

硅化合物阻燃增效 EVA/Mg(OH)₂ 复合材料

张立群 黄宏海 田明 梁文利

北京市新型高分子材料制备与成型加工重点实验室，北京化工大学，北京 100029

关键词：硅化合物 无卤阻燃 氢氧化镁 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物

随着高分子材料在国民生活中的广泛应用，它的阻燃问题备受人们关注。近几年，无卤阻燃技术已成为阻燃研究的重点和方向。无卤阻燃技术通常是填充 Mg(OH)₂ 于高分子材料中。但 Mg(OH)₂ 阻燃效率低，填充量达到 60wt% 左右才具有优异的阻燃性能，这样必然恶化材料的加工性能和力学性能¹。因此，需要添加阻燃增效剂来提高 Mg(OH)₂ 的阻燃效率，降低其填充量，挽救复合材料的力学性能。硅化合物是 Mg(OH)₂ 的一种较好的阻燃增效剂²⁻⁴，有人认为，硅化合物能够改善 Mg(OH)₂ 的分散，加速材料燃烧表面碳化硅层的形成，提高材料的阻燃性能。本文选择了九种硅化合物阻燃增效 Mg(OH)₂/EVA，着重研究和比较各种硅化合物的阻燃增效效果。

试验过程中，在双滚筒开炼机上混炼复合材料，时间为 30min，再制成 2mm 厚的样片，按 GB/T 1040-92 测材料的力学性能，阻燃性能方面，采用氧指数 (GB2918)、水平燃烧法和垂直燃烧法 (GB/T 2408-1996)、以及锥形量热仪进行复合材料阻燃性能的评价，提供 LOI、水平垂直燃烧等级、热释放速率等数据。

文章中，用来研究阻燃增效 Mg(OH)₂ 的九种硅化合物分别是：有机改性蒙脱土、有机硅粉、硅橡胶、凹凸棒土、陶土、硅土、SiO₂、滑石粉和水滑石。

表 1 硅化合物对 Mg(OH)₂/EVA 复合材料性能的影响

编号	拉伸强度 MPa	断裂伸长率%	LOI%	水平燃烧	垂直燃烧
Mg(OH) ₂ *	12.1	136	36.8	FH-3-23.8mm/min	-
有机粘土	13.1	116	35.2	FH-1	FV-1

有机硅粉	11.6	156	40.5	FH-3-20.1mm/min	-
硅橡胶	10.4	164	42.8	FH-1	FV-1
凹凸棒土	11.5	96	36.6	FH-3-24.7mm/min	-
陶土	12.4	100	38.6	FH-3-19.8mm/min	-
硅土	11.1	152	33.7	FH-3-20.6mm/min	FV-1
SiO ₂	11.5	72	34.8	FH-3-18.2mm/min	FV-1
滑石粉	12.2	140	36.2	FH-3-18.1mm/min	-
水滑石	11.2	76	39.9	FH-3-17.8mm/min	-

注：基本配方：EVA 100份，Mg(OH)₂ 110phr，硅化合物 10phr，1010 1.6phr

* 对比样

由表 1 数据可以看出，力学性能方面，与 Mg(OH)₂ 阻燃体系相比，10phr 硅化合物的加入，较大地影响了复合材料的断裂伸长率，但对拉伸强度影响不大。与其他几种硅化合物相比较而言，有机硅粉和硅橡胶属于长分子链的有机化合物，与高分子材料之间相容性较好，但表面张力低，能改善 EVA/Mg(OH)₂ 复合材料的加工流动性能，降低复合材料拉伸强度，增加断裂伸长率。其他几种硅化合物属于无机物，表面张力大，与聚合物材料相容性差。它们对复合材料性能的影响由无机物的粒径、形态、分散、表面能、表面改性效果等方面决定。这不是本文研究重点，一般情况下，无机硅化合物的填充会导致复合材料断裂伸长率的下降。

阻燃性能方面，与 Mg(OH)₂ 阻燃体系相比，有机硅粉、硅橡胶、陶土和水滑石提高了填充体系的氧指数。而填充有机粘土、硅土和二氧化硅体系的氧指数却有所下降，其他则没有发生变化。水平燃烧方面，除凹凸棒土外其他硅化合物都不同程度地延缓了复合材料燃烧速度。并且，填充有机粘土和硅橡胶体系能够达到 FH-1 等级。垂直燃烧方面，有机粘土、硅橡胶、硅土和二氧化硅的存在能够保证填充体系达到 FV-1 等级。综合氧指数、水平燃烧和垂直燃烧结果看，填充硅橡胶和有机粘土的体系阻燃性能最好。值得注意的是，氧指数、水平燃烧和垂直燃烧三者结果并不总是一致。因此，评定复合材料阻燃性能的优劣时有必要把各项

