

http://pmse.scu.edu.cn

可瓷化交联乙烯-醋酸乙烯共聚物复合材料的制备与性能

包艳华, 赵东, 沈育才, 王庭慰

(南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏南京 210009)

摘要: 采用过氧化二异丙基苯(BIPB)作为交联剂对乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)进行交联改性。红外光谱和凝胶质量分数测试证明改性后的EVA形成了一种交联结构,其凝胶含量约为99.3%。进一步研究了EVA/硅酸盐玻璃粉(SGF)/聚磷酸铵(APP)复合体系中基体的交联程度,其值为98.8%,表明填料的添加对基体的交联反应几乎没有影响。动态流变分析表明,交联改性EVA复合材料比未改性的具有更高的剪切黏度和熔体强度。热重分析表明,交联改性能够提升复合材料的热稳定性,质量损失为5%时的温度为329℃,高于未改性的311℃。耐火性能测试表明,交联改性复合材料的烧蚀残余物弯曲强度随烧蚀温度的升高而增大,在1000℃时的弯曲强度是未改性样品的1.94倍,并且在烧蚀过程中能够很好地支撑其残渣质量,扫描电镜图片也显示其陶瓷体的结构更致密、表面裂纹相对更少。因此,基体的交联改性改善了材料的耐火性能。

关键词: 可瓷化; 乙烯-醋酸乙烯共聚物; 交联结构; 耐火性能

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)11-000

乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)由于其良好的加工性能和较低的成本,已被广泛应用于防震、隔音、保温、鞋材、电缆等行业^[1]。但是易燃性一直都是高分子材料的通病,为提升EVA基复合材料的耐火性,陶瓷化技术^[2-4]被应用到EVA基复合材料中。但是,EVA基体高温时的完全降解和剧烈燃烧很容易破坏复合材料的陶瓷化过程,甚至出现滴落行为引燃其附近的易燃物。很多研究提出^[5-7]通过物理或化学交联可提高聚合物的热稳定性,以及通过增加复合材料的黏度使材料在高温烧蚀时具有自支撑性能进而抑制熔体滴落。通常,交联结构的引入使得基体形成三维网络结构,可明显改善聚合物的热稳定性,同时还能使聚合物的黏度大幅上升。因此,一些交联产品已经广泛应用于光伏电池密封胶、胶黏剂、电缆和管材等领域。

工业生产中,用过氧化二异丙基苯(DCP)在等温条件下引发EVA进行交联反应是非常普遍的。Di^[8]在EVA基复合材料中加入DCP作为交联剂对基体材料进行改性。结果发现基体交联改性可以明显提

升材料的力学性能。然而,DCP作为交联剂时具有强烈的刺激性和毒性。杨春丽^[9]在研究报道中提到过氧化二异丙基苯(BIPB)分子中含有2个过氧键,属于双过氧化物,在同等交联效果的情况下,添加量仅为DCP的2/3,BIPB交联效率高,并且其热分解产生的自由基具有较高的稳定性,此外,BIPB无论在交联过程还是制成品中都没有DCP交联的臭味,其交联制品的耐热性、低温屈挠性及耐压变形性都较好。文中实验结果也表明,用BIPB代替DCP硫化橡胶,无论是力学性能还是加工工艺,都是完全可行的。

目前,可瓷化聚烯烃复合材料的研究中有关交联结构对其性能影响的研究报道甚少。论文笔者也曾制备了一种可瓷化EVA基复合材料,但其耐火性能并不理想。本文在之前研究的基础上,在复合材料中引入了交联结构,期望通过对基体的交联改性来改善聚烯烃复合材料的耐火性能。本文以BIPB作为交联剂,研究了交联改性的可行性以及填料对交联反应的影响,并对体系的剪切流变行为、

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0252

收稿日期:2022-03-24

基金项目:国家自然科学基金面上资助项目(22175088);江苏高校优势学科建设工程项目(PAPD)

