

纳米 LDHs/ZnO 复合抑烟阻燃体系对 PVC-U 性能的影响

阎春绵 杨 光 张忠厚 栗大利

(郑州轻工业学院,河南省表界面科学重点实验室,郑州 450002)

摘要 研究了纳米水滑石(LDHs)/纳米氧化锌(ZnO)复合体系对硬质聚氯乙烯(PVC-U)材料抑烟阻燃、力学性能、动态力学性能和热稳定性能的影响,以及纳米粉体在 PVC-U 材料中的分散情况。结果表明,当纳米 LDHs 为 3 份、纳米 ZnO 为 2 份时,两者之间具有良好的协同效应;PVC-U 材料燃烧时的烟密度等级降低到 68.80(明显好于 GB/T 8627-1999);氧指数达到 61.8%;力学性能无明显变化;热重分析表明质量保持率明显高于对照样品,600℃残重率由 11.8%提高到 22.6%;通过透射电子显微镜观察纳米 LDHs/ZnO 复合组分为 5 份时,能够达到纳米级分散效果。

关键词 硬质聚氯乙烯 纳米水滑石 纳米氧化锌 抑烟 阻燃

聚氯乙烯(PVC)是建筑领域广泛使用的高分子材料,如门窗、地板、楼梯扶手、穿线管和壁纸等,这些化学建筑材料在火灾中产生的大量烟雾和有毒气体是造成大量人员伤亡的罪魁祸首。因此人们对 PVC 阻燃和抑烟的研究投入了大量的人力。目前,聚合物材料抑烟阻燃的研究向着超细化、功能化、复合化和绿色化方向发展^[1-2]。纳米水滑石(LDHs)是一种具有特殊结构和性能的新型无机二维纳米材料,其分子组成为 $Mg_6Al_2(OH)_{10}CO_3 \cdot 4H_2O$ 。在材料受热燃烧初期,LDHs 脱去层间结晶水,当温度在 200℃以上时羟基分解产生水,碳酸根受热分解放出 CO_2 。生成的大量的水和 CO_2 可以稀释空气中的氧和聚合物分解生成的可燃性气态产物而起到阻燃效果。LDHs 分解放出水 and CO_2 后,转变为具有较大比表面积的多孔性固体碱,它对燃烧产生的毒酸性气体具有极强的吸附作用^[3],因而具有很好的抑烟作用。LDHs 本身不含任何有毒物质,属安全型抑烟阻燃材料,目前对其研究较多,但仅以单组分使用。笔者曾对 LDHs 复合抑烟阻燃 PVC 体系进行了研究,发现该体系能显著降低苯、萘等芳香族有毒化合物的释放,抑烟效果较好^[4]。现采用纳米 LDHs 与纳米氧化锌(ZnO)的复合抑烟阻燃体系对硬质聚氯乙烯(PVC-U)进行抑烟阻燃研究,以期获得无毒环保型 PVC-U 抑烟阻燃新材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVC:SG-5,北京化工股份有限公司;

有机锡:分析纯,北京埃尔夫阿托化学稳定剂有限公司;

液体石蜡:分析纯,北京化工厂;

纳米 LDHs:初级粒子粒径 20~60 nm,大连富美达新材料科技有限公司;

纳米 ZnO:粒径(20±5) nm,舟山明日纳米材料有限公司。

1.2 仪器设备

高速混合仪:H-10KQ218 型,北京塑料机械厂;

氧指数测定仪:HC-2 型,南京分析仪器厂;

烟密度测定仪:JCY-2 型,南京市江宁分析仪器厂;

平板硫化机:QLB-D 型,青岛机床厂;

双辊塑炼机:SK-1608 型,上海橡胶机械厂;

超声波分散仪:KQ-218 型,昆山市超声波仪器有限公司;

电子万能试验机:CMT-6104 型,深圳市新三思计量技术有限公司;

透射电子显微镜(TEM):HT800 型,日本日立公司;

热重(TG)分析仪:STA 449C 型,德国 Netzsch 公司;

动态力学性能(DMA)测试仪:Q800 型,美国 TA 公司。

1.3 试样制备

将 PVC 树脂 100 份、有机锡稳定剂 3 份、液体石蜡 0.8 份及经无水乙醇超声波分散 30 min 的纳米 LDHs/ZnO 复合抑烟阻燃体系(以下简称“复合

阻燃剂”)加入高速混合机混合 10 min,然后在 135 ~145℃塑炼;在温度 165 ~170℃、压力 20 MPa 条件下压制成纳米 LDHs/ZnO 复合抑烟阻燃 PVC-U 片材,依据相关性能测试标准制成标准试样。

