

# 埃洛石对硬质PVC材料的阻燃抑烟作用研究

尹国杰<sup>1</sup>, 陈平绪<sup>1</sup>, 叶南彪<sup>1</sup>, 刘明贤<sup>2</sup>

(1. 金发科技股份有限公司, 广东 广州 510663; 2. 暨南大学化学与材料学院, 广东 广州 511443)

**摘要:** 硬质PVC材料具有优异的物理机械性能、阻燃性能和烟雾释放性能, 同时又可满足汽车轻量化需求, 因此在汽车领域中得到广泛应用。虽然PVC材料具有先天的阻燃特性, 但在燃烧过程中释放的烟雾较大, 应尽可能降低其燃烧条件下的发烟性能。因此, 研究硬质PVC的燃烧性能十分必要。采用熔融共混方法, 分别制备了硬质PVC、硬质PVC/超细碳酸钙、硬质PVC/埃洛石纳米复合材料, 并对他们的结构和性能进行了研究。结果表明, 相较于普通的硬质PVC和硬质PVC/超细碳酸钙体系, 硬质PVC/埃洛石纳米复合材料中的埃洛石纳米颗粒实现了纳米级分散, 并在物理机械性能方面表现出良好的均衡性, 其弯曲模量提高25%、弯曲强度提高6%、拉伸强度提高5%、冲击性能提高5%。此外, 由于埃洛石具有中空管状结构及较高的比表面积, 因而能有效吸收PVC分解第一阶段产生的自由基和HCl气体, 提高材料的热稳定性。热失重分析和锥形量热仪的燃烧特性测试结果表明, 相较于普通的硬质PVC和硬质PVC/超细碳酸钙材料, 硬质PVC/埃洛石纳米复合材料的最大热失重温度提高了约9℃, 热释放速率降低49%、点燃时间延长10s、总生烟量减少40%及成碳层更加完整坚固。埃洛石在阻燃和抑烟方面具有优异的性能, 5份埃洛石纳米材料的引入, 解决了硬质PVC材料在汽车轻量化过程中机械性能与阻燃性能间的矛盾, 为天然一维纳米材料埃洛石在PVC阻燃抑烟改性中的应用奠定了基础。

**关键词:** 聚氯乙烯; 轻量化; 阻燃; 抑烟; 埃洛石; 锥形量热仪; 燃烧特性; 热释放速率

**中图分类号:** TQ325.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9981(2024)04-0620-07

**引文格式:** 尹国杰, 陈平绪, 叶南彪, 等. 埃洛石对硬质PVC材料的阻燃抑烟作用研究[J]. 材料研究与应用, 2024, 18(4): 620-626.

YIN Guojie, CHEN Pingxu, YE Nanbiao, et al. Study on the Flame Retardant and Smoke Suppressive Effects of Halloysite on Rigid PVC Nanocomposites[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(4): 620-626.

## 0 引言

聚氯乙烯(PVC)主要是指由氯乙烯单体(VCM)均聚或与其他多种单体共聚而制得的合成树脂, 其原料来源丰富、生产成本低廉、应用范围极广, 在四大通用合成树脂中年产量居第3位, 2023年度国内PVC的表观消费量在 $21 \times 10^6$  t左右<sup>[1]</sup>。PVC具有优异的耐燃性、耐油性、耐腐蚀性、耐磨损性, 以及电气性能优异, 广泛地应用于管材管道、门窗框架、地板、电线电缆、包装、瓶子、汽车内外饰等方面<sup>[2]</sup>。此外, PVC高分子材料先天具有质轻的特性, 从而引起广大汽车制造商的注意, 成为汽车轻量化设计的首选材料<sup>[3]</sup>。例如, 在客车领域中, 利用硬质PVC的高模量、高韧、阻燃、耐腐蚀、易成型等特性, 来制作行李托架、车窗立柱、空调风道等零部件, 以替代昂贵且笨重的金属材料。

硬质PVC等高分子材料在汽车中的应用, 虽然

一定程度上达到了轻量化的目标, 但汽车另一个关键的安全特性, 即阻燃特性也必须考虑。虽然PVC材料具有先天的阻燃特性, 但在燃烧过程中烟雾较大, 会导致逃生的延误。例如, 客车由于载客数量较多、火灾风险大且逃生时间较长, 往往会造成生命财产的重大损失<sup>[4]</sup>。所以, 在保持硬质PVC其他性能优势的同时, 应尽可能降低其在燃烧条件下的发烟性能, 研究硬质PVC的燃烧性能十分必要。

