

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.11.023

# 海泡石和 APP 对 PP/WF 复合材料的阻燃抑烟作用

李歆<sup>1,2</sup>, 贺茂勇<sup>1</sup>, 李凯<sup>2</sup>, 柴洪飞<sup>1</sup>, 胡志勇<sup>2</sup>

(1. 太原工业学院材料工程系, 太原 030008; 2. 中北大学化学工程与技术学院, 国家级化工综合实验教学示范中心, 太原 030051)

**摘要:** 将海泡石 (SEP) 和聚磷酸铵 (APP) 添加到聚丙烯 / 木粉 (PP/WF) 复合材料中, 考察了 SEP 和 APP 对该体系阻燃抑烟性能的影响。结果表明, 当 SEP 与 APP 的质量比为 1 : 9, 阻燃剂总质量分数为 20% 时, 复合材料的极限氧指数达到 27.2%; 锥形量热测试发现, 相比纯 PP/WF 复合材料的热释放速率峰值和总热释放量分别降低了 49.3% 和 28.6%, 总烟释放量降低了 60.3%, 且一氧化碳平均产率随着 SEP 含量的增加而降低; 热重分析表明, 加入 SEP 明显提高了复合材料的热稳定性, 高温时的残炭率显著增加; 扫描电子显微镜测试结果显示, SEP 的引入对膨胀炭层起到支撑作用, 使得炭层稳定性进一步提高。此外, 加入 SEP 使得复合材料的拉伸强度有所增加, 但缺口冲击强度略有下降。

**关键词:** 海泡石; 聚磷酸铵; 木塑复合材料; 阻燃; 抑烟

**中图分类号:** TQ322.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)11-0128-06

## Effects of Sepiolite and APP on PP/WF Composites Flame-Retardation and Smoke Suppression

Li Xin<sup>1,2</sup>, He Maoyong<sup>1</sup>, Li Kai<sup>2</sup>, Chai Hongfei<sup>1</sup>, Hu Zhiyong<sup>2</sup>

(1. Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, Center for Experimental Chemical Engineering Comprehensive Education, Taiyuan 030051, China)

**Abstract :** Sepiolite (SEP) and ammonium polyphosphate (APP) were added to polypropylene / wood powder (PP / WF) composites, and the flame retardancy and smoke suppression of SEP and APP were investigated. When the weight ratio of SEP and APP is 1 : 9 and the total mass fraction is 20%, the limiting oxygen index of the composite can reach up to 27.2%. The cone calorimetry test shows that the peak heat release rate and total heat release decrease by 49.3% and 28.6% respectively, and the total smoke emission decreases by 60.3% compared with the pure PP / WF composite. Then the average yield of carbon monoxide decreases as the content of SEP increases. The thermogravimetric analysis shows that SEP improves the thermal stability of the composites, and the char residue rate at high temperature increases obviously. Scanning electron microscopy results show that the introduction of SEP supports the expanded char layer, which further improves the stability of the char layer. In addition, SEP increases the tensile strength of the composites and slightly reduces the notch impact strength.

**Keywords :** sepiolite ; ammonium polyphosphate ; wood plastic composites ; flame retardant ; smoke suppression

木塑复合材料是由木粉和塑料加工制备而成的一种绿色、环保型材料,具有力学性能好、可循环使用及成本低等优势,被广泛应用于建筑材料、室内装饰、包装运输和文化体育等领域<sup>[1]</sup>。然而,木塑复合材料中的木质材料和塑料都是易燃物质,燃烧产生的烟易造成人员伤亡,从而限制了其在更多领域的应用<sup>[2]</sup>。随着人们对木塑复合材料的需求日益增

加,开发安全环保的 WPC 阻燃体系具有重要意义。

海泡石 (SEP) 是一种天然含水富镁纤维状硅酸盐粘土矿物,收缩率低,可塑性好,且具有良好的热稳定性和吸附性<sup>[3]</sup>。由于 SEP 来源广泛、价格低廉且无毒,因而被广泛应用于阻燃聚烯烃<sup>[4-5]</sup>、聚乳酸<sup>[6-7]</sup>、聚酰胺<sup>[8]</sup>、聚氨酯<sup>[9]</sup>、聚甲基丙烯酸甲酯<sup>[10]</sup>、环氧树脂<sup>[11]</sup>及乙烯-乙酸乙烯酯共聚物<sup>[12]</sup>等高分子

**基金项目:** 山西省“1331 工程”重点学科建设计划项目

**通讯作者:** 李歆, 讲师, 博士, 主要从事阻燃高分子材料的研究 E-mail : lixin428@126.com

**收稿日期:** 2019-09-20

**引用格式:** 李歆, 贺茂勇, 李凯, 等. 海泡石和 APP 对 PP/WF 复合材料的阻燃抑烟作用 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(11) : 128-133.

