

纳米 $Mg(OH)_2$ -微胶囊红磷/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物阻燃复合材料的性能

刘继纯*, 李行, 贺云鹏, 潘炳力*, 罗洁, 刘红宇

(河南科技大学 化工与制药学院, 洛阳 471023)

摘要: 以微米 $Mg(OH)_2$ ($mMg(OH)_2$)、纳米 $Mg(OH)_2$ ($nMg(OH)_2$) 和微胶囊红磷 (MRP) 为无卤阻燃剂, 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA) 为聚合物基体, 通过熔融共混方法制备了一系列不同阻燃剂含量的 $Mg(OH)_2$ -MRP/EVA 阻燃复合材料, 采用极限氧指数、垂直燃烧、锥形量热分析、热分析、SEM、拉伸试验、流变学分析等方法研究了复合材料的阻燃、力学和加工性能。结果表明, $Mg(OH)_2$ 阻燃剂用量相同时, $nMg(OH)_2$ /EVA 复合材料的阻燃和抑烟性能比 $mMg(OH)_2$ /EVA 复合材料更好, 但当 $Mg(OH)_2$ 用量小于 60wt% 时, $nMg(OH)_2$ /EVA 和 $mMg(OH)_2$ /EVA 复合材料的垂直燃烧等级都达不到 V-0 级。 $Mg(OH)_2$ 本身阻燃效率较低, $nMg(OH)_2$ 和 MRP 对 EVA 有非常显著的协同阻燃作用, 二者掺杂比例适当时可大幅度降低 $Mg(OH)_2$ 的用量。与 $nMg(OH)_2$ /EVA 复合材料相比, $nMg(OH)_2$ -MRP/EVA 复合材料燃烧时能够生成连续致密的炭层, 覆盖在材料表面形成防火屏障, 提高其阻燃性能。 $nMg(OH)_2$ 的热分解反应对 $nMg(OH)_2$ -MRP/EVA 复合材料的燃烧性能有极其重要的影响。当 $nMg(OH)_2$ 热分解后再加入到 MRP/EVA 体系中时, $nMg(OH)_2$ -MRP/EVA 复合材料的阻燃和抑烟性能均急剧降低。当 $nMg(OH)_2$:MRP:EVA 的质量比为 40:10:100 时, $nMg(OH)_2$ -MRP/EVA 复合材料同时具有优异的阻燃性能、力学性能和加工性能, 可满足实际应用的需要。

关键词: 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物; $Mg(OH)_2$; 阻燃性能; 力学性能; 加工性能

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2019)11-2530-11

Properties of nano $Mg(OH)_2$ -microencapsulated red phosphorus ethylene-vinyl acetate copolymer flame-retardant composite

LIU Jichun*, LI Hang, HE Yunpeng, PAN Bingli*, LUO Jie, EN Hongyu

(School of Chemical Engineering and Pharmaceutics, Henan University of Science and Technology,

Luoyang 471023, China)

Abstract: Using micro $Mg(OH)_2$ ($mMg(OH)_2$), nano $Mg(OH)_2$ ($nMg(OH)_2$) and microencapsulated red phosphorus (MRP) as the halogen-free flame retardants and ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) as the polymer matrix, a series of $Mg(OH)_2$ -MRP/EVA flame-retardant composites with different loadings of flame retardant were prepared by melt-compounding. The flame retardancy, mechanical and processing properties of the $Mg(OH)_2$ -MRP/EVA composites were investigated by limiting oxygen index, vertical burning test, cone calorimetry, thermal analysis, SEM, tensile test and rheological analysis. The results indicate that both flame retardancy and smoke suppression of the $nMg(OH)_2$ /EVA composite are better than that of the $mMg(OH)_2$ /EVA composite at the same loading of $Mg(OH)_2$ flame retardant. However, the UL-94 rating of $nMg(OH)_2$ /EVA and $mMg(OH)_2$ /EVA composites can not reach V-0 rating when the $Mg(OH)_2$ loading is less than 60wt%. The flame retardant efficiency of $Mg(OH)_2$ is low by itself and there is remarkable synergism between $nMg(OH)_2$ and MRP on the flame retardan-

收稿日期: 2018-12-20; 录用日期: 2019-03-06; 网络出版时间: 2019-03-29 17:30

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190326.002>

基金项目: 国家自然科学基金(U1704144; 51675162)

通讯作者: 刘继纯, 博士, 副教授, 研究方向为阻燃高分子材料 E-mail: liujc@iccas.ac.cn

潘炳力, 博士, 教授, 研究方向为高分子复合材料 E-mail: blpan@haust.edu.cn

引用格式: 刘继纯, 李行, 贺云鹏, 等. 纳米 $Mg(OH)_2$ -微胶囊红磷/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物阻燃复合材料的性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(11): 2530-2540.

LIU Jichun, LI Hang, HE Yunpeng, et al. Properties of nano $Mg(OH)_2$ -microencapsulated red phosphorus/ethylene-vinyl acetate copolymer flame-retardant composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(11): 2530-2540 (in Chinese).

ey of EVA. The loading of Mg(OH)₂ can be reduced considerably when nMg(OH)₂ and MRP are combined at proper ratio. Comparing with nMg(OH)₂/EVA composite, the nMg(OH)₂-MRP/EVA composite can produce a continuous and compact char residue layer on its surface, which serves as a barrier against fire and increases fire retardancy. The thermal degradation of nMg(OH)₂ has crucial influence on the fire behavior of the nMg(OH)₂-MRP/EVA composite. When nMg(OH)₂ is pre-pyrolyzed and added to the MRP/EVA composite, both flame retardancy and smoke suppression of the obtained nMg(OH)₂-MRP/EVA composite decline sharply. When the mass ratio of nMg(OH)₂ : MRP : EVA is 40 : 10 : 100, the obtained nMg(OH)₂-MRP/EVA composite shows excellent flame retardant, mechanical and processing properties simultaneously, which can meet the demand of practical applications.

Keywords: ethylene-vinyl acetate copolymer; Mg(OH)₂; flame retardancy; mechanical property; processing property

乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)在实际应用中主要存在的问题是容易燃烧、放热量和发烟量大、滴落严重,使火灾传播蔓延并释放有毒气体。随着人类环境保护意识的不断增强,采用无卤、低烟、低毒的环保型阻燃剂制备阻燃EVA材料引起了越来越多的重视,已成为EVA材料研究的重要发展方向^[1-3]。

以Mg(OH)₂和Al(OH)₃为代表的无机金属氢氧化物因具有热稳定性好、不挥发、不析出、不产生有毒气体、不腐蚀加工设备、抑烟作用明显、价格低廉、环境友好等优点一直是阻燃领域研究的热点之一,是目前应用于EVA最重要的阻燃剂^[4-10]。尤其是Mg(OH)₂,因热分解温度高(>340℃),可用于大多数通用塑料和工程塑料的阻燃,且燃烧时对聚合物成炭作用明显,因此得到了更多的关注。Mg(OH)₂和Al(OH)₃阻燃剂均属于金属水合物,阻燃机制相似,通过分解吸热,降低材料温度,热分解产生的水蒸气稀释可燃气体浓度,分解生成物MgO或Al₂O₃的热稳定性极高,覆盖在材料表面形成物理屏障,抑制热量传递和物质交换,减缓或抑制聚合物分解,从而阻止火焰产生或蔓延^[11-16]。其缺点是阻燃效率低,单独使用时添加量达到60wt%以上才能获得理想的阻燃性能,但过多的用量会对聚合物的力学性能和加工性能造成严重损害^[17-18]。因此,为了获得较好的阻燃性能、力学性能和较低的成本,比较可行的办法是把两种或两种以上的阻燃剂共同使用,以最大限度地发挥协同阻燃作用,降低阻燃剂用量。这方面的研究已成为EVA阻燃研究的热门课题。陈志杰等^[1]研究了可膨胀石墨(EG)、聚磷酸铵(APP)和热塑性淀粉(TPS)对EVA泡沫材料的协同阻燃作用,发现与EG-APP/EVA泡沫复合材料相比,加入适量TPS可起到良好的辅助成炭作用,显著提高泡