通讯联系人:赵东,主要从事高分子材料的合成与性能、生物可降解高分子材料、复合材料性能的研究,E-mail:dongzhao@njtech.edu.cn;

沈育才,主要从事高分子材料功能化、环境友好生物降解材料和高分子薄膜成型加工研究,E-mail:ycshen@njtech.edu.cn

热稳定性和耐火性能进行了分析讨论,实验结果符合预期目的,体系拥有良好的耐火性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

EVA: 牌号 V6110M, $MFI = 3 \text{ g}/10 \text{ min}$, VA 质量分数为 28%, 扬子石化公司生产; 硅酸盐玻璃粉 (SGF): 型号 DZ1563, 软化点在 $640 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 广州东谷新材料有限公司; 聚磷酸铵 (APP): 工业级, 结晶 II 型, 聚合度 $n > 1500$, 平均粒径 $d = 10 \mu\text{m}$, 上海麦克林生物化学有限公司; BIPB: 牌号 FARIDA, 湖南方锐达科技有限公司。

1.2 试样制备

按 $m(\text{EVA}): m(\text{BIPB}) = 100 : 1.2$ 配成共混样 A; 按 $m(\text{EVA}): m(\text{SGF}): m(\text{APP}) = 100 : 155 : 30$ 配成共混样 B; 按 $m(\text{EVA}): m(\text{SGF}): m(\text{APP}): m(\text{BIPB}) = 100 : 155 : 30 : 1.2$ 配成共混样 C。用双辊炼塑机 (SK-160B, 上海橡胶机械厂) 分别对上述共混样进行混炼, 其中共混样 A 和 C 中的 BIPB 在混炼时最后加入。混炼温度为 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 、混合时间为 10 min 。将混炼料置于平板硫化机 (QLB, 上海橡胶机械厂) 上进行模压成型, 模压温度 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 10 MPa 、热压时间 10 min 。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外光谱 (FT-IR) 分析: 采用美国热电公司 Nicolet IS5 傅里叶变换红外光谱仪进行表征, 波数范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 、分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.3.2 凝胶含量测定: 反应产物通过索氏抽提器抽提。0.3 g 左右样品切碎后用 120 mesh 铜网包好, 在索氏抽提器内用二甲苯抽提 12 h。凝胶部分在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱内干燥 2 h。重复以上步骤直到凝胶质量不变。凝胶含量通过式 (1) 计算, 取 3 次实验的平均值

$$\text{Gel percentage} = \frac{\text{gel mass}}{\text{initial mass}} \quad (1)$$

1.3.3 动态流变性能分析: 采用奥地利 Anton Paar 公司 MCR 302 型旋转流变仪分析样品的动态流变性能。平行板直径为 25 mm 、板间距为 0.8 mm , 测试时仪器选择“振荡测试”模式。动态黏弹性测试在线性黏弹区之间进行, 线性黏弹区由应变扫描测试确定。频率扫描范围为 $0.1 \sim 100 \text{ rad/s}$ 、形变量 1%、温度为 $140 \text{ }^\circ\text{C}$, 得到样品的复数黏度 (η^*)、储存模量 (G') 与角频率 (ω) 的关系曲线。

1.3.4 热重 (TG) 分析: 采用德国耐驰公司的

STA449C 综合热分析仪进行, 样品质量 10 mg 左右, 空气气氛, 升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 升温至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3.5 耐火性能分析

(1) 尺寸稳定性测试: 将一定尺寸的长方形复合材料样条置于耐火砖上, 一起放入马弗炉中, 分别从室温升至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 测量残余物的尺寸。尺寸变化率通过式 (2) 计算, 取 5 次实验平均值

$$S = \frac{L_r - L_c}{L_c} \quad (2)$$

式中: S ——尺寸变化率 (正值表示膨胀率、负值表示收缩率); L_r ——残余物的长度; L_c ——复合材料的长度。

(2) 残余物力学性能测试: 根据三点抗弯测试法, 使用万能试验机 (CMT-6203, 深圳三思设备有限公司) 以 $0.5 \text{ mm}/\text{min}$ 的位移加速度, 求出最大载荷, 再按式 (3) 计算弯曲强度