阻燃结果综合起来考虑，有时更应该侧重于水平和垂直燃烧结果。

由图 1 和表 2 可以看出，与 $Mg(OH)_2$ 阻燃体系相比，硅化合物存在增大了复合材料的点燃时间。有机粘土、硅粉、硅橡胶和二氧化硅的存在降低了复合材料的最大热释放速率，增大火行为指数和点燃时间。其中，二氧化硅对填充体系的点燃时间和火行为指数贡献更显著，这可能是其垂直燃烧达到 FV-1 级的原因。因此，除凹凸棒土之外其他硅化合物对 $Mg(OH)_2$ 都不同程度上具有阻燃增效效果，这与前面的试验结果是一致的。

表 2 复合材料的点燃时间、最大热释放速率和火行为指数

编号	点燃时间 ITs	最大热释放速率 MRHR KW/M ²	火行为指数 FPI
$Mg(OH)_2$	126	283.365	0.44
有机粘土	150	172.455	0.87
硅粉	148	176.301	0.84
硅橡胶	175	207.619	0.84
凹凸棒土	152	345.193	0.44
SiO_2	298	245.497	1.21

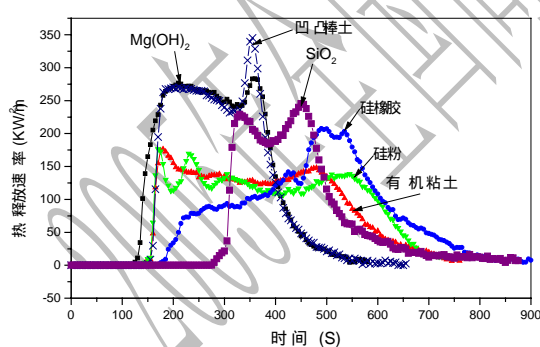


Figure 1 RHR value of the composites curve

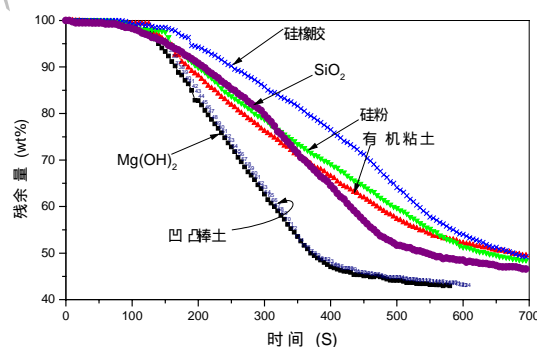


Figure 2 Residue mass of composites curve

由图 2 可见，与 $Mg(OH)_2$ 阻燃体系相比，除凹凸棒土外其它硅化合物都不同程度地延缓了材料燃烧分解，降低材料的质量损失速率。其中，硅橡胶填充体系质量损失速度最慢，残渣剩余量最大。填充凹凸棒土体系质量损失情况与 $Mg(OH)_2$

阻燃体系相当。对于 SiO₂ 填充体系，300s 以前，材料的质量残余量高于填充有机硅粉和有机粘土的体系，但 300s 以后现象发生了逆转。

所以，综上所述，硅化合物中，凹凸棒土与 Mg(OH)₂ 阻燃增效效果最差，而有机粘土和硅橡胶与 Mg(OH)₂ 阻燃协效效果最好。其中硅橡胶填充体系还同时具有优异的力学性能，但其填充量过大时会过多降低复合材料拉伸强度。

参考文献：

- 1, Masatoshi I.; Shin S. New flame-retarding silicone compounded for polycarbonate and its derivatives; Tenth Annual BCC Conference on Flame Retardancy; Stamford USA, 1999; 222-229.
- 2, 刘玲, 叶红卫. 石化技术与应用, 2000, 18(1): 40 - 43.
- 3, Takashi Kashiwagi, Jeffrey W. Gilman, etc. Fire Material. 2000,24, 277-289.
- 4, A Durin-France, L Ferry, J-M Lopez, etc. Polymer International 2000,49:1101-1105.

Effects of Silicon compound As Synergists of Mg(OH)₂ on the Flammability of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer

Liqun Zhang, Honghai Huang, Ming Tian, Wenli Liang

Key Laboratory on Novel Polymer Materials Preparation and Processing of Beijing City, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029.

Abstract: The present work dealt with effects of 9 kinds of silicon compounds on flame retardancy of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA)/magnesium hydroxide [Mg(OH)₂] composites, as well as mechanical properties. The limiting oxygen index (LOI) test, horizontal fire test, vertical fire test and cone calorimeter test were employed to evaluate flame retardancy of the composites. It was found that different silicon additives had different synergistic effects with Mg(OH)₂ on flame retardancy of EVA matrix and possessed different influences on mechanical properties of composites. The incorporation of organic montmorillonite (MMT) clay or silicone rubber not only made the composite reach FH-1 rating in horizontal fire test and FV-1 rating in vertical fire test respectively, but also dramatically reduced peak rate of heat release (Peak RHR) and increased fire performance index (FPI) and ignition time (IT). The composites filled with precipitated SiO₂ exhibited the longest IT, the highest FPI, and FV-1 rating. However, only the composites filled with silicone rubber could attain a balance between mechanical properties and flame retardancy.

Keywords: silicon compound flame retardancy magnesium hydroxide EVA