

凹凸棒石改性聚乙烯醇气凝胶性能研究

赵 鸿, 强小虎, 欧阳成伟

兰州交通大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2023年5月6日; 录用日期: 2023年6月23日; 发布日期: 2023年6月30日

摘 要

气凝胶是一种具备优异隔热性能的新型材料。本研究以水溶性高分子聚乙烯醇(PVA)作基体材料, 富含磷元素的植酸(PA)作交联剂, 引入无机粘土凹凸棒石(APT)作增强材料。利用溶胶凝胶法, 通过冷冻干燥制备了一系列不同APT质量分数的PVA/PA/APT复合气凝胶。利用扫描电镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FTIR)、X射线衍射仪(XRD)表征了复合气凝胶的微观形貌和成分组成; 利用万能拉力机测试了复合气凝胶力学性能; 利用热重测试、锥形量热测试等测试了复合气凝胶的热稳定性及阻燃性能。研究结果表明: APT被成功引入聚合物气凝胶中, 与PVA/PA结合良好; APT的加入使得复合气凝胶材料力学性能显著提升。APT添加量达到50%时, 压缩模量相较于纯聚合物样品提升了81%。热重测试、锥形量热测试结果表明APT有效地提升了复合气凝胶的热稳定性; 降低了热释放速率及烟雾产生速率。

关键词

高分子聚合物, 凹凸棒石, 聚乙烯醇, 植酸

Properties of Attapulgite Modified Polyvinyl Alcohol Aerogel

Hong Zhao, Xiaohu Qiang, Chengwei Ouyang

School of Materials Science and Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: May 6th, 2023; accepted: Jun. 23rd, 2023; published: Jun. 30th, 2023

Abstract

Aerogel is a new kind of material with excellent thermal insulation properties. In this paper, PVA was used as the matrix material, phosphorus-rich PA as the cross-linking agent and inorganic clay APT was introduced as the reinforcing material. A series of PVA/PA/APT composite aerogels with different APT mass fractions were prepared by freeze-drying using the sol-gel method. The mi-

croscopic morphology and composition of the composite aerogels were characterized by scanning electron microscopy, Fourier infrared spectroscopy and X-ray diffraction; the mechanical properties of the composite aerogels were tested by a universal tensile machine; the thermal stability and flame retardant properties of the composite aerogels were tested by thermogravimetric and cone calorimetric tests. The results showed that APT was successfully introduced into the polymer aerogel and bonded well with PVA/PA; the mechanical properties of the composite aerogel were significantly improved with the addition of APT at 50%, and the compressive modulus was increased by 81% compared with that of the pure polymer sample. The thermogravimetric and cone calorimetric tests showed that APT effectively improved the thermal stability of the composite aerogel and reduced the heat release rate and smoke generation rate.

Keywords

High Molecular Polymer, Attapulgite, Polyvinyl Alcohol, Phytic Acid

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

气凝胶材料作为近年来快速发展的一类新型材料, 凭借其独特的三维立体多孔结构拥有极高的孔隙率, 被誉为世界上最轻的固体材料[1]。得益于气凝胶材料低密度、高孔隙率及高表面积等特点, 其在吸附、隔热等领域都有极佳的应用前景[2]。

PVA (PVA)是一种亲水性极佳的水溶性高分子化合物, 具备优异的延展性、成膜性、生物相容性等优点, 被广泛应用于食品包装[3]、医药载体[4]、建筑材料[5]等领域, 是优良的制备气凝胶的材料。PVA自身极限氧指数较低, 属于易燃材料, 一旦遭遇明火极易燃烧造成火灾。且PVA在燃烧过程中会产生大量有毒烟雾, 对人员生命安全构成极大威胁[6]。因此, PVA材料的阻燃改性成为其扩大使用领域的关键[7]。

凹凸棒石(APT)是一种来源广泛, 成本低廉的无机矿物粘土[8]。APT因其独特的长纤维结构具备了优秀的长径比, 内部大量通道的存在使得APT拥有丰富的结构水[9]。APT内大量Mg、Al元素的存在使得APT在燃烧时能产生一层以 Al_2O_3 、MgO为主的氧化物层, 这层热稳定的氧化物层能作为物理屏障有效阻碍热量、烟雾、热解挥发物的扩散[10]。同时, 内部大量结构水的挥发也进一步抑制了燃烧反应的进行。

由于无机粘土优异的阻燃性及对基体材料显著的增强效果, 近年来受到越来越多的学者关注。Chen [11]等以可再生的果胶作为基体材料, 蒙脱石钠粘土为无机填料成功制备了果胶基气凝胶泡沫材料。所得样品不仅保留了果胶优秀的生物降解性, 力学性能也显著提升。郭鑫[12]等通过海泡石粘土与氢氧化镁的复配对琼脂/PVA基气凝胶进行阻燃改性。研究结果表明: 当SP/Mg(OH)₂比例为20:40份时, 样品压缩模量达到2.13 MPa, 较AG/PVA样品提升了126.60%; 极限氧指数也从AG/PVA气凝胶的19.8%提升到31.6%。植酸是一种从植物根茎中提取的有机酸, 其分子结构为苯环上连接6个带负电的磷酸基团, 磷酸基团再连接着12个可以水解成氢离子的羟基。植酸可以与PVA之间形成稳定氢键, 同时植酸内部大量阻燃元素磷的存在使得植酸具备优异的阻燃效果[13]。

本文以水溶性聚合物PVA为基体材料, 富含磷元素的植酸(PA)作交联剂, 无机粘土APT作阻燃剂。利用一锅法制得一系列不同APT质量分数的PVA/PA/APT水凝胶, 再通过简单的冷冻干燥工艺得到固体

气凝胶样品。研究 APT 对 PVA/PA 基气凝胶力学、耐水、阻燃等性能的综合影响。

2. 实验部分

2.1. 实验主要原料

PVA 和植酸均购自国药化学试剂有限公司，规格为分析纯；凹凸棒石购自常州鼎邦粘土有限公司，规格为优级。

2.2. 实验主要设备

电子天平(JJ500)，购自常熟市双杰测试仪器厂；数显恒温水浴锅(HH-1)，购自金坛区白塔新宝仪器厂；电动搅拌器(HD2010W)，购自上海司乐仪器有限公司；鼓风干燥箱(DHG-9240A)，购自上海精密仪器仪表有限公司。

