

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2019.01.005

# 介孔 $\text{SiO}_2$ 材料制备及其在聚合物阻燃中应用进展

单雪影<sup>1</sup>, 蒋宽玉<sup>2</sup>, 韩 骥<sup>1</sup>, 李锦春<sup>2</sup>

(1.常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 2.常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:**介绍了介孔  $\text{SiO}_2$  (M- $\text{SiO}_2$ ) 材料的制备方法及其在聚合物阻燃中的应用进展, 其制备方法主要有溶胶-凝胶法、水热合成法、室温合成法、微波辐射合成法 4 类, 文中分别阐述了这 4 种方法在材料制备过程中的特点。根据 M- $\text{SiO}_2$  的应用类型, 其在聚合物中的阻燃应用主要包括直接将 M- $\text{SiO}_2$  材料作为阻燃协效剂使用; 将 M- $\text{SiO}_2$  功能化改性后使用; 制备 M- $\text{SiO}_2$  基复合材料; 制备介孔中空  $\text{SiO}_2$  (HM- $\text{SiO}_2$ ) 基材料。基于 M- $\text{SiO}_2$  材料目前的应用情况, 文中对其在聚合物阻燃中的发展提出展望。

**关键词:**二氧化硅; 制备; 聚合物; 阻燃; 抑烟

**中图分类号:** TQ 325

**文献标志码:** A

**文章编号:** 2095-0411(2019)01-0028-07

## Preparation of Mesoporous Silica Materials and Their Applications in Flame-Retarded Polymers

SHAN Xueying<sup>1</sup>, JIANG Kuanyu<sup>2</sup>, HAN Ji<sup>1</sup>, LI Jinchun<sup>2</sup>

(1.School of the Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2.School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** The preparation methods of M- $\text{SiO}_2$  and the research development of M- $\text{SiO}_2$  materials in flame-retarded polymers were reviewed in this paper. The preparation methods mainly included sol-gel method, hydrothermal synthesis, room temperature synthesis and microwave irradiation synthesis. The characterizations of four methods were described in this paper. According to the application types of M- $\text{SiO}_2$ , its flame retardant applications in polymers mainly included the direct use of M- $\text{SiO}_2$  as flame retardant synergist, functionalized M- $\text{SiO}_2$ , preparation of M- $\text{SiO}_2$  composites and hollow mesoporous silica (HM- $\text{SiO}_2$ ) materials. Based on the current applications, the development of M- $\text{SiO}_2$  ma-

**收稿日期:** 2018-09-24。

**基金项目:** 国家自然科学基金面上项目(51574046)。

**作者简介:** 单雪影(1986—), 女, 安徽宿州人, 博士, 讲师。通信联系人: 李锦春(1965—), E-mail: lijinchun88@163.com

**引用本文:** 单雪影, 蒋宽玉, 韩骥, 等. 介孔  $\text{SiO}_2$  材料制备及其在聚合物阻燃中应用进展[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2019, 31(1): 28-34.

terials in flame-retarded polymers is proposed.

