第 49 卷第 7 期
2021 年 7 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 7
July，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200984

三聚磷酸盐插层改性 LDH 复配十溴二苯乙烷的协效阻燃机制

吴 迪[1]，谢襄漓[2]，雷 圆[3]，戴 新[3]，李存军[1,4]，朱文凤[1]，许艳旗[1,4]，王林江[1,4]

(1. 桂林理工大学材料科学与工程学院，广西 桂林 541004；2. 桂林理工大学化学与生物工程学院，广西 桂林 541004；
3. 广西华锑科技有限公司，南宁 530004；4. 广西壮族自治区北部湾绿色海工材料工程研究中心，广西 桂林 541004)

摘 要：基于磷酸盐和层状双氢氧化物的阻燃性和结构特征，用离子交换法制备了三聚磷酸盐/层状双氢氧化物插层复合物(LDH-P)，以油酸钠为表面改性剂，采用水浴法包覆 LDH-P 获得了油酸钠包覆型复合物(LDH-P-S)。研究了 LDH-P-S、十溴二苯乙烷(DBDPE)复配阻燃剂对聚丙烯(PP)的协效阻燃行为。结果表明：当 LDH-P-S 用量占阻燃剂总量的 25%时(阻燃剂总量占 PP 质量的 30%)，与单一 DBDPE 阻燃 PP 体系相比，聚丙烯的氧指数由 24.2%提升至 24.9%，烟雾释放总量下降 10.3%，热释放峰值下降 38%，垂直燃烧性能达到 V-0 级。LDH-P-S 与 DBDPE 的协效阻燃作用不仅能减少 DBDPE 的用量，同时能有效改善综合阻燃性能。

关键词：复配阻燃剂；十溴二苯乙烷；层状双氢氧化物；三聚磷酸钠
中图分类号：TB332　**文献标志码**：A　**文章编号**：0454–5648(2021)07–1359–08
网络出版时间：2021–06–25



Synergistic Flame Retardant Mechanism of Tripolyphosphate Intercalation Modified LDH Combination with Decabromodiphenyl Ethane

WU Di[1], *XIE Xiangli*[2], *LEI Yuan*[3], *DAI Xin*[3], *LI Cunjun*[1,4], *ZHU Wenfeng*[1], *XU Yanqi*[1,4], *WANG Linjiang*[1,4]

(1. College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004,Guangxi, China; 2. College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China; 3. Guangxi Huati Technology Co. LTD, Nanning, 530004, China; 4. Beibu Gulf Engineering Research Center for Green Marine Materials, Guilin 541004, Guangxi, China)

Abstract: A tripolyphosphate-intercalated layered double hydroxide compound (LDH-P) was prepared by using exchange method, with flame retardant and structural characteristics. Then, sodium oleate was used to modify the hydroxide, thus forming LDH-P composite (LDH-P-S), by using a water bath method. The synergistic flame retardant behavior of the LDH-P-S with the combination of decabromodiphenyl ethane (DBDPE) on polypropylene (PP) was evaluated. When the content of LDH-P-S was 25% and the total loading of the flame regardant component was 30% in the system, the oxygen index of PP was increased from 24.2% to 24.9%, the total amount of smoke released was decreased by 10.3%, the peak heat release was decreased by 38%, and the vertical combustion performance reached V-0 level. Owing to the synergistic flame retardant effect of LDH-P-S and DBDPE, the amount of DBDPE could be reduced, while the comprehensive flame retardant performance could be effectively improved.

Keywords: compound flame retardant; decabromodiphenyl ethane; layered double hydroxides; sodium tripolyphosophate

溴系阻燃剂因阻燃效率高、添加量少、加工和使用技术成熟且对高分子聚合物材料力学性能影响较小，是目前世界上产量最大、应用最广的阻燃剂。但是部分溴系阻燃剂也因环境危害问题被列入欧盟

收稿日期：2020–12–30。　修订日期：2021–01–18。
基金项目：南宁市科学研究与技术开发计划项目(20191019)；国家自然科学基金(42062003)；广西自然科学基金(2018GXNSFAA294012；2019GXNSFBA245052)；桂林理工大学科研启动基金(GUTQDJJ2019133)。
第一作者：吴 迪(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：王林江(1962—)，男，博士，教授。
许艳旗(1991—)，女，博士，讲师。

Received date: 2020–12–30.　**Revised date:** 2021–01–18.
First author: WU Di(1995–), male, Master candidate.
E-mail: wudi950211@163.com
Correspondent author: WANG Linjiang(1962–), male, Ph.D., Professor.
XU Yanqi(1991–), female, Ph.D., Lecturer.
E-mail: wlinjiang@163.com
xuyanqi@glut.edu.cn

RoHS 指令的限制范围。十溴二苯乙烷(DBDPE)是溴系阻燃剂的典型代表，其单位质量内溴含量高但结构中不含醚键，在燃烧时不产生“二噁英”，符合目前欧盟和北美环保要求[1]，在阻燃领域被广泛应用。然而，近年来，随着卤素及其协效阻燃剂三氧化二锑价格的不断走高，以及人们对卤系阻燃剂认识上的排斥，十溴二苯乙烷的发展受到了较大阻碍。为了减少使用卤系阻燃剂，人们研究开发了如金属氢氧化物阻燃剂[2]、磷氮系阻燃剂、粘土矿物类阻燃剂等替代产品[3]，但是这些阻燃产品在阻燃效率、与聚合物相容性和适用范围等方面，特别是一些特殊领域尚不能与溴系阻燃剂相媲美。因此研究开发环境友好型复配阻燃剂，在保证阻燃性能的同时减少溴系阻燃剂和三氧化二锑的用量极具意义。

