

ATH/ADP 配比对 EVA 阻燃性能及机理转变的影响

程 博, 安晓航, 李定华, 杨荣杰

(北京理工大学 国家阻燃材料工程技术研究中心, 材料学院, 北京 100081)

摘 要: 针对氢氧化铝(ATH)在对乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)阻燃效率低的问题, 将二乙基次磷酸铝(ADP)和 ATH 复配, 用以提高 EVA 阻燃性能。本研究采用垂直燃烧(UL-94)、极限氧指数(LOI)和锥形量热仪(CONE)对材料的阻燃性能进行研究。结果表明, 和 EVA/ATH 复合材料相比, 当 ATH 和 ADP 质量比为 2 : 1 和 1 : 2 时, 垂直燃烧等级均从无等级提高到 V-0 级, LOI 分别从 34.5% 提高到 37.8% 和 42.8%。通过不同测试方法对以上两种配比的样品进行阻燃机理分析。结果表明, 在 ATH 和 ADP 质量比为 2:1 的样品中, 热分解释放的含磷化合物含量较低, 而且形成的磷酸铝(AlPO_4)促使炭层更致密连续, 热分解产生的残炭量高于理论值, 因此该配比下阻燃机理以凝聚相为主导。在 ATH 和 ADP 质量比为 1 : 2 的样品中, 炭层孔洞较多, 热分解产生的残炭量低于理论值, 但气相产物中出现较多含磷化合物, 因此该配比下阻燃机理以气相主导。

关 键 词: 氢氧化铝; 二乙基次磷酸铝; 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物; 阻燃机理

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)05-0509-08

Flame-retardant Properties and Transformation of Flame-retardant Mechanisms of EVA: Effect of ATH/ADP Ratio

CHENG Bo, AN Xiaohang, LI Dinghua, YANG Rongjie

(National Engineering Research Center of Flame Retardant Materials, School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: To improve the flame-retardant properties of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) with aluminum hydroxide (ATH), a blend of aluminum diethylphosphite (ADP) and ATH was used. The flame-retardant properties of the composites were evaluated by using vertical burning (UL-94), limiting oxygen index (LOI), and cone calorimeter (CONE) tests. The results indicated that at the mass ratio of ATH to ADP of 2 : 1 and 1 : 2, compared to the EVA/ATH composites, the vertical burning rating improved from no rating to V-0, and the LOI increased from 34.5% to 37.8% and 42.8%, respectively. Different methods were used to analyze the flame-retardant mechanisms of samples with these two ratios. For the sample with a mass ratio of ATH to ADP of 2 : 1, the content of phosphorus-containing compounds released during thermal decomposition was extremely low, and the formation of aluminum phosphate (AlPO_4) strengthened the char layer, made it more continuous and dense, resulting in higher residue mass than theoretical value. Therefore, the proposed flame-retardant mechanism at this ratio is dominated by the condensed phase. For the sample with a mass ratio of ATH to ADP of 1 : 2, the char layer had more pores, and the residue mass

收稿日期: 2023-10-30; 收到修改稿日期: 2023-12-28; 网络出版日期: 2024-01-08

基金项目: 国家国际科技创新合作专项(2014DFA52900)

International Science and Technology Cooperation Programme of China (2014DFA52900)

作者简介: 程 博(1997-), 男, 博士研究生. E-mail: cb_biter@163.com

CHENG Bo (1997-), male, PhD candidate. E-mail: cb_biter@163.com

通信作者: 李定华, 副教授. E-mail: dli@bit.edu.cn

LI Dinghua, associate professor. E-mail: dli@bit.edu.cn

was lower than theoretical value, but high content phosphorus-containing compounds appeared in the gaseous products. Hence, the proposed flame-retardant mechanism at this ratio is dominated by gas phase.

Key words: aluminum hydroxide; aluminum diethylphosphite; ethylene-vinyl acetate copolymer; flame-retardant mechanism

随着社会发展和城市化进程的推进,大型公共设施、工业制造园区和居民住宅建筑的数量日益增多,保障城市发展和居民用电的电线电缆铺设密度也越来越大。电缆大量集中增加了火灾隐患,而人员高度聚集也使火灾造成的财产损失和人员伤亡后果更加严重。为减少电线电缆密集造成的火灾风险,必须对电线电缆所用高分子材料进行阻燃处理。乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)具有优异的力学性能以及与无机物良好的相容性,是电线电缆外护套的主要材料之一^[1-2]。然而,富含碳氢元素的 EVA 本身具有高易燃性,不能满足电线电缆日益增加的阻燃要求,因此有必要对 EVA 进行阻燃处理^[3-4]。

