

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.07.026

ZnAlCe-LDHs 无卤阻燃剂改性及其在 ABS 中应用

丁永红,李永超

(常州大学材料科学与工程学院,江苏常州 213164)

摘要:采用原位聚合法制备对氨基苯磺酸(AB)插层锌铝铈水滑石(ZnAlCe-LDHs),并在其表面包覆聚多巴胺(PDA),得到 PDA 包覆的 AB 插层 ZnAlCe-LDHs 阻燃剂(PDA@AB-ZnAlCe-LDHs)。将 PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 阻燃剂与丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)基体熔融混合制备 ABS 阻燃复合材料。研究了 AB 插层和 PDA 包覆对阻燃复合材料力学性能、阻燃性能、热稳定性的影响,并采用扫描电子显微镜观察阻燃复合材料残炭的微观形貌。结果表明,PDA 包覆 AB-ZnAlCe-LDHs 改善了其在 ABS 中的分散性,当添加 PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 质量分数为 20% 时,ABS/PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 阻燃复合材料的力学性能得到改善,相比 ABS/ZnAlCe-LDHs 阻燃复合材料,拉伸强度和弯曲强度分别提高 14% 和 2.9%;AB 和 PDA 的加入能促使阻燃复合材料形成稳定致密炭层,提高 ABS 阻燃复合材料阻燃效果。当 PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 添加质量分数为 40% 时,极限氧指数达到 25%,垂直燃烧等级达到 V-1 级,燃烧有微量黑烟。

关键词: 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料; 锌铝铈水滑石; 插层改性; 表面处理; 阻燃复合材料

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)07-0150-07

Modification of ZnAlCe-LDHs Halogen-free Flame Retardant and Its Application in ABS

Ding Yonghong, Li Yongchao

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract : The *p*-aminobenzenesulfonic acid (AB) intercalated zinc aluminum cerium hydrotalcite (ZnAlCe-LDHs) were prepared by in-situ polymerization, and the surface of ZnAlCe-LDHs was coated with polydopamine (PDA) to obtain PDA-coated AB intercalated ZnAlCe-LDHs Flame retardant (PDA@AB-ZnAlCe-LDHs). PDA@AB-ZnAlCe-LDHs flame retardant and acrylonitrile-butadiene-styrene plastic (ABS) matrix were melted and mixed to prepare ABS flame retardant composite. The effects of the intercalation of AB and the coating of PDA on the mechanical properties, flame retardant properties and thermal stabilities of the flame-retardant composites were studied, and the microscopic morphology of the carbon residue of the flame-retardant composites was observed by electron microscope. The results show that PDA coating treatment of AB-ZnAlCe-LDHs improves its dispersibility in ABS. When adding mass fraction of PDA@AB-ZnAlCe-LDHs is 20%, the mechanical properties of ABS/PDA@AB-ZnAlCe-LDHs flame-retardant composite are improved, and the tensile and flexural strengths are increased by 14% and 2.98% compared with that ABS/ZnAlCe-LDHs flame-retardant composite, respectively, the addition of AB and PDA can promote the flame-retardant composite to form a stable and dense carbon layer, and improve the flame retardant effect of ABS flame-retardant composite. When the adding mass fraction of PDA@AB-ZnAlCe-LDHs is 40%, the limiting oxygen index reaches 25%, the vertical combustion level reaches V-1, and there is a trace of black smoke in the combustion.

Keywords : acrylonitrile-butadiene-styrene plastic ; zinc aluminum cerium hydrotalcite ; intercalation modification ; surface treatment ; flame retardant composite

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)拥有优异的物理性能和加工性能,在众多领域得到广泛应用^[1]。但是纯 ABS 属于易燃材料,极限氧指数(LOI)

只有 18.3%~20%^[2],因此对 ABS 塑料进行阻燃改性以提升阻燃等级很有必要。近年来,无卤阻燃剂引起人们的广泛关注,其中水滑石(LDHs)属于纳

通信作者: 丁永红,副教授,主要从事高分子材料改性成型加工。

收稿日期: 2021-04-30

引用格式: 丁永红,李永超. ZnAlCe-LDHs 无卤阻燃剂改性及其在 ABS 中应用[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(7): 150-156, 161.

Ding Yonghong, Li Yongchao. Modification of ZnAlCe-LDHs halogen-free flame retardant and its application in ABS[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(7): 150-156, 161.

米无卤阻燃剂。LDHs 是一种阴离子型层状结构的纳米黏土材料,通常由两种或多种金属氢氧化物构成,带正电的金属氢氧化物层板为主体,阴离子以及结合水作为客体,堆叠排布构成 LDHs^[3]。LDHs 通过氢氧化物受热分解吸收大量热量,分解出水蒸气稀释材料表面的可燃气体和氧气,分解产生金属氧化物与聚合物表面的炭化产物共同组成炭层,隔绝氧气与热源^[4]。该阻燃剂具有价格低廉、稳定性好、无毒、环保等优点^[5-8],但存在添加量大,相容性差,无法形成致密炭层的缺点,且层间阴离子的性质决定了其阻燃效果。因此需要利用其层板金属离子多样性、层间阴离子可替换的特点,对 LDHs 进行一定的离子替换、有机改性和表面修饰^[9-12]。对氨基苯磺酸(AB)^[13]同时拥有氨基、磺酸基和苯环,氨基分解产生惰性气体,磺酸基促进聚合物脱水成炭,苯环分解作为炭层骨架,可以作为阻燃性能良好的阴离子插层剂。多巴胺是一种天然表面改性剂,几乎能包覆在任何材料表面,反应条件简单,只需将材料浸入含有多巴胺的 pH=8.5 的缓冲溶液,在氧气的作用下,多巴胺在室温下聚合产生聚多巴胺(PDA)^[14-16],在材料表面形成几纳米至 50 nm 的包覆涂层。

