

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.12.028

聚丙烯膨胀阻燃体系的研究进展

朱启远¹, 金政华², 杨宇航¹, 郭建兵^{1,3}

[1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 康命源(贵州)科技发展有限公司, 贵州安顺 561100;

3. 贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550016]

摘要: 聚丙烯(PP)因其优异的综合性能而被广泛应用于多个领域。然而,PP材料极易燃烧,且在燃烧过程中不仅会释放有毒气体,还会产生熔滴现象,从而限制了其在安全要求较高场合的应用。膨胀型阻燃剂(IFR)基于其独特的“膨胀成炭”机制,能够赋予PP高效、低毒、低烟的阻燃特性。笔者系统阐述了PP的燃烧机理,深入分析了IFR的组成及其阻燃机制,并重点综述了近五年来IFR在PP阻燃中的研究进展。最后,对当前PP/IFR体系面临的关键问题进行了探讨,并展望了未来的研究方向。

关键词: 聚丙烯;膨胀型阻燃剂;膨胀成炭;燃烧机理;阻燃机制

中图分类号: TQ325.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)12-0213-08

Research progress on intumescent flame retardant systems for polypropylene

ZHU Qiyuan¹, JIN Zhenghua², YANG Yuhang¹, GUO Jianbing^{1,3}

[1. School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Kangmingyuan (Guizhou) Technology Development Co., Ltd., Anshun 561100, China; 3. Institute of Materials Industry and Technology, Guiyan 550016, China]

Abstract : Polypropylene (PP) has been widely utilized across various industries due to its excellent overall properties. However, its high flammability, accompanied by the release of toxic gases and melt dripping during combustion, severely impedes its application in safety-sensitive areas. Intumescent flame retardants (IFR) provide an efficient, low-toxicity, and low-smoke solution for flame retarding PP, based on their unique intumescent char-forming mechanism. The combustion mechanism of PP was systematically elaborated, the composition and flame-retardant mechanism of IFR was analyzed, the research progress of IFR in PP flame retardant in the past five years was reviewed. Finally, the key problems of PP/IFR system were discussed, and the future research direction was prospected.

Keywords : polypropylene ; intumescent flame retardant ; intumescent char formation ; combustion mechanism ; flame retardant mechanism

聚丙烯(PP)由丙烯单体通过加聚反应聚合而成,具备一系列出色的综合性能,不仅具有高性价比、质地轻盈、无毒无味的特点,还具有良好的耐腐蚀性和可观的力学强度^[1-2]。因此,PP被广泛应用于包装、电子电气、交通、建筑等多个领域^[3-7]。截至2025年6月底,国内PP总产能达4 682.5万t,2025年上半年国内PP新增产能在300.5万t,较去年同期增加114.64%。然而,纯PP具有高度易燃性,其极限氧指数(LOI)为17%~18%^[8]。此外,PP在燃烧时容易伴随大量熔体滴落并产生大量烟雾和有毒气体,不仅会加速火势蔓延,还

会对人员逃生和救援造成严重阻碍,导致重大生命财产损失^[9-11]。为减少火灾隐患,须对PP进行阻燃处理。

多种阻燃剂被应用于PP中,如卤系、氮系、磷系、无机金属氧化物、硅系、生物基阻燃剂、纳米复合阻燃剂和膨胀型阻燃剂(IFR)等^[12-13]。其中IFR凭借其低毒环保、高效抑烟和防滴落等特性在众多阻燃剂中脱颖而出^[14]。近年来,有关PP阻燃剂的总结层出不穷,但很少有人对IFR/PP体系作出详细评析。笔者从PP的燃烧机理出发,逐步深入至IFR组分与阻燃机理的概述,继而系统论述了PP/IFR复合材料的研

基金项目: 国家自然科学基金项目(52263007),贵州省科技计划项目(黔科合中引地[2024]020、黔科合中引地(2025)013、黔科合平台KXJZ(2025)037和黔科合平台人才-ZZSG[2024]015)

通信作者: 金政华,工程师,主要研究方向为聚合物共混改性;郭建兵,博士,研究员,硕士生/博士生导师,研究方向为高性能复合材料研究及应用
收稿日期: 2025-10-09

引用格式: 朱启远,金政华,杨宇航,等.聚丙烯膨胀阻燃体系的研究进展[J].工程塑料应用,2025,53(12):213-220.

ZHU Qiyuan, JIN Zhenghua, YANG Yuhang, et al. Research progress on intumescent flame retardant systems for polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(12): 213-220.

究现状,最后得出结论,并对未来进行了展望。

1 PP的燃烧机理

了解PP的燃烧机理是开展其阻燃研究的重要基础。其燃烧过程可分为四个相互关联、循环促进的阶段:受热与软化、热分解、引燃及燃烧扩展^[15]。

(1)受热与软化阶段。此阶段为物理过程。当材料受热时(通常低于300℃),PP吸收热量,发生熔融、软化,分子链运动加剧,为后续化学分解做准备^[16]。

(2)热分解阶段。温度进一步升高(通常介于300~500℃),PP分子链发生化学降解。其主导反应机制是由叔碳自由基引发的 β -断裂解聚反应,生成大量烷烃、烯烃等小分子产物^[17]。这些产物可进一步发生环化等二次反应。降解产物包括气态烃(C1~C4)、轻质焦油(C5~C12)、重质焦油(C13~C40)及更高分子量的蜡状残余(C40+) ^[18]。各产物产量随温度变化通常呈先升后降的趋势,其中气态烃因热稳定性较高,产量通常最为显著^[19]。此阶段产生的可燃气体是维持燃烧的关键燃料来源。

(3)引燃阶段。当热分解产生的可燃气体(如CH₄, C₃H₆)与空气混合并达到其燃烧极限时,在点火源或足够高的温度下(例如局部温度超过400℃),便会引发有焰燃烧^[20]。火焰的出现标志着剧烈的氧化反应开始,释放大热量,加速PP的分解,并提供更多可燃物^[21]。

(4)燃烧扩展阶段。燃烧持续进行,PP熔体可能产生带火的熔滴,引燃其他可燃物,导致火势蔓延。释放的热量和可燃气体形成正反馈循环(热反馈),在燃料、氧气供应充足的条件下,火势得以持续并迅速扩大^[22]。

