

# 聚氯乙烯/蛭石复合材料的阻燃性能研究

虞华东,姚跃飞,魏亚兵

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室,杭州 310018)

**摘 要:**为使聚氯乙烯(PVC)/蛭石复合材料的阻燃性能达到 GB 8624—2012 标准中的 B1 级( $\text{LOI} \geq 32.0\%$ ),在复合材料中混入钢渣粉或硫酸钡固体填料,并添加阻燃剂羟基锡酸锌(ZHS)。实验结果显示:当 PVC 与蛭石的质量比为 100:125 时,该复合材料的极限氧指数(LOI)值为 26.8%,随着蛭石用量增加,LOI 值增加不明显。然而,在  $m(\text{PVC}):m(\text{蛭石})=100:125$  的混合比基础上,混入耐燃的钢渣粉(SSP)固体填料,发现  $m(\text{PVC}):m(\text{蛭石}):m(\text{SSP})=100:125:300$  为最优混合比,LOI 值为 29.6%;将 SSP 替换成另一种固体填料硫酸钡( $\text{BaSO}_4$ )后,即  $m(\text{PVC}):m(\text{蛭石}):m(\text{BaSO}_4)=100:125:300$  时,LOI 值为 31.0%。在该基础上,继续添加阻燃剂羟基锡酸锌(ZHS),当  $m(\text{PVC}):m(\text{蛭石}):m(\text{BaSO}_4):m(\text{ZHS})=100:125:300:8$  时,该复合材料的 LOI 值为 35.8%,达到了预期阻燃效果。

**关键词:** 聚氯乙烯/蛭石;复合材料;阻燃;硫酸钡;混合比

**中图分类号:** TS103.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851(2016)01-0041-06 **引用页码:** 010204

## 0 引言

聚氯乙烯(PVC)/蛭石复合材料是一种新型的隔音材料<sup>[1]</sup>,在其加工过程中需要加入增塑剂等助剂,使其极限氧指数急剧下降,有时甚至降低至 21%以下<sup>[2]</sup>,所以很容易引起火灾,从而给人们的生活、生活带来了很大的安全隐患。为了能更好地使其应用于建筑、工业领域,研究提高其阻燃抑烟性能具有十分重要的意义。蛭石是一种层状结构含镁的水铝硅酸盐次生变质矿物,具有不燃、无烟、无毒、无味等优点<sup>[3-4]</sup>,受热时失水膨胀,体积可迅速增大 8~15 倍,最高可达 30 倍,失水膨胀后称为膨胀蛭石,具有阻燃、质轻、吸音、导热系数低等优点,是一种优良的防火材料<sup>[5]</sup>。

本文将通过添加不同含量的蛭石,探究其对蛭石/聚氯乙烯基复合材料的极限氧指数(LOI)影响和阻燃机理。并且,在不添加阻燃剂的情况下,填充耐燃性能优良的钢渣粉(SSP)与硫酸钡( $\text{BaSO}_4$ ),改善 PVC/蛭石复合材料的阻燃性能影响。最后,添

加少量的阻燃剂羟基锡酸锌(ZHS),期望复合材料的阻燃性能达到建筑领域标准 GB8624—2012 的使用要求,即 B1 级( $\text{LOI} \geq 32.0\%$ )。目前,最常见的研究阻燃性能的方法主要有极限氧指数法(LOI)和热重分析法(TG-DTG)<sup>[6]</sup>等。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与仪器

实验原料:聚氯乙烯(PVC,杭州电化有限公司);邻苯二甲酸二辛脂(DOP,无色透明,较黏稠,山东晨曦集团有限公司);环氧大豆油(ESO,上海九邦化工有限公司);氯化石蜡(CP-52 型,胶州富田化工有限公司);蛭石(80 目,麻城东懋矿业有限公司);硫酸钡(300 目,山东振华工业有限公司);钢渣粉(SSP,80 目,济南鲁阳金属材料有限公司);羟基锡酸锌( $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ ,广州喜嘉化工有限公司)。

