

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.07.027

PS 阻燃改性研究进展

张存位^{1,2}, 李向梅¹, 杨荣杰¹

(1. 国家阻燃材料工程技术研究中心, 北京理工大学材料学院, 北京 100081; 2. 中国人民武装警察部队学院消防指挥系, 河北廊坊 065000)

摘要: 综述了阻燃聚苯乙烯 (PS) 的研究现状和发展方向。总结分析了卤系阻燃体系、磷系阻燃体系、膨胀型阻燃体系、硅系阻燃体系、金属氢氧化物阻燃体系等对 PS 的阻燃研究现状, 综述了本体阻燃 PS 和添加型阻燃 PS 的阻燃改性方法, 如共聚、共混及通过悬浮聚合法制备阻燃 PS 的优势和不足。通过科学合理的阻燃改性方法, 研发新型、高效的阻燃体系是今后 PS 阻燃改性研究的重点和发展方向。

关键词: 聚苯乙烯; 阻燃剂; 阻燃改性

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)07-0137-05

Research Progress of Flame Retarded PS

Zhang Cunwei^{1,2}, Li Xiangmei¹, Yang Rongjie¹

(1. National Engineering Research Center of Flame Retardant Materials, School of Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Fire Command Department, Chinese People's Armed Police Forces Academy, Langfang 065000, China)

Abstract: The current research progress and development trend of flamed retarded polystyrene (PS) were summarized. The current studies of various kinds of PS flame retardants containing halogen flame retardant, phosphorus flame retardant, intumescent flame retardant, silicon flame retardant and metal hydroxide flame retardant, were summarized. The advantages and disadvantages of flame retarded modification methods such as copolymerization, extrusion blend and suspension polymerization, which can prepare intrinsic flame retarded PS and additive flame retarded PS, were analyzed. The research and development of a new and efficient flame retardant system is the emphasis of flame retarded PS through scientific preparation method in the future.

Keywords: polystyrene; flame retardant; flame retarded modification

聚苯乙烯 (PS) 是一种无臭、无色、无毒、透明的热塑性塑料, 具有优良的力学性能、隔热性能、电绝缘性、尺寸稳定性、加工流动性及耐化学腐蚀性等优点, 广泛应用于建筑、仪表、家电、制药、电子、汽车、家具、生活日用品和包装等各个行业^[1]。但是, PS 易于燃烧, 且燃烧时产生大量熔滴滴落, 伴随大量黑烟, 对人们的生命和财产安全构成巨大的潜在威胁, 这在一定程度上影响了 PS 的应用^[2], 因此, PS 必须经过阻燃处理才能更好的实际应用。

1 阻燃研究进展

可用于 PS 的阻燃体系主要有卤系阻燃体系、磷系阻燃体系、膨胀型阻燃体系、硅系阻燃体系及金属氢氧化物阻燃体系等。

1.1 卤系阻燃体系

卤系阻燃剂主要包括溴系和氯系两大类阻燃剂, 由于价格低廉、添加量少、阻燃效率高、热稳定性好、与聚合物相容性好且能保持聚合物原有的理化性能等特点, 使其成为目前世界上产量最大、使用范围最广的阻燃剂^[3]。C—X (X 为 Br 或 Cl) 键的键能较低, 易于分解, 分解温度一般在

200~300℃范围, 与 PS 的分解温度比较接近, 因此, 卤系阻燃剂对 PS 的阻燃效果非常显著。卤系阻燃剂在受热分解后, 释放出大量含卤自由基, 能捕捉 PS 燃烧初期降解产生的 H·, HO· 自由基, 从而阻断燃烧链式反应, 达到阻燃的目的; 另外, 卤系阻燃剂可产生大量难燃的卤化氢气体, 卤化氢气体可覆盖于聚合物材料表面, 起到隔绝空气的作用, 使聚合物材料表面的可燃性气体浓度下降, 从而达到抑制燃烧的目的^[4-5]。卤系阻燃剂一般要与 Sb₂O₃ 配合使用, 进而达到更优的阻燃效果^[6-7]。

