

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.04.025

乙烯-乙酸乙烯酯塑料无卤阻燃改性研究进展

张嵩超^{1,2}, 李同兵³, 仲家慧^{1,2}, 赵书琳^{1,2}, 刘向东^{1,2}

(1. 中国科学院长春应用化学研究所,高性能合成橡胶及其复合材料重点实验室,长春 130022; 2. 中国科学技术大学,合肥 230026;
3. 广东安拓普聚合物科技股份有限公司,广东东莞 523000)

摘要: 乙烯-乙酸乙烯酯塑料(EVAC)由于具有加工性能出色、力学性能优异、成本低等特点,被广泛应用于电线电缆行业。为了应对线缆工作时可能遇到的火灾情况,增加EVAC线缆材料的阻燃性能成为研究热点。简述了目前广泛应用的无卤阻燃剂类型和工作原理,指出了目前阻燃剂存在着阻燃性能与材料相容性之间的矛盾。介绍了金属氢氧化物类阻燃剂改性、氮磷系膨胀型阻燃剂改性以及在基体中添加其他新型阻燃剂3种改性方法,并分别列举出应用这3种改性方法的材料。对未来研究方向继续改善阻燃剂与基体的相容性、减少阻燃剂添加量、降低成本等方式做出了展望。

关键词: 乙烯-乙酸乙烯酯塑料;阻燃剂;阻燃性能;协同作用;改性

中图分类号: TQ314.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)04-0173-06

Research progress in halogen-free flame retardant modification of ethylene-vinyl acetate plastics

ZHANG Songchao^{1,2}, LI Tongbing³, ZHONG Jiahui^{1,2}, ZHAO Shulin^{1,2}, LIU Xiangdong^{1,2}

(1. CAS Key Laboratory of High-Performance Synthetic Rubber and its Composite Materials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China; 2. University of Science and Technology, Hefei 230026, China;
3. ATP Polymer Technology Co., Ltd., Dongguan 523000, China)

Abstract : Ethylene-vinyl acetate plastics (EVAC) is widely used in the wire and cable industry due to its excellent processing performance, excellent mechanical properties and low cost. In order to cope with the fire situation that may be encountered when working with wires and cables, increasing the flame retardancy of EVAC wire and cable materials has become a research hotspot. The types and working principles of widely used flame retardants were briefly described, and it was pointed out that there exists a contradiction between the flame retardant performance and material compatibility of the current flame retardants. The three modification methods of metal hydroxide flame retardant, nitrogen-phosphorus intumescent flame retardant and addition of other new flame retardants in the matrix were introduced, and materials applying these three modification methods were listed respectively. Prospects were made for future research directions such as continuing to improve the compatibility of flame retardants with the matrix, reducing the content of flame retardant and lowering the cost.

Keywords : ethylene-vinyl acetate plastics ; flame retardant ; flame retardancy property ; synergistic effect ; modification

据调查,50%的电气火灾是由电缆的燃烧引起的^[1],这使得人们开始探索开发具有阻燃性能的电线电缆。阻燃电缆在遇到火情时,自身能够减缓燃烧速度,阻止火势蔓延,最大程度上减少设备财产损失。含卤阻燃电缆料具有阻燃效率高、加工性能优异、成本低廉等优点,一直占据着阻燃电缆料的主导地位^[2]。但由于线缆材料中卤化物的添加,在燃烧时会释放大量的烟雾和有毒的卤化氢气体,给现场人员的生命安

全带来了极大威胁^[3-4],因此推广使用低烟无卤阻燃线缆材料是很有必要的。乙烯-乙酸乙烯酯塑料(EVAC)是一种人工合成的高分子弹性材料,主要由乙烯和醋酸乙烯酯(VA)单体通过共聚反应构成^[5-6],将乙烯的韧性和VA的柔韧性结合起来,从而得到了一种兼具塑料和橡胶性质的材料,具有加工性能好、熔体流动性强、抗冲击性强、价格低廉等特点,因此逐渐成为阻燃线缆材料的主流。

基金项目: 长春市杰出青年科技人才项目(23JQ10),吉林省预算内基本建设资金项目(2023C042-1)

通信作者: 刘向东,研究员,博士生导师,主要从事高分子复合材料的表面与界面研究

收稿日期: 2025-02-11

引用格式: 张嵩超,李同兵,仲家慧,等. 乙烯-乙酸乙烯酯塑料无卤阻燃改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(4): 173-178.