2.3. 样品制备

称取 30 g 固态 PVA 于 1000 ml 蒸馏水中，在 95℃ 水浴锅中加热搅拌 3 h，得到 PVA 质量分数 3% 的 PVA 溶液备用。称取 30 g APT 于 1000 ml 蒸馏水中，反复超声搅拌得到 APT 质量分数为 3% 的 APT 悬浮液备用。称取 3 g PA 于 100 ml 蒸馏水中，充分搅拌至 PA 完全溶于蒸馏水中得到质量分数 3% 的 PA 溶液备用。取 170 ml 3%PVA 溶液，10 ml 3%PA 溶液，20 ml 3%APT 溶液共混，于 90℃ 水浴锅中继续加热并搅拌 2 h，混合溶液倒入模具中，然后置于 -40℃ 冰箱中冷冻 24 h 后放入真空冷冻干燥机中冷冻干燥 72 h，得到 PVA/APT/PA 复合气凝胶，记为 PP-A10 样品。制备流程如图 1。采用类似方法，制备不含 APT 的空白样 PP 和 APT 含量分别为 20%、30%、40%、50% 的样品 PP-A20、PP-A30、PP-A40、PP-A50。

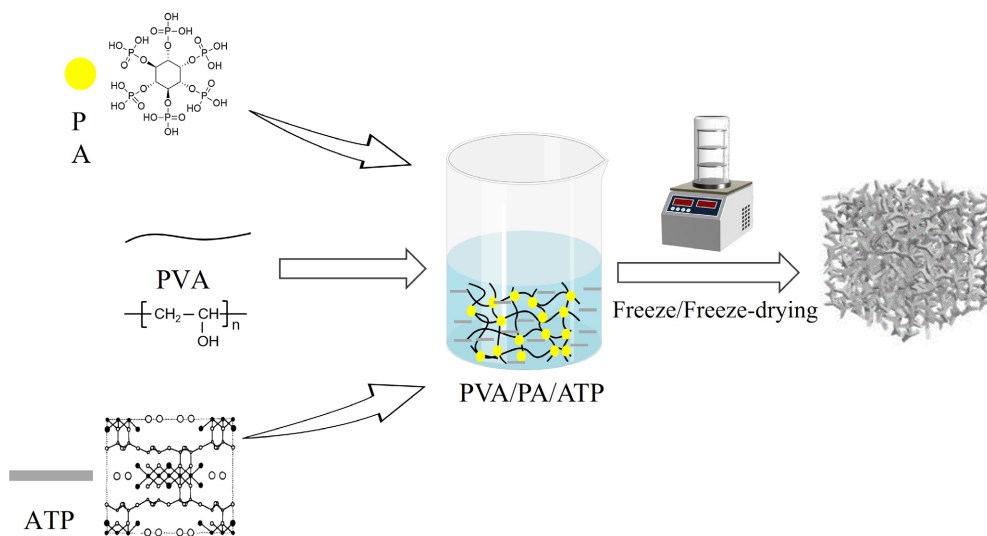


Figure 1. Flow chart of sample preparation
图 1. 样品制备流程图

2.4. 样品表征

采用 SEM 在 5 KV 的加速电压下观测复合气凝胶的微观结构，测试前对样品进行 3 min 喷金处理。采用 XRD 对复合气凝胶样品的晶体结构进行分析表征，扫描范围为 5°~80°，扫描速度为 10°/min。采用 FTIR 对复合气凝胶成键以及表面官能团进行表征，波数范围 4000 cm⁻¹~500 cm⁻¹。

使用 AG-IS 电子万能材料测试机(日本岛津)测试样品的机械性能。在测试前将所制备的复合气凝胶样品裁切成圆柱状(直径 10 mm, 高度 10 mm), 并放置在底部有饱和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液(50%湿度)的干燥器中 24 小时; 每个试件以 1 mm/min 的速率压缩 6 mm, 至少重复 5 个标本测定平均值。

采用分析天平和数显卡尺测量气凝胶样品的重量和尺寸数据, 并计算干燥出气凝胶的表观密度, 压缩模量通过应力应变曲线起始段的斜率计算, 重复试验 4 次取平均值, 通过压缩模量与密度的比值计算气凝胶样品的比模量值。

复合气凝胶的耐水性能通过试样在饱和 NaCl 中的吸雾率(MU), 在蒸馏水中的溶胀率(SR)以及溶失率(WS)进行表征。将测试样品置于 70°C 烘箱中烘干水分后称取初始质量 M_0 。然后在底部为 NaCl 饱和盐溶液(湿度 75%)的干燥器中存放 72 h 后称取质量 M_1 。接着将试样浸泡在 50 ml 蒸馏水中 24 h 以达到溶胀饱和, 用滤纸吸取试样表面水分后称取质量 M_2 , 最后将试样置于 70°C 烘箱中烘干水分后称取质量 M_3 。计算公式如下式所示:

$$\text{MU} = (M_1 - M_0) / M_0 \quad (1)$$

$$\text{SR} = (M_2 - M_0) / M_0 \quad (2)$$

$$\text{WS} = (M_3 - M_0) / M_0 \quad (3)$$

采用 STA409 热重分析仪(PerkinElmer 公司, 美国)研究了不同气凝胶样品的热稳定性。将气凝胶样品研磨成粉末, 称取约 4.0 mg 置于氧化铝坩埚内, 从环境温度加热到 700°C。加热速率设置为 20°C/min (氮气气氛, 流量为 10 ml/min)。

极限氧指数(LOI)值按(GB/T 2406.1-2008)在 PX-01-005 型极限氧指数分析仪(中国江宁)上测试。

垂直燃烧试验(UL-94)按(GB/T 2408-2008)采用 CZF-2 仪器(中国江宁)测量。

采用锥形量热计, 功率设定为 35 kW/m², 测试材料的防火性能, 测试遵循 ISO5660-1 标准, 样品尺寸为 100 × 100 × 6 mm, 包裹于铝箔中。

3. 结果与讨论

3.1. 复合气凝胶的结构表征

利用扫描电镜对 PP、PP-A10、PP-A30 和 PP-A50 复合气凝胶样品的微观结构与形貌进行表征(图 2)。在冷冻干燥机的作用下, 样品内部冷冻水升华, 所制备的复合气凝胶在扫描电镜较低倍数下均观察到气凝胶经典的三维多孔立体结构(图 2(a)、图 2(d)、图 2(g)), 由图 2(b)、图 2(c)知, 纯 PP 气凝胶样品表面光滑平整, PVA 与 PA 之间结合良好无明显相分离现象, 这归因于 PVA 和 PA 之间通过化学键与氢键所形成的良好结合力。在引入无机粘土 APT 后, 样品 PP-A10、PP-A30 和 PP-A50 气凝胶样品不再具备纯 PP 气凝胶样品平整光滑的表面, 随着 APT 含量的增加, 复合气凝胶样品表面的粗糙度逐渐上升。在 APT 添加量较少时, APT 与 PVA 结合良好, APT 被 PVA 基体基本上完全包裹在气凝胶骨架里, 形成了更加坚实致密的骨架结构。但随着 APT 含量的增加, 气凝胶表面开始逐渐被纤维状 APT 覆盖, 骨架表面以 APT 相互交错形成的网络结构为主。

