

纳米无机粒子协同聚磷酸铵阻燃高分子材料的研究进展

高喜平^{1,2} 李小童³ 齐晨晨¹ 张兴刚² 陆 昶^{1*} 张用兵²

(1.河南科技大学化工与制药学院,洛阳 471023;2.洛阳双瑞橡塑科技有限公司,洛阳 471003;
3.国家知识产权局专利局专利审查协作河南中心,郑州 450018)

摘 要 综述了近年来纳米无机粒子用作聚磷酸铵(APP)阻燃协效剂对高分子材料阻燃改性的研究现状和进展,介绍了几种无机纳米粒子(包括纳米蒙脱土、纳米 SiO₂、纳米 CaCO₃、碳纳米管和石墨烯)的阻燃特点,并指出今后纳米无机粒子协同阻燃的发展方向。

关键词 聚磷酸铵,纳米无机粒子,无卤阻燃,协同效应

Research progress of synergistic flame retarded polymer material with APP and nano inorganic particle

Gao Xiping^{1,2} Li Xiaotong³ Qi Chenchen¹ Zhang Xinggang² Lu Chang¹ Zhang Yongbing²

(1.School of Chemical Engineering and Pharmaceutics,Henan University of Science and Technology,Luoyang 471023;2.Luoyang Sunrui Rubber & Plastic Science and Technology Co.,Ltd.,Luoyang 471003;3.Patent Examination Cooperation (HENAN) Center of the Patent Office,SIPO,Zhengzhou 450018)

Abstract The recent research progress of nano inorganic particles used as flame retardant synergists of ammonium polyphosphate (APP) in flame-retardant polymers was reviewed.The flame retardant characteristics of nano inorganic particles such as nano-montmorillonite,nano silica,nano calcium carbonate,carbon nanotubes,grapheme were introduced respectively,and then the development trend of nano inorganic particles as the flame retardant synergists in future was prospected.

Key words ammonium polyphosphate,nano inorganic particle,halogen-free flame retardancy,synergistic effect

高分子材料大多为易燃、可燃物质,且燃烧时热释放速率大、热值高、火焰传播速度快,不易熄灭,并伴随浓烟和有毒有害气体的产生,由高分子材料燃烧引起的火灾事故严重危害着人们的生命财产安全,同时产生严重的环境污染问题^[1-2]。因此,对高分子材料的阻燃改性日益受到广大科研工作者和产业界的高度重视。

根据阻燃剂在高分子材料中的存在形式,可分为添加型和反应型^[3]。添加型阻燃剂是指在高分子材料加工、成型过程中加入阻燃剂,其与高分子基材不发生化学反应,仅以物理方式分散于高分子材料

基体中而赋予材料阻燃性。在添加型阻燃剂中,根据组成元素的不同可分为卤系阻燃剂、磷系阻燃剂、硅系阻燃剂、金属氢氧化物以及无机纳米粒子等^[4-6]。卤系阻燃剂虽然具有阻燃效率高、与高分子材料基体相容性好等优点,但其燃烧时会产生有毒有害气体,会对人类和环境产生严重的二次危害^[7]。因此,阻燃剂的无卤化已成为阻燃技术和社会发展的必然要求。

在众多无卤阻燃剂中,聚磷酸铵(APP)是膨胀型阻燃剂(IFR)的重要组成部分,其本身具有酸源和气源的双重功能,具有含磷及氮量高、热稳定性

基金项目:国家自然科学基金(51673059);河南省科技攻关项目(182102210290);河南省高等学校重点科研项目(17A150009);河南科技大学SRTP项目(2018145);河南科技大学博士启动基金(13480052)