无机阻燃剂如金属氢氧化物、磷系化合物和硼酸盐等在燃烧时不产生有毒和腐蚀性气体，符合当今阻燃剂环保趋势；且能够促进聚合物表面炭化，达到阻燃抑烟的效果；同时，其价格低廉、资源丰富、来源广泛，常用来与溴锑系阻燃剂和磷系阻燃剂复配使用[4–5]。镁铝层状双氢氧化物(MgAl-LDH)以其典型的层状结构特征、层间域环境特征和成分组成优势(成分上结合了氢氧化镁和氢氧化铝的阻燃优势)[6]，其片层状结构还有利于提高和保持聚合物材料基体力学性能，作为复配协效阻燃剂受到广泛关注[7–8]。前人利用未改性 LDH 与溴系阻燃剂或磷系阻燃剂相复配制备二元复配阻燃剂，虽然可以减少溴系或磷系阻燃剂用量，但是会对聚合物基体力学性能影响较大[9–10]。目前复配阻燃剂的主要问题是多组分复配阻燃剂(无机阻燃剂、磷酸盐、溴系阻燃剂)在聚合物中的分散性不好，因而影响协效阻燃效果；此外，磷系阻燃剂大多亲水，在实际使用中会造成阻燃剂的迁移和环境问题[11]，因而其应用受到较大限制。而利用层状双氢氧化物层间域对磷酸盐的限制作用，并与溴系阻燃复配制备三元复配阻燃剂未见报道。

基于十溴二苯乙烷、三聚磷酸盐、层状双氢氧化物的阻燃性和不同阻燃机理，利用层状双氢氧化物的层状结构特征和层间离子可交换性，首先将三聚磷酸盐插入镁铝层状双氢氧化物层间制得插层复合物(LDH-P)。再用油酸钠有机包覆插层复合物制备了油酸钠包覆型复合物(LDH-P-S)，改善其与聚合物的相容性。然后将 LDH-P-S 作为协效阻燃剂与十溴二苯乙烷、三氧化二锑进行复配并掺入聚丙烯(PP)中，成功制备了 PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S 复合材料。借助聚合物复合材料加工过程中的剪切力作用，实现复配阻燃剂在聚合物中的良好分散。研究了复配阻燃剂对聚丙烯的阻燃行为及机械性能的影响。

1 实验

1.1 原料

$Al(NO_3)_3·9H_2O$ 、 $Mg(NO_3)_2·6H_2O$ 、 NaOH 、 $NaNO_3$、$Na_5P_3O_{10}$，分析纯；三氧化二锑，平均粒径 2 μm；十溴二苯乙烷，工业级；聚丙烯，型号 3080。

1.2 试样制备

共沉淀法制备硝酸根型层状双氢氧化物。称取 24.6 g $NaNO_3$ 加入 250 mL H_2O 中配置成溶液 A；称取 51.3 g $Mg(NO_3)_2·6H_2O$ 和 37.5 g $Al(NO_3)_3·9H_2O$ 加入到 500 mL H_2O 中配制成混合盐溶液，记为溶液 B；配置浓度为 0.75 mol/L 的 NaOH 溶液，记为溶液 C。将上述溶液 B 和 C 同时逐滴滴入溶液 A 中，并保持体系 pH 值为 10±0.2，整个过程在 N_2 气体保护下进行，溶液滴加完成后，于 60 ℃条件下陈化反应 24 h。反应结束后，经抽滤、洗涤、70 ℃下干燥，所得固体部分即为层状双氢氧化物，记为 LDH-N。

油酸钠有机包覆三聚磷酸盐插层的层状双氢氧化物的制备。将 50 g LDH-N 分散于 0.2 mol/L 三聚磷酸钠溶液中，在 N_2 保护气体下，70 ℃反应 12 h。反应结束后，经抽滤、洗涤、70 ℃干燥，获得的固体部分为三聚磷酸盐插层的层状双氢氧化物(插层复合物)，记为 LDH-P；将 50 g LDH-P 分散于 1.5 g/L 的油酸钠水溶液中，在 N_2 保护气体下，70 ℃反应 1.5 h。反应结束后，经抽滤、洗涤、70 ℃下干燥，所得固体部分为油酸钠包覆型插层复合物，记为 LDH-P-S。

复配型阻燃聚丙烯材料的制备。按照表 1 配方，将 LDH-P-S、DBDPE、Sb_2O_3 和 PP 充分混合，然后将混合物加入双螺杆挤出机中熔融、挤出和造粒(调节螺杆转速为 40 rad/min，双螺杆挤出机各分段温度分别为 185、215、215、200、190 ℃)。将所得复合材料粒料放入 70 ℃鼓风干燥箱中干燥。最后将干燥后的粒料加入到注塑机中注塑成型，得到复配型阻燃聚丙烯材料(其中螺杆各温度段温度由喷嘴到进料口分别为 200、210、210、210、200 ℃)。

表 1　PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S 复合材料中各组分的比例
Table 1　Formula of PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S composites

w/%

Sample No.	PP	DBDPE	Sb_2O_3	LDH-P-S
PP-1	100	0	0	0
PP-2	60	30	10	0
PP-3	70	22.5	7.5	0
PP-4	80	15	5	0
PP-5	70	6.38	19.12	4.50
PP-6	70	6.00	18.00	6.00
PP-7	70	5.63	16.89	7.48
PP-8	70	5.35	15.75	9.00

w is mass fraction.

