

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2019.04.001

聚烯烃无卤阻燃研究进展

欧红香, 叶青, 蒋军成, 薛洪来, 徐家成, 刘 犇

(常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要:聚烯烃以其独特的性能得到广泛的使用,其易燃性带来的火灾风险使其阻燃研究备受关注。从聚烯烃的使用情况、受热分解机理以及阻燃原理进行论述,从无卤阻燃的角度介绍了磷系阻燃剂、氮系阻燃剂、金属氢氧化物阻燃剂、膨胀型阻燃剂和纳米阻燃剂,阐述了不同阻燃剂的性能特征、阻燃机理及在聚烯烃阻燃中的研究应用进展,并对无卤阻燃聚烯烃今后的发展提出了展望。

关键词:聚烯烃;阻燃剂;阻燃机理;复合材料

中图分类号:X 937;TQ 322.2

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2019)04-0001-08

Research Progress on Halogen-Free Flame Retardant of Polyolefins

OU Hongxiang, YE Qing, JIANG Juncheng, XUE Honglai, XU Jiacheng, LIU Ben

(School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Polyolefins have been widely used for their unique properties. Because of the fire risks caused by their flammability, the flame retardant research of polyolefins has attracted much attention. From the perspective of halogen-free flame retardant, this paper introduces various flame retardants, such as phosphorus flame retardants, nitrogen flame retardants, metal hydroxide flame retardants, intumescent flame retardants and nano flame retardants. The performance characteristics, flame retardant mechanism, and research and application progress of different flame retardants in polyolefins have been summarized. The future development of halogen-free flame retardant polyolefins is also prospected.

Key words: polyolefins; flame retardant; flame retardant mechanism; composite materials

随着高分子材料的发展,越来越多的天然高分子和合成聚合物被广泛应用,而它们本身固有的可燃性使其易被外部热源或火源点燃,并在燃烧过程中释放出大量的热、烟甚至有毒气体,世界各地每年都有许多由高分子材料引起的火灾事故,所造成的人员伤亡和财产损失已引起社会广泛关

收稿日期:2019-06-11。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21878026);江苏省研究生实践创新计划项目(KYCX18_2626);常州市科技支撑计划项目(CE20189003)。

作者简介:欧红香(1976—),女,湖南宜章人,博士,教授。通信联系人:蒋军成(1967—),E-mail:jiangjc@cczu.edu.cn

引用本文:欧红香,叶青,蒋军成,等.聚烯烃无卤阻燃研究进展[J].常州大学学报(自然科学版),2019,31(4):1-8.

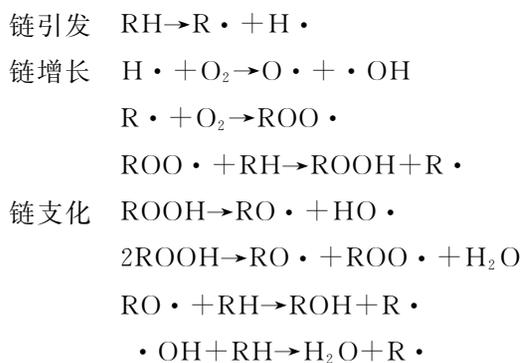
注^[1-2]。聚烯烃作为一种由烯烃小分子聚合而成的高分子碳氢化合物^[3-4],其中使用最广泛的包括聚乙烯(Polyethylene, PE)和聚丙烯(Polypropylene, PP)^[5]。烯烃在石油化工中起着重要的战略作用,聚烯烃是烯烃工业的重要下游部门,具有年产量高、应用范围广、化学稳定性好、耐腐蚀、无毒、成本低等优点,对经济至关重要,在我们的日常生活中占有举足轻重的地位,然而,这类聚合物的氧指数低、易燃性高、耐火性能差,大大限制了它们在许多重要领域的应用^[6-7]。此外,聚烯烃在燃烧时往往产生大量黑烟、CO 等有毒气体,对人类的健康造成威胁,因此,提高聚烯烃的阻燃性已成各国亟需解决的问题之一^[8-9]。

