

水滑石及其与硅胶复配阻燃 EVA 复合材料的性能研究

钱 翌*,李少权

(青岛科技大学环境与安全工程学院,山东 青岛 266042)

摘要:以乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)为基体树脂,水滑石(LDHs)为复配阻燃剂,通过添加协效剂硅胶(SG)制得EVA/LDHs/SG复合材料。采用极限氧指数(LOI)、锥形量热仪测试(CCT)、烟密度测试(SDT)等手段对复合材料的燃烧性能和生烟性能进行了研究,并初步探讨了相应的阻燃及抑烟作用机理。LOI结果显示:ELS-4的LOI值最高达到了29.8%。CCT结果显示:复合材料相较于纯EVA热释放速率、质量损失、烟生成速率均有显著降低,体现出良好的阻燃性能。烟密度结果显示:在点火和未点火情况下,复合材料均体现出良好的抑烟性能。

关键词:乙烯-醋酸乙烯共聚物;水滑石;硅胶;阻燃;抑烟

中图分类号:Q632.52

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)10-0083-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.10.021

Flame retardant properties of EVA/LDHs/SG composites

QIAN Yi*, LI Shao-quan

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

Abstract: Ethylene-vinyl acetate (EVA)/layered double hydroxides (LDHs)/silicagel (SG) composites are prepared by using EVA as resin matrix, LDHs as composite flame retardant and SG as synergist. The effects of combustion properties and smoke generation properties of the composite materials are studied by limiting oxygen index (LOI), cone calorimeter test (CCT) and smoke density (SDT). The mechanisms of flame retardant and smoke suppression are also preliminarily discussed. LOI results show that LOI value of ELS-4 is the highest, which reaches 29.8%. The CCT results exhibit that the heat release rate, mass loss, smoke production rate of composite materials are significantly decreased, compared with pure EVA. The SDT results demonstrate that under the ignition and non-ignition conditions, all composite materials have good smoke suppression performances.

Key words: ethylene-vinyl acetate; layered double hydroxides; silica gel; flame retardant; smoke suppression

乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)是近年来发展迅速的塑料制品之一,具有良好的耐冲击和耐应力开裂,高弹性,良好电性和化学稳定性,同时与填料、阻燃剂有较好的相容性^[1]。但是EVA在燃烧时产生带有毒性气体的黑烟,限制了其在家电、建材和电缆绝缘等方面的应用,因此EVA的阻燃越来越引起人们的重视。水滑石作为一种层状双金属氢氧化物,受热分解时水分被释放出来并吸收大量的热,可以降低材料表面的温度,防止基体材料与热量的直接接触,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和阻隔可燃性气体;分解后产生的碱性多孔性金属氧化物具有较大的比表面积,能吸附有害气体,同时金属氧化物可与聚合物降解产物形成保护层,切断热量和氧的传递^[2]。因此,水滑石作为一种无卤阻燃剂被广泛应用。以

水滑石为复配阻燃剂,硅胶为协效剂,并与EVA基体树脂组成了EVA/LDHs/SG复合材料。通过极限氧指数(LOI)、锥形量热仪测试(CCT)、烟密度测试(SDT)等测试手段对复合材料燃烧性能和生烟性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料

质量分数为18%的乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA),中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司生产;硅胶,青岛滕海精细硅胶化工有限公司生产;合成水滑石的原料均为实验室标准试剂。

1.2 仪器与设备

小型密炼机(X(S)N型)和精密压片机(XW-221C型)均购自东莞正工仪器设备有限公司;氧指

数测定仪(HC-2型)和水平垂直燃烧仪(CFZ-3型)均购自江宁分析仪器公司;锥形量热仪(Stanton Redcroft型)购自英国Stanton Redcroft公司;塑料烟密度测试仪(JQMY-2型)购自剑桥仪器公司;电子分析天平(BS110S型)购自北京赛多利斯仪器有限公司。

1.3 水滑石的制备^[3]

