

文章编号: 1673-3851 (2011) 02-0160-06

软性 PVC 基隔音复合材料的阻燃性研究

程乐利, 姚跃飞, 唐晓杰, 刘 慧, 潘 涵

(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: 探讨软性 PVC 基隔音复合材料阻燃及其发烟与材料成分之间的关系。在保证不降低其隔音性能的前提下, 添加不同阻燃剂以及其复合配方提高其材料的阻燃和抑烟性能。使用 DMA、混响室-静音箱测试系统、TG-DTG、以及极限氧指数仪进行相关指标的测试。结果显示: 阻燃剂的添加基本不影响复合材料的隔音性能, 但能较好地提高复合材料的阻燃和抑烟性能, 此隔音复合材料在隔音领域可提供消防安全保障。

关键词: 软性 PVC; 隔音复合材料; 阻燃性能; 抑烟性能

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A

0 引 言

在以往的研究过程中发现 PVC 基柔性隔音复合材料由于本身具有优良的阻尼性而表现其较好的隔音性能^[1]。但是未经过阻燃抑烟改性的 PVC 基复合材料由于其加工过程中添加的增塑剂等助剂是易燃的, 并且会产生有毒的浓烟, 这是应用在建筑材料时必须解决的问题。PVC 基复合材料的常用阻燃剂有氢氧化铝、氢氧化镁、磷酸三乙酯、三氧化二锑、氯化石蜡、微胶囊红磷、锡酸锌和羟基锡酸锌等^[2-4], 常用的阻燃研究方法包括极限氧指数法(LOI)和热重分析法(TG-DTG)^[5]。

本文主要是从复合材料的隔音和阻燃抑烟两个方面进行研究, 通过在软性 PVC 基隔音复合材料添加不同种类及其复合体系^[6]的阻燃剂, 一方面保证复合材料本身优良的隔音性能, 另一方面要达到较好的阻燃抑烟效果。添加钢渣粉主要是利用它固有的低廉价格和高密度的优势来提高隔音量。钢渣粉填充的复合材料具有良好的加工性能和较优的隔音性能, 但还不能得到理想的阻燃抑烟性能。所以, 通过添加阻燃剂方法来进一步改善该复合材料的阻燃抑烟性能。本文将主要考察氢氧化铝和氢氧化镁的复合阻燃体系、三氧化二锑、以及锡酸锌和羟基锡酸锌的复合体系对软性 PVC 基隔音复合材料的阻燃抑烟性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料与主要测试仪器

原料: 聚氯乙烯树脂(PVC, SG-5, 优级, 杭州电化集团有限公司); 邻苯二甲酸二辛酯(DOP, 杭州金生塑化有限公司); 氯化石蜡-52(CP-52, 一级, 句容玉明化工有限公司); 环氧大豆油(ESO, 浙江桐乡市嘉澳化工有限公司); 氯化聚乙烯(CPE, 135A, 杭州科利化工有限公司); 钢渣粉(SSP, 200 目, 上海宝钢集团公司)。

阻燃剂: 氢氧化镁(工业级)、氢氧化铝(分析纯)、三氧化二锑(分析纯)均由杭州汇普化工仪器有限公司提供; 锡酸锌和羟基锡酸锌(工业级)由云南锡业股份有限公司提供。

主要仪器: LG-213 型恒温干燥箱(上海艾斯佩克环境设备有限公司); SHR-5A 高速混合机(青岛瑞利仪

器设备有限公司);XLB 25-D 平板硫化机(浙江双力集团星力橡胶机械制造有限公司);BSWA VS302USB 双声道声学分析仪(北京声望声电技术有限公司);Pyris 1 型热重分析仪(美国 PerkinElmer 公司);DMA Q800 动态热机械分析仪(美国 TA 公司);YG-813 型极限氧指数测定仪(常州第一纺织设备有限公司)。

1.2 试样制备 将 PVC 树脂和各种助剂、钢渣渣粉以及阻燃剂通过高速混合机混合制成的粉状物料,铺在模具里面,通过硫压机加压在 170℃,15 min 出料,切割成 250 mm×250 mm 的面密度基本相同的样品。样品的基本配方如表 1。