Saeed等对PVC材料的抑烟性做了深入研究, 认为在燃烧过程中PVC首先脱去氯化氢形成双键, 然后发生环化反应, 最终生成石墨化炭粒子<sup>[5]</sup>。文献[6-8]在PVC材料生烟机理的基础上, 集中评价了目前常用的如铝系化合物、硼系化合物、锡系化合物及氧化锌-氧化镁复配等抑烟体系, 发现当抑烟体系加入量(质量)为5份数以下时, 可以使PVC材料生烟量下降30%左右。但是, 有关这些抑烟剂带来

收稿日期: 2024-05-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(5207312)

作者简介: 尹国杰, 硕士, 研究方向为高分子材料共混改性。E-mail: pscut@126.com。

的力学性能影响并未过多展开。在实际材料产品应用中,要保持复合材料体系质轻的特性,意味着除基体树脂外其他材料不能有较大的添加量。近年来的研究<sup>[9-10]</sup>表明,在聚合物基体中引入分散良好的纳米材料,可有效提升材料力学性能的同时,还能对复合材料体系的阻燃性能产生一定的帮助。

埃洛石纳米管是一种来自于天然黏土矿物的纳米材料,其具有较高的长径比、较高的比表面积和中空管状结构。埃洛石管间作用力较低,未改性的埃洛石通过常见的加工设备能够在聚合物基体中的良好分散,因此对多种高分子材料能够起到增强和阻燃的效果。本研究主要针对现有硬质PVC/超细碳酸钙复合材料体系,通过等量替换引入埃洛石这种天然的管状纳米材料,讨论两种不同类型填料对复合材料体系的力学性能、燃烧性能的影响,同时对试样的形貌进行分析表征,同时对材料的阻燃机理进行探索。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

实验原料包括:PVC(牌号为TL-1000,聚合度1000),天津乐金渤海化学有限公司生产;稳定剂(牌号SW-977),湖北犇星生产;复合助剂包(牌号KF310),金发科技生产;重质处理超细碳酸钙(牌号Carbital S),IMERYS生产;埃洛石(牌号JN-3),广东暨纳新材料科技有限公司生产。

### 1.2 设备及仪器

实验设备:TEC52-120型双螺杆挤出机,南京欧立挤出机械有限公司生产;B-920型注塑机,海天塑机集团有限公司生产;HITS SP冲击仪,德国Zwick/Roell公司生产;Netzsch-TG 209 F3型TGA分析仪,德国Netzsch公司;3400型万能试验机,英国Instron公司生产;4104型弯曲试验机,深圳新三思材料检测有限公司生产。

实验仪器:扫描电子显微镜(SEM,SEM5000),国仪量子技术股份有限公司生产;锥形量热仪(FTT0007双柜型),英国FTT公司生产。

### 1.3 试样的制备

将PVC树脂、稳定剂、复合助剂包、碳酸钙、埃洛石等按配方(见表1)要求,依次投入高混机中混合,待混合均匀后加入双螺杆挤出机中进行挤出,采用风冷冷却,造粒后得到改性硬质PVC(1#)、硬质PVC/碳酸钙(2#)和硬质PVC/埃洛石纳米(3#)复合材料。挤出机转速为 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,温度设置在 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ ,喂料速率 $50 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 。使用注塑机制备实验样条,按照标准ASTM进行力学性能测试。

表1 实验配方

Table 1 Compositions of modified rigid PVC (1#), rigid PVC/calcium carbonate (2#), rigid PVC/halloysite nano (3#) composite materials

成分	含量/份数		
	1#	2#	3#
PVC树脂	100	100	100
稳定剂	3	3	3
碳酸钙	—	5	—
埃洛石	—	—	5
复合助剂包	5.6	5.6	5.6

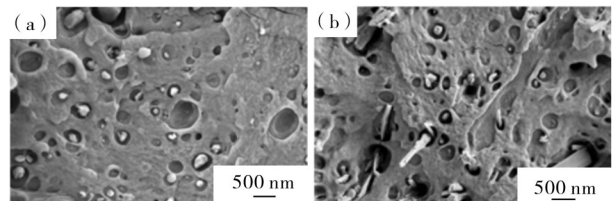
### 1.4 测试与表征

缺口冲击强度测试,按照标准ASTM D6110-10进行测试。拉伸强度测试,按照标准ASTM D638-22进行,其中拉伸速率 $50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。弯曲性能测试,按照标准ASTM D790-2010进行。TGA测试,在氮气气氛、温度 $40\text{—}900 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行,其中升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。SEM表征,在 $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下对缺口冲击样条进行低温切片,用扫描电子显微镜观察微观形貌。锥形量热分析,按照标准ISO 5660-1:2015中方法进行,其中热辐射量为 $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 力学性能

