

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.07.024

氢氧化镁在阻燃 PVC 薄膜中的应用

彭鹤松¹,邱文福¹,吴能成¹,徐灵峰^{1,2}

(1. 江西广源化工有限责任公司,江西吉安 331500; 2. 华南理工大学材料科学与工程学院,广州 510641)

摘要:通过机械法制备超细氢氧化镁(MH),并利用硅烷偶联剂(R-903)对其进行活化,添加到聚氯乙烯(PVC)阻燃薄膜中替代部分氢氧化铝(ATH)和三氧化二锑(ATO),利用热失重仪、极限氧指数测试仪、自动白度仪等对该阻燃薄膜的热性能、燃烧性能、薄膜白度等进行研究。结果表明,超细活化MH不仅可以提高PVC阻燃薄膜的热稳定性,显著提高其抑烟性能,并且能够有效降低成本。与市售ATH粉体和机械法制备得到的超细MH相比,超细活化MH在粒径、比表面积、热稳定性方面均有明显的优势,添加进PVC阻燃薄膜中,可以发现,随着MH替代ATH和ATO量的增加,薄膜的极限氧指数和抑烟效果均相应提升;特别地,当用质量分数为4.3%的超细活化MH替代相同量的ATH和ATO后,能够在保持薄膜极限氧指数以及烟密度等性能的同时,提升薄膜的热稳定性和成炭的致密性,表明该超细活化MH具备可替代部分ATH的潜力。随着所制备的超细活化MH的加入,阻燃薄膜的白度能够得到有效保证。

关键词:超细氢氧化镁;阻燃薄膜;热稳定性;燃烧性能;物理性能

中图分类号: TQ327.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)07-0147-07

Application of Magnesium Hydroxide in Flame Retardant PVC Film

Peng Hesong¹, Qiu Wenfu¹, Wu Nengcheng¹, Xu Lingfeng^{1,2}

(1. Jiangxi Guangyuan Chemical Co. Ltd., Ji'an 331500, China;

2. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract : Ultrafine magnesium hydroxide (MH) was prepared via physical grinding, which was modified by the silane coupling agent (R-903). For the purpose of replacing part component of aluminum hydroxide (ATH) and antimony trioxide (ATO), it was further added into the flame retardant film of polyvinyl chloride (PVC). Several properties such as the thermal properties, combustion properties and whiteness of the flame retardant film were studied by thermogravimetry, limiting oxygen index and automatic whiteness instrument. The results showed that the thermal stability can be enhanced, the smoke suppression performance can be improved significantly, and the cost can be also reduced. Specifically, compared with the commercial ATH, the prepared ultrafine activated MH displays the obvious advantages in particle size, specific surface area and thermal stability. When the modified MH is added into the flame retardant film, it can be found that both the oxygen index and smoke suppression effect of film are increased with the enhanced replacing weight of ATH. Especially, the thermal stability and carbon forming compactness of the film can be improved while 8 parts of ATH and ATO are replaced by the same fraction of ultrafine activated MH powder, and the oxygen index and smoke density of the film can be maintained under this situation, which indicated that the ultrafine activated MH has the potential of replacing part of ATH. In the end, with the addition and substitution of the prepared ultrafine activated MH, the whiteness of the flame retardant film can be effectively guaranteed.

Keywords : ultrafine magnesium hydroxide ; flame retardant film ; thermal stability ; combustion performance ; physical property

通信作者: 徐灵峰, 讲师, 主要从事功能粉体的制备及功能材料性能研究

收稿日期: 2022-04-19

引用格式: 彭鹤松, 邱文福, 吴能成, 等. 氢氧化镁在阻燃 PVC 薄膜中的应用 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(7):147-153.

Peng Hesong, Qiu Wenfu, Wu Nengcheng, et al. Application of magnesium hydroxide in flame retardant PVC film[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(7):147-153.