3.2. 复合气凝胶的 XRD 分析

图 3 为 PP、PP-A10、PP-A20、PP-A30、PP-A40 和 PP-50 六种复合气凝胶的 XRD 谱图, 六组样品均在 $2\theta = 19.9^\circ$ 处有明显的衍射峰, 这归属于 PVA/PA 基质。随着 APT 的加入, 复合气凝胶在 $2\theta = 8.33^\circ$ 处开始表现出明显的衍射峰, $2\theta = 8.33^\circ$ 处的衍射峰为 APT 所特有衍射峰[14], 这证明 APT 成功引入到复合气凝胶中。

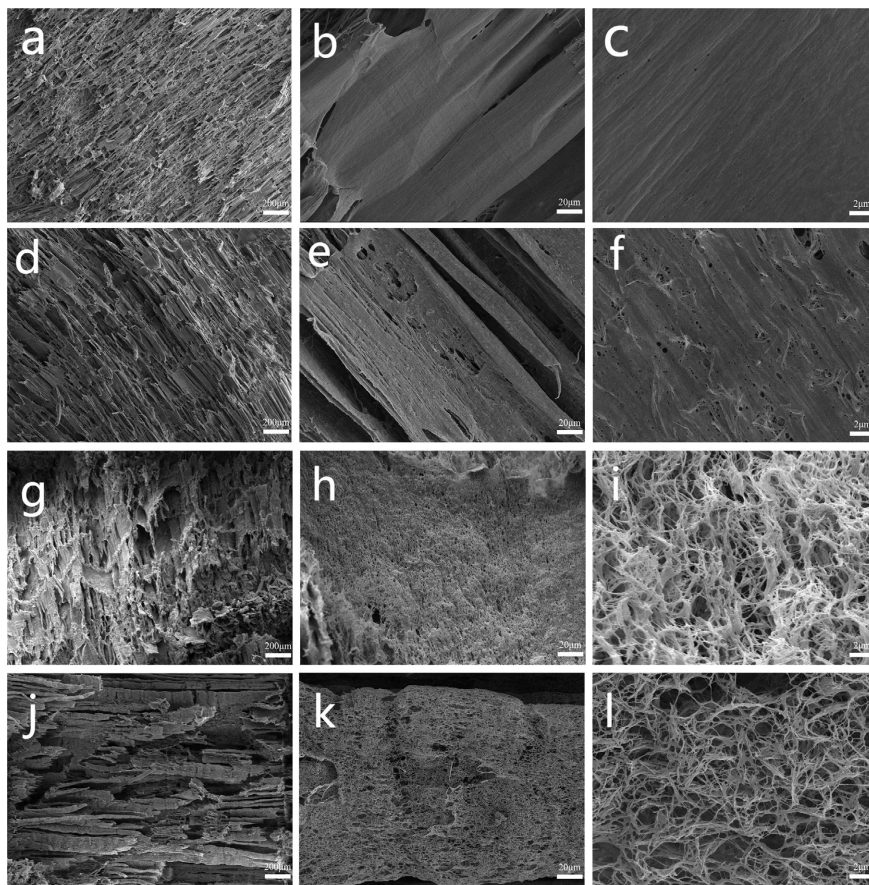


Figure 2. The SEM image of composite aerogel (PP: (a)~(c) PP-A10: (d)~(f); PP-A30: (g)~(i); PP-A50: (j)~(l))
图 2. 复合气凝胶的 SEM 图(PP: (a)~(c); PP-A10: (d)~(f); PP-A30: (g)~(i); PP-A50: (j)~(l))

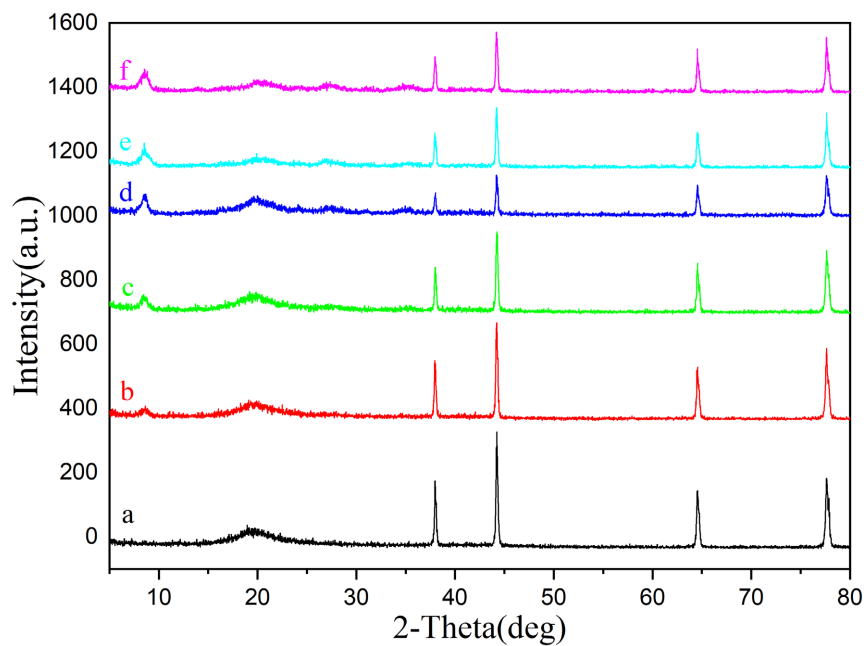


Figure 3. The XRD spectra of composite aerogels (a) PP, (b) PP-A10, (c) PP-A20, (d) PP-A30, (e) PP-A40 and (f) PP-A50
图 3. 复合气凝胶(a) PP, (b) PP-A10, (c) PP-A20, (d) PP-A30、(e) PP-A40 和(f) PP-A50 的 XRD 图谱

3.3. 复合气凝胶 FTIR 分析

图 4 为复合气凝胶样品的 FTIR 图谱。六组样品均在 3440 cm^{-1} 处表现出明显的特征峰，这归因于 O-H 的拉伸振动。 2994 cm^{-1} 处的特征峰归因于 PVA 中 C-H 键的伸缩振动峰。 1609 cm^{-1} 处特征峰与材料吸水的双键伸缩振动有关[15]； 1058 cm^{-1} 处表现出明显的特征峰因于 P-O-C 基团的不对称伸缩振动；随着 APT 的加入的增加，样品开始在 1085 cm^{-1} 处出现明显波峰，这是因为 APT 中 Si-O 的所导致的伸缩振动峰。

