

阻燃 EVA/油田污泥/石墨复合材料的性能研究

钱 翌*, 周绍杰, 李姗姗, 武 洋
(青岛科技大学环境与安全工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:以富含碳酸钙的油田污泥为阻燃添加剂,采用熔融共混的方法制备了乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)/油田污泥(OS)/石墨(GP)复合材料,并通过锥形量热仪测试及极限氧指数(LOI)和烟密度测试等手段研究了其阻燃、抑烟性能。结果表明,EVA/OS/GP复合材料的阻燃、抑烟性能明显优于纯EVA和EVA/OS复合材料。当OS和GP的质量分数分别为41%、9%时,EVA/OS/GP复合材料的热释放速率最低,其热释放速率峰值仅为229.8 kW/m²,LOI可达25.3%,并且在点火条件下,其比光密度一直保持在14%以上,抑烟效果最佳。

关键词:阻燃;乙烯-醋酸乙烯共聚物;油田污泥;石墨

中图分类号:X741

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)02-0107-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.02.024

Flame-retardant properties of ethylene-vinylacetate/oil sludge/graphite powder composites

QIAN Yi*, ZHOU Shao-jie, LI Shan-shan, WU Yang

(College of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Ethylene-vinyl acetate (EVA)/oil sludge (OS)/graphite powder (GP) composites are prepared by melt blending method using CaCO₃ containing oil sludge as the main materials. Flame retardant and smoke suppression properties of the products are characterized using cone calorimetry test, limiting oxygen index (LOI), smoke density test, and so on. The results show that the flame retardant and smoke suppression properties of the EVA/OS/GP composites are better than those of EVA and EVA/OS composites. The heat release rate of the EVA/OS/GP composites containing 41wt% OS and 9 wt% GP is the lowest among all the samples, with the peak heat release rate as 229.8 kW/m². Its LOI value is as high as 25.3%. The smoke density test shows that the specific optical density of the composites containing 41 wt% OS and 9 wt% GP is maintained above 14% under the pilot flame, exhibiting best smoke suppression effect.

Key words: flame retardant; ethylene-vinyl acetate; oil sludge; graphite powder

高分子材料因其性能优异、价格低廉而被广泛地应用于建筑、家电、信息产业等领域^[1-2],但是绝大多数高聚物易燃,容易发生火灾,给环境、经济以及人身安全等造成巨大的损失^[1,3-4]。近些年,将阻燃剂以物理方式分散于高分子材料中而赋予其阻燃性能的研究较多^[2]。Jiao等^[5]研究了乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)/氢氧化铝/二氧化硅复合材料的阻燃性能。结果表明,二氧化硅可以减少氢氧化铝的添加量,提高复合材料的阻燃性能。此外,还有学者将固体废弃物用于阻燃高分子材料。Soyama等^[6]研究了粉煤灰对聚碳酸酯的阻燃效果。结果表明,粉煤灰可以明显提高聚碳酸酯的阻燃性能。

Jia等^[7]研究了石墨(graphite powder, GP)和赤泥基水滑石对EVA的协同阻燃效果。结果表明,GP可以提高复合材料的阻燃性能,降低水滑石的添加量。油田污泥(oil sludge, OS)作为另一种固体废弃物,将其及复配体系(OS/GP)用于阻燃EVA的研究却较少。

OS产生于原油开采、油气集输、炼制、贮存及含油污水处理过程中,是石油工业的副产品^[8-9]。据报道,全世界OS年产量高达6000多万t,并且随着石油工业步伐的加快,OS总产量还将持续增加^[8-10]。大量的油田污泥不仅占用土地资源,而且污染地表水、大气以及危害人体健康^[11-12],已被列

入《国家危险废弃物目录》^[13-14]。笔者以富含 CaCO_3 的油田污泥为原料,采用熔融共混的方法制备了 EVA/OS/GP 复合材料,并通过锥形量热仪测试(CCT)及极限氧指数(LOI)、烟密度测试(SDT)等手段研究了其阻燃、抑烟性能,以期 OS 的综合利用开拓一条新途径。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

