

文章编号 : 0253-9721(2007)05-0028-04

# PAN 与硫氰酸根插层水滑石共混体系初探

李国昌, 杨彦功, 贾雯, 王厚德

(山东理工大学 材料科学与工程学院, 山东 淄博 255049)

**摘 要** 用硫氰酸根插层水滑石与 PAN/NaSCN 水溶液共混的方法制备了 PAN/LDH 聚合物, 采用多种方法研究了共混体系的流动性能、样品的燃烧性能及结构特征。结果表明: 样品的阻燃性能得到改善, 极限氧指数从 18% 提高到了 21%; 共混前后溶液体系的流动性能很少变化; 红外光谱和 X 射线衍射分析结果显示样品的晶态有序性有所降低, 部分聚丙烯腈大分子插入到了水滑石片层之间, 这应该是提高 PAN 阻燃性能的主要原因。

**关键词** 聚丙烯腈; 水滑石; 共混; 插层

中图分类号: TB324 文献标识码: A

## Study on blending of polyacrylonitrile and thiocyanate intercalated layered double hydroxide

LI Guochang, YANG Yangong, JIA Zhao, WANG Houde

(College of Material Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255049, China)

**Abstract** PAN/LDH polymer was made through blending by thiocyanate intercalated layered double hydroxide (SCN<sup>-</sup>-LDH) and polyacrylonitrile-sodium thiocyanate (PAN/NaSCN) aqueous solution. The flow property, flame retardance and structural features of the PAN/LDH were studied by utilizing various methods. The results showed that the flame retardant property of the sample was improved with LOI increasing from 18% to 21%; the flow property of the solution system before and after blending exhibited little change; FT-IR and X-ray diffraction revealed that the crystalline order declined and PAN had been intercalated into the layer of the LDH, which should be the primary contribution to the improvement of the flame retardant property.

**Key words** polyacrylonitrile; layered double hydroxide (LDH); blending; intercalation

水滑石 (hydrotalcite, 简称 LDH) 是一类具有层状结构的双羟基阴离子型黏土, 具有独特的层状结构, 由层板元素组成, 层间阴离子具有可调变性, 因而在高分子材料改性、吸附、催化、离子交换等领域得到广泛应用。

通过阻燃改性获得良好阻燃性能的聚合物材料一直是聚合物改性的重要课题之一<sup>[1-2]</sup>。腈纶极限氧指数只有 18%, 极易燃烧发生火灾, 因此对腈纶纤维进行阻燃改性的意义重大。对腈纶进行阻燃改性主要是采用共混方法把阻燃物质加入到腈纶纤维当中。目前, 国内常见的阻燃剂大多是含卤阻燃剂或由聚磷酸盐、多元醇及含氮化合物等组成的混合阻燃剂<sup>[3]</sup>。含卤阻燃剂具有发烟量大、毒性大的缺

点, 对环境会造成二次污染, 其应用受到很大程度的限制, 因此, 开发不影响腈纶使用性能而且符合环保要求的阻燃材料, 是腈纶阻燃改性研究的主要方向。

由于水滑石受热分解时吸收大量的热, 可降低材料表面的温度, 使聚合物的热分解和燃烧速率大大降低; 分解释放出的水和二氧化碳可稀释、阻隔可燃性气体; 分解后的产物为碱性多孔性物质, 比表面积大, 能吸附有害气体特别是酸性气体, 同时与聚合物分解产物形成炭层保护膜, 切断热能和氧的通道, 可以提高材料的耐热、阻隔和力学性能<sup>[4]</sup>。同时, 由于这种材料还具有填充用量少、成本低、无污染等优点, 所以被称为环保阻燃材料, 开发前景非常广阔。

本文以硫氰酸钠 (NaSCN) 插层的水滑石与聚丙

烯腈(PAN)进行了共混,对这种水滑石-聚合物共混体系的溶解特性、结构及燃烧性能进行了初步研究。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

PAN聚合物是由齐鲁石化公司腈纶厂提供的由丙烯腈-丙烯酸甲酯-苯乙烯磺酸钠三元水相均聚物,水滑石  $Mg_3Al_2(OH)_6CO_3 \cdot 4H_2O$  按照文献[5]自制。

