

EVA 无卤阻燃改性的研究进展

高喜平¹ 李小童² 王 博¹ 王茹悦¹ 岳瑞恒¹ 刘佳园¹ 陆 昶^{1*} 张玉清¹

(1.河南科技大学化工与制药学院,洛阳 471023;

2.国家知识产权局专利局专利审查协作河南中心,郑州 450018)

摘 要 综述了近年来无卤阻燃改性乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)的研究现状和进展,简要介绍了无卤阻燃剂(氢氧化物阻燃剂、磷系阻燃剂、氮系阻燃剂、硅系阻燃剂、膨胀阻燃剂等)的阻燃机理、特点及改性方法,并展望了 EVA 无卤阻燃今后的发展趋势。

关键词 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物,无卤阻燃剂,改性,进展

Research progress in halogen-free flame retardancy of modified EVA

Gao Xiping¹ Li Xiaotong² Wang Bo¹ Wang Ruyue¹ Yue Ruiheng¹ Liu Jiayuan¹
Lu Chang¹ Zhang Yuqing¹

(1.School of Chemical Engineering and Pharmaceutics, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023; 2. Patent Examination Cooperation (HENAN) Center of the Patent Office, SIPO, Zhengzhou 450018)

Abstract Recent research progress in halogen-free flame retardancy of modified EVA was reviewed. The flame retardant mechanism, characteristics and modification methods of some halogen-free flame retardants including inorganic hydroxide compounds, phosphorus flame retardants, nitrogen flame retardants, silicon flame retardants as well as intumescent flame retardants and so on were introduced in brief. The development trend of halogen-free flame retardancy of EVA was predicted.

Key words ethylene-vinyl acetate copolymer, halogen-free flame retardant, modification, progress

乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)是近年来发展迅速的一种热塑性高分子,由于其具有良好的柔韧性、低温韧性、耐应力开裂性和耐候性等,且 EVA 便于加工成型,适于挤出、注射和热成型等多种加工方式,使其应用领域非常广泛,主要应用于电线电缆、泡沫塑料制品、密封件、医用导管、绝缘薄膜、粘合剂及其他树脂的改性剂等^[1-3]。

但是,EVA 的极限氧指数(LOI)较低,极易燃烧,且在燃烧时产生有毒有害气体及熔滴现象,在燃烧过程中还具有热释放速率大、有熔融滴落和产生大量烟雾等缺点,极大限制了其在家电、建筑、建材和电缆等领域的应用^[4-5]。因此,如何有效提升 EVA 的阻燃性,成为亟需解决的问题。

EVA 材料在生产中需通过机械共混的方式进

行,可在加工过程中添加阻燃剂进行阻燃改性。阻燃剂根据组成不同可分为两大类,即卤系阻燃剂和无卤阻燃剂。卤系阻燃剂虽然具有和基体树脂相容性好、阻燃效率高等优点,但是其在燃烧时会产生有毒、有腐蚀性的气体,对人和环境造成严重的危害。而无卤阻燃剂具有低烟、低毒和环保等优点。因此,EVA 的无卤阻燃越来越受到广大科研工作者和政府的重视。笔者分类介绍了近年来无卤阻燃剂在 EVA 阻燃改性方面的研究与应用状况。

1 氢氧化物阻燃剂改性 EVA

在无机阻燃剂中,氢氧化物(如氢氧化铝、氢氧化镁)系列阻燃剂是应用量最大的一类。这是由于氢氧化物系阻燃剂具有无卤无毒、原料来源丰富、价

基金项目:国家自然科学基金项目(51673059);河南省科技攻关项目(182102210290);河南省高等学校重点科研项目(17A150009);河南科技大学 SRTP 项目(2017126);河南科技大学博士启动基金(13480052)

作者简介:高喜平(1979-),男,博士,副教授,主要研究方向为高分子复合材料。

联系人:陆昶(1975-),男,博士,教授,主要研究方向为高分子复合材料。

格低廉、热稳定性好和抑烟等优点,被广泛应用于聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯和 ABS 树脂等领域^[6-8]。近年来,氢氧化物系阻燃剂在 EVA 阻燃改性方面也得到越来越多的应用。