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (3)$$

式中: σ ——弯曲强度; P ——最大断裂载荷; L ——跨距; b ——样品宽度; d ——样品厚度。

(3) 自支撑性能分析: 将样品裁剪成 $50 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 尺寸, 并将其置于缝隙间距为 12 mm 的 2 个相互平行耐火砖之间, 再将它们放入马弗炉中, 分别从室温升至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 观察 2 块耐火砖之间部分的材料偏离原始位置的情况。

1.3.6 微观结构表征: 采用日本 JEOL 公司 JSM-IT300 型扫描电子显微镜, 对烧蚀瓷化后的陶瓷体的微观形貌进行观察, 陶瓷体表面进行喷金处理。

1.3.7 燃烧性能分析: 将样品 ($120 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$) 垂直悬挂在铁架台上, 用酒精灯点燃样品底端, 观察样品的燃烧滴落情况, 并用视频记录其燃烧过程。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱表征

EVA 的红外透射光谱特征吸收峰见 Tab.1, EVA 和样品 A 的红外图谱比较见 Fig.1。

由 Fig.1 可知, 以 2930 cm^{-1} 处的峰为参比。样品 A 的红外谱图中, 2855 cm^{-1} 的峰略变窄, 1462 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 1740 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} 和 1020 cm^{-1} 处的吸收峰有所减弱。对比 Tab.1 可知, 聚乙烯部分 CH_2 的对

Tab.1 Main absorption peaks of FT-IR for EVA

Parts of polyethylene		Parts of vinyl acetate	
Wavenumber /cm ⁻¹	Type of groups vibration	Wavenumber /cm ⁻¹	Type of groups vibration
2930	s C—H	1740	s C=O
2855	as C—H	1240	as C—O—C
1462	as C—H	1020	s C—O—C
1370	s C—H	610	C=O
720	as C—H		

称伸展振动、CH₃的变角振动吸收(反对称和对称)以及聚醋酸乙烯部分的C=O伸展振动、C—O—C的伸展振动(反对称和对称)这几种吸收峰减弱,由此说明BIPB可以引发EVA发生交联反应^[10]。并且在聚乙烯部分和聚醋酸乙烯部分都会引发自由基反应发生,交联反应并不是单纯发生在其中的一种链段上。

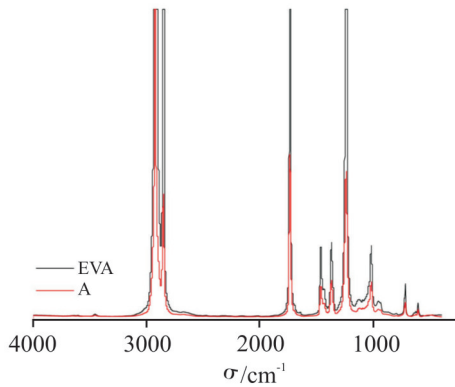


Fig.1 FT-IR spectra of pure EVA and sample A

Tab.2 Cross-linking degree of Pure EVA, sample A, sample B and sample C

Sample	Gel content / %
Pure EVA	0
A	99.3
B	0
C	98.8

2.2 凝胶质量分数

Tab.2 为纯EVA、样品A、样品B和样品C的交联度测试结果。从Tab.2中可以看出,纯的EVA和样品B完全溶于二甲苯中,表明两者均不存在交联结构,同时也可以说明无机填料的添加不会促进基体交联反应的进行。而交联改性的样品A和加入无机填料的交联改性样品C的交联度分别达到了99.3%和98.8%,由此可以证明三维交联网络结构被成功引入,并且无机填料的添加也不会对交联反应造成屏蔽。