笔者采用锌铝铈水滑石(ZnAlCe-LDHs)作为阻燃抑烟剂,AB 作为阻燃剂,PDA 作为表面改性剂,探究 ZnAlCe-LDHs,AB 和 PDA 在 ABS 阻燃复合材料中的协效阻燃作用,以及其对阻燃复合材料的力学性能的影响,并通过扫描电子显微镜(SEM)观察阻燃复合材料燃烧后的炭层形貌。

1 实验部分

1.1 主要原料

氧化锌(ZnO),AB:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

九水合硝酸铝[Al(NO₃)₃·9H₂O]、六水合硝酸铈[Ce(NO₃)₃·6H₂O]、氢氧化钠(NaOH):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

浓硝酸:质量分数为 68%,国药集团化学试剂有限公司;

浓盐酸:质量分数为 37%,国药集团化学试剂有限公司;

盐酸多巴胺、三羟甲基氨基甲烷:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

ABS:DG-417,天津大沽化工股份有限公司。

1.2 主要仪器和设备

微波化学反应器:MCR-3 型,上海越众仪器设

备有限公司;

密炼机:SU-70 型,上海新硕精密机械有限公司;

微型注塑机:WZS10G 型,上海新硕精密机械有限公司;

平板压片机:XH-406B 型,东莞市锡华检测仪器有限公司;

X 射线衍射(XRD)仪:D/max2500PC 型,日本理学株式会社;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:SPECTRUM TWO 型,美国 Perkin Elmer 公司;

SEM:JSM-IT100 型,自带能谱仪(EDS),日本电子株式会社;

LOI 测试仪:HC-1 型,南京市江宁区分析仪器厂;

水平垂直燃烧仪:CZF-3 型,北京中航时代仪器设备有限公司;

热重(TG)分析仪:TGA-4000 型,美国 Perkin Elmer 公司;

马弗炉:KBF1400 型,南京大学仪器厂。

1.3 试样制备

(1) 锌铝水滑石(ZnAl-LDHs)的制备。

量取 3.97 mL 浓硝酸分散于 200 mL 去离子水中,配制硝酸溶液,按照物质的量 $n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{Al}^{3+})$ 为 3:1 称取 2.44 g ZnO,3.75 g Al(NO₃)₃·9H₂O 加入上述硝酸溶液中得到盐溶液。再称取 8 g NaOH 和 1.25 mL 68% 浓硝酸分散于 100 mL 去离子水中,配制 NaOH 和 NaNO₃ 的碱溶液。将盐溶液置于 500 mL 三口烧瓶中,通入 N₂,油浴锅加热至 40℃,取 15 mL 碱溶液于恒压漏斗中,10 min 内滴入三口烧瓶中,再取 50 mL 碱溶液快速倒入盐溶液,剧烈搅拌,最后缓慢滴加 35 mL 碱溶液,控制反应体系 pH=5,7,9,11。滴加结束后,保持 40℃持续搅拌 1 h,然后将反应体系转移至 400 W 微波反应器反应 30 min。抽滤、洗涤至滤液呈中性,80℃真空烘干 24 h,得到一系列 ZnAl-LDHs 样品,研磨过 200 目(74.16 μm)筛,备用。

(2) ZnAlCe-LDHs 的制备。

按物质的量 $n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{Al}^{3+}+\text{Ce}^{3+})$ 为 3:1, $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Ce}^{3+})$ 为 10:1,6:1,3:1,1:1,分别称取 ZnO, Al(NO₃)₃·9H₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O,分散到配制好的硝酸溶液中。按(1)中步骤,控制反应体系 pH=9,最终得到一系列 ZnAlCe-LDHs 样品,研

磨过 200 目 (74.16 μm) 筛,备用。

(3) AB 插层 ZnAlCe-LDHs (AB-ZnAlCe-LDHs) 的制备。

按物质的量 $n(\text{Zn}^{2+}) : n(\text{Al}^{3+} + \text{Ce}^{3+})$ 为 3 : 1, $n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{Ce}^{3+})$ 为 10 : 1, 称取 ZnO , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分散于配制好的硝酸溶液中, 得到盐溶液。按 $n(\text{Zn}^{2+}) : n(\text{AB})$ 为 1 : 0.5, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 称取 AB, 添加至 100 mL 去离子水中充分溶解, 添加 NaOH 至溶液 pH=7, 得到对氨基苯磺酸钠溶液, 再向所得溶液中添加 4 g NaOH, 得到碱溶液。按(1)中步骤, 控制反应体系 pH=9, 得到一系列 AB-ZnAlCe-LDHs 样品, 标记为 xAB-ZnAlCe-LDHs (x 分别为 0.5, 1, 2, 3), 过 200 目 (74.16 μm) 筛, 备用。