作者简介:高喜平(1979-),男,博士,副教授,主要研究方向为高分子复合材料。

联系人:陆昶(1975-),男,博士,教授,主要研究方向为高分子复合材料。

好、近于中性、阻燃效果好等优点^[8-9],已成为高分子材料阻燃领域的研究热点之一。但在实际应用中,APP 存在添加量较大、阻燃效能低等问题,而采用无机纳米填料作为阻燃协效剂来提高 APP 阻燃性已成为目前关注的热点。笔者简要综述了纳米蒙脱土(MMT)、纳米 SiO_2 、纳米 CaCO_3 、碳纳米管(CNTs)和石墨烯(GNS)协同 APP 阻燃高分子材料的进展。

1 纳米 MMT

MMT 是一种常见的纳米级层状硅酸盐,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,具有无机物的刚性、热稳定性、尺寸稳定性等优点,添加到聚合物中,能降低材料燃烧时的热释放速率和聚合物降解速率、抑制熔滴,增加炭层连贯性等^[10-12],因而常用作高分子材料阻燃协效剂。

夏建盟等^[13]以表面包覆 APP 和新型三嗪类成炭剂(PMTS)组成 IFR,以纳米 MMT 为阻燃协效剂,对聚丙烯(PP)进行阻燃改性,制备出了新型高效、高耐水的无卤阻燃 PP 材料。研究表明,当阻燃剂用量为 25% (wt, 质量分数,下同),APP 与 PMTS 质量比为 4:1 时,添加 0.5% (wt, 质量分数,下同)的纳米 MMT,其极限氧指数(LOI)值为 31%,1.5mm 厚的样条垂直燃烧可达 UL-94 V-0 级;当纳米 MMT 用量为 1% 时,LOI 可达 32%。

丁耀莹等^[14]用新型大分子成炭剂 PAP 代替传统膨胀阻燃体系中的双季戊四醇(DPER),以 APP、纳米 MMT 为炭源,制备了具有良好耐水性的阻燃 PP。结果表明,当复合体系中阻燃剂用量为 25%,且 APP/MMT:PAP:MA 三者质量比为 15:5:5 时,PP 复合材料浸水前的 LOI 为 31.4%,垂直燃烧结果为 UL-94 V-0 级;浸水后,其 LOI 为 28.2%,垂直燃烧结果为 UL-94 V-0 级。而当用等量的 PER 代替 PAP 时,PP 复合材料浸水前的 LOI 为 30.7%,垂直燃烧等级为 UL-94 V-0;浸水后,其 LOI 为 25.6%,垂直燃烧结果为 UL-94 V-1 级。以 PAP 作成炭剂,PP 阻燃材料的耐水性更优。

洪晓东等^[15]考察了纳米 MMT 对环氧树脂(EP)阻燃性能、力学性能的影响。结果发现,不加 IFR,纳米 MMT 不能提高 EP/纳米 MMT 的 LOI,可提高复合材料的拉伸强度;纳米 MMT 可提高 APP、三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)膨胀阻燃体系对 EP 的阻燃效果。例如,将纳米 MMT 与 APP、MCA 组成复合阻燃剂,在 APP 与 MCA 质量比为

3:1,阻燃剂质量分数为 20% 时,不含纳米 MMT 时,阻燃材料的 LOI 为 27.2%,垂直燃烧达 UL-94 V-0 级;当 APP 与 MCA 质量比为 3:1,纳米 MMT 在复合阻燃剂中含量为 20%,复合阻燃剂为 20% 时,EP 阻燃复合材料阻燃性能最佳,LOI 为 29.6%,垂直燃烧等级达 UL-94 V-0 级。

Wang 等^[16]以 APP 和马来酸酐(质量比 2:1)组成 IFR,制备了聚丁二酸丁二醇酯(IFR(PBS/IFR)阻燃复合材料,并考察了纳米有机蒙脱土(OMMT)对复合材料阻燃性和力学性能的影响。结果表明,当 OMMT 含量适当时,PBS/IFR 表现出良好的阻燃性能,如当 OMMT 含量为 1.5%,IFR 含量为 20% 时,LOI 为 40.1%,垂直燃烧可达 UL-94 V-0 级,明显优于 IFR 含量为 20%、不含 OMMT 的复合材料其 LOI 为 32.6%,UL-94 V-2 级,表明纳米 OMMT 与 IFR 具有良好的协同效应。效同效应取决于 OMMT 含量,OMMT 含量过高将降低 OMMT 与 IFR 的效同效应。力学性能测试结果显示,OMMT 可有效提高 PBS/IFR 复合材料的冲击强度。