**Key words:** silica; preparation; polymers; flame retardant; smoke suppression

介孔材料是孔道直径介于 2~50nm 之间的一类多孔材料(国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC))。其中,介孔 SiO<sub>2</sub> (M-SiO<sub>2</sub>) 是一类重要的介孔纳米材料,具有较大的比表面积(>1 000m<sup>2</sup>/g)和孔体积(>1cm<sup>3</sup>/g)、可控的孔径尺寸(2~10nm)、有序的孔道结构、热稳定性高等特点,其在分子吸附、分离、催化反应中发挥重要作用<sup>[1-2]</sup>。M-SiO<sub>2</sub> 具有相互连通的孔道结构并且热导率低<sup>[3]</sup>,将其应用扩展到聚合物阻燃领域主要基于当聚合物燃烧时,热量和质量在 M-SiO<sub>2</sub> 孔道结构中传输路径长和曲折,因此 M-SiO<sub>2</sub> 在聚合物阻燃中起到热量阻隔和质量阻隔的作用;热量阻隔效应降低了热量的渗透,质量阻隔效应抑制了毒性挥发降解产物的逃逸。文章简要介绍了 M-SiO<sub>2</sub> 材料的制备方法及其在聚合物阻燃中的应用进展,其制备方法主要有溶胶-凝胶法、水热合成法、室温合成法、微波辐射合成法四类。根据 M-SiO<sub>2</sub> 的应用类型,其在聚合物中的阻燃应用主要包括直接将 M-SiO<sub>2</sub> 材料作为阻燃协效剂使用;将 M-SiO<sub>2</sub> 功能化改性后使用;制备 M-SiO<sub>2</sub> 基复合材料;制备介孔中空 SiO<sub>2</sub> (HM-SiO<sub>2</sub>) 基材料,文章针对这几个方面进行简要的论述。

## 1 M-SiO<sub>2</sub> 的制备方法

### 1.1 M-SiO<sub>2</sub> 的形成机理

M-SiO<sub>2</sub> 材料的制备原理主要是通过表面活性剂在溶液中形成超分子自聚体为模板,使硅源在溶液中进行水解、缩合<sup>[4]</sup>。M-SiO<sub>2</sub> 形成过程中的表面活性剂与硅源之间的相互作用机理主要有 QILM 公司提出的液晶模板机理(Liquid-Crystal Templating Mechanism, LCT)<sup>[5]</sup>和 HUO Q H 等提出的协同自组装机理(Cooperative Formation Mechanism, CFM)<sup>[6]</sup>,两种机理均基于表面活性剂和硅源之间的相互作用。

### 1.2 M-SiO<sub>2</sub> 的制备

制备 M-SiO<sub>2</sub> 材料的方法主要有溶胶-凝胶法、水热合成法、室温合成法、微波辐射合成法 4 类<sup>[7-9]</sup>。

溶胶-凝胶法的基本原理就是硅源在溶剂中发生水解或者醇解反应,生成物聚集成 1 nm 左右的粒子组成溶胶,溶胶再通过一系列的过程变成凝胶。齐凯等<sup>[10]</sup>采用正硅源乙酯(TEOS)为硅源、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂,制备出孔径尺寸在 4 nm 左右、孔径分布比较均一的 M-SiO<sub>2</sub>。NAJA-FIA 等<sup>[11]</sup>采用 TEOS 为硅源,聚羧酸铵(APC)为模板剂,制备的 M-SiO<sub>2</sub> 介孔尺寸为 2.5 nm、比表面积达 1 015 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。SETYAWAN H 等<sup>[12]</sup>以硅酸钠为硅源,聚乙二醇(PEG)为模板剂,制备出的 M-SiO<sub>2</sub> 孔径尺寸为 3.3~3.9 nm。溶胶-凝胶法制备条件温和、操作简单、可控性强,而且耗能低、污染小。

水热合成法是将表面活性剂与酸或者碱等配成溶液,然后加入硅源,搅拌一段时间之后装入高压釜中,经过水热处理后得到反应前驱体,然后再除去表面活性剂得到介孔材料。DONG X 等<sup>[13]</sup>采用廉价的石英粉为硅源,以溶解在盐酸中的三嵌段共聚物(P123)为结构导向剂,在 100℃ 水热处理 24 h,通过改变 P123 的盐酸浓度,制备出结构和形貌不同的 M-SiO<sub>2</sub>。GOLEZANI A S 等<sup>[14]</sup>以硅酸钠作为硅源,水为溶剂,CTAB 为模板剂,在水热条件下制备出壁厚和孔径分别为 0.8 nm 和 4 nm 的 M-SiO<sub>2</sub>。HUANG F 等<sup>[15]</sup>以 TEOS 为硅源,聚合物为模板,通过水热法制备出结构和性能优良的 M-SiO<sub>2</sub>,并指出溶剂种类对 M-SiO<sub>2</sub> 孔径和比表面积的影响。水热合成法可以使前驱物得到彻底的溶解,反应温和,并且可以通过调节反应条件来控制产物的结构、孔径大小和形貌。由于溶胶-凝胶法和水热合成法独特