图1为PVC/超细碳酸钙复合材料(2#)和PVC/埃洛石纳米复合材料(3#)的SEM图。从图1可见,超细碳酸钙粉体在PVC基体中分散比较均匀,而埃洛石为纳米尺度分散。由于埃洛石具有较大的长径比,而且表面羟基含量较低,这些独特的结构使其在聚合物基体中更易分散。



(a)—PVC/超细碳酸钙复合材料;(b)—PVC/埃洛石纳米复合材料。

(a)—PVC/ $\text{CaCO}_3$  composites;(b)—PVC/HNTs nanocomposites.

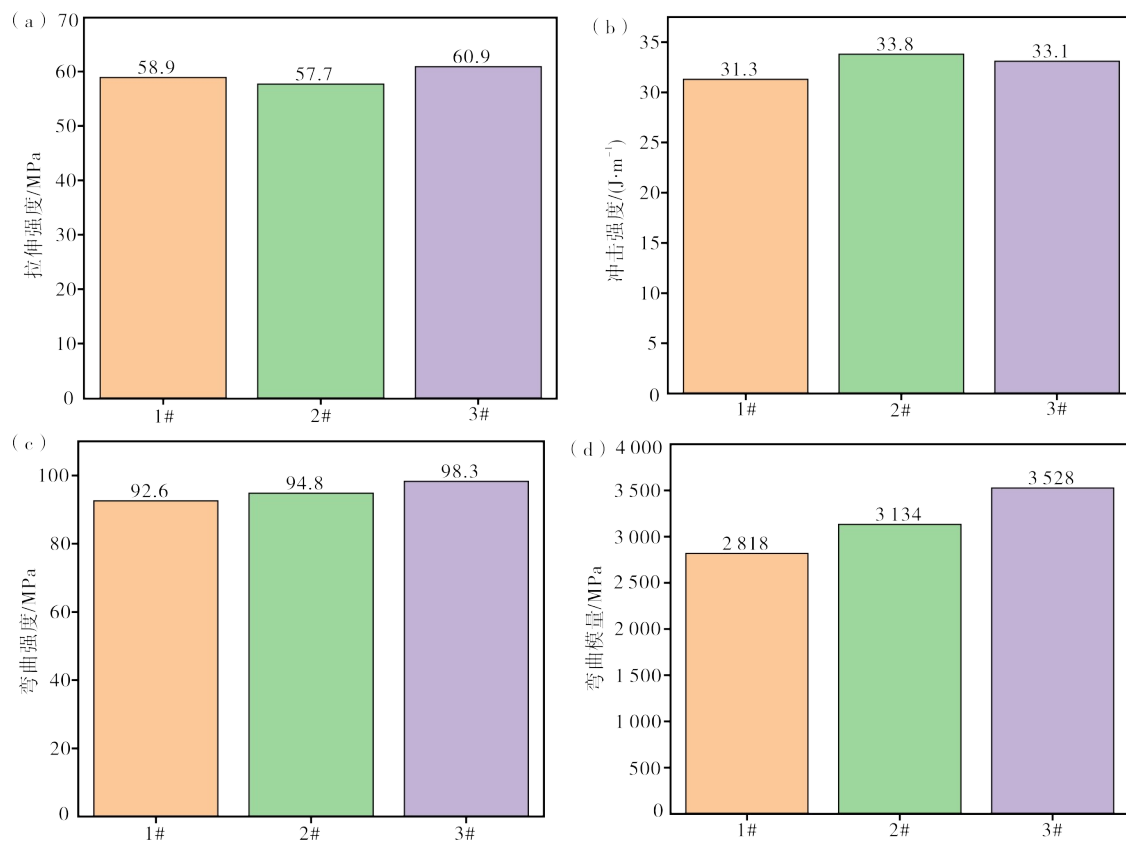
图1 PVC/超细碳酸钙复合材料和PVC/埃洛石纳米复合材料的SEM图

Figure 1 SEM images of PVC/ $\text{CaCO}_3$  composites and PVC/HNTs nanocomposites

图2为硬质PVC(1#)、PVC/超细碳酸钙复合材料(2#)和PVC/埃洛石纳米复合材料(3#)的力学性能。从图2(a)可见,在拉伸强度方面,相对硬质PVC(1#)材料,2#复合材料的拉伸性能略有下降,