### 1.2 共混材料制备

称取一定量的水滑石加入到装有一定量去离子水的三口烧瓶中,充分分散得到均匀分散的浆液,50℃条件下加入 NaSCN 饱和水溶液,调节体系 pH 值至 4~5,搅拌反应 8 h,过滤,洗涤沉淀物,使 pH 值为 7~8,制得  $SCN^-$  插层的水滑石(简称为  $SCN^-$ -LDH)。

在三口烧瓶中加入配好的一定浓度 PAN/NaSCN 溶液,然后将制备的  $SCN^-$ -LDH 加入到三口烧瓶中,80℃下剧烈搅拌 8 h 制得 PAN/ $SCN^-$ -LDH 的共混物溶液。再将复合物溶液流延在水中凝固成薄膜,洗净、烘干得到复合共混物薄膜样品。同样方法,将 PAN 聚合物粉末溶解在 NaSCN 溶剂中,再流延凝固成 PAN 聚合物薄膜样品。

### 1.3 测试

#### 1.3.1 结构测定

用美国 Nicolet710 FT-IR 傅里叶变换红外光谱仪测定聚合物薄膜红外光谱。

X射线衍射分析在日本理学电机株式会社的 D/max-rB X射线衍射仪上进行,Cu K $\alpha$  辐射,石墨单色器,管电压 50 kV,管电流 70 mA,连续记谱扫描(扫描速度为 4°/min,扫描范围为 3°~50°。狭缝宽度为 DS 0.5,RS 0.5,SS 0.15, $\lambda$  0.154 nm)

#### 1.3.2 性能测定

浆液黏度测定用升泡黏度法,极限氧指数(LOI)用 YG813 型氧指数仪测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

图1是 PAN 与  $SCN^-$ -LDH 共混前后样品的红外光谱图。

可以看出,在 PAN/ $SCN^-$ -LDH 共混体系的红外图

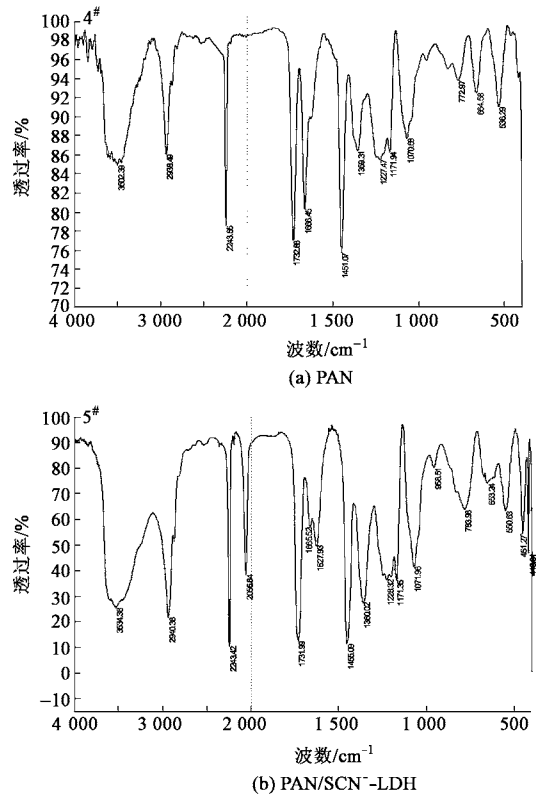


图1 PAN与 $SCN^-$ -LDH共混前后的红外光谱分析图

Fig.1 FT-IR spectra of PAN and PAN/ $SCN^-$ -LDH

谱中同时出现了聚丙烯腈和水滑石的特征吸收峰。2 938~2 940  $cm^{-1}$  处为烷烃基( $-CH_2-$ )吸收峰,2 240  $cm^{-1}$  处是腈基( $-C\equiv N$ )的特征吸收峰,1 455  $cm^{-1}$  处为 PAN 的 $-CH_2$  不对称弯曲振动,1 732  $cm^{-1}$  处为甲基丙烯酸甲酯基特征吸收峰,在 1 665  $cm^{-1}$  处有一芳基吸收峰,这些峰在图 1 上均有显现。图 1(b) 中 3 534  $cm^{-1}$  处强而宽大的吸收峰来源于水滑石层间水分子的羟基伸缩振动( $O-H$ ),图 1(a) 中没有明显表现,只有一组振动峰;图 1(b) 中 1 627  $cm^{-1}$  处还出现了羟基弯曲振动峰,451  $cm^{-1}$  处是来源于水滑石层板表面羟基的振动<sup>[6]</sup>,在 783  $cm^{-1}$  处出现了  $Mg-O-Al$  伸缩振动峰,在 663  $cm^{-1}$  处出现了  $Al-OH$  与  $Mg-Al-OH$  的弯曲振动峰<sup>[7]</sup>。另外,图 1(b) 中 2 056  $cm^{-1}$  处还出现了 NaSCN 的特征吸收峰,这可能是 PAN 聚合物在共混溶液中不能很好进入柱撑插层从而取代 NaSCN 柱撑水滑石中的  $SCN^-$  离子所致,这是共混过程中遇到的新问题,还有待今后进一步深入研究。