阻燃薄膜,又被称为防火薄膜,是具有阻燃特性的一类功能材料^[1-2]。根据燃烧动力学理论,易燃材料的起火燃烧往往是表面最先接触火源,然后再逐步扩散到基体内部,整个燃烧进程中还伴随着大量的热和气体释放^[3-5]。一般地,传统阻燃薄膜可分为膨胀型阻燃薄膜和非膨胀型阻燃薄膜,前者主要是在薄膜基体中添加膨胀型阻燃剂,使其受热时产生发泡膨胀现象,膨胀型炭层覆盖在基体表面,阻隔基材与火焰区之间的热交换、气流交换、物质交换等,具有较高的阻燃效率,目前,已开发的阻燃薄膜中用于阻燃的主要组分为磷酸酯及其衍生物、聚磷酸铵、三(氯丙基)磷酸、三聚氰胺及其衍生物等磷、氮系阻燃剂^[6-8],但是其应用成本较高,制备过程较为复杂,实际应用受限,且因其含有多种有机物质,易造成环境污染。相比之下,基于无机粉体的非膨胀型薄膜因微纳材料的尺寸效应和表面效应,能够在熔体表面形成迁移和富集,降低薄膜熔体的流动速度并抑制气流在熔体中的运动速度,迟滞火焰的蔓延速度,并能形成有效的阻隔层;更重要的是,将微纳材料富集在薄膜中能够避免在基体中发生大规模团聚现象,在薄膜中也可通过调控工艺构筑较为有序的填料阵列,对基体的负面影响也明显下降,因此,无机粉体材料具有巨大的应用潜力^[9-12]。在众多无机粉体中,超细氢氧化镁(MH)作为一种功能性填料,不仅可以作为增强填料填充,还可以作为阻燃抑烟剂添加到阻燃薄膜中,在燃烧进程中,其可释放出水蒸气稀释可燃降解分子碎片,在固相中残留的大量热解产物(MgO)可以增强隔热屏障层^[13-16]。并且机械法获得超细MH价格低廉,可大规模工业化生产。

聚氯乙烯(PVC)薄膜制品具有耐腐蚀、柔韧、电绝缘性良好且力学性能优良的特点,已被广泛用于农业、日常用品和生物医药等领域^[17]。调研数据显示,国内对PVC材料的需求从2007年的年产能1520万t到近几年的2500多万t,表明其在市场上的需求非常旺盛,特别是在建筑领域的大量使用,使其成为我国重点推荐使用的化工材料之一。但是,PVC薄膜材料在受热分解或燃烧时会释放大量的烟雾,这可能是因为分子结构中的双键、支链构成的烯丙基氯和叔氯不稳定,在吸收足够的热量时发生断裂,释放出典型的酸性腐蚀性气体HCl,同时也会产生多烯结构。大量的HCl气体遇水会形成酸雾,芳烃结构因难以充分燃烧形成大量的黑烟,这些产

物基本组成了PVC燃烧形成的烟雾^[18]。随着《限制有害物质指令》(RoHS)和《关于持久性有机污染物(POPs)的斯德哥尔摩公约》等多项法令的颁布,传统的溴系阻燃剂已严禁进出口和流通,正在被逐步淘汰。取而代之,低烟、无卤、低毒(无毒)的阻燃发展方向已成为行业共识。比如,宋庆一^[19]通过用壳聚糖和多种无机酸盐(包括锡酸盐、钼酸盐、钨酸盐)反应生成各种环保型无机酸-壳聚糖杂化阻燃剂,研究了其在PVC中对PVC的抑烟阻燃效果,结果表明,壳聚糖的引入可以有效改善无机酸盐和PVC的界面结合力,有利于提升PVC复合材料的热稳定性和耐烧蚀性能;又如,张志帆等^[20]通过制备一种硼酸锌/还原氧化石墨烯杂化材料(ZB/RGO)来研究其在PVC复合材料中的阻燃效果,研究结果表明,单纯的添加ZB/RGO难以有效提升PVC复合材料的阻燃行为,还必须复配10份以上的MH才能有较好的效果,另外,通过引入离子液体1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐对ZB/RGO进一步修饰,能够有效改善其与PVC的界面行为,有助于其在PVC复合材料中分散性;再如,陈灵智等^[21]人通过活性炭模板法制备了一种锡酸锌阻燃剂,并将其添加到PVC中研究其对PVC的热降解行为,研究结果表明,当添加份数达到10份时,能够有效提升PVC复合材料的极限氧指数(LOI)和烟雾抑制性能,且能一定程度提高PVC的断裂伸长率。由此可见,为了强化对环境友好型阻燃剂的开发,无机系非锑阻燃剂的研发正在不断被推进,但是目前的研究都需要较为复杂的化学制备过程,或者所采用的阻燃剂成本较为高昂,难以有效适应企业生产过程的实际应用。因此,如何通过部分替代现有阻燃组分优化阻燃体系,提升阻燃效率且降低成本,同时不会造成PVC基体其它方面性能的恶化成为时下的研究热点。

基于此笔者采用机械研磨法获得超细活化MH,并充分利用其在气相和凝聚相中的热解特点,将其部分替代价格昂贵的三氧化二锑(ATO)和部分氢氧化铝(ATH),以期降低综合应用成本,同时能够有效提升薄膜的热稳定性和耐燃烧性能,进而实现降本增效的效果。通过扫描电子显微镜(SEM)、激光粒度仪等设备对超细活化MH的粒度、表面形貌等粉体指标进行了检测,并借助热重(TG)分析仪、LOI测试仪、烟密度测试箱等设备对薄膜的热稳定性、阻燃性能以及烟密度等性能进行了测试,探