1.4 性能测试与表征

- 氧指数按 GB/T 2406 - 1993 测试;
- 烟密度等级 (SDR) 按 GB/T 8627 - 1999 测试;
- 拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试,拉伸速率为 10 mm/min;
- TG 分析: 升温速率 20℃ /min, 空气气氛, 流速 30 mL/min;
- DMA 分析: 单悬臂梁模式, 升温速率 5.00℃ /min, 频率为 1 Hz, 振幅为 0.3 mm。

2 结果与讨论

2.1 LDHs/ZnO 对比对 PVC-U 性能的影响

依据基本配方, LDHs/ZnO 复合阻燃剂总用量为 3 份, 改变两组分的配比进行试验, 以分析复合抑烟阻燃体系的协同效应。纳米 LDHs 与纳米 ZnO 的配比不同时 PVC-U 材料的 SDR 和氧指数如图 1 所示。

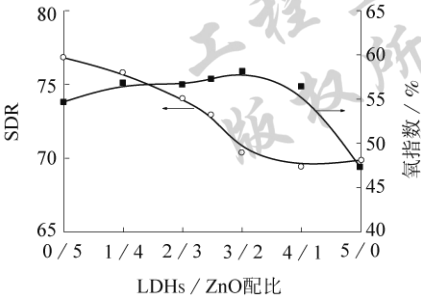


图 1 不同 LDHs/ZnO 对比对 PVC-U 的 SDR 和氧指数的影响

由图 1 可以看出,随着纳米 LDHs 用量的增加, PVC-U 的 SDR 呈快速下降趋势,当纳米 LDHs/ZnO 配比为 3 2 时,SDR 由未加复合阻燃剂时的 84.99 (见表 1)下降到 70.37,SDR 下降了 17.2%,已接近纯 LDHs 69.87 的水平;当纳米 LDHs/ZnO 配比大于 3 2 后,PVC-U 材料的 SDR 降幅很小。这是因为 LDHs 结构中含有较多的结晶水、大量的羟基及碳酸根^[5-7],当材料受热燃烧后生成大量的水和 CO₂。一方面这些水和 CO₂可以稀释空气中的氧和聚合物分解生成的可燃性气态产物而起到阻燃效果;另一方面,LDHs 分解释放出水和 CO₂后,转变为具有较大比表面积的多孔性固体碱,它对燃烧产生的毒酸性气体具有极强的吸附作用,而且这种多孔结构的固体碱在分解的过程中因大量气体的放出而发生膨

胀,其膨胀层厚度一般可达到 2 ~4 cm,膨胀层可以较好地隔绝燃烧材料表面的氧气,有效延缓并阻止 PVC 材料的进一步热分解,起到很好的抑烟阻燃作用。由于 LDHs 结构的膨胀性,在测定烟密度时,PVC-U 材料很难燃烧完全。随着抑烟阻燃组分中 LDHs 比例的加大,PVC 材料中未完全燃烧的部分增多。

由图 1 还可看出,PVC-U 的氧指数随着 ZnO 用量的增加而呈现先快速增加后缓慢降低的趋势。当 LDHs/ZnO 配比为 3 2 时出现最大值 58.1%,与纯 PVC 试样相比提高 29.1%,也明显高于相同用量的两个单组分阻燃材料,说明该配比时两种组分表现出良好的协同效应。上述表明该配比时 PVC-U 材料的抑烟阻燃综合性能最好。

表 1 列出纳米抑烟阻燃组分总用量为 3 份,不同 LDHs/ZnO 配比时 PVC-U 材料的综合性能。从表 1 可以看出,不同 LDHs/ZnO 对比对 PVC-U 材料的力学性能影响不大。

表 1 不同 LDHs/ZnO 对比对 PVC-U 性能的影响

项 目	LDHs/ZnO 配比							
	0/0	0/5	1/4	2/3	2.5/2.5	3/2	4/1	5/0
氧指数/%	45.0	54.7	56.8	56.6	57.3	58.1	56.4	47.2
SDR	84.99	76.80	75.77	73.98	72.89	70.37	69.40	69.87
拉伸强度/MPa	53.41	54.16	53.61	54.07	53.37	53.44	53.84	52.98
断裂伸长率/%	34.07	33.95	32.39	34.94	33.53	33.1	34.23	35.23
拉伸弹性模量/GPa	2.377	2.365	2.356	2.358	2.370	2.365	2.348	2.548