沫复合材料的阻燃性能。Liu等^[19]研究了空心玻璃微珠(HGM)对Mg(OH)₂/EVA二元体系阻燃性能的影响,发现加入少量HGM可降低复合材料的黏度,改善Mg(OH)₂在EVA基体中的分散性,促进燃烧时生成致密的炭层并阻止炭层开裂,提高复合材料的阻燃性能。此外,加入少量的层状硅酸盐可同时提高Mg(OH)₂/EVA复合材料的力学性能、阻燃性能和热稳定性^[20]。

本文首先通过在EVA基体中加入不同尺度的Mg(OH)₂,研究了纳米Mg(OH)₂(nMg(OH)₂)和微米Mg(OH)₂(mMg(OH)₂)对EVA的阻燃作用,然后在复合体系中加入微胶囊红磷(MRP),研究了不同种类Mg(OH)₂和MRP对EVA的协同阻燃作用。在此基础上,把nMg(OH)₂预先热分解生成MgO,排除由Mg(OH)₂热分解吸热冷却效应和H₂O的气相稀释效应对阻燃性能的贡献,单独考察MgO对MRP/EVA复合材料燃烧性能的影响。这种实验方案设计,可以更好地揭示nMg(OH)₂与MRP之间相互作用的规律,为研究nMg(OH)₂和MRP对EVA的协同阻燃作用机制提供明确可靠的实验证据,丰富和发展其阻燃理论。另外,研究了nMg(OH)₂-MRP/EVA复合材料的阻燃性能、力学性能和加工性能,表明该复合材料能够满足实际应用需要。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA),乙酸乙烯酯(VA)含量为28%,密度为0.951 g/cm³,美国杜邦公司;微米Mg(OH)₂(mMg(OH)₂),平均粒径为3 μm,济南晨旭化工有限公司;纳米Mg(OH)₂(nMg(OH)₂),平均粒径为50 nm,济源市万科阻燃材料有限公司;微胶囊红磷(MRP),平均粒径为19 μm,江苏连云港鹏瑞化工有限公司。两种

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 均经过硅烷偶联剂十二烷基三甲氧基硅烷表面湿法改性处理^[21]。

1.2 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的热处理

把 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粉体置于 500℃ 的高温电阻炉中热处理 5 h, 每隔 1 h 用玻璃棒搅动一次, 使 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 能够均匀受热, 完全分解生成 MgO 待用。为方便起见, 把经过预先热分解的 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 标记为 $T-n\text{Mg}(\text{OH})_2$, 其化学组成完全为 MgO 。

1.3 复合材料制备

按照实验设计的配方组成先将 EVA 树脂在双辊温度为 120℃ 的开放式塑炼机上熔融, 然后把经过精确计量的 $m\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $T-n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和(或)MRP 加入 EVA 熔体中塑炼大约 10 min 后出片。把所得到的片状物料在平板硫化机上于 120℃ 热压 10 min, 冷压 10 min, 压力均为 10 MPa, 得到厚度为 3 mm 的表面光滑平整的复合材料板材, 将板材在万能制样机上裁切后用于各项性能测试。

1.4 测试与表征

把复合材料板材裁切成规定尺寸的样条, 分别按照 GB/T 2408—2008^[22] 和 GB/T 2406.2—2009^[23] 进行垂直燃烧性能(UL-94 VBT)和极限氧指数(LOI)测试。将裁切尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm 的复合材料样片在英国 Fire Testing Technology (FTT) 公司的标准型锥形量热仪上测试热释放速率(HRR)、总释放热量(THR)、生烟速率(SPR)、总释放烟量(TSR)等燃烧性能参数, 实验中辐射热通量为 40 kW/m²。

热失重分析实验在德国 Netzsch 公司的 STA 409PC 型热分析仪上进行, 测试温度范围为 30~800℃, 升温速率为 10℃/min, 测试气氛为 N_2 , 气体流速为 150 mL/min。

把阻燃剂含量相同的 $n\text{Mg}(\text{OH})_2 60/\text{EVA}$ 和 $n\text{Mg}(\text{OH})_2 50-\text{MRP}10/\text{EVA}$ 两种复合材料分别在火焰中燃烧 30 s, 用 SEM 观察材料表面形貌的变化。

采用型号为 4×75 的哑铃裁刀将 EVA 复合材料裁切成哑铃形样条, 按照 GB/T 1040.2—2006^[24] 测试力学性能。实验在济南法恩试验仪器有限公司 WDW-S 型电子拉力试验机上进行, 测试温度为 18℃, 拉伸速度为 50 mm/min。

称取每种 EVA 复合材料各 40 g, 用 HAAKE 流变仪进行动态流变性能测试, 实验温度为 120℃, 转子转速为 40 r/min, 测试时间约为 7 min。

2 结果与讨论

2.1 不同尺度 $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{EVA}$ 复合材料阻燃性能

图 1 为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量对不同种类 $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{EVA}$ 复合材料极限氧指数(LOI)和垂直燃烧性能(UL-94)的影响。可见, $m\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{EVA}$ 和 $n\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{EVA}$ 复合材料的 LOI 均随着 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量的增加而增大, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量相同时, $m\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{EVA}$ 复合材料的 LOI 数值均小于 $n\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{EVA}$ 复合材料的相应值。阻燃剂用量较低(<50 wt%)时, $m\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{EVA}$ 复合材料在垂直燃烧实验中没有级别, 而 $n\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{EVA}$ 复合材料的垂直燃烧级别能够达到 V-2 级, 但当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的用量小于 60 wt% 时两种复合材料的垂直燃烧级别都达不到 V-0 级。因此, 阻燃剂用量相同时 $n\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{EVA}$ 复合材料的阻燃性能比 $m\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{EVA}$ 复合材料更好, 但单独加入 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 时, 无论是 $m\text{Mg}(\text{OH})_2$ 还是 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$, 添加量都必须足够大时复合材料的垂直燃烧级别才能够达到 V-0 级。由此可见, 不管是哪一种 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 在单独使用时阻燃效率都比较低。

关于 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的阻燃效率比 $m\text{Mg}(\text{OH})_2$ 更高的原因可能是由于两种 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒径大小不同造成的。如上所述, $m\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的平均粒径为 3 μm 左右, $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的平均粒径为 50 nm 左右, $m\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的粒径为 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 60 倍。与 $m\text{Mg}(\text{OH})_2$ 相比, 由于 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒径很小,