讨了超细活化 MH 在阻燃薄膜中的应用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

超细 MH:GY-6000,工业级,粉体粒度 1-6 μm ,江西广源化工有限责任公司;

MH:GY-2000,工业级,粉体粒度 3-15 μm ,江西广源化工有限责任公司;

MH:GY-3000,工业级,粉体粒度 3-8 μm ,江西广源化工有限责任公司;

ATH:工业级,粉体粒度 2~10 μm ,广东佛山华雅超微粉体有限公司;

硅烷偶联剂:R-903,化学纯,信越化学工业株式会社;

PVC:SG5,甘肃银达化工有限公司;

邻苯二甲酸二辛酯(DOP):化学纯,上海麦克林生化科技有限公司;

受阻胺光稳定剂:622,工业级,上海金海雅宝精细化工有限公司;

钡铬锌复合稳定剂:HL-45,工业级,石家庄聚源丰化工有限公司;

ATO:化学纯,粉体粒度 3~16 μm ,上海迈瑞尔化学技术有限公司。

1.2 主要设备及仪器

比表面积仪:NOVE2000e 型,美国康塔仪器有限公司;

开炼机:KY-3203 型,东莞市厚街开研机械设备厂;

压片机:KY-3201-A 型,东莞市厚街开研机械设备厂;

LOI 测试仪:JF-5 型,承德市金建检测仪器有限公司;

TG 分析仪:TGA/DSC 3+ 型,梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司;

水平垂直燃烧测试仪:CZ9040 型,扬州昌哲试验机械有限公司;

自动白度仪:ADCI-2000 型,北京辰泰克仪器技术有限公司;

激光粒度仪:MS-3000E 型,英国马尔文仪器有限公司;

烟密度仪:ATS-JCY-03 型,上海埃提森仪器科技有限公司;

SEM:SU8010 型,日本日立公司。

1.3 样品制备

超细活化 MH(HX-6000)的制备:将硅烷偶联剂(R-903)加入烧瓶中,并加入无水乙醇稀释,搅拌均匀后,再加入超细 MH,充分搅拌,并加热至 45 $^{\circ}\text{C}$,搅拌 1 h 后离心,洗涤 2~3 次,并在 78 $^{\circ}\text{C}$ 下隔夜干燥,即得表面改性超细活化 MH。

PVC 阻燃薄膜的制备:按表 1 中所述配方称取原料进行预分散,充分搅拌后利用双辊开炼机在 170 $^{\circ}\text{C}$ 混炼 10 min,混炼好后,加工成薄膜厚度,之后,通过静态模压成型,在小型压片机上压片,具体条件为在 165~170 $^{\circ}\text{C}$ 下于 5 MPa 热压 3 min,10 MPa 热压 5 min 之后取出冷压,制备成各种试样以备后续性能测试。

表 1 PVC 阻燃薄膜的配方

编号	PVC	DOP	钡镉锌	ATO	ATH	MH	%
1 [#]	53.8	26.8	2.2	6.5	10.7	0	
2 [#]	53.8	26.8	2.2	5.4	7.5	4.3(GY-2000)	
3 [#]	53.8	26.8	2.2	5.4	7.5	4.3(GY-3000)	
4 [#]	53.8	26.8	2.2	5.4	7.5	4.3(HX-6000)	

1.4 性能测试

粒径分布:用激光颗粒分布测量仪测量粉体的粒径及其分布;

比表面积采用比表面积仪进行测试;

白度按照 GB/T 19281-2014 进行测试;

吸油量按照 GB/T 5211.15-2014 进行测试;

TG 分析:在空气气氛下,取约 5~10 mg 试样置于坩埚中,再以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 800 $^{\circ}\text{C}$,记录粉体的热失重过程;