2.2 纳米 LDHs/ZnO 复合阻燃剂用量对 PVC-U 性能的影响

固定纳米 LDHs/ZnO 配比为 3 2,进一步考察复合阻燃剂用量对 PVC-U 性能的影响,以获得纳米复合阻燃剂的最佳用量。不同纳米 LDHs/ZnO 复合阻燃剂用量对 PVC-U 材料的 SDR 和氧指数的影响由图 2 示出。由图 2 可知,随着复合阻燃剂用量的增加,PVC-U 材料的 SDR 迅速降低,氧指数快速增加,当 LDHs/ZnO 复合阻燃剂用量为 5 份时,PVC-U 材料的 SDR 达到最低值 68.80,与纯 PVC 试样相比降低了 19.1%;氧指数达到最高值 61.8%,与纯 PVC 试样相比提高了 37.3%。而后随着复合阻燃剂用量的增加,PVC-U 材料的 SDR 略有上升,氧指数略有下降。原因是由于纳米粒子具有较大的表面能,粒子容易团聚,随着纳米粒子用量的增加,团聚的几率增加,当其用量大于 5 份时,团聚现象比较明显。

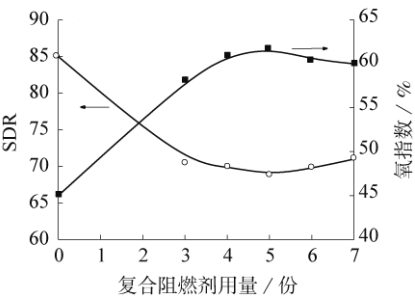
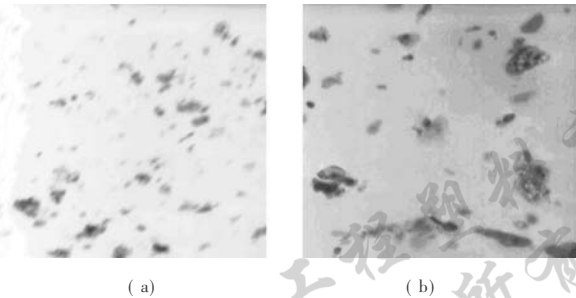


图2 不同复合阻燃剂用量对 PVC-U SDR 和氧指数的影响

图3 为 LDHs/ZnO 复合阻燃 PVC-U 材料的 TEM 照片。经 TEM 观察, LDHs/ZnO 复合阻燃剂用量为 5 份时, 纳米粒子的分散尺寸小于 100 nm, 分散比较均匀。LDHs/ZnO 复合阻燃剂用量为 7 份时, 纳米粒子的分散均匀性变差, 大颗粒尺寸达到 200 nm 左右, 因而影响了材料的抑烟阻燃性能。



a—复合阻燃剂用量为 5 份; b—复合阻燃剂用量为 7 份

图3 LDHs/ZnO 复合阻燃 PVC-U 材料的 TEM 照片

表 2 列出不同复合阻燃剂用量对 PVC-U 性能的影响。由表 2 可以看出, 不同复合阻燃剂用量对 PVC-U 材料的力学性能没有明显影响, 当其用量为 5 份时, 力学性能略有提高。

表 2 不同复合阻燃剂用量对 PVC-U 性能的影响

项 目	复合阻燃剂用量/份					
	0	3	4	5	6	7
氧指数/%	45.0	58.1	60.9	61.8	60.5	60.0
SDR	84.99	70.37	69.99	68.80	69.73	70.98
拉伸强度/MPa	53.41	53.44	54.79	55.32	53.63	53.19
断裂伸长率/%	34.07	33.1	33.46	35.23	34.89	33.19
拉伸弹性模量/GPa	2.377	2.365	2.482	2.419	2.388	2.527

2.3 纳米 LDHs/ZnO 复合阻燃剂阻燃 PVC-U 的热稳定性能

图 4 和表 3 示出纯 PVC 和 5 份纳米 LDHs/ZnO 复合阻燃 PVC-U 材料的 TG 分析结果。

从图 4 和表 3 可以看出, PVC-U 的热分解分为两个阶段, 在第一阶段, 纳米 LDHs/ZnO 复合阻燃 PVC-U 材料的开始失重温度与纯 PVC 相比提高 7℃, 失重温度范围减小 46℃, 质量保持率提高 9.2%, 但最大失重速率温度 (T_{max}) 降低 55℃, 最大

