

纳米材料改性聚磷酸铵在聚合物阻燃中的应用研究进展

陈 贺 潘明珠*

(南京林业大学材料科学与工程学院, 南京 210037)

摘 要 综述了纳米材料改性聚磷酸铵(APP)的方法及其在聚合物材料中的协同阻燃作用。重点讨论了纳米二氧化硅(SiO_2)、纳米碳酸钙(CaCO_3)、海泡石、碳纳米管、纳米纤维素、纳米蒙脱土和可膨胀石墨改性 APP 协同阻燃聚合物材料方面取得的研究成果。提出了纳米材料改性 APP 在阻燃应用中存在的一些问题。

关键词 纳米材料, 聚磷酸铵, 协同, 阻燃, 聚合物材料

Ammonium polyphosphate modified with nano-material and its application in flame retardancy of polymer

Chen He Pan Mingzhu

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037)

Abstract The modification of APP with nano-materials and its synergistic effect on the flame retardancy of polymer materials were reviewed. The research results focus on the nano-silica (SiO_2), nano-calcium carbonate (CaCO_3), sepiolite, carbon nanotube, nano-cellulose, nano-montmorillonite and expandable graphite modified APP synergistic flame-retardant polymer materials. Some problems in the application of flame retardancy by the modification of APP with nano-materials were proposed.

Key words nano material, ammonium polyphosphate, synergy, flame retardant, polymer material

聚合物材料广泛应用于工业、农业和日常生活中。但是, 聚合物材料存在易燃的缺点。为了提高聚合物的阻燃性能, 通常需要加入阻燃剂。其中, 聚磷酸铵(APP)是一种含磷含氮的高效无卤低毒的阻燃剂, 广泛应用于聚合物材料的阻燃处理。由于 APP 含有亲水基团, 极易吸水, 且与聚合物的相容性较差, 在长期使用过程中会迁移到聚合物表面, 引起阻燃失效或力学性能下降等问题^[1-3]。对 APP 的改性处理成为阻燃聚合物领域重要的研究方向。

20 世纪 80 年代初期, 德国学者 Gleiter 首次提出纳米材料的概念并获得人工制备的纳米晶体, 使得纳米材料的研究引起世界各国的广泛关注^[4]。纳米材料是指三维空间中至少有一维处于 1~100nm 或由它们作为基体单元构成的材料。根据纳米尺度的维数, 纳米材料可划分为零维、一维、二维以及三维块体材料^[4]。纳米材料通常具有较高的比表面积

和孔容量, 将其引入 APP 体系可以起到特殊的催化作用, 用以改善 APP 的热稳定性、耐水性以及在聚合物中易流失、易迁移到聚合物材料表面等缺陷, 进而有效提高聚合物材料的阻燃性能和力学性能。

1 零维纳米材料

零维纳米材料是指在空间三维尺度均在纳米尺度上, 包括原子团簇、纳米微粒^[5]。改性 APP 的纳米材料主要的零维纳米材料有纳米二氧化硅(SiO_2)、纳米碳酸钙(CaCO_3)等。

1.1 纳米 SiO_2 颗粒

纳米 SiO_2 俗称“白炭黑”, 其比表面积可达 150~300m²/g, 孔容较高, 有序的孔道结构和良好的热稳定性决定其能承担吸附和负载功能^[6]。2011 年 Ni 等^[7]通过原位聚合将纳米 SiO_2 凝胶包覆在 APP 表面, 形成微胶囊, 然后将该微胶囊应用于聚

基金项目: 国家自然科学基金(31670556); 江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)

