

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.06.024

插层水滑石的抑烟性能研究

段金凤¹, 李树新², 王鲁静¹, 刘彦余¹, 王艳辉¹, 肖学文¹, 索伟¹

(1. 山东泰星新材料股份有限公司, 济南 250200; 2. 山东新升实业发展有限责任公司, 济南 250215)

摘要: 使用烟密度测试箱对插层水滑石在纯乙烯-乙酸乙烯共聚物 (EVAC) 树脂、无卤线缆料、热塑性弹性体动态硫化橡胶 (TPV) 阻燃料、聚氯乙烯 (PVC) 阻燃料、天然橡胶复合料和三元乙丙橡胶 (EPDM) 复合料等高分子材料中的抑烟性能进行研究。采用烟密度对插层水滑石在不同材料中的抑烟性能进行表征, 结果表明, 添加 1% 时的 EVAC 树脂其最大烟密度较纯 EVAC 树脂降低了 65%, 表现出了明显的抑烟效果, 但随着水滑石添加量的增大, 其抑烟效果提升并不明显; 添加 5% 时的 TPV 阻燃料其最大烟密度较其空白对照配方降低了 41%; 添加了 8 份的 PVC 阻燃料其最大烟密度较其空白对照配方降低了 22.5%; 但其在天然橡胶复合材料中未表现出相应的抑烟性能。

关键词: 高分子材料; 水滑石; 烟密度; 抑烟性

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)06-0128-05

Study on Smoke Suppression of Intercalated Hydrotalcite

Duan Jinfeng¹, Li Shuxin², Wang Lujing¹, Liu Yanyu¹, Wang Yanhui¹, Xiao Xuewen¹, Suo Wei¹

(1. Shandong Taixing New Material Co., Ltd., Jinan 250200, China; 2. Shandong Xinsheng Industrial Development Co., Ltd., Jinan 250215, China)

Abstract: The smoke suppression performance of intercalation hydrotalcite in different kinds of polymer materials, such as pure ethylene-vinyl acetate copolymer resin (EVAC), halogen-free cable material, thermoplastic vulcanizate (TPV) flame retardant composite, polyvinyl chloride (PVC) flame retardant composite, natural rubber composite material and ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) composite material was studied by smoke density test box. Smoke density was used to characterize the smoke suppression properties of intercalation hydrotalcite. The results show that the maximum smoke density of EVAC resin with 1% intercalation hydrotalcite is 65% lower than that of pure EVAC resin, which show obvious smoke suppression effect. However, as the dosage of intercalation hydrotalcite increases, the improvement of smoke suppression effect is not obvious. The maximum smoke density of TPV with 5% intercalated hydrotalcite is 41% lower than that of the blank control formula. The maximum smoke density of PVC flame retardant composite with 8 phr intercalated hydrotalcite is 22.5% lower than that of the blank control formula. However, it does not show the corresponding smoke suppression properties in natural rubber composites.

Keywords: polymer material; hydrotalcite; smoke density; smoke suppression

随着合成和天然高分子材料的应用遍布人类生活的各个领域, 因其易燃性而带来的火灾威胁就时刻存在。根据实验和事实证明, 阻燃处理过的高分子材料可有效减少火灾隐患、降低火灾风险^[1]。但是事实也表明, 阻燃并非不燃, 有燃烧就伴随产生烟尘废气, 有些阻燃塑料, 尤其是卤锑体系阻燃塑料的生烟量更甚^[2]。在 20 世纪 70 年代, 人们已经意识到烟雾是火灾中致人死亡的首要危险因素^[3]。因

此材料的阻燃抑烟研究显得格外的重。

水滑石由于本身所具备的特殊结构, 其分子结构中的氢氧化物层中存在着一些水分子, 这些水分子可在不破坏层状结构的条件下除去, 层间受热脱出的水及羟基分解产生的水均能稀释空气中的氧气和聚合物分解生成的可燃性气态产物, 水滑石结构中的 CO_3^{2-} 受热分解放出的二氧化碳同时利于阻隔氧气而起到阻燃效果。此外, 水滑石层板上含有碱

通讯作者: 肖学文, 研究生, 主要从事无卤阻燃剂的合成和应用研究 E-mail: zjb003@taixinghuagong.com

收稿日期: 2020-04-07

引用格式: 段金凤, 王鲁静, 刘彦余, 等. 插层水滑石的抑烟性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(6):128-132.

