

# 硅烷原位合成改性 LDHs-PP 复合材料 阻燃性能研究

朱启文, 杨保俊\*, 张告时, 王百年

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:**以硅烷水解溶液电导率为考察指标, 筛选并确定较适宜的硅烷 CPTMO(3-氯丙基三甲氧基硅烷) 水解体系为: 乙醇水溶液体积分数为 25%、 $V(\text{CPTMO}):V(25\% \text{ EtOH})=1:40$ 、体系 pH 为 10、水解时间为 2 h。采用原位合成法制得改性 LDHs, 以 PP 复合材料的阻燃性能与机械性能参数为考察指标, 考察并确定适宜的 LDHs 以及复配协效阻燃剂  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的用量。样品检测与分析结果表明, 原位合成改性过程中, 由于硅烷水解产物硅醇的表面包覆作用, 抑制了 LDHs 的生长, 从而使原位合成改性 LDHs 样品的颗粒细化、吸油值下降、表面能下降, 与 PP 聚合物基体间的相容性、分散性提高; 样条燃烧过程中, 协效阻燃剂  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  与 LDHs 表面包覆的硅烷  $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$  受热分解生成 HCl 反应中, 生成了高效阻燃成分氧化锑、氯化锑, 捕捉并稳定 PP 受热分解的·H 等活性自由基, 从而提高复合材料的阻燃性能。

**关键词:**聚丙烯; 类水滑石; 硅烷; 原位合成; 水解; 阻燃; 机械性能

**中图分类号:** TQ325.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2022)03-0205-06

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.03.041

## Preparation of modified LDHs-PP composite via silane in-situ synthesis and study on its flame retardant property

ZHU Qi-wen, YANG Bao-jun\*, ZHANG Gao-shi, WANG Bai-nian

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Taking the conductivity of silane hydrolyzing solution as an index, the optimal hydrolysis system of 3-chloropropyl trimethoxy silane (CPTMO) is determined as follows; the volumetric concentration of ethanol solution is 25%,  $V(\text{CPTMO}):V(25\% \text{ EtOH})=1:40$ , pH value of the system is 10, and the hydrolysis time is 2 h. The modified LDHs is prepared by the in-situ synthesis method. Taking the flame retardant performance and mechanical performance parameters of polypropylene (PP) composite materials as the inspection indicators, the appropriate LDHs and the amount of compound synergistic flame retardant  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  are investigated and determined. The results from sample testing and analysis show that the growth of LDHs is inhibited due to the surface coating of silanol that is a product from silane hydrolysis, which results in the decreases of grain refinement, oil absorption value and surface energy of LDHs samples synthesized in situ, and the increases of compatibility and dispersion between LDHs and PP polymer matrix. During the combustion process of sample spline,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  reacts with HCl that is generated by the coated  $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ , generating high efficiency flame retardant components such as antimony oxide and antimony chloride, which capture and stabilize the active radicals such as ·H, thus improving the flame retardant performance of the composite.

**Key words:** PP; hydroxide like compounds; silane; in-situ synthesis; hydrolysis; flame retardant; mechanical property

聚丙烯(又称 PP)是一种最常见的热塑性高分子材料,因其生产成本低、综合力学性能好、价格低廉、化学稳定性好等诸多优点,广泛应用于交通运输、轻工、化工包装等领域。由于 PP 的极限氧指数(LOI) < 20%, 在空气中易燃且燃烧后产生熔体滴落飞溅,同时发热量大,使得火势进一步蔓延,从而很大程度上限制了其应用<sup>[1]</sup>。

传统的高聚物阻燃剂以卤锑系阻燃剂为代表,卤素具有较高的阻燃效率,同时卤锑构成协效系统,阻燃效果更加显著<sup>[2]</sup>。然而,卤锑系阻燃剂在燃烧

过程中会产生二次污染物卤化氢以及重金属氧化物氧化锑。因此,开发新型阻燃剂高效替代卤锑系阻燃剂已成为 PP 阻燃领域的重要研究方向。

层状双金属氢氧化物(LDHs)又称类水滑石,由于其良好的热稳定性且无卤、无毒、抑烟以及抑制熔滴的特性,目前在高聚物阻燃领域备受关注<sup>[3-5]</sup>。但作为无机阻燃,LDHs 也存在粒径小、表面能高、粒子易发生团聚和难以在塑料基体中均匀分散;同时,LDHs 板层表面含有大量—OH,呈现出较强的极性和亲水疏油性,与非极性 PP 基体相容性较差,从