2 IFR的概述

2.1 IFR的组分

1989年, Camino提出了以聚磷酸铵(APP)为酸源、季戊四醇(PER)为碳源的经典IFR体系^[23]。其通过多组分协同作用,在火灾初期形成保护层,有效延缓火势,为安全疏散争取时间,因此在聚合物阻燃领域应用广泛^[24]。在该体系中,酸源常用APP等磷酸酯类化合物,其中APP因磷氮含量高、热稳定性好而应用最广,相关改性研究众多;为提升环保性,生物基植酸(PA)也被探索用作酸源^[25]。碳源多为多羟基化合物,近年来生物基(如木质素、壳聚糖衍生物)及大分子成炭剂(如三嗪类、哌嗪类化合物)因高效环保成为研究热点^[26]。气源则多采用三聚氰胺(MEL)等胺类化合物。

2.2 IFR的阻燃机制

基于PP的燃烧机理,其高效阻燃需同时控制可燃物、热量与氧气。IFR体系通过酸源、碳源与气源的协同作用,分别在凝聚相与气相实现多重阻燃^[27]:在凝聚相中,酸源受热分解并催化碳源脱水交联,形成炭质骨架,同时气源分解释放惰性气体,促使炭层膨胀为致密蜂窝状结构,有效隔绝热量与可燃物挥发;在气相中,释放的惰性气体稀释氧气与可燃气体浓度,同时部分活性组分可捕捉燃烧自由基,抑制链式反应^[28]。IFR的阻燃效能源于两相机制的协同:炭层阻隔

依赖气体发泡支撑,而气相抑制又因炭层封盖得以增强,共同构成高效完整的阻燃保护体系。

3 PP/IFR的研究现状

3.1 APP的改性

对APP的改性通常有表面改性和表面包覆两种方法。表面改性是通过化学反应(如离子交换、接枝)将改性剂键合到APP分子上以改变APP表面的化学性质和极性,发挥作用的是离子键和共价键。表面包覆是通过物理作用(吸附、交联)或弱的化学作用将包覆剂覆盖在APP表面构建一层物理屏障层,表面与包覆剂间是弱物理作用(范德华力、氢键)或静电相互作用。

(1)表面改性。Meng等^[29]采用正交实验设计优化了硅烷偶联剂(KH-550)对APP的表面改性工艺,确定了最佳条件为KH-550质量分数10%、反应时间2 h。改性后的APP(KAPP)水溶性降低,分散性和热稳定性显著提高,700℃下KAPP的残炭率由37.6%提升至49.2%。将其应用于PP中,KAPP/PP复合材料表现出更优的弯曲性能和界面相容性,阻燃性能也得到明显改善,添加质量分数20% KAPP的PP复合材料LOI达27.6%,并通过UL 94 V-0级测试。裴玉杰等^[30]通过一种简便的哌嗪表面改性法,成功将APP转变为一种高效的一体化IFR(PAPP)。该方法解决了APP自身成炭性差的核心问题,并通过强化P—N协同效应,使其在显著降低添加量的前提下,实现了PP阻燃性能从易燃(UL 94 NR)到高阻燃(UL 94 V-0)的飞跃。Yang等^[31]采用溶胶-凝胶法制备了高效疏水的改性聚磷酸铵(M-APP)和成炭剂(M-CA),并将其用于制备阻燃、防水PP复合材料。结果显示,M-APP和M-CA的接触角分别达135.11°和137.89°,具有良好疏水性。当M-APP/M-CA的质量比为3:1时,PP复合材料的阻燃性能显著提高,LOI达36.8%,达到UL 94 V-0等级;热释放、产烟量大幅降低,且在70℃水中浸泡168 h后仍能通过UL 94 V-0测试,展现出良好的防水性。

(2)表面包覆。Qi等^[32]通过三聚氰胺-均苯三酸(MEL-TA)超分子自组装对APP进行表面改性,显著提高了APP的疏水性和在PP中的分散性。将改性APP(APP@MEL-TA)与成炭发泡剂(CFA)复配用于PP中,当两者质量比为4:1、总添加质量分数为25%,复合材料的LOI达34.8%,并通过UL 94 V-0级测试。锥形量热测试结果表明其热释放速率(PHRR)和总烟释放量(TSR)显著降低,残炭更致密连续,石墨化程度更高,显示出优异的阻燃和抑烟性能。Li等^[33]通过“一锅法”成功制备了一种核壳结构的负载型阻燃剂,用于提升PP的阻燃与抑烟性能。该材料以APP为核,通过PA与三聚氰胺(MA)的超分子自组装形成三聚氰胺植酸盐(PMA)包覆层,进一步负载层状双氢氧化物(LDH)构成复合阻燃体系APP@PMA-LDH,改性后的APP@PMA-LDH的PHRR和TSR显著降低(分别降低了68.4%和59.5%),并达到UL 94 V-0级,LOI值达30.3%,展现出优异的阻燃与抑烟性能。相比之下,Liu等^[34]更注重催化成炭与热稳定性的提升,采用

Zn/Fe-LDH通过原位共沉淀直接生长于三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)表面,在保持基体力学性能的同时实现高效阻燃(LOI值为32.7%,UL 94测试等级为V-0)。Jiang等^[35]巧妙地将两种方法结合,使用二乙烯三胺(DETA)作为“桥接剂”,通过离子交换反应将蒙脱土(MMT)固定在APP表面,进一步通过异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)与DETA进行界面聚合,形成聚脲微胶囊(PU@A-M),然后将APP和MMT封装在同一微胶囊中,将PU@A-M与成炭剂(CFA)按质量比3:1的比例加入PP中,通过熔融共混制备复合材料。改性后的PU@A-M具有良好的疏水性和热稳定性,与PP基体相容性优异。添加质量分数25%的PU@A-M,即可使PP复合材料同时获得优异的阻燃性能(LOI达31.5%,UL 94测试等级为V-0)和卓越的力学性能(高韧性),实现了一种高性能、多功能一体化阻燃PP复合材料的制备。

综上所述,对APP的改性已从单一的“表面改性”或“表面包覆”策略,发展为两者协同的精细化结构设计。表面改性通过形成牢固化学键,旨在从分子层面赋予APP新的化学功能与更高的本征效率;而表面包覆则侧重于构建核心物理屏障,以解决APP的耐水性及分散性难题。当前研究的最高境界在于将这两种策略深度融合,如Jiang等^[35]的工作所示,通过多步骤的“功能化改性”与“微胶囊包覆”相结合,成功构建了集多种阻燃元素于一身的一体化核壳结构。这种先进的“复合策略”不仅实现了APP与聚合物基体间优异的界面相容性,更在凝聚相与气相阻燃中产生了卓越的协同效应,从而成功打破了长期制约材料发展的“性能悖论”,即同时实现高阻燃等级与卓越力学性能,为下一代高性能阻燃高分子复合材料的设计指明了方向。