2 纳米 SiO_2

纳米 SiO_2 具有尺寸颗粒小、比表面积大、表面活性强、热稳定好等优点,常被用来对高分子材料进行改性,赋予高分子材料良好的力学性能;同时,其与其他阻燃剂协效还可提高高分子材料的阻燃性能,其阻燃作用主要是燃烧时促进体系成炭,从而提高阻氧、隔热效果,进而起到阻燃效果^[17-19]。

岳小鹏等^[20]以 APP 和季戊四醇(PER)组成的 IFR 与纳米 SiO_2 复配使用,考察它们对 EVA 阻燃性能的影响。结果表明,纳米 SiO_2 在一定程度上可改善 EVA 复合材料的熔滴现象,如当 IFR 用量为 22%、纳米 SiO_2 用量为 3% 时,EVA 复合材料垂直燃烧可达 UL-94 V-0 级;但纳米 SiO_2 作为阻燃协效剂用量过高时,不利于复合材料阻燃等级的提高。

俞纪贤等^[21]以纳米 SiO_2 为阻燃协效剂,研究了其对 PP/聚烯烃弹性体(APP/PER)阻燃材料阻燃性能和力学性能的影响。结果显示,纳米 SiO_2 的加入可明显提高 IFR 对 PP 的阻燃效果,如添加纳米 SiO_2 后,PP 复合材料的 LOI 明显变大,尤其当纳米 SiO_2 含量为 2% 时,其 LOI 为 30%,明显高于不加纳米 SiO_2 时的 26.5%,且纳米 SiO_2 协效阻燃的 PP 复合材料的垂直燃烧均可达 UL-94 V-0 级;同时,纳米 SiO_2 可提高 PP 阻燃复合材料的抗冲击

性能和抗拉伸性能,如2%纳米 SiO_2 能使复合材料的缺口冲击强度提高30%。

Yang等^[22]合成了一种新型成炭剂N-乙基三嗪哌嗪共聚物(ETPC),并将其与APP、纳米 SiO_2 组成IFR考察对PP阻燃性和耐水性的影响。结果表明,该IFR对PP具有良好的阻燃性能和耐水性,当阻燃剂用量为24%时,PP复合材料的LOI为34.1%,垂直燃烧等级为UL-94 V-0级,热释放速率、烟释放速率、总烟释放量等数据都较低。

Chen等^[23]以气相纳米 SiO_2 为阻燃协效剂,考察其对热塑性聚氨酯(TPU)/APP阻燃体系阻燃性能和抑烟性能的影响。结果表明,纳米 SiO_2 可明显降低TPU复合材料的烟释放速率、总烟释放量、热释放速率和质量损失率等。这说明,纳米 SiO_2 对TPU/APP复合材料有良好的抑烟和协效阻燃作用。

3 纳米 CaCO_3

纳米 CaCO_3 用作高分子材料的阻燃添加剂时,在高分子材料燃烧时会受热分解,产生不燃气体 CO_2 ,稀释材料燃烧区域的 O_2 浓度,从而延缓燃烧;另一方面,燃烧后产生的 CaO 附着在聚合物材料表面,阻止 O_2 和热量向下层基体的渗透和传递,保护下层材料避免受热进一步降解,两方面共同作用,从而提高了高分子材料的阻燃性能^[24-25]。