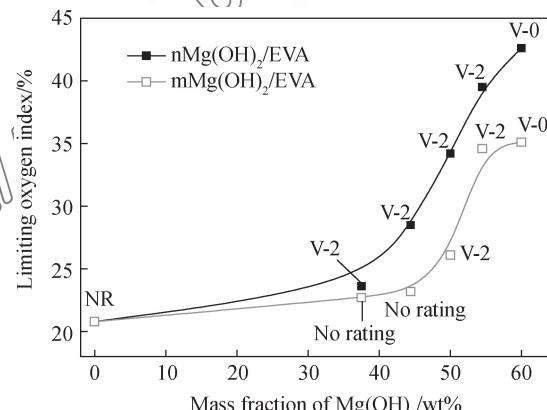
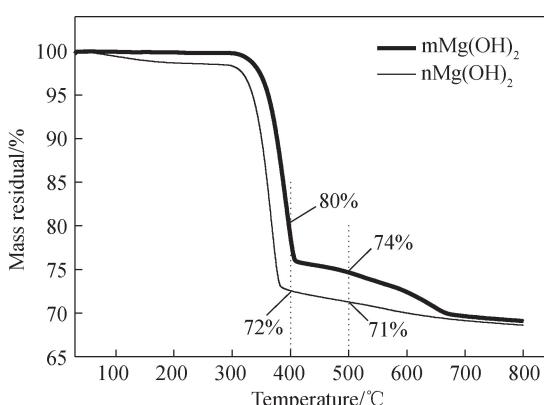
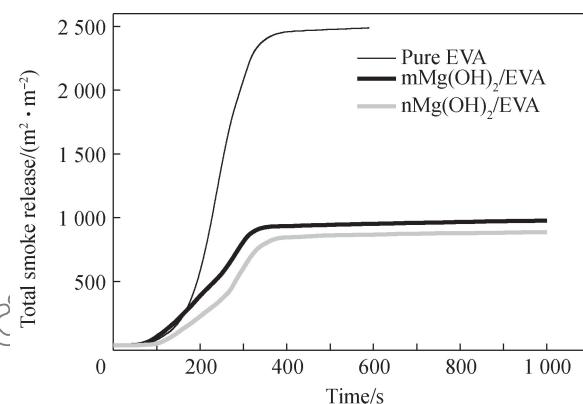


图 1 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量对纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{乙烯}-\text{乙酸乙烯酯共聚物}$ ($n\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{EVA}$) 和微米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($m\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{EVA}$) 复合材料极限氧指数(LOI)和垂直燃烧性能(UL-94)的影响

Fig. 1 Effect of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ loading on limiting oxygen index(LOI) and vertical burning rating(UL-94) of nano $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{ethylene-vinyl acetate copolymer}$ ($n\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{EVA}$) and micro $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($m\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{EVA}$) composites

质量相同时颗粒数量多, 比表面积非常大, 在受热情况下外界的热量更容易由表及里传播, 使阻燃剂分解速度更快, 从而更好地发挥 $Mg(OH)_2$ 的阻燃作用, 因此阻燃剂用量相同时 $nMg(OH)_2/EVA$ 复合材料的 LOI 总比 $mMg(OH)_2/EVA$ 复合材料的数值更大。该理论分析已经得到实验证实。图 2 为 $mMg(OH)_2$ 和 $nMg(OH)_2$ 的 TGA 曲线。可见, 相同条件下, $nMg(OH)_2$ 比 $mMg(OH)_2$ 的起始分解温度更低, 热分解速度更快。400℃时 $mMg(OH)_2$ 的热分解残余率为 80%, 而 $nMg(OH)_2$ 的热分解残余率仅为 72%, 温度相同时, $mMg(OH)_2$ 的残余率总是比 $nMg(OH)_2$ 更多, 表明 $nMg(OH)_2$ 分解更快, 能够更好地发挥 $Mg(OH)_2$ 的阻燃作用。因此, $nMg(OH)_2$ 的阻燃效率比 $mMg(OH)_2$ 更高。

图 3 为纯 EVA 和阻燃剂质量分数相同(均为 50wt%) 的 $mMg(OH)_2/EVA$ 和 $nMg(OH)_2/EVA$ 复合材料燃烧时的总烟释放量(TSR)曲线。可见, 纯 EVA 燃烧时发烟较多, 燃烧时间为 500 s 时的发烟量为 $2477 \text{ m}^3/\text{m}^2$, 而 $mMg(OH)_2/EVA$ 和 $nMg(OH)_2/EVA$ 复合材料的发烟量分别为 $949 \text{ m}^3/\text{m}^2$ 和

图 2 $mMg(OH)_2$ 和 $nMg(OH)_2$ 的 TGA 曲线Fig. 2 TGA curves of $mMg(OH)_2$ and $nMg(OH)_2$ 表 1 不同 $Mg(OH)_2$ -MRP/EVA 复合材料的 UL-94 等级和 LOITable 1 UL-94 rating and LOI of different $Mg(OH)_2$ -MRP/EVA composites图 3 EVA、 $mMg(OH)_2/EVA$ 和 $nMg(OH)_2/EVA$ 复合材料的总烟释放量曲线Fig. 3 Total smoke release curves of EVA, $mMg(OH)_2/EVA$ and $nMg(OH)_2/EVA$ composite

$861 \text{ m}^3/\text{m}^2$ 。此外, 在整个燃烧过程中 $nMg(OH)_2/EVA$ 复合材料的发烟量均低于 $mMg(OH)_2/EVA$ 复合材料。因此, 加入 $Mg(OH)_2$ 对 EVA 有非常显著的抑烟作用, 相比之下, $nMg(OH)_2$ 的抑烟效果比 $mMg(OH)_2$ 更好。关于 $Mg(OH)_2$ 的抑烟机制, 主要是由于 $Mg(OH)_2$ 在凝聚相会抑制聚合物的热分解, 减少可燃物的产生, 燃烧区气态可燃物数量较少, 同时由于气态火焰中没有可捕捉和终止燃烧链中 $H\cdot$ 和 $HO\cdot$ 的物质(如 $Cl\cdot$ 、 $Br\cdot$ 、 $PO\cdot$ 等), 这些可燃物可充分燃烧, 因此产生的烟量减少。另外, $Mg(OH)_2$ 热分解生成的水蒸气可能会冲淡和吸收一部分烟雾, 起到消烟作用。与 $mMg(OH)_2$ 相比, 由于 $nMg(OH)_2$ 粒径更小, 比表面积非常大, 热分解温度更低, 分解速度更快, 发挥阻燃作用更加充分有效, 因此其抑烟作用更加明显。

2.2 不同尺度 $Mg(OH)_2$ -MRP/EVA 复合材料阻燃性能

表 1 为不同 $Mg(OH)_2$ -MRP/EVA 复合材料

Sample	Mass ratio of $Mg(OH)_2$, MRP and EVA	Loading of flame retardant/wt%	UL-94 rating	LOI/%
EVA	0 : 0 : 100	0	No rating	20.8
$nMg(OH)_260/EVA$	60 : 0 : 100	37.5	V-2	23.6
MRP60/EVA	0 : 60 : 100	37.5	No rating	19.6
$nMg(OH)_250-MRP10/EVA$	50 : 10 : 100	37.5	V-0	35.9
$nMg(OH)_240-MRP10/EVA$	40 : 10 : 100	33.3	V-0	34.3
$nMg(OH)_230-MRP10/EVA$	30 : 10 : 100	28.6	V-2	30.0
$nMg(OH)_2120/EVA$	120 : 0 : 100	54.5	V-2	39.5
$nMg(OH)_2150/EVA$	150 : 0 : 100	60.0	V-0	42.6
$mMg(OH)_240-MRP10/EVA$	40 : 10 : 100	33.3	V-2	28.2