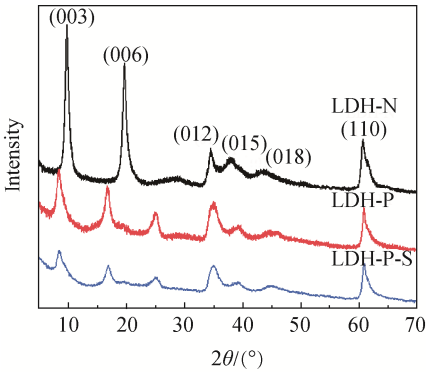
1.3　表征方法

用 PANalytical X'pert PRO 型 X 射线衍射仪表征了 LDH 的结构，测试条件：Cu 钯 Kα，电压 40 kV，电流 40 mA，扫描速度 2(°)/min。采用 KBr 压片法，用 NICOLEF470 型红外光谱仪表征样品在 4 000～400 cm^{-1} 范围的红外光谱特征。采用 HITACHI S4800 扫描电子显微镜表征复合材料断面形貌并采用 X 射线能谱仪对复合材料进行 EDS 分析，测试条件：电压 15 kV，电流 10 mA。使用 TG 209 F1 Libra 型热重分析仪表征复合材料的质量损失与温度的关系，测试条件：40～600 ℃，升温速率 10 ℃/min。用 JF-3 型极限氧指数仪(南京市江宁区分析仪器厂)、CZF-5 型水平垂直燃烧测定仪(南京市江宁区分析仪器厂)、NLFRM-05 型锥形量热仪，按照 ASTME 1354 标准对复合材料阻燃性能进行评估，锥形量热分析的热辐射流量为 35 kW/m^2。使用 XWW 型万能试验机(承德市金建检测仪器有限公司)测试复合材料力学性能。用 SL200KS 接触角测量仪(美国科诺工业有限公司)测试材料表面润湿性。

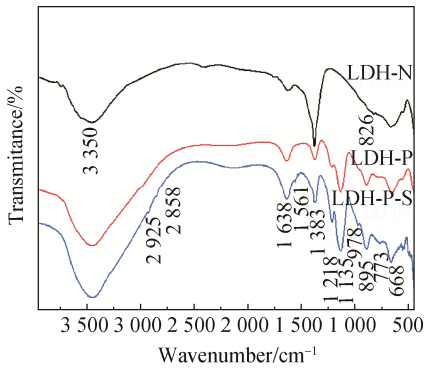
2　结果与讨论

2.1　层状双氢氧化物插层复合材料的结构与性能

2.1.1　物相组成与结构　　图 1 为 LDH-N、LDH-P 和 LDH-P-S 的 X 射线衍射(XRD)谱和红外图谱(FTIR)。由图 1a 可见，LDH-N、LDH-P、LDH-P-S 在 8～65°处均出现层状双氢氧化物(003)、(006)、(012)、(015)、(018)、(110)和(113)晶面的特征衍射峰，且无其他杂质峰出现；此外，LDH-N、LDH-P、LDH-P-S 的特征衍射峰(003)、(006)、(009)对应的 d 值具有较好的倍数关系，这说明 3 种样品均具有较完整的层状双氢氧化物层状结构[12]。相比于硝酸根型层状双氢氧化物 LDH-N[其(003)对应 2θ 位置在 9.8°]，经三聚磷酸钠离子交换后 LDH-P 的(003)、(006)和(009)晶面的特征峰分别偏移至 8.4°、16.8°和 25.1°处，由 Bragg 公式和 LDH 层板厚度可以得出 LDH-P 的层间通道高度为 0.58 nm，这与 $P_3O_{10}^{5-}$ 短轴的直径几乎相同[13]，说明 $P_3O_{10}^{5-}$阴离子有效插入 LDH 层间。根据相关资料和计算，油酸根离子短轴直径最小约为 0.8 nm[14]，大于 LDH-P 的层板间距 0.58 nm，经油酸钠改性后其 LDH-P-S 的 X 射线衍射特征峰没有发生明显偏移，说明油酸根阴离子并未插入 LDH-P 层间，只是包覆在 LDH-P 表面。



(a) XRD patterns of LDH-N, LDH-P and LDH-P-S



(b) FTIR spectra of LDH-N, LDH-P and LDH-P-S

图 1　LDH-N、LDH-P 和 LDH-P-S 的 XRD 谱和 FTIR 谱
Fig. 1　XRD patterns and FTIR spectra of LDH-N, LDH-P and LDH-P-S

图 1b 为 LDH-N、LDH-P 和 LDH-P-S 在 4 000～500 cm^{-1} 的 FTIR。LDH-N、LDH-P 和 LDH-P-S 的 FTIR 均可以观察到 3 350 cm^{-1} 处的羟基拉伸振动、1 638 cm^{-1} 处层间水的弯曲振动峰和 500～700 cm^{-1} 处归属于金属-氧伸缩振动峰[15]，这些吸收峰都可归属为典型的层状双氢氧化物。与 LDH-N 相比，LDH-P 在 773、895、978、1 135、1 218 cm^{-1} 处具有分别归属于 P—O—P 桥键的变形谐振动、P—O—P 桥键的不对称伸缩振动、P—O 键的伸缩振动、PO_3 基团的 P—O 键的反对称伸缩振动和 O—P—O

的不对称伸缩振动的红外特征峰[16]，进一步佐证 $P_3O_{10}^{5-}$离子成功插入 LDH 层间。对比 LDH-P 和 LDH-P-S 谱，不难发现这 2 个样品 FTIR 基本相似，但 LDH-P-S 较 LDH-P 出现了 3 个新的吸收峰，分别出现在 1 561、2 858、2 925 cm^{-1} 处，分别归属于油酸钠的亚甲基伸缩振动峰、甲基伸缩振动峰和羧基不对称伸缩振动峰，由此表明油酸钠成功包覆在 LDH-P 表面。