ZHANG Songchao, LI Tongbing, ZHONG Jiahui, et al. Research progress in halogen-free flame retardant modification of ethylene-vinyl acetate plastics[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(4): 173-178.

目前增强EVAC材料阻燃性能的方法主要有两种。一种方法是掺入碱金属氢氧化物作为阻燃填料,金属氢氧化物受热分解会产生水蒸气延缓燃烧,产生的氧化物可以覆盖在线缆材料表面形成火焰隔绝层;优点是工艺简单、阻燃效果优异、价格低、原料易获得;缺点是无机有机材料之间相容性差,提高阻燃能力的同时降低了力学性能。另一种方法是将膨胀型阻燃剂(IFR)与EVAC材料进行复配,利用阻燃剂遇高温会发生膨胀或发泡的特性,阻燃剂膨胀时会产生一定厚度的致密炭层,隔绝火焰从而达到阻燃效果;优点是阻燃效果好,无毒环保,发烟量低;缺点是易吸湿,抗水性能差。针对以上两种提高阻燃性能方法遇到的问题,研究人员提出了对现有阻燃剂改性和探索新型阻燃剂等解决方法。笔者将对上述改性方法的机理进行简单概括,从改性方法、阻燃性能、燃烧后形成炭层、基体与填料相容性、力学性能等方面进行分析,最后进行总结与展望。

1 金属氢氧化物型阻燃剂的改性

金属氢氧化物作为传统的阻燃剂,在EVAC阻燃线缆材料中有着广泛的应用,主要有氢氧化镁(MH)和氢氧化铝(AH)两种。金属氢氧化物经历燃烧过程时会热分解产生水蒸气,不仅有效降低了线缆的表面温度,并且能够稀释表面氧气的浓度,分解产生的氧化镁或氧化铝可贴附在材料表面,隔绝氧气,实现阻燃效果^[7-10]。但是无机填料与有机基体EVAC的相容性一般,并且加入量在50%以上时才会有稳定的阻燃效果,这使阻燃剂的加入导致材料的力学性能大幅下降^[11-12],加工性能也会受到影响^[13-15]。因此如何在保证阻燃效果的前提下,提升基体与阻燃剂的相容性、改善复合材料的力学性能是目前改性研究的主要方向。研究人员主要从改性氢氧化物填料和增加其他填料复配两方面进行^[16-17]。

Qin等^[18]先用辐照法合成了银包覆的二维无机材料(MXene@Ag),再借助螯合作用与植酸(PA)反应合成MXene@Ag@PA杂化材料,将这种材料与MH发挥协同作用,再通过熔融共混法和EVAC制备了EVAC/MH/MXene@Ag@PA复合阻燃材料,并对阻燃性能进行了锥形量热(CCT)测试。结果表明,杂化材料的加入有效降低了EVAC复合材料燃烧过程中的热释放速率(HRR)和总产烟量(TSP)。当每百克基体添加2 g杂化材料时,复合材料的热释放速率峰值(pHRR)降低至233 kW/m²,TSP相对于EVAC/MH复合材料从4.9 m²降至3 m²。对燃烧后的残炭进行了形貌和拉曼(Raman)光谱分析。EVAC/MH燃烧后的残炭结构疏松,其中含有大量孔洞,而EVAC/MH/MXene@Ag@PA残炭更为致密完整。这一结论也在Raman测试结果中得到了印证,研究人员常用Raman图谱中I_D与I_G的比值来表征石墨化程度,比值越低说明石墨化程度越高^[19]。EVAC/AH的I_D/I_G为1.2,而复合材料的值为0.62。这归因于MXene@Ag@PA杂化材料优异的催化成炭能力,促进可燃物质的脱水炭化,大大提高了炭层的致密性。另一方面,MH受热释放水蒸气,降低材料表面温度,为催化作用延长

了时间。杂化材料与MH协同作用,大大增加了复合材料的阻燃性能。

三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)本身具有一定的阻燃特性,由三聚氰胺和氰尿酸通过分子间氢键结合在一起,燃烧时会分解出二氧化碳(CO₂),从而稀释氧气达到阻燃效果。并且研究发现,有机阻燃剂可以充当无机阻燃剂和有机基体间的润滑剂^[20]。基于以上两点,Xu等^[21]提出将AH和MCA与EVAC复合的方法,使MCA发挥层间润滑剂的作用,提高EVAC与AH的相容性,从而达到协同阻燃的效果。热重(TG)分析结果表明,残渣质量随着MCA添加量的增加而减少,证明了MCA的加入可以释放出更多的非可燃性气体以达到阻燃的效果。当MCA每百份添加量为40份(phr)时,复合材料的热分解温度升高了23℃,热稳定性有所提升。燃烧测试中,极限氧指数(LOI)达到27.5%,防火等级测试(UL 94)为V-0级,具有出色的阻燃效果。此外,不同MCA添加量的复合材料HRR与EVAC/AH材料相差很小,在增加相容性的同时维持了出色的阻燃性能。