李驰祥等^[26]以APP、三聚氰胺(MEL)、季戊四醇(PER)三者质量比为3:1:1组成IFR,以纳米 CaCO_3 为协效剂,考察它们对PP发泡材料阻燃性和力学性能的影响。结果表明:纳米 CaCO_3 与IFR存在协效作用,能提高PP阻燃材料的LOI,如当IFR含量为20%时,复合材料的LOI为24.9%,而当含2%纳米 CaCO_3 时,LOI增大为29.1%;热失重结果显示,纳米 CaCO_3 能提高阻燃PP复合发泡材料的热稳定性,形成了更致密的炭层;纳米 CaCO_3 也可提高PP发泡材料的拉伸强度和压缩强度。但是,当纳米 CaCO_3 用量过高时,会造成阻燃性能和力学性能下降。

杨守生等^[27]以APP、六(4-DOPO羟甲基苯氧基)环三磷腈(DOPOMPC)组成IFR,以纳米 CaCO_3 为添加剂,研究它们对EP阻燃性和力学性能的影响。结果显示,纳米 CaCO_3 与该IFR具有一定的协同效应,在阻燃剂含量为20%时,未添加纳米 CaCO_3 的EP复合材料LOI为36.3%,当纳米 CaCO_3 用量为3%时,LOI达到39.4%,LOI明显提高,且纳米 CaCO_3 的加入显著降低了阻燃EP

的热释放速率及烟毒性;力学性能测试结果显示,纳米 CaCO_3 的加入改善了IFR与EP的相容性,提高了EP复合材料的力学性能。

4 CNTs

根据卷绕石墨片层数的不同,CNTs可分为单壁碳纳米管(SWCNTs)和多壁碳纳米管(MWCNTs)^[28-30]。CNTs用来制备聚合物/CNTs复合材料,可赋予聚合物良好的力学性能,同时还可提高聚合物的阻燃性,其阻燃作用主要是在燃烧过程中在分子表面形成致密的隔热、隔氧保护层,从而阻止热量、氧等物质的传递,起到阻燃效果^[31-33]。

周磊等^[34]以APP、MCA组成IFR,以包覆改性的MWCNTs为阻燃协效剂,研究了PP复合材料的阻燃性能和力学性能。结果表明,当IFR含量为30%时,不加MWCNTs时PP复合材料的LOI为26%,在上述体系中加入0.1% MWCNTs时PP复合材料的LOI升高为27%,且残炭量也由13.6%升高到18.5%,这表明MWCNTs的加入对IFR具有协同效应;MWCNTs与IFR的复配PP复合材料的力学性能,优于单纯加入IFR的。

王芳等^[35]研究了不同碳材料与APP复合使用时对EP阻燃性能的影响,结果表明CNTs与APP协同可明显提高EP的阻燃性能,如0.8% CNTs与3.1% APP协同阻燃EP的LOI为27.6%,垂直燃烧等级为UL-94 V-1级,而纯EP的LOI为24.6%,垂直燃烧无等级;且添加CNTs的峰值热释放速率比EP/APP降低了28%。

Chen等^[36]以APP为主要成分、碳纳米纤维(CNF)和CNTs为阻燃协效剂合成了IFR,考察它们对共聚热塑性聚氨酯(C-TPU)阻燃性能和抑烟性能的影响。结果显示,在C-TPU阻燃体系中,CNTs的加入比单纯C-TPU/APP/CNF体系的阻燃性能更优,如15% IFR、5% CNF的C-TPU复合材料的LOI为28.5%左右,垂直燃烧等级为UL-94 V-1级,而15% IFR、2.5% CNF、2.5% CNTs的C-TPU复合材料LOI为30.5%左右,垂直燃烧等级为UL-94 V-0级。这表明CNTs具有较优的协同阻燃效果。

5 GNS

GNS是从石墨中剥离出来的单片层石墨纳米材料,呈二维蜂窝状结构,具有优异的力学性能和良好的导热、导电等性能;此外,由于其本身良好的结

构稳定性、热稳定性和阻隔性,使其能有效阻挡热量、热解气体、氧气等扩散,从而赋予 GNS 良好的阻燃性能^[37-39]。

刘迪等^[40]研究了由 APP 和 MEL 组成的 IFR 对 EP 阻燃性和力学性能的影响,并考察了 GNS 对复合材料阻燃性和力学性能的影响。结果表明,添加适量的 GNS,复合材料的阻燃性能略有提高,但力学性能提高明显,当石墨烯含量为 0.4%,LOI 由原来的 30.2% 升高到 30.4%,而拉伸强度由原来的 55.4MPa 上升到 79.7MPa,冲击强度由原来的 8.3kJ/m² 增加到 11.2kJ/m²。