的 UL-94 等级和 LOI。可见, 纯 EVA 的 LOI 只有 20.8%, 在空气中极易燃烧, 熔融滴落严重, UL-94 等级没有任何级别。阻燃剂含量固定为 37.5wt% 时, 单独添加 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MRP 的 $n\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{EVA}$ 和 MRP/EVA 复合材料的 LOI 分别为 23.6% 和 19.6%, 而质量比为 50:10:100 的 $n\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MRP}/\text{EVA}$ 复合材料的 LOI 为 35.9%。 $n\text{Mg}(\text{OH})_2\text{60}/\text{EVA}$ 和 MRP60/EVA 复合材料 UL-94 燃烧级别分别为 V-2 级和无级别, 而 $n\text{Mg}(\text{OH})_2\text{50-MRP10}/\text{EVA}$ 复合材料 UL-94 燃烧级别能够达到 V-0 级。降低阻燃剂用量至 33.3wt% 时, $n\text{Mg}(\text{OH})_2\text{40-MRP10}/\text{EVA}$ 复合材料的 LOI 仍可达到 34.3%, UL-94 级别为 V-0 级。当阻燃剂用量降低到 28.6wt% 时, $n\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MRP}/\text{EVA}$ 复合材料的 UL-94 级别降低到 V-2 级, LOI 为 30.0%, 而从图 1 可知, $m\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{EVA}$ 和 $n\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{EVA}$ 复合材料要达到相同的 LOI 时阻燃剂的添加量分别为 52.1wt% 和 45.9wt%。从表 1 还可看出, $\text{Mg}(\text{OH})_2 : \text{MRP} : \text{EVA}$ 质量比为 40:10:100 的 $n\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MRP}/\text{EVA}$ 和 $m\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MRP}/\text{EVA}$ 复合材料的 LOI 分别为 34.3% 和 28.2%, UL-94 等级分别为 V-0 和 V-2 级, $n\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MRP}/\text{EVA}$ 复合材料的阻燃性能明显优于 $m\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MRP}/\text{EVA}$ 复合材料。由此可见, $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 MRP 的协同阻燃效果明显优于 $m\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 MRP 的协同阻燃效果。

图 4 为纯 MRP 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 MRP 质量比为 4:1 的不同种类 $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MRP}$ 混合物在 N_2 中的 TGA 和 DTG 曲线。从图 4(a) 可见, 纯 MRP 在高温下的热稳定性非常好, 温度大于 420°C 时才开始快速分解, 两种 $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MRP}$ 混合物的分解温度均明显低于 MRP 的相应值。比较而言, $n\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MRP}$ 阻燃剂的起始热分解温度比 $m\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MRP}$ 阻燃剂更低, 虽然两种复合阻燃剂在 800°C 时的热分解残余率几乎相同(均为 63% 左右), 但在整个热分解过程中 $n\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MRP}$ 阻燃剂的残余率明显小于 $m\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MRP}$ 阻燃剂。从图 4(b) 可见, $n\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MRP}$ 阻燃剂的起始热分解温度最低, MRP 最高, 三种阻燃剂最大热分解速度对应的温度分别为 372°C、409°C 和 476°C。与 $m\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MRP}$ 阻燃剂相比, $n\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MRP}$ 复合阻燃剂的热分解温度更低, 在高温下分解更

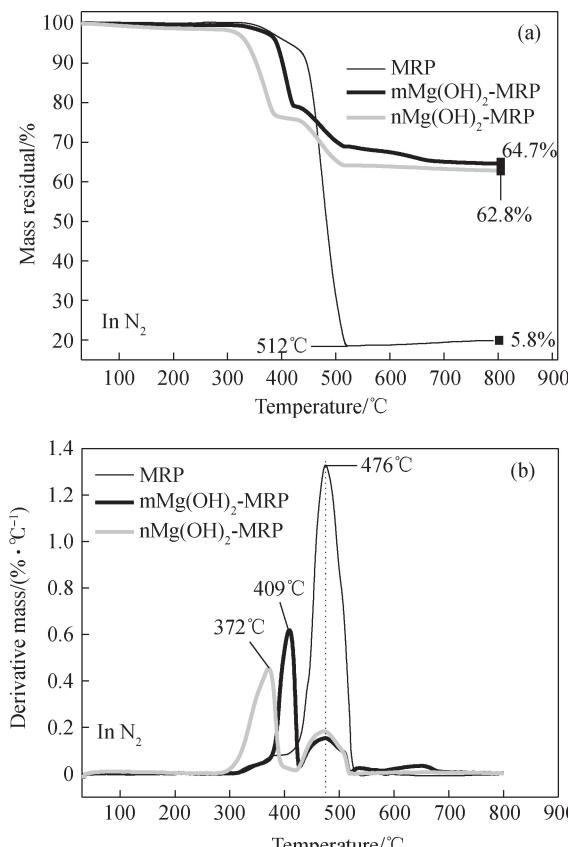


图 4 MRP、 $m\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MRP}$ 和 $n\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MRP}$ 阻燃剂的 TGA 和 DTG 曲线

Fig. 4 TGA and DTG curves of MRP, $m\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MRP}$ and $n\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MRP}$ flame retardants

快, 从而能够更好地发挥阻燃剂的作用, 因此 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 MRP 的协同阻燃效果更好。

图 5 为不同 $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MRP}/\text{EVA}$ 复合材料垂直燃烧实验后残余物形貌的数码照片。可以看



图 5 $n\text{Mg}(\text{OH})_2\text{60}/\text{EVA}$ 、MRP60/EVA 和 $n\text{Mg}(\text{OH})_2\text{50-MRP10}/\text{EVA}$ 复合材料垂直燃烧实验后残余物的数码照片

Fig. 5 Digital photos of residue of $n\text{Mg}(\text{OH})_2\text{60}/\text{EVA}$, MRP60/EVA and $n\text{Mg}(\text{OH})_2\text{50-MRP10}/\text{EVA}$ composite after vertical burning test
 ((a) pure EVA; (b) $n\text{Mg}(\text{OH})_2\text{60}/\text{EVA}$; (c) MRP60/EVA;
 (d) $n\text{Mg}(\text{OH})_2\text{50-MRP10}/\text{EVA}$)

到, 纯 EVA、 $nMg(OH)_2$ 60/EVA 和 MRP60/EVA 复合材料在燃烧时均一直持续燃烧, 有显著的熔融滴落现象, 滴落物引燃脱脂棉使火灾传播蔓延开来。但从图 5(d)可以看到, $nMg(OH)_2$ 50-MRP10/EVA 复合材料在离开火源后很快熄灭, 无滴落现象, 燃烧残余物基本保持着初始形状, 表现出优异的阻燃性能。表 1 和图 5 的结果表明, $nMg(OH)_2$ 和 MRP 对 EVA 有非常显著的协同阻燃作用, 二者以适当比例并用时能够大幅提高 EVA 的阻燃性能, 降低阻燃剂的用量。