的优点,目前两者成为制备 M-SiO<sub>2</sub> 最常用的方法<sup>[16]</sup>。

1994 年, HUO Q 等<sup>[17]</sup>首次用阳离子表面活性剂作模板,在强酸性介质中,室温合成出了 M-SiO<sub>2</sub>。ZHANG J 等<sup>[18]</sup>于 2010 年在室温下使用 CTAB 作为模板,在水-丙酮介质中制备出结构和形态可控的 M-SiO<sub>2</sub>,并指出由于溶剂对 TEOS 的水解速率和无机物种的聚合影响,不同水和丙酮摩尔比的变化对 M-SiO<sub>2</sub> 的结构和形态具有显著影响,当两者摩尔比从 75 降到 30 再变为 15, M-SiO<sub>2</sub> 材料的形貌从茧状纳米材料变为纳米棒,再变为纳米球。

1996 年, WU C J 等<sup>[19]</sup>提出了利用微波法合成 M-SiO<sub>2</sub> 材料,研究表明微波技术的使用可以更快地、便捷地获得有结晶孔壁的介孔结构材料。微波是一种频率范围在 300 MHz~300GHz 之间的电磁波,其加热范围是在 915~2 450 MHz 之间,利用微波加热的主要原理就是令其极性分子溶剂快速吸收微波,温度快速上升。PALANI 等<sup>[20]</sup>报道了利用微波技术制备有序 M-SiO<sub>2</sub> 的方法,并指出微波技术能够显著缩短材料制备的时间,并可以精细调节 M-SiO<sub>2</sub> 材料的结构性能。

### 1.3 HM-SiO<sub>2</sub> 的制备

与 M-SiO<sub>2</sub> 相比, HM-SiO<sub>2</sub> 具有更为统一的孔径尺寸、更大的比表面积和孔体积<sup>[21]</sup>。HM-SiO<sub>2</sub> 的制备常用方法为软模板法(乳液、囊泡为模板)和硬模板法(金属、无机物、聚合物为模板)<sup>[22]</sup>,此两种方法的模板移除过程复杂、成本较高且制备过程浪费时间。超声波辅助法提供了一种简单高效的制备 HM-SiO<sub>2</sub> 的新方式<sup>[23]</sup>。通过超声的声空化作用,在没有任何模板剂参与下, M-SiO<sub>2</sub> 由实心结构自发地转化为空心结构。

## 2 M-SiO<sub>2</sub> 在聚合物阻燃中的应用

### 2.1 直接将 M-SiO<sub>2</sub> 材料作为阻燃协效剂使用

卤系阻燃剂阻燃性能高、价格低廉,然而其在聚合物燃烧时释放出大量有毒气体和黑烟。为保护人们的生命安全和生活环境,研究人员致力于研制和开发低毒或无毒、热稳定性好、发烟量少的新型无卤阻燃剂。但一般的无卤阻燃剂添加量都比较大、成本高、对聚合物物理性能的影响大,为达到减少添加量、优化物理性能、提高阻燃效果的目的,研究人员开发了系列阻燃协效体系<sup>[24-25]</sup>。协效剂的添加份量都比主阻燃剂要少得多,一般而言不超过复合材料总质量的 5%。