常用的卤系阻燃剂有六溴环十二烷、十溴二苯醚、八溴二苯醚、十溴二苯乙烷、溴化环氧树脂、四溴双酚 A、氯化石蜡、得克隆等。但是, 卤系阻燃剂在燃烧过程中, 会产生大量有毒且具有腐蚀性的烟雾, 对生物危害性很大, 同时此类阻燃剂具有生物蓄积性, 对人类、动植物、微生物具有长期的危害, 因此, 一些国家已经开始禁用部分卤系阻燃剂^[8-9]。2003 年, 欧盟颁布了“关于在电子电器中禁用有害物质指

联系人: 张存位, 博士, 主要从事高分子阻燃材料的研究

收稿日期: 2016-05-05

令”(RoHS)和“报废电子电气设备指令”(WEEE)两项指令,严禁在电子电器中添加多溴联苯等含卤素有害物质。因此,开发高效绿色、低毒少烟的无卤阻燃剂产品成为近年来阻燃科学领域的重要研究课题之一^[10-11]。

1.2 磷系阻燃体系

磷系阻燃剂具有无毒、低烟、无卤等优点,种类较多,应用广泛,是被认为最有前途的一类无卤阻燃剂。磷系阻燃剂主要包括有机磷系阻燃剂和无机磷系阻燃剂。有机磷系阻燃剂主要有磷酸酯、有机磷盐、膦酸及膦酸酯、次膦酸金属盐等;无机磷系阻燃剂主要有磷酸铵盐、红磷和聚磷酸铵(APP)等。红磷是一种含磷量最高的无机磷系阻燃剂,红磷受热后产生 $\text{PO}\cdot$ 自由基,可与基材燃烧产生的 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ 自由基结合,抑制燃烧反应的进行。另外,红磷受热后生成偏磷酸,偏磷酸可在聚合物材料表面形成炭化层,阻碍可燃气体的释放,并隔绝外部的热量和氧气进入基材内部,达到阻燃目的。红磷与氢氧化镁(ATH)或氢氧化铝(MH)等复配,可提高其对PS的阻燃效率,获得良好的阻燃效果^[12-13]。Y. T. H. Quach等^[14]研究了APP与硅灰石复配阻燃体系对PS的阻燃效果,结果表明,APP与硅灰石复配使用能有效提高PS的热稳定性,显著降低PS的热释放速率峰值(PHRR);在燃烧过程中,APP的分解促进了基材炭层的形成,APP与硅灰石反应能生成钙和磷酸硅盐的外壳,覆盖于基材的燃烧界面,从而限制了可燃气体向外界的扩散,降低了基材的燃烧行为。Tai Qilong等^[15]合成一种新型氮磷阻燃剂——聚磷酰胺,并将聚磷酰胺与硼酸磷(BP)和硼酸锌(ZnB)对PS进行阻燃改性,当30%聚磷酰胺单独使用时,PS样品可形成较好的膨胀炭层,极限氧指数(LOI)达到22.5%,微型燃烧量热仪(MCC)测试结果表明,热释放潜能(HRC)从729 J/(g·K)降低至510 J/(g·K),总热释放量(THR)从35.8 kJ/g降低至28.9 kJ/g。当复合添加BP或ZnB后,HRC和THR较单独添加聚磷酰胺时均有更大幅度降低。笔者认为BP和ZnB降低了PS热分解反应的活化能,并形成玻璃状物质覆盖在PS基材表面,提高了PS的热稳定性。

有机磷系阻燃剂受热分解可产生磷酸、偏磷酸、聚偏磷酸等物质,具有很强的脱水作用,这类物质可使聚合物材料表面脱水炭化形成屏障,隔绝外界的热量 and 空气,阻碍热量向聚合物基体传递,达到阻燃目的。最常见的磷酸酯类阻燃剂有磷酸三苯酯(TPP)、间苯二酚磷酸酯(RDP)和双酚A双(二苯基磷酸酯)(BDP)。主要应用在聚烯烃、环氧树脂(EP)、聚碳酸酯(PC)和聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(PC/ABS)合金中^[16-20]。磷系阻燃剂在PS阻燃中也有广泛应用,如红磷、磷酸三丁酯、TPP、聚磷酸、APP等^[21-23]。C. Kaynak等^[24]研究了纳米粘土、三聚氰胺与TPP复配阻

