

材料表面膨胀型涂层应用进展

王远航^{1,2} 张乃恩^{1,2} 郭晓荣^{1,2} 晏 泓^{1,2*}

(1.太原理工大学新材料界面科学与工程教育部重点实验室,太原 030024;

2.太原理工大学材料科学与工程学院,太原 030024)

摘 要 阻燃涂层作为一种方便、经济和有效的手段被广泛应用于各种基材(如金属、聚合物、纺织品和木材)的表面上,赋予基材阻燃防火性能。层层自组装技术是一种新兴技术,可用于赋予基材不同的特性。相比于传统阻燃工艺,层层自组装技术具有功能可调、制备工艺条件温和、可重复使用、环境友好等优点。目前,利用层层自组装技术可在织物、薄膜和泡沫上沉积新型膨胀型涂层。

关键词 阻燃涂层,膨胀型,层层自组装

Progress of intumescent flame retardant coating on material surface

Wang Yuanhang^{1,2} Zhang Naifen^{1,2} Guo Xiaorong^{1,2} Yan Hong^{1,2}

(1.Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials (Taiyuan University of Technology), Ministry of Education, Taiyuan 030024; 2.College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract Flame retardant coatings are widely used as a convenient, economical and effective means to impart the fire resistance to metals, polymers, textiles and wood. Layer-by-layer (LbL) self-assembly technology is an emerging technology for imparting different characteristics to substrates. Compared with the traditional flame retardant technology, the LbL self-assembly technology has such advantages as adjustable function, mild conditions, recycling and environmental friendliness. The current intumescent coatings for metals, wood and plastics were described, and introduced the LbL assembly techniques used to deposit new intumescent coatings on fabrics, films and foams.

Key words flame retardant coating, intumescent, layer by layer self assembly

随着社会经济的快速发展,火力、电力和天然气的使用日益增多,导致了越来越多的火灾事故发生。因此,降低材料的易燃性来减少火灾隐患引起了社会的广泛关注。在可燃性材料上涂覆阻燃涂层是一种有效的防火保护措施,因此阻燃涂层得到了较为广泛的应用。阻燃涂层又可称为防火涂层,是指涂覆在金属、木材、纺织品、塑料等易燃材料表面起到防火阻燃作用的一类涂层^[1-2]。根据阻燃机理的不同,阻燃涂层分为膨胀型阻燃涂层和非膨胀型阻燃涂层。非膨胀型阻燃涂层遇火时体积基本上不会生太大变化,而是形成釉状保护层,起到隔绝氧气的作用,使被保护的基材不能与氧气接触,从而避免燃烧反应继续进行。但这类涂层形成的釉状保护层热导率过大,致使隔热效果很差。所以想要达到理想的

阻燃效果,这类涂层就需要一定的厚度,但即便如此,其防火隔热的作用也很有限。而膨胀型阻燃涂层遇火时膨胀发泡,形成隔绝氧气的泡沫层,该泡沫层质地疏松,具有良好的隔热性能,从而减缓热量传递的速率,故其防火隔热效果显著^[3]。因具有良好的阻燃效果,膨胀型阻燃涂层应用日益广泛,成为当今阻燃涂层的重要发展方向。

1 膨胀型涂层在不同基材上的应用

阻燃涂层可以被施用在各种基材如金属、聚合物、纺织品和木材的表面上,从而赋予基材阻燃防火性能^[4-6]。

1.1 钢结构

钢结构材料暴露在火中时,其结构性能会在

基金项目:国家青年科学基金(21306124);山西省自然科学基金(2015011035)

作者简介:王远航(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为聚合物基阻燃材料。

联系人:晏泓(1973-),女,博士,教授,硕士生导师,主要从事高分子阻燃、材料表面与界面、纳米材料、功能复合材料等研究工作。

500℃甚至低至 450℃时开始丧失,最终导致建筑结构倒塌^[7-8]。膨胀涂层在限制钢的升温方面具有重要作用,可以确保钢材具有足够的耐火性^[9-10]。当暴露在火中时,膨胀涂层在火和基体之间会形成一种保护性炭,作为减少热量和质量转移并阻碍火焰蔓延的屏障^[11-12]。