目前,主要通过熔融共混的方法将阻燃剂引入聚烯烃基体内,进而提高聚烯烃复合材料的阻燃性、热稳定性等性能。聚烯烃材料进行阻燃改性的添加剂可分为卤素阻燃剂和无卤阻燃剂,由于卤素固有的缺点,特别是燃烧时发烟量大,热解释放出的卤化氢气体具有强腐蚀性和毒性,易造成二次危害^[10],因此,本文从聚烯烃的热降解过程、阻燃机理进行探讨,主要介绍了无卤阻燃剂——磷系阻燃剂、氮系阻燃剂、膨胀型阻燃剂、氢氧化物阻燃剂和纳米阻燃剂在聚烯烃的应用情况,并对聚烯烃无卤阻燃未来发展方向提出展望。

1 聚烯烃热降解过程与阻燃机理

1.1 聚烯烃热降解过程

聚合物的燃烧属于降解燃烧,是一系列复杂的物理、化学过程,可分为加热、分解、着火、燃烧和火焰传播 5 个阶段^[11],而聚烯烃由于只有碳氢两种元素,其分子链在 200 °C 左右会发生脱氢反应,形成烷基自由基,再进一步被空气中的氧气氧化形成过氧化烷基自由基,当可燃性气体达到一定浓度时,与氧气混合后遇火闪燃,当温度持续上升时,聚烯烃的分解速率加快,产生的可燃性气体会参与燃烧。燃烧产生的热量和降解生成的可燃性气体再次反馈到燃烧区域,引起更大面积的燃烧^[12-13]。整个过程包括链引发、链增长、链终止等反应,具体反应过程如下所示:



1.2 聚烯烃阻燃机理

近年来的研究报道指出,聚合物的燃烧模型更接近图 1 所示的“火四面体”模型^[14],即聚合物材料的燃烧过程受自由基反应、热量、氧气和可燃物 4 种因素影响。因此,要进行阻燃改性只要切断其中一个或几个因素就可以。

结合聚烯烃自身的燃烧、热降解过程,可以通过以下方法进行聚烯烃的阻燃改性:

1) 终止自由基。聚烯烃在高温下会发生脱氢反应,生成高活性自由基,因此可以通过向体系中引入自由基捕捉剂,捕捉聚烯烃燃烧过程中产生的自由基,终止各项链反应,从而达到阻燃的效果。

2) 降低反应热量。一系列放热产生的热量进一步促进了材料大面积的燃烧,因此,往体系内加入可

以发生脱水、相变等吸热反应的试剂,降低燃烧区域和基体的温度,减少热量,从而进行阻燃。

3)形成隔离层。聚烯烃体系中加入此类阻燃剂可在燃烧过程中形成一层隔离层。这种隔离层可以隔绝热量和氧气的传递,阻止可燃气体的逸出,保护基体不受火焰和热量的进一步影响。

2 无卤阻燃剂研究进展

2.1 磷系阻燃剂

常见磷系阻燃剂包括单质磷、红磷、氧化磷、磷化合物、磷酸盐等,具有高效、环保、不易挥发等优势,热稳定性较好,其阻燃机理主要是化合物在凝聚相中通过改变聚烯烃的热解途径和减少可燃气体量而发挥作用^[15]。如大多数基于磷的化合物在热分解过程中转化为磷酸,其通过消除水而缩合产生焦磷酸盐和多磷酸盐结构。在特定情况下,磷基阻燃剂将挥发到气相中形成活性自由基($\text{PO}_2 \cdot$, $\text{PO} \cdot$ 和 $\text{HPO} \cdot$),并清除 $\text{H} \cdot$ 和 $\text{OH} \cdot$ 自由基^[16],但其成本高、发烟量大,因此需要对其进行改性使用。

Zheng 等^[17]在聚磷酸铵侧链上引入二乙醇胺,制备了改性聚磷酸铵(MAPP),添加 30% 的 MAPP, PP/MAPP 的 LOI 值可达 28.5%,并通过 V1 等级测试。热重结果显示,PP/MAPP 的初始分解与主分解端的温差均小于 PP/APP,即 PP/MAPP 的成炭速度快于 PP/APP,燃烧后的炭层表面较为致密,结果表明 MAPP 可进行交联反应进一步促进炭层的形成。

