

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.03.025

两种镁盐复配在改性 PVC 能源线缆中的应用

彭鹤松¹, 李海滨¹, 邱文福¹, 徐灵峰^{1,2,3}, 陈超²

(1. 江西广源化工有限责任公司, 江西吉安 331500; 2. 南昌大学化学化工学院, 南昌 330031;

3. 井冈山大学化学化工学院, 江西吉安 343009)

摘要: 两种镁基无机矿物粉体是绿色环保的天然产物, 分别可以在热稳定性和抑烟性能方面实现更宽区间、更大范围优势互补, 采用物理研磨法分别制备了水镁石粉(MH)和不同目数的水菱镁石粉(HM), 并尝试将 MH 复配不同目数的 HM 粉体添加到聚氯乙烯(PVC)能源电线电缆中制备复合材料。利用极限氧指数、烟密度测试箱、万能力学实验机和热失重仪等对该 PVC 能源电线电缆的燃烧性能、烟密度、力学性能和热性能等进行了测试, 并且使用拉曼光谱仪、扫描电子显微镜和能谱仪对最终的燃烧残炭进行了检测。结果表明, MH 复配高目数 HM 能够在一定程度上提高 PVC 复合材料的阻燃特性, 尤其是最大烟密度和烟密度等级分别下降了 33.6% 和 42.9%; 同时, 可以有效地提高 PVC 能源电线电缆的热稳定性, 体现在初始降解温度和热解 50% 时温度分别提高了 5.3% 和 56.5%, 且能够大幅提高燃烧后的残炭率, 在 600 °C 和 800 °C 分别提升了 3.6 倍和 4.3 倍。MH 和高目数 HM 复配添加还能够有效改善残炭的有序化程度, 使得残炭更为致密连续, 既能够有效地抵抗热流、质流和气流的传递, 又能促进 MgO 在残炭表面的凝聚, 有效提升物理阻隔效果。最后, 物理法制备高目数镁基粉体价格低廉, 综合应用成本低。

关键词: 多种镁基粉体; 聚氯乙烯电缆材料; 燃烧性能; 抑烟性能; 炭层有序化

中图分类号: TQ327.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)03-0158-08

Application of two magnesium salt compounds in modified PVC energy cables

PENG Hesong¹, LI Haibin¹, QIU Wenfu¹, XU Lingfeng^{1,2,3}, CHEN Chao²

(1. Jiangxi Guangyuan Chemical Co., Ltd., Ji'an 331500, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanchang University,

Nanchang 330031, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China)

Abstract : Two types of magnesium based inorganic mineral powders are green and environment-friendly natural products, which can complement each other's advantages in terms of thermal stability and smoke suppression performance, achieving a wider and larger range. High mesh brucite powder (MH) and different meshes of hydromagnesite powder (HM) were prepared by physical grinding. The combustion performance, smoke density, mechanical properties and thermal properties of the modified polyvinyl chloride (PVC) cable material were tested by using limiting oxygen index meter, smoke density test box, universal mechanical testing machine and thermogravimetric analyzer, and the final combustion carbon residue was tested in detail by using Raman spectrometer, scanning electron microscope and energy dispersive spectrometer. The results show that high mesh MH mixes with high mesh HM can improve the flame retardancy of PVC composites to a certain extent, especially the maximum smoke density and smoke density grade decreases by 33.6% and 42.9% respectively. At the same time, it can effectively improve the thermal stability of modified PVC cable materials, as evidences by an increase of 5.3% and 56.5% in the initial degradation temperature and pyrolysis temperature at 50%, respectively. The residual carbon rate can be significantly increased after combustion, which have increased by 3.6 times and 4.3 times at 600 °C and 800 °C, respectively. The addition of MH combined with high mesh HM can also effectively improve the degree of orderliness of residual carbon, making it more dense and continuous, the transitivity of heat, mass, and airflow can be inhibited. Especially, the agglomeration of MgO on the surface of residual carbon can be promoted, which can effectively improve the physical barrier effect. Finally, the physical method for preparing high mesh magnesium-based powders is inexpensive and has lower comprehensive application costs.

Keywords : various magnesium-based powders ; polyvinyl chloride cable material ; combustion performance ; smoke suppression performance ; carbon residue ordering

基金项目: 江西省自然科学基金项目(20232BAB204029)

通信作者: 徐灵峰, 讲师, 主要从事功能材料的设计及其性能研究

收稿日期: 2024-01-09

引用格式: 彭鹤松, 李海滨, 邱文福, 等. 两种镁盐复配在改性 PVC 能源线缆中的应用[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(3): 158-165.

PENG Hesong, LI Haibin, QIU Wenfu, et al. Application of two magnesium salt compounds in modified PVC energy cables[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(3): 158-165.