而3#复合材料的拉伸性能增强更明显。2#超细碳酸钙体系中填料形状为颗粒状,复合材料体系在受拉伸时容易与基体脱粘,所以拉伸性能略有下降。而3#埃洛石体系,因埃洛石具有较大的长径比,与PVC基体的粘接比较牢固,当复合材料在受到拉伸载荷时其起到部分承载作用,所以3#的埃洛石纳米复合体系的拉伸强度有一定程度的增加。从图2(b)可以看出,在冲击强度方面,超细碳酸钙和埃洛石纳米复合材料的引入,均没有给材料的冲击强度带来负面影响。2#复合材料体系中,少量超细碳酸钙粒子的存在会产生应力集中效应,易引发周围树脂

产生开裂,吸收一定的变形功;另外,少量超细碳酸钙粒子的存在也可以使基体树脂的裂纹扩展钝化,而使裂纹终止,故2#复合材料的冲击强度略有提高。3#复合材料体系中,在外力作用下分散良好的具有纳米管状结构的埃洛石可引发聚氯乙烯发生剪切屈服,这种剪切屈服会阻止裂纹进一步扩展,并使聚氯乙烯纳米复合材料在断裂过程中吸收大量的冲击能,从而使材料的韧性提高。从图2(c)和图2(d)可见,在弯曲强度与弯曲模量方面,相对硬质PVC(1#)体系和2#超细碳酸钙体系,3#埃洛石材料的增加更为明显。



(a)—拉伸强度;(b)—冲击强度;(c)—弯曲强度;(d)—弯曲模量。

(a)—tensile strength;(b)—izod notched impact strength;(c)—flex strength;(d)—flex modulus.

图2 PVC/碳酸钙复合材料和PVC/埃洛石纳米复合材料的力学性能

Figure 2 Mechanical properties of PVC/CaCO<sub>3</sub> composites and PVC/HNTs nanocomposites

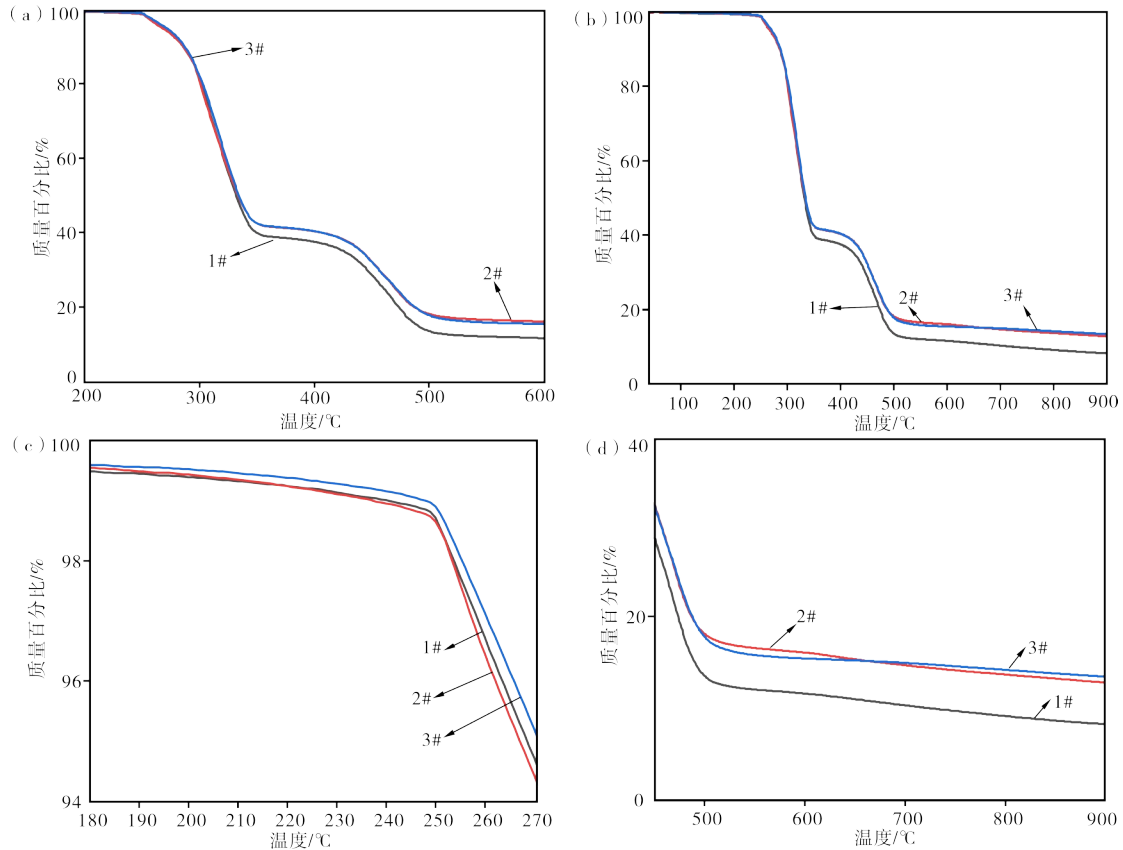
综上所述,埃洛石对PVC可以起到增强、增韧的作用。这是因为埃洛石具有纳米管状结构和较大的长径比,以及高强、高模等特点,其外表面由大量的Si—O—Si键组成,在两端有少量的Si—OH键,因此其与极性PVC基体有较强的界面结合,在外力作用下在树脂基体中扮演着传递载荷、转移应力的角色,从而显著增加了PVC/埃洛石纳米复合体系的强度和模量<sup>[10]</sup>。