Duan Jinfeng, Wang Lujing, Liu Yanyu, et al. Study on smoke suppression of intercalated hydrotalcite [J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(6):128-132.

性位,对酸性气体有吸附作用,可以有效地吸收产生的酸雾,而且水滑石在高温热分解所产生的镁铝复合金属氧化物具有较大的比表面积和表面吸附性,对燃烧时产生的烟雾具有较好的吸附性,因此理论上水滑石的特殊结构能够在材料燃烧时表现出优异的阻燃抑烟性能^[4-12]。

笔者主要是利用烟密度(D_s)测试箱对一种特殊结构的插层水滑石在纯乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVAC)树脂、无卤线缆料、热塑性弹性体动态硫化橡胶(TPV)阻燃料、聚氯乙烯(PVC)阻燃料、三元乙丙橡胶(EPDM)等材料中的阻燃抑烟性进行研究,探索该插层水滑石在高分子材料中的实际抑烟性能,这些实验结果可为水滑石在改性高分子材料中抑烟性方面应用提供数据支持,对水滑石在阻燃抑烟行业的使用具有指导意义。

1 实验部分

1.1 主要原材料

插层水滑石:插层 B/P,北京化工大学;

氢氧化铝:HT-205,山东泰星新材料股份有限公司;

溴锑类阻燃剂 1:山东泰星新材料股份有限公司;

溴锑类阻燃剂 2:山东泰星新材料股份有限公司;

PVC:PSM-31,上海品塑实业有限公司;

EVAC(VA 含量 28%):日本三井集团;

TPV:山东道恩高分子材料有限公司;

天然橡胶:上海多康实业有限公司;

EPDM:上海多康实业有限公司;

乙烯-辛烯共聚物(POE)接枝料,聚乙烯(PE)(7042):市售。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机:HT-30 型,南京橡塑机械厂;

开放式炼胶机:XK-16 型,青岛学青橡胶机械有限公司;

平板硫化机:XLB-D 型,青岛学青橡胶机械有限公司;

烟密度测试箱:NBS 型,莫帝斯燃烧技术(中国)有限公司。

1.3 样品制备

EVAC 样品、无卤线缆样品、TPV 样品的制备:按照一定的配方加入高混机中,启动低速档,3 min 后启动高速档,6 min 后出料。混合好的物料经挤

出机挤出造粒,经压片机制得一定厚度的样片,利用裁刀按照检测标准制得 75 mm×75 mm 的正方形测试样条。

PVC 样品的制备:按照一定的配方在开炼机中开炼得到混合均匀的物料,经压片机制得一定厚度的样片,利用裁刀按照检测标准制得 75 mm×75 mm 的正方形测试样条。

橡胶样品的制备:按照一定的配方在密炼机中密炼得到初步混合均匀的物料,然后在开炼机上开炼得到混合均匀的物料,经压片机制得一定厚度的样片,利用裁刀按照检测标准制得 75 mm×75 mm 的正方形测试样条。

1.4 性能测试

D_s 测试:用 NBS 烟密度测试箱按照 GB/T 8323-2008 标准进行 D_s 测试。

2 结果与讨论

2.1 插层水滑石在纯 EVAC 树脂中的抑烟性能

表 1 是插层水滑石在纯 EVAC 树脂中的实验配方表,根据此配方表制备抑烟测试样品,并采用 NBS 烟密度测试箱按照 GB/T 8323-2008 进行 D_s 测试,测试结果如图 1 所示。

表 1 插层水滑石在纯 EVAC 树脂中的配方表

原材料	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
EVAC	100	99	97	95
插层水滑石	0	1	3	5

