

软质聚氯乙烯的阻燃抑烟性能研究

高 磊, 姚跃飞, 杨琼丽, 黎 旻, 周 耿, 傅雅琴, 刘冠峰

(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: 分别考察磷酸二苯异辛酯(EHDP)、漂珠(CFA)、钢渣粉(SSP)、氢氧化铝、氢氧化镁对 PVC 材料阻燃抑烟性能的影响, 并用热重分析法研究其对 PVC 材料热降解过程的影响。结果表明: EHDP、CFA、SSP、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 均能提高软质 PVC 的阻燃性能, 均能促使 PVC 提前或加速脱去 HCl 提高 PVC 材料的最终残碳量。其中, EHDP 由于自身分子中 C/H 比高而使得其增塑体系发烟量大, CFA 由于比 SSP 的成碳结构更稳定而显示出较好的阻燃抑烟效果, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 由于脱水吸热失重情况与 PVC 脱 HCl 的失重情况接近一致而比 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的阻燃效果要好。

关键词: 聚氯乙烯; 阻燃; 抑烟; 热重法

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A

0 引 言

近年来, 软质 PVC 材料被广泛应用于建筑、化工、交通、通讯和纺织等行业中。但是软质 PVC 材料由于在其加工过程中需要添加增塑剂等助剂存在着容易燃烧的缺陷, 且燃烧中还会产生大量毒烟, 对人们的生命、财产安全形成巨大的威胁, 因此对软质 PVC 的阻燃抑烟研究具有特别重要的意义。PVC 的阻燃通常采取添加阻燃剂的方法, 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、碳酸锌、铝酸钙等^[1]。用热重分析法研究软质 PVC 材料的阻燃机理是常用的方法之一^[2-4]。

本文将阻燃增塑剂磷酸二苯异辛酯、填料漂珠和钢渣粉、无机阻燃剂氢氧化铝和氢氧化镁用于 PVC 树脂, 考察处理后 PVC 树脂的阻燃抑烟效果, 并利用热重分析法研究其对 PVC 材料热解的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

原料: 聚氯乙烯糊树脂(P-450, 天津渤海化工有限责任公司); 环氧大豆油(ESO, 浙江桐乡市嘉澳化工有限公司); 柠檬酸三丁酯(TBC, 江苏雷蒙化工科技有限公司); 磷酸二苯异辛酯(EHDP, 山东恒联化学有限公司); 漂珠(CFA, 60 目, 淮南市盘香耐火保温材料有限责任公司); 钢渣粉(SSP, 60 目, 上海宝钢集团); 氢氧化铝(分析纯, 浙江杭州汇普化工仪器有限公司); 氢氧化镁(工业级, 浙江杭州汇普化工仪器有限公司)。

主要仪器: LG-213 型恒温干燥箱(上海爱斯佩克环境设备有限公司); Pyris 1 型热重分析仪(美国 PerkinElmer 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 糊树脂与各种助剂及阻燃剂混合搅拌均匀, 然后将其浇注到模具中置于 160℃ 的烘箱中烘烤 15 min, 自然冷却, 制成 250 mm×250 mm 的样品, 根据需要加工成测试样品。样品的基本配方为: PVC

100 g, ESO 7 g, 增塑剂、填料、无机阻燃剂为变量。

1.3 性能测试

氧指数的测定按照 GB/T 2406—1980 进行; 发烟情况通过观察进行比较; 热重实验在动态氮气气氛中进行测试, 其流速为 20 mL/min, 以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比物, 升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度范围为 50 ~ 650 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 用阻燃增塑剂代替常规增塑剂

选用 EHDP 作为 PVC 的增塑剂, 改善软质 PVC 材料的阻燃性能, 结果见图 1。从图 1 和观察各试样的燃烧情况可知, 在增塑剂用量相同时, EHDP 增塑 PVC 材料的 LOI 值较 TBC 增塑 PVC 有了很大提高, 但其发烟量要远多于 TBC 增塑 PVC 材料; LOI 值均随着增塑剂用量的增加而下降, 发烟量均随着增塑剂用量的增加而增加。

