复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第34卷 第8期 8月 2017年
Vol. 34 No. 8 Aug 2017

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20161124.002

Sb_2O_3-ZnMgAl 类水滑石的制备及其在软聚氯乙烯阻燃中的应用

尚松川[1]，杨保俊*[1]，张睿辰[2]，王百年[1]，陈洋[1]，王艳成[1]

（1. 合肥工业大学 化学与化工学院，合肥 230009；2. 四川大学 高分子材料与工程学院，成都 610000）

摘　要： 采用快速成核/晶化法、油酸钠改性以及高速球磨分别得到改性前后锌镁铝类水滑石（ZnMgAl LDHs，LDHs）和 Sb_2O_3-LDHs 样品。通过 XRD、FTIR、FESEM 和 TG 等对所制备的 LDHs 和 Sb_2O_3-LDHs 进行了表征。考察了添加质量比为 6∶100（PVC 为 100）时，改性前后 LDHs 和 Sb_2O_3-LDHs 的添加对所制备的聚氯乙烯（PVC）基复合材料阻燃及力学性能的影响，结果显示：添加改性前后 LDHs 和 Sb_2O_3-LDHs 所制备的 PVC 基复合材料均达到 V-0 级别，极限氧指（LOI）值可达 33.4%，且添加改性 LDHs 和 Sb_2O_3-LDHs 的复合材料力学性能均有所改善。材料燃烧后残碳及断面的 FESEM 显示：改性 LDHs 和 $(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs 的添加使 PVC 基复合材料燃烧后表面形成结构密实的保护性炭层，提高阻燃性能；改性 LDHs 在软 PVC 中分散均匀，相容性较好，使改性 LDHs 具有更优的增强和增韧作用；而 Sb_2O_3-LDHs 在 PVC 基体间存在界面差异，导致材料的断裂伸长率、拉伸强度随 Sb_2O_3 质量分数的增加有所下降。

关键词： 软聚氯乙烯；阻燃；类水滑石；油酸钠；Sb_2O_3

中图分类号： TB332　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2017)08-1667-07

Preparation of Sb_2O_3-LDHs and its assisting flame retardant effects on soft polyvinyl chloride

SHANG Songchuan[1], YANG Baojun*[1], ZHANG Ruichen[2], WANG Bainian[1], CHEN Yang[1], WANG Yancheng[1]

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;
2. School of Polymer Materials and Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610000, China)

Abstract: ZnMgAl layered double hydroxides(LDHs), modified-LDHs and Sb_2O_3-LDHs were prepared via rapid nucleation/crystallization method, and modification by sodium oleate and high-speed ball-milling process, respectively, and then were characterized by XRD, FTIR, FESEM and TG etc. The flame retardant and mechanical properties of soft polyvinyl chloride(PVC) matrix composites with 6% mass ratio of Sb_2O_3-LDHs were investigated. The results show that all the composites can meet the requirement of V-0 grade in UL-94 test and the LOI value reach to 33.4%; the mechanical properties of modified-LDHs/soft PVC and Sb_2O_3-LDHs/soft PVC composites can be improved in certain extent. The FESEM images of the carbon residue after combustion show that a dense protective coal layer forms on the surface of composites after combustion to achieve flame retardant effect when adding modified-LDHs or $(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs. FESEM images of materials' cross-section show that the modified-LDHs is dispersed uniformly in the soft PVC, and exhibit well compatibility with soft PVC, enabling strengthen and toughen the composites. The elongation at break and tensile strength of Sb_2O_3-LDHs/soft PVC composites are better than that of the soft PVC, but decline gradually with the increasing of mass fraction of Sb_2O_3-LDHs owing to the interface difference between Sb_2O_3 and the polymer matrix.

Keywords: soft polyvinyl chloride; flame retardant; layered double hydroxides; sodium oleate; Sb_2O_3

收稿日期： 2016-09-08；**录用日期：** 2016-11-10；**网络出版时间：** 2016-11-24　10:14
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20161124.1014.004.html
通讯作者： 杨保俊，博士，教授，研究方向为无机功能复合材料　E-mail：bj_yang@hfut.edu.cn
引用格式： 尚松川，杨保俊，张睿辰，等. Sb_2O_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.
SHANG S C, YANG B J, ZHANG R C, et al. Preparation of Sb_2O_3-LDHs and its assisting flame retardant effects on soft polyvinyl chloride[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(8): 1667-1673 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

聚氯乙烯(Polyvinyl chloride，PVC)作为重要的工业热塑性高聚物，其力学性能优异，电绝缘性好，化学性质稳定，价格优廉，被广泛应用于建材、管材、电线电缆等领域。软 PVC 由于加入大量的邻苯二甲酸二辛酯(DOP)等增塑剂，其 LOI 值大大降低而成为可燃性材料，遇火易燃烧，产生大量烟雾和有毒气体，使软 PVC 在应用中存在诸多潜在危害[1]。作为软 PVC 的阻燃剂而言，需要其具有抑烟、高效阻燃等性能，且对软 PVC 自身的力学性能影响较小。

