



铁酸锌/包覆型氢氧化镁复配阻燃剂 对 PVC 膜的阻燃抑烟性能分析

周中亮^a,孟 扬^b,苏娟娟^{b,c},韩 建^{b,c}

(浙江理工大学, a. 材料科学与工程学院; b. 纺织科学与工程学院(国际丝绸学院);

c. 浙江省产业用纺织材料制备技术研究重点实验室,杭州 310018)

摘 要: 软质聚氯乙烯(PVC)膜在加工过程中添加了大量的增塑剂,导致其在空气中极易燃烧且在燃烧时会产生大量有毒有害烟雾。为了同时提升软质 PVC 膜的阻燃和抑烟性能,将单宁酸锌(TAZn)-羟基锡酸锌(ZHS)-氢氧化镁纳米片(MHS)多层包覆型杂化阻燃剂(TAZn-MHS@ZHS)与铁酸锌(ZnFe_2O_4)复配获得复配阻燃剂,通过机械共混法将所得复配阻燃剂添加到 PVC 基体中,经热塑成型制备得到软质 PVC 复合膜。采用扫描电子显微镜(SEM)和拉曼光谱对 PVC 复合膜的形貌和残炭进行表征,通过垂直燃烧、烟密度、热失重等测试分析 PVC 复合膜阻燃抑烟性和热稳定性。结果表明:TAZn-MHS@ZHS 与 ZnFe_2O_4 复配的阻燃剂与 PVC 基体具有良好的相容性,可以均匀分散于 PVC 基体中;当复配阻燃剂中 TAZn-MHS@ZHS 与 ZnFe_2O_4 复配比为 3:1, PVC 复合膜的垂直燃烧等级达到 V-0 级,最大烟密度比纯 PVC 膜下降了 67.5%;阻燃机理分析表明,TAZn-MHS@ZHS 与 ZnFe_2O_4 复配比为 3:1 的阻燃剂可以提高 PVC 膜燃烧后的炭层致密性及石墨化程度,有效隔绝氧气和可燃性气体的溢出,高效抑制了烟雾的释放,同时提高了 PVC 膜的阻燃和抑烟性能。该研究可为阻燃抑烟 PVC 复合材料的制备提供参考。

关键词: 聚氯乙烯;氢氧化镁纳米片;铁酸锌;阻燃;抑烟

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2023) 03-0184-08

引文格式: 周中亮,孟扬,苏娟娟,等. 铁酸锌/包覆型氢氧化镁复配阻燃剂对 PVC 膜的阻燃抑烟性能分析[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2023,49(2):184-191.

Reference Format: ZHOU Zhongliang, MENG Yang, SU Juanjuan, et al. Analysis of flame retardant and smoke suppression performance of the PVC film with zinc ferrite/coated magnesium hydroxide[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2023, 49(2): 184-191.

Analysis of flame retardant and smoke suppression performance of the PVC film with zinc ferrite/coated magnesium hydroxide

ZHOU Zhongliang^a, MENG Yang^b, SU Juanjuan^{b,c}, HAN Jian^{b,c}

(a. School of Materials Science & Engineering; b. College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk); c. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Industrial Textile Material Preparation Technology Research, Zhejiang Sci-tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: A large amount of plasticizers are added to the flexible polyvinyl chloride (PVC) film, which makes it easy to burn in the air and produces a large amount of toxic and harmful fumes. In order to simultaneously improve the flame retardant and smoke suppression properties of the flexible PVC film, zinc tannin (TAZn)-zinc hydroxystannate (ZHS)-magnesium hydroxide nanosheets (MHS) multilayer coated hybrid flame retardant (TAZn-MHS@ZHS) was compounded with zinc ferrite (ZnFe_2O_4), and the

收稿日期: 2022-03-11 网络出版日期: 2022-07-08

作者简介: 周中亮(1995—),男,河南信阳人,硕士研究生,主要从事阻燃 PVC 膜材料制备方面的研究。

通信作者: 韩 建, E-mail: jianhan88@sina.cn

flexible PVC composite film was prepared by adding the compound flame retardant to the PVC matrix by solution blending. The morphology and carbon residue of the PVC film were characterized by SEM and Raman test while the flame retardant and smoke suppression properties and thermostability of the PVC composite film were analyzed by vertical combustion, smoke density and TGA, respectively. The results show that the compound flame retardant has good interfacial compatibility with PVC matrix and can be evenly distributed in it. When TAZn-MHS@ZHS is compounded with zinc ferrate (ZnFe_2O_4) spinel at a compounding ratio of 3:1, the vertical combustion level of PVC film reaches V-0, and the smoke density decreases by 67.5 % compared with pure PVC films. The flame retardant mechanism analysis shows that the carbon layer of the PVC composite film after combustion is dense and has a high degree of graphitization, effectively isolating oxygen and combustible gases, inhibiting the release of smoke, and improving the flame retardant and smoke suppression performance of the PVC film. This study provides a reference for the preparation of flame-retardant and smoke-suppressed PVC composite materials.