EVA(含质量分数 18% VA),北京东方石化公司生产;石墨粉(粒径 $\leq 30 \mu\text{m}$),上海华谊集团华原化工有限公司生产;OS(中原油田)取回后先烘干,再球磨过 200 目筛(约 $75 \mu\text{m}$),得到超细化 OS(下文提到的 OS 均为超细化 OS)。

DHG-9070A 型恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备制造公司生产;QM-3SP2 型行星式球磨机,南京大学仪器厂生产;D/MAX/2500PC 型 X 射线衍射仪,日本理学株式会社生产;X(S)N 型密炼机,东莞正工仪器设备有限公司生产;XW-221C 型精密压片机,东莞正工仪器设备有限公司生产;HC-2 型氧指数测定仪,江宁分析仪器公司生产;Stanton Redcroft 型锥形量热仪,英国 Stanton Redcroft 公司生产;JQMY-2 型塑料烟密度测试仪,英国剑桥仪器公司生产。

1.2 材料表征

在室温下,用 D/Max. rA 转靶 X 射线衍射仪对 OS 进行结构表征。衍射采用的入射线是铜靶产生的 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线,石墨单色器,波长为 1.5418 \AA ,衍射角 $2\theta = 5 \sim 65^\circ$,扫描速度为 $0.0167(^\circ)/\text{s}$ 。

1.3 样品的制备

(1)称取适量 EVA 树脂置于密炼机中(120°C 、 30 r/min),待其完全熔融后,依据表 1 所示的配方称取一定量的 OS 和 GP 分别加入到密炼机中密炼 15 min 后,即得 EVA/OS/GP 复合材料。

表 1 EVA/OS/GP 复合材料配方 %

样品	$w(\text{EVA})$	$w(\text{OS})$	$w(\text{GP})$
EVA	100.0	0	0
EVA1	50.0	50.0	0
EVA2	50.0	49.0	1.0
EVA3	50.0	47.0	3.0
EVA4	50.0	45.0	5.0
EVA5	50.0	43.0	7.0
EVA6	50.0	41.0	9.0

(2)取适量复合材料置于模具中,用压片机在 140°C 、 10 MPa 条件下热压 10 min,然后在相同压力下冷压 5 min,取出样品,并裁剪成实验所需尺寸。

1.4 样品的性能测试

1.4.1 锥形量热仪测试

依据标准 ISO 5660,用辐射功率为 50 kW/m^2 的锥形量热仪对尺寸为 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的样品进行燃烧性能测试。

1.4.2 极限氧指数测试

依据标准 ASTM D 2863,用极限氧指数仪对尺寸为 $100 \text{ mm} \times 6.5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的样品进行燃烧性能测试。

1.4.3 抑烟性能测试

依据标准 ISO 5659-2(2006),用辐射功率为 25 kW/m^2 的塑料烟密度测定仪对同一样品($75 \text{ mm} \times 75 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$)在点火与不点火条件下分别进行抑烟性能测试。

2 结果与讨论

2.1 材料表征结果

OS 的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出,OS 的 XRD 谱图中出现了 CaCO_3 的特征衍射峰(012)、(104)、(110)、(113)、(202)、(024)、(116)、(122)、(214)、(300)^[15-16],并且特征峰尖锐,基线平稳,说明实验所用油田污泥含有大量的 CaCO_3 。