(4) PDA 包覆 AB-ZnAlCe-LDHs (PDA@AB-ZnAlCe-LDHs) 的制备。

取 7.88 g 三羟甲基氨基甲烷溶于 1000 mL 烧杯中, 用适量去离子水溶解, 再用 0.1 mol/L 稀盐酸调节 pH 值为 8.5, 配制得到 1 L 弱碱性缓冲溶液。取 10 g AB-ZnAlCe-LDHs 于缓冲溶液中, 超声搅拌处理分散 30 min, 按 AB-ZnAlCe-LDHs 与盐酸多巴胺质量比为 1 : 0.2 称取盐酸多巴胺, 加入 AB-ZnAlCe-LDHs 的分散液中, 超声搅拌 10 min。将混合溶液转移至水浴锅中, 控制反应温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 搅拌反应 12 h。反应完毕后抽滤、洗涤至滤液澄清透明, 80 $^{\circ}\text{C}$ 真空烘干 24 h, 得到 xPDA@AB-ZnAlCe-LDHs (x 分别为 0.05, 0.1, 0.2, 0.4), 研磨过 200 目 (74.16 μm) 筛, 备用。

(5) ABS 阻燃复合材料的制备。

按照 ZnAlCe-LDHs 与 ABS 的质量比为 2 : 8, 熔融共混 8 min, 温度为 175 $^{\circ}\text{C}$, 制备得到 ABS/ZnAlCe-LDHs 阻燃复合材料, 记为 ABS/20%ZnAlCe-LDHs。按照 AB-ZnAlCe-LDHs 与 ABS 的质量比为 2 : 8, 以上述相同条件制备 ABS/AB-ZnAlCe-LDHs 阻燃复合材料, 记为 ABS/20%AB-ZnAlCe-LDHs。按照添加质量分数 20%, 30%, 35%, 40% 称取 PDA@AB-ZnAlCe-LDHs, 以上述相同条件制备 ABS/PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 阻燃复合材料, 分别记为 ABS/20%PDA@AB-ZnAlCe-LDHs, ABS/30%PDA@AB-ZnAlCe-LDHs, ABS/35%PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 和 ABS/40%PDA@AB-ZnAlCe-LDHs。利用微型注塑机制备上述阻燃复合材料拉伸、弯曲测试样条, 设置料筒

温度为 175 $^{\circ}\text{C}$, 模具温度为 30 $^{\circ}\text{C}$, 保压时间为 10 s。使用平板压片机制备燃烧测试样条, 称取 40 g 密炼后的阻燃复合材料, 放入 3 mm 厚的模具中, 上、下板温度设定为 175 $^{\circ}\text{C}$, 压制 8 min, 冷却后取出板材, 用切割机制备 LOI 和垂直燃烧测试样条。

1.4 性能测试与表征

XRD 测试: 用 XRD 仪分析不同 LDHs 结构的样品, 扫描范围 5 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$ 。

FTIR 测试: 用 FTIR 仪分析不同 LDHs 结构的样品, 扫描范围 650~4000 cm^{-1} 。

垂直燃烧等级测试: 按照 GB/T 2408-2008 测试, 将样条垂直夹住, 在样条底部点火 5 s, 记录第一次、第二次点火后的燃烧时间和无焰燃烧时间。

LOI 测试: 按照 GB/T 2406.2-2009 测试, 将样条夹在夹具上, 通过旋钮控制氮气和氧气的比例, 控制燃烧 3 min 烧到样条 50 mm 处, 记录此时氧气的含量。

TG 测试: 氮气气氛, 升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度范围为室温到 800 $^{\circ}\text{C}$, 考察样品的 TG 和微商热重 (DTG) 曲线。

元素含量测试: 用自带 EDS 的 SEM 分析样品中的元素含量。

残炭形貌分析: 将样品放入马弗炉中在 800 $^{\circ}\text{C}$ 下燃烧 10 min 后取出, 用 SEM 观察样品微观残炭形貌。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对 ZnAl-LDHs 结构的影响

不同 pH 值下合成的 ZnAl-LDHs 的 XRD 谱图如图 1 所示。

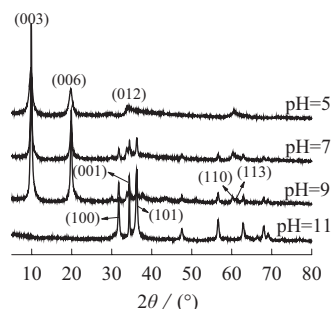


图 1 不同 pH 值下合成的 ZnAl-LDHs 的 XRD 谱图

由图 1 可知, pH=5~9 时, ZnAl-LDHs 的特征峰为 (003), (006), (012), (110) 和 (113), 具有 LDHs 的特征, 说明合成产物具备经典 LDHs 的层状结构。随着溶液 pH 值逐渐增高, ZnAl-LDHs 的 XRD 特征峰强度逐渐增强, 说明其结晶度逐渐升高, LDHs

结构特征逐渐增强, pH=9 时的特征峰强度最强。在 pH 值较低时, LDHs 的特征峰强度较弱, 是因为较低的 pH 值未能使金属离子全部生成金属氢氧化物, 生成的 LDHs 结构不完整。pH=11 时, 产物已没有 LDHs 的 XRD 特征峰。所以控制反应 pH=9, 此时合成的 ZnAl-LDHs 和标准水滑石结构一致。