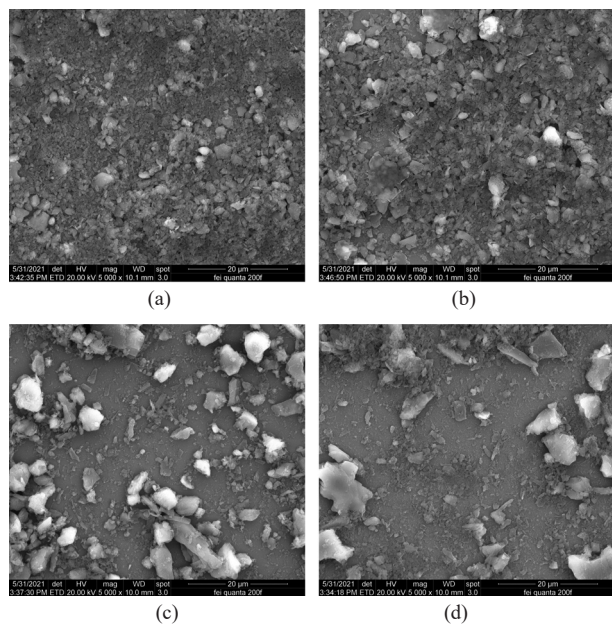
LOI 测试按照 GB/T 2406.2-2009 进行测试;

烟密度测试:采用烟密度测试仪按照 GB/T 8627-2007 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 超细 MH 粉体的表征

MH 的微观形貌如图 1 所示。从图 1a 和图 1b 可以看出,经过高速研磨的 MH 呈现典型的无规则颗粒状,分散较为均匀,添加 R-903 对超细 MH 进行活化后,其粒径与未活化的 MH 相近,但 HX-6000 粉体的分散性更为均匀,同时,也呈现出典型的无规则颗粒状,与未改性的 MH 的表现形貌相近,这可能是因为活化后,粉体相互之间出现排斥现象,从而无明显团聚现象。从图 1a、图 1c 和图 1d 可以看出,机械法所得 MH 均表现出典型的无规则颗粒状,同时,GY-2000 和 GY-3000 的粒径均比 GY-6000 大,GY-3000 比 GY-2000 粒径稍小,但两者分散性均较



a—GY-6000 ; b—HX-6000 ;
c—GY-3000 ; d—GY-2000

图1 各种MH粉体的SEM

差,颗粒团聚现象显著。

分别对上述四种粉体进行相关物理性能测试,具体测试结果见表2。对比GY-6000和HX-6000,可以发现,超细MH经活化后粒径变化不明显,其中位粒径(D_{50})表明粉体的粒径在2.0 μm 附近,但是经R-903改性后粉体表面分散性变得更好;另一方面,GY-6000和HX-6000在比表面积、白度方面也表现较为接近,表明经R-903改性后并不会对超细MH粉体造成不良影响;相比之下,经R-903活化后,HX-6000的吸油值显著下降,表明经改性后的粉体在聚合物基体中的分散性也更为有利,且超细MH作为一种聚合物基体中较为常见的功能性填料,其吸油值较低,有助于降低加工过程中树脂的消耗量,进而可有效节约加工成本。进一步对比GY-2000, GY-3000以及HX-6000粉体可以发现,前两者的粒径均显著大于HX-6000粉体,表现在前两者的 D_{50} 均达到了4.0 μm 附近,几乎增大了近1倍,特别是GY-2000的 D_{97} 超过了14.0 μm ,比表面积均下降显著,白度值和吸油值相近,这可能是因为机械法研磨的粒径较粗,使得GY-3000和GY-2000的相关性能均呈现出典型的粗粒化现象,进而导致其比表面积下降,测试结果与图1的SEM图像所呈现结果相吻合。最后,对比市售的一种ATH粉体,HX-6000在粒径、比表面积方面均表现出明显的优势,前者 D_{50} 达到了5.0 μm ,是HX-6000的2.5倍,

D_{97} 甚至超过了16.0 μm ,比表面积显著下降,表明其在功能薄膜中的分散性也会受到严重的不良影响,并且均不利于薄膜的表观均匀性以及抗开裂性能的提升,另一方面,在其它粉体物理指标中,ATH的白度和吸油值对比本实验中所制备的超细活化MH较接近。综上,所制备的超细活化MH有较小的粒径和比较面积,白度和吸油值方面也控制的较为均衡。

表2 各种牌号氢氧化镁的性能指标

种类	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{97}/\mu\text{m}$	比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	白度 /%	吸油值 / [$\text{mL} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$]
GY-6000	1.91	5.29	18.55	92.0	38
HX-6000	2.02	6.21	20.33	91.1	29
GY-3000	3.82	7.65	11.84	92.5	34
GY-2000	3.92	14.15	9.13	91.1	32
ATH	4.84	16.33	6.84	99.0	30