2.3 动态流变行为

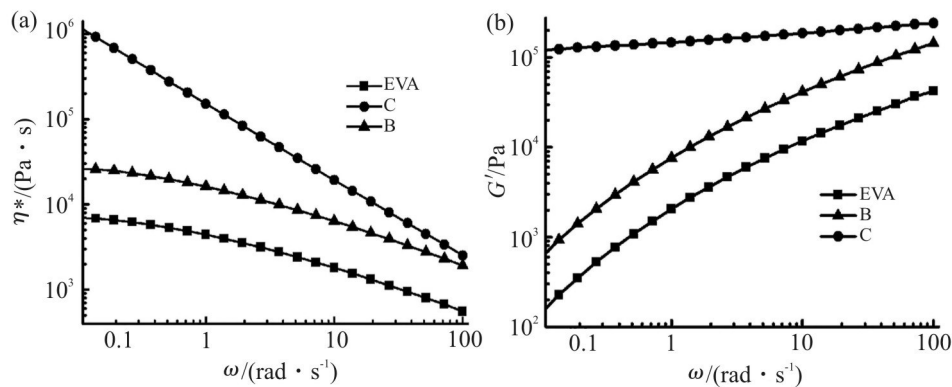


Fig.2 Rheological properties of pure EVA, sample B and sample C

(a): complex viscosity; (b): storage modulus

通过上述红外光谱分析和凝胶质量分数分析可知,本文制备的样品C,其基体得到了良好的交联改性。而高分子材料中分子链长度、拓扑结构和交联结构对其剪切流变行为十分敏感^[1]。在此,通过对纯EVA及其复合材料在不同剪切频率下的复数黏度和储能模量进行分析,研究了基体交联对其流变性能的影响。Fig.2(a)给出了纯EVA、样品B和样品C的复数黏度随角频率变化的关系。从Fig.2(a)中可以看到,基体交联改性后引起了复合材料复数黏度的增加,尤其是零剪切黏度急剧增加,这主要是由于基体交联形成了三维网络结构。

另外,熔体弹性的改善可以通过其储能模量的增大反映出来,储能模量越大,熔体弹性越好。Fig.2(b)给出了纯EVA、样品B和样品C的储能模量与角频率的关系。从Fig.2(b)中可以看到,基体交联改性后引起了复合材料储能模量的增加,表明基体交联改性后增强了基体链段间的相互作用。并且,损耗角(G''/G')小于1,这表明它是典型的类固体材料^[12],复合材料表现出一定的刚性。

2.4 热性能分析

本文的研究目的之一是旨在通过交联改性来改善材料的热稳定性,在此通过热重(TG)与微商热重(DTG)研究了交联改性对材料热性能的影响。Fig.3为样品B和样品C在空气中的TG与DTG曲线,其详细数据如Tab.3所示。

由Fig.3可见,基体交联对复合材料在低温

(250~400℃)时的降解过程影响较大。结合Tab.3可知,基体交联后的样品C质量损失为5%时的温度为329℃,大于未交联改性样品B的311℃。另外,由Fig.3可知,未经过交联处理的样品B的降解过程分为2步,而基体交联改性后的样品C前2个热分解峰的温度范围与样品B是相似的,但在510~540℃范围内出现了1个新的较小的热分解峰。结合Tab.3数据可知,交联改性后的样品C的第1个热降解峰对应的温度为335℃,高于未交联改性样品B的324℃,并且在这个过程中样品C的热降解速率峰值为0.2031,低于样品B的0.2911,这主要是由于基体交联形成交联网络抑制了可燃性小分子的挥发燃烧。但是,随着分解温度的升高,这种交联结构被破坏,故此出现了与未交联样品类似的第2个降解过程。其中,交联改性后的样品C在更高的分解温度下出现了1个微弱的分解峰,这可能是由于第1个分解过程的减弱促进了残余物表面炭层的形成,而这种炭层在更高的温度下遭到了破坏,进而导致了微弱的质量损失^[12]。最后,比较样品B和样品C在800℃时的残余物产量,其中前者为56.34%而后者则为58.85%。以上结果和分析证明交联网络的形成能够提升复合材料的热稳定性。