刘莹等^[18]以六羟甲基三聚氰胺(HMM)和苯磷酰二氯(PPD)为原料,合成了一种新型含磷阻燃剂 TDPP,通过计算阻燃剂中 P 的含量,发现当 TDPP 中 P 含量为 6.22%时,PE 复合材料的 LOI 值从 17.4% 提高到了 29.3%,该含量下阻燃样品的热稳定性也最佳,800 °C 时的残炭率达到了 15.5%;而随着体系中 TDPP 含量的增加,PE 阻燃体系的拉伸、冲击强度都随之下降,阻燃剂与体系的相容性有待提高。

2.2 氮系阻燃剂

氮系阻燃剂是指三嗪类化合物,主要包括三聚氰胺(MEL)及其衍生物等。它们在燃烧过程中升华、挥发、分解会吸收大量的热量,生成 MEL 蒸气、水蒸气、 N_2 、 CO_2 、 NH_3 等不可燃气体,从而起到气相阻燃的作用^[19],其优点在于无毒无害、成本低廉,但其单独使用时阻燃效率较低。

Long 等^[20]利用苯基磷酰二氯、三聚氰胺等物质合成了一种新型磷系阻燃剂 PDEPDM,分子式如图 2 所示,用于 PE 的阻燃改性,随着阻燃剂投入量的增加,复合材料的 LOI 值也随之提高,当加入 40% 的阻燃剂时,阻燃复合材料可以达到 V0 级,对燃烧后的样品的 SEM 表征结果显示,其表面形成了抑制自由基、热量传播的屏障,分析主要是由于 P, N 原子间的相互作用。

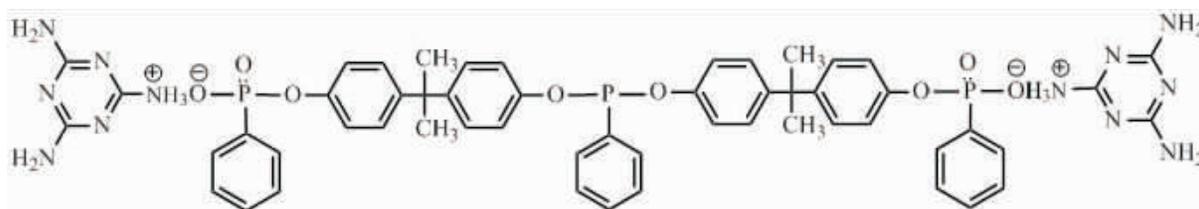


图 2 PDEPDM 分子式

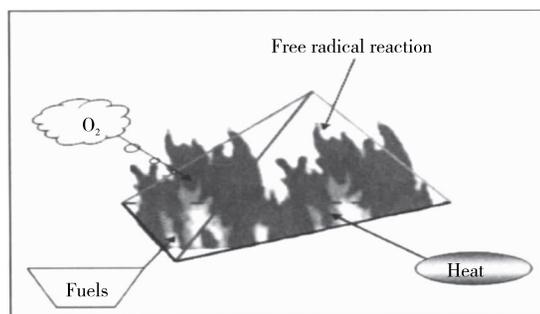


图 1 火四面体模型图

Wen 等^[21]合成了一种新型三嗪基聚合物(TBMC),制备了 PP/聚磷酸铵(APP)/TBMC 复合材料,大大提高了 PP 的热稳定性,与 PP/25% APP 相比,复合材料 PP/APP/TBMC 的热释放量显著降低,形成了连续致密的炭层结构。