燃PS,结果表明,在TPP的气相阻燃和纳米粘土的凝聚相阻燃的共同作用下,5%的纳米粘土、10%的三聚氰胺和15%的TPP复配能有效提高PS的LOI至23.3%,PHRR降低至309 kW/m²,THR降低至38 MJ/m²(纯PS的LOI是18%,PHRR是672 kW/m²,THR是60 MJ/m²),提高了PS的阻燃性能。

1.3 膨胀型阻燃体系

膨胀型阻燃剂(IFR)是一种高效无卤阻燃剂,由酸源、炭源和气源三部分组成。含膨胀型阻燃剂的聚合物受热后,材料表面能生成一层均匀的多孔泡沫焦炭层,可隔绝外界的氧气和热量进入材料内部,同时也具有抑烟效果。膨胀型阻燃体系对PS的阻燃效果较好,主要是凝聚相阻燃机理。膨胀型阻燃体系主要有APP、季戊四醇(PER)和三聚氰胺(MEL)组成。Yan Hong等^[25]研究了聚苯醚(PPE)和IFR配合使用对PS阻燃的效果,结果表明,当添加40%的IFR和20%的PPE时,能形成致密的炭层,复合物的残炭量达到36%,LOI达到30.5%,PPE和IFR具有显著的协同阻燃效果。Yan Yuanwei等^[26]应用一种新的成炭剂(CA)和APP组成膨胀型阻燃体系,对PS进行阻燃改性。结果表明,当APP和CA用量分别达到22.5%和7.5%时,LOI达到32.5%,UL94垂直燃烧级别达到V-0级,残炭量达到17.6%(500℃时),PHRR降低至68 kW/m²,THR降低至40 MJ/m²。原因主要是CA促进复合材料燃烧形成致密的膨胀炭层,从而提高了PS的阻燃性能。

1.4 硅系阻燃体系

硅系阻燃剂是一种低毒、低烟、无卤阻燃剂。硅系阻燃剂在赋予一些聚合物基体优异阻燃性能的同时,还可改善其加工性能、力学性能等,而且对环境无污染。硅系阻燃剂分为无机硅阻燃剂和有机硅阻燃剂两大类,常用于PS阻燃的有硅油、硅树脂和硅氧烷等。燃烧时熔融的硅系阻燃剂可迁移到基材表面,形成致密稳定的含硅炭化层,可起到隔热、隔氧、防止熔体滴落的作用,但其阻燃效率不高,常与其它阻燃剂协同配合使用。

Liu Lei等^[27]将笼型倍半硅氧烷(POSS)和有机粘土复配添加到PS基材中,能产生更多的炭层,有效降低材料的THR、烟生成速率(SPR)、生烟总量(TSP)、CO和CO₂释放量;尤为重要的是,将5%的POSS替换为等量的有机粘土时,POSS和有机粘土表现出明显的复配效果,当添加25%的POSS和5%的有机粘土时,残炭量达到22.1%(600℃时),PHRR从885 kW/m²降低至289 kW/m²,CO释放速率峰值从0.0253 g/s降低至0.0069 g/s,CO₂释放速率峰值从0.766 g/s降低至0.290 g/s。将POSS引入聚合物分子链中,可改善PS的热稳定性和燃烧性能。苟军旗等^[28]制备

出一种带双键的单官能团 POSS 纳米粒子,并用自由基聚合法制备出 PS/POSS 共聚物,与纯 PS 比较,体系中 POSS 粒子的存在对共聚物分子链的运动有较强的阻碍作用,使得共聚物的玻璃化转变温度比纯 PS 提高了 10℃ 以上。赵春宝等^[29]探讨了熔融共混法制备的 PS/八苯基多面体低聚倍半硅氧烷(OPS)复合材料的流变性能与阻燃性能,结果表明,在一定的剪切速率下,OPS 的加入使 PS 的粘流活化能有所提高,当 OPS 添加量为 8% 时,与纯 PS 相比,5% 失重温度提高了 6℃,残炭量增加 3.96%,LOI 达到 21%,复合材料的热稳定性和阻燃性能得到了有效提高。刘磊等^[30]研究了熔融共混法制备的 PS/八(四甲基铵)POSS 复合材料的燃烧性能,结果表明,20% 和 30% 的 POSS 添加量可使其在 PS 中形成纳米纤维并呈网状分布,使复合材料的 PHRR 分别降低 31.7% 和 54.6%,CO 释放速率峰值分别降低 55.3% 和 66.1%,CO 浓度峰值分别降低 66.2% 和 70.8%,CO₂ 释放速率峰值分别降低 23.8% 和 53.1%,CO₂ 浓度峰值分别降低 31.1% 和 62.0%。

