

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.02.025

软质聚氯乙烯阻燃抑烟研究进展^{*}

徐定红¹,李杨俊¹,朱建华¹,何敏²,刘智峰²,梁鑫²

(1. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心,贵阳 550014; 2. 贵州大学材料与冶金学院,贵阳 550025)

摘要:综述了软质聚氯乙烯中所添加的无机与有机两大类阻燃抑烟剂的研究进展,并对该领域的发展方向进行了预测。

关键词:软质;聚氯乙烯;阻燃;抑烟

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)02-0101-03

Progress on Research of Flame Retardant and Smoke Suppression in Soft Polyvinyl Chloride

Xu Dinghong¹, Li Yangjun¹, Zhu Jianhua¹, He Min², Liu Zhifeng², Liang Xin²

(1. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China;

2. School of Materials Science and Metallurgical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The research developments of inorganic and organic flame retardants and smoke suppression in soft polyvinyl chloride system were introduced, and the development trends of flame retardant was foreseen.

Keywords: soft; PVC; flame retardant; smoke suppression

我国经济持续快速增长推动了聚氯乙烯(PVC)需求持续上升,2010年表观消费量已达到1219.8万t^[1]。PVC一般分为硬质和软质两种,硬质PVC本身具有自熄性,软质PVC为提高其加工性能、可塑性和降低其硬度,加入了大量的增塑剂从而使体系的阻燃性能大大降低,使得其失去阻燃特性,甚至成为易燃材料,燃烧时产生的有毒有害卤素气体更有使人窒息的危险。为此,对软质PVC进行阻燃抑烟研究已成为热点。目前国内外学者主要利用无机与有机两大类阻燃抑烟剂对软质PVC进行阻燃抑烟改性。

1 无机阻燃抑烟剂

无机阻燃剂主要包含无机阻燃金属系、硼系、硅系、氮磷系阻燃剂,大多数具有阻燃性能的同时,兼具抑烟效果,其中无机阻燃金属系是软质PVC较为常用的阻燃抑烟剂^[2]。目前,国内外学者一般采取包覆改性、复配混合、纳米细化、制备新型无机阻燃抑烟剂等方法提高其阻燃抑烟的效果。

1.1 包覆改性

包覆改性可提高无机阻燃抑烟剂与PVC基体的相容性,在提高材料阻燃抑烟性能的同时,可有效保持材料的力学性能。杨玲^[3]通过共沉淀法制备羟基锡酸锌(ZHS)包覆微米级Mg(OH)₂粒子,将其应用到软质PVC材料中,虽然Mg(OH)₂表面包覆不均匀,但对比于Sb₂O₃,ZHS的单独使用和ZHS与Mg(OH)₂的机械共混使用样品,ZHS包覆MH对PVC电缆材料有良好的阻燃抑烟作用,使材料烟密度显著降低,热释放速率减小,热解温度升高而残余物量增多;对

其机理研究发现,阻燃主要通过凝聚相作用机理实现,ZHS中的金属元素,在PVC的热解初期可促进PVC主链上多烯结构的交联进而形成具有隔离作用的炭层,同时伴有气相作用机理。吴小琴等^[4]采用蜜胺树脂、硼酸锌双层囊材包覆红磷制得微胶囊红磷,添加6份即可使材料的垂直阻燃性能达V-0级。随着微胶囊红磷颗粒粒径减小,材料氧指数增大,拉伸强度和断裂伸长率有所提高。尹建军等^[5]比较不同改性剂对碱式MgSO₄晶须的改性效果,发现采用钛酸脂的改性效果最好,随着软质PVC材料中改性晶须含量的增加,复合体系的氧指数逐渐增大,拉伸强度和断裂伸长率有所降低,改性晶须的添加量为60份时,材料的综合性能较好。刘立华^[6-7]通过透射电镜(TEM)对改性前后的Mg(OH)₂进行观察,发现包覆改性后Mg(OH)₂的比表面积有所增大,在软质PVC体系中有较好的相容性和分散性;通过热重(TG)测试,发现在314~430℃范围内,改性Mg(OH)₂失重27.5%;添加40份改性Mg(OH)₂,体系的氧指数由25.5%提高到27.7%,拉伸强度由23.6 MPa微降至18.6 MPa。苑会林等^[8]对各类阻燃剂[如Al(OH)₃,Mg(OH)₂,锑系、磷系、硼系、钼系]进行偶联处理,后填充至软质PVC中。发现经偶

^{*} 贵州省科学技术基金项目[黔科合J字(2010)2012号]、贵州省科技人员服务企业行动项目(2009GJF20023)、国家大学生创新性实验计划项目(贵大国创字2010030)