将 M-SiO<sub>2</sub> 作为阻燃协效剂使用,具有以下优点:利用聚合物复合材料制备技术,能够实现聚合物分子链进入 M-SiO<sub>2</sub> 的孔洞中,延伸至 M-SiO<sub>2</sub> 洞口的聚合物分子链相互缠绕,增加 M-SiO<sub>2</sub> 与聚合物基体之间的相互作用;复合材料燃烧过程中产生的挥发性产物能够吸附在 M-SiO<sub>2</sub> 纳米孔洞中;有助于聚合物形成连续且致密的炭渣,有效阻碍材料燃烧时的传质和传热过程,提高材料的阻燃性能<sup>[26-27]</sup>。王鹏等<sup>[28]</sup>使用 0.5% M-SiO<sub>2</sub> 与 4% 磷杂菲基阻燃剂复配,对应环氧树脂(EP)固化物的氧指数(LOI)值高达 34.3%,并通过垂直燃烧 UL-94 V0 级测试。

膨胀型阻燃剂(IFR)是以氮、磷为主要组成的复合阻燃剂,因为满足环保的要求且具有较高的阻燃效率,近年受到国内外学者的广泛关注。IFR 在材料发生燃烧时,能够迅速膨胀形成致密的炭层,起到隔热、隔氧、抑烟、防滴等功效<sup>[29]</sup>。将 M-SiO<sub>2</sub> 与 IFR 协效使用,具有更为优良的阻燃性能。WANG N 等<sup>[30]</sup>发现 M-SiO<sub>2</sub> 与微胶囊化的聚磷酸铵协效使用,能够有效提高天然橡胶的热稳定性和阻燃性能。LI J 等<sup>[31]</sup>证实 1% M-SiO<sub>2</sub> 的加入能使聚丙烯(PP)/IFR 体系的 LOI 值从 25.5% 上升至 32.2%,并显著提高体系在 600℃ 的成炭量。WANG N 等<sup>[32]</sup>同样发现 M-SiO<sub>2</sub> 和 IFR 复配,在 PP 中具有良好的阻燃作用。

## 2.2 将 $\text{M-SiO}_2$ 功能化改性后使用

由于  $\text{M-SiO}_2$  具有较大的比表面积和孔体积,因此在聚合物中容易团聚,影响其作用效果。 $\text{M-SiO}_2$  表面有大量的  $\text{Si-OH}$ ,使用有机化合物或者聚合物对其进行表面改性后,能够增加其与聚合物基体之间的界面作用,获得良好的分散;在  $\text{M-SiO}_2$  表面接枝具有成炭作用或阻燃功能的基团后,能够进一步提高其在聚合物中的作用效果;然而,功能化改性  $\text{M-SiO}_2$  会增加材料制备的复杂程度。

改性后的  $\text{M-SiO}_2$  作为协效剂使用能使主阻燃剂具有更高的阻燃效率。MATAR M 等<sup>[33]</sup>使用磷酸、CTAB、氯化铝、羟甲基磷酸二甲酯等作为改性剂制备了系列改性  $\text{M-SiO}_2$  材料,并作为协效剂与 IFR 复配使用,显著提高了高密度聚乙烯(HDPE)的阻燃性能。WEI P 等<sup>[34]</sup>使用 2% 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)改性的  $\text{M-SiO}_2$  与 6% 磷酸三苯酯(TPP)复配,使聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(PC/ABS)复合材料达到 UL-94 V0 级别。

超支化聚乙烯亚胺(PEI)改性的  $\text{M-SiO}_2$  材料<sup>[35]</sup>引入了丰富的氮,能够增加聚乙烯醇(PVA)基体燃烧中不燃性气体的释放,并促进复合材料形成致密的炭层,降低材料的热释放速率和总热释放量。QIANN Y 等<sup>[36]</sup>采用异丙醇铝改性  $\text{M-SiO}_2$ ,发现仅 0.5% 的添加量能使聚乳酸(PLA)材料的热释放峰值降低 15.1%,同时降低材料有毒挥发性气体的产量。PAN Y T 等<sup>[37]</sup>用锡(Sn)接枝  $\text{M-SiO}_2$ ,在聚氯乙烯(PVC)中取得较高的阻燃效率。