1.5 金属氢氧化物阻燃体系

在阻燃 PS 树脂中应用较多的金属氢氧化物主要是 ATH 和 MH,为白色粉末,不挥发、不析出、安全无毒^[31]。金属氢氧化物原料丰富,价格低廉,热稳定性好,对聚合物燃烧的抑烟效果较好。金属氢氧化物主要发挥凝聚相阻燃作用,阻燃剂在分解过程中要吸收大量的热,同时产生大量水蒸气,从而冷却被阻燃的基质,稀释可燃气体浓度,达到阻燃的目的。但是,由于其阻燃效率不高,一般在聚合物中的添加量较大,大量的填料会对聚合物材料的力学性能造成很大影响,因此,金属氢氧化物一般要与其它阻燃剂复配使用。Liu Jichun 等^[32]采用有机改性蒙脱土(OMMT)和 MH 复配对 PS 进行阻燃处理,结果表明,PS 链插入到 OMMT 片层之间形成纳米插层结构,MH 粒子在 PS 基体中分散得很均匀;OMMT 的引入显著提高了复合材料的热稳定性,促进复合材料在燃烧过程中产生连续而致密的炭层,具有明显的抑烟效果和抗熔滴作用,当添加 48.5% 的 OMMT 和 2.9% 的 MH 时,LOI 达到 25.8%,不产生熔滴,且能自熄,PHRR 从 1120 kW/m² 降低至 219 kW/m²,THR 从 107 MJ/m² 降低至 74 MJ/m²,残炭量达到 34%,显著提高了材料的阻燃性能。

一般而言,金属氢氧化物和聚合物界面的相容性较差,可通过对阻燃剂的超细化、纳米化、微胶囊化和表面改性等方法提高其与聚合物的相容性。Cui Wenguang 等^[33]通过对 ATH 进行纳米改性,与红磷复配阻燃高抗冲 PS(PS-HI),结果表明,纳米 ATH 与红磷复配能有效提高 PS-HI 的阻燃性能,UL94 垂直燃烧级别达到 V-0 级,材料的热稳定性也显

著提高。

2 阻燃改性方法

2.1 本体阻燃 PS

PS 的本体阻燃改性方法,是将苯乙烯单体与带有反应性基团的阻燃剂进行共聚,在 PS 分子链上引入氮、磷、硅、卤族等阻燃元素,从而制备阻燃 PS^[34]。此种制备方法简单有效,阻燃元素在 PS 大分子链上均匀分布,不易析出和挥发,从而提高了材料的阻燃性能,材料的力学性能一般也能得到保持。由于在 PS 分子链上引入了一定数量的阻燃元素,这些元素可能会对 PS 一些原有性能产生影响。例如,对于溴代 PS,其主链烷基上氢的溴代产物含量与其热稳定性有关,其含量越高则溴代 PS 的热稳定性越低,因此,在制备溴代 PS 时,要尽量减少主链烷基上的自由基取代反应。

Yan Li 等^[35-36]将苯乙烯与乙烯基磷酸、二烷基乙烯磷酸酯、二乙基丙烯酰氧磷酸酯、磷酸甲基丙烯酰氧乙基酯等含磷乙烯基类单体共聚,制备得到一系列 PS 分子链侧基含有磷元素的共聚物,通过热失重(TG)分析、差示扫描量热(DSC)、LOI 和扫描电子显微镜研究了共聚物的分子结构与热性能及阻燃性能之间的关系。结果表明,含磷共聚物的热分解速率明显降低,在燃烧过程中能形成海绵状的炭层,从而隔绝了热的传导,提高了共聚物的 LOI,表明含磷基团促进了共聚物的凝聚相阻燃作用。Guo Yani 等^[37]通过叠氮基环磷腈与苯乙烯共聚,将氮、磷元素引入到 PS 分子链上,与传统的 PS 相比,共聚物的初始分解温度随着磷腈单元在共聚物大分子链中的含量增加而增加,当磷腈单元达到 75% 时,共聚物的初始分解温度提高 61℃,850℃ 时的残炭量达到 24%。