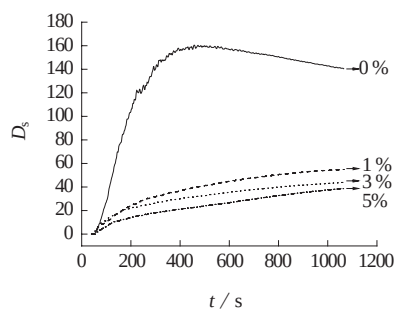


图 1 不同水滑石添加量时纯 EVAC 树脂 D_s

图 1 为纯 EVAC 树脂中分别添加 0,1%,3%,5% 插层水滑石的 EVAC 的 D_s 曲线图。从图 1 可以看出,在纯 EVAC 树脂中,随着水滑石添加量的增加,材料的 D_s 大幅度下降,材料的生烟速率也得到了大幅度的下降。当添加量为 1% 时,开始 4 min 时的烟密度能够降低 76%,最大烟密度($D_{s,max}$)能够降低 65%。说明在纯 EVAC 树脂中,水滑石在添加量很少的情况下即可起到较好的抑烟效果,水滑石的加入可大大减少 EVAC 的发烟量。主要是因为 EVAC 受热产生的烟雾主要是热解产物烯烃残片环

化聚合所形成的炭粒和燃烧释放的酸性气体以及水蒸气等,水滑石高温分解形成的复合金属氧化物具有高的比表面积,可有效吸附材料释放的酸性烟雾,表现出较好的抑烟性能^[13]。然而,材料的抑烟效率并没有随水滑石添加量的增大而显著增大,这是因为水滑石为层状多羟基金属氧化物,由于粒子的表面效应而具有巨大的表面能,极易团聚;同时随着水滑石添加量的提高其团聚的几率增大,所以在添加量差距不大的情况下,在抑烟效率上并没有表现出明显的差别^[14]。

2.2 插层水滑石在无卤线缆料中的抑烟性能

表2是插层水滑石在无卤线缆料中的实验配方表,根据此配方表制备抑烟测试样品,并采用 D_s 测试箱按照 GB/T 8323-2008 标准进行 D_s 测试,测试结果如图2所示。

表2 插层水滑石在无卤线缆料中的配方

材料	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
EVAC	39	39	39	39	39
PE	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
POE 接枝料	6	6	6	6	6
PE 蜡	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
氢氧化铝	50	49	47	45	40
插层水滑石	0	1	3	5	10

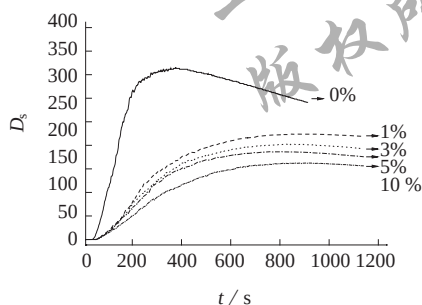


图2 不同水滑石添加量时无卤线缆料的 D_s

图2为无卤线缆料中分别添加0,1%,3%,5%,10%插层水滑石的无卤线缆料的 D_s 曲线图。从图中可以看出,在无卤线缆料中,随着水滑石添加量的增加,材料的 D_s 大幅度下降,材料的生烟速率也得到了大幅度的下降。当添加量为1%时,开始4 min时的烟密度能够降低67%, $D_{s,max}$ 能够降低39%,但是随着水滑石添加量的继续增加, D_s 下降不明显。说明在无卤线缆料中,水滑石在添加量很少的情况下即可起到较好的抑烟效果,水滑石的加入可大大减少无卤线缆料的发烟量。另外,从图中也可看出,无卤线缆料在未加水滑石情况下,在测试时间16 min之后,已检测不到 D_s ,说明材料已燃烧

完,而加入水滑石后,直到测试结束仍然可检测到 D_s ,说明材料未燃烧完全,二者对比可说明水滑石对无卤线缆料具有一定阻燃效果,可以延缓材料的燃烧速率。孔祥文在其文章中也得出过相近结论^[15]。