绿色环保可持续是能源电线电缆发展的主流方向,现阶段大量能源电线电缆被用于新能源领域,包括电线电缆、封装包膜、塑封器件等关键用材^[1-3]。随着国家能源战略的快速推进,在现有线缆解决方案中,作为五大通用塑料之一的聚氯乙烯(PVC),因其性能可控、价格低廉、加工便捷、来源广泛等优势,在能源材料领域的所占比例巨大^[4-5]。但是,该类产品的化学结构中含有卤素Cl,燃烧过程中容易释放出大量酸雾,严重威胁到人类健康,在找到合适的材料替代之前亟待开发出有效的抑烟体系^[6]。因此,为了适应最新的环保监察要求[《限制有害物质指令》(RoHS)和《关于持久性有机污染物(POPs)的斯德哥尔摩公约》],亟待开发具有较好抑烟和阻燃特性的PVC基能源电线电缆用于各类能源器件制造领域。

为了有效降低传统PVC线缆基材在燃烧过程中的酸雾现象,也为了有效控制功能助剂的生产成本和大量试剂消耗、污染物产生,现阶段,无机矿物粉体材料表现出巨大的应用潜力^[7-9],主要集中于金属氧化物^[10]、无机磷系^[11]、锑氧化物^[12]、硼酸盐^[13]等作为阻燃剂。但是,上述无机矿物粉体在使用时存在部分缺陷,比如:无机磷系易潮解、稳定性不佳,硼酸锌功能单一、使用领域受限;锑类粉体价格昂贵。因此,需要寻找更好的替代解决方案。相比之下,来自自然界的无机矿物粉体经过快速、高效的物理研磨法即可得到更大比表面积、更好分散性、更高性价比的功能粉体,不仅适合大批量生产,而且在生产过程中不易造成环境污染,完全摒弃了大量有机溶剂的使用。在众多无机矿物粉体中,水镁石(MH)和水菱镁石(HM)因各方面性能均衡而应用广泛,前者主要成分为氢氧化镁,后者主要成分为碱式碳酸镁,两者均可作为功能性填料,不仅可作为增强填料使用,还能显著改善PVC基材的抑烟性能,同时,还具有显著的阻燃效应,两种矿物粉体在燃烧过程中,可释放出水蒸气和二氧化碳有效稀释可燃的分子链碎片,主要热解产物(MgO)也可以在燃烧进程中沉积在表层,有效增强炭层的物理阻隔性,抵挡气流、质流和热流的传递^[14-16]。但是,两者在热稳定性上存在差异,分别可以在不同温度区间发挥效能,更重要的是,HM的主要成分碱式碳酸镁相比MH的氢氧化镁具有更佳的抑烟效果,两者分别可以在热稳定性和抑烟性能方面实现更宽区间、

更大范围的优势互补^[17-18]。最后,两者的价格均比较友好且低碳环保,适合应用于含有大量PVC制品的新能源线缆领域。

为了进一步探究MH和HM复配的最佳效能,笔者采用机械法和风选分级相结合的方式制备了MH和不同目数的HM进行复配,并将其添加到PVC改性线缆中探究其燃烧性能和抑烟性能,同时对其热稳定性进行了验证,探索了一条综合应用成本较低的应用道路。通过扫描电子显微镜(SEM)、动态光散射(DLS)仪、比表面积仪等设备对MH和不同目数HM的粒度、表面形貌等粉体指标进行了检测,并借助极限氧指数(LOI)仪、力学试验机、烟密度测试箱、热重(TG)分析仪等设备对PVC改性线缆的阻燃性能、力学性能、烟密度等级和热稳定性性能等进行了测试,探讨了MH复配不同目数HM后在PVC改性线缆中的应用可能。

1 实验部分

1.1 主要原料

HM粉:HM-2000,工业级,粉体2000目(6.5 μm),江西广源化工有限责任公司;

HM粉:HM-3000,工业级,粉体3000目(5 μm),江西广源化工有限责任公司;

HM粉:HM-6000,工业级,粉体6000目(2 μm),江西广源化工有限责任公司;

超细MH粉:MH-6000,工业级,粉体6000目(2 μm),江西广源化工有限责任公司;

PVC:SG5,甘肃银达化工有限公司;

邻苯二甲酸二辛酯(DOP):化学纯,上海麦克林生化科技有限公司;

碳酸钙:工业级,粉体粒度2.5~8.5 μm,广东连州广源碳酸钙有限责任公司;

钙锌复合稳定剂:HL-45,工业级,石家庄聚源丰化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

激光粒度仪:MS-3000E,英国马尔文公司;

比表面积仪:NOVE-2000E,美国康塔仪器有限公司;

开炼机:KY-3203,东莞市厚街开研机械设备厂;

模压成型机:KY-3201-A,东莞市厚街开研机械设备厂;

LOI测试仪:JF-5,承德市金建检测仪器有限公司

司;

烟密度测试仪:ATS-JCY-03,上海埃提森仪器科技有限公司;

SEM:SU8010,日本日立公司;

TG分析仪:TGA/DSC 3+,瑞士梅特勒-托利多国际有限公司;

万能力学试验机:UTM-1422,承德市金建检测仪器有限公司;