图 6 为 EVA、 $nMg(OH)_2$ /EVA、MRP/EVA 和 $nMg(OH)_2$ -MRP/EVA 复合材料热释放速率(HRR)和总热释放量(THR)曲线, 表 2 为其锥形量热实验数据。从图 6(a)可以看出, 纯 EVA 在引燃后迅速燃烧, 其 HRR 曲线有尖锐的峰形, 而其他三种复合材料的 HRR 明显降低, HRR 曲线有较宽的平台, 没有尖锐的峰形, 尤其是 $nMg(OH)_2$ 50-MRP10/EVA 复合材料的 HRR 比其他三种材料更小。纯 EVA、 $nMg(OH)_2$ 60/EVA 和 MRP60/EVA 复合材料的燃烧时间为 600 s 左右, 而 $nMg(OH)_2$ 50-MRP10/EVA 复合的燃烧时间延长到 800 s 左右。由图 6(b)可知, $nMg(OH)_2$ 和 MRP 并用时得到的复合材料在燃烧过程中比二者单独添加到 EVA 中得到的复合材料释放出的热量更少。从表 2 可见, 与纯 EVA、 $nMg(OH)_2$ 60/EVA 和 MRP60/EVA 复合材料相比, $nMg(OH)_2$ 50-MRP10/EVA 复合材料在燃烧中的热释放速率峰值(PHRR)、平均热释放速度(AHRR)、平均有效燃烧热(AEHC)均有明显降低, 而该材料的火灾性能指数(FPI)最大, 表现出优异的阻燃性能, 与上述 LOI 和 UL-94 的实验结果一致。

图 7 为不同 $Mg(OH)_2$ -MRP/EVA 复合材料的生烟速率(SPR)和总生烟量(TSR)曲线。从图 7(a)可见, 纯 EVA 在引燃后 SPR 迅速增加, 在 230 s 左右达到峰值, 单独加入 MRP 的 MRP/

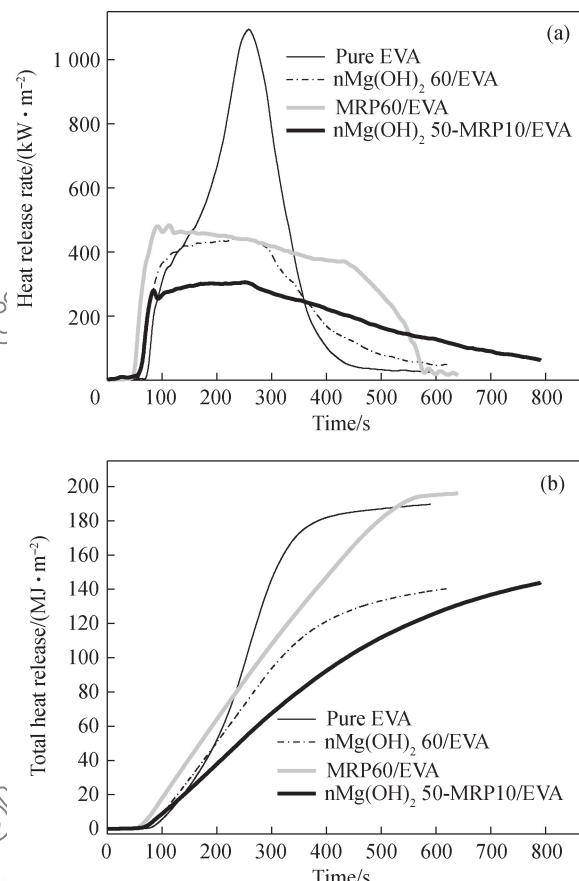


图 6 EVA、 $nMg(OH)_2$ /EVA、MRP/EVA 和 $nMg(OH)_2$ -MRP/EVA 复合材料的热释放速率和总热释放量曲线

Fig. 6 Heat release rate and total heat release curves of EVA, $nMg(OH)_2$ /EVA, MRP/EVA and $nMg(OH)_2$ -MRP/EVA composites

EVA 复合材料在燃烧过程中的 SPR 值一直较大, $nMg(OH)_2$ 50-MRP10/EVA 复合材料的 SPR 介于 MRP60/EVA 和 $nMg(OH)_2$ 60/EVA 复合材料之间, 而 $nMg(OH)_2$ 60/EVA 复合材料的 SPR 值最小。由图 7(b)可知, MRP60/EVA 复合材料在燃烧过程中释放出的烟量最多, $nMg(OH)_2$ 60/EVA 复合材料最少, $nMg(OH)_2$ 50-MRP10/EVA 复合材料释放出的烟量介于纯 EVA 和 $nMg(OH)_2$ 60/EVA 复合材料之间。从表 2 可见, 燃烧结束时, 纯

表 2 EVA、 $nMg(OH)_2$ /EVA、MRP/EVA 和 $nMg(OH)_2$ -MRP/EVA 复合材料的锥形量热测试数据

Table 2 Cone calorimeter data of EVA, $nMg(OH)_2$ /EVA, MRP/EVA and $nMg(OH)_2$ -MRP/EVA composites

Sample	TTI/s	PHRR/ ($kW \cdot m^{-2}$)	AHRR/ ($kW \cdot m^{-2}$)	THR/ ($MJ \cdot m^{-2}$)	AEHC/ ($MJ \cdot kg^{-1}$)	FPI/ ($10^{-3} s \cdot m^2 \cdot kW^{-1}$)	TSR/ ($m^2 \cdot m^{-2}$)
EVA	67	1097	524	190	49	61	2486
$nMg(OH)_2$ 60/EVA	52	441	383	141	36	118	703
MRP60/EVA	44	488	329	196	52	90	3970
$nMg(OH)_2$ 50-MRP10/EVA	55	306	274	143	33	180	2233

Notes: TTI—Time to ignition; PHRR—Peak heat release rate; AHRR—Average heat release rate; THR—Total heat release; AEHC—Average effective heat of combustion; FPI—Fire performance index; TSR—Total smoke release.

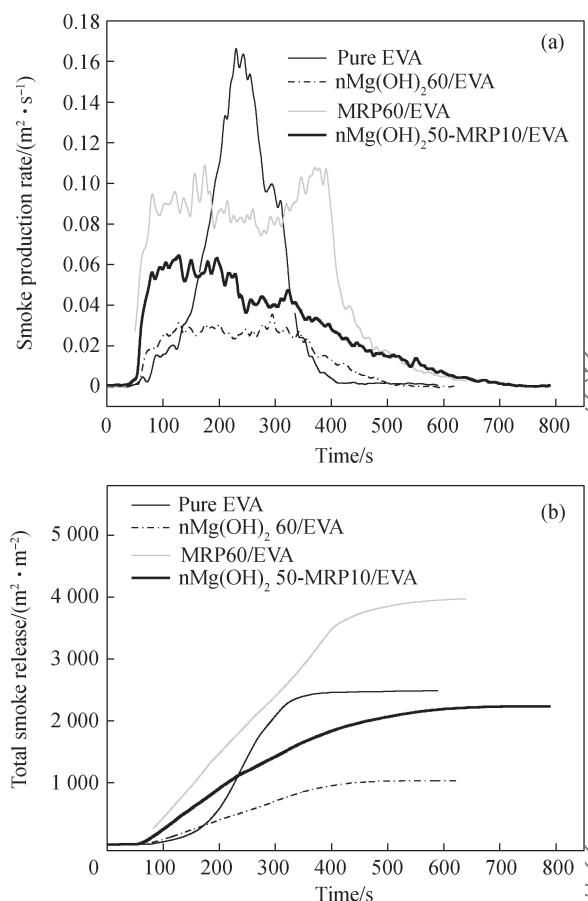


图 7 EVA、 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ /EVA、MRP/EVA 和 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ -MRP/EVA 复合材料的生烟速率和总烟释放量曲线