联系人:何敏,副教授,硕士生导师,从事聚合物共混改性研究

收稿日期:2012-01-08

联剂处理过的阻燃剂,由于增强了与基体的界面结合力,力学性能得到改善,阻燃抑烟性能也有所提高。徐建中等^[9]发现锡酸锌包覆碳酸钙添加量为10份时,和 Sb_2O_3 阻燃PVC具有相同的氧指数,当添加量为20份时,前者的氧指数比后者的高3%,烟密度低约10%。

1.2 复配混合

研究学者倾向于将多种无机阻燃抑烟剂复配作为软质PVC的阻燃抑烟剂使用,其中多为镁系、铝系、过渡金属系与氮磷系复配。刘志璋等^[10]发现在 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 配比为1:1时,在软质PVC体系的阻燃效果最好,采用硼酸锌作为辅助阻燃剂能进一步提高材料的阻燃性能,添加8份硼酸锌时效果最佳。田春明等^[11-12]发现 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复配使用是软PVC材料的较为理想的阻燃抑烟剂,采用硅烷类偶联剂可使材料同时具有良好的力学性能;添加金属配合物能进一步促进PVC在燃烧过程中固相成炭,提高阻燃抑烟的效果,其中Fe、Ni配合物提高氧指数效果较好,Ni和Cu配合物改善抑烟效果最佳。黄兆阁等^[13]利用硼酸锌、氧化锑和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的阻燃抑烟协同效应成功制备出低烟低卤的PVC电缆料,发现 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的添加量以60份为最佳,硼酸锌可与 Sb_2O_3 起协同作用,使阻燃效果更显著,明显降低发烟量。刘辉机等^[14]制备软质PVC电缆料时发现PVC燃烧时, Sb_2O_3 能与PVC反应生成 SbOCl 、 SbCl_3 捕捉自由基,隔绝空气,促使PVC炭化; MoO_3 可与PVC形成残炭,覆盖在聚合物表面;磷酸三甲苯酯受热时分解成磷酸,磷酸受热又生成聚偏磷酸,能促使聚合物表面脱水形成一层致密的碳化膜,这三者结合使用,具有更优良的阻燃和抑烟效果,同时材料的力学性能也得到较好的保留。赵鸥等^[15]研究发现铁化物和锑化物在ABS/PVC共混物燃烧过程中,对增加烧焦物的形成有促进作用,可以提高共混物的阻燃能力,并且两者抑烟协同作用突出。王海等^[16-17]使用 SnO_2 作为 Sb_2O_3 的替代品,用廉价的 SiO_2 作 SnO_2 的增效剂和协同剂,不但有良好的阻燃抑烟效果,而且产品的成本进一步降低,PVC氧指数比未添加 SiO_2 的增加5.5%,残炭率增加4.1%,烟密度降低16.4%。吴小琴等^[4]发现微胶囊红磷/氢氧化铝、微胶囊红磷/氢氧化镁和微胶囊红磷/硼酸锌二元复配体系具有良好的阻燃协效作用。微胶囊红磷/三氧化铝、微胶囊红磷/二茂铁、微胶囊红磷/硼酸锌二元复合体系有良好的抑烟协效作用。微胶囊红磷/硼酸锌、微胶囊红磷/金属氢氧化物复合体系有很好的阻燃和抑烟协效作用。

此外,无机化合物和酸式盐的复配使用也可提高材料的阻燃抑烟性能。魏昭荣等^[18]采用 MoO_3 、磷酸、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 制得的磷酸钙作为阻燃抑烟剂,加入到PVC中,对比常用的阻燃抑烟剂发现,加入磷酸钙的PVC材料的氧指数达