类水滑石，又称层状双氢氧化物(Layered double hydroxides，LDHs)，是一类阴离子插层型材料。LDHs 的层板由金属(Zn、Mg 和 Al)氢氧化物所构成的八面体共用棱边而形成，带正电荷，层间为阴离子和少量结晶水分子，所形成的主客体结构呈现中性[2-3]。LDHs 具有优良的阴离子交换性能和热稳定性，已经在催化、离子交换、吸附、阻燃等许多领域得到应用[4-6]。

LDHs 用作阻燃剂使用时，无卤、无毒、不产生腐蚀性气体而且具有显著的抑烟性能，是一类环保型阻燃剂[7-9]。但是，作为无机添加型阻燃剂，LDHs 使用时同样存在添加量大、阻燃效率低等突出问题；同时，LDHs 表面亲水疏油，与聚合物基体相容性差，对复合材料力学性能影响较大。因此，为提高 LDHs 的阻燃效率，改善复合材料力学性能，在使用前一般需进行表面改性。

Sb_2O_3 是一种高效的无机添加型阻燃剂，其在软 PVC 等高聚物中的阻燃应用开发较早，也较为成熟，Sb_2O_3 作为阻燃剂使用时可独立使用，亦可与其他阻燃剂复配协效阻燃，广泛用作增白剂、织物、软 PVC 阻燃等[10]。但同时 Sb_2O_3 也存在诸如增烟、有毒、价格昂贵且资源有限、在聚合物基体中易聚集、分散性、相容性差等不足。因此，开发廉价、环保、阻燃效果好的阻燃剂替代或部分替代 Sb_2O_3 成为软 PVC 阻燃领域的研究热点。

本文采用快速成核/晶化法制备了 LDHs，以油酸钠为改性剂对 LDHs 表面改性，球磨制备 Sb_2O_3-LDHs 复合阻燃剂，并将其加入软 PVC 中，并考察其添加对复合材料阻燃性能和力学性能的影响。

1　实验方法

1.1　主要试剂

PVC 均一粉(S-60，台塑工业宁波有限公司)；钙锌复合稳定剂(深圳市志海实业有限公司)；硬脂酸(天津博迪化工股份有限公司)；聚乙烯蜡(长兴协和高分子材料有限公司)；氯化石蜡-52、氯化石蜡-70，均为工业品；NaOH、$NaCO_3$、$Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$、$Mg(NO_3)_2\cdot 6H_2O$、Sb_2O_3、$CaCO_3$、硫酸、无水乙醇，均为分析纯试剂；油酸钠、$NaAlO_2$、DOP 均为化学纯试剂，购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2　LDHs 的制备

采用快速成核/晶化法制备 LDHs，具体实验步骤为：将 0.06 mol 的硝酸锌与 0.06 mol 的硝酸镁加入 200 mL 去离子水中配制盐溶液 A；将 0.06 mol 的铝酸钠与 0.03 mol 的碳酸钠加入 300 mL去离子水中配制碱溶液 B；水浴恒温 65℃条件下将溶液 A 与溶液 B 迅速混合，剧烈搅拌 3 min，用 0.2 mol/L 氢氧化钠溶液调节体系 pH 值至 10，继续搅拌动态晶化 1 h，陈化 24 h 后，过滤、洗涤，所得滤饼于 70℃下干燥，制得 LDHs。

1.3　油酸钠改性 LDHs 的制备

将上述未经干燥的 LDHs 滤饼分散在 600 mL 0.6 g/L 油酸钠水溶夜中，水浴恒温 65℃下用 0.2 mol/L 的 H_2SO_4 溶液调节反应体系 pH 值至 6，搅拌 1 h，过滤、洗涤，所得滤饼于 70℃下干燥，即制得改性 LDHs。

1.4　Sb_2O_3-LDHs 复合阻燃剂的制备

分别按质量分数 5%、10%、15%将 Sb_2O_3 与改性 LDHs 在球磨罐中混合，加入适量乙醇，在球磨转速 500 r/min、球料比 2∶1 条件下球磨 10 h，所得湿磨样于 70℃下干燥，即制得 $(Sb_2O_3)_5$-LDHs、$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs、$(Sb_2O_3)_{15}$-LDHs 复合阻燃剂。

1.5　复合材料的制备

按一定计量和配比将改性前后 LDHs、Sb_2O_3-LDHs 复合阻燃剂与 PVC 均一粉、加工助剂在 SHR-10A 型高速混合机中混合 10 min，用 JTC-100 型双辊开炼机 170℃下对混合物料进行熔融共混约 10 min，制得复合材料。再用 XLB-D400 型平板硫化机于 180℃下热压 5 min，冷压成型，室温下冷却 24 h 后，加工成复合材料样条，进行阻燃及力学性能测试。实验所用软 PVC 基体的配方为(质量比)：PVC 100，DOP 40∶100，钙锌稳定剂 6∶100，硬脂酸 0.3∶100，聚乙烯蜡 0.5∶100，氯化石蜡-52 8∶100，氯化石蜡-70 5∶100，碳酸钙 20∶100。

http://rcjz.buaa.edu.cn
http://fhcl.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