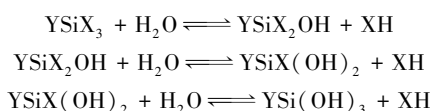
收稿日期:2021-03-18;修回日期:2022-01-03

作者简介:朱启文(1995-),男,硕士研究生,研究方向为高聚物阻燃材料的制备与应用,2843712994@mail.hfut.edu.cn;杨保俊(1970-),男,博士,教授,研究方向为纳米材料的制备与应用,通讯联系人,bj\_yang@hfut.edu.cn。

而使复合材料在熔融共混过程中产生界面缺陷,导致基体机械性能下降。

因此,在 LDHs 粉末与 PP 母粒进行熔融共混前须对其进行表面改性<sup>[6]</sup>,降低其表面能和极性,以提高与 PP 基体的相容性,从而在实现提高 PP 复合材料阻燃效能的同时减少机械性能的损耗。

硅烷偶联剂是一类同时含有水解基团与非水解基团的有机硅化合物,通常采用通式  $YSiX_3$  表示,其中, Y 为非水解基团(如烷基、氨基、氯丙基、乙烯基等), X 为可水解基团(如烷氧基、酰氧基等)<sup>[7]</sup>。硅烷偶联剂在使用前须进行水解<sup>[8]</sup>,硅烷偶联剂的水解反应是逐级解离过程,也是一个化学平衡体系,主要包括:



笔者以硅烷水解过程溶液的电导率为考察指标,筛选并确定较适宜的硅烷水解体系;以 PP 复合材料的阻燃性能与机械性能参数为考察指标,考察并确定较适宜的改性 LDHs 及复配协效阻燃剂  $Sb_2O_3$  的添加配比。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

3-氯丙基三甲氧基硅烷 [ $Cl(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ ], 缩写 CPTMO, 硅烷偶联剂, 工业纯, 沃凯生物技术有限公司生产; 95% 乙醇、98% 乙醇、99.5% 无水乙醇、氨水、乙二酸、氢氧化钠、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 国药集团化学试剂有限公司生产。

### 1.2 硅烷水解体系的确定

固定硅烷与溶剂的体积比为 1:40, 溶剂选取醇解体系(95%、98%、99.5% 乙醇)、纯水体系以及混合溶剂体系(12.5%、25%、37.5%、50%、67.5%、75%、87.5% 的乙醇水溶液), 用 1 mol/L NaOH 溶液、1 mol/L 乙二酸调节体系 pH(6、7、8、9、10、11), 实时检测上述水解体系不同水解时间的溶液电导率, 根据溶液电导率的大小和变化规律确定较适宜的硅烷水解体系。

### 1.3 LDHs 的制备

采用共沉淀法制备 LDHs, 具体实验步骤为: 称取一定量的硝酸铝与硝酸镁, 加入适量去离子水中制得盐溶液; 在水浴恒温 75℃、搅拌速度 500 r/min 的条件下, 将一定浓度的氢氧化钠溶液以 1 滴/s 的速度逐滴加入盐溶液中直至体系 pH 为 10, 持续搅

拌动态晶化 1 h, 陈化 24 h 后, 过滤、洗涤, 所得滤饼于 75℃ 下干燥, 研磨即制得 LDHs 粉末<sup>[9]</sup>。

### 1.4 硅烷改性 LDHs 的制备

#### 1.4.1 粉末改性

称取一定量制备的 LDHs 粉末加入到 CPTMO 硅烷水解液中, 室温下搅拌 3 h 后, 过滤、洗涤, 所得滤饼在 75℃ 下干燥 12 h, 研磨即制得粉末改性 LDHs。