氢氧化物阻燃剂中,常用的是氢氧化铝(ATH)和氢氧化镁(MH),其中尤以 ATH 用量最大。它们的阻燃机理是:含有氢氧化物的聚合物材料在燃烧时,氢氧化物受热分解生成相应的金属氧化物,其会覆盖在材料表面形成具有隔离火焰和热量的保护层;同时,由于其受热分解需要吸收热量,降低了材料表面的火焰温度,从而减缓聚合物材料的降解速率;分解所产生的大量水蒸汽降低了可燃物表面附近的氧气和可燃气体的浓度,使聚合物表面燃烧困难增加^[9-10]。

虽然 ATH、MH 阻燃剂具有成本低、无毒和抑烟等优点,但存在阻燃效率低的缺点,为了达到较好的阻燃效果,其在聚合物材料中填充量较大,降低了聚合物材料的力学性能、其他物性及加工性等。因此,为提高其阻燃效率,降低其对聚合物材料性能的影响,往往需对该类阻燃剂进行一定的处理,常见的方法有:表面改性处理、接枝改性、插层处理和协效处理等^[11-12]。

孙志强等^[13]以甲基硅油为改性剂对 MH 进行表面改性,并考察了硅油乳化处理与否对 EVA/MH 阻燃体系性能的影响。结果表明:在硅油用量较少条件下,乳化处理对改善 EVA/MH 复合材料阻燃性能和力学性能更为有利,在硅油用量为 1% (wt,质量分数,下同)条件下,硅油经乳化处理的复合材料的 LOI 比未乳化处理的高 6.5%,用量在硅油用量为 7% 条件下,断裂伸长率则提高 26%;热重分析(TG)测试表明,硅油的乳化处理进一步提高了复合材料的分解温度和热稳定性,减小了解析速率。

Yu 等^[14]采用氧化磷杂菲(DOPA)对 ATH 进行接枝改性,并研究了 DOPA 接枝 ATH 增强 EVA 的阻燃性能。结果表明,EVA/DOPA-ATH 复合材料的阻燃性能优于 EVA/ATH、EVA/DOPA/ATH 复合材料;在 DOPA-ATH 用量为 60% 条件下,复合材料的 LOI 为 33.4%,垂直燃烧达阻燃等级标准(UL 94) V-0 级。

虞鑫海等^[15]以硅烷偶联剂 KH-550 对 MH 进行表面改性,然后与聚酰亚胺共聚,制得插层接枝改性的 MH 阻燃剂,并与未改性的 MH 的阻燃效果进行对比。结果表明,在阻燃剂用量为 60% 条件下,未改性的 MH 阻燃材料的垂直燃烧为 UL 94 V-1

级,而改性后的 MH 阻燃材料可达 V-0 级。

唐培等^[16]自制了一种三聚氰胺-磷酸-氢氧化铝复合盐,将其用作 MH 的协效剂,考察了它们对 EVA 阻燃性能和力学性能的影响。结果显示,三聚氰胺-磷酸-氢氧化铝复合盐的加入,大幅度提高了 MH 对 EVA 的阻燃效果,在复合盐与 MH 质量配合比为 1:2,阻燃剂与树脂质量配合比为 60:85 条件下,EVA 复合材料的 LOI 可达 39%,垂直燃烧可达 UL 94 V-0 级,明显优于 MH 单独阻燃的效果。

2 磷系阻燃剂改性 EVA

磷系阻燃剂是高分子材料无卤阻燃改性常用的一种阻燃剂,其阻燃机理既有气相阻燃机理,又有凝聚相阻燃机理,但以凝聚相为主^[17]。磷系阻燃剂在燃烧过程中,生成磷的含氧酸(磷酸、偏磷酸、聚偏磷酸等),具有较强的脱水作用,促进炭层的形成,起到阻隔热量传递,并减少可燃物;同时,聚偏磷酸在材料表面形成类似于玻璃状的保护膜,能隔绝氧气,起到阻燃作用^[17]。

磷系阻燃剂可根据组成的不同,分为无机磷系阻燃剂和有机磷系阻燃剂两大类。无机磷系阻燃剂最常用的是红磷和聚磷酸铵(APP);有机磷系阻燃剂主要包括磷酸酯、膦酸酯、亚磷酸酯和有机膦盐等,应用最广泛的是磷酸酯和膦酸酯类^[18]。