2.2 Ce^{3+} 添加量对 ZnAlCe-LDHs 结构的影响

不同 Ce^{3+} 添加量的 ZnAlCe-LDHs 的 XRD 谱图如图 2 所示。

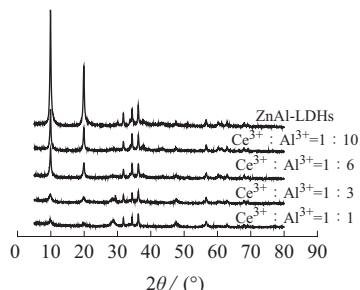


图 2 不同 Ce^{3+} 添加量的 ZnAlCe-LDHs 的 XRD 谱图

由图 2 可以看出, 不同 Ce^{3+} 添加量的 ZnAlCe-LDHs 的 XRD 谱图在 $2\theta=9.92^\circ, 19.92^\circ, 34.40^\circ, 60.26^\circ$ 和 61.14° 处均具有硝酸根型 ZnAl-LDHs 的 (003), (006), (012), (110) 和 (113) 的 XRD 特征峰, 证明制备的 ZnAlCe-LDHs 具备标准 LDHs 的层状结构。随着 Ce^{3+} 添加量的增加, ZnAlCe-LDHs 的五个特征峰强度逐渐减弱。这是因为 Al^{3+} 半径为 0.054 nm, Ce^{3+} 半径为 0.102 nm, 两者相差太大, 随着 Ce^{3+} 的引入, 部分离子半径偏小的 Al^{3+} 被替换, 层板的规整结构被破坏。当 $\text{Ce}^{3+}:\text{Al}^{3+}=1:10$ 时, ZnAlCe-LDHs 的特征峰强度最强。

2.3 AB 插层量对 AB-ZnAlCe-LDHs 结构的影响

不同 AB 插层量的 AB-ZnAlCe-LDHs 的 XRD 谱图如图 3 所示, 相应 (003) 特征峰的 2θ 及层间距见表 1。

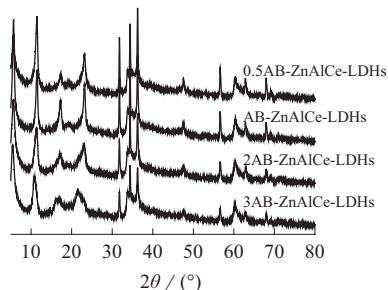


图 3 不同 AB 插层量的 AB-ZnAlCe-LDHs 的 XRD 谱图

由图 3 可以看出, 随着 AB 插层量的增加, AB-ZnAlCe-LDHs 的特征峰均发生了偏移, 2θ 由 ZnAlCe-LDHs 的 9.92° 分别转移至 $5.72^\circ, 5.68^\circ,$

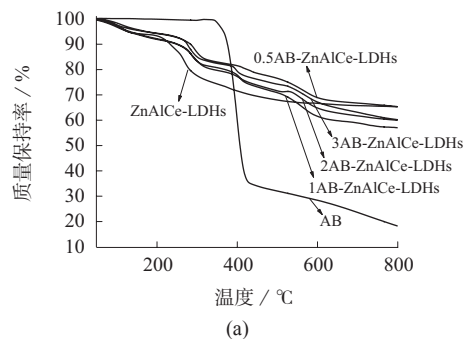
表 1 不同 AB 插层量的 AB-ZnAlCe-LDHs 的 (003) 特征峰的 2θ 及层间距数据

样品编号	$2\theta_{(003)}/(^{\circ})$	层间距 / nm
0.5AB-ZnAlCe-LDHs	5.72	1.53
AB-ZnAlCe-LDHs	5.68	1.55
2AB-ZnAlCe-LDHs	5.68	1.55
3AB-ZnAlCe-LDHs	5.46	1.62

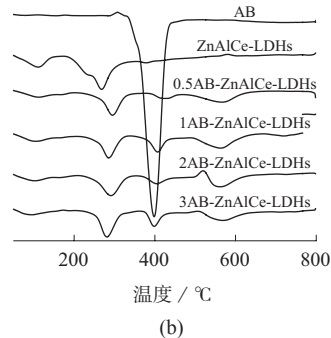
5.68° 和 5.46° , 说明 AB 均进入了 ZnAlCe-LDHs 层间。由表 1 可以看出, 0.5AB-ZnAlCe-LDHs 的层间距最小, 为 1.53 nm, 可能是对氨基苯磺酸根不足以充分填充层间空隙; AB-ZnAlCe-LDHs 和 2AB-ZnAlCe-LDHs 的层间距进一步扩大, 均为 1.55 nm; 3AB-ZnAlCe-LDHs 的层间距最大, 为 1.62 nm, 且对应 LDHs 特征衍射峰强度下降, 可能是过量对氨基苯磺酸根导致 LDHs 片层被撑开, 层状结构被破坏。

2.4 不同 AB 插层量的 AB-ZnAlCe-LDHs 的 TG 分析

ZnAlCe-LDHs, AB 和不同 AB 插层量的 AB-ZnAlCe-LDHs 的 TG 和 DTG 曲线如图 4 所示, 相应的 TG 和 DTG 数据见表 2。



(a)



(b)

a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图 4 ZnAlCe-LDHs, AB 和不同 AB 插层量的 AB-ZnAlCe-LDHs 的 TG 和 DTG 曲线

由图 4 和表 2 可以看出, 不同 AB 插层量的 AB-ZnAlCe-LDHs 有四个失重阶段, 第一阶段位于 105°C 附近, 主要是 AB-ZnAlCe-LDHs 表面吸附的水分子蒸发导致; 第二阶段位于 285°C 附近, 主要是