3.2 成炭剂的开发

3.2.1 三嗪基成炭剂

三嗪基成炭剂可在凝聚相中发挥优异的阻燃作用,该类化合物通常由含有磷、氮等阻燃元素的原料合成。Wang等^[36]以9,10-二氢-9-氧杂-10-磷酸苯-10-氧化物(DOPO),二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和MEL为原料,制备了一种兼具三嗪环和磷菲结构的新型成炭剂(ST-DOPO)。当ST-DOPO与APP以质量比2:1复配,总添加质量分数为30%时,该体系可在燃烧过程中形成致密膨胀炭层,有效阻隔热量和氧气的传递,并捕获气相自由基,使复合材料通过UL 94 V-0等级,LOI达到35.0%。与纯PP相比,其峰值PHRR,总热释放量(THR)和TSR分别显著降低了81.2%,34.1%和70.4%。尽管ST-DOPO显著提升了阻燃性能,但仍需较高的添加量。为在降低用量的同时维持良好阻燃效果,Xiao等^[37]合成了一种新型含磷三嗪成炭剂(PTPA),当APP/PTPA复配体系添加质量分数为25%时,复合材料LOI值达29.5%,并达到UL 94 V-0级,这主要归因于P—O—C和P—N—C交联网络促进了致密炭层的形成。尽管P/N协同体系已能实现有效阻燃,为进一步提升成炭层的热稳定性和隔热效率,研究者尝试在三嗪结构中引入硅元素。Liang等^[38]合成了一种含硅低聚三

嗪成炭剂(CNCSi-DA),并将其作为APP的包覆剂,构建了核壳型阻燃体系APP@CNCSi-DA。硅氧键的引入显著提高了体系的热稳定性和成炭质量。当总添加质量分数为30%时,复合材料的LOI提高至35.9%,并达到UL 94 V-0级。

基于以上论述,从初期集成三嗪环与磷菲结构实现分子内P—N协同,到优化分子结构以提升效率、降低添加量,再到引入硅元素构建核壳结构,迈向P—N—Si多元素协同以强化炭层质。这一演进过程始终被“高添加量”问题所困扰。当前的核心挑战与未来方向在于,如何通过更深层次的机理研究与更精细的多级结构设计,在显著降低添加量的同时,兼顾优异的阻燃性与基体力学性能。

3.2.2 生物基成炭剂

肌醇(Ino)具有多羟基结构和生物来源特性,是IFR的理想碳源。Ding等^[39]以肌醇为碳源,采用六亚甲基二异氰酸酯(HDI)对其进行改性后与APP复配,制备出一种新型IFR并应用于PP。从分子设计角度看,HDI的引入通过构建氨酯键,不仅改善了肌醇与聚合物基体的相容性,其本身在热解时也能生成不可燃气体,与APP分解的氨气协同发挥膨胀发泡作用,这体现了“成炭剂功能化”的设计思路。当该IFR添加质量分数为23%时,PP复合材料通过UL 94 V-0级,无熔滴现象,LOI达到34.0%。与肌醇相比,淀粉来源更为广泛。Xia等^[40]以马铃薯可溶性淀粉为碳源,采用有机硅树脂进行疏水改性,并与膨胀石墨(EG)协效阻燃PP。该工作的亮点在于通过有机硅改性有效改善了淀粉的亲水性和与PP的界面相容性;而EG与IFR的协效体系,结合了EG通过片层物理阻隔快速形成炭层与IFR膨胀发泡的优势,构成了多尺度阻燃机制。添加质量分数30%的改性淀粉与EG后,复合材料的LOI值达33.5%,并通过UL 94 V-0级。然而,淀粉碳化形成的炭层结构有序性通常较差,致密性和连续性往往不足,其保护作用有待进一步提升。为了从根本上提升炭层质量,最有效的策略之一是对生物基分子进行精准的化学修饰,构建本征热稳定性高、成炭效率高的新型大分子。Ma等^[41]以生物源胞嘧啶(Cy)与三聚氰氨(CC)为原料,合成三嗪衍生物成炭剂CC-Cy。三嗪环本身是优异的炭源和气源,Cy碱基则富含氮元素,两者通过共价键连接,在热解时可形成富含芳杂环、高度交联的致密炭层,其质量远优于淀粉等天然高分子的热解炭渣。将其与APP复配为IFR体系,并引入质量分数3%的双酚A双(二苯基磷酸酯)(BDP)以提高与PP的相容性。该体系显示出在降低添加量方面的优势,当IFR(APP/CC-Cy质量比为4:1)总添加质量分数为18%时,复合材料即通过UL 94 V-0级。木质素凭借丰富的苯环结构与羟基,表现出优良的热稳定性和成炭潜力,将其与PER结合,可在保证炭层质量的同时简化制备过程。这充分证明了“分子结构决定炭层质量,炭层质量决定阻燃效率”的核心规律,为开发高效、低添加量生物基IFR指明了方向。木质素凭借其天然的三维网状结构和丰富的芳香环与羟基,表现出远优于淀粉等碳水化合物热稳定性和成炭潜力。Ao

等^[42]通过亲核取代反应以PER和木质素合成了大分子炭化剂(L-OH)。这一设计巧妙地将PER的高效成炭官能团与木质素的刚性芳香骨架相结合,实现了“炭源”与“炭层骨架”的一体化,理论上有助于形成更致密、更强韧的膨胀炭层。当添加质量分数30%的IFR时,PP复合材料LOI提高至32.2%,达到UL 94 V-0等级,PHRR和SPR比纯PP分别下降72.8%与70.4%。总体而言,未经改性的生物基成炭剂在阻燃效率上通常仍逊于合成成炭剂,常需通过表面改性或复合策略增强其与基体的相容性与成炭性能。将IFR多组分整合为单一组分体系,发挥协同阻燃效应,是提升生物基成炭剂应用性能的有效途径之一