## 2.3 制备 $\text{M-SiO}_2$ 基复合材料应用于聚合物的阻燃

制备  $\text{M-SiO}_2$  基复合材料,能够综合两种或两种以上材料的优势,利用不同材料之间的协同作用,使其在聚合物阻燃中获得更高的阻燃效率;此类材料要注意其与基体之间的界面作用,防止其在基体中团聚。夏燎原等<sup>[38]</sup>以  $\text{M-SiO}_2$  为载体,通过纳米浇铸法引入聚磷酸铵(APP),采用锥形量热法研究了该复合阻燃剂处理杨木粉的燃烧性能和发烟性能。

$\text{M-SiO}_2$  在等电点以上带负电,其表面可以吸附一层带正电荷的材料<sup>[39]</sup>;有机改性后的蒙脱土(OMT)片层表面带有正电荷。通过材料之间的静电作用,利用溶胶-凝胶法,ZHU F 等<sup>[40]</sup>成功制备  $\text{M-SiO}_2$ /OMT 复合材料,并将其添加到 PP 材料中。研究结果表明 5% 的添加量能有效改善聚合物的热稳定性和阻燃性能。图 1 为  $\text{M-SiO}_2$ /OMT 在 PP 材料中不同放大倍数的透射电镜图片。从图中可以看出, $\text{M-SiO}_2$  材料位于 OMT 的片层之间,这种结构的形成不仅可以减缓 PP 材料热解产物的扩散,而且可以阻碍热量的传递。

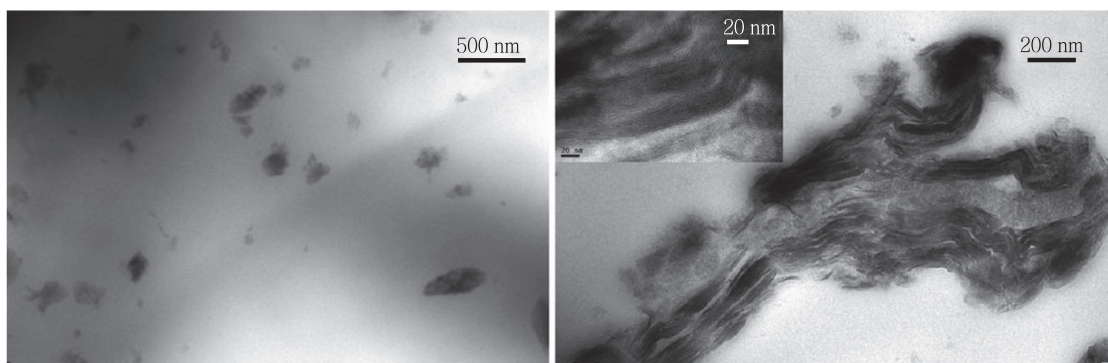


图1  $\text{M-SiO}_2$ /OMT 在 PP 中不同放大倍数的透射电镜图片



## 2.4 HM-SiO<sub>2</sub> 基材料及其在聚合物阻燃中应用

HM-SiO<sub>2</sub> 特殊的开孔中空结构和丰富的 Si—OH 活性位点使之具有更强的负载能力,其作为吸附剂、催化剂及药物载体已应用于环境治理、催化和医学领域<sup>[41-43]</sup>。

将 HM-SiO<sub>2</sub> 材料引入聚合物基体中具有以下作用:①介孔级孔道可以很好地抑制内部分子链的自由运动;②介孔孔道赋予了复合材料优异的绝热与阻隔性<sup>[44]</sup>;③HM-SiO<sub>2</sub> 的介孔中空结构在聚合物燃烧时,可以阻碍可燃性降解产物的扩散和热量的传输,较高的比表面积和孔体积对有毒烟气具有较强的吸附能力<sup>[45]</sup>。因此,可以将 HM-SiO<sub>2</sub> 用于提高聚合物基体的阻燃和抑烟性能。