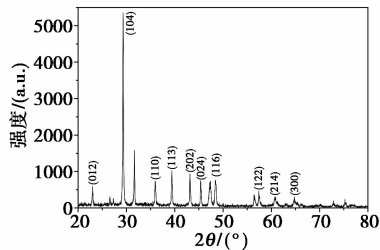


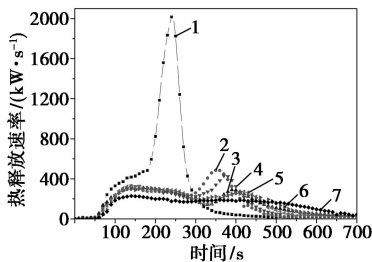
图 1 含碳酸钙油田污泥的 XRD 图

2.2 EVA/OS/GP 复合材料的 CCT 测试

2.2.1 热释放速率

EVA/OS/GP 复合材料的热释放速率(HRR)曲线如图 2 所示,EVA/OS/GP 复合材料的 CCT 测试数据如表 2 所示。从图 2 和表 2 可以看出,纯 EVA 的 HRR 曲线非常尖锐,其热释放速率峰值(PHRR)高达 2016.5 kW/m^2 ,说明纯 EVA 燃烧的比较剧烈,属于易燃材料。向 EVA 中添加 OS 后,EVA1 的 HRR 曲线明显降低,其 PHRR 为 489.7 kW/m^2 ,相比

EVA下降了75.7%,这是由于OS中含有大量的 CaCO_3 ,可以大大降低燃烧热,并且 CaCO_3 受热可以分解成 CO_2 ,稀释可燃气体和氧气,说明含 CaCO_3 油田污泥具有一定的阻燃作用。向EVA中同时添加OS和GP后,EVA/OS/GP复合材料(EVA2-EVA6)的HRR曲线进一步降低。其中,EVA6的阻燃效果最佳,燃烧时间最长,其PHRR仅为 229.8 kW/m^2 ,相比EVA1下降了53.1%,说明GP与OS间存在协同阻燃作用。此外,由表2可以看出,与EVA1相比,EVA/OS/GP复合材料的点燃时间并没有随着GP质量分数的增加而明显增加,这说明石墨并不能明显延长复合材料的点燃时间。



1—EVA; 2—EVA1; 3—EVA2; 4—EVA3; 5—EVA4;
6—EVA5; 7—EVA6

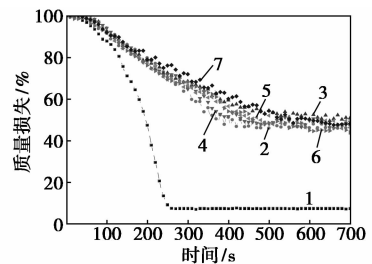
图2 EVA/OS/GP复合材料的热释放速率

表2 EVA/OS/GP复合材料的锥形量热仪相关数据

样品	PHRR/($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	总热释放/($\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	点燃时间/s
EVA	2016.5	186.0	41
EVA1	489.7	109.8	42
EVA2	325.4	119.4	34
EVA3	431.1	115.0	38
EVA4	327.4	114.9	41
EVA5	310.3	126.9	45
EVA6	229.8	111.4	42

2.2.2 质量损失

EVA/OS/GP复合材料质量(Mass)损失曲线如图3所示。从图3中可以看出,纯EVA的质量损失最快,约250s下降到最低值,说明纯EVA燃烧较快。向EVA中添加OS后,EVA1的质量损失变慢,约450s下降到最低值,说明OS具有一定的阻燃作用,与HRR结果一致。向EVA中同时添加OS和GP后,EVA2~EVA6的质量损失进一步变慢,燃烧时间延长。其中,EVA6燃烧时间最长,约700s才下降到最低值。



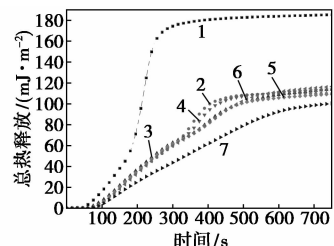
1—EVA; 2—EVA1; 3—EVA2; 4—EVA3; 5—EVA4;
6—EVA5; 7—EVA6