目前,基于聚丙烯酸酯和环氧树脂的商业膨胀型涂层已经被广泛研究^[13-14]。Dong 等^[15]使用交联聚丙烯酸酯乳液和有机硅乳液粘合剂的混合物,改善了膨胀型涂层的防火性能。将涂料涂覆在钢结构上,涂层厚度为 2mm,在 60min 时膨胀系数为 16.8,背火面温度达 252℃。该涂层制剂包含 22.4%(wt,质量分数,下同)的聚丙烯酸酯乳液、9.6%的硅乳液、21%的聚磷酸铵(APP)、24.5%的季戊四醇(PER)、12.6%的三聚氰胺(MEL)、7.2%的二氧化钛(TiO₂)和 2.7%的高岭土。Ming 等^[16]通过使用气相法二氧化硅代替有机粘合剂,制备的膨胀型涂层显示出良好的防火性能。

可膨胀石墨阻燃涂层极具发展潜力,它是一种环境友好的膨胀型阻燃涂层,在耐老化性、阻燃性和热降解性等方面具有突出优点。此外,将 APP 和聚氨酯(PU)添加在可膨胀石墨阻燃涂层中应用于钢结构上会产生协同阻燃效果^[17]。

涉及纳米颗粒的纳米技术被认为是提高膨胀型涂层耐火性能和耐水性能的重要手段^[18]。刘国钦等^[19]将纳米 TiO₂、纳米 SiO₂ 和纳米 B₂O₃ 3 种纳米材料应用在钢结构阻燃涂层改性中,结果发现阻燃涂层被纳米材料改性后,其耐火和耐水性能都有了一定的提高。其中用纳米 TiO₂ 改性后的阻燃涂层效果最佳,耐火极限由原来的 96min 上升到 102min,耐水性由原来的 28h 提高到 33h。Wang 等^[20]将纳米粘土用于钢结构膨胀型涂层中,结果表明,添加 1.5%均匀分布的纳米粘土颗粒即可改善膨胀型涂层的防火性能。

1.2 木材

由于木材本身的可燃性质,其构成的材料很容易发生火灾^[21]。Lowden 等^[22]在 2013 年回顾了一系列木材阻燃处理系统,其中表面处理被认为是获得木材结构防火性能的很有吸引力的方法;磷和氮的组合在木基应用的防火涂层中仍然是具有很强竞争力的阻燃剂。Chuang 等^[23]研究发现,木材膨胀涂层的防火性能受粘结剂树脂和膨胀型阻燃剂配方的影响,低含量的粘结剂树脂和发泡剂通过形成有效的炭层,降低了总释放热(THR)并延长了达到热

释放速率峰值(PHRR)的时间。Canosa 等^[24]的研究表明,粘合剂:PER:MEL:APP 质量比为 15:35:22.5:27.5 的配方表现出优异的阻燃性能,其中粘合剂树脂为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和聚乙酸乙烯酯共聚物乳液。

姜定等^[25]以三聚氰胺磷酸盐(MP)-MEL-PER 为膨胀阻燃体系,脲醛树脂(UF)和硅丙乳液(SEA)树脂分别做为基料,制备了膨胀型阻燃涂层,并将其应用在木材表面。通过对木材的燃烧性能表征测试及分析证明,UF 比 SEA 的残炭量增加了 11.34%;UF/MP/MEL/PER 涂层比 SEA/MP/MEL/PE 涂层对木材的表面有着更好的成炭性,且其极限氧指数和热稳定性良好,总热释放量较少,对木材有良好的阻燃性能。UF/MP/MEL/PER 涂层抑烟效果也更加明显,烟气生成总量以及释放速率明显降低,CO 的释放速率减缓,降低了火灾发生的危险性,从而可为消防营救和人员撤离取得更多宝贵时间。

Hassan 等^[26]将聚氨酯/膨胀型阻燃剂(PU/IFR)与丙烯酸丁酯聚合物结合,制备出新型的膨胀型木材阻燃涂层。实验发现,APP:PER:MEL:蒙脱土(MMT)重量比为 6:1:2:1 的 PU/IFR 涂层比纯 PU 具有更低的 PHRR。其中丙烯酸丁酯聚合物起到相容剂的作用,通过将马来酸磷酸盐和改性 MMT 结合到 PU 涂层中降低阻燃剂添加量。

1.3 塑料

除了前面所述的钢材和木材的涂层之外,保护塑料免受火灾也在探索使用膨胀型涂层。由于塑料表面极性小,自由能极低($<10^{-5}$ J/m²),涂层很难粘附在塑料表面上^[27]。想要将涂层附着在塑料表面,就必须在塑料表面进行预处理,如通过酸碱腐蚀、溶剂清洗、砂纸打磨、火焰灼烧、紫外照射等;另外选择与塑料的溶解度参数相近的树脂,也可以使二者较好地互混^[28-30]。