#### 1.4.2 原位合成改性

在水浴恒温 75℃、搅拌速度 500 r/min 的条件下, 将一定量的硝酸铝、硝酸镁溶解于 25% 的乙醇溶液中, 按所确定的硅烷水解体系配比加入确定体积的硅烷后, 将一定浓度的氢氧化钠溶液以 1 滴/s 的速度逐滴加入溶液至体系 pH 为 10, 持续搅拌动态晶化 1 h, 陈化 24 h 后, 过滤、洗涤, 所得滤饼于 75℃ 下干燥 12 h, 研磨即制得原位合成改性 LDHs。

### 1.5 PP 复合材料样条的制备

LDHs-PP 复合材料样条: 将一定量 LDHs(未改性、粉末改性或原位合成改性)与 PP 熔融共混, 压板切条, 制得 LDHs-PP 复合材料样条。

LDHs- $Sb_2O_3$ -PP 复合材料样条: 称取计量原位合成改性 LDHs 与  $Sb_2O_3$ , 混合后加入球磨罐中球磨 6 h 后得原位合成改性 LDHs- $Sb_2O_3$  复合阻燃剂; 将复合阻燃剂与 PP 熔融共混, 压板切条, 制得原位合成改性 LDHs- $Sb_2O_3$ -PP 复合材料样条。

### 1.6 表征与测试

#### 1.6.1 吸油值测定

准确称取 ( $5 \pm 0.01$ ) g 待测水滑石粉末(记为  $m$ )于玻璃板上, 100℃ 下干燥 1 h 后取出。同时称取适量邻苯二甲酸二丁酯(记为  $m_1$ ), 将邻苯二甲酸二丁酯缓慢滴加于待测水滑石粉末上, 并用调刀不断搅拌按压, 当所有待测粉末能够按压成团且恰好不裂不碎时记为终点, 并称取滴加完成时邻苯二甲酸二丁酯的质量  $m_2$ 。通过公式  $\omega = (m_1 - m_2) / m$  计算得到待测水滑石粉末的吸油值  $\omega$ <sup>[10]</sup>。

#### 1.6.2 LDHs 粉末表征

利用 D/Max2500 型 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学公司生产,  $CuK\alpha$ ,  $\lambda = 0.15405$  nm)表征 LDHs 样品的结晶特性; 利用 SU8020 型冷场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, 日本日立(Hitachi))检测样品的形貌特征。

#### 1.6.3 PP 复合阻燃材料阻燃性能和力学性能测试

利用 HC-2 型氧指数仪(南京市江宁区分析仪器厂生产)检测样条的 LOI 值; 利用 CZF-3 型垂直

燃烧测定仪(南京市江宁区分析仪器厂生产)检测样条的垂直燃烧性能;利用 AGX-V100KN 型材料电子万能试验机(日本岛津生产)测定样条的弯曲强度与拉伸强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅烷水解体系的确定