1.3 试样隔声性能的测试

隔声测试:采用 BSWA VS-302USB 双声学分析仪。参照 GB/T19889. 3—2005、GB/T19889. 10—2006 建筑及建筑构件的隔声测量的标准进行测量。试样背衬为空气。其中的静音箱体积为 1 m×1 m×1 m,测试样的面积为 25 cm×25 cm,选择 A 计权网络,声压级为 90 dB 的粉

红噪声源。数据处理采用 SpectraLAB 的声学软件。声望 VS302USB 系统、无指向性声源和功率放大系统按照图 1 连接。

1.4 阻尼系数的测试 采用动态热机械分析仪(DMA)进行测试。振动频率为 10 Hz,升温速率为 3℃/min,温度范围为-100~100℃。

1.5 氧指数的测试 氧指数的测定按照标准 GB/T2406—1993 进行;发烟情况通过观察判定。

1.6 TG-DTG 的测试 热重实验在动态氮气气氛中进行测试,其流速为:20 mL/min,以 α-Al₂O₃ 为参比物,升温速率 40℃/min,温度范围 50~700℃。

2 结果与讨论

2.1 增塑剂 DOP 的用量对软性 PVC 基隔音复合材料的影响

2.1.1 对其阻尼系数的影响

增塑剂 DOP 的用量对软性 PVC 基隔音复合材料的阻尼系数影响见图 2。图 2 可知,随着 DOP 的用量增加,阻尼系数曲线的峰值往低温方向移动。当 DOP 为 80 份时阻尼峰值对应的温度为-10℃。从图 2 中可知,这已偏离材料的使用环境温度范围,对提高隔音效果是不利的。当 DOP 为 40 份时,阻尼系数峰值对应的温度是 30℃左右,其曲线的温度范围较宽,覆盖材料使用的环境温度范围。当 DOP 含量是 20 份时,阻尼系数峰值对应的温度是 68℃左右,也偏离了环境的使用温度。从阻尼系数对隔音性能的影响来说,在材料的使用温度下,阻尼系数越大,隔音效果越好^[7],所以,选择 DOP 用量为 40 是合理的。

表 1 样品的基本配方

PVC	DOP	CP-52	ESO	CPE	SSP	Mg(OH) ₂ 和 Al(OH) ₃ (1 : 1)		Sb ₂ O ₃	ZnSnO ₃ 和 ZnSn(OH) ₆ (1 : 1)
100	20	20	6	8	510	0		0	0
100	40	20	6	8	510	0		0	0
100	60	30	6	8	510	0		0	0
100	80	40	6	8	510	0		0	0
100	40	20	6	8	510	10		0	0
100	40	20	6	8	510	20		0	0
100	40	20	6	8	510	30		0	0
100	40	20	6	8	510	40		0	0
100	40	20	6	8	510	0		2	0
100	40	20	6	8	510	0		4	0
100	40	20	6	8	510	0		6	0
100	40	20	6	8	510	0		8	0
100	40	20	6	8	510	0		10	0
100	40	20	6	8	510	0		0	2
100	40	20	6	8	510	0		0	4
100	40	20	6	8	510	0		0	6
100	40	20	6	8	510	0		0	8
100	40	20	6	8	510	0		0	10

注:表中及文中的份数都以 PVC 质量份数 100 为基准的。

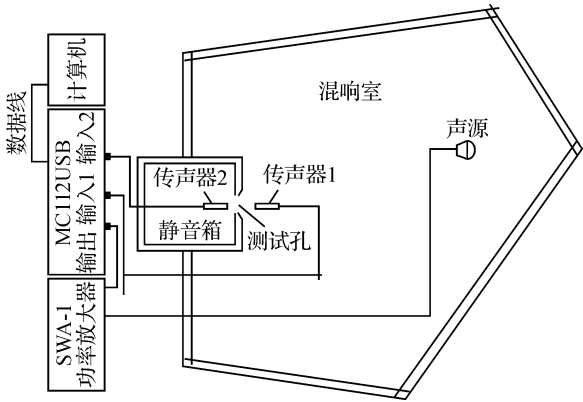


图 1 隔声测试系统

2.1.2 对其隔音性能的影响

不同 DOP 的含量对高填充性 PVC 基隔音复合材料的隔音性能的影响结果如图 3。图 3 可见,DOP 含量的变化会影响低频区和中频区隔音量,其它频率区段隔声量基本保持不变。当 DOP 含量为 40 份时,其低频区和中频区的隔声效果最好。这与 DOP 的含量变化后的复合材料阻尼大小相关。从图 2 可知 DOP 为 40 份时的阻尼系数曲线在测试环境温度(隔音测试室测试温度 24℃)内有较大的阻尼系数。