2.2 阻燃薄膜的热稳定性分析

通过TG分析对各PVC功能薄膜试样的热性能进行了研究,具体结果如图2所示,热失重5%、10%和50%所对应的温度($T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$)、最大分解温度(T_{max})和在600 $^{\circ}\text{C}$ 以及800 $^{\circ}\text{C}$ 下的残炭率见表3。从图2可知,功能薄膜热解主要有两个阶段,第一个阶段主要发生在250 $^{\circ}\text{C}$ ~350 $^{\circ}\text{C}$,第二阶段主要发生在400 $^{\circ}\text{C}$ 到550 $^{\circ}\text{C}$ 。其中,未添加MH进行替代的情况下,功能薄膜从261.2 $^{\circ}\text{C}$ 开始降解,在464.3 $^{\circ}\text{C}$ 下达到降解速率最大温度,最终在800 $^{\circ}\text{C}$ 时残炭率为15.60%。相比之下,添加了GY-2000粉体进行等量替代后, $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ 和 T_{max} 均有一定程度的下降,这可能是因为粒径较大的MH难以在功能薄膜中有效分散,对于薄膜的热稳定性提升效果有限,甚至出现了不利情况,另一方面,在600 $^{\circ}\text{C}$ 和800 $^{\circ}\text{C}$ 下,残炭率能够分别达到19.09%和18.31%,与未添加MH替代时相比,分别提升了18.3%和17.3%,表明MH的热解产物能够一定程度增强炭层的力学强度,阻挡热解过程中的部分热流冲破炭层,使得更多的热解碎片残留在炭层中,最终质量保留率增加。进一步采用粒径更小的MH进行等量替代后,其热稳定性有一定程度的提升,体现在试样3和试样4的 $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ 和 T_{max} 均有一定程度的上升,表明MH粉体粒径和比表面积的改善有助于提升功能薄膜的热稳定性,并且600 $^{\circ}\text{C}$ 和800 $^{\circ}\text{C}$ 时的残炭率相比试样2[#]分别提升了2.0%、2.1%和11.2%、10.5%,说明添加更细的MH后有利于功能薄膜残炭率的提升,这可能是由于其在热解过程中能充分释放出耐热性较好的氧化镁热解物在炭层表面富集,物理阻隔效果得到提升;另

一方面,ATO 和 MH 之间的协效作用有助于提升薄膜的热稳定性能。进一步对比试样 1[#] 和试样 4[#] 可以发现,用超细活化 MH (HX-6000) 替代部分 ATO 和 ATH 后,功能薄膜的 $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ 和 $T_{\max}$ 不仅可以和添加了大量的 ATO 和 ATH 试样保持相近水平,在 600 °C 和 800 °C 的残炭率分别提升了 31.5% 和 29.7%,高温下的质量保持率增长幅度显著,充分说明制备的超细活化 MH 在增强炭层稳定性 (包括力学稳定性和热稳定性) 方面有优异的效果,且能够有效保证分子热解碎片不断沉积在炭层中,进一步增强炭层的厚度和稳定性,形成一个正向的促进作用;也能说明 MH 和 ATO 之间存在一定的协效作用,相比 ATH 更能发挥出热稳定性的优势,在成本控制方面颇具优势。

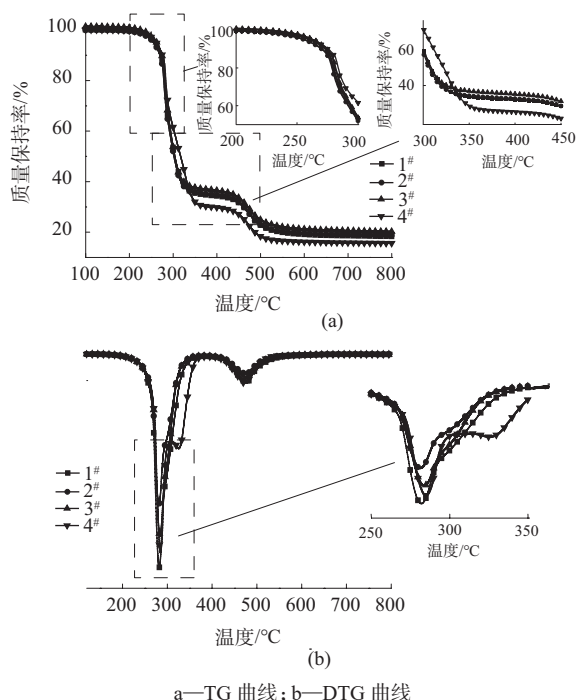


图 2 PVC 复合薄膜的 TG 和 DTG 曲线

表 3 PVC 复合薄膜的热分析测试结果

编号	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	600 °C 残炭率 /%	800 °C 残炭率 /%
1 [#]	261.2	275.0	317.0	284.7	16.14	15.60
2 [#]	255.2	270.0	302.0	281.2	19.09	18.31
3 [#]	260.2	272.7	303.7	281.7	19.47	18.70
4 [#]	262.7	274.2	303.5	283.7	21.23	20.24