主要仪器:高速混合机(SHR-5A 型,青岛瑞利仪器设备有限公司);双辊开炼机(SK-160 型,武进协昌机械有限公司);平板硫化机(XLB25-D 型,浙

收稿日期:2015-03-24

作者简介:虞华东(1989—),男,浙江杭州人,硕士研究生,主要从事现代新型纺织技术方面的研究。

通信作者:姚跃飞,E-mail:yfyao@zstu.edu.cn

江双力集团星力橡胶机械制造有限公司);热重分析仪(Pyris 1型,美国 PerkinElmer 公司);氧指数测定仪(HC-2CZ型,南京上元分析仪器有限公司);扫描电镜(JSM-5610LV型,日本电子 JEOL 公司)。

## 1.2 试样制备

### 1.2.1 聚氯乙烯/蛭石复合材料

将所含物质按照其质量比 PVC : DOP : CP-52 : ESO : 稳定剂 : 蛭石 = 100 : 40 : 20 : 6 : 2 :  $x$ , 其中  $x$  是变量,在高速混合机中混合均匀(搅拌正转反转各 3 次,每次 5 min, 800 r/min),然后出料,经过双辊开炼机开炼(温度 145 °C),最后经平板硫化机模压成型(温度 145 °C,压力 2.5 MPa,时间 5 min),裁剪成实验所需尺寸待用,具体各个样品配方如表 1 所示。

表 1 聚氯乙烯/蛭石复合材料配方 份

编号	PVC	蛭石
1	100	0
2	100	25
3	100	50
4	100	75
5	100	100
6	100	125
7	100	150

注:各物质参照聚氯乙烯 100 份为基准进行配比,DOP 40 份,CP-52 20 份,ESO 6 份 稳定剂 2 份。

### 1.2.2 填充固体填料

在 1.2.1 的基础上,按照配比(质量比)PVC : DOP : CP-52 : ESO : 稳定剂 : 蛭石 : 固体填料 = 100 : 40 : 20 : 6 : 2 : 125 :  $y$  进行配料,其中  $y$  是变量,代表 SSP、BaSO<sub>4</sub> 的份数,实施 1.2.1 相同步骤。具体各个样品配方如表 2、表 3 所示。

表 2 填充固体填料 PVC/SSP、PVC/BaSO<sub>4</sub>

复合材料配方 份

编号	PVC	BaSO <sub>4</sub>	SSP
8	100	0	100
9	100	0	200
10	100	0	300
11	100	0	400
12	100	100	0
13	100	200	0
14	100	300	0
15	100	400	0

注:各物质参照聚氯乙烯 100 份为基准进行配比,DOP 40 份,CP-52 20 份,ESO 6 份 稳定剂 2 份。

表 3 PVC/蛭石 BaSO<sub>4</sub>、PVC 蛭石/SSP

复合材料配方 份

编号	PVC	蛭石	BaSO <sub>4</sub>	SSP
16	100	125	0	100
17	100	125	0	200
18	100	125	0	300
19	100	125	0	400
20	100	125	400	0
21	100	125	300	0
22	100	125	200	0
23	100	125	100	0

注:DOP 40 份,CP-52 20 份,ESP 6 份 稳定剂 2 份。

### 1.2.3 填充阻燃剂 ZHS

在前两步的基础上,按照配比(质量比)PVC : DOP : CP-52 : ESO : 稳定剂 : 蛭石 : BaSO<sub>4</sub> : ZHS = 100 : 40 : 20 : 6 : 2 : 125 : 300 :  $z$ , 其中  $z$  是变量,代表 ZHS 的份数,实施的实验步骤与 1.2.1 相同,其具体配方如表 4 所示。

表 4 ZHS 填充 PVC/蛭石/BaSO<sub>4</sub> 复合材料配方 份

编号	PVC	蛭石	BaSO <sub>4</sub>	ZHS
24	100	125	300	2
25	100	125	300	4
26	100	125	300	6
27	100	125	300	8
28	100	125	300	10