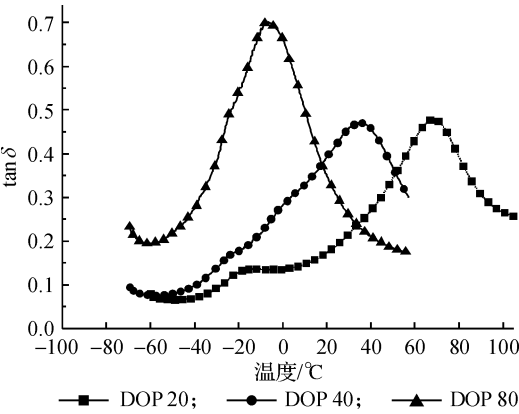


图 2 不同 DOP 含量试样的 $\tan\delta$ 对比

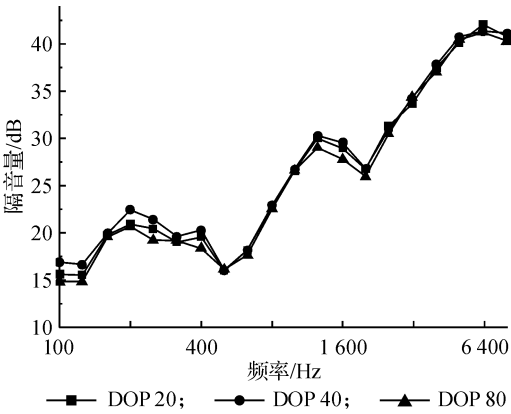


图 3 DOP 含量改变隔音性能的对比

2.1.3 对其阻燃性能的影响

选用 DOP 作为 PVC 的增塑剂,增塑剂的多少对 PVC 基隔音复合材料的阻燃性能的影响结果(在没有添加阻燃剂的情况下)如图 4。从图 4 中以及观察燃烧过程可知,随着增塑剂不断增加复合材料的 LOI 值会随之下降,下降的速度在不断减小,发烟量随着增塑剂的用量增加而增加。

高聚物的燃烧发烟量以及阻燃情况与其分子的碳氢比值密切相关,且增塑剂 DOP 的用量与 PVC 脱 HCl 后的碳结构稳定性以及成碳量密切相关^[8]。其中 DOP 含量为 20 时的阻燃性是最好的,LOI 值达 28.5%。

图 5(a)和(b)分别选取了本组实验中增塑剂用量最小和最大份数复合材料的 TG-DTG 曲线。从 TG 曲线可以看出软性 PVC 基隔音复合材料热降解大致可分为两个阶段。第一阶段发生约 180~280℃之间,主要是 PVC 受热脱去大量的 HCl 和增塑剂 DOP 的分解,是主要失重阶段;第二阶段发生在 450~520℃之间,主要是 PVC 脱去 HCl 后结构的重整和碳骨架的断裂,是次要失重阶段,失重不大,主要发生的是结晶、同分构化、交联和芳环化等反应^[9]。从 DTG 曲线来看,软性 PVC 基隔音复合材料热解过程出现了两个明显的失重峰。

从增塑剂的用量来看,40 份用量的第一个阶段的失重(68%)较 80 份用量的失重(79%)低,700℃最终的残碳量(75.64%)较后者的(72.9%)高;从热失重峰来看,40 份用量的第一个阶段的失重峰(292.65℃)较 80 份用量的失重峰(295.01℃)提前,第二阶段的失重峰对应的温度并没有往后推,且第一阶段的失重速率前者较后者慢很多,也就是说随着增塑剂 DOP 的含量减少,最终的残碳量是增多的,也在早期较快交联成碳,但后期的并没有随着 DOP 的减少而提高成碳结构的热稳定性。

从成型加工难易性上看,当 DOP 的含量减少到 20 份的时候,其成型加工的难度大大加强。这主要是因为 DOP 的含量减少后,混合料成型混合压片时流动性和均匀性较差,成型后复合材料的柔软性不足。因此一味地减少 DOP 的含量来达到阻燃抑烟的效果在实际操作中不可行。当 DOP 含量是 40 份的时候复合材料的柔软性满足使用要求,但阻燃性仍不满足使用要求,为此,需要对其进行阻燃处理。