显微拉曼光谱仪:HORIBA LabRAM Aramis,法国HORIBA Scientific公司。

1.3 试样制备

改性PVC线缆的制备。称取50份的PVC、25份的DOP、2份的钙锌复合稳定剂、0.5份的硬脂酸、30份的碳酸钙以及按照表1称取不同份数超细MH(MH-6000)和不同目数的HM(HM-2000、HM-3000、HM-6000),在高速搅拌机中预混均匀,之后利用双辊开炼机在170℃混炼7 min,将混合物料进行模压成型,保持模压温度为170℃,成型5 min,控制背压为10 MPa,再进行冷压,并根据测试所要求裁切成标准试样,用于后续测试。

表1 改性PVC线缆的物料配方

Tab. 1 Material formula of modified PVC cable material

Samples	MH amount/phr	HM amount/phr	HM trade mark
1 [#]	0	0	—
2 [#]	15	15	HM-2000
3 [#]	10	20	HM-2000
4 [#]	20	10	HM-2000
5 [#]	15	15	HM-3000
6 [#]	10	20	HM-3000
7 [#]	20	10	HM-3000
8 [#]	15	15	HM-6000
9 [#]	10	20	HM-6000
10 [#]	20	10	HM-6000

1.4 性能测试

粒径分布:激光颗粒分布测量仪测量粉体的粒径及其分布;

残炭分析:采用ROMAN仪对样品进行分析,样品涂覆在载玻片上,扫描次数为3次,功率为20 mW,此外,还采用了EDS能谱对残炭表面部分区域进行了面扫模式,判断其表面部分元素的分布状态;

形貌分析:将样品充分研磨并分散在导电胶上进行喷金处理,采用SEM观察样品的表面形貌,加速电压为2 kV;

比表面积:采用比表面积仪采用经典比表面法

测试;

吸油量:按照GB/T5211.15-2014测试;

TG分析:在氮气气氛下,取约5~10 mg的试样放置于坩埚中,再以15℃/min的速率升温至800℃,记录粉体的热失重过程;

力学性能测试:按照GB/T 1040.1-2018进行试样切割,拉伸试样尺寸为150 mm×10 mm×5 mm,拉伸速率为50 mm/min;

LOI测试:按照GB/T2406.2-2009测试;

烟密度测试:采用烟密度测试仪按照GB/T 8627-2007测试;

拉曼光谱测试:用拉曼光谱仪在532 nm激发下测试。

2 结果与讨论

2.1 MH和不同目数HM的表征

作为两种最具代表性的无机粉体,MH和不同目数的HM不仅可以作为传统无机填料应用在聚合物起到一定的增强作用,这两者还在抑烟和阻燃性功能方面扮演着重要的角色,两者在化学结构上均属于不同的碱性镁盐,其填充改性PVC线缆不仅可以有效增强复合软材的力学性能,还能改善复合软材的燃烧性能,但是,这些性能的提升均与各自的微观形貌密切相关。基于此,通过SEM对这两种无机矿物粉体进行检测,具体表观形貌如图1所示。从图1a可以看出,MH呈现出无规则颗粒,这可能是由于物理研磨过程中破坏了其片层结构,从图1b、图1c和图1d可以看出,随着HM的目数逐渐增大,粉体的表观粒径呈现下降的趋势,当HM的目数达到6 000目(2 μm)时,其表观粒度下降明显,这主要