3.3 单分子IFR

传统的IFR通常由酸源、碳源和气源物理复配而成,但存在相容性差、易迁移、易吸潮等问题。为解决这些问题,将“三源”集成于一个分子中的单分子IFR成为了研究热点。王宇韬团队的研究是高性能单分子IFR设计的典型代表^[43],其核心在于分子结构的精细设计与与APP的复配协同效应。他们以三氯氧磷(POCl_3)、季戊四醇磷酸酯(PEPA)和无水哌嗪为原料,通过化学反应合成了一种新型单分子阻燃剂PPOPEPA。从分子工程的角度看,该设计的精妙之处在于引入了哌嗪环:它不仅在受热分解时能作为高效的气源(释放惰性气体),其含氮杂环结构本身还是优良的成炭促进剂,能与PEPA的季戊四醇单元协同,构建稳定、连续的炭层。当PPOPEPA与APP以1:2的质量比复配,总添加质量分数为30%时,阻燃PP的LOI高达34%,且UL 94达到V-0级。锥形量热测试显示,其PHRR和PHR较纯PP分别显著降低了68.0%和19.2%。Abdelkhalik等^[44]通过无机纳米材料杂化以进一步提升单分子IFR的效能。同样以PER、磷酸和蜜胺为原料合成MPP,但其创新之处在于在合成过程中引入了天然纳米管材料——埃洛石纳米管(HNTs),最终得到杂化阻燃剂MPPH。HNTs的加入起到了纳米增强骨架的作用:在燃烧过程中,HNTs不仅能物理镶嵌在膨胀炭层中,显著提升其力学强度和抗坍塌能力,其管状结构还可能引导炭层的定向生长,形成更有效的屏障。MPPH在35%的添加量下使PP的LOI值达到惊人的38.7%,并通过UL 94 V-0级。同时,它表现出优异的抑烟性能,最大比光密度降低了49.8%。尽管添加量偏高,但该工作为通过“纳米复合”策略强化炭层提供了一个高效且相对廉价的范例。在Abdelkhalik等工作基础上,Huang等^[45]开始向生物基材料探索,并更注重解决阻燃剂与基体的相容性问题。采用天然多糖壳聚糖(CS)作为碳源,与APP反应生成壳聚糖-聚磷酸铵(CSAPP),进一步利用三聚氰胺-甲醛树脂(MF)对其进行微胶囊化包覆,得到CSAPP@MF。这一设计的先进性在于:MF树脂的包覆不仅有效改善了生物基阻燃剂的疏水性和界面相容性,其本身作为气源参与膨胀过程,实现了“包覆层功能化”。虽然LOI值(25.7%)和UL 94等级(V-1)略低于MPPH体系,但其在抑烟和抗滴落方面表现突出,且对材料力学性能的负面影响更

小。MF壳层在燃烧前期分解吸热,降低了材料表面温度(从343.7℃降至156.9℃)。Zhu等^[46]完全摒弃石油基原料,实现全生物基、环境友好型设计,以PA、香兰素(VA)和L-精氨酸(AR)为原料,通过希夫碱反应和静电相互作用合成出纯生物基单分子阻燃剂VR-PA。该工作的科学价值极高:首先,希夫碱键($-\text{C}=\text{N}-$)的引入赋予了分子优异的热稳定性和形成芳香杂环炭层的能力;其次,AR富含氮元素,确保了充足的气源;最后,PA中高含量的磷充当了高效的酸源。在木粉/PP复合材料中,20%添加量下复合材料的LOI达28.2%,PHRR降低35.4%。其抑烟性能尤为突出,15%的添加量可使富恶化材料的TSP降低42.1%。VR-PA展现了清晰的气相(自由基淬灭、惰性气体稀释)与凝聚相(形成高石墨化度致密炭层)双重阻燃机理,协同作用效率极高。

3.4 协同阻燃

3.4.1 蒙脱土系协效剂

吕子璇等^[47]采用最简单的物理共混法,将未改性的纳米MMT与一种新型超支化三嗪成炭剂(PCAT)/PAPP复配于PP中。结果表明,少量MMT(质量分数1%)的引入即可产生显著的协同效应,使LOI从30.2%提升至33.4%,并通过UL-94 V-0级。其机理在于,MMT在燃烧过程中起到了“炭层增强剂”的作用:一方面,其片层结构物理阻碍了热量和质量的传递;另一方面,MMT可能催化IFR体系生成硅铝磷酸盐等耐高温陶瓷结构,使膨胀炭层更致密、坚固,从而有效隔绝底层基材。然而,该研究也尖锐地揭示了一个核心矛盾:MMT的分散性是其发挥效用的关键。一旦添加过量(质量分数>1%),MMT极易在非极性的PP基体中团聚,导致局部熔体黏度骤增,反而阻碍了阻燃分解产物的扩散,抑制了气相阻燃效率,最终导致阻燃性能下降。这一发现为后续研究指明了必须攻克的首要技术瓶颈——改善MMT的分散性与界面相容性。因此,在吕子璇等工作基础上,Tian等^[48]采用有机改性蒙脱土(OMMT)替代原始MMT,其表面的有机季铵盐链段极大地改善了与PP基体的相容性,使OMMT能够更均匀地分散。这一改进使得OMMT的最佳添加量得以提升至3%,并获得了更优的阻燃效果(LOI为29.5%,UL 94达到V-0等级)。Tu等^[49]从另一个维度进行创新——阻燃体系本身的分子设计。他们构建了APP/二乙基次膦酸铝(ADP)/DPER的新型IFR体系,并协同OMMT。ADP的高磷含量(24%)贡献了优异的气相(捕捉自由基)和凝聚相(促进成炭)阻燃效能;更重要的是,其分子中的烷基长链能够与PP分子链发生纠缠,从而在分子层面改善了界面相容性。在实现极高阻燃性(LOI达31.3%,PHRR降低87.8%)的同时,材料的断裂伸长率相较于未加OMMT的样品大幅提升了216.4%,成功解决了阻燃与韧性的矛盾。其协效机理也因此更为丰富:OMMT与ADP协同,不仅能形成致密炭层,还可能生成 $\text{Al}-\text{O}-\text{P}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$ 等更稳定的交联结构,同时ADP的增塑效应和OMMT的纳米增强效应共同守护了材料的力学完整性。研究维度也从单一阻燃扩展至抑烟性能如烟释放速