2.3 燃烧性能分析

PVC 薄膜的燃烧性能及白度见表 4。对比 1[#] 和 2[#] 试样,可以发现,当用 GY-2000 等量替代部分 ATH 和 ATO 时,其 LOI 值相近,烟密度得到一定程度的抑制,呈现出降低的状态,这可能是由于 MH

的抑烟性能优于 ATH,在密度方面相近,但是白度值有一定程度的下降,这可能是因为 ATH 的白度值高于 MH 造成的;对比燃烧测试结果可以发现,采用 GY-2000 进行替代时,其第一次余焰时间 (t_1) 延长了 24.5%,第二次余焰时间 (t_2) 基本相同,这可能是因为 GY-2000 粒度过大,难以充分发挥 MH 的优势。基于此,尝试采用更细的 GY-3000 和 HX-6000 重复上述实验 (即 2[#], 3[#] 和 4[#] 试样),对比后可以发现,随着 MH 粒径尺寸的下降,其 LOI 值均呈现出小幅度的上升趋势,最大烟密度和烟密度等级均呈现出典型的下降趋势,表明粉体的粒径尺寸和比表面积对于 MH 提升抑烟效果有显著影响,即粒径越小、比表面积越大,等量替代后抑烟效果更佳,这可能是由于微纳尺寸的粒径对粉体在薄膜中的分散有影响,且在等体积薄膜中占据的空间更大,发挥效果更明显;另一方面,试样 t_1 均显著缩短, t_2 相近。对比 1[#] 和 4[#] 试样的燃烧性能测试结果可以发现,当添加 4.3% 改性超细活化 MH 等量替代部分 ATH 和 ATO 时,在保证 LOI 几乎不下降的同时,最大烟密度、烟密度等级显著下降,并且,密度相当,白度下降有限, t_1 和 t_2 均保持稳定。综上,所制备的超细活化 MH 具备替代部分 ATH 和 ATO 的潜力,超细活化 MH 并不会对原有的功能薄膜的阻燃性能造成不利影响,同时可以有效提升功能薄膜的抑烟性能,主要归因于超细活化 MH 的粒径优势,以及 MH 本身在抑烟方面的优异性能,即能够实现“降本增效”的效果。

表 4 PVC 薄膜的燃烧性能及白度

编号	LOI/%	最大烟密度	烟密度等级	密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	白度 /%	t_1	t_2
1 [#]	29.7	94.67	79.92	1.370	58.3	1.10	1.24
2 [#]	29.0	93.14	76.15	1.367	55.5	1.37	1.27
3 [#]	29.3	92.70	75.66	1.367	55.4	1.15	1.23
4 [#]	29.6	89.98	73.26	1.365	55.5	1.13	1.21

图 3 为各阻燃薄膜燃烧后的炭层 SEM 图,对比图 3a 与图 3b 可以发现,当添加 6.5% ATO 和 10.7% ATH 后,其表面残炭才较为致密,但是呈现出明显的凹凸不平现象,有一定的膨胀效应,另一方面,当用 4.3% GY-2000 替代 1.1% ATO 和 3.2% ATH 后,其燃烧残炭表面也能达到较为致密的效果,且表面较为平滑,不燃气体充斥较为均匀。进一步,对比图 3b、图 3c 和图 3d 可以发现,试样残炭致密连续程度依次提高,没出现任何孔洞和裂缝,这种现象可能是由于当用更细的 MH 粉体等量替代 ATO 和 ATH 时,

其燃烧炭层在 MH 的热解作用下,能够使得炭层更为致密,对于燃烧过程中的热流、质流和气流交换有更好的物理阻隔效果;另一方面, MH 相比 ATH 有更佳的热稳定性,在燃烧进程中能够有效提升炭层的热稳定性,使得其不容易被热流冲破,炭层的力学强度得到一定的提升,能够使分子碎片被固定在残炭内部,同时不燃气体能够充斥在炭层之间,起到更佳的阻燃作用。综上,这些试样残炭的微观形貌与前述薄膜燃烧性能测试结果相吻合,也进一步验证了该功能薄膜中采用超细活化 MH 等量替代部分 ATO 和 ATH 时,能够在燃烧过程中形成更为优异的炭层结构,对于凝聚相阻燃效果的提升有较大帮助;同时,也说明粒径大小、比表面积和吸油值在较优范围内可显著改善 MH 粉体在 PVC 基体中的分散效果,对于功能薄膜的阻燃特性有较好的提升效果;从成本角度上看,采用 MH 等量替代后,能够显著降低成本。