2.5 耐火性能

在上述表征结果达到预期效果之后,进一步对材料的耐火性能(主要包含烧蚀后陶瓷残余物的力学性能和材料在烧蚀过程中的自支撑性能)进行测

Tab.3 TG and DTG data of sample B and sample C

Samples	$T_{5\%}^a/^\circ\text{C}$	$T_{\text{ml}}^b/^\circ\text{C}$	$MMLR/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	Solid residue at 800 °C /%
B	311	324	0.2911	56.34
C	329	335	0.2031	58.85

^a temperature of 5% mass loss; ^b temperature of the maximum mass loss; MMLR: maximum mass loss rate

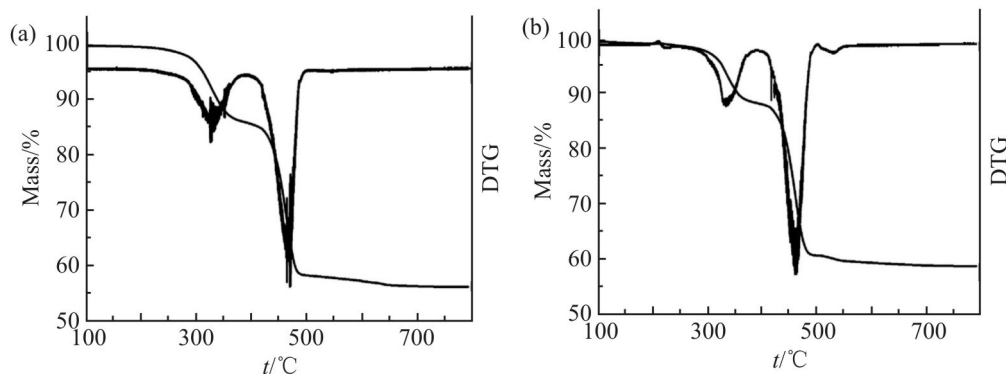


Fig.3 TGA-DTG curves of sample B (a) and sample C (b)

试分析。

2.5.1 残余物的力学性能:样品B和样品C经过不同温度烧蚀后陶瓷残余物的力学性能如 Fig.4 所示。由图可知,样品B和样品C在 600~1000 °C 温度范围内烧蚀后其残余物能够保持一定的强度,并且弯曲强度随着烧蚀温度的升高而增大。

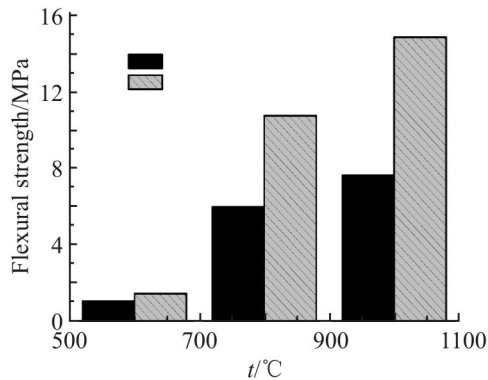


Fig.4 Flexural strength of sample B and sample C at different temperatures

本文主要讨论样品C高温烧蚀后残余物的弯曲强度优于样品B的主要原因。众所周知,材料的微观结构与其力学性能有最直接的关系。对于烧蚀后的残余物而言,一般认为残余物产率越高、越致密,孔结构和裂缝越少,残余物的弯曲强度就会越大。而对于此类材料造成其残余物孔结构和裂缝形成的主要原因是有机基体在高温条件下的降解释放,进而快速释放气体、可燃类小分子及不可燃颗粒物。在前述热性能分析中可知,交联改性后的样品C相较于未交联改性的样品B具有良好的热稳定性,尤其在 250~400 °C 范围内其热稳定性更为突出,而在该温度范围内主要是EVA基体的初步降解^[13]。正因样品C中交联结构的形成延缓了EVA的初步降解,从而在一定程度上减少了气体的挥发以及可燃性小分子的生成,最终降低了燃烧剧烈程度。同时,这种交联结构的形成促进了材料表面炭层的形成进而阻碍了不可燃颗粒物的挥发。也正是由于样品C交联后的热稳定性提高,才形成了如 Fig.6 中所示的宏观表面裂缝较少、致密性优良的陶瓷体。