Li Xin, He Maoyong, Li Kai, et al. Effects of sepiolite and APP on PP / WF composites flame-retardation and smoke suppression[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(11) : 128-133.

材料中。E. Kaynak<sup>[13]</sup>等在聚磷酸铵 (APP) 膨胀阻燃 PP 体系中仅加入 0.5% 的 SEP,即可使复合材料的极限氧指数 (LOI) 达到 32.2%,热释放速率峰值显著降低。陈旬等<sup>[14]</sup>将改性 SEP 与 APP 复配用于处理木材,使得木材的总热释放量和总烟释放量分别降低了 44.75% 和 84.42%,同时一氧化碳平均产率显著降低。冯斯宇等<sup>[15]</sup>将 SEP 和 APP (质量比为 1:2) 添加到聚氯乙烯/竹粉复合材料中,使得热释放速率峰值和总烟释放量分别降低了 42.8% 和 12.2%,表现出良好的协同阻燃抑烟效果,同时复合材料的力学性能有所提高。

根据已有文献,将 SEP 作为阻燃剂或阻燃协效剂应用到聚合物材料中,在降低生产成本、减少污染的同时,能够达到良好的阻燃抑烟效果,极具实用价值。基于此,笔者将 APP 与 SEP 复配用于阻燃 PP/杨木粉 (WF) 复合材料中,用 LOI 测试仪、锥形量热仪 (CONE) 考察了 APP 和 SEP 用量对其燃烧特性的影响,用热重 (TG) 分析仪探讨了两种阻燃剂对复合材料热解行为的影响,用扫描电子显微镜 (SEM) 对复合材料燃烧后残炭物微观形貌进行分析表征,在此基础上探讨了协同阻燃抑烟机理。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

PP:工业级,中国石油化工股份有限公司茂名分公司;

WF:粒径 180  $\mu\text{m}$ ,石家庄天源矿业有限公司;

马来酸酐接枝 PP (PP-g-MAH):2206,东莞市康锦新材料科技有限公司;

SEP:工业级,石家庄雨馨建筑材料有限公司;

APP:TY-423,聚合度 $\geq 1000$ ,山东优索化工科技有限公司;

抗氧剂:1010,东莞市山一塑化有限公司;

液体石蜡:分析纯,天津市光复精细化工研究所。

### 1.2 主要仪器与设备

转矩流变仪:XSS-300 型,上海科创橡塑机械设备有限公司;

平板硫化机:BP-8170-A 型,东莞市宝品精密仪器有限公司;

LOI 测试仪:SC-OL 型,高铁检测仪器(东莞)有限公司;

CONE:FTT-0242 型,英国 FTT 公司;

TG 分析仪:STA449F5 型,德国耐驰仪器有限公司;

SEM:JSM-7200F 型,日本电子株式会社;

缺口制样机:GOYJ25-3 型,浙江佳雪微特电机集团有限公司;

冲击试验机:GT-7045-MDL 型,高铁检测仪器(东莞)有限公司;

拉伸试验机:TCS-2000 型,高铁检测仪器(东莞)有限公司。

### 1.3 PP/WF 复合材料的制备

将 PP, WF, PP-g-MAH, SEP 和 APP 原料在 105℃ 下于真空干燥箱中干燥 8 h,以除去水分。按表 1 配方称料,预混后加到转矩流变仪中,于 170℃ 下混炼 7 min。然后用平板硫化机在 180℃ 下热压 6 min,随后冷压至室温。用型材切割机制成标准尺寸样条用于性能测试。

表 1 PP/WF 复合材料的配方

| 样品<br>编号 | PP | PP-g-MAH | WF | SEP | APP | 液体石蜡 | 抗氧剂 |
|----------|----|----------|----|-----|-----|------|-----|
| WPC      | 56 | 7        | 34 |     |     | 2    | 1   |
| WPC1     | 44 | 7        | 26 | 20  |     | 2    | 1   |
| WPC2     | 44 | 7        | 26 |     | 20  | 2    | 1   |
| WPC3     | 44 | 7        | 26 | 2   | 18  | 2    | 1   |
| WPC4     | 44 | 7        | 26 | 4   | 16  | 2    | 1   |
| WPC5     | 44 | 7        | 26 | 6   | 14  | 2    | 1   |