2.1 无机磷系阻燃剂

(1)红磷。红磷是研究较早的含磷类阻燃剂,具有较高的阻燃效率,但其存在颜色、易燃、易吸潮氧化成酸放出毒害气体磷化氢(PH_3)等缺陷,限制了其的广泛应用,红磷的微胶囊化是解决上述缺陷的一个有效途径。红磷在改性 EVA 阻燃方面主要作为阻燃协效剂来使用。

刘小箐等^[19]研究了红磷协同 MH、ATH 对 EVA 发泡材料阻燃性能的影响,其结果表明红磷的加入可明显提高 EVA 复合材料的阻燃性能,在 MH 和 ATH 添加量分别为 32.1% 和 10.7% 条件下,红磷的添加量为 5% 时,EVA 复合材料的阻燃性能最好,LOI 值为 34.5%,垂直燃烧可达 UL 94 V-0 级,水平燃烧为 HB 级,满足防火材料 B1 级的要求。

黄婷等^[20]以微胶囊化的红磷为(MRP)阻燃协效剂,研究了改性 MH 和 MRP 在 LLDPE/EVA 中的阻燃协同作用。研究表明,在 LLDPE、EVA、改性 MH、MRP 四者配合比为 60:40:70:10 条件下,复合材料的 LOI 为 31.4%,垂直燃烧结果可达 UL

94 V-0 级。

钱翌等^[21]以含碳酸钙(CaCO_3)的油田污泥(OS)作为阻燃剂,以微胶囊化红磷(RP)为阻燃协效剂,考察了它们对 EVA 阻燃性能的影响。结果显示,在 EVA/OS 阻燃体系中 OS 质量分数为 50% 条件下,复合材料的 LOI 值为 23.3%,高于纯 EVA 的 19.0%;而在体系中含有适量的 RP 条件下,EVA:OS:RP 的质量配合比为 50:45:5 条件下,EVA 复合材料的 LOI 值可达 26.8%,表明 RP 对 OS 具有协效阻燃作用。

(2)APP。APP 是应用较广泛的无机磷酸盐阻燃剂,其具有含磷、氮量高、阻燃效果好、抑烟和低毒等优点而受到高度关注^[22-23]。但 APP 单独用作阻燃剂时,存在着添加量较大、与聚合物相容较差、耐水性差等缺陷,为此可通过对其改性或与其他物质复配来使用。

Wang 等^[24]以环糊精和甲苯二异氰酸酯(TDI)反应物为壳层材料,对 APP 进行包覆改性并得环糊精微胶囊化 APP(MCAPP),考察了包覆改性后的 APP 对 EVA 阻燃性能和耐水性的影响。结果表明,在合适配合比条件下,EVA/MCAPP 复合材料的 LOI 可达 32%,垂直燃烧可达 UL 94 V-0 级,在 70℃ 热水中放置 96h 后材料仍可达 UL 94 V-0 级,显示出良好的阻燃性和耐水性。

王正洲等^[25]采用原位聚合法制备了三聚氰胺-甲醛树脂(密胺树脂)微胶囊化的聚磷酸铵(MCAPP)。研究发现,APP 经过微胶囊化后耐水性大幅度提高,EVA/MCAPP 复合材料的阻燃性较 EVA/APP 的大幅度提高,LOI 由 22% 提高到了 28%。

Presti 等^[26]对纳米金刚石(ND)协同 APP 阻燃 EVA 进行了研究,结果发现,ND 对 APP 具有协同阻燃作用,ND 的加入促进 EVA 材料的成炭能力,炭层含量的增加更有利于阻隔氧和热量的传递,从而使 EVA/APP/ND 复合材料的阻燃性能优于 EVA/APP 复合材料。

2.2 有机磷系阻燃剂

有机磷系阻燃剂在 EVA 阻燃研究中,除了单独用作高分子材料阻燃剂之外,通常多与其他无机阻燃剂复配使用。

陶国良等^[27]研究了二乙基次膦酸铝(ADP)和三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)组成的膨胀阻燃剂(IFR)对 EVA 阻燃性能的影响。结果显示,在 IFR 用量达到 40% 条件下,ADP 与 MPP 质量配合比为 2:1