率(SPR), TSR, 一氧化碳生成量(COP)的综合安全评价。前述研究均未彻底解决纳米填料易团聚的痼疾。Yang等^[50]从“添加填料”转向“结构设计”通过原位生长法,在MMT纳米片上构建了LDH,成功制备了2D/2D MMT/LDH异质结构,并将其与APP协同用于WPC。APP作为酸源和气源;LDH的金属离子(Zn^{2+} , Al^{3+})具有极强的催化成炭和抑烟功效;MMT提供坚实的物理屏障。三者分工明确,产生“三位一体”的协同效应。在阻燃性能(PHRR降低35.6%)、抑烟性能(TSP降低13.8%, COP降低69.2%)显著提升的同时,力学性能(拉伸与弯曲强度)甚至优于纯基体。这得益于MMT/LDH异质结构本身作为优异的纳米增强体,彻底扭转了添加阻燃剂必然损伤及力学性能的传统认知。构建了一个多组分、各司其职、在纳米尺度上精确分布的“一体化阻燃增强系统”,同时作用于气相、凝聚相和材料本体相,最终实现了各项性能的同步优化。为克服LDH在比表面积和催化活性方面的局限, Tu等^[51]进一步以ZIF-67作为LDH的替代物,通过湿化学法在MMT表面原位生长ZIF-67,构建了二维-三维异质结构材料ZIF-67@MMT。该材料具有高比表面积、优异分散性和催化活性,与IFR协同用于PP中,显著提升了复合材料的阻燃、抑烟和力学性能。最佳配比下(3% ZIF-67@MMT+25% IFR), PP复合材料的LOI达32.1%, 通过UL 94 V-0级, PHRR, THR和COP分别降低93%, 86%和66%, 同时拉伸强度和断裂伸长率显著提升。

当前蒙脱土作为协效剂的研究取得了显著进展。通过有机改性和结构设计, 复合材料阻燃效率显著提升, 不仅能催化膨胀阻燃体系形成更致密的炭层屏, 还实现了阻燃、抑烟与力学增强的多功能协同。然而, 其核心瓶颈仍是纳米分散性问题——在非极性聚合物基体中易团聚, 影响阻燃效率并损害力学性能。未来突破需聚焦于开发更精准的界面改性技术, 深化多组分协同机理研究, 并推动实验室创新结构向低成本、规模化生产转化。

3.4.2 铈基协效剂

稀土铈(Ce)基化合物因其独特的4f电子结构、可变价态(Ce^{3+}/Ce^{4+})和优异的催化性能, 展现出巨大的协效潜力。基于此, Li等^[52]首次系统比较了层状氧化铈($L-CeO_2$)与颗粒状氧化铈($P-CeO_2$)在PP/IFR体系中的性能差异。研究发现, $L-CeO_2$ 的协效效果显著优于 $P-CeO_2$ 。其核心机理在于 $L-CeO_2$ 具有更大的比表面积、更多的氧空位和更高的 Ce^{3+} 比例。这些特性使其在凝聚相中催化活性更高, 能更有效地促进IFR分解产生的聚磷酸与碳源之间的酯化交联反应, 形成稳定的P—O—C网络。由此产生的炭层更致密、连续且石墨化程度更高, 从而极大地提升了隔热隔氧的屏障效果。这使得仅用质量分数1%的 $L-CeO_2$ 替代部分IFR, 就能将其LOI从29.4%提升至32.6%, 并达到UL 94 V-0级, 同时显著降低PHRR和TSR。在 CeO_2 研究的基础上, 赵锦博等^[53]采用了苯基膦酸铈(CeHPP)这种有机-无机杂化的二维层状材料作为协效剂。CeHPP不仅继承了层状 CeO_2 的物理屏障和催化特

性, 其有机膦酸配体还带来了额外优势: (1)更好的相容性, 有机部分与PP基体的相容性优于无机氧化物, 减少了相分离, 有利于分散; (2)协同成炭, CeHPP自身即具有很高的成炭率(700 °C下残炭率高达76.5%), 并且在燃烧中能与IFR(PAPP/MCA)产生显著的协同成炭效应; (3)催化与交联, Ce离子催化成炭, 而膦酸根基团可能直接参与形成交联网络, 进一步加固炭层。CeHPP的引入使得IFR总添加质量分数从28%大幅降至20%, 即可达到UL 94 V-0级。更突出的是, 其力学性能得到了惊人改善, 与添加IFR质量分数28%的样品相比, 拉伸强度和断裂伸长率分别提高了22%和110%, 这证明了通过有机-无机杂化设计, 可以在显著提升阻燃效率的同时, 极大缓解因添加剂引入而导致的力学性能劣化问题。Juan等^[54]将铈基协效剂的功能从单一的“催化成炭”拓展到了“抑烟抗滴落”。他们使用了一种铈基金属有机化合物(Ce-CP)。Ce-CP在燃烧中分解产生的Ce氧化物(CeO_x)颗粒能有效吸附和催化氧化有毒的CO气体, 从而大幅降低烟雾毒性。同时, 其纳米片层结构能增加熔体黏度, 物理抑制熔滴的产生。与前述研究相比, Ce-CP在继续发挥催化成炭、促进致密炭层形成的同时, 重点解决了火灾中人员伤亡的首要元凶——有毒烟气问题, 赋予了材料更高的安全等级。Zhang等^[55]通过水热法合成了铈基DOPO衍生物($Ce@DDP$), 实现了气相与凝聚相阻燃机理在分子层面的完美融合。此前的研究中, 协效剂的作用主要集中在凝聚相。而 $Ce@DDP$ 是一个分子内同时包含Ce和DOPO两大活性组分的“双功能”分子, 气相机制为DOPO结构在受热时释放出含磷自由基, 能高效捕捉燃烧链式反应中的H·和HO·自由基, 中断气相燃烧; 凝聚相机制为 Ce^{3+}/Ce^{4+} 离子发挥优异的催化成炭功能, 促进形成高度石墨化的致密炭层(D峰和G峰的强度比低至0.55)。 $Ce@DDP$ 展现优异的综合性能, 在IFR添加量降至17%的前提下, LOI高达33.8%, PHRR降低62.0%, PSPR降低42.3%, 且其力学性能(拉伸强度)甚至优于未加协效剂的PP/IFR体系。

稀土铈基协效剂的发展清晰地展示了从物理形态调控到分子功能设计的演进路径。研究首先揭示了 $L-CeO_2$ 因其更大比表面积、更高氧空位浓度和 Ce^{3+} 比例而显著优于颗粒状形态, 通过高效催化酯化交联构建稳固炭层; 随后通过CeHPP的有机-无机杂化设计, 在提升分散性与相容性的同时, 实现了阻燃添加量大幅降低与力学性能的协同增强; 进而将功能从催化成炭拓展至抑烟抗滴落, 通过铈基化合物催化氧化有毒气体提升综合火灾安全性; 最终通过 $Ce@DDP$ 实现在分子层面集成气相自由基淬灭与凝聚相催化成炭的双重功能, 标志着阻燃设计理念从物理混合到分子工程的跨越, 为新一代高性能阻燃材料开发提供了全新范式。

3.4.3 MOFs基协效剂

近年来, 金属有机框架材料(MOFs)因其超高比表面积、结构可调、孔道均匀及活性位点丰富, 被引入IFR体系作为高效协效剂, 显著提升了PP的阻燃性能。MOFs中的金属节