一些研究者对含磷共聚单体与共聚物阻燃性能之间的关系进行了研究。Yan Li 等^[38]制备了两种含磷丙烯酸类单体,一种具有螺环磷酸酯结构,另一种具有磷杂菲氧化物结构;然后将这两种单体与苯乙烯进行自由基共聚,结果表明,具有螺环磷酸酯结构的含磷共聚单体对 PS 的阻燃效果比磷杂菲氧化物结构的含磷共聚单体更好,前者的 LOI 为 27.0%,明显高于后者的 24.2%,且 UL94 垂直燃烧等级达到 V-0 级,具有螺环磷酸酯结构的含磷丙烯酸单体能促进共聚物炭层的形成,残炭量达到 36%(500℃),降低了熔滴的产生,提高了聚合物的阻燃性能,因此,可以认为,含磷丙烯酸类单体是苯乙烯类聚合物的一类有效的阻燃单体。A. Dumitrascu 等^[39]设计合成了 5 种不同的含有磷基团的苯乙烯单体,采用本体聚合的方法将其引入到 PS 分子链上,阻燃单体的引入显著提高了 PS 共聚物的最大分解温度和成炭量,热释放速率也明显降低,提高了材料的阻燃性能。研究表明,将硅元素和硼元素引入到 PS 分子结构中,能明显

提高材料的阻燃性能。Shu Wei-Jye 等^[40]将甲基三甲氧基硅烷与苯乙烯系列单体通过自由基共聚,制备得到含有硅基团的 PS 共聚物,结果表明,硅元素的引入能显著提高 PS 共聚物的玻璃化转变温度,使其达到 65℃以上,残炭量增加到 22.9%以上,最高增加了 31.3%,材料的热稳定性和阻燃性能显著提高。C. Martin 等^[41]设计合成了具有双苯乙烯官能团的含硼阻燃剂 5,5-双(氯甲基苯乙烯)-2-苯基-[1,3,2]二氧杂硼烷(BVPDB),结果表明,BVPDB 与苯乙烯的共聚产物的热稳定性显著提高,当硼元素在共聚物中含量达到 1.6%时,共聚物的 LOI 提高了 3.4%,初始分解温度提高了 35℃,700℃时的残炭量达到 15%,促进了材料的凝聚相阻燃作用,有效提高了材料的阻燃性能。

Tai Qilong 等^[42]合成了一种新型含双键磷系阻燃剂,将其与苯乙烯进行自由基本体共聚得到含有磷元素的 PS 共聚物,采用 TG, DSC 及 MCC 测试,结果表明,磷基团的引入提高了共聚物的热稳定性,当阻燃剂含量为 20%时,初始分解温度提高了 11℃(空气气氛),500℃时的残炭量从 1.49%提高到 9.60%, PHRR 从 914 kW/m²降低至 709 kW/m²,共聚物热分解过程中生成不稳定的炭层,成炭量较高,炭层能有效延缓共聚物的热分解过程。

2.2 添加阻燃型 PS

添加型阻燃剂是在聚合物基材的生产制备过程中添加的,不会与材料或者材料中的组分发生化学反应,所以,此类阻燃剂是以物理混合方式分散于聚合物基体中,从而提高聚合物材料的阻燃性能。目前,PS 用无卤阻燃剂主要通过熔融加工工艺进行添加。熔融加工法适用面广,多数阻燃剂均可通过该方法制备阻燃 PS,如红磷、三聚氰胺聚磷酸盐、次磷酸铝、膨胀石墨以及 APP, TPP, POSS, MH, ATH 等^[43-45]。此方法具有操作简单、阻燃剂选择范围更广泛、生产规模较大等优点。但是,熔融加工法存在一些明显的缺点,如阻燃剂的分散很难达到较理想的分散效果,阻燃剂易团聚、易析出,往往导致材料的力学性能下降,对加工设备的腐蚀性也较大,在加工过程中阻燃剂易挥发和分解而导致阻燃效率下降。