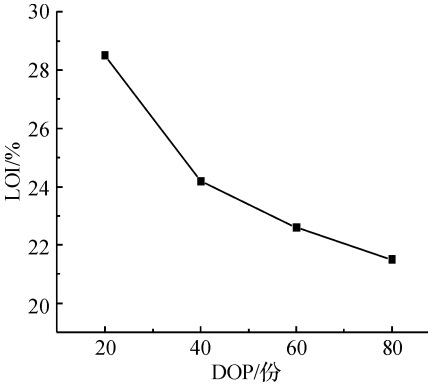


图 4 不同 DOP 含量的 LOI 值

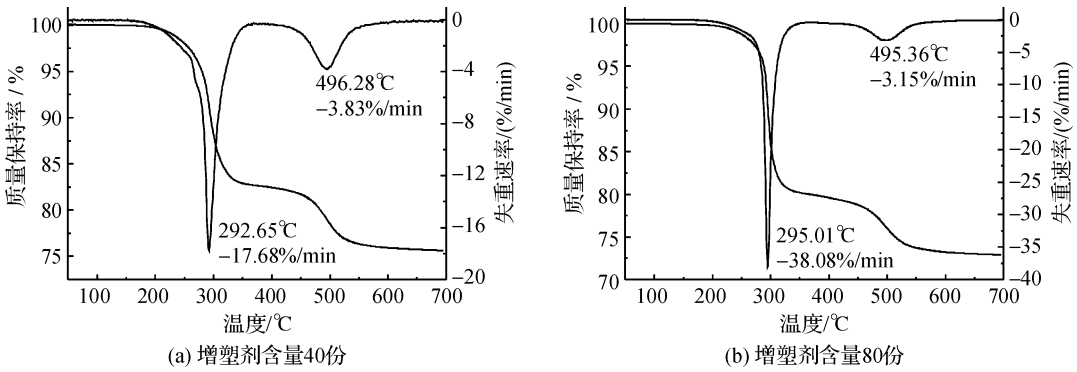


图 5 不同 DOP 含量的 TG-DTG 曲线

2.2 不同配方的阻燃剂对软性 PVC 基隔音复合材料的影响

2.2.1 不同配方的阻燃剂对隔音性能的影响

不同配方的阻燃剂对复合材料的隔音性能的影响结果如图 6。通过对图 6 的比较分析可以发现,在面密度基本相同的情况下,阻燃剂的加入对其复合材料的隔音性能基本上没影响,这说明阻燃处理基本不会影响材料的隔音性能。