### 1.4 性能测试及表征

LOI 测试:按照 ASTM D-2863-2000 测试,样条尺寸为 130 mm $\times$ 6.5 mm $\times$ 3 mm。

CONE 测试:按照 ISO5660-1-2002 测试,样品尺寸为 100 mm $\times$ 100 mm $\times$ 4 mm,热通量为 50 kW/m<sup>2</sup>。

TG 测试:测试温度范围从室温~800℃,升温速率为 10℃/min,保护气为氩气,流速为 20 mL/min。

SEM 测试:样品置于导电胶上,经喷金处理后测试,加速电压为 7 kV。

力学性能测试:按照 GB/T 1040-2008 测试拉伸强度;按照 GB/T 1043.1-2008 测试缺口冲击强度,缺口为 V 型缺口,缺口深度为 2 mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 LOI 分析

PP/WF 复合材料的 LOI 测试结果列于表 2。

从表 2 可以看出,纯 PP/WF 复合材料 (WPC 样品) 为易燃材料,其 LOI 仅为 21.2%。单独加入 20% 的 SEP 使得复合材料 (WPC1 样品) 的 LOI 略有增加,但阻燃效果不如加入 APP 的复合材料 (WPC2 样品)。而将两者复配使用,当 SEP 质量分数为 2% 时,复合材料 (WPC3 样品) 的 LOI 可以保

表2 PP/WF复合材料的LOI

| 项目    | 样品   |      |      |      |      |      |
|-------|------|------|------|------|------|------|
|       | WPC  | WPC1 | WPC2 | WPC3 | WPC4 | WPC5 |
| LOI/% | 21.2 | 23.8 | 27.2 | 27.2 | 26.8 | 26.5 |

持在较高水平,达到 27.2%,相比纯 PP/WF 复合材料(WPC 样品)提高了 6%。随着 SEP 含量的增加,LOI 值略有下降,这可能是因为 SEP 添加量较高时,在基体材料中分散不够均匀,导致阻燃效果降低。

## 2.2 CONE 分析

PP/WF 复合材料的热释放速率(HRR)和总热释放量(THR)曲线如图 1 和图 2 所示,相关数据列于表 3。

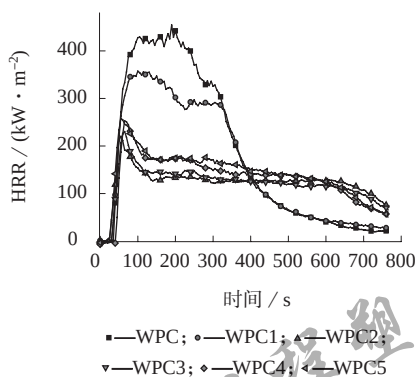


图1 PP/WF 复合材料的 HRR 曲线

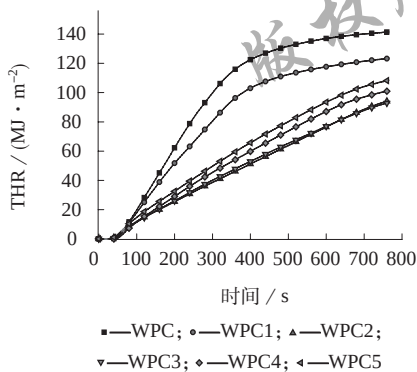


图2 PP/WF 复合材料的 THR 曲线

表3 PP/WF 复合材料的 CONE 测试数据

| 试样<br>编号 | PHRR/<br>(kW·m <sup>-2</sup> ) | THR/<br>(MJ·m <sup>-2</sup> ) | TSP/<br>(m <sup>2</sup> ) | mCOY/<br>(kg·kg <sup>-1</sup> ) | mCO <sub>2</sub> Y/<br>(kg·kg <sup>-1</sup> ) |
|----------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------|
| WPC      | 454.10                         | 141.50                        | 58.16                     | 0.20                            | 2.36                                          |
| WPC1     | 357.27                         | 126.67                        | 39.54                     | 0.20                            | 2.30                                          |
| WPC2     | 220.16                         | 97.84                         | 25.66                     | 0.49                            | 1.73                                          |
| WPC3     | 230.31                         | 101.08                        | 23.11                     | 0.40                            | 1.83                                          |
| WPC4     | 252.70                         | 106.34                        | 25.27                     | 0.30                            | 1.91                                          |
| WPC5     | 258.07                         | 114.91                        | 28.96                     | 0.27                            | 2.05                                          |