作者简介: 陈贺(1989-), 男, 硕士, 主要从事生物质复合材料的研究。

联系人: 潘明珠(1980-), 女, 博士, 教授, 主要从事生物质复合材料的研究。

氨酯(PU)。纳米 SiO_2 凝胶包覆 APP 形成的微胶囊明显提高了 PU 材料的阻燃性能,其极限氧指数(LOI)达到了 32%,垂直燃烧达到 UL94 V-0 级。同时,在 APP 表面包覆纳米 SiO_2 降低了 APP 的水溶性。与未包覆纳米 SiO_2 的 APP 相比,在 25℃ 条件下水溶性降低了 85%。同年,Cinausero 等^[8]将疏水性纳米 SiO_2 和 APP 混合,并将其应用于聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的阻燃处理。锥形量热仪(Cone)测试显示,在 PMMA 中加入 SiO_2 /APP 体系,PMMA 复合材料的热释放速率峰值(pHRR)和质量损失率(MLR)分别降低了 44.8%、47.6%,同时其 LOI 增加至 25%。在聚合物燃烧过程中,在温度升高至 300~400℃ 条件下,APP 分解产生具有四面体的磷酸盐离子(PO_4^{3-}),与具有八面体的 SiO_6 结合六个不同的磷酸基团形成偏磷酸硅(SiP_2O_7)结晶相, SiP_2O_7 结晶相能够形成保护屏障,且有助于聚合物材料的炭化。 SiO_2 的存在能保持聚合物炭层的骨架稳定,从而保护聚合物炭层。纳米 SiO_2 的添加量在一定范围条件下,纳米 SiO_2 和 APP 能最大限度发挥协同阻燃作用;在纳米 SiO_2 添加量超出这配合比条件下,往往会产生不利影响。Zhu 等^[9]采用纳米 SiO_2 与膨胀型阻燃剂(IFR)进行物理共混,并将其应用于棉织物的阻燃处理。在 IFR 用量为 2%(wt,质量分数,下同),纳米 SiO_2 用量为 4%条件下,两者的协同阻燃作用最佳,经阻燃处理的棉织物 LOI 从 29.3%提高至 31.5%。在 APP 中的纳米 SiO_2 用量大于 4%条件下,棉织物更易点燃,LOI 降低。

1.2 纳米 CaCO_3 颗粒

纳米 CaCO_3 粒径通常为 10~100nm,表面吸附力强,分散性好,能够改善材料的弯曲强度、尺寸稳定性和热稳定性,具有优异热阻、电阻性能^[10]。Deodhar 等^[11]采用纳米 CaCO_3 颗粒与 APP 进行物理共混,并将其应用于聚丙烯(PP)的阻燃处理,观察到 0.5mm 厚样品的燃烧速率降低,平均燃烧时间随着纳米 CaCO_3 用量增加而延长。李驰祥等^[12]采用纳米 CaCO_3 与 IFR 进行物理共混,制备了阻燃 PP 发泡材料。研究发现,APP 中纳米 CaCO_3 用量小于 2%条件下,PP 发泡材料的 LOI 逐渐增大,且燃烧时自熄时间变短。纳米 CaCO_3 与 APP 产生协同阻燃作用是因纳米 CaCO_3 与 APP 受热分解产生的聚磷酸反应,生成 CO_2 和水蒸汽,降低了燃烧速率。同时,纳米 CaCO_3 受热生成的 CaO 附着在

PP 表面,起到隔绝氧气的作用,进而抑制燃烧,从而提高了 PP 材料的阻燃性能。然而,在 APP 中纳米 CaCO_3 的用量大于一定比例条件下,过量的纳米 CaCO_3 会中和 APP 受热产生的磷酸,使酸源急剧消耗,进而使得碳源无法膨胀成炭层,阻燃效果下降。

零维纳米材料如纳米 SiO_2 、纳米 CaCO_3 通常以物理共混的方式加入到 APP 中,与 APP 产生协同阻燃作用,提高聚合物材料的阻燃性能。然而,当这类材料添加量过多时会对聚合物材料的阻燃性能产生不利影响。

2 一维纳米材料

一维纳米材料起步较晚,在 20 世纪 90 年代中期才开始被广泛研究,这主要归功于 1991 年,刘海峰等^[13]对碳纳米管的发现。一维纳米材料是指二维方向的尺寸在纳米尺度范围之内,而另一维方向尺寸较大,甚至是宏观量的纳米材料。采用 APP 改性的一维纳米材料包括海泡石、碳纳米管和纳米纤维素等。

2.1 海泡石

海泡石(SPT)是一种富镁纤维状硅酸盐,具有较高的长径比,比表面积高达 $900\text{m}^2/\text{g}$,热稳定性好^[14]。2010 年,Huang 等^[15]将 SPT 和 IFR 进行熔融共混,并将其应用于 PP 树脂的阻燃处理。在 IFR 中加入 1%的 SPT 条件下,阻燃 PP 材料 LOI 达到 36.0%,垂直燃烧达到 UL-94 V-0 级,与仅加入 IFR 的 PP 材料相比,其 pHRR、THR 分别下降了 28.1%、5.2%。在 IFR 体系中,APP 作为酸源,在加热过程中,气态产物(主要为氨)使磷、碳的混合物溶胀,导致膨胀炭层的形成。SPT 加入后增强了 PP/IFR 炭层的强度和热稳定性,防止了开裂,促进了均匀、致密的膨胀炭层形成,防止热和氧气进入 PP 材料内部,延缓了燃烧速率,提高了 PP 材料的阻燃性。同时,刚性针状 SPT 直接增强了阻燃 PP 材料的刚度,提高了其杨氏模量和挠曲模量。与仅采用 APP 阻燃处理的 PP 相比,协同阻燃处理 PP 的杨氏模量和挠曲模量分别提高了 5.6%、5.3%。此后关于将 SPT 添加到 IFR,用于 PP^[16-18]、PMMA^[19]等聚合物阻燃研究的报道陆续出现。