Fig. 7 Smoke production rate and total smoke release curves of EVA, $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ /EVA, MRP/EVA and $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ -MRP/EVA composites

EVA、 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 60/EVA、MRP60/EVA 和 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 50-MRP10/EVA 复合材料的 TSR 分别为 $2486 \text{ m}^2/\text{m}^2$ 、 $703 \text{ m}^2/\text{m}^2$ 、 $3970 \text{ m}^2/\text{m}^2$ 和 $2233 \text{ m}^2/\text{m}^2$ 。由此可见, $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对 EVA 有非常显著的抑烟作用, 单独加入 MRP 时会极大地增加发烟量, $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MRP 以适当比例并用时不但能够大幅度提高 EVA 的阻燃性能, 还能够降低复合材料在燃烧时的发烟量, 从而得到同时具有优良阻燃性能和较好抑烟性能的无卤阻燃复合材料。

表 3 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 热处理对 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 50-MRP10/EVA 复合材料阻燃性能的影响

Table 3 Effect of thermal treatment of $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ on fire retardancy of $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 50-MRP10/EVA composite

Sample code	LOI/vol%	UL-94 rating	PHRR/ ($\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$)	THR/ ($\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	AEHC/ ($\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	TSR/ ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$)
Pure EVA	20.8	No rating	1097	190	49	2486
$n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 50-MRP10/EVA	35.9	V-0	306	143	33	2233
T- $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 50-MRP10/EVA	28.0	V-2	453	142	44	2873

Note: T- $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ - $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ treated at 500°C for 5 h in N_2 .

2.3 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ -MRP/EVA 复合材料阻燃机制

为了解 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MRP 对 EVA 的协同阻燃机制, 把 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 预先热分解生成 MgO , 排除由 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 热分解吸热冷却效应和 H_2O 的气相稀释效应对材料阻燃性能的贡献, 单独考察 MgO 对 MRP/EVA 复合材料燃烧性能的影响。表 3 为 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 热处理对 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 50-MRP10/EVA 复合材料阻燃性能的影响。可见, 在其他条件完全相同时, $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 50-MRP10/EVA 复合材料的 LOI 比 T- $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 50-MRP10/EVA 复合材料高 7.9%, $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 50-MRP10/EVA 复合材料的 FPI 值是 T- $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 50-MRP10/EVA 复合材料的 1.56 倍, 而 PHRR、AEHC 和 TSR 数值明显小于 T- $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 50-MRP10/EVA 复合材料。 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 50-MRP10/EVA 复合材料的 UL-94 级别为 V-0 级, 而 T- $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 50-MRP10/EVA 复合材料的 UL-94 级别为 V-2 级, T- $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 50-MRP10/EVA 复合材料的阻燃和抑烟性能均大幅度降低。由此可见, $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的热分解反应对于复合材料的阻燃和抑烟性能有极其重要的影响。

图 8 为 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 热处理对 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 50-MRP10/EVA 复合材料总热释放量和总烟释放量的影响。可见, $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ -MRP10/EVA 复合材料在燃烧过程中的放热量和发烟量均明显小于 T- $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 50-MRP10/EVA 复合材料的相应值。因此, $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的热分解反应对于复合材料的燃烧性能有极大影响。众所周知, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 热分解时要吸收大量热量, 这不但能降低聚合物的温度, 抑制热分解, 减少对火焰的可燃气体供应, 而且分解时放出的水气能够稀释可燃气体和 O_2 的浓度。当 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MRP 同时存在时, $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 热分解放出的水气能够与红磷反应生成磷酸、偏磷酸及其衍生物, 对聚合物起到脱水成炭作用, 提高残余物数量和炭层质量^[25-26]。由于 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 热分解生成的 H_2O 被迅速消耗, 且 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 热分解生成的 MgO 能够与磷酸、偏磷酸等反应生成磷

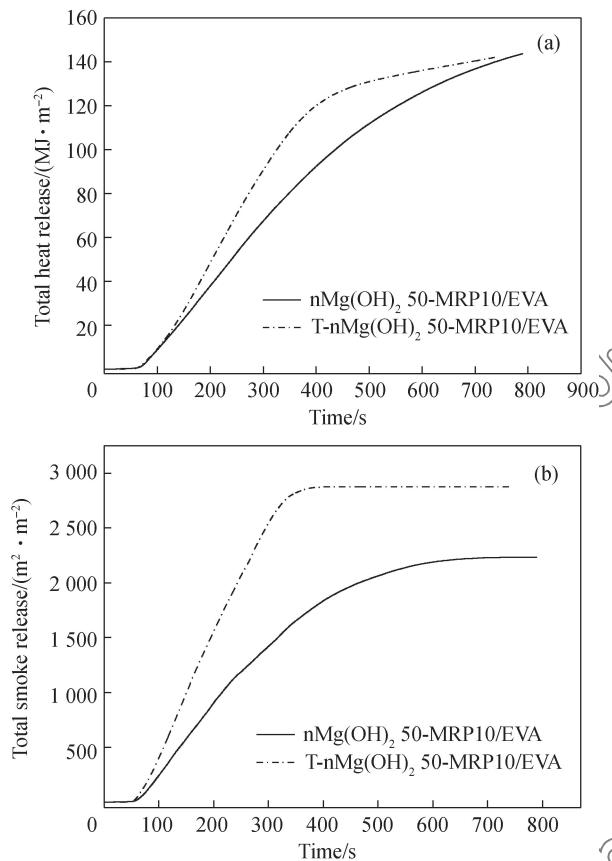
图 8 $nMg(OH)_2$ 热处理对 $nMg(OH)_2$ 50-MRP10/EVA 复合材料总热释放量和总烟释放量的影响

Fig. 8 Effect of thermal treatment of $nMg(OH)_2$ on total heat release and total smoke release of $nMg(OH)_2$ 50-MRP10/EVA composite

酸镁等热稳定性极高的无机物, 沉积在复合材料表面形成防火屏障, 促进 $Mg(OH)_2$ 快速热分解, 从而更好地发挥 $Mg(OH)_2$ 的阻燃作用。以上这些因素都有利于材料阻燃性能的改善, 因此 $nMg(OH)_2$ 和 MRP 之间有明显的协同阻燃效应。

当把 $nMg(OH)_2$ 先分解成 MgO 后再加入 MRP/EVA 复合材料时, 上述的分解吸热降温、稀释及脱水成炭效应均不存在, 因此 T- $nMg(OH)_2$ 50-MRP10/EVA 复合材料的阻燃性能急剧降低。

图 9 为 $nMg(OH)_2$ 60/EVA 和 $nMg(OH)_2$ 50-MRP10/EVA 复合材料受到火焰作用 30 s 后的 SEM 图像。可见, $nMg(OH)_2$ 60/EVA 复合材料受到火焰作用 30 s 后表面变得粗糙不平, 出现一些尺寸较大的孔洞和裂痕, 连续性很差。 $nMg(OH)_2$ 50-MRP10/EVA 复合材料在火焰作用下变化很小, 表面没有裂痕和孔洞出现, 整个材料的连续性和致密性很好, 耐火性显著改善, 生成的燃烧残余物覆盖