注:DOP 40 份,CP-52 20 份,ESP 6 份 稳定剂 2 份。

## 1.3 性能测试

极限氧指数的测试:按照 GB/T 2406 — 1993 《塑料燃烧性能试验方法氧指数法》进行;样品规格,长 100 mm,宽 6.5 mm,高 1.5~3.0 mm。

TG-DTG 的测试:热重分析在氮气气氛中进行,以  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为参照物,流速为 20 mL/min,升温速率为 20 °C/min,温度范围为 20~650 °C。

观察微观结构(SEM):对燃烧后的残碳镀金,然后观察其微观结构,镀金时间大约为 15 min,电压为 3 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PVC/蛭石复合材料的阻燃性能

图 1 是不同含量蛭石与聚氯乙烯复合而成材料的 LOI 值曲线。从图 1 可以看出,在不同配比的条件下,随着蛭石含量的增加,样品的 LOI 值随之增大,其中当蛭石用量为 150 份时,样品的 LOI 值达到了最大值,为 27.0%,较纯 PVC 材料提高了 17.4%。从图 1 还可看出,当蛭石含量超过 100 份时 LOI 值增幅不太明显,其配比为 125 份和 150 份时,样品的 LOI 值相差不大。

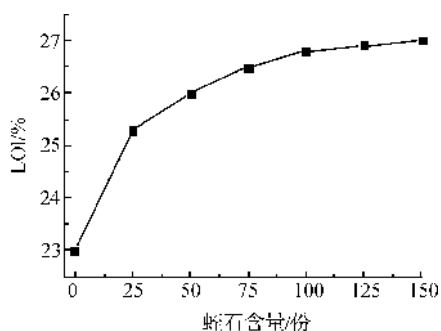


图1 蛭石含量对 PVC/蛭石复合材料 LOI 值的影响

图2为纯PVC材料及填充125份蛭石后PVC复合材料燃烧后残碳的扫描电镜照片。由图2可知,纯PVC材料燃烧后的残碳表面分布较多的孔洞,结构不紧密,这说明了PVC降解明显;而填充蛭石后的PVC复合材料燃烧后,其残碳表面结构密实,形成了明显的致密保护层<sup>[7]</sup>,有效地降低了PVC基材在高温情况下的分解速率,体现了较好的阻燃性能。