PS 可通过悬浮聚合法制备得到,将阻燃剂添加到聚合体系中,通过悬浮聚合法制备得到含有阻燃剂的 PS 复合物,可以避免熔融加工法的一些不足,获得阻燃剂均匀分散于聚合物基体中的良好效果。在一些研究中,通过原位悬浮聚合法制备了含有炭黑、纳米碳酸钙、埃洛石纳米管、蒙脱土等添加剂的 PS 复合材料,这些添加剂能较好地分散在 PS 基体中,从而改善了聚合物的热稳定性和力学性能^[46-47]。Zhang Cunwei 等^[48]通过悬浮聚合法制备了 PS/TPP 纳米复合材料,阻燃剂 TPP 为纳米粒子且均匀分散于 PS 基体中,获得

了良好的阻燃性能, LOI 提高了 7%, UL94 垂直燃烧等级达到 V-2 级, PHRR 从 1015 kW/m²降低至 548 kW/m², THR 从 133 MJ/m²降低至 86 MJ/m²。在此基础上,对悬浮聚合法和熔融挤出法两种方法制备的 PS/TPP 复合物的性能进行了对比研究,结果表明,通过悬浮聚合法制备的 PS/TPP 复合材料的阻燃性能和力学性能均优于熔融挤出法制备的 PS/TPP 复合材料^[49]。因此,在苯乙烯聚合阶段加入阻燃剂,通过悬浮聚合法制备含有阻燃剂的阻燃 PS 应是一种比较有前途的方法。

3 结语

PS 作为一种重要的高分子材料,应用越来越广泛,对其阻燃要求也越来越高。开发无卤、环境友好的阻燃体系成为 PS 应用与发展的重点。研究和改进共聚、共混等阻燃改性方法使阻燃体系发挥更高的阻燃效率也是无卤阻燃 PS 的一个重要发展方向。通过科学合理的改性方法,研发新型、高效、环境友好、成本低廉的阻燃体系是今后 PS 阻燃改性研究的重点和发展方向。

参考文献

- [1] Chaukura N, et al. Resources, Conservation and Recycling, 2016, 107:157-165.
- [2] Xu Qiang, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 115:1651-1660.
- [3] Papachlimitzou A, et al. Journal of Chromatography A, 2012, 1219:15-28.
- [4] Guido G, et al. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98:306-315.
- [5] Takigami H, et al. Chemosphere, 2014, 116:24-33.
- [6] Kay H, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 105:301-308.
- [7] Azarmgin S, et al. International Polymer Processing, 2015, 30(1):29-37.
- [8] Kemmlein S, et al. Journal of Chromatography A, 2009, 1216:320-333.
- [9] Besis A, et al. Environmental Pollution, 2012, 169:217-229.
- [10] Nuria O, et al. Chemosphere, 2015, 123:64-70.
- [11] Zheng Zaihang, et al. Journal of Materials Science, 2016, 51:5857-5871.
- [12] Yu Zhuoli, et al. Polymer Degradation and Stability, 2015, 115:54-62.
- [13] 高岩磊,等. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(9):164-169. Gao Yanlei, et al. Polymeric Materials Science and Engineering, 2014, 30(9):164-169.
- [14] Quach Y T H, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2013, 24:104-113.
- [15] Tai Qilong, et al. Journal of Polymer Research, 2012, 19:9763-9769.