Key words: polyvinyl chloride; magnesium hydroxide nanosheets; zinc ferrite; flame retardant; smoke suppression

0 引 言

聚氯乙烯(PVC)因其出色的加工性、良好的化学稳定性和优异的耐腐蚀性,被广泛应用于制造汽车饰件、介电材料、电线电缆等^[1-4]。PVC 的氯含量高达 56.8%,氯元素能够赋予 PVC 良好的阻燃性能,因此 PVC 本身具有优异的阻燃性能^[5]。然而,软质 PVC 膜中加入了大量增塑剂,极大降低了 PVC 中的氯含量,使其在空气中变得极易燃烧,且燃烧时会产生大量有毒的气体和烟雾,严重危害了人类的生命和健康^[6]。因此,制备高效阻燃和抑烟性能的软质 PVC 材料具有重要的研究意义和应用价值^[7]。

目前,主要采用共混法将阻燃剂添加到 PVC 基体中提升 PVC 的阻燃抑烟性能。铁酸锌(ZnFe_2O_4)作为一种无卤环保型阻燃剂,具有良好的化学稳定性和热稳定性^[8-9],被广泛应用于提升聚合物的阻燃性能。Han 等^[10]采用湿式氧化法合成了阻燃剂 ZnFe_2O_4 ,并将其用于制备 PVC 材料,发现当添加 20 份 ZnFe_2O_4 时,PVC 氧指数达到了 28.9%,峰值热释放速率和总烟释放量分别下降了 16.7%和 50.7%。由此可以看出,将 ZnFe_2O_4 单独作为阻燃剂加入 PVC 基体中能够有效降低 PVC 的发烟量。然而,单独添加 ZnFe_2O_4 却还存在阻燃效率低、与 PVC 基体相容性差等缺点。通过制备复合阻燃剂并将其用于 PVC 是提升阻燃剂阻燃效率的有效途径^[11-12]。Qu 等^[13]将 ZnFe_2O_4 和氢氧化镁(MH)复配加入 PVC 中,制备了 PVC/ ZnFe_2O_4 /MH 复合材料,并系统研究了其阻燃抑烟性能;结果

表明:PVC/1 ZnFe_2O_4 /19 MH 的峰值热释放速率和总烟释放量分别下降了 62.5 %和 53.7 %。由此可见,两种组分的复合在一定程度提高了 PVC 的阻燃抑烟性。然而,阻燃剂与 PVC 基体间的相容性问题仍未得到解决。若能开发得到一种与 PVC 基体相容性好的多元素复合阻燃剂,在提升 PVC 阻燃抑烟性能的同时还将解决阻燃剂与基体间的相容性问题。

本文将单宁酸锌(TAZn)-羟基锡酸锌(ZHS)-氢氧化镁纳米片(MHS)多层包覆型杂化阻燃剂(TAZn-MHS@ZHS)和 ZnFe_2O_4 复配使用,通过机械共混法将复配阻燃剂添加到 PVC 基体中制备了软质 PVC 复合膜。通过扫描电子显微镜观测复合膜的形貌,探究了阻燃剂与 PVC 的相容性,通过垂直燃烧、烟密度、热失重、拉曼光谱等系列测试分析了 PVC 复合膜的阻燃抑烟性能,并结合热分解行为及残炭分析阐释复配阻燃剂的阻燃机理。本文的研究工作为阻燃抑烟软质 PVC 复合材料的制备提供参考。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

实验原料:铁酸锌(ZnFe_2O_4 , AR, 麦克林试剂有限公司)、七水硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, AR, 麦克林试剂有限公司)、三水锡酸钠($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, AR, 麦克林试剂有限公司)、单宁酸(TA, 麦克林试剂有限公司)、片状氢氧化镁(MHS, 凯斯玛丹东新材料科技有限公司)、无水乙醇(AR, 麦克林试剂有限公司)、聚氯乙烯(PVC, P-450 上海氯碱化工有限公

司)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP,埃克森美孚公司)、Ba-Zn 热稳定剂(浙江锦达新材料股份有限公司)和去离子水(实验室自制)。

扫描电子显微镜(德国卡尔蔡司公司)、CZF-6 型水平垂直燃烧测定仪(南京江宁分析仪器有限公司)、NBS 烟箱(苏州 TESTech 检测仪器科技有限公司)、热失重分析仪(TG209F3 型,耐驰科学仪器商贸有限公司)、Nicolet Raman 960 型傅立叶拉曼光谱仪(美国赛默飞公司)、K202 型自动涂布机(英国 RK Print Coat 仪器设备公司)。

1.2 TAZn-MHS@ZHS 的制备

首先,将 2.90 g MHS 加入 100 mL 水中,超声分散 30 min 得到 MHS 悬浮液。然后,将 2.88 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 2.67 g $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 分别溶解在 50 mL 水中,用恒压滴液漏斗滴加到 MHS 悬浮液中,25 ℃ 下反应 4 h,离心洗涤,80 ℃ 下干燥 12 h,即可得到 MHS@ZHS。最后,将 2.00 g 的 MHS@ZHS 超声分散在 150 mL 水中,同时将 0.17 g TA 和 0.24 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 分别溶解在 50 mL 水中,并将上述 TA 和 ZnSO_4 的水溶液滴加到 MHS@ZHS 悬浮液中,反应 1 h 后离心洗涤,并于 80 ℃ 条件下干燥 12 h,即可获得 TAZn-MHS@ZHS 阻燃剂。

1.3 PVC 复合膜的制备

将 PVC 树脂、DINP、Ba-Zn 稳定剂和阻燃剂在 500 r/min 搅拌速率下进行混合得到 PVC 浆料,真空脱泡后,采用自动涂布机将浆料涂覆在玻璃片上,在 165 ℃ 条件下干燥 15 min,塑化成型,制备出厚度为 0.5 mm 的 PVC 复合膜。PVC 复合膜的配方见表 1。

