21.4° 和 32.5°, 反应层间距的(003) 衍射峰对应的层间距加大,表明有新的体积较大的基团进入层间取代碳酸根形成插层 Zn - Al 水滑石。另外,在 2 θ = 59° 左右(110) 处的衍射峰位置基本没有变化,表明硼酸插层后能较好地保持了层状结构,使晶型完整。

从图 1 还可以看出,插层后的产物仍然很好的保持了水滑石前体的层状结构。由于硼系阴离子较碳酸根离子体积大,使得插层产物的层间距增大,故(003) 衍射峰的 2 θ 移至 8.25°。而且,在 2 θ = 60° 附近对应的(110) 衍射峰的位置并没有发生变化,而这个峰代表了层板上原子的排列密度,这就说明在硼酸阴离子插层进入层板的过程中,只是增大了层间距,没有对板层的结构产生影响。

2.2 FTIR 分析

Zn - Al 水滑石和 Zn - Mg - Al 水滑石及其硼酸根插层产物的 FTIR 谱图如图 2 所示。



a—Zn - Al 水滑石; b—硼酸根插层 Zn - Al 水滑石;
c—Zn - Mg - Al 水滑石; d—硼酸根插层 Zn - Mg - Al 水滑石

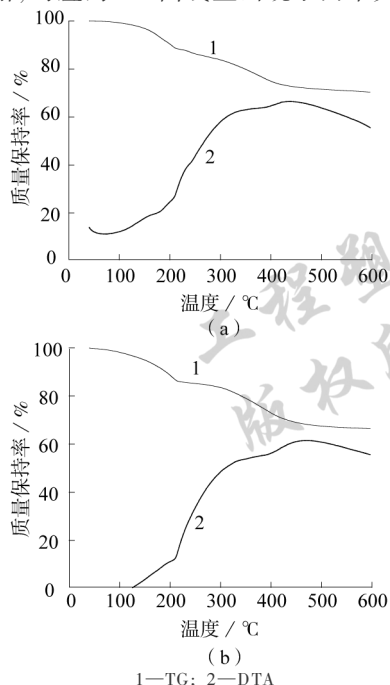
图2 两种水滑石及其硼酸根插层产物的 FTIR 谱图

从图 2 可以看出, Zn - Al 水滑石前体在 3 400 cm^{-1} 附近有羟基的较强宽带吸收峰, 1 300 cm^{-1} 附近有层间碳酸根的吸收特征峰, 450 cm^{-1} 附近出现了层板上 O—M—O 键相关的振动吸收峰。对于硼酸根插层 Zn - Al 水滑石, 离子交换后, 在 1 509 cm^{-1} 和 1 351 cm^{-1} 处的吸收峰属于 BO_3 反对称伸缩振动吸收峰, 1 179 cm^{-1} 处的峰属于 BO_4 反对称伸缩振动峰, 812 cm^{-1} 处的峰属于 BO_3 面外伸缩振动峰, 说明层间阴离子有 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$; 对于硼酸根插层 Zn - Mg - Al 水滑石, 离子交换后, 在 1 351 cm^{-1} 处的吸收峰属于 BO_3 反对称伸缩振动吸收峰, 1 183 cm^{-1} 处的峰属于 BO_4 反对称伸缩振

动峰, 在 812 cm^{-1} 处的峰属于 BO_3 面外伸缩振动峰, 说明层间阴离子有 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 。

2.3 热性能分析

图 3 为两种水滑石经过硼酸根插层后的 LDHs 的 TG-DTA 曲线(图中 DTA 曲线向上方向为放热, 向下为吸热, 下同)。从图 3 可以看出, 硼酸根插层 $\text{Zn}-\text{Al}$ 水滑石的 DTA 曲线中, 分别在 210 、 385°C 出现两个吸热峰对应着层间水的脱除和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 的热分解, 对应的 TG 曲线上出现了两个失重台阶; 硼酸根插层 $\text{Zn}-\text{Mg}-\text{Al}$ 水滑石的 DTA 曲线中, 分别在 195 、 325°C 出现两个吸热峰, 同理对应着层间水的脱除和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 的热分解, 对应的 TG 曲线上出现了两个失重台阶。