软质 PVC 材料的发烟量与增塑剂、PVC 脱 HCl 后碳结构的稳定性、成碳量关系密切。其烟主要是由增塑剂与 PVC 燃烧分解产生, 受增塑剂的影响最大。而有机物燃烧时的发烟量与其分子的碳氢比值密切相关^[5]。在多数情况下, 脂肪族化合物的发烟性比芳香族化合物发烟性要小。EHDP 为芳香族化合物, TBC 为脂肪族化合物, 故 EHDP 增塑体系的发烟量要大于 TBC 增塑体系。

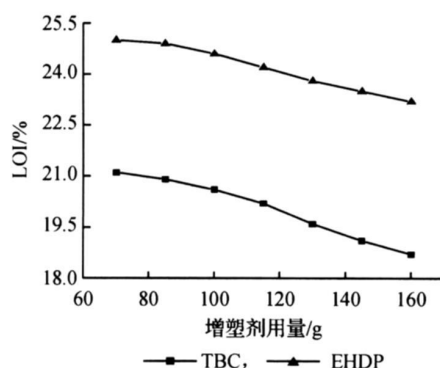


图 1 增塑剂用量对 PVC 阻燃性的影响

图 2(a)和(b)分别为 TBC 和 EHDP 增塑 PVC 材料的 TG—DTG 曲线。从 PVC 试样的 TG 曲线可以看出, PVC 的热降解大致可分为 2 个阶段。第一阶段发生在约 190 ~ 360 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 主要是 PVC 受热脱去大量 HCl 和增塑剂的分解, 失重显著; 第二阶段发生在 450 ~ 510 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 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、同分构化、交联和芳环化等反应^[6]。从 DTG 曲线可以看出, PVC 材料热解过程中出现三个失重峰。

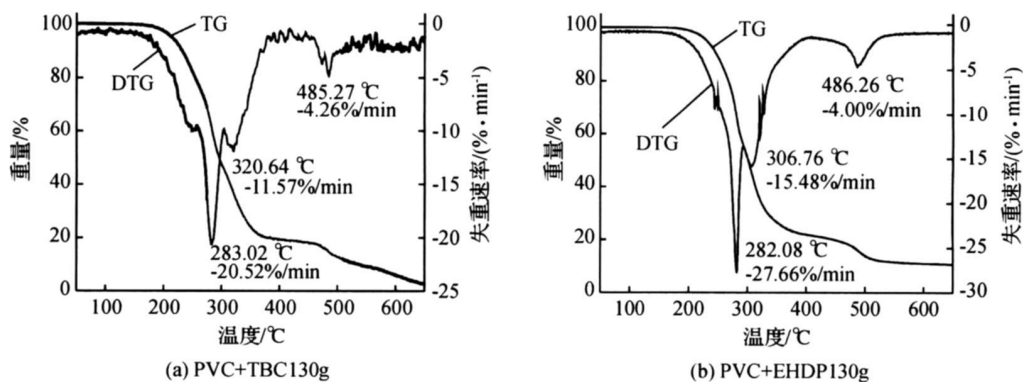


图 2 增塑体系的 TG—DTG 曲线

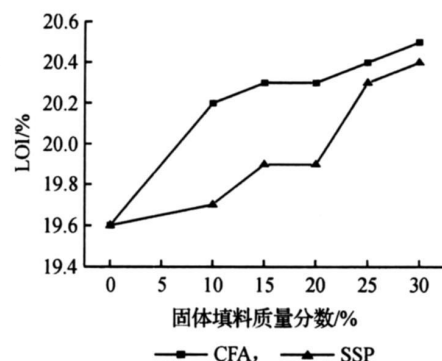
与 TBC 增塑 PVC 材料相比较, 从失重量上看, EHDP 增塑 PVC 材料的第一阶段失重量(73%)较 TBC 增塑 PVC(79%)降低, 650 $^{\circ}\text{C}$ 下最终残碳量(10.48%)较 TBC 增塑 PVC(2.55%)提高。从热失重峰上看, EHDP 代替 TBC 后, PVC 材料第一个峰和第二个峰的温度提前, 第三个峰的温度推迟, 同时前两个峰对应的最大失重速率明显增大, 第三个峰的失重速率减小。这些说明 EHDP 代替 TBC 增塑时, 前期加快了 PVC 脱 HCl 的速率, 促进其早期交联成炭, 后期延缓了 PVC 的降解, 提高了脱 HCl 后形成的碳结构对热的稳定性。