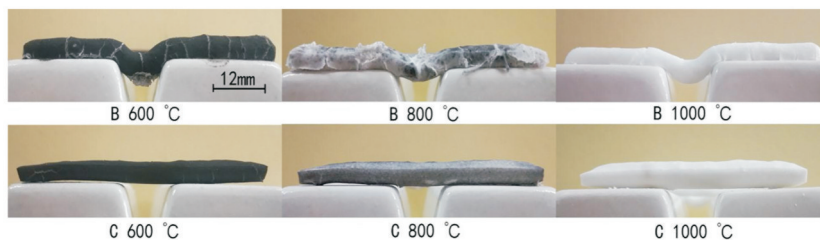


Fig.6 Self-supporting of sample B and sample C residues at different calcined temperatures

而样品在不同温度条件下烧蚀瓷化后的陶瓷体的微观结构如图 Fig.5 所示,对比可知,将样品B和C在相同的温度下进行烧蚀,交联改性后的样品C烧蚀瓷化后的陶瓷体结构更致密、表面裂纹相对更少,这归因于交联结构的提升提升了材料的热稳定性。这也是样品B和C在相同的烧蚀条件下,样品C烧蚀后的陶瓷残余物具有较高弯曲强度的原因。此外,样品C的弯曲强度测试结果也与其在TG分析时 800 °C 时的残余物产率的高低相一致。

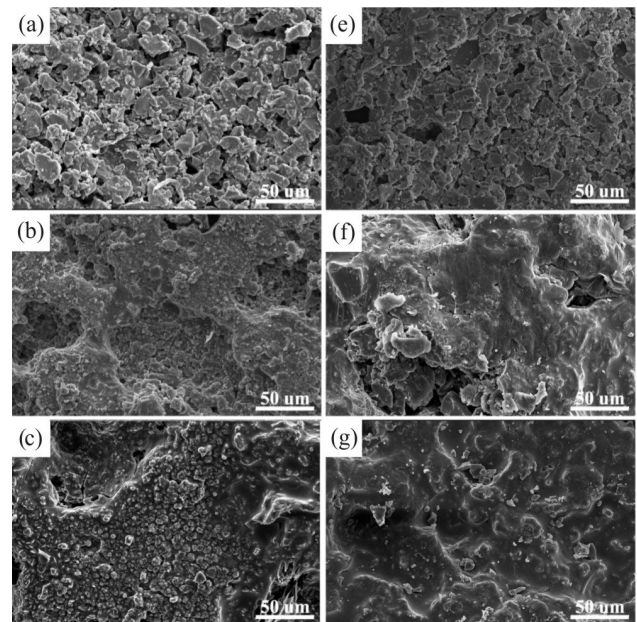


Fig.5 Surface images of the samples. Sample B after firing at (a) 600 °C, (b) 800 °C and (c) 1000 °C; sample C after firing at (d) 600 °C, (e) 800 °C and (f) 1000 °C

2.5.2 复合材料的自支撑性能和燃烧性能: Fig.6 显示了样品B和C从室温以 10 °C/min 的升温速率,升至不同目标煅烧温度时的自支撑性能。明显可以看出,从室温升至各个目标煅烧温度并保温 30 min 后,未交联改性的样品B均出现了严重的弯曲,而交联改性后的样品C则能够很好地支撑其残渣的质量。 Fig.7 显示了样品B和C在开放环境下的燃烧滴落行为。测试结果显示,未经交联改性的样品B在经酒精灯点燃后燃烧更剧烈,并在 30 s 内出现了熔融滴落的现象;而交联改性的样品C在酒精灯