表 1 PVC 复合膜配方			
样品	PVC 质量	TAZn-MHS@ZHS 质量	ZnFe_2O_4 质量
PVC-0	100.00	—	—
PVC-1	100.00	15.00	—
PVC-2	100.00	—	15.00
PVC-3	100.00	11.25	3.75
PVC-4	100.00	10.00	5.00
PVC-5	100.00	7.50	7.50

注:各物质以 PVC 为 100.00 g 作为基准进行配比,DINP 67.00 g,Ba-Zn 热稳定剂 3.00 g。

1.4 测试及表征

采用傅里叶红外光谱仪分析阻燃剂官能团的变化,扫描次数 32 次,波数范围在 4000~400 cm^{-1} 。采用扫描电子显微镜观察阻燃剂的微观结构、残炭

形貌以及 PVC 膜的断面形貌,测试电压为 3 kV。采用 CZF-6 型水平垂直燃烧测定仪测试 PVC 复合膜的垂直燃烧等级,测试标准按照《塑料 燃烧性能的测定 水平法和垂直法》(GB/T 2408—2021),样品尺寸为 125.0 mm×13.0 mm×0.5 mm。采用 NBS 烟箱测试 PVC 膜的烟密度,测试标准参照《塑料-生烟性测定-第 2 部分:单烟箱光密度测定》(ISO 5659-2),样品尺寸为 75.0 mm×75.0 mm×0.5 mm,在 25 kW/m^2 的辐射照度下测量。采用热失重分析仪测试 PVC 复合膜的热失重过程,测试使用氮气氛围,温度范围为 35~700 ℃,升温速率为 10 ℃/min。采用拉曼光谱仪分析 PVC 复合膜残炭的石墨化程度,扫描波数范围为 2000~1000 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 TAZn-MHS@ZHS 阻燃剂的结构分析

图 1 为 MHS 和 TAZn-MHS@ZHS 的 FT-IR 光谱图。从图 1 中可以看出,3698 cm^{-1} 和 1635 cm^{-1} 吸收峰为 MHS 的特征峰,由游离的—OH 和 Mg—OH 伸缩振动所引起^[14]。在 MHS@ZHS 中的 3287 cm^{-1} 和 1176 cm^{-1} 的吸收峰是 ZHS 的—OH 吸收峰。784 cm^{-1} 和 537 cm^{-1} 的特征吸收峰对应于 Zn—O 和 Sn—O 的振动,这表明已成功在 MHS 表面上合成了 ZHS。TAZn-MHS@ZHS 的红外谱图中除了显示出 MHS@ZHS 中所有的特征峰,还显现出了 TAZn 的特征峰,例如 1422 cm^{-1} 处的峰为 C=C 拉伸振动峰,1076 cm^{-1} 和 1560 cm^{-1} 处的峰是 C=O 变形和拉伸振动峰^[15]。因此,基于红外光谱结果,可以认为 TAZn 和 ZHS 是通过物理作用包覆于 MHS 表面。

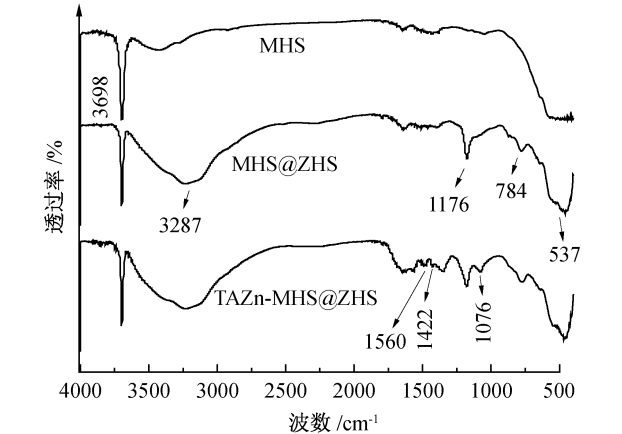
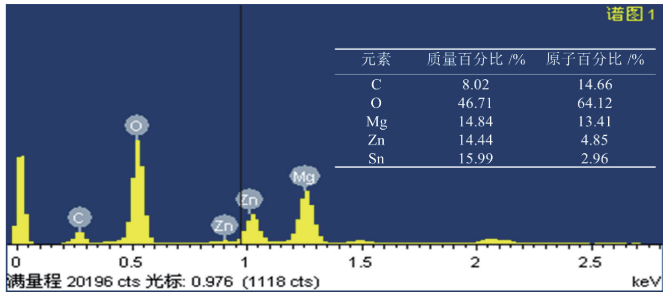
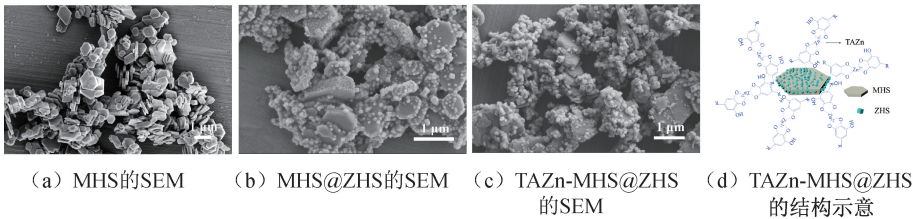