### 2.2 X射线衍射分析

图 2 为 PAN 聚合物和 PAN/ $SCN^-$ -LDH 共混物的 X 射线衍射分析。

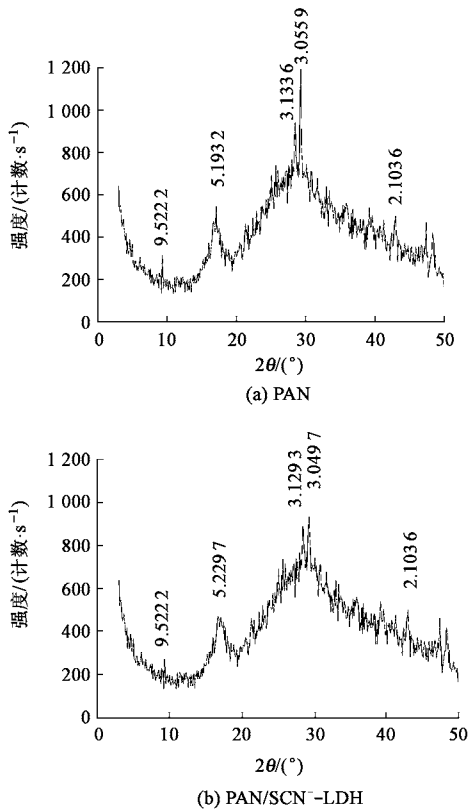


图 2 PAN 与 SCN<sup>-</sup>-LDH 共混前后的 X 射线衍射分析图

Fig.2 X ray diffraction of PAN and PAN/SCN<sup>-</sup>-LDH

从图 2 可以看出普通 PAN 的 X 射线衍射曲线在  $2\theta = 17.1^\circ$  处有强衍射峰,  $2\theta = 28.5^\circ$  和  $2\theta = 29.2^\circ$  处有相对较强的衍射峰, 在  $2\theta = 18 \sim 28^\circ$  之间发生漫散射, 这说明 PAN 中存在着高序态和低序态的共存结构。而 PAN/SCN<sup>-</sup>-LDH 共混体系在  $2\theta = 16.9^\circ$ 、 $2\theta = 28.5^\circ$ 、 $2\theta = 29.3^\circ$  处的 X 射线衍射峰均明显减弱, 这说明 PAN 与硫氰酸根插层水滑石共混后降低了高序区 PAN 共聚物大分子间等距离排列的规整程度和片状结构单元等距离平行排列的程度, 使共混体系的有序区明显降低。另外, 合成水滑石的(001)面 X 射线衍射峰一般出现在  $2\theta = 11.7^\circ$  处, 而在 PAN/SCN<sup>-</sup>-LDH 的共混体系在  $2\theta = 9.3^\circ$  处出现了水滑石的(001)面衍射峰, 这说明有一些 PAN 大分子已经插层进入了水滑石层间, 并且使层间距有一定程度的增大。 $2\theta = 9.3^\circ$  处衍射峰强度不高可能是由于实验中只有少量 PAN 大分子插入水滑石层间所致。这与在图 1(b) 中  $2056\text{ cm}^{-1}$  处出现 NaSCN 的特征吸收峰的表现是一致的。

2.3 PAN/SCN<sup>-</sup>-LDH 共混体系的状态与性能

表 1 为加入不同阻燃剂前后 PAN/NaSCN 混合溶液的黏度变化和制膜样品的燃烧性能。

表 1 共混前后混合体系升泡黏度变化及样品的燃烧性能

Tab.1 Rising bubble viscosity and flame retardant of the samples before and after blending