1.6 表征与测试

用 D/Max2500 型 X 射线衍射仪（日本理学公司，Cu $K\alpha$，λ=0.15405 nm）表征 LDHs 样品的结晶特性（XRD）；用 Nicolet6700 型傅里叶变换红外光谱仪（美国尼高力仪器公司）测定样品的红外光谱（FTIR）；用 SU8020 型扫描电子显微镜（FESEM，加速电压 5 kV，日本日立公司）观察样品的微观形貌；用 STA449F3 型热重分析仪（德国耐弛仪器制造有限公司）测定样品的热稳定性（TG），N_2 气氛，升温速率 10℃/min，测试温度 35～700℃。

按 GB/T 2406.2—2009 用 HC-2 型氧指数仪（南京市江宁区分析仪器厂）检测样条的 LOI 值；按 UL-94 垂直燃烧测试标准用 CZF-3 型垂直燃烧测定仪（南京市江宁区分析仪器厂）检测样条的垂直燃烧性能；按 GB/T 1040—92 用 CMT4304 型电子万能试验机（深圳市新三思材料检测有限公司）检测样条的拉伸强度和断裂伸长率。

2 结果与讨论

2.1 LDHs 结构分析

图 1 为改性前后 LDHs 和 $(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs 样品的 XRD 图谱。可以看出，改性前后 LDHs 在较低 2θ 处均有典型的水滑石特征衍射峰（003）、（006）、（009），表明该 LDHs 的层板为菱形堆积（3R）模式[11-12]。LDHs 在（110）晶面存在高角度的衍射峰，说明所制备的 LDHs 晶相单一、具有较高的层间规整度[17]。同时，图中未观察到（015）、（018）两个晶面的衍射峰，表明所制备的 LDHs 晶粒尺寸小，趋于纳米化[13-16]。按布拉格公式（$d_{hkl}=n\lambda/2\sin\theta$，其中 d_{hkl} 为晶面间距，n=1 为衍射级数，λ=0.15405 nm 为所用靶的波长，θ 为衍射角）计算改性前后 LDHs（003）晶面的层间间距分别为 0.8625 nm 和 0.8690 nm。将 $d_{(003)}$ 减去层板厚度（约 0.48 nm），得到层间距分别为 0.38 nm 和 0.39 nm，表明油酸钠未插入 LDHs 的层间，而是通过对 LDHs 表面包覆达到改性效果。

经球磨制备的 $(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs 的 XRD 图谱中的 LDHs 的特征衍射峰明显宽化，说明 LDHs 结构出现无定形化和纳米化；同时，在 2θ 为 13.8°、27.8°、32.1°、35.1°、46.0°和 54.7°处出现 Sb_2O_3 的（111）、（222）、（400）、（440）和（622）晶面的特征衍射峰。

图 2 为改性前后 LDHs、$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs 的 FTIR 图谱。改性前 LDHs 样品在波数 3462 cm^{-1}

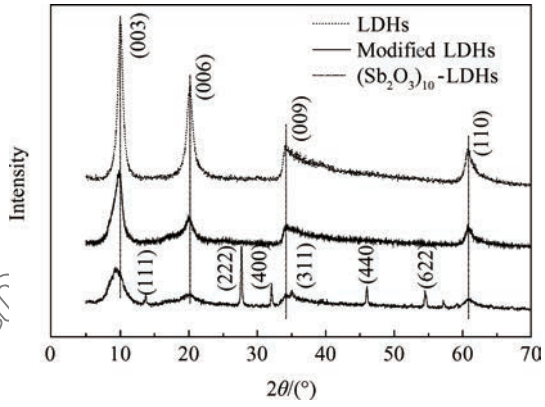

图 1 改性前后 LDHs、$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of LDHs, modified LDHs and $(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs

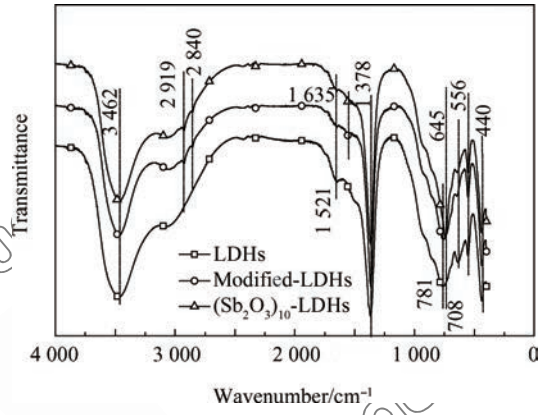

图 2 改性前后 LDHs、$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs 的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of LDHs, modified LDHs and $(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs

和 1635 cm^{-1} 附近均出现强而宽的羟基吸收峰，分别对应为 LDHs 层板和层板夹层间羟基的伸缩振动 ν_{-OH} 与弯曲振动 δ_{-OH} 特征吸收峰；在 1378 cm^{-1} 和 645 cm^{-1} 吸收峰分别为 CO_3^{2-} 的反对称伸缩（ν_3）与弯曲（ν_4）振动峰；在较低波长 556 cm^{-1} 和 440 cm^{-1} 的吸收峰为 M—O 和 M—O—M 的晶格振动吸收峰（M=Zn、Mg 和 Al）[18]。改性后 LDHs 样品出现了 2919 cm^{-1}、2840 cm^{-1}、1521 cm^{-1} 三个新吸收峰，分别为饱和烷烃—CH_3、—CH_2 的 C—H 对称和不对称伸缩振动特征吸收峰，以及—COO—不对称伸缩振动峰，表明油酸钠稳定的存在于 LDHs 中。$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs 样品在波数 708 cm^{-1} 处出现 Sb_2O_3 特征吸收峰[19]，在 703 cm^{-1} 处出现了 Sb—O 键的特征吸收峰。

2.2 LDHs 微观形貌

图 3 分别为改性前后 LDHs 和 $(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs 的 FESEM 图像。从图 3（a）和 3（b）可以看

http://mdkb.buaa.edu.cn

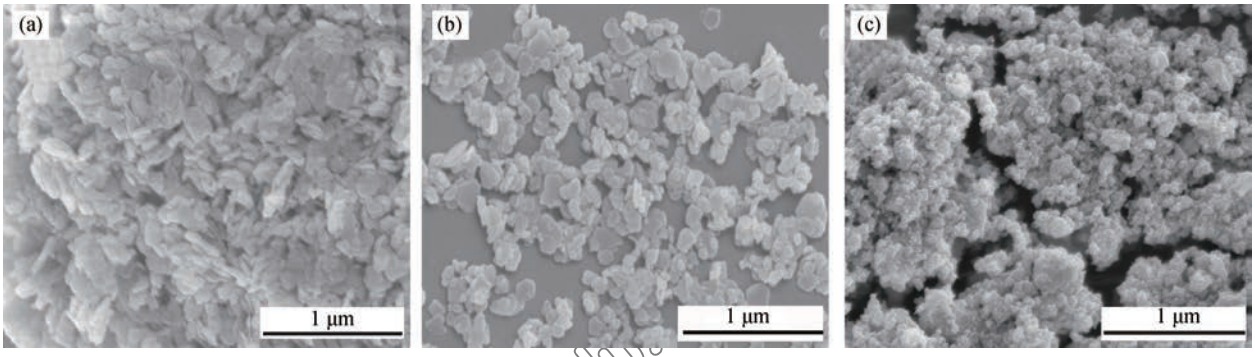

图 3　改性前后 LDHs((a)、(b)和$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs(c)的 FESEM 图像

Fig. 3　FESEM images of LDHs (a), modified LDHs (b) and $(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs (c)

出：改性前 LDHs 样品呈现明显的不规则薄片状，表面粗糙；改性后 LDHs 表面光滑，片层规整度提高，粒径变小，宽度约为 100 nm。从图 3(c) 可以看出：经高速球磨后的$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs 样品主要表现为颗粒状，片状形貌几乎消失，且颗粒粒径明显减小，粒径为 20～80 nm。

2.3　Sb_2O_3-LDHs/PVC 热稳定性

图 4 为改性前后 LDHs 的 TG 曲线。可以看出，LDHs 失重分三个阶段[16, 20]：(1)25～200℃主要为物理吸附 H_2O 和层间结合 H_2O 的脱除，失重率约为 10.85%，此阶段层板尚未被破坏；(2)200～400℃失重率约为 17.85%，主要是 LDHs 层板 OH^{-1}分解所致，此温度段 LDHs 的层状结构逐渐被破坏；(3)400～700℃失重约为 5.56%，主要为 LDHs 层板继续发生脱羟基反应、生成锌镁铝的氧化物以及层间少量的碳酸根离子分解。改性 LDHs 热失重与未改性 LDHs 失重趋势相似，其第一、第二及第三阶段的失重率分别为 8.6%、19.3%和 8.6%。改性 LDHs 在第一阶段的失重率较未改性 LDHs 明显变小，这可能是因为油酸钠改性后改变了 LDHs 的表面特性，表面吸附水较少且层间结合水脱除缓慢；当温度大于 200℃时，油酸钠开始分解，改性 LDHs 热分解加快，失重率较未改性 LDHs 增加。