## 2.2 热分解性能

PVC的热稳定性差,特别是在加工过程中受热会发生活性部位引发的自催化脱氯化氢反应,该反应产生大量的氯化氢气体,从而限制了PVC在许多方面的应用。一般情况下,通过加入热稳定剂,使之与PVC共混、共聚等方法来提高其热稳定性。近年来,通过纳米填料改性形成纳米复合材料,以提高材料热稳定性的方法引起了广泛的关注。有文献报

道,埃洛石由于其独特的结构,将其用于塑料、橡胶等聚合物的改性时,材料除了呈现很好的增韧、增强效果外,还能够提高材料的热稳定性<sup>[11-12]</sup>。采用热重法分析研究了PVC(1#)、PVC/超细碳酸钙(2#)、PVC/埃洛石纳米复合材料(3#)的热降解行

为。图3为PVC(1#)、PVC/超细碳酸钙(2#)、PVC/埃洛石纳米复合材料(3#)的TGA曲线。其中,保护气体为氮气,升温速率为 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 。表2为PVC、PVC/超细碳酸钙、PVC/埃洛石纳米复合材料在氮气氛围的热分解温度和残碳率。



(a)—局部TGA曲线(温度200—600℃);(b)—总TGA曲线(温度40—900℃);(c)—TGA局部曲线(温度180—270℃);(d)—TGA局部曲线(温度450—900℃)。  
(a)—part of TGA (200—600℃);(b)—overview of TGA (40—900℃);(c)—part of TGA (180—270℃);(d)—part of TGA (450—900℃)。

图3 PVC、PVC/超细碳酸钙、PVC/埃洛石纳米复合材料在氮气氛围的热重曲线

Figure 3 TGA curves of PVC、PVC/CaCO<sub>3</sub>、PVC/HNTs composites in nitrogen

表2 PVC、PVC/超细碳酸钙、PVC/埃洛石纳米复合材料在氮气氛围的热分解温度

Table 2 Decomposition temperatures of PVC、PVC/CaCO<sub>3</sub>、PVC/HNTs nanocomposites in nitrogen

材料编号	温度/℃			最大失重速率 温度/℃	500℃时碳残 余量/%	900℃时碳残 余量/%
	失重1%	失重5%	失重50%			
1#	240.25	268.58	331.67	308.9	13.49	8.21
2#	237.28	267.12	333.48	307.2	18.08	12.74
3#	247.85	270.96	334.12	317.6	17.75	13.40

从图3可以看出,PVC(1#)、PVC/超细碳酸钙(2#)、PVC/埃洛石纳米复合材料(3#)的热分解主要发生在温度为250—400℃和400—560℃两个阶段,3#埃洛石复合材料的初始分解温度相对有所增加。第1阶段主要与PVC脱HCl并形成多烯结构

有关,第2阶段主要与共轭多烯断裂有关。PVC降解的第1阶段会产生大量的HCl,同时C—C、C—H和C—Cl发生断裂。其中C—Cl最容易发生断裂而产生大量的Cl自由基,Cl自由基可以夺取重复单元中H原子而形成HCl,HCl形成后会进一步催



化降解过程并形成多烯结构<sup>[13-14]</sup>。从图3和表2可知,对比共混体系降解第1阶段的最大失重速率峰对应温度,相对PVC(1#)而言,PVC/超细碳酸钙(2#)略有降低,而PVC/埃洛石纳米复合材料(3#)体系向高温方向移动变得明显,当埃洛石质量份数为5份数时,温度增加了8.7℃。这是因为随着管状埃洛石分散在复合材料中,PVC降解初期所产生的Cl自由基等会被埃洛石管腔捕捉,从而使得PVC的初始分解温度和降解第一阶段的最大失重速率峰对应温度提高。