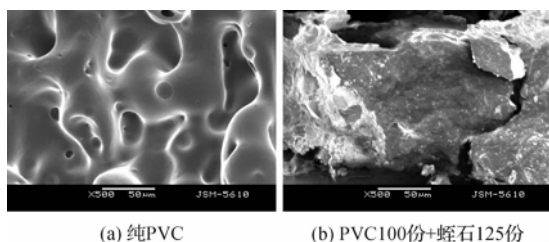


图2 纯PVC材料与添加蛭石后复合材料燃烧残碳形貌

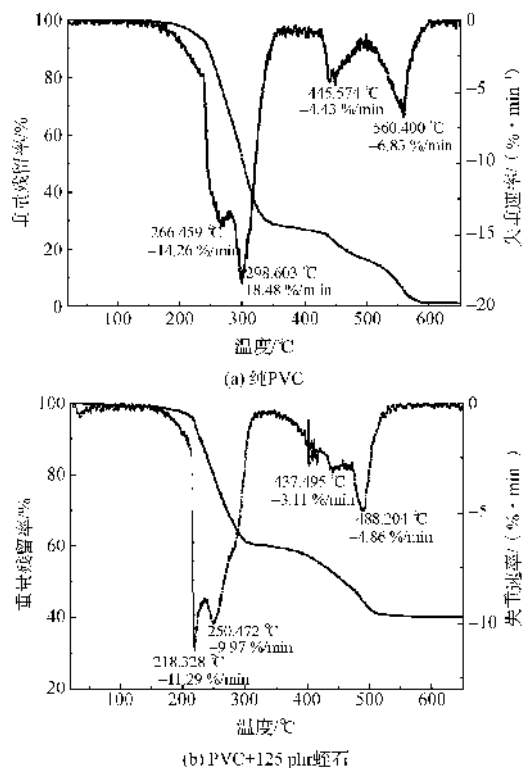


图3 蛭石填充体系的 TG-DTG 曲线

图3为纯PVC复合材料以及加入蛭石含量为125份PVC/蛭石复合材料的TG-DTG曲线。从图3(a)曲线可以看出,纯PVC的热降解主要有2个阶段组成:第一阶段大致发生在230~330℃,主要是增塑剂受到高温而分解以及PVC受热脱去HCl,失重明显;第二阶段发生在440~560℃,主要是PVC脱HCl后结构的重整和碳骨架的断裂,失重不大,主要是结晶、交联和芳环化等反应<sup>[8]</sup>。

与纯PVC复合材料的DTG曲线作比较,加入蛭石含量125份的PVC/蛭石复合材料的第一阶段的失重量(41%)较纯PVC材料(69%)明显降低,650℃下最终残炭量(40.11%)较纯PVC复合材料(2.34%)明显提高。从热失重峰上看,加入含量为125的蛭石后,材料第一、二、三和四峰温度都提前,但失重速率都降低。这些表明,填充蛭石以后,复合材料的热降解性能发生了很大的变化,由于蛭石的膨胀性以及耐热性贡献<sup>[3-5]</sup>,复合材料的阻燃性能大大提高。

## 2.2 填充 SSP、BaSO<sub>4</sub> 后 PVC 材料的阻燃性能

为了考察固体填充物对蛭石/聚氯乙烯基复合材料的阻燃性能影响,首先对PVC材料进行单独填充BaSO<sub>4</sub>和SSP,并考察其LOI曲线,结果见图4。从图4可以看出,填充SSP、BaSO<sub>4</sub>后都能对PVC材料的阻燃性能起到提升作用。随着固体填料填充量的增加,两者的LOI值均有所提升;然而,在其用量达到一定值后,LOI值并不随其用量的增加而增加,而是趋于一个定值。通过对比不难发现,填充BaSO<sub>4</sub>后的PVC材料阻燃性能较填充SSP后的稍优,这主要由于BaSO<sub>4</sub>的熔点相对较高,使材料不容易燃烧。

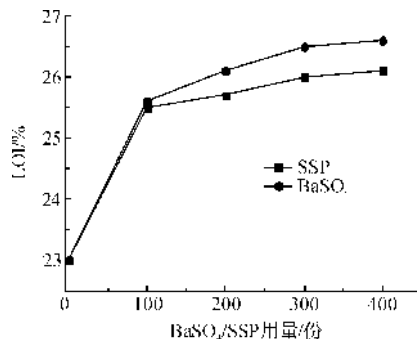
图4 固体填料 SSP、BaSO<sub>4</sub> 含量对复合材料 LOI 值的影响

图5为PVC/SSP和PVC/BaSO<sub>4</sub>复合材料的TG和DTG曲线。由曲线图5(a)可知,从失重来看,PVC/SSP复合材料的第一阶段失重为39%,较纯PVC复合材料(69%,见图3)要小,而最终残炭量为40%,较纯PVC复合材料要大;从热失重峰上

来看,PVC/SSP复合材料的第一阶段的两个峰的温度都比纯PVC复合材料提前。说明加入了SSP填料,加速了PVC中HCl的分解挥发。这是因为SSP含量为铁与一些其他物质,其中含有丰富的过渡金属氧化物,根据Kroenke等<sup>[9]</sup>专家提出的还原偶合理论,认为过渡金属氧化物会使PVC分子链在热降解过程中更早地发生交联反应,加速了PVC的降解,使HCl更早地挥发。

