

三氧化钼复合阻燃抑烟硬质 PVC 材料及其热稳定性研究

张忠厚 朱美芳*

(东华大学材料学院 纤维材料改性国家重点实验室 上海 200051)

关键词：PVC 三氧化钼 阻燃抑烟 热稳定性

PVC 含有大量的氯原子，自身具有阻燃性能，因此被大量使用在电线电缆、塑料门窗和穿墙管等建筑材料。然而，PVC 在燃烧时会放出大量的黑烟和有毒气体，如苯、萘等芳香族化合物，使 PVC 的应用范围受到一定限制。PVC 加工过程中加入的增塑剂、润滑剂等助剂也会降低材料的阻燃性能和抑烟性能，所以，对 PVC 材料进行阻燃抑烟改性研究越来越受到重视。PVC 阻燃抑烟性能研究已有较多的文献报道^[1]，过渡金属化合物对 PVC 具有较好的阻燃抑烟效果，但相关研究多数集中在过渡金属氧化物对 PVC 阻燃抑烟性能的提高及对 PVC 材料力学性能的影响方面^[2]。直观研究 PVC 抑烟机理的方法比较匮乏，宁永、郭少云采用 PVC 材料燃烧烟气成分分析的方法对硼酸锌复合物的抑烟机理进行了研究^[3]。本文首次采用三氧化钼 (MoO₃)、硼酸锌 (ZB) 和聚磷酸铵 (APP) 三元复合阻燃抑烟剂对建筑用 PVC 穿墙管材料进行改性，考察三个组分不同用量和对比对材料阻燃抑烟性能的影响，对材料的热稳定性和裂解产物进行分析，进而探讨该阻燃抑烟体系的降解机理。

Tab.1 results of orthogonal conditions

No.	A (MoO ₃)	B (ZB)	C (APP)	The most smoke density (MSD)	Smoke density rank (SDR)	Oxygen index (LOI)	Tensile strength (MPa)
1	1	1	6	90.89	77.37	52.5	32.31
2	1	2	8	89.83	75.63	53.0	30.46
3	1	3	10	85.98	69.45	54.0	27.58
4	2	1	8	83.59	65.58	56.0	25.41
5	2	2	10	81.88	59.73	57.0	27.28
6	2	3	6	76.79	56.29	59.0	27.31
7	3	1	10	72.48	53.21	58.0	24.02
8	3	2	6	80.41	58.25	57.5	29.58
9	3	3	8	79.67	60.38	59.5	23.03
0		PVC		100	87.67	43.0	35.57

对表中数据进行分析，三个组分影响因子的大小顺序为 A > B > C，三者之间具有一定的协同作用。本研究的主要目的是降低材料的烟密度，因此最佳配方为 7# 样品，该配方与对照样 (0#) 相比，材料的最大烟密度由 100 降低到 72.48，烟密度等级由 87.67 降低到 53.21，氧指数由 43 提高到 58，阻燃抑烟性能明显提高；拉伸强度虽有所降低，但能满足材料的使用要求。因此，选取 7# 样品和 0#

* 联系人，Email: zmf@dhu.edu.cn

对照样进一步研究其热稳定性和裂解机理。

失重第一阶段 7#样品与 0#样品开始失重温度基本相同，但失重速率大，失重温度范围比对照样品小 50 ，失重率比对照样低 10%。失重第二阶段两个样品的失重趋势基本相同，但对照样在失重开始阶段的失重率较大。

利用高温裂解色 - 质联用仪器对 7#样品和 0#样品在两个主要失重阶段的裂解产物进行了在线分析。结果表明：失重第一阶段 7#样品挥发性物质总量明显低于对照样品，而且几乎检测不到苯类同系物、萘类同系物及茚类物质，但 HCl 的含量很高，说明在 PVC 裂解过程中 MoO₃-ZB-APP 极大促进了脱去 HCl 的反应，同时主要形成反式结构的共轭分子链，该结构容易发生交联成碳，降低烟密度和失重率。对照样品中苯、萘及其同系物等含量却较高，说明对照样品在失重第一阶段，脱去 HCl 的反应主要形成了顺式结构的共轭分子链，而且发生了较多的环化反应，生成大量的苯类同系物和萘、茚等稠环物质的同系物。而过去的观点一般认为 PVC 在失重第一阶段只发生脱去 HCl 的反应，环化反应主要发生在失重第二阶段。

600 裂解产物分析表明，对照样品在失重第二阶段的裂解产物与失重第一阶段相似，但相对含量有所差别。7#样品挥发物总量与对照样品相比明显降低，但可以明显检测到苯、萘、茚及其同系物，说明裂解过程中形成了一定数量的顺式结构共轭分子链。

参考文献

- [1] Lattimer R. P., Kroenke W. J., J Appl Polym Sci, 1981, 26:1191.
- [2] Starnes W. H., Edelson D, Macromolecules 1979, 12:97.
- [3] Ning Yong, Guo Shaoyun, J Appl Polym Sci, 2000, 77:3119.

Flame Retardance Smoke Suppression and Thermal Stability of Rigid PVC Modified by Molybdenum Trioxide Composite

Zhang Zhonghou, Zhu Meifang

State Key Lab for Modification of Chemical Fibers & Polymer Materials,

College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200051

Abstract: The influences of contents and ratio of MoO₃, ZB and APP for flame retardance and smoke suppression were investigated. Results showed that MoO₃-ZB-APP greatly improves the flame retardance and smoke suppression when their ratio is 3:1:10. The mechanism of decomposition of PVC was studied by using PyGC-MS. MoO₃-ZB-APP obviously accelerates decomposition of PVC to release HCl and form the trans- conjugated polyene sequences which easily form cross-linked structure, and this structure doesn't produce harmful aromatic compounds. Correspondingly, cyclization takes place more easily during decomposition of PVC to form a mount of aromatic compounds.

Key words: PVC MoO₃ flame retardant smoke suppression