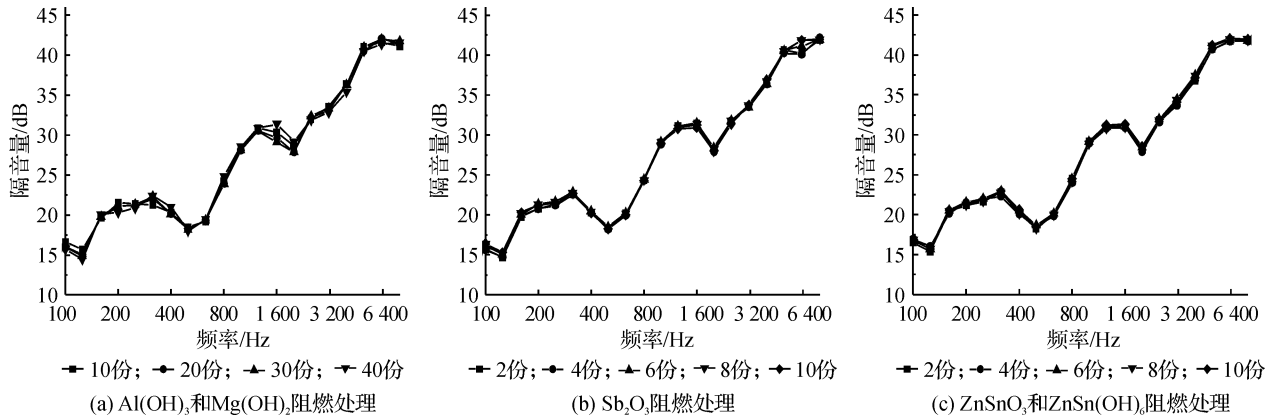


图 6 添加不同阻燃剂的试样的隔音曲线对比

2.2.2 不同配方阻燃剂对其阻燃抑烟性能的影响

不同配方阻燃剂对阻燃抑烟性能的影响结果如图 7。图 7 能看出,随着阻燃剂的用量增加,LOI 值都会随之增加,但相比较而言,Al(OH)₃ 和 Mg(OH)₂ 作为阻燃剂不是很理想,只有在 Al(OH)₃ 和 Mg(OH)₂ 的含量在 30 份时试样具有阻燃的能力,含量 20 份时其极限氧指数仅为 24%;从图 7 (b)可以得出,Sb₂O₃ 是一种较好的阻燃剂,不仅在试样中的加入量少,而且阻燃性能也好,当填充量为 6 份时其极限氧指数就能达到 31%;对于 ZnSnO₃ 和 ZnSn(OH)₆ 作为阻燃剂,从图 7(b)分析可知,ZnSnO₃ 和 ZnSn(OH)₆ 混用的效果也不错,基本上都能达到阻燃的效果,只有在加入 2 份时试样阻燃能力较差,但在加入量超过 2 份后试样的阻燃能力大大提高,且 ZnSnO₃ 和 ZnSn(OH)₆ 是绿色阻燃剂,无毒无害。综上所述,Sb₂O₃、ZnSnO₃ 和 ZnSn(OH)₆ 作为软性 PVC 基隔声材料的阻燃剂来提高极限氧指数是一种不错的选择。

三种阻燃剂配方燃烧过程的生烟量可以通过生烟量观察记录,其结果见表 2。Al(OH)₃ 和 Mg(OH)₂ 混合的配方以

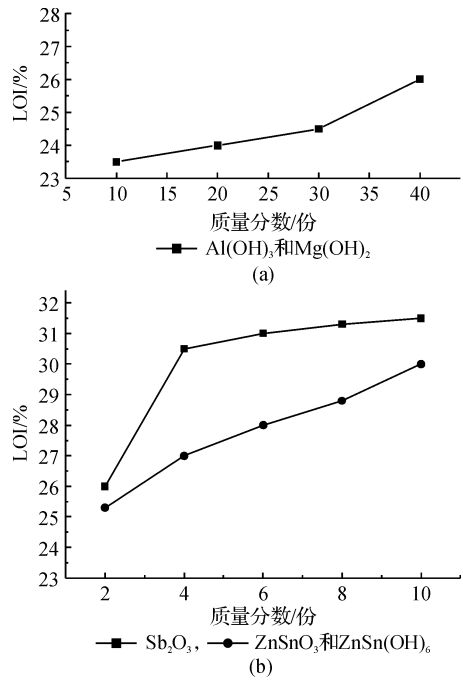


图 7 添加不同阻燃剂配方的试样的 LOI 曲线对比

及 ZnSnO_3 和 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 复合配方控制生烟量效果最好。这些能从图 8 的 TG 曲线中看出,加入阻燃剂后直接影响最终的残碳量。图 8(a)显示的是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合配方的失重曲线,这与极限氧指数基本上相对应,只有达到用量在 20 份以上残碳量能达到 73.24%以上,最高达到了 75.35%;残碳量最多的是 ZnSnO_3 和 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 复合配方,当用量达到 6 份以上后残碳量就能达到 73.90%,10 份时达到 75.56%,所以最好的抑烟配方是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 ZnSnO_3 和 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 复合配方。

表 2 生烟量的观察记录结果

Al(OH) ₃ 和 Mg(OH) ₂				Sb ₂ O ₃ /份					ZnSnO ₃ 和 ZnSn(OH) ₆				
复合配方/份									复合配方/份				
10	20	30	40	2	4	6	8	10	2	4	6	8	10
较明显	一般	较少	很少	较多	较明显	较明显	一般	一般	一般	较明显	一般	较少	较少