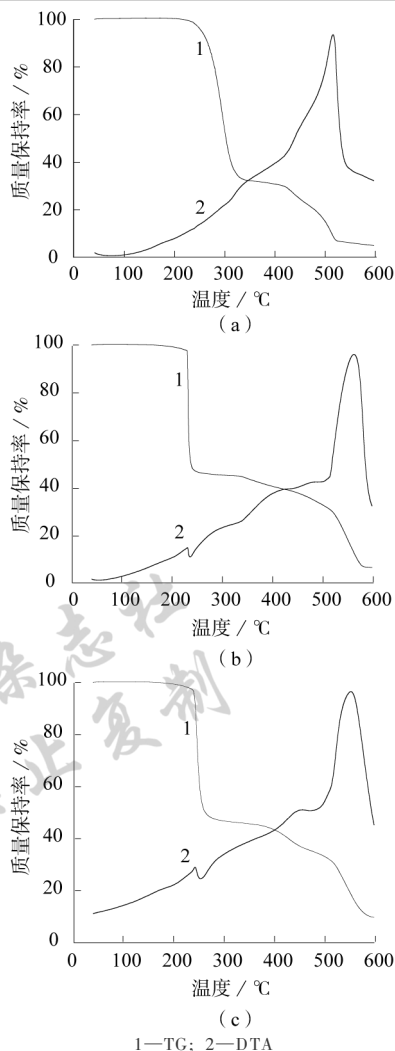
a—硼酸根插层 $\text{Zn}-\text{Al}$ 水滑石; b—硼酸根插层 $\text{Zn}-\text{Mg}-\text{Al}$ 水滑石

图 3 硼酸根插层水滑石阻燃剂的 TG-DTA 曲线

$\text{B}(\text{OH})_3$ 在 107°C 时, 分子内部失水, 生成 HBO_2 , 在 150°C 左右时变为 $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [6]。而从图 3 可以看出, 插层后的水滑石都在 300°C 后分解; 而且, 插层后的水滑石受热脱水和脱羟基的温度都有所变化, 这说明硼酸根不是简单的插入板层中, 而是以静电力和氢键的方式与水滑石结合。

图 4 为软质 PVC 及添加各种水滑石阻燃剂后的 TG-DTA 曲线。

从图 4 可以看出, 软质 PVC 的热分解主要分两个阶段 [7-8], 第一阶段为 $230\sim 350^\circ\text{C}$, 这一阶段软质 PVC 主要失去 HCl 和 DOP , 分解量较大, 失重在



a—PVC; b—PVC/硼酸根插层 $\text{Zn}-\text{Al}$ 水滑石;

c—PVC/硼酸根插层 $\text{Zn}-\text{Mg}-\text{Al}$ 水滑石

图 4 软质 PVC 及添加各种水滑石阻燃剂后的 TG-DTA 曲线

65% 左右; 第二阶段失重范围大致为 $400\sim 600^\circ\text{C}$, 这一阶段主要是一些结构的重组和生成炭的氧化, 失重不多。对比于纯 PVC, 在第一失重阶段, 加入硼酸根插层水滑石的 PVC 失重温度范围更小, 比纯 PVC 小了 30°C 左右, 最大失重速率也大大增加。这说明两种硼酸根插层水滑石对软质 PVC 有促进成炭的作用, 可使软质 PVC 迅速形成炭层, 阻隔空气, 从而能够提高 LOI。在第二失重阶段, 加入硼酸根插层水滑石的 PVC 与纯 PVC 相差不大, 但 PVC 的最大失重率和最大失重速率温度都有所提高, 这说明 PVC 的降解成炭的稳定性提高了。同时这一阶段失重对应层间硼酸根和层板羟基的分解, 同时释放的 H_2O 生成铝或者铝镁铝复合氧化物, 这一阶段吸收的热量也可降低聚合物表面温度, 使之难燃或减缓燃烧过程, 复合氧化物则与 PVC 表面的炭化产物