2.1.2 热稳定性特征 LDH-N、LDH-P 和 LDH-P-S 的 TG/DTG 曲线如图 2 所示。从图 2 LDH-N 样品 TG/DTG 曲线可以看出，LDH-N 具有 2 个质量损失阶段。第 1 质量损失阶段在 50～160 ℃之间，质量损失率为 8.5%，主要是层间 H_2O 和物理吸附 H_2O 的脱除所致；第 2 质量损失阶段在 160～500 ℃之间，质量损失率达 33.4%，主要是 LDH 层板羟基和层间 NO_3^-的分解所致。对应的 DTG 曲线，在 442 ℃和 472 ℃处出现 2 个吸收峰，说明脱除的 OH^-处于 2 种不同的化学环境。而 LDH-P 的第 1 个质量损失阶段温度和第 2 个质量损失阶段温度分别为：50～110 ℃和 100～396 ℃，较 LDH-N 有所下降，这是由于 $P_3O_{10}^{5-}$插入 LDH 层间使 LDH-P 的层间距扩大，导致表面和层间的水分更容易损失。此外 400～500 ℃之间的 Al—OH 和 Mg—OH 吸收峰分别向低温度方向偏移了 144 ℃和 52 ℃，可能是由于 $P_3O_{10}^{5-}$插层后，使层间 OH^-减少，游离 OH^-增多，分子间氢键减弱，从而使 Al—OH 和 Mg—OH 更容易断裂吸收热量[热分解键能 Mg—OH(363 kJ/mol) < Al—OH(512 kJ/mol)][17]。LDH-P-S 的热重数据与 LDH-P 相似，也间接表明油酸钠的引入并没有改变 LDH-P 的结构，只是包覆在 LDH-P 的表面。LDH-P 和 LDH-P-S 的热分解峰均低于 LDH-N 的热分解峰，表明 $P_3O_{10}^{5-}$的嵌入可以使 LDH-P(LDH-P-S)中 H_2O 和—OH 更容易释放，在燃烧初始阶段就可以带走大量的热和稀释聚合物表面的氧气，从而提升 LDH-P(LDH-P-S)的阻燃性能。

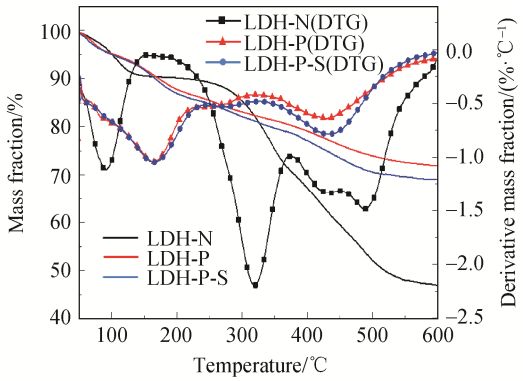
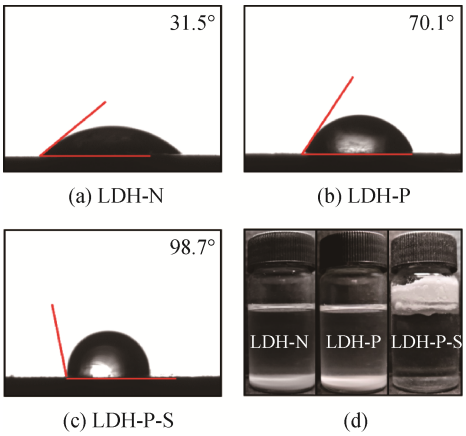


图 2 LDH-N、LDH-P 和 LDH-P-S 的 TG 与 DTG 曲线

Fig. 2 TG-DTG curves of LDH-N, LDH-P and LDH-P-S

2.1.3 表面润湿性分析 无机阻燃材料表面润湿性决定了其与高分子基体材料间的相容性，对于 LDH-P-S 作为阻燃剂的实际应用，其表面润湿性能是一个非常重要的参数。通过表面润湿性分析可以获得 LDH-P-S 样品表面固-液界面相互作用的有关信息。图 3a~图 3c 分别为 LDH-N、LDH-P 和 LDH-P-S 样品三相接触角测试图。从图 3 可以看出，LDH-N、LDH-P 和 LDH-P-S 样品的润湿性存在较大差异，LDH-N 和 LDH-P 三相接触角均小于 90°，由此可知 LDH-N、LDH-P 表面均表现为亲水性特征[18]；而 LDH-P-S 样品接触角大于 90°，表明 LDH-P-S 表面呈疏水性特征。由于油酸钠包覆在 LDH-P 表面，油酸钠一端的亲水基团与 LDH-P 表面羟基发生化学反应形成氢键；另一端是表现为疏水性的长链烷基，由于 van der Waals 力和氢键的共同作用使得油酸钠长链烷基部分一致向外，从而使 LDH-P-S 样品表面具有疏水性。由图 3d 可观察到 LDH-N 和 LDH-P 均沉淀在试样瓶底部，而经油酸钠改性后的 LDH-P-S 则全部漂浮在试样瓶上且底部未见白色沉积，这与表面润湿性分析结果一致，表明 LDH-P-S 确实具有较好的疏水性能。



(a) LDH-N (b) LDH-P

(c) LDH-P-S (d)

图 3 LDH-N、LDH-P 和 LDH-P-S 的润湿性分析

Fig. 3 Wettability analysis of LDH-N, LDH-P and LDH-P-S

2.2 聚丙烯阻燃复合材料结构与阻燃性能分析

2.2.1 阻燃剂在聚丙烯中分散性 图 4 为复合材料 PP/DBDPE/Sb_2O_3 和 PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S 的断面形貌及元素分布图，通过 SEM/EDS 图像对 LDH-P-S 在复合材料中分散性进行了评估。图 4a 为 PP/DBDPE/Sb_2O_3 复合材料 SEM/EDS 图像，其中白色颗粒为 DBDPE/Sb_2O_3 阻燃剂，而灰色部分为