失重速率增加 10.1%。说明纳米 LDHs/ZnO 组分在 PVC 分子链开始分解后, 加速了该阶段 HCl 的释放速率, 使 PVC 脱 HCl 的第一阶段提前结束, 并且降低了产生低分子物的量。在降解的第二阶段, 纳米 LDHs/ZnO 复合阻燃 PVC-U 材料的开始失重温度与纯 PVC 材料相比提高 10℃, 失重温度范围减小 23℃, 质量保持率提高了 17.2%, 最大失重速率温度降低 9℃, 最大失重速率降低 1 倍多。与纯 PVC 相比, LDHs/ZnO 复合阻燃 PVC-U 试样的残重率增加了近 2 倍, 说明 LDHs/ZnO 复合阻燃剂对 PVC 降解反应时形成的共轭烯烃分子链的立体结构有明显的控制作用, 使环化反应形成芳香族低分子物的量明显降低, 容易交联成炭。

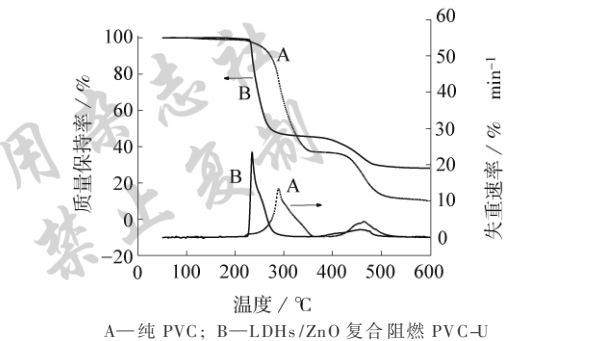


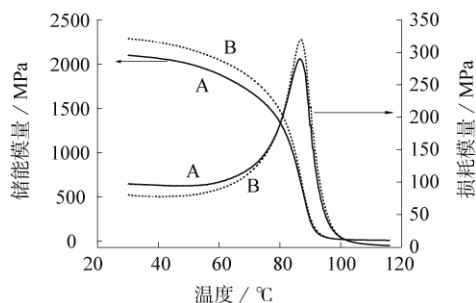
图4 纯 PVC 和 LDHs/ZnO 复合阻燃 PVC-U 材料的 TG 曲线

表 3 纯 PVC 和 LDHs/ZnO 复合阻燃 PVC-U 材料的 TG、DTG 数据

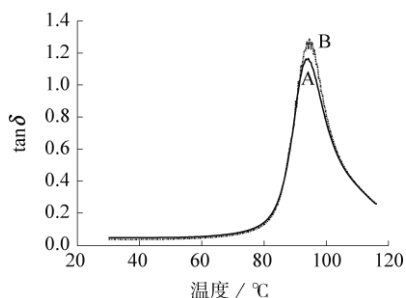
失重阶段	项 目	纯 PVC	LDHs/ZnO 复合阻燃 PVC-U
第一阶段	温度范围/℃	218 ~362	225 ~323
	$T_{max}/℃$	289	234
	质量保持率/%	36.8	46.0
	最大失重速率/ $％ \cdot min^{-1}$	13.4	23.5
第二阶段	温度范围/℃	407 ~516	417 ~503
	$T_{max}/℃$	465	456
	质量保持率/%	12.1	29.3
	最大失重速率/ $％ \cdot min^{-1}$	4.3	2.1
	残重率/(600℃)	10.4	28.6

2.4 LDHs/ZnO 复合阻燃剂阻燃 PVC-U 的 DMA 分析

图 5、图 6 所示为 LDHs/ZnO 复合阻燃 PVC-U 材料的 DMA 分析结果。由图 5 储能模量 E' 和损耗模量 E'' 对温度图谱可知, 在玻璃化转变温度 (T_g) 以下, LDHs/ZnO 复合阻燃 PVC-U 体系的 E' 大于纯 PVC, E'' 小于纯 PVC, 说明材料的刚性有所增加, 而柔性有所下降。在橡胶平台区域, LDHs/ZnO 复合阻燃 PVC-U 体系的 E' 与纯 PVC 相近, E'' 峰值大于纯 PVC, 结果与文献[8]数据相似。由图 6 力学损耗角正切值 ($\tan \delta$ 耗能因子) 对温度图谱可以看出,



A—纯 PVC; B—LDHs/ZnO 复合阻燃 PVC-U

 图 5 纯 PVC 和 LDHs/ZnO 复合阻燃 PVC-U 材料的 E' - T 和 E'' - T 图谱


A—纯 PVC; B—LDHs/ZnO 复合阻燃 PVC-U

 图 6 纯 PVC 和 LDHs/ZnO 复合阻燃 PVC-U 材料的 $\tan \delta$ - T 图谱

LDHs/ZnO 复合阻燃 PVC-U 体系的 $\tan \delta$ 峰值大于纯 PVC, 而 $\tan \delta$ 峰值所对应的温度 (T_g) 基本不变, 说明 LDHs/ZnO 复合阻燃剂的加入对 PVC 分子链的活动性影响不大, 但是内摩擦有一定增加。