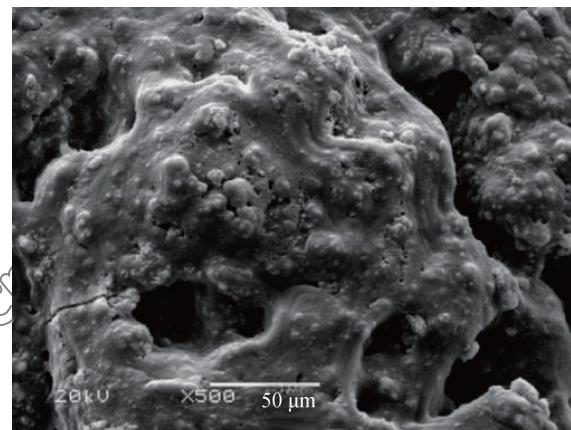
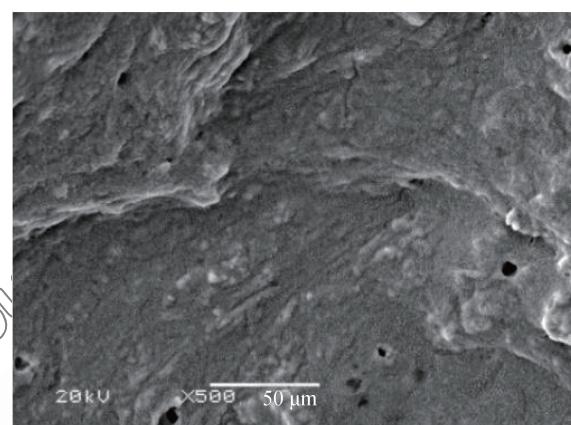
(a) $nMg(OH)_2$ 60/EVA(b) $nMg(OH)_2$ 50-MRP10/EVA图 9 $nMg(OH)_2$ 60/EVA 和 $nMg(OH)_2$ 50-MRP10/EVA 复合材料受到火焰作用后表面形貌的 SEM 图像

Fig. 9 SEM images of surface morphology of $nMg(OH)_2$ 60/EVA and $nMg(OH)_2$ 50-MRP10/EVA composites after burning in fire

在复合材料表面, 形成了一层致密的防火屏障。显然, 这对材料的阻燃性能十分有利。

2.4 $nMg(OH)_2$ -MRP/EVA 复合材料力学性能

图 10 为纯 EVA 及不同种类 $nMg(OH)_2$ -MRP/EVA 复合材料的力学性能。可见, 纯 EVA 的拉伸强度和断裂伸长率分别为 3.97 MPa 和 2 290%, 加入阻燃剂后得到的阻燃复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均有不同程度降低。对于 $nMg(OH)_2$ /EVA 二元体系, 复合材料的拉伸强度随着 $nMg(OH)_2$ 用量的增加呈增大趋势, 但断裂伸长率随着 $nMg(OH)_2$ 用量的增加急剧降低。 $nMg(OH)_2$ 60/EVA 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别为 2.42 MPa 和 963%, 而 $nMg(OH)_2$ 150/EVA 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别为 3.06 MPa 和 225%。 $MRP60/EVA$ 复合材料的拉

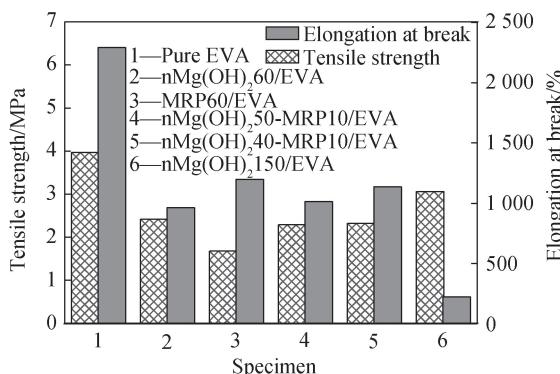


图 10 纯 EVA 及不同种类 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ -MRP/EVA 复合材料的力学性能

Fig. 10 Mechanical performance of EVA and various types of $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ -MRP/EVA composites

伸强度在五种复合材料中最小，表明在 EVA 中加入 MRP 会严重损害材料的力学性能。虽然 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 150/EVA 复合材料的拉伸强度较高，但由于其断裂伸长率只有 225%，比纯 EVA 降低了 90%，室温下材料很硬，已没有使用价值。与其他材料相比，同时含有 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MRP 的复合材料均表现出适中的拉伸强度和断裂伸长率。相对而言， $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 40-MRP10/EVA 复合材料的拉伸强度和断裂伸长均较大。考虑到表 1 中材料阻燃性能的实验结果， $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 40-MRP10/EVA 复合材料同时表现出良好的阻燃性能和力学性能。

2.5 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ -MRP/EVA 复合材料加工性能

图 11 为纯 EVA 和不同种类 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ -MRP/EVA 复合材料的 HAAKE 流变曲线。可以看出，纯 EVA 受热后熔融很快，其平衡转矩大约为 3.0 N·m，在所有六种材料中最低，表现出很好

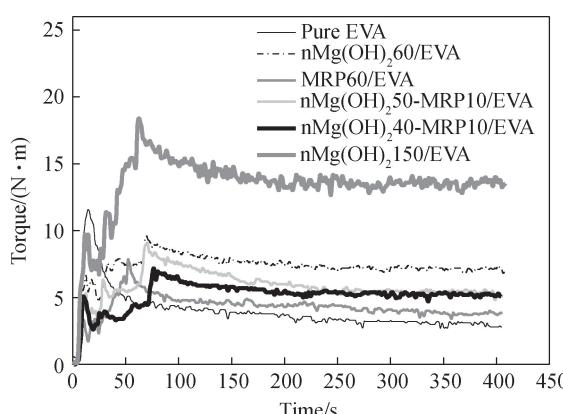


图 11 纯 EVA 及不同种类 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ -MRP/EVA 复合材料的 HAAKE 流变曲线

Fig. 11 HAAKE rheological curves of neat EVA and various types of $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ -MRP/EVA composites

的加工流动性能。 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ /EVA 复合材料的平衡转矩随着 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量的增多急剧增大。 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 60/EVA 复合材料的平衡转矩为 7.2 N·m，而 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 150/EVA 复合材料的平衡转矩为 13.8 N·m，且该复合材料的平衡转矩在所有六种聚合物材料中波动程度最大，表明加入过多 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 阻燃剂会使材料的加工性能显著恶化。两种 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ -MRP/EVA 复合材料的平衡转矩比较接近，大约为 5.3 N·m，比 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 60/EVA 复合材料的平衡转矩小，比纯 EVA 稍大。 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ -MRP/EVA 复合材料熔融后的平衡转矩波动很小，表明该复合材料的熔体比较均匀，黏度适中，加工性能较好。可见，从开始测试到 250 s 之前， $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 40-MRP10/EVA 复合材料在熔融过程中的转矩比 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 50-MRP10/EVA 复合材料更小，因此其加工性能比后者更好一些。从阻燃、力学和加工性能综合考虑，与纯 EVA 及其他复合材料相比， $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 40-MRP10/EVA 复合材料表现出了优良的综合性能，可更好地满足实际应用的需要。

3 结 论

(1) 阻燃剂用量相同时，纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /乙烯-乙酸乙烯酯共聚物($n\text{Mg}(\text{OH})_2$ /EVA)复合材料的阻燃和抑烟性能比微米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($m\text{Mg}(\text{OH})_2$)/EVA 复合材料更好，但当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量小于 60wt% 时两种 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /EVA 复合材料的垂直燃烧级别都达不到 V-0 级。 $m\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 单独使用时其阻燃效率都比较低。