PP 基体，对图 4a 中 C、Br、Sb、O 4 个元素面扫数据进行分析得出，DBDPE/Sb_2O_3 在 PP 基体中整体分散均匀。图 4b～图 4e 分别为 LDH-P-S 占阻燃剂总量为 15%、20%、25%和 30%时复合材料的断面形貌及元素分布图，由于油酸钠一端羧酸根可以取代 LDH-P 表面的羟基或使油酸根离子因静电作用吸附在 LDH-P 层板表面，使 LDH-P-S 颗粒间的空间位阻增加，有效阻止了 LDH-P-S 粒子间相互搭接；同时油酸钠另一端有机基团与聚丙烯有较好的相容性，所以断面图 4b～图 4e 中均未见明显的 LDH-P-S 团聚颗粒，并且其元素分布图中 Mg 和 P 分布均匀，说明经油酸钠改性后的 LDH-P-S 与基体聚丙烯有较好相容性，LDH-P-S 可以很好的分散在聚丙烯基体中。

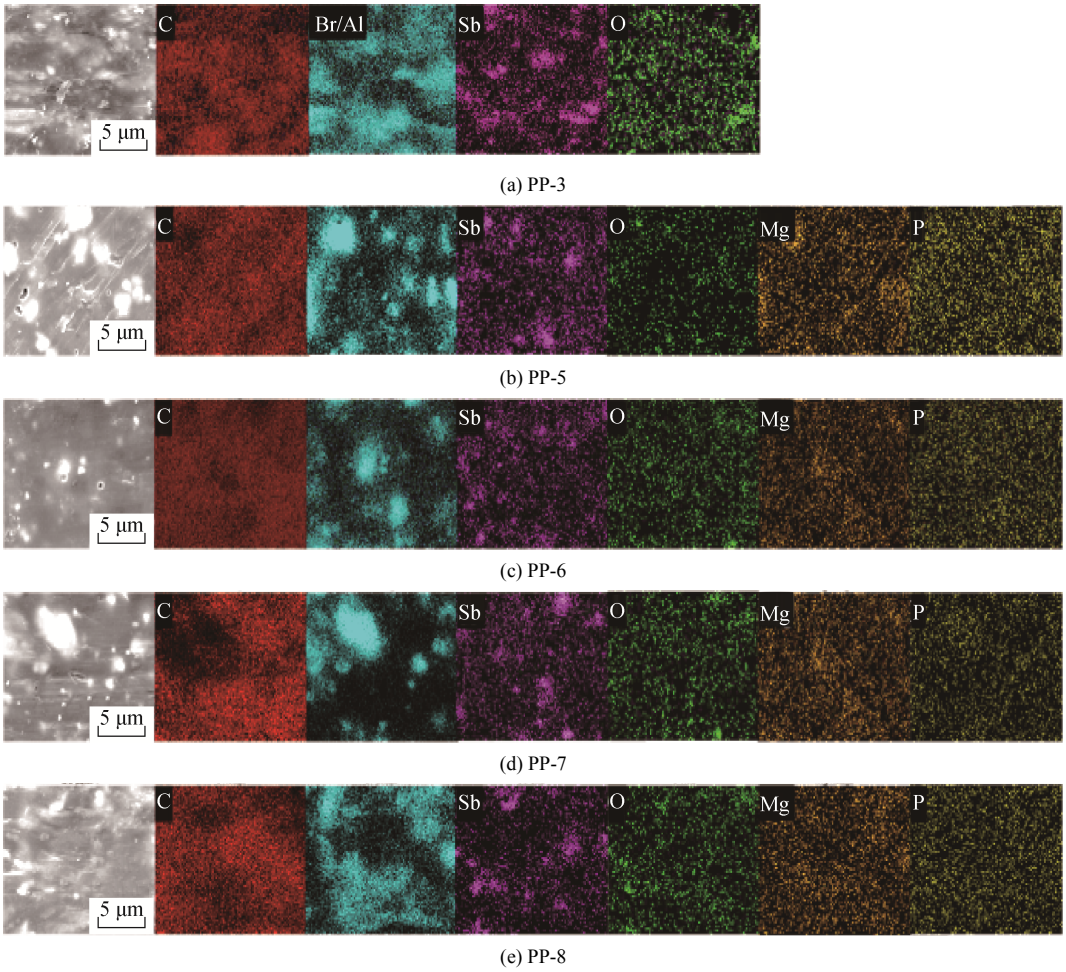


图 4　PP/DBDPE/Sb_2O_3 和 PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S 复合材料 SEM 及 EDS 分析

Fig. 4　SEM/EDS images of PP/DBDPE/Sb_2O_3 and PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S composites

2.2.2　复合材料热稳定分析　　热重分析是评估聚合物热分解性能最常用的方法。图 5 显示了当阻燃剂总含量为 30%，LDH-P-S 取代不同含量 DBDPE/Sb_2O_3 时，复配型阻燃聚丙烯复合材料的 TG 曲线，其热分解数据见表 2，其中 $T_{10\%}$为复合材料质量损失为 10%时的温度，$T_{50\%}$为复合材料质量损失为 50%时的温度。当复配阻燃剂中 LDH-P-S 取代 DBDPE/Sb_2O_3 的质量为 15%、20%、25%和 30%时，其聚丙烯复合材料的初始分解温度 $T_{10\%}$分别为 361、358、352 ℃和 356 ℃。与非复配阻燃复合材料(DBDPE/Sb_2O_3 含量为 30%)的 $T_{10\%}$(348 ℃)相比，分别提高了 13、10、4、8 ℃。而其热分解温度 $T_{50\%}$ 分别提高了 63、56、51、59 ℃(非复配材料为 396 ℃)。同时从图 5 可以明显看到，当热失重温度范围 40～600 ℃时，PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S 复合材料的热分解曲线均在 PP/DBDPE/Sb_2O_3 热分解曲线的上方，这表明在氮气气氛下，复合材料 PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S 比 PP/DBDPE/Sb_2O_3 更加稳定。其原因可能是在燃烧发生初期 LDH-P-S 受热释放出层间 H_2O 和物理吸附的 H_2O 带走大量的热；随着温度升高至 385 ℃，LDH-P-S 中的—OH 开始分解释放出 H_2O 带走大量的热，从而降低聚合