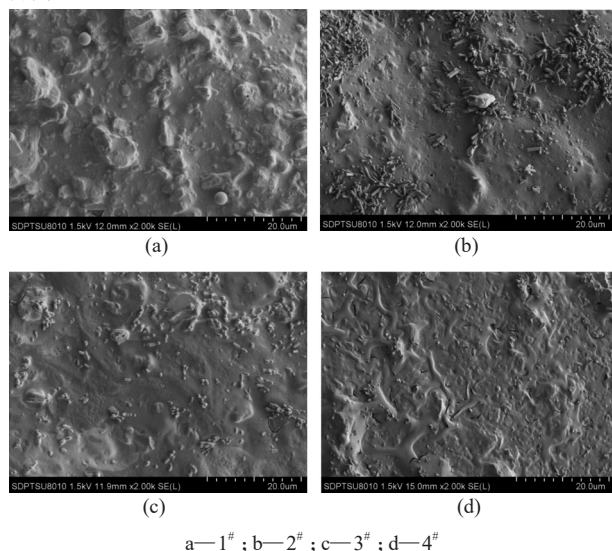


图3 燃烧测试后残炭的表观 SEM 照片

3 结论

(1) 超细活化 MH 在粒径控制和比表面积方面有显著优势,在部分替代 ATO 和 ATH 方面有助于提升功能薄膜的热稳定性,尤其是最终的残炭率;

(2) 超细活化 MH 替代部分 ATO 和 ATH 后有利于增强功能薄膜的抑烟性能,使得功能薄膜的最大烟密度和烟密度等级下降明显,残炭更为致密连续;

(3) 超细活化 MH 部分替代 ATO 和 ATH 后能够起到典型的“降本增效”作用。

参考文献

[1] Rao Wenhui, Shi Junjiao, Yu Chuanbai, et al. Highly efficient,

transparent, and environment-friendly flame-retardant film for cotton fabric[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 424. DOI:org/10.1016/j.cej.2021.130556.

[2] Tao Ye, Liu Chang, Li Ping, et al. A flame-retardant PET fabric film: Flammability, anti-dripping properties, and flame-retardant mechanism[J]. Progress in Organic Films, 2021, 150. DOI:org/10.1016/j.porgcoat.2020.105971.

[3] Xu Yingjun, Qu Liangyi, Liu Yun, et al. An overview of alginates as flame-retardant materials: pyrolysis behaviors, flame retardancy, and applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 260. DOI:org/10.1016/j.carbpol.2021.117827.

[4] Liu Jian, Zhang Zheng, Sun Ling, et al. Synthesis of a novel synergistic flame retardant based on cyclopolydimethylsiloxane and its flame retardant film on cotton fabric[J]. Cellulose, 2021, 28:9 505–9 523.

[5] Zhang Dan, Ma Zhongying, Zhang Zhihao, et al. Graphene oxide nanosheets decorated with MgAlCr-layered double hydroxide nanosheets as flame retardant films for steel[J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4:8 241–8 250.

[6] Liu Chengwei, Zhang Tao, Luo Yuxin, et al. Multifunctional polyurethane sponge films with excellent flame retardant, antibacterial, compressible, and recyclable properties[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 215. DOI:org/10.1016/j.compositesb.2021.108785.

[7] 李建军, 欧育湘. 阻燃理论 [M]. 北京: 科学出版社, 2013. Li Jianjun, Ou Yuxiang. Flame retardant theory [M]. Beijing: Science Press, 2013.

[8] Markwart J C., Battig A, Zimmermann L, et al. Systematically controlled decomposition mechanism in phosphorus flame retardants by precise molecular architecture: P–O vs P–N[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2019, 1:1 118–1 128.

[9] Liu Quanyi, Gao Shansong, Zhao Yinlong, et al. Review of layer-by-layer self-assembly technology for fire protection of flexible polyurethane foam[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56:9 605–9 643.

[10] Zhong Lele, Hu Sixian, Yang Xiaojun, et al. Difference in the preparation of two-dimensional nanosheets of montmorillonite from different regions: role of the layer charge density[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 617. DOI:org/10.1016/j.colsurfa.2021.126364.

[11] Holder Kevin M., Smith Ryan J., Grunlan Jaime C. A review of flame retardant nanofilms prepared using layer-by-layer assembly of polyelectrolytes[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52:12 923–12 959.

[12] 刘龙洋. 阻燃与超疏水涤纶织物的制备及其性能研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.

Liu Longxiang. Preparation and properties of flame retardant and superhydrophobic polyester cotton fabric [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.