结合生成致密的保护膜,阻隔空气,达到阻燃效果。

由图 4 的 DTA 曲线可以看出,对比纯 PVC 的 DTA 曲线,加入硼酸根插层水滑石的 DTA 曲线的放热峰形状明显不同,加入硼酸根插层水滑石后,PVC 的放热峰明显变得尖锐,并且在 250°C 左右出现一个小的吸热峰,这与两种硼酸根插层水滑石热分解过程中在 200°C 出现的吸热峰相对应,说明硼酸根插层水滑石受热分解是一个吸热过程,可以降低软质 PVC 的燃烧温度,从而达到提高 LOI 的效果。

2.4 阻燃性能分析

不同种类水滑石阻燃剂对软质 PVC 阻燃性能的影响如图 5 所示。由图 5 可以看出,对应没有添加水滑石阻燃剂的纯 PVC 而言,无论是插层还是没有插层的水滑石对 PVC 的阻燃性能都有较大地提高和改善,硼酸根插层后的水滑石对 PVC 阻燃性能的提高的幅度更大。

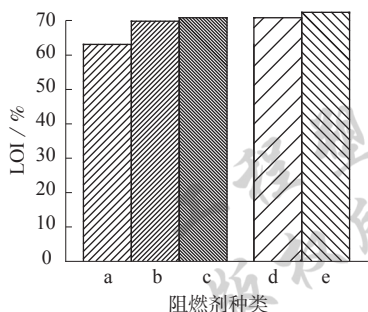


图 5 不同种类水滑石阻燃剂对软质 PVC 阻燃性能的影响
a—未加阻燃剂; b—Zn-Al 水滑石; c—硼酸根插层 Zn-Al 水滑石
d—Zn-Mg-Al 水滑石; e—硼酸根插层 Zn-Mg-Al 水滑石

图 5 不同种类水滑石阻燃剂对软质 PVC 阻燃性能的影响

通过对硼酸根插层水滑石的热分析可知,硼酸根插层的水滑石能够较大幅度提高软质 PVC 的 LOI 的原因,在受热过程中,水滑石放出水蒸气降低燃烧的 PVC 的表面温度,而且分解过程是一个吸热反应,降低燃烧温度;另外,在燃烧过程中,能迅速促进软质 PVC 燃烧成炭,能与分解得到的复合氧化物一起形成比水滑石更为致密的炭层,阻止氧气的进入。

2.5 维卡软化点分析

不同种类水滑石阻燃剂对软质 PVC 维卡软化点的影响如图 6 所示。从图 6 可以看出,未添加任何阻燃剂的 PVC 的维卡软化点最低,添加水滑石及硼酸根插层水滑石后,可以有效提高 PVC 的维卡软化点。比较相同添加量的各类水滑石可以看出,硼酸根插层 Zn-Mg-Al 水滑石改性 PVC 的维卡软化点最大,说明经过硼酸根插层改性后的水滑石对于 PVC 的维卡软化点有较大的提高,从而有利地提高了 PVC 的热学性能。

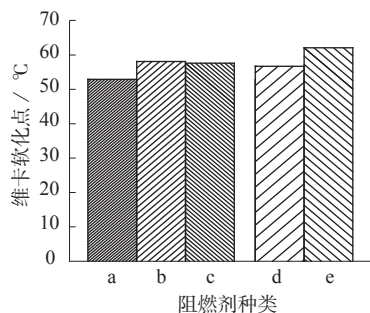


图 6 不同种类水滑石阻燃剂对软质 PVC 维卡软化点的影响
a—未加阻燃剂; b—Zn-Al 水滑石; c—硼酸根插层 Zn-Al 水滑石
d—Zn-Mg-Al 水滑石; e—硼酸根插层 Zn-Mg-Al 水滑石