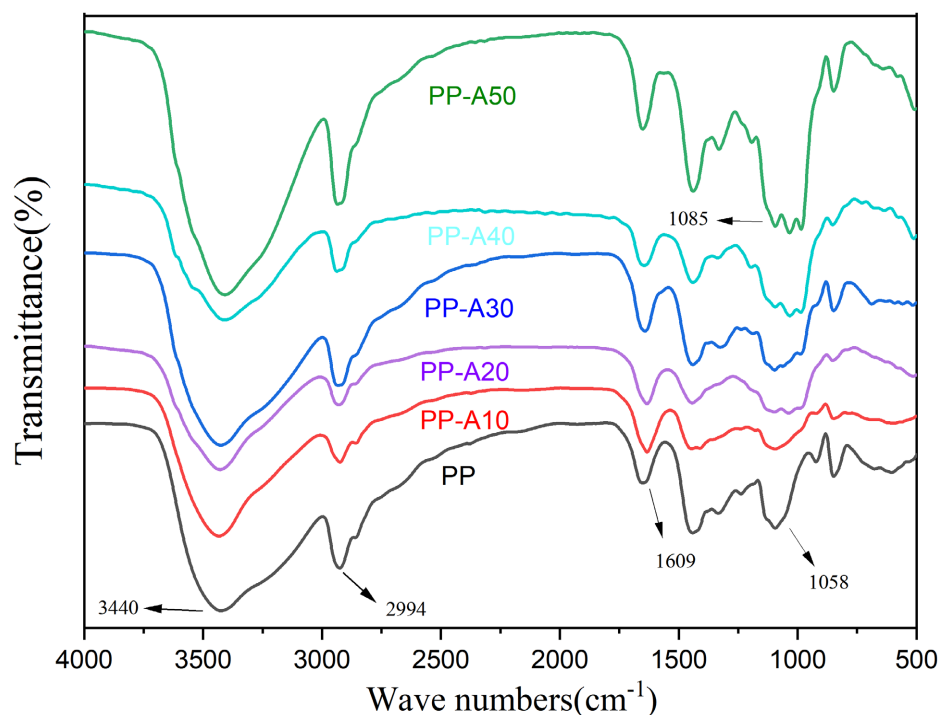


Figure 4. The FTIR spectra of composite aerogels

图 4. 复合气凝胶的 FTIR 图谱

3.4. 复合气凝胶力学性能

力学性能是聚合物气凝胶的重要性能之一，也是决定其能否广泛实际应用的关键因素。图 5(a) 是所制备的六种复合气凝胶的压缩应力应变曲线。从图 5(a) 可知，六组气凝胶样品整体上均表现出高分子聚合物的典型弹性形变特征。随着 APT 含量的逐渐增高，在相同应变下，样品应力开始逐渐升高。这是因为 APT 作为一种无机刚性粒子，它的加入使得气凝胶样品内部具备了更加丰富的着力点。但 APT 加入量达到 50% 后，在形变较大的情况下，应力较 40% 的 APT 添加量的样品反而出现下降。这是由于 APT 添加量较高时，气凝胶样品韧性急剧降低，样品易脆裂破损，在达到较大形变时，气凝胶样品难以维持完整形态，开始出现一定程度破损，从而出现了 APT 添加量升高应力反而下降的情况。图 5(b) 为所制备的气凝胶的压缩模量，从图中可以看出，在保证气凝胶完整结构不受破坏的前提下，样品压缩模量随 APT 添加量的增加而升高。在 APT 添加量达到 50% 时，样品压缩模量较未添加 APT 样品提升了 81%。图 5(c) 为气凝胶样品的密度，从图中可以看出，复合气凝胶样品密度随 APT 添加量的增加呈上升趋势。图 5(d) 为气凝胶样品的比模量，从图中也可以看出 APT 添加对样品比模量的明显提升效果。PP-A50 样品较纯聚合物样品 PP 比模量提升了 69.74%。

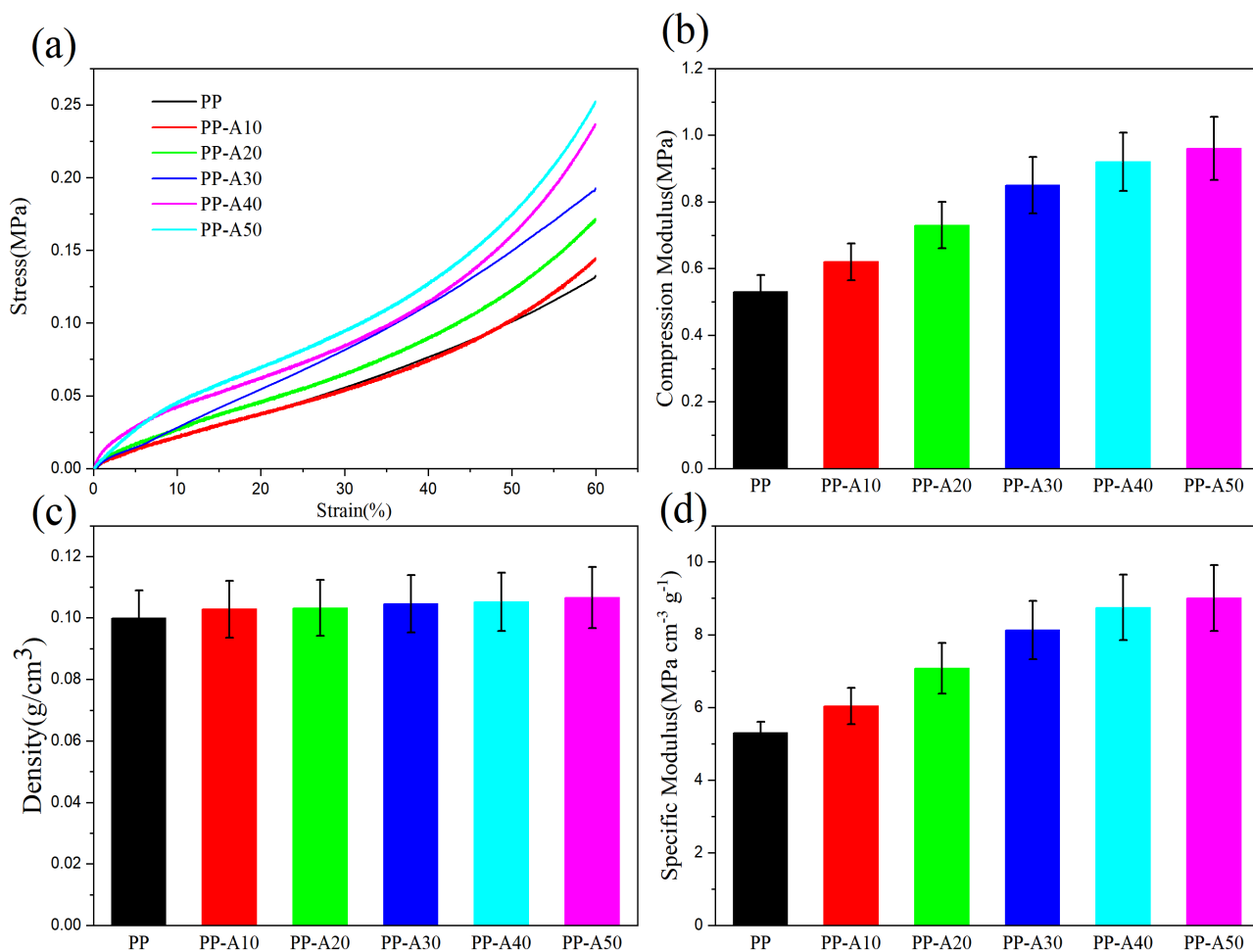


Figure 5. The (a) stress-strain curves (b) compressive modulus (c) density (d) specific modulus of composite aerogels