2.3 插层水滑石在TPV中的抑烟性能

表3是插层水滑石在TPV阻燃料中的实验配方表,根据此配方表制备抑烟测试样品,并采用 D_s 测试箱按照 GB/T 8323-2008 标准进行 D_s 测试,测试结果如图3所示。

表3 插层水滑石在TPV阻燃料中的配方

材料	10 [#]	11 [#]	12 [#]
TPV	78	77	74
阻燃剂1	22	22	21
插层水滑石	0	1	5

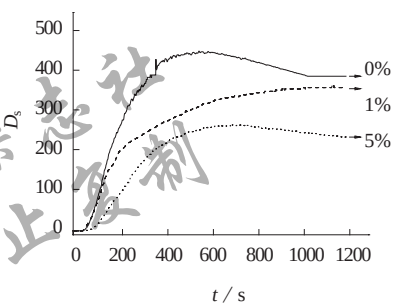


图3 不同水滑石添加量时TPV阻燃料的 D_s

图3为TPV阻燃料中分别添加0,1%,5%插层水滑石的TPV阻燃料的 D_s 曲线图。从图中可以看出,在TPV阻燃料中,随着水滑石添加量的增加,材料的 D_s 大幅度下降,材料的生烟速率也得到了大幅度的下降。当添加量为5%时,开始4 min时的烟密度能够降低61%, $D_{s,max}$ 能够降低41%左右。说明水滑石在TPV阻燃料中能起到较好的抑烟效果,添加水滑石于TPV材料中可大大减少其发烟量,改性料厂家可根据需求添加适当比例的水滑石于配方中作抑烟剂使用。

2.4 插层水滑石在PVC中的抑烟性能

表4是插层水滑石在PVC阻燃料中的实验配方表,根据此配方表制备抑烟测试样品,并采用 D_s 测试箱按照 GB/T 8323-2008 标准进行 D_s 测试,测试结果如图4所示。

表4 插层水滑石在PVC阻燃料中的配方

材料	13 [#]	14 [#]	15 [#]	16 [#]	17 [#]
PVC(PSM-31)	100	100	100	100	100
DOP	52	52	52	52	52
Ca-Zn	3	3	3	3	3
阻燃剂2	3	3	3	3	3
插层水滑石	0	2	4	6	8

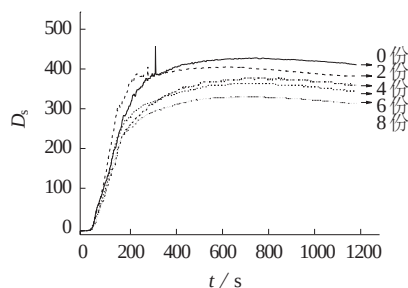
图4 不同水滑石添加量时 PVC 阻燃料 D_s

图4为PVC阻燃料中分别添加0,2,4,6,8份插层水滑石的PVC阻燃料的 D_s 曲线图。从图中可以看出,在PVC阻燃料中,随着水滑石添加量的增加,材料的 D_s 逐渐下降。当添加量为8份时,开始4 min时的烟密度能够降低21%, $D_{s\max}$ 能够降低22.5%。整体来看,在PVC阻燃料中,水滑石在添加量较少的情况下,抑烟效果不明显,要想达到较好的抑烟效果,水滑石的添加量要在4份以上。另外,郑秀婷等发现水滑石在PVC中的分散性对其应用效果具有显著影响^[14]。因此,要想使水滑石充分发挥其抑烟效果,在材料加工过程中需要考虑其在材料中的分散性。

2.5 插层水滑石在天然橡胶中的抑烟性能

表5为插层水滑石在天然橡胶复合料中的配方及 D_s 测试数据表,从表5看出,插层水滑石添加到天然橡胶复合料中材料的 D_s 没有得到降低,反而有升高的趋势,说明水滑石不适合在天然橡胶复合料中作抑烟剂使用。

表5 插层水滑石在天然橡胶复合料中的配方及性能测试

项目	18 [#]	19 [#]	20 [#]	21 [#]	22 [#]
天然橡胶	100	100	100	100	100
氢氧化铝	50	50	50	50	50
硫磺	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
其他助剂	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5
插层水滑石	0	2	4	6	8
性能					
开始4min时 D_s	99.767	117.574	142.792	112.451	121.995
最大烟密度 $D_{s\max}$	606.754	686.209	668.868	686.497	676.336