然而,目前由于 HM-SiO<sub>2</sub> 的制备成本问题,其在阻燃领域仅受到少数研究者的关注。HUANG Z Q 等<sup>[46]</sup>制备了 HM-SiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/NiO 杂化材料,应用于 EP 阻燃性能的提高。JIANG S D 等<sup>[47]</sup>于 2014 年制备了 HM-SiO<sub>2</sub>/钴铝双氢氧化物(CoAl LDH)二级核壳结构复合材料,研究发现此复合材料能有效提高 EP 的热稳定性和阻燃性能。在上述工作的基础上,JIANG S D 等<sup>[23]</sup>于 2015 年制备了 HM-SiO<sub>2</sub>/CoAl LDH/石墨烯三级核壳结构复合材料,此材料能够有效提高 EP 的阻燃性能,抑制有毒挥发性气体的释放。

## 3 结 论

M-SiO<sub>2</sub> 作为一类重要的介孔纳米材料,因其多孔道和大比表面积对传质传热过程的阻碍和对有毒烟气的吸附,在聚合物阻燃中具有良好的应用潜力,然而目前 M-SiO<sub>2</sub> 材料在聚合物阻燃中的应用依然没有受到学者的广泛关注。在 M-SiO<sub>2</sub> 表面引入具有阻燃功能的基团,能够进一步提高 M-SiO<sub>2</sub> 材料的阻燃效果;制备 M-SiO<sub>2</sub> 复合材料,能够综合两种或两种以上材料的优势,使其在聚合物阻燃中获得更高的阻燃效率;HM-SiO<sub>2</sub> 特殊的开孔中空结构和丰富的 Si—OH 活性位点使之具有更强的负载能力,更加有利于分子的捕获、有毒烟气的抑制和功能化改性。因此,发展 M-SiO<sub>2</sub> 改性技术、制备 M-SiO<sub>2</sub> 复合材料、开发 HM-SiO<sub>2</sub> 基阻燃材料能够扩大 M-SiO<sub>2</sub> 材料在聚合物中阻燃的应用范围。

## 参考文献:

- [1]KAPOORA M P, VINU A, FUJII W, et al. Self-assembly of mesoporous silicas hollow microspheres via food grade emulsifiers for delivery systems[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2010, 128(1/2/3): 187-193.
- [2]TENG Z G, SUN C H, SU X D, et al. Superparamagnetic high-magnetization composite spheres with highly aminated ordered mesoporous silica shell for biomedical applications[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2013, 1(36): 4684-4691.
- [3]HOFFMANN F, CORNELIUS M, MORELL J, et al. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2006, 45(20): 3216-3251.
- [4]杨冲. 介孔二氧化硅的制备及银的负载性研究[D]. 南京:南京理工大学, 2010.
- [5]QI L M, MA J M, CHENG H M, et al. Micrometer-sized mesoporous silica spheres grown under static conditions[J]. Chemistry of Materials, 1998, 10(6): 1623-1626.
- [6]HUO Q H, MARGOLESE D I, CIESLA U, et al. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphase arrays[J]. Chemistry of Materials, 1994, 6(8): 1176-1198.
- [7]秦振平, 郭红霞. 模板法合成有序多孔材料研究进展[J]. 化工进展, 2002, 21(5): 323-327.
- [8]LEI J H, CHEN Y X, CUO L P, et al. Different synthesis methods for ordered mesoporous silica and their characteristics comparison[J]. Journal of Wuhan University of Technology Master, 2003, 19(3): 59-61.