Jiao等^[22]用氢氧化钠(NaOH)修饰过的MH作为阻燃剂,再与EVAC基体材料熔融共混来提升阻燃效率。阻燃测试结果表明,引入修饰过的MH后,复合材料的阻燃性能显著提高。比不加NaOH修饰的复合材料的LOI由30.6%提高到37.9%。此外,NaOH含量为1.0 mol/L的EVAC复合材料的pHRR、总热释放量(THR)和烟释放速率峰值(pSPR)分别比纯EVAC降低了37.6%,20.7%和44.4%。

Xu等^[23]以MH和PA为原料,通过中和反应合成了一种具有良好相容性的生物基阻燃剂(MHPA)。将MHPA与EVAC共混,复合材料的阻燃性能、抑烟性能和力学性能均得到提高。当在EVAC基体中添加质量分数10%的MHPA时,所得复合材料的LOI值为30.8%,相较于EVAC/50%MH提升了18%;此外,MHPA的加入使EVAC复合材料HRR和TSP分别降低了54.4%和27.6%。MHPA的加入起到了增容剂的作用,使EVAC/MHPA复合材料的断裂伸长率显著提高至525%。

Liu等^[24]采用有机硅脂(CCSi)表面修饰的方式对MH进行处理,将MH粉末分散在有机硅脂醇溶液中,在60℃条件下不断搅拌使硅脂固化包覆在MH表面,将新的阻燃剂CCSi@MH与红磷(RP),EVAC以不同配比通过熔融共混的方式合成阻燃复合材料。进行了阻燃性能和力学性能测试。EVAC/(5%RP+45%CCSi@MH)复合材料在UL 94测试中达到V-0级,LOI指数为31%,燃烧时的滴落行为明显改善。点燃时间(TTI)延长了20 s左右,pHRR降低了170 kW/m²;力学性能方面,CCSi@MH修饰的材料的拉伸强度和断裂伸长率分别提高至3.7 MPa和52.3%,比EVAC/(5%RP+45%MH)复合材料分别提高了48%和41%。

Li等^[25]采用聚碳硅烷(PCS)和二乙烯基苯(DVB)对MH进行改性,通过熔融共混制备了EVAC/MH/PCS/DVB复合材料。PCS与DVB之间可以发生交联反应,可以有效地提

高复合材料的拉伸强度和断裂伸长率。结果表明,当阻燃剂总添加质量分数为50%时,EVAC/MH/PCS/DVB复合材料的LOI高达65.1%,比EVAC/MH提高了160%,在燃烧过程中没有滴落现象。TSP水平基本保持不变,pHRR由438.8 kW/m²降至396.7 kW/m²。SEM表征结果显示,在PCS/DVB的粘结作用下EVAC/MH/PCS/DVB材料的致密性更佳,MH颗粒被EVAC基体紧密包裹,燃烧后的残炭层同样致密,裂纹较少。

Wang等^[26]提出了一种新颖的改性方法,将基体改性与阻燃剂改性同时进行,用六方氮化硼(hBN)和MH对EVAC/聚烯烃弹性体(POE)共混物进行改性,旨在获得同时具有良好导热性和阻燃性的材料,以应对线缆材料在使用时遇到的发热和防火问题。当材料两相中心富含MH,边缘富含hBN时,材料的LOI值为27.2%,pHRR,THR和TSP值分别为169 kW/m²,49.8 MJ/m²和1.8 m²,与EVAC/POE/MH相比分别降低了40%,33%和62%。热导率相对于EVAC/POE/MH复合材料提升了0.11 W/(m·K)。在导热与阻燃两方面达到了动态平衡。

Song等^[27]从相容性角度对EVAC/MH材料进行改性,使用钛酸酯偶联剂(TC)对MH表面进行修饰,通过湿法制备了阻燃剂TC-MH,然后将TC-MH与EVAC共混。分子动力学模拟表明,TC可以作为分子内的“桥梁”,通过氢键增切MH与聚合物基体之间的界面,提高二者之间的结合能,从而改善界面结合情况,提高MH与EVAC之间的相容性以及均匀分散性。阻燃测试方面,当TC-MH添加质量分数为45%时,复合材料的LOI值为34.7%,相比于EVAC/MH材料提升了7.8%;力学性能方面,拉伸强度由16.41 MPa提升至25.73 MPa。