#### 2.1.1 醇解体系、纯水体系

99.5%、98%、95%乙醇以及纯水为溶剂时,硅烷水解过程溶液电导率随水解时间的变化关系如图1所示,测试过程中温度保持在75℃。

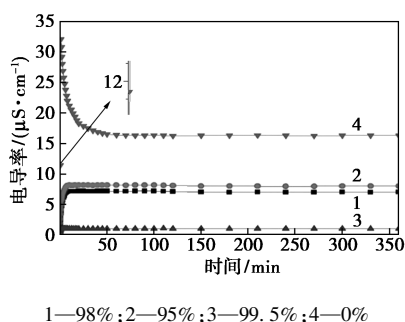


图1 醇解体系、纯水体系硅烷水解过程溶液电导率随时间的变化关系

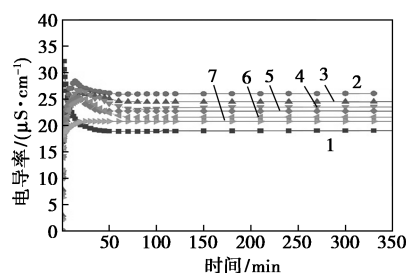
由图1可以看出,对醇解体系,随着硅烷醇解时间的延长,溶液电导率先快速增大然后逐渐趋于稳定;整个过程中醇解液澄清透明、无浑浊现象。当乙醇体积分数从95%增大到99.5%时,溶液的最大电导率从8 μS/cm下降到1 μS/cm;且当乙醇体积分数为99.5%时,醇解体系的电导率几乎不随醇解时间的延长而发生变化。原因是:高体积分数的乙醇中存在大量羟基(—OH),抑制硅烷水解反应的正向进行,从而阻碍水解产物硅醇的形成,导致体系电导率变化较小。综合上述,硅烷水解过程不宜采用高体积分数的乙醇醇解体系。

对纯水体系,硅烷在遇水的瞬间溶液电导率迅速增大,并在较短时间内快速减小并逐渐趋于稳定,整个过程中水解液快速浑浊后逐渐澄清透明。说明在纯水体系中硅烷水解反应是快反应过程,在遇水的瞬间迅速水解产生大量的硅羟基单体,而高浓度的硅羟基又迅速发生分子间缩合反应,生成具有Si—O—Si结构的硅氧烷或聚硅氧烷,使得溶液的电导率快速降低。因此,硅烷水解过程也不宜采用纯水体系<sup>[11]</sup>。

#### 2.1.2 醇水混合体系

不同体积分数(12.5%、25%、37.5%、50%、62.5%、75%、87.5%)的乙醇水溶液为溶剂时,硅烷

水解过程中溶液电导率随水解时间的变化关系如图2所示,测试过程中温度保持75℃。



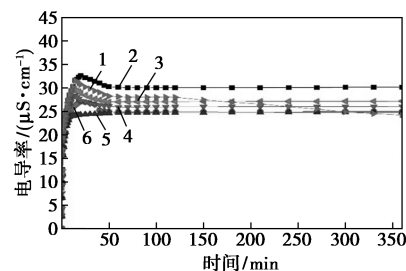
1—12.50%;2—25%;3—37.5%;4—50%;5—62.5%;  
6—75%;7—87.5%

图2 醇水混合体系硅烷水解过程溶液电导率随时间的变化关系

由图2中可以看出,醇水混合体系的溶液电导率均高于醇解体系和纯水体系的溶液电导率,体系的稳定性明显增强,且水解过程溶液澄清,无浑浊现象产生。原因是:水分子自身电离产生的OH<sup>-</sup>或H<sup>+</sup>促进Si—O—C结构中Si—O键的断裂,而少量的无水乙醇可以减少硅醇的缩合,保证水解生成最大量的硅醇单体,并使之相对稳定存在<sup>[12]</sup>。为使溶液中存在尽可能多的硅醇单体,应选择电导率较大、较稳定的溶液。因此,选择乙醇体积分数为25%的醇水混合体系作为硅烷水解溶剂。

#### 2.1.3 水解体系 pH

体系pH分别为6、7、8、9、10、11时,25%乙醇水溶液按V(CPTMO):V(25% EtOH)=1:40组成的硅烷醇水混合水解体系的溶液电导率随时间的变化关系如图3所示。



1—pH=11;2—pH=10;3—pH=9;4—pH=8;  
5—pH=7;6—pH=6

图3 不同体系pH时水解过程中溶液电导率随时间的变化关系

从图3可以看出,酸性体系与碱性体系均可促进CPTMO的水解反应,碱性水解更为适宜。当pH=10时,硅烷水解液的最佳电导率最大,且当水解反应进行到120 min后体系逐渐稳定;当pH=11时,随着水解时间延长至120 min,体系的电导率再

次发生降低,破坏了体系稳定性。因此,较适宜的硅烷水解体系 pH 为 10。

综上所述,适宜的 CPTMO 水解体系为:体积分数为 25%乙醇水溶液、 $V(\text{CPTMO}):V(25\% \text{EtOH})=1:40$ 、体系 pH 为 10、水解时间为 2 h。