此外,由表2可知,3#复合材料体系失重1%、5%、50%的温度均比纯PVC稍有提高。表明,埃洛石的加入并没有诱导PVC的热降解,并且在一定程度上改善了PVC的热稳定性。这主要是由于埃洛石在PVC基体中能够屏蔽外部传到PVC分子的热量,并减缓PVC热分解产物对外的扩散速率。

表3 PVC、PVC/超细碳酸钙、PVC/埃洛石纳米复合材料的氧指数及垂直阻燃测试结果

Tab 3 Oxygen index and vertical flame retardant test results of PVC、PVC/CaCO<sub>3</sub>、PVC/HNTs composites

测试项目	PVC(1#)	硬质PVC/超细碳酸钙(2#)	硬质PVC/埃洛石(3#)
氧指数/%	45.2	44.3	46.7
UL-94(1.5 mm)等级	V-0	V-0	V-0

在实际应用中,虽然硬质PVC具有阻燃性,但无论是有焰燃烧还是无焰燃烧PVC的发烟量都很大,同时产生大量的有害气体,在火灾中易导致人的窒息与中毒。因此,对3个复合材料体系的热降解行为进行了研究,目的是了解复合体系自身的热降解行为。由于未考虑如传热、热解产物迁移、析出等因素对热解过程的影响,因此降解行为与复合材料在真实火灾中的行为有所出入。

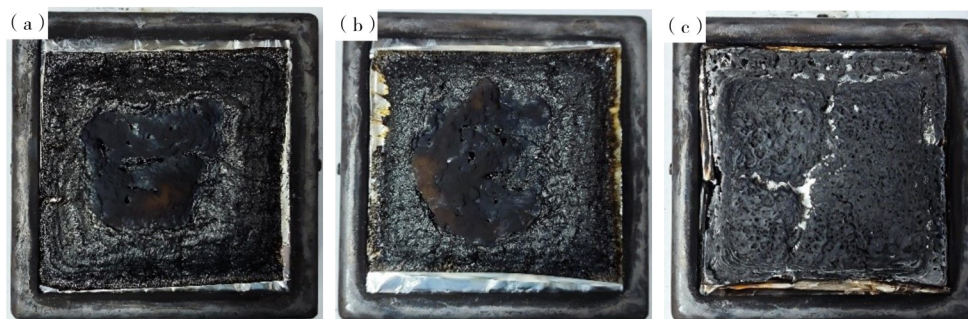
锥形量热仪是测试聚合物阻燃性能的一种先进的测试仪器,可测试燃烧中聚合物材料的热释放速率、点燃时间、总热释放量等参数,同时还可以测试

### 2.3 燃烧性能测试

由于PVC含有氯元素,并且氯元素含量达56%,因此硬质PVC通常不需要额外加入阻燃剂。表3为氧指数和UL-94垂直燃烧测试结果。由表3可知,在UL-94燃烧测试中,3个体系均可以通过V-0等级,但在氧指数测试中还是有些差别。PVC/超细碳酸钙(2#)体系,由于碳酸钙的存在,材料燃烧时会迅速膨胀并在气化的过程中形成无数微孔,增加了可燃物与氧气接触的表面积,使更多的可燃物质参与到燃烧中,并进一步提高了着火区域的温度,这更有利于可燃物的膨胀与气化,从而在一定程度上降低了材料的氧指数。而PVC/埃洛石纳米复合材料(3#)体系,由于埃洛石呈现纳米级的分散,以及对材料热分解温度的提升,加上管状埃洛石对材料分解过程中HCl气体的吸收,使得该体系的氧指数进一步得到提高<sup>[15-16]</sup>。

烟的相关数据参数(如烟雾释放总量、总产烟量等),这些参数对于复合材料体系阻燃抑烟性能的研究和评价非常重要。为排除后期超细碳酸钙分解后对复合材料的燃烧性和阻燃性的影响,将锥形量热仪的功率选择25 kW,相当于温度500℃左右的燃烧状况。

图4为PVC、PVC/超细碳酸钙、PVC/埃洛石纳米复合材料测试后的碳层。从图4可见,相对而言,PVC/埃洛石纳米复合材料(3#)碳层的保持度更为完整,没有出现明显塌陷破裂现象。表明,埃洛石的加入在燃烧过程中有促进复合材料体系成碳的



(a)—PVC试样;(b)—PVC/超细碳酸钙试样;(c)—PVC/埃洛石纳米复合材料试样。  
(a)—PVC;(b)—PVC/CaCO<sub>3</sub>;(c)—PVC/HNTs。