Wang等^[28]使用没食子酸铁离子络合物(GA-Fe³⁺)对MH进行表面改性,再将这种功能化阻燃剂与EVAC共混。LOI和UL 94测试结果表明,当添加3 phr的GA和1.5 phr的FeCl₃时,EVAC/MH@Fe-GA的LOI值达到38.4%,UL 94达到V-0级,具有极佳的阻燃效果。CCT结果表明,与纯EVAC相比,EVAC/MH@Fe-GA的pHRR降低了90.83%,TSP降低了86%。这些性能提升归因于铁离子在燃烧过程中起到了催化作用,促进了炭层的形成^[29]。与EVAC/MH相比,MH@GA-Fe表现出良好的拉伸性能和抗冲击性能,EVAC/MH@Fe-GA的冲击强度提高了28%,断裂伸长率提高了145%。力学性能的提高是由于没食子酸改性后的MH粉体表面极性降低,团聚度和粒径减小,粉体与基体材料的相容性更好。

2 氮磷膨胀型阻燃剂的改性

膨胀型阻燃剂(IFR)在遇火时可以在材料表面膨胀形成炭层,隔绝氧气与火焰,有着阻燃效率高、发烟量小、无熔体滴落等优点。但IFR也属于无机填料,与EVAC基体的相容性问题亟待解决^[30]。氮磷膨胀型阻燃剂属于化学型膨胀阻燃剂,由三部分组成:炭源、酸源和气源^[31-35]。炭源一般是含

碳丰富的多官能团物质,遇火时能够被脱水成炭,是形成炭化层的主要物质;酸源受热分解产生酸,与炭源发生酯化反应使其脱水,起到成炭催化剂的作用。发生酯化反应时,还会生成H₂O、NH₃等无毒气体,与气源受热分解产生的气体迅速填入炭层的空隙中,使其膨胀,覆盖在基材表面,隔绝火焰从而达到阻燃的效果。不同成分的氮磷系IFR的差别主要体现在成炭速率和炭层质量上,因此如何改性以获得更致密、成型更快、阻燃效果更好的炭层是改性研究的重点。

哌嗪由于独特的结构和优异的成炭能力而被广泛应用在IFR领域^[36],对哌嗪进行改性以提高基体相容性和成炭能力是目前的研究热点。Yan等^[37]将一种单分子IFR聚哌嗪甲基磷酸季戊四醇酯(PPMPPE)添加到EVAC基体中,研究了其对EVAC复合材料阻燃性能和力学性能的影响。先将哌嗪与甲基磷酸(MPA)在85 °C条件下合成中间产物二甲基磷酸哌嗪,再将中间体与季戊四醇和乙腈在55 °C反应80 h得到PPMPPE。当PPMPPE添加质量分数为21%时,EVAC/PPMPPE复合材料的LOI值从纯EVAC的18.2%提高到27.5%,UL 94测试达到V-0级。CCT测试结果表明,复合材料的pHRR和THR明显降低,分别降低了41.1%和27%。当PPMPPE燃烧分解时,会产生含磷氧自由基的化合物,与普通的磷系IFR相比,含自由基的化合物可以捕获自由基,终止链式反应,在气相中起到阻燃效果^[38]。此外,PPMPPE促进了EVAC的分解,形成了膨胀炭层,在凝聚相中起到了阻隔作用。

Li等^[39]以哌嗪和三氯氧磷(POCl₃)为原料,设计了一种新型成炭剂聚哌嗪基磷酸酰胺(PPA),如图1所示。在TG测试中,空气气氛500 °C的条件下,PPA的残炭率达到46.79%,600 °C时残炭率达到39.66%,表明其成炭能力优异。将PPA与聚磷酸铵(APP)复配加入EVAC基体中以提高阻燃性能。APP作为酸源,受热分解生成偏磷酸,发挥催化作用。PPA受热时除了成炭还可以生成N₂和NH₃,稀释氧气浓度。此外PPA分子结构中含有大量氨基活性位点,可被催化形成高度交联的P-N炭层^[40]。当添加质量分数7.5%的PA时,EVAC/APP/PPA的LOI值提高到35.7%,UL 94测试达到V-0级。