2.3 膨胀型阻燃剂

无卤膨胀阻燃剂(IFR)由于具有低烟释放、低毒性和抗滴落性能,被广泛研究^[22-24],IFR 体系主要由 3 部分组成:酸源、碳源(成炭剂)和气源(发泡剂)。目前,使用最广泛的无卤 IFR 系统是多磷酸铵(APP)、季戊四醇(PER)和三聚氰胺(MEL)形成的混合物。膨胀型阻燃体系的主要机理可归因于材料加热至临界温度以上,在聚合物热降解过程中,这些阻燃添加剂之间发生化学反应,在聚合物表面形成致密层,在材料内部形成泡沫状结构。通过酸源和碳源之间的酯化和交联相互作用产生致密炭层,在气源热分解释放的惰性气体作用下发生膨胀。IFR 能形成多孔炭层,抑制烟气,也无腐蚀性气体产生,但其添加量比较大;特别是因极性差异,IFR 在聚烯烃的基体中难以均匀分散,单独使用的话会极大影响阻燃效能的发挥。

这类阻燃添加剂在形成炭层结构中起重要作用,其可用作物理屏障以限制可燃气体在气体和凝聚相之间的热量和质量传递和扩散^[9]。除此类化学型膨胀阻燃,还有物理型膨胀阻燃,主要以可膨胀石墨(EG)为主,由共价键和金属键彼此紧密结合的碳原子片组成的层状晶体,是具有嵌入结构的固有石墨形式^[25]。EG 被广泛用作发泡剂和抑烟剂。然而,EG 在热流过程中的快速反应导致无方向膨胀,会削弱聚合物复合材料致密炭层燃烧^[26]。

Yang 等^[27]将 APP, MEL, DER 通过均匀混合、热处理等方法,研制出了一种新型的单分子膨胀型阻燃剂 RMAPP 与十八烷基多面体齐聚硅氧烷(OV-POSS)作为增效剂与聚丙烯熔融制成阻燃聚丙烯复合材料。结果表明:在 RMAPP 大颗粒表面包覆 POSS 纳米粒子,POSS 的加入可以明显改善 RMAPP 在膨胀阻燃聚丙烯体系中的分散性和相容性,而且也显著提高了 PP 复合材料的阻燃性能和力学性能。

Xia 等^[28]在 PE 中加入 PPMPNG 阻燃剂,其合成路线如图 3 所示,对材料的阻燃性能、热性能和阻燃机理进行了研究。在垂直燃烧试验中样品达到 V0 级,当引入 23% PPMPNG 时,极限氧指数为 25.6%。热重分析(TGA)结果表明,PPMPNG 的加入提高了膨胀阻燃聚乙烯在高温下的残炭量和热稳定性。锥形量热仪结果表明,随着 PPMPNG 的加入,热释放速率峰值明显降低。

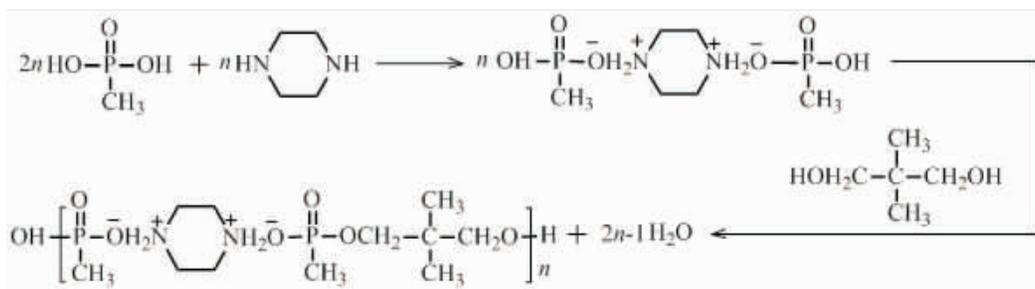


图 3 PPMPNG 的合成路线

Chen^[29]研究了新型膨胀型阻燃剂对连续玻璃纤维增强聚丙烯(CGF/PP)复合材料层间断裂韧性和阻燃性能的影响。实验结果表明,与纯 CGF/PP 复合材料相比, I 型 12.5% 的 IFR 复合材料的力学性能平均提高了 99.7%。同时,在 UL-94 测试中,12.5% IFR 的样品可以在氧气体积分数为 32.4% 的条件下自行熄灭,并表现出较低的火焰蔓延速度。热释放速率峰值(PHRR)、总放热率(THR)等测试表

