

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.09.023

海泡石纤维和纳米二氧化硅协同阻燃环氧树脂

王奎¹, 李乾波², 张人旗¹, 李洲¹, 黄伟江¹, 田琴¹, 严伟¹

(1. 贵阳学院化学与材料工程学院, 贵阳 550005; 2. 贵州建设职业技术学院, 贵阳 551400)

摘要: 为改善环氧树脂 (EP) 的力学性能和阻燃性能, 通过调节加入无机填料海泡石纤维 (Sep) 和纳米 SiO₂ 的质量比制备 EP 阻燃复合材料。利用扫描电子显微镜、热重分析仪、锥形量热仪和万能试验机等对 EP 阻燃复合材料的性能进行分析和表征。研究结果显示, 单独添加 Sep 或纳米 SiO₂ 能改善 EP 阻燃复合材料的阻燃性能和力学性能, 但改善效果没有同时添加时明显。当 Sep 与纳米 SiO₂ 的质量比为 7 : 3 时, EP 阻燃复合材料的阻燃性能最佳, 垂直燃烧等级为 UL94 V-0 级, 极限氧指数为 30.3%, 最大热释放速率为 860.93 kW/m², 总热释放量为 130.10 MJ/m²; EP 阻燃复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量均达到最大值, 较纯 EP 分别提高了 22.42% 和 32.70%。Sep 和纳米 SiO₂ 无机填料能相互贯穿于 EP 基体中形成致密结构, 有效阻隔氧气和热量的交换, 从而实现 EP 阻燃复合材料阻燃性能和力学性能的同时提高。

关键词: 纳米二氧化硅; 海泡石纤维; 环氧树脂; 阻燃性能; 力学性能

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)09-0132-06

Sepiolite Fiber and Nano SiO₂ Synergistic Flame Retardant EP

Wang Kui¹, Li Qianbo², Zhang Renqi¹, Li Zhou¹, Huang Weijiang¹, Tian Qin¹, Yan Wei¹

(1. College of Chemistry and Materials Engineering, Guiyang University, Guiyang 550005, China;

2. Guizhou Polytechnic of Construction, Guiyang 551400, China)

Abstract : In order to improve the mechanical properties and flame retardant properties of epoxy resin (EP), EP flame retardant composites were prepared by adjusting the mass ratio of added inorganic fillers sepiolite fibers (Sep) and nano SiO₂. The properties of EP flame retardant composites were analyzed and characterized by scanning electron microscope, thermogravimetric analyzer, cone calorimeter and universal testing machine and so on. The results show that the addition of Sep and nano SiO₂ alone can improve the flame retardant properties and mechanical properties of the EP flame retardant composite, but the improvement effect is not obvious compared with the synergetic addition of Sep and nano SiO₂. When the mass ratio of Sep and nano SiO₂ is 7 : 3, the EP flame retardant performance of the composite is the best, the vertical combustion level is UL94 V-0, the limiting oxygen index is 30.3%, the maximum heat release rate is 860.93 kW/m², the total heat release is 130.10 MJ/m², and the tensile strength and tensile elastic modulus reach the maximum, which are increased by 22.42% and 32.70% compared with EP, respectively. The results indicate that Sep and nano SiO₂ can penetrate into the polymeric matrix to form a dense structure, which effectively obstacles the exchange of oxygen and heat, thereby achieving simultaneous improvement of flame retardant properties and mechanical properties of EP flame retardant composite.

Keywords : nano SiO₂; sepiolite fiber; epoxy resin; flame retardancy; mechanical property

环氧树脂 (EP) 是含有两个或两个以上环氧基团的一类聚合物的总称, 具有粘结力强、力学性能高和易加工等优点, 在航空航天、电子电器和运输等领域应用广泛。作为热固性树脂, 因其热稳定性和阻

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52063005), 贵州省优秀青年科技人才项目 (黔科合平台人才 [2021]5622), 贵州省“千”层次创新型人才项目 (黔人领发 [2020]04), 贵州省教育厅创新群体项目 (黔教合 KY 字 [2020]024), 贵州省普通高等学校青年科技人才成长项目 (黔教合 KY 字 [2019]085)

通信作者: 严伟, 博士, 教授, 主要从事有机 / 功能高分子材料的研究

收稿日期: 2022-07-01

引用格式: 王奎, 李乾波, 张人旗, 等. 海泡石纤维和纳米二氧化硅协同阻燃环氧树脂 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(9):132-137, 143.

Wang Kui, Li Qianbo, Zhang Renqi, et al. Sepiolite fiber and nano SiO₂ synergistic flame retardant EP[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(9):132-137, 143.

燃性不好,存在极限氧指数 (LOI) 较低、极易燃烧、脆性大等缺点,从而存在安全隐患。因而提高 EP 复合材料的阻燃性能具有重要意义^[1-4]。传统改善 EP 阻燃性能的策略主要有两种,一种是通过物理共混的方法直接加入阻燃剂,另一种是通过化学反应的方法在 EP 基体分子链上引入阻燃元素。目前,含磷、含溴阻燃剂存在制备工艺复杂和环境危害大等问题,因此需探索高效环保型阻燃剂。无机纳米粒子具有纳米尺度效应和光、电、磁、热、等优异性能,能有效改善聚合物复合材料的综合性能,在聚合物物理改性中占有重要的地位^[5-8]。

近年来,各向异性的海泡石纤维 (Sep) 备受关注,由于其表面含有大量的硅羟基,使得 Sep 在改善聚合物复合材料的热稳定性和阻燃性能等方面具有显著效果^[9-10]。研究表明,单根 Sep 的拉伸弹性模量平均可达到 10 GPa,较大长径比的 Sep 可用于聚合物力学性能的增强。在聚合物降解过程中, Sep 具有很强烈的催化作用,可提高炭层强度,形成厚度适当、空间结构良好的保护层,降低热释放速率并具有良好的抑烟效果。纳米 SiO₂ 在高温下具有较高的热稳定性, SiO₂ 与 EP 基体之间有较强的相互作用力, SiO₂ 被证明可以提高 EP 的阻燃性能和力学性能^[11-13]。

笔者基于各向异性 Sep 和各向同性纳米 SiO₂ 两种无机填料,研究两种无机填料质量比对 EP 阻燃性能和力学性能的影响。首先通过硅烷偶联剂对上述两种无机填料进行有机改性,将两种有机改性的无机填料按照一定 Sep/ 纳米 SiO₂ 质量比通过机械共混加入到 EP 基体中制备阻燃复合材料。采用扫描电子显微镜 (SEM) 对纳米无机填料和 EP 阻燃复合材料的残炭形貌进行表征,利用热重 (TG) 分析仪、LOI 仪、垂直燃烧仪、锥形量热仪和万能试验机对 EP 阻燃复合材料的阻燃性能和力学性能进行分析。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚 A 型 EP : E-51, 昆山久力美电子材料有限公司;

聚醚胺: D-230, 昆山久力美电子材料有限公司;

纳米 SiO₂ : VK-SP50, 纯度为 99.5%, 宣城晶瑞新材料有限公司;

Sep : 纯度为 99%, 河北易县海泡石开发有限公

司;

硅烷偶联剂: KH550, 南京辰工有机硅材料有限公司;

丙酮: 分析纯, 成都金山化学试剂有限公司;

乙醇、盐酸: 分析纯, 重庆川东化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

SEM : Quanta 250 FEG 型, 美国 FEI 公司;

TG 分析仪: 219 F3 型, 德国 Netzsch 仪器公司;

垂直燃烧仪: 50W 型, 南京江宁分析仪器有限公司;

LOI 仪: JF-3 型, 南京江宁分析仪器有限公司;

锥形量热仪: FTT 0007 型, 英国 FTT 公司;

微机控制电子万能试验机: CMT6104 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司;

塑料摆锤冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳市新三思计量技术有限公司。

1.3 无机填料的改性

无机填料的改性参照文献 [14] 的方法进行。详细步骤如下: 称取一定量的 Sep 或纳米 SiO₂, 用去离子水洗涤数次, 于 80℃ 干燥, 备用。称取适量干燥的 Sep 或纳米 SiO₂ 置于 500 mL 烧杯中, 加入盐酸 / 水混合溶剂 (体积比为 1 : 7), 混合均匀后静置 12 h, 得到酸化 Sep 或酸化纳米 SiO₂, 洗涤干燥, 备用。将硅烷偶联剂 KH550 加入乙醇 / 水混合溶剂 (体积比为 18 : 1) 中, 混合均匀后, 将 pH 值调为 4~6。将上述 KH550 溶液加入到酸化 Sep 或酸化纳米 SiO₂ 水溶液中, 80℃ 搅拌反应 3 h, 其中添加 KH550 的质量为 Sep 或纳米 SiO₂ 的质量的 8%。通过离心和纯化处理, 获得有机改性 Sep 或纳米 SiO₂, 干燥, 用于制备阻燃复合材料。

1.4 EP 阻燃复合材料制备

EP 阻燃复合材料配方见表 1, 以 EP 为 100 份计, 其中无机填料的添加总质量固定不变, 为 10 份, 为 EP 的 10%。

表 1 EP 阻燃复合材料配方

试样编号	EP	聚醚胺	Sep	份 纳米 SiO ₂
1 [#]	100	6	0	0
2 [#]	100	6	10	0
3 [#]	100	6	7	3
4 [#]	100	6	5	5
5 [#]	100	6	3	7
6 [#]	100	6	0	10

将改性 Sep 和改性纳米 SiO₂ 分散于丙酮中, 室温下超声分散 0.5 h 后加入 EP。利用磁力加热搅拌器在 80℃ 下搅拌 2 h, 待丙酮完全蒸出。降温至

50℃,然后加入 30 g 聚醚胺固化剂,搅拌,使其与 EP 均匀混合后,转移至真空干燥箱中,在 20℃下进行脱气处理,直到没有气泡产生。最后将脱气后的 EP 浇注到在 50℃预热好的模具中,置于恒温干燥箱中,先升温至 80℃预固化 1 h,再升温至 140℃固化 1 h。然后降到合适温度,取出模具中的样条,得到不同 Sep/ 纳米 SiO₂ 质量比的 EP 固化物样条。

1.5 性能测试与表征

SEM 分析:在电压为 20 kV 的真空条件下,用 SEM 对无机填料和 EP 阻燃复合材料试样的残炭形貌进行分析。

数码相机分析:用数码相机拍照 EP 阻燃复合材料试样的残炭形貌并分析。

TG 分析:采用 TG 分析仪对 EP 复合材料的热稳定性进行分析,升温速率为 20℃/min。

LOI 按照 ASTM D2863-2013 测试,样品尺寸为 100 mm×6.5 mm×4 mm。

UL94 垂直燃烧按照 ASTM D3801-2010 测试,样品尺寸为 130 mm×13 mm×4 mm。

锥形量热按照 ASTM E1354-2015 测试,样品尺寸为 100 mm×100 mm×4 mm。

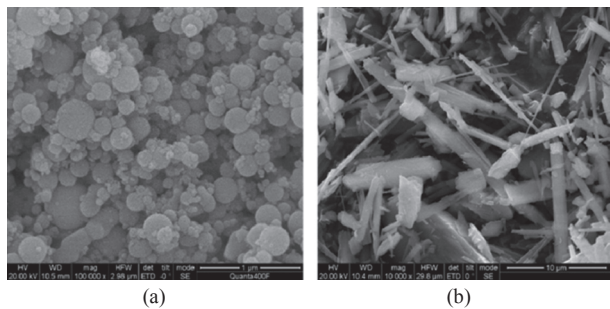
拉伸性能按照 GB/T 1040-2006 测试,样品尺寸为 110 mm×10 mm×4 mm,拉伸速率为 50 mm/min。

冲击强度按照 GB/T 1843-2008 测试,样品尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm,摆锤能量为 2.75 J。

2 结果与讨论

2.1 无机填料的形貌分析

无机填料改性后的 SEM 照片如图 1 所示。



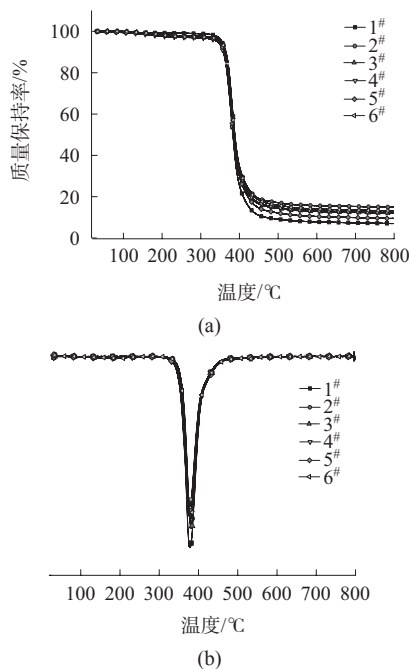
a—纳米 SiO₂; b—Sep

图 1 无机填料改性后的 SEM 照片

从图 1a 可以看出,纳米 SiO₂ 的外观呈球状,直径约 100 nm,粒径分布不均匀,含有少量超细二氧化硅。从图 1b 可以看出, Sep 的外观呈棒状,形状分布不均匀,长度为 10 μm 左右,直径不到 1 μm,此外, Sep 中含有少量块状结构。

2.2 EP 阻燃复合材料的热稳定性

图 2 为 EP 阻燃复合材料在氮气气氛下的 TG 和微商热重 (DTG) 曲线,相应的 TG 和 DTG 数据见表 2。从图 2 和表 2 可以看出,纯 EP (1[#] 试样) 的 $T_{5\%}$ 为 355.1℃, $T_{\max}$ 为 378.3℃。添加无机填料后,EP 阻燃复合材料的 $T_{5\%}$ 有不同程度的下降,而 $T_{\max}$ 有所变化,但变化不大,2[#],3[#] 和 5[#] 的 $T_{\max}$ 比纯 EP 有所提高。 $T_{5\%}$ 降低,利于在复合材料表面快速形成炭层,对复合材料的热传递和氧交换起到阻隔作用,从而增加残炭率。1[#]~6[#] EP 阻燃复合材料在 800℃时的残炭率分别为 6.99%,14.95%,12.05%,12.23%,10.34%,13.17%,添加无机填料后,其残炭率均有不同程度增加。上述研究结果表明, Sep 和纳米 SiO₂ 能促进凝聚相中残留炭的形成,有助于提高复合材料的阻燃性能。



a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图 2 EP 阻燃复合材料的 TG 曲线和 DTG 曲线

表 2 EP 阻燃复合材料的 TG 和 DTG 数据

试样编号	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	800℃时的残炭率/%
1 [#]	355.1	378.3	6.99
2 [#]	353.0	381.3	14.95
3 [#]	353.6	381.2	12.05
4 [#]	352.5	378.0	12.23
5 [#]	349.1	379.7	10.34
6 [#]	347.6	378.0	13.17

注: $T_{5\%}$ 为初始分解温度, $T_{\max}$ 为最大分解速率对应分解温度。

2.3 EP 复合材料的阻燃性能

表 3 为 EP 阻燃复合材料的 UL94 垂直燃烧测试 results 和 LOI。

表3 EP 阻燃复合材料的 UL94 垂直燃烧测试结果和 LOI

试样编号	UL94 垂直燃烧测试结果		LOI/%
	是否有熔滴	等级	
1 [#]	否	无	21.8
2 [#]	否	V-0	28.7
3 [#]	否	V-0	30.3
4 [#]	否	V-0	29.8
5 [#]	否	V-0	29.5
6 [#]	否	V-0	29.2

从表3可以看出,纯EP(1[#]试样)的LOI为21.8%,UL94垂直燃烧测试结果没有级别。添加无机填料后,EP阻燃复合材料的UL94垂直燃烧等级均达到V-0级。加入10份无机填料后,EP阻燃复合材料的LOI均高于28%。单独加Sep的2[#]试样的LOI为28.7%,单独加纳米SiO₂的6[#]试样的LOI为29.2%,单独加Sep或纳米SiO₂的EP阻燃复合材料的LOI均小于同时加Sep和纳米SiO₂的EP阻燃复合材料的LOI。其中3[#]试样,即Sep/纳米SiO₂质量比为7:3时,LOI达到30.3%,为最大值,而Sep/纳米SiO₂质量比为5:5和3:7时,对应的LOI分别为29.8%和29.5%。结果表明,EP和无机填料之间具有良好的界面相容性,添加Sep和纳米SiO₂有助于改善EP的阻燃性能,且存在最佳的Sep/纳米SiO₂质量比。

图3为EP阻燃复合材料的热释放速率(HRR)和总热释放量(THR)曲线,表4为锥形量热数据。

从图3和表4可以看出,在EP中单独添加10

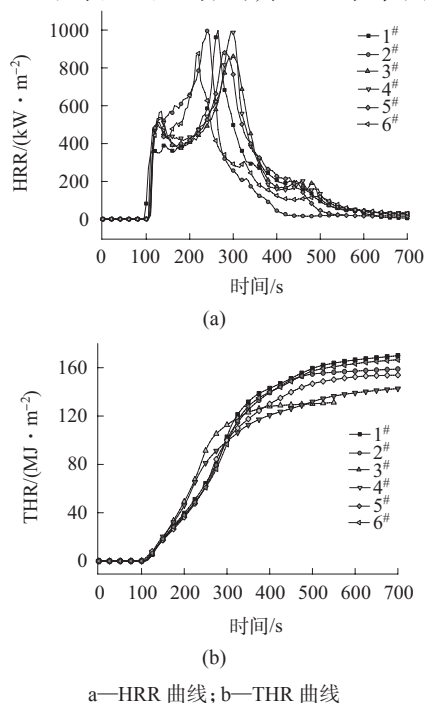


图3 EP 阻燃复合材料的 HRR 曲线和 THR 曲线

表4 EP 阻燃复合材料的锥形量热测试数据

试样编号	TTI/s	PHRR/(kW·m ⁻²)	T _{PHRR} /s	THR/(MJ·m ⁻²)
1 [#]	103	997.45	265	169.81
2 [#]	115	995.62	240	157.15
3 [#]	116	860.93	300	130.10
4 [#]	113	992.48	295	143.38
5 [#]	116	880.27	280	153.90
6 [#]	111	876.58	220	167.68

注:TTI表示点燃时间,PHRR表示最大热释放速率,T_{PHRR}表示达到热释放速率峰值的时间,THR表示总热释放量。

份Sep或10份纳米SiO₂后,EP阻燃复合材料(2[#]和6[#]试样)的PHRR与THR分别为995.62 kW/m²,157.15 MJ/m²和876.58 kW/m²,167.68 MJ/m²,与纯EP(1[#]试样)相比,EP阻燃复合材料的PHRR与THR都降低。但是T_{PHRR}均小于纯EP的T_{PHRR},使得复合材料的阻燃性能提高不明显。其原因可能是单独添加Sep或纳米SiO₂在EP基体中容易分散不均,形成团聚现象。纯EP(1[#]试样)的TTI为103 s,加入Sep和纳米SiO₂后,EP阻燃复合材料(3[#]~5[#]试样)的TTI为113~116 s,TTI延长;EP阻燃复合材料(3[#]~5[#]试样)的PHRR和THR明显低于纯EP(1[#]试样),且THR低于单独添加Sep或纳米SiO₂时的EP阻燃复合材料(2[#],6[#]试样),同时T_{PHRR}增大。其中在EP中添加Sep/纳米SiO₂的最佳质量比为7:3,制备的EP阻燃复合材料(3[#]试样)与纯EP(1[#]试样)相比,PHRR从997.45 kW/m²下降到860.93 kW/m²,THR从169.81 MJ/m²下降到130.10 MJ/m²,T_{PHRR}达到300 s。上述研究结果表明,Sep和纳米SiO₂对EP阻燃有协同作用,且添加Sep/纳米SiO₂的最佳质量比为7:3。Sep和纳米SiO₂的协同作用,相互贯穿,增加无机填料与EP相容性的同时,使得EP阻燃复合材料更加致密,更难以燃烧。

2.4 EP 复合材料的残炭形貌

图4为经锥形量热仪测试后EP阻燃复合材料试样残炭的数码相机照片。

从图4可以看出,纯EP(1[#]试样)燃烧后几乎被燃烧殆尽,残炭量较少,说明纯EP的阻燃性能较差。相比纯EP(1[#]试样),单独添加Sep后的EP阻燃复合材料(2[#]试样)的燃烧后的残炭量相对增多,炭层较为致密,残炭表面颜色偏黑。单独添加纳米SiO₂后的EP阻燃复合材料(6[#]试样)燃烧后的残炭量也有所增加,但炭层有一定破损,残炭表面颜色偏白。加入不同质量比Sep/纳米SiO₂后的EP阻

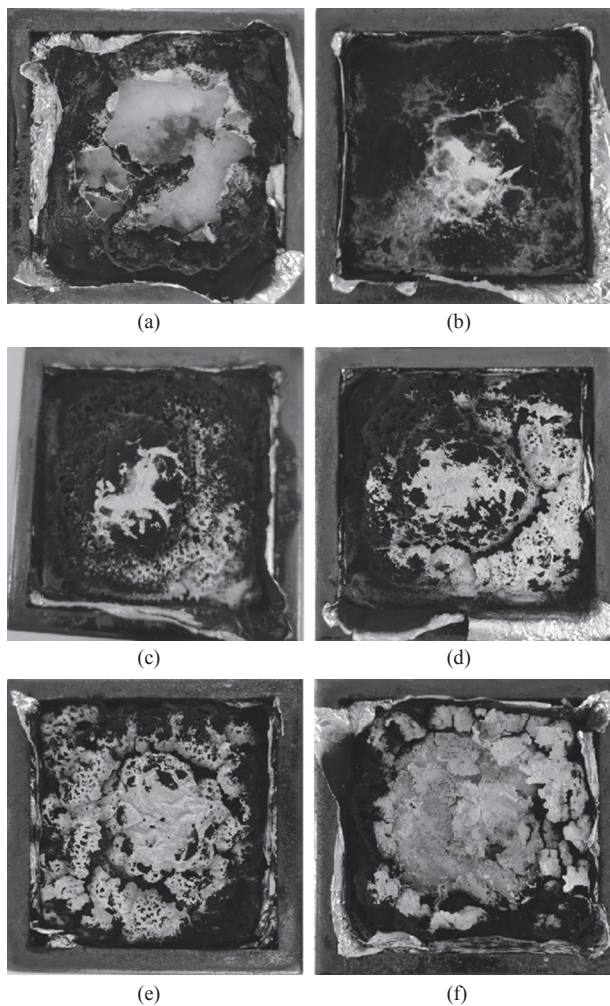
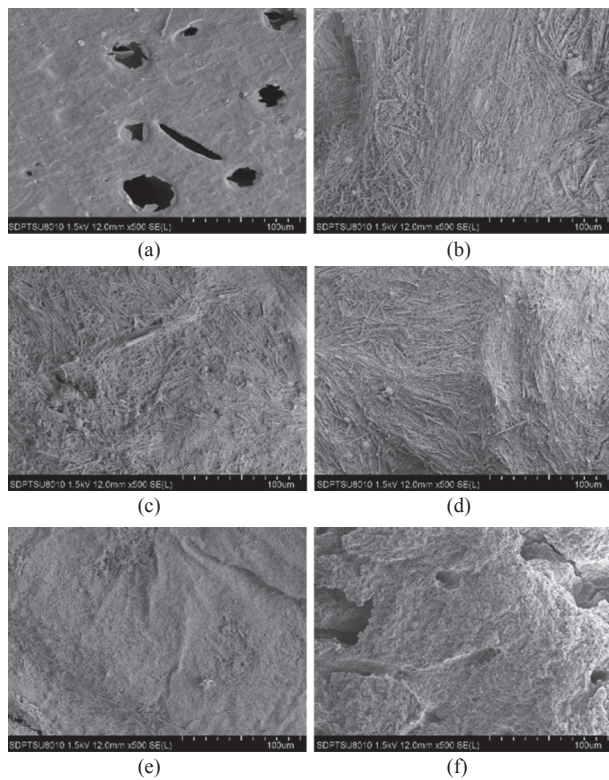


图4 经锥形量热仪测试后 EP 阻燃复合材料试样残炭的数码相机照片

燃复合材料燃烧后,其形貌相对比较完整,炭层更加致密,残炭量增加明显。样品表面随着 Sep 和纳米 SiO_2 的同时加入,呈现黑白相间的形貌。

图5为经锥形量热仪测试后 EP 阻燃复合材料试样残炭的 SEM 照片。

由图5可以看出,纯 EP (1# 试样) 的残炭表面出现较多的孔洞,残炭较薄、易碎。单独添加 Sep 后的 EP 阻燃复合材料 (2# 试样) 的残炭表面较致密, Sep 交织在聚合物基体中。单独添加纳米 SiO_2 后的 EP 阻燃复合材料 (6# 试样) 残炭表面致密性高、孔洞较少,残炭表面比较粗糙。加入不同质量比 Sep/ 纳米 SiO_2 后的 EP 阻燃复合材料残炭表面几乎看不见孔洞,残炭相对致密、完整且平整, Sep 和纳米 SiO_2 交织在一起,形成比较致密的保护屏障。上述 EP 阻燃复合材料残炭的光学照片和 SEM 照片与其阻燃性能的数据结果相吻合,无机填料能有效



a—1# ; b—2# ; c—3# ; d—4# ; e—5# ; f—6#

图5 经锥形量热仪测试后 EP 阻燃复合材料试样残炭的 SEM 照片限制 EP 分子链的移动,致密的残炭结构在 EP 燃烧过程中起到了屏障作用,能够有效地降低复合材料与外界的氧气和热量交换,从而提高了复合材料的阻燃性能^[15-16]。

2.5 EP 复合材料的力学性能

图6为 EP 阻燃复合材料的应力-应变曲线,表5为力学性能测试数据。

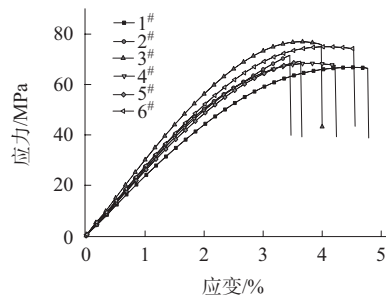


图6 EP 阻燃复合材料的应力-应变曲线

表5 EP 阻燃复合材料的力学性能测试数据

试样编号	拉伸强度 / MPa	拉伸弹性模量 / GPa	冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	断裂伸长率 / %
1#	62.89	2.66	0.86	3.84
2#	71.57	3.19	1.06	3.00
3#	76.99	3.53	1.12	3.46
4#	68.39	3.14	1.23	3.67
5#	67.05	3.20	0.97	2.58
6#	65.83	3.34	0.93	2.26

从图6和表5可以看出,单独添加 Sep 或纳米 SiO₂ 的 EP 阻燃复合材料(2[#],6[#] 试样)的拉伸强度、拉伸弹性模量和冲击强度都有所提高,但断裂伸长率降低明显。相比于纯 EP(1[#] 试样),2[#] 试样的拉伸强度、拉伸弹性模量和冲击强度分别提高了 13.80%,19.92% 和 23.26%,6[#] 试样分别提高 4.67%,25.56% 和 8.14%,而 2[#],6[#] 试样的断裂伸长率分别降低 21.88% 和 41.15%。将 Sep 和纳米 SiO₂ 按一定质量比混合加入 EP 中,制备的 EP 阻燃复合材料(3[#],4[#],5[#] 试样)的综合力学性能改善明显,3[#] 试样的拉伸强度和拉伸弹性模量均达到最大值。相比于纯 EP(1[#] 试样),3[#] 试样的拉伸强度、拉伸弹性模量和冲击强度分别提高了 22.42%,32.70% 和 30.23%。此外,断裂伸长率下降幅度减小,其中 3[#] 试样的断裂伸长率只降低 9.90%,4[#] 试样降低 4.43%。相比于单独添加 Sep 或纳米 SiO₂, Sep 和纳米 SiO₂ 的混合加入,能更好地改善 EP 与无机填料的界面相容性,无机填料混合穿插于聚合物基体中,使得复合材料的结构更加致密,从而能在更好提高复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量和冲击强度的同时,使得复合材料的断裂伸长率下降幅度减小。

3 结论

(1) 单独添加 Sep 或纳米 SiO₂ 能改善 EP 阻燃复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量和冲击强度,但断裂伸长率降低明显;将 Sep 和纳米 SiO₂ 按一定质量比混合加入能明显改善 EP 阻燃复合材料的综合力学性能。

(2) 单独添加 Sep 或纳米 SiO₂ 能改善 EP 阻燃复合材料的阻燃性能,但改善效果没有将 Sep 和纳米 SiO₂ 混合加入明显。在 EP 阻燃复合材料中,无机填料的引入促进基体表面形成致密炭层,减缓了氧气和热量的交换,从而提高了 EP 阻燃复合材料的阻燃性能。

(3) 改善 EP 阻燃复合材料力学性能和阻燃性能的 Sep 和纳米 SiO₂ 最佳质量比为 7:3, Sep 和纳米 SiO₂ 的混合加入,可以改善无机填料与 EP 的界面相容性,不同形状无机填料贯穿于 EP 基体中形成致密结构,有效阻隔氧气和热量的交换。

参考文献

[1] 陈学习,万梅,周旋,等. 固体超强酸与蒙脱土改性聚磷酸铵协同阻燃环氧树脂[J]. 高分子材料科学与工程,2021,37(4):49-55,62. Chen Xuexi, Wan Mei, Zhou Xuan, et al. Synergistic flame retardant of epoxy resin composites based on solid super acid and mont-

morillonite modified ammonium polyphosphate[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(4):49-55, 62.

[2] 潘健,贾丽霞,刘瑞. 含磷阻燃剂协同效应的研究进展[J]. 印染助剂, 2021, 38(6):6-13. Pan Jian, Jia Lixia, Liu Rui. Research progress on synergistic effect of phosphorus-containing flame retardant[J]. Textile Auxiliaries, 2021, 38(6):6-13.

[3] 李占齐,陈帅,付长清,等. 生物基阻燃型环氧树脂的研究进展[J]. 中国涂料, 2021, 36(11):5-9. Li Zhanqi, Chen Shuai, Fu Changqing, et al. Progress in research on bio-based flame-retardant epoxy resin[J]. China Coatings, 2021, 36(11):5-9.

[4] Rad E R, Vahabi H, de Anda A R, et al. Bio-epoxy resins with inherent flame retardancy[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 135: 608-612.

[5] 刘全义,刘传邦,彭晓亮,等. 新型有机-无机阻燃环氧树脂的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2021, 49(10):37-41, 119. Liu Quanyi, Liu Chuanbang, Peng Xiaoliang, et al. Study on preparation and properties of new organic-inorganic flame retardant epoxy resin[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(10):37-41, 119.

[6] 唐巧林,赵雨,张凯鑫,等. 自制高效无卤含磷阻燃剂阻燃环氧树脂研究[J]. 中国塑料, 2021, 35(11):111-119. Tang Qiaolin, Zhao Yu, Zhang Kaixin, et al. Study on self-made high efficiency halogen-free phosphorus-containing flame-retardant epoxy resin[J]. China Plastics, 2021, 35(11):111-119.