图 5. 复合气凝胶的(a)压缩应力应变曲线, (b)压缩模量, (c)密度和(d)比模量

3.5. 复合气凝胶耐水性能

聚合物吸湿能力强会造成聚合物力学性能的显著下降,同时影响其隔热能力[16]。因此,在实际应用中,如何提升聚合物气凝胶的耐水能力成为关键。如图6所示,在不添加APT的情况下,纯聚合物气凝胶样品PP吸雾率(MU)为20.10%,溶胀率甚至到达了502.10%。这是因为PVA基体作为一种水溶性高分子,具有极高的亲水性。同时,PA和PVA上都具备大量的羟基亲水基团,从而导致PP气凝胶极高的亲水性。从图中可以看到,随着APT的添加,所制备的复合气凝胶样品的吸雾率和溶胀率都开始出现明显的下降。在APT添加量达到了50%时,PP-A50气凝胶样品的吸雾率较PP样品下降了56.42%,溶胀率也从502.10%下降到了346.05%,下降幅度高达31.80%。这归因于APT无机填料的加入使得复合气凝胶样品的密度明显提升,骨架更加坚硬致密从而减缓了水分子向气凝胶内部的扩散速度。同时,APT本身相较于PVA亲水性也更差。APT加入能明显降低PP气凝胶的吸雾率与溶胀率,但对溶失率造成了略微的提升,这是因为APT作为一种无机填料,虽然与PVA和PP结合良好,但仍有部分结合不稳定从而在溶胀测试中长时间浸泡的条件下从复合气凝胶上脱落。但五种添加了APT的样品仍保持了较低的溶失率,样品PP-A50的溶失率也仅有5.53%,这是因为PVA优秀的粘结能力使得PVA/PA气凝胶本身就具有较为优秀的骨架强度。

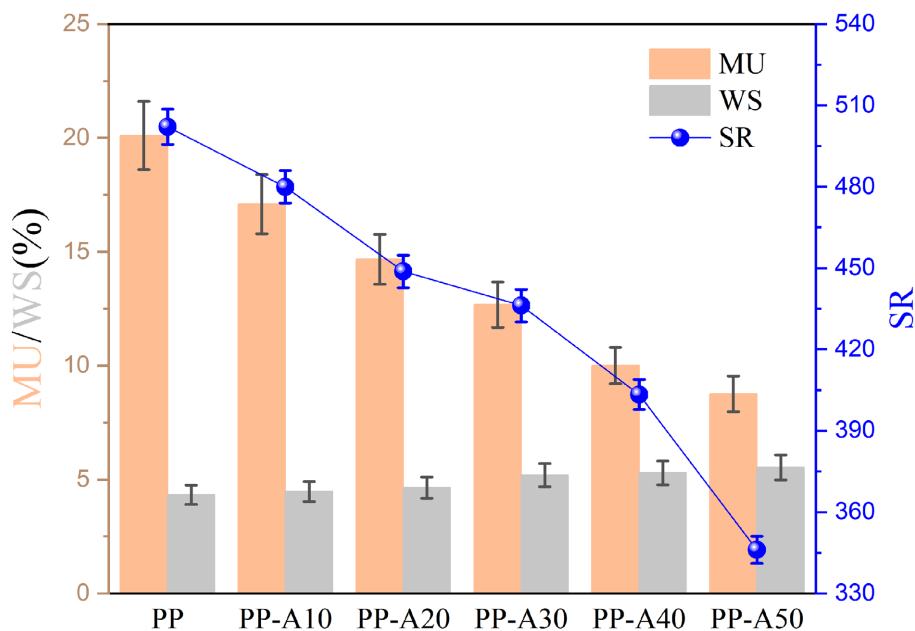


Figure 6. Water-resistance properties of composite aerogels

图 6. 复合气凝胶的耐水性能

3.6. 复合气凝胶热稳定性

利用 TGA 分析 APT 对复合气凝胶热稳定性的影响。在 200℃ 前，复合气凝胶的重量损耗以结构水的损失为主。250℃~500℃ 阶段，此阶段 C-C 开始断裂，以 PVA 的降解为主。从图 7 可以发现，PP 样品最终残碳量为 8.351%。在添加 APT 后，PP-A10、PP-A30 和 PP-A50 的残碳量分别为 13.418%，29.897%，