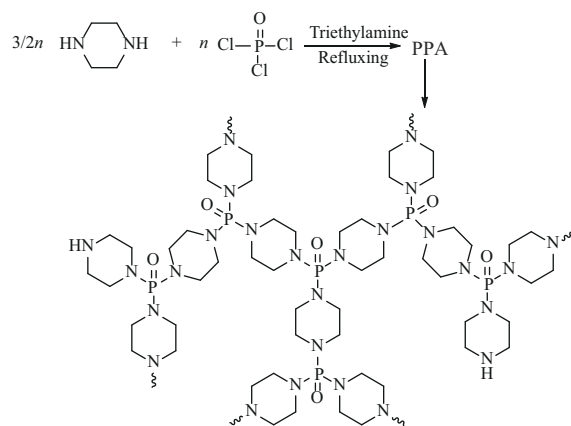


图1 PPA的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of PPA

相比于EVAC/APP材料,加入PPA后的材料pHRR和THR分别下降了90.73%和97.70%。残炭形貌方面,EVAC/APP/PA材料的炭层更加致密,孔隙更小并且几乎没有裂纹。拉伸强度从9.6 MPa提升至14.5 MPa。

Huang等^[40]以水为介质,以哌嗪、三聚氰胺、植酸和AH为原料,通过金属螯合反应合成了氢氧化铝包覆的哌嗪-植酸-三聚氰胺复合物(PIMEPA@AH)膨胀型阻燃剂,通过PIMEPA和AH的协同作用来提高EVAC的阻燃性能,更为绿色环保。在燃烧过程中,PIMEPA@AH可以加速催化成炭,并在原位形成富含偏磷酸铝的致密炭层,从而显著提高EVAC的阻燃性能。测量结果表明,含质量分数30%PIMEPA@AH的EVAC样品在UL 94测试中达到了V-0等级,LOI值为26.5%,并且无熔体滴落现象产生,CCT测试中相对于纯EVAC,复合材料的pHRR降低了79%,TSP峰值降低了58%。力学性能方面,与EVAC/PIMEPA相比,EVAC/PIMEPA@AH的拉伸性能得到了改善,断裂伸长率提高至1174%,拉伸强度提升了1 MPa。

沈文涛等^[41]使用了一种镍基金属有机框架材料(MOF-74)对IFR进行改性,MOF-74的有机框架及高比表面特性可以提升阻燃剂在基体中的相容性,Ni基金属可以起到良好的催化成炭作用,与IFR协同作用下可以发挥良好的阻燃效果并提升力学性能。将2,5-二羟基对苯二甲酸(DHTA)和六水合硝酸镍溶解在*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇和去离子水的混合溶液中,于110℃下反应24 h,冷却洗涤干燥后得到MOF-74晶体。将PPAP与CFA以质量比3:1充分混合制备得到IFR,然后将EVAC,IFR以及MOF-74以不同质量分数均匀混合,对复合材料进行燃烧和力学测试。当纯IFR添加质量分数为18%时,材料的LOI值为25.7%,UL 94测试结果为V-1级。在不改变阻燃剂总添加量的情况下,当IFR/MOF-74的质量比为97:3时,材料的LOI值上升到27.1%,UL 94测试结果为V-0级。MOF-74加入后,在镍离子的催化及络合交联作用下,炭层的强度和致密性有所提高,EVAC/IFR/MOF-74的pSPR和TSP值分别降低至0.049 m²/s和14.69 m²。力学性能方面,EVAC/IFR拉伸强度和断裂伸长率分别为10.14 MPa和510.80%。MOF-74的加入使拉伸强度和断裂伸长率升高至11.82 MPa和597.96%,较EVAC/IFR提高了16.57%和17.06%。

同样是利用金属有机框架进行改性,Jiang等^[42]制备了含铈金属(Ce)的有机框架材料(Ce-MOF),并将其与焦磷酸哌嗪(PAPP)复配,再与EVAC共混以得到阻燃材料。PAPP是一种单组份IFR,自身可以同时发挥酸源、气源和成炭剂的作用。但是单组份IFR在燃烧过程中生成的炭层强度有待于提高。因此采用MOF材料对其进行催化,以便得到更加致密的炭层。当向PPAP/Ce-MOF复合阻燃剂中加入质量分数3%的Ce-MOF,再将复合阻燃剂以质量分数17%的含量与EVAC共混时,EVAC/PAPP/Ce-MOF样品在UL 94测试中达到V-0级,LOI值为31.3%。在相同PAPP添加量下,