注: PHRR 为热释放速率峰值, THR 为总的热释放速率, TSP 为总产烟量, mCOY 为一氧化碳平均产率, mCO<sub>2</sub>Y 为二氧化碳平均产率。

从图 1、图 2 和表 3 可以看出, WPC 样品的 PHRR 为 454.10 kW/m<sup>2</sup>, 在 750 s 内的 THR 为 141.50 MJ/m<sup>2</sup>。单独加入 20% 的 SEP 后, WPC1

样品的 PHRR 和 THR 有所下降,相比较而言, APP 的阻燃作用更为明显,当 APP 质量分数为 20% 时, WPC2 样品的 PHRR 和 THR 均达到整个配方体系的最低值,显示出最佳的阻燃效果。若将两者复配使用,尽管随着 SEP 含量的增加, PP/WF 复合材料的 PHRR 和 THR 略有增加,但仍然可保持在较低水平。且 SEP 添加质量分数为 2% 时, WPC3 样品的 PHRR 和 THR 分别为 230.31 kW/m<sup>2</sup> 和 101.08 MJ/m<sup>2</sup>,相比 WPC 样品分别下降了 49.3% 和 28.6%,表现出良好的阻燃效果。

PP/WF 复合材料的烟释放速率 (SPR) 和总生烟量 (TSP) 曲线如图 3 和图 4 所示, TSP 数据列于表 3。

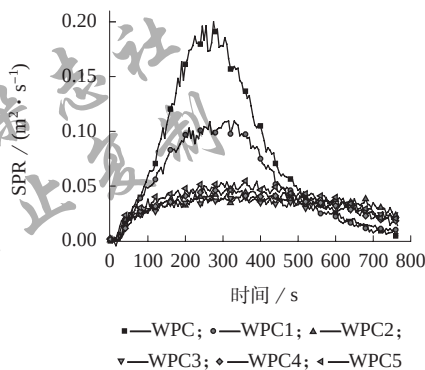


图3 PP/WF 复合材料的 SPR 曲线

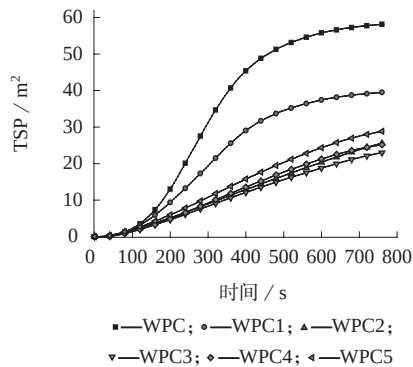


图4 PP/WF 复合材料的 TSP 曲线

由图 3、图 4 和表 3 可知, SEP 和 APP 的加入均可使 PP/WF 复合材料的 SPR 和 TSP 显著下降,且 APP 的作用明显优于 SEP。结合表 3 中的数据可以看出,若采用 2% 的 SEP 替代部分 APP 后,所得 WPC3 样品的 TSP 小于单独添加 20% 的 APP 时的 WPC2 样品,且为整个配方体系的最低值,相比 WPC 样品降低了 60.3%,说明两者以恰当比例复配使用可进一步抑制烟雾释放。分析其原因,一方面, APP 受热分解产生聚磷酸,其在高温下会脱水形成交联结构,同时可催化纤维素脱水形成致密炭化层,

阻隔热和气的扩散传递,阻止热解产物溢出<sup>[16]</sup>。另一方面,SEP 自身的微孔道结构决定了其良好的吸附作用,且结构中的硅氧键可捕捉 PP 降解产生的活泼自由基,降低生烟速率<sup>[17]</sup>。

PP/WF 复合材料的一氧化碳生成量(COP)和二氧化碳生成量(CO<sub>2</sub>P)曲线如图 5 和图 6 所示,相关数据一氧化碳平均产率(mCOY)和二氧化碳平均产率(mCO<sub>2</sub>Y)列于表 3。