表2 ZnAlCe-LDHs, AB 和不同 AB 插层量的
AB-ZnAlCe-LDHs 的 TG 和 DTG 数据

样品 编号	$T_{\max 1} /$ ℃	$T_{\max 2} /$ ℃	$T_{\max 3} /$ ℃	$T_{\max 4} /$ ℃	800℃时 残炭率/%
AB	-	397.5	-	-	18.3
ZnAlCe-LDHs	119.8	278.0	-	419.3	72.0
0.5AB-ZnAlCe-LDHs	112.3	294.9	425.7	566.3	65.3
AB-ZnAlCe-LDHs	105.8	285.4	406.7	563.0	57.0
2AB-ZnAlCe-LDHs	103.3	290.6	404.7	561.6	60.0
3AB-ZnAlCe-LDHs	103.1	280.9	398.2	567.4	60.2

注: $T_{\max 1}$, $T_{\max 2}$, $T_{\max 3}$, $T_{\max 4}$ 表示不同阶段的最大失重速率温度。

AB-ZnAlCe-LDHs 层板间结晶水脱除和层板羟基脱水导致;第三阶段主要是在 405℃附近,此失重区域与 AB 的最大失重速率温度 $T_{\max 2}$ 一致,为层间 AB 热分解导致;第四阶段位于 560℃附近,该处主要是金属氧化物的进一步分解导致。不同 AB 插层量的 AB-ZnAlCe-LDHs 中, AB-ZnAlCe-LDHs 在 800℃时的残炭率最低,质量损失最大,当 AB 添加量继续增加时,2AB-ZnAlCe-LDHs 和 3AB-ZnAlCe-LDHs 的残炭率反而增大。这可能是因为过量的 AB 导致 LDHs 层板组装受阻, AB-ZnAlCe-LDHs 结构被破坏。由此可知,当物质的量 $n(\text{Zn}^{2+}) : n(\text{AB}) = 1 : 1$ 时,对氨基苯磺酸根离子的插层量最大, LDHs 层状结构最规整。

2.5 AB 插层和 PAD 包覆前后 ZnAlCe-LDHs 的 FTIR 分析

AB 插层与 PAD 包覆前后 ZnAlCe-LDHs 的 FTIR 谱图如图 5 所示。

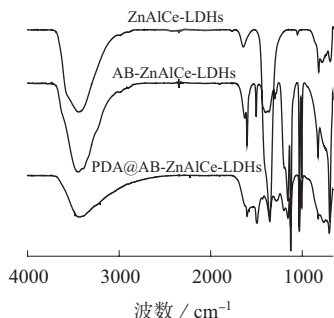


图5 AB 插层与 PAD 包覆前后 ZnAlCe-LDHs 的 FTIR 谱图

由图 5 可以看出, ZnAlCe-LDHs, AB-ZnAlCe-LDHs 和 PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 的 FTIR 谱图在 3434 cm^{-1} 处均存在很宽的吸收峰。这是因为 LDHs 内部存在大量羟基,包括层板上羟基和层间结合水羟基。ZnAlCe-LDHs 的 FTIR 谱图在 1355 cm^{-1} 处对应硝酸根吸收峰。AB-ZnAlCe-LDHs 在 1503, 1603 cm^{-1} 处存在苯环结构中 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰, 1626 cm^{-1} 处有氨基结构中 $\text{N}-\text{H}$ 的弯曲振动峰, 1298 cm^{-1} 处有 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动

峰,在 1157 cm^{-1} 和 1030 cm^{-1} 处有 $\text{S}=\text{O}$ 的对称和非对称伸缩振动峰,这些特征峰属于 AB 的特征峰。同时,在 1355 cm^{-1} 处原有的硝酸根的特征峰已几乎消失不见,说明对氨基苯磺酸根已代替硝酸根插入 ZnAlCe-LDHs 层间。能识别 PDA 的主要有苯环结构、羟基、氨基,而 AB-ZnAlCe-LDHs 中均已包含上述基团,无法区分 PDA,但 PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 苯环的 $\text{C}=\text{C}$ 、氨基的 $\text{N}-\text{H}$ 和 $\text{C}-\text{N}$ 特征峰的峰面积均增加,说明 PDA 包覆到 AB-ZnAlCe-LDHs 上。

2.6 插层 AB 和 PAD 包覆前后 ZnAlCe-LDHs 的元素含量分析

插层 AB 和 PAD 包覆前后 ZnAlCe-LDHs 的元素含量见表 3。

表3 AB 插层和 PAD 包覆前后 ZnAlCe-LDHs 的元素含量 %

样品编号	C	O	N	Al	Zn	Ce	S
AB-ZnAlCe-LDHs	30.32	43.11	3.85	4.71	13.83	0.44	3.74
PDA@AB-ZnAlCe-LDHs	48.46	30.48	3.70	3.60	10.56	0.34	2.85

ZnAlCe-LDHs 中不含有 C 和 S 元素。从表 3 可以看出, AB-ZnAlCe-LDHs 中含有 C 和 S 元素,这是由于 AB-ZnAlCe-LDHs 中的 C 和 S 是由对氨基苯磺酸根提供的。由此可知,对氨基苯磺酸根成功插入到 ZnAlCe-LDHs 的层间。PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 中的 C 含量增加,而 O, N, Al, Zn, Ce, S 元素含量减少,是由于 PDA 中的 C 含量较高, PDA 包覆后,致使 PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 中的 C 含量增加,而其它元素含量相对减小。

2.7 ABS 阻燃复合材料的力学性能分析

ABS 阻燃复合材料的力学性能见表 4。

表4 ABS 阻燃复合材料的力学性能

样品 编号	拉伸强 度 / MPa	弯曲强 度 / MPa
纯 ABS	49	80
ABS / 20%ZnAlCe-LDHs	43	70
ABS / 20%AB-ZnAlCe-LDHs	46	71
ABS / 20%PDA@AB-ZnAlCe-LDHs	49	72
ABS / 30%PDA@AB-ZnAlCe-LDHs	47	71
ABS / 35%PDA@AB-ZnAlCe-LDHs	44	69
ABS / 40%PDA@AB-ZnAlCe-LDHs	40	67