Bourbigot 研究团队^[31]分别研究了基于含有 PER、SiO₂ 和磷酸的丙烯酸树脂,以及由聚醋酸乙烯酯、APP、PER 和 MEL 组成的膨胀涂层在聚丙烯(PP)和聚碳酸酯(PC)上的阻燃效率。为了使样品的表面适合于进一步沉积涂层,首先对其进行预燃处理;随后通过浸涂方式在 PP 和 PC 上分别获得上述两种涂层,干燥后达到约 200μm 的均匀厚度;然后通过极限氧指数(LOI)测试和垂直燃烧(UL-94)测试来评估阻燃性能,结果表明膨胀型阻燃剂涂层的阻燃性能对于 PC 比 PP 更有效。

Bourbigot 研究团队^[32]还研究了商业膨胀型阻燃剂对 PP 和 PC 的影响,但重点集中在光氧化涂层的稳定性,以及氙气测试期间加速曝光之后的耐久性上。在这项研究中,在初步火焰处理、喷雾方法优化的条件下,涂层被沉积,取代之前使用的浸涂。LOI 测试和 UL-94 测试结果表明,阻燃剂的性能与 PP 和 PC 上沉积涂层的不同厚度相关。研究发现,涂层厚度分别为 42 μm 和 158 μm 时,PP 的 LOI 值从 17% 上升到 29%,PC 的 LOI 分别从 42% 上升到 63%。此外,即使涂层厚度仅为 42 μm ,PC 也达到了 UL-94 V0 阻燃级别;而 PP 为了达到相同级别,至少需要 158 μm 的阻燃涂层厚度。分别在氙气室中暴露 200h 和 400h 后,重复 LOI 和 UL-94 测试,发现 PC 能保持相同的阻燃性能。另一方面,实验还发现,阻燃涂层在暴露 200h 后依然具有阻燃性能。

2 层层自组装技术在不同基材上的应用

层层自组装(LbL)涂层是 Iler^[33]在 1966 年首次提出并开发的一种简单工艺形成的自组装涂层,基于由静电相互作用逐步形成的膜组合而成。随后,Decher 等^[34]对其进行了重新改进,于 1991 年通过聚阴离子/聚阳离子对的静电反应获得聚电解质多层膜,然后利用粒子间相互作用(例如共价键^[35]、氢键等),扩展到无机纳米粒子之间。目前,LbL 已被广泛应用于纺织品、泡沫等的阻燃中^[36]。

2.1 纺织品

2006 年,Srikulkit 及其合作者首次尝试将膨胀 LbL 涂层应用于纺织品^[37],在丝绸上沉积由壳聚糖(CTS)和聚磷酸组成的聚电解质多层薄膜。其中聚磷酸作 CTS 的脱水剂,CTS 为碳源,结果表明,由 60 层双层薄膜(BLs)组成的结构极大地促进了具有高度热稳定性炭的形成。

Huang 等^[38-39]还研究了用于棉的膨胀型涂层,他们合成并测试了两种类型的阻燃剂:与 MMT 纳米片交替的聚丙烯酸氨基衍生物构成的 BLs 阻燃剂和与剥离的氧化石墨烯偶联的聚丙烯酰胺衍生物阻燃剂。结果发现,用 20 层 BLs 阻燃的棉花点燃时间(TTI)显著延长约 40%,且 THR 和 PHRR 分别比未阻燃情况下降低了 50% 和 18%;使用第二个配方可以获得类似的结果。

Li 等^[40]选择聚磷酸钠水溶液作为阴离子溶液,聚烯丙胺水溶液作为阳离子溶液,利用 LbL 技术使其在棉织物表面上形成防火涂层。通过热解燃烧流量仪进行测试,结果发现,当使用 10 层 BLs 时,棉

织物的 THR 降低 80%,PHRR 降低 60%,可见涂层有效地保护了棉织物。

Apaydin 等^[41]在聚酰胺 66 织物上分别沉积了由聚烯丙胺盐酸盐物和聚磷酸钠组成的 5、20 和 40 层 BLs。通过微型量热测试发现,40 层 BLs 可使聚酰胺的 PHRR 显著降低。