2.2 碳纳米管

碳纳米管(CNTs)作为一维纳米材料,质量轻、六边形结构联结完美,具有许多优异的力学、电学和

化学性质,因此常被应用于改性 APP^[20]。2014 年, Hesami 等^[21]采用 CNTs 和 APP 进行物理共混,将其应用于环氧树脂(EP)/玻璃复合材料阻燃处理。在 0.5% CNTs 和 15% APP 进行物理共混条件下,并加入复合材料后,复合材料的初始热分解温度增加约 47℃,且复合材料的总体稳定效应也都有所改善。与仅采用 APP 处理的复合材料相比,CNTs 和 APP 协同处理的复合材料 LOI 达到了 37%。在燃烧过程中,APP 在气相中分解出不可燃气体(水蒸汽、CO₂ 等),稀释可燃气体。在凝聚相,APP 作为酸源分解产生的聚磷酸,使聚合物材料脱水成炭,形成聚合物炭层。而 CNTs 能增强聚合物炭层,形成均匀、致密的连续炭层。同时,CNTs 在基体树脂中形成网络结构,该网络结构可阻止氧气及热量向材料内部扩散,从而达到协同阻燃作用,有效改善复合材料的热稳定性和阻燃性。次年,卢林刚等^[22]将合成的膨胀型阻燃剂六环三磷腈与 APP、多壁碳纳米管(MWCNTs)复配,应用于 EP 阻燃。在 MWCNTs 用量为 2%、阻燃体系总质量分数为 20%,EP 材料性能最优。其 LOI 达到 36.8%,pHRR、CO 释放率平均值与仅加入 APP 的 EP 材料相比分别下降了 83.5%、68.9%,拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度较之分别提高了 27.8%、138%和 188%。

杨典等^[23]将 CNTs 和 APP 共混,将其应用于尼龙 6(PA6)的阻燃处理。在 PA6/APP 中加入 1%的 CNTs 条件下,阻燃 PA6 材料的 LOI 达到 34.5%,垂直燃烧达到 UL-94 V-0 级,与仅加入 APP 的 PA6 材料相比其 pHRR 下降了 28.8%。由于,CNTs 在 PA6/APP 聚合物中形成网络结构,一方面网络结构可以适当提高熔体黏度,进而在燃烧过程中,限制了 APP 受热分解所产生的氨气气泡输送到表面,从而在基体表面形成连续的膨胀炭层;另一方面网络结构可以限制聚合物分子链的热运动和促进聚合物的炭化,从而在基体表面形成连续致密的炭层,提高阻燃性。然而,由于 CNTs 之间的相互缠绕,传统的加工方法无法实现 CNTs 在聚合物中均匀分散。且 CNTs 与 PA6 界面相互作用很差,承受载荷易在界面处形成应力集中点。所以在 PA6/APP 中添加 CNTs,聚合物材料的拉伸强度和冲击强度均会降低,与仅添加 APP 的 PA6 材料相比分别降低了 29.5%、43.2%。

2.3 纳米纤维素

纳米纤维素是直径为 1~100nm,长度为几十

纳米至几微米的超细纤维的统称,是纤维素的最小物理结构单元。纳米纤维素具有质轻、高结晶度、高杨氏模量、高强度、高透明性、巨大的比表面积、良好的生物相容性、生物可再生性及超精细结构等优良特性^[24],常作为材料合成的模板和改善聚合物的力学性能。Luo 等^[25]采用纳米纤维素晶须(CW)作为 APP 膨胀型阻燃剂的碳源,将合成的 CWAPP 应用到 PU 中,与仅添加 APP 相比,添加 CWAPP 的 PU 材料的 LOI 提高了 2.0%,垂直燃烧达到了 UL-94 V-0 级。由于 CW 具有丰富的羟基,可以起到碳源的作用,与 APP 构成 IFR,改善 PU 的阻燃性能。在 CWAPP 的添加量为 13.7% 条件下,PU/CWAPP 的抗压强度比 PU/APP 提高了 17.0%。CWAPP 表面含有丰富的活性羟基,与 MDI 反应形成交联网络,导致 PU 基体与 CWAPP 之间的强界面结合,一方面提升了 CWAPP 与基体之间的相容性,改善了抗压强度,另一方面使得 CWAPP 颗粒被捕获在三维网状结构中,防止其从基体中流出,提高了 PU/CWAPP 材料的耐水性。