- [13] 唐皓. 镁基阻燃材料在聚烯烃类热塑性弹性体中的应用研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
- Tang Hao. Application of magnesium based flame retardant materials in polyolefin thermoplastic elastomers[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020.
- [14] Lu Yunhua, Wu Chifei, Xu Shiai. Mechanical, thermal and flame retardant properties of magnesium hydroxide filled poly(vinyl chloride) composites: The effect of filler shape [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 113: 1–11.
- [15] Yao Meng, Wu Hongjuan, Liu Hao, et al. In-situ growth of boron nitride for the effect of layer-by-layer assembly modified magnesium hydroxide on flame retardancy, smoke suppression, toxicity and char formation in EVA[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 183. DOI:org/10.1016/j.polymerdegradstab.2020.109417.
- [16] 曹笑宁, 马亚丽, 岳岩, 等. 改性氢氧化镁的制备及在 HDPE 中的应用 [J]. *塑料工业*, 2022, 50(1): 38–43.
- Cao Xiaoning, Ma Yali, Yue Yan, et al. Preparation of modified magnesium hydroxide and its application in HDPE[J]. *China Plastics Industry*, 2022, 50(1): 38–43.
- [17] 宁娅珊, 刘昕伟, 周美玲. 阻燃塑料在电气设备领域的应用现状及发展趋势 [J]. *塑料科技*, 2022, 50(3): 117–120.
- Ning Yapeng, Liu Xinwei, Zhou Meiling, et al. Application status
(上接第 146 页)
- [9] Zhou Y K, Qiu S, Waterhouse G, et al. Enhancing the properties of PBAT/PLA composites with novel phosphorus-based ionic liquid compatibilizers[J]. *Materials Today Communications*, 2021. doi:10.1016/J. MTCOMM.2021.102407.
- [10] Kilic N T, Can B N, Kodal M, et al. Compatibilization of PLA/PBAT blends by using epoxy-POSS[J]. *J Application Polymer Science*, 2019. doi:10.1002/app.47217.
- [11] Kumar M, Mohanty S, Nayak S K, et al. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(21): 8406–8415.
- [12] Pan H W, Li Z L, Y J, et al. The effect of MDI on the structure and mechanical properties of poly (lactic acid) and poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) blends[J]. *RSC Advances*, 2018, and development trend of flame retardant plastics in the field of electrical equipment[J]. *Plastics Science and Technology*, 2022, 50(3): 117–120.
- [18] 孙艺, 姜润韬, 金晶, 等. 高分子材料阻燃与抑烟的分立设计思想 [J]. *化工学报*, 2022, 73(1): 18–31.
- Sun Yi, Jiang Runtao, Jin Jing, et al. Discrete design idea of flame retardant and smoke suppression of polymer materials[J]. *Journal of Chemical Engineering*, 2022, 73(1): 18–31.
- [19] 宋庆一. 壳聚糖调控无机盐阻燃剂的制备及其在聚氯乙烯中的应用 [D]. 保定: 河北大学, 2020.
- Song Qingyi. Preparation of chitosan regulated inorganic flame retardant and its application in poly(vinyl chloride) composites[D]. Baoding: Hebei University, 2020.
- [20] 张志帆. 硼酸锌 / 还原氧化石墨烯杂化材料的合成及其在 PVC 中的阻燃应用 [D]. 保定: 河北大学, 2017.
- Zhang Zhifan. Synthesis of zinc borate/reduction graphene oxide hybrid material and its flame retardant application on PVC[D]. Baoding: Hebei University, 2017.
- [21] 陈灵智, 杨佳辉, 吴瑞红, 等. 模板合成 AC-Zn₂SnO₄ 对 PVC 热降解性能影响 [J]. *现代塑料加工应用*, 2021, 33(1): 14–18.
- Chen Lingzhi, Yang Jiahui, Wu Ruihong, et al. Effect of AC-Zn₂SnO₄ synthesized by template on thermal degradation of PVC[J]. *Modern Plastic Processing and Application*, 2021, 33(1): 14–18.
- 8(9): 4610–4623.
- [13] Arruda L C, Magaton M, Bretas R E, et al. Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends[J]. *Polymer Testing*, 2015, 43: 27–37.
- [14] Tang D, Zhang C L, Weng Y X. Effect of multi-functional epoxy chain extender on the weathering resistance performance of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)[J]. *Polymer Test*, 2021. doi:10.1016/j.polymertesting.2021.107204.
- [15] Li X, Ai X, Pan H W, et al. The morphological, mechanical, rheological, and thermal properties of PLA/PBAT blown films with chain extender[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29(6): 1706–1717.
- [16] Edilene C N, Alana G S, Derval S R. Use of a chain extender as a dispersing agent of the CaCO₃ into PBAT matrix[J]. *Journal of Composite Materials*, 2019, 54(10): 1373–1382.