2.2 添加固体填料

在使用 TBC 的条件下, 选用不燃烧的固体填料 CFA 和 SSP, 以期在降低 PVC 材料成本的同时, 改进材料的阻燃性能, 结果见图 3。从图 3 中可以看出, 两种固体填料均能提高软质 PVC 的阻燃性能, 但提高幅度

有限。随着填料含量的增加, LOI 值略有增加, 在相同填充量下, CFA 填充体系的 LOI 值要稍好于 SSP 填充体系。通过观察比较燃烧时的发烟情况发现, CFA 填充体系的发烟量要小于 SSP 填充的发烟量。

图4(a)和(b)分别为 CFA 和 SSP 填充 PVC 材料的 TG-DTG 曲线。从失重量上看, CFA、SSP 填充 PVC 材料的第一阶段失重量分别为 48%、53%, 较空白样品(79%, 见图 2a)要小, 而最终残碳量分别为 42.20%、34.50%, 较空白样品要大。从热失重峰上看, 填充 CFA 后第一阶段的失重峰裂分为三个, 温度较空白样品提前出现, 填充 SSP 后虽然第一失重峰的温度推后, 但失重速率较空白样品显著增大。这些说明固体填料的加入有助于 PVC 提早或加速脱去 HCl, 对软质 PVC 后期具有强的成碳作用, 有利于阻燃和消烟, 且最终残碳量的数值上表明 CFA 比 SSP 的成碳结构要更稳定, 显示出更好的阻燃抑烟性。



3 固体填料质量分数对 PVC 阻燃性的影响

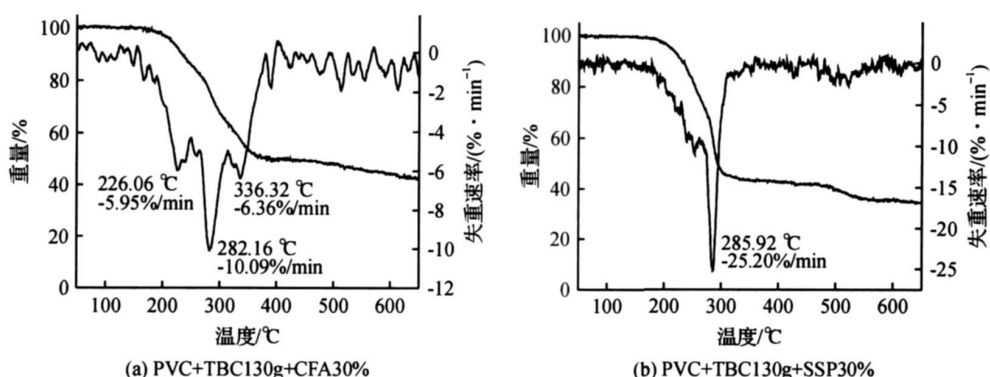


图 4 固体填料填充体系的 TG-DTG 曲线

根据 Kroenke 等^[7]提出的还原偶合机理认为, 过渡金属氧化物能够促进 PVC 链在热降解过程中更早地交联, 使气相产物中芳香族产物含量降低, 从而导致燃烧发烟量的减小。而 CFA 及 SSP 化学成分中都含有过渡金属氧化物, 如 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等, 且加之 CFA 及 SSP 中的碱性氧化物 CaO 等对 HCl 的“捕捉”作用, 填充后体系的烟雾量较未填充之前有了很大下降。这与上面热重分析所得到的结果一致。

2.3 添加无机阻燃剂

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 作为一类无卤抗酸的无机阻燃剂兼具填充阻燃消烟等多种功能, 而且具有价格便宜无毒不挥发能抑止燃烧中滴落的产生等优点^[8], 可用于多种聚合物中。故在使用 TBC 的条件下, 选用添加 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 来提高 PVC 材料的阻燃性, 结果见图 5。