明,IFR 能显著提高复合材料的阻燃性能。

2.4 金属氢氧化物阻燃剂

氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)和氢氧化镁($\text{Mg}(\text{OH})_2$, MH)等金属氢氧化物是常用的无机阻燃剂。随着温度的升高金属氢氧化物会通过分解吸收大量的热量使体系温度下降,进一步阻止聚合物的降解,另外,产生的金属氧化物(由 Al_2O_3 或 MgO 组成)能够作为保护层,起到阻隔空气与可燃性气体的作用,保护下层的聚合物,同时吸热生成的水蒸气能够降低氧气及可燃物的浓度^[30-32],对环境友好。虽然有以上优点,但其添加量为 60%~70%时,阻燃性能才能达到优异效果,但这也导致聚烯烃的塑性、韧性都有所降低。

Kong 等^[33]为了减少 PP 复合材料中 MH 的含量,并保证其优异的阻燃性能,以改性 Fe-蒙脱土(Fe-OMT)为阻燃协效剂,结果表明随着 Fe-OMT 含量的增加,PP/MH/Fe-OMT 氧指数呈上升趋势;当 Fe-OMT 含量达到 5%时,可达到 V1 燃烧级,热重实验中含 3% Fe-OMT 的 PP/MH 体系的残炭量和热稳定性均达到最佳值,主要是因为 Fe-OMT 在复合基体中的分散和剥落,限制了氧气和分解的有机挥发物的扩散;另一方面是 Fe-OMT 及蒙脱土晶格结构中的 Fe^{3+} ,促进了 PP 的炭化。

2.5 纳米阻燃剂

自 20 世纪末期以来,纳米技术日趋成熟,为新材料的发展注入新的动力,其以极少的填充量就能使复合材料的阻燃性能得到明显提高,因此被誉为阻燃技术的革命^[34]。纳米材料根据结构不同主要分为碳纳米管材料、层状硅酸盐材料和二氧化硅材料。

2.5.1 碳纳米管阻燃剂

碳纳米管(CNTs)是一种富勒烯,其结构可视作由石墨烯片层卷曲而成的中空管状物质,按照管壁层数可将碳纳米管分为单壁碳纳米管(SWCNT)和多壁碳纳米管(MWCNT)^[35]。其阻燃机理主要是纳米片层可以在一定程度上覆盖 CNTs 形成的网络结构,起到“密封剂”的作用。在相同添加量的情况下,可以使纳米材料的屏障阻隔效应发挥的更为突出,阻碍凝聚相和气相之间热和质的传递^[36-37]。

Shen 等^[38]将 MWCNT 用作 PP 的阻燃剂,锥形量热仪测试结果显示,加入阻燃剂后,纳米复合材料的 PHRR 值显著下降,仅为 $430 \text{ kW}/\text{m}^2$,是纯 PP 的 36.8%。除此外,复合材料的烟雾生产率和质量损失率也有明显降低,而热重结果也显示,阻燃复合材料的残炭总量有所提高。可见 MWCNT 可以有效提升 PP 的阻燃性能。

2.5.2 层状硅酸盐阻燃剂

层状硅酸盐纳米材料种类繁多,最常见的是黏土材料,已被广泛研究^[39]。其燃烧时,层状硅酸盐的存在不仅可以使体系表面生成多层致密的炭层,同时也具有一定的催化作用,可促进体系成炭^[40]。

Liu^[41]将纳米黏土蒙脱土(MMT)、氢氧化镁加入被马来酸酐改性过的 LDPE,加入阻燃剂后,复合材料的拉伸强度和冲击强度都得到了提高,纳米复合材料焦炭残留量的增加表明,高温下的热稳定性有所提高。

Kong 等^[42]采用离子交换技术设计并合成了蒙脱土插层钴化合物(Co-MT),然后用酸化壳聚糖对其进行改性形成 Co-OMT,进一步扩大 Co-MT 的层间距,并以此作为 PP 阻燃剂,锥形量热仪测试结果表明,4%Co-OMT/IFR/PP 纳米复合材料的 PHRR 值、总放热率(THR)和峰值烟生成率(PSPR)分别比 IFR/PP 纳米复合材料降低了 33.7%,11.8%和 16.7%,主要是由于 Co-OMT 在 PP 基体中具有良好的分散结构和优良的催化性能,促进了燃烧过程中聚合物表面固缩和致密的残余层的充分覆盖,最终抑制了聚合物基体与火焰区之间的传热传质。