点、有机配体及孔道内的负载活性组分均可作为催化中心,赋予 IFR 体系高催化活性和选择性^[56]。Shen 等^[57]将 ZIF-8 (一种经典的锌基 MOF) 引入传统的 APP/PER IFR 体系,其核心机理在于利用 ZIF-8 热解后产生的 ZnO 的催化作用。ZnO 能有效催化 APP 与 PER 之间的酯化交联反应,促进形成更致密、更稳定的膨胀炭层。锥形量热测试中,仅添加质量分数 2% 的 ZIF-8 就使复合材料的 PHRR 和 TSR 显著降低。ZIF-8 的加入降低了炭层的 D 峰和 G 峰的强度比,这表明其不仅增加了残炭量,更抑制了炭层中无定形碳微区的尺寸增长,从而形成了更完整、更有效的物理屏障。这项工作确立了 MOFs 在凝聚相中通过金属节点催化以提升炭层质量的核心协效机制,为后续研究奠定了理论基础。欧红香等^[58]从“单一组分”到“多功能集成”的设计思想飞跃。他们不再使用单一 MOF,而是设计并合成了 F-ZrP@Co-MOF 这一杂化纳米协效剂。该材料巧妙地将磷酸锆(ZrP)的强酸性、Co-MOF 的催化性,以及六氯环三磷腈(HCCP)和 MF 的磷、氮阻燃元素融为一体,其协效机理实现了多维度的升级,ZrP 提供的 Lewis 和 Bronsted 酸点极大地促进了脱水成炭反应,Co 物种进一步催化炭层的石墨化,形成了更坚固的炭层。HCCP 和 MF 的分解产物在气相中发挥重要作用,产生 PO·等自由基,淬灭燃烧链式反应,并释放 NH₃ 等不燃气体,稀释氧气与可燃气体浓度。Co 的氧化物对烟雾颗粒有吸附作用,显著降低了烟密度测试中的最大比光密度。王玺博等^[59]将研究焦点从单纯的“效率”转向了实际应用非常关键的“耐久性”瓶颈,创新性地采用了 NiMg-MOF 作为双金属协效剂。当添加质量分数 3% 的 NiMg-MOF 时,PP 复合材料通过 UL 94 V-0 级,LOI 达 30.5%。尤为突出的是,经历 70 °C 水煮 168 h 后,材料仍保持 UL 94 V-0 级与 30.0% 的 LOI,展现出优异的阻燃耐久性。该研究将协效剂研究推向耐久性方向,通过双金属 MOFs 设计解决了 IFR 易吸潮、水解的关键短板,标志着 MOFs 协效剂从“高效”向“长效”发展的重要一步。Wu 等^[60]不再将 MOFs 视为单纯的“添加剂”,而是将其作为构建“一体化智能阻燃系统”的核心模块,设计了 ZIF-67@ γ -CD-MOFs@APP 这一复杂的多级结构,其中 γ -CD-MOFs 作为生物基成炭剂和结构骨架,ZIF-67 提供钴催化中心,APP 作为酸源和气源。ZIF-67 中的 Co 物种高效催化 γ -CD 与 APP 脱水,形成石墨化程度极高(ID/IG 低至 1.09)、强度大的致密炭层;PP 分解释放不燃气体,ZIF-67 的含氮配体也参与气相反应,淬灭自由基。同时,两种 MOFs 构建的层级多孔结构对可燃气体和烟尘颗粒具有强大的吸附作用,延长了其扩散路径。结果显示,涂层 PP 的 LOI 高达 36.2%,PHRR, PSPR, COP 和 CO₂P 分别下降 52.65%, 24.72%, 36.49% 和 52.29%,且所有燃烧参数的时间显著延迟,为逃生争取了宝贵时间。

MOFs 作为 IFR 高效协效剂,其核心优势在于通过金属节点催化及多功能集成,显著提升炭层质量与阻燃效率,并由双金属设计突破了耐久性瓶颈。然而,该技术仍面临纳米

颗粒易团聚、成本较高、部分金属潜在毒性以及热稳定性需进一步提升等挑战。未来改进方向将聚焦于通过表面修饰改善分散性、开发廉价安全的生物基/绿色 MOFs 材料,并致力于设计兼具高效、耐久与环境友好性的多功能一体化阻燃系统。

3.4.4 纳米二氧化硅协效剂

Wang 等^[1]最早系统性地研究了纳米 SiO₂ (~95 nm) 与 IFR (APP/PER) 在 PP 体系中的协同效应。该研究为解决 PP 易燃性及传统 IFR 添加量高、效率不足的问题,采用熔融共混法制备了复合材料,揭示了纳米 SiO₂ 的“表面富集效应”。能量色散 X 射线光谱结果表明,在燃烧过程中,纳米 SiO₂ 会迁移并富集于炭层表面(表面 Si 含量高达 8.02%,而底层仅为 0.06%)。这种富集行为与 IFR 共同作用,促进了更致密、更完整炭层的形成,该炭层能有效隔绝热量和氧气,从而显著降低热 PHRR(降低 17%)和 TSR(降低 11%)。该研究明确了 1% 为纳米 SiO₂ 的最佳添加量,过低效果不彰,过高则因团聚或阻碍膨胀反使性能下降。他们通过实验数据清晰揭示了纳米 SiO₂ 的空间分布特性及其对凝聚相阻燃的贡献。然而,其研究体系局限于纯 PP,且对炭层的具体化学结构演变涉及不深。李牛柱等^[61]同样采用熔融共混法,但该研究更侧重于纳米 SiO₂ 添加量的精细梯度(质量分数 0.5%~5.0%)对其阻燃性、力学性能及加工性能(熔融指数)的综合影响,解决了如何平衡阻燃效率与材料综合性能的实际问题。研究结果显示,低添加量(质量分数 1.5%~2%)的纳米 SiO₂ 协效效果最佳,能使 LOI 显著提升。锥形量热测试数据进一步证实其可降低 PHRR 和火灾蔓延指数,其机理同样归结于纳米 SiO₂ 与 IFR 协同形成保护性炭层。此外,该研究特别指出,纳米 SiO₂ 的加入还改善了复合材料的力学性能(拉伸强度与断裂伸长率)和熔体流动性,这表明纳米 SiO₂ 在体系中不仅扮演阻燃协效剂的角色,还起到了增强增韧和润滑的作用。Xu 等^[62]不再直接共混添加纳米 SiO₂ 粉末,而是通过溶胶-凝胶法将 SiO₂ 以纳米尺度原位生成并牢固包覆于木粉表面,制备出 WF/SiO₂ 复合填料,再与 PP 和 IFR 复合。这种方法从根本上解决了纳米粒子在多组分体系中易团聚的难题,实现了 SiO₂ 在易燃组分(木粉)表面的精准定位。燃烧时,一方面,IFR 与纤维素反应形成膨胀炭层;另一方面,SiO₂ 与纤维素反应生成含硅的致密炭层。两者结合形成一种独特的“复合多层结构”,其膨胀高度可达约 4 cm,隔热隔氧效果极其显著,使复合材料 LOI 高达 39.0%,并达到 UL 94 V-0 级。

总之,纳米二氧化硅协效 IFR 体系的核心优势在于通过表面富集与 IFR 协同构建致密炭层,并兼具增强、润滑等多功能,但面临易团聚、添加量敏感及催化机理不明确等挑战;未来改进需聚焦于表面改性以提升分散性、开发中空等特殊结构增强催化效应,并采用原位合成等先进工艺实现其在基体中的精准定位与功能集成。

3.4.5 其他协效剂

Chen 等^[63]引入碳酸锶(SrCO₃)作为新型协效剂。在高温

阶段, Sr 离子能与降解产生的聚磷酸根形成稳定的“盐桥”结构, 这不仅稳定了炭层结构, 减少了高温下的热氧化流失(500~700 °C 残炭率降低), 还有效捕获气相自由基, 发挥了凝-气两相协效阻燃的作用。最终, 在仅添加质量分数 1.5% SrCO₃ 时, 复合材料的 LOI 即达到 36.1%, 并通过 UL 94 V-0 级, 同时拉伸强度反而有所提升。Wang 等^[64]通过 KH-550 改性金尾矿(GTF)制备了 K-GTF, 并应用于 PP/APP/PER 体系, 旨在阐明其背后的“多组分耦合协同效应”机理。该效应的实现归因于多组分间的协同作用, 共同构筑了更稳定、致密的膨胀炭层, 最终使复合材料的 PHRR, THR 和 TSP 等关键阻燃性能得到全面且显著的改善。Iwko 等^[65]在同一 PP/APP/PER 基础配方中, 平行对比了八种过渡金属氧化物(MO_x)的协效行为, 不仅证实了协同作用, 更重点揭示了此前较少被深入探讨的“拮抗作用”。他们发现, Ni₂O₃, V₂O₃, MnO₂, ZrO₂ 表现出显著的协同效应, 大幅提升 LOI (9%~11%) 并达到 UL 94 V-0 级; 而 Fe₂O₃ 和 Cu₂O 却表现出明显的拮抗作用, 反而增加了材料的可燃性。这主要是因为协同性 MO_x (如 V₂O₃) 能有效催化酯化交联反应, 形成连续、致密的膨胀炭层; 而拮抗性 MO_x (如 Fe₂O₃) 可能会与 APP 分解产生的磷酸反应, 消耗有效脱水剂, 或催化炭层发生氧化燃烧而非保护性成炭, 从而破坏了 IFR 体系的作用平衡。

当前协效剂的研究已超越简单的“物理添加”阶段, 进入机理深化与功能精准设计的时代。研究者们不仅关注如何提升阻燃效率, 更致力于阐明协效剂在凝聚相和气相中的具体作用机制, 并高度重视不同组分间的协同与拮抗效。研究焦点集中于通过多组分耦合协同和表面改性来构建稳定致密的炭层, 同时对协效剂在提升材料综合性方面的作用也提出了更高要求。

4 结语与展望

综上所述, IFR/PP 体系的研究已取得显著成果, 主要体现在以下几个方面。

(1) APP 的改性。通过微胶囊化、表面活性剂处理等手段, 有效改善了 APP 的吸湿性、与 PP 基体的相容性, 并提升了其热稳定性与催化成炭效率, 这是解决传统 IFR 应用瓶颈的关键。

(2) 新型成炭剂的开发。超越传统的 PER, 研究者开发了诸多高性能成炭剂, 如三嗪类化合物、生物基碳源及超支化成炭剂。这些新型成炭剂能形成更致密、更稳定的膨胀炭层, 显著提升了阻燃效率和力学性能。

(3) 单分子 IFR 的兴起。单分子 IFR 将酸源、碳源甚至气源集成于一个分子内, 实现了组分间的分子内协同, 从根本上解决了多组分 IFR 相容性差、易迁移、比例失调等问题, 代表了 IFR 设计的高效化、精确化发展方向。

(4) 协效技术的广泛应用。引入协效剂(如 MMT 系、Ce 系、MOFs 系、SiO₂ 等)是大幅提升 IFR/PP 体系阻燃性能和抑烟性能的有效策略。协效剂通过增强催化交联成炭、改变炭层结构、捕获自由基等多种途径, 实现了“1+1>2”的阻燃

效果。

因此, 笔者预测未来将会从以下几个方面发展。

(1) 多种改性技术联用(如先进行表面化学改性提高结合力, 再进行超分子包覆赋予功能性), 或开发新型多功能壳层材料, 以实现 APP 阻燃剂高效化、多功能化与高性能化的统一。

(2) 从“替代成炭剂”到“构建成炭网络”。新型成炭剂的开发不应仅停留在对传统成炭剂的简单替代。未来应聚焦于“催化成炭”与“自成炭”体系的结合, 深入研发生物基碳源与高效催化酸源之间的反应机理, 旨在燃烧初期快速构建一种高度交联、石墨化程度更高、力学强度更高的三维网络状炭层, 从而极大提升炭层的隔热隔质性能。

(3) 简化单分子 IFR 的合成路线、寻找廉价易得的原料, 并系统评估其加工稳定性和长期耐久性, 推动其从实验室的“明星分子”走向工业化市场的“实用产品”。

(4) 下一步研究应致力于构建多维度(0 维、1 维、2 维)协效剂复合体系, 并深入揭示其在不同燃烧阶段的协同机理(气相自由基捕获、凝相交联催化、炭层结构增强等), 为设计新型高效协效剂提供精确的理论指导。