2.2 塑料

LbL 在塑料中的使用在文献中的记载较少,可能是因为沉积非常薄涂层的技术具有局限性^[6]。最近有关于尼龙 6(PA6)和聚乳酸(PLA)使用 LbL 的研究报道。Apaydin 等^[42]在 PA6 薄膜(厚度 500 μm)上,通过 LbL 技术涂覆由聚烯丙胺(PAH)和 MMT 制成的膨胀型涂层。其中 MMT 作为酸源,PAH 是能够产生氨气的发泡剂,PA6 是碳源。通过锥形量热测试发现,材料拥有良好的阻燃性能,在涂层层数达到 20 的情况下,与未涂覆膨胀型涂层的 PA6 相比,其 PHRR 降低了 60% 以上。在燃烧期间可观察到连续的焦化层,并且燃烧测试结束后涂层的厚度是初始厚度的两倍。Laachachi 等^[43]设计了基于多磷酸盐(PSP)在 MMT 和 PAH 制成的 LbL 膜中扩散的 IFR 涂层。配方将 PSP 作为酸源,PAH 作为碳源和膨胀剂,然后用粘结剂来增强膨胀炭层的强度和提升隔绝氧气的性能。通过锥形量热测试评估发现,将 2mm 厚的薄膜应用在 PLA 上,其 TTI 提高了 110%,PHRR 降低了 40%。

2.3 泡沫

杨君驰等^[44]使用 LbL,将厚度为 150nm 的 CTS-APP 膨胀阻燃涂层涂覆在 MEL 泡沫表面。通过一系列的燃烧测试证明,MEL 泡沫在燃烧时会自熄,LOI 由 34.5% 提升到 47.0%,PHRR 和 THR 分别降低了 88% 和 85%,显著提升了 MEL 泡沫的阻燃防火性能。

Laufer 等^[45]通过 LbL 技术在 PU 泡沫涂覆由 CTS 和蒙脱土制成的涂层。其中阳性对应物 CTS 充当碳源和发泡剂,而纳米填充剂作为成炭剂。实验发现,30nm 厚的 BLs 完全阻止了柔性 PU 泡沫的熔化;锥形量热测试表明,PHRR 降低了 52%。

潘海峰^[46]成功地把填充了 TiO_2 纳米管的 LbL 涂层涂覆在软质 PU 泡沫的表面。实验发现,涂层显著地提高了泡沫材料的阻燃防火性能。涂层添加量 5.65% 就能使泡沫的 PHRR 降低 70.2%,烟生成速率降低 62.8%,烟总释放量降低 40.9%,CO 生成量降低 63.5%。他们认为导致这一系列

现象的原因是 TiO_2 纳米管的物理阻隔作用和吸附效应。

3 结语

膨胀型涂层可有效地用作钢材、木材和塑料的阻燃涂层,或通过 LBL 用作织物、塑料和泡沫的阻燃涂层。

随着国内外对于环境安全的重视,阻燃涂层因其高效、环保等优点而应用越来越广泛。但当前对阻燃涂层的多数研究仅局限在涂层的阻燃性能和机理上,而对涂层在不同基材上的具体应用没有过多的关注,这对阻燃涂层未来的发展应用极为不利。

因此,建议阻燃涂层的未来发展关注以下趋势:

(1)对现有的高效阻燃涂层在不同基材上的应用进行深层次的研究,尤其是涂层对各类基材的涂覆工艺及阻燃性能。

(2)利用 LBL 技术制备新型阻燃涂层,达到低阻燃剂用量,高效阻燃的目的。

(3)构筑除阻燃性能外兼具耐磨、耐候、耐老化、透明、防水等多功能的阻燃涂层。

参考文献

- [1] 徐晓楠.防火涂料[M].北京:化学工业出版社材料科学与工程出版中心,2004.
- [2] 翟丽娜,李俊.服装热防护性能测评技术的发展过程及现状[J].纺织学报,2015,36(7):162-168.
- [3] 覃文清.材料表面涂层防火阻燃技术[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [4] Weil E D. Fire-protective and flame-retardant coatings-a state-of-the-art review[J]. Journal of Fire Sciences, 2011, 29(3): 259-296.
- [5] Han Z, Fina A, Malucelli G, et al. Testing fire protective properties of intumescent coatings by in-line, temperature measurements on a cone calorimeter[J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 69(4): 475-480.
- [6] Alongi J, Han Z, Bourbigot S. Intumescence: tradition versus novelty, a comprehensive review[J]. Progress in Polymer Science, 2015, 51: 28-73.
- [7] Dai X H, Wang Y C, Bailey C G. Effects of partial fire protection on temperature developments in steel joints protected by intumescent coating[J]. Fire Safety Journal, 2009, 44(3): 376-386.
- [8] Nørgaard K P, Dam-Johansen K, Català P, et al. Investigation of char strength and expansion properties of an intumescent coating exposed to rapid heating rates[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(12): 1851-1857.
- [9] Zhang Y, Wang Y C, Bailey C G, et al. Global modelling of fire protection performance of intumescent coating under different cone calorimeter heating conditions[J]. Fire Safety Journal, 2012, 50(50): 51-62.
- [10] Staggs J E J, Crewe R J, Butler R. A theoretical and experimental investigation of intumescent behaviour in protective coatings for structural steel[J]. Chemical Engineering Science, 2012, 71(13): 239-251.
- [11] Jimenez M, Duquesne S, Bourbigot S. Kinetic analysis of the thermal degradation of an epoxy-based intumescent coating[J]. Polymer Degradation & Stability, 2009, 94(3): 404-409.
- [12] Duquesne S, Magnet S, Jama C, et al. Intumescent paints: fire protective coatings for metallic substrates[J]. Surface & Coatings Technology, 2004, s180-181(3): 302-307.
- [13] Gérard C, Fontaine G, Bellayer S, et al. Reaction to fire of an intumescent epoxy resin: protection mechanisms and synergy[J]. Polymer Degradation & Stability, 2012, 97(8): 1366-1386.
- [14] Jimenez M, Bellayer S, Revel B, et al. Comprehensive study of the influence of different aging scenarios on the fire protective behavior of an epoxy based intumescent coating[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(2): 729-743.
- [15] Dong Y, Wang G, Yang J. Influences of silicone emulsion on fire protection of waterborne intumescent fire-resistive coating[J]. Journal of Coatings Technology & Research, 2014, 11(2): 231-237.
- [16] Ming C Y, Sulong N H R. Fire-resistive performance of intumescent flame-retardant coatings for steel[J]. Materials & Design, 2012, 34: 719-724.
- [17] 刘学军,付若愚,郭奋,等.膨胀型钢结构防火涂料膨胀炭质层的隔热作用[J].北京化工大学学报(自然科学版),2005,32(1):16-20.
- [18] Arksey H, Glendinning C. Nanostructured protective coating systems, fireproof and environmentally friendly, suitable for the protection of metallic substrates[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(6): 2740-2746.
- [19] 刘国钦,邹敏,王军,等.纳米材料改性新型钢结构防火涂料的研究[J].成都理工大学学报(自科版),2003,30(4):413-416.
- [20] Wang Z, Han E, Ke W. Fire-resistant effect of nanoclay on intumescent nanocomposite coatings[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103(3): 1681-1689.
- [21] Maraveas C, Miamis K, Matthaïou C E. Performance of timber connections exposed to fire: a review[J]. Fire Technology, 2015, 51(6): 1401-1432.
- [22] Lowden L A, Hull T R. Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction[J]. Fire Science Reviews, 2013, 2(1): 4.
- [23] Chuang C S, Yang T H, Tsai K C, et al. Fire retardancy and CO/CO_2 emission of intumescent coatings on thin plywood panel with waterborne vinyl acetate-acrylic resin[J]. Wood Science & Technology, 2013, 47(2): 353-367.
- [24] Canosa G, Alfieri P V, Giudice C A. Hybrid intumescent coatings for wood protection against fire action[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(21): 11897-11905.