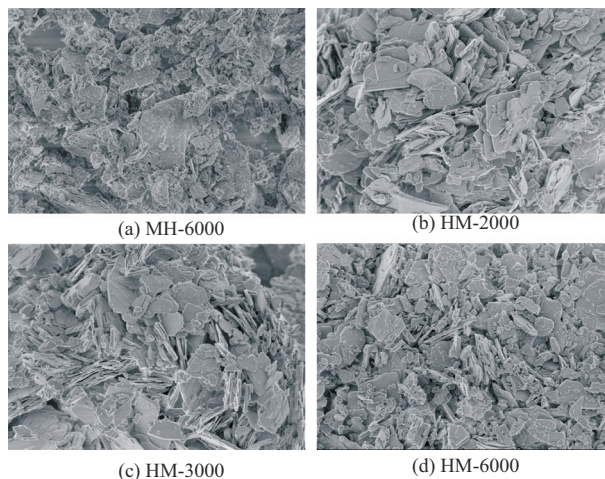


图1 MH以及不同目数HM粉的SEM图

Fig. 1 SEM images of MH and various meshes of HM powders

归结于物理高速研磨和风选分级使得无机矿物粉体的表观粒度微纳化。

表2列出MH和不同目数HM的粉体颗粒各种性能测试值,主要包括中位粒径(D_{50})和累积分布达到97%所对应的粒径(D_{97})、比表面积、白度和吸油值。由于物理法多次研磨并伴随着风选分级,MH的 D_{50} 已经低至1.90 μm ,比表面积大幅上升,达到18.53 m^2/g ,其吸油值也控制在34 $\text{mL}/100\text{ g}$;另一方面,随着HM目数的增加,可以发现HM的 D_{50} 和 D_{97} 粒径逐渐下降,HM-2000的 D_{50} 达到了4.11 μm ,其 D_{97} 甚至已接近18 μm ,相比之下,HM-3000的 D_{50} 已降至3.64 μm 附近,其 D_{97} 也已下降至16.73 μm ,在比表面积方面,从9.16 m^2/g 上升至10.06 m^2/g ,随着目数进一步增大,HM-6000的 D_{50} 和 D_{97} 均下降至1.98 μm 和14.27 μm ,相比HM-2000, D_{50} 和 D_{97} 的降幅达到了107.6%和24.3%,此外,HM-6000的比表面积达到了15.32 m^2/g ,相比HM-2000,其涨幅达到了67.2%,可见物理法研磨对粉体粒度、比表面积的提升十分显著。对比MH粉体和各HM粉体,可见HM粉体的白度均比较高,这是HM的突出优势之一;在吸油值方面,MH粉体的吸油值均比HM粉体的低,表明MH粉体在加工过程中对助剂的吸附远低于HM各类粉体。同时,随着HM目数的增加,HM粉体的吸油值也呈现出一定的上升趋势,这可能和高目数HM具有更大的比表面积有关。综上,MH在粒度控制和吸油值方面更有优势,HM在白度上更有优势。

表2 MH和不同目数HM粉体的性能指标

Tab. 2 Performance indicators of MH and HM powders with different mesh sizes

Types	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{97}/\mu\text{m}$	Specific surface area/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Whiteness/ Degree	Oil absorption value/ [$\text{mL}\cdot(100\text{ g})^{-1}$]
MH-6000	1.90	4.82	18.53	92.0	34
HM-2000	4.11	17.75	9.16	96.0	54
HM-3000	3.64	16.73	10.06	96.1	57
HM-6000	1.98	14.27	15.32	95.2	58

2.2 改性PVC线缆的物理性能

当把上述无机矿物粉体复配添加到PVC基体中,制备成改性PVC线缆,测试了其LOI、拉伸强度、硬度、最大烟密度和烟密度等级,所得结果列于表3。从表3的LOI测试结果可以看出,当MH-6000

复配不同目数的HM后,改性PVC线缆的LOI有显著的上升,进一步地,当MH-6000复配相同份数的HM粉体时,其LOI对比其他复配相同目数的HM粉体提升最为显著,如2[#]、5[#]和8[#]试样的LOI值均为同组最大值,此外,随着复配HM目数的增加,改性PVC线缆的LOI呈现出一定的上升趋势,这可能是由于复配的HM目数增加可以有效提升无机矿物粉体在PVC基体中的分散性,对于燃烧时发挥阻燃效能有较好的促进作用;在拉伸强度方面,添加了无机矿物粉体后,改性PVC线缆的拉伸强度均有不同程度的提升,对比之下,可以发现当20份的MH-6000复配10份不同目数的HM时,其拉伸强度在同目数组里达到最佳,表明MH更有利于提升线缆的拉伸强度;对比线缆的硬度值可以发现,当添加了多种无机矿物粉体后,线缆的硬度均有一定程度的上升,但是对HM的目数不敏感,2[#]~10[#]试样的硬度相近;更关键的是,在最大烟密度和烟密度等级方面,4[#]、7[#]、10[#]的最大烟密度和烟密度等级为复配相同目数HM的测试组里最佳,此时,均为20份的HM复配10份的MH,说明HM在抑烟方面比MH更佳;此外,随着复配HM粉体目数的增加,线缆的最大烟密度和烟密度等级体均呈现出显著下降的状态(最大烟密度最大下降了33.6%,烟密度等级最大下降了42.9%),这可能是由于HM的目数上升可以有效促进无机矿物粉体在基体中的分散性,而且HM在燃烧过程中不仅能产生大量的水蒸气,还能释放大量的二氧化碳,这些不燃性分子的释放不仅可以吸收大量的热量,还能有效稀释燃烧产生的降解分子碎片,同时还能够将过程中释放的HCl溶解在雾化水中,大幅降低有毒气体的释放,即最大烟密度和烟密度等级大幅下降。综上,HM在提升改性PVC线缆的阻燃性方面较佳,MH在提升线缆的最大烟密度和烟密度等级方面较佳,因此,当添加15%的HM粉体和复配15%的MH-6000粉体在多种性能方面达到最优选,各方面性能较为均衡。

2.3 改性PVC线缆的热稳定性分析

通过TG分析仪分别对优选的2[#]、5[#]和8[#]试样的热性能进行了详细研究(其中1[#]作为对照组),测试结果如图2所示,量化数据列于表4,主要包括初始热失重温度($T_{5\%}$)和热失重50%时所对应的温度($T_{50\%}$)、第一阶段最大分解速度所对应的温度($T_{1\text{max}}$)、第二阶段最大分解速度所对应的温度($T_{2\text{max}}$)以及在

表3 改性PVC线缆的物理性能测试
Tab. 3 Physical performance testing of modified
PVC cable materials