金属氢氧化物作为阻燃剂,具有无毒、抑烟且价格低廉的优点,广泛应用于 EVA 阻燃领域^[5-6]。氢氧化物的阻燃作用主要体现在三个方面:一是氢氧化物受热分解时,吸收大量热量;二是释放水蒸气稀释可燃气体;三是热解产生的氧化物覆盖在聚合物表面对火焰起到一定的隔绝效果。然而,金属氢氧化物阻燃剂的阻燃效率较低,其添加量需在 60% 以上时才能达到 EVA 所需的阻燃性能,这会严重降低 EVA 复合材料的力学性能^[3,7]。为了减少金属氢氧化物对 EVA 力学性能的损伤,研究人员采用其他阻燃剂和金属氢氧化物复配来提高其阻燃效率,从而减少阻燃剂的总添加量。Pan 等^[8]采用富勒烯和氢氧化铝(ATH)复配协同阻燃聚丙烯,复合材料的点火时间明显延长。Bayer^[9]采用有机改性蒙脱土(OMMT)和 ATH 复配阻燃 EVA,在相同阻燃剂总添加量下,热释放速率峰值(PHRR)降低了一半。Bourbigot 等^[10-11]采用硼酸锌和 ATH 复配,其 EVA 复合材料的极限氧指数(LOI)从 42% 升高到 52%,PHRR 从 300 kW/m² 降低到 150 kW/m²。此外,Bourbigot 等^[12]还研究了二乙基次磷酸铝(ADP)、三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)和 ATH 协同阻燃 EVA 的效

果,在垂直燃烧(UL-94)、LOI、锥形量热仪(CONE)测试中复合材料均表现出优异的阻燃性能。

从 ATH 和 ADP 阻燃 EVA 的效果来看,ATH 和 ADP 之间似乎有显著的协同作用。为此,Bourbigot 等^[13]进一步研究了 ATH 和 ADP 质量比为 1 : 1 时加热过程中组成物质的变化,进而探究二者之间的反应机理。结果表明,ATH 存在时,ADP 热分解转变为磷酸铝(AlPO₄)的过程会被抑制,阻燃机理由凝聚相阻燃和气相阻燃共存转为气相阻燃。但目前还未有文献对 ATH 和 ADP 在 EVA 中的阻燃机理进行详细分析。为此,本工作设计了添加不同质量比 ATH 和 ADP 的 EVA 复合材料,对 EVA/ATH/ADP 复合材料的热稳定性和阻燃性能等进行了研究。当 ATH 与 ADP 质量比为 2 : 1 和 1 : 2 时,其 EVA 复合材料均可达到 UL-94 测试 V-0 级,但在 LOI 和 CONE 测试中呈现出显著的差异。基于凝聚相和气相产物的分析,本研究系统阐述了 EVA 复合材料阻燃性能差异性的内在原因,这对完善 ATH 和 ADP 配比在 EVA 中的阻燃机制以及进一步提高 EVA 的防火安全性具有重要的指导意义。

1 实验方法

1.1 原料

乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA5110, VA 含量 18%)购于扬子石化-巴斯夫有限责任公司;氢氧化铝(ATH, 140FD)由江苏艾特克阻燃科技有限公司提供;二乙基次磷酸铝(ADP)购自麦克林科技有限公司。

1.2 EVA 复合材料制备

图 1 为 EVA 复合材料制备流程图,表 1 为 EVA 复合材料的配比。将 EVA、ATH 和 ADP 在 60 °C 真空烘箱中干燥 8 h 除去水分;再将 EVA、ATH 和 ADP

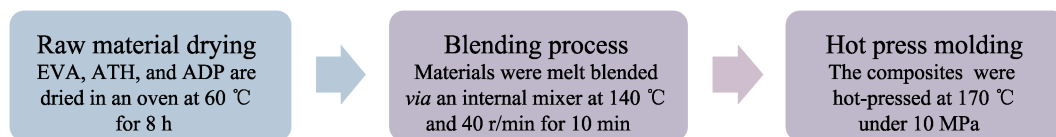


图 1 EVA 复合材料制备流程图

Fig. 1 Flow chart of EVA composites preparation

加入 140 ℃密炼机中, 在 40 r/min 条件下共混 10 min; 随后将混合均匀的样品置于平板硫化机中热压成型 (加工温度为 170 ℃, 压力为 10 MPa), 得到所需形状 的样品。

1.3 测试方法

使用莫帝斯公司的 COI 氧指数燃烧测试仪, 根据标准 GB/T 2406.1-2008 测试 LOI。使用江宁分析仪器厂的 CZF-5A 型垂直燃烧分析仪, 依据 GB/T 2408-2008 标准进行 UL-94 测试。使用英国 FTT 公司生产的 0007 型锥形量热仪, 按照 ISO 5660 标准, 在 35 kW/m² 的热辐射通量下进行 CONE 测试。采用 Netzsch 209 F1 型热重分析仪, 在 N₂ 氛围下进行热重分析(TG)。使用日本 Hitachi SU8020 型扫描电子显微镜(SEM)对样品进行形貌分析。使用 MiniFlex 600 型 X 射线衍射仪(XRD)对粉体进行物相分析, 波长 λ=0.154 nm。采用 Netzsch 209 F1 型热重分析仪与 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪相结合(TG-FT-IR)分析气相产物。

2 结果与讨论

2.1 极限氧指数和垂直燃烧测试

表 1 为 EVA 复合材料的 UL-94 和 LOI 测试结果, 可以看到, 在 EVA/ATH 复合材料中, 用 ADP 部分取代 ATH, EVA/ATH/ADP 复合材料 LOI 随着 ADP 含量的增加呈现先增后减的趋势。当 ADP 质量分数为 40%时, EVA/ATH/ADP 复合材料获得最大 LOI (42.8%)。研究表明, 在 LOI 测试中, 不可燃气体的释放(气相阻燃机制)对复合材料的阻燃性能起到主导作用^[14-15]。Bourbigot 等^[13]研究指出, 当 ATH 和 ADP 同时存在时, 可以改变 ADP 的分解途径, 使

ADP 主要发挥气相阻燃效果。当添加 ADP 时, 气相阻燃效果增强, LOI 升高; 当没有 ATH 时, ADP 在气相中的阻燃效果减弱, 所以当 ADP 完全取代 ATH 时, 样品的 LOI 明显降低。

在 UL-94 测试中, 测试等级没有一直随着 ADP 含量的增加而升高, 而是出现了两个最高值, 对应的 ATH 和 ADP 质量比分别为 2 : 1 和 1 : 2, 两种比例的测试等级均达到 V-0 级。图 2 为这两种样品 UL-94 测试过程的照片, 可以看到 EVA7 样品在测试中总会产生更多烟气, 这可能意味着改变 ATH 和 ADP 比例可能使样品的阻燃机理发生了转变。以 ATH : ADP=2 : 1 为分界点对比 LOI 数据, 可以发现, 当 ATH 质量分数高于 40%时, LOI 增加缓慢, 而当 ATH 质量分数低于 40%时, LOI 则迅速升高, 这意味着 ADP 含量升高后气相阻燃效果可能更显著。

2.2 锥形量热仪测试

CONE 可以模拟真实的火灾场景, 同时可以全面反映燃烧过程, 常用来分析材料燃烧的机理^[16-17]。选取在小火焰测试(UL-94 和 LOI 测试)中阻燃性能最好的样品(EVA5 和 EVA7)及对照样品(EVA1 和 EVA10)进行分析, 表 2 和图 3 分别为四种样品的测试数据和对 应曲线。点燃时间(TTI)反映了材料的耐燃性, 与单独添加 ATH 的样品相比, 添加 ATH 和 ADP 质量比为 2 : 1 时, 复合材料的 TTI 从 75 s 提高到 80 s, 说明材料耐燃性提高; 继续增加 ADP 含量, 耐燃性明显降低。原因在于: 当 ADP 少量取代 ATH 时, 聚合物表面仍然可以形成较好的炭层, 保护内部聚合物, 减缓其分解过程; 同时少量 ADP 分解产

表 1 EVA 复合材料配比及 UL-94 和 LOI 测试结果
Table 1 Formulations of EVA composites and test results of UL-94 and LOI

Sample	EVA/% (in mass)	ATH/% (in mass)	ADP/% (in mass)	LOI/%	UL-94
EVA1	40	60	0	34.5	NR
EVA2	40	55	5	34.7	NR
EVA3	40	50	10	36.8	NR
EVA4	40	45	15	37.4	V-1
EVA5	40	40	20	37.8	V-0
EVA6	40	30	30	39.2	NR
EVA7	40	20	40	42.8	V-0
EVA8	40	15	45	41.6	NR
EVA9	40	10	50	39.8	NR
EVA10	40	0	60	34.0	NR

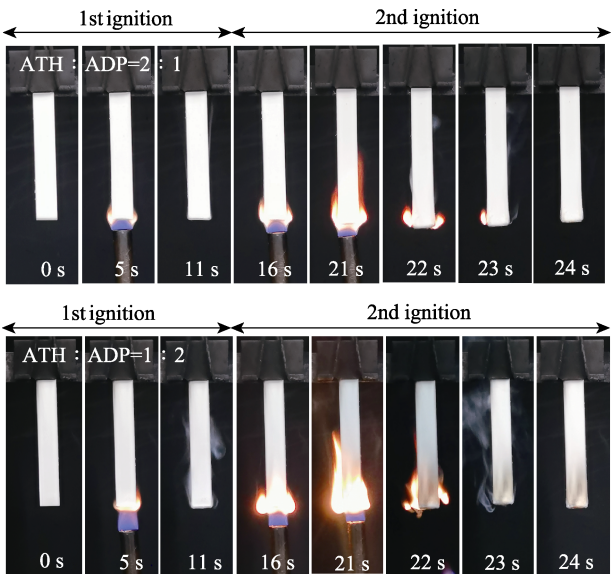


图 2 EVA5(上)和 EVA7(下)的 UL-94 测试照片
Fig. 2 Photos of samples EVA5 (up) and EVA7 (down) for the UL-94 test

生的含磷化合物进入气相, 中断氧自由基的链式反应, 从而延长 TTI。而继续增加 ADP 含量, 大部分 ADP 进入气相, 材料表面却没有形成较好的炭层, 聚合物受热分解更快, 引燃更快, 因而耐燃性降低。

PHRR 可反映材料燃烧的驱动力大小^[18-20]。由于 CONE 测试是强火焰燃烧, 一直有外部热量供给, 凝聚相阻燃效果会更显著。ATH 以凝聚相阻燃为主, 用 ADP 大量取代后, ADP 在外部热源持续供给热量的条件下, 会持续进入气相, 始终无法熄灭火焰, 无法有效抑制燃烧, 而凝聚相产物减少又降低了对内部聚合物的保护, 故 PHRR 逐渐升高。总热释放速率(THR)代表材料释放的热量, 由于 ATH 本身不会燃烧且分解吸热, 大量 ATH 减少必然导致 THR 升高。含磷阻燃剂进入气相, 也容易使烟释放量升高^[21]。烟释放速率峰值(PSPR)和总烟释放速率(TSR)反映了材料的产烟多少。值得注意的是, 当 ADP 质量分数分别增加至 20%、40% 和 60% 时, TSR 分别增加了 122.18%、353.70% 和 519.25%, 即当 ATH 和 ADP 质量比为 1 : 2 时, TSR 升高的幅度更大, 证明该组分气相阻燃作用更明显。此外, 当 ATH 和 ADP 质量比为 2 : 1 时, 残余物质质量与只添加 ATH 样品相接近, 证明该组分凝聚相的阻燃效果更显著。上述结果表明, EVA5 和 EVA7 分别对应两种不同的阻燃机理。

2.3 EVA 复合材料的热稳定性

TG 可以研究材料的热分解过程, 测试结果和曲线如表 3 和图 4 所示。ATH 和 ADP 分解均只有一个失重过程, 其中 ATH 受热分解产生氧化铝(Al_2O_3)和水蒸气^[22], ADP 热解主要生成 AlPO_4 和二乙基次磷酸^[13]。ATH 分解温度更低, 但 800 °C 残余物质的质量更高。EVA 分解则分为两个阶段: 第一阶段是在 200~400 °C 发生醋酸基团脱除, 第二阶段是在 400~500 °C 发生聚乙烯主链断裂^[23]。在 EVA1 中, 由于引入了初始分解温度较低的 ATH, 导致第一失重阶段的分解温度提前, 但是分解仍为两个阶段, 其中 ATH 分解过程和 EVA 脱醋酸过程合为一个阶段。在 EVA5、EVA7 和 EVA10 中, 随着 ADP 取代 ATH 含量的增多, 初始分解温度升高, 但是残余物质的质量逐渐减小。

表 2 EVA 复合材料 CONE 测试数据

Table 2 Results of CONE test for EVA composites

Sample	TTI/s	PHRR/ ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	THR/ ($\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	TSR/ ($\text{m}^2\cdot\text{m}^{-2}$)	Residue mass/%
EVA1	75	167.95	72.37	417.74	43.71
EVA5	80	253.00	89.65	928.12	40.22
EVA7	67	399.91	97.30	1895.28	26.92
EVA10	45	498.11	106.14	2586.84	16.71

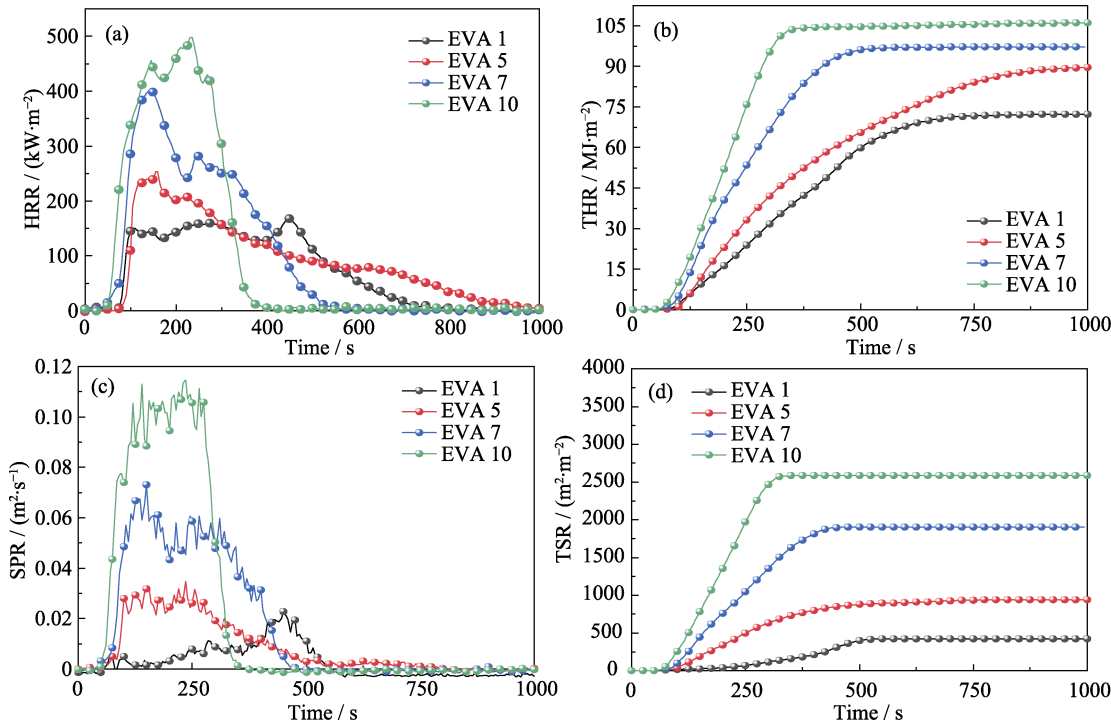


图 3 EVA 复合材料的(a)热释放速率(HRR)、(b)总热释放速率(THR)、
(c)烟释放速率(PSPR)和(d)总烟释放速率(TSR)曲线

Fig. 3 (a) HRR, (b) THR, (c) SPR, and (d) TSR curves of EVA composites
Colorful figures are available on website

表3 ATH、ADP、EVA 和 EVA 复合材料的热重分析数据

Table 3 TG data for ATH, ADP, EVA, and EVA composites

Sample	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}2}/^{\circ}\text{C}$	Residue mass at 800 $^{\circ}\text{C}/\%$	Theoretical mass of residue/ $\%$
ATH	250.7	279.7	—	66.2	—
ADP	409.8	466.8	—	18.8	—
EVA	342.5	355.1	472.3	0.0	—
EVA1	296.2	324.9	470.8	39.2	39.7
EVA5	306.4	318.6	471.2	31.8	30.2
EVA7	322.5	326.5	467.5	16.6	20.7
EVA10	362.8	361.5	467.3	3.4	11.3

此外,还可以根据复合材料组成物质的残余物质质量及其在复合材料中的比例来计算复合材料的理论残余物质质量。对比实验值和理论值的差值可以研究复合材料各组分热分解过程中是否存在相互作用^[10, 24]。EVA1 的实验值和理论值接近,说明 EVA 和 ATH 的分解过程没有互相影响。但 EVA5 的实验值高于理论值,说明 ADP、ATH 和 EVA 在分解过程中可能发生了反应,这是由于过量 ATH 导致 ADP 分解,更多磷元素生成的 AlPO_4 留在凝聚相所致。而 EVA7 样品的实验值显著低于理论值,表明更多产物进入了气相,推测这可能是 ADP 过量后,在少量 Al_2O_3 的作用下 ADP 分解产生了更多的二乙基磷酸进入气相所致。

2.4 凝聚相阻燃机理分析

聚合物燃烧时形成炭层的质量和材料的阻燃性能直接相关,炭层致密连续有利于隔绝热量,阻止氧气和燃料的传播,从而表现出更好的凝聚相阻燃效果^[25-27]。CONE 测试后的炭层照片和 SEM 照片如图 5 所示。从残炭俯视图照片(图 5(a))可以看出, EVA1 样品表面炭层裂纹最多;当添加 20% ADP 时,表面炭层的连续致密程度最高;随着 ADP 含量升高,

炭层的裂纹开始增多。从正视图照片(图 5(b))可以看到, EVA1 样品的炭层没有任何高度,这主要是由于 ATH 分解产生的炭层松散,不能将产生的气体锁在基体内部; EVA5 样品产生了膨胀炭层,这一转变可能来自于 ADP 使炭层更连续致密,阻隔了内部气体扩散,在气体向外扩散的过程中使炭层隆起,从而表现出更好的阻隔性能;随着 ADP 含量进一步升高,炭层连续致密性下降,炭层对气体的隔绝效果变差,炭层的高度也随之降低。SEM 照片(图 5(c))的结果和残炭照片结果一致,微观上 EVA5 的炭层最连续致密, ADP 含量增多,炭层孔洞增多,阻隔性降低。以上结果说明,添加 20% ADP 有助于形成更连续致密的炭层,凝聚相的阻燃效果更显著。而添加 40% ADP 时,炭层质量较差,表明此时的阻燃作用并非主要依靠凝聚相。

残炭 XRD 图谱可以分析燃烧过程中产生的化合物,有助于理解凝聚相阻燃机理^[28-29]。图 6 为 EVA 复合材料锥量残炭的 XRD 图谱。EVA1 样品在 $2\theta=19.4^{\circ}$ 、 37.6° 、 39.5° 、 45.8° 和 67.0° 处出现了 Al_2O_3 的特征峰^[30],表明 EVA1 的分解产物中形成了 Al_2O_3 。EVA7 样品在 $2\theta=21.9^{\circ}$ 处出现了 AlPO_4 的特征峰^[31-32],表明 EVA7 的分解产物中形成了 AlPO_4 。EVA5 样品则同时出现了 Al_2O_3 和 AlPO_4 的特征峰, AlPO_4 的出现可能是炭层质量提高的原因;而 EVA7 样品中也同样出现了 Al_2O_3 和 AlPO_4 的特征峰,并且强度和 EVA5 相同,这意味着二者残炭组成相近,但 EVA7 中炭层多孔洞。结合燃烧测试结果和 TG 数据可知, EVA5 热分解过程中有更多组分留在凝聚相,而 EVA7 有更多组分进入气相。故推测, ATH 和 ADP 同时存在时,分解过程中仍会生成部分 AlPO_4 ,起到增强炭层的作用,但是过量的 ADP 除了和少量 ATH 生成 AlPO_4 ,剩余大部分进入

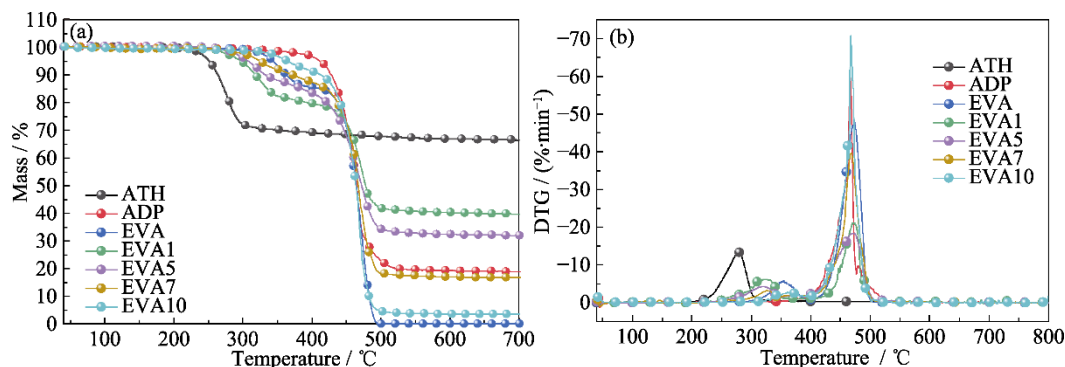


图4 ATH、ADP、EVA 和 EVA 复合材料的(a) TG 和(b) DTG 曲线

Fig. 4 (a) TG and (b) DTG curves of ATH, ADP, EVA and EVA composites

Colorful figures are available on website

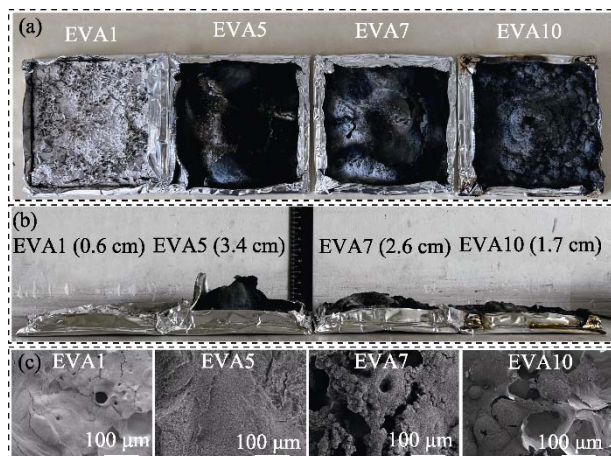


图 5 EVA1、EVA5、EVA7 和 EVA10 复合材料的锥量残炭照片
Fig. 5 Digital images of char after CONE test for EVA1, EVA5, EVA7, and EVA10 composites
(a) Top view; (b) Side view; (c) SEM images

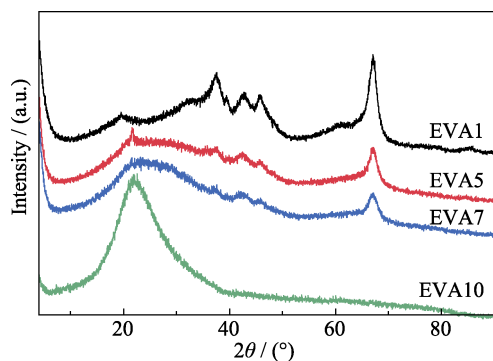


图 6 EVA 复合材料锥量残炭的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of char after CONE test
Colorful figure is available on website

气相, 导致凝聚相增强炭层的物质过少, 凝聚相阻隔效果差, 而气相则因含磷化合物增多而使气相阻燃效果更明显。

2.5 气相阻燃机理分析

TG-FT-IR 常被用于分析阻燃材料的气相阻燃机理, 图 7 为 EVA5 和 EVA7 在最大热失重温度下的 FT-IR 谱图, 进一步分析复合材料裂解过程中的气相产物。在 330 °C, EVA5 和 EVA7 均为 ATH 分解产生水蒸气的过程, 但可以注意到在 EVA7 中水蒸气的峰强明显更弱, 这是由 ATH 含量减少所致。而在 580 °C, EVA7 样品出现了很强的含磷化合物吸收峰, 这说明 EVA7 具有较好的气相阻燃效果; 而 EVA5 样品中对应的含磷化合物峰极弱, 这表明 ATH 过量时主要依靠凝聚相阻燃, 结合 TG 数据 EVA5 残炭质量增加可以推测, ATH 过量时, ADP 更容易和 Al_2O_3 生成 AlPO_4 ; 而只有 ADP 过量时, ADP 和 ATH 生成足够的 AlPO_4 才更容易进入气相, 进而

表现出很强的气相阻燃效果。

2.6 EVA 复合材料阻燃机理

基于以上残炭的凝聚相产物和气相产物的分析结果, ATH 和 ADP 分别占多数的情况下, EVA 复合材料对应的阻燃机理如图 8 所示。ATH 和 ADP 同时存在于 EVA 中时, 燃烧过程生成的部分 AlPO_4 起到提高炭层强度的作用。当 ATH 占比高时, 大部分 ADP 倾向于和 ATH 反应生成 AlPO_4 , 少量进入气相,

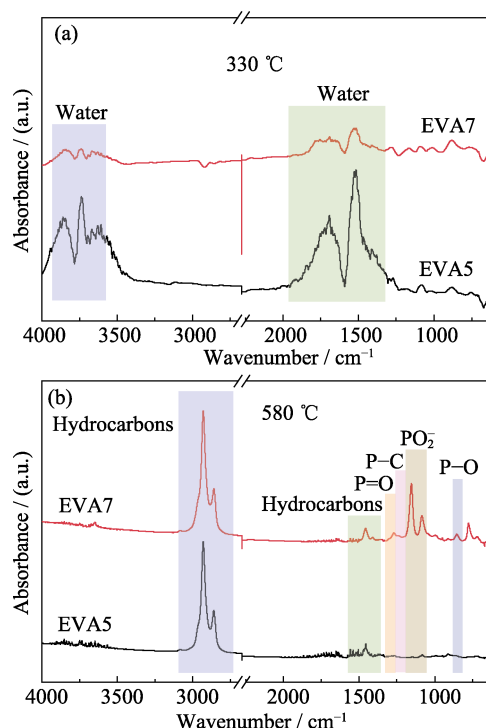


图 7 EVA5 和 EVA7 复合材料在 330 和 580 °C 的 FT-IR 谱图
Fig. 7 FT-IR spectra of EVA5 and EVA7 composites at 330 and 580 °C
Colorful figures are available on website

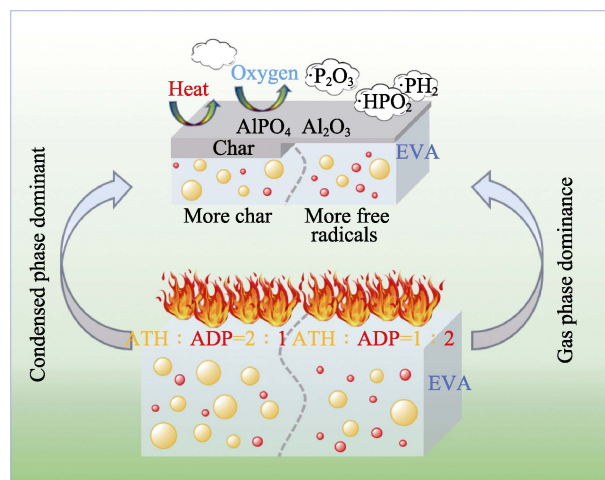


图 8 EVA5 和 EVA7 复合材料阻燃机理示意图
Fig. 8 Schematic diagram of flame-retardant mechanisms for EVA5 and EVA7 composites

大量的凝聚相产物可以形成足够连续致密的炭层,而气相中少量含磷化合物进一步提高了材料的阻燃性能,所以在LOI和UL-94测试中均表现出优异的性能。当ADP占比高时,少量ADP和占比低的ATH反应生成 AlPO_4 ,剩余ADP大部分进入气相,在气相中含磷化合物含量极高,所以显示出极高的LOI,并同样达到V-0级;但由于凝聚相产物较少,并且气体较多,导致炭层孔洞较多且不连续,所以在CONE测试中表现性能较差。

3 结论

本工作研究了ATH和ADP不同配比对EVA复合材料阻燃性能的影响,结果表明ATH和ADP质量比分别为2:1和1:2时均可达到UL-94测试V-0级,同时在ATH占比高时LOI增幅较小,而在ADP占比高时LOI快速增长。对EVA复合材料阻燃机理进行分析,发现对应两种阻燃机理。当ATH占比高时,ATH和大部分ADP结合生成 AlPO_4 而形成连续致密的炭层,少量含磷化合物进入气相,形成以凝聚相为主兼具气相的阻燃机理。当ADP占比高时,凝聚相中只有生成少量的 AlPO_4 和 Al_2O_3 ,炭层并不连续致密,但是大量含磷化合物进入气相捕捉氧自由基,同样在小火焰燃烧测试中对燃烧反应起到了显著的抑制作用,形成以气相为主的阻燃机理。

参考文献:

- [1] WANG B B, WANG X F, TANG G, *et al.* Preparation of silane precursor microencapsulated intumescent flame retardant and its enhancement on the properties of ethylene-vinyl acetate copolymer cable. *Composites Science and Technology*, 2012, **72**(9): 1042.
- [2] WANG B B, TANG Q B, HONG N N, *et al.* Effect of cellulose acetate butyrate microencapsulated ammonium polyphosphate on the flame retardancy, mechanical, electrical, and thermal properties of intumescent flame-retardant ethylene-vinyl acetate copolymer/microencapsulated ammonium polyphosphate/polyamide-6 blends. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, **3**(9): 3754.
- [3] HUANG C, ZHAO Z Y, DENG C, *et al.* Facile synthesis of phytic acid and aluminum hydroxide chelate-mediated hybrid complex toward fire safety of ethylene-vinyl acetate copolymer. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, **190**: 109659.
- [4] WANG B B, QIAN X D, SHI Y Q, *et al.* Cyclodextrin microencapsulated ammonium polyphosphate: preparation and its performance on the thermal, flame retardancy and mechanical properties of ethylene vinyl acetate copolymer. *Composites Part B: Engineering*, 2015, **69**: 22.
- [5] 吴凡, 秦建雨, 程博, 等. 基于文献计量的中国电缆阻燃技术分析. 合成树脂及塑料, 2019, **36**(4): 85.
- [6] 宋恪淳, 程博, 沈清, 等. 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物阻燃研究现状及趋势——基于文献计量分析(1990—2020年). 合成树脂及塑料, 2023, **40**(1): 71.
- [7] LIU B W, ZHAO H B, WANG Y Z. Advanced flame-retardant methods for polymeric materials. *Advanced Materials*, 2021, **34**(46): 2107905.
- [8] PAN Y Q, HAN L G, GUO Z H, *et al.* Improving the flame-retardant efficiency of aluminum hydroxide with fullerene for high-density polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, **134**(9): 44551.
- [9] BEYER G N. Flame retardant properties of EVA-nanocomposites and improvements by combination of nanofillers with aluminium trihydrate. *Fire and Materials*, 2001, **25**(5): 193.
- [10] CARPENTIER F, BOURBIGOT S, LE BEAS M, *et al.* Charring of fire retarded ethylene vinyl acetate copolymer-magnesium hydroxide/zinc borate formulations. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, **69**(1): 83.
- [11] BOURBIGOT S, BRAS M L, LEEUWENDAL R, *et al.* Recent advances in the use of zinc borates in flame retardancy of EVA. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, **64**(3): 419.
- [12] 安德烈亚斯·罗斯, 格尔德·贝格曼, 曼努埃尔·拉罗萨, 等. 防火的聚合物组合物: CN102725337. 2012-10-10.
- [13] DUQUESNE S, FONTAINE G, CERIN-DELAVAL O, *et al.* Study of the thermal degradation of an aluminium phosphinate-aluminium trihydrate combination. *Thermochimica Acta*, 2013, **551**: 175.
- [14] YUAN B H, SUN Y R, CHEN X F, *et al.* Poorly-/well-dispersed graphene: abnormal influence on flammability and fire behavior of intumescent flame retardant. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, **109**: 345.
- [15] SUN Y R, YU B, LIU Y, *et al.* Design of 2D charring-foaming agent for highly efficient intumescent flame retardant poly(lactic acid) composites. *Composites Communications*, 2023, **43**: 101720.
- [16] SUN Y R, YUAN B H, SHANG S, *et al.* Surface modification of ammonium polyphosphate by supramolecular assembly for enhancing fire safety properties of polypropylene. *Composites Part B: Engineering*, 2020, **181**: 107588.
- [17] SUN Y R, YU B, LIU Y, *et al.* Bio-inspired surface manipulation of halloysite nanotubes for high-performance flame retardant poly(lactic acid) nanocomposites. *Nano Research*, 2024, **17**(3): 1595.
- [18] FU M Z, QU B J. Synergistic flame-retardant mechanism of fumed silica in ethylene-vinyl acetate/magnesium hydroxide blends. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, **85**(1): 633.
- [19] ZHANG J Y. Preparation and flame retardancy of a novel flame-retardant poly(ethylene-co-vinyl acetate)/aluminum hydroxide composites containing phosphorus. *Polymer Composites*, 2011, **32**(12): 1970.
- [20] ZHAO F, GUO Z L, CHEN W, *et al.* Synergistic effects of pentaerythritol with aluminum hypophosphite in flame retardant ethylene-vinyl acetate composites. *Polymer Composites*, 2018, **39**(7): 2299.
- [21] SUN H W, CHEN K X, LIU Y, *et al.* Improving flame retardant and smoke suppression function of ethylene vinyl acetate by combining the piperazine pyrophosphate, expandable graphite and melamine phosphate. *European Polymer Journal*, 2023, **194**: 112148.
- [22] BATTEGAZZORE D, LAVASELLI M, CHENG B, *et al.* Reactive

- extrusion of sol-gel silica as fire retardant synergistic additive in ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) composites. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, **167**: 259.
- [23] HU F, CHENG B, CONG K, *et al.* Enhancing char formation and flame retardancy of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA)/aluminum hydroxide (ATH) composites by grafting ladder phenyl/vinyl polysilsesquioxane (PhVPOSS). *Polymers*, 2023, **15**(15): 3312.
- [24] DING W P, LI J, TAO K. Char strengthened by carbon microspheres formed in situ during combustion of IFR/EVA composites catalyzed by solid super acid. *RSC advances*, 2014, **4**(64): 34161.
- [25] YE X M, MENG X N, HAN Z Q, *et al.* Designing Fe-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane to endow superior mechanical and flame-retardant performances of polyamide 1010. *Composites Science and Technology*, 2023, **233**: 109894.
- [26] YE X M, FENG Y, TIAN P P, *et al.* Engineering two nitrogen-containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes (N-POSSs) to enhance the fire safety of epoxy resin endowed with superior thermal stability. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, **200**: 109946.
- [27] YE X M, ZHANG X L, JIANG Y Y, *et al.* Controllable dimensions and regular geometric architectures from self-assembly of lithium-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane: build for enhancing the fire safety of epoxy resin. *Composites Part B: Engineering*, 2022, **229**: 109483.
- [28] LI Y M, DENG C, SHI X H, *et al.* Simultaneously improved flame retardance and ceramifiable properties of polymer-based composites via the formed crystalline phase at high temperature. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(7): 7459.
- [29] LI Y M, DENG C, WANG Y Z. A novel high-temperature-resistant polymeric material for cables and insulated wires via the ceramization of mica-based ceramifiable EVA composites. *Composites Science and Technology*, 2016, **132**: 116.
- [30] 李波, 邵玲玲. 氧化铝、氢氧化铝的 XRD 鉴定. *无机盐工业*, 2008, **40**(2): 54.
- [31] 王子, 闫文付, 徐如人. 二丙胺的结构微调对磷酸铝分子筛晶化过程影响的凝胶组成依赖性. *无机化学学报*, 2017, **33**(9): 1595.
- [32] ZHU X K, ZOU N, PANG H C, *et al.* Fabrication of hierarchical core-shell $\text{AlPO}_4@\text{Al}(\text{OH})_3$ with high flame-retardant performance. *Chemical Physics Letters*, 2020, **759**: 137943.