- [9]树信,霍翼川,李炜罡.多孔材料合成进展[J].化工新型材料,2004,32(2):13-17.
- [10]齐凯,杨振忠,赵得禄,等.模板技术制备单块介孔分子筛[J].高等学校化学学报,2002,23(2):339-341.
- [11]NAJAFI A,GHASEMI S. A study of APC surfactant role on the surface characteristics, size and morphology improvements of synthesized mesoporous silica nanopowder through a sol-gel process[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 720 (1): 423-431.
- [12]SETYAWAN H, YUWANA M, BALGIS R. PEG-templated mesoporous silicas using silicate precursor and their applications in desiccant dehumidification cooling systems[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2015, 218: 95-100.
- [13]DONG X, WANG Y, DAN H, et al. A facile route to synthesize mesoporous SBA-15 silica spheres from powder quartz[J]. Materials Letters, 2017, 204(1): 97-100.
- [14]GOLEZANI A S, FATEH A S, MEHRABI H A. Synthesis and characterization of silica mesoporous material produced by hydrothermal continues pH adjusting path way[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2016, 26 (4): 411-414.
- [15]HUANG F, FU Z Y, JIA T K, et al. Effect of the methanol on structure and morphology of ordered mesoporous silica[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 28(2): 373-376.
- [16]梁静霞. 介孔二氧化硅材料的制备与表征[D]. 济南:山东师范大学,2014.
- [17]HUO Q, MARGOLESE D I, CLESLA U, et al. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials[J]. Nature, 1994, 368(6469): 317-321.
- [18]ZHANG J, LIU M, ZHANG A, et al. Facile synthesis of mesoporous silica nanoparticles with controlled morphologies using water-acetone media[J]. Solid State Sciences, 2010, 12 (2): 267-273.
- [19]WU C G, BEIN T. Microwave synthesis of molecular sieve MCM-41[J]. The Royal Society of Chemistry, 1996, 8 (8): 925-926.
- [20]PALANI A, WU H Y, TING C C, et al. Rapid temperature-assisted sonochemical synthesis of mesoporous silica SBA-15[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2010, 131 (1): 385-392.
- [21]JIN D, PARK K W, JI H L, et al. The selective immobilization of curcumin onto the internal surface of mesoporous hollow silica particles by covalent bonding and its controlled release[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21 (11): 3641-364.
- [22]KARAMAN D S, GULIN-SARFRAZ T, ZHANG J X, et al. One-pot synthesis of pore-expanded hollow mesoporous silica particles[J]. Materials Letters, 2015, 143: 140-143.
- [23]JIANG S D, SONG L, ZENG W R, et al. Self-assembly fabrication of hollow mesoporous silica@Co-Al layered double hydroxide@graphene and application in toxic effluents elimination[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2015, 7 (16): 8506-8514.
- [24]MA H Y, TONG L F, XU Z B, et al. Intumescent flame retardant-montmorillonite synergism in ABS nanocomposites[J]. Applied Clay Science, 2008, 42(1): 238-45.
- [25]LI Y T, LI B, DAI J F, et al. Synergistic effects of lanthanum oxide on a novel intumescent flame retardant polypropylene system[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(1): 9-16.
- [26]WANG N, SHI Z X, ZHANG J, et al. The influence of modification of mesoporous silica with polyethylene via in situ Ziegler-Natta polymerization on PE/MCM-41 nanocomposite [J]. Journal of Composite Materials, 2008, 42(12): 1151-1157.
- [27]ZHANG F A, LEE D K, PINNAVAIA T J. PMMA/mesoporous silica nanocomposites: effect of framework structure and pore size on thermomechanical properties [J]. Polymer Chemistry, 2010, 1(1): 107-113.
- [28]王鹏,蔡再生. DOPO 基低聚物与介孔二氧化硅协同阻燃环氧树脂[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(11): 100-104.
- [29]PATRICK L W K, MARIATTI M, CHOW W S, et al. Effect of intumescent ammonium polyphosphate (APP) and melamine cyanurate (MC) on the properties of epoxy/glass fiber composites[J]. Composite B, 2012, 43(2): 124-128.

