

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.04.028

焦磷酸哌嗪阻燃高分子材料应用研究进展

李永翔, 刘晨曦, 马航, 李云东, 党辉, 杨锁辉, 万邦隆

(云南云天化股份有限公司研究院, 昆明 650228)

摘要:焦磷酸哌嗪(PAPP)作为一种新型膨胀型阻燃剂,具备高磷氮含量、高热稳定性、低烟低毒及优异阻燃效果等核心特性,被广泛应用于聚丙烯、尼龙6等高分子材料的阻燃改性领域。首先简述了PAPP主要的制备方式,阐述了其合成机理及工艺路线;其次回顾了近年来PAPP在阻燃高分子材料中的应用研究进展,重点介绍了单组分阻燃、复配阻燃、微胶囊化改性等不同应用方式的具体阻燃效果与作用机制,分析了各类阻燃方式的优势与局限性。根据PAPP在实际应用中仍存在发泡能力不足、易结块、耐水性差、易迁移,与高分子基材相容性差等问题,结合当前研究瓶颈与产业需求,提出了PAPP在阻燃高分子材料领域的未来研究方向。

关键词:焦磷酸哌嗪;膨胀型阻燃剂;高分子材料;无卤阻燃;阻燃应用

中图分类号:TQ314 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2026)04-0237-10

Research progress in application of piperazine pyrophosphate flame retardant in polymer materials

LI Yongxiang, LIU Chenxi, MA Hang, LI Yundong, Dang Hui, YANG Suohui, WAN Banglong

(Yunnan Yuntianhua Co., Ltd Research Institute, Kunming 650228, China)

Abstract: As a novel intumescent flame retardant, piperazine pyrophosphate (PAPP) possesses core characteristics including high phosphorus and nitrogen contents, excellent thermal stability, low smoke and toxicity, and superior flame-retardant efficiency. It has been widely applied in the field of flame-retardant modification of polymeric materials such as polypropylene and nylon 6. First of all, the main preparation methods of PAPP briefly were described, its synthesis mechanism and process routes were introduced. Secondly, the recent research progress in the application of PAPP in flame-retardant polymeric materials was reviewed, with a focus on the specific flame-retardant effects and action mechanisms of different application modes including single-component flame retardancy, composite flame retardancy, and microencapsulation modification. The advantages and limitations of various flame-retardant approaches were analyzed. In view of the practical application issues of PAPP such as insufficient foaming efficiency, strong caking tendency, poor water resistance, high migration propensity and inadequate compatibility with polymeric substrates, combined with current research bottlenecks and industrial demands, future research directions for PAPP in the field of flame-retardant polymeric materials were proposed.

Keywords: piperazine pyrophosphate; intumescent flame retardant; polymer; halogen-free flame retardancy; flame retardant application

高分子材料拥有质轻、耐腐蚀、绝缘性能好等优点,广泛应用于航空航天、汽车工业、电子电器、医疗器械、家居家装等领域^[1-4]。高分子材料给现代社会带来了极大的便利,但其高可燃性对人们的生命安全构成了严重威胁,特别是对于成炭能力较弱的高分子材料,如聚烯烃、聚酯等,其在燃烧过程中产生的熔滴、浓烟和有毒挥发物进一步增加了火灾危险性^[5]。因此,迫切需要对高分子材料进行阻燃改性,添加阻

燃剂是常用的阻燃方式^[6-7]。近年来,随着环保意识提升、可持续发展理念深化及阻燃剂行业法规日趋完善,高效阻燃剂开发主要面临健康安全问题(如持久性、生物累积性、毒性等)、成本控制及力学性能劣化等挑战^[8-10]。膨胀型阻燃剂(IFR)作为一种无卤绿色环保阻燃剂,具有阻燃性能优异、低烟、低毒等特点,契合阻燃剂未来的研发趋势^[10]。

哌嗪类阻燃剂是目前研究较多的一类阻燃剂,主要包括

通信作者: 万邦隆,高级工程师,研究方向为磷化工新材料的开发与应用

收稿日期: 2026-01-05

引用格式: 李永翔,刘晨曦,马航,等.焦磷酸哌嗪阻燃高分子材料应用研究进展[J].工程塑料应用,2026,54(4):237-246.

LI Yongxiang, LIU Chenxi, MA Hang, et al. Research progress in application of piperazine pyrophosphate flame retardant in polymer materials[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(4): 237-246.

焦磷酸哌嗪(PAPP,分子结构如图1所示)、聚磷酸哌嗪、杂化哌嗪聚磷酸铵、哌嗪基超支化三嗪成炭剂等^[11-13]。其中PAPP作为新型单分子无卤IFR,具有高含磷量、高热稳定性及优异的自身成炭性能,近年来备受关注,在聚丙烯(PP)、尼龙6(PA6)等高分子材料中获得广泛应用^[14-16]。近年来,PAPP产能呈增长态势,2024年全国共计产能约2万吨,产量约1万吨,市场消费量约1万吨。国内规模企业受政策推动加大研发投入,与国际企业技术差距缩小,部分企业向高端市场渗透,且上游石油化工自主研发能力提升带动行业创新,但受卤系阻燃剂在耐析出性、维持产品物性等方面的性能优势及下游改性PP产量增长有限(全球经济疲软所致)影响,PAPP替代卤系阻燃剂的进程相对缓慢,产量和消费量增长乏力。

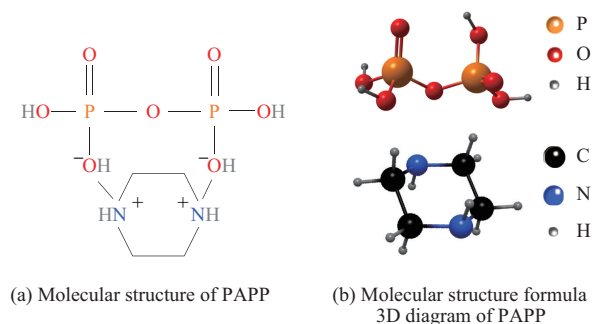


图1 PAPP分子结构式及PAPP分子结构式3D图

Fig. 1 Molecular structure of PAPP and molecular structure formula 3D diagram of PAPP

目前关于PAPP研究机构以企业为主,包括重庆科聚孚新材料有限责任公司、中煤科工集团重庆研究院有限公司、上海化工研究院、云南云天化股份有限公司及杭州捷尔思阻燃化工有限公司等,高校仅有东北林业大学、沈阳工业大学等少量院校开展相关研究。因生产企业有限,目前PAPP暂无国家标准,且每个企业生产方法不同,大多数以企业标准为主。2025年4月1日,《阻燃化学品 焦磷酸哌嗪》(T/CPCIF 0404-2024)团体标准由中国石油和化学工业联合会发布^[17],该标准由四川省精细化工研究设计院、上海化工研究院有限公司、山东旭锐新材料有限公司、重庆科聚孚新材料有限责任公司、云南天耀化工有限公司、云南云天化股份有限公司、云南福石科技有限公司、北京理工大学共同起草,推进了PAPP标准化。

目前,PAPP已在PP、聚乙烯(PE)、PA6等主流高分子材料的阻燃改性中实现规模化应用,凭借其无卤环保、磷氮协同阻燃的核心优势,成为该领域的优选阻燃剂之一。近年来,围绕PAPP的阻燃应用技术持续迭代,形成了单组分阻燃、复配阻燃、微胶囊化改性、化学改性等多元化路径——其中单组分阻燃因工艺简便、成本可控,复配阻燃因协同增效、适配性广,均已实现产业化落地;微胶囊化改性(侧重提升相容性与耐迁移性)、化学改性(聚焦分子结构优化)则处于实验室研发向中试转化的关键阶段。本文首先简要梳理

PAPP的主流制备工艺及技术特点,随后针对上述四类阻燃应用方式,从阻燃效能(如阻燃等级、极限氧指数)、基材相容性(如分散均匀性、析出风险)、力学性能保留率(如拉伸强度、冲击韧性)等核心维度展开系统分析,明确各类应用方式的技术优势与适用边界,同时深入阐释PAPP的凝聚相和气相阻燃机理;最后对PAPP在阻燃高分子材料领域的应用现状进行总结,展望其未来技术突破与产业化拓展方向。

1 PAPP制备方法

PAPP的最早合成技术由日本艾迪科株式会社开发,该技术引入国内后,国内相关研究逐渐活跃。目前PAPP主要供应商包括日本艾迪科株式会社,以及国内的四川精细化工研究设计院、上海化工研究院有限公司、中山康诺德新材料有限公司、云南云天化股份有限公司等^[18]。

目前工业化制备PAPP的方式有二磷酸哌嗪高温脱水法、磷酸哌嗪脱水法、五氧化二磷酸解法及低温焦磷酸法^[18-19]。

(1)二磷酸哌嗪脱水法是经典的可实现工业化生产的方法,多数企业采用此方法生产PAPP,代表企业为四川精细化工研究设计院。该方法是以磷酸(质量分数为75%或85%)和哌嗪(无水哌嗪或68%哌嗪)为原料,通过两步法制备,反应原理如图2所示。第一步反应以磷酸和哌嗪为原料,水为溶剂,磷酸与哌嗪物质的量比为2:1,在80~95℃下反应2~4 h;经过低温冷却后析出二磷酸哌嗪中间体,离心干燥后备用。第二步反应以二磷酸哌嗪中间体为原料,在氮气氛围下于200~250℃下捏合反应0.5~3 h,得到PAPP^[20-23]。该方法工艺简单、工艺水用量较小、废弃物较少,但对工艺控制要求较高、反应周期较长,脱水反应对温度要求较高;另外,反应过程中还需通入惰性气体,防止PAPP氧化变色,增加工艺成本。

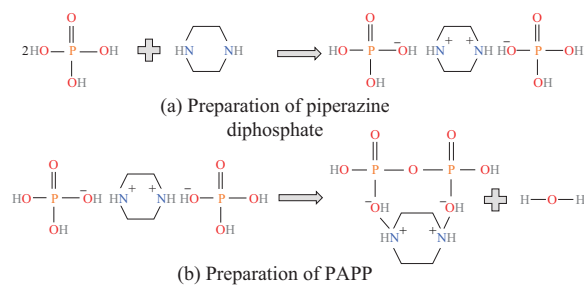


图2 二磷酸哌嗪脱水法制备PAPP

Fig. 2 Preparation of PAPP by dehydration method of diphenylenediamine

(2)磷酸哌嗪脱水法是利用磷酸哌嗪作为原料,在高温下与磷酸经过酸碱中和反应、多余水分脱除、高温脱水等步骤制备PAPP的方法,代表企业为上海化工研究院有限公司,反应原理如图3所示。具体方法为磷酸和磷酸哌嗪按照物质的量比1:1投料,在高速混合机中投入磷酸哌嗪,并通入氮气保护,高速混合机转速设置为1 000 r/min,然后往釜内喷淋磷酸,再将温度升温至200℃后恒温反应40 min,得到

白色粉末状PAPP,产率为88.3%^[24]。该方法产品质量和工艺稳定性高,但产品收率较低,使用设备要求较高。

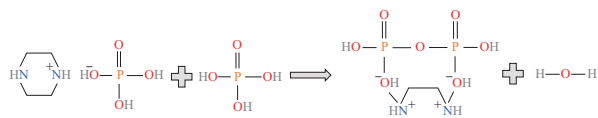


图3 磷酸哌嗪脱水法制备PAPP

Fig. 3 Preparation of PAPP by dehydration method using piperazine phosphate

(3)五氧化二磷解法是利用五氧化二磷和磷酸反应制备焦磷酸,继而与哌嗪反应制备PAPP的方法,代表企业为中山康诺德新材料有限公司,反应原理如图4所示。第一步反应是将五氧化二磷和磷酸按照物质的量比1:1进行投料,将五氧化二磷加入到反应釜中,在搅拌的条件下将磷酸溶液滴入到反应釜中,滴加完后将反应温度升至(200±5)℃,反应1 h,得到无水焦磷酸中间体。第二步反应是将反应温度降温至(80±5)℃,向反应釜中加入溶剂冰乙酸,搅拌均匀,分批次加入无水哌嗪,维持反应液回流状态,在温度115~120℃下保持2 h,降温至室温后,将产品进行过滤、真空干燥得到PAPP^[25]。此方法成本较低、产品性能好,但实验步骤较多,操作复杂,五氧化二磷解聚度不易控制。

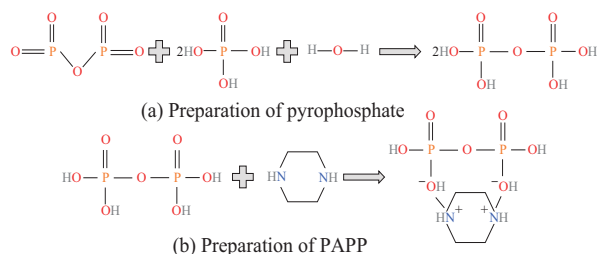


图4 五氧化二磷解法制备PAPP

Fig. 4 Preparation of PAPP by acid hydrolysis method of pentoxide phosphoric acid

(4)低温焦磷酸法是利用聚磷酸解聚制备焦磷酸固体,继而用焦磷酸溶液与哌嗪进行反应制备PAPP的方法,代表企业为云南云天化股份有限公司,反应原理如图5所示。第一步反应是在装置中加入聚磷酸,根据聚磷酸中磷酸含量加入水或者五氧化二磷,在40~70℃下反应0.5~3 h,得到固体焦磷酸(聚磷酸)。第二步反应是将焦磷酸和哌嗪分别调制

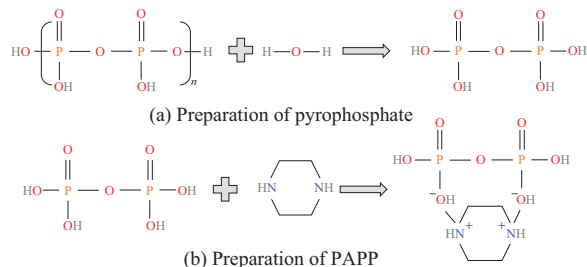


图5 低温焦磷酸法制备PAPP

Fig. 5 Preparation of PAPP by low-temperature pyrolysis of phosphoric acid

成溶液,溶质和溶剂质量比为1:1~10,哌嗪与焦磷酸物质的量比为1:1~1.1;在搅拌开启的情况下将哌嗪溶液加入到焦磷酸溶液中反应1~5 h,反应温度为0~30℃,反应结束后经过滤、洗涤、干燥得到PAPP^[26]。该方法采用低温工艺,能耗较低,反应周期短,但所用溶剂量较大,回收溶剂中磷资源增加成本。

2 PAPP阻燃高分子材料应用

PAPP主要是由焦磷酸和哌嗪组成,磷酸可以作为酸源,哌嗪可以作为炭源和气源,形成一种新型单分子无卤IFR^[27-28]。与聚磷酸铵(APP)相比,它具有更好的阻燃作用、耐热稳定性和耐水析出性能,且应用范围更广。目前PAPP阻燃高分子材料应用方式主要为单组分PAPP阻燃、复配阻燃、微胶囊化改性、化学改性等。

2.1 单组分PAPP阻燃

以往阻燃领域研究者们发现,P和N元素是两种重要的阻燃元素,可以在凝聚相和气相中共同发挥作用,但P-N协同阻燃体系的阻燃效率更高,PAPP同时含有P和N元素,可以单组分发挥P-N协同作用,起到优异的阻燃效果^[29]。当燃烧时,PAPP在底层基体表面形成膨胀的炭层,通过屏蔽作用显著增强基体的阻燃性^[30]。因此,PAPP常作为单组分阻燃剂阻燃高分子材料,在玻纤增强PP(PP/GF)、PA6、硬质聚氨酯泡沫(RPUF)中具有一定的阻燃效果,但会不同程度影响基体材料的力学性能和微观结构。

曾倩等^[31]将PAPP应用于阻燃PP/GF中。与PP/GF相比,当PAPP添加量为24%(质量分数,下同)时,PP/GF/PAPP复合材料垂直燃烧测试(UL-94)达到V-0等级,极限氧指数(LOI)由17.7%提高至28.5%,但其拉伸强度却降低了50.4%。肖雄^[32]将PAPP应用于阻燃PA6中。与纯PA6相比,当PAPP添加量为40%时,PA6/PAPP复合材料UL-94达到V-0等级,LOI值由22.0%提高至42.0%,热释放速率峰值(PHRR)和总热释放量(THR)分别降低了38.4%和23.2%。刘梦茹等^[33]将PAPP应用于阻燃RPUF中。与纯RPUF相比,添加50份PAPP(质量分数≈17.0%),LOI值由19.4%提高至22.7%,UL94通过V-0等级,PHRR和THR分别降低54.4%和40.6%。但是PAPP的加入会导致RPUF的泡孔破损和不均匀,影响其压缩强度。

表1总结了PAPP在不同高分子材料中阻燃性能,虽然PAPP具有一定的阻燃效果,但单独添加时往往需要较高的添加量才可以达到理想的阻燃效果(例如在PA6中添加量需达40%);且高添加量易导致复合材料力学性能显著下降。受限于单独使用PAPP成本及阻燃效率问题,只有少数情况使用单组分阻燃,实际产业化应用中通常需要搭配复配剂或者协效剂复配使用,以提升阻燃效率并优化综合性能。

2.2 复配阻燃

2.2.1 普通复配阻燃

PAPP常用的复配策略是与发泡剂、金属氧化物、阻燃协效剂、防结块分散剂等助剂进行单一或多元协同复配,最终

表1 PAPP在不同高分子材料中阻燃性能

Tab. 1 Flame retardant performance of PAPP in different polymers materials

Base Material	Flame-retardant filler	Addition amount/%	LOI/%	$\varphi_{\text{PHRR}}/\%$	$\varphi_{\text{THR}}/\%$	$\varphi_{\text{Rm}}/\%$	Ref.
PP/GF	PAPP	24	28.5	/	/	50.4	[31]
PA6	PAPP	40	42.0	38.4	23.2	/	[32]
RPUF	PAPP	17	22.7	54.4	40.6	/	[33]

Notes: φ_{PHRR} is reduction value of peak heat release rate; φ_{THR} is reduction value of total heat release; φ_{TSR} is reduction value of total smoke release; φ_{Rm} is reduction value of tensile strength.

达到“降低添加量、强化阻燃性能”的双重目标。PAPP通过与不同类型阻燃剂(磷系、氮系、金属氧化物等)复配,可在PP等多种材料中显著提升阻燃效率,降低添加量并提升抑烟抑毒性能,但仍存在力学性能衰减、耐水性不足等缺陷。

PAPP虽然是一种新型单分子膨胀型阻燃剂,但其在使用过程中发泡能力有限,单独使用时效果难以达到最佳,需要同发泡成分协同使用效果更好。三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)及三聚氰胺焦磷酸盐(DMPY)常作为IFR协同增效剂使用,具有较好的发泡能力,Yuan等^[34]利用PAPP和MPP作为复配阻燃剂添加到PP/GF中,制备阻燃复合材料(FRPP/GF)。当PAPP和MPP质量比为2:1,总添加量为20%时,二者协同作用效果最好。与PP/GF相比,LOI值由18.7%提高至39.9%,通过UL 94 V-0 (1.6 mm)等级,PHRR、THR分别减少了85.8%和15.1%。刘洋等^[35]公开了一种基于PAPP/三聚氰胺尿酸盐(MCA)/APP的IFR的制备方法,IFR在PP中添加质量分数为20%时,复合材料可通过UL94 V-0等级。

在PPAP阻燃复合材料的研发中,如何精准选取复配方案,从而有效提升PPAP与PP基体间的协同阻燃性能,仍是当前该领域研究的主要挑战。陆忠海等^[36]研究了PAPP分别与DMPY、APP、MCA、次磷酸铝(AHP)和三聚氰胺(MEL)的协效作用,发现PPAP与DMPY协效阻燃效果最好,与纯PP相比,PAPP/DMPY添加量为7.8%/5.5%时,LOI值由17.6%提高至29.2%,UL-94由无等级提高至V-0等级,PHRR、THR和总产烟量(TSP)分别降低了59.6%、19.9%和30.8%;但复合材料的拉伸性能降低了9.6%。

金属氧化物与IFR具有优异的协同作用,金属氧化物作为催化剂,可以通过酯化作用有效促进复合材料的炭化,催化体系的脱氢氧化。例如,金属氧化物可以加速—OH的磷酸化和脱水以及NH₃的去除^[37-38]。Chen等^[39]通过复配普通氧化锌(ZnO)颗粒提高了PAPP/磷酸三聚氰胺(MMP)在PP复合材料中的阻燃性能,0.5%质量分数ZnO的加入使LOI值由29.9%提高至32.3%,阻燃等级从UL 94 V-2级提高到V-0级;此外,ZnO在燃烧过程中显著抑制了烟雾和CO的形成。ZnO对PPAP/MMP/PP的阻燃性表现出明显的协同作用,因为ZnO不仅能促进PAPP脱水生成聚偏磷酸,还能催化PAPP与MPP之间发生酯化反应,形成更多残炭。此外,添加ZnO还会促进PP形成更多的双键碳,有利于形成更致密的网络交联结构和更稳定的石墨碳层结构^[40-41]。

PAPP也可以与其他阻燃协效剂协同使用,Cui等^[42]采用PAPP和AHP应用于阻燃热塑性弹性体(TPE)中。在TPE中

加入23%阻燃剂时(PAPP与AHP的质量比为3:1),UL-94达到V-0等级,LOI由19.0%提高至25.0%。PHRR、THR和总烟雾释放(TSR)分别下降了81.7%、38.7%和70.6%。阻燃机理研究表明,凝聚相中,PAPP和AHP协同阻燃形成致密炭层,隔绝外界热量和可燃物的传递;气相中,H₂O、NH₃和CO₂稀释了可燃气体,PO•和HPO•等自由基清除剂捕获了烷基自由基,抑制了燃烧的链式反应。Xiao等^[43]也采用PAPP和AHP作为阻燃剂,采用熔融共混法制备PA6阻燃复合材料。在PA6中加入20%阻燃剂时(PAPP/AHP的质量比为4:1),PA6阻燃复合材料效果最好,UL-94通过V-0等级,LOI由23.0%提高至34.0%。

PAPP在长时间堆压下会出现粉体结块现象,产品在使用时需要二次粉碎,影响产品使用效率。孔垂杨等^[44]探究了微尺寸硅化物、大尺寸硅化物、硬脂酸锌、硬脂酸镁、硅油、氨基硅烷、硅酮等分散剂对PAPP结块及阻燃PP的影响,发现在不影响PAPP热稳定性及复合材料的阻燃性能、力学性能的情况下,微尺寸硅化物是PAPP最好的防结块分散剂。在PP中添加13%PAPP、12%阻燃助剂、0.2%微尺寸硅化物,使复合阻燃材料UL 94达到V-0等级,LOI值达到32.7%,PHRR和THR分别下降12.9%和2.2%。微尺寸硅化物不仅降低了PAPP结块,也提升了PAPP在PP中的分散性,拉伸强度仅比纯PP降低3.5%。

表2汇总了PAPP复合阻燃填料在不同高分子材料中阻燃性能,经过对比可知,当PAPP协同MPP阻燃时,阻燃效果更优异。此外,复配阻燃有效规避单一阻燃剂的局限性,整合不同阻燃剂的优势,从而降低阻燃剂总添加量^[45]。因此,复配阻燃是目前PAPP应用中占比极高的应用方式,多数阻燃剂厂商均能提供多样化的阻燃复配配方以满足下游客户要求,例如云南云天化股份有限公司的无卤复配氮磷系阻燃剂(PM-2-PP)、重庆科聚孚新材料有限责任公司的无卤膨胀阻燃剂FR-1420以及中山康诺德新材料有限公司的HF-800A、HF-800B等。但当前复配阻燃多为简单的物理混合,存在显著技术短板:复配技术易导致高分子基材力学性能出现不同程度衰减,无法兼顾阻燃性与材料使用性能;阻燃体系耐水稳定性欠佳,潮湿环境下易发生组分迁移或析出,影响阻燃长效性;各阻燃组分间协同增效机理的系统性研究薄弱、缺乏理论支撑;前期配方优化依赖大量正交试验或单因素变量试验积累数据,且试验过程中易因物料分散不均、环境参数波动等因素引入偏差,不仅增加研发周期,还降低配方优化的精确度。

表2 PAPP复合阻燃填料在不同高分子材料中阻燃性能

Tab. 2 Flame retardant performance of PAPP composite flame retardant in different polymers materials

Base Material	Flame-retardant filler	Addition amount/%	LOI/%	$\varphi_{\text{PHRR}}/\%$	$\varphi_{\text{THR}}/\%$	$\varphi_{\text{Rm}}/\%$	Ref.
PP/GF	PAPP/MPP	13.3/6.7	39.9	85.8	15.1	/	[34]
PP	PAPP/DMPY/ Other auxiliary agents	7.8/5.5	29.2	59.6	19.9	9.6	[36]
PP	PPAP/MPP/ZnO	10.3/5.2/0.5	32.3	84.4	28.1	/	[39]
TPE	PAPP/AHP	17.25/5.75	25.0	81.7	38.7	/	[42]
PA6	PAPP/AHP	16/4	34.0	42.4	40.5	/	[43]
PP	PAPP / Other auxiliary agents / Micro-sized silicides	13/12/0.2	32.7	12.9	2.2	3.5	[44]

2.2.2 纳米复配阻燃

纳米材料在阻燃领域应用时具有添加量少、阻燃性能高等优点,常见的纳米材料有氧化石墨烯(GO)、还原氧化石墨烯(rGO)、纳米金属有机框架(MOF)、碳纳米管(CNTs)、黑磷(BP)和MXene等^[46-50]。这类材料的加入不仅提升PAPP阻燃效率,降低PAPP添加量,同时还能优化热稳定性、力学性能及导电性能,适配不同高分子材料基体的功能需求,在PP和聚丁二酸丁二酯(PBS)等材料的阻燃改性中展现出显著应用价值。

在PBS的柔性智能纺织品电学功能需求和生物医疗领域智能器件应用中,均对PBS提出了明确的导电性要求。加入导电纳米材料能有效降低PBS的体积电阻率、构建稳定导电通路,因此获得了广泛应用^[51-53]。Wang等^[54]探究了CNTs与PAPP在PBS中的协同阻燃作用,发现CNTs的加入提高了PBS/PAPP复合材料的热稳定性,其中PBS/18PAPP-2CNT的最大失重温度(T_{max})比PBS/20PAPP提高了9.1℃。与纯PBS相比,PBS/18PAPP-2CNT的LOI值由21%提高至30.1%,UL-94达到V-0等级。此外,CNTs还可以提高PBS/PAPP复合材料的电导率,其渗流阈值(高分子材料复合材料中实现从绝缘材料向导电材料转变的最小填充量^[55])为1.75%,而在纯PBS中加入CNTs的渗流阈值为3.75%,三元体系的渗流阈值低于二元体系,这归因于PAPP的“体积排除效应”,从而形成了更好的导电网络^[56]。

在IFR体系中,协效剂的引入是提升阻燃剂效率的关键技术路径,而纳米材料因结构与性能的多样性,成为当前主流的阻燃协效剂。其效能依赖于多样化的结构与性能优势:层状纳米结构、超大比表面积及特定长径比(如BP、MMT、MXene),优异的力学强度(如CNTs),高阻隔性与大比表面积(如GO),以及催化成炭功能(如MOF、纳米ZnO等金属化合物),上述特性可针对性解决IFR体系的阻燃性能优化问题^[46-50]。张简等^[57]利用硼酸锌(ZnB)作为协效剂,探究了

GO、纳米蒙拓土(DK2)两种纳米阻燃剂与PAPP在PBS中的协同阻燃作用。当PAPP、DK2和ZnB添加质量分数分别为16.5%、1.5%和2%时,PBS复合阻燃材料LOI值由20.8%提高至32.4%,通过UL 94 V-0等级。与添加20%PAPP相比,PHRR和TSP分别降低了49.8%和68.5%。

Liu等^[58]探究了功能化黑磷与PAPP的协同阻燃作用,利用有机/无机结构(BP@PPC)保证BP在加工过程中不氧化、不团聚,制备了BP@PPC/PAPP/PP纳米复合材料。在PP中添加27%PAPP,复合材料可通过UL 94 V-0等级,而仅添加2%BP@PPC和20%PAPP,材料就可通过UL 94 V-0等级。与纯PP相比,BP@PPC/PAPP/PP的PHRR和THR分别降低了85.8%和23.4%。BP@PPC与PAPP的协同阻燃机理为:PAPP分解成磷酸盐衍生物促进成炭剂脱水、炭化,形成不燃炭层;哌嗪基团可释放 N_2 等不燃气体,促进炭层膨胀、发泡;BP@PPC起到了物理屏障的作用,并分解产生大量的活性自由基,可以吸收 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{OH}\cdot$ 自由基,阻断链式反应,减少热量释放。但相较于纯PP,BP@PPC/PAPP/PP阻燃纳米复合材料的拉伸性能下降16.5%。BP、氮化硼、GO等二维纳米材料的阻燃优势在于其内部的“迷宫效应”,延长在燃烧时产生气体的移动路径,使炭层充分膨胀,减少烟气产生,从而达到阻燃效果^[59]。

表3汇总了PAPP纳米复合阻燃填料在不同高分子材料中阻燃性能,少量纳米材料的加入可使复合材料的阻燃性能有较大的提升,但力学性能难免会有所下降。随着国内PAPP生产厂家的不断增多,PAPP价格一路下滑,下游客户往往更注重阻燃配方的性价比,虽然少量纳米材料加入会进一步提升PAPP复合材料的阻燃性能,但纳米材料存在制备成本高、工艺复杂、难以规模化生产的问题,另外,纳米材料不进行改性使用往往会伴随着团聚现象,导致阻燃性能下降,因此纳米复配PAPP难以形成市场竞争力。

表3 PAPP纳米复合阻燃填料在不同高分子材料中阻燃性能

Tab. 3 Flame retardant performance of PAPP nano-composite flame retardant in different polymers materials

Base material	Flame-retardant filler	Addition amount/%	LOI/%	$\varphi_{\text{PHRR}}/\%$	$\varphi_{\text{THR}}/\%$	$\varphi_{\text{Rm}}/\%$	Ref.
PBS	CNTs/PAPP	2/18	30.1	79.6	52.4	/	[54]
PBS	PAPP/GO/ZnB	17/1/2	31.8	68.7	29.6	/	[57]
PBS	PAPP/DK2/ZnB	16.5/1.5/2	32.4	75.6	26.1	/	[39]
PP	BP@PPC/PAPP	2/20	29.0	85.8	23.4	16.5	[58]
EP	PAPP/HNTs/MCA	14/2/4	34.3	60.6	/	/	[60]

2.3 微胶囊化改性

PAPP的耐水性差、易迁移,与高分子基材的相容性差,需要对其进行一定的改性,从而提高其与高分子材料的相容性。微胶囊技术是一种利用天然或合成材料将目的物包裹在直径为1~1000 μm 的胶囊中,形成一种壳-核结构,从而提高目的物与高分子材料的相容性,目前常用的微胶囊壳材有三聚氰胺-甲醛树脂(MF)、酚醛树脂、脲醛树脂、聚氨酯等^[61-63]。

在PAPP中加入少量无机协效剂可以显著提高它的阻燃性,然而,通过直接复配的方式将协效剂与PAPP进行混合,难以达到理想的阻燃性,还会对复合材料的力学性能产生影响。鞠鹏等^[64]提供了一种金属氢氧化物包裹PAPP基阻燃剂制备方法:通过PAPP和聚磷酸三聚氰胺组合物、金属盐的混合水溶液中加入碱性溶液反应制备,在PP中添加24份阻燃剂时,阻燃测试达到UL 94 V-0等级。该公司还公开了一种蒙脱土包裹的PAPP基阻燃剂制备方法:将蒙脱土分散在水中,加入PAPP与聚磷酸三聚氰胺的混合物,滴加碱液进行反应制备,在PP中添加24份阻燃剂时,阻燃测试达到UL 94 V-0等级^[65]。

纳米复合材料具备优异的阻燃和抑烟性能,被认为是制备高性能高分子材料的有效策略^[66-68]。鲍庆煌等^[69]提供了一种微胶囊化核壳结构包覆PAPP复合阻燃剂制备方法:通过将PAPP和硅烷偶联剂于乙醇中超声分散,然后加入分散均匀的CNTs,搅拌反应完成后通过离心、洗涤得到最终产物,在PP中添加15%时,阻燃测试达到UL 94 V-1等级。Zhu等^[70]用CNTs改性三聚氰胺-甲醛树脂(MT)对PAPP进行微胶囊化,制备了核壳结构阻燃剂,并将其用于阻燃TPE,制备TPE/MT@PAPP阻燃复合材料。微胶囊化后的产品表面存在疏水有机基团,提高了阻燃剂的疏水性,MT@PAPP的水接触角由纯PAPP的29.9°增加至124.6°;MT@PAPP与TPE具有的良好相容性,拉伸强度相较于纯TPE仅降低了15%。与纯TPE相比,TPE/MT@PAPP的PHRR和产烟速率峰值分别降低了78.5%和60.0%,LOI值由18%提高至28%,UL-94由无等级提高至V-0等级。其阻燃机理为:TPE/MT@PAPP发生燃烧时,PAPP分解产生的磷酸盐会催化TPE降解,并形成连续致密的炭层,而MT@PAPP分解过程中释放的 NH_3 和 H_2O 气体不仅起到气相稀释的作用,还促使炭层进一步膨胀,抑制了氧气和热量传递到燃烧区,防止残余基体进一步降解;此外,PAPP产生的 $\text{PO}\cdot$ 和 $\text{HPO}\cdot$ 自由基可以猝灭烷基自由基和过氧化物自由基,从而阻止链反应,减少烟雾释放。

过渡金属离子可以抑制高分子材料燃烧过程中烟雾和有毒气体的释放,进一步提高材料的防火安全性能^[71]。Cui等^[72]首先用单宁酸(TA)包覆PAPP,而后用Co和2-甲基咪唑(2-MIM)形成的杂化物再次包覆,得到新型阻燃剂PAPP@TA@Co-2-MIM,并将其用于阻燃TPE,制备TPE/PAPP@TA@Co-2-MIM复合阻燃材料。TPE/PAPP@TA@

Co-2-MIM的PHRR、THR和TSP较纯TPE分别降低了79.8%、37.1%和42.9%;LOI值从19%提高至27%,UL 94由无等级提高至V-0级。TPE/PAPP@TA@Co-2-MIM具有优异的阻燃性能,其阻燃机理为:PAPP在高温下生成聚磷酸盐和焦磷酸盐,聚磷酸盐和焦磷酸盐与TPE发生交联和酯化反应,催化炭层的形成;磷酸盐也催化TA成炭,提高了残炭收率、石墨化程度和炭层密度,抑制燃烧过程中的热量和气体传递,从而使TA和PAPP之间产生协同阻燃效果;含有Co元素的Co杂化物也表现出催化活性,进一步增强了炭层的碳化效果,增强了炭层屏蔽作用。另外,由于PAPP@TA@Co-2-MIM材料的核壳结构的桥接效应,即有机配体作为连接高分子材料与金属杂化体的桥梁,从而改善其相容性^[73-74]。与纯TPE相比,TPE/PAPP@TA@Co-2-MIM的拉伸强度仅降低了12.9%。

为了提高材料的导热性能和阻燃抑烟性能,Wang等^[75]采用溶剂热法和静电自组装法构建了具有分层核壳结构的多功能填料PAPP@LDH@rGO,将其应用于阻燃环氧树脂(EP)中。当EP中添加4%的PAPP@LDH@rGO时,EP热固性材料的UL 94达到V-0等级,LOI值由21.9%提高至29.8%。另外,利用PAPP@LDH@RGO独特的结构,EP/PAPP@LDH@RGO的导热系数在PAPP@LDH@RGO为7%(3%RGO)时达到0.951 W/(m·K),比原始EP提高了320.8%。

TPE在长期使用过程中容易发生热氧化和降解,导致性能下降,在基体中添加含有受阻酚基团的抗氧化剂是增强材料抗老化最方便、最有效的方法^[76-77]。Zhu等^[77]利用双包覆方法,首先用聚氧硅烷包覆PAPP,然后用抗氧剂3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸(AO)再次包覆,制备MCPAPP材料,将其应用于阻燃TPE中。MCPAPP/TPE的PHRR和THR相较于纯TPE分别降低了80.6%和31.3%,LOI值由19.0%提高至25.5%,UL-94等级由无等级提高至V-0级。在TPE/MCPAPP复合材料在135℃下老化14 d后,断裂伸长率达到66.5%,而纯TPE仅为22.2%,显著提高了TPE的抗老化性能。此外,双重包覆的MCPAPP对TPE的力学性能影响较小,拉伸性能比纯TPE仅降低了12.4%。

网状材料如金属有机框架材料(MOFs)、共价有机框架材料(COFs)和氢键有机框架材料(HOFs)具有比表面积大、结构多样、孔道形状以及孔表面可修饰等特点,吸引了许多阻燃领域的研究者^[78-81]。马祥伟等^[82]公布了一种PAPP/MOF复合材料及其制备方法:首先制备Cr-MOF包覆的PAPP颗粒,然后将其分散在乙醇中并加入聚乙烯吡咯烷酮表面活性剂,经超声分散后加入活化的Zr-MOF制备PAPP/MOF复合材料,具备优异的阻燃效果。武伟红等^[83]将一种共价有机框架COF包覆在PAPP上形成PAPP@COF杂化阻燃剂,并将其应用于阻燃EP中。与纯EP相比,仅添加2%质量分数的PAPP@COF可使EP的LOI值由23.7%提高至30.0%,UL 94由无等级提高至V-1级,PHRR和THR分别降低了37.3%和7.1%,表现出良好的阻燃作用。但COF包覆PAPP没有明显

改善其在EP中的分散性,PAPP@COF的添加使EP的拉伸性能降低了25.9%。

表4汇总了各种PAPP基杂化材料在聚合物材料中阻燃性能。微胶囊化改性通过选择合适壳材和包覆方式,有效提

升了PAPP的相容性、耐水性、力学性能、阻燃抑烟效果及抗老化等综合性能;但微胶囊化改性过程通常需要多个工艺步骤,操作过程复杂,生产周期长、成本高,难以实现大面积工业化生产。

表4 各种PAPP基杂化材料在聚合物材料中阻燃性能

Tab. 4 Flame-retardant performance of different PAPP-based hybrids in different polymer materials

Base Material	Flame-retardant filler	Addition amount/%	LOI/%	$\varphi_{\text{PHRR}}/\%$	$\varphi_{\text{THR}}/\%$	$\varphi_{\text{Rm}}/\%$	Ref.
TPE	MT@PAPP	32	28	78.5	29.4	15.0	[70]
TPE	PAPP@TA@Co-2-MIM	32	27	79.8	37.1	12.9	[72]
EP	PPAP@LDH@rGO	4	29.8	44.4	-1.2	/	[75]
TPE	MCPAPP	32	25.5	80.6	31.3	12.4	[77]
EP	PAPP@COF	2	30.0	37.4	7.1	25.9	[83]

2.4 化学改性

化学改性是通过化学反应直接改变材料分子链结构或引入新官能团,从而改变材料的分子结构或组成,是一种优化材料物理性能、化学性能或赋予新功能的技术手段^[84-86]。PAPP中含有多余的P—OH,通过引入取代基(如甲基、功能性官能团、小分子醇、金属盐)进行化学改性后,可以大幅降低PAPP的添加量,提高材料的热稳定性。

Xia等^[87]采用甲基膦酸、哌嗪及新戊二醇为原料,首先进行甲基膦酸和哌嗪成盐反应,然后再与新戊二醇共聚制备大分子阻燃剂PPMPNG,从结构上来看,PPMPNG是PAPP的一种衍生物。将其用于阻燃PE,与纯PE相比,添加23% PPMPNG使PE的LOI值由17.0%提高至25.6%,UL-94由无等级提高至V-0等级,PHRR和THR分别降低了65.0%和12.6%;热重测试下700℃的残炭率由0%提升至13.6%,高于理论值7.7%(PPMPNG单品在700℃下残炭率为33.7%),证明PPMPNG优异的阻燃成炭效果。王琢等^[88]利用含取代基的PAPP(H-PAPP)改善PLA的阻燃性能。与纯PLA相比,添加3%质量分数的H-PAPP使PLA的UL 94由无等级提高至V-0等级,LOI值由20.4%提高至27.3%。

徐尉^[89]公开了一种改性PAPP及其制备方法及应用:通过在反应釜中加入PAPP、小分子醇及催化剂制备小分子醇接枝改性的PAPP产品,将其与均聚PP以质量比(20~24):(76~80)的比例混合密炼,所得产物的阻燃等级达到UL 94 (1.6 mm)V-0等级。邵江斌等^[90]公开了一种金属离子改性聚磷酸哌嗪的制备方法及其应用,将哌嗪与预聚磷酸混合后加入金属氧化物或者金属氢氧化物,在真空和惰性气体下进行高温脱水后得到金属离子改性的聚磷酸哌嗪,在PP中添加17%时,阻燃测试达到UL 94 V-0等级,LOI值提高至38%。

PAPP化学改性方法能够有效解决PAPP自身的固有缺陷,且具备较高的阻燃效率,但受限于PAPP本身研究起步较晚——其最早由日本艾迪科株式会社于2017年实现产业化,目前关于PAPP的化学改性研究仍较为匮乏,深度开发与系统探究仍有待进一步推进。另外,化学改性工艺与成本门槛较高,往往需要多步反应制备,流程复杂,增加了产品成本,不利于规模化生产。

2.5 阻燃机理

综上所述,PAPP的分子结构由焦磷酸根与哌嗪环构成,其在高分子材料燃烧过程中的阻燃作用不是单一相态,而是同时作用于凝聚相与气相,因此,PAPP的阻燃机理可划分为凝聚相阻燃和气相阻燃两部分^[58,70,73-74],阻燃机理如图6所示。

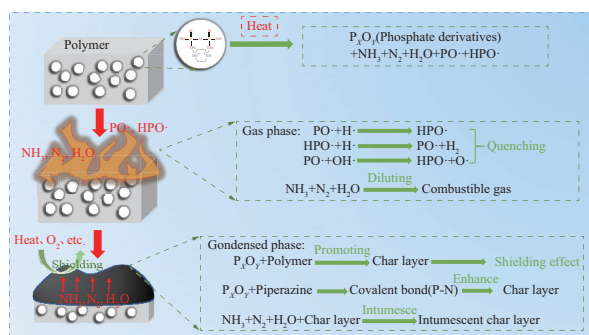


图6 PAPP复合材料阻燃机理示意图

Fig. 6 Schematic diagram of flame retardant mechanism of PAPP composite

凝聚相阻燃机理:高分子材料燃烧过程中,PAPP会在凝聚相发生系列反应,通过“成炭-固炭-膨炭”形成致密防护层,阻断燃烧链传递。(1)酸性物质催化成炭:PAPP中的焦磷酸受热脱水,生成聚磷酸和偏磷酸等酸性物质,这类酸性物质可以高效催化高分子材料碳氢链发生脱水、交联反应,促进炭层的形成。(2)P-N键强化稳定炭层:哌嗪环和上述酸性物质进一步反应,形成含P-N共价键的稳定炭层,隔绝外部可燃物的进入,充当保护屏障。(3)惰性气体助力膨炭:哌嗪环在高温下会释放惰性气体,促进炭层的膨胀,进一步降低热传导效率。

气相阻燃机理:PAPP通过可燃气体稀释与自由基淬灭双重作用,削弱燃烧反应程度。(1)PAPP受热时,哌嗪环会分解释放N₂、NH₃等不可燃气体,这些气体可以稀释燃烧区域的氧气浓度,降低可燃气体的浓度,从而抑制燃烧反应的进行。(2)PAPP分解过程中还会产生的PO·和HPO·等活性自由基,这类活性自由基可以捕获H·和OH·自由基,从而阻断燃烧链式反应的传递,减少热量释放及烟雾生成量。

3 结语

PAPP作为一类兼具高磷氮含量、高热稳定性与优异成炭性能的无卤膨胀型阻燃剂,精准契合当前阻燃行业向低烟、低毒、高效转型的发展趋势,在PP、PA6等高分子材料的阻燃改性中已展现出显著应用价值。经过多年研究与产业化推进,PAPP的制备技术已日趋成熟,形成了二磷酸哌嗪脱水法、低温焦磷酸法等多条工业化路线,其复配阻燃、微胶囊化改性、纳米复合等应用技术也逐步完善,为解决高分子材料的易燃隐患提供了有效方案。

然而,PAPP在实际应用与产业化发展中仍面临多重挑战:应用场景相对集中,当前市场需求主要依赖改性PP领域,在环氧树脂、热塑性弹性体等其他聚合物中的产业化应用尚处于起步阶段;自身性能存在固有短板,260~270℃的热分解温度限制了其在高温加工工程塑料中的适配性,且存在与高分子基材相容性不足、耐水性较差、易迁移结块等问题,仍需通过改性技术进一步优化;产业化进程与技术研发存在脱节,尽管国内PAPP产能持续增长,但受下游需求结构单一、卤系阻燃剂替代进程缓慢等因素影响,产量与消费量增长乏力,而微胶囊化改性、纳米复配等高效技术因工艺复杂、成本偏高,难以实现规模化推广。

针对PAPP目前面临的技术瓶颈,未来可从以下几个方面展开深入研究:

(1)探究PAPP复配新配方。开发高效、多功能复配剂,制备兼具阻燃、分散性等综合性能的复合材料,同时降低综合成本;通过原位红外、热重-质谱联用(TG-MS)等技术,解析PAPP与协效剂如氧化锌、次磷酸铝等分子作用机制,为配方设计提供理论支撑。

(2)突破低成本规模化制备技术瓶颈。针对纳米复配、微胶囊化改性等高效方案,简化工艺流程、降低生产成本,开发适配工业化生产的PAPP包覆技术与纳米分散技术,解决纳米材料团聚、包覆效率低等问题。同时,基于包覆壳层特性,将抗氧剂、导热材料等材料引入壳层,研发兼具阻燃、抗老化、导热等功能的PAPP复合材料,满足电子、建筑、交通等领域多样化的应用需求。

(3)开发PAPP改性新技术。通过硅烷偶联剂改性、化学接枝、超细加工等技术路径,构建一步法改性工艺,改善PAPP在分散性、耐水性等方面的不足。

(4)拓展PAPP产业化应用领域:加强PAPP在聚甲醛、热塑性聚酯等工程塑料中的适配性研究,通过微胶囊改性、优化加工工艺、化学改性等方法,提高PAPP分解温度,推动其从实验室研究走向产业化应用。

参考文献

- [1] XU Jie, et al. Chemical Engineering Journal, 2023, 451. DOI: 10.1016/j.ccej.2022.138566.
- [2] JIAO Delai, et al. 2023, 474. DOI: 10.1016/j.ccej.2023.145588.
- [3] ZHANG Junheng, et al. Chemical Engineering Journal, 2020, 381. DOI: 10.1016/j.ccej.2019.122719.
- [4] JIANG Ziwei, et al. RSC Advances, 2015, 5(107): 88 445 – 88 455.
- [5] WU Wanshou, et al. Chemical Engineering Journal, 2022, 429. DOI: 10.1016/j.ccej.2021.132121.
- [6] ZHANG Dongqiao, et al. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2018, 1: 177–184.
- [7] ZHAO Wenjing, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 145. DOI: 10.1016/j.compositesa.2021.106382.
- [8] JUNG Daeseung, et al. Chemical Engineering Journal, 2021, 424. DOI: 10.1016/j.ccej.2021.130484.
- [9] BEVINGTON Charles, et al. Scientific Data, 2022, 9(1): 295. DOI: 10.1038/s41597-022-01351-0.
- [10] ZHAN Yuanyuan, et al. Polymer Degradation and Stability, 2021, 191. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109684.
- [11] 金凤, 等. 工程塑料应用, 2020, 48(9): 155–159.
JIN Feng, et al. Engineering Plastics Application, 2020, 48(9): 155–159.
- [12] 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.
- [13] 陈程, 等. 现代塑料加工应用, 2022, 34(5): 1–4.
CHEN Cheng, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2022, 34(5): 1–4.
- [14] 刘晨曦, 等. 塑料工业, 2019, 47(11): 130–133.
LIU Chenxi, et al. China Plastics Industry, 2019, 47(11): 130–133.
- [15] 张振环, 等. 磷肥与复肥, 2022, 37(5): 16–18.
ZHANG Zhenhuan, et al. Phosphate & Compound Fertilizer, 2022, 37(5): 16–18.
- [16] 姜思雨, 等. 化学与粘合, 2023, 45(6): 499–503.
JIANG Siyu, et al. Chemistry and Adhesion, 2023, 45(6): 499–503.
- [17] 毛顿, 等. 生态产业科学与磷氟工程, 2025, 40(12): 32–37.
MAO Dun, et al. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40(12): 32–37.
- [18] 叶文, 等. 上海塑料, 2021, 49(1): 21–27.
YE Wen, et al. Shanghai Plastics, 2021, 49(1): 21–27.
- [19] 李永翔, 等. 一种高效制备焦磷酸哌嗪的方法及其装置: 202510705802.0[P]. 2025-08-22.
LI Yongxiang, et al. A method and apparatus for efficient preparation of pyrophosphonate piperazine: 202510705802.0[P]. 2025-08-22.
- [20] 刘川. 两种含磷—氮阻燃剂的制备及阻燃环氧树脂研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2017.
LIU Chuan. Preparation of two phosphorus-nitrogen flame retardants and study of flame-retardant epoxy resins[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2017.
- [21] XU Miaojun, et al. Chinese Journal of Polymer Science, 2018, 36(5): 655–664.
- [22] 唐海珊. 哌嗪类磷酸盐的合成及其在阻燃聚丙烯中的应用研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.
TANG Haishan. Preparation of piperazine phosphates and their

- application in flame-retardant polypropylene[D]. Shanghai: Donghua University, 2015.
- [23] CHEN Tao, et al. *Plastics, Rubber and Composites*, 2019, 48(4): 149–159.
- [24] 陈涛,等. CN201110124271.4[P].2014-12-24.
CHEN Tao, et al. CN 201110124271.4[P]. 2014-12-24.
- [25] 张秀芹,等. CN201511034334.1[P].2017-07-11.
ZHANG Xiuqin, et al. CN 201511034334.1[P].2017-07-11.
- [26] 万邦隆,等. 202111048752.1[P].2022-01-07.
WAN Banglong, et al. 202111048752.1[P].2022-01-07.
- [27] 颜泽培,等. *高分子材料科学与工程*, 2024, 40(11):50–59.
YAN Zepei, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2024, 40(11):50–59.
- [28] 马殿普,等. *工程塑料应用*, 2023, 51(4):133–138.
MA Dianpu, *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(4): 133–138.
- [29] REN Yuanlin, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 112: 225–233.
- [30] YUAN Zha, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 190. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2021.109639.
- [31] 曾倩,等. *工程塑料应用*, 2020, 48(2):114–118.
ZENG Qian, et al. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(2): 114–118.
- [32] 肖雄. *上海塑料*, 2018(4):15–21.
XIAO Xiong. *Shanghai Plastics*, 2018(4):15–21.
- [33] 刘梦茹,等. *过程工程学报*, 2023, 23(4):571–579.
LIU Mengru, et al. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2023, 23(4):571–579.
- [34] YUAN Zha, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 184. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2020.109477.
- [35] 刘洋,等. CN202111239160.8[P].2023-03-28.
LIU Yang, et al. CN202111239160.8[P].2023-03-28.
- [36] 陆忠海,等. *塑料科技*, 2024, 52(5):52–57.
LU Zhonghai, et al. *Plastics Science and Technology*, 2024, 52(5): 52–57.
- [37] WU Na, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 2009 (12):1 205–1 210.
- [38] LEWIN Menachem, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2003, 14(1):3–11.
- [39] CHEN Cheng, et al. *Polymer Testing*, 2023, 117. DOI: 10.1016/j.polymeresting.2022.107878.
- [40] NAGESWARA RAO Tentu, et al. *Nanomaterials*, 2019, 10(1):42.
- [41] LU Chengxiang, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 118(3):1 552–1 560.
- [42] CUI Quanqing, et al. *Composites Communications*, 2025, 53. DOI:10.1016/j.coco.2024.102195.
- [43] XIAO Xiong, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 125:175–185.
- [44] 孔垂杨,等. *塑料科技*, 2024, 52(10):70–74.
KONG Chuiyang, et al. *Plastics Science and Technology*, 2024, 52 (10):70–74.
- [45] 李金凤,等. *高分子通报*, 2022(1):46–55.
- LI Jinfeng, et al *Polymer Bulletin*, 2022(1):46–55.
- [46] GONG Kaili, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 237. DOI:10.1016/j.compositesb.2022.109862.
- [47] HAN Zhengde, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474. DOI:10.1016/j.cej.2023.145682.
- [48] YIN Sihao, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 464. DOI: 10.1016/j.cej.2023.142683.
- [49] WU Qiang, et al. *Carbon*, 2010, 48(6):1 799–1 806.
- [50] ZHOU Yifan, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399. DOI:10.1016/j.jhazmat.2020.123015.
- [51] 黄皓,等. [J]. *印染*, 2023, 49(4):39–43.
HUANG Hao, et al. *China Dyeing & Finishing*, 2023, 49(4): 39–43.
- [52] ZHAO Zhongguo, et al. *Polymer Composites*, 2023, 44(10): 6 379–6 392.
- [53] WANG Hao, et al. *Cellulose*, 2014, 21(3):1 803–1 812.
- [54] WANG Yiming, et al. *Colloid and Polymer Science*, 2023, 301 (12):1 529–1 537.
- [55] BAUHOFFER Wolfgang, et al. *Composites science and technology*, 2009, 69(10):1 486–1 498.
- [56] PARK Sunhoon, et al. *Nature communications*, 2019, 10(1). DOI: 10.1038/s41467-019-10514-4.
- [57] 张简,等. *塑料*, 2024, 53(5):7–13.
ZHANG Jian, et al. *Plastics*, 2024, 53(5):7–13.
- [58] LIU Wei, et al. *Chemosphere*, 2023, 314. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.137686.
- [59] LIU L, et al. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(9). DOI: 10.1002/adfm.202212124.
- [60] 马静,等. *材料工程*, 2023, 51(6):177–185.
MA Jing, et al. *Journal of Materials Engineering*, 2023, 51(6): 177–185.
- [61] WANG Bibo, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 113:96–109.
- [62] WU Kun, et al. *Journal of Macromolecular Science®*, Part A: Pure and Applied Chemistry, 2009, 46(8):837–846.
- [63] WANG Wen, et al. *Construction and Building Materials*, 2014, 65: 151–158.
- [64] 鞠鹏,等. CN202311083085.X[P].2023-11-28.
JU Peng, et al. CN 202311083085.X[P].2023-11-28.
- [65] 刘志鹏,等. CN202510223945.8[P].2025-05-30.
LIU Zhipeng, et al. CN202510223945.8[P].2025-05-30.
- [66] QIU Shuilai, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 402. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126212.
- [67] WANG Junling, et al. *Journal of hazardous materials*, 2018, 352: 36–46.
- [68] YUAN Bihe, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 100:106–117.
- [69] 鲍庆煌,等. CN202210729624.1[P].2024-02-13.
BAO Qinhuang, et al. CN 202210729624.1[P].2024-02-13.
- [70] ZHU Min, et al. *Journal of colloid and interface science*, 2024, 653:1 112–1 122.

- [71] YIN Zhenting, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 607:1 300–1 312.
- [72] CUI Quanqing, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 230. DOI:10.1016/j.polyimdegradstab.2024.111041.
- [73] BI Xue, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 482. DOI: 10.1016/j.cej.2024.148997.
- [74] PAN Yetang, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 199. DOI:10.1016/j.compositesb.2020.108265.
- [75] WANG Ruiping, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 287. DOI:10.1016/j.compositesb.2024.111870.
- [76] ZOU Yongkun, et al. *Composites Science and Technology*, 2020, 188. DOI:10.1016/j.compscitech.2019.107984.
- [77] ZHU Min, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023, 174. DOI:10.1016/j.compositesa.2023.107732.
- [78] 潘也唐, 等. *材料导报*, 1-24[2025-09-02]. <https://link.cnki.net/urlid/50.1078.TB.20250227.1652.006>.
PAN Yetang, et al. *Materials Reports*, 1-24[2025-09-02]. <https://link.cnki.net/urlid/50.1078.TB.20250227.1652.006>.
- [79] XIAO Yuling, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421. DOI:10.1016/j.cej.2020.127837.
- [80] WANG Zhifang, et al. *escience*, 2022, 2(3):311–318.
- [81] ZHOU Yifan, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481. DOI:10.1016/j.cej.2023.148409.
- [82] 马祥伟, 等. CN 202510814391.9[P]. 2025-08-15.
MA Xiangwei, et al. CN202510814391.9[P]. 2025-08-15.
- [83] 武伟红, 等. *中国塑料*, 2024, 38(8):88–93.
WU Weihong, et al. *China Plastics*, 2024, 38(8):88–93.
- [84] FIGUEIREDO Patricia, et al. *Progress in Materials Science*, 2018, 93:233–269.
- [85] REN Yuanlin, et al. *RSC advances*, 2018, 8(72):41 389–41 396.
- [86] LIU Kunling, et al. *Cellulose*, 2024, 31(5):3 243–3 258.
- [87] XIA Siyu, et al. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 134:632–640.
- [88] 王琢, 等. *高分子材料科学与工程*, 2025, 41(2):63–69.
WANG Zhuo, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2025, 41(2):63–69.
- [89] 徐尉. CN201910304018.3[P]. 2019-08-09.
XU Wei. CN201910304018.3[P]. 2019-08-09.
- [90] 邵江斌, 等. CN202110133306.4[P]. 2023-06-27.
SHAO Jiangbin, et al. CN202110133306.4[P]. 2023-06-27.

(上接第236页)

- [41] ZHAO Z, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 221. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.109023.
- [42] ZHANG X, et al. *Polymer Composites*, 2025. DOI: 10.1002/pc.70199.
- [43] YANG S, et al. *Acta Mechanica Sinica*, 2024, 40(3). DOI: 10.1007/s10409-023-23216-x.
- [44] ZHANG D, et al. *Materials & Design (1980–2015)*, 2014, 54: 315–322.
- [45] GOH W L, et al. *International Journal of Impact Engineering*, 2017, 109:419–426.
- [46] STRASSBURGER E, et al. *Defence Technology*, 2016, 12(3): 277–283.
- [47] XIE Y, et al. *Ceramics International*, 2022, 48(16):24 079–24 090.
- [48] LIU W, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 84:33–40.
- [49] 李英建, 等. *工程塑料应用*, 2025, 53(8):213–220.
LI Yingjian, et al. *Engineering Plastics Application*, 2025, 53(8): 213–220.
- [50] ZHANG C, et al. *Fibers and Polymers*, 2020, 21(12):2 873–2 887.
- [51] 张竹青, 等. *化工新型材料*, 2025, 53(6):235–240, 246.
ZHANG Zhuqing, et al. *New Chemical Materials*, 2025, 53(6): 235–240, 246.
- [52] JULLE I L, et al. *Defence Technology*, 2025, 47:292–303.
- [53] ZHAO Z, et al. *Journal of Materials Research and Technology*, 2025, 37:4 595–4 612.
- [54] 高玉波, 等. *振动与冲击*, 2019, 38(13):95–101.
GAO Yubo, et al. *Journal of Vibration and Shock*, 2019, 38(13): 95–101.
- [55] SEIFERT W, et al. *Defence Technology*, 2016, 12(2):188–200.
- [56] SHEN Y, et al. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 13:1 496–1 508.
- [57] GRUJICIC M, et al. *Materials & Design*, 2012, 41:380–393.
- [58] PRAKASH A, et al. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2013, 41:186–197.