2.5.3 纳米二氧化硅阻燃剂

纳米二氧化硅(SiO_2)是具有三维链状结构的粉末状物质,具有多种优点,如对抗紫外线的光学性能、超塑性、高强度、大磁阻、大比表面积、低热导性等。将其加入高分子材料后,复合材料的力学性能和热稳定性均有一定程度的提高,因而可用于聚合物的阻燃改性^[43]。

Erdem^[44]将通过 PP 基体和纳米 SiO_2 熔融混合,制成具有三叶形横截面的长丝。纤维的 LOI 值随 SiO_2 的添加量增加而升高,含 3% 纳米 SiO_2 的 PP 丝的 LOI 值为 22%,该样品的结晶温度较 PP 也提高了 3.12%。

2.5.4 其他纳米阻燃剂

除上述纳米阻燃剂外,其他一些纳米材料如 MOFs 材料、水滑石(LDH)等也被普遍运用到聚烯烃阻燃中。Ou 课题组^[45-46]进行了 ZIF-8 纳米材料和 ZIF-8/BC 协效膨胀阻燃 PP 的研究,结果发现,ZIF-8 的添加有效地提高了聚丙烯复合材料的 OI 值,而 ZIF-8/BC 地加入则改善了膨胀阻燃聚丙烯的力学性能,并且对材料的烟气有很好的抑制作用;Ye 等^[47]通过熔融插层方法制备了 LDPE/LDH 纳米复合材料,研究不同插层剂对复合材料阻燃性能及热性能的影响。结果显示,硬脂酸、十二烷基苯磺酸及有机金属插层后的 LDH 能够在 LDPE 中以剥离形式或插层兼部分剥离形式形成纳米分布,而未插层的 LDH 在 LDPE 中形成微米分布,且复合材料的阻燃性能及热性能均要优于纯 LDPE。

3 展 望

聚烯烃作为中国乃至全世界广泛使用的一类材料,为保证其使用时的安全性与优异性,通过添加阻燃剂提高材料的阻燃性能具有重要意义,随着卤系阻燃剂对环境和人体健康的不利影响,开发环境友好可替代性阻燃剂也备受关注,从目前的研究趋势来看,阻燃聚烯烃存在的问题及发展趋势主要有以下几方面。

1) 聚烯烃燃烧过程中易产生大量烟气,需要加强对抑烟性阻燃剂的研究,如硅元素以及一些新型纳米材料。

2) 考虑阻燃剂在材料中的均匀分散性,避免出现材料内部阻燃剂的团聚堆积。

3) 研究用 2 种或 2 种以上不同阻燃剂复合,利用其优点产生协同作用,进而得到更高的阻燃效率并积极开发新元素在阻燃领域中的研究。

4) 在提高聚烯烃阻燃性能的同时,还要关注复合材料的力学性能、耐老化性能及其他物化性能。

参考文献:

- [1] CUI J, NI L, JIANG J C, et al. Computational fluid dynamics simulation of thermal runaway reaction of styrene polymerization[J]. *Organic Process Research & Development*, 2019, 23(3): 389-396.
- [2] LU H D, SONG L, HU Y. A review on flame retardant technology in china. Part ii: flame retardant polymeric nanocomposites and coatings[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, 22(4): 379-394.
- [3] 乔金樑. 聚烯烃材料的研究开发进展[J]. *中国材料进展*, 2012, 31(2): 33-37.
- [4] KOO J H, PILATO L A. Polymer nanostructured materials for high temperature applications[J]. *Sampe Journal*, 2005, 41(2): 7-19.
- [5] KIM I, LEE J, SHOFNER M, et al. Crystallization kinetics and anisotropic properties of polyethylene oxide/magnetic carbon nanotubes composite films[J]. *Polymer*, 2012, 53(12): 2402-2411.
- [6] WANG D Y, LIU Y, WANG Y, et al. Fire retardancy of a reactively extruded intumescent flame retardant polyethylene system enhanced by metal chelates[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92(8): 1592-1598.