从表 4 可以看出,添加质量分数 20% 的 ZnAlCe-LDHs 时, ABS / 20%ZnAlCe-LDHs 的拉伸强度由纯 ABS 的 49 MPa 降低至 43 MPa,弯曲强度由纯 ABS 的 80 MPa 降低至 70 MPa。与 ABS / 20%ZnAlCe-LDHs 相比,经过 AB 插层改性后, ABS / 20%AB-ZnAlCe-LDHs 的拉伸强度升至 46 MPa,弯曲强度升至 71 MPa,可能是因为部分

对氨基苯磺酸根离子附着在 ZnAlCe-LDHs 表面,降低了 ZnAlCe-LDHs 表面的亲水性,一定程度上改善了 ZnAlCe-LDHs 在 ABS 中的相容性。经过 PDA 包覆后,ABS / 20%PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 的拉伸强度达到 49 MPa,弯曲强度达到 72 MPa,相比于 ABS / 20%ZnAlCe-LDHs 分别提高 14% 和 2.9%。这是由于 PDA 包覆在 ZnAlCe-LDHs 表面后,ZnAlCe-LDHs 表面羟基被包覆,表面极性降低,ZnAlCe-LDHs 颗粒之间的团聚现象降低,在 ABS 中的分散性改善,力学性能得到提升。随着 PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 添加量的增加,ABS / PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 的拉伸强度和弯曲强度均出现下降。这可能是因为 PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 添加量过多引起团聚,导致力学性能降低。

2.8 ABS 阻燃复合材料的 TG 分析

不同 PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 添加量的 ABS 阻燃复合材料的 TG 和 DTG 曲线如图 6 所示,相应数据见表 5。

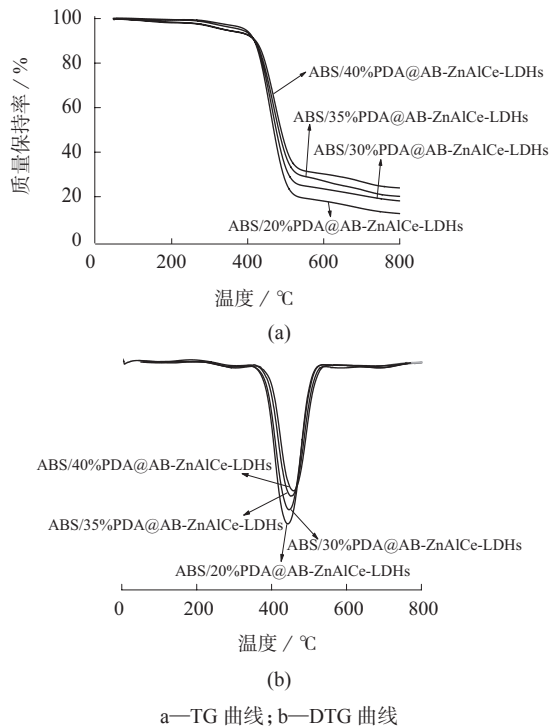


图 6 不同 PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 添加量的 ABS 阻燃复合材料的 TG 和 DTG 曲线

从图 6 和表 5 可以看出,随着 PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 添加量逐渐增加,ABS 阻燃复合材料的初始分解温度逐渐下降,这是 PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 在 290℃ 释放层间结晶水和层板羟基脱水造成的失重,PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 添加量

表 5 不同 PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 添加量的 ABS 阻燃复合材料的 TG 和 DTG 数据

样品 编号	$T_{5\%}/$ ℃	$T_{50\%}/$ ℃	$T_{\max}/$ ℃	800℃时 残炭率/%
ABS / 20%PDA@AB-ZnAlCe-LDHs	380.7	454.9	446.7	12.3
ABS / 30%PDA@AB-ZnAlCe-LDHs	368.3	461.0	449.4	17.7
ABS / 35%PDA@AB-ZnAlCe-LDHs	321.5	464.9	452.1	20.0
ABS / 40%PDA@AB-ZnAlCe-LDHs	317.5	469.1	454.3	23.6

注: $T_{5\%}$ 表示初始分解温度,即失重 5% 的温度, $T_{50\%}$ 表示失重 50% 的温度, $T_{\max}$ 表示最失重速率温度。

越大,初始失重越快。 $T_{50\%}$ 和 $T_{\max}$ 随着 PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 添加量逐渐增加而增大,当 PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 添加质量分数为 40% 时,ABS 阻燃复合材料的残炭率达到 23.6%。

2.9 ABS 阻燃复合材料的阻燃性能分析

不同 PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 添加量的 ABS 阻燃复合材料的阻燃性能见表 6,ABS / 20%ZnAlCe-LDHs 和 ABS / 35%PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 阻燃复合材料燃烧残炭的 SEM 照片如图 7 所示。

表 6 不同 PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 添加量的 ABS 阻燃复合材料的阻燃性能