EVAC/PAPP的LOI值为26.9%,仅能达到V-1级。CCT测试结果显示,EVAC/PAPP/Ce-MOF的THRR和TSP从EVAC/PAPP的132.8 MJ/m²和11.5 m²降低到98.8 MJ/m²和7.3 m²,降幅分别为25.6%和36.5%。说明Ce-MOF和PAPP的协同作用有效地发挥了阻燃和抑烟作用。与EVAC/PAPP复合材料相比,EVAC/PAPP/Ce-MOF的力学性能有所增强,拉伸强度和断裂伸长率分别为8.3 MPa和773.6%,分别提高了19.3%和21.7%。残炭的X射线光电子能谱表明,更多的磷元素残留在凝聚相中,133.31 eV和134.28 eV的特征峰分别代表O=P—O—C和O=P—O—•Ce,说明炭层之间存在键合作用,形成了致密且强度优异的炭层^[43]。

氨基酸具有反应活性高的特点,在IFR体系中,氨基酸结构上的氨基和羧基可以与酸源发生反应形成炭层。但是氨基酸自身热稳定性差,不能直接作为组分加入到阻燃剂中。Wang等^[44]以赖氨酸(Lys)和三聚氰氨(CC)为原料,制备了氨基酸-三嗪共聚物(CC-Lys)生物基阻燃剂。CC-Lys本身具有高含碳量,在APP的催化作用下脱水成炭,因此将两者复配,再用有机蒙脱土(OMMT)作为相容剂,一起加入到EVAC基体中,制备了EVAC/APP/CC-Lys/OMMT阻燃材料。燃烧发生时,APP/CC-Lys/OMMT之间的反应会释放不燃性气体,OMMT可以增加炭层的稳定性,促进形成具有良好阻隔性能的多孔炭层。测试结果显示,当APP/CC-Lys/OMMT的添加质量分数为25%时,材料的LOI值可以达到33.1%,UL 94测试达到V-0级。与纯EVAC材料相比,TTI延长了26 s,pHRR由805 kW/m²降至108 kW/m²,降低了87%,THR由115 MJ/m²降至81.9 MJ/m²。

3 其他阻燃剂的改性

除了以上提到的对传统阻燃剂的改性方法,目前还有一些对新型阻燃剂的研究,这些新型阻燃剂与EVAC基体复配之后得到的材料有着更加出色的阻燃性能。

近年来二硫化钼(MoS₂)、氮化硼(BN)、石墨烯(GP)、黑磷烯(BP)等二维纳米材料被视为下一代适用于聚合物基体的高效阻燃剂^[45]。二维材料的优点在于其内部的“迷宫效应”,延长在燃烧时产生气体的移动路径,使炭层充分膨胀,减少烟气产生,从而达到阻燃效果^[46]。Li等^[47]将长链磷杂菲结构接枝的MXene(DM)和黑磷烯纳米片(BP)与EVAC共混,制备了EVAC/DMBP纳米复合材料。燃烧测试结果表明,当向EVAC中添加质量分数3%的DMBP时即可使复合材料EVAC/DMBP-3具有良好的阻燃性能,UL 94测试达到V-0级,LOI值为26.7%。EVAC/DMBP-3复合材料的TTI延长了一倍,THR降低了21.5%,pHRR降低48.1%。力学性能方面,EVAC/DMBP-3复合材料的拉伸强度与纯EVAC树脂材料相比仅下降了16%,断裂伸长率仅下降了4.8%,这得益于DM与EVAC分子之间的强氢键相互作用。

二氧化钛(TiO₂)因具有高催化活性、无毒和热稳定性等优点近年来被应用于阻燃领域。层状双金属氢氧化物(LDHs)是一种无卤阻燃剂,由带正电荷的层板和层间阴离

子组成^[48-49]。过渡金属基LDHs本身具有优异的氧化还原活性,层内的离子具有灵活可调性,可以通过催化反应形成炭层来提高聚合物的阻燃性能^[50-51]。Wang等^[52]以TiO₂为核,镍钴层状双金属氢氧化物(NiCo-LDHs)和磷掺杂聚苯胺(PANI-PA)为双层壳,设计制备了一种核壳结构的阻燃剂(TiO₂@LDHs@PANI-PA)。TiO₂@LDHs@PANI-PA的水接触角(WCA)达到53.6°,具有一定的疏水性。通常情况下,阻燃剂的疏水性越强,与聚合物基体的相容性越好。阻燃性能方面。当TiO₂@LDHs@PANI-PA添加质量分数为10%时, EVAC/TiO₂@LDHs@PANI-PA复合材料的LOI值达到30.2%,UL 94测试达到V-0级别。与纯EVAC相比, EVAC/TiO₂@LDHs@PANI-PA复合材料的pHRR, THR和TSP分别降低了50.9%, 43.6%和42.5%。一氧化碳产生量(COP)降低了71.0%。