## 2.2 样品的表征

### 2.2.1 样品的吸油值测试

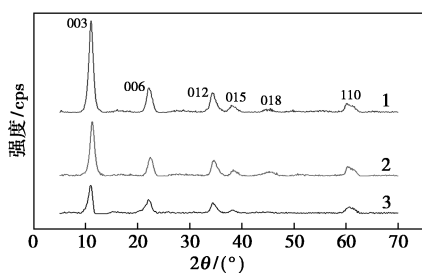
改性前后 LDHs 样品的吸油值如表 1 所示。由表 1 中可以看出,未改性 LDHs 样品的吸油值最大,而经硅烷偶联剂改性的 LDHs 样品的吸油值明显减小;相比粉末改性,原位改性得到的 LDHs 样品具有更低的吸油值。原因是:一方面硅烷水解产物硅醇一端的硅羟基与 LDHs 板层羟基偶联,另一端烷基包覆于 LDHs 颗粒表面,从而改变 LDHs 表面极性、降低表面能,达到了降低吸油值的效果<sup>[13]</sup>;另一方面相比粉末改性,原位合成改性过程中,硅醇的表面包覆伴随着 LDHs 晶核的形成和生长过程,硅醇与 LDHs 晶面的接触更加充分,改性效果更好,从而具有更低的吸油值。

表 1 改性前后 LDHs 样品的吸油值

样品	未改性 LDHs	粉末改性 LDHs	原位合成改性 LDHs
吸油值	22.58	20.63	18.71

### 2.2.2 样品的 XRD 分析

改性前后 LDHs 样品的 XRD 图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,各 LDHs 曲线中均出现属于类水滑石的衍射特征峰,且峰形尖锐基线平滑<sup>[14-15]</sup>。相比未改性 LDHs 样品,改性后 LDHs 样品的衍射峰位置并未发生明显的移动,表明硅烷改性方式主要是通过表面包覆而非插层改性;同时,改性 LDHs 的特征峰出现宽化现象,这是由于 LDHs 经硅烷改性后样品颗粒细化所致;而原位合成改性 LDHs 样品的衍射峰宽化现象更加明显,再次验证在 LDHs 晶核生长的初期,由于硅醇的充分包覆,抑制了 LDHs 的生长,从而使 LDHs 的颗粒更小。



1—未改性 LDHs; 2—粉末改性 LDHs; 3—原位改性 LDHs

图 4 改性前后 LDHs 样品的 XRD 图

### 2.2.3 样品的 FE-SEM 图分析

从图 5 中可以看出,未改性 LDHs 样品呈现清晰的片层状形貌,粉末改性后 LDHs 样品的表面稍变平滑<sup>[16]</sup>,而原位合成改性 LDHs 样品的表面已无锋利边缘,片层状形貌不明显,颗粒明显细化。原因是:在原位合成改性过程中,由于硅醇早期的包覆作用抑制了 LDHs 的边缘生长,导致样品的片层状形貌不完整,部分呈现细化的颗粒状。

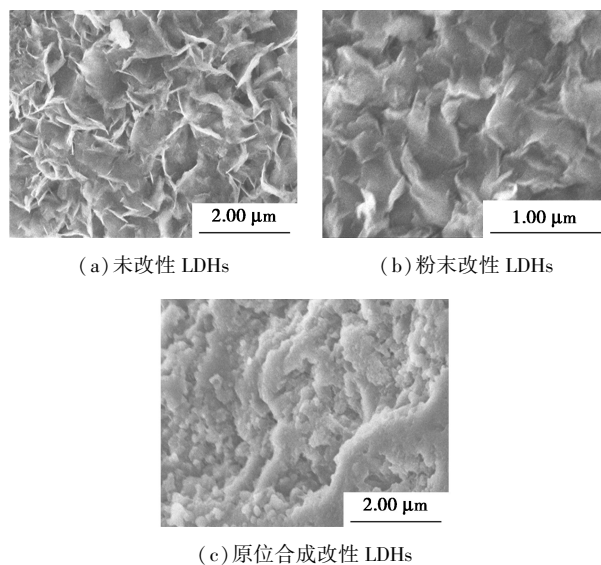


图 5 改性前后 LDHs 样品的 SEM 图

## 2.3 LDHs-PP 复合材料的阻燃性能和力学性能

分别以 LDHs-PP 复合材料样条的 LOI 值、UL-94 垂直燃烧性能、拉伸强度与弯曲强度为考察指标,考察未改性、粉末改性、原位合成改性 LDHs 质量分数对 LDHs-PP 复合材料样条阻燃性能和机械性能的影响。