2.6 插层水滑石在EPDM中的抑烟性能

表6是插层水滑石在EPDM复合料中的实验配方表。

表6 插层水滑石在EPDM复合料中的配方

材料	23 [#]	24 [#]	25 [#]	26 [#]	27 [#]
EPDM4045	100	100	100	100	100
氢氧化铝	60	60	60	60	60
硫磺	2	2	2	2	2
其他助剂	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5
插层水滑石	0	2	4	6	8

根据此配方表制备抑烟测试样品,并采用NBS D_s 测试箱按照GB/T 8323-2008标准进行 D_s 测试,测试结果如图5所示。

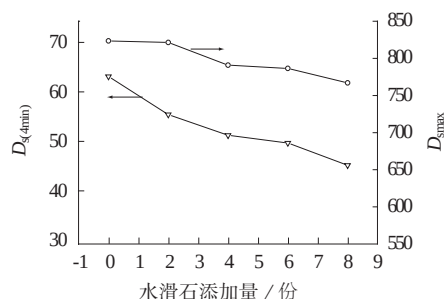
图5 不同水滑石添加量时 EPDM 复合材料的开始4 min D_s 和 $D_{s\max}$

图5为EPDM复合料中分别添加0,2,4,6,8份插层水滑石的EPDM复合料的开始4 min D_s 和 $D_{s\max}$ 曲线图。从图中可以看出,在EPDM复合料中,随着水滑石添加量的增加,材料的 D_s 逐渐下降。当添加量为8份时,开始4 min时的比光密度能够降低28%, $D_{s\max}$ 能够降低7%。说明水滑石加入在EPDM复合料中能起到抑烟的作用。另外,根据刘义林等人文献报道,水滑石在EPDM中具有较好的阻燃效果^[16]。综合说明水滑石可在EPDM复合料中作阻燃抑烟剂使用。

3 结论

通过 D_s 测试,研究了插层水滑石在纯EVAC树脂、无卤线缆料、TPV阻燃料、PVC阻燃料、天然橡胶复合料、EPDM复合料中的抑烟性能。结果表明,插层水滑石添加1%时的EVAC树脂其 $D_{s\max}$ 较纯EVAC树脂降低了65%,表现出了明显的抑烟效果,但随着水滑石添加量的增大,其抑烟效果提升并不明显;添加1%时的无卤线缆料其 $D_{s\max}$ 较其空白对照配方降低了39%;添加5%时的TPV阻燃料其 $D_{s\max}$ 较其空白对照配方降低了41%;添加了8份的PVC阻燃料其 $D_{s\max}$ 较其空白对照配方降低了22.5%;添加了8份的EPDM复合料其 $D_{s\max}$ 较其空白对照配方降低了7%;但其在天然橡胶复合材料中未表现出相应的抑烟性能。说明该插层水滑石可在纯EVAC树脂、无卤线缆料、TPV阻燃料、PVC阻燃料、EPDM复合料中作阻燃抑烟剂使用,但不适合应用于天然橡胶复合材料中。

参考文献

- [1] 欧育湘,陈宇,王筱梅.阻燃高分子材料[M].北京:北京国防工业出版社,2001:78-112.

