Zn-Mg-Al- CO_3 LDHs 的结构及其抑烟和阻燃性能

史 翎 李殿卿 李素锋 王建荣 Evans D. G. 段 雪*

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029. * 联系人, E-mail: duanx@mail.buct.edu.cn)

摘要 以 Zn 化合物具有促进炭化膜形成及较好抑烟效果为依据, 提出将 Zn^{2+} 作为结构基元引入阻燃剂 Mg-Al- CO_3 LDHs 中, 采用成核/晶化隔离法制备了 Zn-Mg-Al- CO_3 LDHs. 将 Zn-Mg-Al- CO_3 LDHs 均分散至 EVA-28 树脂中, 测试了 Zn-Mg-Al- CO_3 LDHs/EVA-28 复合材料的氧指数和烟密度, 探讨了阻燃和抑烟机理. 结果表明, Zn-Mg-Al- CO_3 LDHs 具有较 Mg-Al- CO_3 LDHs 更为显著的阻燃和抑烟效果.

关键词 水滑石 阻燃 抑烟

类水滑石(LDHs)是一类阴离子型层状材料, 其中最具代表性的为 Mg-Al- CO_3 LDHs^[1]. Mg-Al- CO_3 LDHs 层间含有 CO_3^{2-} 和结晶水, 层板上有大量的羟基存在, 于 50~220 °C 受热时层间水逐渐释放, 在高温时层板羟基和层间的 CO_3^{2-} 分别以水和 CO_2 的形式脱除. 释放的水和 CO_2 能稀释可燃气体并隔绝氧气的进一步侵入, 因而赋予材料阻燃性能. Mg-Al- CO_3 LDHs 分解生成的复合金属氧化物一方面可促进聚合物表面炭化, 形成致密的炭化膜, 加强了材料阻燃性能; 另一方面, 生成的复合金属氧化物具有碱性, 可吸附聚合物热分解时释放的酸性气体, 使材料具有抑烟性能. 因此, Mg-Al- CO_3 LDHs 作为一类无卤无机阻燃剂已表现出光明的发展前景^[2], 并获得了实际应用^[3].

Zn 化合物具有促进炭化膜形成及较好抑烟效果^[4]. 考虑到 LDHs 层板组成的可调控性, 提出将 Zn^{2+} 作为结构基元引入阻燃剂 Mg-Al- CO_3 LDHs 中, 设计得到层板含有 Zn, Mg, Al 三种金属元素的 LDHs, 以期进一步提高复合材料的阻燃和抑烟性能, 发展一类性能优异的新型阻燃剂.

前人^[5]及本实验室^[6]曾合成了 Zn-Mg-Al- CO_3 LDHs, 但将其作为阻燃剂与 EVA-28 树脂复合制备阻燃材料, 考察体系的阻燃和抑烟性能未见报道.

1 实验

() 实验原料. 实验所用 NaOH, Na_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯试剂; 合成过程及洗涤用水为去离子水(电导率小于 $1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$); EVA-28 树脂购于北京有机化工厂.

() Mg-Al- CO_3 LDHs 的合成. 采用成核/晶化隔离法^[7]制备 Mg-Al- CO_3 LDHs. 按 Mg/Al 摩尔比为 2 : 1 的比例称取一定量的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水配成盐溶液, 另取一定量的 NaOH 和无水 Na_2CO_3 溶于去离子水配成混合碱溶液. 将两种溶液按适当流速同时加入旋转液膜反应器^[8]中成核, 并强制循环 1 min 得到白色成核浆液. 将成核浆液于回流温度下晶化 13 h, 然后经离心分离、洗涤和干燥, 得到白色 Mg-Al- CO_3 LDHs.

() Zn-Mg-Al- CO_3 LDHs 的合成. 以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 按 $[\text{Zn}^{2+}] : [\text{Mg}^{2+}] : [\text{Al}^{3+}] = 1 : 1 : 1$ 的比例配制混合盐溶液, 另取一定量的 NaOH 和无水 Na_2CO_3 溶于去离子水配成混合碱溶液, 由与前述相同的方法制备 Zn-Mg-Al- CO_3 LDHs.

() 表征方法. 用日本 SHIMADZU XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪表征样品的晶体结构(Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.5418$), 扫描范围 $3 \sim 70^\circ$, 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$).

使用德国 BRUKER VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪对样品组成进行分析(样品与 KBr 的质量比为 1/100).

用日本 SHIMADZU ICPS-7500 型等离子发射光谱仪测定样品中 Zn, Mg, Al 的含量.

采用 PCA-1A 型差热天平仪对样品的热稳定性进行分析(样品重约 10 mg, 升温速率 $10^\circ/\text{min}$, 升温范围为室温至 600 °C, 空气气氛).