图 6 不同种类水滑石阻燃剂对软质 PVC 维卡软化点的影响

2.6 力学性能分析

图 7 所示添加各种水滑石阻燃剂的软质 PVC 的拉伸强度和断裂伸长率,PVC 与阻燃剂质量比为 100/20。从图 7 可以看出,无论是添加水滑石前体还是硼酸根插层水滑石,对软质 PVC 的力学性能影响不大;而添加 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的软质 PVC 力学性能下降明显。这说明水滑石对软质 PVC 起到了纳米改性作用,由于水滑石在软质 PVC 中以短棒状或鹅卵状分散,相对于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 来说,水滑石起到了一定短纤维增强的作用,同时又起到了一定的刚性增韧作用。

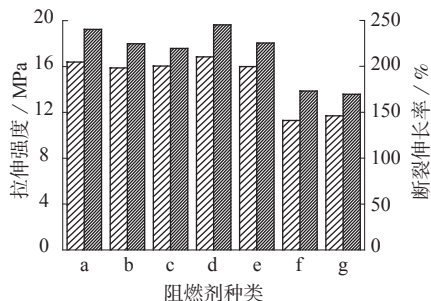


图 7 添加不同水滑石阻燃剂的 PVC 的拉伸性能
a—未加阻燃剂; b—Zn-Al 水滑石; c—硼酸根插层 Zn-Al 水滑石
d—Zn-Mg-Al 水滑石; e—硼酸根插层 Zn-Mg-Al 水滑石;
f— $\text{Mg}(\text{OH})_2$; g— $\text{Al}(\text{OH})_3$

图 7 添加不同水滑石阻燃剂的 PVC 的拉伸性能

3 结论

(1) 以 Zn-Al 水滑石和 Zn-Mg-Al 水滑石为前体,制备出硼酸根插层水滑石,硼酸根与水滑石板层结合地较好,并没有破坏水滑石的层状结构,其晶型完整。

(2) 在软质 PVC 燃烧过程中,硼酸根插层水滑石在 PVC 中脱水、脱 CO_2 及吸热来降低其温度,同时产生结炭覆盖在燃烧物表面,起到隔热与阻止氧气进入的作用,使软质 PVC 的阻燃性能得到改善。

(3) 水滑石前体和硼酸根插层水滑石都提高了

软质 PVC 的维卡软化点, 其中硼酸根插层的 Zn - Mg - Al 水滑石对软质 PVC 的维卡软化点改善最大。

(4) 水滑石前体和硼酸根插层水滑石对软质 PVC 的力学性能影响均不大, 而添加 $Mg(OH)_2$ 和 $Al(OH)_3$ 的软质 PVC 的拉伸性能下降明显。

参考文献

- [1] Catherine H, Andre R, Rudi C, et al. Toward the understanding of the thermal degradation of commercially available fire-resistant cable[J]. Material Letters, 2000(46): 160 - 168.
- [2] 任庆利, 罗强, 陈寿田, 等. 镁铝比对水滑石电缆阻燃剂的热性能的影响[J]. 绝缘材料, 2001(6): 22 - 25.
- [3] 任庆利, 罗强, 陈寿田, 等. 不同铝源制备水滑石电缆阻燃剂的研究[J]. 绝缘材料, 2001(5): 3 - 5.
- [4] 任庆利, 罗强, 陈寿田, 等. 前馈多层神经网络在水滑石电缆阻燃剂制备中的应用[J]. 绝缘材料, 2002(3): 7 - 9.
- [5] 华幼卿, 秦倩. 层状双羟基氢氧化物的结构表征及对 PVC 的热稳定作用[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(3): 172 - 174.
- [6] 孙幼松, 矫庆泽, 赵芸, 等. 己二酸柱撑水滑石的制备及表征[J]. 无机化学学报, 2001, 17(3): 414 - 417.
- [7] Tian Chunming, Wang Hai, Guo Huazhi. Low-melting sulfate glasses as additives to semirigid PVC and their flame retardant and smoke suppressant properties[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2003, 9(2): 69 - 76.
- [8] Ning Yong, Guo Shaoyun. Flame-retardant and smoke-suppressant properties of zinc borate and aluminum trihydrate-filled rigid PVC[J]. Journal of Applied Science, 2000, 77(14): 3119 - 3125.