- [16] Fu Shuqin, et al. RSC Advances, 2015, 5(82):67 054–67 065.
- [17] Ren Yanyan, et al. Fire and Materials, 2015, 39:557–569.
- [18] Wawrzyn E, et al. Polymer Degradation and Stability, 2014, 106:74–87.
- [19] Lai Xuejun, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 125(3):1 758–1 765.
- [20] Wawrzyna E, et al. European Polymer Journal, 2012, 48:1 561–1 574.
- [21] Liu Jichun, et al. Polymer Degradation and Stability, 2014, 105:21–30.
- [22] Liu Jichun, et al. Polymer Degradation and Stability, 2015, 121:261–270.
- [23] Xia Yin, et al. Polymer Degradation and Stability, 2014, 102:186–194.
- [24] Kaynak C, et al. Journal of Fire Sciences, 2013, 31(4):339–355.
- [25] Yan Hong, et al. Polymer-plastics Technology and Engineering, 2014, 53:395–402.
- [26] Yan Yuanwei, et al. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97:1423–1431.
- [27] Liu Lei, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 124:743–749.
- [28] 苟军旗, 等. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2009, 36(6):43–47.
- Gou Junqi, et al. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2009, 36(6):43–47.
- [29] 赵春宝, 等. 塑料科技, 2008, 36(7):32–36.
- Zhao Chunbao, et al. Plastics Science and Technology, 2008, 36(7):32–36.
- [30] 刘磊, 等. 中国科学技术大学学报, 2006, 36(1):29–33.
- Liu Lei, et al. Journal of University of Science and Technology of China, 2006, 36(1):29–33.
- [31] 杨荣杰, 等. 中国阻燃剂工业与技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- Yang Rongjie, et al. China flame retardant industry and technology[M]. Beijing: Science Press, 2013.
- [32] Liu Jichun, et al. Polymer Composites, 2016, 37:746–755.
- [33] Cui Wenguang, et al. Fire Safety Journal, 2007, 42:232–239.
- [34] Price D, et al. Degradation and Stability, 2007, 92(6):1 101–1 114.
- [35] Yan Li, et al. Chinese Chemical Letters, 2009, 20:881–884.
- [36] Hu Weizhao, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2014, 25(6):631–637.
- [37] Guo Yani, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121:3 137–3 144.
- [38] Yan Li, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(2):1 032–1 038.
- [39] Dumitrascu A, et al. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(3): 342–349.
- [40] Shu Wei-Jye, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(4):3 369–3 375.
- [41] Martin C, et al. Reactive and Functional Polymers, 2006, 66(10):1 047–1 054.
- [42] Tai Qilong, et al. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95:830–836.
- [43] Yan Hong, et al. Advances in Polymer Technology, 2016, 35(2):208–214.
- [44] Liu Jichun, et al. Polymer Degradation and Stability, 2015, 121:208–221.
- [45] Qiu Shuilai, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(13):3 309–3 319.
- [46] Yan Juntao, et al. Polymer Engineering and Science, 2011, 51(2):294–301.
- [47] Greesh N, et al. Polymer International, 2012, 61(5):834–843.
- [48] Zhang Cunwei, et al. Chemistry Letters, 2015, 44(12), 1 762–1 764.
- [49] Zhang Cunwei, et al. Chinese Journal of Polymer Science, 2016, 34(6):1–9.

(上接第 122 页)

- Gong Wei, Li Hong, Zhang Chun, et al. Effect of shape of inorganic powder on foaming behavior polypropylene composite[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(2):78–82.
- [5] 李靖. 胶体化改性法制备 OBSH/MMT 复合发泡剂及其发泡行为研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- Li Jing. Preparation of OBSH/MMT composite foam blowing agents via colloid-modified and its foaming behavior[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.
- [6] Medina-Gonzalez Y, Camy S, Condoret J S. ScCO₂/green solvents: Biphase promising systems for cleaner chemicals manufacturing[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(12):2 623–2 636.
- [7] Rizvi A, Tabatabaei A, Barzegari M R. In situ fibrillation of CO₂-philic polymers: Sustainable route to polymer foams in a continuous process[J]. Polymer, 2013, 17(17):4 645–4 652.
- [8] Ezquerro C S, Ric G I, Miñana C C, et al. Characterization of montmorillonites modified with organic divalent phosphonium cations[J]. Applied Clay Science, 2015, 111:1–9.
- [9] Shekarabi A S, Oromiehie A R, Vaziri A, et al. Investigation of the effect of nanoclay on the properties of quince seed mucilage edible films[J]. Journal of Comparative Neurology, 2014, 2(6):821–827.
- [10] 田琴, 秦舒浩, 周荣, 等. 反应介质对羟乙基季磷盐改性超细蒙脱土结构性质的影响 [J]. 塑料, 2015, 44(1):51–53.
- Tian Qin, Qin Shuhao, Zhou Rong, et al. Effects of reaction medium on structure properties of hydroxyethyl quaternary phosphonium salt modified super-refined montmorillonite[J]. Plastics, 2015, 44(1):51–53.