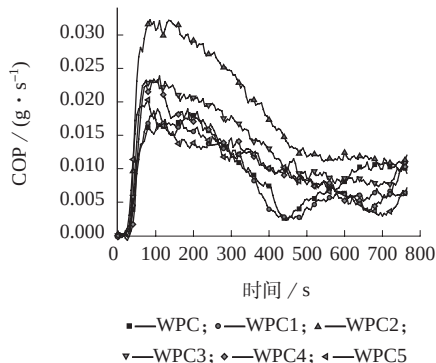


图 5 PP/WF 复合材料的 COP 曲线

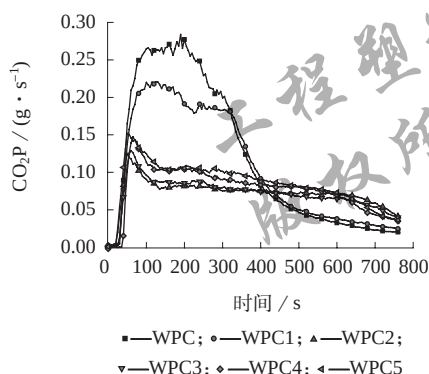


图 6 PP/WF 复合材料的 CO<sub>2</sub>P 曲线

由图 5 可以看出,加入 20% APP 的 WPC2 样品,其 COP 曲线明显高于其它样品,且随着 SEP 的引入, COP 曲线的峰值逐渐下降;而图 6 中 CO<sub>2</sub>P 曲线所表现出来的趋势刚好相反,样品 WPC2 的 CO<sub>2</sub>P 曲线位于整个配方体系的最低处,且随着 SEP 含量增加,对应 CO<sub>2</sub>P 曲线峰值逐渐增加。结合表 3 中的数据可看到, WPC2 样品的 mCOY 和 mCO<sub>2</sub>Y 分别达到整个配方体系最大和最小值,说明 APP 促使 PP/WF 复合材料不完全燃烧,造成以 CO 为代表的有毒气体增加, CO<sub>2</sub> 的生成速率减小。而随着 SEP 含量的增加,复合材料的 mCOY 逐渐降低, mCO<sub>2</sub>Y 逐渐增大,说明 SEP 可将 APP 作用下产生的 CO 催化氧化成 CO<sub>2</sub><sup>[14]</sup>,从而弥补了 APP 在高效阻燃过程中产生毒气的缺陷,借助两者的协同作用实现对 PP/WF 复合材料的阻燃抑烟减毒作用。

## 2.3 热稳定性分析

PP/WF 复合材料的 TG 和一阶微商 (DTG) 曲线如图 7 所示,相关数据列于表 4。

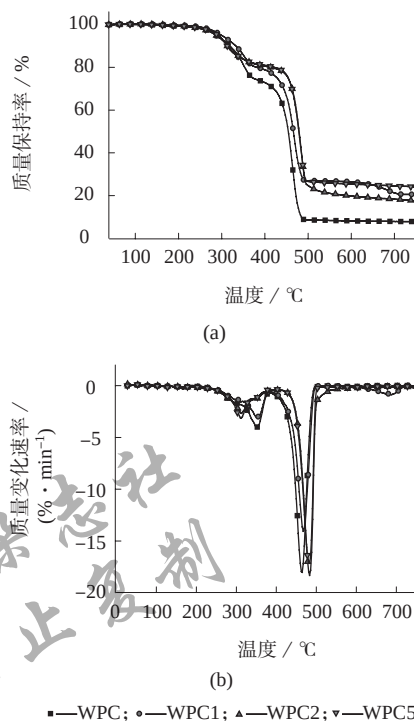


图 7 PP/WF 复合材料的 TG 和 DTG 曲线

表 4 PP/WF 复合材料 TG 分析数据

| 试样编号 | $T_{5\%}$ / °C | $T_{\max 1}$ / °C | $T_{\max 2}$ / °C | 700℃时的残炭率 / % |
|------|----------------|-------------------|-------------------|---------------|
| WPC  | 288.0          | 350.8             | 463.8             | 7.85          |
| WPC1 | 299.4          | 351.7             | 467.6             | 21.21         |
| WPC2 | 287.1          | 312.1             | 483.1             | 18.29         |
| WPC5 | 291.7          | 311.8             | 482.2             | 24.52         |