EFFECT OF THE BORATE-INTERCALATION LDHs ON PROPERTY OF SOFT PVC

Fan Huilin, He Wei, Jiang Yingying, Bao Gonghui, Ge Tiejun

(Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

ABSTRACT Borate anions were intercalated into Zn - Al LDHs and Zn - Mg - Al LDHs as precursors by an ion-exchange method and using water as dispersion media in acidic conditions. The model of LDHs precursors with BO_4^{2-} instead of CO_3^{2-} within interlamellar structure was investigated by XRD, FTIR and TG. In addition, LDHs precursors and borate-intercalation LDHs above mentioned were adopted to add into the soft PVC by co-mixing modification method. The thermal property and LOI of modified soft PVC were tested and the effect of LDHs and borate-intercalation LDHs on the thermal property, flame retardant property and mechanics properties of soft PVC was studied. The results showed that borate-intercalation LDHs could enhance the synergisms of LDHs and boron-based flame retardant agent effectively and was better than the flame retardant property of carbonate LDHs.

KEYWORDS PVC, thermal decomposition, flame retardant, borate, LDHs

欧盟对塑料袋禁令展开可行性研究

欧委会官员表示, 欧委会准备对在全欧盟境内实施塑料袋禁令(禁塑令)展开可行性研究。

这一问题是由意大利政府在不通知欧委会的情况下于 2011 年 1 月 1 日实施全国性禁塑令所引发的。

欧盟环境理事会女发言人 Westernen 说, 意大利的做法不符合欧盟包装和包装废弃物指令的规定, 还可能违反了欧盟内部市场规则, 即禁止在未通知布鲁塞尔方面的情况下, 擅自对欧盟成员国之间的商品与服务流动做出限制。

一旦欧委会认为“此举不符合欧盟法律”(欧盟法律在效力上优于国家法律), 将对此项禁塑令展开评定并对意大利采取法律行动。

Westernen 指出, 根据所涉及的塑料袋问题, 欧委会已准备好对现有的包装和包装废弃物指令做出“全面修订”。她说: “一种可行的做法是在全欧洲禁用非生物降解塑料袋, 但也不排除以收费和税收激励为形式的其它做法。”

在近日召开的欧盟部长理事会环境会议上围绕这一问题进行了讨论, 在会上奥地利政府对意大利的禁塑做法提出了申诉。欧盟环境专员 Janez Potocnik 在会后接受采访时告诉记者, 布鲁塞尔方面可能对在全欧洲实施禁塑令展开可行性研究。

(塑料新闻)

我国塑机产量突破 30 万台 连续十年居全球第一

最新统计显示, 2010 年, 我国塑料机械行业的生产产量已突破 30 万台, 实现了连续十年位居世界第一, 成为世界塑料机械生产大国、消费大国和出口大国。

中国塑料机械工业协会常务副会长钱耀恩日前介绍说, 2010 年, 全行业工业总产值 421.06 亿元, 是 2005 年的 2.18 倍; 工业销售产值 400.65 亿元, 是 2005 年的 2.20 倍; 出口交货值 59.57 亿元, 是 2005 年的 1.97 倍。同时, 企业规模明显扩大。2010 年, 全行业规模以上企业达 564 家, 比 2005 年增加 185 家, 增长了 48.8%。涌现出一批市场份额高、经济效益好、带动作用突出的龙头企业和骨干企业。其中, 销售收入超亿元的企业 25 家, 超 5 亿元的 10 家, 分别是 2005 年的 2.1 倍和 10 倍。另外, 还涌现出超 100 亿元的龙头企业 1 家, 在产量和销售收入方面首次位居世界第一。居行业前 20 位企业的销售收入占全行业 60% 以上。

钱耀恩表示, “十一五”时期是改革开放 30 多年来, 中国塑机行业发展史上最好最快的时期。主要特点表现在八个方面, 即: 综合实力实现新跨越, 产业层次迈上新台阶, 创新能力开创新局面, 产业集群展现新优势, 企业实力有了新提升, 节能减排取得新成效, 市场结构呈现新变化, 行业地位有了新提高。

(慧聪网)