按 $n(\text{Mg}):n(\text{Al}+\text{Fe})=1:3$ 的比例称取二氯化镁、三氯化铝和三氯化铁,置于蒸馏水中搅拌均匀,配得混合A液;按 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3):n(\text{NaOH})=1:2$ 的比例称取碳酸钠和氢氧化钠,置于蒸馏水中搅拌均匀,配得混合B液。一定条件下通过双滴定共沉淀法制备水滑石。滴定完成后继续搅拌陈化,最后经过滤,洗涤,烘干,得到最后的Mg-Al-Fe水滑石粉末。

1.4 硅胶预处理

硅胶预处理活化的目的是增加硅胶表面可用于化学键合的羟基数目^[4]。

酸洗:量取61.70 mL 36%盐酸,用250 mL容量瓶定容至250 mL,配成10%稀盐酸溶液。称取所需质量的硅胶,将其置于恒温振荡器中,室温下用10%盐酸(即1 mol/L HCl)处理30 min,静置浸泡6 h,过滤,用去离子水洗至中性。

烘干:将酸处理后的硅胶置于干燥箱中,80℃干燥12 h,冷却,将制得的活化硅胶置于样品袋中备用。

1.5 EVA/LDHs/SG 复合材料的制备

取适量EVA基体树脂置于小型密炼机中(120℃,30 r/min),待其完全熔融后,将混合均匀的200目LDHs粉末与SG缓慢加入密炼机中(配比如表1所示),密炼10 min后得到EVA/LDHs/SG复合材料。取适量复合材料置于模具中,在130℃、10 MPa条件下用精密压片机热压10 min,之后在同一压力下冷压2 min,压制测试所需样品。并将样品剪裁成测试所需尺寸。

表1 EVA/LDHs/SG 复合材料配比

试样编号	w(EVA)/%	w(LDHs)/%	w(SG)/%
EVA	100	0	0
ELS-0	50	50	0
ELS-1	50	49	1
ELS-2	50	47	3
ELS-3	50	45	5
ELS-4	50	43	7
ELS-5	50	41	9

1.6 EVA/LDHs/SG 复合材料的测试

LOI测试:LOI测试按照标准ASTMD2863在HC-2型极限氧指数仪上进行,试样尺寸为100 mm × 6.5 mm × 3 mm。

UL94测试:UL94测试按照标准ASTM D3801在CFZ-2型水平垂直燃烧仪上进行,试样尺寸为100 mm × 13.0 mm × 3 mm。

CCT测试:CCT测试按照标准ISO 5660在Stanton Redcroft锥形量热仪上进行,试样尺寸为100 mm × 100 mm × 3 mm,辐射功率为50 kW/m²。

SDT测试:SDT测试按照标准ISO 5659-2(2006)在JQMY-2型塑料烟密度测定仪上进行,试样尺寸为75 mm × 75 mm × 2.5 mm,辐射功率为25 kW/m²。所有复合材料分别在未点火和点火条件下进行测试。

2 结果与讨论

2.1 EVA/LDHs/SG 复合材料阻燃性能的测试

2.1.1 EVA/LDHs/SG 复合材料的 LOI 及 UL94 测试

极限氧指数测试是用来简单、快速评估聚合物复合材料可燃性的方法,LOI值越高,复合材料的阻燃性越好,材料越难燃烧。UL94等级是一种应用最广泛的评价聚合物材料可燃性能的标准。UL94分为V-0、V-1和V-2三个等级,其中V-0是最高的阻燃等级^[5]。由表2可以看出,纯EVA的LOI值最低,仅为19.5%;在EVA中加入LDHs后,样品的LOI值有所提升,达到了26.2%,单独添加LDHs对EVA具有良好的阻燃效果;在EVA中加入LDHs和SG共混物时,所有样品的LOI值均有提高,ELS-1~ELS-5的LOI值均在26.2%以上,ELS-4的LOI值达到最高29.8%。说明协效阻燃剂SG有利于EVA/LDHs/SG复合材料阻燃性能的提高;与此同时,随着复合材料中硅胶质量分数的增加,ELS-1~ELS-5的LOI值逐渐升高最后趋于稳定。从UL94的测试结果可以看出,EVA不能通过UL94测试,而ELS-0~ELS-5分别达到了V-0级、V-0级、V-0级、V-1级、V-1级和V-1级,说明LDHs/SG组成的复合体系具有优良的协同阻燃效果;另外,通过熔滴现象发现,ELS0~ELS5能有效阻止燃烧过程中的熔融滴落。