图4 PVC、PVC/超细碳酸钙、PVC/埃洛石纳米复合材料测试后的碳层

Figure 4 Carbon layer of PVC、PVC/CaCO<sub>3</sub>、PVC/HNTs composites after testing

作用,完整碳层的形成也有效阻滞了火焰的燃烧,使得体系的热释放速率有所降低。

热释放速率峰值和热释放速率平均值越大,意味着有越多的热反馈到材料表面,必然加快材料的热裂解速度,从而产生更多的挥发性可燃物,加快火焰传播,从而火灾危险性就越大。表4为PVC(1#)、PVC/超细碳酸钙(2#)、PVC/埃洛石纳米复合材料(3#)的锥形量热测试结果。由表4可以看出,在热

释放速率峰值和热释放速率平均值方面,PVC/埃洛石纳米复合材料(3#)有较为明显的降低。说明,埃洛石的引入提高了复合材料体系的阻燃效果。这是由于埃洛石的引入使PVC的初始分解温度有所提高,最大失重速率对应的温度也显著提高,从而使活化能增大,同时埃洛石的加入也改变了PVC的热解过程,从而达到明显的阻燃效果,这个效果亦可由表4的点燃时间滞后得到部分的验证。

表4 PVC、PVC/超细碳酸钙、PVC/埃洛石纳米复合材料的锥形量热测试结果  
Tab 4 Results of PVC、PVC/CaCO<sub>3</sub>、PVC/HNTs composites after Cone testing

测试项目	PVC(1#)	硬质PVC/超细碳酸钙(2#)	硬质PVC/埃洛石(3#)
点燃时间/s	72	76	82
总热释放量/(MJ·m <sup>-2</sup> )	1.5	1.3	0.9
平均热释放速率/(kW·m <sup>-2</sup> )	21.32	19.18	10.56
最大热释放速率/(kW·m <sup>-2</sup> )	61.35	56.89	51.79
烟雾释放总量/(m <sup>2</sup> ·m <sup>-2</sup> )	141.2	134.2	102.3
总产烟量/m <sup>2</sup>	1.5	1.3	0.9

此外,由表4还可以看出,相对PVC(1#)和PVC/超细碳酸钙(2#)而言,PVC/埃洛石纳米复合材料(3#)体系显著地降低了材料的烟雾释放总量和总产烟量。由此可见,埃洛石的加入,在抑制烟释放方面效果明显。因为在PVC降解的第1阶段中会形成大量的HCl,这进一步催化了降解过程并形成共轭双键结构,这种结构会进一步环化形成芳香结构,从而导致产生大量的烟。通过热重分析可知,埃洛石的引入可以提高PVC的热稳定性,特别是降解第1阶段的热稳定性,即减弱了HCl的释放,因此减少了芳香化合物的生成,从而减少了烟的生成。此外,埃洛石在温度为400—500℃时会有结晶水的脱除,加上管体对传质的阻隔作用和对自由基的吸附作用,这些均会对PVC的抑烟有积极的作用和效果<sup>[17]</sup>。

### 3 结语

(1)力学结果表明,埃洛石因具有纳米管状结构和较大的长径比,以及高强、高模等特点,在将其引入PVC体系中时可以起到增强增韧的作用,能够显著增加PVC/埃洛石纳米复合材料体系的拉伸强度、冲击强度、弯曲强度和弯曲模量。

(2)热降解结果表明,埃洛石具有纳米管结构,其加入可使PVC的初始分解温度和降解第1阶段的最大失重速率峰的对温度明显提高,在一定程度上改善了PVC的热稳定性。

(3)氧指数结果表明,埃洛石纳米管的引入在一定程度上也可以提升体系的氧指数,从而进一步加

强材料的阻燃性。同时,锥形量热分析结果亦表明,埃洛石纳米管的引入,提高了复合材料体系的阻燃效果,使材料的点燃时间延后,在材料体系成碳和降低烟雾释放方面起到显著的作用。