图3 EVA/OS/GP复合材料的质量损失

2.2.3 总热释放

总热释放(THR)曲线斜率可用于评估材料在燃烧过程中的火焰传播速率,斜率越大,火焰传播越快,材料阻燃性能越差,反之,材料阻燃性能越好^[17-18]。

EVA/OS/GP复合材料的THR曲线如图4所示。从图4可以看出,纯EVA的THR曲线斜率最大,且THR高达 186 MJ/m^2 。向EVA中添加OS后,EVA1的THR曲线斜率明显降低,说明OS可以降低火焰传播速率,提高材料的阻燃性能。向EVA中添加OS和GP后,EVA/OS/GP复合材料(EVA2~EVA6)的THR曲线斜率进一步降低,说明EVA/OS/GP复合材料燃烧较慢,这也说明EVA/OS/GP复合材料的阻燃性能优于EVA/OS复合材料。此外,由表2可以看出,EVA/OS/GP复合材料的THR高于EVA/OS复合材料,这是由于石墨本身具有可燃性,在一定程度上增加了燃烧热。



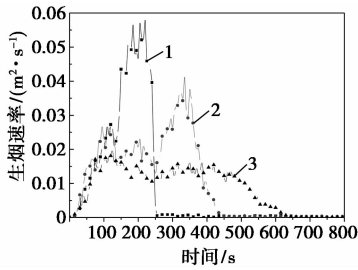
1—EVA; 2—EVA1; 3—EVA2; 4—EVA3; 5—EVA4;
6—EVA5; 7—EVA6

图4 EVA/OS/GP复合材料的总热释放

2.2.4 生烟速率

EVA、EVA1、EVA6的生烟速率(SCR)曲线如图5所示。从图5可以看出,EVA、EVA1、EVA6的SCR依次降低。其中,EVA6的生烟速率峰值(PSPR)最低,仅为 $0.0202 \text{ m}^2/\text{s}$,相比EVA($0.0586 \text{ m}^2/\text{s}$)、EVA1($0.0419 \text{ m}^2/\text{s}$)分别下降了

65.5%、51.8%，说明 EVA6 的抑烟性能明显优于 EVA1 和 EVA，并且 EVA1 优于 EVA，说明 OS 与 GP 间存在有利的协同抑烟效应。



1—EVA;2—EVA1;3—EVA6

图 5 样品的生烟速率

2.2.5 炭渣的电子照片

炭渣 CCT 测试的电子照片如图 6 所示。从图 6 可以看出，纯 EVA 几乎没有任何残余。向 EVA 中添加 OS 后，EVA1 的残炭量增加，说明 OS 在燃烧时可以形成保护性炭层，对基材起到隔热隔氧的作用。向 EVA 中添加 OS 和 GP 后，EVA2 ~ EVA6 的残炭量进一步增加，并且炭层表面有轻微的膨胀，说明石墨有助于炭层的形成。此外，EVA2 ~ EVA6 的炭层