从图 5 可以看出, 随着 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量的增加, PVC 试样的 LOI 值提高, 相同用量下, 添加 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 较 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 试样的 LOI 提高显著。就发烟量来说, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 填充体系的发烟量接近, 都是比较小的。

图 6(a)和(b)分别为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 填充 PVC 材料的 TG-DTG 曲线。从失重量上看, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 填充 PVC 材料的第一阶段失重量分别为 64%、50%, 较空白样品(图 2a)要小, 而最终残碳量分别为 23.53%、23.08%, 较空白样品要大, 且 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 填充 PVC 材料 280~630 °C 对应的残碳量明显高于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 填充 PVC 材料。从热失重峰上看, 与未加阻燃剂的空白 PVC 样品相比, 加入无机阻燃剂后, 第一个失重峰温度明显提前。这些说明无机阻燃剂的加入有助于 PVC 提早脱去 HCl, 脱 HCl 后形成的碳层结构稳定, 其中

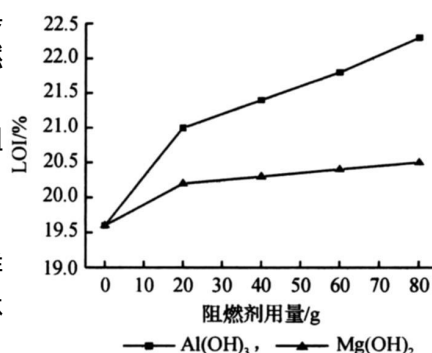


图 5 无机阻燃剂对 PVC 阻燃性的影响

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的成碳作用更明显, 成碳结构更稳定。

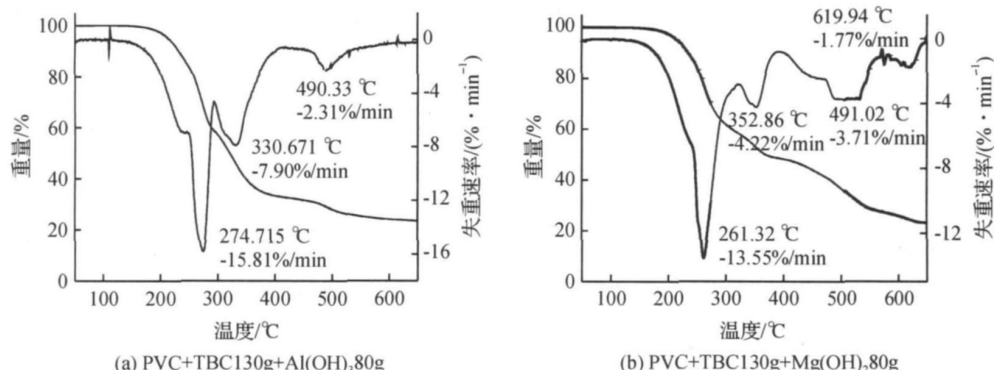


图 6 阻燃剂填充体系的 TG-DTG 曲线

一般认为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对 PVC 的阻燃作用主要基于它们的脱水吸热作用。图 7 为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及 PVC 树脂的 TG-DTG 曲线。从图 7 中可以看出, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的失重情况与 PVC 树脂第一阶段前期的失重情况基本一致, 反映在曲线上为, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 分别在 317°C 和 412°C 附近存在一个失重峰, 为吸热脱水失重, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的脱水吸热峰与 PVC 树脂的第一个脱 HCl 峰温度较 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 更加接近一致, 且 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的失重曲线与 PVC 树脂第一阶段前期的失重曲线基本重合, 这与前人的研究结果是一致的^[9]。这些说明 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的阻燃效果比 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的要好。