- [7]GAO J X, CAI W, HU Y, et al. Improving the flame retardancy of polyethylenes through the palladium-catalyzed incorporation of polar comonomers[J]. *Polymer Chemistry*, 2019, 10(12): 1416-1422.
- [8]雷晶晶, 周汝, 蒋军成, 等. 火灾时烟气溢流的控制条件分析[J]. *环境工程*, 2018, 36(10): 85-90.
- [9]ZHENG Z H, LIU Y, ZHANG L, et al. Synergistic effect of expandable graphite and intumescent flame retardants on the flame retardancy and thermal stability of polypropylene [J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51 (12): 5857-5871.
- [10]祝飞. 聚磷腈/氢氧化镁协同阻燃聚丙烯的研究[J]. *中国安全科学学报*, 2012, 22(7): 31-35.
- [11]STOWELL J K, YANG C. A durable low-formaldehyde flame retardant finish for cotton fabrics[J]. *AATCC Review*, 2003, 3(2): 17-20.
- [12]SNEGIREW A, HANDAWY M, STEPANOV V, et al. Pyrolysis and combustion of polymer mixtures: exploring additivity of the heat release rate[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 161: 245-259.
- [13]FENG C M, ZHANG Y, LIU S W, et al. Synergistic effect of La_2O_3 on the flame retardant properties and the degradation mechanism of a novel PP/IFR system[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(5): 707-714.
- [14]LIANG T, DING S, SONG W, et al. A review of fractionations of rare earth elements in plants[J]. *Journal of Rare Earths*, 2008, 26(1): 7-15.
- [15]LU S Y, HAMERTON I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2002, 27(8): 1661-1712.
- [16]LEVCHIK S, WEIL E. A review of recent progress in phosphorus-based flame retardants[J]. *Journal of Fire Sciences*, 2006, 24(5): 345-364.
- [17]ZHENG Z H, LIU Y, ZHANG L, et al. Fabrication of halogen-free ammonium phosphate with two components via a simple method and its flame retardancy in polypropylene composites[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 127(3): 2013-2023.
- [18]刘莹, 梁兵. 新型含磷、氮阻燃剂的合成及其阻燃聚乙烯的性能研究[J]. *塑料工业*, 2017, 45(2): 33-36.
- [19]倪恒健, 万晓明, 王文华, 等. 元素杂化阻燃聚丙烯的研究进展[J]. *中国塑料*, 2017, 31(12): 1-8.
- [20]LONG J P, LI S X, LIANG B. Synthesis and properties of a new halogen-free flame retardant for polyethylene[J]. *Pigment & Resin Technology*, 2018, 47(3): 208-215.
- [21]WEN P Y, FENG X M, KAN Y C, et al. Synthesis of a novel triazine-based polymeric flame retardant and its application in polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 134: 202-210.
- [22]QIAN X D, SONG L, YUAN B H, et al. Organic/inorganic flame retardants containing phosphorus, nitrogen and silicon: preparation and their performance on the flame retardancy of epoxy resins as a novel intumescent flame retardant system[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 143(3): 1243-1252.
- [23]WANG J, CAI X. Synergistic effect of a novel charring agent with ammonium polyphosphate on flame retardancy and thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer [J]. *Polymer International*, 2012, 61 (5): 703-710.
- [24]ZHANG Y, CHEN X L, FANG Z P. Synergistic effects of expandable graphite and ammonium polyphosphate with a new carbon source derived from biomass in flame retardant abs[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 128 (4): 2424-2432.
- [25]CHUNG D. A review of exfoliated graphite[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(1): 554-568.
- [26]GUAN G Q, LU J S, JIANG H L. Preparation, characterization, and physical properties of graphene nanosheets and films obtained from low-temperature expandable graphite[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(2): 926-936.
- [27]YANG B, CHEN Y H, ZHANG M D, et al. Synergistic and compatibilizing effect of octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane nanoparticles in polypropylene/intumescent flame retardant composite system[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 123: 46-58.
- [28]XIA S Y, ZHANG Z Y, LENG Y, et al. Synthesis of a novel mono-component intumescent flame retardant and its