到了27.1%,有焰燃烧的烟密度为 $297 \text{ m}^2/\text{kg}$,无焰燃烧的烟密度为 $351 \text{ m}^2/\text{kg}$ 。王建荣等^[19]发现锡酸锌是热稳定性好、无毒、对呼吸系统及皮肤无刺激的阻燃剂,耐热温度可达 600°C ,添加15份锡酸锌可使烟密度由 $663.4 \text{ m}^2/\text{kg}$ 降为 $215.5 \text{ m}^2/\text{kg}$,是添加等量 Sb_2O_3 试样的36.5%。J. Z. Xu等^[20]指出锡酸锌能在软质PVC燃烧过程中起凝聚相和气相的作用,在凝聚相中具有Lewis酸的功能。低熔点的硫酸盐是性能优良的阻燃消烟剂,如添加量至40份,软质PVC燃烧过程中的烟密度可下降45%,并且硫酸盐对PVC力学性能的影响也比其他填料小。C. M. Tian^[21]对硫酸盐的阻燃与抑烟机理分析,发现在适当温度下熔融时,硫酸盐可有效地保护PVC降解过程中形成的残炭,从而提高残炭率,提高阻燃与消烟性能。田春明等^[22]发现当软质PVC中含有40份低熔点硫酸盐(LMSG)时,烟密度等级SDR值可以减少到45%。仇元龙、毛爱民^[23-24]用金属氧化物固溶体作为增塑PVC的有效阻燃消烟添加剂,在 Sb_2O_3 存在下,固溶体与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 有明显的协同效应,与 CaCO_3 无协同效应。固溶体的含量对热分解温度有明显影响,高 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 添加量将使加工困难,且损害材料的力学性能及电性能。考虑到材料的综合性能,在配方中推荐采用固溶体2份, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 25份的配比。李定华等^[25]发现硼酸锌(ZB)和 Fe_2O_3 、 Sb_2O_3 复配使用能够有效改善软质PVC体系的阻燃与抑烟性能。

1.3 纳米细化

研究发现,软质PVC的阻燃抑烟剂颗粒粒径越小,阻燃和抑烟的效果越好。因此,纳米级阻燃抑烟剂的开发成为新的研究热点。刘立华等^[26]将制备出的粒径大约200 nm的超细立方晶锑白应用到软质PVC中,发现可以大幅度提高材料的阻燃性能。赵维合成的改性纳米水滑石(LDH)是一类具有层状结构的复合金属氧化物,其中含有结晶水、羟基和 CO_3^{2-} ,并且其层板间含有碱性位。典型的水滑石类化合物为 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,其层间存在部分水分子,这些水分子可在不破坏层状结构的条件下去除,而LDH层间受热脱出 H_2O 及羟基分解产生的水分均能稀释空气中的氧和聚合物分解生成的可燃性气态产物; $\text{MgAl}-\text{CO}_3-\text{LDH}$ 结构中的 CO_3^{2-} 受热分解放出的 CO_2 同时利于阻隔氧气而达到阻燃效果;此外,LDH层板上含有碱性位,对酸性气体具有吸附作用。因此,LDH的特殊结构能够表现出阻燃抑烟性能^[27]。郑秀婷等^[28-29]添加3~5份LDH就使软质PVC燃烧的最大烟密度下降30%~50%,且材料的力学性能与添加LDH前相比几乎无变化。在100份软质PVC中加入40份LDH,氧指数提高至28.8%,垂直燃烧可达到UL94 V-0级,同时该材料具有优良的抗点燃性能。王庆国等^[30]先用氯丁胶乳处理纳米陶土制得无卤阻燃填料(FR1),再用FR1和硅

氧石粉填充改性 PVC,这种纳米材料的阻燃抑烟性明显高于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 填充的 PVC。

1.4 制备新型无机阻燃抑烟剂

张博等^[31]以硫酸锌、铝酸钠、乙二醇为原料自制具有尖晶结构的铝酸锌,添加 1.5% 铝酸锌的软 PVC 样品的氧指数可达 29.8%,吸光度降至 53.0%,原因是在受热过程中铝酸锌催化样品表面成炭,进而提高了 PVC 的热降解温度,增强了软质 PVC 的热稳定性。

2 有机阻燃抑烟剂

目前,科研人员已成功制备出一批新型软质 PVC 用有机阻燃抑烟剂,其添加量小,阻燃效果较好,并且与 PVC 基体具有良好的相容性。杨玲等^[32]通过离子交换反应将铜离子负载在蒙脱土上,采用十六烷基三甲基溴化铵对载铜蒙脱土进行有机改性自制有机改性载铜蒙脱土,用量仅为 PVC 的 3% 时,材料的垂直燃烧即可达到 V-0 级。郭栋等^[33]研究发现八钨酸蜜胺(Kc)与 Cu_2O 、 Fe_2O_3 都存在对 PVC 的协同抑烟作用,但协同阻燃效果不甚明显。S. K. Sharma^[34-35]合成的金属基有机复合物具有优良的阻燃抑烟效果,阻燃剂具有不向材料表面渗出的优点,尤其配方中同时加入磷酸酯类增塑剂时,能进一步提高软质 PVC 的阻燃性,降低材料的生烟量。E. R. Griffin^[36]开发出乙烯基共聚树脂(ECR)作为高分子质量的阻燃抑烟剂,添加 ECR 后的软质 PVC 生烟量减小,强度和低温柔性提高,解决了添加阻燃剂使 PVC 在强度和柔性方面损失及液体添加剂使 PVC 发烟量增加的问题。唐晓杰等^[37]发现 PE-C 对 PVC 有一定的交联成炭作用,能够在一定程度上提高复合材料的阻燃抑烟性能。