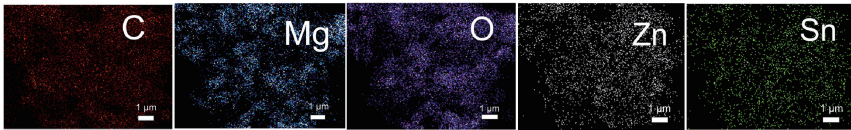
图 1 MHS、MHS@ZHS 和 TAZn-MHS@ZHS 的红外谱图

图 2 为 MHS 和 MHS@ZHS 的 SEM 图以及 TAZn-MHS@ZHS 的 SEM 图、结构示意图与元素分布图。从图 2(a)可以看出,MHS 为规则的六角片状结构,表面光滑,粒径在 $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 之间;从图 2(b)中可以看出,MHS 表面均匀负载了纳米级的 ZHS 颗粒;从图 2(c)中可以看出,TAZn-MHS@ZHS 呈现多级粗糙结构;图 2(d)则给出了 TAZn-MHS@ZHS 结构示意图。此外,基于图 1 结果,可以看出采用

TAZn 进行表面改性对 MHS@ZHS 的微观形貌影响较小。从图 2(e)中的 EDS 元素分布图可以看出,TAZn-MHS@ZHS 的元素由 C、O、Mg、Zn、Sn 组成,证明了复合阻燃剂由多元素杂化而成。图 2(f)的 Mapping 结果表明,各种元素均匀分布,证实了 TAZn 和 ZHS 在 MHS 的表面均匀包覆。上述 FTIR 和 SEM 结果表明,通过物理沉积和表面改性的方法,成功制备得到了具有核壳结构的杂化阻燃剂。



(e) TAZn-MHS@ZHS的EDS谱图



(f) TAZn-MHS@ZHS的Mapping图

图 2 MHS 及复配阻燃剂的 SEM 图像、结构示意、EDS 谱图和 Mapping 图

2.2 PVC 复合膜的热失重分析

图 3 为 PVC 复合膜在氮气气氛下的 TGA 和 DTG 曲线,相应的热失重数据列于表 2。从图 3 可以看出 PVC 复合膜的热分解过程有两个阶段,第一阶段主要为 PVC 的脱 HCl 过程以及增塑剂的热降解,其主要分解温度在 $200 \sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$;第二阶段为碳碳双键的断裂,主要发生在 $400 \sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[16-17]。结合表 2 可以看出,纯 PVC 膜的初始热分解温度 $T_{5\%}$ 和最大热失重温度 T_{max} 分别为 $235.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $290.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。TAZn-MHS@ZHS 与 ZnFe_2O_4 单独添加时,PVC 复合膜的初始热分解温度 $T_{5\%}$ 大幅提前,表明 TAZn-MHS@ZHS 与 ZnFe_2O_4 都可以促进 PVC 脱 HCl。阻燃剂复配添加的 PVC 复合膜,其初始热分解温度 $T_{5\%}$ 与纯 PVC 基本一致,但最大热失重温度 T_{max} 显著下降,同时最大热失重率 R_{M} 明显增加,表现为前期热分解速率的显著增加,这是因为在燃烧初期,PVC 复合膜在短时间内脱除 HCl 气体,

大量的 HCl 气体稀释可燃气体,一定程度上提高了 PVC 的阻燃性。当 TAZn-MHS@ZHS 与 ZnFe_2O_4 的复配比为 3:1 时,PVC 复合膜在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 残炭量(以质量分数计)从纯 PVC 膜的 12.0% 提高到了 20.0%,表明复配阻燃剂具有较好的促进成炭作用。

2.3 PVC 复合膜的阻燃抑烟性能分析

表 3 给出了 PVC 复合膜的垂直燃烧测试结果,图 4 为 PVC 复合膜的垂直燃烧过程视频截图。从图 4(a)中可以看出,纯 PVC 膜在空气中极易燃烧,燃烧过程中出现熔滴并且引燃脱脂棉;图 4(c)中可以看出,单独添加 ZnFe_2O_4 时,PVC 复合膜的垂直燃烧行为与纯 PVC 一致,没有垂直燃烧等级;图 4(b)中可以看出,当单独添加 TAZn-MHS@ZHS 时,其燃烧过程中不存在熔滴,在两次施加火焰并离开后,1 s 后发生自熄,垂直燃烧等级达到 V-0 级;随着 TAZn-MHS@ZHS 与 ZnFe_2O_4 复配比的增加,PVC 复合膜的垂直燃烧等级逐渐提高。当 TAZn-

MHS@ZHS 与 ZnFe_2O_4 的复配比为 3:1 时,PVC 复合膜的垂直燃烧等级达到 V-0 级,在垂直燃烧过程可以看出,在两次施加火焰并离开后,火焰能