条件下,EVA 复合材料阻燃效果最好,LOI 达 30%,垂直燃烧达 UL 94 V-0 级,此时残炭量为 18%,形成的炭层具有良好的隔热隔氧效果。

Liu 等^[28]合成了一种希夫碱聚磷酸酯(PAB),考察了其对 EVA 的阻燃性能,并研究了有机蒙脱土(OMMT)与 PAB 的协同阻燃效应。结果显示,PAB 对 EVA 具有阻燃作用,且显示 OMMT 对 PAB 有协同增效作用,OMMT 有促进成炭的作用,在 600℃ 灼烧后,残炭量由 6.6% 增为 11.0%。

3 氮系阻燃剂改性 EVA

氮系阻燃剂具有低烟低毒、成本低廉和阻燃效率高等优点,近年来已成为无卤阻燃剂领域研究的热点之一。氮系阻燃剂主要是三聚氰胺、三聚氰胺磷酸盐及三聚氰胺其他衍生物等。氮系阻燃剂在受热分解时,生成二氧化碳(CO_2)、氨气(NH_3)、氮气(N_2)等不燃气体,可降低可燃物周围氧气的浓度;同时 N_2 可以捕捉高能自由基,抑制聚合物的燃烧,从而达到阻燃的效果。

姚培等^[29]制备了环氧树脂包覆的三聚氰胺磷酸盐(EPMPP),并将其与 ADP 复配制备 EVA 复合材料。结果表明,在阻燃剂用量为 40%、ADP 与 EPMPP 质量配合比为 2:1 条件下,EVA 复合材料的 LOI 可达 31%,垂直燃烧可达 UL 94 V-0 级。EPMPP 促进了整个 EVA 体系的成炭,起到了隔氧隔热的凝聚相阻燃作用。

Zhang 等^[30]合成了三聚氰胺磷酸盐(PPMS),并对 EVA 阻燃性能进行了研究。结果表明,PPMS 对 EVA 体系具有良好的阻燃效果,在 PPMS 用量为 30% 条件下,EVA/PPMS 复合材料的 LOI 为 27.7%,垂直燃烧达 UL 94 V-0 级。PPMS 有利于 EVA 材料炭层的形成,且燃烧生成的炭层随着 PPMS 的量增加而增加。

4 硅系阻燃剂改性 EVA

硅系物质作为阻燃剂对 EVA 进行阻燃改性,有无机硅和有机硅两类,无机硅主要是二氧化硅(SiO_2),有机硅主要是硅氧烷、硅树脂和硅橡胶等。有机硅可协助无机阻燃剂在 EVA 基体中的分散,提高无机阻燃剂的阻燃效果;同时,在燃烧时,硅残留在凝聚相中,形成玻璃态无机碳化层,起到隔热和阻氧作用,从而达到协同阻燃增效的作用。

岳小鹏等^[31]进行了纳米 SiO_2 协同 IFR 阻燃剂对 EVA 的研究。结果表明,纳米 SiO_2 可以改善

EVA 复合材料的熔滴和力学性能;但其用量过高时,不利于复合材料阻燃等级的提高。

焦传梅等^[32]研究了羟基硅油(HSO)对 EVA/ATH 体系的协效阻燃作用,结果表明,HSO 的引入使 EVA/ATH 复合材料的氧指数稍有降低,但可大幅降低热释放速率。同时,复合材料的质量损失速率、总热释放和有效燃烧热均随 HSO 添加量的增加而明显降低。这是由于 HSO 可以促使 EVA/ATH 体系炭层的形成,HSO 用量越大,炭层越致密,致密的炭层阻碍了热量的传递。

5 膨胀阻燃体系改性 EVA

IFR 具有阻燃性好、低烟、低毒和环保等优点,被认为是今后阻燃材料无卤化的发展方向之一,受到高度的关注。IFR 通常根据组成的不同可分为磷-氮膨胀型阻燃剂和无机膨胀型石墨阻燃剂两大类。

5.1 磷-氮膨胀型阻燃剂

磷-氮膨胀型阻燃剂是以磷、氮为主要成分的阻燃剂,该体系一般由酸源、碳源和气源三部分组成。其作用机理主要是酸源所形成的酸与碳源物质发生酯化反应,酯化产物脱水成炭并形成炭层,在气源的作用下使炭层膨胀,形成多孔结构的泡沫炭层,从而达到阻燃的目的^[33-34]。近年来,应用最广泛的是以 APP 为主阻燃剂的 IFR,其中 APP 既可作酸源,又可作气源。