Sample	LOI/%	Tensile strength/MPa	Hardness(D)	Maximum smoke density/%	Smoke density rank
1 [#]	24.0	5.78	91.2	93.43	88.17
2 [#]	25.8	6.04	93.5	68.80	53.17
3 [#]	25.1	5.98	93.0	69.58	55.23
4 [#]	25.4	6.31	93.0	65.20	51.35
5 [#]	26.2	6.18	93.5	66.87	52.78
6 [#]	25.3	6.02	93.5	67.92	53.88
7 [#]	25.6	6.26	93.0	64.93	52.25
8 [#]	26.5	6.41	93.5	63.02	51.92
9 [#]	25.5	6.32	93.5	64.47	49.12
10 [#]	26.0	6.55	93.0	62.05	50.31

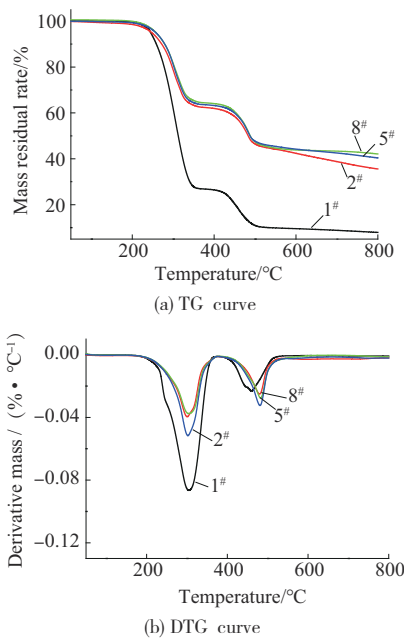


图2 1[#],2[#],5[#],8[#]的改性PVC线缆的TG曲线和DTG曲线
Fig. 2 Pyrolysis and mass loss rate curve of modified PVC cable materials in sample 1[#],2[#],5[#],8[#]

表4 1[#],2[#],5[#],8[#]的改性PVC线缆的热分析测试结果
Tab. 4 Thermal analysis test results of modified PVC cable materials in sample 1[#],2[#],5[#],8[#]

Sample	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{1\max}/^{\circ}\text{C}$	$T_{2\max}/^{\circ}\text{C}$	Char residue at 600 $^{\circ}\text{C}/\%$	Char residue at 800 $^{\circ}\text{C}/\%$
1 [#]	245.1	312.3	305.2	459.3	9.5	7.9
2 [#]	247.5	483.2	301.2	481.7	42.3	35.6
5 [#]	255.3	486.1	302.8	480.9	44.2	40.4
8 [#]	258.5	488.7	310.3	480.3	43.8	42.1

600 $^{\circ}\text{C}$ 以及800 $^{\circ}\text{C}$ 下的质量保持率。从图2a和图2b所得数据可以看出,改性PVC线缆主要分两个阶段降解,第一个阶段主要在200~400 $^{\circ}\text{C}$ 之前发生,第二阶段主要在400~500 $^{\circ}\text{C}$ 之间,添加了无机矿物粉

体之后,也主要集中在这两个温度区间发生热解。因此,在DTG曲线中也呈现出典型的2个峰形,表明主要降解区间集中在上述两个区间内。具体地,未添加无机矿物粉体之前,改性PVC线缆的 $T_{5\%}$ 为245.1 $^{\circ}\text{C}$, $T_{50\%}$ 为312.3 $^{\circ}\text{C}$,添加了无机矿物粉体之后,其 $T_{5\%}$ 上升显著,且随着复配HM的目数增大而逐渐上升,最大上升了5.3%, $T_{50\%}$ 同样也上升显著,最大上升了56.5%;另一方面,在添加了无机矿物粉体之后(复配低目数的HM时), $T_{1\max}$ 有一定的下降,当复配了高目数的HM-6000后, $T_{1\max}$ 则上升显著,相比之下,在添加了无机矿物粉体之后, $T_{2\max}$ 则呈现出较为显著的上升趋势,这可能是因为较低目数的HM在线缆中的分散不均匀,难以实现均衡的分散性,而第一阶段热解主要是聚合物分子链中的一些稳定性较差的化学键发生断裂以及HM的结晶水开始分解,使得质量保持率急剧下降,而第二阶段则主要归因于聚合物的热解,而无机矿物粉体的复配添加使得聚合物的热解温度上升,表明无机矿物粉体复配添加有利于提升改性PVC线缆的热稳定性,这一现象在复配高目数的HM-6000时尤为显著, $T_{1\max}$ 最大上升了1.6%, $T_{2\max}$ 最大上升了4.6%。上述现象在DTG曲线也可以得到证明,第一阶段的峰值大于第二阶段的峰值,这表明第一阶段的失重速率较快,质量损失速率较快且热解幅度更大,而无机矿物粉体MH和HM也恰好在这一温度区间发生了部分热解,产生水蒸气时还能释放出大量的二氧化碳,吸收热量的同时也可稀释聚合物的分子热解碎片,此外,MH和HM在热解过程中还能转变成难燃的MgO附着在聚合物表面,有利于增强凝聚相的抗热流、气流、质流冲击效应,强化燃烧炭层的稳定性,即同时在气相和凝聚相协同发挥效应,提升聚合物的热稳定性。相比之下,第二阶段的降解速率则相对缓和,这表明在MH和HM的复配能够有效迟滞聚合物的热解,而且当复配HM的目数越高时,这种迟滞效应越明显,表明高目数HM可以促进无机矿物粉体在改性PVC线缆基体中的分散,对于热稳定性也有较好的提升作用。进一步,通过量化数据可以看出,对比各试样在600 $^{\circ}\text{C}$ 和800 $^{\circ}\text{C}$ 的残炭可以看出,添加了复配的MH和HM粉体后,整体热解残炭大幅上升(600 $^{\circ}\text{C}$ 时,最大接近3.6倍,800 $^{\circ}\text{C}$ 时,最大4.3倍),且随着HM目数的增加,最终残炭率有一定程度的提升。这些现象均表明随