- high efficiency for flame retardant polyethylene[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 134: 632-640.
- [29] CHEN H D, WANG J H, NI A Q, et al. Effect of novel intumescent flame retardant on mechanical and flame retardant properties of continuous glass fibre reinforced polypropylene composites[J]. *Composite Structures*, 2018, 203: 894-902.
- [30] 何小芳, 张崇, 代鑫, 等. 氢氧化镁阻燃剂在聚合物改性中的应用研究进展[J]. *精细与专用化学品*, 2011, 19(1): 12-16.
- [31] 逯登琴, 王金庆, 刘国旺, 等. 氢氧化镁阻燃剂改性研究现状[J]. *盐业与化工*, 2016, 45(10): 9-16.
- [32] LAOUTID F, BONNAUD L, ALEXANDRE M, et al. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites[J]. *Materials Science and Engineering*, 2009, 63(3): 100-125.
- [33] KONG Q H, WU H, ZHANG H K, et al. Effect of Fe-montmorillonite on flammability behavior in polypropylene/magnesium hydroxide composites[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 16(8): 8287-8293.
- [34] 汤成, 李松, 颜红侠, 等. 纳米阻燃剂阻燃高分子材料的应用与研究进展[J]. *中国塑料*, 2017, 31(6): 1-7.
- [35] 杨蕊, 程博闻, 康卫民, 等. 碳纳米管的功能化及其在复合材料中的应用[J]. *材料导报*, 2015, 29(7): 47-51.
- [36] ZHUO D X, WANG R, WU L X, et al. Flame retardancy effects of graphene nanoplatelet/carbon nanotube hybrid membranes on carbon fiber reinforced epoxy composites[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 2013: 1-7.
- [37] HAPUARACHCHI T, PEIJS T, BILOTTI E. Thermal degradation and flammability behavior of polypropylene/clay/carbon nanotube composite systems[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2013, 24(3): 331-338.
- [38] SHEN Y L, GONG W G, XU Y Y, et al. Preparation of multi-walled carbon nanotubes and its application as flame retardant for polypropylene[J]. *Micro & Nano Letters*, 2015, 10(11): 625-629.
- [39] 马志远, 刘继纯, 井蒙蒙. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的阻燃性能研究进展[J]. *化工新型材料*, 2012, 40(4): 23-25, 30.
- [40] 夏燎原, 谭绍早, 谢瑜珊. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合阻燃材料进展概述[J]. *材料导报*, 2007, 21: 179-181.
- [41] LIU S P. Flame retardant and mechanical properties of polyethylene/magnesium hydroxide/montmorillonite nanocomposites[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(4): 2401-2408.
- [42] KONG Q H, WU T, ZHANG H K, et al. Improving flame retardancy of IFR/PP composites through the synergistic effect of organic montmorillonite intercalation cobalt hydroxides modified by acidified chitosan[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 146: 230-237.
- [43] 韩宏伟, 盖东杰, 朱丙清, 等. 纳米二氧化硅改性聚合物研究进展[J]. *现代塑料加工应用*, 2015, 27(6): 42-44.
- [44] ERDEM N, CIRELI A, ERDOGAN U H. Flame retardancy behaviors and structural properties of polypropylene/nano-SiO₂ composite textile filaments[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 111(4): 2085-2091.
- [45] 叶青, 欧红香, 郭薇, 等. ZIF-8/BC 协同膨胀阻燃聚丙烯性能研究[J]. *中国安全科学学报*, 2018, 28(11): 59-65.
- [46] 欧红香, 陈光浩, 韦林艳, 等. ZIF-8 协同膨胀阻燃聚丙烯制备及性能研究[J]. *中国安全科学学报*, 2018, 28(1): 69-74.
- [47] YE L, WU Q H. Effects of an intercalating agent on the morphology and thermal and flame-retardant properties of low-density polyethylene/layered double hydroxide nanocomposites prepared by melt intercalation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123(1): 316-323.

(责任编辑:殷丽莉)