可陶瓷化聚合物是一种新型的耐火阻燃材料,由聚合物基体、矿物填料和助熔剂组成。遇火时会转化为坚硬的陶瓷保护层^[53]。Di等^[54]以EVAC为基体,无碱玻璃纤维(EGF)和低软化磷酸盐玻璃粉(GP)为可陶瓷化填料(CF),三聚氰胺(MA)和OMMT为复合阻燃剂,制备了EVAC/CF/MA/OMMT复合阻燃材料。燃烧测试结果表明,当CF的添加质量分数为32%(GP:EGF的质量分数之比为7:3),MA的添加质量分数为28%,OMMT的添加质量分数为5%时,复合材料的UL 94测试达到V-0级,对应的LOI值为27.8%。pHRR与纯EVAC材料相比下降了75.0%,THR下降了25.2%。

无水碳酸镁(AMC)与MH具有分解温度高、分解速度快、热稳定性高等优点。燃烧时可以在气相中释放CO₂稀释氧气,同时在凝聚相中产生MgO,起到隔绝火焰的作用。但作为无机类型的阻燃剂,AMC存在着相容性较差的问题。因此Liu等^[55]将3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(KH570)改性的AMC(AMC@KH570)与六苯氧基三环磷腈(HPCTP)一起加入到EVAC基体中以提高阻燃性能。与加入质量分数50%的AMC材料相比,加入质量分数50%的AMC@KH570材料的拉伸强度提高了50%,断裂伸长率提高了7%。在加入等量HPCTP后,同样是含有AMC@KH570材料的力学性能更佳,说明KH570起到了改善阻燃剂填料与EVAC基体相容性的效果。当添加质量分数5%的HPCTP和质量分数45%的AMC@KH570时,材料的LOI值达到27.6%,UL 94测试达到V-0级。与纯EVAC材料相比,复合材料的TTI延长了一倍,pHRR和THR均显著降低,分别降低了54.1%和17.6%。

4 结论与展望

总结了三种EVAC基无卤阻燃材料的改性方法。改性后的材料在阻燃性能、相容性、力学性能等方面均有所提升,但面向工业生产和大规模应用还需要考虑以下方面。

(1)尽管力学性能有所提升,但是对碱金属氢氧化物类阻燃剂的改性并没有解决有机无机材料相容性的问题。寻找能起到桥接作用、润滑效果更好的助剂是未来研究的

方向。

(2)氮磷系膨胀型阻燃剂的阻燃效果很好,但成炭效率和阻燃剂成本方面还存在挑战,降低成本、提高阻燃效率是技术改进的方向。

(3)新型阻燃剂在HRR, LOI等阻燃性能指标方面有着明显的提升,但原材料的获取和加工工艺对于大规模工业制造有着一定难度。

参考文献

- [1] COURTY L, GARO J P. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 321:528-536.
- [2] 张新. *绝缘材料*, 2023, 56(4):7-11.
Zhang Xin. *Insulating Materials*, 2023, 56(4):7-11.
- [3] ALLGOOD J M, et al. *Environmental Research*, 2017, 153:55-62.
- [4] WANG B, et al. *Composites Part B-Engineering*, 2015, 69:22-30.
- [5] DU J, et al. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2020, 20(2):1 074-1 082.
- [6] HU Z Y, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(12). DOI:10.1002/app.47243.
- [7] 肖铭. *精细与专用化学品*, 2022, 30(2):31-33.
XIAO Ming. *Fine and Specialty Chemicals*, 2022, 30(2):31-33.
- [8] LAN S, et al. *Applied Surface Science*, 2016, 382:56-62.
- [9] 张金帅,等. *塑料工业*, 2024, 52(6):120-129.
ZHANG Jinshuai, et al. *China Plastics Industry*, 2024, 52(6):120-129.
- [10] 刘伟强,等. *塑料工业*, 2023, 51(7):107-114.
LIU Weiqiang, et al. *China Plastics Industry*, 2023, 51(7):107-114.
- [11] ZHOU X, et al. *Applied Clay Science*, 2020, 184. DOI:10.1016/j.clay.2019.105402.
- [12] CASETTA M, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 148:95-103.
- [13] ZHANG W N, et al. *Applied Surface Science*, 2019, 465:740-746.
- [14] YAO D W, et al. *Polymers*, 2020, 12(9). DOI: 10.3390/polym12092107.
- [15] NOH J, et al. *Polymer Bulletin*, 2016, 73(10):2 855-2 866.
- [16] 赵毅,等. *化工新型材料*, 2023, 51(8):71-78.
ZHAO Yi, et al. *New Chemical Materials*, 2023, 51(8):71-78.
- [17] 蒋韬,等. *电线电缆*, 2024, 67(3):1-6.
JIANG Tao, et al. *Wire & Cable*, 2024, 67(3):1-6.
- [18] QIN H, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 228. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2024.110905.
- [19] HOU B, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022. DOI: 10.1021/acsami.2c14740.
- [20] SHEN Z Q, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(25):8 454-8 463.
- [21] XU S, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 589: 525-531.