### 2.3.1 LDHs-PP 复合材料样条的阻燃性能

不同质量分数 LDHs 下未改性、粉末改性、原位合成改性 LDHs-PP 复合材料样条的阻燃性能测试结果如图 6 所示。

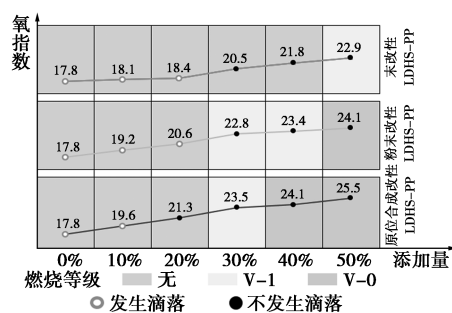


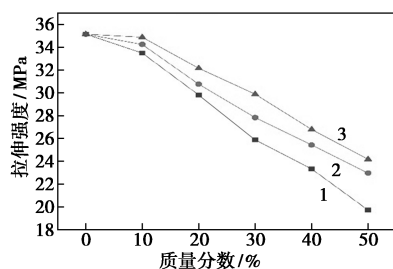
图 6 不同质量分数 LDHs 下 LDHs-PP 复合材料样条的阻燃性能

从图6中可以看出,未改性 LDHs 的阻燃性能相对较差,在质量分数为 50% 时,垂直燃烧等级才达到 V-1 等级,此时 LOI 值仅为 22.9%; 添加了粉末改性 LDHs 的复合材料样条的阻燃性能有所提升,当质量分数为 50% 时,垂直燃烧等级达到 V-0 等级,此时 LOI 值为 24.1%; 相比较而言,添加原位合成改性 LDHs-PP 复合材料样条的阻燃性能优于前两者,在质量分数为 40% 时,垂直燃烧等级已达到 V-0 级别,此时 LOI 值为 24.1%。

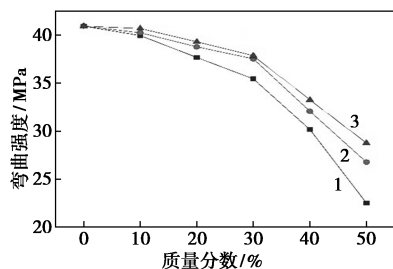
但总体来看,只添加 1 种 LDHs 作为阻燃剂时,为达到一定的阻燃效果,所需的添加量均较高。

### 2.3.2 LDHs-PP 复合材料样条的机械性能

不同质量分数下未改性、粉末改性、原位合成改性 LDHs-PP 复合材料样条的拉伸强度和弯曲强度测试结果如图 7 所示。



(a) 拉伸强度



(b) 弯曲强度

1—未改性 LDHs-PP; 2—粉末改性 LDHs-PP;  
3—原位合成改性 LDHs-PP

图 7 不同质量分数下 LDHs-PP 复合材料样条的机械性能

由图 7 中可以看出,随着 LDHs 质量分数的增加,复合材料样条的拉伸强度与弯曲强度均呈下降趋势; 相比未改性 LDHs, 相同质量分数下, 经硅烷改性的 LDHs-PP 复合材料样条的机械性能下降的幅度得到改善, 其中原位合成改性 LDHs-PP 复合材料样条的机械性能下降的幅度最小。说明经硅烷包覆改性后, LDHs 表面能与极性降低, 其在 PP 基体中不易团聚、更易分散, 即提高了其与 PP 聚合物基