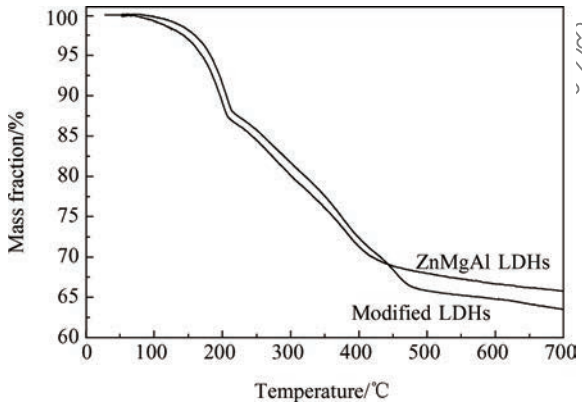

图 4　改性前后 LDHs 的 TG 曲线

Fig. 4　TG curves of LDHs and modified LDHs

图 5 分别为未添加阻燃剂、添加 6∶100 改性前后 LDHs、添加 6∶100 的$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs 所制备的软 PVC 基复合材料的 TG 曲线。可以看出：软 PVC 总失重率为 75.82%，添加未改性 LDHs、改性 LDHs 及$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs 的复合材料总失重率分别为 69.00%、68.33%和 65.44%，说明添加改性前后 LDHs 及$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs 的软 PVC 基复合材料的热稳定性有所提高。

图 5 中软 PVC 热失重分为两个阶段[21-22]：240～350℃主要为 HCl 的脱除及 DOP 的分解，此阶段热失重较大，失重率约为 61.2%；350～550℃主要为炭骨架的断裂、燃烧，以及结构重组和生成炭的氧化[23]，失重率约为 14.62%。与软 PVC 相比，改性前后 LDHs/PVC 复合材料在第一失重阶

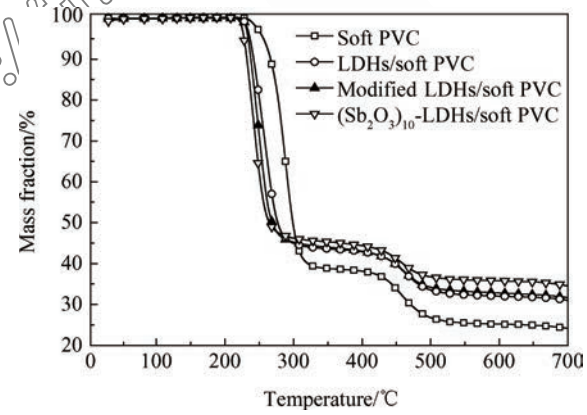

图 5　软 PVC、改性前后 LDHs/PVC 和$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs/PVC 复合材料 TG 曲线

Fig. 5　TG curves of soft PVC, LDHs/soft PVC, modified LDHs/soft PVC and $(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs/soft PVC composites

http://fhcklb.buaa.edu.cn

段失重温度范围缩小，失重率减少，这主要是由于改性前后 LDHs 热降解温度低于软 PVC 的热降解温度(图 4 和图 5)；在第二失重阶段，改性前后 LDHs/PVC 复合材料的失重率减小，这主要由于复合材料表面生成致密的炭层保护膜，起到了阻燃的作用[25-26]。与改性前后 LDHs/PVC 复合材料相比，$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs/PVC 复合材料在第一失重阶段失重温度范围缩小，这主要由于 Sb_2O_3 促进软 PVC 分解生成 HCl，使其形成不饱和键，不饱和键通过交联或芳构化成炭[23-26]；在第二失重阶段，$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs/PVC 复合材料的失重率稍有减小，这主要由于 Sb_2O_3 与改性 LDHs 起到协同阻燃，阻燃效率较改性前后 LDHs/PVC 复合材料有所提高。

2.4 软 PVC 基复合材料的阻燃及力学性能

表 1 为软 PVC 及添加 6∶100 不同阻燃剂的软 PVC 复合材料阻燃及力学性能测试结果。可以看出：软 PVC 的 LOI 值为 27.0%，不同阻燃剂的添加均提高了软 PVC 基复合材料的 LOI 值，$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs/PVC 复合材料的 LOI 值为 33.2%。

分析其原因认为：在燃烧过程中，LDHs 吸热分解生成金属氧化物，降低材料表面温度，释放的水蒸气和 CO_2 亦可以稀释可燃气体，从而有效地促进材料成炭，降低了材料的可燃性[23]，同时，生成的 MgO、ZnO 和 Al_2O_3 是一种阻燃填料，能支撑体系燃烧生成的炭层，有效隔绝传质、传热，因此可以认为 LDHs 主要是凝聚相阻燃机制，兼具有气相阻燃作用[27]。软 PVC 复合材料含氯量大，本身具有阻燃性，能与 Sb_2O_3 产生协效阻燃，Sb_2O_3 与聚氯乙烯协效阻燃体系主要在气相中进行，Sb_2O_3 促进 Cl• 的生成，并可延长其在火焰中的作用时间，从而可捕获气相中的 H•、•OH 等活性自由基；在凝聚相中，Sb_2O_3 与 HCl 反应生成挥发性的 $SbCl_3$，且 Sb_2O_3 在卤化过程中生成大量作用于气相的氯氧化锑中间体($Sb_nO_mCl_p$)[23]。LDHs 主要作用于凝聚相阻燃，Sb_2O_3 主要作用于气相阻燃，二者复配明显提高复合材料的 LOI 值。