罗丹等^[35]研究了以 APP 与三嗪类齐聚物碳源(CA)质量配合比为 3:1 复配组成的 IFR 对 EVA 阻燃性能的影响。结果表明,该 IFR 阻燃剂对 EVA 有良好的阻燃效果,在 IFR 总添加量为 40% 条件下,材料 LOI 为 43%,垂直燃烧达到 UL 94 V-0 级。

Dong 等^[36]自制了一种新型磷-氮类型的成炭剂——聚哌嗪磷酰胺(PPPA),并将其与 APP 复配成 IFR 阻燃剂,考察对 EVA 阻燃性能的影响。结果显示,在复合体系中 EVA:APP:PPPA 三者质量配合比为 75:20:5 条件下,EVA 复合材料的 LOI 值为 31.0%,垂直燃烧可达 UL 94 V-0 级。由于 PPPA 本身的高成炭能力,以及其与 APP 的协同效应,从而使得 EVA/APP/PPPA 复合材料具有优异的阻燃性能。

Zhang 等^[37]以 APP 与季戊四醇(PER)组成的 IFR 对 EVA 进行阻燃改性研究,并考察了改性水滑石(SA-LDH)的协同效果。结果显示,在 IFR 用量为 20% 条件下,EVA/IFR 复合材料的 LOI 值为

24.8%;而在阻燃剂总量仍为 20% 的条件下,用 1% 的 SA-LDH 代替 1% 的 IFR,则 EVA/IFR/SA-LDH 复合材料的 LOI 值可达 26.9%。表明 SA-LDH 与 IFR 之间存在着协效效应。

5.2 膨胀型石墨阻燃剂

膨胀石墨(EG)是一种新型的无卤阻燃剂,具有来源丰富、低烟和无毒等特点,已成为膨胀阻燃剂研究领域的另外一个热点。但 EG 在单独用作阻燃剂时阻燃效果不佳,一般很少单独使用,多与其他阻燃剂共同复配应用,从而达到较好的阻燃效果^[38]。

高雷等^[39]研究了不同粒径的 EG 对 EVA 阻燃性能的影响,结果表明,EG 对 EVA 的阻燃呈凝聚相阻燃机理,EG 膨胀形成膨胀炭层,起到隔热、隔氧的作用。同时,研究发现 EG 的粒径越大,阻燃效果越好。高雷等^[40]又考察了 EG 与以 APP 为主的 IFR 对 EVA 动态燃烧性能和协同效应的影响,研究结果为,在阻燃剂总用量为 30% 条件下,随着复合体系中 EG 用量的增加,LOI 先增加后降低,在 EG 与 IFR 配合比为 1:1 条件下,EVA 复合材料的 LOI 值达到 36.6%,UL 94 达到 V-0 级。单独使用 EG 或者 IFR 的阻燃效果均没有 EG 与 IFR 协同使用时效果好,说明两者具有很好的协同阻燃效应。

Pang 等^[41]考察了 EG 对 EVA 的阻燃性能,并对比了 EVA/EG 体系和 EVA/EG/APP 体系的阻燃性能。结果表明,在 EVA/EG 体系中,在 EG 用量为 30% 条件下,复合材料的 LOI 值可达 28.5,垂直燃烧可达 UL 94 V-0 级。在 EVA/EG/APP 体系中,在阻燃剂用量为 30%,EG 与 APP 质量配合比为 2:1 条件下,复合材料的 LOI 值可达 30.7%,垂直燃烧可达 UL 94 V-0 级。这说明 APP 与 EG 之间具有良好的阻燃协同效应。

6 其他物质阻燃改性 EVA

6.1 有机硼化合物

刘东发等^[42]合成了新型绿色环保有机硼阻燃剂:三(4,4',4''-三硼酸-苯基)硼(3BzB-3B),并研究了其在 EVA 中的阻燃性能及阻燃机理。结果显示,3BzB-3B 对 EVA 具有良好的阻燃作用,在其用量为 20% 条件下,LOI 值可达 32.4%,垂直燃烧达 UL 94 V-0 级;其阻燃机理为凝聚相阻燃,燃烧时可促进 EVA 材料炭层的形成,起到隔氧隔热作用,从而达到阻燃效果。