3 结论

(1) 纳米 LDHs/ZnO 复合阻燃剂对 PVC-U 材料具有协同抑烟阻燃效应, 当纳米 LDHs/ZnO 比例为 3 2、含量为 5 份时, PVC-U 材料具有较好的抑烟阻燃性能, 烟密度等级下降 19%, 氧指数提高 37.3%, 力学性能也有所提高。

(2) 纳米 LDHs/ZnO 复合阻燃剂的分散效果影响 PVC-U 材料的性能, 纳米 LDHs/ZnO 复合阻燃剂

的加入在材料的 T_g 以下使储能模量增加、损耗模量下降, 但对 T_g 影响不大。

(3) 纳米 LDHs/ZnO 复合阻燃 PVC-U 材料在燃烧过程中发生膨胀, 其膨胀层厚度为 2 ~4 cm, 膨胀层较好地隔绝了燃烧材料表面的氧气, 有效延缓并阻止 PVC 材料进一步的受热分解。

(4) 纳米 LDHs/ZnO 复合阻燃剂用量为 5 份时, 分散粉体粒径小于 100 nm, 具有较好的分散效果。

(5) 与纯 PVC 试样相比, 纳米 LDHs/ZnO 复合阻燃 PVC-U 试样的残重率增加了近 2 倍。

参考文献

- [1] 黄子铮, 谢春灼, 曹碧琰. 超微细水合氧化铝 (ATH) 阻燃消烟剂在硬 PVC 塑料中的应用研究[J]. 合成材料老化与应用, 1998(2): 1-3.
- [2] 贾修伟. 纳米阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 14-125.
- [3] 黄宝晟, 李峰, 张慧, 等. 纳米双羟基复合金属氧化物的阻燃性能[J]. 应用化学, 2002(1): 71-75.
- [4] Zhang Zhonghou, Yan Chunmian, Zhu Meifang. Thermal degradation of flame retardant and smoke suppressant PVC modified by hydrotalcite and zinc oxide[C]. Proceedings of 2005 International Conference on Advanced Fibers and Polymer Materials. Shanghai, 2005: 621-625.
- [5] 郑秀婷, 吴大鸣, 刘颖, 等. 纳米双羟基复合金属氧化物 (LDHs) 对聚氯乙烯 (PVC) 阻燃抑烟研究[J]. 塑料, 2004, 33(3): 63-65.
- [6] Zhang Qiang, Lu Jiebin. Studies on thermal stability and property of PVC filled with hydrotalcite[J]. Chem Res Chinese U, 2002, 18(4): 424-426.
- [7] Wang Xiaodong, Zhang Qiang. Effect of hydrotalcite on the thermal stability, mechanical properties, rheology and flame retardance of poly(vinyl chloride) [J]. Polymer International, 2004, 53: 698-707.
- [8] 王辉, 包永忠, 黄志明, 等. 聚氯乙烯/纳米水滑石复合材料的形态与力学性能[J]. 高分子学报, 2005(5): 693-697.

EFFECT OF NANO-HYDROTALCITE COMPOSITES ON SMOKE SUPPRESSION AND FLAME RETARDANT OF RIGID PVC

Yan Chunmian, Yang Guang, Zhang Zhonghou, Li dali

(Henan Provincial Key Laboratory of Surface and Interface Science, Zhengzhou Institute of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT The effects of nano-LDHs/ZnO on flame retardance, smoke suppression, mechanical properties, dynamic mechanical properties and thermal stability of PVC-U were investigated, and the dispersion of nano-powder in PVC-U was analyzed. The results indicated that the addition of nano-LDHs/ZnO had a significant effect on smoke suppression and flame retardance when the ratio of LDHs/ZnO was 3 2. The smoke density rank reached to 68.8 and the limiting oxygen index exhibited a maximum value to 61.8%, but the mechanical properties changed slightly. TG analysis showed that the mass loss of PVC composite was obviously lower than that of the sample without nano-LDHs/ZnO, and the residue at 600°C increased from 11.8% to 22.6%. The size of nano-particles was less than 100 nm according to the TEM photo when the content of nano-LDHs/ZnO was 5 phr.

KEYWORDS rigid PVC, nano-hydrotalcite, nano-zinc oxide, smoke suppression, flame retardance