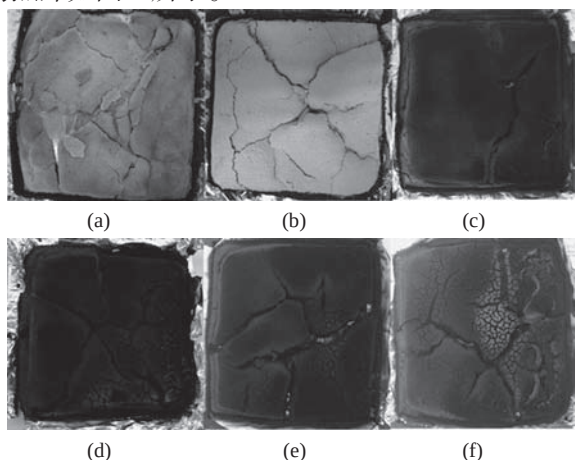
注:  $T_{5\%}$  为失重 5% 所对应的温度,  $T_{\max 1}$  为第一最大分解速率所对应的温度,  $T_{\max 2}$  为第二最大分解速率所对应的温度。

从图 7 可以看出, PP/WF 复合材料的热降解主要分为两个阶段,第一个阶段 250 ~ 380℃ 的温度区间内,木粉中的纤维素、半纤维素、木质素发生分解,第二阶段主要为 PP 的分解<sup>[18]</sup>。结合表 4 中的数据可以看出, APP 的加入使得 PP/WF 复合材料的  $T_{5\%}$ ,  $T_{\max 1}$  有所下降,  $T_{\max 2}$  有所提高,而引入 SEP 使得复合材料的  $T_{5\%}$ ,  $T_{\max 2}$  均有所提高,但  $T_{\max 1}$  变化不大,说明 SEP 的加入有利于提高 WPC 的热稳定性。特别是将 SEP 替代部分 APP 后, WPC5 样品在 700℃ 时的残炭率明显增加,达到 24.52%,且优于添加单一阻燃剂的效果。这是由于燃烧过程中两者的共同催化成炭作用,首先 APP 分解产生的聚磷酸改变了 PP/WF 复合材料的热解反应,催化其形成更多的残炭;其次, SEP 在燃烧过程中可作为

微晶炭和非晶质炭的聚集界面,诱发热解产物转化为残炭物,进而发挥凝聚相阻燃作用<sup>[15]</sup>。

## 2.4 燃烧残炭物形貌及成炭机理分析

PP/WF 复合材料经 CONE 测试后所得残余物的照片如图 8 所示。

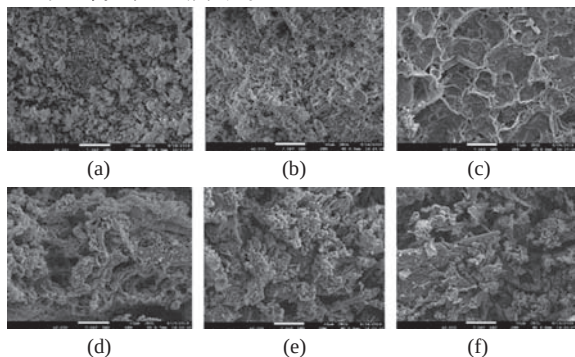


a—WPC ; b—WPC1 ; c—WPC2 ; d—WPC3 ; e—WPC4 ; f—WPC5

图 8 CONE 测试后 PP/WF 复合材料残余物的照片

从图 8 可以看出, WPC 样品燃烧后仅形成白色灰烬, 较薄易碎; 加入 20% SEP 的 WPC1 样品的残余物为灰白色, 裂纹较多, 成炭不明显, 但相对 WPC 样品残余物较为完整, 显示出一定的阻燃作用; 加入 20% APP 的 WPC2 样品的残炭明显且完整致密, 可以有效地阻隔热质传递, 发挥优异的阻燃作用; 将 SEP 部分替代 APP 后, SEP 含量较低时形成的炭层较为完整, 但随着其用量的增加, 炭层裂纹逐渐增多, 不利于阻隔热质传递, 从而降低了阻燃效果。

CONE 测试后 PP/WF 复合材料残余物的 SEM 照片如图 9 所示。



a—WPC ; b—WPC1 ; c—WPC2 ; d—WPC3 ; e—WPC4 ; f—WPC5

图 9 CONE 热测试后 PP/WF 复合材料残余物的 SEM 照片

从图 9 可以看出, WPC 样品燃烧后的炭层较为松散, 加入 20% SEP 的 WPC1 样品的残余物中出现纤维状结构, 能够起到一定的支撑作用, 提高炭层稳定性; 加入 20% APP 的 WPC2 样品燃烧后形成

典型的膨胀泡沫炭层, 致密且连续; 将少量 SEP 替代部分 APP 后, 在燃烧时膨胀阻燃剂会先分解促进成炭, 并吸附在 SEP 表面, 形成以 SEP 为支撑的膨胀炭层结构, 炭层稳定性进一步提高, 但随着其用量的增加, 出现了块状炭层, 体积较大且孤立, 炭层连续性受到破坏, 从而降低了阻燃效果。