6.2 碱式硫酸镁

碱式硫酸镁晶须具有增强和阻燃作用。鲁红典

等^[43]将碱式硫酸镁晶须添加到 LDPE/EVA 体系中,考察了其对复合材料阻燃性和力学性能的影响,结果显示,碱式硫酸镁晶须可以提高 LDPE/EVA 复合材料的阻燃性和强度,但是添加量较大,使得材料断裂伸长率下降较多。吴强华^[44]为了提高碱式硫酸镁晶须的阻燃效率,采用可膨胀石墨(EG)作为阻燃增效剂考察了它们对 EVA 阻燃性能的影响,研究发现,EG 的添加可显著地降低碱式硫酸镁晶须的用量,粒径和可膨胀系数较大的 EG 阻燃效果更佳。

6.3 硬硼钙石

吉丽等^[45]研究了改性硬硼钙石对 EVA 阻燃性能和力学性能的影响,研究结果表明,随着复合材料中改性硬硼钙石含量的增加,材料的阻燃性能逐步提高,在改性硬硼钙石含量为 40% 条件下,材料阻燃性能较好,EVA 复合材料在燃烧 40s 后自熄。TG 结果表明,硬硼钙石可降低 EVA 的分解率,提高体系的热分解温度。

7 结语

综上所述,EVA 的无卤阻燃研究取得了很大的进展,阻燃剂的种类也在不断丰富,但仍存在这样或那样的问题,如常用的镁、铝阻燃剂添加量较大,影响力学性能和其他性能;膨胀阻燃剂易吸潮、易从聚合物中析出,从而影响材料的阻燃性能;氮系阻燃剂、硅系阻燃剂单独阻燃效率也不高,通常需要和其他阻燃剂复配来使用;无机纳米粒子虽然也受到高度关注,但其自身阻燃能力有限。单一的任何阻燃剂或都存在不同的缺陷,因此今后对传统的无卤阻燃剂来说,一方面要对阻燃剂进行改性,使其与 EVA 树脂的相容性、自身的阻燃性都要得以提高,从而在提高阻燃效率的同时兼顾到材料的力学性能等;另一方面,对无卤阻燃剂进行复配,发挥它们之间的协同增效作用,从而提高阻燃剂的阻燃效果。EVA 的阻燃改性今后将继续朝着无卤化、高效化和低成本化等方向发展。

(说明:第二作者所做贡献与第一作者等同)