### 参考文献:

- [1] 高俊刚,杨丽庭,李燕芳.改性聚氯乙烯新材料[M].北京:化学工业出版社,2001:98-99
- [2] SAEKI Y, EMURA T. Technical progresses for PVC production[J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27(10): 2055-2131
- [3] 梁瑞雪,赵鑫,罗莹,等.高分子材料在汽车轻量化领域应用现状概述[J].辽宁化工,2016,45(6): 736-738.
- [4] 杨亮,庄爽,董海斌,等.公共客车阻燃制品应用技术要求[J].消防科学与技术,2013,32(2): 197-199.
- [5] SAEED L, TOHKA A, HAAPA M. Pyrolysis and combustion of PVC, PVC-wood and PVC-coal mixtures in a two-stage fluidized bed process[J]. Fuel Processing and Technology, 2004, 85(14): 1565-1583
- [6] 肖凯元,张印民,张永锋,等.埃洛石纳米管在树脂中研究进展[J].广州化工,2022,50(13): 34-36.
- [7] 欧育湘,赵毅,钟柳.聚氯乙烯的抑烟[J].合成树脂及塑料,2009,26(2): 76-79.
- [8] 连海强,田冠楠.埃洛石纳米管在阻燃高分子复合材料中的应用进展[J].合成材料老化与应用,2020, 51(2): 91-94.
- [9] 刘玉星,王进,邓卫萍,等.聚氯乙烯/埃洛石纳米管复合材料的制备与性能研究[J].中国塑料,2016, 30(12): 30-34.
- [10] ZHU D J, MOSHER B, VAIDYA A, et al.

- Mechanical behaviors of kevlar 49 fabric subjected to uniaxial, biaxial tension and in-plane large shear deformation [J]. *Composition Science and Technology*, 2013, 74:121-130.
- [11] LIU M X, GUO B C, LEI Y D, et al. Benzothiazole sulfide compatibilized polypropylene/halloysite nanotubes composites [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(9): 4961-4969
- [12] DU M L, GUO B C, JIA D M. Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene)[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(6):1362-1369
- [13] ZHU H M, JIANG X G, YAN J H, et al. TG-FTIR analysis of PVC thermal degradation and HCl removal [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 82(1): 1-9
- [14] WAN C Y, TIAN G H, CUI N, et al. Processing thermal stability and degradation kinetics of poly(vinyl chloride)/montmorillonite composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92(3): 1521-1526
- [15] 张众贤,胡明,王英展. 碳酸钙对UPVC型材性能的影响[J]. *塑料科技*, 2002(5):17-19.
- [16] 刘喜山,谷晓昱,姜鹏,等. 埃洛石纳米管对膨胀阻燃聚丙烯阻燃性能的影响[J]. *中国塑料*, 2013, 27(2): 87-89.
- [17] 陈祖敏,吕建梅,宁进生. 阻燃消烟剂及其在PVC中的应用[J]. *现代塑料加工与应用*, 1997, 9(6): 38-41.

## Study on the Flame Retardant and Smoke Suppressive Effects of Halloysite on Rigid PVC Nanocomposites

YIN Guojie<sup>1</sup>, CHEN Pingxu<sup>1</sup>, YE Nanbiao<sup>1</sup>, LIU Mingxian<sup>2</sup>

(1. Kingfa Science and Technology, Co., Ltd., Guangzhou 510663, China; 2. College of Chemistry and Materials Science, Jinan University, Guangzhou 511443, China)

**Abstract:** When rigid PVC is widely used in the lightweight requirements of automobiles, it is crucial to consider not only the physical and mechanical properties but also the flame retardancy and smoke release characteristics of the system. This study used the melt blending method to prepare rigid PVC, rigid PVC/calcium carbonate, and rigid PVC/halloysite nanocomposites, and investigated their structure and properties. The results showed that compared to ordinary rigid PVC and rigid PVC/calcium carbonate systems, the introduction of 5 phr halloysite nanomaterials resulted in nanoscale dispersion within the PVC matrix, as observed through SEM. This dispersion led to a balanced enhancement in physical and mechanical properties: bending modulus increased by 25%, bending strength by 6%, tensile strength by 5%, and impact performance by 5%. Additionally, the high specific surface area and hollow tubular structure of halloysite effectively absorbed free radicals and HCl gas generated during the initial stage of PVC decomposition, improving the thermal stability of PVC material. Thermogravimetric analysis indicated an increase in the maximum decomposition temperature by approximately 9 °C. Specifically, the combustion characteristics tests using a cone calorimeter demonstrated that the heat release rate of the rigid PVC/halloysite nanocomposite decreased by 49%, ignition time was extended by 10 seconds, total smoke generation decreased by 40%, and carbon formation was more complete and sturdy. Halloysite exhibited excellent performance in flame retardancy and smoke suppression. This work effectively addresses the conflict between mechanical properties and flame retardancy in rigid PVC materials for automotive lightweighting applications by introducing 5 phr halloysite nanomaterials, laying the foundation for the application of natural one-dimensional nanomaterials like halloysite in PVC flame retardant and smoke suppression modifications.

**Keywords:** PVC; light-weighting; flame retardance; smoke suppression; halloysite nanotubes; cone calorimeter; fire properties; heat release rate

(学术编辑:孙文)