图 6 为软 PVC、改性前后 LDHs 及$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs/PVC 复合材料燃烧后炭层表面的 FESEM 图像。可以看出：软 PVC 燃烧后的残炭呈疏松多孔的网状结构，炭层孔径较大(见图 6(a))；与软 PVC 相比，LDHs/PVC 复合材料燃烧后的残炭密实、炭层孔径较小(见图 6(b))；改性 LDHs/PVC 复合材料燃烧后的残炭由网状结构与玻璃状炭层形成较致密炭层(见图 6(c))；$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs/PVC 复合材料燃烧后的残炭由玻璃状炭层生成致密的炭层(见图 6(d))。结构密实的保护性炭层能更有效保护高聚物基体免遭火焰的侵蚀，延缓气相与凝聚相间传

表 1 软 PVC、改性前后 LDHs/soft PVC 和 Sb_2O_3-LDHs/soft PVC 复合材料阻燃及力学性能测试结果

Table 1 Flame retardant and mechanical performance of soft PVC, LDHs/soft PVC, modified LDHs/soft PVC and Sb_2O_3-LDHs/soft PVC composites

Sample	Self-extinguish	LOI/%	UL-94	Tensile strength/MPa	Breaking elongation/%
Soft PVC	Yes	27.0	V-0	13.7	162
LDHs/soft PVC	Yes	28.5	V-0	11.5	130
Modified LDHs/soft PVC	Yes	29.0	V-0	17.5	195
Sb_2O_3/soft PVC	Yes	33.4	V-0	13.2	157
$(Sb_2O_3)_5$-LDHs/soft PVC	Yes	31.5	V-0	16.3	187
$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs/soft PVC	Yes	33.2	V-0	15.9	181
$(Sb_2O_3)_{15}$-LDHs/soft PVC	Yes	33.3	V-0	13.8	170

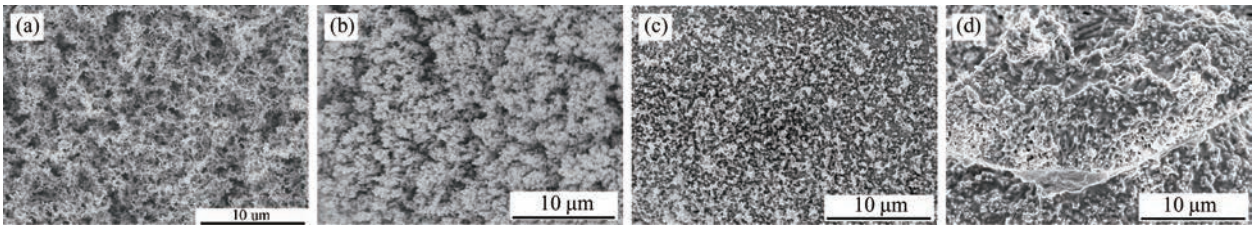

图 6 软 PVC(a)、LDHs/soft PVC(b)、改性 LDHs/soft PVC (c) 和$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs/soft PVC (d)复合材料燃烧后表面炭层的 FESEM 图像

Fig. 6 FESEM images of carbon residue after combustion of soft PVC(a), LDHs/soft PVC(b), modified LDHs/soft PVC (c) and $(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs/soft PVC (d) composites

http://fhcxb.buaa.edu.cn

热与传质[23]，从而达到阻燃效果。所形成的炭层越致密，对高聚物基体保护越有效，这可能也正是$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs/PVC 复合材料 LOI 值提高较大的原因。

由表 1 可以看出：与软 PVC 相比，LDHs/PVC 复合材料的断裂伸长率、拉伸强度略有下降；改性 LDHs 及 Sb_2O_3-LDHs/PVC 复合材料的断裂伸长率和拉伸强度有所提高，其中以改性 LDHs/PVC 复合材料的断裂伸长率和拉伸强度的提升幅度最大，表明改性 LDHs 的添加对软 PVC 复合材料起到了一定的增强和增韧作用。随着 Sb_2O_3-LDHs 中 Sb_2O_3 含量的增加，Sb_2O_3-LDHs/PVC 复合材料的断裂伸长率和拉伸强度的增加量逐步减少，说明 Sb_2O_3 的存在对软 PVC 基复合材料的断裂伸长率和拉伸强度有不利影响。分析其可能的原因认为：改性 LDHs 的表面包覆有亲油性的油酸钠，提高了其在软 PVC 中的分散性和相容性，从而使改性 LDHs 的添加起到一定增强和增韧作用；Sb_2O_3 作为无机添加型阻燃剂，其与高分子材料结合时，由于存在界面差异，相容性较差，从而导致 Sb_2O_3-LDHs/PVC 复合材料的力学性能有所下降。