() 阻燃和抑烟性能测试. 在 140 °C 条件下, 按照每 100 g 树脂添加 150 g LDHs 的比例分别称取 EVA-28 与 Mg-Al- CO_3 LDHs, Zn-Mg-Al- CO_3 LDHs, 于双辊混炼机上混炼 10 min, 将所得无机-有机复合物于平板硫化机上压片, 制成 $120 \text{ mm} \times 6.5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的样品, 由英国 PL FTA 型氧指数测定仪, 按

国标GB/T 2406-93 测定氧指数(LOI); 制成 75 mm × 75 mm × 1 mm 的样片, 由SD-2A型烟密度测定仪, 按 ASTM E662-95 标准测定无焰燃烧最大烟密度值(Dm).

2 结果与讨论

2.1 Mg-Al-CO₃ LDHs和Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs的晶体结构

采用成核晶化隔离法制备的Mg-Al-CO₃ LDHs和Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs的XRD谱图如图1所示. 可以看出, 两个样品均出现了反映LDHs层状结构的(003)、(006)和(009)晶面的特征衍射峰和反映层板结构的(110)特征衍射峰, 而且基线低平, 峰形尖锐. 结果表明, 合成的LDHs是结构规整的层状Mg-Al-CO₃ LDHs和Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs晶体.

LDHs属六方晶系, 根据晶面指标和晶面间距 d 值, 可计算出晶胞参数 a 和 c , 根据Scherrer公式可推测LDHs的晶粒尺寸, 实验测定与计算的结构参数列于表1中. 可以看出, 当晶体中Al³⁺的摩尔分数保持不变, 以Zn²⁺部分取代Mg²⁺进入层板之后, Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs的晶胞参数 a , c 较Mg-Al-CO₃ LDHs均有所增大, 同时晶粒尺寸在 a , c 方向上均略有增长. Zn²⁺, Mg²⁺, Al³⁺离子半径分别为0.074, 0.065, 0.050 nm, 离子半径较大的Zn²⁺部分取代Mg²⁺使得层板上中心为金属离子的小八面体产生形变, 导致金属离子间的平均距离增大, 因此 a 值增大. 同时产生形变的小八面体也导致了层板厚度的增加, 减弱了主体层板与层间客体的相互作用, c 值也有所增大. 从表1中还可看出, 尽管Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs在 a , c 方向上的尺寸较Mg-Al-CO₃ LDHs有所增加, 但增加幅度是微小的, 两个样品的晶粒尺寸均在30~40 nm之间.

图1 Mg-Al-CO₃ LDHs和Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs的XRD谱图

(a) Mg-Al-CO₃ LDHs, (b) Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs

2.2 Mg-Al-CO₃ LDHs和Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs的FT-IR分析

Mg-Al-CO₃ LDHs 和 Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs 的 FT-IR谱图如图2所示. 可以看出, 两个样品均表现出CO₃²⁻型LDHs的红外吸收特征. 在3400 cm⁻¹处附近有较强的羟基宽带吸收峰, 1360 cm⁻¹附近有层间CO₃²⁻的吸收特征峰, 450 cm⁻¹附近出现了与层板上O-M-O键相关的振动吸收.

当层板上的Mg²⁺被Zn²⁺部分取代后, Mg-Al-CO₃ LDHs层板上O-M-O键的伸缩振动频率由453 cm⁻¹向低波数方向移至447 cm⁻¹; 羟基伸缩振动峰由3440 cm⁻¹向低波数方向移至3426 cm⁻¹. 同时, Zn²⁺的引入使层间H₂O在1645 cm⁻¹处的剪式弯曲振动峰移至1627 cm⁻¹处; CO₃²⁻伸缩振动峰移至1358 cm⁻¹. 这是因为Mg²⁺比Zn²⁺更易失去电子, O-Mg-O结构中O的电子云密度高于O-Zn-O, 层板上O-M-O伸缩振

表1 Mg-Al-CO₃ LDHs和Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs的XRD结构参数

结构参数	Mg-Al-CO ₃ LDHs	Zn-Mg-Al-CO ₃ LDHs
d_{003}/nm	0.74	0.74
d_{006}/nm	0.37	0.37
d_{009}/nm	0.26	0.25
d_{110}/nm	0.15	0.15
[003]晶面衍射峰半峰宽/(°)	0.36	0.22
[110]晶面衍射峰半峰宽/(°)	0.37	0.23
a/nm	0.30	0.30
c/nm	2.2	2.2
a 方向的晶粒尺寸/nm	38	39
c 方向的晶粒尺寸/nm	31	35