着无机矿物粉体的加入,可以有效迟滞聚合物基体的热解,且显著促进聚合物的成炭,使得多个关键温度指标呈现出典型的上升现象,最终的质量保持率也大幅上升。

2.4 燃烧残炭研究

通过拉曼光谱来研究添加了多种镁盐矿物粉体的改性PVC线缆燃烧之后所得炭层的有序化程度,具体结果如图3所示。在 $1\,350\text{ cm}^{-1}$ 的D峰和在 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 的G峰强度比值(I_D/I_G)可以用于表示所得炭层的有序化程度。当复配的HM目数逐渐增大,改性PVC线缆残炭的 I_D/I_G 比值从1.50下降至0.90,表明残炭的有序化程度越来越高,复配的HM的目数越高可以有效促进残炭有序化程度的提升,能够

有效提升残炭的结构稳定性,对于热流、质流、气流的抵抗有显著的促进作用,有效促进凝聚相的物理阻隔性提升。

此外,还利用SEM和EDS考察了残炭的表面形貌以及表面元素的分布状态,具体结果如图4所示。对比图4a、图4b和图4c可见,图4a中的残炭表面还存在少许细微孔洞,图4b中可见残炭表面并不平滑连续,图4c中的残炭则表现致密且连续,表明随着复配HM目数的增大,高目数HM和MH可以有效提升残炭表面的完整性和连续性,使得炭层表面更为细密和平滑,对于燃烧过程中的热流、质流和气流阻隔有更好的物理切断效果,即能够在凝聚相中起到更佳的阻燃作用。不仅如此,EDS能谱显示随着复配HM目数的逐渐增大,高目数HM和MH协同可以有效改善表面O元素和Mg元素的相对含量,其数据见表5。从表5也可以看出,8#比2#和5#残炭试样的O元素和Mg元素方面均占优势,表明更高目数的HM和MH复配能够使得燃烧进程中更多的MgO被气流、质流和热流带至表面,起到一定的辅助增强炭层的效果。综上,试样残炭的微观形貌与所测得LOI、最大烟密度的测试结果相吻合,与拉曼光谱的测试结果也相符合,进一步验证了复配高目数HM后能够在燃烧进程中促进提升炭层结构的稳定性和提高炭层的物理阻隔性,对于阻隔气流、质流和热流的传递有较大帮助;同时,也说明无机矿物粉体的小尺寸粒径和高比表面积可显著改善多种镁盐粉体在聚合物基体中的分散效果,对于改性PVC线缆的阻燃和抑烟特性也有较好的提升效果;从环保角度看,复配高目数的HM和MH可有效稀释和缓解燃烧过程中释放的有毒性气体,以及有效抑制燃烧过程中的烟气释放量。

3 结论

(1)通过复配物理法制备的MH和不同目数的HM用于改善改性PVC线缆的LOI和抑烟性能,随着复配HM目数的增大(超细化),阻燃和抑烟效果提升显著,当分别复配MH和HM(6 000目)时,LOI最大提高了10.4%,最大烟密度和烟密度等级分别下降了33.6%和42.9%。

(2)对于改性PVC线缆的热稳定性也有显著的提升效果,具体体现在热失重5%和50%所对应的温度($T_{5\%}$, $T_{50\%}$)、第一阶段最大分解温度($T_{1\max}$)、第二阶段最大分解温度($T_{2\max}$)均有较为明显的提升,在