物的分解速度；而当温度上升到 385 ℃以后，LDH-P-S 中三聚磷酸盐开始催化促进聚丙烯成炭。由表 2 可知，当 LDH-P-S 取代 DBDPE/Sb_2O_3 量为 15%、20%、25%和 30%时，成炭量较 PP/DBDPE/Sb_2O_3 复合材料分别提升了 2.3%、2.4%、4.3%和 9.5%，而炭量的形成有利于在复合材料中形成更加有效的防热和防氧保护，因而 LDH-P-S 部分取代 DBDPE/Sb_2O_3 有利于提升复合材料的阻燃性能。

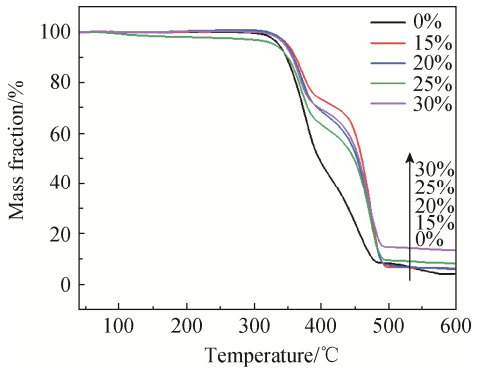


图 5 PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S 复合材料的 TG 曲线

Fig. 5 TG curves of PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S composites

表 2 PP/DBDPE/Sb_2O_3 和 PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S 复合材料的 TG 数据

Table 2 TG summary results for PP/DBDPE/Sb_2O_3 and PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S composites

Sample No.	$T_{10\%}$/℃	$T_{50\%}$/℃	Reduction/%
PP-3	348	396	3.8
PP-5	361	459	6.1
PP-6	358	452	6.2
PP-7	352	447	8.1
PP-8	356	455	13.3

$T_{10\%}$ is the onset decomposition temperature; $T_{50\%}$ is the decomposition temperature.

2.2.3 复合材料的垂直燃烧性能和氧指数特征 根据 GB/T 2406.2-2009、GB/T 2408-2008 标准对 PP、PP/DBDPE/Sb_2O_3 和 PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S 复合材料分别进行氧指数和垂直燃烧性能测试，其测试结果见表 3。对于 PP/DBDPE/Sb_2O_3 复合材料，其氧指数随着 DBDPE/Sb_2O_3 添加量的增加而不断增加，当添加量为 30%时即可达到 V-0 级阻燃标准，此时的 LOI 值为 24.2%。对于 PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S 复合材料，当控制复配阻燃剂(DBDPE、Sb_2O_3、LDH-P-S)的总质量为 30%，LDH-P-S 对 DBDPE/Sb_2O_3 的取代质量分别为 15%、20%、25%和 30%时，复合材料的垂直燃烧性能都可以达到 V-0 级。当取代量为 20%和 25%时，复合材料氧指数达到 24.9%，比非复配 DBDPE/Sb_2O_3 阻燃聚丙烯材料(氧指数 24.2%)还要高出 0.7%。结果表明：LDH-P-S 部分取代 DBDPE/Sb_2O_3 获得的复配阻燃剂，不但可以减少卤素阻燃剂的使用量，而且可以与 DBDPE/Sb_2O_3 发挥协效作用，从而提升聚丙烯阻燃效果。

表 3 PP/DBDPE/Sb_2O_3 和 PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S 复合材料燃烧性能

Table 3 Combustion properties of PP/DBDPE/Sb_2O_3 and PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S composites

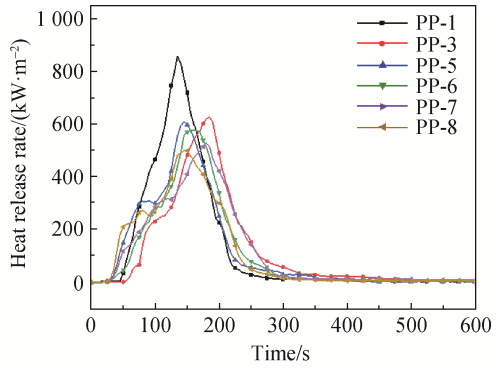
Sample No.	LOI/%	UL-94
PP-1	17.2	V-2
PP-2	22.8	V-0
PP-3	24.2	V-0
PP-4	26.1	V-0
PP-5	24.1	V-0
PP-6	24.9	V-0
PP-7	24.9	V-0
PP-8	24.3	V-0

LOI is limiting oxygen index.