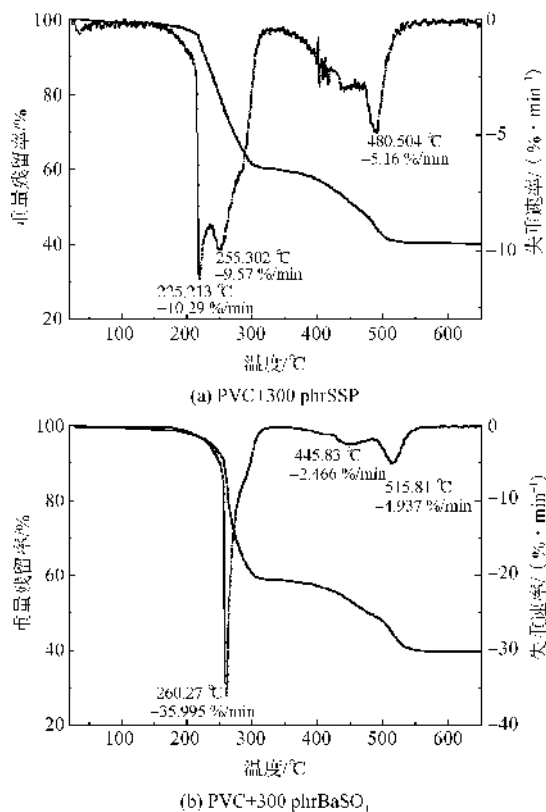


图5 固体填料填充PVC材料的TG-DTG曲线

由曲线图5(b)可知,从失重来看,PVC/BaSO<sub>4</sub>复合材料的第一阶段失重为42%,较纯PVC复合材料(69%,见图3)要小很多,而最终残炭量为41%,较纯PVC复合材料要大很多;从热失重峰上看,填充BaSO<sub>4</sub>后第一阶段的失重峰为3个,温度较纯PVC复合材料都提前,这些说明填充BaSO<sub>4</sub>后,有助于PVC提早脱去HCl,后期会加强PVC材料的成炭作用,有利于阻燃和消烟。

### 2.3 PVC/蛭石/SSP与PVC/蛭石/BaSO<sub>4</sub>复合材料的阻燃性能

综合考虑材料的加工难易程度、阻燃性能、生产成本等因素,选用蛭石含量为125份的条件下,在不添加阻燃剂的情况下,填充SSP、BaSO<sub>4</sub>固体填料,以期在降低PVC材料成本的同时,改进材料的阻燃性能,测得的LOI值见图6。

从图6可以看出,填充SSP、BaSO<sub>4</sub>均能提高蛭石/聚氯乙烯及复合材料的阻燃性能,表明蛭石与固体填料之间存在着协同作用。通过对比不难发现,填充BaSO<sub>4</sub>表现出更显著的阻燃效果,LOI值达到31.0%,较纯PVC样品提高了34.8%,比蛭石/PVC基复合材料也有所增加;而填充SSP后材料的LOI值只能达到29.6%。

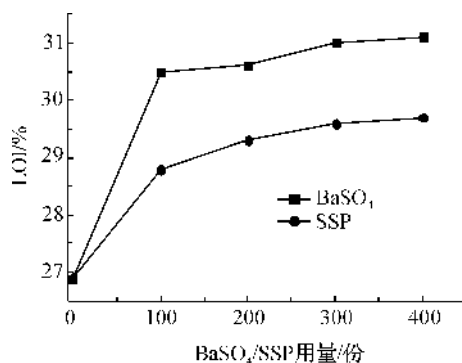


图6 BaSO<sub>4</sub>、SSP含量对蛭石/聚氯乙烯复合材料LOI值的影响

图7是填充300份BaSO<sub>4</sub>和SSP后蛭石/聚氯乙烯复合材料的TG-DTG曲线。由图7(a)可知,从失重来看,BaSO<sub>4</sub>填充PVC/蛭石材料的第一阶段失重为21%,较纯PVC复合材料(69%,见图3)要小很多,而最终残炭量为70%,较纯PVC复合材料要大很多。