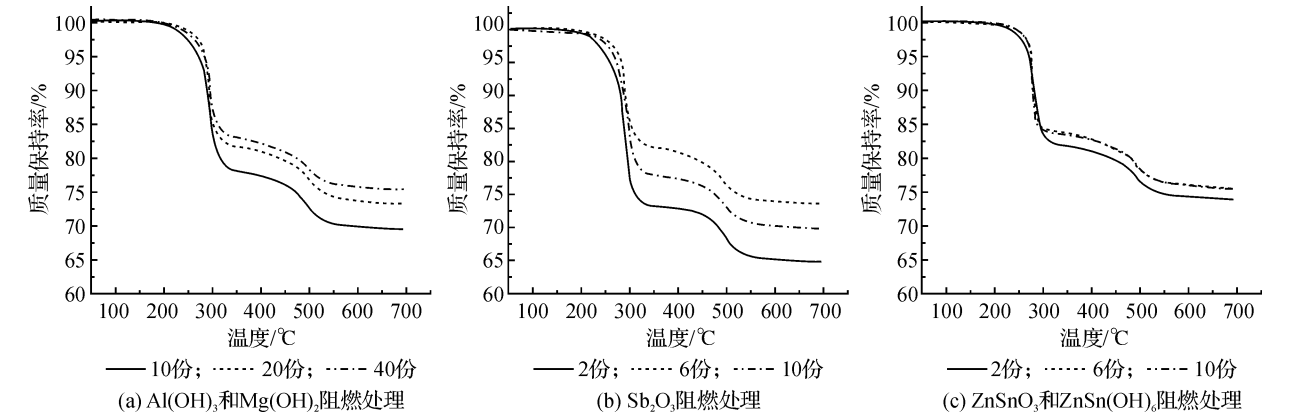


图 8 添加不同阻燃剂配方试样的 TG 曲线对比

就阻燃机理而言, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的高温吸热脱水作用^[10]均能使 PVC 后期降解速度减慢,从而有利于 PVC 热分解后形成 C 和 H 值较低的脂肪族碳水化合物,同时脱水后的产物 Al_2O_3 和 MgO 具有较大的表面积,其优异的表面吸附作用,可以有效降低烟雾中的碳微粒。故加入后的发烟量都很小,采用复合配方显示有一定的阻燃协同作用^[11]。

Sb_2O_3 的阻燃机理是由于 PVC 燃烧时 Cl、Sb 生成的 SbCl_3 可以起到捕捉自由基,隔绝空气的作用。因此,在 PVC 中仅加入 Sb_2O_3 既可对 PVC 产生较好的阻燃作用,又有 SbOCl 和 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 生成。 SbOCl 和 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 是使该体系起阻燃作用的重要中间物质^[12],有明显的阻燃效果,所以使用少量的 Sb_2O_3 做阻燃剂氧指数有较大的提高。

一般认为 ZnSnO_3 和 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 复合配方同时具有气相和凝聚相两种阻燃机理^[13]。徐建中等^[14-15]较详细地研究了锡酸锌和羟基锡酸锌加入软质聚氯乙烯后,改变了 PVC 的分解阶段,在 200~300℃ 时,促进了 PVC 的快速分解 HCl 气体,这在图 8(c)有很好体现。在加入 2、6、10 份 ZnSnO_3 和 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 复合阻燃剂后第一个失重峰对应温度分别是 283.48、281.00、278.25℃,较之前不加阻燃剂的 292.65℃ 都有提前,在燃烧过程中,由于高温 ZnSnO_3 和 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 会分解出 Zn^{2+} 、 SnO_3^{2-} 、 OH^- 等离子,而它们会与 PVC 分解出来的 H^+ 、 Cl^- 反应生成 ZnCl_2 、 SnCl_2 、 H_2SnO_3 和 H_2O 。 ZnCl_2 可以捕捉气相中反应活性强的 OH^- 、 H^+ 自由基,干扰中断燃烧的连锁反应。在固相中能促进生成致密而又坚固的碳化层,同时,在高温下, ZnCl_2 在可燃物表面形成玻璃状涂层,既可隔热又可隔绝空气。 H_2O 能够吸收热量和稀释 O_2 。 ZnCl_2 和 SnCl_2 都是强路易斯酸,能作为 Friedel-Craft 烷基化活性催化剂,从而促使 PVC 在较短的时间交联成碳,并且催化 PVC 脱 HCl 后易于形成反式多烯类物质,阻止生成多环结构的苯环化合物,降低了烟密度,进一步促进了碳骨架的交联和成碳,使之不易分解,提高残碳量,图 8(c)也较好地说明了这一点。

3 结 论

a)通过减少增塑剂 DOP 的用量来提高软性 PVC 基隔音复合材料的阻燃性在一定程度上是可行的。但一味减少 DOP 的用量对成型加工和复合材料的柔软性是不利的,最佳控制用量在 40 份左右,而此时对应的