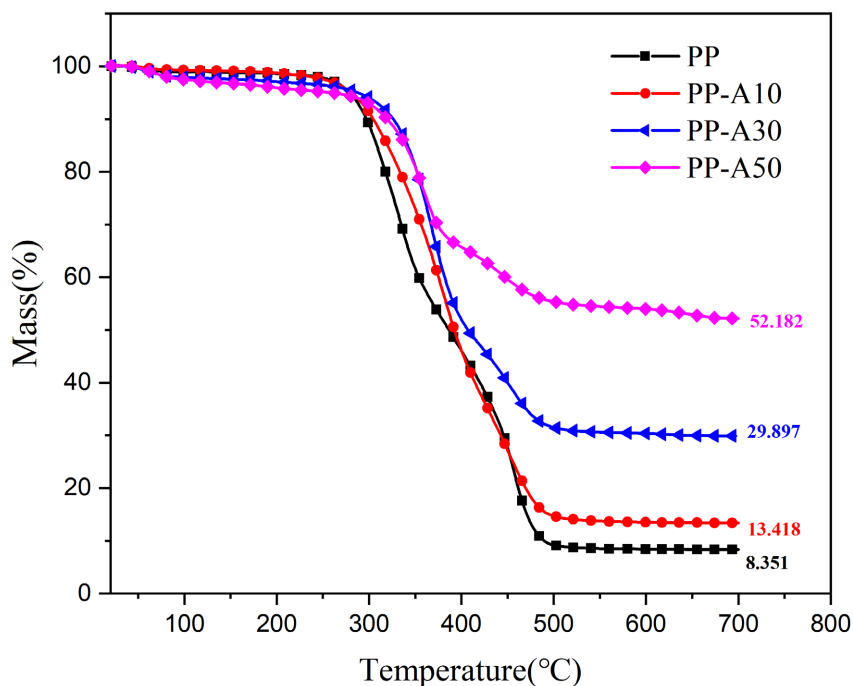


Figure 7. The TGA curves of composite aerogels

图 7. 复合气凝胶的 TGA 曲线

52.182%。由此可见, APT 的添加极大地提升了复合气凝胶的热稳定性。PP-A50 的残碳量相较于未添加 APT 的 PP 样品, 提升了 524.85%。这归因于 APT 在热降解过程中能够产生以 MgO , Al_2O_3 为主的氧化物层。这层热稳定的氧化物层有效地抑制了热量及火焰向基体内部的扩散。同时, APT 内部大量结构水的挥发也有效地带走了部分热量, 进一步地保护了基体材料。同时, APT 独特的纤维状结构能在 PVA 燃烧碳化后起支撑作用, 有效地缓解 PP 样品残碳收缩严重地情况, 在表面形成一层蓬松碳层, 这层蓬松的碳层为燃烧区域与未燃烧区域构建了一层隔离屏障。有效地保护了聚合物的内部, 使得复合气凝胶的残碳量大幅度提高。

3.7. 复合气凝胶燃烧行为分析

1) LOI 和 UL-94 分析

采用 LOI 和 UL-94 评测了纯聚合物气凝胶 PP 及经 APT 阻燃改性后 PP-A10、PP-A20、PP-A30、PP-A40 和 PP-A50 五组复合气凝胶的阻燃性能。复合气凝胶的 LOI 测试结果如图 8 所示, UL-94 测试等级参见表 1。样品 PP 的 LOI 值为 18.7%, UL-94 测试时燃烧剧烈, 样品收缩严重, 在燃烧过程中出现滴落并引燃下方脱脂棉, 火焰最终燃烧至夹具处, 样品燃烧过程中出现大量烟雾, 最终评定结果为无评级, 这表明了未经阻燃改性的 PVA/PA 气凝胶具有较高的易燃性; 当 APT 添加量为 10% 时, 样品 PP-A10 的 LOI 提升到 20.6%, UL-94 测试中燃烧仍较为剧烈但相较于样品 PP 有所减缓, 火焰最终燃烧至夹具处, 燃烧过程中无滴落, 燃烧等级达到 V-2 级。APT 添加量达到 30% 时, 样品 PP-A30 的 LOI 为 25.7%, 虽然火焰最终任燃烧至夹具处, 但燃烧过程明显减缓, 燃烧后样品呈长条形残碳, 燃烧过程烟雾显著减少, 燃烧等级达到 V-1 级。APT 添加量达到 50% 时, 样品 PP-A50 的 LOI 达到 29.8%, 燃烧时火焰扩散速度缓慢, 移除火焰后样品快速自熄, 燃烧区域呈完整的长条形残碳, 燃烧等级达到最高的 V-0 级。

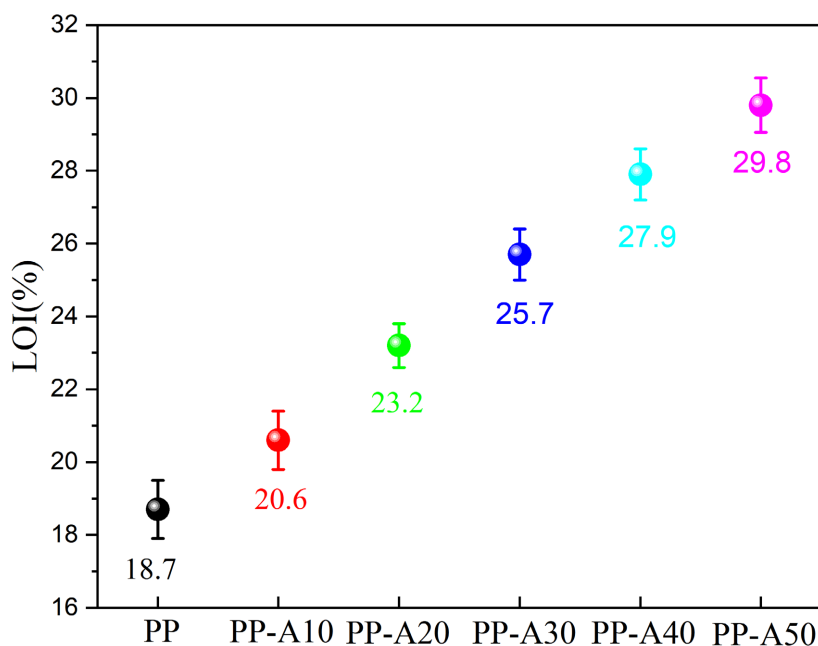


Figure 8. The LOI of composite aerogels

图 8. 几种复合气凝胶的 LOI 测试结果

2) 锥形量热分析

CC 测试通过模拟火灾的真实燃烧环境, 检测样品在燃烧时的多个性能参数, 是对聚合物火灾性能最

有效的测试方法之一[17]。包括点火时间(TTI)、热释放速率峰值(PHRR)、热释放速率(HRR)、热释放总量(THR)、烟释放速率(SPR)和烟释放总量(TSP)等。采用 CC 试验对 PP-A10、PP-A20、PP-A30、PP-A40 和 PP-A50 气凝胶材料的燃烧性能进行了综合评价, 所得 HRR、THR、SPR、TSP 曲线如图 9 所示, 相关性能参见表 2。纯 PP 样品的点火时间为 26 s, PP-A10、PP-A20、PP-A30、PP-A40 和 PP-A50 点火时间分别为 21 s、15 s、12 s、11 s、10 s。这与之前的报道类似, APT 的引入会导致聚合物一定程度的提前