点燃后火焰缓慢蔓延,直到熄灭也未出现熔融滴落的现象。这主要是由于基体交联改性后形成了三维交联网络,增强了基体链段间的相互作用,从而阻止了材料在受热过程中的软化,同时交联改性后样品 C 复数黏度的增加以及熔体强度的增强也抑制了材料在烧蚀过程中的弯曲塌陷,可见基体交联改性的方法可以在一定程度上解决材料的烧蚀弯曲和滴落问题。

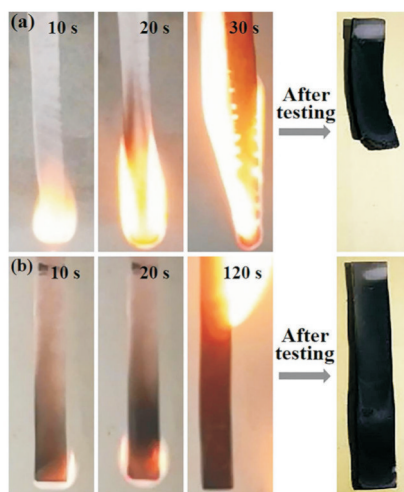


Fig.7 Anti-dripping performance of samples (a) B and (b) C

此外,对比煅烧后样品 B 和样品 C 的残余物表面可以看出,未经交联改性的样品 B 烧蚀后残余物表面破碎,出现了明显的裂纹,而交联改性后的样品 C 烧蚀后表面平滑、致密,这是由于交联改性降低了材料燃烧的剧烈程度。这也是样品 C 的残余物弯曲强度优于样品 B 的主要原因。此现象与结论也与之之前对其热性能和弯曲强度的分析结果是吻合的。

3 结论

交联剂 BIPB 能够诱导 EVA 发生交联反应,在 BIPB 质量分数为 1.2%、模压温度为 180 °C、压力为 10 MPa、时间为 10 min 的条件下,EVA 的交联程度可以达到 99.3%,即使有无机填料存在的情况下,基体 EVA 的交联程度仍然能达到 98.8%;三维交联网络的形成能够增加体系的黏度,使体系表现出类固体材料的剪切流变行为;并且交联结构的形成改善了体系的热稳定性,使材料表现出优异的耐火性能,具有潜在的应用价值。

参考文献:

[1] Gu X Y, Sun W X, Guo J, *et al.* Fabrication of hydrotalcite containing N/P/S and its ternary synergistic efficiency on

thermostability and fire resistance of ethylene vinyl acetate (EVA) [J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2019,25: 255-261.

[2] Li Y, Deng C, Wang Y. A novel high-temperature-resistant polymeric material for cables and insulated wires via the ceramization of mica-based ceramifiable EVA composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2016,132:116-122.

[3] 孙重阳,梁兵.可瓷化 EVA 复合材料的性能研究[J].*化工新型材料*, 2018,46(1):162-164.

Sun Z Y, Liang B. Study on the ceramifiable EVA composite material' s performance[J]. *New Chemical Materials*, 2018, 46 (1):162-164.

[4] 邱宏伟,曹江平,范超,等.精细化工实验课程教学改革与实践:可陶瓷化阻燃 EVA 复合材料的制备与性能研究[J].*化学教育*, 2021,42(20):69-73.

Di H W, Cao J P, Fan C, *et al.* Practice of fine chemical engineering experiment preparation and properties of ceramifying flame retardant EVA composite [J].*Chinese Journal of Chemical Education*, 2021,42(20):69-73.

[5] 王立春,曹华,朱琴,等.无卤阻燃 EVA/Mg(OH)₂ 电缆材料的性能研究[J].*现代塑料加工应用*, 2021,33(5):22-24.