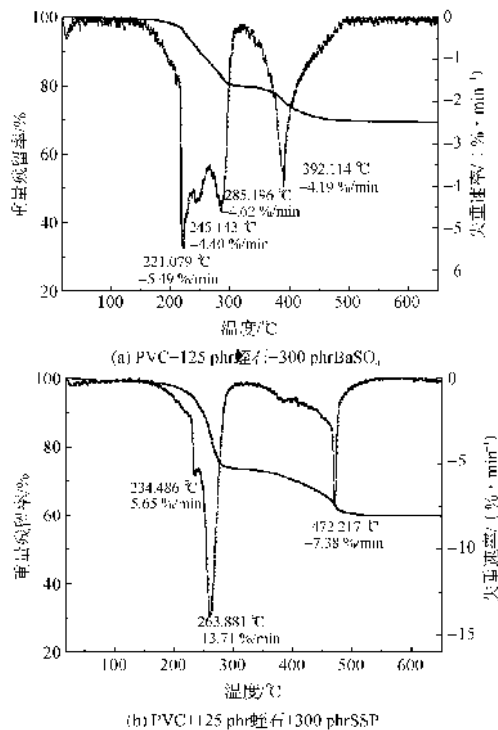


图7 填充BaSO<sub>4</sub>、SSP后蛭石/聚氯乙烯复合材料的TG-DTG曲线

由图 7(b)可知,从失重来看,SSP 填充 PVC/蛭石复合材料的第一阶段失重量为 25%,较纯 PVC 复合材料(69%,见图 3)要小,而最终残炭量为 60%,较纯 PVC 复合材料要大,从热失重峰上来看,填充 SSP 复合材料的第一阶段的两个峰的温度都比纯 PVC 复合材料提前。

## 2.4 添加阻燃剂 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 复合材料的阻燃性能

为了使复合材料满足建筑领域的使用要求,再添加阻燃剂  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ ,样品配方如表 4 中的 24~28 号,测得的 LOI 值曲线如图 8 所示。

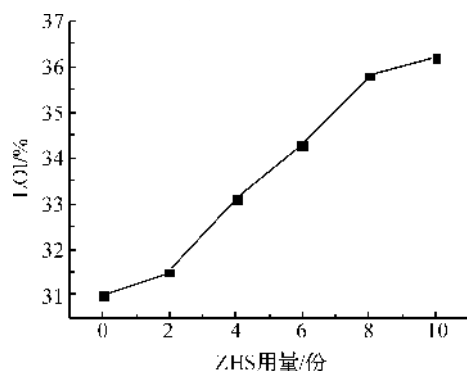


图 8 添加阻燃剂 ZHS 后蛭石/ $\text{BaSO}_4$ /PVC 复合材料的 LOI 值曲线

图 8 是羟基锡酸锌(ZHS)含量对蛭石/ $\text{BaSO}_4$ /PVC 复合材料 LOI 值的影响。从图 8 可以看出,随着 ZHS 含量(在使用量范围内)的增加,样品的 LOI 值明显增大。其中当 ZHS 添加量为 8 份时,样品的 LOI 值达到了 35.8%;大于 8 份以后,LOI 值增速有所放缓。说明 ZHS 的加入,显著地提高了复合材料的阻燃性能,这主要是由于 ZHS 中含有的  $\text{Zn}^{2+}$  及  $\text{SnO}_3^{2-}$  与 PVC 降解产生的 PVC 反应生成强的 Lewis 酸,进而有效地催化 PVC 脱 HCL 后形成反式多烯类物质,促进交联碳化反应<sup>[10]</sup>,从而阻碍了产物的进一步分解。