纳米材料由零维上升至一维对聚合物阻燃性能影响更加明显。纳米材料在基体材料中形成一种网络结构,该网络结构可阻止氧气及热量向材料内部扩散,延缓聚合物分解产生的可燃气体向火焰扩散。且纳米材料能够增强聚合物炭层强度,促进均匀,致密的膨胀炭层形成,延缓了聚合物材料的燃烧,增强了阻燃效果。

3 二维纳米材料

二维纳米材料是指在三维空间中有一维处于纳米尺度或由它们作为基本单元构成的材料,如薄膜或多层膜等^[26]。在改性 APP 纳米材料中,二维纳米材料是结构最为明确、研究最为系统的一类材料,如可膨胀石墨、纳米蒙脱土等。

3.1 可膨胀石墨

可膨胀石墨(EG)由碳元素组成的六角网平面层状结构,具有无毒,受热不产生可燃性、有毒和腐蚀性气体,且含量较少时具有较好的阻燃性能等优点,在各种阻燃性防火材料领域广泛应用^[27]。Zhu 等^[28]将 EG 和 APP 进行物理共混,将其应用于聚乳酸(PLA)的阻燃处理。在 APP:EG 的配合比为 3:1,阻燃剂总量达到 15%条件下,PLA 材料的 LOI 达到 36.5%,垂直燃烧达到 UL-94 V-0 级。阻燃 PLA 的炭残渣与单独添加 APP 的 PLA 相比增加

了6.7%,pHRR下降了19.4%。Zheng等^[29]采用EG和APP用于改善丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)基木塑复合材料(WPC)的阻燃性。单独使用EG和APP时,复合材料的LOI分别为30.5%和24.5%;当两者共混条件下(EG:APP配合比为12.5:7.5),复合材料LOI达到34.2%,垂直燃烧达到UL-94 V-0级。与单独添加APP的ABS基材料相比,pHRR和总烟释放量(TSR)分别下降了15%、48.5%。EG和APP的混合结合了两者的优势。在气相中,APP和EG的分解释放出不可燃气体(CO_2 、 SO_2 、 NH_3 等),可以稀释可燃气体。在凝结相中,由APP作为酸源分解产生的聚磷酸增强炭层,形成更致密的聚合物炭层以延缓气体和热量的转移。不过,在APP含量过多条件下,由EG形成碳源的量不足,炭层太松散,不能作为屏障进行阻燃^[30]。

3.2 纳米蒙脱土

蒙脱土(OMMT)是一种常见的多层铝硅酸盐矿物质,其层状结构由两层硅氧四面体夹杂着一层铝氧八面体构成,片层的厚度约1nm,长度由30nm至几微米不等。片层内的元素替换使其带有负电荷,因而片层间隙有钠离子(Na^+)或钙离子(Ca^{2+})等阳离子平衡体系的电负性^[31]。

叶春雪等^[32]将天然的钙基蒙脱土(CaMMT)加入到APP缩聚反应中,得到热性能优异的 CaMMT/APP 聚合物。 CaMMT 层状结构在小角度的衍射峰消失,表明 CaMMT/APP 聚合物中的 CaMMT 片层是完全剥离的, CaMMT 在APP中分散性好。在聚合物中 CaMMT 添加量增加条件下,其I型结晶APP比例提高,说明 CaMMT 的存在使聚合物中APP倾向于I型结晶,使APP聚合度下降,聚合物水溶性增大,起始分解温度降低。在 CaMMT 与APP的添加量相同条件下,添加 CaMMT 时反应体系的温度越高,越有利于生成高聚合度的结晶II型APP,聚合物的水溶性降低,热性能提高,在温度为210℃条件下,聚合物残余质量分数为29.69%,在温度为300℃条件下,聚合物残余质量分数上升至53.75%。说明 CaMMT 使 CaMMT/APP 初始分解温度降低,但能提高其在高温下的稳定性, CaMMT 含量越高,聚合物残余质量分数越高。Yi等^[33]采用磷酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ 、五氧化二磷(P_2O_5)和尿素反应制备APP,并与MMT进行物理共混,将其应用到膨胀型熔融PP中。由