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/eseb2005-50-4-327>

图 2 Mg-Al-CO₃ LDHs 和 Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs 的 FT-IR 谱图

(a) Mg-Al-CO₃ LDHs, (b) Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs

动频率有所降低. 相应地也造成了层板上羟基的极性和伸缩振动频率由高频向低频变化. 层板羟基的极性降低影响了层板上羟基与层间水分子间的氢键作用^[9], 因此层间水分子的剪式弯曲振动特征吸收峰的位置也产生了变化. 由于层板上 Zn²⁺ 的引入, 引起层板上 O 的电子云密度和层板正电荷密度降低, 使层间阴离子与层板的静电作用减弱, 导致 CO₃²⁻ 的伸缩吸收特征峰向低波数方向移动.

2.3 Mg-Al-CO₃ LDHs 和 Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs 的 TG-DTA 分析

Mg-Al-CO₃ LDHs 和 Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs 的 TG-DTA 曲线如图 3 所示. 由图 3(a) 可以看出, 随温度的升高, Mg-Al-CO₃ LDHs 存在两个明显的失重台阶, 50~250 对应着层间水的脱除, 250~550 对应层板羟基和层间 CO₃²⁻ 的脱除并导致层板的塌陷. DTA 曲线在 228, 340, 415 处有 3 个吸热峰, 228 处较为明显的吸热峰对应着层间水释放吸收大量热, 340 和 415 处对应的吸热峰分别为层板脱羟基和层间 CO₃²⁻ 释放所产生的热效应^[9]. 图 3(b) 为 Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs 的 TG-DTA 曲线, TG 近似地出现了一个失重台阶, 对应的 DTA 曲线在 220 左右出现了一个明显的吸热峰, 这说明 Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs 在 220 附近层间水脱除, 层板羟基和 CO₃²⁻ 没有确定的脱除温度, 当温度大于 220, 这两种基团逐渐脱除.

从以上分析结果可以看出, Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs 较 Mg-Al-CO₃ LDHs 的层板羟基、层间 CO₃²⁻ 及层间水脱除温度降低, 表明随着层板上 Zn²⁺ 的引入, 层间水

分子与层板上羟基的氢键作用及层间 CO₃²⁻ 阴离子与层板正电荷的静电作用减弱. TG-DTA 分析结果与前述 FT-IR 分析结果相一致.

2.4 Mg-Al-CO₃ LDHs 和 Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs 元素分析

Mg-Al-CO₃ LDHs 和 Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs 样品的 ICP 元素分析结果以及结合 TG-DTA 的实验数据推算的化学组成式列于表 2 中. 据表 2 数据可知, 所得样品的二价金属离子与三价金属离子的摩尔比基本相同.

2.5 Mg-Al-CO₃ LDH 和 Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs 的阻燃抑烟性能

分别将 Mg-Al-CO₃ LDHs 和 Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs 样品与 EVA-28 树脂按 1.5 : 1 的比例共混, 然后压片制得复合材料样片, 测定的阻燃和抑烟性能列于表 3. 表 3 结果表明, 纯 EVA-28 的氧指数为 21.4, 基本不具备阻燃性能. 根据文献报道^[10], EVA 的热分

图 3 Mg-Al-CO₃ LDHs 和 Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs 的 TG-DTA 曲线

(a) Mg-Al-CO₃ LDHs, (b) Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs

表2 Mg-Al-CO₃ LDHs 和Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs的元素组成和化学式

样品	反应物中 Zn : Mg : Al 摩尔比	产物中 Zn : Mg : Al 摩尔比	产物化学式
Mg-Al-CO ₃ LDHs	0 : 2 : 1	0 : 2.03 : 1	Mg _{0.67} Al _{0.33} (OH) ₂ (CO ₃) _{0.165} • 0.62H ₂ O
Zn-Mg-Al-CO ₃ LDHs	1 : 1 : 1	1.02 : 1.11 : 1	Zn _{0.33} Mg _{0.35} Al _{0.32} (OH) ₂ (CO ₃) _{0.16} • 0.11H ₂ O

解分两个过程,在 300~365 期间,醋酸乙烯酯基团分解放出醋酸;在 365~500 期间,为乙烯链的降解。

从表3可以看出,Mg-Al-CO₃ LDHs/EVA-28与未加任何阻燃剂的纯EVA-28样品相比,氧指数由21.4提高到34.1,具有良好的阻燃效果。在230左右Mg-Al-CO₃ LDHs脱除层间水,同时产生的大量水蒸汽,吸热效应抑制了醋酸乙烯酯基团的热分解,增强了复合材料的热稳定性;对于EVA第二个热分解过程,Mg-Al-CO₃ LDHs在340左右脱除层板脱羟基和层间CO₃²⁻,同时形成碱性双金属复合氧化物,对在复合材料表面形成炭化膜有促进作用,另有微弱的吸热降温效应,以及产生的水蒸汽和CO₂导致的气相阻隔作用。

Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs较Mg-Al-CO₃ LDHs有更为优异的阻燃性能,氧指数由纯EVA-28的21.4提高到40.2。Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs在223附近的脱层间水的过程抑制了醋酸乙烯酯基团的热分解,从230左右开始的快速脱除层板羟基和层间CO₃²⁻的过程对EVA的第二热分解阶段有很好的抑制作用。另外,Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs分解后所形成的复合金属氧化物含有ZnO,据文献报道^[11],ZnO对材料受热形成表面炭化膜有促进作用,因此在高温区Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs有更好的阻燃效果。

由表3还可看出,Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs/EVA-28比Mg-Al-CO₃ LDHs/EVA-28和EVA-28的烟密度分别下降34.9%和59.1%,抑烟效果非常显著。EVA受热产生的烟雾主要是热解产物烯烃残片环化聚合所形成的炭粒和燃烧释放的酸性气体以及水蒸气等,LDHs高温分解形成的复合金属氧化物具有高的比表面积^[12],可有效吸附材料释放的酸性烟雾。另外,Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs脱羟基和CO₃²⁻的温度较低,可更快形成含ZnO的复合金属氧化物,其抑烟作用在

材料受热初期即可显现,故表现出较Mg-Al-CO₃ LDHs更为优异的抑烟效果。

3 结论

(1) Mg-Al-CO₃ LDHs层板上引入Zn²⁺后,导致主客体间作用力减弱,Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs脱羟基和CO₃²⁻的温度降低,提前形成含ZnO的复合金属氧化物,有效地促进了阻燃和抑烟性能的提高。

(2) 经过对Mg-Al-CO₃ LDHs/EVA-28和Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs/EVA-28复合体系进行研究,与Mg-Al-CO₃ LDHs相比,Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs具有更为优异的阻燃和抑烟性能,Mg-Al-CO₃ LDHs/EVA-28的氧指数和烟密度分别为34.1和123,而Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs/EVA-28的氧指数和烟密度分别为40.2和75.6。

致谢 本工作为国家自然科学基金重点资助项目(批准号:90306012)。

参 考 文 献

- Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 1991, 11: 173~301[DOI]
- 黄宝晟,李峰,张慧,等. 纳米双羟基复合金属氧化物的阻燃性能. *应用化学*, 2002, 19(1):71~75
- 赵芸,段雪,郝建微,等. 镁基高抑烟纳米阻燃剂在材料中的应用研究. *塑料*, 2002, 31(4): 57~61
- 郭锡坤,李俊标. 软聚氯乙烯的阻燃抑烟性能研究. *中国塑料*, 1995, 9(2): 21~24
- Frost R L, Martens W, Loperge J T K. DSC and high-resolution TG of synthesized hydrotalcites of Mg and Zn. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, 71: 429~438[DOI]
- 任玲玲,李峰,何静,等. Mg-Zn-Al水滑石的合成及其结构研究. *北京化工大学学报*, 2002, 29(2): 77~79
- Zhao Y, Li F, Zhang R, et al. Preparation of layered double hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps. *Chem Mater*, 2002, 14: 4286~4291[DOI]
- 段雪,焦庆泽. 全返混液膜反应器及其在制备超细阴离子层状材料中的应用.中国专利,CN00132145.5
- 罗青松,李蕾,王作新,等. 镁铝水滑石层板与层间阴离子相互作用的理论研究. *无机化学学报*, 2001, 17(1): 835~842
- 周素蓉,祝景云,郑梅梅,等. 有机硅在无卤阻燃 EVA 中的应用. *塑料工业*, 2000, 28(1): 44~46
- 石西昌,赵瑞荣,蒋汉瀛. PVC 中金属氧化物的抑烟规律. *中国塑料*, 1995, 9(4): 40~44
- 赵芸,焦庆泽, D. G. Evans, 等. 介孔镁铝复合氧化物的成孔机理及结构特征. *中国科学, B辑*, 2002, 32(1): 67~73[摘要] [PDF]

表3 Mg-Al-CO₃ LDHs/EVA-28和Zn-Mg-Al-CO₃ LDHs/EVA-28的氧指数和烟密度

样品	氧指数(LOI)/%	烟密度(D _m)
EVA-28	21.4	185
Mg-Al-CO ₃ LDHs/EVA-28	34.1	123
Zn-Mg-Al-CO ₃ LDHs/EVA-28	40.2	75.6

<http://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2005-50-4-327>

(2004-12-14 收稿, 2005-01-19 收修改稿)