## 2.5 力学性能分析

PP/WF 复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度测试结果列于表 5。

表 5 PP/WF 复合材料的力学性能数据

| 试样编号 | 拉伸强度 / MPa | 缺口冲击强度 / (kJ · m <sup>-2</sup> ) |
|------|------------|----------------------------------|
| WPC  | 53.4       | 7.80                             |
| WPC1 | 59.9       | 5.73                             |
| WPC2 | 47.2       | 5.57                             |
| WPC3 | 48.6       | 5.32                             |
| WPC4 | 51.2       | 4.99                             |
| WPC5 | 52.7       | 4.76                             |

由表 5 可以看出, 加入 SEP 后 PP/WF 复合材料的拉伸强度有所提高, 而 APP 的加入使得复合材料的拉伸强度明显下降, 两者均可降低复合材料的缺口冲击强度, 然而 SEP 的影响略小于 APP。将 SEP 替代部分 APP 后, 随着 SEP 添加量的增加, 复合材料的拉伸强度有小幅提升, 相对于 WPC2 样品显示出一定的补强作用, 而缺口冲击强度略有下降。上述结果表明, SEP 的引入可以在保证阻燃性能基本不降低的同时, 进一步改善复合材料的力学性能。

## 3 结论

(1) CONE 测试结果表明, APP 对 PP/WF 复合材料的阻燃效果明显优于 SEP; 而以 2% SEP 替代部分 APP 后的 WPC3 样品表现出优异的阻燃抑烟减毒性能。相比 WPC 样品, 其 PHRR 和 THR 分别降低了 49.3% 和 28.6%, TSP 降低了 60.3%, mCOY 随着 SEP 含量的增加而降低。

(2) TG 测试结果表明, 引入 SEP 可提高 PP/WF 复合材料的热稳定性, 使得高温残炭率显著增加, 700℃时的残炭率达到 24.52%; SEM 照片显示, 引入少量 SEP 可使 PP/WF 复合材料在燃烧后形成以 SEP 为支撑的膨胀炭层结构, 进一步提高炭层稳定性。

(3) 力学性能测试表明, 加入 SEP 使得复合材料的拉伸强度略有增加, 显示出一定的补强作用, 而对于缺口冲击强度的损害比 APP 略小。

## 参考文献

- [1] Yin Huajie, Sypaseuth F D, Schubert M. Routes to halogen - free flame-retardant polypropylene wood plastic composites[J]. Polym