由于 GNS 在高分子材料基体中分散效果不好,往往可对其进行改性制备氧化石墨烯(GO)或石墨烯的有机修饰物,从而提高其与基体树脂材料的相容性。

洪晓东等^[41]利用十八烷基胺(ODA)对 GO 进行有机修饰制备了十八烷基胺改性氧化石墨烯(GO-ODA),将其作为阻燃协效剂,研究其对 EP/APP 阻燃材料性能的影响。结果表明,少量 GO-ODA 即可显著提高 EP 复合材料的 LOI 和力学性能。固定 APP 用量为 20%,与 EP/APP 复合材料相比,在 EP/APP 复合材料中添加 1% GO-ODA 时,阻燃复合材料的 LOI 从 30.0% 提高到 32.3%,拉伸强度和冲击强度均出现最大值,分别为 67.23MPa 和 4.87kJ/m²,与原来相比分别提高了 15.65% 和 13.79%。结果表明,在 EP/APP 复合材料中加 1% GO-ODA 后,复合材料在 650℃ 时的质量保持率为 36.6%,明显高于 EP/APP 的 27.9%。说明 GO-ODA 与 APP 复合使用,可发挥出很好的协同阻燃作用。

6 结语

随着人们对火灾安全的高度重视以及环保意识的不断增强,高分子材料的无卤阻燃改性受到越来越多的关注。APP 为氮磷阻燃剂,具有无卤、无毒、抑烟等优点,其与无机纳米粒子复配使用,无机纳米粒子对聚合物阻燃可起协同增效的作用,同时又可改善阻燃复合材料的力学性能。但是,纳米无机粒子与聚合物之间的相容性、纳米碳材料价格较高这些问题影响纳米无机粒子在聚合物阻燃方面的应用。今后,提高纳米无机粒子与聚合物之间的相容性、降低纳米碳材料成本及纳米无机粒子混合应用,是纳米无机粒子做为阻燃协效剂的研究与应用方向。

[说明:第二作者所做贡献与第一作者等同]

参考文献

- [1] 孟小庆,周志明,董立春,等.石墨烯在聚合物中的阻燃应用研究[J].化工新型材料,2016,44(11):8-10.
- [2] Guo J B, He M, Li Q F, et al. Synergistic effect of organo-montmorillonite on intumescent flame retardant ethyleneoctene copolymer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(4): 2063-2069.
- [3] 于立娟,孙鹏,李广义,等.阻燃剂的研究进展[J].上海塑料,2013(3):21-24.
- [4] Ba M W, Liang B, Wang C S. Synthesis and characterization of a novel charring agent and its application in intumescent flame retardant polyethylene system[J]. Fibers and Polymers, 2017, 18(5): 907-914.
- [5] 王增加,李辅安,李翠云.阻燃剂的研究进展[J].化工新型材料,2004,32(10):11-13.
- [6] Makhoul G, Hassan M, Nour M, et al. A novel intumescent flame retardant: synthesis and its application for linear low-density polyethylene[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2017, 42(10): 4339-4349.
- [7] 李福君,屈皓,范瑞兰.磷-氮膨胀型阻燃剂的研究与应用[J].化工新型材料,2015,43(10):237-239.
- [8] 屈红强,武君琪,刘磊,等.聚磷酸铵阻燃剂表面改性研究进展[J].中国塑料,2012,26(12):93-97.
- [9] Demir H, Arkis E, Balkose D, et al. Synergistic effect of natural zeolites on flame retardant additives[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 89(3): 478-483.
- [10] Lewin M. Some comments on the modes of action of nanocomposites in the flame retardancy of polymers[J]. Fire and Materials, 2003, 27(1): 1-7.
- [11] 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.
- [12] Suparanon T, Surisaeng J, Phusunti N, et al. Synergistic efficiency of tricresyl phosphate and montmorillonite on the mechanical characteristics and flame retardant properties of polylactide and poly(butylene succinate) blends[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2018, 36: 620-631.
- [13] 夏建盟,杨友强,姜向新.高效耐水无卤阻燃聚丙烯材料研究[J].塑料工业,2015,43(10):109-112.
- [14] 丁耀堂,仪德启,杨荣杰.耐水型膨胀阻燃剂对阻燃聚丙烯性能的影响[J].合成树脂及塑料,2016,33(5):7-10.
- [15] 洪晓东,秦昌强,赵爽,等.纳米 MMT 对 APP/MCA 复合阻燃 EP 性能的影响[J].工程塑料应用,2014,42(6):26-30.
- [16] Wang Y H, Zhang S, Wu X M, et al. Effect of montmorillonite on the flame-resistant and mechanical properties of intumescent flame-retardant poly(butylene succinate) composites[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, 128(3): 1417-1427.
- [17] Pang H C, Ning G L, Tian P, et al. Nanoengineering of brucite @SiO₂ for enhanced mechanical properties and flame retardant behaviors[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 120: 410-418.
- [18] Jiao C M, Chen X L. Influence of fumed silica on the flame-retardant properties of ethylene vinyl acetate/aluminum hy-