图 7 为改性前后 LDHs/PVC 及$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs/PVC 复合材料的 FESEM 断面图像。可以看出：LDHs 在软 PVC 中分散不均匀，颗粒团聚比较严重，存在明显的相界面；改性 LDHs 及$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs 在软 PVC 中的分散状况明显改善，颗粒团聚情况不明显。

2.5　$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs 的添加量对软 PVC 阻燃及力学性能的影响

表 2 为$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs/PVC 复合材料阻燃及力学性能测试结果，可以看出：当$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs

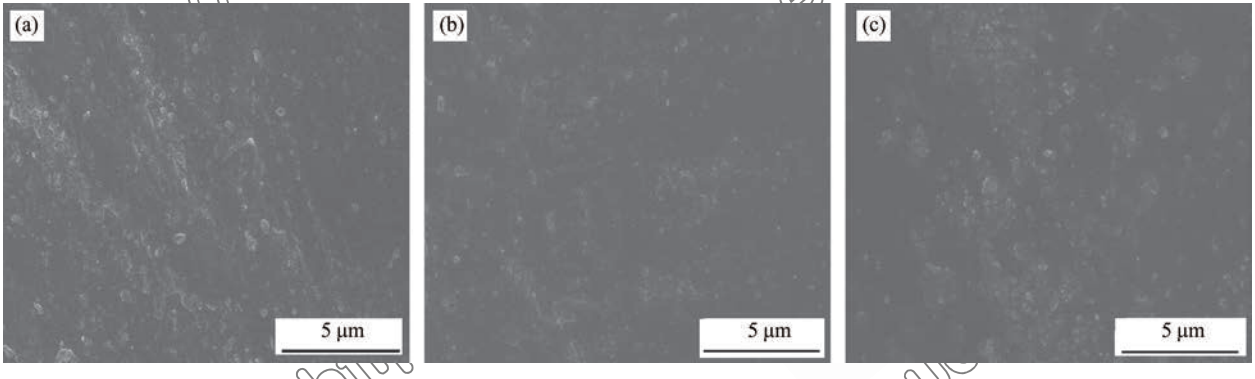

图 7　LDHs/soft PVC(a)、改性 LDHs/soft PVC (b) 和 $(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs/soft PVC (c)复合材料 FESEM 断面图像

Fig. 7　FESEM images of materials section of LDHs/soft PVC(a), modified LDHs/soft PVC (b) and $(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs/soft PVC (c) composites

表 2　不同$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs 添加量的$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs/PVC 复合材料阻燃及力学性能测试结果

Table 2　Flame retardant and mechanical performance of $(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs/soft PVC composites adding different mass ratios of $(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs

Mass ratio of Sb_2O_3-LDHs/%	Self-extinguish	LOI/%	UL-94	Tensile strength/MPa	Breaking elongation/%
1	Yes	30.2	V-0	14.1	164
3	Yes	31.6	V-0	14.8	171
5	Yes	33.0	V-0	15.8	179
7	Yes	33.3	V-0	15.1	168
9	Yes	33.4	V-0	13.7	150
11	Yes	33.4	V-0	12.9	136

添加 1%～5%时，随着$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs 添加量的增加，复合材料的 LOI 值快速增加，复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均有所提高；当添加质量比大于 5%时，随着$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs 添加量的增加，复合材料的 LOI 值增加缓慢，逐步趋于平缓，复合材料的拉伸强度和断裂伸长率开始呈现下降的趋势。综合表 1 和表 2 认为，较适宜的$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs 添加质量比为 6%。

3 结 论

（1）采用快速成核/晶化法制备了晶型规整的类水滑石（LDHs），改性后加入少量 Sb_2O_3 球磨制得 Sb_2O_3-LDHs。Sb_2O_3-LDHs 主要表现为颗粒状，片状形貌逐渐消失，且颗粒粒径减小，颗粒粒径为 20～80 nm。

（2）将改性前后 LDHs、Sb_2O_3-LDHs 添加到软聚氯乙烯（PVC）中制备软 PVC 基复合材料，添加 Sb_2O_3-LDHs 的 Sb_2O_3-LDHs/PVC 复合材料表现出更好的阻燃性能和热稳定性，力学性能有所提高。

（3）$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs 添加量与 PVC 的质量比为 6∶100 时，$(Sb_2O_3)_{10}$-LDHs/PVC 复合材料阻燃及力学性能最佳。

参考文献：

[1] STARNES W H, WALLACH J A, YAO H Y. Six-center concert mechanism for poly (vinyl chloride) dehydrochlorination[J]. Macromolecules, 1996, 29(23): 7631-7633.