参考文献

- [1] 霍蛟龙,虞鑫海,李四新.新型无卤无磷改性氢氧化镁阻燃 EVA 的研制[J].绝缘材料,2011,44(1):11-16.
- [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] Ye Lei, Miao Y Y, Yan H, et al. The synergistic effects of boron siloxanes with magnesium hydroxide in halogen-free flame retardant EVA/MH blends[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98: 868-874.
- [4] 钱翌,李少权.介孔 SiO₂ 复配水滑石协效阻燃 EVA 性能研究[J].化工新型材料,2017,45(11):147-150.
- [5] Jiao C M, Chen X L. Synergistic flame retardant effect of cerium oxide in ethylene-vinyl acetate/aluminum hydroxide blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(4): 1889-1893.
- [6] 王优,曹新鑫,罗四海,等.聚丙烯用阻燃剂的应用研究[J].中国塑料,2013,27(7):14-18.
- [7] Oualha M A, Amdouni N, Laoutid F. Synergistic flame-retardant effect between calcium hydroxide and zinc borate in ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 144: 315-324.
- [8] Wang Y G, Liu G D, Zhang L Q, et al. Influence of ammonium polyphosphate on flame-retardant behavior and smoke suppression property of EVA/magnesium hydroxide composites[J]. Ferroelectrics, 2018, 523(1): 1-13.
- [9] 李明,李玉芳.氢氧化铝及其复合体系阻燃应用研究进展[J].精细与专用化学品,2017,25(3):46-49.
- [10] 赵丽,王立艳,肖姗姗,等.氢氧化镁阻燃剂制备研究进展[J].无机盐工业,2018,50(3):16-19.
- [11] 尹国强,崔英德.阻燃剂的合成在高分子材料中的应用[J].合成树脂及塑料,2004,21(6):67-70.
- [12] Zhang S, Bu X X, Gu X Y, et al. Improving the mechanical properties and flame retardancy of ethylene-vinyl acetate copolymer by introducing bis[3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide modified magnesium hydroxide[J]. Surface and Interface Analysis, 2017, 49(7): 607-614.
- [13] 孙志强,马永梅,曹新宇,等.硅油表面处理 MH 阻燃 EVA [J].塑料,2011,40(1):78-80.
- [14] Yu L, Chen L, Dong L P, et al. Organic-inorganic hybrid flame retardant: preparation, characterization and application in EVA[J]. RSC Advances, 2014, 34(4): 17812-17821.
- [15] 虞鑫海,陈旭,徐永芬,等.新型阻燃型乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的研制[J].绝缘材料,2010,43(2):1-4.
- [16] 唐培,邓清田.三聚氰胺-磷酸-氢氧化铝复合盐与氢氧化镁复配物对 EVA 的阻燃效果及力学性能影响研究[J].塑料工业,2017,45(10):125-128.
- [17] 冯坤豪,吴樊,陈美玲,等.无卤阻燃聚丙烯的研究进展[J].中国塑料,2015,29(6):7-11.
- [18] 欧育湘,李建军.阻燃[M].北京:化学工业出版社,2006,18-162.
- [19] 刘小箐,许绿丝,纪炜坤,等.无卤阻燃剂的复配对 EVA 保温材料阻燃性能的影响[J].功能材料,2016,47(5):05185-05189.
- [20] 黄婷,凌桂香,龙丹.LLDPE/EVA/改性 MH/MRP 阻燃体系的研究[J].塑料科技,2015,43(9):38-41.
- [21] 钱翌,周绍杰,李姗姗.含 CaCO₃ 油田污泥复配红磷阻燃 EVA 的研究[J].工业安全与环保,2017,43(9):87-90.
- [22] He X, Li X J, Zhong Z, et al. Effectiveness of impregnation of ammonium polyphosphate fire retardant in poplar wood using

- microwave heating[J]. Fire and Materials, 2016, 40(6): 818-825.
- [23] Sha L Z, Chen K F. Surface modification of ammonium polyphosphate-diatomaceous earth composite filler and its application in flame-retardant paper[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 123(1): 339-347.
- [24] Wang 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[J]. Composites Part B (Engineering), 2015, 69: 22-30.
- [25] 王正洲, 吴昆, 胡源. 微胶囊化聚磷酸铵在 EVA 中的膨胀型阻燃作用[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(12): 82-85.
- [26] Presti C, Ferry L, Alauzun J G, et al. Functionalized nanodiamond as potential synergist in flame-retardant ethylene vinyl acetate[J]. Diamond and Related Materials, 2017, 76: 141-149.
- [27] 陶国良, 帅骥, 夏艳平, 等. ADP/MPP 对 EVA 阻燃性的影响[J]. 现代塑料加工应用, 2016, 28(4): 38-41.
- [28] Liu Y, Fang Z P. Combination of montmorillonite and a schiff-base polyphosphate ester to improve the flame retardancy of ethylene-vinyl acetate copolymer[J]. Journal of Polymer Engineering, 2015, 35(5): 443-449.
- [29] 姚培, 李树白, 刘洋. 环氧树脂包覆 MPP 阻燃 EVA 研究[J]. 中国塑料, 2017, 31(1): 55-59.
- [30] Zhang F, Sun W Y, Wang Y, et al. Influence of the pentaerythritol phosphate melamine salt content on the combustion and thermal decomposition process of intumescent flame-retardant ethylene-vinyl acetate copolymer composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(26): 42148.
- [31] 岳小鹏, 蔺奕存. EVA/纳米 SiO_2 阻燃复合材料的性能研究[J]. 陕西科技大学学报, 2017, 35(2): 50-55.
- [32] 焦传梅. 硅油对 EVA/ATH 复合材料的协同阻燃作用[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(8): 54-56.
- [33] 陈柳丫, 李星, 罗康碧, 等. 膨胀型阻燃剂的研究进展[J]. 化工新型材料, 2013, 41(8): 22-23.
- [34] Enescu D, Frache A, Laqaselli M, et al. Novel phosphorous-nitrogen intumescent flame retardant system. its effects on flame retardancy and thermal properties of polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(1): 297-305.
- [35] 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.
- [36] Dong L P, Deng C, L R M, et al. Poly(piperazinyl phosphamide): a novel highly-efficient charring agent for EVA/APP intumescent flame retardant system[J]. RSC Advances, 2016, 6(36): 30436-30444.
- [37] Zhang S, Tang W F, Sun J, et al. Synergistic effects of modified hydrotalcite on improving the fire resistance of ethylene vinyl acetate containing intumescent flame retardants[J]. Polymer Composites, 2016, 39(2): 522-528.
- [38] 屈红强, 武伟红, 武红娟, 等. 聚磷酸铵为主的膨胀型阻燃剂的协效研究进展[J]. 中国塑料, 2010, 24(7): 7-12.
- [39] 高雷, 李荣勋, 李森, 等. 可膨胀石墨阻燃 EVA 燃烧性能及热失重行为的研究[J]. 塑料科技, 2012, 40(9): 42-46.
- [40] 高雷, 李森, 王雪, 等. EG 与 IFR 复合阻燃 EVA 的动态燃烧性能和协同效应[J]. 塑料科技, 2013, 42(3): 85-89.
- [41] Pang X Y, Tian Y, Weng M Q. Preparation of expandable graphite with silicate assistant intercalation and its effect on flame retardancy of ethylene vinyl acetate composite[J]. Polymer Composites, 2015, 36(8): 1407-1416.
- [42] 刘东发, 李业添, 潘永红, 等. 一种新型有机硼阻燃剂及其阻燃 EVA 材料的研究[J]. 塑料科技, 2016, 44(3): 93-97.
- [43] 鲁红典, 邵建果, 于晓灵, 等. 碱式硫酸镁晶须阻燃 LDPE/EVA 复合材料的研究[J]. 安徽化工, 2008, 34(2): 23-25.
- [44] 吴强华. 可膨胀石墨增效碱式硫酸镁晶须无卤阻燃 EVA 的研究[J]. 中国塑料, 2005, 19(7): 75-77.
- [45] 吉丽, 仲剑初, 朱军, 等. 改性硬碳钙石/EVA 复合材料的力学和阻燃性能研究[J]. 材料导报 B, 2013, 27(10): 59-62.