样品 编号	LOI/ %	垂直燃 烧等级	发烟 情况
ABS / 20%ZnAlCe-LDHs	21.5	V-2	较少黑烟
ABS / 20%PDA@AB-ZnAlCe-LDHs	23.0	V-2	较少黑烟
ABS / 30%PDA@AB-ZnAlCe-LDHs	24.0	V-2	较少黑烟
ABS / 35%PDA@AB-ZnAlCe-LDHs	24.5	V-1	微量黑烟
ABS / 40%PDA@AB-ZnAlCe-LDHs	25.0	V-1	微量黑烟

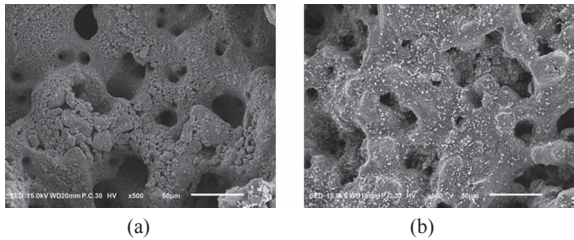


图 7 ABS / 20%ZnAlCe-LDHs 和 ABS / 35%PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 阻燃复合材料燃烧残炭的 SEM 照片

从表 6 可以看出,随着 PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 添加量的增加,ABS 阻燃复合材料的 LOI 逐渐上升,当添加质量分数为 40% 时,阻燃复合材料的 LOI 达到 25%,垂直燃烧等级达到 V-1 级,但燃烧时产生微量黑烟。由图 7 可以看出,添加 ZnAlCe-LDHs 的阻燃复合材料残炭结构疏松多孔,大块团聚,不够致密,可能是因为 ZnAlCe-LDHs 熔融共混过程中发生了团聚,燃烧时无法充分发挥阻燃效果所致。相比之下,添加 PDA@AB-ZnAlCe-

LDHs 的 ABS 阻燃复合材料燃烧时, ZnAlCe-LDHs 分解产生金属氧化物, Ce^{3+} 催化基体材料成炭, 对氨基苯磺酸根促进聚合物链脱氢成炭, 苯环结构与聚合物一起燃烧形成的炭化物, 构成炭层骨架, 形成了致密多孔炭层, 阻隔热量的传递和氧气等可燃的进入。LDHs 和 PDA 分解产生的水蒸气和含氮惰性气体稀释空气中的氧气。综上可知, PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 的添加可以提高阻燃复合材料的阻燃性能。

3 结论

(1) 当 $n(\text{Zn}^{2+}) : n(\text{AB}) = 1 : 1$ 时, AB-ZnAlCe-LDHs 的热失重残炭率最低, 对氨基苯磺酸根离子插层量最大, LDHs 层状结构最规整。

(2) PDA 包覆和 AB 插层 ZnAlCe-LDHs, 降低了 LDHs 的表面极性, 改善了其在 ABS 中的相容性, 当添加 PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 质量分数为 20% 时, ABS/PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 阻燃复合材料的力学性能得到改善, 相比 ABS/20%ZnAlCe-LDHs 的拉伸强度和弯曲强度分别提高 14% 和 2.9%。

(3) 随着 PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 添加量的增加, ABS 阻燃复合材料的阻燃性能提高。当添加 PDA@AB-ZnAlCe-LDHs 质量分数为 40% 时, ABS 阻燃复合材料的 LOI 达到 25%, 垂直燃烧等级达到 V-1 级, 燃烧生成致密多孔炭层, 但燃烧时产生微量黑烟。

(4) ZnAlCe-LDHs, AB 和 PDA 之间有良好的协同阻燃作用, 能促进形成稳定致密炭层, 提高 ABS 阻燃复合材料阻燃效果, 同时减少阻燃填料对阻燃复合材料力学性能的影响。

参考文献

- [1] 杨金兴, 王华伟, 王宁. 无卤阻燃 ABS 树脂的开发 [J]. 天津科技, 2017, 44(10): 29-32.
Yang Jinxing, Wang Huawei, Wang Ning. Development of non-halogen flame retardant ABS resin [J]. Tianjin Science & Technology, 2017, 44(10): 29-32.
- [2] 刘京, 王百年, 王宇, 等. ZnAl-LDHs 阻燃剂的改性及其在 ABS 中的应用 [J]. 化工进展, 2017, 36(z1): 361-365.
Liu Jing, Wang Bainian, Wang Yu, et al. Surface modification of flame retardant ZnAl-LDHs and its application to ABS [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(z1): 361-365.
- [3] 刘京. 复合 LDHs 型阻燃剂的制备及其在 ABS 中的应用 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2018.
Liu Jing. Preparation of LDHs compound fire retardants and its application in ABS [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2018.
- [4] 汤化伟, 尚松川, 杨保俊, 等. LDHs 的制备与改性及其在软聚氯乙烯阻燃中的应用 [J]. 现代化工, 2017, 37(12): 143-148.
Tang Huawei, Shang Songchuan, Yang Baojun, et al. Preparation and modification of LDHs and its assisting flame retardant effect in soft PVC [J]. Modern Chemical Industry, 2017, 37(12): 143-148.
- [5] 闫启东, 徐俊, 黄国波, 等. 磷氮膨胀型改性水滑石阻燃剂的制备及其阻燃 ABS 阻燃复合材料的性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(1): 143-147.
Yan Qidong, Xu Jun, Huang Guobo, et al. Preparation of hydrotalcite modified with phosphorus-nitrogen intumescent flame retardant and properties of its flame retardant [J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(1): 143-147.
- [6] 尚松川. LDHs 型复合阻燃剂的制备及其在软 PVC 中的应用 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.
Shang Songchuan. Preparation of composite LDHs flame retardants and its application in soft polyvinyl chloride [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2017.
- [7] 卜祥星, 谷晓昱, 张胜, 等. 牛磺酸插层水滑石的制备及其阻燃 EVA [J]. 塑料, 2016(4): 43-45, 49.
Bu Xiangxing, Gu Xiaoyu, Zhang Sheng, et al. Intercalation of layered double hydroxides by taurine and influences on flame retardancy of ethylene-vinyl acetate copolymer [J]. Plastics, 2016(4): 43-45, 49.
- [8] 王少卿. 镁铝、锌铝层状双氢氧化物的改性及其在聚合物中的应用 [D]. 合肥: 安徽建筑大学, 2016.
Wang Shaoqing. The modification of MgAl, ZnAl layered double hydroxides and its application in polymer [D]. Hefei: Anhui Jianzhu University, 2016.
- [9] 吴雁, 雷艳清, 刘新月, 等. 12-磷钨酸插层 MgAl 水滑石的合成、表征及催化酯化原油脱酸性能 [J]. 燃料化学学报, 2017(9): 1049-1055.
Wu Yan, Lei Yanqing, Liu Xinyue, et al. Synthesis and characterization of 12-tungstophosphoric acid intercalated MgAl layered double hydroxides and their application as esterification catalysts for deacidification of crude oil [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2017(9): 1049-1055.
- [10] 王春锋. 阻燃改性水滑石 / 聚乙烯纳米阻燃复合材料热降解与燃烧性能 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2015.
Wang Chunfeng. Thermal degradation and combustion behaviors of flame-retardant modified layered double hydroxides / polyethylene nanocomposites [D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2015.
- [11] 张宇. 纳米稀土层状双氢氧化物的可控制备及阻燃性能研究 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2011.
Zhang Yu. Research on the controllable preparation and flame-retardant properties of nano-rare earth layered double hydroxide [D].