于APP的长链与MMT层之间存在强相互作用,MMT的加入使II型APP向I型转变。燃烧过程中,APP/MMT在PP/IFR中会释放出 NH_3 和 H_2O 稀释了PP材料表面可燃性气体,起到阻燃的作用。Zheng等^[34]研究刚性聚氨酯泡沫塑料(RPUF)的阻燃性,以OMMT作为附加填料加入APP-TPP/RPUF体系中,THR、总烟量(TSP)与仅添加APP-TPP的RPUF材料相比,分别下降了5.11%、9.85%,说明OMMT和APP-TPP系统具有协同作用。其中,APP-TPP在燃烧过程中形成RPUF炭层,而OMMT有助于形成一体化、稳定和紧密的炭层。同时,OMMT层层堆叠,可以形成网状结构,产生致密而牢固的OMMT炭层。这些炭层可以阻止可燃气体,不可燃气体和夹带的固体颗粒的释放,阻止氧气进入凝结相参与氧化降解,减少热量回流聚合物基质中以参与进一步的热降解。

4 小结与展望

纳米材料的加入使得聚合物材料的阻燃性能均有不同程度的提升。随着纳米材料维数的增加,纳米材料对APP的热稳定性和以APP为主的膨胀阻燃体系不断增强,能够明显提高APP的阻燃效率。但是,纳米材料改性APP还存在一些问题:(1)纳米材料比表面能较大,当添加量过多,容易造成纳米材料的团聚影响基体界面相容性,造成复合材料不同程度力学性能下降;(2)制备纳米材料改性APP基复合材料的方法单一,大部分以物理共混法为主,虽然在一定程度上能够改善APP和基体之间的相容性和基体的力学性能,但是并没有很好解决加工过程中纳米材料团聚的问题;(3)纳米材料改性APP的阻燃机理没有更深层的研究,仅有不燃气体冲淡理论以及炭量增加理论等初步的解释。因此,纳米材料改性APP还需要进一步的探究。

参考文献

- [1] 赵春霞,邓利民,黄志宇.氧化石墨烯与Si-P低聚物在环氧树脂中的协同阻燃作用[J].高分子学报,2015(4):382-389.
- [2] 张延奎,吴昆,张卡,等.双层包裹聚磷酸铵微胶囊合成及其在环氧树脂中阻燃研究[J].高分子学报,2012(7):759-765.
- [3] Tan Y, Shao Z B, Yu L X, et al. Piperazine-modified ammonium polyphosphate as monocomponent flame-retardant hardener for epoxy resin: flame retardance, curing behavior and mechanical property[J]. Polymer Chemistry, 2016, 17: 3003-3012.