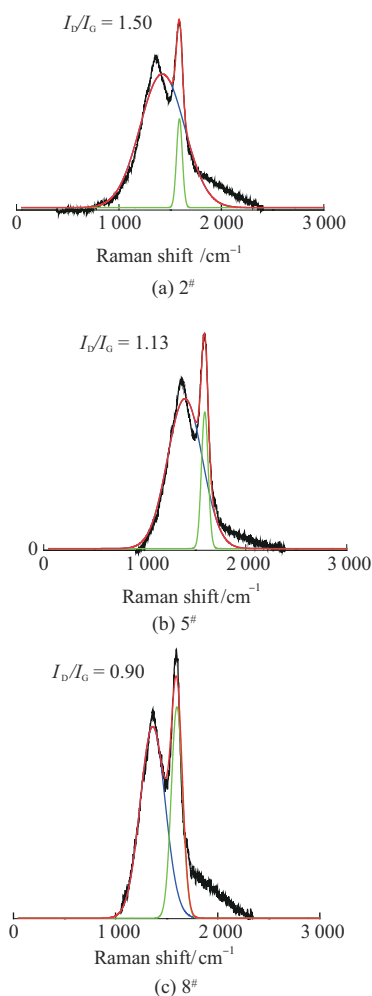


图3 各改性PVC线缆试样燃烧残炭的拉曼光谱 (蓝线代表D峰的拟合曲线,绿线代表G峰的拟合曲线,红线代表D峰和G峰的共同拟合曲线)

Fig. 3 Raman spectra of carbon residues from combustion of modified PVC cable samples (Blue line represents the fitting curve of the D peak, the green line represents the fitting curve of the G peak, and the red line represents the common fitting curve of the D and G peaks)

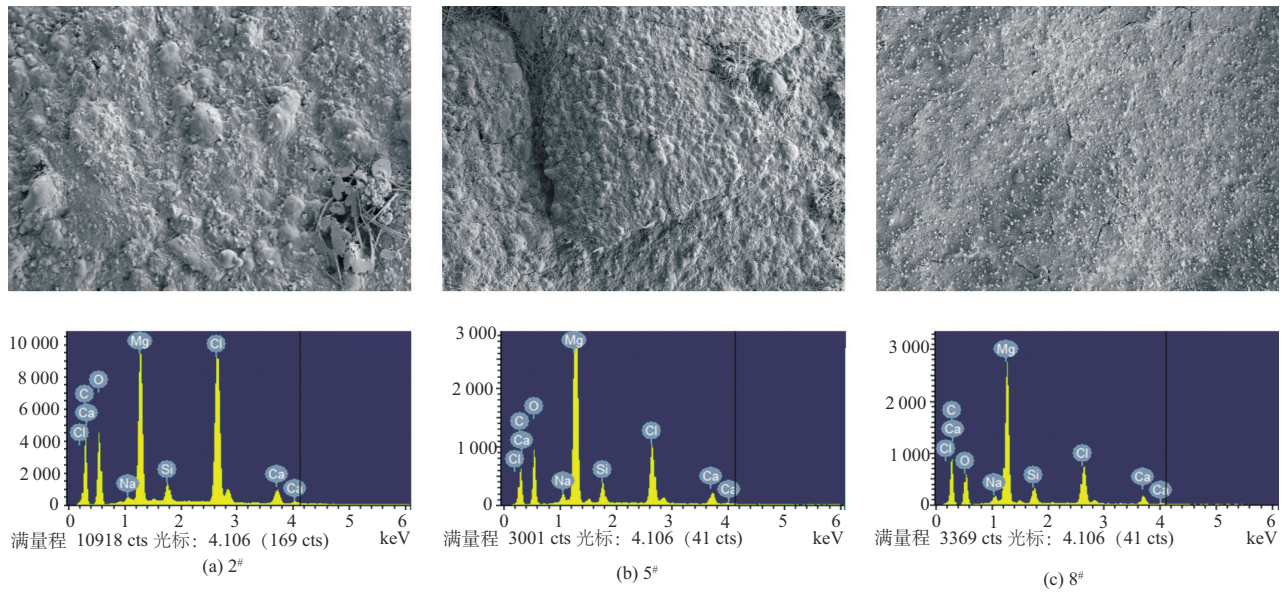


图4 改性PVC线缆燃烧后的残炭形貌及EDS能谱

Fig. 4 Morphology and EDS of carbon residue after combustion of modified PVC cable materials

表5 改性PVC线缆残炭表面主要元素相对含量

Tab. 5 Relative content of main elements on the surface of carbon residue from Modified PVC cable materials combustion

Sample	C	O	Mg	Cl
2 [#]	45.2	22.3	6.8	8.2
5 [#]	42.3	25.5	7.8	6.8
8 [#]	41.2	27.4	8.1	3.2

600 °C和800 °C的残炭率均能得到大幅提升,最大分别提升了3.6倍和4.3倍。

(3)复配6 000目的MH和HM粉体后,能够有效改善残炭的有序化结构,对于炭层的稳定性有显著的提升效果,能够有效改善炭层阻隔气流、质流和热流的效果,通过对残炭炭层表面形貌和元素分析发现,高目数的HM和MH可以进一步改善炭层的连续性和致密性,有效抑制有毒有害气体的释放,促进更多的MgO在炭层表面凝聚,强化炭层的物理阻隔性。

参考文献

[1] 应文豪. 新能源车充电线缆用改性SEBS材料的制备与研究[D]. 广州:华南理工大学,2019.
YING Wenhao. Preparation and research of modified SEBS materials for charging cable of alternative fuel vehicle[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.