体间的相容性, 进而在相同的质量分数下减少了复合材料机械性能的损失。

### 2.4 原位合成改性 LDHs、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的协效阻燃效果

综合 2.3 实验结果, 随着 LDHs 阻燃剂质量分数的增加, 复合材料阻燃性能得到提升, 但同时机械性能大幅降低。为在保障阻燃性能的前提下, 尽可能减少复合材料机械性能的损失, 选取原位合成改性 LDHs 为主要阻燃剂, 在阻燃剂总质量分数为 30% 的条件下, 考察不同质量比原位合成改性 LDHs、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复配使用时的阻燃效果, 结果如表 2 所示。

表 2 不同配比原位合成改性 LDHs、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复配阻燃实验结果

<i>m</i> (PP)/ g	<i>m</i> (原位 改性 LDHs)/g	<i>m</i> (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/ g	UL-94	LOI	拉伸 强度/ MPa	弯曲 强度/ MPa
60	0	0	—	17.8	35.14	40.93
42	18.0	0	V-1	23.5	28.21	37.86
42	17.1	0.9(5%)	V-1	25.1	29.38	37.91
42	16.2	1.8(10%)	V-0	26.8	30.15	38.07
42	15.3	2.7(15%)	V-0	27.4	29.24	37.52
42	14.4	3.6(20%)	V-0	27.7	27.96	37.01

由表 2 中可以看出, 在总添加质量分数为 30% 的条件下, 原位合成改性 LDHs 与 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复配添加时, 表现出良好的协效阻燃效果; 随着 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用量的增加, 复合材料样条的 LOI 值显著提升, 且当 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用量增加到大于等于阻燃剂添加总质量的 10% 时, 样条的燃烧等级均达到 V-0 级别。原因是: 由于复配阻燃剂中原位合成改性 LDHs 与 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 间产生良好的协效阻燃作用; 在样条燃烧过程中, LDHs 表面包覆的硅烷 [Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] 受热分解生成 HCl, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与所生成的少量 HCl 反应, 生成高效阻燃成分氯氧化锑以及氯化锑, 捕捉并稳定 PP 受热分解的·H 等活性自由基, 从而提高复合材料的阻燃性能<sup>[17]</sup>。

同时, 少量复配阻燃剂 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入, 明显减少了复合材料的拉伸强度与弯曲强度的损失。综合考虑 PP 复合材料的阻燃性能与机械性能, 选取 LDHs<sub>(9)</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1) (即 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加质量为阻燃剂总添加质量的 10%) 为较适宜的阻燃剂质量比, 此条件下 PP 复合材料的氧指数达 26.8, 垂直燃烧等级为 V-0, 拉伸强度下降 14.2%, 弯曲强度下降 7.0%, 基

本实现了既达到高效阻燃又尽可能减少机械性能损失的目的。

### 3 结论

(1) 以硅烷水解过程的溶液电导率为考察指标, 筛选并确定较适宜的硅烷 CPTMO 水解体系为: 乙醇水溶液质量分数为 25%、 $V(\text{CPTMO}) : V(25\% \text{ EtOH}) = 1:40$ 、体系 pH 为 10、水解时间为 2 h。

(2) 单独使用 LDHs 为阻燃剂时, 原位合成改性 LDHs 的阻燃性能和机械性能损失均优于未改性、粉末改性 LDHs 样品; 当添加质量分数为 30% 时, 原位合成改性 LDHs-PP 复合材料样条的氧指数达 23.5, 燃烧等级为 V-1, 拉伸强度下降 19.7%, 弯曲强度下降 7.5%。

(3) 将原位合成改性 LDHs 与  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  复配使用, 复合阻燃剂的阻燃效果明显提高。当原位合成改性 LDHs 添加质量分数为 27%、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  添加质量分数为 3% 时, 原位合成改性 LDHs<sub>(9)</sub>- $\text{Sb}_2\text{O}_3$ <sub>(1)</sub>-PP 复合材料样条的 LOI 值达 26.8, 燃烧等级为 V-0, 拉伸强度下降 14.2%, 弯曲强度下降 7.0%。