- 3(4):1154-1162.
- [11] 陈红英,徐健蓉,刘文静,等. 黄连抗氧化活性组分的研究[J]. 食品工业科技,2014,35(18):141-143,148.
Chen Hongying, Xu Jianrong, Liu Wenjing, et al. Study on anti-oxidant activity of constituents from *Coptis chinensis*[J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(18):141-143, 148.
- [12] Yan Dan, Xiao Xiaohe, Jin Cheng, et al. Microcalorimetric investigation of the effect of berberine alkaloids from *Coptis chinensis* Franch on *Staphylococcus aureus* growth[J]. Science in China Series B: Chemistry, 2008, 51(7):640-645.
- [13] 周长征. 黄连-肉桂药对的研究综述[J]. 齐鲁药事, 2011, 30(2):109-111.
Zhou Changzheng. Review of research on drug pair of *Coptis* and *Cassia*[J]. Qilu Pharmaceutical Affairs, 2011, 30(2):109-111.
- [14] Dong Hui, Wang Nan, Zhao Li, et al. Berberine in the treatment of type 2 diabetes mellitus: A systemic review and meta-analysis[J]. Evidence-based Complementary and Alternative Medicine, 2012. doi:10.1155/2012/591654.
- [15] Wang Xionggang, Cui Lingna, Fan Shuhong, et al. Biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) antibacterial nanocomposites reinforced with MgO nanoparticles[J]. Polymers, 2021, 13. doi:10.3390/polym13040507.
- [16] 李晏乐,岳肖华,孙卫东. 中草药抑菌作用的现代研究进展[J]. 中国中医基础医学杂志, 2018, 24(6):860-862, 封四.
Li Yanle, Yue Xiaohua, Sun Weidong. Modern research progress of antibacterial effect of Chinese herbal medicine[J]. Chinese Journal of Basic Medicine in Traditional Chinese Medicine, 2018, 24(6):860-862, back cover.
- =====
- (上接第 156 页)
- Harbin: Northeast Forestry University, 2011.
- [12] 代娇娇,李再峰,温永红. 不同改性锌铝水滑石的制备及其对聚氨酯性能的影响[J]. 弹性体, 2018, 28(3):13-18.
Dai Jiaojiao, Li Zaifeng, Wen Yonghong. Preparation of modified Zn-Al layered double hydroxide and its reinforcement of polyurethane-urea[J]. China Elastomerics, 2018, 28(3):13-18.
- [13] 涂永鑫,张胜,唐武飞,等. 插层改性水滑石对聚丙烯阻燃及力学性能的影响[J]. 塑料, 2017(01):19-21, 25.
Tu Yongxin, Zhang Sheng, Tang Wufei, et al. Flammability and mechanical properties of polypropylene containing amino benzene sulfonic acid-intercalated layered double hydroxides[J]. Plastics, 2017(1):19-21, 25.
- [14] Lu Peng, Liang Shuai, Zhou Tuantuan, et al. Layered double hydroxide nanoparticle modified forward osmosis membranes via polydopamine immobilization with significantly enhanced chlorine and fouling resistance[J]. Desalination, 2017, 421:99-109.
- [15] Wang Wenjia, Wang Julin, Wang Xingguo, et al. Improving flame retardancy and self-cleaning performance of cotton fabric via a coating of in-situ growing layered double hydroxides (LDHs) on polydopamine[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 149. doi:10.1016/j.porgcoat.2020.105930.
- [16] Yang Saijiao, Liu Meiyang, Deng Fengjie, et al. A novel fluorescent DNA sensor system based on polydopamine modified MgAl-layered double hydroxides[J]. Colloid and Interface Science Communications, 2020, 37. doi:10.1016/j.colcom.2020.100294.