[2] MIYATA S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like-compounds[J]. Clays and Clay Minerals, 1983, 31(4): 305-311.

[3] ISLAM M S, ELLINGWOOD B, COROTIS R B. Wind-induced response of structurally asymmetric high-rise building[J]. Journal of Structural Engineering, 1992, 118: 207-2 2.

[4] ROELOFS J C A A, VAN DILLEN A J, DEJONG K P. Base-catalyzed condensation of citral and acetone at low temperature using modified hydrotalcite catalysts[J]. Catalysis Today, 2000, 60(3-4): 297-303.

[5] KHAN A I, LEI L X, NORQUIST A J, et al. Intercalation and controlled release of pharmaceutically active compounds froma layered double hydroxide[J]. Chemcomm Communication, 2001, 22: 2342-2343.

[6] ZHAO C X, LIU Y, WANG D Y, et al. Synergistic effect of ammonium polyphosphate and layered double hydroxide on flame retardant properties of poly(vinyl alcohol)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(7): 1323-1331.

[7] YANG W S, KIM Y M, PAUL K T, et al. A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg-Al-CO_3 layered double hydroxide[J]. Chemical Engineering Science, 2002, 57(15): 2945-2953.

[8] ORIAKHI C O, FARR I V, LERNER M M. Formation and thermal properties of layered nanocomposites with layered double hydroxides and polyanions[J]. Mrs Proceedings, 1996, 432: 297-307.

[9] PEREIRA C M C, HERRERO M, LABAJOS F M, et al. Preparation and properties of new flame retardant unsaturated polyester nanocomposites based on layered double hydroxides[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(6): 939-946.

[10] PORTER D, METCALFE E J K. Nanocomposite fire retardants a review[J]. Fire and Meterials, 2000, 24: 45-52.

[11] HE J, WEI M, LI B, et al. Preparation of layered double hydroxides[J]. Struct Bond, 2006, 119: 89-119.

[12] GÉRARDIN C, KOSTADINOVA D, COQ B, et al. LDH nanocomposites with different guest entities as precursors of supported Ni catalysts[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(6): 2086-2094.

[13] WANG Q, O'HARE D. Large-scale synthesis of highly dispersed layered double hydroxide powders containing delaminated single layer nanosheets[J]. Chemical Communication, 2013, 49: 6301-6303.

[14] WANG Q, O'HARE D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets[J]. Chemical Reviews, 2012, 112: 4124-4155.

[15] ZHAO X X, ZHOU C G, HAN B, et al. Growth mechanism of curved Mg-Al-CO_3 layered double hydroxide nanostructures in a one-pot assembly procedure under ambient pressure[J]. RSC Advances, 2015, 5: 19955-19960.

[16] 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.
YANG B J, XUE ZH H, WANG B N, et al. Preparation and modification of layered double hydroxides and application in polypropylene as flame retardant[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2): 353-361 (in Chinese).

[17] WILLIAMS G R, O'HARE D. Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry[J]. Journal of Materials Chemistry, 2006, 16(30): 3065-3074.

[18] PEREIRA C M C, HERRERO M, LABAJOS F M, et al. Preparation and properties of new flame retardant unsaturated polyester nanocomposites based on layered double hydroxides[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94: 939-946.

[19] CHIN H S, CHEONG K Y, Review on oxides of antimony nanoparticles: Synthesis, properties and applications[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(22): 5933-6088.

[20] 段雪，张法智. 插层组装与功能材料[M]. 北京：化学工业出版社，2007.
DUAN X, ZHANG F Z. Layer assembly and functional materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007 (in Chinese).

[21] TIAN CH M, WANG H, GUO H ZH. Low-melting sulfate glasses as additives to semirigid PVC and their flame retardant and smoke suppressant properties[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2003, 9(2): 69-76.

[22] NING Y, GUO SH Y. Flame-retardant and smoke-suppressant properties of zinc borate and aluminum trihydrate-filled rigid PVC[J]. Journal of Applied Science, 2000, 77(14): 3119-3125.

[23] MORGAN A B, WILKIC C A. Flame Retardant Polymer Nanocomposites[M]. Beijing: National Defend Industy Press, 2011: 3-20.

[24] CAMINO G. Fire retardant polymeric materials[J]. Atmodpheric Oxidation and Antioxidants, 1993(2): 461-494.

[25] LEWIN M. Unsolved problems and unanswered questions in flame retardance of polymers[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 88(1): 11-13.

[26] ZHU J. WILKIE C A. Fire and Polymer: Materisls and Solutions for Hazard Prevention[M]. New York: Oxford University Press, 2001: 24-33.

[27] 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.
ZHEN X T, WU D M, LIU Y, et al. Hydrotalcite partly replace antimony trioxide and it's assisting flame retardant effect on polypropylene[J]. Polymer, 2011, 40(2): 16-18 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn