

纳米 SiO₂ 协效纳米 Mg(OH)₂ 阻燃 EVA 的研究

周 波 杨 勤 王 勇 李彩云

(中国人民武装警察部队学院基础部,廊坊 065000)

摘 要 以纳米二氧化硅(SiO₂)为协效剂,协效纳米氢氧化镁(MH)阻燃乙烯-醋酸乙烯酯(EVA),并制得纳米 SiO₂/MH/EVA 复合材料。采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、热重分析仪(TG)、扫描电子显微镜(SEM)、氧指数和垂直燃烧测定法对材料的性能进行测试。结果表明:纳米 SiO₂ 与纳米 MH 间有明显的协同作用, SiO₂ 含量为 6%(wt, 质量分数), MH 为 44%(wt, 质量分数), 制得的纳米 SiO₂/MH/EVA 复合材料的阻燃体系氧指数为 30.8%, 阻燃等级为 V-0 级, 断裂伸长率达到 726%, 拉伸强度达到 3.82MPa。SiO₂/MH 在 EVA 中分散优于纳米 MH, 纳米 SiO₂ 可以有效改善复合材料的力学性能和阻燃性能。

关键词 纳米 Mg(OH)₂, 纳米 SiO₂, EVA, 协效, 阻燃

Study on the synergistic effect of nano-SiO₂ for nano-Mg(OH)₂ flame retardant on EVA

Zhou Bo Yang Qin Wang Yong Li Caiyun

(Department of Basic Courses Teaching, The Chinese Peoples Armed Police Forces Academy, Langfang 065000)

Abstract Nano-SiO₂/MH/EVA composites were prepared with nano-magnesium hydroxide (MH) as flame retardant and nano-SiO₂ as synergistic agent. The properties of materials were tested by Fourier transform infrared spectrometer (FR-IT), thermogravimetric analyzer (TG), electron microscope (SEM), oxygen index and vertical combustion method. The results showed that there was obvious synergistic effect between nano-SiO₂ and nano-MH. When the content of SiO₂ was 6wt% and MH 44wt%, the oxygen index of material was 30.8%, flame retardant grade V-0, the elongation at break 726% and tensile strength 3.82MPa. The dispersion of SiO₂/MH in EVA was better than that of nano-MH. SiO₂ can effectively improve the mechanical properties and flame retardancy of MH/EVA composites.

Key words nano-Mg(OH)₂, nano-SiO₂, EVA, synergistic effect, flame retardant

乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)具有良好的柔软性、高弹性、低密度和良好的化学稳定性,广泛用于电缆护套、密封件、医疗管具和绝缘薄膜等材料。但 EVA 易燃,因此对其进行阻燃处理十分必要^[1-2]。纳米氢氧化镁(MH)是一种新型无卤阻燃材料,应用于材料阻燃受热时,具有分解吸收热量,降低材料表面温度,减慢聚合物分解速度;分解生成的水蒸汽能够稀释材料表面氧气和可燃气体的浓度;分解生成的氧化镁(MgO)是良好的耐火材料,在材料表面形成碳化层,具有隔绝空气、保护材料等作用^[3]。但 MH 的不足也很明显, MH 极性与聚合物相差较大,导致在聚合物中分散不均,阻燃效率降低。为使复合材料达到相关的阻燃标准,填充量需要 60%(wt, 质量分数,下同)以上,这又引起复合材料综合性能的降低^[4]。研究表明,对 MH 超细化和添加协同阻燃剂

可以有效改善材料性能^[5-6]。

纳米二氧化硅(SiO₂)为白色蓬松粉末,具有无毒、无污染和耐高温等特性。由于其尺寸颗粒小、比表面积大、表面活性强,易与高分子材料中氧键合,把纳米 SiO₂ 均匀分散到高分子材料中,可以赋予材料优越的力学性能,提高材料的强度和韧性^[7-9]。

本研究以纳米 SiO₂ 为协效剂,协效纳米 MH, 阻燃 EVA, 对复合材料进行了红外光谱、热重和 SEM 分析,并对复合材料的力学性能和阻燃性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂

纳米 SiO₂ (20nm), 德国德固赛公司; 纳米 MH (20nm), 宣城晶瑞新材料有限公司; EVA 250(VA

含量 28%),美国杜邦公司。

1.2 仪器与设备

傅里叶红外光谱分析仪(FT-IR, Avatar 370 型),美国尼高力公司;热重分析仪(TG, TGA/SDTA857e 型),梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;扫描电子显微镜(SEM, S-4300 型),日本日立公司;极限氧指数仪(JF-3 型)、水平垂直燃烧仪(SCZ-3 型),南京上元分析仪器厂;万能试验机(XWW-20A 型),承德金建检测仪器有限公司;双辊开炼机[X(S)K-160 型],无锡美钰橡胶机械制造有限公司;平板硫化机(XLB-D350X35X2 型),上海第一橡胶机械厂。

1.3 复合材料的制备

将纳米 MH 和 EVA 按一定配合比混合,加入协效剂纳米 SiO_2 ,混合后采用双辊开炼机[X(S)K-160 型,无锡美钰橡胶机械制造有限公司]混炼,混炼温度 110°C 。当粉体与 EVA 混炼均匀后采用平板硫化机(XLB-D350X35X2 型,上海第一橡胶机械厂)模压成型。模压温度 120°C ,压力 14.5MPa,时间 30min,干燥后,即制得纳米 SiO_2 /MH/EVA 复合材料。

1.4 复合材料的测试

采用傅里叶红外光谱分析仪(FT-IR, Avatar 370 型,美国尼高力公司)对样品进行测试,KBr 压片,分辨率 4cm^{-1} ,扫描次数 32,扫描范围 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 。采用热重分析仪[TG, TGA/SDTA857e 型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]对样品进行测试,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,氮气氛围。将复合材料样条在液氮中骤冷、脆断,采用扫描电子显微镜(SEM, S-4300 型,日本日立公司)观察样品的断面形貌。按照 GB/T 1040—92 要求,将样品在平板硫化机上压成 5B 哑铃型,采用万能试验机(XWW-20A 型,承德金建检测仪器有限公司)对样品进行拉伸强度测试,速度 $50\text{mm}/\text{min}$ 。将样品按照 GB/T 2408—2008 规定切割成 $130\text{mm}\times 13\text{mm}\times 3\text{mm}$ 的样条,采用水平垂直燃烧仪(SCZ-3 型,南京上元分析仪器厂)对样品进行垂直燃烧性能测试。按照 GB/T 2406.1—2008,将样品切割成 $80\text{mm}\times 10\text{mm}\times 4\text{mm}$ 的样条,采用极限氧指数仪(JF-3 型,南京上元分析仪器厂)对样品进行氧指数测试。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

复合材料的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看

出,EVA 的谱线中, 1739cm^{-1} 处为醋酸中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 2915cm^{-1} 与 2846cm^{-1} 处的吸收峰为 EVA 中主链 $\text{C}-\text{H}$ 的特征吸收峰, 1464cm^{-1} 的峰为 $-\text{CH}_3$ 的反对称振动峰和 $-\text{CH}_2-$ 的变形振动峰, 1365cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 对称变形振动峰, 1237cm^{-1} 和 1021cm^{-1} 处的峰对应为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动峰和对称伸缩振动峰;与 EVA 谱线对比,纳米 MH/EVA 谱线中,EVA 分子基团红外峰的位置完全体现,但在 3697cm^{-1} 处出现 MH 的特征峰 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰,且在纳米 MH 粒子影响下,EVA 分子特征峰的位置发生一定程度的偏移;纳米 SiO_2 /MH/EVA 谱线中 1104cm^{-1} 处的强峰为 $\text{Si}-\text{O}$ 伸缩振动峰与 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 对称伸缩振动峰叠加形成。由此可见,在复合材料中同时体现了基料 EVA、阻燃剂粒子的特征吸收峰,体系中协效剂、阻燃剂与 EVA 共存,当材料受热、受力时,阻燃剂粒子与 EVA 分子共同承担,发挥保护材料的目的。

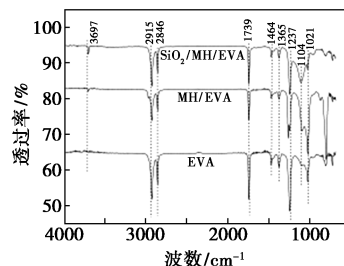


图 1 复合材料的 FT-IR 谱图

2.2 热重分析

不同材料的 TG 曲线见图 2。不同材料的热重数据见表 1。从图 2 和表 1 可知,基料 EVA 对应两个阶段失重,第一阶段分解温度为 $327.5\sim 428.9^\circ\text{C}$,为醋酸乙烯结构分解释放醋酸阶段;第二阶段分解温度为 $428.9\sim 489.6^\circ\text{C}$,为热稳定性较高的聚乙烯主链的分解阶段,当温度高于 510°C 时,EVA 分解殆尽,几乎无残重;复合材料纳米 MH/EVA 和纳米 SiO_2 /MH/EVA 的热失重曲线与基料 EVA 相似,都有两个失重阶段,但纳米 SiO_2 /MH/EVA 分解温度较高,在失重率为 0.5% 条件下分解温度为 476.9°C ,在 510°C 条件下失重率为 69.4%,具有较好的热性能。研究结果表明:阻燃剂纳米 MH 的加入,基料 EVA 燃点升高,EVA 的热分解速率降低,纳米 MH 发挥了保护材料、降低燃烧几率的目的,这是因为纳米 MH 粒子颗粒较小,易于分散在 EVA 分子周围,材料受热时 MH 发挥吸热、降温、促成碳,降低了 EVA 的燃烧可能性,从而达到阻燃抑燃的目的;加入纳米 SiO_2 协效 MH 后,阻

阻燃剂进一步降低了 SiO₂/MH/EVA 复合材料的分解速率,初始分解温度和失重率为 0.5% 条件下的分解温度分别提高至 360.4℃ 和 479.6℃;在相同条件下,加入纳米 SiO₂ 后, SiO₂/MH/EVA 复合材料在 510℃ 条件下的失重率为 69.4%,比未添加纳米 SiO₂ 的 MH/EVA 复合材料的失重率为 75.2%,减少了 5.8%,成炭量明显提高,可以使材料在一些条件苛刻或突发火源存在的条件下获得较好的阻燃性,可以很好的防止燃烧挥发产物逸出引起进一步的燃烧的可能性,纳米 SiO₂/MH/EVA 复合材料具有更好的热稳定性^[10]。

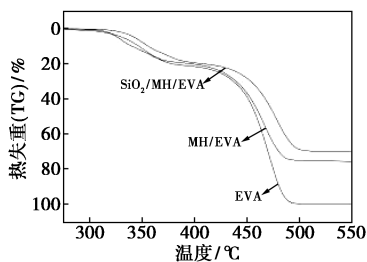


图 2 不同材料的 TG 曲线图

表 1 不同材料的热重数据

样品	EVA	MH/EVA	SiO ₂ /MH/EVA
初始分解温度/℃	340.1	346.9	360.4
第一分解阶段热降解速率/(℃·min ⁻¹)	3.4	3.0	2.7
分解温度(失重率为 0.5%)/℃	458.4	462.6	476.9
第二分解阶段热降解速率/(℃·min ⁻¹)	12.1	8.8	7.6
失重率(510℃)/%	99.2	75.2	69.4

2.3 力学性能分析

在协效剂 SiO₂ 用量分别为 0%、3%、6%、9%、12%、15% 的条件下, SiO₂/MH/EVA 的断裂伸长率和拉伸强度曲线见图 3。从图可以看出,加入协效剂纳米 SiO₂ 后,纳米 SiO₂/MH/EVA 复合材料的断裂伸长率和拉伸强度随着 SiO₂ 用量的增加呈先增加后减小的趋势,当纳米 SiO₂ 添加量为 6% 条件下,纳米 SiO₂/MH/EVA 复合材料的断裂伸长率达到最大值 726%,较未添加协效剂的复合材料提高了 11.3%,拉伸强度最大达到 3.82MPa,较未添加协效剂的复合材料提高了 7.3%。研究结果表明:纳米 SiO₂ 的加入可以有效地改善纳米 MH 阻燃材料的力学性能,提高材料抗拉性能。这是因为纳米 SiO₂ 填充到 EVA 中后, SiO₂ 与 EVA 分子间形成化学或物理结合,提高材料间的结合力,而且 SiO₂ 颗粒间可以形成网状结构,当受到外力时,可

将外力分散到其他高分子链上共同负担,在拉力作用下纳米 SiO₂ 与基料 EVA 一起伸长,使高分子网络不至于迅速破坏^[11],从而表现为断裂伸长率增大,力学性能提升,说明纳米 SiO₂ 和材料有很好的相容性; SiO₂ 添加量大于 6% 条件下, SiO₂ 彼此间、与 MH 间存在引力,导致粒子团聚的机率增大,造成应力集中,体系的力学性能反而下降;同时,加入纳米 MH 和纳米 SiO₂/MH 后, SiO₂/MH/EVA 复合材料断裂伸长率和拉伸强度与 EVA 相比降低了,说明阻燃剂纳米 MH 和纳米 SiO₂/MH 在一定程度上影响了 EVA 的力学性能,但这一点可以通过寻找适当的改性剂对无机粒子进行表面改性,增加其相容性,降低对力学性能的影响。

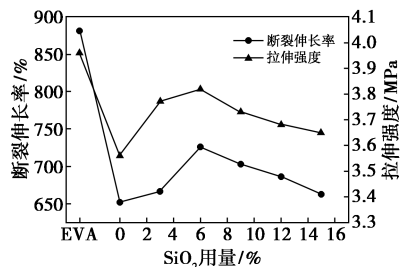


图 3 SiO₂/MH/EVA 的断裂伸长率和拉伸强度曲线图

2.4 SEM 分析

复合材料断面的 SEM 图见图 4。从图 4(a) 可以看出,纳米 MH 粒子成球形分布在 EVA 中,纳米 MH 粒子团聚现象比较严重,部分区域团聚成较大颗粒以不均匀形态分布于 EVA 中,而且部分纳米 MH 粒子与 EVA 间界面明显,呈现突出状态,没有与 EVA 良好容合,导致阻燃剂纳米 MH 粒子与 EVA 间结合力弱,受热时阻燃剂分解变慢,同时由于 EVA 与阻燃剂粒子间界面结合力较弱,形成明显的两相,当受到一定方向的作用力时,由于界面的结合不牢使得两相迅速分开,导致纳米 MH/EVA 复合材料断裂伸长率下降。从图 4(b) (MH 含量为 44%, SiO₂ 含量为 6%,制得的 SiO₂/MH/EVA 复合材料) 可以看出,纳米 SiO₂/MH 粒子有少量团聚现象,但与图 4(a) 对比发现,阻燃剂 MH 粒子团聚量下降,分散均匀性改善, MH 粒子容于 EVA 中且与 EVA 容合良好、结合紧密,纳米 SiO₂ 协效后能够改善材料的机械性能,添加纳米 SiO₂ 制得的 SiO₂/MH/EVA 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率之所以表现较佳,是因为材料受力时,良好的分散与容合,能够使阻燃剂 MH 粒子与 EVA 紧密结合,当材料受力时,力沿着材料延伸,当伸展到阻燃剂 MH 颗粒表面时受到阻断,在试图将阻燃剂 MH 粒

子与 EVA 分开过程中消耗较多的能量,从而使力在阻燃剂 MH 表面停止扩展或转移方向扩展,宏观上表现为拉伸强度提高,断裂伸长率的增大,材料力学性能得到提升。

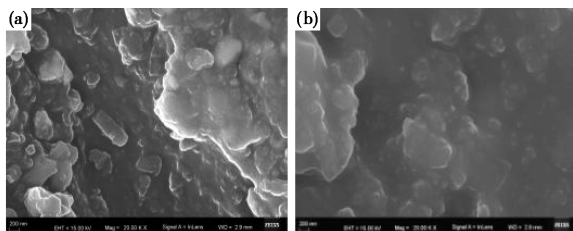


图 4 复合材料断面的 SEM 图
[(a)纳米 MH/EVA;(b)纳米 SiO₂/MH/EVA]

2.5 阻燃性能分析

不同 MH、SiO₂ 用量复合材料的垂直燃烧与氧指数见表 2。从表 2 可知,基料 EVA 无阻燃等级,氧指数为 18.3%,如果 EVA 直接加工成产品使用,将具有极大的火灾危险性。当加入阻燃剂纳米 MH 且用量为 50%时,复合材料的阻燃能力增强,等级为 V-0 级,氧指数达到 28.6%,较 EVA 的阻燃性能有极大的提升。研究表明,当 MH 粒子达到纳米级后,虽然用量降低^[12],但其阻燃能力并没有下降,进而可以达到降低阻燃剂用量改善材料力学性能的目的。无机阻燃剂纳米化后,增加了与 EVA 间的接触面积,提高 MH 与 EVA 间的亲和能力,增强了 MH 粒子在 EVA 中的分散性和相容性,从而提高了复合材料力学性能。当加入协效剂纳米 SiO₂ 后,复合材料的阻燃等级依然为 V-0,氧指数比 MH 均有提升,呈先增大后减小的趋势,纳米 SiO₂ 添加量 9%时氧指数达最大值 31.3%,但力学性能有所下降,考虑材料的加工应用,选择协效剂的最佳添加量为 6%、MH 用量为 44%,制得的 SiO₂/MH/EVA 复合材料氧指数达到 30.8%,阻燃等级达到 V-0,具有较好的阻燃性能。分析结果说明,纳米 SiO₂ 在材料中发挥了协效阻燃的能力,纳米 SiO₂ 加入,可以进一步降低纳米 MH 的用量,在保

表 2 不同 MH、SiO₂ 用量复合材料的垂直燃烧与氧指数

MH 用量/ %	SiO ₂ 用量/ %	氧指数/ %	熔融物 是否滴落	阻燃 等级
0	0	18.3	是	无等级
50	0	28.6	否	V-0
47	3	29.4	否	V-0
44	6	30.8	否	V-0
41	9	31.3	否	V-0
38	12	29.6	否	V-0
35	15	29.1	否	V-0

持材料阻燃等级的同时,氧指数和力学性能均有提升。这与 TG 分析结果一致,较好的阻燃效果和较好的热性能表明纳米 SiO₂ 与纳米 MH 间存在一定作用。

3 结论

(1)协效剂纳米 SiO₂ 和纳米 MH 的加入可以明显提高复合材料的阻燃性能,协效剂 SiO₂ 最佳添加量为 6%、MH 用量为 44%,制得的 SiO₂/MH/EVA 复合材料由未添加前的阻燃等级为无等级提高到 V-0 级,氧指数由 18.3%提高至 30.8%。

(2)当 SiO₂ 协效纳米 MH 阻燃 EVA 时, SiO₂/MH/EVA 复合材料的力学性能有所改善, SiO₂ 用量为 6% 条件下, SiO₂/MH/EVA 复合材料的断裂伸长率由未添加协效剂前的 652% 提高到 726%, 拉伸强度由 3.56MPa 提高到 3.82MPa。

(3)添加协效剂纳米 SiO₂ 协效后,阻燃剂在 EVA 中的分散能力有所提高,但依然存在团聚现象,影响阻燃剂力学性能和阻燃能力的发挥,后续可尝试利用阻燃剂表面改性进行解决。

参考文献

- [1] 杨钢,李启成,李雅明,等.乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)的性能及应用[J].胶体与聚合物,2009,27(3):45-46.
- [2] 付蒙,陈福林,岑兰.EVA 的改性及应用研究进展[J].化工新型材料,2014,42(11):220-223.
- [3] 刘继维,常海波,李晴媛,等.Mg(OH)₂/聚苯乙烯复合材料的阻燃机制[J].复合材料学报,2012,29(5):32-40.
- [4] Xiao W D, Kibble K A, Lin F. Mechanical properties and flame retardancy of sebs-based composites filled with magnesium hydroxide[J]. Polym Compos, 2009, 17(2): 117-125.
- [5] 吴智诚,潘丹梅,陈志,等.高分散性片状阻燃型氢氧化镁的制备[J].化学学报,2012,70(19):2045-2048.
- [6] 罗超云,林雪春,姚深,等.硅橡胶协同氢氧化镁和红磷阻燃高抗冲聚苯乙烯的研究[J].现代塑料加工应用,2013,25(1):39-42.
- [7] 张毅,马秀清,李永超,等.纳米 SiO₂ 增强增韧不饱和聚酯树脂的研究[J].中国塑料,2004,18(2):35-39.
- [8] 陆桂焕,贺鸣,卢红,等.纳米 SiO₂ 和 MgAl-SDBS-LDHs 在聚丙烯中的协同分散及协效阻燃性能研究[J].材料导报,2015,29(4):62-67.
- [9] 冯才敏,曾智辉,叶俊威,等.纳米 SiO₂ 对 PMP/PEPA 阻燃 PP 性能的影响[J].塑料科技,2009,37(4):67-70.
- [10] 李红姬,张万喜,孙国恩,等.EVA/SiO₂ 纳米复合材料的制备与性能研究[J].功能材料,2005,36(3):437-439.
- [11] 孙晨琛,李敏,刘家祥,等.协效剂对聚丙烯/氢氧化镁复合材料阻燃和力学性能的影响[J].北京化工大学学报(自然科学版),2012,39(1):42-47.
- [12] 王永强.阻燃材料及应用技术[M].北京:化学工业出版社,2003,66-81.

收稿日期:2017-03-15

修稿日期:2018-05-04