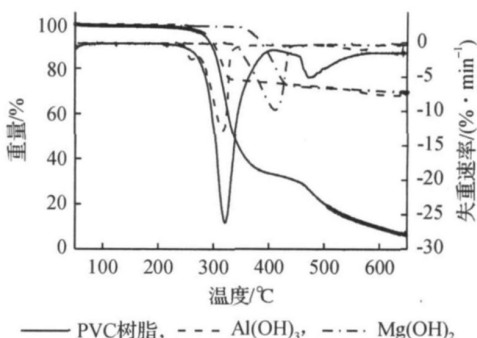


图 7 无机阻燃剂和 PVC 树脂的 TG-DTG 曲线

根据相关文献, 无机阻燃剂的阻燃效果与颗粒的大小有关^[10-11]。颗粒细小的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的阻燃效率高, 效果好。而本文中用到的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒比 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 小的多, 也从另一角度解释了图 5 的结果。

由于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 高温的吸热脱水作用均能使 PVC 后期降解速度减慢, 从而有利于 PVC 热分解后形成 C/H 值较低的脂肪族碳化合物, 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。

3 结 论

采用 EHDP 代替 TBC, 添加 CFA、SSP、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 均能改善软质 PVC 的阻燃性能。EHDP、CFA、SSP、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 能促使 PVC 提前或加速脱去 HCl , 提高 PVC 材料的最终残碳量和 LOI 值。其中, EHDP 由于自身分子中 C/H 比高而使得其增塑体系发烟量大, CFA 由于比 SSP 的成碳结构更稳定而显示出较好的阻燃抑烟效果, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 由于脱水吸热失重情况与 PVC 脱 HCl 的失重情况接近一致而比 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的阻燃效果要好。

参考文献:

- [1] 林 龙, 张 军. 软质聚氯乙烯用阻燃剂[J]. 聚氯乙烯, 2005, 1(7): 3-9.
- [2] 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): 100-105.
- [3] 杨守生, 崔晓星. 阻燃剂对 PVC 热解及燃烧的影响[J]. 武警学院学报, 2007, 23(2): 5-7.
- [4] 王建荣, 唐小勇, 欧育湘. 锡酸锌对软质聚氯乙烯的阻燃和抑烟作用[J]. 中国塑料, 2003, 17(4): 76-78.
- [5] 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.
- [6] 屈红强, 武伟红, 焦运红, 等. ZnO 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在阻燃软 PVC 中的协同阻燃消烟作用[J]. 塑料, 2005, 34(1): 43-47.
- [7] Lattimer R P, Kroenke W J. The functional role of molybdenum trioxide as a smoke retarder additive in rigid polyvinyl chloride[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1981, 26(1): 1191-1210.

- [8] 王永强. 阻燃材料及应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 578.
- [9] 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.
- [10] 赵红振, 齐暑华, 周文英, 等. PVC 阻燃抑烟的研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2007, 24(1): 77—81.
- [11] 白丽娟, 廖海达, 马少妹, 等. 超细改性 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在 PVC 塑料中的应用研究[J]. 广西民族学院学报, 2003, 9(2): 30—32.

Study on the Flame-Retardance and Smoke Suppression Properties of Flexible PVC

GAO Lei, YAO Yue-fei, YANG Qiong-li, LI Yang, ZHOU Geng, FU Ya-qin, LIU Guan-feng

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

Abstract: The effects of diphenyl-2-ethylhexyl phosphate (EHDP), cenosphere fly ash (CFA), steel slag powder (SSP), $\text{Al}(\text{OH})_3$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ on the flame-retardance and smoke suppression properties of flexible PVC material are respectively discussed. The thermal degradation of treated PVC are studied by thermogravimetry. The results show: EHDP, CFA, SSP, $\text{Al}(\text{OH})_3$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ can improve flame-retardance of PVC material, promote PVC to release HCl earlier or faster, and increase the final char yield. EHDP makes PVC material a maximum smoke amount due to its low C/H ratio. CFA shows better flame-retardance and smoke suppression because its carbon structure is more stable than SSP. The flame-retardant effect of $\text{Al}(\text{OH})_3$ is better than that of $\text{Mg}(\text{OH})_2$, because the weight loss situation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ aroused by its dehydration and heat absorption is close to that of PVC releasing HCl.

Key words: PVC; flame retardance; smoke suppression; thermogravimetry

(责任编辑: 许惠儿)