## 3 结 论

a)利用蛭石本身的阻燃性能,PVC/蛭石复合材料具有一定的阻燃性能,但提高的效果仍不理想。

b)在原有的混合配比上,混入 SSP 和  $\text{BaSO}_4$  固体填料,均能使 PVC/蛭石复合材料阻燃性能进一步提高,添加  $\text{BaSO}_4$  制成复合材料的阻燃性能较优于添加 SSP。

c)添加阻燃剂 ZHS 后的 PVC/蛭石/ $\text{BaSO}_4$  复合材料,LOI 值达到了 35.8%,具备了良好的阻燃性能,达到了建筑领域相关标准的要求。

## 参考文献:

- [1] 范晓瑜. 蛭石/PVC 隔声复合材料的性能研究[J]. 浙江理工大学学报, 2014, 31(6): 647-650.
- [2] 赵倩, 谷晓昱, 王华进, 等. 聚氯乙烯(PVC)的阻燃与抑烟研究进展[J]. 高分子通报, 2013(4): 193-198.
- [3] SHMURADKO V T, PANTELEENKO F I, REUT O P, et al. Composition, structure, and property formation of heat insulation fire-and heat-reflecting materials based on vermiculite for industrial power generation [J]. Refract Ind Ceram, 2012, 53(4): 254-258.
- [4] 刘文, 陈朝阳, 闫世友. 耐水性膨胀蛭石板材的研制[J]. 应用化工, 2011(6): 993-996.
- [5] 王飞, 高振忠, 郑敏, 等. 膨胀蛭石粉对阻燃胶合板性能的影响[J]. 木材工业, 2014, 28(4): 40-43.
- [6] 姚跃飞, 罗勇波, 高磊, 等. 氯乙烯基隔声复合材料中填充炼钢炉渣粉[J]. 复合材料学报, 2008(2): 74-79.
- [7] 程乐利, 姚跃飞, 唐晓杰, 等. 软性 PVC 基隔音复合材料的阻燃性研究[J]. 浙江理工大学学报, 2011, 25(28): 160-165.
- [8] 康迷, 韩建, 丁新波, 等. 阻燃增塑剂对 PVC 材料阻燃性能影响的研究[J]. 浙江理工大学学报, 2013, 30(5): 663-666.
- [9] SAEED L. Pyrolysi and combustion of PVC, PVC-wood and PVC-coal mixtures in a two-stage fluidized bed process[J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85(14): 1565-1583.
- [10] 王海, 王春征, 刘彩红, 等. 羟基锡酸锌包覆硫酸钡的制备以及在软 PVC 中的阻燃应用[J]. 塑料, 2013, 42(3): 20-23.

## Study on Flame Retardant Properties of PVC/Vermiculite Composite

YU Huadong, YAO Yuefei, WEI Yabing

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,  
Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In order to make flame retardant property of the PVC/vermiculite composite reach B1 level in GB8624-2012 standard ( $\text{LOI} \geq 32\%$ ), steel slag powder or  $\text{BaSO}_4$  solid filler was mixed in the composite, and fire retardant zinc Stannate (ZHS) was added. The results show that, when mass ratio of PVC and vermiculite is 100 : 125, limit oxygen index (LOI) of the composite is 26.8%; with the rise in vermiculite dosage, LIO value increases insignificantly. However, based on  $m(\text{PVC}) : m(\text{vermiculite}) = 100 : 125$ , flame-retardant steel slag powder (SSP) solid filler was mixed. It is found that  $m(\text{PVC}) : m(\text{vermiculite}) : m(\text{SSP}) = 100 : 125 : 300$  is the optimal mixing ratio, and LIO value is 29.6%. After SSP is replaced by another solid filler ( $\text{BaSO}_4$ ), i. e.  $m(\text{PVC}) : m(\text{vermiculite}) : m(\text{SSP}) : m(\text{BaSO}_4) = 100 : 125 : 300 : 8$ , LIO value of the composite is 35.8%. The expected flame retardant efficiency is reached.

**Key words:** PVC/vermiculite; composite; flame retardance;  $\text{BaSO}_4$ ; mixing ratio

(责任编辑: 张祖尧)