- [22] JIAO L L, et al. *Polymers*, 2022, 14(8). DOI: 10.3390/polym14081567.
- [23] XU SIYI, et al. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(1):422–426.
- [24] LIU H, et al. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(3):2 243–2 256.
- [25] LI S, et al. *Polymers*, 2023, 15(22). DOI:10.3390/polym15224440.
- [26] WANG Q, et al. *Polymers*, 2024, 16(5). DOI: 10.3390/polym16050646.
- [27] SONG T, et al. *Applied Surface Science*, 2023, 607. DOI:10.1016/j.apsusc.2022.155100.
- [28] WANG T, et al. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2023, 6(2):172–180.
- [29] WANG X, et al. *Progress in Polymer Science*, 2017, 69:22–46.
- [30] 金楷皓, 等. *绝缘材料*, 2020, 53(3):1–6.
JIN Kaihao, et al. *Insulating Materials*, 2020, 53(3):1–6.
- [31] VAHABI H, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 143: 164–175.
- [32] TIAN X S, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, 147(19):10 391–10 401.
- [33] 张伟, 等. *中国塑料*, 2022, 36(1):184–191.
ZHANG Wei, et al. *China Plastics*, 2022, 36(1):184–191.
- [34] 李栓, 等. *塑料科技*, 2021, 49(2):117–120.
LI Shuan, et al. *Plastics Science and Technology*, 2021, 49(2): 117–120.
- [35] 邵路山, 等. *工程塑料应用*, 2024, 52(5):171–180.
SHAO Lushan, et al. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52 (5):171–180.
- [36] DONG L P, et al. *Rsc Advances*, 2016, 6(36):30 436–30 444.
- [37] YAN J, et al. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 175. DOI:10.1016/j.jaap.2023.106210.
- [38] XIA S, et al. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 134:632–640.
- [39] LI J F, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 218. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2023.110570.
- [40] HUANG C, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 190. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2021.109659.
- [41] 沈文涛, 等. *中国塑料*, 2024, 38(9):20–23.
SHEN Wentao, et al. *China Plastics*, 2024, 38(9):20–23.
- [42] JIANG S, et al. *Journal of Polymer Science*, 2023, 61(20):2 426–2 439.
- [43] REN H, et al. *Nano Research*, 2021, 14(11):3 926–3 934.
- [44] WANG X, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139 (18). DOI:10.1002/app.52064.
- [45] CHEN W H, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446. DOI: 10.1002/app.52064.
- [46] LIU L, et al. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(9). DOI: 10.1002/adfm.202212124.
- [47] LI Z, et al. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 664. DOI:10.1016/j.colsurfa.2023.131198.
- [48] XU S, et al. *Applied Clay Science*, 2020, 191. DOI: 10.1016/j. clay.2020.105600.
- [49] WANG Q, et al. *Macromolecules*, 2013, 46(15):6 145–6 150.
- [50] WANG Y X, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131687.
- [51] ZHOU X, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11 (44):41 736–41 749.
- [52] WANG L, et al. *Materials Today Chemistry*, 2024, 36. DOI: 10.1016/j.mtchem.2024.101952.
- [53] LI Y M, et al. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 2020, 131. DOI:10.1016/j.compositesa.2020.105769.
- [54] DI H W, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2023, 148(21):11 717–11 726.
- [55] LIU Y, et al. *Rsc Advances*, 2024, 14(21):15 143–15 154.