- [30]WANG N, MI L, WU Y X, et al. Enhanced flame retardancy of natural rubber composite with addition of microencapsulated ammonium polyphosphate and MCM-41 fillers[J]. Fire Safety Journal, 2013, 62(4): 281-288.
- [31]LI J, WEI P, LI L, et al. Synergistic effect of mesoporous silica SBA-15 on intumescent flame-retardant polypropylene[J]. Fire and Materials, 2011, 35(2): 83-91.
- [32]WANG N, ZHANG J, FANG Q H, et al. Influence of mesoporous fillers with PP-g-MA on flammability and tensile behavior of polypropylene composites[J]. Composites Part B-Engineering, 2013, 44(1): 467-471.
- [33]MATAR M, COCHEZ B, VAHABI M, et al. Influence of modified mesoporous silica SBA-15 on the flammability of intumescent high-density polyethylene[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2016, 27(10): 1363-1375.
- [34]WEI P, TIAN G H, YU H Z, et al. Synthesis of a novel organic-inorganic hybrid mesoporous silica and its flame retardancy application in PC/ABS[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(5): 1022-1029.
- [35]SHABANIAN M, KHOABI M, HEMATI F, et al. Effects of polyethyleneimine-functionalized MCM-41 on flame retardancy and thermal stability of polyvinyl alcohol[J]. Particuology, 2015, 19(2): 14-21.
- [36]QIAN Y, WEI P, JIANG P K, et al. Aluminated mesoporous silica as novel high-effective flame retardant in polylactide[J]. Composites Science and Technology, 2013, 82(15): 1-7.
- [37]PAN Y T, TREMPONT C, WANG D Y, et al. Hierarchical nanoporous silica doped with tin as novel multifunctional hybrid material to flexible poly(vinyl chloride) with greatly improved flame retardancy and mechanical properties [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 295(1): 451-460.
- [38]夏燎原, 胡云楚, 吴义强, 等. 介孔  $\text{SiO}_2$ -APP 复合阻燃剂的制备及其对木材的阻燃抑烟作用[J]. 中南林业科技大学学报, 2012, 32(1): 9-13.
- [39]ZHU Y F, SHI J L, SHEN W H, et al. Stimuli-responsive controlled drug release from a hollow mesoporous silica sphere/polyelectrolyte multilayer core-shell structure[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(32): 5083-5087.
- [40]ZHU F, LIU D, CAI G P, et al. Thermal stability and flammability performance of polypropylene composites with silica pillared montmorillonites[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2014, 25(2): 211-216.
- [41]SHE X D, CHEN L J, VELLEMAN L, et al. Fabrication of high specificity hollow mesoporous silica nanoparticles assisted by Eudragit for targeted drug delivery [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 445(1): 151-160.
- [42]YANG S, LI N J, CHEN D Y, et al. Visible-light degradable polymer coated hollow mesoporous silica nanoparticles for controlled drug release and cell imaging [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2013, 1(36): 4628-4636.
- [43]SUN Y F, SUN Y L, WANG L Z, et al. Nanoassemblies constructed from mesoporous silica nanoparticles and surface-coated multilayer polyelectrolytes for controlled drug delivery[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 185(2): 245-253.
- [44]RUN M T, WU S Z, ZHANG D Y, et al. Melting behaviors and isothermal crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate)/mesoporous molecular sieve composite[J]. Polymer, 2005, 46(14): 5308-5316.
- [45]江曙东. 介孔二氧化硅的功能化改性及其环氧树脂复合材料的热解与燃烧性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015.
- [46]HUANG Z Q, JIANG S D, HONG N N, et al. Synthesis of highly active HM- $\text{SiO}_2$ @ $\text{CeO}_2$ /NiO hybrids for fire safety applications of epoxy resins[J]. Composites: Part A, 2017, 95(1): 337-345.
- [47]JIANG S D, BAI Z M, HU Y, et al. Synthesis of mesoporous silica@Co-Al layered double hydroxide spheres: layer-by-layer method and their effects on the flame retardancy of epoxy resins[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(16): 14076-14086.

(责任编辑:李艳)