试样编号	阻燃剂	外观	在原液中的混合状态	升泡黏度/s	极限氧指数/%
1	—			171	18
2	SCN <sup>-</sup> 插层的水滑石	白色粉末	分散良好	181	21
3	脲	絮状结晶	稍有沉积	186	18
4	磷酸氢二铵	白色颗粒	稍有沉积	395	19
5	磷酸二氢铵	白色颗粒	稍有沉积	402	20.5
6	三聚氰胺	白色粉末	溶解良好	445	21.5
7	磷酸铵	白色颗粒	稍有沉积	461	20

注:升泡黏度在  $\varphi 20 \times 295\text{ mm}$  黏度管中测定,是在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  水浴中气泡上升的时间。

从表 1 可以看出,只有硫氰酸根插层水滑石和脲与 PAN/NaSCN 溶液共混后,聚合物体系的黏度变化不大,这对腈纶溶液共混改性具有重要意义。因为其高聚物溶液黏度变化不大,将意味着其具有很好的纺丝加工流动性能,而纺丝加工流动性是腈纶工业化共混改性首先要保证的重要指标。加入氮磷系阻燃剂,体系的黏度均比 PAN 原液增大了许多,这会在一定程度上影响该混合体系的纺性能,所以,仅从黏度变化分析,用硫氰酸根插层水滑石进行 PAN 共混改性,将是溶液共混改性的最佳选择之一。

从表 1 还可以看出,硫氰酸根插层水滑石改性 PAN 聚合物后的阻燃性能相对来讲也是比较好的,只是本文实验所用的直接共混方法还无法达到好的阻燃效果。随着共混配方的进一步改进,其阻燃性能将会得到较好改善。

3 结 论

1) 用硫氰酸根插层水滑石与 PAN/NaSCN 水溶液共混的方法,可以适当改进 PAN 聚合物的阻燃性能,共混后的 PAN 聚合物极限氧指数从 18% 提高到了 21%,且体系的流动性能只有很少变化。尽管在诸多阻燃剂中阻燃效果并非最佳,但却有最佳的纺丝加工流动性能,工业应用前景最好。

2) 红外光谱分析和 X 射线衍射分析表明, PAN/SCN<sup>-</sup>-LDH 共混体系制得的 PAN 样品的晶态有序性有所降低,说明 PAN 与硫氰酸根插层水滑石共混后降低了高序区 PAN 共聚物大分子间等距离排列的规整程度和片状结构单元等距离平行排列的程度,使共混体系的有序区明显降低;同时 PAN 聚合物在共混溶液中不能很好进入柱撑插层从而完全取代 NaSCN 柱撑水滑石中的 SCN<sup>-</sup> 离子。

3) 在共混过程中,部分 PAN 大分子插入到了水滑石片层之间,使水滑石层间距有一定程度的增大,这应该是提高 PAN 阻燃性能的主要原因。 FZXB

#### 参考文献:

- [ 1 ] 李树锋,程博闻,孙坤松,等. 接枝改性阻燃高湿模量粘胶纤维的性能研究[ J]. 纺织学报, 2006, 27( 4 ): 60 - 62 .
- [ 2 ] 全凤玉,纪全,夏延致,等. 阻燃粘胶纤维的研究及其进展[ J]. 纺织学报, 2004, 25( 1 ): 121 - 123 .
- [ 3 ] 朱庆松. 阻燃腈纶的国内开发现状和发展趋势[ J]. 纺织科学研究, 2002( 4 ): 1 - 3 .
- [ 4 ] 瞿保钧,陈伟,邱龙臻,等. 聚合物/层状双氢氧化物纳米复合材料的研究与展望[ J]. 自然科学进展, 2005, 15( 3 ): 272 - 281 .
- [ 5 ] 杜以波,何静,李峰,等. 水滑石及柱撑水滑石的制备和表征[ J]. 北京化工大学学报, 1997, 24( 3 ): 76 - 80 .
- [ 6 ] Cornejo J, Celis R, Pavlovic I, et al. Structural changes in phenol-intercalated hydrotalcite caused by heating[ J]. Clay Minerals, 2000, 35( 5 ): 771 - 779 .
- [ 7 ] Rives V, Ulibarri MA. Layered double hydroxides( LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates[ J]. Coordination Chemistry Reviews, 1999, 181 : 61 - 120 .