EVA中添加LDHs和SG具有良好的阻燃效果,作为填料型阻燃剂的水滑石含有较多的镁元素和铝元素,高温条件下水滑石受热生成氢氧化镁和

氢氧化铝;在固相中,他们都促进了成炭过程,取代了烟灰的形成;氢氧化物失水吸收热能降低温度,同样可以减少热解反应,达到抑制聚合物燃烧时热量释放的作用^[6]。硅胶作为高活性阻燃剂,高温下预处理过后多羟基的硅胶热解,生成的水蒸气有效地稀释了可燃气体的浓度;这类含硅酸覆盖在材料表面加速脱水炭化,形成的炭层可将外部的氧、挥发可燃物、热量与内部的聚合物隔开,从而起到使燃烧中断的作用。

表2 EVA/LDHs/SG 复合材料的 LOI 及 UL94 测试结果

试样	LOI/%	UL94	现象
EVA	19.5		熔滴
EFP-0	26.2	V-0	熔滴
EFP-1	26.5	V-0	无熔滴
EFP-2	27.6	V-0	无熔滴
EFP-3	28.3	V-1	无熔滴
EFP-4	29.8	V-1	无熔滴
EFP-5	29.5	V-1	无熔滴

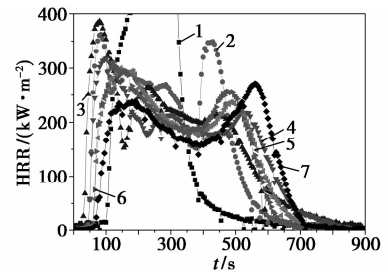
2.1.2 EVA/LDHs/SG 复合材料的 CCT 测试

锥形量热仪测试(CCT)是基于好氧原理设计,CCT 结果可以提供更丰富的关于燃烧行为的数据,如热释放速率(HRR)、质量损失(MASS)、总热释放(THR)等,因而常被用于评价阻燃性能和研究阻燃机理。

(1) 热释放速率(Heat Release Rate, HRR)

HRR 是指样品点燃后单位面积释放热量的速率^[7]。HRR 曲线的顶点记为 pHRR (peak of HRR)。EVA/LDHs/SG 复合材料的 HRR 曲线如图 1 所示,相关数据如表 3 所示。从图 1 可以看出,纯 EVA 在点燃以后,HRR 迅速升高,出现 1 个尖锐峰,其峰值达到 2 016.5 kW/m²,且燃烧速度极快;在加入 LDHs 和 SG 后,ELS-0 ~ ELS-5 的 HRR 曲线出现 2 个尖锐峰,相较于 EVA 曲线有了明显的降低,其中 EFLS-5 的热释放速率最低,其峰值仅为 271.8 kW/m²;同时,当 LDHs 和 SG 引入阻燃体系中,点燃时间及燃烧时间均有不同程度的延长。原因是由于 LDHs 受热分解以及之后保护性炭层的形成。水滑石受热分解,在水汽存在的情况下生产氢氧化物,高温条件下氢氧化物最终分解为混合金属氧化物,水蒸气可以降低体系温度并稀释可燃气体,而金属氧化物可促进炭层的形成,从而有效地降低了热释放速率。第 2 个峰值的出现是由于炭层形成后的逐渐