[7] 黄伟江,田丽倩,严伟,等. 无机粒子协效阻燃环氧树脂的研究进展[J]. 热固性树脂, 2022, 37(2):62-70. Huang Weijiang, Tian Liqian, Yan Wei, et al. Research progress of inorganic particle synergistic flame-retardant epoxy resin[J]. Thermosetting Resin, 2022, 37(2):62-70.

[8] Vahabi H, Saeb M R, Formela K, et al. Flame retardant epoxy/halloysite nanotubes nanocomposite coatings:exploring low-concentration threshold for flammability compared to expandable graphite as superior fire retardant[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 119: 8-14.

[9] Zhan Zhaoshun, Xu Miaojun, Li Bin. Synergistic effects of sepiolite on the flame retardant properties and thermal degradation behaviors of polyamide 66/aluminum diethylphosphinate composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 117:66-74.

[10] 周颖,姚勇,王杰,等. 聚合物/海泡石复合材料研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2017, 29(3):53-56. Zhou yin, Yao Yong, Wang Jie, et al. Research progress of polymer/sepiolite composites[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2017, 29(3):53-56.

[11] Peng Hongyun, Wang Dong, Li Min, et al. Ultra-small SiO₂ nanospheres self-pollinated on flower-like MoS₂ for simultaneously

- [36] Zhang X, et al. SN Applied Sciences, 2019, 1(11). DOI:10.1007/s42452-019-1505-1.
- [37] Sun J H, et al. Polymer, 2020, 210. DOI:10.1016/j.polymer.2020.122994.
- [38] Fan S, et al. Polymer Degradation and Stability, 2020, 173. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109080.
- [39] 张电子,等. 工程塑料应用, 2021, 49(7):1-7.
Zhang Dianzi, et al. Engineering Plastics Application, 2021, 49(7): 1-7.
- [40] Song L, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(22). DOI:10.1002/APP.48753.
- [41] Lang F, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(31). DOI:10.1002/app.50750.
- [42] Seo Y P, et al. ACS Omega, 2018, 3(12):16 549-16 555.
- [43] Salehiyan R, et al. ACS Omega, 2019, 4(5):9 569-9 582.
- [44] Simonetti P, et al. Composites Part B:Engineering, 2019, 178. DOI:10.1016/j.compositesb.2019.107470.
- [45] 闫东广,等. CN202010157520.9[P]. 2020-03-09.
Yan Dongguang, et al. CN202010157520.9[P]. 2020-03-09.
- [46] 刘霖靖,等. 塑料, 2021, 50(4):118-122, 128.
Liu Linjing, et al. Plastics, 2021, 50(4): 118-122, 128.
- [47] 李双庆,等. 工程塑料应用, 2020, 48(2):132-138.
Li Shuangqing, et al. Engineering Plastics Application, 2020, 48(2):132-138.
- [48] Kolibaba T J, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2021, 306(9). DOI:10.1002/mame.202100245.

=====

(上接第 137 页)

- reinforcing mechanical, thermal and flame-retardant properties of polyacrylonitrile fiber[J]. Composites Part B:Engineering, 2019, 174. DOI:10.1016/j.compositesb.2019.107037.
- [12] Liu Yingling, Hsu C Y, Wei Wenlung, et al. Preparation and thermal properties of epoxy-silica nanocomposites from nanoscale colloidal silica[J]. Polymer, 2003, 44:5 159-5 167.
- [13] Wang Kui, Liu Hang, Wang Chong, et al. Flame-retardant performance of epoxy resin composites with SiO₂ nanoparticles and phenethyl-bridged DOPO derivative[J]. ACS Omega, 2021, 6:666-674.
- [14] 王奎,李乾波,王冲,等. 纳米二氧化硅阻燃环氧树脂研究 [J]. 塑料科技, 2021, 49(8):43-46.
Wang Kui, Li Qianbo, Wang Chong, et al. Research of organic SiO₂ nanoparticles on flame retardancy of epoxy resin[J]. Plastics Science and Technology, 2021, 49(8):43-46.
- [15] Zhang Qiaoran, Li Zhiwei, Li Xiaohong, et al. Zinc ferrite nanoparticle decorated boron nitride nanosheet:preparation, magnetic field arrangement, and flame retardancy[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356:680-692.
- [16] Kalali E N, Wang Xin, Wang Deyi. Functionalized layered double hydroxide-based epoxy nanocomposites with improved flame retardancy and mechanical properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3:6 819-6 826.