- Adv Technol, 2019, 30:187–202.
- [2] Zhao Panpan, Guo Chuigen, Li Liping. Flame retardancy and thermal degradation properties of polypropylene / wood flour composite modified with aluminum hypophosphite / melamine cyanurate[J]. J Therm Anal Calorim, 2019, 135:3 085–3 093.
- [3] Zhang Junhao, De Juan S, Esteban-Cubillo A. Effect of organo-modified nanosepiolite on fire behaviors and mechanical performance of polypropylene composites[J]. Chin J Chem, 2015, 33:285–291.
- [4] Pappalardo S, Russo P, Acierno D, et al. The synergistic effect of organically modified sepiolite in intumescent flame retardant polypropylene[J]. European Polymer Journal, 2016, 76:196–207.
- [5] Li Wenxiong, Li Shaoxian, Cheng Zhou, et al. The effect of flame retardant-modified sepiolite nanofibers on thermal degradation and fire retardancy of low-density polyethylene[J]. J Therm Anal Calorim, 2019, 138(2):1 011–1 019.
- [6] Jiang Peng, Zhang Sheng, Bourbigot S, et al. Surface grafting of sepiolite with a phosphaphenanthrene derivative and its flame-retardant mechanism on PLA nanocomposites[J]. Polym Degrad Stab, 2019, 165:68–79.
- [7] Tang Gang, Deng Dan, Chen Jun, et al. The influence of organo-modified sepiolite on the flame-retardant and thermal properties of intumescent flame-retardant polylactide composites[J]. J Therm Anal Calorim, 2017, 130(2):763–772.
- [8] 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]. Polym Degrad Stab, 2015, 117:66–74.
- [9] Pan Ying, Liu Longxiang, Cai Wei, et al. Effect of layer-by-layer self-assembled sepiolite-based nanocoating on flame retardant and smoke suppressant properties of flexible polyurethane foam[J]. Applied Clay Science, 2019, 168:230–236.
- [10] Vahabi H, Lin Q, Vagner C, et al. Investigation of thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate) composites by combination of APP with  $ZrO_2$ , sepiolite or MMT[J]. Polym Degrad Stab, 2016, 124:60–67.
- [11] Liu Yun, Kong Qinghong, Zhao Xiaommin, et al. Effect of  $Fe_3O_4$ -doped sepiolite on the flammability and thermal degradation properties of epoxy composites[J]. Polym Adv Technol, 2017, 28:971–978.
- [12] Bidsorkhi H C, Adelnia H, Naderi N, et al. Ethylene vinyl acetate copolymer nanocomposites based on (un)modified sepiolite: Flame retardancy, thermal, and mechanical properties. polymer composites[J]. Polymer Composites, 2017, 38(7):1 302–1 310.
- [13] Kaynak E, Ureyen M E, Koparal A S. Thermal characterization and flammability of polypropylene containing sepiolite-APP combinations[J]. e-Polymers, 2017, 17(4):341–348.
- [14] 陈旬, 袁利萍, 胡云楚, 等. 聚磷酸铵和改性海泡石处理木材的阻燃抑烟作用[J]. 中南林业科技大学学报, 2013, 33(10):147–152.
- Chen Xun, Yuan Liping, Hu Yunchu, et al. Effects of treating woods with modified sepiolite and ammonium polyphosphate on their flame retardant and smoke suppression properties[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2013, 33(10):147–152.
- [15] 冯斯宇, 袁利萍, 胡云楚, 等. 海泡石与 APP 对 PVC / 竹粉复合材料的阻燃抑烟机理[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(12):1–7.
- Feng Siyu, Yuan Liping, Hu Yunchu, et al. Synergistic flame retardant smoke suppression mechanism of sepiolite and APP on PVC / bamboo powder composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(12):1–7.
- [16] Bai Gang, Guo Chuigen, Li Liping. Synergistic effect of intumescent flame retardant and expandable graphite on mechanical and flame-retardant properties of wood flour-polypropylene composites[J]. Construction and Building Materials, 2014, 50:148–153.
- [17] 曹伟城, 王林江, 谢襄漓, 等. 基于锥形量热分析的聚丙烯 / 海泡石复合材料阻燃性能研究[J]. 材料导报, 2012, 26(16):120–124.
- Cao Weicheng, Wang Linjiang, Xie Xiangli, et al. Flame retardant properties evaluation of polypropylene / sepiolite composites based on cone calorimetric characterization[J]. Materials Review, 2012, 26(16):120–124.
- [18] Zhang Xingli, Hao Xiaolong, Hao Jianxiu. Thermal and mechanical properties of wood-plastic composites filled with multiwalled carbon nanotubes[J]. J Appl Polym Sci, 2018, 135(22):doi:10.1002/app.46308.
- 北京: 北京理工大学, 2014.
- Wang Fangfang. Preparation and dielectric properties of CCTO / PVDF film[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2014.
- [21] 宋喆.  $(Ba_{0.4}Sr_{0.6})TiO_3$  陶瓷微结构调控及对储能性能的影响机制研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.
- Song Zhe. Microstructure modification and its mechanism study on the energy storage properties for  $(Ba_{0.4}Sr_{0.6})TiO_3$  ceramics[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2016.
- [22] 万千星. 钛酸铜钙 / 聚四氟乙烯复合材料制备及介电性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
- Wang Qianxing. Preparation and dielectric properties of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  / polytetrafluoroethylene composites[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016.
- (上接第 127 页)
- neering, 2019, 472(1):876–881.
- [18] 程花蕾, 肖健, 高鹏, 等. Zn 取代 Cu 对 CCTO 陶瓷高、低频介电性能的影响[J]. 压电与声光, 2016(6):956–960.
- Cheng Hualei, Xiao Jian, Gao Peng, et al. Low and microwave frequency dielectric properties studies on the  $CaCu_{(3-x)}Zn_xTi_4O_{12}$  ceramics[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2016(6):956–960.
- [19] 张敏, 闫飞, 张璐, 等. 增容剂对 PVDF / PUR-T 复合材料的性能影响[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(4):102–106.
- Zhang Min, Yan Fei, Zhang Lu, et al. Influence of compatilizer on properties of PVDF / PUR-T composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(4):102–106.
- [20] 王芳芳. CCTO / PVDF 复合薄膜的制备及介电性能研究[D].