[2] VALLEM V, SARGOLZAEIAVAL Y, OZTURK M, et al. Energy harvesting and storage with soft and stretchable materials[J]. Advanced Materials, 2021, 33. DOI:10.1002/adma.202004832.

[3] CHANG Jian, HUANG Qiyao, GAO Yuan, et al. Pathways of developing high-energy-density flexible lithium batteries[J].

Advanced Materials, 2021, 33. DOI:10.1002/adma.202004419.

[4] ZHAO Kun, SUN Wanru, ZHANG Xueting, et al. High-performance and long-cycle life of triboelectric nanogenerator using PVC/MoS₂ composite membranes for wind energy scavenging application[J]. Nano Energy, 2022, 91. DOI: 10.1016/j.nanoen.2021.106649.

[5] HE Xing, ZHONG Lei, QIU Xueqing, et al. Sustainable polyvinyl chloride derived soft carbon anodes for potassium-ion storage: electrochemical behaviors and mechanism[J]. ChemSusChem, 2023. DOI:10.1002/cssc.202300646.

[6] 姜冬,程格格,刘杰. PVC/GR/SiO₂电缆套的制备和阻燃性能研究[J]. 塑料科技, 2021, 49(5):31-34.
LOU Dong, CHENG Gege, LIU Jie. Preparation and flame retardant properties of PVC/GR/SiO₂ cable sleeves[J]. Plastics Science and Technology, 2021, 49(5):31-34.

[7] 白仁斗,黄潇,唐菲,等. 锡基氢氧化镁对软质PVC阻燃性能影响研究[J]. 云南化工, 2021, 48(5):46-48.
BAI Rendou, HUANG Xiao, TANG Fei, et al. Study on the effect of tin based magnesium hydroxide on the flame retardancy of soft PVC [J]. Yunnan Chemical Industry, 2021, 48(5):46-48.

[8] 胡玲. 综合性能优良的阻燃PVC电缆料研究[J]. 冶金与材料, 2020, 40(4):49-50.
HU Ling. Research on flame retardant PVC cable materials with excellent comprehensive performance[J]. Metallurgy and Materials, 2020, 40(4):49-50.

[9] HOLDER K M, SMITH R J, GRUNLAN J C. A review of flame retardant nanofilms prepared using layer-by-layer assembly of polyelectrolytes[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52: 12 923 - 12 959.

[10] WANG Xuan, CAI Wei, YE Daolin, et al. Bio-based polyphenol tannic acid as universal linker between metal oxide nanoparticles

- and thermoplastic polyurethane to enhance flame retardancy and mechanical properties[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 224. DOI:10.1016/j.compositesb.2021.109206.
- [11] QIAN Yi, ZHENG Jinying, LI Long, et al. Application of the synergistic flame retardant europium hydrotalcite/graphene oxide hybrid material and zinc borate to thermoplastic polyurethane[J]. *RSC Advances*, 2021, 11:21 073–21 083.
- [12] KIM H, KIM J, JEONG W. Study on the flame retardancy and hazard evaluation of poly(acrylonitrile-co-vinylidene chloride) fibers by the addition of antimony-based flame retardants[J]. *Polymers*, 2022, 14. DOI:10.3390/polym14010042.
- [13] SHI Huili, ZHAO Wenjing, ZHAO Xiaowei, et al. Fabrication of bismuth oxychloride nanosheets decorated with chitosan and phytic acid for improvement of flexible poly(vinyl chloride) flame retardancy[J]. *Fibers and Polymers*, 2021, 22:2 656–2 663.
- [14] XU Jingshui, YANG Haiying, LUO Zibo, et al. Synergistic effects of core@double-shell structured magnesium hydroxide microcapsules on flame retardancy and smoke suppression in flexible poly(vinyl chloride)[J]. *RSC Advances*, 2022, 12:2 914–2 927.
- [15] MORGAN A B, MUKHOPADHYAY P. A targeted review of bio-derived plasticizers with flame retardant functionality used in PVC [J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57:7 155–7 172.
- [16] 李建军, 欧育湘. 阻燃理论[M]. 北京: 科学出版社, 2013:1–225.
LI Jianjun, OU Yuxiang. *Flame retardant theory*[M]. Beijing: Science Press, 2013:1–225.
- [17] 吴平飞, 钟晨, 李宇剑, 等. 水镁石基阻燃纸的应用研究[J]. *中华纸业*, 2023, 44(16):30–33.
WU Pingfei, ZHONG Chen, LI Yujian, et al. Research on the application of magnesite based flame retardant paper[J]. *Paper Industry*, 2023, 44(16):30–33.
- [18] 何俊杰, 程煜, 张鑫, 等. 水菱镁石-Mg(OH)₂ 协同聚乙烯阻燃复合材料的性能与分解行为[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(12): 2 674–2 680.
HE Junjie, CHENG Yu, ZHANG Xin, et al. Performance and decomposition behavior of magnesite-Mg(OH)₂ synergistic polyethylene flame retardant composite material[J]. *Journal of Composite Materials*, 2017, 34(12):2 674–2 680.