燃烧,当复合材料内部气体达到一定浓度时,冲破炭层导致炭层的破裂,此时热释放速率迅速提高。



1—EVA;2—ELS-0;3—ELS-1;4—ELS-2;5—ELS-3;
6—ELS-4;7—ELS-5

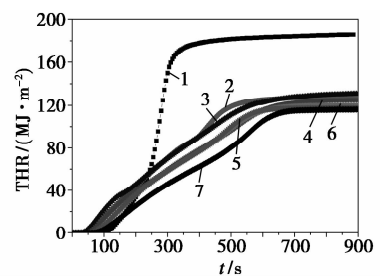
图1 EVA/LDHs/SG 复合材料的热释放速率

表3 EVA/LDHs/SG 复合材料的 CCT 测试数据

试样	pHRR/ (kW·m ⁻²)	THR/ (MJ·m ⁻²)	点燃时间/ s	点火时间/ s
EVA	2016.5	186.0	32	352
ELS-0	362.0	128.1	41	627
ELS-1	386.2	131.0	38	781
ELS-2	317.8	125.4	39	816
ELS-3	299.8	119.9	55	795
ELS-4	311.7	117.6	53	700
ELS-5	271.8	116.1	59	701

(2) 总热释放(Total Heat Release, THR)

THR 是指单位面积材料在燃烧过程中释放热量的总和^[7]。EVA/LDHs/SG 复合材料的 THR 曲线如图 2 所示,相关数据如表 3 所示。从图 2 可以看出,EVA 在燃烧过程中总热释放最多,而 ELS-0 ~ ELS-5 的总热释放明显降低,其中 ELS-5 总热释放最小,为 116.1 MJ/m²。从总热释放曲线斜率可以看出,ELS-3 ~ ELS-5 燃烧较慢,进一步证明了 LDHs 和 SG 的协同阻燃作用。EVA/LDHs/SG 复合材料的总热释放显著降低的一个原因是 LDHs 和



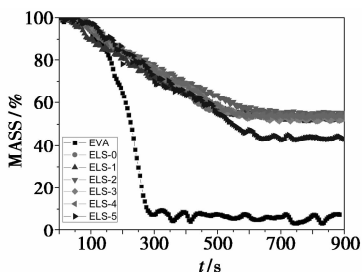
1—EVA;2—ELS-0;3—ELS-1;4—ELS-2;5—ELS-3;
6—ELS-4;7—ELS-5

图2 EVA/LDHs/SG 复合材料的总热释放

SG 相较于 EVA 本身能量较低;另外一个更重要的原因是保护性炭层的形成,他阻碍了材料的持续燃烧,因而从根源上减少了总热释放。

(3) 质量损失 (Mass)

Mass 是指材料在热辐射下剩余质量占初始质量的百分比,不同材料的热失重特征不同^[7]。EVA/LDHs/SG 复合材料的质量损失如图 3 所示。从图 3 中可以看出,虽然 ELS-0 ~ ELS-5 在开始阶段质量损失较大,但是最后剩余残渣较多,而 EVA 几乎燃烧殆尽。这与前面测得的 HRR 和 THR 结果是吻合的,表明复合材料表面炭层经历着不断分解与生成的过程。



1—EVA;2—ELS-0;3—ELS-1;4—ELS-2;5—ELS-3;
6—ELS-4;7—ELS-5

图 3 EVA/LDHs/SG 复合材料的质量损失

(4) 炭渣的电子照片

CCT 后炭渣的电子照片如图 4 所示。从图 4 可以看出,CCT 后 EVA 几乎消耗殆尽,这与前面 Mass 结果是吻合的,而 ELS-0 ~ ELS-5 均有炭渣残留,其中 ELS-5 的炭渣最为完整、紧凑。这说明 LDHs 在阻燃过程中依赖于炭层的形成,炭层结构越完整,阻燃效果最佳。

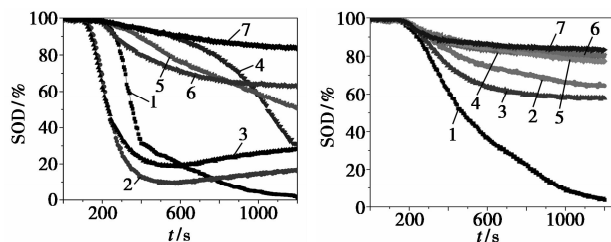


图 4 CCT 后炭渣的电子照片

2.1.3 EVA/LDHs/SG 复合材料的抑烟性能

材料的抑烟性能通过烟密度测试 (Smoke Density Test, SDT) 来考察。比光密度 (Specific Optical Density, SOD) 作为 SDT 一个重要物理量常被用于评估材料在燃烧过程中的发烟量,他是通过烟的光强度衰减量来描述的。在未点火和点火的情况下,样