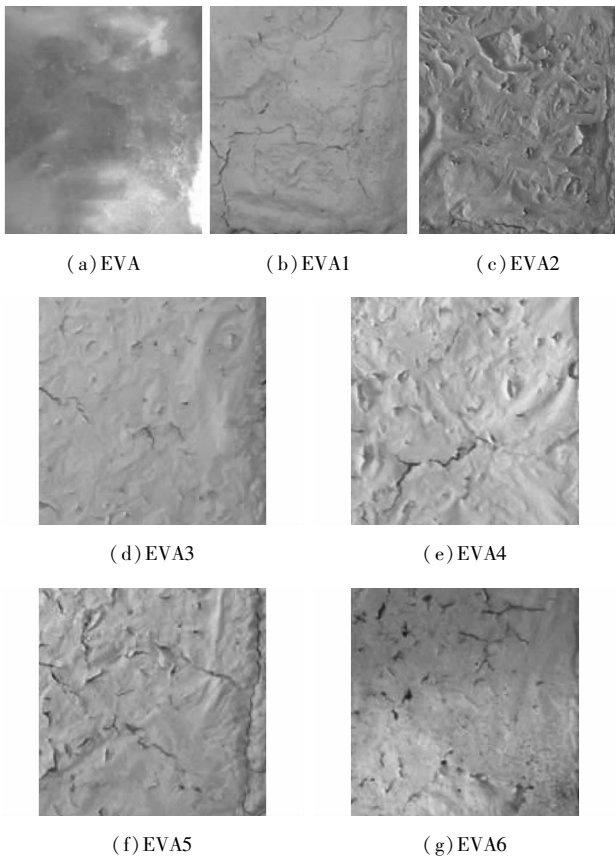


图 6 EVA/OS/GP 复合材料在锥形量热仪测试后的电子照片

表面有裂纹和气孔，这样会影响其阻燃性能。

2.3 EVA/OS/GP 复合材料的 LOI 测试

EVA/OS/GP 复合材料的 LOI 如图 7 所示。从图 7 可以看出，纯 EVA 的 LOI 值最低，仅为 19.0%，说明纯 EVA 属于易燃材料。向 EVA 中添加 OS 后，EVA1 的 LOI 增加到 23.3%，说明 OS 对 EVA 具有一定的阻燃作用。向 EVA 中同时添加 OS 和 GP 后，EVA2 ~ EVA6 的 LOI 均有不同程度的提高。其中，EVA6 的 LOI 值最大，达到 25.3%，这与 CCT 测试结果一致。EVA6 阻燃性能的提高可归因于 OS 和 GP 间的协同阻燃效应。

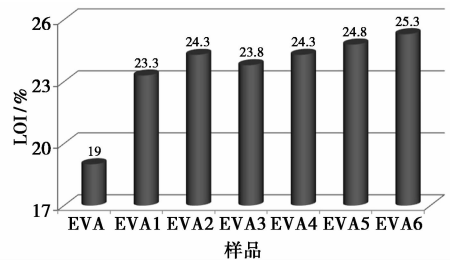


图 7 EVA/OS/GP 复合材料的 LOI 值

2.4 EVA/OS/GP 复合材料的抑烟性能

比光密度 (SOD) 可用于评估材料在燃烧过程中的生烟量，SOD 越大，生烟量越小，材料的抑烟性能越好，反之，抑烟性能越差^[19]。EVA/OS/GP 复合材料的 SOD 曲线如图 8 所示。

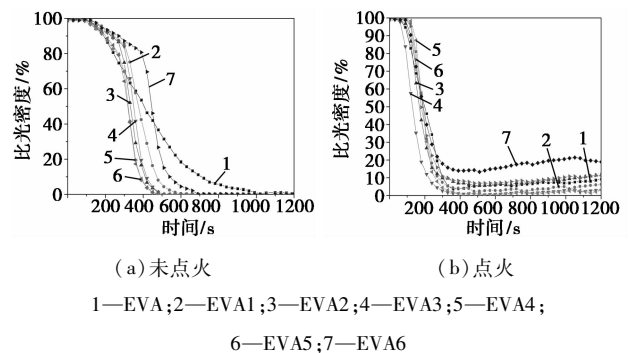


图 8 EVA/OS/GP 复合材料的比光密度

从图 8(a) 可以看出，纯 EVA 的 SOD 曲线下降较慢，约 1 000 s 时，降到最低值。向 EVA 中添加 OS 后，EVA1 的 SOD 曲线下降加快，约 600 s 时，降到最低值。向 EVA 中同时添加 OS 和 GP 后，EVA2 ~ EVA5 的下降速度进一步加快，仅 EVA6 的 SOD 曲线下降减缓，这是由于在未点火状态下，材料不能充分燃烧，增加了烟气颗粒的质量分数，导致材料的抑烟性能下降^[20]。

从图8(b)可以看出,所有样品的 *SOD* 曲线均先下降,约 350 s 时达到平衡,其中,EVA6 的 *SOD* 最高,一直保持在 14% 以上。EVA 的 *SOD* 不再继续下降是由于其燃烧殆尽,而 EVA6 是由于适量的 GP 协同 OS 在复合材料的表面形成致密的炭层,阻止了烟气的继续产生与释放,从而提高了材料的抑烟性能,这与 SPR 结果一致。