- [25] 姜定,杨成志,田瑶珠,等.膨胀型阻燃涂料对木材的阻燃性能[J].高分子材料科学与工程,2016,32(12):49-54.
- [26] Hassan M A, Kozlowski R, Obidzinski B. New fire-protective intumescent coatings for wood[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110: 83-90.
- [27] 廖阳飞,张旭东.塑料涂料研究进展[J].上海涂料,2008,46(8):14-18.
- [28] 高原,邢安,殷军港,等.高分子基材料表面改性研究进展[J].高分子材料科学与工程,2012,28(6):172-175.
- [29] 刘登良.塑料橡胶涂料与涂装技术[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [30] 彭博,高敬民,李鸿岩,等.高分子基材表面用阻燃涂料研究进展[J].现代涂料与涂装,2013,16(11):20-26.
- [31] Jimenez M, Duquesne S, Bourbigot S. Fire protection of polypropylene and polycarbonate by intumescent coatings (pages 130-135) [C]//Wseas International Conference on Materials Science. World Scientific and Engineering Academy and Society (WSEAS), 2008: 82-85.
- [32] Duquesne S, Jimenez M, Bourbigot S. Aging of the flame-retardant properties of polycarbonate and polypropylene protected by an intumescent coating[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(3): 712-717.
- [33] Iler R K. Multilayers of colloidal particles [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1966, 21(6): 569-594.
- [34] Decher G, Hong J D, Schmitt J, et al. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces[J]. Thin Solid Films, 1992, 210-211(2): 831-835.
- [35] Rydzek G, Schaaf P, Voegel J C, et al. Strategies for covalently reticulated polymer multilayers[J]. Soft Matter, 2012, 8(38): 9738-9755.
- [36] 任元林,张悦,曾倩,等.织物阻燃涂层新工艺的研究进展[J].纺织学报,2017,38(9).
- [37] Srikulkit K, Iamsamai C, Dubas S T. Development of flame retardant polyphosphoric acid coating based on the polyelectrolyte multilayers technique[J]. Journal of Metals, Materials and Minerals, 2017, 16(2).
- [38] Huang G, Liang H, Wang X, et al. Poly(acrylic acid)/clay thin films assembled by layer-by-layer deposition for improving the flame retardancy properties of cotton[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(38): 12299-12309.
- [39] Huang G, Yang J, Gao J, et al. Thin films of intumescent flame retardant-polyacrylamide and exfoliated graphene oxide fabricated via layer-by-layer assembly for improving flame retardant properties of cotton fabric[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(38): 12355-12366.
- [40] Li Y, Sarah M, Morgan A B, et al. Intumescent all-polymer multilayer nanocoating capable of extinguishing flame on fabric[J]. Advanced Materials, 2011, 23(34): 3926.
- [41] Apaydin K, Laachachi A, Ball V, et al. Intumescent coating of (polyallylamine-polyphosphates) deposited on polyamide fabrics via layer-by-layer technique[J]. Polymer Degradation & Stability, 2014, 106(8): 158-164.
- [42] Apaydin K, Laachachi A, Ball V, et al. Polyallylamine-montmorillonite as super flame retardant coating assemblies by layer-by-layer deposition on polyamide[J]. Polymer Degradation & Stability, 2013, 98(2): 627-634.
- [43] Laachachi A, Ball V, Apaydin K, et al. Diffusion of polyphosphates into (poly(allylamine)-montmorillonite) multilayer films: flame retardant-intumescent films with improved oxygen barrier[J]. Langmuir, 2011, 27(22): 13879-87.
- [44] 杨君驰,黄莹前,陈力,等.三聚氰胺泡沫层层组装阻燃改性研究[C]//全国高分子学术论文报告会,2013.
- [45] Laufer G, Kirkland C, Cain A A, et al. Clay-chitosan nanobrick walls: completely renewable gas barrier and flame-retardant nanocoatings[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(3): 1643.
- [46] 潘海峰.棉织物和软质聚氨酯泡沫的层层自组装阻燃涂层的设计及其性能研究[D].合肥:中国科学技术大学,2015.

收稿日期:2018-02-24

修稿日期:2018-03-27

(上接第38页)

- [17] Qian T T, Li J H, Ma H W, et al. The preparation of a green shape-stabilized composite phase change material of polyethylene glycol/SiO₂ with enhanced thermal performance based on oil shale ash via temperature-assisted sol-gel method[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 132: 29-39.
- [18] Liang S, Li Q B, Zhu Y L, et al. Nanoencapsulation of *n*-octadecane phase change material with silica shell through interfacial hydrolysis and polycondensation in miniemulsion[J]. Energy, 2015, 93: 1684-1692.
- [19] Peng K L, Chen C Z, Pan W L, et al. Preparation and properties of β -cyclodextrin/4,4'-diphenylmethane diisocyanate/polyethylene glycol (β -CD/MDI/PEG) crosslinking copolymers as polymeric solid-solid phase change materials[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 145: 238-247.
- [20] Chen C Z, Liu W M, Wang H W, et al. Synthesis and performances of novel solid-solid phase change materials with hexahydroxy compounds for thermal energy storage[J]. Applied Energy, 2015, 152: 198-206.
- [21] Cai Y B, Gao C T, Xu X L, et al. Electrospun ultrafine composite fibers consisting of lauric acid and polyamide 6 as form-stable phase change materials for storage and retrieval of solar thermal energy [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012, 103: 53-61.
- [22] Hu W, Yu X. Thermal and mechanical properties of bio-based PCMs encapsulated with nanofibrous structure[J]. Renewable Energy, 2014, 62: 454-458.

收稿日期:2018-01-04

修稿日期:2019-04-10