Wang L C, Cao H, Zhu Q, *et al.* Study on properties of halogen-free flame retardant EVA/Mg(OH)₂ cable materials[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2021, 33(5): 22-24.

[6] Ma Y Q, He F J, Liu H Y, *et al.* Effect of cross-linking on rheological properties and a model for flexibility- rigidity transition in SBS/PBMA LIPNs[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2016, 36:149-156.

[7] Chowdhury S R, Sabhawal S. Development of recyclable electron beam radiation crosslinked LDPE/EVA- embedded nanoclay nanocomposites[J].*Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2012, 31:1426-1434.

[8] Di H W, Deng C, Li R M, *et al.* A novel EVA composite with simultaneous flame retardation and ceramifiable capacity[J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 51248-51257.

[9] 杨春丽.电缆氯化聚乙烯橡胶护套的 BIPB 硫化体系试验研究[J].*煤矿安全*, 2012,43(8):48-49.

Yang C L. Experimental study on BIPB vulcanization system of chlorinated polyethylene rubber sheath of cables[J].*Safety in Coal Mines*,2012,43(8):48-49.

[10] 李海银,潘维.KH-570 改性 107 硅橡胶的紫外光固化行为及性能[J].*高分子材料科学与工程*, 2015,31(2):93-97.

Li H Y, Pan W. UV curing behaviors and property of silicone rubber modified with KH- 570[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015,31(2):93-97.

[11] Chen T T, Zhang J. Surface hydrophilic modification of

- acrylonitrilebutadiene- styrene terpolymer by poly(ethylene glycol- co- 1,4- cyclohexanedimethanol terephthalate): preparation, characterization, and properties studies[J]. *Applied Surface Science*, 2016,388:133-140.
- [12] González I, Leiza J R, Asua J M. Exploring the limits of branching and gel content in the emulsion polymerization of n-BA[J]. *Macromolecules*, 2006,39:5015-5020.
- [13] Zhang Y, He J Y, Yang R J. The effects of phosphorus-based flame retardants and octaphenyl polyhedral oligomeric silsesquioxane on the ablative and flame-retardation properties of room temperature vulcanized silicone rubber insulating composites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016,125: 140-147.

Preparation and Properties of Ceramifiable Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Composites with Three Dimensional Cross-Linking Structures

Yanhua Bao, Dong Zhao, Yucai Shen, Tingwei Wang

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

ABSTRACT: The ceramifiable ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) composite with three dimensional cross-linking structures was prepared by using bis(tertbutylperoxy) diisopropyl benzene (BIPB) as cross-linking agent. The FT-IR spectra and the value of gel content as 99.3% prove that the cross-linking structures are formed. The cross-linking degree in the EVA matrix with silicate glass frits (SGF) and ammonium polyphosphate (APP) as additives was studied. The value of gel content as 98.8% suggests that the SGF and APP show no effect on the cross-linking reaction. Dynamic rheological analysis show that the cross-linked EVA composite has the higher shear viscosity and melt strength than the unmodified EVA composite. Thermogravimetric analysis (TGA) results indicate that the cross-linking modification can improve the thermal stability of the composite. The cross-linked EVA composite exhibits a higher $T_{5\%}$ ($T_{5\%} = 329\text{ }^{\circ}\text{C}$) than the unmodified EVA composite ($T_{5\%} = 311\text{ }^{\circ}\text{C}$). The fire resistance test show that the flexural strength of ceramics residues of the cross-linked EVA composite increases with the increase of ablation temperature, the flexural strength is 1.94 times that of the unmodified sample at $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, and can well support the mass of the residues in the ablation process, which is also shown by SEM that the surface structures of the residues of the cross-linked EVA composite is more continuous and compact at corresponding temperatures than unmodified sample. Therefore, the cross-linking structures in the matrix improve the fire resistance of the material.

Keywords: ceramifiable; ethylene-vinyl acetate copolymer; cross-linking structures; fire resistance