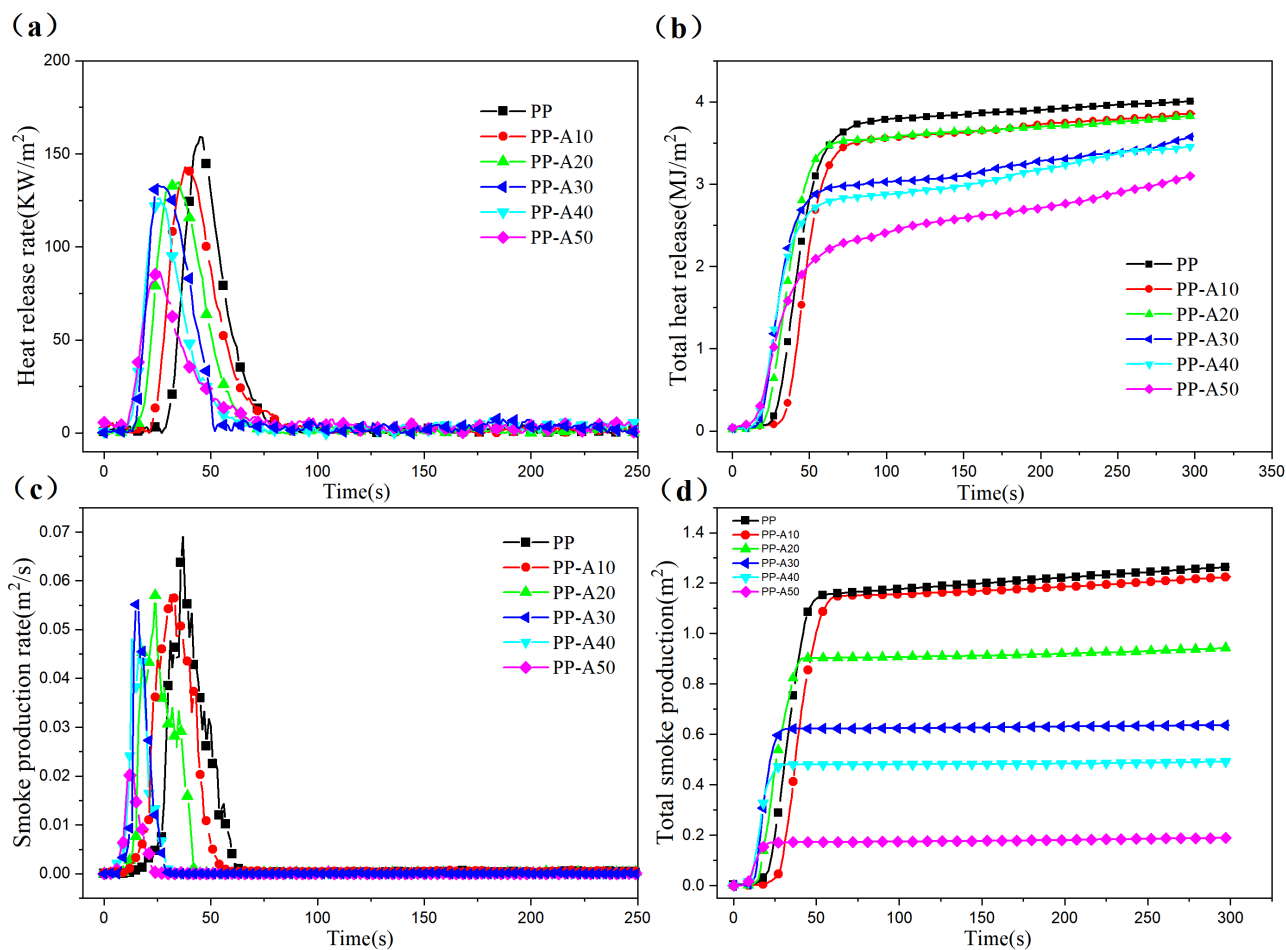


Figure 9. The (a) HRR (b) THR (c) SPR (d) TSP of composite aerogel

图 9. 几种复合气凝胶的(a)热释放速率-HRR (b)总热释放量-THR (c)烟产生速率-SPR (d)总产烟量-TSP 曲线

Table 1. UL-94 test results of composite aerogels

表 1. 几种复合气凝胶的 UL-94 测试结果

样品	燃烧等级
PP	无等级
PP-A10	V-2
PP-A20	V-2
PP-A30	V-1
PP-A40	V-1
PP-A50	V-0

分解,这归因于无机纳米填料对聚合物的催化降解作用。图 9(a)中,纯 PP 样品的 HRR 在 23 s 时达到峰值,PHRR 值为 159.27 kW/m^2 ,引入 APT 后,PP-A10、PP-A20、PP-A30、PP-A40 和 PP-A50 的 PHRR 分别下降至 145.29 kW/m^2 、 142.99 kW/m^2 、 134.88 kW/m^2 、 126.12 kW/m^2 、 86.503 kW/m^2 。PP-A50 的 PHRR 相较于未添加 APT 的 PP 样品下降幅度达到 45.69%。PP-A50 的 THR 也从 PP 的 4.01 MJ/m^2 下降到 3.12 MJ/m^2 。这归因于 APT 在燃烧过程中产生了稳定氧化物层,阻碍了热量的释放,同时内部结构水的挥发也有效的降低了氧气浓度,同时带走部分热量,减缓燃烧反应速度。从而导致复合气凝胶样品在添加了 APT 后 HRR 和 THR 出现了显著下降。

有毒烟雾的释放是火灾发生时对人体生命构成严重威胁的重要因素,因此抑烟性能被认为是评价阻燃性能的重要指标。图 9(c)可以看出,纯 PP 气凝胶样品生烟速率峰值显著高于添加了 APT 的几组气凝胶样品,其生烟峰值高达 $0.069 \text{ m}^2/\text{s}$,生烟总量达到 1.34 m^2 。在添加 APT 后,生烟速率峰值与生烟总量出现明显下降。随着 APT 添加量的升高,PP-A10、PP-A30、PP-A50 的 PSPR 分别下降到 $0.057 \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $0.053 \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $0.020 \text{ m}^2/\text{s}$,TSP 下降到 1.29 m^2 、 0.66 m^2 、 0.21 m^2 。

总的来说,APT 在减缓热释放速率以及降低总热释放量方面和抑烟性能上均具有显著效果。

3) 残碳分析及阻燃抑烟机理

图 10 给出了几种气凝胶 CC 测试后的样品残碳照片。纯 PP 样品几乎没有炭残留物,这表明 PVA 在燃烧时的高可燃性,虽然交联剂 PA 有一定阻燃效果,但由于添加量较低,PP 气凝胶仍有高度可燃性;当 APT 添加量为 10%时,样品 PP-A10 相较于 PP 样品有了更多的残渣,但原始结构被严重破坏,样品

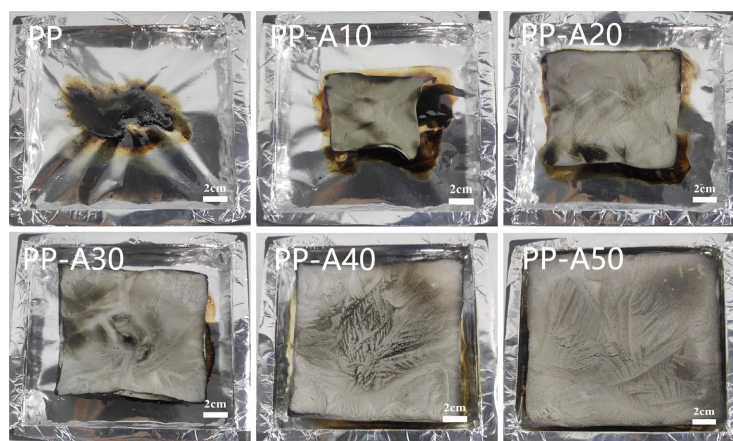


Figure 10. Photographs of residual carbon of several composite aerogels after CC testing