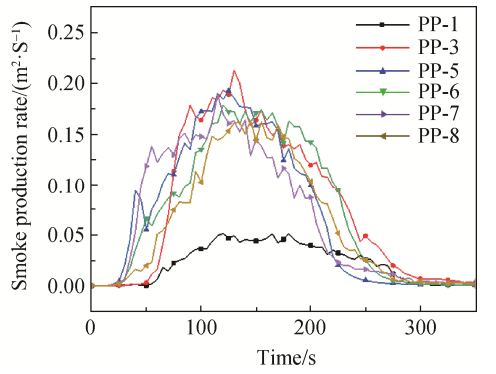
2.2.4 复合材料的燃烧热释放特征 通过锥形量热仪测试复合材料热释放速率(HRR)、热释放速率峰值(PHRR)、生烟速率(SPR)和生烟总量(TSP)等参数来评估复合材料在火灾中的危险性。控制 Sb_2O_3、DBDPE、LDH-P-S 的总含量为 30%，用 LDH-P-S 部分取代 DBDPE/Sb_2O_3，得到不同复配比例的 PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S 的热释放速率图(图 6a，表 4)，其中 LDH-P-S 占阻燃剂用量的 0(PP-3)、15%(PP-5)、20%(PP-6)、25%(PP-7)、30%(PP-8)。从图 6a 和表 4 可以看出，DBDPE/Sb_2O_3 能有效降低聚丙烯(PP-1)热释放速率峰值，与纯聚丙烯热释放峰值 858 kW/m^2 相比，PP/DBDPE/Sb_2O_3 的 PHRR 为 626 kW/m^2，下降幅度为 27%。随着 LDH-P-S 取代 DBDPE/Sb_2O_3 质量分数不断增加，复合材料的热释放速率呈下降趋势，与此同时复合材料的热释放峰值也显著下降。当 LDH-P-S 取代 30% DBDPE/Sb_2O_3 时，PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S 复合材料的热释放峰值为 500 kW/m^2、总热释放量(见表 4)为 65.1 MJ/m^2，相较 PP/DBDPE/Sb_2O_3 热释放峰值和总热释放量分别下降了 20%和 10%。由此可以进一步证实，在燃烧过程中 LDH-P-S 层间大量结构水和层板富含的大量羟基基团会受热脱水，并吸收燃烧初期复合材料表面大量的热，从而在短时间内会阻止复合材料表面温度进一步上升，起到阻燃的作用。

由此可推断，LDH-P-S 部分取代 DBDPE/Sb_2O_3 对提升复合材料的阻燃性能具有积极作用。

复合材料的 SPR 曲线与 HRR 曲线呈现相似的趋势，因为燃烧过程中通常伴随着烟的产生和热的释放过程(图 6b，表 4)。从图 6b 可以看出，随着 LDH-P-S 取代 DBDPE/Sb_2O_3 质量分数的不断增加，复合材料的生烟速率曲线不断下降。由表 4 可知，当 LDH-P-S 取代 DBDPE/Sb_2O_3 含量分别为 15%、20%、25%、30%时，PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S 的生烟总量分别为 24.98、25.12、23.98、21.72 m^2，比 PP/DBDPE/Sb_2O_3 的 TSP 分别降低 1.74、1.60、2.74、5.00 m^2，说明添加 LDH-P-S 有助于减少复合材料燃烧过程的生烟量。这是因为，一方面 LDH 部分取代 DBDPE/Sb_2O_3，减小了 DBDPE/Sb_2O_3 的用量，从而降低复合材料的烟雾释放量；另一方面，LDH 受热后最终会转变成金属氧化物(LDO)，LDO 具有很强的碱性和较大的比表面积，因而对复合材料燃烧过程中产生的酸性气体和烟雾具有很强的吸附作用，进而降低 PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S 复合材料燃烧过程的生烟量。



(a) Heat release rate



(b) Smoke production rate

图 6　PP 和 PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S 复合材料的热释放速率和生烟速率曲线

Fig. 6　HRR and SPR curves of PP and PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S composites

表 4　PP 和 PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S 复合材料锥形量热测试主要数据

Table 4　Key cone calorimeter test data of PP and PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S composites

Sample No.	PHRR/(kW·m^{-2})	THR/(MJ·m^{-2})	TSP/m^2
PP-1	858	101.2	7.88
PP-3	626	72.7	26.72
PP-5	608	69.1	24.98
PP-6	577	66.5	25.12
PP-7	528	70.9	23.98
PP-8	500	65.1	21.72

PHRR is the peak value of heat release rate; THR is the total heat release; TSP is the total smoke production.

2.2.5　复合材料的力学性能　　表 5 为复合材料的断裂伸长率、弯曲强度、冲击强度和拉伸强度等力学性能。对于 PP/DBDPE/Sb_2O_3 复合材料(PP-2、PP-3、PP-4)，阻燃剂的加入使其力学性能均有所提高，且随着阻燃剂添加量的增加，呈现出先增大后减小的趋势，当 DBDPE/Sb_2O_3 的添加量为 30%时达到最大值。由此说明，阻燃剂在复合材料中不仅具有阻燃作用，而且通过填充增加了复合材料的强度。对于 LDH-P-S/DBDPE/Sb_2O_3 当 LDH-P-S 取代 DBDPE/ Sb_2O_3 量为 5%(PP-5)和 10%(PP-6)时，对 PP 基体的力学性能没有明显影响。之后随着 LDH-P-S 对 DBDPE/Sb_2O_3 的取代量的增加，复合材料拉伸性能有所降低，但其抗弯曲能力反而获得略微提升。当 LDH-P-S 对 DBDPE/Sb_2O_3 的取代量达到 30%时，复合材料抗弯曲性能达到 68.51 MPa，比纯 PP 提高了 13.0%。这是由于弯曲模量与复合材料的刚性密切相关，层状双氢氧化物本身的刚性和层状结构特征，有利于提高复合材料的抗弯曲能力。

表 5　PP/DBDPE/Sb_2O_3 和 PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S 复合材料力学性能

Table 5　Mechanical properties of PP/DBDPE/Sb_2O_3 and PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S composites

Sample No.	Elasticity modulus/MPa	Tensile strength/MPa	Flexural modulus/MPa	Bending strength/MPa
PP-1	752.85	20.34	60.63	11.84
PP-2	761.52	20.71	59.32	13.99
PP-3	890.19	21.69	66.35	14.13
PP-4	819.79	18.53	55.02	12.78
PP-5	808.35	19.31	65.54	12.04
PP-6	694.07	18.62	65.54	12.04
PP-7	555.73	14.54	64.33	11.83
PP-8	559.58	14.13	68.51	11.85