品的 SOD 曲线如图 5 所示。



1—EVA;2—ELS-0;3—ELS-1; 4—ELS-2;5—ELS-3; 6—ELS-4;7—ELS-5

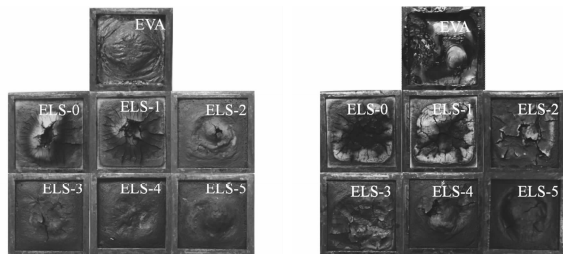
(a) 未点火

(b) 点火

图 5 EVA/LDHs/SG 复合材料的比光密度

从图 5(b) 可以看出,点火条件下,ELS-0 ~ ELS-5 比光密度降低速率均比 EVA 慢得多,且最后比光密度稳定在较高水平,其稳定值也比 EVA 高得多,表明合成的 EVA/LDHs/SG 复合材料具有显著的抑烟性能;LDHs 的添加有助于形成致密炭层,从而阻止烟尘的扩散。随着添加剂 SG 质量分数的增加,产生的烟逐渐减少,ELP-5 最低,再继续增加 SG 的比例,生烟量呈现缓慢上升。从图 5(a) 可以看出,未点火条件下,所有样品的比光密度变化程度明显比点火时要快,这是因为未点火条件下温度较低,来不及形成炭层,从而导致烟尘的迅速释放;另一方面,温度过高复合材料表层迅速形成炭层,因而减少了大量的小分子燃烧产物,从而进入气相的烟量减少^[8]。

SOD 后炭渣的照片如图 6 所示,从图 6(a) 可以看出,未点火条件下,随着硅胶质量的增加,形成的膨胀层逐渐增大,从而起到有效的抑烟作用;这是由于 LDHs 受热生成氢氧化物,促进了保护性炭层的形成。由图 6(b) 可知,ELS-5 膨胀最为厉害,抑烟效果最为明显,其结果与图 5(b) 是一致的。



(a) 未点火

(b) 点火

图 6 SDT 后炭渣的电子照片

3 结论

(1) ELS-4 氧指数高达 29.8%, 其 UL94 达到 (下转第 88 页)

递。因此,以沉积-沉淀法制备的金-介孔羟基磷酸铁负载型催化剂对苯乙烯环氧化反应表现出了较好的催化性能。

1 实验部分

1.1 介孔羟基磷酸铁的制备

将硝酸铁[$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 10.1 g]、磷酸二氢钾(KH_2PO_4 , 3.40 g) (Fe/P 摩尔比 = 1) 溶于 8 mL 去离子水中, 构成水相, 记作溶液 1。在 250 mL 圆底烧瓶中加入正丁醇 5 mL、环己烷 40 mL (O/W 摩尔比 = 5:1), 25°C 下水浴加热, 再加入十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 4 g、壬基酚聚氧乙烯醚 (NP-9) 5 mL, 搅拌形成透明溶液, 记作溶液 2。将溶液 1、溶液 2 两相混合, 以 4 mol/L NaOH 调 pH 至 10, 继续搅拌 12 h。转移入水热合成釜, 200°C 反应 2 d。将水热合成釜产物破乳、抽滤, 80°C 真空干燥过夜, 500°C 焙烧 6 h。