够迅速熄灭,从最终样品也可以看出,复配的阻燃剂能够有效促进 PVC 复合膜成炭,具有较好的阻燃效果。

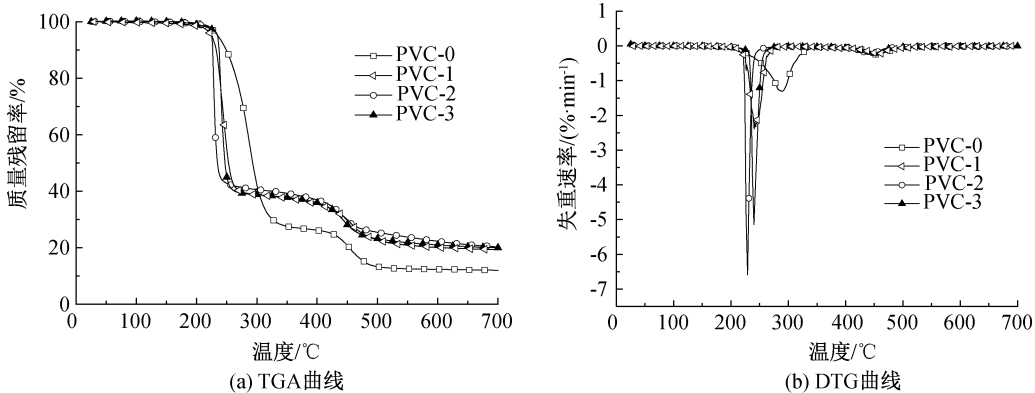


图 3 PVC 复合膜的 TGA 和 DTG 曲线

表 2 PVC 复合膜的热失重数据				
样品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	R_{M}	700 °C 的残炭量/%
PVC-0	235.1	290.1	-1.3	12.0
PVC-1	224.9	242.9	-2.3	19.3
PVC-2	223.9	228.9	-6.6	20.2
PVC-3	235.1	240.1	-5.1	20.0

注: $T_{5\%}$ 为质量损失 5% 时的温度, T_{max} 为最大失重率时的温度, R_{M} 为最大失重率。

表 3 PVC 复合膜的垂直燃烧数据			
样品	UL-94		
	是否有滴落	燃烧等级	是否引燃脱脂棉
PVC-0	是	无	是
PVC-1	否	V-0	否
PVC-2	是	无	是
PVC-3	否	V-0	否
PVC-4	否	V-1	否
PVC-5	是	无	是

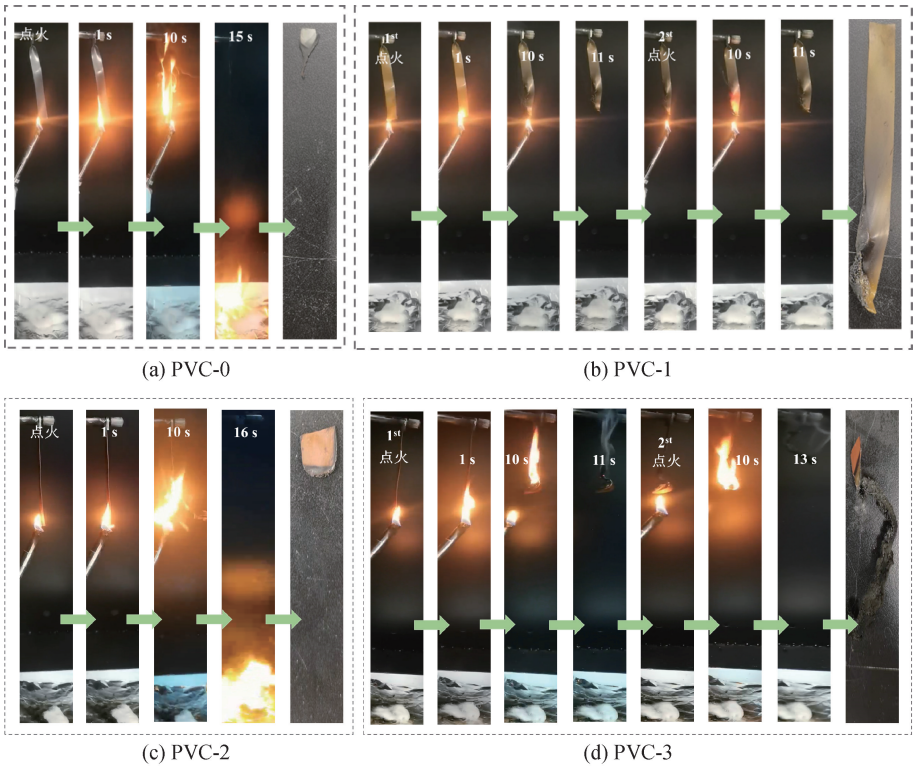


图 4 PVC 复合膜的垂直燃烧过程视频截图

采用 NBS 烟箱对 PVC 复合膜进行烟密度测试,烟密度值随时间的变化如图 5 所示,相应数据列

于表 4 中。从图 5 中可以看出,纯 PVC 膜的烟密度值随时间的延长逐渐增大,添加阻燃剂的 PVC 复合

膜的烟密度值先增大后趋于不变。同时,PVC 复合膜在燃烧前期的烟密度值大于纯 PVC 膜,这是因为 TAZn-MHS@ZHS 和 ZnFe_2O_4 在前期促进了 PVC 的热降解,产生了大量的 HCl 气体,释放了更多的烟雾;降解产生的 HCl 气体进一步与 TAZn-MHS@ZHS 和 ZnFe_2O_4 反应生成 Lewis 酸,促进了 PVC 的交联和炭化,PVC 复合膜完全炭化后生烟雾减小,因此烟密度值趋于稳定^[18]。从表 4 可以看出,单独添加 TAZn-MHS@ZHS 的 PVC 复合膜的最大烟密度值为 79.20,比纯 PVC 膜的烟密度值降低了 56.4%,表明 TAZn-MHS@ZHS 可以一定程度降低 PVC 复合膜的发烟量。而 ZnFe_2O_4 具有显著的抑烟效果,单独添加时,PVC 复合膜的烟密度值为 41.11,比纯 PVC 膜的烟密度下降了 77.4%,但其阻燃效率低,垂直燃烧无等级,无法满足阻燃要求。TAZn-MHS@ZHS 与 ZnFe_2O_4 复配后,当阻燃剂复配比为 3:1 时,不仅垂直燃烧等级达到 V-0 级,且最大烟密度值为 58.95,比纯 PVC 下降了 67.5%。上述结果证明了 Mg-Zn-Sn-Fe 元素具有协同效应,同时提高了 PVC 复合膜的阻燃和抑烟性能。