3 结语

从有关软质 PVC 用阻燃抑烟剂的研究中发现,包覆改性、复配混合、纳米细化已经成为较为常用的研究手段,但制备新型阻燃抑烟剂的研究较少。伴随我国城市化进程,公共措施和安居工程发展迅速,建筑物内外装饰和居室的电气化使得软质 PVC 材料遍布于整个建筑物,软质 PVC 用阻燃抑烟剂将朝着持久、高效、环保、低毒的方向发展。

参考文献

- [1] 北京中期期货经纪有限公司. 北京中期 2010 年 PVC 年报, 2011.
- [2] 国占生,等. 衡水学院学报,2007,9(1): 93-96.

- [3] 杨玲. 消防科学与技术,2010,29(8): 685-688.
- [4] 吴小琴,等. 现代塑料加工应用,2005,17(5): 32-36.
- [5] 尹建军,等. 兰州理工大学学报,2009,35(3): 21-24.
- [6] 刘立华. 塑料科技,2010(2): 89-93.
- [7] 刘立华,等. 现代塑料加工应用,2008,20(3): 42-45.
- [8] 苑会林,等. 聚氯乙烯,2005(5): 21-25.
- [9] 徐建中,等. 塑料,2006,35(2): 22-26.
- [10] 刘志璋,等. 辽宁化工,2005,34(3): 108-110.
- [11] 田春明,等. 河北大学学报: 自然科学版,2004,24(4): 263-267.
- [12] 田春明,等. 中国塑料,2003,17(8): 75-79.
- [13] 黄兆阁,等. 塑料科技,2003(6): 4-6.
- [14] 刘辉机,等. 中国塑料,2002,16(2): 72-74.
- [15] 赵鸥,等. 聚氯乙烯,2004(2): 31-33.
- [16] 王海,等. 中国塑料,2005,19(6): 86-90.
- [17] Wang Hai. Journal of Fire Sciences,2006,24(3): 195-210.
- [18] 魏昭荣,等. 塑料工业,2005,33(1): 52-54.
- [19] 王建荣,等. 中国塑料,2003,17(4): 76-78.
- [20] Xu J Z, et al. Journal of Applied Polymer Science,2005,98(3): 1469-1475.
- [21] Tian C M, et al. Journal of Vinyl & Additive Technology,2003,9(2): 69-80.
- [22] 田春明,等. 中国塑料,2003,17(2): 84-89.
- [23] 仇元龙. 塑料助剂,2006,57(3): 36-38.
- [24] 毛爱民. 现代塑料加工应用,2006,18(1): 12-14.
- [25] 李定华,等. 首都师范大学学报,2007,28(5): 33-36.
- [26] 刘立华,等. 化工科技市场,2009,32(7): 35-36.
- [27] 周盾白,等. 聚氯乙烯,2006(4): 1-6.
- [28] 郑秀婷,等. 塑料工业,2002,30(5): 40-41.
- [29] 郑秀婷,等. 塑料,2004,33(3): 62-66.
- [30] 王庆国,等. 中国塑料,2002,16(3): 63-64.
- [31] 张博,等. 塑料助剂,2008(1): 36-39.
- [32] 杨玲,等. 中国塑料,2010,24(10): 39-42.
- [33] 郭栋,等. 高分子材料科学与工程,2001,17(3): 87-91.
- [34] Sharma S K, et al. Fire Technology,2004,40(4): 385-398.
- [35] Sharma S K, et al. Journal of Fire Sciences,2007,25(5): 447-466.
- [36] Griffin E R. Society of Plastics Engineers Technical Papers, Conference Proceedings,2000(1): 3357-3361.
- [37] 唐晓杰,等. 浙江理工大学学报,2011,28(1): 1-5.

聚氨酯软组织修复网面向市场销售

Biomerix 公司 1 月 10 日宣布,其为疝气、软组织缺陷和筋膜缺陷研制的新型聚氨酯复合网格 ASSURE 产品获得了 CE 标志认证,将面对欧洲市场以及全球各地的商业医疗市场进行销售。

ASSURE 产品有三层结构组成,能够为疝气或软组织缺

陷修复提供一个临时架桥。第一层是由 Biomerix 公司研制的生物材料,一种类似于人体细胞外基质生物结构的合成聚氨酯组织组成,主要功能是用来支撑组织的修复和再生。第二层材料是聚丙烯单丝丝网,为整个系统提供持久和灵活的机械支持。第三层由吸收性乳酸己内酯共聚物组成,这种材料能够与内脏直接接触。(中塑在线)