3 结论

油酸钠包覆型复合物(LDH-P-S)与 DBDPE/Sb_2O_3 复配，具有良好的协效阻燃作用。随着 LDH-P-S 对 DBDPE/Sb_2O_3 取代量的不断增加，PP/DBDPE/Sb_2O_3/LDH-P-S 复合材料的氧指数明显提高，当 LDH-P-S 用量占阻燃剂总量的 30%时(阻燃剂总量占 PP 质量的 30%)，氧指数达到 24.3%，此时其 $T_{10\%}$和 $T_{50\%}$较非复配材料分别提高 8 ℃和 59 ℃，而 LDH-P-S 部分取代 DBDPE/Sb_2O_3 后也有利于提升阻燃剂的成炭能力，燃烧残留量由非复配材料的 3.8%提升至 13.3%。当复配阻燃剂中 LDH-H-S 取代 30% DBDPE/Sb_2O_3 时，其 PHRR 显著低于未取代前 PP/DBDPE/Sb_2O_3 复合材料(下降了 20%)，其 TSP 较未取代前 PP/DBDPE/Sb_2O_3 复合材料下降 18.7%。说明 LDH-P-S 部分取代 DBDPE/Sb_2O_3 得到的复配阻燃剂对聚丙烯具有优异的协效阻燃效果，且可维持聚丙烯基体的力学性能无显著降低。

参考文献:

[1] DARNERUD P O. Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife[J]. Environ Int, 2003, 29(6): 841–853.

[2] 杜高翔, 郑水林, 李杨. 超细水镁石的硅烷偶联剂表面改性[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(5): 559–664.
DU Gaoxiang, ZHENG Shuilin, LI Yang. J Chin Ceram Soc, 2005, 33(5): 559–664.

[3] 唐武飞, 谷晓昱, 张胜. 高岭石基固体酸材料制备及其对聚丙烯复合材料阻燃性能影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(10): 1552–1558.
TANG Wufei, Gu Xiaoyu, ZHANG Sheng. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(10): 1552–1558.

[4] 卢红, 陆桂焕, 谢襄漓, 等. 蒙脱石部分取代十溴二苯乙烷体系对聚丙烯的阻燃性能[J]. 材料导报, 2016, 30(2): 71–80.
LU Hong, LU Guihuan, XIE Xiangli, et al. Mater Rev (in Chinese), 2016, 30(2): 71–80.

[5] WANG L J, HE X J, LU H D, et al. Flame retardancy of polypropylene (nano)composites containing LDH and zinc borate[J]. Polym Advan Technol, 2011, 22(7): 1131–1138.

[6] WANG L J, SU S P, CHEN D, et al. Variation of anions in layered double hydroxides: Effects on dispersion and fire properties[J]. Polym Degrad Stabil, 2009, 94(5): 770–781.

[7] ERICKSON K L, BOSTROM T E, Frost R L. A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM[J]. Mater Lett, 2005, 59(2-3): 226–229.

[8] COSTACHE M C, Heidecker M J, Manias E, et al. The influence of carbon nanotubes, organically modified montmorillonites and layered double hydroxides on the thermal degradation and fire retardancy of polyethylene, ethylene-vinyl acetate copolymer and polystyrene[J]. Polymer, 2007, 48(22): 6532–6545.

[9] 郑秀婷, 吴大鸣, 刘颖, 等. 水滑石部分替代三氧化二锑阻燃聚丙烯[J]. 塑料, 2011, 40(2): 16–18.
ZHENG Xiuting, WU Daming, LIU Ying, et al. Plastics (in Chinese), 2011, 40(2): 16–18.

[10] DING Y Y, XU L, HU G S. Performance of halogen-free flame retardant EVA/MH/LDH composites with nano-LDHs and MH[J]. Chinese Sci Bull, 2011, 56(35): 3878–3883.

[11] WENG Z X, SENTHIL T, ZHUO D X, et al. Flame retardancy and thermal properties of organoclay and phosphorous compound synergistically modified epoxy resin[J]. J Appl Polym Sci, 2016, 133(18): 1–11.

[12] CAVANI F, TRIFIRO F, VACCARI A. Hyrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications[J]. Catal Today, 1991, 11(2): 73–301.

[13] BADREDDINE M, LEGROURI A, BARROUG A, et al. Ion exchange of different phosphate ions into the zinc-aluminium-chloride layered double hydroxide[J]. Mater Lett, 1999, 38(6): 391–395.

[14] 郭荣, 张晓红, 傅清红. 油酸钠层状液晶体系的聚合[J]. 物理化学学报, 2000, 16(7): 587–581.
GUO Rong, ZHANG Xiaohong, FU Qinghong. Acta Phys-Chim Sin (in Chinese), 2000, 16(7): 587–581.

[15] KLOPROGGE J T, FROST R L. Fourier transform infrared and Raman spectroscopic dtudy of the local structure of Mg-, Ni-, and Co-hydrotalcites[J]. J Solid State Chem, 1999, 146(2): 506–515.

[16] OTHMAN M R, RASID N M, FERNANDO W J N. Mg-Al hydrotalcite coating on zeolites for improved carbon dioxide adsorption[J]. Chem Eng Sci, 2006, 61(5): 1555–1560.

[17] 赵策. 阻燃型镁铝水滑石的制备、改性及其在聚丙烯中的应用[D]. 湖南: 湘潭大学, 2012.
ZHAO Ce. The preparation and modification of the Mg-Al hydrotalcite flame retardant and its application on polypropylene (in Chinese, dissertation). Hunan: Xiangtan University, 2012.

[18] XU S, LI S Y, ZHANG M, et al. Effect of $P_3O_{10}^{5-}$ intercalated hydrotalcite on the flame retardant properties and the degradation mechanism of a novel polypropylene/hydrotalcite system[J]. Appl Clay Sci, 2018, 163: 196–203.