3 结论

(1) 与其他样品相比,EVA6 的热释放速率、质量损失速率均最低,其 *PHRR* 仅为 229.8 kW/m²,*LOI* 为 25.3%,表明 EVA/OS/GP 复合材料具有较好的阻燃性能。

(2) 在点火条件下,EVA6 的 *SOD* 最高,一直保持在 14% 以上,并且其 *PSPR* 仅为 0.020 2 m²/s,表明 EVA/OS/GP 复合材料具有较好的抑烟性能。

(3) 将 OS/GP 体系用于阻燃 EVA 具有可行性,并且为油田污泥的综合利用提供了新思路。

参考文献

- [1] 杨保平,陈碧碧,郭军红,等. 新型本质阻燃高分子材料研究进展[J]. 化工新型材料,2014,42(8):26-28.
- [2] 李富生,胡星琪,段明. 阻燃高分子材料及其阻燃剂研究进展[J]. 工程塑料应用,2002,30(9):56-59.
- [3] Li L, Qian Y, Jiao C M. Synergistic flame retardant effect of melamine in ethylene-vinyl acetate/layered double hydroxides composites[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 114(1):45-55.
- [4] 井蒙蒙,刘继纯,刘翠云,等. 高分子材料的阻燃方法[J]. 中国塑料,2012,02:13-19.
- [5] Jiao C M, Chen X L. Influence of fumed silica on the flame-retardant properties of ethylene vinyl acetate/aluminum hydroxide composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(3):1285-1289.
- [6] Soyama M, Inoue K, Iji M. Flame retardancy of polycarbonate enhanced by adding fly ash[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2007, 18(5):386-391.
- [7] Jia C X, Chen X L, Qian Y. Synergistic flame retardant effect of

- graphite powder in EVA/LDH composites[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2014, 43(2):46-53.
- [8] Cheng S, Wang Y, Gao N, et al. Pyrolysis of oil sludge with oil sludge ash additive employing a stirred tank reactor[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 120:511-520.
- [9] Hu G, Li J, Zeng G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 261:470-490.
- [10] 魏彦林,吕雷,杨志刚,等. 含油污泥回收处理技术进展[J]. 油田化学, 2015, 32(1):151-158.
- [11] Shen Y, Chen X, Wang J, et al. Oil sludge recycling by ash-catalyzed pyrolysis-reforming processes [J]. Fuel, 2016, 182:871-878.
- [12] Ermakov V V, Bogomolov A, Bykov D E. Oil sludge depository assessment using multivariate data analysis[J]. Journal of Environmental Management, 2012, 105:144-151.
- [13] 王志强,邢奕,洪晨,等. 油田含油污泥掺煤资源化试验研究[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(5):287-291.
- [14] Zhang K, Zhu J, Zhou Y, et al. Analysis the fry-drying process of oily sludge sample[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2014, 92:2396-2403.
- [15] Li X Q, Feng Z, Xia Y, et al. Protein-assisted synthesis of double-shelled CaCO₃ microcapsules and their mineralization with heavy metal ions [J]. Chemistry-A European Journal, 2012, 18(7):1945-1952.
- [16] Ni M, Ratner B D. Differentiating calcium carbonate polymorphs by surface analysis techniques-an XPS and TOF-SIMS study[J]. Surface and Interface Analysis, 2008, 40(10):1356-1361.
- [17] Li L, Qian Y, Jiao C M. Influence of red phosphorus on the flame-retardant properties of ethylene vinyl acetate/layered double hydroxides composites [J]. Iranian Polymer Journal, 2012, 21(9):557-568.
- [18] Qian Y, Zhu X, Li S, et al. Flame-retardant properties of ethylene-vinyl acetate/oil sludge/fumed silica composites [J]. RSC Advances, 2016, 6(67):63091-63098.
- [19] 李姗姗,陈希磊,钱翌. 以蔗渣为碳源制备膨胀型阻燃乙烯醋酸乙烯酯共聚物[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2015, 36(5):487-492.
- [20] 罗丹,颜渊巍,杨军. 膨胀阻燃 EVA 的阻燃性能及机理研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(5):75-79. ■