- dioxide composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(3): 1285-1289.
- [19] Zhou S J, Qian Y, Chen X L, et al. In situ synthesis of layered double hydroxides-silicon dioxide hybrids and its flame retardancy in EVA composites[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, doi:10.1007/s10973-018-7331-7.
- [20] 岳小鹏, 蔺奕存. EVA/纳米 SiO₂ 阻燃复合材料的性能研究[J]. 陕西科技大学学报, 2017, 35(2): 50-55.
- [21] 俞纪贤, 杨文, 徐卫兵, 等. 纳米二氧化硅增强增韧膨胀型阻燃共聚丙烯性能的研究[J]. 塑料助剂, 2015(3): 33-38.
- [22] Yang K, Xu M J, Li B. Synthesis of N-ethyl triazine-piperazine copolymer and flame retardancy and water resistance of intumescent flame retardant polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(7): 1397-1406.
- [23] Chen X L, Jiang Y F, Liu J B, et al. Smoke suppression properties of fumed silica on flame-retardant thermoplastic polyurethane based on ammonium polyphosphate [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 120: 1-12.
- [24] 任宇婷, 许苗军, 高冉, 等. 碳酸钙/甲基乙基硅橡胶对 EBA 的阻燃及热降解行为[J]. 塑料, 2014, 43(2): 68-71.
- [25] Shah A U R, Prabhakar M N, Song J. Current advances in the fire retardancy of natural fiber and bio-based composites-A review[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacture-Green Technology, 2017, 4(2): 247-262.
- [26] 李驰洋, 姜修磊, 刘涛, 等. 纳米碳酸钙/IFR 对聚丙烯发泡材料的协同阻燃[J]. 塑料, 2015, 45(2): 40-43.
- [27] 杨守生, 王学宝, 陈英辉. 膨胀阻燃剂/CaCO₃ 协同阻燃环氧树脂[J]. 消防科学与技术, 2013, 32(2): 194-196.
- [28] Kaseem M, Hamad K, Deri F, et al. A review on recent researches on polylactic acid/carbon nanotube composites[J]. Polymer Bulletin, 2017, 74: 2921-2937.
- [29] 毕波, 王学宝. 纳米碳材料在聚合物阻燃中的应用研究进展[J]. 材料工程, 2017, 45(5): 135-144.
- [30] Durkin D P, Gallagher M J, Frank B P, et al. Phosphorus-functionalized multi-wall carbon nanotubes as flame-retardant additives for polystyrene and poly(methyl methacrylate) [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, 130: 735-753.
- [31] 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.
- [32] 王东卫, 赵强, 张潇娴, 等. 碳纳米管/高分子阻燃复合材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2012, 40(7): 4-6.
- [33] Yan L, Xu Z S, Zhang J. Flame retardant and smoke suppression mechanism of multi-walled carbon nanotubes on high-impact polystyrene nanocomposites[J]. Iranian Polymer Journal, 2016, 25(7): 623-633.
- [34] 周磊, 李东泽, 于燕燕, 等. 包覆 CNT 和膨胀阻燃剂在聚丙烯基体中的协同阻燃性[J]. 塑料工业, 2015, 43(6): 101-105.
- [35] 王芳, 郝建薇, 李苗实, 等. 碳材料表面特性及形貌对阻燃环氧树脂燃烧和热解行为的影响[J]. 高分子学报, 2016(7): 860-870.
- [36] Chen G K, Zhao X L, Shi C L. Synergistic effect between carbon nanoparticle and intumescent flame retardant on flammability and smoke suppression of copolymer thermoplastic polyurethane[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(8): 6053-6064.
- [37] Sang B, Li Z W, Li X H et al. Graphene-based flame retardants: a review[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(18): 8271-8295.
- [38] 陈南, 钟贵林, 张国峰. 石墨烯在聚合物阻燃材料中的应用及作用机理[J]. 应用化学, 2018, 35(3): 307-316.
- [39] Yan W, Zhang M Q, Yu J, et al. Synergistic flame-retardant effect of epoxy resin combined with phenethyl-bridged DOPO derivative and graphene nanosheets [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2018, doi:10.1007/s10118-019-2175-6.
- [40] 刘迪, 梁兵, 王长松. 无卤阻燃环氧树脂的性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(2): 63-66.
- [41] 洪晓东, 林海云. 改性氧化石墨烯协同聚磷酸铵阻燃环氧树脂的性能[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(9): 35-39.