参考文献

- [1] LV X J, et al. *Langmuir*, 2025, 41(7):4 736–4 747.
- [2] YIN S H, et al. *European Polymer Journal*, 2024, 213. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113134.
- [3] KHALID S M, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2025. DOI: 10.1016/j.ccej.2025.167436.
- [4] TRAN T, et al. *ACS Applied Bio Materials*, 2025, 8(1):893–902.
- [5] YANG W, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, 147(13):7 323–7 336.
- [6] HE S, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 250. DOI: 10.1016/j.compositesb.2022.110431.
- [7] ZHANG C G, et al. *Heliyon*, 2022, 8(11). DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e11225.
- [8] QUAN Y F, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2024, 149(6):2 585–2 592.
- [9] GU W W, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2025. DOI: 10.1016/j.compositesa.2025.109177.
- [10] ZHAN Y Y, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, 147(1):285–295.
- [11] WANG Y L, et al. *Materials*, 2023, 16(13). DOI: 10.3390/ma16134759.
- [12] 刘茹茹, 等. *塑料科技*, 2025, 8:1–7.
LIU Ruru, et al. *Plastics Science and Technology*, 2025, 8:1–7.
- [13] BELLAYER S, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 230. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2024.111008.
- [14] 刘文星. *塑料科技*, 2025. DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2025.09.001.
LIU Wenxing, *Plastics Science and Technology*, 2025. DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2025.09.001.
- [15] ZHANG S L, et al. *Powder Technology*, 2024, 440. DOI: 10.1016/j.powtec.2024.119794.

- [16] JUN Y, et al. *Journal of Polymer Research*, 2022, 29(5). DOI: 10.1007/s10965-022-03064-9.
- [17] ZHANG T, et al. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 186. DOI:10.1016/j.jaap.2024.106909.
- [18] GUO W, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 202. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2022.110038.
- [19] XU S J, et al. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2023, 1229. DOI:10.1016/j.comptc.2023.114350.
- [20] MENTES D, et al. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 402. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.136850.
- [21] NIKSA S. *Fuel*, 2021, 283. DOI:10.1016/j.fuel.2020.118911.
- [22] SHAKLEIN A T. *Combustion Science and Technology*, 2022, 194 (14):2 864–2 879.
- [23] CAMINO G, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 1989. DOI: 10.1016/0141-3910(89)90058-x.
- [24] XU F J, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2025, 142(18). DOI:10.1002/app.56830.
- [25] YANG W X, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 191. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2021.109664.
- [26] WU D H, et al. *Fibers and Polymers*, 2024, 25(1):111–119.
- [27] 黄皓琪,等. *塑料科技*, 2023, 51(8):124–128.
HUANG Haoqi, et al. *Plastics Science and Technology*, 2023, 51 (8):124–128.
- [28] 李磊,等. *橡塑技术与装备*, 2024, 50(1):25–30.
LI Lei, et al. *Plastics and Rubber Technology and Equipment*, 2024, 50(1):25–30.
- [29] MENG L G, et al. *Coatings*, 2022, 12(11). DOI: 10.3390/coatings12111738.
- [30] 裴玉杰,等. *现代塑料加工应用*, 2024, 36(5):1–5.
PEI Yujie, et al. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2024, 36(5):1–5.
- [31] YANG W, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, 147(13):7 323–7 336.
- [32] QI C R, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(5): 1 099–1 109.
- [33] LI D, et al. *New Journal of Chemistry*, 2024, 48(23): 10 432–10 445.
- [34] LIU Z S, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 232. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2024.111147.
- [35] JIANG L C, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141 (45). DOI:10.1002/app.56214.
- [36] WANG J L, et al. *Journal of Polymer Research*, 2022, 29(9). DOI: 10.1007/s10965-022-03220-1.
- [37] XIAO S T, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, 147(19). DOI:10.1007/s10973-022-11299-3.
- [38] LIANG M Y, et al. *Heliyon*, 2024, 11(1). DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e41316.
- [39] DING S Y, et al. *Polymer International*, 2021, 70(11):1 559–1 569.
- [40] XIA Y R, et al. *Industrial Crops and Products*, 2022, 184. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115002.
- [41] MA D, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(1). DOI:10.1002/app.47367.
- [42] AO X L, et al. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 2025, 40(2):316–324.
- [43] 王宇韬,等. *四川大学学报(自然科学版)*, 2025. DOI:10.19907/j.0490-6756.250143.
WANG Yutao, et al. *Journal of Sichuan University (Natural Science Edition)*, 2025. DOI: 10.19907/j.0490-6756.250143.
- [44] ABDELKHALIK A, et al. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2023, 29(2):356–369.
- [45] HUANG Z, et al. *Materials Today Communications*, 2022, 33. DOI:10.1016/j.mtcomm.2022.104689.
- [46] ZHU J H, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 231. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2024.111072.
- [47] 吕子璇,等. *工程塑料应用*, 2025, 53(4):152–160.
LYU Zixuan, et al. *Engineering Plastics Application*, 2025, 53(4): 152–160.
- [48] TIAN N N, et al. *Colloid and Polymer Science*, 2025, 303(4): 713–721.
- [49] TU Z, et al. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2023, 87. DOI:10.1016/j.jlp.2023.105226.
- [50] YANG R F, et al. *Composites Communications*, 2025. DOI: 10.1016/j.coco.2025.102438.
- [51] TU Z, et al. *Materials Today Communications*, 2025. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2025.112829.
- [52] LI B M, et al. *Molecules*, 2025. DOI:10.3390/molecules30102102.
- [53] 赵锦博,等. *复合材料学报*, 2025, 42(5):2 618–2 625.
ZHAO Jinbo, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2025, 42(5): 2 618–2 625.
- [54] JUAN C, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2025. DOI: 10.1002/app.57728.
- [55] ZHANG Y, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140 (18). DOI:10.1002/app.53819.
- [56] ZHANG Y, et al. *Molecular Catalysis*, 2024, 555. DOI:10.1016/j.mcat.2024.113851.
- [57] SHEN R Q, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(21):7 292–7 302.
- [58] 欧红香,等. *中国安全科学学报*, 2021, 31(1):52–59.
OU Hongxiang, et al. *China Safety Science Journal*, 2021, 31(1): 52–59.
- [59] 王玺博,等. *化学与粘合*, 2025, 47(4):387–390.
WANG Xibo, et al. *Chemistry and Adhesion*, 2025, 47(4): 387–390.
- [60] WU J Y, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2025. DOI: 10.1002/app.57690.
- [61] 李牛柱,等. *山东化工*, 2025, 54(4):33–35.
LI Niuzhu, et al. *Shandong Chemical Industry*, 2025, 54(4):33–35.
- [62] XU C F, et al. *Cellulose*, 2025. DOI:10.1007/s10570-025-06714-5.
- [63] CHEN K, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(8): 3 018–3 027.
- [64] WANG F Y, et al. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2024, 31(2):298–311.
- [65] IWKO J, et al. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 2025, 25(4):1–25.