(2) $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和微胶囊红磷(MRP)对 EVA 有非常显著的协同阻燃作用，二者以适当比例并用时可大幅度降低阻燃剂用量，减轻加入阻燃剂对聚合物力学性能和加工性能的负面影响。

(3) $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的热分解反应对于 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ -MRP/EVA 复合材料的阻燃和抑烟性能有极其重要的影响。当把 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 热分解后再加入 MRP/EVA 中时， $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ -MRP/EVA 复合材料的阻燃和抑烟性能均急剧降低。因此， $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的分解吸热效应、 $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ 分解时放出的水气的稀释效应及水气与红磷的反应对于复合材料的阻燃性能至关重要。

(4) 当 $n\text{Mg}(\text{OH})_2 : \text{MRP} : \text{EVA}$ 的质量比为 40 : 10 : 100 时， $n\text{Mg}(\text{OH})_2$ -MRP/EVA 复合材

料同时具有优异的阻燃性能、力学性能和加工性能, 可满足实际应用的需要。

参考文献:

- [1] 陈志杰, 郑玉婴, 张沿兵, 等. 无卤阻燃乙烯-醋酸乙烯酯共聚物泡沫复合材料的制备及性能表征[J]. 复合材料学报, 2015, 32(3): 649-656.
- CHEN Z J, ZHENG Y Y, ZHANG Y B, et al. Preparation and property characterization of halogen-free fire retardant ethylene-vinyl acetate copolymer foam composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(3): 649-656 (in Chinese).
- [2] ZHANG X G, GUO F, CHEN J F. Investigation of interfacial modification for flame retardant ethylene vinyl acetate copolymer/alumina trihydrate nanocomposites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 71(3): 375-380.
- [3] HOFFENDAHL C, DUQUESNE S, FONTAINE G. Decomposition mechanism of fire retarded ethylene vinyl acetate elastomer (EVA) containing aluminum trihydroxide and melamine[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 113(3): 168-179.
- [4] 郭富全, 朱新军, 郭迎宾, 等. 微胶囊 Mg(OH)₂ 的合成及其对乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的阻燃作用[J]. 复合材料学报, 2018, 35(7): 1754-1761.
- GUO F Q, ZHU X J, GUO Y B, et al. Synthesis of microencapsulated Mg(OH)₂ and its flame retardant effect on ethylene-vinyl acetate copolymer[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(7): 1754-1761 (in Chinese).
- [5] GUI H, ZHANG X H, DONG W F. Flame retardancy synergism of rubber and Mg(OH)₂ in EVA composites[J]. *Polymer*, 2007, 48(9): 2537-2541.
- [6] SENER A A, DEMIRHAN E. The investigation of using magnesium hydroxide as a flame retardant in the cable insulation materials by cross-linked polyethylene[J]. *Materials and Design*, 2008, 29(7): 1376-1379.
- [7] MAROSFOI B B, GARAS S, BODZAY B. Flame retardancy study on magnesium hydroxide associated with clays of different morphology in polypropylene matrix[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, 19(6): 693-700.
- [8] XU T, HUANG X M, ZHAO Y L. Investigation into the properties of asphalt mixtures containing magnesium hydroxide flame retardant[J]. *Fire Safety Journal*, 2011, 46(6): 330-334.
- [9] CHIU S H, WANG W K. The dynamic flammability and toxicity of magnesium hydroxide filled intumescence fire retardant polypropylene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 67(6): 989-995.
- [10] KILARISS P, PAPASPYRIDES C D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flameretardancy [J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(7): 902-958.
- [11] KIM S. Flame retardancy and smoke suppression of magnesium hydroxide filled polyethylene[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2003, 41(9): 936-944.
- [12] YEH J T, YANG H M, HUANG S S. Combustion of polyethylene filled with metallic hydroxides and crosslinkable polyethylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1995, 50(2): 229-234.
- [13] LARRY K. Magnesium hydroxide: Halogen-free flame retardant and smoke suppressant for polypropylene[J]. *Plastics Compounding*, 1980, 9(4): 40-44.
- [14] HULL T R, WITKOWSKI A, HOLLINGBERY L. Fire retardant action of mineral fillers[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(8): 1462-1469.
- [15] 刘继纯, 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.
- LIU J C, CHANG H B, LI Q Y, et al. Flame retardant mechanism of Mg(OH)₂/polystyrene composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2012, 29(5): 32-40 (in Chinese).
- [16] 于杨, 刘立柱, 翁凌, 等. Mg(OH)₂ 对苯并噁嗪-环氧树脂复合材料阻燃性的影响[J]. 复合材料学报, 2014, 31(5): 1167-1172.
- YU Y, LIU L Z, WENG L, et al. Effects of Mg(OH)₂ on flame retardancy of benzoxazine-epoxy composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(5): 1167-1172 (in Chinese).
- [17] WANG Z Z, QU B J, FAN W C. Combustion characteristics of halogen-free flame-retarded polyethylene containing magnesium hydroxide and some synergists[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81(1): 206-214.
- [18] LI Z Z, QU B J. Flammability characterization and synergistic effects of expandable graphite with magnesium hydroxide in halogen-free flame-retardant EVA blends [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 81(3): 401-408.
- [19] LIU L, HU J, ZHUO J L. Synergistic flame retardant effects between hollow glass microspheres and magnesium hydroxide in ethylene-vinyl acetate composites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 104(6): 87-94.

- [20] 王喜刚, 李振中, 瞿保均. 氢氧化镁与有机膨润土协同阻燃 EVA 的研究[J]. 中国塑料, 2005, 19(8): 43-47.
WANG X G, LI Z Z, QU B J. Synergistic flame retardant effects of magnesium hydroxide and organo-bentonite on EVA blends[J]. China Plastics, 2005, 19(8): 43-47 (in Chinese).
- [21] 陈晓浪, 郭少云, 于杰, 等. 氢氧化镁的改性及其填充聚丙烯复合材料的燃烧性能和结晶行为的研究[J]. 功能材料, 2007, 38(4): 676-679.
CHEN X L, GUO S Y, YU J, et al. Modification of Mg(OH)₂ and study of flame-retardant property and crystallization behaviors of PP/Mg(OH)₂ composites[J]. Functional Materials, 2007, 38(4): 676-679 (in Chinese).
- [22] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 燃烧性能的测定 水平法和垂直法: GB/T 2408—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics: Determination of burning characteristics: Horizontal and vertical test: GB/T 2408—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2009 (in Chinese).
- [23] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 用氧指数法测定燃烧行为第 2 部分: 室温试验: GB/T 2406. 2—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [24] Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics: Determination of burning behaviour by oxygen index Part 2: Ambient-temperature test: GB/T 2406. 2—2009[S]. Beijing: China Standards Press, 2010 (in Chinese).
- [25] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 拉伸性能的测定 第 2 部分: 模塑和挤塑塑料的试验条件: GB/T 1040. 2—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics: Determination of tensile properties Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics: GB/T 1040. 2—2006[S]. Beijing: China Standards Press, 2007 (in Chinese).
- [26] LIU J C, GUO Y B, CHANG H B, et al. Interaction between magnesium hydroxide and microencapsulated red phosphorus in flame retarded high-impact polystyrene composite [J]. Fire and Materials, 2018, 42: 958-966.
- [27] LIU J C, YU Z L, CHANG H B, et al. Thermal degradation behavior and fire performance of halogen-free flame-retardant high impact polystyrene containing magnesium hydroxide and microencapsulated red phosphorus[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 103: 83-95.