复合材料的极限氧指数是 23%,所以必须进行阻燃处理。而且 DOP 用量是 40 份时对软性 PVC 基隔音复合材料的低频阶段隔音量有一定的提高的原因主要是 DOP 用量 40 份时在 20~50℃阻尼系数高。

b)通过添加不同种类的阻燃剂发现,在面密度基本一致的情况下,阻燃剂的添加对材料的隔音性能基本没有影响;而 Sb_2O_3 与 ZnSnO_3 和 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 复合配方阻燃效果不错,当 Sb_2O_3 添加 10 份时,极限氧指数达到 31.5%, ZnSnO_3 和 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 复合配方添加 10 份时极限氧指数就能达到 30%,而就抑烟性能而言, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 混合的配方与 ZnSnO_3 和 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 复合配方效果比较明显,用量越多,抑烟效果越好。

参考文献:

- [1] 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, 4(2): 74-79.
- [2] 钱明成. PVC 塑料的阻燃与消烟概述[J]. 科学资讯: 工业技术, 2008(23): 43-44.
- [3] 林龙,张军. 软质聚氯乙烯用阻燃剂[J]. 聚氯乙烯, 2005, 1(7): 3-9.
- [4] 王建荣,唐小勇,欧育湘. 锡酸锌对软聚氯乙烯的阻燃和抑烟作用[J]. 阻燃材料与技术, 2004(3): 10-13.
- [5] 韩颂青,钱立军,杜建新,等. PVC 及其阻燃体系 LOI 值随温度变化的规律[J]. 高分子材料科学与工程, 2004(1): 168-170.
- [6] 宋建明. 复合阻燃体系对软聚氯乙烯阻燃性的影响[J]. 塑料加工应用, 1995(3): 18-22.
- [7] 傅雅琴,倪庆清,姚跃飞,等. 玻璃纤维/聚氯乙烯复合材料隔声性能[J]. 复合材料学报, 2005, 22(5): 94-97.
- [8] 徐应麟. 高聚物材料的实用阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987: 30.
- [9] 高磊,姚跃飞,杨琼丽,等. 软质聚氯乙烯的阻燃抑烟性能研究[J]. 浙江理工大学学报, 2009, 27(4): 490-494.
- [10] 田春明,叶霞,屈红强,等. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 阻燃抑烟剂对软 PVC 材料性能的影响[J]. 河北大学学报, 2004, 24(3): 263-267.
- [11] 郭锡坤,高文华,陈冰山,等. 氢氧化镁和氢氧化铝阻燃高密度聚乙烯的研究[J]. 汕头大学学报, 1992(2): 50-55.
- [12] 刘立华,贾静娴. 立方晶型三氧化二锑的制备及其对软质 PVC 阻燃性能的研究[J]. 化工科技市场, 2009, 7(7): 35-36.
- [13] 张予东,张建州,李宾杰,等. 阻燃抑烟剂锡酸锌和羟基锡酸锌的研究进展[J]. 河南化工, 2007, 7(24): 1-3.
- [14] 徐建中,焦运红,屈红强,等. 锡酸锌包覆碳酸钙对聚氯乙烯的阻燃消烟作用[J]. 塑料, 2006, 35(2): 22-27.
- [15] 郭少云,王泽琼,黎淳昭,等. 硼酸锌对 PVC 力学及阻燃性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(3): 104.

On the Flame-Retardant Properties of Soft PVC-Base Composite Insulation

CHENG Le-li, YAO Yue-fei, TANG Xiao-jie, LIU Hui, PAN Han

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

Abstract: This paper discusses the relationship between the flame-retardant and smoke suppression properties of soft PVC-base composite insulation and the formulas of material composition. Not reducing the acoustic insulation property, the authors add different flame retardants and their complex formulas to improve the flame-retardant and smoke suppression properties of materials, using DMA, reverberation-anechoic chambers measuring system, TG-DTG, and limiting oxygen index test related indicators. The results show that the addition of flame retardants composite material does not influence the acoustic insulation property, but it is able to improve the flame-retardant and smoke suppression properties of material, for providing fire safety in the field of the acoustic insulation.

Key words: soft PVC; sound insulation material; flame retardance; smoke suppression

(责任编辑: 张祖尧)