Ou Yuxiang, Chen Yu, Wang Xiaomei. Flame-retarded polymeric

- materials[M]. Beijing: Beijing National Defense Industry Press, 2001:78–112.
- [2] 欧育湘,陈宇,韩廷解,等. 塑料用抑烟剂及抑烟机理的研究进展[J]. 中国塑料,2006,20(2):6–12.
Ou Yuxiang, Chen Yu, Han Tingjie, et al. Development advances in smoke suppressants for plastics and their smoke suppression mechanisms[J]. China Plastics, 2006, 20(2):6–12.
- [3] 欧育湘. 阻燃剂[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1997, 219–226.
Ou Yuxiang. Flame retardant[M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 1997, 219–226.
- [4] Yao Xiaoling, Du hungui, Hua Ting, et al. Flame-retardant and smoke suppression properties of Nano-MgAl-LDH coating on bamboo prepared by an in situ reaction[J]. Journal of Nanomaterials, 2019(1-12).doi: 10.1155 / 2019 / 9067510.
- [5] 韩易,谷晓昱,扈中武,等. 水滑石在膨胀阻燃涂料中的阻燃抑烟性能的研究[J]. 材料导报,2016,30(8):109–112.
Han Yi, Gu Xiaoying, Hu Zhongwu, et al. Effects of layered double hydroxide on the fire performance of intumescent flame retardant coating[J]. Materials Reports, 2016, 30(8):109–112.
- [6] Li Zhi, Liu Zhiqi, Zhang Jing, et al. Bio-based layered double hydroxide nanocarrier toward fireretardant epoxy resin with efficiently improved smoke suppression[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 378.doi:10.1016 / j.cej.2019.122046.
- [7] Wang Qiang, O' Hare, Dermot. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH)nanosheets[J]. Chemical Reviews, 2012, 112:4 124–4 155.
- [8] Evans D G, Duan Xue. Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine[J]. Chemical Communications, 2006(5):485–496.
- [9] Wang Qiang, James P.Undrell, Gao Yanshan, et al. Synthesis of flame-retardant polypropylene / LDH-borate nanocomposites[J]. Macromolecules, 2013, 46(15):6 145–6 150.
- [10] 程福龙,聂凡贵,刘芳,等. Mg/Fe类水滑石的磷酸根吸附性能及吸附机理[J]. 化学研究与应用. 2019,31(12):2 085–2 092.
Cheng Fulong, Nie Fangui, Liu Fang, et al. Phosphate adsorption performance and adsorption mechanism of Mg / Fe hydrotalcite-like[J]. Chemical Research and Application, 2019, 31(12):2 085–2 092.
- [11] 徐坚,潘玉妹,陈强,等. 水滑石的制备及应用进展[J]. 中国塑料,2016,30(4):23–29.
Xu Jian, Pan Yumei, Chen Qiang, et al. Research progress of preparation and applications of layered double hydroxides[J]. China Plastics, 2016, 30(4): 23–29.
- [12] Xu Zhisheng, Deng Nan, Yan Long. Flame retardancy and smoke suppression properties of transparent intumescent fire-retardant coatings reinforced with layered double hydroxides[J]. Journal of Coatings Technology & Research, 2019, 17(1).doi:10.1007 / s11998-019-00249-8.
- [13] 赵芸,焦庆泽, D. G. Evans, 等. 介孔镁铝复合氧化物的成孔机理及结构特征[J]. 中国科学, (B 辑, 化学), 2002, 32(1):67–73.
Zhao Yun, Jiao Qingze, Evans D G, et al. Pore-forming mechanism and structural feature of mesoporous composite Mg-Al oxides[J]. Chinese Science, (Part B, Chemistry), 2002, 32(1):67–73.
- [14] 郑秀婷,吴大明,刘颖,等. PVC / 纳米水滑石复合材料抑烟性研究[J]. 中国塑料, 2003, 17(8):36–38.
Zheng Xiuting, Wu Daming, Liu Ying, et al. Smoke suppressing research of PVC / nano LDHs composites[J]. China Plastics, 2003, 17(8):36–38.
- [15] 孔祥文. 共沉淀法制备赤泥基水滑石及其 EVA 复合材料的界面特性、阻燃与力学性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016.
Kong Xiangwen. Synthesis of layered double hydroxides based on red mud by a coprecipitation method and its interfacial characterization flame retardant and mechanical properties for ethylene vinyl acetate composites[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2016.
- [16] 刘义林,韩德满,俞金娜,等. EPDM / 功能化水滑石复合材料阻燃性能研究[J]. 广州化工, 2016, 44(1):51–53.
Liu Yilin, Han Deman, Yu Jinna, et al. Studies on the flame-retardant properties of EPDM / functionalized layered double hydroxides composites[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 44(1):51–53.