图 10. CC 测试后几种复合气凝胶的残炭照片

Table 2. CC test results of composite aerogels

表 2. 复合气凝胶试样 CC 测试数据

Samples	TTI (s)	PHRR (kW/m^2)	THR (MJ/m^2)	PSPR (m^2/s)	TSP (m^2)
PP	26	159.27	4.01	0.069	1.34
PP-A10	21	145.29	3.86	0.057	1.29
PP-A20	15	142.99	3.83	0.056	1.09
PP-A30	12	134.88	3.58	0.053	0.66
PP-A40	11	126.12	3.46	0.048	0.56
PP-A50	10	86.50	3.12	0.020	0.21

残碳结构相较于样品的原始尺寸收缩严重。随着 APT 含量的进一步升高,复合气凝胶样品 PP-A30 和 PP-A50 的残碳量进一步提升,残碳收缩情况明显减弱。PP-A50 样品在残碳尺寸上与原始样品相差无几,仅出现轻微收缩现象。这归因于 APT 在热降解过程中能产生稳定的氧化物层,这层热稳定的氧化物层有效的保护了内部基体,阻燃了火焰向内部基体的传递。同时,APT 内部大量的结构水在热降解过程中产生水蒸气,水蒸气的挥发有效地降低了燃烧区域氧气浓度,带走了部分燃烧热量,更好地保护了基体材料。同时得益于 APT 独特的纤维状结构,有效地支撑了样品残碳的立体结构。

PP-A50 样品具有优异的抑烟性能,这主要是 APT 在热分解过程中产生了高耐热的 MgO, Al₂O₃ 氧化物层起到物理屏障的作用,阻碍热、氧的传递和挥发热解产物在燃烧区和内层可燃物之间的扩散;此外,APT 内部结构水的挥发还对聚合物燃烧产生的有毒烟气具有稀释作用。

4. 结论

本文利用溶胶凝胶法,通过简单的冷冻干燥工艺制备了一系列 PVA/PA/APT 复合气凝胶,通过引入不同质量占比的 APT 来探究 APT 的加入对 PVA/PA 复合气凝胶形貌、力学性能、耐水性能、阻燃性能的影响。取得的一些发现如下:

1) SEM、XRD、FTIR 测试结果表明 APT 被成功引入复合气凝胶之中,且与复合气凝胶结合良好。随着 APT 含量的逐渐增加,气凝胶骨架表面逐渐被 APT 所覆盖,扫描电镜高倍数下可见复合气凝胶表面大量一维纤维状结构的 APT。

2) 通过万能测试机等测试复合气凝胶的力学性能后发现 APT 的引入显著地提升了复合气凝胶的力学性能。纯聚合物气凝胶样品 PP 的压缩模量仅为 0.53 MPa,在 APT 添加到 50%时,样品 PP-A50 的压缩模量为 0.96 MPa,提升幅度达到 81%。但较高的 APT 的添加严重地破坏了复合气凝胶的韧性,使其在发生形变时极易破损。

3) APT 的引入有效地提升了 PVA/PA 基气凝胶的阻燃性能。PP-A50 样品相较于 PP 样品 LOI 从 18.7% 提升到了 29.8%,UL94 燃烧等级从无等级提升到 V-0 级。热重测试中的残碳量更是 8.351%提升到 52.182%。随着 APT 含量的增加,复合气凝胶 HRR、PHRR、SPR 等也显著下降。

参考文献

- [1] 乐弦,陈俊勇,李华鑫,等.气凝胶材料的结构强化研究进展[J].硅酸盐学报,2021,49(4):681-691.
- [2] 赵海波.浅析气凝胶材料在建筑节能领域的应用与发展[J].墙材革新与建筑节能,2018(2):56-58.
- [3] Abdelhamid, A.E., Yousif, A., El-Saidi, M., *et al.* (2020) Polyvinyl Alcohol Food Packaging System Comprising Green Synthesized Silver Nanoparticles. *Indonesian Journal of Chemistry*, **21**, 350-360. <https://doi.org/10.22146/ijc.55483>
- [4] Muppalaneni, S. (2013) Polyvinyl Alcohol in Medicine and Pharmacy: A Perspective. *Journal of Developing Drugs*, **2**, Article ID: 1000112. <https://doi.org/10.4172/2329-6631.1000112>
- [5] 于婧,翟天文,梁兴文,等.钢-PVA 纤维混凝土流动性及力学性能研究[J].建筑材料学报,2018,21(3):402-407.
- [6] 宁浩哲.聚乙烯醇用两种典型阻燃剂的制备及性能研究[D]:[硕士学位论文].兰州:兰州大学,2021.
- [7] 王阳,刘延松,郭寻,等.聚乙烯醇的阻燃改性研究进展[J].纺织科学与工程学报,2020,37(4):73-80.
- [8] 宗莉,唐洁,牟斌,等.凹凸棒石/炭复合吸附材料研究进展[J].化工进展,2021,40(1):282-296.
- [9] 胡焕波,朱送伟,王懿,等.改性凹凸棒土复配 TCP 对软质 PVC 的协效阻燃及其机理[J].塑料工业,2022,50(4):64-70.
- [10] Dga, B., Yza, B., Bla, B., *et al.* (2019) Nanocomposite Based on Poly(acrylic Acid)/Attapulgite towards Flame Retardant of Cotton Fabrics. *Carbohydrate Polymers*, **206**, 245-253. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.113>
- [11] Chen, H.B., Chiou, B.S. and Wang, Y.Z. (2013) Biodegradable Pectin/Clay Aerogels. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 1715-1721. <https://doi.org/10.1021/am3028603>

- [12] 郭鑫, 苏宏玺, 赵鸿, 欧阳成伟, 强小虎, 黄大建. 海泡石/原位生成氢氧化镁对琼脂基气凝胶的性能影响研究[J]. 材料导报, 2023, 37(5): 249-254.
- [13] 王欢. 植酸及金属类化合物复合阻燃剂的制备及其阻燃性能研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 西北师范大学, 2022.
- [14] Ma, J., Zou, J., Li, L., *et al.* (2014) Nanocomposite of Attapulgite-Ag₃PO₄ for Orange II Photodegradation. *Applied Catalysis B Environmental*, **144**, 36-40. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.06.029>
- [15] 郭鑫. 原位生成 Mg(OH)₂/聚乙烯醇、海藻酸钠基复合气凝胶的制备及阻燃性能研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州交通大学, 2022.
- [16] 王圣妹, 陆燕静, 章宗德, 等. 含湿率与容重对保温材料隔热性能影响的研究[C]//绝热材料的前景与施工. 北京: 中国建材工业出版社, 2002: 221-223+226.
- [17] 王庆国, 张军, 张峰. 锥形量热仪的工作原理及应用[J]. 现代科学仪器, 2003(6): 36-39.