- [4] 文玉华,周富信,刘曰武.纳米材料的研究进展[J].力学进展,2001,31(1):47-61.
- [5] 陈翌庆.纳米材料学基础[M].长沙:中南大学出版社,2009,12-98.
- [6] Pan M, Mei C, Du J, et al. Synergistic effect of nano silicon dioxide and ammonium polyphosphate on flame retardancy of wood fiber-polyethylene composites[J]. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 2014, 66(6): 128-134.
- [7] Ni J, Chen L, Zhao K, et al. Preparation of gel-silica/ammonium polyphosphate core-shell flame retardant and properties of polyurethane composites[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(12): 1824-1831.
- [8] Cinausero N, Azema N, Lopez-Cuesta J M, et al. Synergistic effect between hydrophobic oxide nanoparticles and ammonium polyphosphate on fire properties of poly(methyl methacrylate) and polystyrene[J]. Polymer Degradation & Stability, 2011, 96(8): 1445-1454.
- [9] Zhu F, Xin Q, Feng Q, et al. Influence of nano-silica on flame resistance behavior of intumescent flame retardant cellulosic textiles; remarkable synergistic effect[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 294: 90-94.
- [10] 贾仕奎,朱艳,王忠,等. POE-g-MA 对纳米 CaCO_3 /聚乳酸复合材料热及流变性能影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(2): 256-262.
- [11] Deodhar S, Shanmuganathan K, Fan Q, et al. Calcium carbonate and ammonium polyphosphate-based flame retardant composition for polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(3): 1866-1873.
- [12] 李驰祥,姜修磊,刘涛,等. 纳米碳酸钙/IFR 对聚丙烯发泡材料的协效阻燃[J]. 塑料, 2016, 45(2): 40-43.
- [13] 刘海峰,彭同江,孙红娟,等. 一维纳米功能材料研究新进展[J]. 化工新材料, 2007, 35(4): 1-3.
- [14] 吴娜,丁超,杨荣杰,等. 改性海泡石对聚丙烯燃烧性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(12): 46-49.
- [15] Huang N H, Chen Z J, Wang J Q, et al. Synergistic effects of sepiolite on intumescent flame retardant polypropylene[J]. Express Polymer Letters, 2010, 4(12): 743-752.
- [16] 吴娜,丁超,杨荣杰,等. 海泡石对膨胀阻燃聚丙烯燃烧和热分解的影响[J]. 物理化学学报, 2010, 26(9): 2429-2436.
- [17] 刘国胜,郝建薇,吴娜. 海泡石协同膨胀阻燃聚丙烯的 TGA/XPS 分析[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(11): 133-136.
- [18] Liu Y, Zhao J, Deng C L, et al. Flame-retardant effect of sepiolite on an intumescent flame-retardant polypropylene system[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(4): 2047-2054.
- [19] Lin Q, H. Vahabi, C Vagner, et al. Investigation of thermal stability and flammability of PMMA composites by combination of APP with ZrO_2 , sepiolite or MMT[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 124(2): 60-67.
- [20] 杜俊,潘明珠. 纳米材料对 PHBV 增韧改性的研究进展[J]. 高分子通报, 2015(3): 11-17.
- [21] Hesami M, Bagheri R, Masoomi M. Combination effects of carbon nanotubes, MMT and phosphorus flame retardant on fire and thermal resistance of fiber-reinforced epoxy composites[J]. Iranian Polymer Journal, 2014, 23(6): 469-476.
- [22] 卢林刚,陈英辉,赵瑾,等. DOPOMPC-APP-MWCNTs 协同阻燃环氧树脂的制备[J]. 复合材料学报, 2015, 32(1): 101-107.
- [23] 杨典,陆昶,唐坦,等. 添加 CNTs、APP 和 ABS 对尼龙 6 阻燃性能改善的协同效应研究[J]. 材料研究学报, 2016, 30(3): 199-208.
- [24] Sadeghifar H, Filpponen I, Clarke S P, et al. Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(22): 7344-7355.
- [25] Luo F, Wu K, Guo H, et al. Effect of cellulose whisker and ammonium polyphosphate on thermal properties and flammability performance of rigid polyurethane foam[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2015, 122(2): 717-723.
- [26] 陈敬中,刘剑洪. 纳米材料科学导论[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006, 25-126.
- [27] 冯古雨,曹海建,张坤,等. 可膨胀石墨对环氧树脂的阻燃改性[J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(5): 772-775.
- [28] Zhu H, Zhu Q, Li J, et al. Synergistic effect between expandable graphite and ammonium polyphosphate on flame retarded polylactide[J]. Polymer Degradation & Stability, 2011, 96(2): 183-189.
- [29] Zheng J, Li B, Guo C, et al. Flame-retardant properties of acrylonitrile-butadiene-styrene/wood flour composites filled with expandable graphite and ammonium polyphosphate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(10): 376-418.
- [30] Pang X, Shi X, Kang X, et al. Preparation of borate-modified expandable graphite and its flame retardancy on acrylonitrile-butadiene-styrene resin [J]. Polymer Composites, 2016, 37(9): 2673-2683.
- [31] Kiliaris P, Papaspyrides C D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites; an overview of flame retardancy[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(7): 902-958.
- [32] 叶春雪,杨荣杰,仪德启. 钙基纳米蒙脱土/聚磷酸铵复合物的结构与性质[J]. 复合材料学报, 2013, 30(3): 1-6.
- [33] Yi D, Yang R. Ammonium polyphosphate/montmorillonite nanocompounds in polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(2): 834-840.
- [34] Zheng X, Wang G, Xu W. Roles of organically-modified montmorillonite and phosphorous flame retardant during the combustion of rigid polyurethane foam[J]. Polymer Degradation & Stability, 2014, 101(5): 32-39.

收稿日期: 2017-09-29

修稿日期: 2018-11-19