2.4 PVC 复合膜的残炭分析

为了进一步探讨 PVC 复合膜的燃烧行为,对燃烧后的残炭进行了分析。图 6 为 PVC 复合膜经 NBS 烟箱测试后的数码图片和 SEM 图像,从图 6(a)中可以看出,纯 PVC 膜的残炭较少,炭层表面疏松多孔,多孔炭层在燃烧过程中不能隔离热量、氧气以及可燃气体的逸出,导致产生大量的烟雾。从图

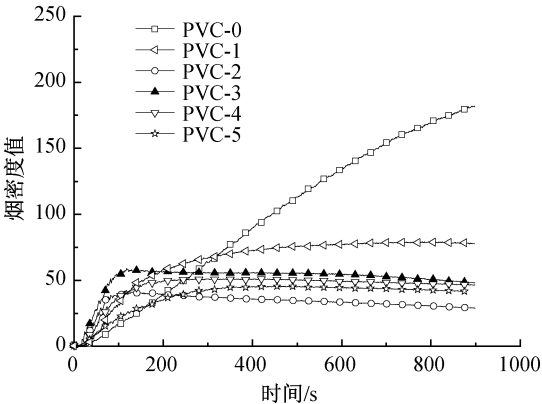


图 5 PVC 复合膜的烟密度曲线

表 4 PVC 复合膜的烟密度

样品	D_{s4}	D_{s10}	$D_{s\max}$
PVC-0	48.26	133.99	181.87
PVC-1	62.45	77.29	79.20
PVC-2	38.39	33.36	41.11
PVC-3	55.73	54.58	58.95
PVC-4	50.39	49.31	51.30
PVC-5	37.37	44.62	45.71

注: D_{s4} 为 4 min 时的烟密度值; D_{s10} 为 10 min 时的烟密度值; $D_{s\max}$ 为最大烟密度值。

6(b)和图 6(c)可以看出,单独添加 TAZn-MHS@ZHS 与 ZnFe_2O_4 时,炭层相对致密,致密的炭层充当了热、氧和烟的屏障,烟密度显著降低。而从图 6(d)可以看出,TAZn-MHS@ZHS 与 ZnFe_2O_4 复配比 3:1 时,残炭量增加且炭层坚固,同时 SEM 图显示出致密且连续的炭层,这说明 ZnFe_2O_4 与 TAZn-MHS@ZHS 的复配阻燃剂具有协同催化成炭的作用。

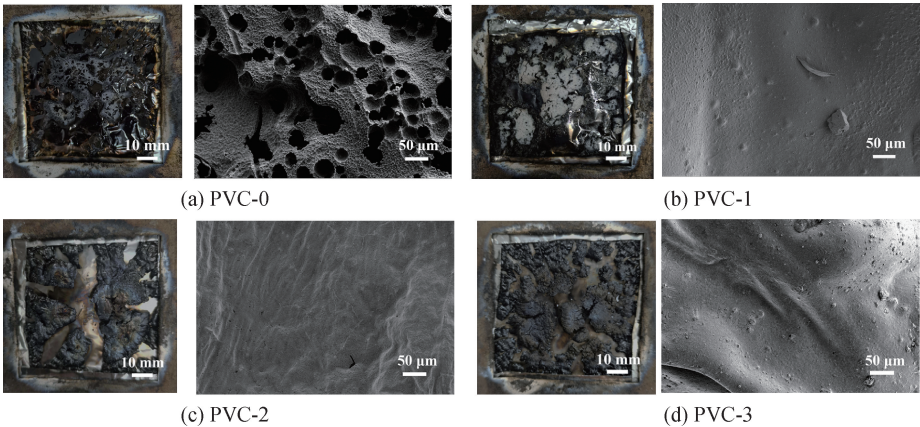


图 6 PVC 复合膜残炭的数码照片和 SEM 图像

PVC 复合膜残炭的拉曼光谱结果如图 7 所示。残炭的拉曼光谱图在 1589 cm^{-1} 和 1343 cm^{-1} 附近出现两个峰,分别为 D 带和 G 带。炭层的石墨化程度通常定义为 D 带与 G 带的峰面积之比(I_D/I_G), I_D/I_G 值越低,表明残炭石墨结构和物理屏障越好,

具有高度石墨化的炭在高温下十分稳定,可以作为阻隔层阻止热量和可燃气体的扩散^[19]。纯 PVC 膜燃烧后炭层的 I_D/I_G 为 1.52,阻燃剂复配比为 3:1 的 PVC 复合膜燃烧后炭层的 I_D/I_G 为 1.24,表明复配阻燃剂可以提高 PVC 复合膜炭层的石墨化程度。

2.5 PVC 复合膜的断面形貌分析

为了表征阻燃剂在基体中的分散性,用 SEM 观察了 PVC 复合膜的断面形貌,结果如图 8 所示。从图 8(a)可以看出,纯 PVC 膜的断面存在许多条纹;图 8(b)显示 TAZn-MHS@ZHS 可以均匀分散于 PVC 基体中;图 8(c)显示,单独添加 ZnFe_2O_4 ,