1.2 金-羟基磷酸铁的制备

Au-SIHP 催化剂采用以下方法制备。沉积-沉淀法: 在 100 mL 圆底烧瓶中加入 0.5 g 羟基磷酸铁、一定量的沉淀剂(尿素或氢氧化钠), 加入适量水和氯金酸, 在 80°C 下回流搅拌 8 h, 将浆体过滤, 洗涤, 80°C 彻夜真空干燥, 550°C 焙烧 5 h。浸渍法: 称取 0.5 g 羟基磷酸铁, 加入适量水和氯金酸, 在 80°C 下回流搅拌 8 h, 将浆体过滤, 洗涤, 80°C 彻夜

真空干燥, 550°C 焙烧 5 h。还原法: 取一定量的氯金酸溶于 50 mL 去离子水中, 随后加入 1 g 羟基磷酸铁, 搅拌 2 min 后加入一定量的氨水溶液, 继而在室温下搅拌 12 h, 洗去所得浆体中的氯离子, 缓慢滴加 NaBH_4 水溶液, 持续搅拌 1 h 后 80°C 真空干燥备用。

1.3 催化剂表征

催化剂的晶相结构的测定在日本理学公司 Rigaku D/Max-2500V 型 X 射线衍射 (XRD) 仪上进行, Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.1154 \text{ nm}$), 扫描范围 2θ 为 $5 \sim 80^\circ$ 。利用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2010 型物理吸附仪并在液氮温度下测定材料的 N_2 吸附-脱附等温线, 确定样品的比表面积和孔结构。利用英国 V G Scitntific 公司生产的 ESCAL-AB 210 XPS/AES 型能谱仪测定样品表面组成与化学态, MgK α 激发源。样品的红外光谱 (FT-IR) 在 Bruker Tensor 27 型红外光谱仪上进行, KBr 压片。样品形貌在日本 JEOL 公司生产的 JSM25600 L 型扫描电镜 (SEM) 上观察。颗粒的大小和形态在日本 JEOL 公司 JEM21200EX 型透射电镜 (TEM) 上观测。活性组分质量分数采用美国 Varian 公司生产的 ICP-OES 720ES 进行分析。

1.4 催化反应测试

催化反应在配有冷凝管、油浴槽与电磁搅拌装置的 100 mL 圆底烧瓶中进行。在 100 mL 圆底烧瓶

(上接第 86 页)

V-0 级; ELS-0 ~ ELS-5 的热释放速率、总热释放、质量损失均显著降低, 以 EFP-5 最为明显。表明一定比例的 LDHs 与 SG 对 EVA 均有一定的阻燃作用。

(2) 未点火时, 只有 ELS-3 ~ ELS-5 的生烟量明显降低, 其他样品效果不明显; 点火时, LDHs/SG 对 EVA 均有显著的抑烟作用, 其中 ELS-5 抑烟效果最显著, SOD 始终保持在 90% 以上。

参考文献

[1] 伍小明, 李明. 乙烯-醋酸乙烯 (EVA) 树脂的生产及市场分析 [J]. 乙醛醋酸化工, 2015 (11): 8-13.

[2] Elbasuney S. Surface engineering of layered double hydroxide (LDH) nanoparticles for polymer flame retardancy [J]. Powder Technology, 2015, 277: 63-73.

[3] 陈冬梅, 吴俊. 共沉淀法制备 Zn-Al 水滑石 [J]. Guizhou Chemical Industry, 2009, 34 (6): 7-10.

[4] Niu Y Z, Qu R J, Chen H, *et al.* Synthesis of silica gel supported salicylaldehyde modified PAMAM dendrimers for the effective removal of Hg(II) from aqueous solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, (278): 267-278.

[5] 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.

[6] Ye L, Miao Y, Yan H, *et al.* The synergistic effects of boroxo siloxanes with magnesium hydroxide in halogen-free flame retardant EVA/MH blends [J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98 (4): 868-874.

[7] Jia C, Qian Y, Chen X, *et al.* Flame retardant ethylene-vinyl acetate composites based on layered double hydroxides with zinc hydroxystannate [J]. Polymer Engineering & Science, 2014, 54 (12): 2918-2924.

[8] 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. ■