收稿日期: 2018-10-18

(上接第 26 页)

另外,国内本土企业还应重视 SAP 生产工艺和配方的改进与提高。由于 SAP 生产工艺较复杂,生产成本较高,因此我国企业改进 SAP 的聚合工艺是研发的重点,要加大投入,积极研发反相悬浮聚合技术,采用新型助剂(引发剂、交联剂、分散剂)等,采用不同改性技术,开发出更多的差异化品种。

再者,我国 SAP 产业的集中度和装置规模需要进一步提高,装置开工率低于世界平均水平的现状需要改变,应在市场机制下淘汰落后、无效和低效产能,如此才能提高企业和产品的竞争力。

参考文献

- [1] 马妍春, 李云辉, 张伟娜, 等. 高吸水性树脂制备方法的研究进展[J]. 吉林省教育学院学报, 2014, 30(6): 146-148.

- [2] 马捷, 乔冰, 张丽. 高吸水性树脂现状分析及优化升级建议[J]. 化学工业, 2018, 36(6): 19-23, 29.
- [3] 赵林, 蔡雅红, 何荷苗, 等. 高吸水性树脂的制备工艺及应用研究进展[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(8): 143-148.
- [4] 才英杰, 徐家凯. 卫生用高吸水性树脂的生产及市场前景[J]. 弹性体, 2011, 21(5): 92-96.
- [5] 刘振明, 孙思睿, 刘权毅. 高吸水性聚合物的生产及市场前景[J]. 弹性体, 2011, 21(6): 83-86.
- [6] Wang Jingxia, Zhang Feng, Li Zhenfan, et al. Investigation on rheological properties of polyacrylate thickening agent[J]. Polymer Preprints, 2003, 44(1): 1191-1192.
- [7] 董雪英. 高吸水性树脂的生产和市场前景[J]. 江苏化工, 2008, 36(2): 54-58.
- [8] 江照洋. SA-IP-SPS 互穿网络高吸水树脂的合成与性能研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2009.

收稿日期: 2019-04-16

修稿日期: 2019-04-00