收稿日期: 2018-06-09

修稿日期: 2019-08-24

(上接第 39 页)

- [28] 章薇. 水热法制备钽酸盐粉体及光催化性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2012.
- [29] Modak B, Ghosh S K. Improvement of photocatalytic activity of NaTaO_3 under visible light by N and F doping[J]. Chemical Physics Letters, 2014, 613: 54-58.
- [30] 李灿. 掺杂 NaTaO_3 光催化剂的制备与光解水制氢性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.
- [31] 许蕾蕾, 李灿, 施伟东, 等. NaTaO_3 : Cu/W 的结构和可见光催化制氢性能[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(11): 2537-2543.
- [32] Tian P L, Jiang Z Y, Zhang X D, et al. Visible light absorption of (Fe, C/N) co-doped NaTaO_3 : DFT + U[J]. Chin Phys B, 2017, 26(8): 087102-087109.
- [33] Wang S, Xu X W, Luo H. Enhanced organic dye removal of the W and N co-doped NaTaO_3 under visible light irradiation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 681: 225-232.
- [34] Kanhere P, Shenai P, Chakraborty S, et al. Mono- and co-doped NaTaO_3 for visiblelight photocatalysis[J]. Phys Chem Chem Phys, 2014, 16: 16085-16094.
- [35] 赵艳茹, 刘春辉, 向天成. Fe-N 共掺杂 NaTaO_3 光催化材料制备和性能探究[J]. 化学试剂, 2014, 36(10): 889-892, 896.
- [36] Zhou Y N, Wang Y G, Wen T, et al. Enhanced visible-light-driven photocatalytic activity in yellow and black orthorhombic NaTaO_3 nanocubes by surface modification and simultaneous N/Ta⁴⁺ co-doping[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 461: 185-194.
- [37] Modak B, Srinivasu K, Ghosh S K. Photocatalytic activity of NaTaO_3 doped with N, Mo, and (N, Mo): a hybrid density Functional Study[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(20): 10711-10719.

收稿日期: 2018-06-15

修稿日期: 2019-08-19