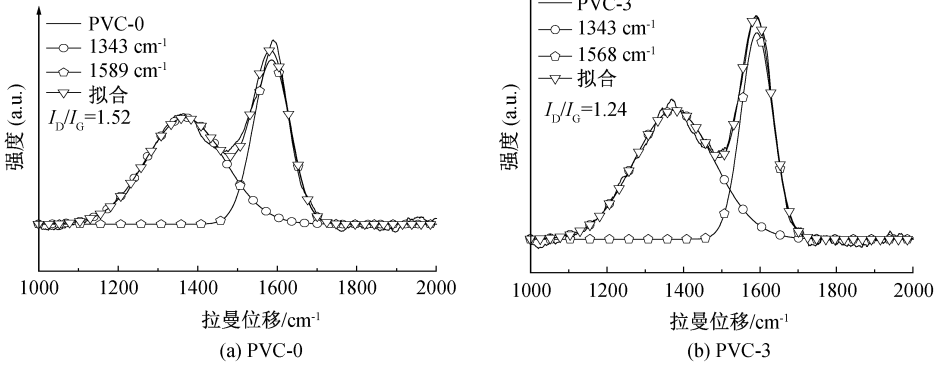


图 7 PVC 复合膜残炭的拉曼光谱图

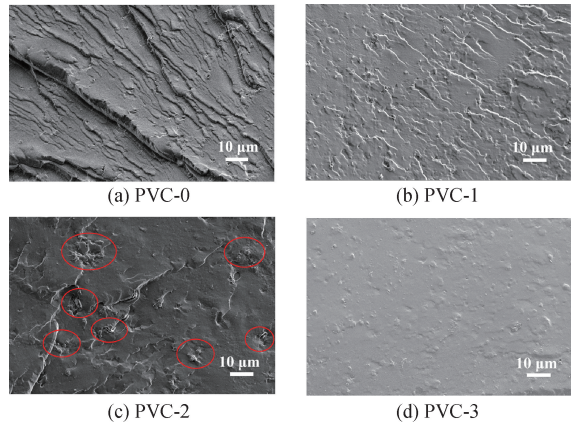


图 8 PVC 复合膜断面的 SEM 图

2.6 复配阻燃剂的阻燃抑烟机理分析

基于上述 PVC 阻燃抑烟性能、残炭分析本文提出了复配阻燃剂的阻燃抑烟机理,示意图如图 9 所示。复配阻燃剂的阻燃作用方式主要为吸热效应、稀释效应、覆盖效应和催化效应等四个方面^[20]: a) TAZn-MHS@ZHS 受热脱水吸热,降低了 PVC 基体的温度;b) 分解产生的水蒸汽稀释了可燃气体和氧气的浓度;c) PVC 在燃烧过程中层状包覆结构

复合膜断面变得粗糙不均,存在大量团聚的无机粒子,原因是 ZnFe_2O_4 与 PVC 基体的相容性低,易于团聚而难以均匀分散;从图 8(d)中可以明显观察到 PVC 复合膜断面的团聚体明显减少,原因是添加量大的 TAZn-MHS@ZHS 已经过表面改性,其可以促进少量 ZnFe_2O_4 在 PVC 基体中的分散^[17]。

的 TAZn-MHS@ZHS 可以抑制热解生成的可燃性化合物向燃烧界面移动,减缓热的传递,TAZn-MHS@ZHS 分解产生的氧化镁(MgO)和锡酸锌(ZS)与 ZnFe_2O_4 会向聚合物表面迁移,形成阻隔层;d) 此外,ZS 和 ZnFe_2O_4 的催化脱氢作用,使 PVC 链的交联程度变大,更易于成炭,通过这两方面的协调作用,促进了 PVC 形成致密的炭层,从而起到阻燃作用。

复配阻燃剂的抑烟机理主要为吸附机理和路易斯酸机理等两个方面^[21]。PVC 在燃烧过程中会产生 HCl、甲苯以及芳香烃化合物等,这些是烟雾的主要成分,TAZn-MHS@ZHS 和 ZnFe_2O_4 通过抑制这些化合物的产生达到抑烟的目的。a) 复配阻燃剂与 PVC 分解产生的 HCl 气体反应生成了 ZnCl_2 、 SnCl_4 、 FeCl_3 等化合物,减少了部分 HCl 等烟雾产生;b) 反应生成的 ZnCl_2 、 SnCl_4 、 FeCl_3 作为强路易斯酸,能够促进 PVC 形成更稳定的反式多烯产物,加速了 PVC 的交联炭化,减少芳香烃化合物等烟雾的产生。由此可见,通过多种阻燃抑烟成分的协同使用,同时实现了阻燃和抑烟双重功能。

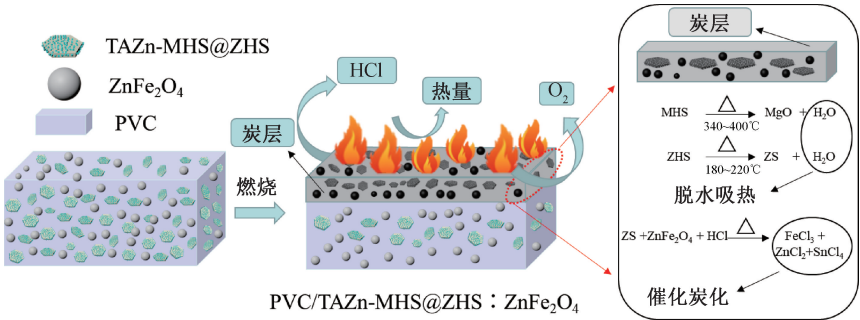


图 9 复配阻燃剂阻燃机理示意

3 结 论

本文将包覆型阻燃剂 TAZn-MHS@ZHS 与 ZnFe₂O₄ 复配后添加到 PVC 基体中,制备得到了 PVC 复合膜,对 PVC 复合膜的结构和性能进行测试与分析,得到的主要结论如下:

a)TAZn-MHS@ZHS 可以有效促进 ZnFe₂O₄ 在 PVC 基体中的分散,复配阻燃剂与基体 PVC 具有较好的相容性,可以均匀分散于 PVC 复合膜中。

b)随着 TAZn-MHS@ZHS 与 ZnFe₂O₄ 复配比的增加,PVC 复合膜的垂直燃烧等级逐渐提高,当 TAZn-MHS@ZHS 与 ZnFe₂O₄ 的复配比为 3:1 时,PVC 复合膜具有最好的阻燃抑烟性能,垂直燃烧等级达到了 V-0 级,最大烟密度值从纯 PVC 膜的 181.87 下降到 58.95。

c)当 TAZn-MHS@ZHS 与 ZnFe₂O₄ 的复配比为 3:1 时,PVC 复合膜的残炭量从纯 PVC 的 12.0%提高到了 20.0%,同时 PVC 复合膜燃烧后炭层的 I_D/I_G 值从纯 PVC 膜的 1.52 降低到了 1.24,表明复配阻燃剂促进了 PVC 成炭,形成了石墨化程度高的炭层。

参考文献:

[1] Yu J, Sun L S, Ma C, et al. Thermal degradation of PVC: A review[J]. Waste Management, 2016, 48: 300-314.

[2] Endo K. Synthesis and structure of poly(vinyl chloride)[J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27(10): 2021-2054.

[3] Pan Y T, Yuan Y S, Wang D Y, et al. An overview of the flame retardants for poly(vinyl chloride): Recent states and perspective [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2020, 38(12): 1870-1896.

[4] Bi Q Y, Lu Y H, Zhao C Y, et al. A facile approach to prepare anhydrous MgCO₃ and its effect on the mechanical and flame retardant properties of PVC composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(45): 51349.

[5] Meng W H, Dong Y L, Li J H, et al. Bio-based phytic acid and tannic acid chelate-mediated interfacial assembly of Mg(OH)₂ for simultaneously improved flame retardancy, smoke suppression and mechanical properties of PVC[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 188: 107854.

[6] Ulker O C, Ulker O. Toxicity of formaldehyde, polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and phthalates in engineered wood products (EWPs) from the perspective of the green approach to materials: A review [J]. Bioresources, 2019, 14: 7465-7493.

[7] 王晨,李芮地,南婷婷,等. 氢氧化镁的铝酸酯偶联剂表面改性[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2021, 42 (3): 54-61.

[8] 张帅,李慧,梁精龙. 铁酸锌制备工艺研究进展[J]. 湿法冶金, 2019, 38 (6): 456-460.

[9] 钱惺悦,高志峰,赵宜涛,等. 尖晶石铁酸锌复合材料的制备及其可见光催化性能[J]. 化学反应工程与工艺, 2021, 37(4): 304-311.

[10] Han L J, Wu W H, Qu H Q, et al. Metallic ferrites as flame retardants and smoke suppressants in flexible poly(vinyl chloride)[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 123(1): 293-300.

[11] 陈琦,张英强,杨晨熙,等. 高分子材料阻燃技术的研究进展[J]. 上海塑料, 2021, 49(4): 1-8.

[12] 黄伟江,田丽倩,严伟,等. 无机粒子协效阻燃环氧树脂的研究进展[J]. 热固性树脂, 2022, 37(2): 62-70.

[13] Qu H Q, Liu C H, Wu W H, et al. Using cone calorimeter to study thermal degradation of flexible PVC filled with zinc ferrite and Mg(OH)₂[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 115(2): 1081-1087.

[14] Noh J, Kang I, Choi J, et al. Surface modification of magnesium hydroxide nanoparticles with hexylphosphoric acid to improve thermal stabilities of polyethylene composites[J]. Polymer Bulletin, 2016, 73 (10): 2855-2866.

[15] Kaghazchi L, Naderi R, Ramezanzadeh B. Construction of a high-performance anti-corrosion film based on the green tannic acid molecules and zinc cations on steel: Electrochemical/Surface investigations [J]. Construction and Building Materials, 2020, 262: 120861.

[16] 王月芹,龚磊,向梦蝶,等. PVC 材料的阻燃配方研究[J]. 当代化工研究, 2018(3): 154-155.

[17] Wang C Z, Wu W H, Ye X, et al. Zinc hydroxystannate-coated mineral grade Mg(OH)₂ as flame-retardant and smoke suppression for flexible PVC [J]. Advanced Materials Research, 2013, 652/653/654: 481-484.

[18] 杨保俊,李辉,王百年,等. 纳米铁酸锌在软 PVC 中的阻燃性能研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2011, 34(1): 145-148.

[19] Sang B, Li Z W, Yu L G, et al. Preparation of zinc hydroxystannate-titanate nanotube flame retardant and evaluation its smoke suppression efficiency for flexible polyvinyl chloride matrix[J]. Materials Letters, 2017, 204: 133-137.

[20] 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.

[21] 孙艳玲,赵博丹. 综述软质 PVC 的阻燃性能研究[J]. 橡塑技术与装备, 2016, 42(2): 14-19.

(责任编辑:刘国金)