(4) 样品 XRD、FE-SEM 以及吸油值检测结果显示, 原位合成改性过程中 LDHs 在晶核生长的初期, 由于硅烷水解产物硅醇的表面包覆作用, 抑制了 LDHs 的生长。从而使原位合成改性 LDHs 样品的吸油值由未改性的 22.58 下降至 18.71, 形貌由未改性的片层状转化为细颗粒状, 表面能下降, 提高了其与 PP 聚合物基体间的相容性以及 PP 聚合物基体中的分散性。

### 参考文献

- [1] 杨保俊, 薛中华, 王百年, 等. 类水滑石的制备与改性及其在聚丙烯阻燃中的应用[J]. 复合材料学报, 2014, 31(2): 353-361.
- [2] Katrin Vorkamp, Knud Falk, Soren Moller, et al. Regulated and unregulated halogenated flame retardants in peregrine falcon eggs from greenland[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 52(2): 474-483.
- [3] Li Long, Yi Qian, Zhang Haiming, et al. Synthesis of LDHs using red mud and bittan and its influence on the flame retardant properties of EVA/LDHs composites[J]. Polymers and Polymer Composites, 2020, 28(1): 14-25.
- [4] Wang Wenjia, Wang Julin, Wang Xingguo, et al. Improving flame retardancy and self-cleaning performance of cotton fabric via a coating of in-situ growing layered double hydroxides (LDHs) on polydopamine[J]. Progress In Organic Coatings, 2020, 149: 105930.
- [5] Zhang Xu, Li Sen, Wang Zhi, et al. Thermal stability of flexible polyurethane foams containing modified layered double hydroxides and zinc borate[J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2020, 25(7): 499-516.
- [6] Wang Bainian, Chen Mingyang, Yang Baojun, et al. Modification and compounding of CaMgAl-layered double hydroxides and their application in the flame retardance of acrylonitrile-butadiene-styrene resin[J]. Polymers, 2019, 19(10): 1623.
- [7] 李永刚. PET 表面偶联剂接枝改性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [8] 刘佳, 姚光晔. 硅烷偶联剂的水解工艺研究[J]. 中国粉体技术, 2014, 20(4): 60-63.
- [9] 李张成. LDHs 的设计合成及其开发应用[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015.
- [10] 徐圣, 曾虹燕, 赵策, 等. 镁铝水滑石阻燃剂表面改性及其机理[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(4): 527-533.
- [11] Lee S Y, Kim J S, Lim S H, et al. The investigation of the silica-reinforced rubber polymers with the methoxy type silane coupling agents[J]. Polymers, 2020, 12(12): 3058.
- [12] Sanchez J, McCormick A. Kinetic and thermodynamic study of the hydrolysis of silicon alkoxides in acid alcohol solutions[J]. Chem Inform, 1992, 96(22): 8973-8979.
- [13] 倪哲明, 付晓微, 薛继龙, 等. 表面活性剂和硅烷偶联剂复合改性水滑石的表面性质[J]. 无机化学学报, 2012, 28(3): 471-476.
- [14] Williams G R, O'Hare D. Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry[J]. Chem Inform, 2006, 16(30): 3065-3074.
- [15] 尚松川, 杨保俊, 张睿辰, 等.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -ZnMgAl 类水滑石的制备及其在软聚氯乙烯阻燃中的应用[J]. 复合材料学报, 2017, 34(8): 1667-1673.
- [16] 张小博. 硅烷偶联剂对钴-水滑石表面改性的制备及性能研究[J]. 化学工程与装备, 2020, (9): 1-2.
- [17] Wu Hongzhi, Jiang Wei, Liu Junhong, et al. Synergistic flame retardancy of tris(1-methoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl) phosphite and tris(2,4,6-tribromophenoxy)-1,3,5-triazine/ $\text{Sb}_2\text{O}_3$  in high-impact polystyrene[J]. Fire and Materials, 2020, 44(4): 573-584. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿, 投稿系统: <http://www.xdhg.com.cn>